

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 542.943:546.26+548.75

ОКИСЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ФУЛЛЕРНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ ИСПАРЕНИЕМ ГРАФИТОВЫХ СТЕРЖНЕЙ

© 2011 г. В. В. Аксенова*, Р. М. Никонова**, В. И. Ладьянов**

*Удмуртский государственный университет, Ижевск

**Российская академия наук, Физико-технический институт, Ижевск

E-mail: las@pti.udm.ru

Поступила в редакцию 16.08.2010 г.

Методами ИК- и УФ-спектроскопии показано, что результатом разрушения фуллеренов при отжигах на воздухе является смесь стабильных производных фуллеренов, содержащих эфир/дикетоновые функциональные группы, часть из которых водорастворима.

Ключевые слова: спектроскопия, фуллерены, электродуговое испарение, графитовые стержни, отжиг.

Продуктом наиболее эффективного метода промышленного получения фуллеренов – электродугового испарения графитовых стержней – является обычно смесь фуллеренов C_{60}/C_{70} ($C_{60} + 15\text{--}20$ мас. % C_{70} с небольшой <1 мас. % примесью высших фуллеренов). Дальнейшее хроматографическое разделение смеси достаточно трудоемко и требует больших затрат. Поэтому во многих случаях при исследованиях используется неразделенная смесь C_{60}/C_{70} , что требует особого внимания к особенностям их поведения, в том числе и при низкотемпературных (150–500°C) отжигах, когда определяющее значение имеет взаимодействие фуллеренов с молекулярным кислородом.

Процесс окисления чистых C_{60} и C_{70} рассмотрен во многих теоретических и экспериментальных работах [например, 1–9]. Однако при этом как структура смеси фуллеренов, получающаяся при кристаллизации из раствора органических растворителей, так и особенности ее окисления в сравнении с C_{60} и C_{70} , изучены недостаточно. Как отмечалось [10], смеси больше подвержены окислению, чем C_{60} и C_{70} . Одной из возможных причин является наличие в фуллеритах примесей растворителя и дефектов, ускоряющих окисление, что показано на примере C_{60} [11].

Для исследования характера химического взаимодействия фуллеренов с кислородом и органическими растворителями широко используется инфракрасная спектроскопия. ИК-спектр окисленных фуллеренов имеет ряд особенностей. При присоединении к сферической молекуле фуллера простых заместителей атомы углеродного каркаса переходят из sp^2 - в sp^3 -гибридизацию электронных облаков [12] с неизбежным изменением валентных углов, что приводит к локальным деформациям, порождающим стерические на-

пржения. Как нами было установлено ранее [13], фуллерены разных сортов (C_{60} и C_{70}), окисляясь по “эпоксидной” связи С—O—С, дают инфракрасную полосу поглощения валентных колебаний разной локализации. Для C_{60} колебания связи С—O—С, встраивающейся на место “разорванной” двойной связи между атомами углерода, имеют полосу поглощения в области 1032–1034 cm^{-1} , тогда как у C_{70} эта полоса обнаруживает низкочастотный сдвиг (1017–1018 cm^{-1}). Последнее, по-видимому, обусловлено тем, что молекула C_{70} преимущественно окисляется в области близкой к “экваториальной”, а не к “полюсной” части каркаса. А это, в свою очередь, вызывает большие стерические напряжения вследствие менее искривленной поверхности каркаса C_{70} по “экватору”.

В связи с этим в настоящей работе были исследованы особенности структурных изменений при окислении смесей фуллеренов C_{60}/C_{70} молекулярным кислородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования процесса окисления проводили на смесях C_{60}/C_{70} (~18 мас. % C_{70}) на воздухе и в условиях динамического вакуума ($10^{-2}\text{--}10^{-3}$ атм.). Отжиг осуществляли последовательно в течение 2 ч при каждой температуре от 150 до 550°C в закрытых корундовых тиглях. Исходная смесь фуллеренов получена методом электродугового испарения графитовых стержней с последующей экстракцией фуллеренов из фуллереносодержащей сажи кипящим толуолом в приборе Сокслет и кристаллизацией фуллерита из раствора при температуре ~20°C. Дополнительно исследования проводились на порошковых образцах C_{60} (99.95 мас. %) и C_{70} (98 мас. %), полученных в Институте металлоорганической химии РАН, ЗАО “Фуллерен.

