

Фторирование кубической и гексагональной модификаций C₆₀ кристаллическим трифторидом марганца

© В.Э. Алёшина, А.Я. Борщевский, Е.В. Скокан, И.В. Архангельский, А.В. Астахов, Н.Б. Шустова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

Проведено сравнительное изучение реакций твердофазного фторирования кубической и гексагональной модификаций фуллерена C₆₀ кристаллическим трифторидом марганца. Показано, что изменение кристаллической структуры фуллерена не оказывает существенного влияния на состав продуктов фторирования. Впервые проведено экспериментальное определение энтальпии и энтропии сублимации гексагональной фазы C₆₀.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32703а), ИНТАС–РФФИ (грант IR 97-1015) и Российской научной программы “Фуллерены и атомные кластеры” (грант № 98046 “Сфера”).

Как правило, при кристаллизации из растворов, а также при пересублимации из газовой фазы молекулы C₆₀ образуют трехслойную упаковку, соответствующую гранецентрированной кубической (ГЦК) фазе; двухслойная же упаковка, соответствующая гексагональной плотно упакованной (ГЦК) фазе, обнаруживалась либо как примесь, образующаяся при кристаллизации из раствора, либо при структурной трансформации ГЦК-фазы под действием внешних факторов, поэтому до последнего времени была менее доступна. Предложенная в [1] методика получения гексагональной фазы в макроколичествах позволила начать систематическое изучение ее свойств.

Цель настоящей работы — сравнительное изучение процессов твердофазного фторирования кубической и гексагональной модификаций кристаллического C₆₀.

Для проведения эксперимента использовалась гексагональная модификация C₆₀, полученная по методике [1]. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие в образце следов кубической фазы. В качестве фторирующего агента использовался кристаллический трифторид марганца, фторирующие свойства которого в качестве агента для селективного получения C₆₀F₃₆ наиболее изучены.

Для изучения процесса фторирования использовался метод Кнудсеновской масс-спектрометрии. Исходные образцы C₆₀ и MnF₃, предварительно смешанные и растертые, помещались в ячейку Кнудсена, нагреваемую W/Re омическим сопротивлением. Температура измерялась Pt–Pt/Rh термопарой с точностью 1–2 К. Исследу-

емые смеси содержали мольный избыток фуллерена. Молекулярный пучок, истекающий из ячейки, подвергался ионизации электронами с энергией 75 eV; полученные ионы регистрировались с помощью серийного масс-спектрометра МИ-1201, переоборудованного для высокотемпературных исследований. Общие сведения об экспериментальных условиях проведения твердофазных реакций фторирования (1) представлены в табл. 1.



В течение первых 10 часов основным продуктом реакции в обоих случаях являлся C₆₀F₃₆. После 20 часов фторирования основным продуктом в масс-спектре стал C₆₀F₁₈. Тем не менее, в отличие от кубической фазы, продукты фторирования гексагональной модификации содержали избыточное количество “промежуточных” фторфуллеренов C₆₀F₃₂–C₆₀F₂₆. Хотя количество их в общей доле продуктов реакции не превысило 1%, через 14 часов после начала опыта при температуре 644 К суммарная доля этих продуктов в масс-спектре достигала 10%. Конечный состав конденсата, образовавшегося в результате реакции, представлен в табл. 2. Как видно, изменение кристаллической структуры C₆₀ не оказало существенного влияния на конечный состав продуктов реакции, что является дополнительным подтверждением того, что процесс фторирования протекает на поверхности соприкосновения реагирующих фаз, не затрагивая глубоких слоев взаимодействующих продуктов.

Таблица 1. Общие сведения об экспериментальных условиях проведения твердофазных реакций фторирования

	Общая масса навески, mg	Масса C ₆₀ , mg	Мольный состав, n(MnF ₃)/n(C ₆₀)	Диаметр эффузионного отверстия, mm	Время фторирования, h	Температурный интервал, К	Потеря веса образца, mg	
							расчет ¹	эксперимент
C ₆₀ (ГЦК)	213.10	46.98	22.74	0.36	26.92	354–786	57.9	57.0
C ₆₀ (ГПУ)	184.35	37.32	25.33	0.37	24.92	524–761	51.2	47.8

¹ В расчете на образование только основного продукта C₆₀F₃₆ с учетом отщепления от MgF₃ одного атома фтора на одну формульную единицу.

Таблица 2. Интегральные результаты проведения реакций фторирования

n^1	C_{60} (ГЦК)/MnF ₃		C_{60} (ГПУ)/MnF ₃	
	J_n^2	$m_n/m, \%^3$	J_n	$m_n/m, \%$
0	80795	6.7	8553	1.4
18	28762	2.5	51183	9.0
34	71318	6.3	52400	9.3
36	945697	83.2	451030	80.0
38	15602	1.4	2224	0.39
$\kappa_1^4 =$	$2.48 \cdot 10^{-5}$		$1.11 \cdot 10^{-4}$	
$\kappa_2^5 =$	$2.50 \cdot 10^{-5}$		$5.73 \cdot 10^{-5}$	

¹ Число атомов фтора в молекуле фторфуллерепа $C_{60}F_n$.

