

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

---

Химический факультет  
Кафедра химии физики высоких давлений

Курсовая работа студента первого курса Гремякова А.И.

Синтез соединений внедрения в системе  
модифицированный фуллерен – щелочной металл  
(Li, K)

Научный руководитель:

к.х.н., с.н.с.,

Скловский Д.Е.

Преподаватель:

к.х.н., ст. преп.,

Еремина Е.А.

Москва, 2001

## Содержание.

<b>I. Введение</b> .....	3
<b>II. Литературный обзор</b> .....	4
.....	
1. Фуллерены.....	4
2. Соединения внедрения щелочных металлов в фуллерен.....	6
3. Гидрированные фуллерены.....	12
<b>III. Экспериментальная часть</b> .....	14
1. Исходные вещества и методы работы с ними.....	14
2. Синтез.....	14
3. Идентификация и исследование свойств продуктов.....	17
<b>IV. Выводы</b> .....	25
<b>V. Список литературы</b> .....	26

## I. Введение.

Открытие в 1990-м году способа получения фуллеренов в макроколичествах позволило широкому кругу ученых приступить к синтезу и изучению свойств соединений на их основе. Интерес к соединениям на основе фуллеренов значительно возрос, когда были обнаружены важные практические свойства некоторых из них. Перспективно использование фуллеренов в качестве аккумуляторов водорода, фуллериды щелочных и щелочноземельных металлов обладают сверхпроводимостью. Поскольку фуллерены весьма разнообразны по структуре, представляет интерес синтез и изучение свойств соединений на основе различных их форм.

При разложении гидрированных фуллеренов в особых условиях происходит их частичное разложение с выделением углеводородов и может быть получен так называемый модифицированный фуллерен (broken  $C_{60}$ ). Возможно, данный вид фуллерена обладает более рыхлой структурой, что способствует внедрению в него щелочных металлов. Было выдвинуто предположение, что соединения этой формы фуллерена с щелочными металлами могут обладать свойствами, отличными от “классических” фуллеридов.

Целью данной работы является синтез и исследование соединений внедрения в системе модифицированный фуллерен – щелочной металл (Li, K).

## II. Литературный обзор.

### 1. Фуллерены.

Фуллерены – одна из форм существования углерода в природе (кроме известных графита, алмаза, карбина и др.), обнаруженная лишь в 80-х годах 20 века. Ученые, открывшие эти соединения, Р. Кёрл, Р. Смолли (США) и Х. Крото (Великобритания), были удостоены Нобелевской премии в области химии в 1996 году. Фуллерены обычно представляют собой шарообразные молекулы  $C_{60}$  или молекулы  $C_{70}$ , по форме близкие к дынеобразному мячу для регби. В последнее время были выделены фуллерены другого состава, например  $C_{36}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$  [1,3]. Каркас молекул фуллеренов состоит из 5- и 6-угольников, образованных атомами углерода (в молекуле  $C_{60}$  двадцать 6-угольников, в молекуле  $C_{70}$  – тридцать), внутри молекулы полые. Известны фуллерены, молекулы которых имеют более сложную форму (например, полых трубок, - тубулены) [2,5]. Все фуллерены представляют собой черные или темно коричневые порошки или кристаллы [1].

Название “фуллерены” дано по имени американского архитектора и инженера Ричарда Бакминстера Фуллера, который разработал конструкцию куполообразной крыши, составленной из 5- и 6-угольников. Иногда фуллерены называют также бакиболами (англ. Bucky ball),  $C_{60}$  называют бакминстерфуллереном (англ. Buckminsterfullerene).

Несмотря на то, что фуллерены крайне разнообразны по составу и структуре молекул, тем не менее до сих пор известно не так уж много о фуллеренах состава, отличного от  $C_{60}$  или  $C_{70}$ , поэтому в дальнейшем речь будет идти о фуллерене  $C_{60}$ .

Молекула  $C_{60}$  состоит из двадцати шестичленных и двенадцати пятичленных циклов [1], диаметр молекулы близок к 1 нм. Энергия связи атомов С велика и составляет 6.99 эВ/атом [2]. Кристаллическая решетка  $C_{60}$  при комнатной температуре гранецентрированная кубическая [2,12], параметр решетки  $a=14.17\text{\AA}$  [6], плотность ГЦК  $C_{60}$  составляет 1.68 г/см<sup>3</sup> [12]. При температуре 255К происходит превращение из ГЦК (fcc) в примитивную кубическую форму (sc) [12]. В кристаллической решетке молекулы  $C_{60}$  связаны довольно слабо: энергия связи составляет всего 1.4 эВ в расчете на одну молекулу [11].  $C_{60}$  возгоняется без разложения при температуре около 400°C, разлагается при температуре выше 1000°C [5]. Фуллерены растворимы в некоторых органических растворителях (бензол, толуол) [1, 2], в частности, при растворении  $C_{60}$  в бензоле образуется малиновый раствор, после испарения которого в вакууме получают

желтые кристаллы  $C_{60}$  [2] (по другим сведениям,  $C_{60}(C_6H_6)_4$  [12]). На растворимости фуллеренов в органических соединениях основаны методы их выделения.

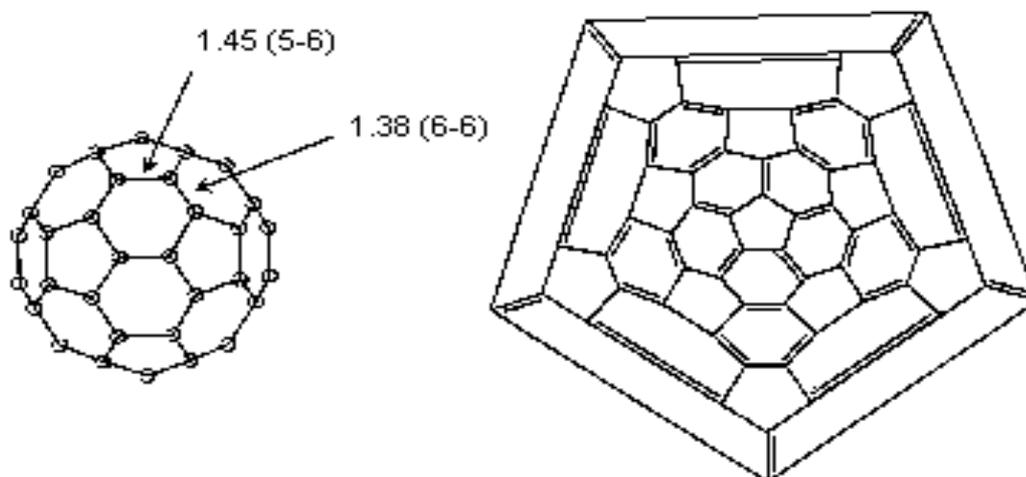


Рис. 1. Строение молекулы бакминстерфуллерена [12]. Слева показана объемная структура молекулы, указаны длины связи (Å). Справа – диаграмма Шлегеля.

В первых опытах фуллерены получали испарением графита в атмосфере Не под действием мощного импульсного лазера. Позднее были разработаны методы получения, где фуллерен образуется при пропускании тока чистого Не между двумя графитовыми электродами при возбуждении электрической дуги (так называемый К-Н метод, названный в честь немецких ученых, разработавших его [1a]). В природе фуллерены были обнаружены в каменных углях докембрийского периода [4]. Фуллерены также образуются в коптящем пламени, в продуктах сгорания ацетилена [2,3], однако получение их таким способом невозможно вследствие того, что они сгорают, не успевая выйти из зоны горения [1].

