

04;05;12

Получение и исследование железосодержащих комплексов фуллеренов

© Г.Н. Чурилов, О.А. Баюков, Э.А. Петраковская, А.Я. Корец, В.Г. Исакова, Я.Н. Титаренко

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
660036 Красноярск, Россия

(Поступило в Редакцию 10 сентября 1996 г.)

В настоящее время явно заметен недостаток информации о свойствах комплексов фуллеренов, содержащих железо, несмотря на наличие публикаций по этой теме [1,2]. Мы синтезировали и исследовали методами инфракрасной, ультрафиолетовой спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и мессбауэровской спектроскопии соединения фуллеренов с железом. Для синтеза железосодержащих комплексов фуллеренов нами использовался плазмохимический реактор. В основе работы этого реактора лежит самовыдувающаяся и самофокусирующаяся струя углеродной плазмы, истекающая через коническое отверстие во внешнем графитовом электроде в водоохлаждаемую медную колонку (трубу). Центральным электродом являлся стержень для спектрального анализа марки С-3 с осевым отверстием, заполненным порошком карбонильного железа (ТУ 6-09-3000-78). В струю подавался гелий с расходом 3–4 л/мин, а питание дуги производилось током частотой 66 кГц и амплитудой 300 А. Эта установка является модифицированным вариантом установок, описанных в [3,4]. Далее сажа, как обычно, заливалась каким-либо неполярным растворителем. Обычно мы использовали бензол или толуол. Раствор фильтровался и упаривался. Сухой остаток (фуллереновая смесь) являлся объектом исследования.

Спектры фуллереновой смеси в УФ и видимой области (200–800 нм) снимались на приборе Спекорд UV-vis в растворах гексана, а спектры в средней ИК области (400–4000 см⁻¹) на спектрометре Спекорд IR-75 в пресованных таблетках бромистого калия. В электронном спектре поглощения гексановых растворов нашей фуллереновой смеси, полученной без заполнения центрального электрода карбонильным железом (особенно в УФ части спектра), четко проявляются основные характерные полосы поглощения молекулы C₆₀: 217, 227, 257, 328 нм, дублет 404–408 нм и длинноволновая полоса с максимумом 480 нм, с плечами 544 и 590 нм (рис. 1, а). Максимумы этих полос, кроме длинноволновой, хорошо совпадают с литературными данными, например [5,6]. Длинноволновая полоса C₆₀ по литературным данным имеет максимум при 450 нм. Сдвиг максимума до 480 нм в нашем спектре объясняется присутствием в смеси примеси C₇₀. Этим же объясняется присутствие плеча 378 нм, являющегося характерной полосой C₇₀. Коэффициент поглощения длинноволновой полосы для C₇₀ приблизительно в 7 раз больше, чем у C₆₀. Поэто-

му небольшое присутствие C₇₀ в смеси с C₆₀ гораздо более сильно проявляется на длинноволновой полосе. В спектрах электронного поглощения гексановых растворов фуллереновых экстрактов сажи, полученной из графитового стержня, содержащего карбонильное железо (рис. 1, б), основные изменения наблюдаются в ультрафиолетовых полосах 217 и 257 нм: внутри полос происходит перераспределение интенсивности, при этом появляются новые плечевые полосы. Полоса 328 нм и длинноволновая полоса 480 нм остаются неизменными.

В ИК спектре поглощения смеси, полученной из графита без железа, проявляются полосы с максимумами при частотах 525, 575, 1190 и 1428 см⁻¹ (рис. 2, а), которые являются характеристическими частотами колеба-

