

УДК 543.42:[546.26+546.32'141]+550.4.001.5

Суханов А.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТВЕРДОФАЗНЫХ СМЕСЯХ C₆₀-ГАЛОГЕНИД ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА И ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Работа посвящена исследованию твердофазного взаимодействия в смеси фуллерит C₆₀ – KBr. Показано, что наблюдаемые в ИК- спектрах смеси особенности, отличающие их от спектров свободных молекул C₆₀, вызваны зависящим от температуры химическим взаимодействием, приводящим к образованию их агрегатов. При растворении смеси C₆₀ – KBr в воде агрегаты C₆₀ переходят в коллоидный раствор, их содержание может быть определено на основе изучения особенностей UV/vis – спектров раствора.

Ключевые слова: фуллерен, неграфитовый природный углерод, твёрдофазные химические реакции фуллерена C₆₀, ИК-спектроскопия.

Благодаря исследованиям последних десятилетий – как отечественным, так и зарубежным – хорошо известно, что при катагенетической трансформации ОВ образуется вся гамма углеводородов (УВ) – от газообразных до твердых, от алифатических до ароматических; была установлена фаціальная и стадияльная специфика генезиса этих УВ, выявлен характер динамики их группового, а подчас и индивидуального проявления, зафиксирована связь состава сингенетичных УВ с составом нефтей. Однако при этом а priori принималось – по аналогии с углями, - что конечным дивергентным продуктом катагенетического преобразования ОВ любого типа является графит.

Прямая экспериментальная регистрация (электронная микроскопия и масс-спектрометрия) фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в образце миграционного шунгита из Карелии [Buseck, Tsipursky, Hettich, 1992], впервые указала на присутствие в ОВ осадочных пород углерода со структурой, существенно отличной от структуры графита. Напомним, что главной особенностью обнаруженных структур является наличие искривленных поверхностей (в случае фуллеренов – замкнутых), образованных атомами углерода. Позднее, когда удалось получить экстракты, содержащие фуллерены C₆₀ и C₇₀ из первичного (а не миграционного - вторичного) ОВ шунгитовых пород [Суханов, 2003], стало ясно, что формирование фуллереноподобных структур является скорее имманентным свойством сапропелевого ОВ осадочных пород, нежели всего лишь любопытной экзотикой.

Если ранее остаточная углеродная составляющая ОВ пород считалась "балластом", то с обнаружением в ней фуллереноподобных структур эта остаточная часть ОВ – при

достаточно высокой концентрации ее в породах – вполне может представлять практический интерес.

Эффективным средством регистрации неграфитового фуллереноподобного углерода в минеральных образцах является ИК – спектроскопия. Это связано с тем, что фуллереноподобие структуры углеродного вещества проявляется в специфических особенностях его ИК – спектров. В работе [Суханов, Баженова, 2005] это положение было проиллюстрировано на примере ИК – спектров ряда углеродсодержащих образцов (рис. 1).

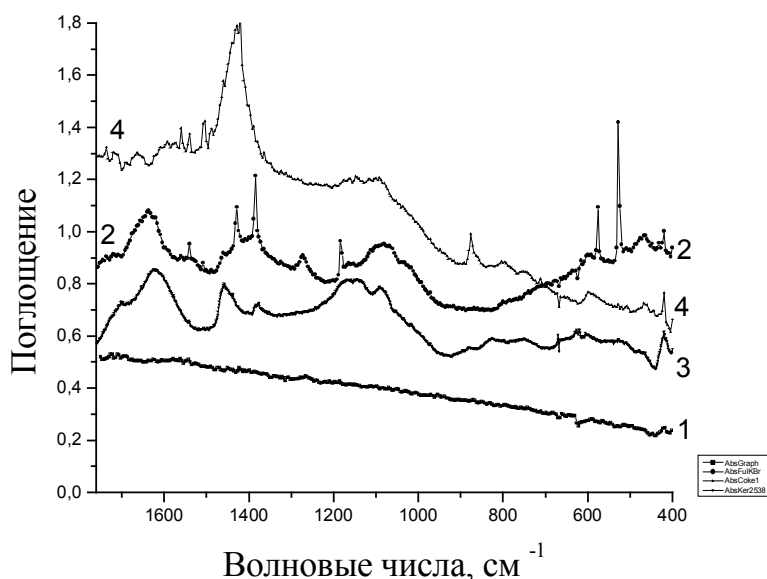


Рис. 1. ИК – спектры композитов КВг

1 - с графитом, 2 - фуллереном C₆₀, 3 - керогеном, 4 - коксом термоконтактного крекинга

Возможность регистрации фуллереноподобных структур в образцах углеродного вещества по их ИК – спектрам основана на экспериментально установленном факте взаимодействия фуллеренов (и, возможно, других частиц с неграфитовой структурой) с галогенидами щелочных металлов [Суханов, Резников, 1999], являющихся “прозрачными” в той области ИК – спектра, где расположено большинство спектральных полос, связанных с колебательными состояниями фуллереновых молекул. В то же время, некоторые вопросы, связанные с развитием данного методического подхода к изучению структуры углеродного вещества, требуют его экспериментального обоснования на более детализированном уровне.

