



دانشگاه کردستان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

عنوان:

بررسی نظری برهم کنش فلزهای واسطه سری اول با سطح خارجی فولرن C<sub>60</sub>

پژوهشگر:

رضا کریمی

استاد راهنما:

دکتر خالد عزیزی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

۲۱ اسفند ۱۳۹۲

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع  
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه کردستان است.

تقدیم به:

روح بزرگ مادرم

همسر فداکارم

خانواده عزیزم

و

استاد گرامی ام

## تقدیر و تشکر

الهی، با زبانی قاصر ثنا گوی الطاف بی کرانت هستم که تقدیر زندگی این بنده خاکی را به گونه ای نگاشتی که سالی چند از عمر و جوانی خود را در کسب دانش و معرفت سپری نمایم

بدین وسیله، مراتب تقدیر و تشکر خود را از زحمات استاد ارجمندم جناب آقای دکتر خالد عزیزی که بپراهنمایی ها و مساعدت های بی شائبه شان مرا در به انجام رساندن این پایان نامه یاری فرموده و ادای وظیفه معلمی را در حق اینجانب به کمال رساندند ابراز می دارم. از داوران محترم، جناب آقای دکتر رحمت صادقی و جناب آقای دکتر مهدی ایرانی که وقت خود را جهت بررسی این رساله اختصاص دادند بسیار سپاسگذارم. در محضر ریاست محترم دانشکده جناب آقای دکتر خوش نوازی و مدیر محترم گروه شیمی جناب آقای دکتر قادرمزی که مساعدت و یاری شان در انجام و اتمام این کار تحقیقی بسیار راه گشا بوده تشکر و سپاس ویژه دارم. از سرکار خانم علی پور بخا طر مساعدت و صبر و حوصله ای که در انجام امور تحصیلی دانشجویان کارشناسی ارشد و بویژه اینجانب تقبل می نمایند بسیار سپاسگذارم.

## چکیده

هدف از انجام این پژوهش بررسی برهم کنش فلزهای واسطه‌ی سری اول با سطح خارجی فولرن C<sub>60</sub> است. با این کار نحوه‌ی برهم کنش این فلزها با فولرن شامل موقعیت قرارگیری آن‌ها در سطح فولرن، مقادیر انرژی جذب و اطلاعات ساختاری و الکترونی محاسبه می‌شود. داده‌های حاصل برای استخراج قوانین حاکم بر مکانیزم جذب فلزهای واسطه بر سطح C<sub>60</sub> مورد استفاده قرار می‌گیرد. ابتدا با استفاده از روش روبش پتانسیل برهم کن بین ذره‌ای، جذب فلزات واسطه‌ی سری اول بر سطح خارجی فولرن C<sub>60</sub> مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از این کار دست‌یابی به منفی‌ترین مقدار انرژی پتانسیل برای هر یک آرایش‌های پنج‌گانه برای هر یک از اتم‌های فلزی می‌باشد. با انجام این روش، محل کمینه‌ی پتانسیل برهم کنش، شامل مقدار انرژی پتانسیل برهم کنش و فاصله تعادلی برهم کنش، برای هر یک از موقعیت‌های پنج‌گانه‌ی مختلف موجود در سطح خارجی C<sub>60</sub> مشخص می‌گردد. نتایج بیانگر این واقعیت است که پایدارترین برهم‌کنش‌ها در مورد اتم‌های فلزی V، Ti و Cr اتفاق می‌افتد که دارای منفی‌ترین مقادیر برای انرژی جذب در سطح نانوذره‌ی فولرن هستند.

**کلمات کلیدی:** فولرن C<sub>60</sub>، فلزهای واسطه‌ی سری اول، روش تابعی چگالی الکترون

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول (مقدمه و پیشینه تحقیق)	۱
۱-۱-۱ - فولون و خواص آن	۱
۱-۱-۱-۱ - دسته بندی اصلی فولرن‌ها	۲
۱-۱-۲ - فولرن C <sub>60</sub>	۳
۱-۱-۳ - طیف های جرمی و طیف <sup>13</sup> C NMR نانوذره ی فولرن	۵
۱-۱-۴ - اوربیتال های مولکولی در فولرن	۶
۱-۱-۵ - آروماتیک شدن فولرن	۷
۱-۱-۶ - حلالیت فولرن	۸
۱-۱-۷ - نقش فولرن در جذب رادیکال‌ها	۹
۱-۱-۸ - واکنش پذیری فولرن‌ها	۹
۱-۱-۹ - واکنش های افزایشی حلقه‌ای	۱۱
۱-۱-۱۰ - کاربردهای فولرن‌ها	۱۲
۱-۱-۱۱ - خواص دارویی و سمیت فولرن‌ها	۱۲
۱-۲ - متالوفولرن‌ها	۱۴
۱-۲-۱ - نتایج حاصل از تحقیقات نظری بر متالوفولرن‌ها	۱۴
۱-۲-۲ - خواص و ویژگی های متالوفولرن‌ها	۱۵
۱-۲-۳ - واکنش پذیری متالوفولرن های اندوهدرال	۱۷
۳-۱ - کاربرد فلزهای واسطه در علوم دارویی	۱۷
۴-۱ - قابلیت ذخیره هیدروژن در متالوفولرن های برون قفسی	۱۸
۱-۴-۱ - خوشه سازی اتم های فلزی در سطح فولرن و تاثیر آن بر جذب هیدروژن	۱۹
<b>فصل دوم: روش های محاسباتی در مکانیک کوانتومی</b>	
۱-۲ - لزوم استفاده از شیمی محاسباتی و مدل سازی	۲۰
۲-۲ - انتخاب روش	۲۱
۳-۲ - دینامیک مولکولی	۲۲

