

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И КАРБОНИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

В.И.Кодолов, О.Ю.Болденков, Н.В.Хохряков, С.Н.Бабушкина, А.П.Кузнецов, О.А.Николаева,
Я.Керене*, Э.Ш.Шаяхметова, Г.И.Яковлев

Вузовско-академический отдел физико-химии и механики полимеров Удмуртского научного
центра УрО РАН

426069, Ижевск, Студенческая, 7

*Вильнюсский государственный технический университет им.Гедиминаса
Sauletekio al., LT - 2040, Vilnius, Lithuania

Кодолов Владимир Иванович – руководи-
тель Вузовско-академического отдела
физико-химии и механики полимеров Удмурт-
ского научного центра УрО РАН, доктор
химических наук, профессор, зав. кафедрой
“Химия и химическая технология” Ижевско-
го государственного технического универ-
ситета, член-корреспондент АН РФ, акаде-
мик ИАС.

Область научных интересов: химическая
физика, физикохимия и механика поверхно-
сти, физикохимия полимеров.

Автор более 300 печатных работ.

Болденков Олег Юрьевич – аспирант
Удмуртского государственного университе-
та.

Область научных интересов: квантовая
химия.

Автор более 5 печатных работ.

Хохряков Николай Владимирович – науч-
ный сотрудник ВАО полимеров УрО РАН,
кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: физика,
химия и механика поверхности.

Автор более 15 печатных работ.

Бабушкина Светлана Николаевна – аспи-
рант кафедры “Химия и химическая техно-
логия” Ижевского государственного техни-
ческого университета.

Область научных интересов: химическая
физика, физика, химия и механика поверх-
ности.

Автор более 10 печатных работ.

Кузнецов Александр Петрович – аспирант
кафедры “Химия и химическая технология”
Ижевского государственного технического
университета.

Область научных интересов: органическая
химия полициклических органических угле-
водородов, химическая физика.

Автор 2 статей и 2 тезисов.

Николаева Ольга Александровна – аспи-
рант кафедры “Химия и химическая техно-
логия” Ижевского государственного техни-
ческого университета.

Область научных интересов: химическая
физика.

Автор 2 статей и 2 тезисов.

Керене Ядвига – доктор-инженер, доцент,
заместитель декана факультета фундамен-
тальных исследований Вильнюсского госу-
дарственного технического университета
им. Гедиминаса.

Область научных интересов: физика,
химия и механика поверхности.

Автор более 100 печатных работ.

Шаяхметова Эльвира Шамилевна – науч-
ный сотрудник лаборатории ВАО полимеров
УрО РАН, аспирант кафедры “Химия и хими-
ческой технологией” Ижевского государ-
ственного технического университета.

Область научных интересов: химическая
физика, физика, химия и механика поверх-
ности.

Автор 1 тезисов.

Яковлев Григорий Иванович – докторант
Ижевского государственного технического
университета, кандидат технических наук,
доцент.

Область научных интересов: химическая
физика, неорганическая химия, материало-
ведение.

Автор более 80 печатных работ.

Рассмотрены методы получения углеродных наноструктур из ароматических углеводородов в расплавах солей металлов, анализ механизма их образования и устойчивости промежуточных продуктов. Расчеты выполнялись первопринципным и полуэмпирическим методами квантовой химии; в качестве ароматических углеводородов для проведения первопринципных расчетов был взят бензол, а для полуэмпирических – бензол и нафталин, в расчетах также фигурировали такие 3d-элементы, как медь, кобальт, хром, никель. Показано, что наиболее вероятно образование трубчатых углеродных наноструктур на поверхности кластеров металла. Проведенные расчеты не противоречат данным электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной и УФ спектроскопии. Рентгеновские фотоэлектронные спектры сняты для образцов, полученных в средах: а) полифосфорной кислоты и ультрадисперсного порошка меди, б) ультрадисперсных порошков меди и ее хлорида, в) ультрадисперсных порошков хлоридов кобальта и алюминия.

