

КИНЕТИКА ИНДУЦИРУЕМОЙ ДАВЛЕНИЕМ ДИМЕРИЗАЦИИ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

В.А.Давыдов¹⁾, Л.С.Кашеварова, А.В.Рахманина, В.М.Сенявин⁺,
О.П.Пронина⁺, Н.Н.Олейников⁺, В.Н.Агафонов^{*2)}, А.Шварк^{□2)}

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф.Верещагина РАН
142190 Троицк, Московской обл., Россия

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

^{*} Laboratoire de Chimie Physique, Faculte de Pharmacie de l'Universite de Tours
37200 Tours, France

[□] Laboratoire de Chimie Physique des Materiaux Amorphes, Universite Paris XI
91405 Orsay, France

Поступила в редакцию 9 ноября 2000 г.

Методами колебательной спектроскопии исследована кинетика димеризации фуллерена C₆₀ при давлении 1.5 ГПа в интервале температур 373–473 К. Кинетические кривые образования димера (C₆₀)₂ получены с использованием его аналитической полосы при 796 см⁻¹ в инфракрасных спектрах. В предположении о том, что индуцируемая давлением димеризация C₆₀ является необратимой реакцией второго порядка, определены константы скорости реакции при различных температурах, а также значения энергии активации и предэкспоненциального множителя, которые составили 134 ± 6 кДж/моль и (1.74 ± 0.24) · 10¹⁴ с⁻¹. Обсуждены особенности реакций твердофазной димеризации молекул C₆₀ в простой кубической и гранецентрированной кубической фазах фуллерита.

PACS: 62.50.+p, 74.70.Wz, 82.35.+t

Целью настоящей работы являлось прямое экспериментальное определение кинетических характеристик индуцируемой давлением полимеризации фуллерена C₆₀ и, в частности, энергий активации процессов полимеризации, протекающих за счет реакций 2+2 циклоприсоединения молекул C₆₀ [1], данные о которых немногочисленны и довольно противоречивы. В настоящее время, несмотря на существование значительного числа исследований, связанных с определением энергий активации реакций деполимеризации полифуллеренов C₆₀ [2–7], мы можем выделить лишь две работы, посвященные определению активационного барьера непосредственно прямой реакции полимеризации. В первой из них [8] значение энергии активации индуцируемой давлением полимеризации C₆₀, равное 38.6 кДж/моль, было получено на основании изучения такой брутто характеристики материала, как теплопроводность. Во второй работе [9] методом молекулярной динамики проведена оценка энергии активации димеризации ($E_{a(dim)}$) молекул C₆₀, которая составила 400.4 кДж/моль. Сравнение этих теоретического и экспериментального значений энергий активации показывает, что их расхождение слишком значительно. Следует заметить, что авторы работы [8], критически оценивая полученное значение энергии активации, с удивлением отметили, что оно оказалось в несколько раз ниже экспериментальных

¹⁾ e-mail: vdavydov@hppi.troitsk.ru

²⁾ V.Agafonov, H.Szwarc

значений активационных барьеров реакций деполимеризации полифуллеренов, которые составляют соответственно 120.6, 168.8 и 183.3 кДж/моль для фотополимеров [2], димеров, цепных и линейных полимеров C_{60} [3]. При этом теоретические оценки энергий активации реакций деполимеризации, скажем, для димера $(C_{60})_2$, дают в целом еще более высокие значения: 154.7 [4], 193-386 [5], 232 [6], 338 [7], 273 [9].

В работе также предпринята попытка изучения влияния кристаллической фазы фуллерита на кинетику индуцируемой давлением полимеризации. Обнаружение "температурного порога фотополимеризуемости" [10, 11] вблизи точки фазового перехода между ориентационно-неупорядоченной гранцентрированной кубической (ГЦК) и ориентационно-упорядоченной простой кубической (ПК) фазами фуллерита (260 К при 1 атм [12–15]), свидетельствующее о подавлении фотополимеризации в ПК фазе вследствие преобладания неблагоприятной для протекания реакции 2+2 циклоприсоединения ориентации молекул C_{60} в этой фазе, заставило нас более внимательно рассмотреть этот вопрос с точки зрения индуцируемых давлением превращений системы в ПК фазе.

