

СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Михайлов А.И.*, Пахомова В.А., Кузина С.И., Баскаков С.А., Шульга Ю.М.,
Володин А.А., Мурадян В.Е.

Институт проблем химической физики РАН
проспект акад. Семенова 1, Черноголовка, 142432, Россия

* Факс (096)515 54 20, E-mail: alfaim@icp.ac.ru

Введение

Одним из центральных направлений в химии углеродных наноматериалов является их модифицирование с целью получения новых соединений и материалов с различными функциональными свойствами. В этой связи их галогенирование представляет значительный интерес, поскольку хлор- и фторпроизводные могут быть использованы в качестве молекулярных интермедиатов. Химическое присоединение к функциональным группам дают основу для создания принципиально новых пространственных структур на базе углеродных наноматериалов.

Ранее нами были исследованы твердофазные реакции галогенирования с получением свободных радикалов при низких температурах (30-200 K) при прямом взаимодействии молекулярного фтора и хлора с полимерными материалами. Было показано, что реакции галогенирования имеют цепной характер и протекают с высоким выходом свободных радикалов. Стадии инициирования рассматривались в рамках модели многоцентровых реакций в полимолекулярном комплексе с участием молекулярного фтора или хлора [1,2]. Эти методические подходы, разработанные для исследования твердофазных реакций галогенирования полимерных систем, были использованы в настоящей работе с целью выявления экстремальной реакционной способности углеродных наноматериалов при низких температурах и исследования методами ЭПР-, ИК -спектроскопии, элементного и гравиметрического анализом процессов низкотемпературного (77-240K) фторирования и хлорирования фуллеренов C_{60} , одно- и многостенных нанотрубок, нановолокон и т.д. с целью их функционализации и получения соответствующих прекурсоров.

Результаты и обсуждение

Фуллерен обладает собственным парамагнетизмом, который проявляется в спектрах ЭПР в виде узких синглетных линий шириной $\Delta H=0,2\text{ мТ}$ и $g=2,002$ (рис.1, спектр 1), иногда регистрируется дополнительный

синглет при $g=1.998$ (спектр 2). Фоновые парамагнитные центры (ПМЦ) могут быть обусловлены дефектами структуры либо остаточными продуктами синтеза и очистки [3]. Их концентрации для фуллеренов различного происхождения составляют $3 \times 10^{17} - 4 \times 10^{15}$ спин/г. При контакте C_{60} с молекулярным фтором при 77 K появляется новый сигнал, представляющий собой синглет шириной $\Delta H=1,7\text{ мТ}$ и $g=2,0023$, в центре которого виден узкий фоновый синглет (спектр 3). В отличие от узкого, новый сигнал не насыщается и при мощности СВЧ-поля $\sim 5,0\text{ мВт}$ его можно выделить в чистом виде (спектр 4). Концентрация ПМЦ за счет фторирования увеличивается до $1,3 \times 10^{19}$ спин/г. Полученные ПМЦ обладают высокой стабильностью и при разогреве фторированных образцов до 373 K их концентрация и спектр ЭПР не изменяются.

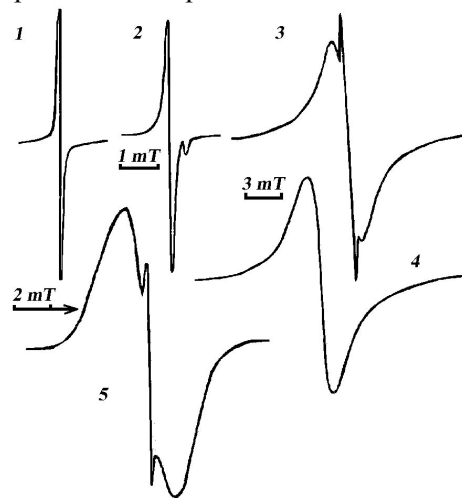


Рис.1. Спектры ЭПР фуллерена C_{60} (1, 2), фторированного (3, 4) и хлорированного (5) при 77K C_{60} .

В отличие от фтора, который взаимодействует практически со всеми типами химических связей, молекулярный хлор проявляет селективность и при низких температурах реагирует в основном с двойными связями олефинового типа. Поэтому для преодоления большой энтальпии и энергии активации инициирования хлорирования применяли УФ-облучение системы, чтобы вызвать диссоциацию хлора на атомы.