В работе [Суханов, Резников, 1999] описывалось влияние взаимодействия в системе фуллерен C₆₀-галогенид щелочного металла на оптически детектируемые характеристики молекул C₆₀. Было показано, что в результате механического перемешивания твердофазного фуллерена C₆₀ (C₆₀ - фуллерита) с галогенидом щелочного металла, в получаемой

водорастворимой смеси реализуется химическое взаимодействие, приводящее к образованию молекулярных комплексов (агрегатов) которое может быть выявлено по особенностям спектральных характеристик регистрируемых ИК- спектров.

Целью данной работы является выявление влияния температурных воздействий на степень “вовлеченности” молекул C_{60} в указанное химическое взаимодействие. В том числе, на относительное содержание химически связанных молекул C_{60} в твердофазной смеси C_{60} -галогенид щелочного металла. Другой целью работы было выяснить сохраняются ли молекулярные агрегаты C_{60} после растворения смеси C_{60} -галогенид щелочного металла в воде.

При решении экспериментальных задач, необходимых для достижения заявленных целей работы, были использованы методы ИК- и UV/vis-спектроскопии. Исследуемые образцы были приготовлены из фирменного фуллерита C_{60} (чистота 99,5% масс.) и галогенидов щелочных металлов марки ХЧ.

На рис. 2А представлен ИК- спектр смеси C_{60} -KBr, измеренный непосредственно после её приготовления. На рис. 2В представлен ИК- спектр той же смеси, помещенный в запаянную стеклянную ампулу и выдержанный в течение нескольких часов при температуре 140 - 150 С°.

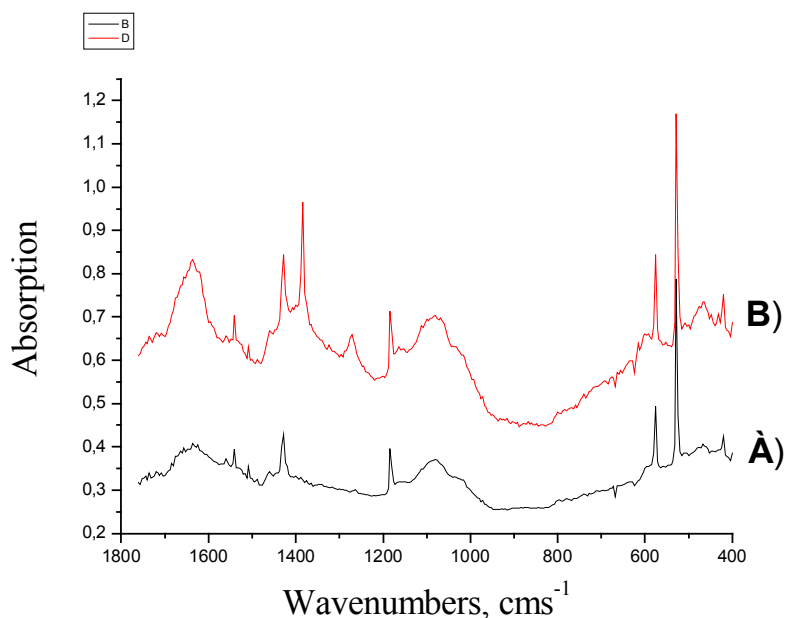


Рис. 2. ИК- спектры смеси C_{60} -KBr

A) - сразу после приготовления, B) - после температурного воздействия

Помимо четырех линий (при 1428, 1184, 576 и 528 см^{-1}), обусловленных колебаниями свободных молекул C_{60} , в спектре на рис. 2А смеси C_{60} -КВг присутствует ряд более широких полос, происхождение которых может быть связано как с колебаниями собственно углерод-углеродных связей, так и с колебаниями атомов, “захваченных” молекулами C_{60} из воздуха. Это могут быть колебания **О-Н**-, **С=О**-, **С-О**- связей.