1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] было установлено образование углеродных наноструктур путем совместного проведения дегидрополиконденсации и карбонизации ароматических углеводородов в активной среде в расплавах алкил(арил)фосфоновых кислот. Известно, что аналогичные результаты получены в расплавах полифосфорной кислоты и эвтектических смесях солей металлов [2,3]. В настоящее время углеродные наноструктуры цилиндрической формы с включенными в них ионами и атомами металлов получают при распылении графита и металла в электрической дуге [4]. Однако известный способ имеет следующие недостатки: получаемые электродуговым способом наноструктуры имеют высокую стоимость ввиду высокой энергоемкости и низкой производительности данного метода и, кроме того, образуются в микроскопических количествах. Представляет интерес получение аналогичных наноструктур путем проведения совместной дегидрополиконденсации и карбонизации ароматических углеводородов, а также выполнение квантово-химических исследований условий и механизма их образования.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения углеродметаллсодержащих наноструктур в качестве исходного углеродного материала применяли антрацен и фенантрен. В качестве активной среды использовали расплавы хлоридов алюминия, меди, кобальта, марганца, хрома, а также смеси хлоридов и смеси хлоридов с ультрадисперсными порошками соответствующих металлов. Антрацен, фенантрен или их смесь в виде тонкодисперсного порошка добавляли в расплав в мольном соотношении 1:5-1:10. Смесь нагревали в трехгорлой колбе на песчаной бане при интенсивном перемешивании. В зависимости от состава реакционной среды температура менялась от 400 до 570 К, продолжительность процесса составляла от 2.5 до 10 часов. Про-

цесс заканчивали при достижении реакционной смесью устойчивого окрашивания в чёрный цвет.

Для выделения полученных продуктов удаления солей и фосфорной кислоты реакционную массу промывали кислотами (соляной и азотной). Осадок многократно промывали водой до pH=7 и высушивали при T=373 К. Затем обрабатывали органическими растворителями, такими как бензол, хлорбензол, ацетон, для удаления непрореагировавших углеводородов и низкомолекулярных продуктов реакции.

Для уменьшения вероятности слипания частиц полученный продукт диспергировали в спирте или ацетоне с помощью ультразвукового поля, создаваемого пьезоэлементом ЦТС-19, размерами 0,67×8×20 мм³ при подаче на него электрического напряжения частотой 80 кГц и амплитудой 20 В.

Чёрный порошок, полученный после осаждения, устойчив к воздействию кислот и щелочей; при воздействии высоких температур – накаливается.

Для исследования полученных продуктов применяли УФ спектроскопию, электронную микроскопию и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭ).

Для УФ спектрометрического исследования использовался прибор СФ-26.

Образцы для исследования РФЭ спектров наносили на индиевую подложку. РФЭ спектры снимали на рентгеновском фотоэлектронном магнитном спектрометре (излучение Al K α) и рентгеноэлектронном спектрометре ЭС 2401 (излучение Mg K α).

Фотографии образцов были получены на электронном микроскопе Stereoscan S4-10 методом вторичных электронов.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения состава образующихся продуктов использовали рентгеновскую фотоэлектрон-

ную спектроскопию.

На рис. 1 приведены РФЭ спектры образцов, полученных из смеси антрацена и фенантрена в

среде ультрадисперсных порошков однохлористой меди и меди, а на рис. 2 - в такой же среде, но с добавкой полифосфорной кислоты.