Несмотря на то, что существование фуллеренов в парах углерода было объяснено их устойчивостью, эти соединения легко окисляются при нагревании. Так, при  $200^{\circ}C$  начинается адсорбция кислорода с образованием связей кислород-углерод на поверхности молекул фуллерена с последующим разложением до CO и  $CO_2$  при  $350^{\circ}C$ . Кроме того, методами масс-спектропии было показано, что под воздействием лазерного излучения происходит потеря фуллеренами единиц  $C_2$ . Этот процесс продолжается вплоть до образования  $C_{32}$  [3]. При интенсивном облучении тонких пленок  $C_{60}$  видимым или ультрафиолетовым светом образуется новая форма – фотополимеризованный  $C_{60}$ , не растворимая в органических растворителях. При этом молекулы  $C_{60}$  связываются между собой двумя одинарными связями [1, 3]. Замечателен тот факт, что при нагревании до  $170^{\circ}C$  фуллерен полностью возвращается в прежнее

состояние и становится снова растворимым в органических растворителях [3]. Вследствие того, что  $C_{60}$  сильно поглощает свет, только очень тонкие пленки могут быть полностью полимеризованы таким способом [1]. Одним из наиболее ценных свойств фуллеренов является их способность к взаимодействию с широким спектром органических и неорганических веществ. При взаимодействии фуллеренов с щелочными и щелочноземельными металлами могут быть получены фуллериды различного состава. Получены также продукты присоединения к фуллеренам галогенов, фосфора,  $NO_2$ , ЭДТА и др. [2,5,17]

## **2. Соединения внедрения щелочных металлов в фуллерен.**

Ранние исследования показали, что при взаимодействии щелочных металлов с  $C_{60}$  также как и с графитом могут быть получены соединения внедрения [1]. Соединения внедрения (включения) – это вещества занимающие промежуточное положение между твердыми растворами и истинными химическими соединениями. Они образуются внедрением молекул (атомов) одного вещества – «гостя» в полость молекулы или кристаллической решетки другого вещества - «хозяина». В соединениях такого рода между молекулами гостя и хозяина может не быть никаких взаимодействий кроме ван-дер-ваальсова, но часто имеются также слабые связи типа водородных [8]. Интерес к соединениям внедрения щелочных металлов в фуллерен значительно возрос, когда оказалось, что некоторые из этих соединений являются сверхпроводниками, причем температуры перехода в сверхпроводящее состояние некоторых из них выше 30 К [1,6]. Следует отметить, что сам по себе фуллерен является полупроводником [5]. В Таблице 1 приведены свойства некоторых фуллеридов.

ГЦК-решетка  $C_{60}$  содержит две тетраэдрические и одну октаэдрическую пустоты в перерасчете на одну молекулу фуллерена. Эти пустоты составляют 26% от общего объема решетки [6], то есть их размеры достаточно велики для того, чтобы в эти пустоты помещались атомы большинства элементов периодической таблицы. При этом параметр кристаллической решетки фуллерида растет при увеличении размера катиона щелочного металла [10]. Сейчас уже установлено, что сверхпроводящей является фаза, образующаяся при внедрении атомов щелочного металла в ГЦК-решетку  $C_{60}$  в одну октаэдрическую и две тетраэдрические позиции [6]. При таком заполнении получается стехиометрия  $M_3C_{60}$ , где М – щелочной металл.

Таблица 1.

Сверхпроводники на основе соединений  $C_{60}$  – щелочной металл.

Соединение	$T_c^*0, K$	Номер ссылки	Параметр решетки $a_0$ (Å) [10]
$RbCs_2C_{60}$	33	[3, 12]	Нет данных
$Rb_2CsC_{60}$	30-31	[1,6]	14.493
$Rb_3C_{60}$	29	[1,6]	14.436
$KRb_2C_{60}$	26-27	[6]	14.336, 14.364**
$K_2CsC_{60}$	24	[6]	
$K_2RbC_{60}$	22-23	[6]	14.299
$K_3C_{60}$	18-19*	[1, 12]	14.253
$Cs_3C_{60}$	18	[1]	
$Na_2CsC_{60}$	10-12	[1,6]	14.132, 14.176**
$Na_3C_{60}$	-----	[10]	14.183

\*Столь низкая точность  $T_c$  связана с тем, что сверхпроводимость материала во многом зависит от способа его получения и от формы, в которой выделено вещество [9].

\*\*В работе [10] для образцов одинакового состава приведены два разных значения параметра решетки.

Главным сюрпризом в ранних исследованиях было открытие того факта, что в структуру  $C_{60}$  может внедряться до 6 атомов K, Rb или Cs на одну молекулу фуллерена, в то время как ГЦК-решетка  $C_{60}$  позволяет разместить не более трех [7]. Так, получены и охарактеризованы соединения состава  $M_4C_{60}$  и  $M_6C_{60}$  [6]. В отличие от  $M_3C_{60}$  в соединениях указанного состава ГЦК-решетка фуллерена не сохраняется. Для  $M_4C_{60}$  характерна объемно-центрированная тетраэдрическая решетка, а для  $M_6C_{60}$  – объемно-центрированная кубическая [6,7]. В работе Fleming и Rosseinsky [14] отмечается, что в ОЦК (bcc) решетке имеется 6 тетраэдрических узлов на одну молекулу  $C_{60}$ , причем их размеры примерно на 30% больше, чем в случае ГЦК решетки. Вещества указанного состава уже не являются сверхпроводниками [6]. Структура фуллеридов различного состава представлена на рис. 2.

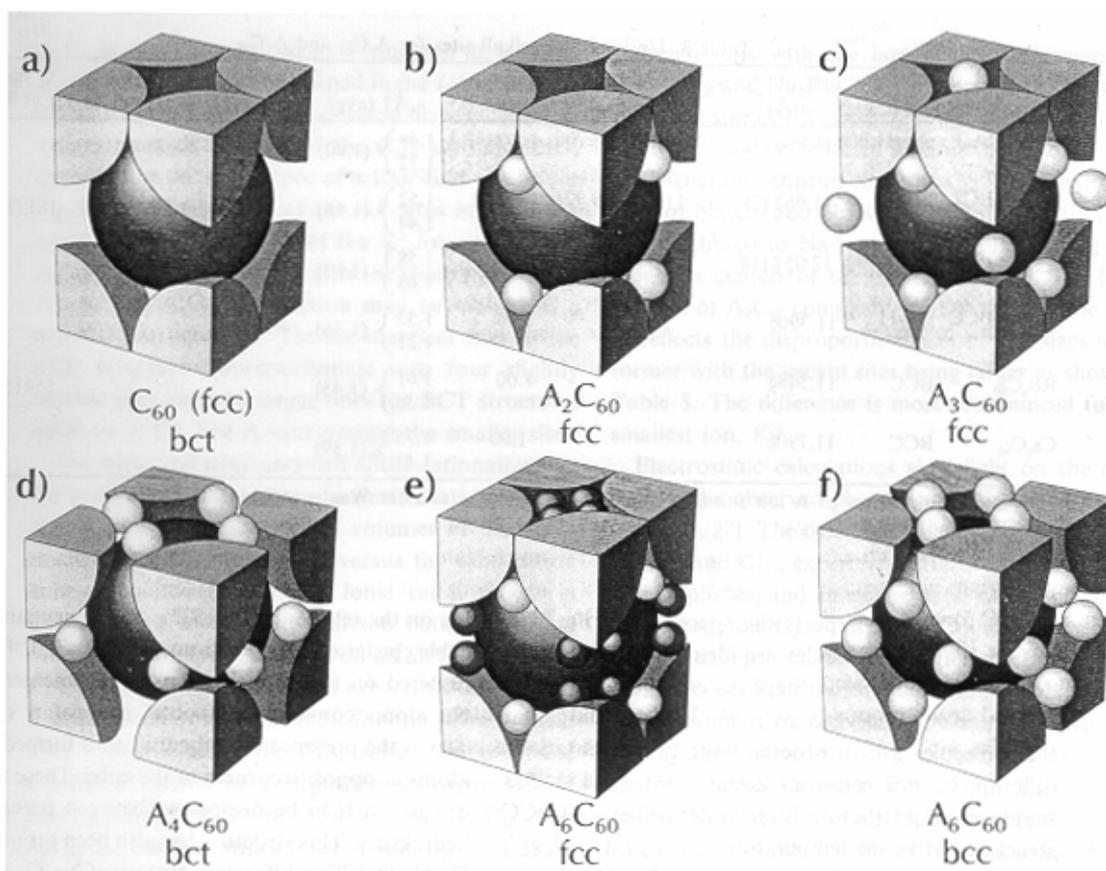


Рис. 2. Кристаллические структуры семейства фуллеридов [10]. Большие сферы – молекулы C<sub>60</sub>, маленькие – атомы щелочного металла. (а) ГЦК-решетка C<sub>60</sub>. (б) Структура Na<sub>2</sub>C<sub>60</sub> с ионами Na в тетраэдрических позициях. (с) Структура A<sub>3</sub>C<sub>60</sub>. (д) A<sub>4</sub>C<sub>60</sub> (A = K, Rb, Cs). (е) ГЦК-решетка A<sub>6</sub>C<sub>60</sub> (A = Na, Ca). (ф) ОЦК-решетка A<sub>6</sub>C<sub>60</sub> для K, Rb, Cs.