Для того, чтобы выяснить происхождение широких полос в спектре на рис. 2А рассмотрим ИК- спектр той же смеси, но подвергнутой воздействию повышенной температуры (140 - 150° С) в течение нескольких часов – спектр на рис. 2В. В этом спектре наблюдается увеличение интегральной интенсивности широких полос относительно интенсивности линий от колебаний свободных молекул C_{60} . Кроме того, в спектре на рис. 2В наблюдаются две новые интенсивные полосы – при 1383 и 1273 см^{-1} . Их происхождение можно объяснить следующим образом.

Как известно, из 46 нормальных колебаний свободных молекул C_{60} , благодаря их высокой симметрии, только 4 являются активными в ИК- спектрах. Нарушения симметрии окружения C_{60} приводят к частичному разрешению запрещенных по симметрии колебаний и их проявлению в ИК- спектрах. Поэтому, две новые полосы в спектре на рис. 2В могут быть связаны с проявлением запрещенных по симметрии нормальных колебаний молекул C_{60} .

Вот некоторые примеры проявления в ИК- спектрах запрещенных по симметрии нормальных колебаний молекул C_{60} , частоты которых близки к наблюдаемым в спектре исследуемой смеси C_{60} -КВг. В спектре соединения C_{60}Br_6 присутствует полоса с максимумом при 1265 см^{-1} [Olah et al., 1991; Tebbe et al., 1991, 1992; Birkett et al., 1992; Djordjevic et al., 1998; Суханов, Резников, 1999]; в спектре димера C_{60} , полученного под действием высокого давления [Shuichi Osawa et al., 1998] присутствует полоса с максимумом при 1262 см^{-1} ; а в спектрах фотополимера C_{60} [Sun et al., 1995], димера RbC_{60} и полимера RbC_{60} [Martin et al., 1993; Koller et al., 1995] присутствует полоса с максимумом при 1388 см^{-1} .

Что же касается происхождения широких полос в спектрах на рис. 2, то оно очевидно связано с полимеризацией молекул C_{60} в смеси C_{60} -КВг; причем относительное количество полимеризованных молекул C_{60} заметно увеличивается в результате термообработки. Этот вывод может быть сделан на основе сравнения представленных на рис. 2 ИК- спектров смеси C_{60} -КВг со спектрами полимеризованных молекул C_{60} [Sun et al., 1995; Shuichi Osawa et al., 1998] (рис. 3): широкие, интенсивные полосы на обоих рисунках расположены, в основном, в одних и тех же спектральных диапазонах.

Таким образом, наличие широких полос в ИК- спектре смеси C_{60} -КВг и наличие дополнительных полос в спектре той же смеси, подвергнутой термическому воздействию, связано с нарушением симметрии окружения молекул C_{60} , сопровождающим образование агрегатов молекул C_{60} .

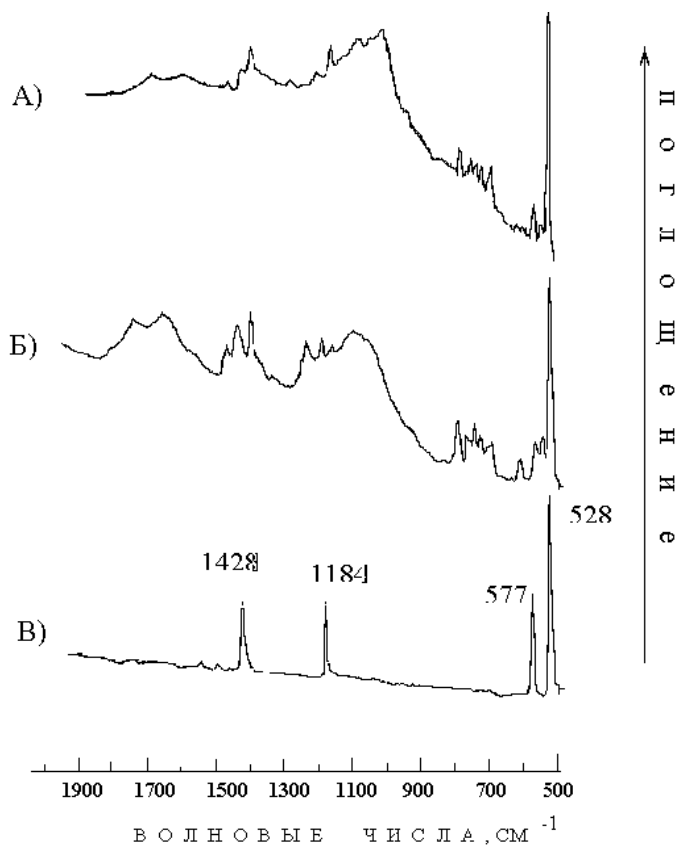


Рис. 3. ИК- спектры фуллерена C_{60}

- А) полимеризованного в результате воздействия UV-облучения [11];
 Б) полимеризованного в результате воздействия высокого давления [10];
 В) свободного C_{60}*