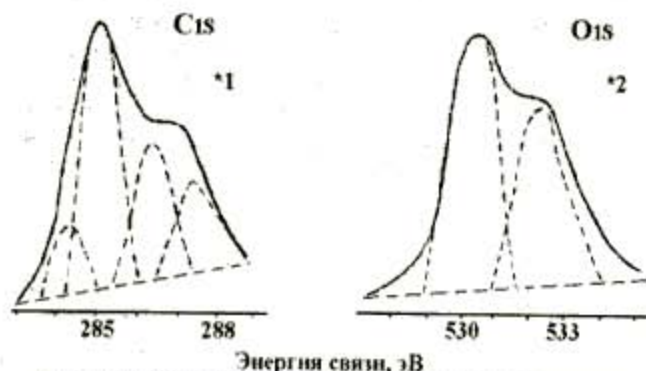


Рис. 1. РФЭ-спектры (C1s, O1s) углеродметаллсодержащих образцов, полученных из смеси антрацена и фенантрена, порошков однохлористой меди и ультрадисперсной меди

Согласно обзорным спектрам, сравнительно интенсивные пики отмечены для углерода и кислорода на рис. 1, для углерода, кислорода и фосфора - на рис. 2. По спектрам установлено, что в продуктах имеется приблизительно 15% окис-

ленных групп, среди которых преобладают карбонильные (286,5 эВ) и карбонатные (288 эВ) группы. По-видимому, обработка азотной кислотой реакционной массы приводит к частичному окислению углеродметаллсодержащих систем.

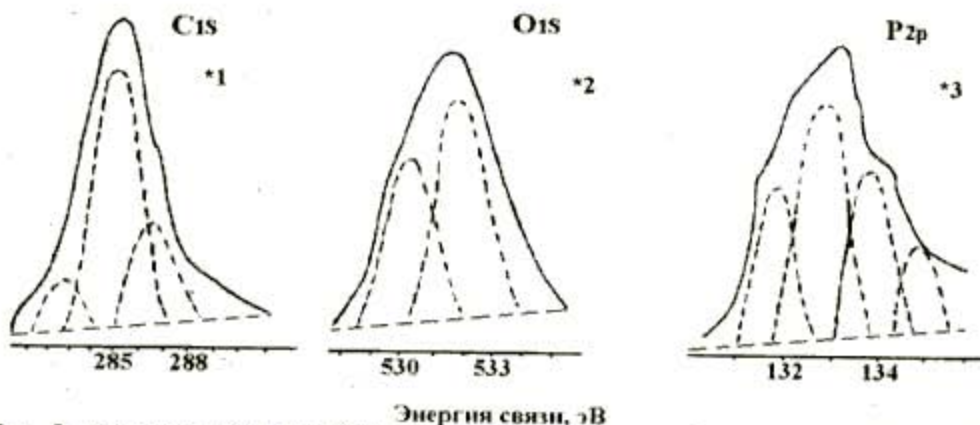


Рис. 2. РФЭ-спектры (C1s, O1s, P2p) углеродметаллсодержащих образцов, полученных из смеси антрацена и фенантрена, полифосфорной кислоты и порошка ультрадисперсной меди

Независимо от применяемой среды, в РФЭ спектрах полученных продуктов (рис. 1, 2) имеются пики малой интенсивности, характерные для связей C-Cu (283,5 эВ). Правда, интенсивность соответствующего пика в спектре образцов, полученных в среде с добавкой полифосфорной кислоты, в три раза меньше по сравнению с аналогичным пиком в спектре частиц, полученных в расплаве однохлористой меди. Это, возможно, объясняется частичным связыванием меди фосфат-ионами. Вместе с тем в спектре фосфора P2p есть два максимума, ответственные за PO_4 и $PO_3(PO_2)$ группировки. Хотя, согласно РФЭ спектрам, содержание этих групп невелико, можно предположить, что после обработки кислотами и растворителями на торцах цилиндрических на-

ноструктур остаются связанные с углеродным каркасом и ионами металла фосфороксидные группы.

По данным РФЭ спектров установлено, что в зависимости от условий выделения из среды в продуктах дегидрополиконденсации - карбонизации содержатся: углерод 80-84%, кислород 11-16%, хлор - 1,5 - 5,5%, медь 0-2,3%, фосфор 0-1%, азот 0-1% (в атомных процентах).

