

04;05;12

Синтез и исследование борозамещенного фуллерена и фуллерена со скандием

© Г.Н. Чурилов, А.С. Алиханян, М.И. Никитин, Г.А. Глущенко,
Н.Г. Внукова, Н.В. Булина, А.Л. Емелина

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

E-mail: churilov@iph.krasn.ru

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Поступило в Редакцию 21 августа 2002 г.

Представлены результаты плазмохимического синтеза фуллереновых производных со скандием и бором. Синтез был проведен при атмосферном давлении в потоке углеродно-гелиевой плазмы, образованной дугой переменного тока ВЧ-диапазона.

Первоначально молекулы $C_{(60-x)}B_x$ ($x = 1-6$) были обнаружены в газовой фазе [1]. Выделить из сажи гетерофуллерены с бором в незначительных количествах удалось авторам работы [2]. Они использовали метод Кретчмера-Хаффмана, в графитовые стержни добавляли бор, его нитрид или карбид. Масс-спектрометрически были идентифицированы борпроизводные C_nB ($n = 59, 69, 87, 89, 91, 93, 95$). Эндоздральные фуллерены со скандием уже неоднократно были синтезированы, также в ничтожно малых количествах. Например, в работе [3] был зарегистрирован $Sc_2@C_{66}$. Это вещество было выделено в количестве 2 mg из 800 g фуллеренсодержащей сажи, что составляет 0.0025 at. %.

Нами был проведен синтез с целью исследования возможностей получения эндоздральных фуллеренов и гетерофуллеренов методом, реализованным в установке, которая описана в работе [4]. Данный реактор существенно отличается от широко распространенной установки В. Кретчмера тем, что синтез ведется при атмосферном давлении в потоке углеродно-гелиевой плазмы. Плазменная струя достигает длины 75 см при токе дуги 500 А. Температура изменяется от 5000 К вблизи внешнего электрода до 2000 К в хвостовой части. Таким образом, реактор позволяет частицам введенного вещества долго находиться в углеродной плазменной струе и соответственно полностью атомизироваться. Был проведен синтез фуллеренов при введении Sc и B.

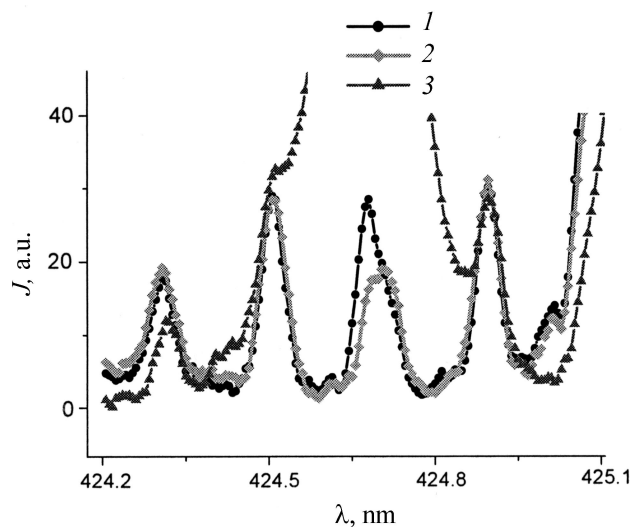


Рис. 1. Эмиссионный спектр образцов, полученных в потоке аргона: 1 — фуллерен со Sc; 2 — пустой спектр (под пустым спектром подразумевается спектр разряда, полученный без введения пробы в плазму); 3 — фуллереновая сажа со Sc.

Исходный металлический порошок Sc_2O_3 набивался в отверстие центрального электрода [4]. Полученная фуллеренсодержащая сажа подвергалась обработке в соклете бензолом, затем ее фильтровали и выпаривали.

Для количественного определения металла в фуллере нами была создана специальная установка [5]. По результатам элементного масс-спектрального анализа и эмиссионной спектроскопии содержание Sc в фуллере составило — 0.0016 at.%. На рис. 1 представлена часть эмиссионного спектра с линией Sc на длине волны 424.683 nm.

Синтез соединений фуллера с бором проводился при введении порошка B_2O_3 в поток углеродно-гелиевой плазмы при помощи разработанного нами устройства пробоподачи [6]. Методом эмиссионной спектроскопии были исследованы следующие образцы: сажа с бором и фуллерен с бором. В обоих образцах была зафиксирована характерная линия бора на длине волны 249.773 nm. Значения относительной

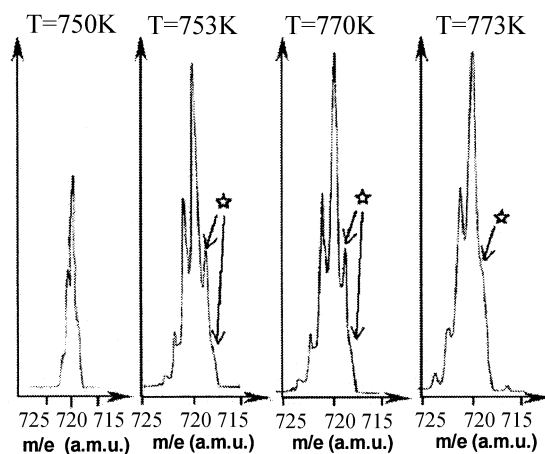


Рис. 2. Часть масс-спектра фуллеренового экстракта, синтезированного при введении бора. Приведено изменение спектра с ростом температуры. Звездой отмечены пики, соответствующие массе фуллерена C₅₉B.

интенсивности составили 183 и 121 абсолютных единиц соответственно при уровне фона порядка 40 абсолютных единиц. По результатам масс-спектроскопических исследований, которые совпали с данными эмиссионной спектроскопии, было установлено, что содержание борозамещенного фуллерена в фуллереновой смеси более 11%.