۲۳	۴-۲	نظریه ساختار الکترونی.....
۲۳	۵-۲	روش های نیمه تجربی.....
۲۴	۶-۲	روش های آغازین.....
۲۴	۷-۲	روش نظریه‌ی تابعی چگالی الکترونی (DFT).....
۲۵	۸-۲	مجموعه پایه.....
۲۶	۱-۸-۲	مجموعه پایه‌ی حداقل.....
۲۶	۲-۸-۲	مجموعه پایه‌ی ظرفیت شکافته.....
۲۶	۳-۸-۲	مجموعه پایه‌ی نفوذی.....
۲۷	۴-۸-۲	مجموعه پایه‌ی قطبش پذیر.....
۲۷	۵-۸-۲	مجموعه پایه‌ی LanL2DZ.....
۲۷	۹-۲	دستور Extrabasis.....
۲۸	۱۰-۲	محاسبات انرژی و اوربیتال طبیعی پیوندی.....
۳۰	۱۱-۲	نرم افزارها.....
۳۰	۱-۱۱-۲	نرم افزار نانوتیوب مدلر.....
۳۰	۲-۱۱-۲	نرم افزار گوس و یو.....
۳۰	۳-۱۱-۲	نرم افزار گوسین.....
<b>فصل سوم (بحث و نتایج)</b>		
۳۶	۱-۳	نتایج حاصل از کمینه‌ی نمودارهای انرژی پتانسیل برهم کنش فلز- $C_{60}$ .....
۴۲	۲-۳	بررسی خواص جذبی سیستم‌های فلز- $C_{60}$ در پایدارترین موقعیت جذب.....
۴۲	۱-۲-۳	بررسی مقادیر انرژی جذب برای فلزهای واسطه بر سطح $C_{60}$ .....
۴۳	۲-۲-۳	بررسی فاصله‌ی تعادلی برهم کنش، $R_{min}$ ، برای سیستم‌های $C_{60}$ -TM.....
۴۴	۳-۲-۳	هیبریداسیون اتم‌های فلزی واسطه جذب شده بر سطح $C_{60}$ .....
۴۵	۴-۲-۳	شکاف انرژی.....
۴۶	۵-۲-۳	پایداری ساختارهای بدست آمده.....
۴۶	۳-۳	درجه‌ی اشغال اوربیتال‌های اتمی ترازهای سوم و چهارم اتم‌های فلزی.....
۴۸	۴-۳	اطلاعات پیوندهای تشکیل شده بین $C_{60}$ و TM.....



- ۳-۵- بررسی مقادیر بار الکترواستاتیکی اتم‌های فلزی واسطه‌ی جذب شده بر سطح  $C_{60}$  ..... ۵۰
- ۳-۶- بررسی نقش اوربیتال‌های دهنده-گیرنده‌ی الکترون در برهم‌کنش فلز- $C_{60}$  ..... ۵۱
- ۳-۶-۱- نقش اوربیتال‌های دهنده و گیرنده‌ی الکترون در برهم‌کنش  $Sc-C_{60}$  ..... ۵۱
- ۳-۶-۲- نقش اوربیتال‌های دهنده و گیرنده‌ی الکترون در برهم‌کنش  $Ti - C_{60}$  ..... ۵۴
- ۳-۶-۳- نقش اوربیتال‌های دهنده و گیرنده‌ی الکترون در برهم‌کنش  $Cr -C_{60}$  ..... ۵۷
- ۳-۶-۴- نقش اوربیتال‌های دهنده و گیرنده‌ی الکترون در برهم‌کنش  $Fe -C_{60}$  ..... ۵۹
- ۳-۶-۵- نقش اوربیتال‌های دهنده و گیرنده‌ی الکترون در برهم‌کنش  $Ni-C_{60}$  ..... ۶۱
- ۳-۶-۶- نقش اوربیتال‌های دهنده و گیرنده‌ی الکترون در برهم‌کنش  $Cu-C_{60}$  ..... ۶۲
- ۳-۷- نتایج تحقیق..... ۶۵
- منابع..... ۶۷