### Синтез фуллеридов из газовой фазы.

Одной из наиболее популярных и широко применяемых методик синтеза фуллеридов является газофазный синтез. Высокая летучесть всех щелочных металлов (кроме Li) при не очень высоких температурах позволяет проводить синтез в довольно мягких условиях, когда C<sub>60</sub> остается стабильным. Суть данного метода заключается в следующем. Сначала фуллерен очищают сублимацией в вакууме и помещают в инертную атмосферу. Потом навеску фуллерена (10-30 мг) помещают в пробирку и туда же добавляют стехиометрическое количество щелочного металла. Пробирку присоединяют к вакуумному насосу и после вакуумирования запаивают. Полученную ампулу с реакционной смесью подвергают нагреванию в пределах 200-400°С [6]. Несмотря на то, что сверхпроводящая фаза M<sub>3</sub>C<sub>60</sub> может быть обнаружена менее, чем через 12 часов после начала нагревания, тем не менее практически весь фуллерен остается непрореагировавшим (рис.3). Неоднородное допирование щелочным металлом

является наибольшей трудностью вследствие малой величины удельной поверхности [6]. При увеличении удельной поверхности, например при использовании тонких пленок  $C_{60}$  (~1 нм), сверхпроводящая фаза может быть получена в течение 20 минут [9].

Рис.3. Допирование фуллерена из газовой фазы. Темная область на среднем "образце" - слой из высших фуллеридов.



В работе [10] отмечается, что состав продукта зависит от температуры и времени нагревания. В таблице 2 приведены данные о наиболее благоприятных условиях синтеза фуллеридов в зависимости от планируемого состава.

Следует отметить, что для высших фуллеридов, например  $Rb_6C_{60}$ , совсем не обязательно брать строго стехиометрическое количество щелочного металла. В любом случае, допирование остановится на этой фазе [6]. Использование высоких температур при синтезе ненасыщенных фуллеридов нецелесообразно вследствие возможной реакции щелочного металла со стеклом. Поскольку количества реагентов малы, это может привести к значительному искажению результатов эксперимента.

Таблица 2.

Условия газофазного синтеза некоторых фуллеридов [10].

Состав	Температура, °С	Время
$A_6C_{60}$ (A=K, Rb, Cs)	250-350	10-15 дней
$Na_6C_{60}$	350-400	6-7 дней
$Rb_4C_{60}^*$	225, 400	3, 7
$A_3C_{60}$ , $A_4C_{60}$ (A=K, Rb, Cs)**	200-250	10-15 дней

\*Первая стадия – 3 дня при  $T=225^\circ\text{C}$ , вторая – 7 дней при  $T=400^\circ\text{C}$  [14].

\*\*В качестве исходных реагентов берут  $A_6C_{60}$  и  $C_{60}$  в стехиометрическом соотношении.

### Другие методы синтеза фуллеридов.

Кроме газофазного синтеза фуллеридов существуют другие методы получения соединений такого рода. Как правило, эти методы применяются при получении соединений специфического состава. Например, для получения Na-допированных

фуллеридов наиболее удобен так называемый амальгамный метод [10]. Так  $\text{Na}_2\text{C}_{60}$  получают взаимодействием  $\text{Na}_5\text{Hg}_2$  с  $\text{C}_{60}$  при  $350^\circ\text{C}$  (в течение 9 дней), а  $\text{Na}_3\text{C}_{60}$  – при  $330^\circ\text{C}$  в течение 10 – 15 дней. Вместо  $\text{Na}_5\text{Hg}_2$  может быть использован гидрид -  $\text{NaH}$ . Двойные фуллериды  $\text{AB}_2\text{C}_{60}$  получают либо по реакции разных  $\text{A}_6\text{C}_{60}$  с  $\text{C}_{60}$ , взятых в стехиометрическом соотношении, либо по реакции фуллерена с  $\text{A}_6\text{C}_{60}$  и  $\text{NaH}$  для Na-содержащих фуллеридов.

Еще одним широко распространенным методом синтеза фуллеридов является синтез в растворе. Суть данного метода заключается в том, что взаимодействие щелочного металла с фуллереном протекает в органическом растворителе (толуоле). По мере реакции из раствора выпадает черный осадок [12]. Для выделения продукта растворитель испаряют в вакууме. При таком способе допирования содержание сверхпроводящей фазы  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  составляет около 10%. Основной фазой при использовании толуола в качестве растворителя является  $\text{AC}_{60}$  [6]. Следует отметить, что состав продукта в первую очередь зависит именно от выбранного растворителя. Если толуол заменить смесью толуола и бензонитрила, то по крайней мере для K и Rb можно добиться выхода  $\text{A}_3\text{C}_{60}$ , превышающего 50% [6]. Возможно также получение  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  из K и  $\text{C}_{60}$  в жидком аммиаке с последующим удалением растворителя при  $300^\circ\text{C}$ , однако несмотря на достаточно большой выход, получающийся продукт практически не обладает сверхпроводимостью вследствие того, что он не является кристаллическим.

Внедрение лития в  $\text{C}_{60}$  при нормальном давлении достигнуто электрохимическими методами. В одном из таких методов в качестве отрицательного электрода берут металлический литий, электролитом служит полимерная пленка из полиэтиленоксидперхлората лития  $(\text{PEO})_8\text{LiClO}_4$ . Фуллерид  $\text{Li}_x\text{C}_{60}$ , полученный таким способом, содержит фазы с  $x=0.5, 2, 3, 4$  и  $12$  [12, 17]. В работе [15] сообщается о возможности получения соединений  $\text{Li}_4\text{C}_{60}$  и  $\text{Li}_8\text{C}_{60}$  разложением азидов  $\text{LiN}_3$ , ни одно из указанных соединений не обладает металлическими свойствами.

### **Синтез фуллеридов при высоком давлении.**

Данный метод применялся ранее для получения соединений внедрения щелочных металлов в графит, несмотря на это, на сегодняшний день опубликовано достаточно мало информации о результатах использования высоких давлений для допирования новых аллотропных модификаций углерода. В работе [1] сообщается,

что при высоких температурах и давлении свыше 4.5 ГПа (45000 атм.) взаимодействие Na и Li с C<sub>60</sub> приводит к образованию соединений состава Na<sub>21</sub>C<sub>60</sub> Li<sub>50</sub>C<sub>60</sub>. Для многослойных углеродных нанотрубок количество внедренного лития может составлять 2 атома на 1 атом углерода. Различными физическими методами установлено, что атомы лития размещаются главным образом между стенками нанотрубок. Не исключено, однако, присутствие металлической фазы внутри канала нанотрубок [1]. В работе [15] приведен ряд различных соединений внедрения лития в фуллерен Li<sub>x</sub>C<sub>60</sub>, полученных при давлении 5.5 ГПа и температуре 553-573 К, время синтеза колебалось от 5 до 18 часов в зависимости от температуры. Количество внедренного лития X составило от 9.6 до 19.4 (Табл. 3.).

Таблица 3.  
Стехиометрия и условия синтеза фуллеридов лития [15].

Стехиометрия	T (К)	P (ГПа)	Время синтеза	Тип ампулы
Li <sub>9.6</sub> C <sub>60</sub>	553	5.5	18ч.	Нерж. d=7мм
Li <sub>19.2</sub> C <sub>60</sub>	573	5.5	13ч.	Нерж. d=8мм
Li <sub>13.8</sub> C <sub>60</sub>	553	5.5	13ч. 30мин.	Нерж. d=7мм
Li <sub>19.4</sub> C <sub>60</sub>	553	5.5	8ч. 25мин.	Ве-бронз. d=7мм

Выход всех реакций не превышал 50%.