Отнесения инфракрасных полос поглощения

Положение полосы, см^{-1}	Интенсивность	Отнесение	Литература
~462	w	толуол: δ (C—H) ароматические плоскостные со сдвигом ($465 \rightarrow 462 \text{ см}^{-1}$), вызванным поляризационным ван-дер-ваальсовым взаимодействием с молекулой фуллерена	—
552	w	v (C_{120})	[13]
~690	w	толуол: δ_{as} (C—H) ароматические неплоскостные со сдвигом ($696 \rightarrow 690 \text{ см}^{-1}$), вызванным ван-дер-ваальсовым взаимодействием с молекулой фуллерена	—
~725	v	толуол: δ_s (C—H) ароматические неплоскостные со сдвигом ($729 \rightarrow 725 \text{ см}^{-1}$), вызванным ван-дер-ваальсовым взаимодействием с молекулой фуллерена	—
849	w	v ($C_{120}O$)	[13]
1028	w	толуол: δ (C—H) колебания ароматического кольца со сдвигом ($1030 \rightarrow 1028 \text{ см}^{-1}$), вызванным ван-дер-ваальсовым взаимодействием с молекулой фуллерена	—
континуум в окрестности 1000	v	v ($C_{120}O_n$), v_s (C—O—C) эпоксигруппы	[13]
1300–1050	v	v_s (C—O—C) и v_{as} (C—O—C) сложных эфиров	[17]
1260–1240	w	v_s (C—O—C) циклических ангидридов кислот	[18]
~1250	m	v_s (=C—O) сложных эфиров	[17]
~1600	v	v(C=C) сопряженных кетонов	[19]
1735–1745	v	v (C=O) сложных эфиров	[17]
1730–1717	v	v (C=O) арилпроизводных сложных эфиров	[18]
1725–1705	v	v (C=O) циклических дикетонов с шестичленным кольцом	[18]
1735, 1745	v	v (C=O) кетоэфиров	[17]
1736 и 1770	v	v (C=O) циклических ангидридов кислот с шестичленным кольцом (сопряжение понижает частоту на $20\text{--}40 \text{ см}^{-1}$)	[18]
1870–1820 и 1800–1750	v	v (C=O) циклических ангидридов кислот с пятичленным кольцом (сопряжение понижает частоту на $20\text{--}40 \text{ см}^{-1}$)	[18]

Обозначения: w – слабая, m – средняя, v – переменная интенсивность; v_s , v_{as} – валентные симметричные и асимметричные колебания; δ_s , δ_{as} – деформационные симметричные и асимметричные колебания.

центр” (г. Н. Новгород) и перекристаллизованных при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. Определение количественного содержания основных компонентов в смеси проводилось по методике, предложенной в работе [14], на UV/VIS Spectrometer Lambda 650 (PerkinElmer) по полосам поглощения толуольных растворов фуллеренов в видимом диапазоне (400 нм, 410 нм и 472.8 нм) с использованием молярных коэффициентов экстинкции. Исследования инфракрасных спектров проводились на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1202 с разрешением 1 см^{-1} (14 сканов). Для получения ИК-спектров пропускания изготавливались таблетки с KBr (в соотношении 1 : 250).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе отжига в присутствии кислорода молекулы фуллерена разрушаются, последовательно окисляясь с образованием одинарной C—O-связи,

выделяя CO и CO_2 с формированием “дырки” в каркасе (по теоретическим оценкам подобные “дырки” достигают $4\text{--}5 \text{ \AA}$ в диаметре [15]), и, на конец, образуя двойные связи C=O на концах оборванных связей углерод–углерод. При этом на ИК-спектрах отожженных образцов фуллеритов появляются полосы поглощения характеристических групп, содержащих связи углерод–кислород разной кратности (ангидридов, кетонов, эфиров и др.). На рис. 1 представлены наиболее характерные ИК-спектры смеси C_{60}/C_{70} после отжигов на воздухе и в условиях динамического вакуума. С увеличением температуры отжига наблюдаются изменения в локализации и интенсивности полос поглощения, связанных с колебаниями “эфирной группы” C—O—C (область спектра в окрестности 1000 см^{-1}) и карбонильной группы, находящейся в различных положениях в цепях (область $1600\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$). В таблице приведены