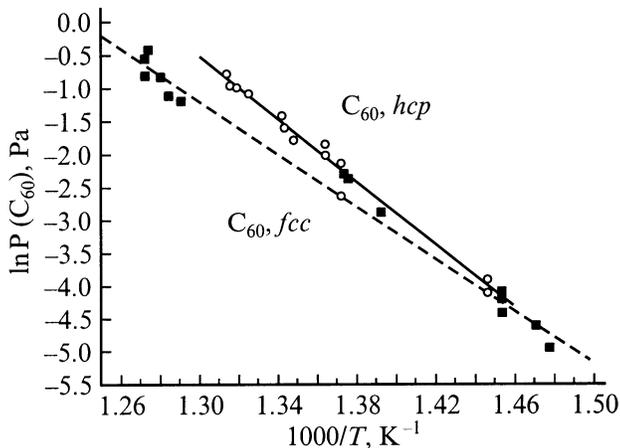
² Интегралы от ионных токов $I(C_{60}F_n^+)$ вида $J_n = \int_0^\tau I_n \sqrt{T(t)} dt$, взятые по полному периоду реакции τ .

³ Весовая доля продукта $C_{60}F_n$ в общем количестве конденсата, образовавшегося в ходе реакции.

⁴ Константа чувствительности масс-спектрометра, определенная по потере m веса образца.

⁵ Константа чувствительности масс-спектрометра, определенная по ионным токам $I(C_{60}^+)$, измеренным после окончания реакции.

Поскольку в обоих случаях фуллерен C_{60} был взят в избытке, после окончания реакций в твердой фазе в эффузионной ячейке должны были присутствовать непрореагировавший фуллерен и дифторид марганца — продукт разложения MnF_3 по реакции (1), наличие которого было впоследствии подтверждено данными рентгенофазового анализа. Ввиду отсутствия взаимодействия данных компонентов друг с другом, было проведено измерение температурной зависимости парциальных давлений фуллерепа C_{60} и определены термодинамические



Экспериментальные значения $\ln P(C_{60})$ при различных $1/T$ для кубической (квадраты) и гексагональной (кружки) модификаций фуллерепа C_{60} . Данные обработаны по П закону термодинамики. Штриховая линия соответствует уравнению (2), сплошная — уравнению (3).

характеристики процесса сублимации кубической и гексагональной фаз. Зависимости логарифмов парциальных давлений C_{60} от обратной температуры приведены на рисунке. С использованием этих данных были получены температурные уравнения для давления насыщенного пара обеих модификаций C_{60}

$$\ln[P(C_{60}, \text{ГЦК}), \text{Pa}] = -(19793 \pm 685)/T + (24.6 \pm 0.9), \quad (2)$$

$$\ln[P(C_{60}, \text{ГПУ}), \text{Pa}] = -(23778 \pm 1010)/T + (30.4 \pm 1.4). \quad (3)$$

Энтальпия и энтропия сублимации ГЦК-фазы, рассчитанные из уравнения (2), составили

$$\Delta_{\text{sub}}H_T^0 = 165 \pm 6 \text{ kJ/mole},$$

$$\Delta_{\text{sub}}S_T^0 = 108 \pm 8 \text{ kJ/mole}$$

и хорошо совпали с литературными значениями [2], что является дополнительным подтверждением единичной активности фуллерепа в смеси с MnF_2 . Это дает основание рекомендовать рассчитанные из уравнения (3) для гексагональной фазы величины

$$\Delta_{\text{sub}}H_T^0 = 198 \pm 8 \text{ kJ/mole},$$

$$\Delta_{\text{sub}}S_T^0 = 157 \pm 12 \text{ kJ/mole},$$

в качестве первых предварительных данных, характеризующих термодинамику процесса ее сублимации.

Как видно, различия в величинах энтальпии и энтропии сублимации для разных фаз выходят за пределы экспериментальной погрешности. Ввиду неясности причин, по которым межмолекулярные взаимодействия в кристаллах гексагональной и кубической модификаций могут существенно отличаться, данный результат представляется несколько неожиданным. Тем не менее полученный результат свидетельствует о возможности существования температур, при которых образование гексагональной фазы будет с термодинамической точки зрения более выгодно, чем образование кубической.

Очевидно, что данный вопрос требует дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] И.В. Архангельский, Е.В. Скокан, Ю.А. Великодный, В.В. Чернышев, Л.Н. Сидоров. ДАН **363**, 4, 494 (1998).
- [2] В.Ю. Марков, О.В. Болталипа, Л.Н. Сидоров. ЖФХ **75**, 5 (2001).