С использованием ЯМР спектроскопии было показано присутствие металлического лития в образце Li<sub>19.4</sub>C<sub>60</sub>, и отсутствие непрореагировавшего металла в образцах Li<sub>9.6</sub>C<sub>60</sub>, Li<sub>13.8</sub>C<sub>60</sub>, Li<sub>19.2</sub>C<sub>60</sub>.

### Некоторые свойства фуллеридов.

Одним из наиболее ценных с практической точки зрения свойств фуллеридов является возможность перехода между фазами различного состава при различных температурах. Следует подчеркнуть, что для молекулярных соединений все фуллериды удивительно термически устойчивы [10].

На рис. 4 представлена фазовая диаграмма системы K-C<sub>60</sub>. Методом рентгенофазового анализа было установлено наличие фаз с x=3, 4, 6 для K<sub>x</sub>C<sub>60</sub>. Кроме того, при повышенной температуре было обнаружено соединение K<sub>1</sub>C<sub>60</sub> с решеткой типа NaCl. При понижении температуры для x<3 происходит реакция: K<sub>1</sub>C<sub>60</sub> → K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> + C<sub>60</sub>.

Фуллерид состава  $K_1C_{60}$  может быть получен в полимерной форме. В работе [1] отмечается его устойчивость на воздухе и металлическая проводимость в интервале 50-400 К.

Все фуллериды, содержащие щелочной металл, чувствительны к влаге и кислороду воздуха [6,12], это вызывает некоторые трудности при их изучении.

### 3. Гидрированные фуллерены.

На сегодняшний день известно несколько способов гидрирования фуллеренов. Например, при взаимодействии фуллеридов  $C_{60}Pt$  и  $C_{60}Pd_{4.9}$  с водородом (давление  $H_2$  – 1-3 МПа) в зависимости от температуры реакции образуются или водородные соединения металлофуллеридов  $C_{60}MH_x$ , или смесь гидрофуллеренов  $C_{60}H_x$  ( $x=2-26$ ) с Pt или  $PdH_y$  соответственно (Таблица 4.).

Таблица 4.  
Зависимость состава продуктов гидрирования фуллеридов от температуры [13]

Состав фуллерида	Температура	Состав продукта
$C_{60}Pt$	400-550	$C_{60}PtH_x$
	600-700	$C_{60}H_x + Pt$
$C_{60}Pd_{4.9}$	400-550	$C_{60}Pd_{4.9}H_x$
	600-700	$C_{60}H_x + PdH_y$

Возможно также гидрирование непосредственно фуллерена. Так, твердофазное дейтерирование  $C_{60}$  при 373-773 К и  $pD_2=15$  Мпа приводит к дейтеридам состава  $C_{60}D_8$ ,  $C_{60}D_{18}$  и  $C_{60}D_{36}$ . Гидриды (или дейтериды) сохраняют ГЦК-структуру решетки исходного фуллерита, при этом параметр  $a_0$  решетки монотонно растет при увеличении количества водорода (или дейтерия) в гидрофуллерене. Параметр решетки дейтеридов  $C_{60}D_8$ ,  $C_{60}D_{18}$  и  $C_{60}D_{36}$  составляет 1.423, 1.448 и 1.500 нм соответственно [13].

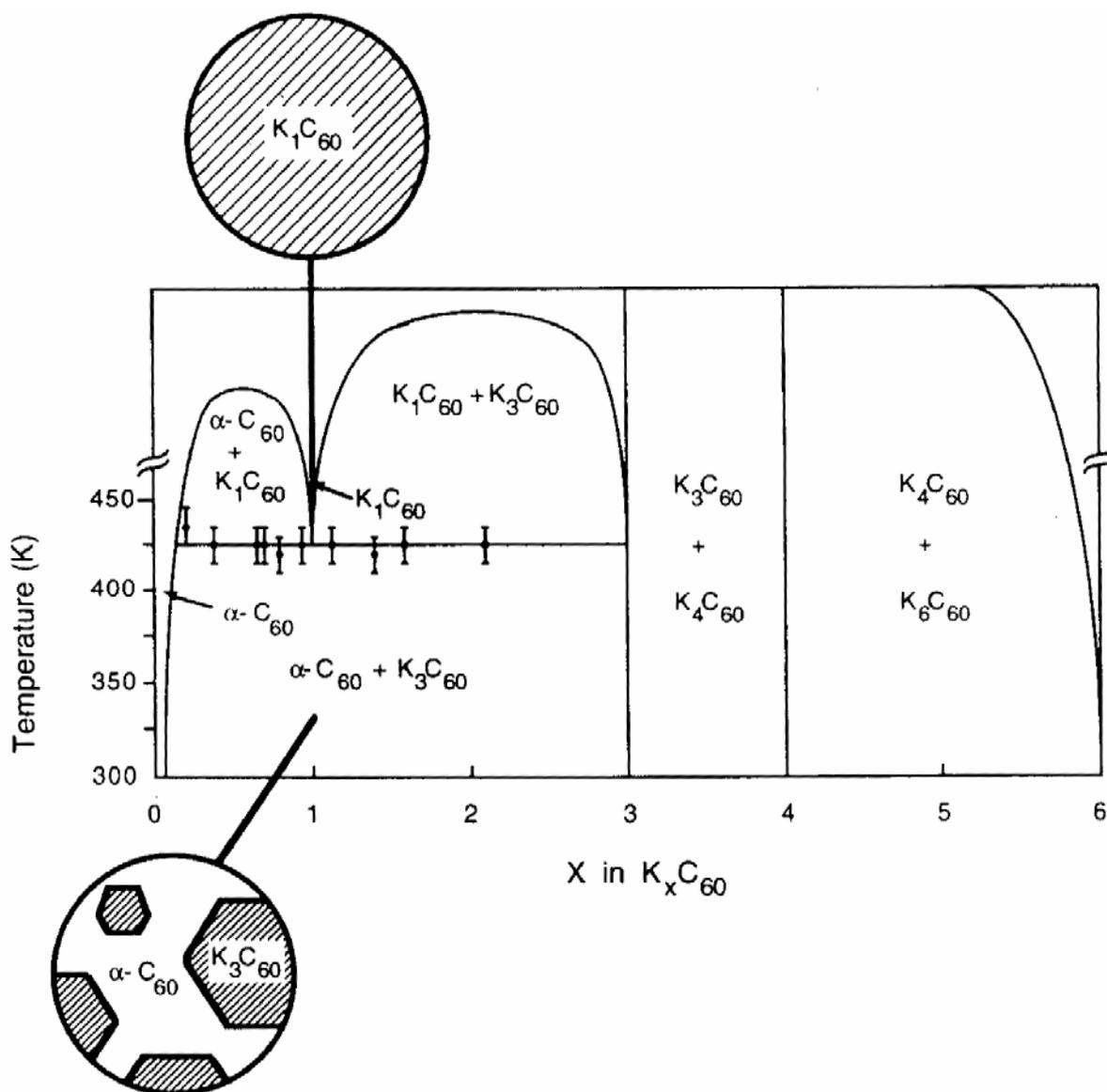


Рис 4. Фазовая диаграмма системы K-C<sub>60</sub> [3]. При температуре T<sub>E</sub>= 425 К проходит линия эвтектидного превращения  $K_1C_{60} \rightarrow (C_{60} + K_3C_{60})$ . Показанная микроструктура является упрощением. Линии для x=3 и x=4 изображены вертикальными вследствие того, что равновесие для данных фаз не изучено. Правая граница диаграммы иллюстрирует поведение при температуре выше 450 К фаз любого состава.

Независимо от состава и способа получения, при нагревании происходит частичное, а затем и полное дегидрирование гидрофуллеренов. При этом в зависимости от степени дегидрирования возможно повторное гидрирование. При высоких температурах происходит частичное разрушение структуры фуллерена с образованием углеводородов.

