

А. И. Харламов, Н. В. Кириллова

Новое вещество: молекулярные кристаллы фуллереноподобной N-содержащей молекулы углерода — $(C_{50}N_{10})O_3H_{10}$ *(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. Т. Картелем)*

Нову сполуку $(C_{50}N_{10})O_3H_{10}$ синтезовано при термічному перетворенні молекул піридину. Атом азоту в молекулі має чотири ковалентні зв'язки з атомами вуглецю в сітці та один зв'язок реалізується з поверхневими атомами кисню (N–O–H) або атомами водню (N–H). Гідрофуллерени було синтезовано з молекул вуглеводнів. N-допирований нановуглець з великим вмістом азоту синтезовано вперше.

В публикациях [1, 2] были впервые представлены экспериментальные результаты, которые продемонстрировали возможность образования фуллеренов и гидрофуллеренов при прямом термическом превращении ароматических углеводородов. Ранее было принято считать, что образование фуллеренов возможно только из паров углерода или в струе пламени неполного горения бензола в кислороде при пониженном давлении [3, 4], а гидрофуллеренов — из фуллеренов при их гидрировании различными восстановителями [5–7].

Известно, что при пиролизе наряду с деструкцией связей C–C реализуется наращивание (поликонденсация и полимеризация) C–C связей с образованием либо различных морфологий наноуглерода (трубок, анионов, тороидов и волокон [8–10]), либо полиядерных ароматических молекул. В последнее время в связи с обнаружением углеродных молекул (одностенных нанотрубок) и наноструктур, масштабно и наиболее детально исследовались в основном полимерные наноструктуры [8–10].

В настоящем сообщении представлены экспериментальные результаты по исследованию полимерных ароматических молекул и продуктов их гидрирования [11], образование которых является наиболее вероятным в водородной атмосфере термического превращения молекул углеводородов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Опыты проведены на установке, обычно используемой для получения углеродных наноструктур, которая была модифицирована относительно скорости ввода реагента, его концентрации и времени контакта. В качестве исходных реагентов брали бензол и его гомологи, а также пиридин (C_5H_5N) как ароматический гетероаналог бензола. Неароматические азотсодержащие органические вещества (ацетонитрил, этил- и диэтиламины), а также меламина и аммиак часто применяются в процессах пиролиза в качестве прекурсоров для получения N-допированного наноуглерода. Так, при пиролизе ($900\text{ }^\circ\text{C}$) ацетонитрила при повышенном давлении (5 бар) образуется наноуглерод с атомным содержанием азота до 3% [12]. Использование аммиака (вместе с этиленом) в качестве азотирующего реагента обеспечивает получение наноуглерода с массовым содержанием азота до 7% [13]. Однако проблема синтеза наноуглерода с большим (более 10%) содержанием гетероатома остается чрезвычайно актуальной, поскольку гетероатомы, введенные в углеродную матрицу, способны существенно изменять электронные параметры и каталитические свойства наноуглерода.