Необходимым условием оптимального взаимодействия атомов хлора с твердыми наноматериалами было предварительное выдерживание образцов в жидком хлоре в течение нескольких часов, после чего образцы облучали УФ-светом ($\lambda \geq 360$ нм) при 77 или 200 К. При радикальном хлорировании фуллерена C_{60} в спектрах ЭПР зарегистрированы синглетные линии различной ширины ($\Delta H = 1.5-2,7$ мТ, $g = 2.000$), что связано, по-видимому, с различием в условиях предварительной обработки и временем облучения образцов (рис.1, спектр 5). Синглетные линии хлорированного фуллерена можно отнести к ПМЦ на сопряженных молекулярных системах фуллерена, присоединивших несколько атомов хлора. О появлении хлора в сопряженной системе свидетельствует также факт уменьшения эффектов насыщения сигнала ЭПР хлорированного образца по сравнению с чистым C_{60} , что объясняется сильным спин-решеточным взаимодействием хлор содержащих ПМЦ, и увеличением скорости спин-решеточной релаксации системы.

В зависимости от условий хлорирования концентрации ПМЦ достигали величин $7 \times 10^{16} - 1.3 \times 10^{18}$ спин/г (при фоновой концентрации 4×10^{15} спин/г, $\Delta H = 0,2$ мТ, $g = 2.002$). В отличие от ПМЦ во фторированных образцах, ПМЦ хлорированного фуллерена нестабильны и при повышении температуры (250-400 К) их концентрация резко уменьшается (в 10-15 раз).

На основании гравиметрического и элементного анализа брутто-формулы продуктов хлорирования фуллерена можно определить как $C_{60}Cl_n$ ($n = 2-8$). В ИК-спектрах широкие линии (рис.2) в районе характеристических колебаний связей C-Cl (частоты 885, 850 и 808 cm^{-1}) указывают на присутствие смеси изомеров с разным составом хлора [4].

Реакции хлорирования углеводородов обычно протекают по радикально-цепному механизму. Можно полагать, что этот механизм характерен и для фотохлорирования углеродных наноматериалов при низких температурах. Длина кинетической цепи низкотемпературного хлорирования фуллерена достигала величин $3 \times 10^4 - 10^6$ (для хлорпроизводных состава $C_{60}Cl_2$ и $C_{60}Cl_8$ соответственно).

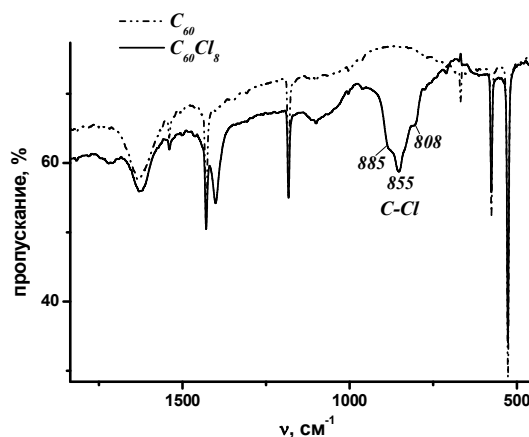


Рис.2. ИК-спектр хлорированного фуллерена.

Элементный анализ хлорированных образцов углеродных нановолокон и многостенных нанотрубок показал, что содержание хлора в полученных соединениях составляет 5,8 и 1,3 масс. % соответственно.

Выводы

Таким образом, впервые показано, что углеродные наноматериалы (фуллерены, одно- и многостенные нанотрубки, нановолокна) весьма реакционноспособны в криогенных условиях (при 77 К) к реакциям цепного галогенирования (F_2 , Cl_2) с длиной кинетической цепи до $10^4 - 10^5$ звеньев. Зарегистрированы спектры ЭПР активных свободно-радикальных интермедиатов. С помощью ИКС показано наличие в продуктах полос колебаний C-Cl связей. Впервые проведено фотохлорирование углеродных нановолокон, одно- и многостенных нанотрубок при низких температурах.

Литература

1. Кузина С.И., Демидов С.В., Денисов Н.Н., Михайлов А.И. Синхронные реакции образования свободных радикалов при низкотемпературном хлорировании ароматических и олефиновых углеводородов. Изв. АН, Сер. хим., 1999, 335.
2. Кузина С.И., Куликов А.В., Демидов С.В., Моравский А.А., Михайлов А.И. Фторирование органических материалов при гелиевых температурах. Журнал Физ. химии, 2005, т. 79, №5, с. 797-803.
3. Hoffman S.K., Hilezer W., Kempin'ski W., Stankowski J. Solid State Commun. 93, 3, 197, 1995.
4. Cataldo F. Gazetta Chimica Italiana, 1993, 123, p.475.