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱ حلالیت فولرن در حلال‌های مختلف.....	۸
جدول ۱-۳ مقادیر کمینه‌ی انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین فلز واسطه و $C_{60}$ تحت آرایش‌های برهم‌کنشی متفاوت.....	۳۷
جدول ۲-۳ خواص جذبی و الکترونی جذب فلزهای واسطه ردیف اول جدول تناوبی بر سطح خارجی $C_{60}$ .....	۴۲
جدول ۳-۳ درجه‌ی اشغال اوربیتال‌های اتمی تراز سوم و چهارم و انتقال الکترون آن‌ها برای اتم‌های فلزی در حالت انجام برهم‌کنش با $C_{60}$ .....	۴۶
جدول ۴-۳ نتایج محاسبات NBO برای وضعیت پیوند بین اتم فلز و نزدیکترین اتم‌های کربن از $C_{60}$ .....	۴۸
جدول ۵-۳ اطلاعات مربوط به دهندگی و گیرندگی الکترون در برهم‌کنش $Sc-C_{60}$ .....	۵۱
جدول ۶-۳ اطلاعات مربوط به دهندگی و گیرندگی الکترون در برهم‌کنش $Ti-C_{60}$ .....	۵۵
جدول ۷-۳ اطلاعات مربوط به دهندگی و گیرندگی الکترون در برهم‌کنش $Cr-C_{60}$ .....	۵۸
جدول ۸-۳ اطلاعات مربوط به دهندگی و گیرندگی الکترون در برهم‌کنش $Fe-C_{60}$ .....	۵۹
جدول ۹-۳ اطلاعات مربوط به دهندگی و گیرندگی الکترون در برهم‌کنش $Ni-C_{60}$ .....	۶۱
جدول ۱۰-۳ اطلاعات مربوط به دهندگی و گیرندگی الکترون در برهم‌کنش $Cu-C_{60}$ .....	۶۳

## فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- ساختار فضایی فولرن و نمایش دو نوع پیوند متفاوت موجود در آن.....	۴
شکل ۱-۲- نمایش نمودار شیگل برای نانوذره فولرن C <sub>60</sub> .....	۵
شکل ۱-۳- طیف جرمی مربوط به فولرن های C <sub>60</sub> ، C <sub>70</sub> و C <sub>118</sub> .....	۶
شکل ۱-۴- طیف <sup>13</sup> C NMR برای C <sub>60</sub> خالص.....	۶
شکل ۱-۵- نمودار اوربیتال مولکولی C <sub>60</sub> . نقطه‌ی صفر در محور عمودی تراز فرمی را نشان می دهد.....	۷
شکل ۱-۶- نمونه هایی از واکنش های افزایشی حلقه ای در سطح C <sub>60</sub> .....	۱۱
شکل ۱-۳- ساختار فضایی یک مولکول فولرن C <sub>60</sub> به همراه پنج موقعیت قابل تمیز برای برهم کنش با اتم فلزی.....	۳۲
شکل ۳-۲- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش اتم Sc با سطح خارجی C <sub>60</sub> درمقابل فاصله بین ذره‌ای، تحت پیکربندی های برهم کنشی مختلف.....	۳۳
شکل ۳-۳- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش اتم Ti با سطح خارجی C <sub>60</sub> درمقابل فاصله بین ذره‌ای، تحت پیکربندی های برهم کنشی مختلف.....	۳۴
شکل ۳-۴- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش اتم V با سطح خارجی C <sub>60</sub> درمقابل فاصله بین ذره‌ای، تحت پیکربندی های برهم کنشی مختلف.....	۳۴
شکل ۳-۵- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش اتم Cr با سطح خارجی C <sub>60</sub> درمقابل فاصله بین ذره‌ای، تحت پیکربندی های برهم کنشی مختلف.....	۳۴
شکل ۳-۶- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش اتم Mn با سطح خارجی C <sub>60</sub> درمقابل فاصله بین ذره‌ای، تحت پیکربندی های برهم کنشی مختلف.....	۳۵
شکل ۳-۷- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش اتم Fe با سطح خارجی C <sub>60</sub> درمقابل فاصله بین ذره‌ای، تحت پیکربندی های برهم کنشی مختلف.....	۳۵
شکل ۳-۸- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش اتم Co با سطح خارجی C <sub>60</sub> درمقابل فاصله بین ذره‌ای، تحت پیکربندی های برهم کنشی مختلف.....	۳۵
شکل ۳-۹- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش اتم Ni با سطح خارجی C <sub>60</sub> درمقابل فاصله بین ذره‌ای، تحت	