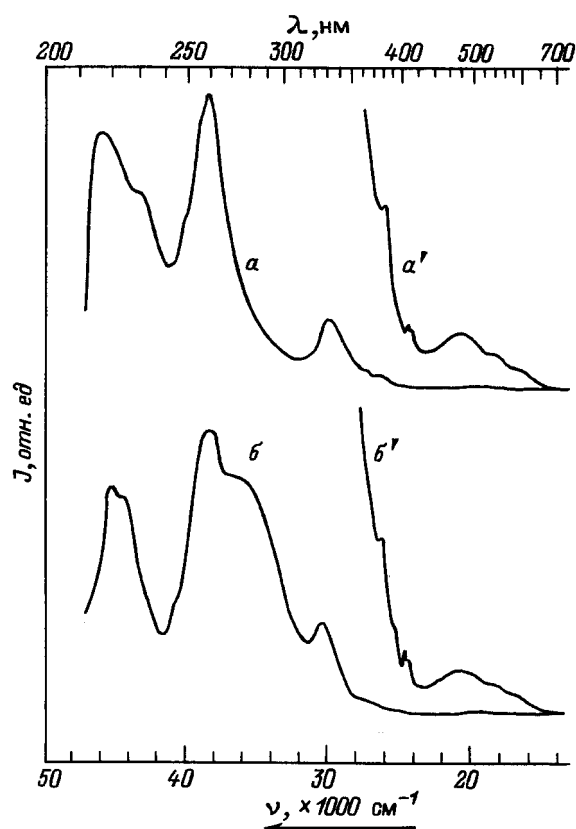


Рис. 1. Электронные спектры поглощения гексановых растворов фуллереновой смеси, полученной из чистого графита (а) и из графита с карбонильным железом (б). Толщина кювет, см: а, б — 0,1; а', б' — 1.

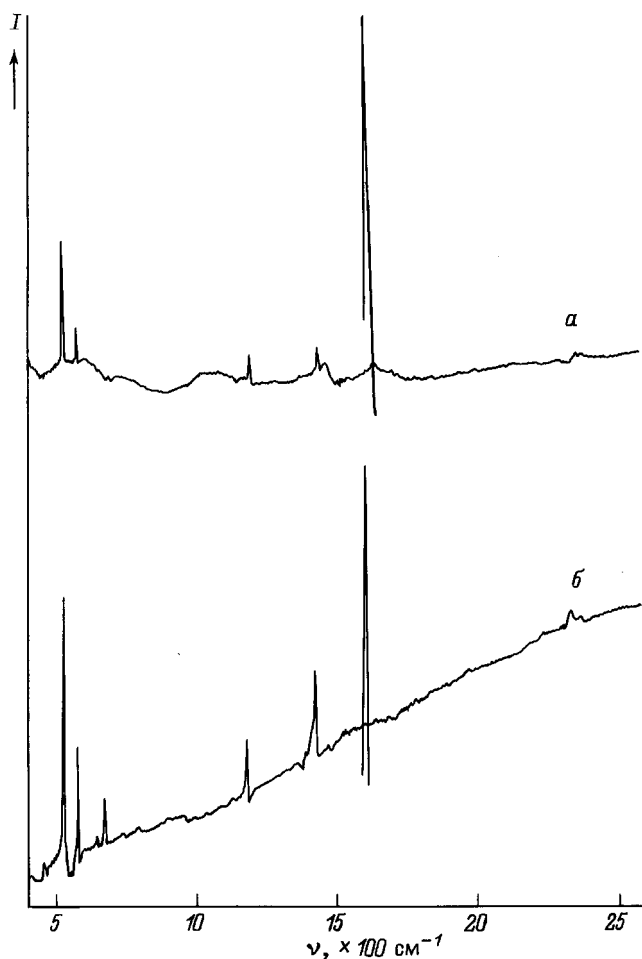


Рис. 2. ИК спектры поглощения фуллереновой смеси без железа (а), с железом (б).

тельных состояний молекулы C_{60} . Авторы работ, используемых в обзоре [7], обнаружили эти же максимумы при частотах 527, 576, 1183 и 1428 см^{-1} . Наблюдающиеся расхождения находятся в пределах экспериментальной ошибки. Полос поглощения на частотах, характерных для C_{70} , в ИК спектре продуктов синтеза из графита, не содержащего железа, не наблюдалось. Это связано с тем, что в ИК области экстинкции колебательных полос имеют близкие значения, поэтому относительные интенсивности линий поглощения адекватней, чем в УФ и видимой области, отражают соотношения концентраций $C_{60} : C_{70}$. Наличие небольшой концентрации C_{70} в нашей фуллереновой смеси в ИК спектре практически не проявляется. В спектре ИК поглощения фуллереновой смеси, полученной в дуге с графитовым стержнем, осевое отверстие которого было заполнено железом, кроме линий 528, 577, 1182 и 1430 см^{-1} с прежним соотношением интенсивностей наблюдаются линии при частотах 673 и 795 см^{-1} , не обнаруживаемые ранее (рис. 2, б). Эти частоты близки к частотам валентных колебаний железо–углерод, которые могли бы наблюдаться на карбидах. Хорошо известно, что карбиды не

