

crown-5 and 18-crown-6) by the lower rim of calixarene matrix, were studied. It was shown that the highest 4f-luminescence realizes in the complex with calix[4]arene-15-crown-5. The influence of solvent nature on the luminescent properties of terbium complexes was analyzed.

1. Alexander V. // Chem. Rev. -1995. -**95**. -P. 273—342.
2. Parker D., Dickins R.S., Puschmann H. et al. // Chem. Rev. -2002. -**102**. -P. 1977—2010.
3. Bunzli J.-C.G., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. -2005. -**34**. -P. 1134, 1135.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 15.11.2006

УДК 537.523.5;544.556.1;546.11'21'26

М.М. Касумов, В.Л. Осауленко, В.В. Покропивный

ДУГОВОЙ СИНТЕЗ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

Исследован масс-спектр фуллеренов дугового разряда после обычной экстракции из сажи. Установлено, что в масс-спектре существует участок, отделяющий малые и средние кластеры от кластеров-фуллеренов с производными. Участок преодолевается в плазме разряда путем коалесценции кластеров; на последующих стадиях синтеза становится возможным также присоединение малых радикалов.

С момента открытия [1] фуллерены привлекают внимание исследователей взаимосвязью структуры и свойств, возможностью управления свойствами за счет структуры молекулы. За два десятилетия благодаря многим тысячам исследований фуллерены и их производные постепенно превратились в перспективные материалы для решения проблемных задач медицины [2] и техники. С 2004 года начат синтез фуллеренов в промышленных масштабах путем сжигания углеводородов [3], но поиски более экономичного метода синтеза продолжают.

Ранее [4] расчетами было показано, что фуллерены дугового разряда имеют выход $\alpha \approx 0.8$ г/кВт·ч. Это пока лучший параметр по сравнению с другими методами и означает перспективность дугового метода, повысить эффективность которого предполагается усовершенствованием газодинамики разрядной камеры [5]. Однако сохраняется некоторая неопределенность с механизмом образования фуллеренов в условиях дугового разряда [6].

Основные представления о механизме образования фуллеренов исходят из модельных лазерохимических опытов [7—9]. В работе [7] пока-

4. Arduini A., Brindani E., Giorgi G. et al. // J. Org. Chem. -2002. -**67**. -P. 6188—6194.
5. Lipscomb W.N., Strater S. // Chem. Rev. -1996. -**96**. -P. 2375—2389.
6. Gutsche C.D., Muthukrishnan R. // J. Org. Chem. -1978. -**43**. -P. 4905, 4906.
7. Антипенко Б.М., Ермолаев В.Л. // Оптика и спектроскопия. -1971. -**30**. -С. 75—80.
8. Chrysochoos J. // Spectr. Lett. -1972. -**5**. -P. 429—440.
9. Юсов А.Б., Федосеев А.М. // Журн. прикл. спектроскопии. -1988. -**49**. -С. 920—935.