Исследования бензолного экстракта, который был выделен из сажи, содержащей фуллерены, проводилось на масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для высокотемпературных исследований [7]. Вещество испарялось из эффузионной камеры (нержавеющая сталь). Ионизация осуществлялась электронами с энергией 60–80 eV.

При температурах ниже 515 K относительно малое давление пара C₅₉B по сравнению с C₆₀ и недостаточно высокое разрешение прибора не позволило выделить в масс-спектре пики с m/e 718 и 719, отвечающие молекуле C₅₉B. Однако при повышении температуры интенсивности ионных токов существенно возрастали, что позволило уменьшить ширину входной щели электрометрического усилителя, увеличить разрешение прибора и получить масс-спектр в области $m/e = 720$, представленный на рис. 2.

Температурная зависимость отношения ионных токов $C_{59}V^+$ и C_{60}^+

T, K	719	753	769	770	790	773	757
$\lg\{I(C_{59}V^+)/I(C_{60}^+)\}$	0.495	0.377	0.238	0.279	0.299	0.418	0.408

Присутствие ионов с m/e 718 и 719 и характерное для изотопного состава бора отношение их токов указывает на присутствие в газовой фазе молекул $C_{59}V$. Это подтверждается и характером изменения соотношения между токами ионов $C_{59}V^+$ (m/e 718 и 719) и ионов с m/e 720–723, которые хорошо отвечают изотопному составу углерода в молекуле C_{60} (вклад борсодержащих ионов с m/e 720 и более мал). Внутри каждой из групп отношение при изменении температуры в пределах погрешности измерений постоянно, а для ионов из разных групп — закономерно изменяется. Для ионных токов $C_{59}V^+$ (m/e 719) и C_{60}^+ (m/e 720) это представлено в таблице и в аналитическом виде выражается уравнением $\lg\{I(C_{59}V^+)/I(C_{60}^+)\} = -(1.68 \pm 0.70)/T + (1.85 \pm 0.92)$.

В области масс, отвечающих C_{70} , были зарегистрированы ионы, пики которых разрешались гораздо хуже, чем $C_{59}V$ и C_{60} . Все же искаженная форма пиков позволяет говорить о присутствии в газовой фазе молекул C_{70} и $C_{69}V$.

При постоянной температуре 790 К ионные токи $C_{59}V^+$ с течением времени уменьшались относительно токов C_{60}^+ до практически полного исчезновения. Связано это со снижением активности $C_{59}V$ в твердом растворе данного соединения в C_{60} или с диффузионным ограничением потока $C_{59}V$ к поверхности образца, выяснить не удалось. Тем не менее оказалось возможным определить давление насыщенного пара $C_{59}V$ и параметры его сублимации в предположении единичной активности и $C_{59}V$, и C_{60} : $a(C_{59}V) = a(C_{60})$. Учитывая оценочный характер расчета, можно принять $I(C_{59}V^+)/I(C_{60}^+) \sim p(C_{59}V)/p(C_{60}) = p^\circ(C_{59}V)/p^\circ(C_{60})$. В комбинации с температурной зависимостью давления насыщенного пара C_{60} [7] $\lg\{p^\circ(C_{60}), \text{Pa}\} = -(9.154 \pm 150)/T + (8.28 \pm 0.2)$ получим $\lg\{p^\circ(C_{59}V), \text{atm}\} = -(10838 \pm 166)/T + (5.12 \pm 0.73)$ и $\Delta_s H_T^\circ = 208 \pm 18 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_s S_T^\circ = 98 \pm 18 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

Большая энтальпия сублимации $C_{59}V$ по сравнению с C_{60} вполне объяснима наличием у первого дипольного момента и, следовательно, более сильным межмолекулярным взаимодействием.

В плазмохимическом реакторе, работающем при атмосферном давлении, был проведен синтез фуллерена со скандием и бором. Проведены исследования полученных веществ методами эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии. Установлено, что синтезирован фуллерен со скандием. Содержание Sc в фуллерене незначительно и составляет -0.0016 at.%. Также установлено, что синтезирован борозамещенный фуллерен и выяснено, что его содержание в фуллереновой смеси более 11%. Таким образом, на примере бора показано, что в потоке углеродно-гелиевой плазмы при атмосферном давлении, являющемся следствием дугового разряда ВЧ-диапазона, эффективно образуются гетерофуллерены.

Работа выполнена при поддержке фонда INTAS 01-2399, ФЦНТП „Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники“ по теме „Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров“, Министерства образования РФ на проведение молодыми учеными научных исследований (грант 184), Научно-технической программы Министерства образования РФ (грант 201.05.01.001).

Список литературы

- [1] *Smolley R.E., Hammond G.S., Kuck V.J.* (Eds.) // ACS Symposium Series. 1992. V. 481. P. 141.
- [2] *Muhr H.-J., Nesper R., Schyder B.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 249. P. 399.
- [3] *Chun-ru Wang, Tsutomu Kai, Tetsuo Tomiyama* et al. // Nature. 2000. V. 408. P. 426–427.
- [4] *Чурилов Г.Н.* // Приборы и техника эксперимента. 2000. № 1. С. 5–15.
- [5] *Суковатый А.Г., Чурилов Г.Н., Мальцева С.С.* // Приборы и техника эксперимента. 1998. № 5. С. 137–140.
- [6] *Churilov G.N., Lopatin V.A., Novikov P.V., Vnukova N.G.* // Instruments and Experimental Techniques. 2001. V. 44. N 4. P. 519.
- [7] *Emelina A.L., Nikitin M.I., Alikhanyan A.S.* et al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2000. V. 45. N 10. P. 1565.