растворяются в неполярных растворителях и, значит, эти полосы, скорее всего, соответствуют соединению фуллерена с железом. По ИК спектру мы определили, что в смеси отсутствуют карбониды, что важно, так как они растворимы в неполярных растворителях и их было бы трудно отделить от фуллеренов, химически соединенных с железом. Таким образом, исследование фуллереновой смеси оптическими методами показало, что в фуллереновой смеси содержится как минимум одно соединение фуллерена с железом.

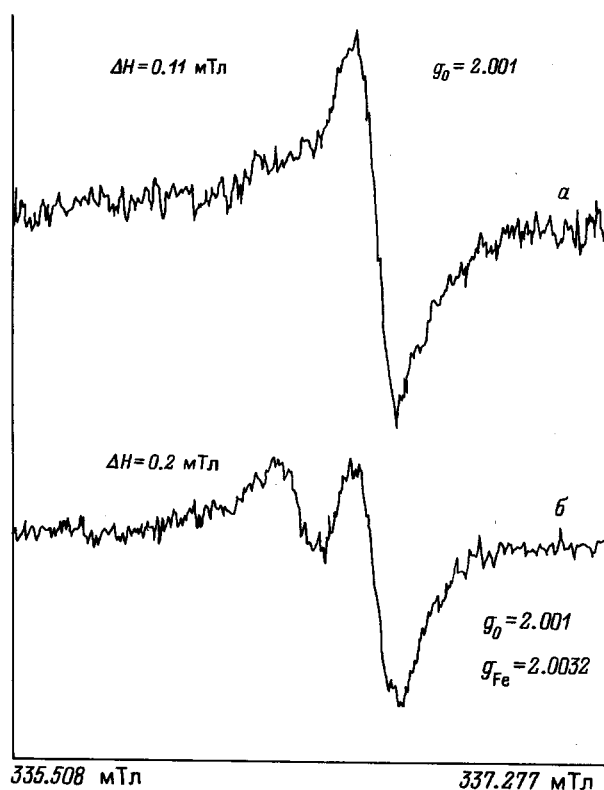


Рис. 3. Спектр ЭПР анион-радикала C_{60} (а), комплекса фуллерен–железо (б): g_0 — g -фактор C_{60} , g_{Fe} — g -фактор дополнительной линии.

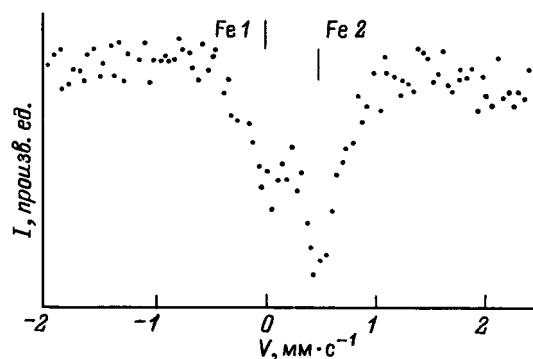


Рис. 4. Мессбауэровский спектр продукта плазмохимического синтеза фуллеренов с железом.

Мессбауэровские параметры продукта плазмохимического синтеза комплексов фуллеренов с железом

	δ	ε	Γ	S
	$\pm 0.02 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$\pm 0.04 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$\pm 0.02 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$	± 0.05
Fe1	-0.15	0	0.37	0.34
Fe2	0.36	0	0.38	0.66

Примечание. δ — химсдвиг относительно α -Fe, ε — квадрупольное расщепление, Γ — ширина линии спектра, S — долевая заселенность фазы железа.