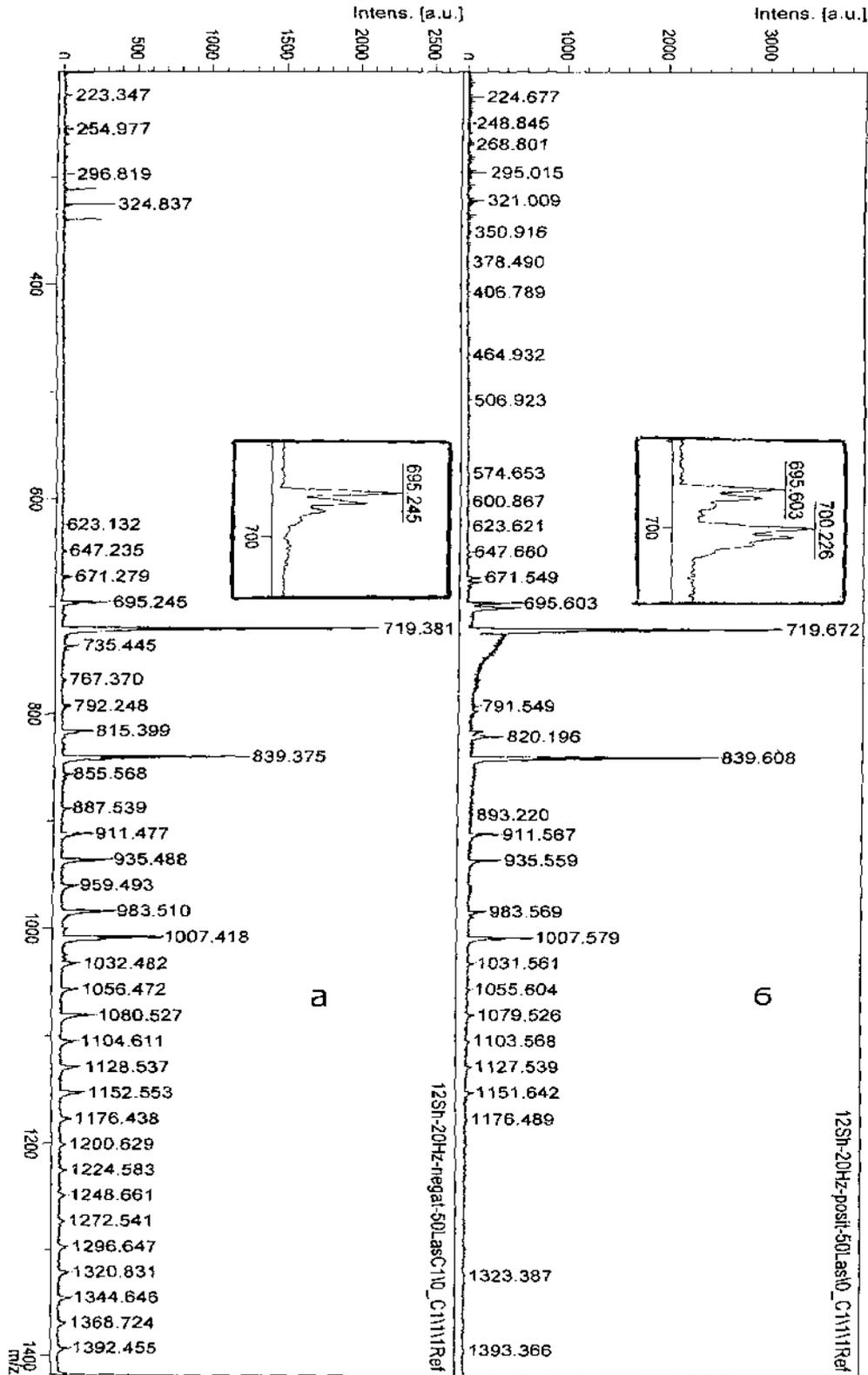
зано последовательное преобразование углеродных кластеров в результате газокинетических процессов под соединением атомов и малых кластеров (C_2, C_3, C_4) до C_{10} в виде линейной цепочки. Дальнейший рост ($C_{10} \rightarrow C_{20} \rightarrow C_{30}$) структуры преобразует кластер в мультикольца, которые при дополнительном подогреве преобразуются в замкнутый углеродный каркас — фуллерен. В работе [8] показано преобразование под действием энергии лазерного импульса циклических углеродных оксидов прекурсоров для *цикло*- C_{18} или $-C_{24}$ в фуллерен C_{70} , а *цикло*- C_{30} — в фуллерен C_{60} . При этом, как и в работе [7], возможен отрыв малых фрагментов (C, C_2, C_3). В работе [9] рассмотрена модель Neath-“fullerene-road”, согласно которой фуллерены формируются из кластеров с замкнутым каркасом, состоящим из 30—40 атомов углерода, добавлением малых углеродных радикалов.

Цель настоящей работы — исследование масс-спектров фуллеренов дугового разряда для сопоставления с принятыми механизмами синтеза.