### III. Экспериментальная часть.

#### 1. Исходные вещества и методы исследования.

##### Модифицированный фуллерен.

Б.П. Тарасовым и сотрудниками (Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка) было проведено полное дегидрирование гидрофуллерена при температуре более  $700^{\circ}\text{C}$ . Гидрофуллерен имел брутто-состав  $\text{C}_{60}\text{H}_{18.7}$ , параметр решетки  $a_0=1.476$  нм. При разложении гидрофуллерена наблюдалось разрушение части молекул фуллерена с появлением графитовых пластинок и метана[13]. Полученный *модифицированный* фуллерен ( $\text{C}_{60}$  broken) был предоставлен для проведения синтеза. По предположению авторов, в модифицированном фуллерене сохраняется расширенная решетка гидрофуллерена, что может влиять на внедрение в него щелочных металлов. Кроме того, возможные «дырки» в структуре фуллерена могут способствовать более глубокому допированию при высоких давлениях. С исходного образца модифицированного фуллерена была снята рентгенограмма (см. Раздел 3).

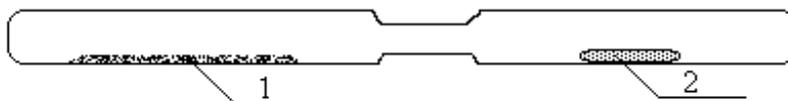
#### 2. Синтез

##### Синтез фуллерида калия из газовой фазы.

Для получения фуллерида калия были выбраны условия в соответствии с таблицей 2. Для проведения синтеза использовалась двухсекционная ампула (рис.5). Методика проведения синтеза была выбрана согласно обзору [6] и заключалась в следующем. Навеска фуллерена массой 0.0226 грамма (22.6 мг) была высушена в вакууме в течение получаса. Затем в ампулу с фуллереном был добавлен избыток калия. Поскольку для предотвращения окисления калий хранили в масле, металл предварительно промыли гексаном. Ампула с реагентами была выдержана в вакууме в течение 15 минут для удаления гексана с поверхности металла и запаяна. Далее запаянную в вакууме ( $5 \cdot 10^{-3}$  Торр) ампулу поместили в трубчатую печь.

рис.5. Схема  
двухсекционной ампулы  
для газофазного синтеза  
фуллерида калия.

1 – навеска фуллерена, 2  
– калий.



Синтез проводился в течение 10 дней при температуре  $270 \pm 5^{\circ}\text{C}$ .

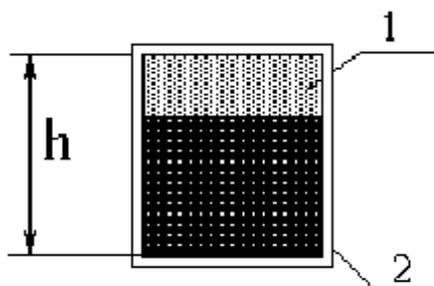
По окончании синтеза ампулу охладили и вскрыли в инертной атмосфере в перчаточном боксе. Продукт перенесли в пробирку и залили маслом. Синтезированный фуллерид представлял собой твердое вещество серого цвета. С образца полученного фуллерида была снята дифрактограмма.

### Синтез фуллерида лития с использованием высоких давлений.

При синтезе фуллерида лития использовалась медная самоуплотняющаяся ампула и сборка высокого давления типа «чечевица». Составные части сборки приведены на рисунке 7.

Проведению синтеза предшествовала следующая подготовка. Сначала была экспериментально определена плотность фуллерена, составившая  $0.95 \text{ г/см}^3$ . Затем была вычислена масса фуллерена, которую необходимо добавить в ампулу для получения приблизительной стехиометрии  $\text{Li}_2\text{C}_{60}$ . Расчет массы навески фуллерена приведен ниже.

Рис. 7. Схема ампулы.  
1 – литий, 2 – фуллерен,  
h – внутренняя высота ампулы.



#### Расчет массы реагентов.

Внутренняя высота ампулы:  $H_{\text{амп.}} = 6.18 \text{ мм}$ ,

Внутренний диаметр ампулы:  $d_{\text{амп.}} = 7 \text{ мм}$ ,

Плотность фуллерена:  $\rho_{\text{фул.}} = 0.95 \text{ г/см}^3$ ,

Плотность лития:  $\rho_{\text{Li}} = 0.53 \text{ г/см}^3$ ,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m(\text{фул.})}{m(\text{Li})} = \frac{20 \times \mu(\text{Li})}{60 \times \mu(\text{C})}, \\ \frac{m(\text{Li})}{\rho(\text{Li})} + \frac{m(\text{фул.})}{\rho(\text{фул.})} = V(\text{амп.}), \\ V(\text{амп.}) = \pi d^2(\text{амп.}) \times H(\text{амп.}). \end{array} \right.$$

Подставив численные значения известных величин, решая систему, получим:

$$m(\text{фул.}) = \frac{\pi d^2 (\text{амп.}) \times H(\text{амп.})}{\frac{20 \times \mu(\text{Li})}{60 \times \mu(\text{C}) \times \rho(\text{Li})} + \frac{1}{\rho(\text{фул.})}} = 0.1679 \text{ г}$$

Навеску фуллерена, равную 168 мг перенесли в ампулу и уплотнили. Далее, в сухом перчаточном боксе с инертной атмосферой в ампулу был добавлен металлический Li. Масса ампулы с навеской фуллерена составила 0.9966 г, после добавления лития – 1.0537 г, таким образом масса лития составила 0.0571 г.

Расчет показал следующую стехиометрию смеси:

$$\text{Li}_x\text{C}_{60}^*: x = \frac{\nu(\text{Li})}{\nu(\text{C}_{60})} = \frac{m(\text{Li}) \times 60 \times \mu(\text{C})}{\mu(\text{Li}) \times m(\text{C}_{60})} = 35.4.$$

Далее ампула с веществами была опрессована при давлении около 80 атмосфер. Были изготовлены «втулка» 10\*8 мм и две «пробки» диаметром 10 мм из поваренной соли с учетом высоты запрессованной ампулы:

$$H_{\text{втулки}} = H_{\text{ампулы}}^* = 4.74 \text{ мм},$$

$$(12 - H_{\text{ампулы}}) / 2 = H_{\text{пробки}} = 3.63 \text{ мм}.$$

Была рассчитана необходимая масса соли и изготовлены «втулка» и две «пробки».

$m_{\text{соли}}$  для пробки  $d=10$ мм:

$$1 \text{ мм} \quad - \quad 0.169 \text{ г},$$

$$3.63 \text{ мм} \quad - \quad x,$$

$$x = 3.63 * 0.169 = 0.613 \text{ г},$$

$m_{\text{соли}}$  для втулки 10\*8мм:

$$1 \text{ мм} \quad - \quad 0.0556 \text{ г},$$

$$4.74 \text{ мм} \quad - \quad x,$$

$$x = 4.74 * 0.0556 = 0.263 \text{ г},$$

Далее была собрана сборка высокого давления, аналогичная показанной на рис.7. Собранную ячейку поместили в пресс между двумя блок-матрицами, представляющими собой вставки из карбида вольфрама WC, заключенные в концентрические кольца из высоко- легированной стали.

Условия проведения синтеза были выбраны в соответствии с результатами работы [15] и приведены в таблице 4.

Рис. 7. Сборка «чечевица» для проведения синтеза при высоком давлении.

1- графитовая пробка, 2 - графитовый токоподводящий контакт – «гвоздик», 3 – крышка из литографского камня, 4,5 – кольца из литографского камня, 6 - графитовая втулка, 7,8 – пробка и втулка из поваренной соли, 9 – медная ампула с реагентами.

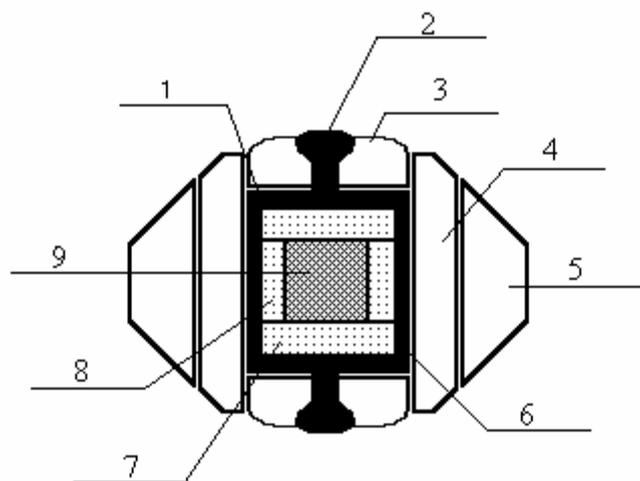


Таблица 4.