Тот факт, что это нарушение симметрии значительно усиливается при термическом воздействии указывает на то, что оно вызвано химическим взаимодействием молекул C_{60} между собой, а также с другими атомами в смеси C_{60} -КВг. Можно также сделать вывод, что термическое воздействие на смесь C_{60} – КВг увеличивает интенсивность химического взаимодействия в системе, увеличивая и относительное содержание молекул C_{60} , с нарушенной симметрией окружения, находящихся в химически связанном состоянии, включая молекулярные агрегаты C_{60} .

Следует отметить, что полученный композит C_{60} -КВг (а также – C_{60} -NaCl) растворимы в воде. При растворении они дают слабоокрашенный прозрачный коллоидный раствор, обладающий довольно высокой агрегативной устойчивостью.

На рис. 4В представлен UV/vis-спектр водного раствора C_{60} -NaCl. Для сравнения на этом же рисунке представлен UV/vis – спектр раствора C_{60} в гексане. Известно, что максимумы трех, наиболее интенсивных полос в ультрафиолетовой области UV/vis - спектров органических растворов C_{60} расположены около 212 – 216 нм, 258 нм и 330 – 334 нм [Taylor et al., 1990]. В спектре водного раствора смеси C_{60} -NaCl наблюдаются аналогичные полосы (обусловленные теми же электронными переходами), но положения их максимумов сдвинуты в длинноволновую область спектра: 224 нм, 268 нм и 347 нм.