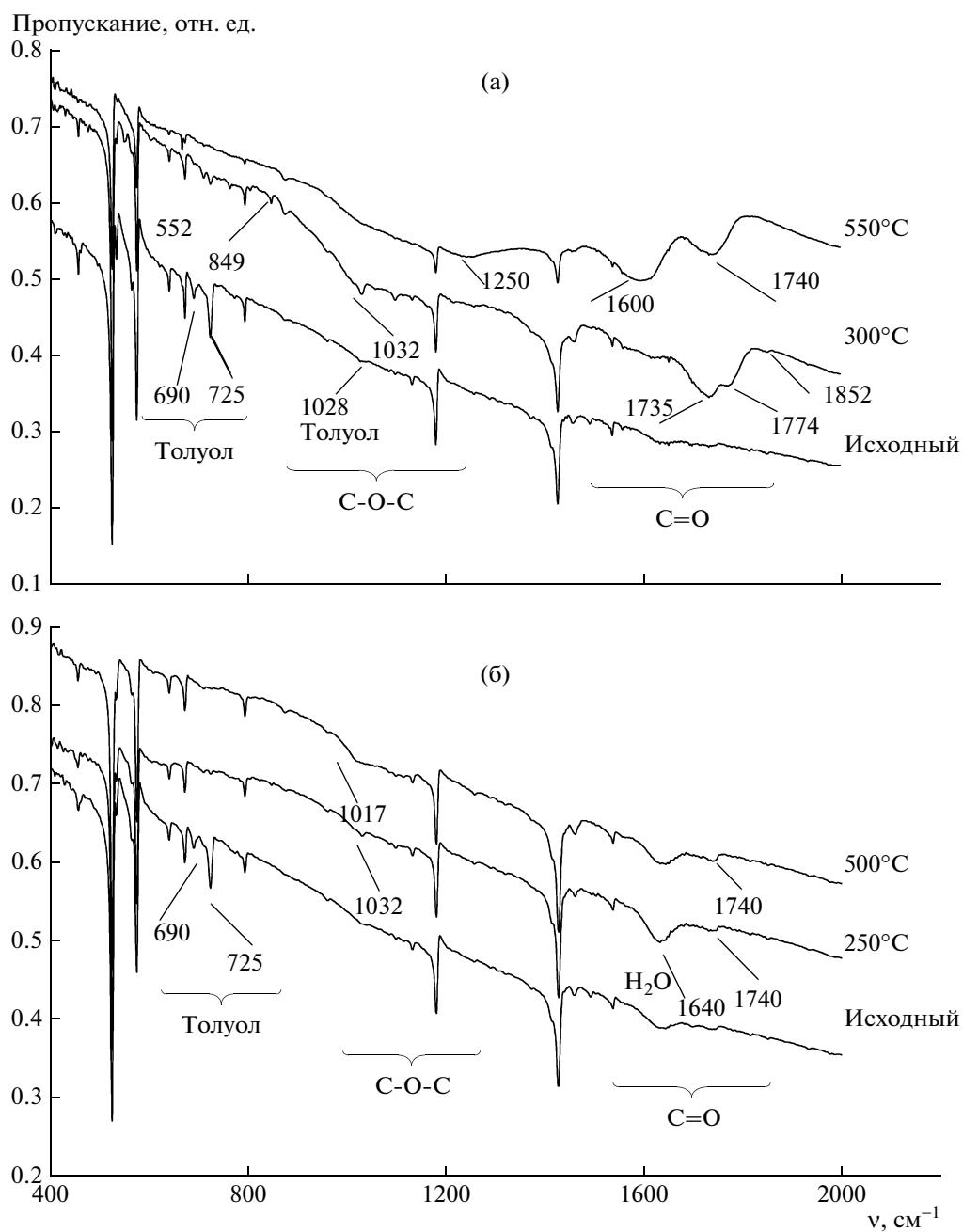


Рис. 1. ИК-спектры смеси $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$, отожженной: а – на воздухе; б – в условиях динамического вакуума.

отнесения основных полос поглощения, позволяющие сделать выводы о структурных изменениях, происходящих при термическом окислении/разрушении молекул фуллеренов. На рис. 2 представлено изменение содержания ангидридов, полиэфиров и поликетонов, определяемое по площадям инфракрасных полос соответствующих характеристических групп. Поглощение функциональной группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, являющейся частью структур сложных эфиров и ангидридов, определялось площадью ИК-полос в области

спектра $1240-1250 \text{ cm}^{-1}$. Площадь полос отдельных $\text{C}=\text{O}$ -групп, соответствующих разным структурам, приводилась к суммарному поглощению в области $1600-1850 \text{ cm}^{-1}$ инфракрасного спектра.