- ۳۶ ..... پیکربندی های برهم کنشی مختلف
- شکل ۳-۱۰- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش اتم Cu با سطح خارجی C<sub>60</sub> درمقابل فاصله بین ذره‌ای، تحت  
 ۳۶ ..... پیکربندی های برهم کنشی مختلف
- شکل ۳-۱۱- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش اتم Zn با سطح خارجی C<sub>60</sub> درمقابل فاصله بین ذره‌ای، تحت  
 ۳۶ ..... پیکربندی های برهم کنشی مختلف
- شکل ۳-۱۲- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش C<sub>60</sub>-Sc درمقابل فاصله بین ذره‌ای..... ۳۸
- شکل ۳-۱۳- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش C<sub>60</sub>-Ti درمقابل فاصله بین ذره‌ای..... ۳۹
- شکل ۳-۱۴- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش C<sub>60</sub>-V درمقابل فاصله بین ذره‌ای..... ۳۹
- شکل ۳-۱۵- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش C<sub>60</sub>-Cr درمقابل فاصله بین ذره‌ای..... ۳۹
- شکل ۳-۱۶- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش C<sub>60</sub>-Mn درمقابل فاصله بین ذره‌ای..... ۴۰
- شکل ۳-۱۷- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش C<sub>60</sub>-Fe درمقابل فاصله بین ذره‌ای..... ۴۰
- شکل ۳-۱۸- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش C<sub>60</sub>-Co درمقابل فاصله بین ذره‌ای..... ۴۰
- شکل ۳-۱۹- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش C<sub>60</sub>-Ni درمقابل فاصله بین ذره‌ای..... ۴۱
- شکل ۳-۲۰- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش C<sub>60</sub>-Cu درمقابل فاصله بین ذره‌ای..... ۴۱
- شکل ۳-۲۱- نمودار انرژی پتانسیل برهم کنش C<sub>60</sub>-Zn درمقابل فاصله بین ذره‌ای..... ۴۱
- شکل ۳-۲۲- نمودار انرژی جذب در مقابل فاصله‌ی تعادلی برهم کنش برای جذب فلزهای واسطه سری اول  
 ۴۳ ..... بر سطح C<sub>60</sub>
- شکل ۳-۲۳- نمودار انرژی جذب در مقابل شکاف انرژی..... ۴۵
- شکل ۳-۲۴- نمودار انرژی جذب در مقابل بارالکتریکی مولیکن و NPA..... ۵۰

## فصل اول

### مقدمه و پیشینه‌ی تحقیق

هدف از انجام این پژوهش بررسی برهم‌کنش فلزهای واسطه‌ی سری اول با سطح خارجی فولرن<sup>۱</sup> C<sub>60</sub> است. با این کار نحوه‌ی برهم‌کنش این فلزها با فولرن شامل موقعیت قرارگیری آن‌ها در سطح فولرن، مقادیر انرژی جذب و اطلاعات ساختاری و الکترونی محاسبه می‌شود. داده‌های حاصل برای استخراج قوانین حاکم بر مکانیزم جذب فلزهای واسطه بر سطح C<sub>60</sub> مورد استفاده قرار می‌گیرد. در ابتدای این بخش اطلاعاتی کلی در مورد فولرن، خواص و ویژگی‌های آن، متالوفولرن‌ها و کاربردهای آن‌ها در موارد مختلف ارائه می‌شود.

### ۱-۱- فولرن و خواص آن

تا دهه‌ی ۱۹۵۰ تنها دو آلوتروپ از کربن به نام های الماس و گرافیت شناخته شده بود [۱]. الماس یک سیستم آلیفاتیک چندحلقه‌ای است که با سختی بسیار زیاد آن شناخته می‌شود. گرافیت یک سیستم لایه‌ای از

---

<sup>1</sup> Fullerene

حلقه‌های آروماتیکی است که به دلیل خواص و ویژگی های روان و ماسوره‌ای<sup>۲</sup> آن شناخته شده است. در سال ۱۹۶۶ برای نخستین بار احتمال تشکیل قفس های توخالی<sup>۳</sup> از کربن که امروزه آن را با نام عمومی فولرن می - شناسیم توسط جونز<sup>۴</sup> مورد مطالعه قرار گرفت اما در آن زمان با استقبال محققین مواجه نشد. چهار سال پس از آن، با کشف ساختار کاسه مانندی از کربن به نام کورانولن<sup>۵</sup> دانشمندان برای اتم‌های کربن ساختاری با تقارن بیست وجهی<sup>۶</sup> را پیش‌بینی کردند که در آن اتم‌های کربن مانند رئوس یک توپ فوتبال در کنار هم قرار گرفته اند [۲]. در سال ۱۹۸۴ مشاهده شد که بر اثر تبخیر گرافیت با استفاده از لیزر، خوشه های<sup>۷</sup> از کربن که دارای ۳۰-۱۹۰ اتم کربن هستند تشکیل می شوند [۳]. در سال ۱۹۸۵ برای اولین بار نانوذره‌ی فولرن در جریان طیف - سنجی جرمی نمونه‌های جامد گرافیت توسط اتو<sup>۸</sup>، اسمالی<sup>۹</sup> و کورل<sup>۱۰</sup> شناخته شد [۴].

