

Определение константы скорости и энергии активации индуцируемой давлением реакции $2 + 2$ циклоприсоединения фуллерена C_{60}

© В.А. Давыдов, Л.С. Кашеварова, А.В. Рахманина, В.М. Сенявин*, Н.Н. Олейников*, В.Н. Агафонов**

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

** Laboratoire de Chimie Physique, Faculte de Pharmacie de l'Universite de Tours, 37200 Tours, France

Методами колебательной спектроскопии исследована кинетика твердофазной димеризации фуллерена, протекающей за счет реакции $2 + 2$ циклоприсоединения C_{60} , при давлении 1.5 GPa в интервале температур 373–473 К. Кинетические кривые образования димера $(C_{60})_2$ получены с использованием его аналитической полосы при 796 см^{-1} в инфракрасных спектрах. В предположении о том, что индуцируемая давлением димеризация C_{60} является необратимой реакцией второго порядка, определены значения константы скорости реакции при различных температурах, а также значения энергии активации и предэкспоненциального множителя, которые составили $134 \pm 6\text{ кДж/моль}$ и $(1.74 \pm 0.24) \cdot 10^{14}\text{ с}^{-1}$.

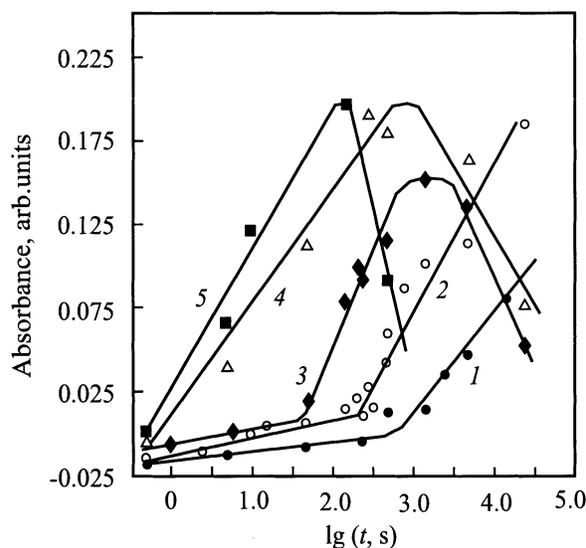
Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-03-32600 и 97-03-71054).

Использование фуллерена C_{60} в качестве исходного состояния углеродной системы в процессах ее обработки при высоких давлениях и температурах открывает широкие возможности для получения новых типов углеродных материалов: одномерных, двумерных и трехмерных полифуллеренов, образование которых происходит за счет реакции $2 + 2$ циклоприсоединения молекул C_{60} [1,2]. Стремление исследователей к детальному изучению этой реакции стимулировало попытки построения полной диаграммы энергетических переходов, для которой необходимо определение энергий активации (E_a) как прямой, так и обратной реакций, т.е. в данном случае энергий активации полимеризации и деполимеризации. В настоящее время, несмотря на существование значительного числа исследований, связанных с определением величины E_a реакций деполимеризации полифуллеренов C_{60} [3–8], можно выделить лишь две работы, посвященные нахождению активационного барьера реакции полимеризации. В первой из них [9] значение E_a индуцируемой давлением полимеризации C_{60} , равное 38.6 кДж/моль , получено косвенным образом на основании изучения теплопроводности. Во второй работе [10] методом молекулярной динамики определена величина E_a димеризации молекул C_{60} , которая составила 400.4 кДж/моль . Сравнение этих (теоретического и экспериментального) значений показывает, что их расхождение слишком значительно.

Данная работа представляет первую попытку прямого экспериментального определения энергии активации элементарного акта индуцируемой давлением реакции $2 + 2$ циклоприсоединения C_{60} . С этой целью методами колебательной спектроскопии исследовалась кинетика образования димерных молекул $(C_{60})_2$ при давлении 1.5 GPa. Экспериментальная часть работы включала синтез димеризованных состояний системы на

аппаратах высокого давления "Максим" (типа поршень-цилиндр) и "Тороид" при 1.5 GPa, температурах 373, 383, 393, 403, 413, 423, 433, 453, 473 К и различных временах обработки исходного фуллерита (от 1 до 50 000 с), выделение этих состояний при нормальных условиях путем их закалки под давлением и их последующий анализ методами ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов, приготовленных в виде таблеток с бромидом калия, регистрировались на спектрофотометре Spесord M80.

На основании полученных ИК-спектров, используя в качестве аналитической полосы димерной молекулы



Зависимости оптической плотности аналитической полосы молекулы $(C_{60})_2$ от логарифма времени изотермической выдержки образцов, полученных в результате обработки фуллерита C_{60} при 1.5 GPa и температурах 373 (1), 393 (2), 413 (3), 423 (4), и 453 (5).