Окисление на воздухе и в условиях динамического вакуума начинается с образования структур, содержащих $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -связи, на что указывает появление в инфракрасном спектре полос поглощения при $552, 849$ и 1032 cm^{-1} . [6, 6]-закрытые эпоксиды и, возможно, [5, 6]-открытые оксида-аннулены появляются в образцах смеси фуллеренов

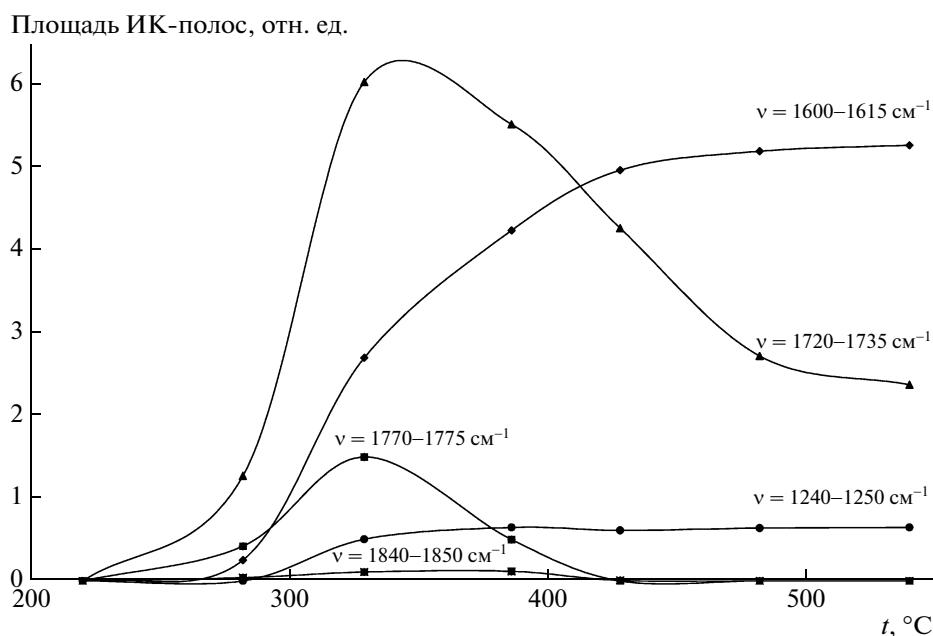


Рис. 2. Изменение площади инфракрасных полос поглощения функциональных групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

нов после отжигов при 150 – 200°C как на воздухе, так и в вакууме. При этом на воздухе димерные структуры ($\text{C}_{120}, \text{C}_{120}\text{O}_n$ ($n = 1$ и $n = 2$)) образуются в смеси фуллеренов при отжиге $\sim 200^\circ\text{C}$ и разрушаются после $\sim 350^\circ\text{C}$. Увеличение континуума при 1000 cm^{-1} после отжигов при более высокой температуре на воздухе может быть отнесено не только к смеси эпоксидов, оксидааннуленов и димеров, но и к связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ циклических ангидридов (таблица): в области двойных связей $\text{C}=\text{O}$ отмечаются ангидридные дуплеты (1770 и 1735 cm^{-1} ; 1840 и 1770 cm^{-1}).

Отжиг при 300 – 350°C на воздухе вызывает дальнейшую деструкцию углеродной сферы, что отражается в ИК-спектре увеличением интенсивности полос поглощения ангидридов. И, наконец, при 400 – 500°C появляются наиболее интенсивные инфракрасные полосы поглощения в спектре, вызванные колебаниями дикетонов и сложных эфиров в результате разрушения молекул фуллерена (таблица). Анализ графиков на рис. 2 позволяет сделать вывод о том, что при отжигах на воздухе смесь $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ образует кислородосодержащие производные, сохраняющие стабильность в диапазоне исследованных нами температур ~ 450 – 550°C . Промежуточными продуктами разрушения каркасов молекул фуллерена в результате окисления на воздухе являются открытые фуллереновые сферы, содержащие на концах “оборванных” связей фрагменты эфир/дикетонных структур, нерастворимые в толуоле (рис. 3). Отнесения инфракрасных полос поглощения образцов (таблица), отожженных на воздухе, согла-

суются с данными квантово-химических расчетов [15] и экспериментальных исследований [16].