Условия синтеза фуллерида лития.

Стехиометрия	Давление в ячейке	Температура	Время синтеза
Li35.4C60	42.5кбар (4.3 ГПа)	310°C ( 583K)	4 часа

После проведения синтеза ампула была вскрыта в боксе в атмосфере осушенного аргона. Полученные образцы были исследованы методами РФА и ЯМР.

### 3. Идентификация и исследование свойств продуктов.

Для исследования состава полученных продуктов применялся метод рентгеновского фазового анализа (РФА).

#### Суть метода РФА.

В основе метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей от кристаллографических плоскостей. Поскольку каждая фаза поликристаллического образца имеет кристаллическую решетку с характерным набором расстояний  $d$  между параллельными кристаллографическими плоскостями, рентгеновский лучи отражаются от кристаллографических плоскостей (и дифрагируют) с характерным только для данной фазы набором брэгговских углов  $\theta$  (угол между падающим лучом и отражающей плоскостью) и относительных интенсивностей дифракционных отражений. Дифракционная картина многофазного образца представляет собой наложение дифракционных картин отдельных фаз. По положению дифракционных максимумов (пиков на дифрактограмме или линий на рентгенограмме) определяют углы  $\theta$ , а затем значения  $d$  рассчитывают в соответствии с условием Брэгга - Вульфа по

уравнению:  $2d\sin\theta = \lambda$ , ( $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения) или из таблиц, в которых приводятся значения  $d(\theta)$  при различных  $\lambda$  [16].

Для проведения РФА образцы помещали в плоскую кювету из кварцевого стекла и клеивали рентгеноаморфной пленкой. Кювету с образцом фуллерида лития готовили в боксе в атмосфере осушенного аргона. Анализ проводился на приборе «Дрон-3м» (Излучение – Cu K $_{\alpha}$ , длина волны  $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$ )  
Результаты анализа представлены на дифрактограммах (рис. 8-10) и в соответствующих таблицах.

### Исследование модифицированного фуллерена.

Для образца модифицированного фуллерена была получена следующая дифрактограмма:

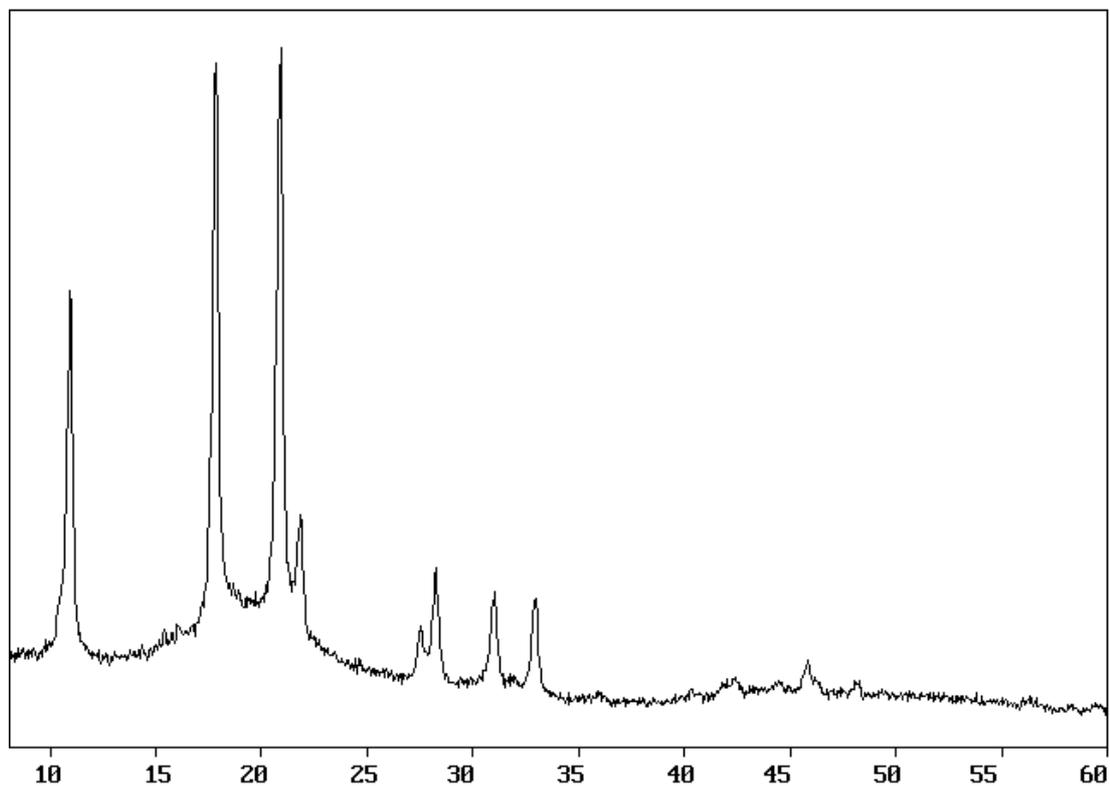


Рис. 8. Дифрактограмма для модифицированного фуллерена. По вертикали – интенсивность (число импульсов), по горизонтали – угол  $2\theta$ .

После обработки дифрактограммы полученные результаты были занесены в таблицу (Таблица 5.).

Таблица 5.

Результаты РФА для модифицированного фуллерена.

$2*\theta$	$d_i(\text{эксп.}) (\text{Å})$	$I/I_0(\%)$	$h, k, l$
10.95	8.080	67	1, 1, 1
17.85	4.969	98	2, 2, 0
20.90	4.250	100	3, 1, 1
21.85	4.068	33	2, 2, 2
27.50	3.243	17	3, 3, 1
28.25	3.159	26	4, 2, 0
31.05	2.880	22	4, 2, 2
32.95	2.718	21	5, 1, 1
45.85	1.979	12	7, 1, 1

Для веществ с кубической сингонией существует соотношение:

$$1/d^2=(h^2+k^2+l^2)/a^2, \text{ где } a\text{- параметр решетки [18],}$$

с использованием данной формулы по программе МНК был рассчитан параметр решетки фуллерена:

$$a_0=14.12\pm 0.01 \text{ Å,}$$

таким образом, решетка модифицированного фуллерена практически не отличается от решетки классического  $C_{60}$ .

### Исследование фуллерида калия.

Результаты РФА для образца фуллерида калия представлены в таблице 8. Проверялось наличие в дифрактограмме (рис. 9.) пиков исходных веществ (фуллерена) и возможных продуктов распада фуллерида под воздействием влаги и кислорода воздуха (гидроксида и карбоната калия). По результатам анализа не было обнаружено пиков  $C_{60}^*$ , КОН и  $K_2CO_3$ , что свидетельствует о прохождении реакции по крайней мере до фуллерида  $K_3C_{60}^*$ . Было сделано предположение о том, что фуллериды на основе « $C_{60}$ broken» имеют такую же структуру как и фуллериды на основе  $C_{60}$  (Таблица 7.).

Таблица 7.

Структура и параметры решетки калий-содержащих фуллеридов [10].

Состав	Тип решетки	Параметры решетки (Å)
K <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	ГЦК	14.253
K <sub>4</sub> C <sub>60</sub>	ОЦТ	11.886
K <sub>6</sub> C <sub>60</sub>	ОЦК	11.390

Таблица 8.

Результаты РФА для фуллерида калия.