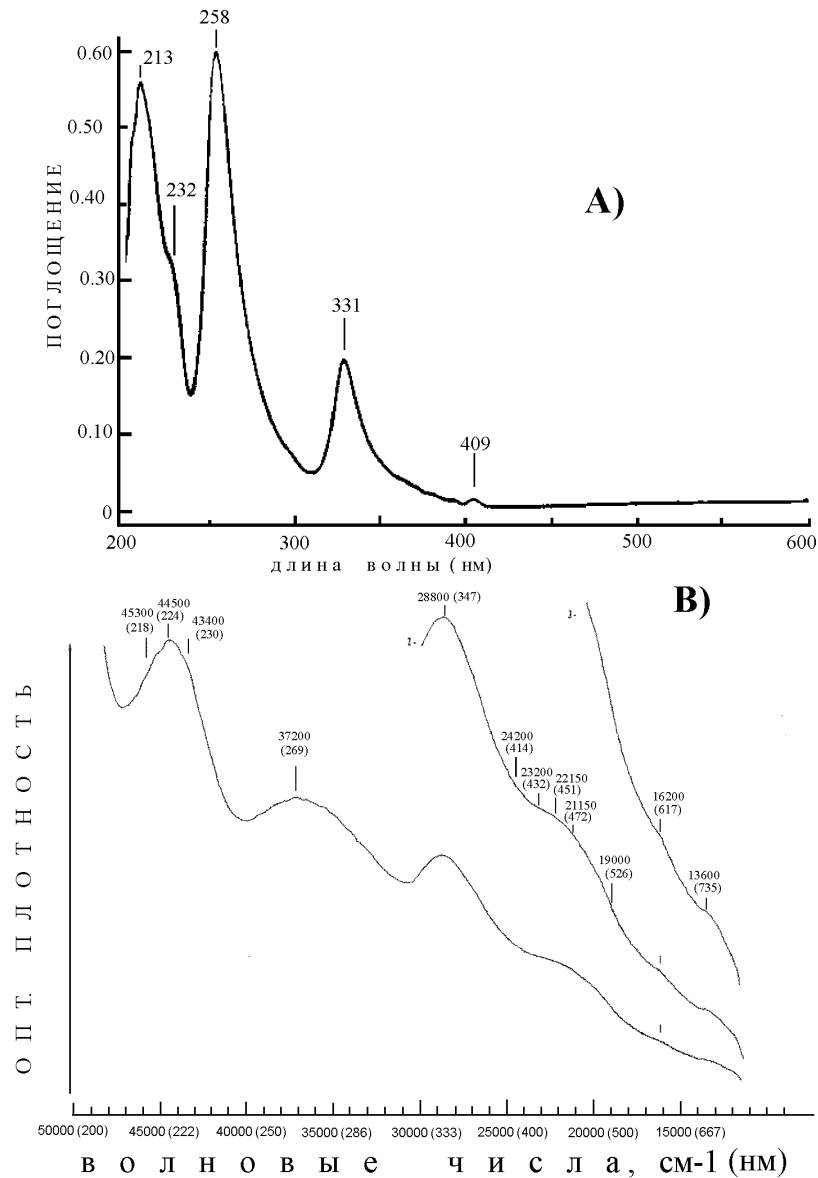


Рис. 4. UV/vis – спектры раствора C_{60}

А) в гексане [11], В) в смеси C_{60} -NaCl в воде

Помимо этих трех полос в спектре водного раствора смеси C_{60} -NaCl наблюдается интенсивная полоса в диапазоне 431-526 нм. Эту полосу иногда связывают с межмолекулярным переносом электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) одной молекулы C_{60} на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) соседней молекулы C_{60} в молекулярных агрегатах, например, при агрегировании комплекса C_{60} – γ -циклодекстрин в водном растворе [Sundahl, Anderson, Wennerstroem, 1994].

На основе изложенного выше материала сделаны следующие выводы.

В смесях C_{60} с KBr и другими галогенидами щелочных металлов имеют место химические взаимодействия, приводящие к образованию молекулярных комплексов, содержащих агрегаты C_{60} . Указанные взаимодействия и образование молекулярных агрегатов в твердофазных смесях C_{60} -KBr регистрируются по характерным изменениям в их ИК – спектрах. Термическое воздействие на твердофазную смесь приводит к увеличению в ее составе относительного содержания химически связанных молекул C_{60} , в том числе и молекулярных агрегатов C_{60} . Растворение твердофазных смесей C_{60} – **галогенид щелочного металла** в воде сопровождается переходом агрегатов C_{60} в устойчивый коллоидный раствор. Содержание C_{60} и их молекулярных агрегатов в водных растворах смесей C_{60} – **галогенид щелочного металла** может быть определено на основе изучения их UV/vis – спектров.

Литература

Суханов А.А. Исследование закономерностей распределения природных фуллеренов в шунгитах нижнего протерозоя Карелии // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. СПб., 2003.

Суханов А.А., Баженова Т.К. Конвергенция структуры углерода первичного и миграционного ОВ осадочных пород (по данным ИК-спектроскопии) // Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. Нефтегазоносные системы осадочных бассейнов. Материалы восьмой международной конференции. ГЕОС, 2005, С. 438 - 440.

Суханов А.А., Резников В.А. Влияние твердофазного взаимодействия в системе фуллерит - галогенид щелочного металла на оптически детектируемые колебательные состояния C_{60} // Письма в ЖТФ, 1999, т. 25, вып. 9, С. 56 - 62; A.A. Sukhanov, V.A. Reznikov / Influence of the solid-phase reaction in fullerite-alkali-metal-halide systems on optically detectable vibrational states of C_{60} // Technical Physics Letters, 1999, Vol. 25, Iss. 5, pp. 363 - 365.

Birkett P.R., Hitchcock P.B., Kroto H.W., Taitor R. and Walton D.R.M. // Nature, vol. 357, 1992, p. 479.

Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R. Fullerenes from the geological environment // *Science*, 1992, Vol. 257, N 5067, P. 215 - 217.

Djordjevic A., Vojinovic-Miloradov M., Petranovic N., Devecerski A., Lasar D. and Ribar B. Catalytic Preparation and Characterization of C₆₀Br₂₄ // *Fullerene Science and Technology*, 6(4), 695 – 705, 1998.

Koller D. et al. / *Appl. Phys. Lett.*, 6618, p. 1015, 1995.

Martin M.C., Woller D. and Mihaly L. In situ infrared transmission study of Rb- and K-doped fullerenes // *Phys. Rev.*, B 47, N 21, p. 14607, 1993.

Olah G.A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 113, 9385 – 9387, 1991.

Shuichi Osawa, Jun Onoe and Kazuo Takeuchi. Coalesced C₆₀ molecules in toluene under ultrahigh pressure // *Fullerene Science and Technology*, 6(2), 301 – 308, 1998.

Sun Y.-P., Ma B., Bunker Christ. E. and Liu Bing. All-Carbon Polymers (Polyfullerenes) from Photochemical Reactions of Fullerene Clusters in Room-Temperature Solvent Mixtures // *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 12705-12711.

Sundahl M., Anderson T., Wennerstroem O. // *Proc.-Electrochem. Soc.*, 94 - 24, 880, 1994.

Taylor R. et al. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, p. 1423.

Tebbe F.N. et al. // *Ibid.* 9900 – 9901, 1991.

Tebbe F.N. et al. // *Science*, V. 256, 1992, P. 822.

Рецензент: Баженова Татьяна Константиновна, доктор геолого-минералогических наук.