Широкий континуум в области 1000 – 1100 cm^{-1} ИК-спектра смеси фуллеренов, обусловленный колебаниями группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, может включать в себя полосы поглощения эпоксидных групп как C_{60} , так и C_{70} . Для того чтобы выделить в ИК-спектре смеси полосы, соответствующие колебаниям одинарных связей углерод–кислород отдельных компонентов, дополнительно проведены отжиги при 250°C фуллеритов C_{60} , C_{70} и их смеси состава 34 мас. % C_{60} – 66 мас. % C_{70} . Все образцы получены кристаллизацией из раствора толуола при комнатной температуре. ИК-спектры отожженных образцов C_{60} , C_{70} и смеси $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ с различным содержанием C_{70} (18 и 66 мас. % C_{70}) в области колебаний $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -связей представлены на рис. 4.

После отжига фуллерита C_{60} на воздухе при температуре 250°C в ИК-спектре отмечаются полосы поглощения при 849 , 1015 и 1032 cm^{-1} , соответствующие колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ эпоксидов и димеров C_{120}O . При этом причиной появления плеча 1015 cm^{-1} может быть как образование C_{120}O , так деформация молекулы C_{60} при присоединении нескольких эпоксидных групп. В случае отжига при той же температуре фуллерита C_{70} поглощение при 1018 cm^{-1} нами отнесено к закрытым эпоксидам, образованным в “экваториальной” части молекулы [13], а слабое плечо при 1032 cm^{-1} может быть обусловлено окислением основной примеси (C_{60}). Природа низкочастот-

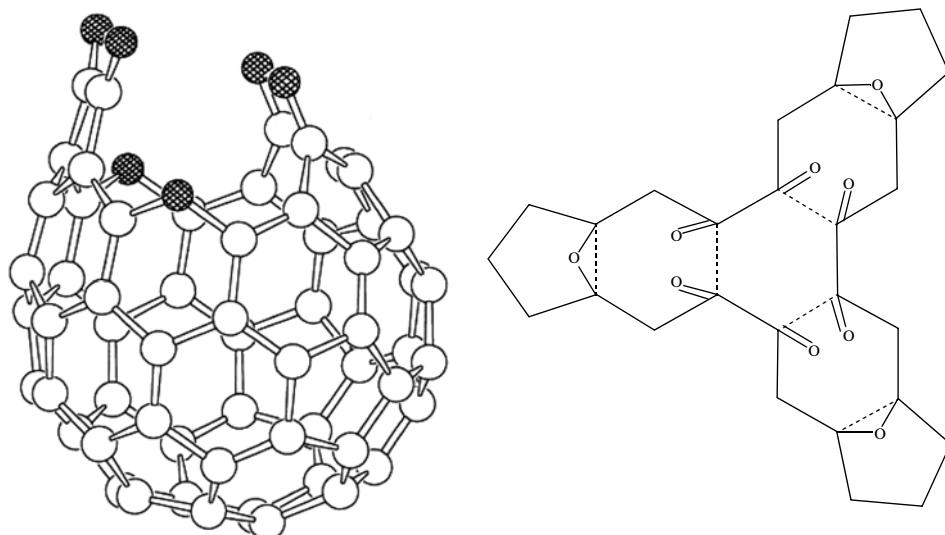


Рис. 3. Эфир-дикетонная структура окисленных фуллеренов [15].

ного сдвига $849 \rightarrow 845 \text{ см}^{-1}$ также, по-видимому, связана с геометрией молекулы C_{70} .

У образца смеси с 66 мас. % C_{70} , отожженного при 250°C на воздухе (рис. 4), полосы поглощения димеров и эпоксидов на ИК-спектре “размыты” (полосы при $849–845 \text{ см}^{-1}$ и $1032–1017 \text{ см}^{-1}$). Следовательно, можно полагать, что континуум при 1000 см^{-1} является результатом формирования большого количества соединений фуллерена с атомарным кислородом, включая окисленные соединения как C_{60} , так и C_{70} .