Работа проводилась на установке дугового разряда. Реактор был собран в разрядной камере с охлаждаемой водой цилиндрической полостью диаметром 37 мм. Рабочий газ — гелий — вво-

© М.М. Касумов, В.Л. Осауленко, В.В. Покропивный, 2007

Comment 1
Comment 2



Braker Daltonics flexAnalysis

printed: 03/22/2006 11:15:17 AM

Рис. 1. Масс-спектры (МС) отрицательных (а) и положительных (б) наноструктур.

дился в разрядную камеру при давлении $p \approx 0.11$ МПа с расходом $q = 2 \text{ см}^3/\text{с}$. Электроды дугового разряда из углерода высокой чистоты имели диаметр 20 и 6 мм. В электрической схеме питания дуги использовали трансформатор промышленной частоты со стабилизатором дуги марки УСГД-4М. Синтез проводили при оптимальном токе дуги 100 А. Разряд зажигали на 1—2 мин.

Подготовку образцов структур углерода проводили в обычных условиях — при атмосферном давлении с дневным освещением. Продукт синтеза — фуллереносодержащую сажу — снимали со стенки разрядной камеры и погружали в бензол. Через несколько часов экстрагированные фуллерены и другие углеродные структуры отфильтровывались от сажи.

Состав углеродных структур определяли на времяпролетном масс-спектрометре высокого разрешения AUTOFLEX. В аппарате запуск развертки синхронизован с импульсом N_2 -лазера ($\lambda = 337$ нм), который испаряет и ионизует исследуемый материал (упрощенный MALDI). Образцы готовили на металлической пластине толщиной $\delta = 3 \pm 0.03$ мм. Для этого на заданных координатах пластины наносили концентрированный раствор углеродных структур. После испарения растворителя и дополнительного высушивания пластину вводили в аппарат.

В соответствии с методикой приготовления образцы для масс-спектра (МС) имели контакт с бензолом (C_6H_6), кислородом воздуха и молекулами воды. Для сопоставления линии с данными m/z определенной молекулы, в приведенном ниже МС использовалось подгоночное соотношение для молекул из этих химических элементов:

$$m/z(\text{C}_n\text{O}_y\text{H}_x) = 12n + 16y + x, \quad (1)$$

где n, y, x — целые числа и

$$n > 1, y \geq 0, 0 \leq x < 12. \quad (2)$$

На рис. 1 приведены положительный и отрицательный масс-спектры углеродных структур, синтезированных в дуговом разряде. МС имеют определенное сходство и содержат информацию о механизме синтеза фуллеренов. Как видно, оба МС в зависимости от величины m/z можно условно поделить на три участка. Первый участок — от начала $m/z = 200$ до $m/z \approx 360$ — участок с одиночными линиями углеродных кластеров. Второй участок — область $360 < m/z < 600$ — характеризуется кинетической неустойчивостью формируемых структур в дуговом разряде (подобное отсутствует в условиях [7—9]); в отрицательном МС

наблюдается только фоновый сигнал, и несколько линий с малой амплитудой регистрируются в положительном МС. Третий участок — при $m/z > 600$ — начинается с появления линий целевого продукта с величиной амплитуды, соизмеримой с фоновым сигналом. Из этого участка с методической целью на рис. 1 вставлены фрагменты спектра, сделанные при большом увеличении; линии этих участков выделены в приведенной далее таблице (строка 3).