На рис. 3 представлены РФЭ спектры образцов, полученных из смеси фенантрена, хлоридов алюминия и кобальта. Согласно спектрам, в указанной среде образуется больше углеродметаллсодержащих продуктов, не имеющих в своем составе кислорода. По C1s спектру виден максимум, соответствующий углероду с энергиями свя-

зи 284 и 285,3 эВ, который приписывается углероду в графитоподобных структурах и полиароматических соединениях, а также небольшой широкий пик примерно 7 % от интенсивности основного максимума, который можно приписать по энергиям связи (286,7 и 288,8 эВ) к карбонильному и карбонатному углероду. Спектр $Co2p^3$ свидетельствует о наличии окисленного кобальта, по-видимому, связанного с углеродными час-

тицами, и кобальта, связанного с ароматическими кольцами. Сложный спектр $O1s$ можно объяснить наличием кислорода от оксида индия (подложка из индия, покрытого оксидом индия), кислорода, связанного с кобальтом и углеродом. Причем по энергиям связи наибольший максимум в спектре $O1s$ соответствует кислороду в оксиде индия.

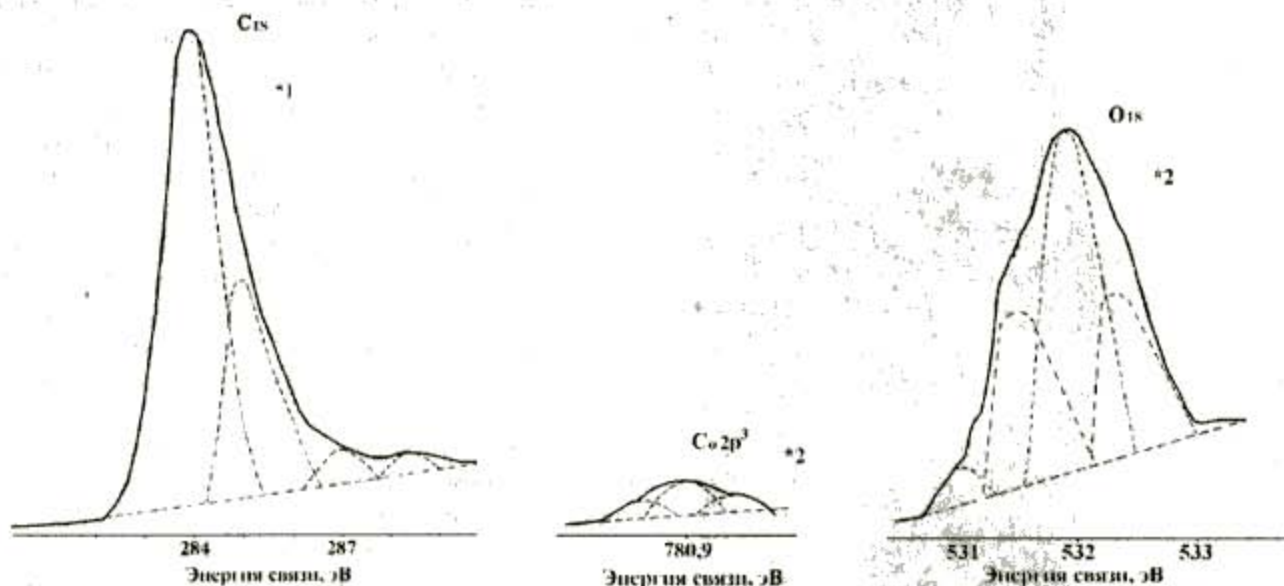


Рис. 3. РФС-спектры ($C1s$, $O1s$, $Co2p^3$) углеродметаллсодержащих образцов, полученных из смеси фенантрена, хлоридов алюминия и кобальта

Итак, согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, полученные в результате реакции стимулированной дегидрополиконденсации – карбонизации ароматических углеводородов продукты содержат 80-90 % углерода, в зависимости от используемых методов очистки.

Согласно УФ спектрам образцов, полученных в среде с медью и хлоридом меди, основное поглощение наблюдается в области 380 нм, что характерно для конденсированных ароматических колец и углеродных продуктов. Однако на спектрах отмечено также поглощение при 320 - 330 нм, характерное для ароматических кетонов и поликарбонатов.

