

Оценка содержания высших фуллеренов в саже

И. Е. Кареев,^{a*} В. М. Некрасов,^b В. П. Бубнов^a

^aИнститут проблем химической физики Российской академии наук,
Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1.

Факс: (496) 515 5420. E-mail: kareev@icp.ac.ru

^bМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,

Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 51.

Факс: (495) 939 0175. E-mail: Inekrasov@inbox.ru

Предложена методика расчета содержания высших фуллеренов в саже, полученной в электрической дуге. Содержание высших фуллеренов в экстракте оценивали по данным ВЭЖХ с учетом экспериментально установленных мольных коэффициентов экстинкции фуллеренов C_{60} , C_{70} и суммарного мольного коэффициента экстинкции высших фуллеренов C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} на длине волны 310 нм УФ-детектора хроматографа.

Ключевые слова: электродуговой синтез, высшие фуллерены, экстракция, мольный коэффициент экстинкции, ВЭЖХ, оптическая спектроскопия.

Высшие фуллерены C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} и др. представляют научный интерес для изучения их реакционной способности^{1–3}, физико-химических свойств^{4,5} и создания на их основе новых материалов. Следует отметить одно из удивительных свойств высших фуллеренов — скелетные перегруппировки углеродного каркаса в процессе химических реакций⁶. В отличие от фуллеренов C_{60} и C_{70} , которые имеют только по одному структурному изомеру, удовлетворяющему правилу изолированных пятиугольников (Isolated Pentagon Rule, IPR), для фуллеренов C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} и др. характерен большой набор изомеров⁷. Число изомеров высших фуллеренов быстро возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Например, фуллерены C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} , C_{88} и C_{90} имеют соответственно по 2, 5, 7, 9, 24, 19, 35 и 46 IPR-изомеров⁷. Разнообразие высших фуллеренов и их изомеров существенно усложняет хроматографическую процедуру получения чистых соединений⁸.

В настоящее время наиболее эффективным и управляемым методом синтеза высших фуллеренов является электродуговое испарение графитовых электродов в атмосфере газообразного гелия⁹. Однако при испарении чистого графита содержание высших фуллеренов в фуллереновом экстракте не превышает 1–3 мас.%.^{10,11} В ряде работ^{12–14} было показано, что при испарении графитовых электродов с различными добавками (B, B_4C , Al_2O_3 , Si) содержание высших фуллеренов в фуллереновом экстракте возрастает, но при этом падает общий выход фуллеренов. Следует отметить, что известные из литературы оценки содержания высших фуллеренов в саже не позволяют определить его истинное значение. Это

в свою очередь затрудняет поиск эффективных подходов к синтезу высших фуллеренов и не решает проблемы с их доступностью. В работе¹² определение выхода высших фуллеренов в саже проведено с использованием масс-спектрометрических данных, на основе которых рассчитывали соотношения интенсивностей пиков фуллеренов C_{60} , C_{70} и высших фуллеренов. Масс-спектрометрические данные могут лишь качественно характеризовать присутствие в экстракте тех или иных фуллеренов, но не способны из-за различной ионизационной способности и сродства к электрону фуллеренов C_{60} , C_{70} и высших фуллеренов отражать количественные соотношения. В работе¹³ содержание высших фуллеренов в экстракте определяли методом ВЭЖХ путем интегрирования пиков на хроматограммах без учета мольных коэффициентов экстинкции фуллеренов и высших фуллеренов. Такой подход приводит к значительному завышению реального содержания высших фуллеренов в саже. Выход высших фуллеренов, полученный по этой методике в случае испарения в электрической дуге чистого графитового электрода, почти на порядок превышает известные из литературы величины^{10,11}. Аналогичные результаты, завышающие содержание высших фуллеренов в экстракте, приведены в работе¹⁴, где, как и ранее¹³, оценка относительного содержания высших фуллеренов выполнена на основании хроматограмм ВЭЖХ без учета мольных коэффициентов экстинкции отдельных фуллеренов.

В настоящей работе предложена методика оценки содержания высших фуллеренов C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} и др. в саже с учетом мольных коэффициентов экстинкции фуллеренов.