Из общего вида МС можно заключить, что синтез фуллеренов в дуговом разряде не являет-

Соответствие линий масс-спектров рис. 1 химическим формулам молекул, определенным из соотношений (1), (2)

m/z линий рис. 1, а	Химическая формула	m/z линий рис. 1, б	Химическая формула
647.235	C_{54}^-	647.660	$\text{C}_{54}^+, \text{C}_{54}\text{H}_4^+$
671.230	C_{56}^-	671.549	$\text{C}_{56}^+, \text{C}_{56}\text{H}_4^+, \text{C}_{56}\text{H}_8^+$
695.245	C_{58}^-	695.603	$\text{C}_{58}^+, \text{C}_{58}\text{H}_4^+$
719.381	C_{60}^-	719.672	C_{60}^+
735.445	$\text{C}_{60}\text{O}^-, \text{C}_{60}\text{OH}_4^-$		
767.370	C_{64}^-		
792.248	C_{66}^-	791.549	$\text{C}_{66}^+, \text{C}_{66}\text{H}_4^+$
815.399	C_{68}^-	815.593	$\text{C}_{68}^+, \text{C}_{68}\text{H}_4^+$
839.375	C_{70}^-	839.608	C_{70}^+
855.568	$\text{C}_{70}\text{O}^-, \text{C}_{70}\text{OH}_4^-$		
888.455	C_{74}^-		
912.231	C_{76}^-	911.567	C_{76}^+
936.399	C_{78}^-	935.559	C_{78}^+
959.493	C_{80}^-		
983.510	C_{82}^-	983.569	$\text{C}_{82}^+, \text{C}_{82}\text{H}_4^+$
1007.418	C_{84}^-	1007.579	C_{84}^+
1023.340	$\text{C}_{84}\text{O}^-, \text{C}_{84}\text{OH}_4^-$		
1032.482*	C_{86}^-	1031.561	C_{86}^-

* Положение фуллерена C_{86} совпадает с положением изомера $\text{C}_{84}\text{OH}_8^-$.

ся двух-трехактным процессом и следствием длинной цепочки реакций присоединения атомов или малых молекул (C , C_2 , C_3), а может быть результатом последовательностей трех разнохарактерных процессов.

Рассмотрим подробнее третий участок рис. 1. Как видно, при появлении линий структур по оси m/z первыми являются линии, соответствующие соотношению (1) и условию (2) при $y=x=0$, относящиеся к собственно фуллеренам с учетом изотоп-

ного состава углерода (^{12}C , ^{13}C), затем следуют линии модифицированных фуллеренов и фуллереноподобных структур. Выделяются пики фуллеренов C_{60} (округленно $m/z=720$), C_{70} (840), C_{78} (936) и C_{84} (1008), C_{90} (1080) и C_{96} (1152). Амплитуда этих линий с ростом массы уменьшается. Между отмеченными пиками имеются 2—5 равноотстоящие линии фуллеренов-предшественников. Так, для C_{60} это линии C_{58} (696), C_{56} (672), C_{54} (648), C_{52} (624), отстоящие по оси Ox на расстоянии $\Delta_1(m/z)=24$. На уровне фона заметен также предшественник C_{50} (C_{50}H — соответствует $m/z=600.867$). В зависимости от условий амплитуда ближайшего предшественника может составлять от 10 до 80 % от основного, и амплитуда линий предшественников при удалении от главной линии спадает. Каждый из предшественников в некоторых случаях проявляется в виде нескольких изомеров. Приводим расшифровку части третьего участка МС для C_{60} , C_{70} , C_{74} — C_{86} с промежуточными фуллеренами и их модификациями в виде таблицы.

Несходимость линий положительного и отрицательного спектров в пределах $\Delta_2 m/z = \pm 0.4$ (ошибка прибора).

При анализе данных таблицы отметим следующие особенности. Как видно, число присоединенных к фуллеренам протонов не превышает 10. Это подтверждает правильность выбранных границ в условии (2) для переменной x . Другая особенность — зависимость МС от знака кластера. В отрицательном спектре имеются, но в положительном спектре отсутствуют линии C_{60}O , C_{64} , C_{70}O , C_{74} , C_{80} , C_{84}O и их модификации, то есть фуллерены окисляются атомарным кислородом и заряд образуемой структуры отрицательный. Это означает, что в результате процессов, происходящих в атмосфере, подробно исследованных в работе [10], атом кислорода образует прочную связь с фуллереном, и эта поверхность приобретает значительную энергию сродства к свободному электрону. Из рис. 1 видно, что амплитуда линий структур с кислородом составляет 1—10 % от амплитуды главной линии (в других условиях эти линии достигали 30—40 %). Линии структур с кислородом наблюдались на уровне фона ($\approx 1\%$) у всех других предшественников C_{60} , C_{70} , неприведенных в таблице. Эти особенности необходимо учитывать при работе с фуллереновым материалом.