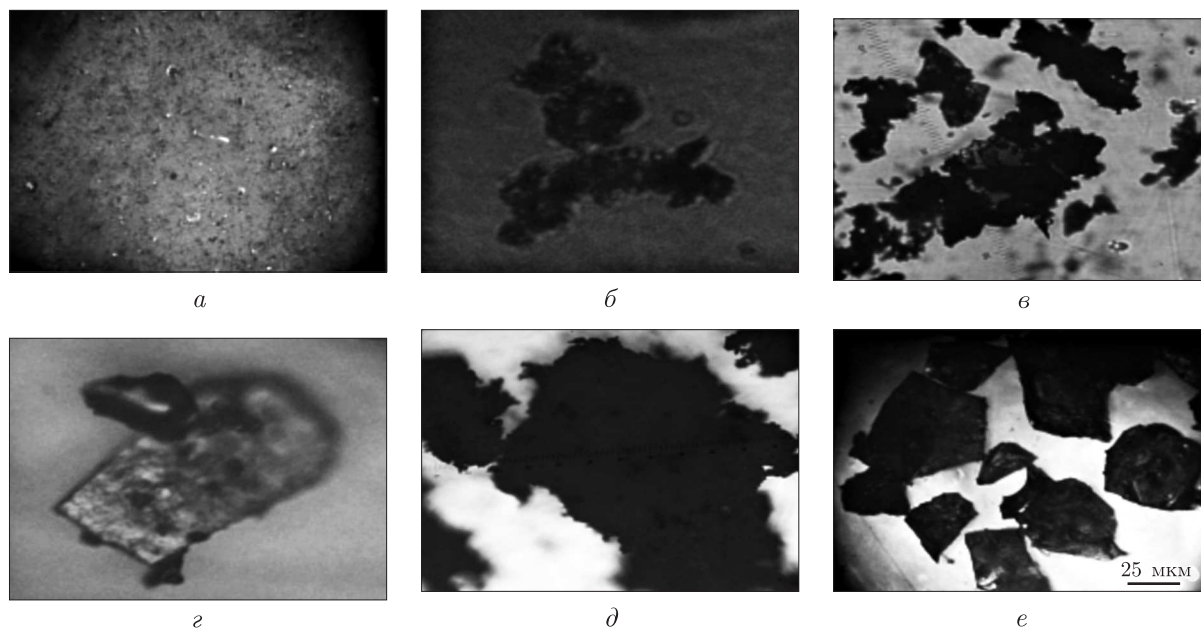


Рис. 1. Оптическая микроскопия в поляризованном проходящем свете красно-коричневого (а, б) и светлого (в, г) гидрофуллерена, а также красных кристаллов N-допированного фуллерена (д, е)

Экспериментальные результаты показали, что состав растворимого продукта, образуемого при термическом превращении бензола и его гомологов, существенно зависит от температуры и скорости подачи реагента, но практически не зависит от состава прекурсора. Здесь представлены исследования толуолбензольных экстрактов из 17 продуктов, полученных при фиксированных режимах синтеза. Осаждение растворенных веществ с целью синтеза фуллеренов и гидрофуллеренов осуществлено посредством добавления спирта к экстрактам, а также за счет испарения растворителя из этих экстрактов. Цвет порошка, осаждаемого из приготовленных экстрактов спиртом, зависит от режима термического превращения углеводородов и изменяется от красно-коричневого до светло-желтого (рис. 1). (Обычно при гидрировании фуллеренов получают гидриды фуллеренов белого ($C_{60}H_{32-36}$) и коричневого цвета [14].) Рентгенограммы образцов гидрофуллеренов разного цвета практически совпадают (рис. 2): в рентгенограмме присутствуют две наиболее интенсивные интерференционные полосы с периодами $d = 0,3952$ нм и $d = 0,2075$ нм. Уширение линий на дифрактограммах может быть обусловлено нанодисперсностью порошка и наноразмерностью его кристаллитов. Отдельные кристаллы светлого порошка в проходящем поляризованном свете окрашены в ярко-оранжевый цвет, а красно-коричневого порошка — в красный (см. рис. 1). Согласно химическому анализу, осажденные порошки красно-коричневого цвета состоят из углерода, водорода (до 4,1% по массе) и кислорода (до 3,5% по массе). Исследование толуольного раствора коричнево-красного порошка посредством масс-спектрометрического анализа показало отсутствие в спектрах и положительных, и отрицательных ионов линий, характерных для фуллеренов C_{60} и C_{70} . Вместе с тем спектр, в частности, положительных ионов содержит множество определенным образом (через 24 или 25 ед.) чередующихся линий (рис. 3). Суммирование значений m/z соответствующих двух линий, например $354 + 379$, $255 + 481$ и $182 + 557$ дает m/z с 733, 736 и 739, которые, вероятно, характерны для частично гидрированного фуллерена, в частности составов $C_{60}H_{13}$,