### ۱-۱-۱- دسته‌بندی اصلی فولرن‌ها

فولرن‌ها مولکول‌هایی هستند که ساختار آن‌ها متشکل از اتم‌های کربن بوده و لذا بعد از الماس و گرافیت به عنوان سومین آلوتروپ کربن شناخته می شوند. این گروه از مولکول‌ها از لحاظ شکل ظاهری به دو دسته ی اصلی تقسیم می‌شوند:

۱ - مولکول‌هایی با ساختار قفسی که با نام عمومی فولرن شناخته می‌شوند.

۲ - مولکول‌هایی با ساختار سیلندری که با نام عمومی نانولوله‌های کربنی شناخته می‌شوند.

فولرن‌ها از لحاظ شیمیایی و نوع واکنش‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند [۵].

---

<sup>2</sup> Lubricating  
<sup>3</sup> Kavak  
<sup>4</sup> Jones  
<sup>5</sup> Corannulene  
<sup>3</sup> Ih  
<sup>7</sup> Cluster  
<sup>8</sup> Krato  
<sup>9</sup> Smalley  
<sup>10</sup> Curl

۱- واکنش‌های برون قفسی<sup>۱۱</sup> که به بررسی واکنش‌های انجام گرفته در سطح خارجی فولرن می‌پردازد.

موضوع کار تحقیقی حاضر نیز در این حیطه قرار می‌گیرد.

۲- واکنش‌های درون قفسی<sup>۱۲</sup> که به بررسی واکنش‌های صورت گرفته در سطح داخلی قفسه‌ی فولرن می‌پردازد.

موضوع اصلی در این دسته از واکنش‌ها تاثیر ورود مواد مختلف به داخل قفسه‌ی فولرن و نحوه‌ی تغییر خواص کمپلکس ایجاد شده می‌باشد.

### ۱-۱-۲- فولرن C<sub>60</sub>

فولرن C<sub>60</sub> کوچک‌ترین و پایدارترین عضو خانواده‌ی بزرگ ترکیبات قفسی است که همگی آن‌ها با نام

عمومی فولرن شناخته می‌شوند. علاوه بر C<sub>60</sub> تعداد زیادی فولرن (C<sub>70</sub>، C<sub>76</sub>، C<sub>84</sub> و ...) نیز گزارش شده

است. فولرن‌ها در بسیاری از خواص با هم شباهت دارند که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره نمود

[۷۶]:

۱- همگی از حلقه‌های پنج ضلعی<sup>۱۳</sup> و شش ضلعی<sup>۱۴</sup> تشکیل شده‌اند و فقط در تعداد حلقه‌ها متفاوتند.

۲- در همه‌ی فولرن‌ها پیوندهای یگانه و دو گانه وجود دارد و معمولاً پیوند های دو گانه در محل اتصال

حلقه‌های شش ضلعی با هم قرار دارند.

همگی فولرن‌ها جدا از اندازه‌ی آن‌ها از لحاظ داشتن ۱۲ حلقه‌ی پنج ضلعی مشابه هستند. این از آن

جهت است که معلوم شده همواره وجود دوازده حلقه‌ی پنج ضلعی برای ایجاد ساختار قفسی لازم است و

تعداد حلقه‌های پنج و شش ضلعی در فولرن‌ها از رابطه‌ی  $2(M+10)$  پیروی می‌کند. بنابراین از لحاظ

ساختاری تفاوت انواع فولرن‌ها در تعداد حلقه‌های شش ضلعی است که در اینجا با حرف M نشان داده شده

است.