Полученные МС рис. 1 и их расшифровка в таблице показывают, что заключительная стадия формирования фуллеренов C_{60} из предшественников преимущественно происходит в разрядном пространстве последовательным присоединением 4—5,

а для предшественников фуллеренов C_{70} , C_{78} , C_{84} , C_{90} и C_{96} — двух-трех молекул C_2 . Это не противоречит моделям [9, 12], но отличие состоит в том, что “стабильный остров” в условиях дугового разряда начинается с числом атомов не менее 50.

Обратимся к начальному участку МС рис. 1. Это участок средних углеродных кластеров, которые являются исходными компонентами для образования рассмотренных фуллеренов и производных. В этом случае используется соотношение (1) и условие (2), где принято $y=0$, так как в обычных условиях в атмосфере углерод сохраняется достаточно долго. Если для простоты расчетов принять, что в модифицированных кластерах повторяется элемент CH (заведомо завышенное содержание H), то соотношение (1) может быть представлено в виде уравнения для величины числа атомов углерода (n) в модифицированном кластере m/z (C_nH_n) в виде:

$$n = 0.077(m/z). \quad (3)$$

Использование соотношения (3) для первого участка положительного и отрицательного МС дает следующий набор средних кластерных ионов $\{\text{C}_i\}^\pm$ разряда:

$$\{\text{C}_i\}^\pm = \text{C}_{15\pm 1}^\pm - \text{C}_{27\pm 1}^\pm. \quad (4)$$

Учитывая сделанное при выводе соотношения (3) предположение, в наборе (4) следует ориентироваться на верхние пределы рассчитанных величин.

В полученных нами результатах очевидна аналогия с результатами работы [7, 8]. Поэтому можем заключить, что углеродные кластеры дугового разряда (4) являются одно-, двух- или трехкольцевыми структурами, взаимодействие которых при столкновениях в условиях низкотемпературной плазмы дугового разряда приводит к образованию предшественников и самих фуллеренов C_{60} , C_{70} . Образование больших фуллеренов C_k ($k > 70$) происходит, как предположено в работе [8], на основе фуллерена C_{70} присоединением димеров ($p\text{-C}_2$, p — целое число) и/или кластеров (4). Но в МС (см. также таблицу) отсутствует линия C_{72} , которая может проявиться, если к C_{70} присоединятся C_2 . Отсутствие в МС линий C_{72} , полагаем, означает, что этот фуллерен может быть промежуточным, “переплавляемым” в дуговом разряде в более стабильные структуры, как и регистрируемый в опытах C_{74} [13]. Но поскольку C_{70} — структура с высоким энергетическим барьером [1], то структуры C_{74} также не являются производными от C_{70} , а происходят при коалесценции средних (4) и малых кластеров. Таким образом, “пере-

ходными“ структурами для тяжелых фуллеренов в дуговом разряде являются фуллерены C_{72} , C_{74} .

Рассмотренные особенности МС вызваны процессами на рабочих участках электродов в межэлектродном пространстве. При обычном процессе дугового синтеза, характерного для начального периода, как видно из рис. 2, осциллограммы тока (*а*) и напряжения (*б*) содержат полуволны, отличающиеся по относительной величине и длительности. Здесь верхняя полуволна напряже-

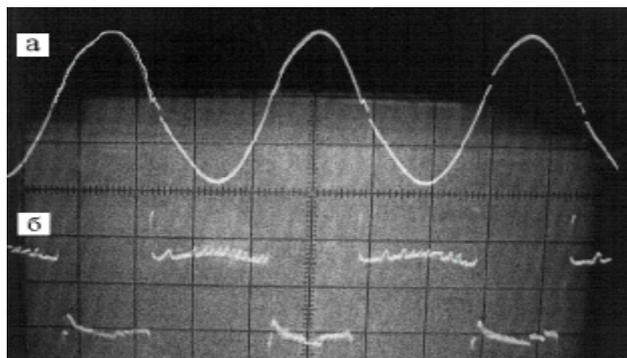


Рис. 2. Осциллограммы дугового разряда: *а* — ток; *б* — напряжение.