Исследования методом электронной микроскопии показали, что полученные вещества состоят из протяженных углеродметаллсодержащих наноструктур цилиндрической формы со сложной внутренней структурой.

На рис. 4 приведена микрофотография образца, полученного в результате дегидрополиконденсации в смеси антрацена и фенантрена в среде ультрадисперсных порошков меди и ее хлорида.

Данный образец содержит ультрадисперсные частицы цилиндрической формы диаметром от 1 до 30 мкм, состоящие из наноструктур такой же формы и диаметром до 100 нм.



Рис. 4. Микроструктура углеродметаллсодержащих образований, полученных из смеси антрацена и фенантрена, порошков однохлористой меди и ультрадисперсной меди. (x450)

На рис. 5 представлена микрофотография образца, полученного в результате дегидрополиконденсации антрацена в среде AlCl_3 - CoCl_2 - Co . В данном случае образуются углеродные частицы диаметром около 30 мкм, не имеющие выраженной внутренней структуры, с соотношением длины к диаметру ~ 100 .



Рис. 5. Микроструктура углеродметаллсодержащих образований, полученных из смеси антрацена в среде хлорида алюминия, хлорида кобальта и металлического кобальта ($\times 300$)

4. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Для ответа на вопрос о возможности образования углеродных наноструктур в реакции дегидрополиконденсации и поиска оптимальных стимуляторов этой реакции был проведен сравнительный анализ влияния различных металлов и их ионов на энергию связи C-H в ароматических углеводородах, а также энергий взаимодействия ионов металлов с ароматическим кольцом.

4.1. Методика расчета

Первопринципные расчёты выполнялись ограниченным методом Хартри-Фока для замкнутых оболочек на программном комплексе GAMESS [5]. При расчёте комплексов с открытыми оболочками самосогласования по энергии удалось добиться только для комплекса с кобальтом.

Поскольку первопринципные расчёты требу-

ют значительных машинных и временных ресурсов, вычислительный эксперимент выполнялся для модельных систем, представляющих собой простейшие металлорганические комплексы $(\text{C}_6\text{H}_6\text{Me})^n$.

В качестве базисов использовались минимальный (MINI) базис Худзинаги [6] и расширенный базис TZV [7,8]. Поскольку переход от одного базиса к другому сопровождается возрастанием времени счёта примерно на порядок, а снятие симметричных ограничений - ещё на порядок, то с целью эффективного использования машинного времени вычислительный эксперимент производился в следующей последовательности.

На I этапе выполнялся оценочный расчёт устойчивости комплексов в минимальном базисе. Поиск равновесной геометрической конфигурации производился градиентным методом с точностью 10^{-4} хартри/бор для любой проекции градиента энергии. В ходе оптимизации аксиальная симметрия комплекса $6m$ поддерживалась постоянной.

На II этапе те же расчёты выполнялись в базисе TZV для комплексов, оказавшихся устойчивыми на предыдущем этапе.

На III этапе расчёт в базисе TZV выполнялся в отсутствие симметрии для ряда устойчивых и одного неустойчивого комплекса.

Для сравнения были выполнены расчёты некоторых комплексов методом ZINDO/1, который, в отличие от других полуэмпирических методов, позволяет исследовать свойства соединений, содержащих переходные металлы. При этом, помимо простейших бензольных, был просчитан и ряд комплексов с нафталином. Расчёты проводились с использованием программного продукта Hyperchem и компьютерной техники группы проф. Х. Молины (Испания).