В качестве объекта исследования была выбрана индуцируемая давлением димеризация C_{60} [16], которая представляет особый интерес как элементарный акт процесса полимеризации фуллерена. Димеризация изучалась при давлении 1.5 ГПа. Согласно фрагменту p, T -диаграммы C_{60} (рис.1), построенному по данным работ [12–15, 17–21], можно предположить, что при 1.5 ГПа температура перехода между ПК и ГЦК

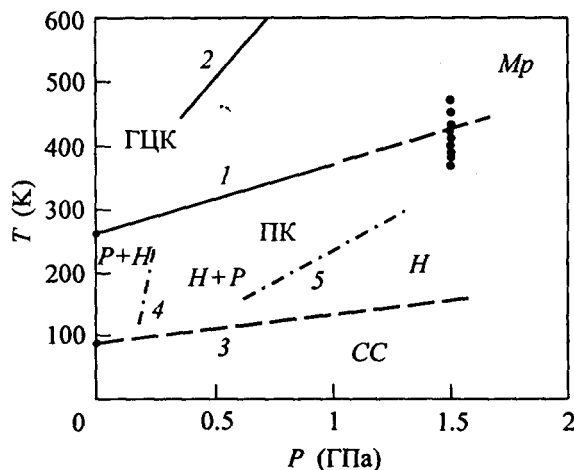


Рис.1. Фазовая диаграмма C_{60} . Линии фазового равновесия мономерной ГЦК фазы с мономерной ПК фазой [13, 14] и полимеризованными (Mp) состояниями системы [17] обозначены цифрами 1 и 2. Линия 3 соответствует линии фазового равновесия между ориентационно-упорядоченными (P, H) и стеклообразными (CC) состояниями [18–20]. Линия 4 отвечает значениям p, T параметров, при которых отношение долей P и H ориентаций молекул C_{60} равно 1 ($[P]/[H] = 1$) [20, 28]. Линия 5 означает линию равновесия между областями существования смешанных H и P и только H ориентаций [20, 21]

фазами фуллерита составляет ~ 423 К. Следуя этой оценке, кинетические исследования проводились в температурном диапазоне 373–473 К, простирающемся на 50 К в области существования как ПК, так и ГЦК фаз. Экспериментальная часть работы заключалась в синтезе димеризованных состояний системы при 1.5 ГПа, температурах 373, 383, 393, 403, 413, 423, 433, 453, 473 К, отмеченных черными кружками на рис.1, и временах от 1 до 50000 с; выделении состояний высокого давления при нормальных условиях путем их закалки под давлением и их последующем анализе методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. В качестве исходного материала взят порошок фуллерита с содержанием C_{60} 99.9% мол. Синтез проводили на аппаратах высокого давления "Максим" (типа "поршень-цилиндр") и "Тороид" с использованием модуля контроллера температуры, позволявшего контролировать заданную скорость нагре-

ва (15 К/с) и обеспечивавшего поддержание температуры изотермической выдержки с точностью ± 2 К. Другие детали синтеза описаны ранее [22]. ИК спектры образцов в виде таблеток с бромидом калия регистрировали на спектрофотометре Specord M80 (Карл Цейсс).

Типичная картина эволюции ИК спектров в зависимости от времени обработки показана на рис.2 на примере образцов, полученных при 1.5 ГПа и 393 К. Представленные спектры наглядно демонстрируют изменения интенсивностей полос поглощения