$2*\theta$	$d_i(\text{эксп.}) (\text{Å})$	$I/I_0(\%)$
10.12	8.744	64
17.30	5.126	98
17.80	4.982	100
19.00	4.672	96
19.30	4.600	96
20.40	4.354	86
20.70	4.291	84
22.20	4.004	77
24.80	3.591	52
27.10	3.291	43
29.40	3.038	56
30.70	2.913	39
31.40	2.849	36
33.50	2.676	37
35.21	2.549	29
36.90	2.436	28
37.09	2.424	29
38.70	2.327	27
39.30	2.293	28
40.50	2.228	33
45.92	1.976	23

Анализ межплоскостных расстояний показал наибольшее их соответствие фуллериду состава  $K_6C_{60}$ . Был проведен расчет параметра решетки фуллерида по программе МНК:

$$a_0=11.4\pm 0.1 \text{ \AA}$$

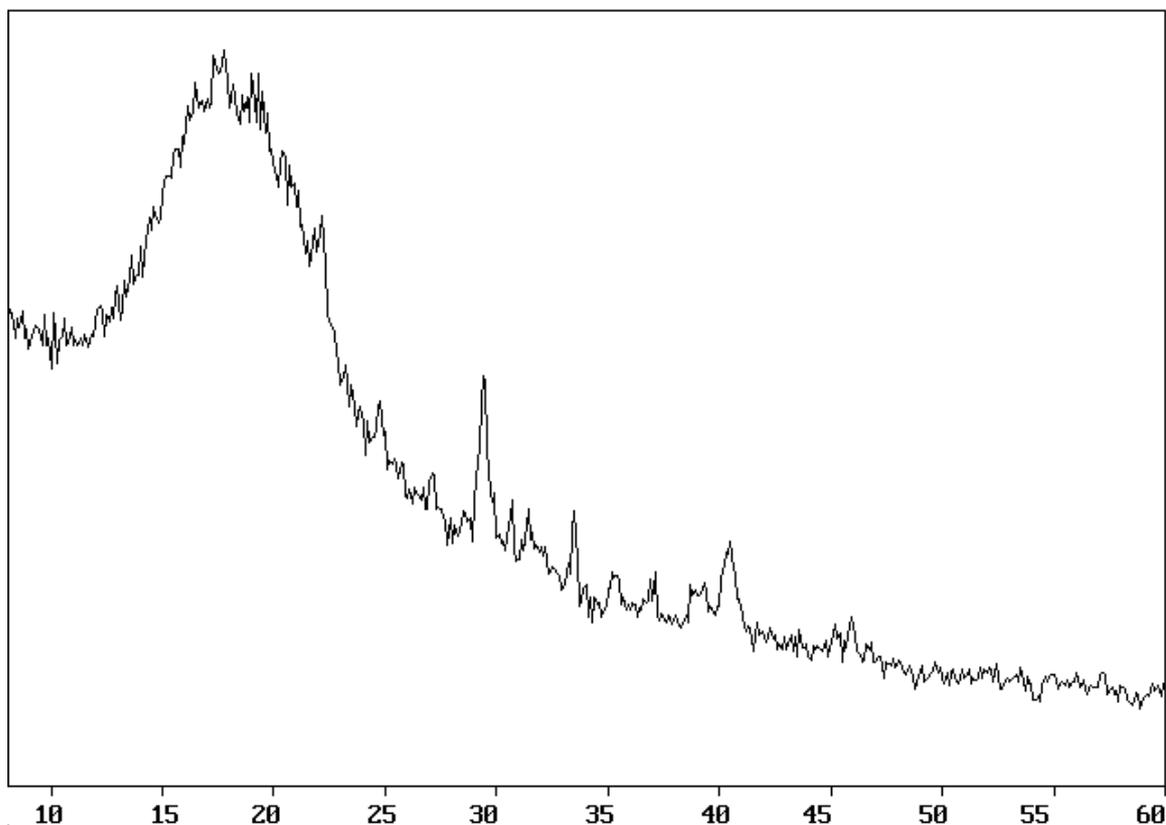


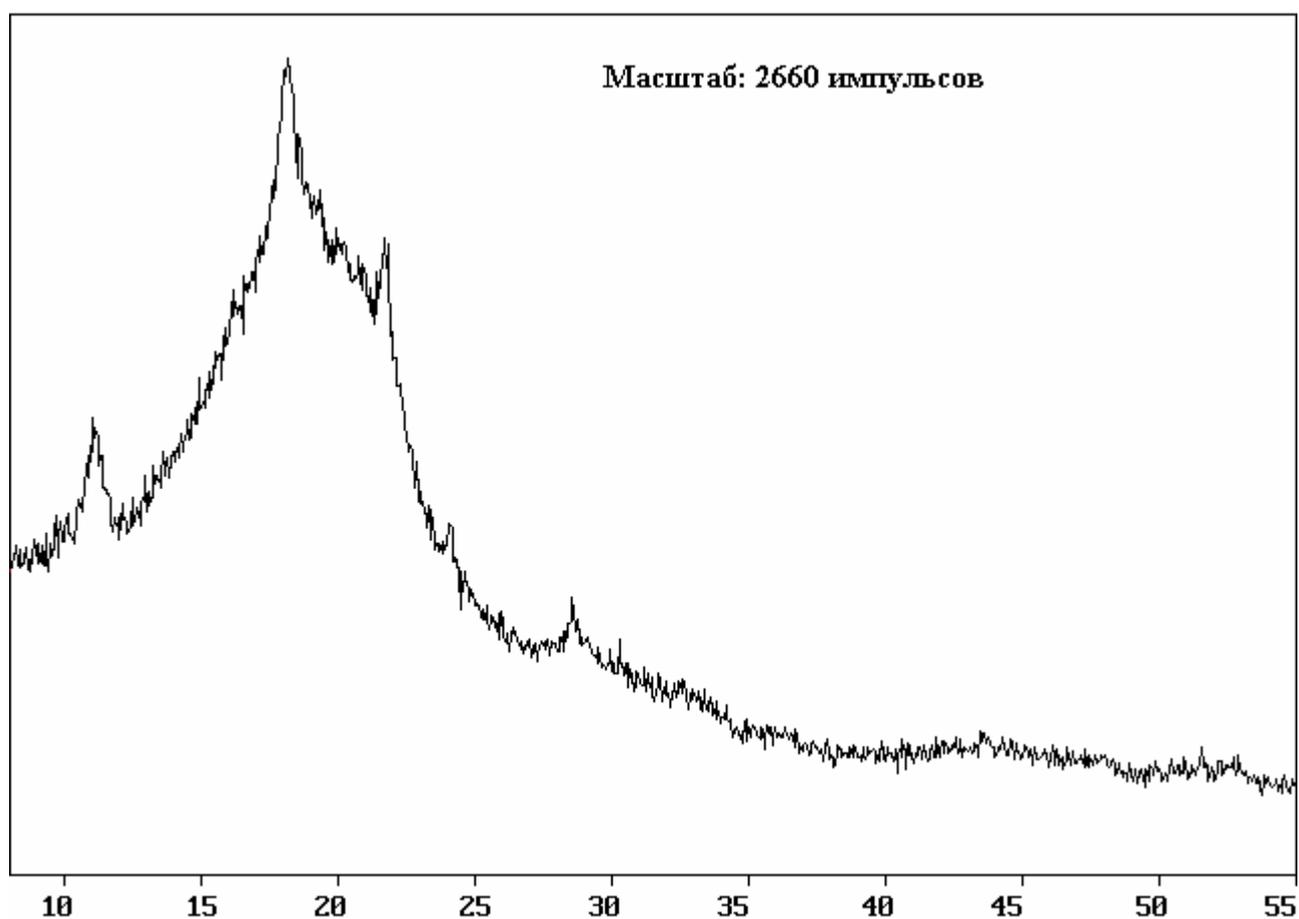
Рис. 9. Дифрактограмма для фуллерида калия.

### **Исследование фуллерида лития.**

Анализ фуллерида лития проводился с использованием методов РФА и ЯМР-спектроскопии. Результаты обработки дифрактограммы представлены в таблице 9. Поскольку данных о структуре фуллеридов, полученных с использованием высоких давлений, на сегодняшний день не опубликовано, не представляется возможным установить структуру и параметры решетки образца  $Li_{35.4}C_{60}^*$  на основе полученной дифрактограммы (рис.10). Проверялось наличие на дифрактограмме пиков возможных продуктов распада фуллерида (гидроксида, карбоната лития). На основе результатов обработки дифрактограммы было показано отсутствие продуктов распада фуллерида и исходного фуллерена, что свидетельствует о допировании литием всего фуллерена.

Результаты РФА для фуллерида лития.

$2*\theta$	$d_i(\text{эксп.}) (\text{Å})$	$I/I_0(\%)$
11.06	8.002	56
18.04	4.916	100
18.14	4.890	99
18.56	4.781	91
19.31	4.597	84
21.65	4.105	78
21.79	5.078	77
24.06	3.698	43
28.56	3.125	34
30.25	2.955	29

Рис. 10. Дифрактограмма образца  $\text{Li}_{35.4}\text{C}_{60}$ .