4.2. Расчеты устойчивости комплексов

Энергия связи C-H рассчитывалась как разница энергии комплекса в равновесной конфигурации и его энергии в отсутствие протона (энергия протона принималась равной нулю):

$$E_{\text{C-H}} = E(\text{C}_6\text{H}_6\text{Me})^n - E(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})^{(n-1)}$$

Из табл. 1 следует, что в присутствии катионов металлов происходит существенное понижение энергии C-H связи, причём наибольший эффект достигается в случае комплексов с Fe и Co. При расчётах энергий комплексов в отсутствие протона не проводилось дополнительной оптимизации геометрии. Поскольку при отрыве протона

происходит искажение симметрии комплекса и значительная перестройка его электронной структуры, абсолютные значения $E(C-H)$ после оптимизации геометрии также изменятся. Тем не менее качественные результаты расчетов и выявленные тенденции должны сохраниться.

Таблица 1

Энергия связи C-H (кДж/моль)

Схема отрыва протона	MINI	TZV	ZINDO/1
$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5^- + H^+$	1960,17	1770,94	3620,56
$(C_6H_6Cu)^+ \rightarrow C_6H_5Cu + H^+$	1481,18	1316,11	1965,87
$(C_6H_6Co)^+ \rightarrow C_6H_5Co + H^+$	1470,73	627,75	1952,36
$(C_6H_6Mn)^+ \rightarrow C_6H_5Mn + H^+$	1441,10	1254,46	1937,97
$(C_6H_6Cr)^{+2} \rightarrow (C_6H_5Cr)^+ + H^+$	845,36	997,72	1084,77
$(C_6H_6Fe)^{+2} \rightarrow (C_6H_5Fe)^+ + H^+$	854,52	812,88	1242,32
$HCl \rightarrow Cl^- + H^+$	1485,24	1338,67	1893,92

Для оценки энергии взаимодействия катиона металла с ароматическим кольцом использовалась следующая формула:

$$E_{Me-кольцо} = [E(C_6H_6) + E(Me^{n+})] - E(C_6H_6Me)^{n+}$$

Результаты для катионов различных металлов приведены в табл. 2. Даже без проведения треть-

го этапа вычислений с достаточно большой долей уверенности можно сказать, что железо наиболее всего подходит в качестве "наполнителя" наноуглеродных структур, поскольку ион Fe^{+2} обладает аномально высокой энергией взаимодействия с бензольным кольцом и, по-видимому, с другими ароматическими углеводородами.

Таблица 2

Энергия связи металл - ароматическое кольцо (кДж/моль)

$(C_6H_6Me)^{n+} \rightarrow C_6H_6 + Me^{n+}$	MINI	TZV	ZINDO/1
$(C_6H_6Cu)^+ \rightarrow C_6H_6 + Cu^+$	80,30	136,81	1492,38
$(C_6H_6Co)^+ \rightarrow C_6H_6 + Co^+$	1277,74	311,62	1376,27
$(C_6H_6Cr)^{+2} \rightarrow C_6H_6 + Cr^{+2}$	5,43	83,43	1095,07
$(C_6H_6Fe)^{+2} \rightarrow C_6H_6 + Fe^{+2}$	1685,54	1827,33	1557,02

На возрастание реакционной способности ароматического кольца в присутствии катионов металлов косвенно указывает и более высокое значение свободной валентности атомов углерода по сравнению с чистым бензолом (табл. 3), вычисленное согласно Коулсону [9]. Уменьшение порядка C-C связи сопровождается увеличением расстояния между атомами углерода, хотя зависимость не носит монотонного характера из-за разной природы катионов металлов.

Таблица 3

Межатомные характеристики комплексов

	Порядки связей и свободная валентность атомов углерода (F_r) [9]				Длины связей в комплексе и расстояние от атома металла до плоскости кольца (Me), Δ (TZV) *			
	C-C	C-H	C-Me	F_r	C-C	C-H	Me-C	Me
C_6H_6	1,525	0,896	—	0,786	1,387(1,394)	1,072(1,096)	—	—
$(C_6H_6Cu)^+$	1,436	0,861	0,127	0,872	1,396(1,424)	1,071(1,096)	2,579(2,125)	2,168
$(C_6H_6Co)^+$	1,395	0,856	0,207	0,879	1,396(1,423)	1,070(1,096)	2,698(2,196)	2,308
$(C_6H_6Cr)^{+2}$	1,311	0,820	0,329	0,961	1,404 (1,427)	1,072 (1,099)	2,374 (2,305)	1,914
$(C_6H_6Fe)^{+2}$	1,307	0,822	0,332	0,964	1,405 (1,426)	1,072 (1,099)	2,328 (2,263)	1,855

* В скобках приведены значения, полученные методом ZINDO/1.