полосу при 796 см^{-1} [11], мы построили кинетические кривые реакции димеризации. Временные зависимости оптической плотности аналитической полосы димерной молекулы, характеризующие изменение концентрации димера $(\text{C}_{60})_2$ при различных температурах, показаны на рисунке. Приведенные кривые указывают на различие механизмов димеризации C_{60} при температурах выше и ниже 423 К. Кривые в области температур ниже 423 К, отвечающей области существования ориентационно упорядоченной фазы фуллерита [12,13], характеризуются выраженным периодом индукции и имеют вид S-образных кривых, типичных для автокаталитических реакций. При температурах выше 423 К, соответствующих области существования ориентационно неупорядоченной фазы, период индукции отсутствует и образование значительных количеств $(\text{C}_{60})_2$ наблюдается уже в первые секунды изотермической выдержки. Следует также отметить наличие максимумов на кинетических кривых, которые свидетельствуют о том, что при указанных параметрах p , T димер является не конечным, а промежуточным продуктом превращения на пути образования линейных полимеров C_{60} [11]. Учитывая отмеченные особенности кинетических кривых, их обработку проводили на участках, исключающих периоды индукции и области, в которых детектируются линейные полимеры C_{60} . Содержание димерных молекул в образцах определяли на основании измерения оптической плотности в максимуме аналитической полосы, которую затем нормировали на оптическую плотность полосы в таблетке, содержащей известное количество чистого $(\text{C}_{60})_2$. Указанная процедура позволила получить значения степеней превращения (α) для реакции димеризации. Значения константы скорости при разных температурах (см. таблицу) были определены в предположении, что индуцируемая давлением димеризация является необратимой реакцией второго порядка, интегральная форма кинетического уравнения которой имеет вид $kt = \alpha/(1-\alpha)$, где k — константа скорости реакции, t — время обработки.

С помощью уравнения Аррениуса $k = A \exp(-E_a/RT)$ полученные данные позволяют определить значения предэкспоненциального множителя и энергии активации реакции димеризации C_{60} , которые составили $A = (1.74 \pm 0.24) \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ и $E_{a(\text{dim})} = 134 \pm 6 \text{ кДж/моль}$.

В заключение отметим, что проведенное прямое определение $E_{a(\text{dim})}$ представляется наиболее достоверным в настоящее время, поскольку в отличие от полученных ранее значений [9,10] величина $E_{a(\text{dim})} = 134 \pm 6 \text{ кДж/моль}$ хорошо согласуется с экспериментальными и теоретическими оценками E_a реакции диссоциации димера $(\text{C}_{60})_2$ [3–6].

Список литературы

- [1] A.M. Rao, P. ZXhou, K.A. Wang, G.T. Hagen, J.M. Holden, Y. Wang, W.T. Lee, X.-X. Be, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan, I.J. Amster. *Science* **259**, 955 (1993).
- [2] B. Sundqvist. *Adv. Phys.* **48**, 1 (1999).

Значения константы скорости реакции димеризации C_{60} при 1.5 GPa

T, K	k, s^{-1}
373	$1.8 \cdot 10^{-5}$
383	$1.0 \cdot 10^{-4}$
393	$3.3 \cdot 10^{-4}$
403	$4.4 \cdot 10^{-4}$
413	$1.8 \cdot 10^{-3}$
423	$5.8 \cdot 10^{-3}$
433	$8.5 \cdot 10^{-3}$
453	$5.2 \cdot 10^{-2}$

- [3] Y. Wang, J.M. Holden, X. Bi, P.C. Eklund. *Chem. Phys. Lett.* **217**, 413 (1994).
- [4] P. Nagel, V. Pasler, S. Lebedkin, A. Soldatov, C. Meingast, B. Sundqvist, P.A. Persson, T. Tanaka, K. Komatsu, S. Buga, A. Inaba. *Phys. Rev.* **B60**, 16 920 (1999).
- [5] D. Porezag, M.R. Pederson, Th. Franenheime, Th. Kohler. *Phys. Rev.* **B52**, 14 963 (1995).
- [6] M. Menon, K.R. Subbaswamy, M. Sawtarie. *Phys. Rev.* **B49**, 13 966 (1994).
- [7] G.B. Adams, J.B. Page, O.F. Sankey, M.O. Keeffe. *Phys. Rev.* **B50**, 17 471 (1994).
- [8] J. Fagerstrom, S. Stafstrom. *Phys. Rev.* **B53**, 13 150 (1996).
- [9] A. Soldatov, K. Prassides, O. Andersson, B. Sundqvist. *Resent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*. V. 6. Proc. 193 ECS Meeting. San Diego (1998). 769 p.
- [10] T. Ozaki, Y. Iwasa, T. Mitani. *Chem. Phys. Lett.* **285**, 289 (1998).
- [11] V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Pakhmanina, V.M. Senyavin, R. Seolin, H. Szwarz, H. Allouchi, V. Agafonov. *Phys. Rev.* **B61**, 11 936 (2000).
- [12] G. Kriza, J.-C. Ameline, D. Jerome, A. Dvorkin, C. Fabre, D. Schuta, A. Rassat, P. Bernier. *J. Phys. I France* **1**, 1361 (1991).
- [13] G.A. Samara, J.E. Schirber, B. Morosin, L.V. Hahsen, D. Loy, A.P. Sylvester. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3136 (1991).