ния соответствует периоду эмиссии электронов с малого электрода. Длительность этой полуволны больше на 30 % и ее амплитуда приблизительно на 20 % меньше нижней полуволны, соответствующей периоду эмиссии большого электрода. На полуволнах различимы импульсы включения полупериода, а также моменты зарождения и миграции катодного пятна.

В разряде без рассмотренных особенностей уменьшается энергия турбулентной струи, соответственно на периферии разрядного пространства понижается температура, ускоряется конденсация углеродного пара, увеличивается концентрация тяжелых молекул и микрочастиц. В этом случае переносимые струей кластеры не встречаются в достаточном количестве молекул C_2 , необходимых для завершения формирования главных фуллеренов.

При осмотре большого электрода после 1—2 мин разряда можно было заметить, что электрод имеет центральный кратер диаметром до 10 мм, глубиной до 0.3 мм и расходящиеся от него в радиальном направлении хаотические неровности шириной до 0.1—0.5 мм, сформированные под действием газоплазменных струй испарения и конвекционных потоков.

Таким образом, в результате исследований установлено, что при синтезе фуллеренов при определенных условиях дугового разряда формируют-

ся незавершенные фуллереноподобные структуры, имеющие высокую эффективность процесса гидрирования (при экстракции получены $C_{56}H_4$, $C_{56}H_8$, $C_{68}H_4$). Показана возможность превращения путем ион-молекулярных реакций между кластерами и фуллереном C_{72} и/или C_{74} , но не C_{70} ; при образовании больших фуллеренов, а также преимущественно последовательным присоединением C_2 к исходным фуллеренам групп: C_{50} , C_{62} , C_{72} (C_{74}), C_{80} — для образования главных фуллеренов: C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{84} .

Подготовка и обработка фуллеренсодержащей сажи, в том числе в процессе снятия сажи со стен камеры, погружение в растворитель, экстракция и сушка раствора фуллеренов в обычных условиях (дневное освещение, открытая атмосфера) приводят к модифицированию фуллеренов: фуллерены, по-видимому, гидрируются в присутствии молекул воды в растворителе и в атмосфере, и фуллериты окисляются на атмосфере атомарным кислородом и проявляют акцепторные свойства в большей степени.

РЕЗЮМЕ. Досліджено мас-спектр фуллеренів дугового розряду після звичайної екстракції із сажі. Встановлено, що у мас-спектрі існує ділянка, яка відокремлює малі та середні кластери від кластерів-фуллеренів з похідними. В плазмі розряду ділянка долається шляхом коалесценції декількох середніх та малих кластерів; на подальших стадіях синтезу стає можливе приєднання також малих радикалів.

SUMMARY. A mass spectrum of arc-discharge fullerenes after ordinary extraction from carbon black is examined. In the mass spectrum there is a region that separates clusters from fullerenes with derivatives. The region is overcome in discharge plasma on coalescence of middle clusters and short clusters. In the subsequent phase of fullerene synthesis, attachment only of small radicals also becomes possible.

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. -1985. -**318**. -P. 162, 163.
2. Takada H., Mimura H., Xiao L. et al. // 7th Biennial Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters. IWFAC"2005. -Book of Abstr. -July 1, 2005. -St. Peterburg, Russia. -P. 59.
3. Murayama H., Arikawa M., Takakura T. et al. // IWFAC"2005. -Book of Abstr. -St. Peterburg, Russia. -P. 58.
4. Chujko A.A., Dymenko V., Kasumov M. et al. // МЕЕЕ-2002. Proceed. conf. -P. 226, 227.
5. Алексеев Н., Дюжнев Г. // Журн. теорет. физики. -2005. -**75**. -Вып. 11. -С. 32—39.
6. Дюжнев Г., Коротяев В. // Физика тв. тела. -1994. -**36**, № 9. -С. 2795—2798.
7. von Helden G., Nigel G., Bowers M. // Nature. -1993. -**363**. -P. 60—63.