В отличие от отжигов на воздухе в условиях динамического вакуума фуллерит в процессе нагрева окисляется за счет адсорбированного кислорода, содержащегося в окта- и тетрапорах его решетки [11]. Наиболее интенсивно образующиеся после отжигов в вакууме при $200–250^\circ\text{C}$ оксиды $C_{60}\text{O}$, $C_{60}\text{O}_2$ и димеры $C_{120}\text{O}$, о чем свидетельствует появление в ИК-спектре континуума при 1000 см^{-1} , после $300–350^\circ\text{C}$, конкурируют с оксидами C_{70} (полоса поглощения расширяется за счет низкочастотной области $1017–1014 \text{ см}^{-1}$). Инфракрасная полоса, отнесенная нами к колебаниям С–О–С димера $C_{120}\text{O}$ (849 см^{-1}), исчезает из спектра после отжига при 300°C . Часть окисленных структур разрушается с выделением CO и CO_2 , вызывая дальнейшую деструкцию фуллеренов. При этом слабая полоса поглощения, обусловленная колебанием С=О сложных эфиров ($\sim 1740 \text{ см}^{-1}$), присутствующая в ИК-спектре фуллеритов уже после отжига при 200°C , несколько увеличивается в интенсивности. Поглощение в окрестности 1000 см^{-1} сохраняется в инфракрасном спектре и после отжига при 500°C . Таким образом, сравнительные анализы образцов смеси

фуллеренов C_{60}/C_{70} , отожженных в условиях динамического вакуума и на воздухе, показал, что взаимодействие фуллеренов с молекулярным кислородом при этих условиях различаются лишь интенсивностью окисления и степенью разрушения каркаса молекулы.

Чтобы выяснить, происходит ли при отжигах на воздухе преимущественное окисление одного из компонентов фуллереновой смеси, был проведен спектрофотометрический анализ толуольных растворов отожженных образцов. Полученные результаты показали, что даже после отжигов $450–550^\circ\text{C}$ как на воздухе, так и в вакууме соотношение C_{60} и C_{70} в смеси (17–18 мас. % C_{70}) сохраняется. Подтверждая достоверность выполненных анализов, нами были выделены осадки растворов смеси, отожженной при 220 и 550°C на воздухе. Для приготовления растворов порошки смесей C_{60}/C_{70} растворялись в толуоле в течение двух суток. Отфильтрованные растворы (по данным ИК-спектроскопии сухих остатков) содержали лишь неокисленные фуллерены C_{60} и C_{70} (рис. 5, спектры 3 и 4).

Инфракрасные спектры осадков выявили присутствие и эпоксидных (рис. 5, спектры 1 и 2) и карбонильных (рис. 5, спектры 5 и 6) функциональных групп. Количественный анализ отфильтрованных растворов отожженных смесей C_{60}/C_{70} показал, что массовое содержание неокисленного фуллерита в смеси в диапазоне отжигов $450–550^\circ\text{C}$ сохраняется приблизительно постоянным и составляет 26–21 мас. %. Это хорошо согласуется с графиками поглощения карбонилов (рис. 2) и позволяет сделать вывод об образовании в результате отжигов стабильных кислородсодержащих производных фуллерена. Осадки толуольных рас-