Чётко прослеживается также закономерное уменьшение электронной плотности на атомах углерода и её увеличение на атомах водорода при переходе от чистого бензола к комплексу с железом (табл. 4).

Значения зарядов на катионах металлов существенно меньше, чем заряд на них в чисто ионной модели "катион - кольцо", что связано со ста-

билизацией комплекса и переходом части электронной плотности на металл. Отметим, что смысл терминов "заряд" и "электронная плотность на атоме" различен в зависимости от методики вычисления, и соответствующие значения в табл. 4 приводятся скорее для качественного, чем количественного сравнения свойств комплексов.

Таблица 4

Заряды на атомах по Малликену (Лёвдину) при расчёте в базе TZV

	C	H	Me
C_6H_6	-0,210 (-0,133)	+0,210 (+0,133)	—
$(C_6H_6Cu)^+$	-0,209 (-0,088)	+0,279 (+0,165)	+0,580 (+0,541)
$(C_6H_6Co)^+$	-0,165 (-0,061)	+0,283 (+0,176)	+0,287 (+0,312)
$(C_6H_6Cr)^{+2}$	-0,144 (-0,007)	+0,330 (+0,209)	+0,886 (+0,788)
$(C_6H_6Fe)^{+2}$	-0,128 (+0,003)	+0,331 (+0,207)	+0,782 (+0,740)

Более точную картину взаимодействия иона металла с бензольным кольцом можно получить, лишь сняв ограничения на степени свободы, налагаемые симметрией. Высокая подвижность р-электронного облака в ароматических углеводородах даёт основание полагать, что равновесное положение катиона металла на оси шестого порядка может быть лабильным и соответствовать переходному состоянию в более низкосимметричную конфигурацию. Это косвенно подтверждается и тем, что в группе bmm комплексы с Co и Ni оказываются неустойчивыми, и для нахождения равновесной конфигурации необходимо снять симметричные ограничения во время геометрической оптимизации.

Кроме того, в расчетах использовались модельные системы, содержащие лишь одно бензольное кольцо. Полуэмпирические расчеты, выполненные для комплексов металлов с молекулами нафталина, показывают, что численные результаты изменяются с сохранением выявленных качественных закономерностей. В ходе исследуемого процесса происходит также образование промежуточных продуктов в виде комплексов хлоридов металлов с бензольным кольцом.

В первопринципных расчётах влияние хлора имитировалось зарядом на катионе металла. Геометрическая оптимизация системы из молекулы хлорида металла и молекулы органического соединения полуэмпирическим методом показала, что ион металла ориентируется в направлении бензольного кольца, а энергия взаимодействия молекулы хлорида металла с бензольным кольцом меньше, чем энергия взаимодействия катион металла – кольцо.

Для определения возможности образования углеродных оболочек на поверхностях металлических кластеров наноскопических размеров был также выполнен сравнительный анализ потенциала взаимодействия катиона с углеродным кольцом и энергии изгиба графитовой плоскости, исследованной нами ранее [10]. Расчеты показывают, что образование искривленной углерод-

ной оболочки энергетически выгодно на поверхности наноскопических кластеров всех рассмотренных металлов.

Результаты квантово-химических расчетов не противоречат полученным экспериментальным данным. Исследования методом электронной микроскопии подтверждают образование в результате реакции стимулированной дегидрополиконденсации - карбонизации цилиндрических ультрадисперсных частиц сложной внутренней структуры.