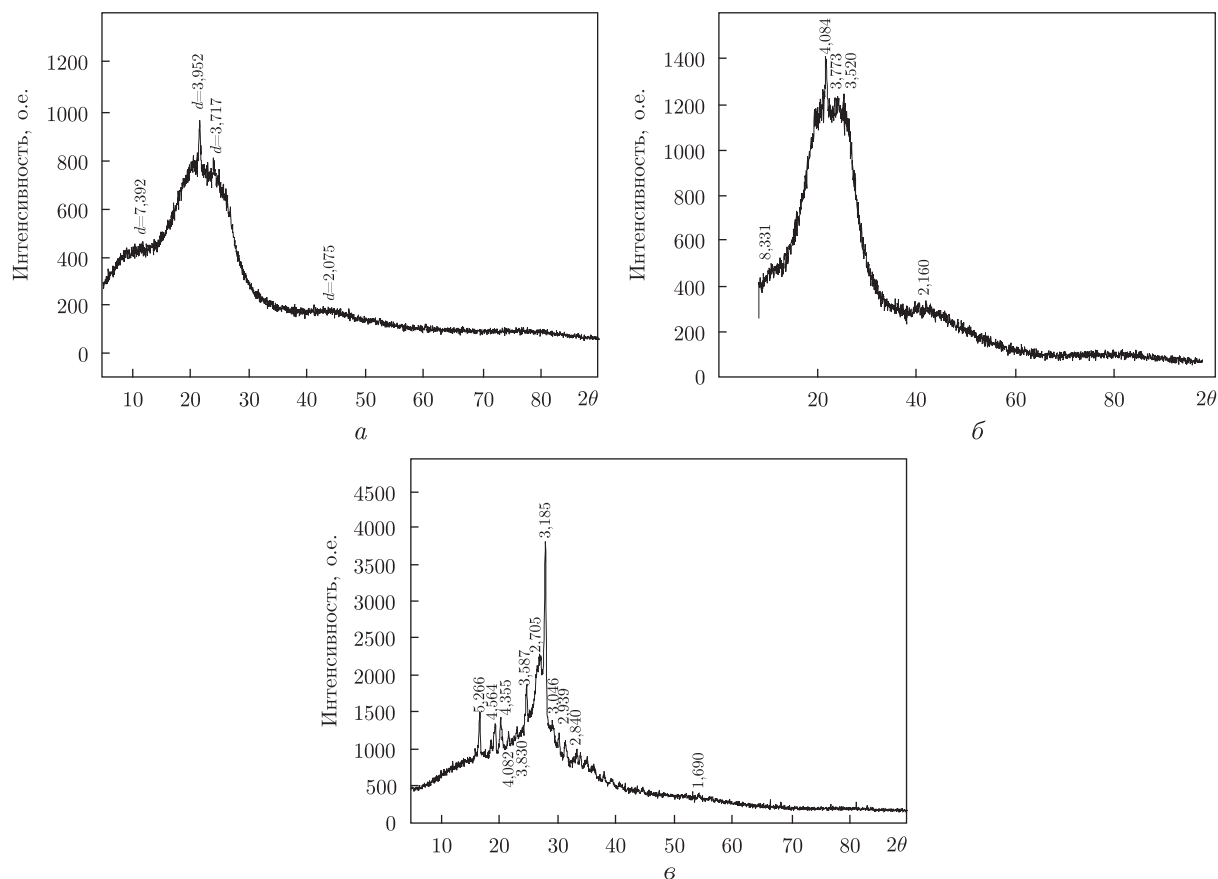


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы красно-коричневого образца гидрофуллерена (а), нанougлерода (б) и N-допированного фуллерена (в)

$C_{60}H_{16}$ и $C_{60}H_{19}$. Линии со значениями m/z 726 и 751 или 789 и 861 также могут принадлежать гидридам соответствующих фуллеренов (в основном сверхстехиометрическому $C_{60}H_{69}$). Гидрофуллерены под действием лазерного облучения, вероятно, подвергаются деструкции с образованием неэквивалентных по размеру кластеров. Однако возможно, что в масс-спектрах фиксируются кластеры $C_{29}H_6$ и $C_{31}H_7$ с незамкнутой структурой, которые являются полупродуктами реакций образования гидрофуллеренов и фуллеренов. Отметим, что ранее [1] в масс-спектрах отрицательных ионов толуольных растворов были обнаружены как фуллерен C_{60} , так и его гидрофуллерены. Последние в отличие от C_{60} образуются с большим выходом в исследованном процессе.