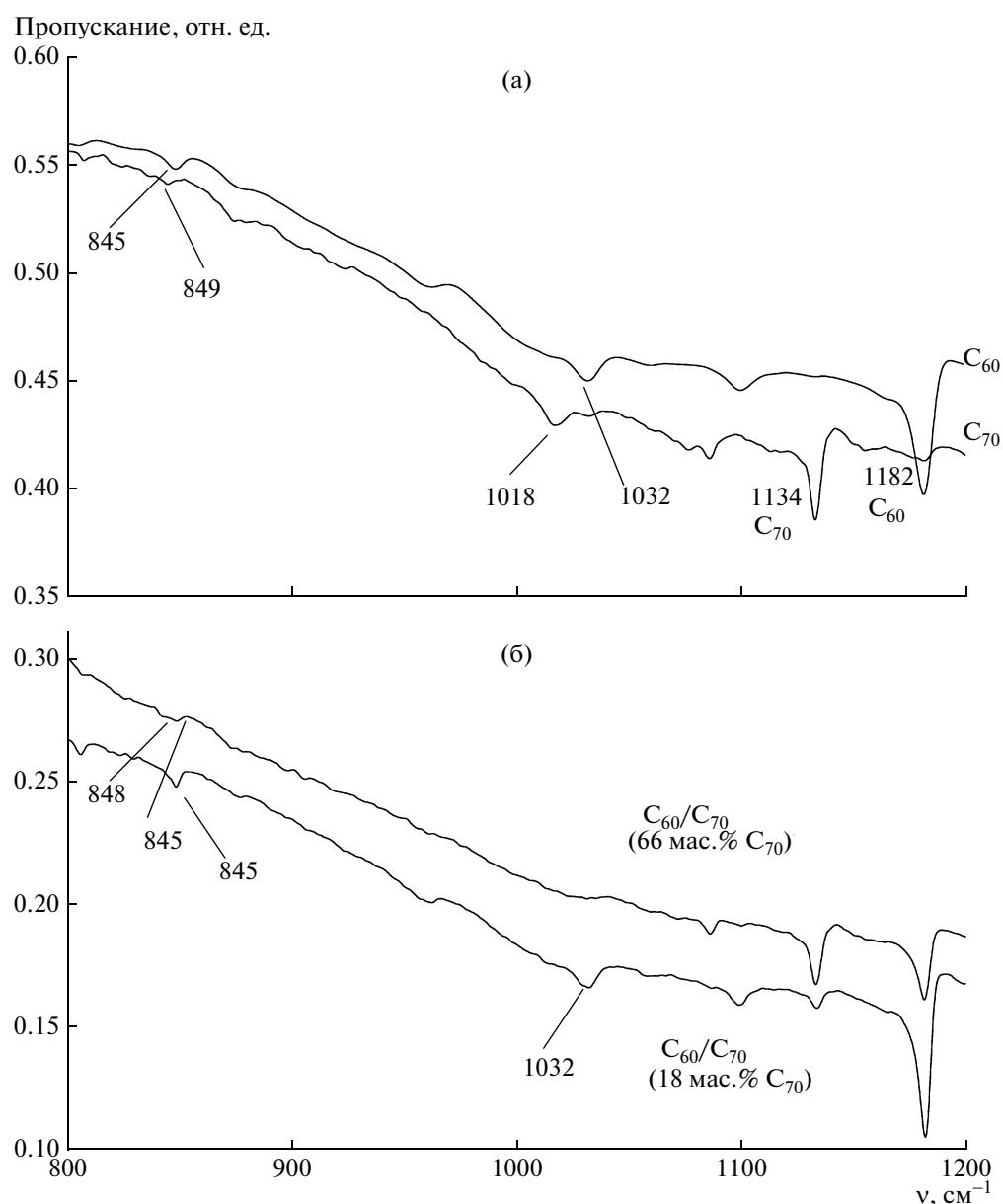


Рис. 4. ИК-спектры фуллеренов, отожженных при 250°C в области поглощения функциональной группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$: а – C_60 и C_70 ; б – смесей C_60/C_70 с разным соотношением компонентов.

тволов отожженных смесей промывались сначала толуолом, а затем дистиллированной водой. Изменение положения максимума инфракрасного поглощения карбонила (рис. 5, спектры 5 и 6) свидетельствует, по-видимому, о появлении водорастворимых производных фуллеренов при их окислении на воздухе и сравнимо с результатами, полученными в [16] при озонолизе в растворе толуола.

Таким образом, методами ИК- и УФ-спектроскопии показано, что в процессе отжига на воздухе смеси фуллеритов C_60/C_70 при температурах $200-300^{\circ}\text{C}$ образуются оксиды и димеры с соеди-

нением через “фурановый мостик”. По мере повышения температуры ($300-500^{\circ}\text{C}$) часть эпоксидов разрушается и на концах “оборванных” связей формируются карбонильные группы. Результатом окисления являются стабильные производные фуллеренов, содержащие эфир/дикетонные функциональные группы, нерастворимые в толуоле (в обычных условиях). Окисление при отжиге в условиях динамического вакуума происходит за счет адсорбированного кислорода и отличается от отжига на воздухе меньшей интенсивностью и незначительной степенью разрушения каркаса молекулы фуллерена. В процессе термического окисления/разрушения состав сме-