---

<sup>11</sup> Exohedral reactions

<sup>12</sup> Endohedral reactions

<sup>13</sup> Pentagon cycle

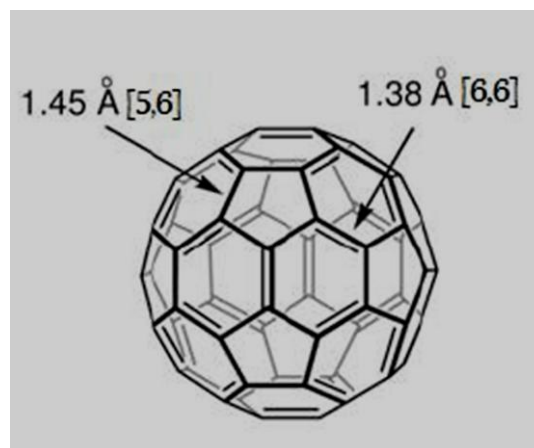
<sup>14</sup> Hexagone cycle

فولرن C<sub>60</sub> که ساختار آن در شکل ۱-۱ نشان داده شده، با نام اختصاصی آیوپاک C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>[5,6]fullerene و قطر و اندروالس در حدود ۰/۷۱Å دارای ۲۰ حلقه‌ی شش ضلعی و ۱۲ حلقه‌ی پنج ضلعی است [۸]. نحوه‌ی آرایش حلقه‌ها به گونه‌ای است که بین حلقه‌های پنج ضلعی هیچ یال مشترکی وجود نداشته و اتصالات کربن-کربن بین حلقه‌های شش ضلعی و بین حلقه‌های پنج و شش ضلعی قرار می‌گیرند. در این نانو ذره دو نوع پیوند به شرح زیر با طول متفاوت وجود دارد که دارای اهمیت زیادی در مکانیزم واکنش‌های درون‌قفسی و برون‌قفسی هستند [۹]؛

۱- پیوند بین حلقه‌های شش ضلعی که تا حدودی خصلت دوگانه دارند.

۲- پیوند بین حلقه‌های شش و پنج ضلعی که پیوندهایی به طور کامل ساده و یگانه هستند.

از یک نظر می‌توان پذیرفت که پیوند در بین حلقه‌های شش ضلعی نسبت به پیوند بین حلقه‌های پنج و شش ضلعی از خصلت دوگانه‌ی بیش‌تری برخوردار بوده و معلوم شده که اغلب برهمکنش‌های صورت گرفته با سطح فولرن C<sub>60</sub> در این موقعیت صورت می‌گیرد [۱۰]. پیوند بین حلقه‌های شش ضلعی را با نماد [6,6] و پیوند بین حلقه‌های پنج و شش ضلعی را با نماد [5,6] نشان می‌دهند.

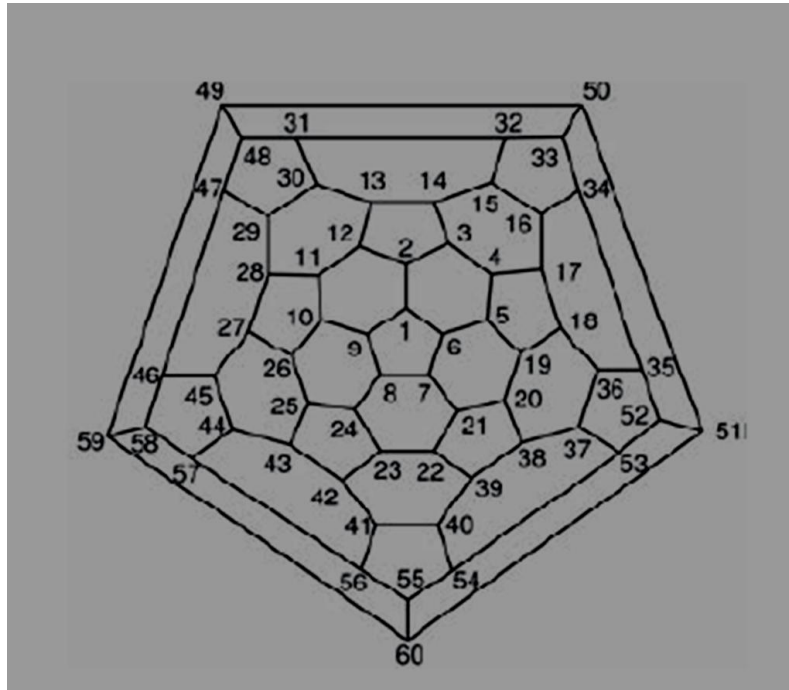


شکل ۱-۱- ساختار فضایی فولرن و نمایش دو نوع پیوند متفاوت موجود در آن.

در ساختار نشان داده شده در شکل ۱-۱ همواره نیمی از اتم‌های سازنده و پیوندهای در بردارنده‌ی آن‌ها ناپیدا بوده و لذا این گونه از نمایش درک توصیفی کاملی را به دست نمی‌دهد. بنابراین در برخی موارد



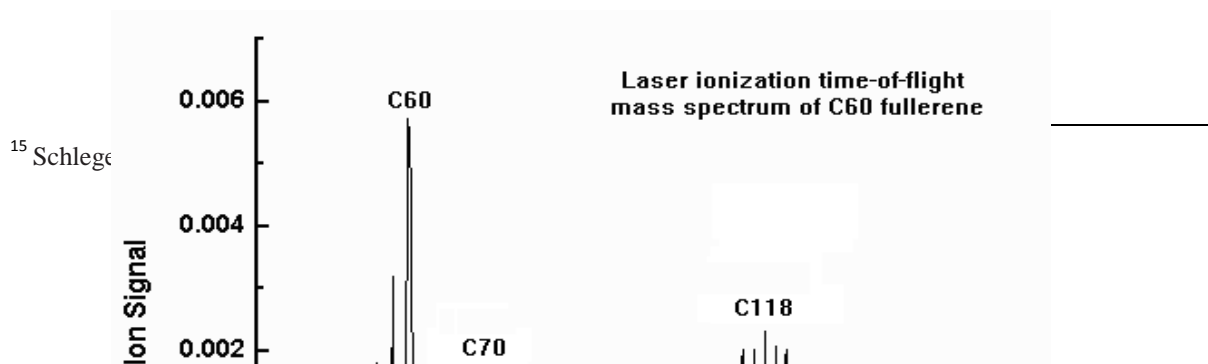
جهت سهولت بررسی‌های ساختاری فولرن C<sub>60</sub> از نمودارهای خاصی به نام شیگل<sup>۱۵</sup> استفاده می‌شود که شمای آن در شکل ۱-۲ نشان داده شده است [۱۱].