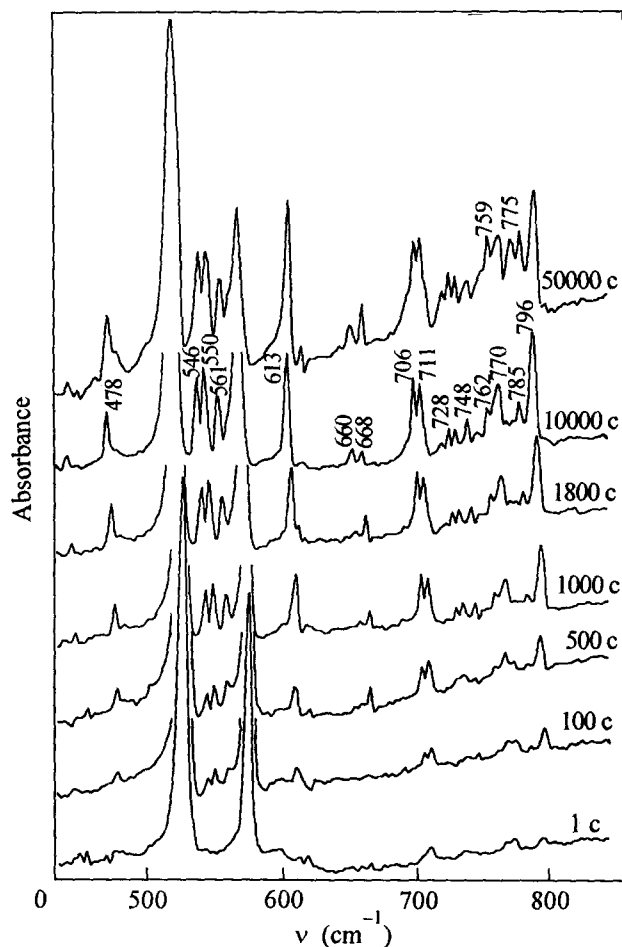


Рис.2. ИК спектры поглощения образцов, полученных в результате обработки фуллерита C_{60} при 1.5 ГПа, 393 К и временах изотермической выдержки от 1 до 50000 с

молекул $(C_{60})_2$ при 796, 478 cm^{-1} и др. [16, 23, 24], что позволяет построить кинетические кривые, характеризующие реакцию димеризации. Временные зависимости оптической плотности аналитической полосы димерной молекулы, в качестве которой выбрана полоса при 796 cm^{-1} , для различных температур показаны на рис.3. Приведенные кривые указывают на различие механизмов димеризации C_{60} при температурах выше и ниже 423 К. Кривые в области температур ниже 423 К, отвечающей, согласно данным рис.1, области существования ПК фазы, характеризуются выраженным периодом индукции и имеют вид S-образных кривых, типичных для автокаталитических реакций. При температурах выше 423 К, соответствующих области существования ГЦК фазы фуллерита, период индукции отсутствует, и образование

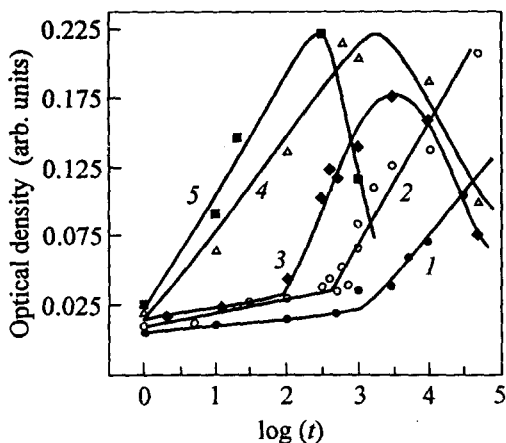


Рис.3. Зависимости оптической плотности аналитической полосы молекулы $(C_{60})_2$ от логарифма времени изотермической выдержки для образцов, полученных в результате обработки фуллерита C_{60} при 1.5 ГПа и температурах: 373 (1), 393 (2), 413 (3), 423 (4) и 453 К (5); t в секундах

значительных количеств $(C_{60})_2$ наблюдается уже в первые секунды изотермической выдержки. Следует также отметить наличие максимумов на кинетических кривых, которые свидетельствуют о том, что при указанных p, T -параметрах обработки фуллерита димер является не конечным, а промежуточным продуктом превращения на пути образования линейных полимеров C_{60} . На присутствие последних в образцах, полученных при длительных временах обработки, указывает появление в ИК спектрах (рис.2) полос поглощения при 778 и 759 см^{-1} , характерных для орторомбической полимеризованной фазы C_{60} [16, 24].

Учитывая отмеченные особенности кинетических кривых, определение константы скорости проводилось на участках, исключая периоды индукции и области с детектируемым содержанием линейных полимеров C_{60} . По этой причине из анализа целиком исключены данные, полученные при температуре 473 К .

Содержание димерных молекул в образцах определяли на основании измерения оптической плотности в максимуме аналитической полосы, которую затем корректировали на концентрацию образца в таблетке КВг, ее толщину и нормировали на оптическую плотность соответствующей полосы в таблетке, содержащей известное количество чистого димера $(C_{60})_2$. Образец последнего, полученный в результате механохимической реакции [23], был любезно предоставлен нам профессором К.Комацу.

Указанная процедура позволила получить значения степеней превращения (α) для реакции



при различных температурах и временах изотермической выдержки. Дальнейшая обработка полученных данных проведена в предположении, что индуцируемая давлением димеризация является необратимой реакцией второго порядка. В этом случае интегральная форма кинетического уравнения имеет вид

$$kt = \alpha / (1 - \alpha), \quad (2)$$

где k – константа скорости реакции, t – время обработки.