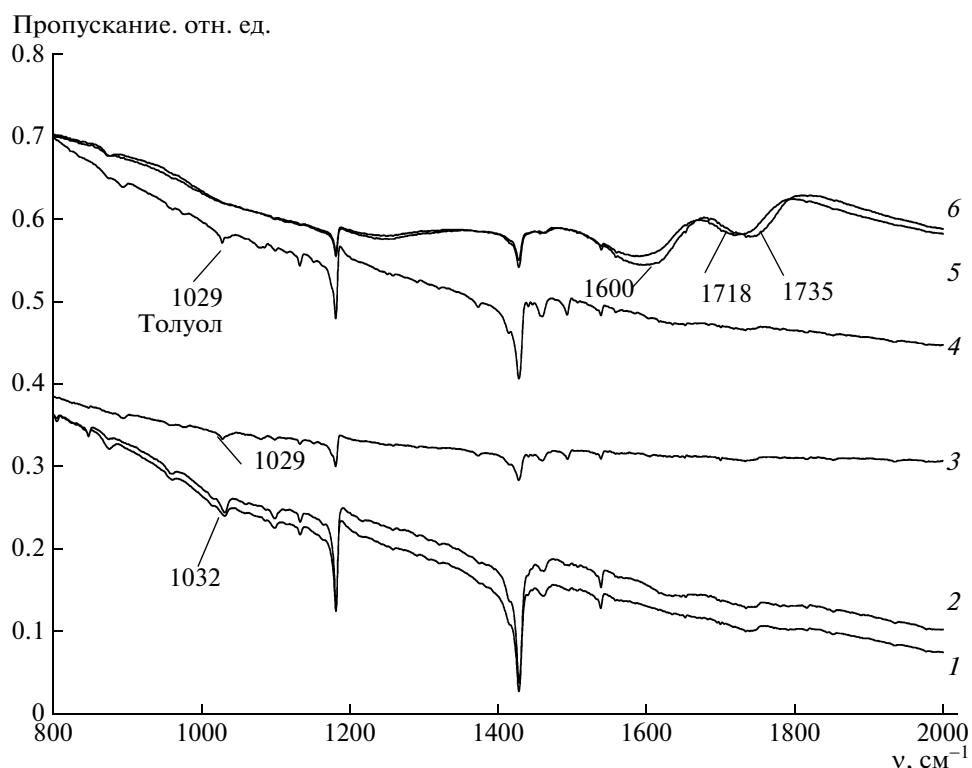


Рис. 5. ИК-спектры растворимых и нерастворимых продуктов окисления фуллеренов: смесь C_{60}/C_{70} после отжигов при 220°C – отожженный образец (1), осадок из раствора в толуоле (2), закристаллизованный раствор (3); C_{60}/C_{70} после отжигов при 550°C – отожженный образец (4), осадок из раствора в толуоле (5), закристаллизованный раствор (6).

си (83–82 мас. % C_{60} + 17–18 мас. % C_{70}) не изменяется. При окислении на воздухе образуются водорастворимые формы производных фуллеренов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума УрО РАН (проект 09-Т-1008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krause M., Dunsch L., Seifert G. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. № 16. P. 2287.
2. Wohlers M., Werner H., Herein D. et al. // Synthetic Metals. 1996. V. 77. P. 299.
3. Gromov A., Lebedkin S., Ballenweg S. et al. // Chem. Commun. 1997. P. 209.
4. Taylor R., Barrow M. and Drewello T. // Ibid. 1998. P. 2497.
5. Wang B.-Ch., Chen L., Lee K.-J. et al. // J. Mol. Struc. (Theochem). 1999. V. 469. P. 127.
6. Kudo T., Akimoto Y., Shinoda K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 4383.
7. Heymann D., Bachilo S.M., Weisman R.B. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 6317.
8. Ren X.-Y., Liu Z.-Y. // J. Mol. Graph. Model. 2007. V. 26. P. 336.
9. Bil A., Latajka Z., Morrison C. A. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 9891.
10. Scanlon J.C., Brown J.M., Ebert L.B. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 15. P. 3921.
11. Скокан Е.В. Физико-химические свойства фуллерита C_{60} и синтезированных на его основе модифицированных фаз: Дис. ...докт. хим. наук. М.: РГБ. 2006. 235 с.
12. Сидоров Л.Н., Юрковская М.А. и др. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
13. Ладьянов В.И., Аксенова В.В., Никонова Р.М. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 9. С. 1548.
14. Anikina N.S., Zaginaichenko S.Yu., Maistrenko V.I. et al. // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. 2004. P. 207.
15. Kepert D.L., Clare B.W. // Inorg. Chim. Act. 2002. V. 327. P. 41.
16. Bulgakov R.G., Nevyadovskii E.Yu., Belyaeva A.S. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2004. V. 53. № 1. P. 148.
17. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
18. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. 590 с.
19. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: БИНОМ, 2006. 438 с.