Пиридин в режиме термической поликонденсации более легко, чем бензол, трансформируется в продукт, состоящий из твердой и распределенной на ее поверхности жидкой фазы. Из этого продукта извлекается вначале вещество **B**, растворимое преимущественно в воде и спирте (в толуоле это вещество растворяется незначительно). Остаток после обработки растворителями разной химической природы напоминает по внешнему виду нанougлерод, что и подтверждено данными рентгенофазового анализа (см. рис. 2). Все образцы нанougлерода, синтезируемые при разных режимах, содержат также водород, кислород и азот (табл. 1). В отличие от водорода количество азота и кислорода в образцах нанougлерода заметно изменяется и достигает почти 15 и 10% соответственно.

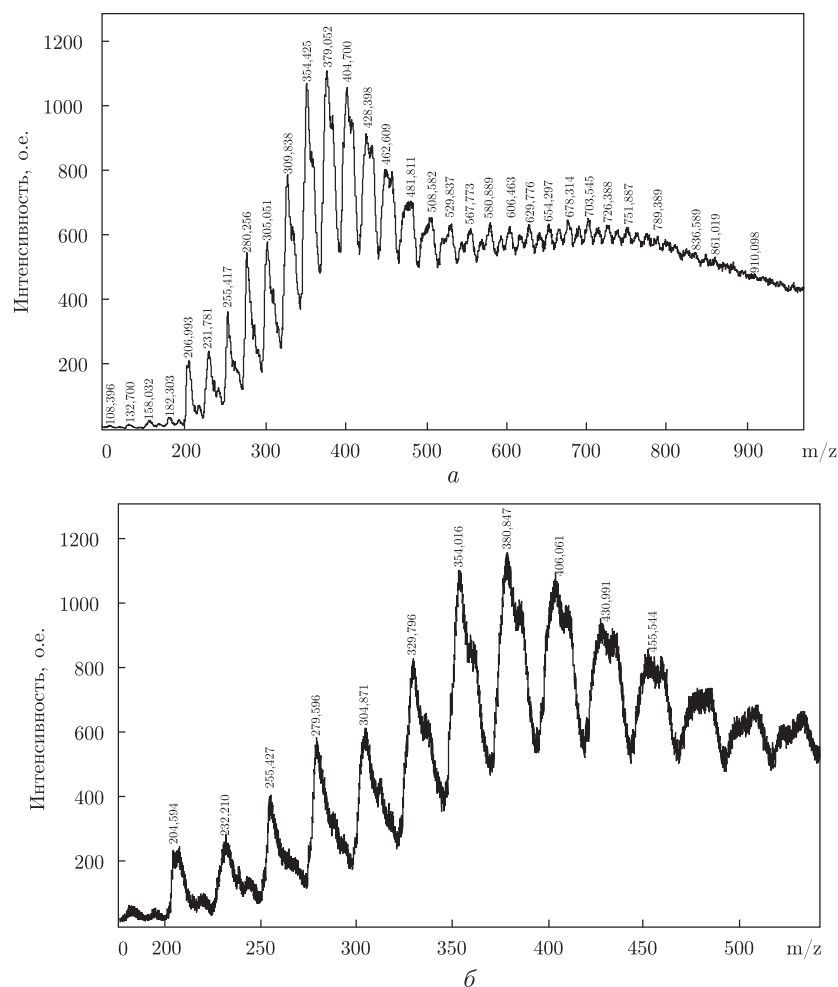


Рис. 3. Масс-спектры положительных ионов из толуольных растворов гидрофуллеренов. (Спектры выполнены Т. Ю. Громовым в Центре коллективного пользования МАЛДИ Института химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины.)