Исследование полученной фуллереновой смеси методом ЭПР проводилось на спектрометре X-диапазона (SE/X-2544) при температурах 80–295 К на твердых поликристаллических образцах. Спектры фуллеренов, не содержащих железа, имеют линию поглощения с параметрами $g = 2.001$ и $\Delta H = 0.1 \text{ мТ}$ и соответствуют известному спектру анион-радикала C_{60} [8] (рис. 3, а). Для смеси, содержащей комплексы железо-фуллерен, мы имеем спектр, приведенный на рис. 3, б. В нем присутствует дополнительная линия с $g = 2.0032$ и $\Delta H = 0.2 \text{ мТ}$. Реакция компонентов наблюдаемого дублета на изменение уровня СВЧ мощности свидетельствует о наличии в этом случае двух центров поглощения с различными релаксационными характеристиками. Спектры ЭПР известных эндодраальных комплексов [9] показывают, что попадающие внутрь фуллерена ионы находятся в немагнитных состояниях, т.е. электроны атомных оболочек спарены, а наблюдаемые линии связаны с взаимодействием ядерного момента иона и S-электронов, слабополяризованных неспаренным электроном нижней молекулярной орбитали фуллерена. Дополнительная линия нашего спектра, по-видимому, обусловлена неспаренной электронной плотностью, возникающей при образовании комплекса с железом. Однако отличие g-фактора от 2.001 указывает на изменение в этом случае основного состояния фуллерена.

С целью дальнейшего изучения железосодержащих фуллереновых комплексов в нашей фуллереновой смеси, образованной в процессе плазмохимического синтеза, мы провели мессбауэровские измерения при комнатной температуре на спектрометре NTA-1024 с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$. Химические сдвиги указаны относительно α -Fe. Расшифровка спектров проводилась в линейном приближении в рамках метода наименьших квадратов и предположения лоренцевой формы линий. Мессбауэровский спектр (рис. 4) продукта плазмохимического синтеза фуллеренов указывает на наличие двух фаз относительно железа, Fe1 и Fe2. Мессбауэровские параметры фаз приведены в таблице. Параметры Fe1 характерны для сильноковалентного состояния железа или четырехвалентного железа, находящегося в высоко симметричном локальном окружении. Доля этой фазы в образце составляет 0.34. Химсдвиг Fe2 характерен для трехвалентного железа, находящегося в шестерной

симметричной координации. Доля этой фазы в образце составляет 0.66. Можно предположить, что железо в этой фазе связано с поверхностью фуллерена, а электрон локализован на узле железа. Сильная ковалентная связь, или высокая локальная симметрия, и наличие дополнительной линии в ЭПР спектре железосодержащих фуллереновых комплексов выступают доказательством того, что железо в соединении Fe1 расположено внутри фуллереновой клетки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 95-03-09115а.

Список литературы

- [1] Pradeep T., Kulkarni G.U., Kannan K.R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1992. N 114. P. 2272–2273.
- [2] Roth L.M., Huang Y., Schwedler J.T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1991. N 113. P. 8186.
- [3] Churilov G.N. // International Winterscool Progress in Fullerene Research. Austria, 1994. P. 136–140.
- [4] Чурилов Г.Н., Корец А.Я., Титаренко Я.Н. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 1. С. 191–194.
- [5] Yorikowa H., Itenishi M., Muramatsu S. // J. Phys. Soc. Jap. 1993. Vol. 62. N 10. P. 3762–3763.
- [6] Gallagher Sean H., Amstrong Robert S., Lay Peter A. et al. // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. N 16. P. 5817–5825.
- [7] Kuzmany H., Winkler R., Pichler T. // J. Phys. Condensed Matter. 1995. Vol. 7. P. 6601–6624.
- [8] Kukolish S., Huffman D. // Chem. Phys. Lett. 1991. Vol. 182. P. 263–265.
- [9] Bartl A., Kirbach U., Dunsch L. et al. // Intern. Winterscool Progress in Fullerene Research. Austria, 1994. P. 112–115.