

Синтез фуллереновых производных

© Г.Н. Чурилов, В.Г. Исакова, R.B. Weisman*, Н.В. Булина, С.М. Бачило*,
Д. Цибульский*, Г.А. Глуценко, Н.Г. Внукова

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия
E-mail: churilov@iph.krasn.ru

*Rice University, TX 77005 Houston, USA
E-mail: weisman@rice.edu

Представлены результаты плазмохимического синтеза фуллереновых производных с водородом, иодом, иридием, платиной и скандием. Синтез велся при атмосферном давлении в потоке углеродно-гелиевой плазмы, образованной дугой переменного тока ВЧ диапазона.

Работа выполнена при поддержке американского фонда CRDF (грант № RE1-2231). За высказанные в статье мысли, идеи и приведенные результаты фонд ответственности не несет. Так же работа частично поддержана Российской государственной программой «Фуллерены и атомные кластеры» (грант № 5-3-00) и программой Министерства образования РФ «Научные исследования высшей школы в приоритетных направлениях науки и техники» (гранты № 201.05.01.001 и 203.02.05.007).

В плазмохимическом реакторе, разработанном ранее [1,2], был проведен синтез с целью получения фуллереновых производных с H_2 , I_2 , Sc, Ir и Pt. Данный реактор существенно отличается от широко распространенной установки В. Кретчера тем, что синтез ведется при атмосферном давлении в потоке углеродно-гелиевой плазмы, образованной дугой переменного тока ВЧ диапазона. Реактор позволяет частицам введенного вещества долго находиться в углеродной плазменной струе и соответственно полностью атомизироваться. Поэтому он может быть использован для синтеза фуллеренов как с легкими элементами, так и с тугоплавкими металлами.

В соответствии с разработанной нами концепцией влияния электронной концентрации на образование фуллеренов [3] и фуллереновых производных в углеродной плазме осуществлялся синтез фуллереновых производных при добавлении как доноров, так и акцепторов электронов: водорода, иода, скандия, иридия и платины. Исходный металлический порошок или металлическая проволока помещались в отверстие ($d = 1.2\text{ mm}$) одного из электродов, между которыми образовывалась плазменная струя углерода с металлом. Водород и иод вводились в реактор в виде потока газа и паров соответственно в различные температурные области плазмы. Исследовались фуллереносодержащая сажа и фуллерены, экстрагированные из этой сажи.

Из анализа рентгеновских спектров можно сделать вывод о том, что металлы Ir, Pt и Sc присутствуют в фуллереносодержащей саже только в аморфном состоянии.

Выход фуллеренов при введении металла увеличился с 4 до 12%. Введение иода свело концентрацию фуллеренов в саже практически к нулю.

В электронных спектрах поглощения фуллеренового экстракта из саж, полученных в синтезе с введением водорода, были обнаружены изменения (по сравнению со спектром фуллереновой смеси): появилась полоса на

434 nm и произошло смещение полосы 334 nm на 17 nm в УФ область. Данное изменение обычно приписывается комплексам фуллеренов с водородом типа $C_{60}H_2$ [4,5].

Методом эмиссионной спектроскопии установлено присутствие Sc в фуллереновом экстракте в количествах порядка $10^{-3}\%$.

На колонке Cosmosil Buckyprep проведено высокоэффективное хроматографическое разделение фуллереновой смеси, полученной экстракцией из саж, содержащих Ir и Pt. Были получены масс-спектры выделенных фракций. Определено, что в данном экстракте содержится: 55% C_{60} , 25% C_{70} , 15% высших фуллеренов (преобладают C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{86}) и 5% окисленных фуллеренов C_{60} , C_{70} .

С помощью масс-спектрометрии не установлено присутствие каких-либо платиновых и иридиевых производных в экстрактах, выделенных из саж с Ir и Pt. Это может быть связано с плохой летучестью образовавшихся соединений металлов. Кроме того, производные Pt и Ir, присутствующие в сажах, могут быть не растворимы в органических растворителях. В этой связи нами была предпринята попытка превратить их в летучие и растворимые в органических растворителях хелатные комплексы металлов, аналогичные описанным в работе [6]. Фуллереносодержащие сажи с Pt и Ir (образцы I и II соответственно) обрабатывали ацетилацетоном (Насас) в растворах кислот HF (*a*) и HCl (*b*) при нагревании и затем из реакционных систем экстрагировали продукты (*Ia*, *IIa*; *Ib*, *IIb*), растворимые в органических растворителях.

Электронные спектры поглощения продуктов *Ia*, *IIa* сдвинуты в ультрафиолетовую область по сравнению с I и II. Рентгенограмма толуольного экстракта Ir-содержащего продукта *IIa* содержит рефлексы фуллерена (в малых углах) и рефлексы неизвестного вещества (в больших углах); последние могут быть связаны с Ir-комплексами.

Толуольные экстракты продуктов синтеза содержат фракции, окрашенные в зелено-желтый и желтый цвет, растворимые в протонных растворителях (ацетон, спирт). В электронных спектрах поглощения соединений, полученных из фуллереновых саж, и спектрах галогензамещенных ацетилацетонатов иридия присутствовали полосы при 270–280 nm, аналогичные полосам γ -фторзамещенных ацетилацетонатов иридия, но смещенные на 10–15 nm в сторону увеличения длины волны. Присутствие других полос может быть обусловлено присутствием фуллеренов в комплексах металлов; кроме того, возможно образование углеродсвязанных ацетилацетонатов и смешанных галогенацетилацетонатов металлов.

Полученные результаты демонстрируют, что в исследуемых иридиевых и платиновых фуллеренсодержащих сажах иридий и платина содержатся в химически активной форме. Это вытекает из того, что описанные выше реакции ацетилацетона не происходят с известными металлическими формами иридия и платины (компактный металл, металлические губки, порошки). В качестве активной формы Ir и Pt можно предположить их окисленное состояние в виде не растворимых фуллеридов, однако, данные РСА свидетельствуют о присутствии в сажах аморфных частиц металла, которые, возможно, проявляют высокую химическую активность.

Описанные в работе эксперименты показывают, что синтез металлокомплексов фуллеренов в препаративных количествах — вопрос сложный и зависит от донорно-акцепторных свойств вводимых веществ. В дальнейшем необходимо найти связь между величиной и вариацией электронной концентрации в плазме при введении того или иного элемента и выходом получающихся фуллереновых производных. Это позволит сделать следующий шаг на пути к управляемому синтезу фуллереновых производных.

Список литературы

- [1] G.H. Churilov, L.A. Soloviev, Ya.N. Churilova, O.V. Chupina, S.S. Maltseva. *Carbon* **37**, 427 (1999).
- [2] Г.Н. Чурилов. *Приборы и техника эксперимента* **1**, 5 (2000).
- [3] G.N. Churilov, P.V. Novikov, N.G. Vnukova. Proc. of the XVth Internat. Winterschool on electronic properties of novel materials "Molecular nanostructures". Kirchberg, Austria (2001).
- [4] D. Mandrus, M. Kele, R.L. Hettich, G. Guiochon, B.C. Sales, L.A. Boatner. *J. Phys. Chem.* **B101**, 123 (1997).
- [5] C.C. Henderson, P.A. Cahill. *Science* **259**, 1885 (1993).
- [6] V.G. Isakova, I.A. Baidina, N.B. Morozova, I.K. Igumenov. *Polyhedron* **19**, 1097 (2000).