Исследование образца 4 посредством РФЭС показало (см. табл. 1), что в его поверхностном слое содержится значительно большее количество азота, и кислорода. Для азо-

Таблица 1. Химический состав наноуглерода, полученного в режиме поликонденсации пиридина (образцы 1–5) и в режиме обычного пиролиза (образец 6), а также экстрагированного вещества **В** (образцы 7–9)

Образец	N	O	H	C	Формульный состав
1	14,70	10,10	0,31	25,11	
2	10,50	6,60	0,80	82,10	
3	4,10	1,10	0,23	94,47	
4	8,70	6,50	0,50	84,30	
РФЭС	9,10	10,10	—	78,40	
5	6,07	3,96	1,30	88,67	
6	3,78	0,38	—	95,74	
7	17,10	5,50	1,20	72,20	$C_{6,01}N_{1,22}O_{0,344}H_{1,2} \times 8,3 = (C_{50}N_{10})O_3H_{10}$
8	17,08	5,49	1,31	72,12	$C_{6,01}N_{1,22}O_{0,344}H_{1,31} \times 8,3 = (C_{50}N_{10})O_3H_{11}$
9	18,70	7,82	0,89	72,59	$C_{6,05}N_{1,4}O_{0,49}H_{0,89} \times 8,27 = (C_{49}N_{11})O_4H_7$

та достаточно отчетливо видны четыре группы линий с максимумами 398,0, 398,4, 398,9, 400,3 эВ, где первые два пика примерно равной интенсивности и характерны, вероятно, для пиридиноподобного азота. Третий и четвертый максимумы обычно относят к азоту четвертичному, связанному в NH₂- или CN-группах соответственно. Для кислорода видны также четыре группы линий с максимумами 530,5, 531,3, 533,3, 535,3 эВ, где интенсивности первых двух пиков примерно равны. В РФЭС окисленных углей с малым содержанием азота (менее 3%) обычно наблюдаются только три последних максимумов [15] и, следовательно, линия с 530,5 эВ является характеристической для полученного нами “пиридинового” наноглерода. Важно отметить, что наноглерод, образуемый при обычном процессе пиролиза пиридина, содержит менее 4% азота (см. табл. 1).

ИК-спектры образцов “пиридинового” наноглерода (рис. 4), содержащих разное количество азота, практически совпадают (табл. 2). Полоса поглощения в области 1558–1570 см⁻¹ соответствует сопряженной системе С=С связей. Полосы при 814–991 см⁻¹ могут быть отнесены к деформационным колебаниям связей С–Н в сопряженных системах. Полоса при 1686 см⁻¹ (или 1632 см⁻¹) ответственна, вероятно, за связи С=N или С=О: видна заметная тенденция повышения интенсивности этой линии по мере повышения содержания азота и кислорода в образце. Хотя следует отметить, что в парациане (CN)_x и во многих других веществах, содержащих связи С=N, полоса поглощения проявляется при 1570 см⁻¹, т. е. также как и полоса связи С=С. Для групп –С=О обычно характерны полосы поглощения при 1715–1730 см⁻¹. Наблюдаемое смещение полос поглощения для связей С=N и С=О, возможно, связано с большей их планарностью в сопряженной структуре N- и O-допированной углеродной матрицы. (Не исключено, что полоса при 1632 см⁻¹ обусловлена молекулами воды, адсорбированными КВг.)

В рамановском спектре образца 4 “пиридинового” наноглерода видны примерно равной интенсивности две линии при 1589 и 1348 см⁻¹. Первая линия вполне соответствует углероду *sp*²-гибридизации с сопряженными связями. Значение второй линии несколько меньше значения (1356 см⁻¹), принимаемого для *sp*³-гибридизации в разупорядоченном графите, но больше значения (1332 см⁻¹), характерного для углерода *sp*³-гибридизации в алмазе. Возможно, что понижение степени планарности графеновых плоскостей, состоящих из пиридиновых гексагонов, обусловлено замещением в них атомов углерода атомами азота. Таким образом, наноглерод как твердый продукт поликонденсации пиридина может наследовать почти 80% его азота.