8. McElvany S., Ross M., Goroff N. et al. // Science. -1993. -**259**. -P. 1594—1596.
9. Curl R. // Nature. -1993. -**363**. -P. 14, 15.
10. Скокан Е., Шульга Ю., Мартыненко В. и др. // ICHMS'2003. Тез. докл. -С. 571—573.
11. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены: учебное пособие. -М.: Изд-во “Экзамен”, 2005.
12. Алексеев Н., Дюжев Г. // Журн. теорет. физики. -2002. -**72**. -Вып. 5. -С. 121—134.
13. Diener M., Alford J. // Nature. -1998. -**393**. -P. 668—671.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев
Институт химии поверхности НАН Украины, Киев
Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
НАН Украины, Киев

Поступила 10.08.2007

УДК 539.192

Т.В. Сахно, И.В.Короткова, Ю.Э. Сахно

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ *n*-НИТРОАНИЛИНА

Представлены результаты квантово-химического исследования нелинейно-оптических характеристик ряда органических НЛО-хромофоров с донорно-акцепторными группами, расположенными в пара-положении в бензольном кольце, аналогичные классическому 4-нитроанилину (*p*-NA) НЛО-прототипу. В рамках двухуровневой модели рассчитаны значения нелинейных восприимчивостей второго порядка исследуемых соединений, результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Предложенный подход позволяет теоретически определять квадратичные восприимчивости органических молекул и коррелировать их с помощью растворителя.

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям органических материалов, как полимерных, так и низкомолекулярных, обладающих нелинейно-оптическими свойствами, поскольку по большинству технологических показателей органические нелинейные оптические материалы превосходят материалы на основе неорганических кристаллов [1]. В кругу изученных в этом направлении соединений — растворы поливинилпирролидона, фуллерены, полициклические арены [2], фталоцианиновые комплексы металлов [3], а также соединения на основе нитроанилина [4]. Для создания материалов с большой нелинейностью второго порядка используют различные сопряженные структуры с присоединенными донорами и акцепторами. Изменяя доноры и акцепторы электронов типа π -сопряженного мостика или его длину, можно получить новые органические нелинейные оптические (НЛО) хромофоры. Так, эффективными НЛО-хромофорами являются донорно-акцепторные полиены различной длины, которые сочетают ароматические электронно-донорные фрагменты с гетероциклическими электронно-акцепторными группами. Увеличение числа конъюгиро-

ванных двойных связей в полиеновой цепи сопровождается экспоненциальным увеличением величины поляризуемости второго порядка (β) [5]. Результаты расчетов нелинейных поляризуемостей второго порядка ряда производных бензотиазола показали, что в случае нитропроизводных (нитрогруппа — акцептор), значения β выше, чем в случае соединения бензотиазольного кольца с донором, типа NMe_2 [6]. Установлено, что на нелинейно-оптические свойства материалов влияют следующие факторы: эффект различных хромофоров, последовательность чередования одинарных и двойных связей, вклад колебаний атомов и донорно-акцепторных заместителей, важное значение также имеет влияние среды [7]. В связи с этим нам представляется актуальной разработка методов априорно-структурного моделирования влияния свойств среды на нелинейно-оптические характеристики исследуемых объектов, что позволит целенаправленно осуществлять поиск новых эффективных НЛО-гетероароматических систем. Исследуемый ряд соединений составили органические НЛО-хромофоры с донорно-акцепторными группами (I—VI) [8].

© Т.В. Сахно, И.В.Короткова, Ю.Э. Сахно, 2007