Зависимость логарифма константы скорости, рассчитанной для различных температур по уравнению (2), от обратной температуры приведена на рис.4. Черные квадраты представляют экспериментальные данные, прямые линии – результат их

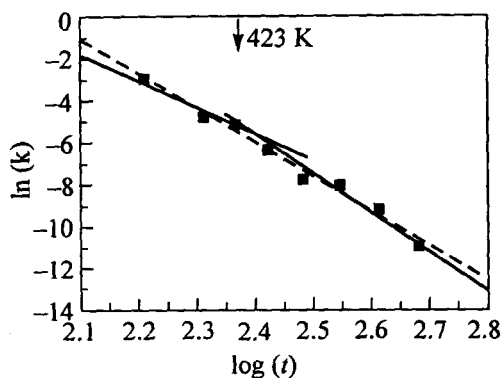


Рис.4. Зависимость логарифма константы скорости димеризации C_{60} при 1.5 ГПа от обратной температуры. Штриховая линия соответствует варианту обработки экспериментальных данных на всем исследованном диапазоне температур, сплошные линии – варианту обработки в рамках двух отдельных температурных диапазонов 373–413 и 423–453 К; t в секундах

обработки по методу наименьших квадратов. Используя уравнение Аррениуса

$$k = A \exp(-E_a/RT), \quad (3)$$

были определены значения предэкспоненциального множителя и энергия активации димеризации C_{60} , которые в варианте обработки экспериментальных данных на всем исследованном диапазоне температур (штриховая линия на рис.4) составили $A = (1.74 \pm 0.24) \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ и $E_{a(dim)} = 134 \pm 6 \text{ кДж/моль}$.

Хотя экспериментальные данные, представленные на рис.4, не несут явных свидетельств изменения механизма превращения при переходе из ПК в ГЦК фазу, они были также обработаны отдельно, в рамках двух температурных диапазонов 373–413 и 423–453 К (сплошные линии на рис.4). Полученные таким образом оценки величин энергий димеризации C_{60} в ПК и ГЦК фазах фуллерита составили соответственно 137 ± 16 и $121 \pm 22 \text{ кДж/моль}$. Узость температурных интервалов и малое число экспериментальных точек определяют невысокую точность этих оценок, хотя можно отметить, что разность значений $E_{a(ПК)}$ и $E_{a(ГЦК)}$, учитывая величины ошибок измерений, согласуется со значением энтальпии фазового перехода между ПК и ГЦК фазами, составляющей при атмосферном давлении $\sim 9 \text{ кДж/моль}$ [25].

Сравнение полученного в работе результата с литературными данными свидетельствует о том, что величина энергии активации реакции (1) намного превышает значение 38.6 кДж/моль , определенное Солдатовым и др. [8] в качестве E_a индуцируемой давлением полимеризации C_{60} . Хотя наше значение $E_{a(dim)}$ остается существенно меньше его теоретической оценки 400.4 кДж/моль , полученной Озаки с соавторами [9], оно уже неплохо согласуется с упоминавшимися ранее экспериментальными и некоторыми теоретическими определениями энергии активации реакции диссоциации димерной молекулы [2–4].

Качественные различия кинетических кривых реакции димеризации в ПК и ГЦК фазах свидетельствуют о том, что молекулярная ориентация и подвижность молекул C_{60} в решетке фуллерита влияют на индуцируемую давлением полимеризацию так же, как и на фотополимеризацию C_{60} . Однако, если в случае фотополимеризации переход из ГЦК в ПК фазу сопровождается ее подавлением [10], то при индуцируемых давлением превращениях димеризация в ПК фазе протекает как автокаталитическая реакция. Причиной этого может быть различное содержание двух, так называемых P и H , ориентационных состояний [26, 27] в ПК фазе фуллерита в условиях индуцируемой давлением полимеризации и фотополимеризации при 1 атм. Поскольку ос-