Водный или спиртовой фильтрат вещества **В** после его концентрирования приобретает ярко-красный цвет. После испарения растворителя образуется темно-красный порошок, который достаточно легко может быть опять растворен в спирте (или в воде). В зависимости от растворителя и интенсивности его испарения наблюдается разная степень кристаллизации вещества **В**. Из спиртового (или водного) раствора вещество **В** может осаждаться в виде ярко-красных анизотропных частиц (см. рис. 1). Согласно химическому анализу, вещество

Таблица 2. Сопоставление значений полос поглощения для образцов 1, 2, 3 наноглерода и образца 7 ((C₅₀N₁₀)O₃H₁₀) с разным содержанием азота

Образец	w _N , %	Полоса поглощения, см ⁻¹									
1	14,7	—	1686	1558	1524	1524	1423	1362	1308	1281	991
2	10,5	—	1632	1566	1531	1500	1423	1365	1304	1284	814; 899
3	4,1	—	—	1570	1520	1504	1423	1365	1292	1273	837
7	17,1	2220	1670	1562	—	—	1427	1369	1311	1242	—

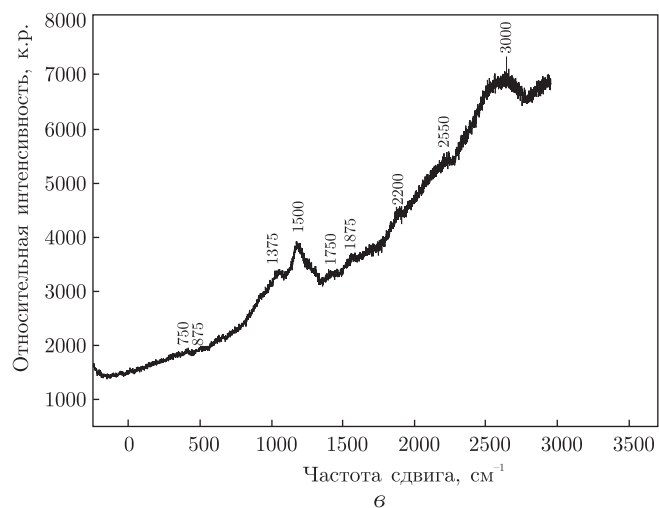
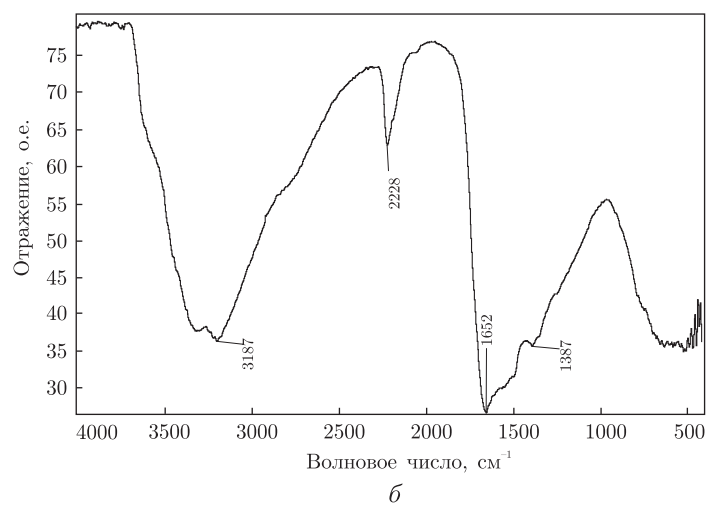
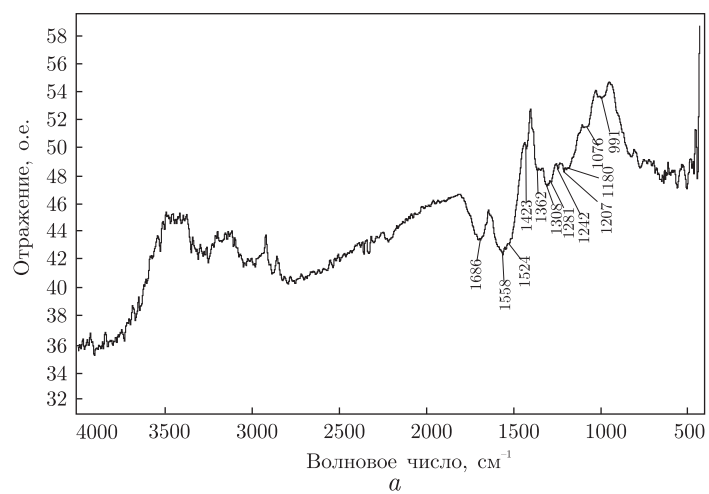