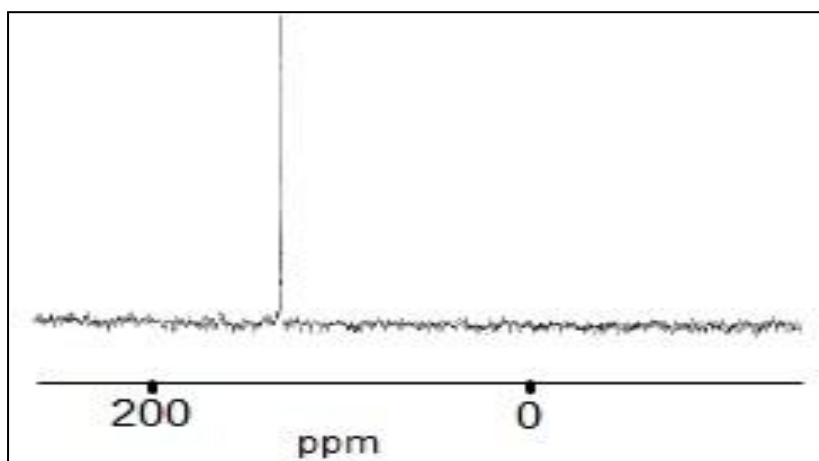
شکل ۱-۲- نمایش نمودار شیگل برای نانوذره فولرن C<sub>60</sub>.

### ۱-۱-۳- طیف‌های جرمی و طیف <sup>۱۳</sup>C NMR نانوذره فولرن

در شکل ۱-۳- طیف جرمی فولرن‌های C<sub>60</sub>، C<sub>70</sub> و C<sub>118</sub> نشان داده شده است. وجود پیک‌های نیز در این طیف تأیید می‌کند بر این موضوع که کل اتم‌های کربن در هر یک از گونه‌های فولرن کاملاً یکسان بوده و دارای محیط شیمیایی مشابهی هستند [۱۲]. در شکل ۱-۴- طیف C NMR مربوط به C<sub>60</sub> نشان داده شده است. همانگونه که این شکل نشان می‌دهد تنها یک پیک به اندازه کافی تیز و مشخص قابل تمییز است و این موضوع نشان‌دهنده وجود یک نوع اتم کربن از نظر وضعیت شیمیایی و فیزیکی در ساختار C<sub>60</sub> است.



شکل ۱-۳- طیف جرمی مربوط به فولرن های  $C_{60}$ ،  $C_{70}$  و  $C_{118}$ .



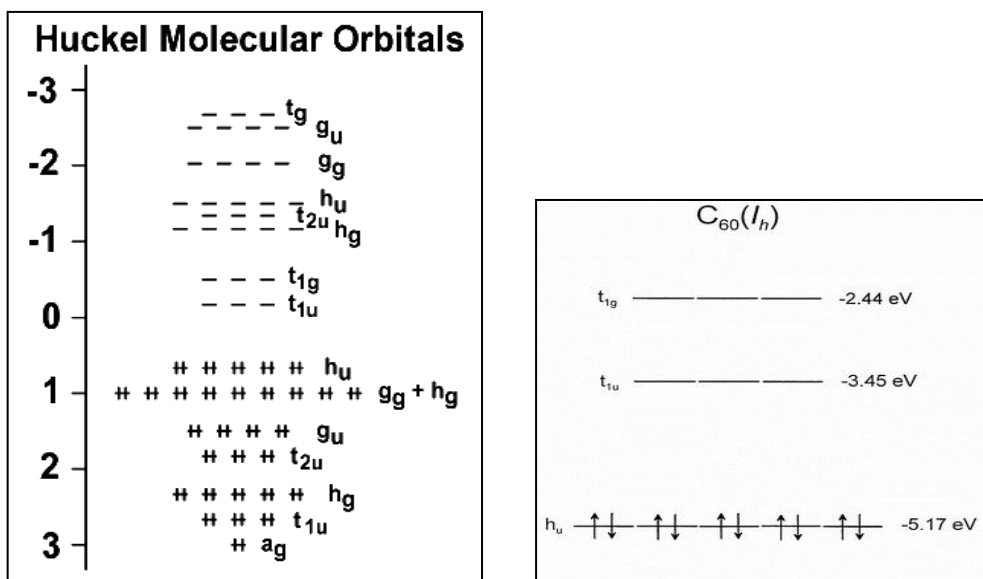
شکل ۱-۴- طیف  $^{13}C$  NMR برای  $C_{60}$  خالص.