новым топохимическим условием реакции 2+2 циклоприсоединения является близость и параллельность расположения двойных углеродных связей соседних молекул C₆₀, то, очевидно, что *P*-ориентация, при которой двойная связь одной молекулы располагается напротив центра пентагонального цикла другой, представляет наиболее неблагоприятную для полимеризации ориентацию. Повышенное содержание *P*-ориентаций в ПК фазе при атмосферном давлении (~ 60% вблизи верхней температурной границы существования фазы и 84% вблизи ее нижней границы при 90 К [26]) и является, вероятно, причиной появления “температурного порога фотополимеризуемости” [10, 11]. Повышение давления приводит к увеличению содержания *H*-ориентаций в ПК фазе, и при давлениях ~ 1.5 ГПа ее содержание становится близким к 100% [19, 20, 28, 29] (рис.1). И хотя *H*-ориентация также не является оптимальной для протекания реакции, возникновение, в результате случайных термоактивируемых актов, взаимных ориентаций молекул, благоприятных для димеризации, в этом случае становится значительно более вероятным. Появление же димерных молекул приводит к локальному разупорядочению ПК фазы и “катализирует” таким образом дальнейшее течение реакции. Начиная с некоторого момента, процесс становится подобным процессу димеризации в ГЦК фазе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и фонда ИНТАС (гранты # 00-03-32600 и # IR-97-1015). Авторы выражают свою признательность К.Комацу за предоставление образца чистого димера (C₆₀)₂.

-
1. A.M.Rao, P.Zhou, K.A.Wang et al., *Science* **259**, 955 (1993).
 2. Y.Wang, J.M.Holden, X.Bi et al., *Chem. Phys. Lett.* **217**, 413 (1994).
 3. P.Nagel, V.Pasler, S.Lebedkin et al., *Phys. Rev.* **B60**, 16920 (1999).
 4. D.Porezag, M.R.Pederson, Th.Franenheim et al., *Phys. Rev.* **B52**, 14963 (1995).
 5. M.Menon, K.R.Subbaswamy, and M.Sawtarie, *Phys. Rev.* **B49**, 13966 (1994).
 6. G.B.Adams, J.B.Page, O.F.Sankey et al., *Phys. Rev.* **B50**, 17471 (1994).
 7. J.Fagerstrom and S.Stafstrom, *Phys. Rev.* **B53**, 13150 (1996).
 8. A.Soldatov, K.Prassides, O.Andersson et al., *Resent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Proc. 193 ECS Meeting, San Diego, v.6, 1998, p. 769.
 9. T.Ozaki, Y.Iwasa, and T.Mitani, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 289 (1998).
 10. P.Zhou, Z.-H.Dong, A.M.Rao et al., *Chem. Phys. Lett.* **211**, 337 (1993).
 11. B.Burger, J.Winter, and H.Kuzmany, *Z. Phys.* **B101**, 227 (1996).
 12. P.A.Heiney, J.E.Fisher, A.R.McGhie et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
 13. G.Kriza, J.-C.Ameline, D.Jerome et al., *J. Phys. I France* **1**, 1361 (1991).
 14. G.A.Samara, J.E.Schirber, B.Morosin et al., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3136 (1991).
 15. W.I.F.David, R.M.Ibberson, T.J.S.Dennis et al., *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
 16. В.А.Давыдов, Л.С.Кашеварова, А.В.Рахманина и др., *Письма в ЖЭТФ* **68**, 928 (1998).
 17. I.O.Bashkin, V.I.Rashchupkin, A.F.Gurov et al., *J. Phys. Condens. Matter.* **6**, 7491 (1994).
 18. O.Andersson, A.Soldatov, and B.Sundqvist, *Phys. Rev.* **B54**, 3093 (1996).
 19. J.A.Wolk, P.J.Horowski, and M.L.W.Thewalt, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3483 (1995).
 20. B.Sundqvist, *Adv. in Phys.* **48**, 1 (1999).
 21. B.Sundqvist, O.Andersson, A.Lundin et al., *Solid St. Commun.* **93**, 109 (1995).
 22. В.А.Давыдов, Л.С.Кашеварова, А.В.Рахманина и др., *Письма в ЖЭТФ* **63**, 778 (1996).
 23. K.Komatsu, G.W.Wang, Y.Murata et al., *J. Org. Chem.* **63**, 9358 (1998).
 24. V.A.Davydov, L.S.Kashevarova, A.V.Rakhmanina et al., *Phys. Rev.* **B61**, 11936 (2000).
 25. J.De Bruijn, A.Dvorkin, H.Szwarc et al., *Europhys. Lett.* **24**, 551 (1993).
 26. W.I.F.David, R.M.Ibberson, T.J.S.Dennis et al., *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
 27. P.A.Heiney, J.E.Fisher, and A.R.McGhie, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
 28. W.I.F.David and R.M.Ibberson, *J. Phys. Condens. Matter.* **5**, 7923 (1993).
 29. O.Blaschko, W.Rom, and I.N.Goncharenko, *J. Phys. Condens. Matter.* **8**, 4235 (1996).