Б.И. Приваловым с сотрудниками (Институт общей и неорганической химии Российской академии наук) был проведен ЯМР-анализ образца  $\text{Li}_{35.4}\text{C}_{60}$  в запаянной

ампуле диаметром 8мм на спектрометре Bruker AC-200. Спектры ЯМР  $^7\text{Li}$  и  $^{13}\text{C}$  получены по стандартной одноимпульсной методике: длительность импульсов возбуждения составляла 4 мкс., период повторения импульсов – 2 секунды, число накоплений сигналов спада свободной индукции – 6000 для  $^{13}\text{C}$  и 1024 для  $^7\text{Li}$ . По итерационной процедуре по программе LINESIM (математическое обеспечение спектрометров фирмы Bruker) были проанализированы формы линий ЯМР. Параметры рассчитанных форм линий приведены в подписях к диаграммам. Оказалось, что линии ЯМР  $^7\text{Li}$  и  $^{13}\text{C}$  имеют стопроцентную лоренцеву форму. Лоренцева форма линии ЯМР  $^7\text{Li}$  свидетельствует о том, что в шкале времени ЯМР ионы лития подвижны. Ширина лоренцевой линии ЯМР  $^{13}\text{C}$  – 6645 Гц обусловлена медленным ориентационным вращением  $\text{C}_{60}^*$  в шкале времени ЯМР.

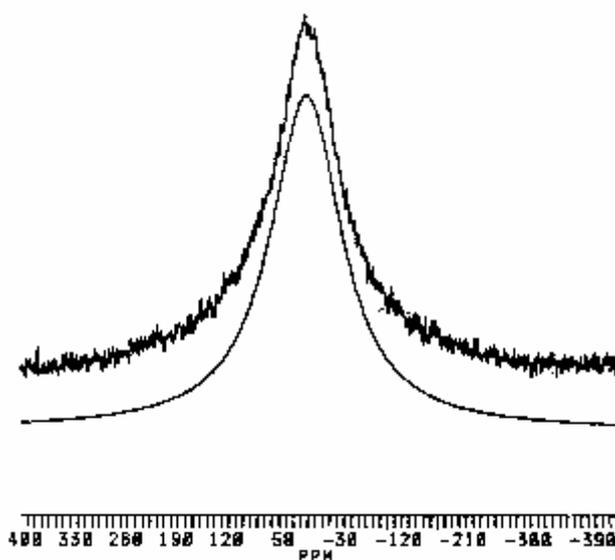


Рис. 11. Экспериментальный спектр ЯМР  $^7\text{Li}$  и рассчитанный по итерационной процедуре по программе LINESIM твердофазного образца фуллерида лития. Рассчитанные параметры линии - лоренцева форма, хим. сдвиг 13.7м.д., ширина линии на полувысоте 9267 Гц.

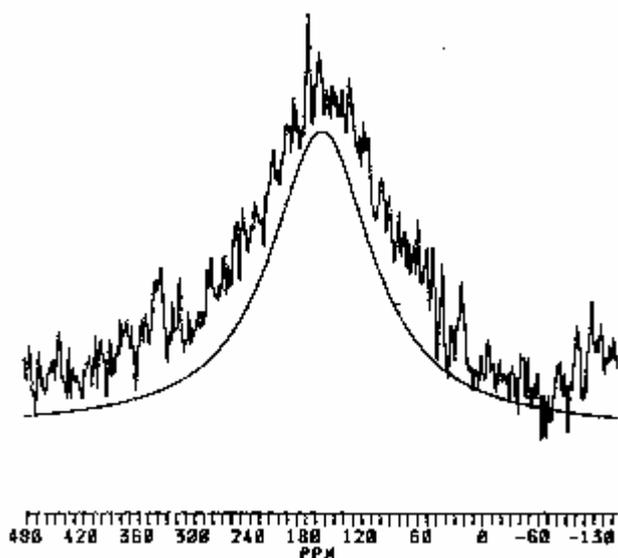


Рис. 11. Экспериментальный спектр ЯМР  ${}^7\text{Li}$  и рассчитанный по итерационной процедуре по программе LINESIM твердофазного образца фуллерида лития. Рассчитанные параметры линии - лоренцева форма, хим. сдвиг 13.7м.д., ширина линии на полувысоте 9267 Гц.

Б.И. Приваловым на основании проведенного ЯМР-анализа был сделан вывод об отсутствии металлического лития в предоставленном образце. Это свидетельствует о полном прохождении реакции допирования фуллерена. Наличие ионов лития говорит о существовании связи между молекулами фуллерена и атомами лития с переносом заряда с атомов щелочного металла на молекулы фуллерена. Подвижность ионов лития доказывает, что полученный фуллерид является соединением внедрения.

#### IV. Выводы.

1. Получены данные о параметре решетки фуллерена C60 broken.
2. На основе модифицированного фуллерена синтезирован из газовой фазы фуллерид калия состава  $K_6C_{60}^*$ .
3. Синтезирован с применением высоких давлений фуллерид лития состава  $Li_{35.4}C_{60}^*$ .
4. С использованием РФА на основе предположения о структуре фуллерида  $K_6C_{60}^*$  был вычислен параметр решетки.
5. С использованием ЯМР-спектроскопии показано наличие переноса заряда между атомами лития и молекулами фуллерена в фуллериде  $Li_{35.4}C_{60}^*$ , а также подвижность ионов лития и наличие связей между молекулами фуллерена.

## V. Список литературы:

1. B. Sundqvist, *Fullerenes under high pressures*, Advances in Physics, 1999, vol. 48, №1, pp. 1-134,
- 1a. W. Kratschmer, D.R. Huffman et al., Nature, 1990, Vol. 347, p.354,
2. Химическая Энциклопедия, т.5, с.211, М.: БРЭ, 1999,
3. J.H. Weaver, D.M. Poirier. *Solid State Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials*, Solid state physics, 1994, vol. 48, pp. 1-108,
4. Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R., *Fullerenes from the geological environment.*, Science, 1992, vol. 257, pp.215-217,
5. Н.Я. Турова, Неорганическая химия в таблицах, с. 54, М., 1999,
6. С.М. Lieber, С.-С. Chen, *Preparation of Fullerenes and Fullerene-Based Materials*, Solid state physics, 1994, vol. 48, pp.109-148,
7. J.E. Fischer, *Intercalation compounds of solid C<sub>60</sub>*, Physics and chemistry of fullerenes, pp. 223-244, Kluwer Academic Publishers, Netherlands,1994,
8. Химическая Энциклопедия, т.2, с.403, М.: БРЭ, 1998,
9. L. Wang, H. Sekine et al., *Fast preparation of superconducting K-doped C<sub>60</sub> films*, Chemical Physics Letters, 1999, vol. 305, pp. 85-88,
10. D.W. Murphy, M.J. Rosseinsky et al., *Synthesis and Characterization of alkali metal fullerenes: A<sub>x</sub>C<sub>60</sub>*, The fullerenes, pp. 151-162, Pergamon Press, Oxford,1993,
11. K. Holczer, R.L. Whetten, *Superconducting and normal state properties of the A<sub>3</sub>C<sub>60</sub> compounds*, The fullerenes, pp. 123-138, Pergamon Press, Oxford,1993,
12. A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme Medical Publishers, New York, 1994,
13. Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский, *Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства*, Успехи химии, 2001, т.70, №2, сс. 149-166,
14. R.M. Fleming, M.J. Rosseinsky et al., *Preparation and structure of the alkali-metal fulleride A<sub>4</sub>C<sub>60</sub>*, Nature, 1991, vol. 352, pp. 701-703,
15. S. Menu, *Contribution à l'étude de composés du C<sub>60</sub> avec le lithium et le sodium, à forte proportion d'alcalins et élaborés sous haute pression*, Université d'Orléans, France, 1999,
16. Химическая Энциклопедия, т.4, с.242, М.: БРЭ, 1995,
17. O. Zhou, D.E. Cox, *Structure of C<sub>60</sub> intercalation compounds*, The fullerenes, pp. 123-138, Pergamon Press, Oxford,1993,
18. Ковба Л.М., Рентгенография в неорганической химии, сс.64-67, М.: МГУ, 1991.