Рис. 4. ИК-спектры N-допированного нанокуглерода (а) и N-допированного фуллерена (б), а также рамановский спектр N-допированного фуллерена (в)

В состоит из азота, кислорода, водорода и углерода. В табл. 1 представлены три типичных образца вещества **В**, полученных в разных опытах. Соотношение С/Н во всех трех образцах почти такое же, как в исходном реагенте, пиридине, а формульные составы молекул отличаются лишь незначительно. Спиртовый фильтрат образца 7 был исследован посредством хроматографического и масс-спектрометрического анализа. В масс-спектре имеется группа линий с массовыми числами: 802,6, 413,0, 364,8, 339,9. Однако основным, существенно более интенсивным, является первый пик, поэтому молекулярную формулу основного вещества в соответствии с его формульным составом можно представить как $(C_{50}N_{10})O_3H_{10}$ с молекулярной массой 798. (Разница в 4 ед. может быть обусловлена присутствием более тяжелых изотопов некоторых элементов.)

В ИК-спектре образца 7 (см. рис. 4) присутствуют полосы поглощения при 1652, 1570 и 1387 cm^{-1} , которые характерны одновременно и для углеродного каркаса с сопряженными связями, и для амидных групп $-NH-C(O)$. Однако в отличие от ИК-спектра “пиридинового” наноуглерода в ИК-спектре образца 7 присутствуют полосы при 3187 и 3340 cm^{-1} , которые ответственны за связи в группах N–H и O–H. ИК-спектр содержит также полосу поглощения при 2228 cm^{-1} , которая, как правило, характерна для нитрильной $-CN$ -группы, сопряженной с олефином или бензолом. Однако в спектре отсутствуют полосы, характерные для C–H связей. Поэтому можно полагать, что атомы углерода в данной молекуле образуют замкнутую систему. Рамановский спектр образца 7 (см. рис. 4) содержит две наиболее интенсивные линии с 1375 и 1500 cm^{-1} , которые отвечают sp^3 - и sp^2 -гибридизированным состояниям атомов углерода соответственно. Линия, характерная для атома углерода sp^2 -гибридизации, является не только более интенсивной, но и существенно (почти на 90 cm^{-1}) смещена в область меньших частот. В спектре присутствует также достаточно размытая линия в области 3000 cm^{-1} , которая может соответствовать связям N–H и O–H.

Дальнейшие исследования данного соединения посредством ЯМР позволят более определенно говорить о его структуре. Однако на основании представленных результатов можно предположить, что молекула $(C_{50}N_{10})O_3H_{10}$ имеет замкнутую фуллереноподобную структуру, элементом построения которой является молекула пиридина. Поликонденсация молекул пиридина (также как и молекул бензола при образовании фуллерена) обеспечивает формирование N-допированной графеновой структуры $(C_{50}N_{10})$. Вследствие высокого экзoeffекта образования множества новых сопряженных связей, в переходной структуре атомы азота и углерода могут находиться в чрезвычайно возбужденном состоянии. Поэтому атом азота с ближайшим атомом углерода может образовать четвертую ковалентную связь N–C, используя один электрон своей неподеленной пары. Оставшийся электрон атома азота может участвовать в образовании связей N–O–H или N–H на поверхности (экзоэдрально) этой сетки.

Таким образом, созданный новый маршрут пиролиза обеспечивает преимущественную поликонденсацию реагентов. Молекулы бензола и его гомологов трансформируются в молекулы фуллеренов и гидрофуллеренов. При поликонденсации молекул пиридина образуется новое вещество в виде замкнутой фуллереноподобной молекулы углерода $(C_{50}N_{10})O_3H_{10}$ (N-допированный фуллерен). Вещество хорошо растворимо в спирте и воде и плохо — в бензоле и толуоле. Из пиридиновых гексагонов формируется также “пиридиновый” наноуглерод с большим содержанием азота.

1. Харламов А. И., Кириллова Н. В. Фуллерены и гидридофуллерены как продукты трансформации (поликонденсации) молекул ароматических углеводородов // Доп. НАН України. – 2009. – № 5. – С. 115–122.