4.3. Механизм образования углеродных наноструктур

В соответствии с квантово-химическими расчетами можно представить следующий механизм процесса дегидрополиконденсации и карбонизации. В области температур 400 - 700 К (в зависимости от природы реакционной среды) происходит взаимодействие ароматических углеводородов с активными центрами кластеров $(MeCl_n)_m$. Это взаимодействие сопровождается образованием металлорганических комплексов $C_kH_m \cdot MeCl_n$, в которых ионы металла оказывают ослабляющее влияние на прочность C-H связи. В результате происходит отрыв протонов от углеродного остова и связывание их с хлором, на что указывает выделение хлористого водорода во время эксперимента. Частично дегидрированные комплексы $(C_kH_{m-x} \cdot Me)^{+n}$ десорбируются с поверхности кластеров и вступают в реакцию дегидрополиконденсации.

Образующиеся ароматические полимеры имеют возможность сворачиваться в спирали. В зависимости от полярности стимулирующих дегидрополиконденсацию сред расстояние между ветвями спирали будет разным. С уменьшением этого расстояния возрастает вероятность взаимодействия между ветвями и образования протяженных углеродных оболочек. В литературе [4] отмечается, что металлические частицы на поверхности углеродных нанотрубок собираются в кластеры. Подобный эффект должен наблюдать-

ся и в рассматриваемом случае. При этом образующиеся металлические кластеры способствуют дальнейшему протеканию реакции дегидрополиконденсации – карбонизации, ориентируя полимеры на своей поверхности и ослабляя энергии С-Н связей. Таким образом, в результате образуются углеродные наноструктуры цилиндрической формы с включенными в них атомами металла.

Представленный механизм согласуется с экспериментальными данными. В частности, отмечено, что есть тенденция увеличения скорости процесса в ряду $\text{Cu} - \text{Co} - \text{Cr}$, которая в основном согласуется с расчетной закономерностью в уменьшении энергии С-Н – связи. Вместе с тем расчеты в базисе TZV выявили значительное понижение энергии С-Н связи для комплекса с кобальтом, нарушающее общую закономерность.

5. ВЫВОДЫ

На основании квантово-химических расчетов можно сделать вывод, что ионы металлов при вза-

имодействии с ароматическими кольцами многоядерных углеводородов способствуют уменьшению электронной плотности на С-Н связях. Это стимулирует реакцию дегидрополиконденсации и в дальнейшем карбонизацию с образованием углеродных наноструктур цилиндрической формы, включающих атомы и ионы металлов. Сравнение устойчивости образующихся комплексов ионов металлов с ароматическими углеводородами показало, что наиболее устойчивыми являются комплексы, содержащие ионы железа, а наименее устойчивыми – ионы меди.

Таким образом, используемая в работе методика является перспективной для получения цилиндрических углеродных наноструктур, содержащих металлы.

Авторы выражают признательность канд. хим. наук А.В.Щукареву за определение элементного состава образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Центра "Интеграция".

ЛИТЕРАТУРА

1. Кодолов В.И., Повстугар В.И., Алямовский С.И., Трапезников В.А. // Ж. физ. химии. 1979. Т.53. С.944 – 947.
2. Ota E., Otani S. // Chem. Lett. 1975. № 3. P.241 – 243.
3. Булгаков В.К., Кодолов В.И., Липанов А.М. Моделирование горения полимерных материалов. М.:Химия, 1990. 238 с.
4. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes/ Academic Press. 1997. 1216 p.
5. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J.Comput. Chem. 1993. № 14. P.1347 -1363.
6. Huzinaga S., Andzelm J., Klobukowski M. et al. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. Elsevier, Amsterdam, 1984. 422 p.
7. Wachters A.J.H. // J.Chem. Phys. 1970. V. 52. P.1033 – 1036.
8. Dupuis M., Watts J.D., Villar H.O. et al. // Comput. Phys. Comm. 1989. V.52. P.415 – 425.
9. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Химия, 1968. 1008 с.
10. Molina J.M., Savinsky S.S., Khokhriakov N.V. // J.Chem. Phys. 1996. V.104. P.4652 – 4656.

* * * * *