### ۱-۴-۱- اوریتال های مولکولی در فولرن

از نظر توصیفی سطوح داخلی و خارجی در مولکول  $C_{60}$  با دریایی از الکترون های  $\pi$  پوشیده شده است. عامل ایجاد رسانایی الکتریکی و انتقال الکترونی در فولرن و ترکیبات آلی مشابه آن نیز وجود همین الکترون های  $\pi$  است. شکاف انرژی برای این مولکول در دمای اتاق  $1/7$  eV است که از متوسط انرژی گرمایی (kT) خیلی بیش تر بوده و از این رو در دمای اتاق،  $C_{60}$  رفتاری شبیه به مواد رسانا دارد. با این وجود این مولکول مانند سیلیکون با گرفتن یا دادن الکترون می تواند نیم رساناهای نوع n یا p را تشکیل دهد. به دلیل اندازه ی بزرگ و

الکترون‌خواهی زیاد، مولکول  $C_{60}$  می‌تواند به راحتی با بسیاری از فلزها از جمله فلزهای قلیایی، واسطه و لانتانیدها برهم کنش انجام دهد [۱۳].

در شکل ۱-۵- نمودار اوربیتال مولکولی  $C_{60}$  آورده شده است. لازم به ذکر است که در این شکل فقط الکترون‌های  $\pi$  در نظر گرفته شده و نقطه‌ی صفر در محور عمودی، تراز فرمی<sup>۱۶</sup> را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۵- نمودار اوربیتال مولکولی  $C_{60}$ . نقطه‌ی صفر در محور عمودی تراز فرمی را نشان می‌دهد.

### ۱-۱-۵- آروماتیک<sup>۱۷</sup> شدن فولرن

این موضوع که فولرن‌ها از نظر خواص آروماتیکی دارای چه وضعیتی هستند همواره مورد بحث بوده است. آنچه که قطعیت دارد این است که نمی‌توان این مولکول را به عنوان یک مولکول کاملاً آروماتیک در نظر گرفت زیرا در مقایسه با ترکیباتی نظیر بنزن الکترون‌های درگیر در حلقه توانایی و امکان توزیع در تمام سطح حلقه را ندارند. همچنین از نظر واکنش پذیری  $C_{60}$  در واکنش‌های جانشینی مشابه حلقه‌های بنزنی عمل نمی‌کند [۱۴]. در فولرن‌ها با توجه به هیبریداسیون  $sp^2$  اتم‌های کربن از یک سو و حالت کروی

<sup>۱۶</sup> Fermi

<sup>۱۷</sup> Aromaticity

مولکول از سوی دیگر مولکول متحمل فشار پیچشی بسیار زیادی می شود. این عامل باعث می شود که این نانو ذره نسبت به ترکیبات آروماتیکی نظیر بنزن با سهولت بیش تری در واکنش های افزایشی شرکت کند و از این طریق و با تغییر هیبریداسیون از  $sp^2$  به  $sp^3$  به پایداری برسد [۱۵].

### ۱-۱-۶- حلالیت<sup>۱۸</sup> فولرن ها

فولرن ها به مقدار کم در حلال های آروماتیکی نظیر تولوئن و نیز برخی دیگر از حلال ها نظیر کربن دی سولفید حل می شوند. محلول های فولرن  $C_{60}$  خالص به رنگ ارغوانی بوده و محلول های  $C_{70}$  به رنگ قهوه ای مایل به قرمز مشاهده می شوند [۱۶]. فولرن ها تنها آلوتروپ کربن هستند که در دمای اتاق در برخی حلال ها حل می شوند. حلالیت فولرن  $C_{60}$  در برخی حلال های معمولی در جدول ۱-۱ آورده شده است [۱۶].

جدول ۱-۱- حلالیت فولرن در حلال های مختلف

حلال	حلالیت (mg/ml)	حلال	میزان حلالیت (mg/ml)
۱- کلروفتالن	۵۱	سیکلو هگزان	۱/۲
۱-متیل نفتالن	۳۳	کربن تترافلوئید	۰/۴
۱و۲-دی کلروبنزن	۲۴	کلروفرم	۰/۲۵
کربن دی سولفید	۸	تتراهیدروفوران	۰/۰۰۶
برومو فرم	۵	استونیتریل	۰/۰۰۴
تولوئن	۳	متانول	۰/۰۰۰۴

### ۱-۱-۷- نقش فولرن در جذب رادیکال ها<sup>۱۹</sup>

<sup>18</sup> Solobility

<sup>19</sup> Radical Scavenger