2. Kharlamov A. I., Kirillova N. V., Fomenko V. V. et al. New route of thermal transformation of hydrocarbons and novel structures and compounds of carbon // 11th Intern. conf. "Hydrogen Materials and Chemistry of Carbon Nanomaterials" (ICHMS'2009), Yalta, Crimea, Aug. 20–23, 2009. – Yalta, 2009. – P. 338–341.
3. Goel A., Hebgen P., Sande V., Howard J. Combustion synthesis of fullerenes and fullerene nanostructures // Carbon. – 2002. – **40**. – P. 177–182.
4. Hebgen P., Goel A., Howard J., Rainey I. et al. Synthesis of fullerenes and fullerene nanostructures in a low-pressure benzene/oxygen diffusion flame // Proc. Comb. Inst. – 2000. – **28**. – P. 1397–1404.
5. Гольдшлегер Н. Ф., Моравский А. П. Гидриды фуллеренов: получение, свойства, структура // Успехи химии. – 1997. – **66**, № 4. – С. 353–375.
6. Тарасов Б. П., Фокин В. Н., Моравский А. П. и др. Синтез и свойства кристаллических гидридов фуллеренов // Изв. АН. Сер. хим. – 1998. – № 10. – С. 2093. – 2096.
7. Attalla M. I., Vassallo A. M., Tattam B. N. et al. Preparation of hydrofullerenes by hydrogen radical induced hydrogenation // J. Phys. Chem. – 1993. – **97**, No 24. – P. 6329–6331.
8. Харламов А. И., Кириллова Н. В., Лойченко С. В. и др. Тороидальные наноструктуры углерода. Одностенные 4-, 5- и 6-гранники и нанокольца // Доп. НАН України. – 2004. – № 1. – С. 95–100.
9. Харламов А. И., Ушкалов Л. Н., Кириллова Н. В. Одновременный рост анионоподобных и трубчатых углеродных структур при пиролизе бензола // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – **42**, № 2. – С. 90–95.
10. Харламов А. И., Ушкалов Л. Н., Кириллова Н. В. и др. Синтез луковичных наноструктур углерода при пиролизе ароматических углеводородов // Доп. НАН України. – 2006. – № 3. – С. 97–103.
11. Kharlamova G., Kharlamov A., Kirillova N., Skripnichenko A. Novel transparent molecular crystals of carbon // Functionalized Nanoscale Materials, Devices, and Systems / Eds. A. Vaseashta, I. Mihailescu. – Dordrecht: Springer, 2008. – P. 373–379.
12. Khavrus V. O., Ibrahim E. M. M., Leonhardt A. et al. Simultaneous synthesis and separation of single – and multi-walled CN_x nanotubes // CarboCat-III 3. Intern. Symp. on Carbon for Catalysis, Berlin, Germany, Nov. 9–12, 2008. – Berlin, 2008. – P. 17.
13. Istmagilov Z. R. Design of nitrogen doped carbon materials for preparation of advanced catalysts // CarboCat-III 3. Intern. Symp. on Carbon for Catalysis, Berlin, Germany, Nov. 9–12, 2008. – Berlin, 2008. – P. 7.
14. Фокин В. Н., Шульга Ю. М., Фокина Э. Э. и др. Фуллерен в среде аммиака // Альтернат. энергетика и экология. – 2004. – № 6. – С. 20–23.
15. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах / Под ред. В. В. Стрелко. – Киев: Наук. думка, 2008. – 303 с.

Институт проблем материаловедения
и.м. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 11.08.2010

O. I. Kharlamov, N. V. Kirillova

New substance: molecular crystals of fullerene-like N-containing molecule of carbon — (C₅₀N₁₀)O₃H₁₀

The new compound (C₅₀N₁₀)O₃H₁₀ has been synthesized at the thermal transformation of pyridine. Nitrogen atoms into molecule (C₅₀N₁₀)O₃H₁₀ have 4 covalent bonds with carbon atoms in the net, and one bond is realized with surface oxygen atoms (N–O–H) or hydrogen atoms (N–H). Hydrofullerenes were first obtained by direct synthesis from hydrocarbons molecules. N-doped nano-carbon with large (> 14%) content of nitrogen has been synthesized.