

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ГЕЛИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СИНТЕЗА  
ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ**У. Е. Гуляева<sup>1,2\*</sup>, Н. Г. Внуква<sup>1,2</sup>, А. И. Дудник<sup>1,2</sup>, Г. Н. Чурилов<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Сибирский федеральный университет

Российская Федерация, 660041, г. Красноярск, просп. Свободный, 79

<sup>2</sup>Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН

Российская Федерация, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38

\*E-mail: g.uliana.ev@gmail.com

*Одним из уникальных свойств молекул фуллеренов является способность заключать внутри своего углеродного каркаса атомы и молекулы. Эндоедральными называют фуллерены с компонентами, помещенными в углеродный каркас. Эндоедральные углеродные структуры представляют собой новый класс объектов нанометровых размеров, которые обладают уникальными физико-химическими свойствами и чрезвычайно перспективны для практического использования. Исследование уникальных свойств эндоедральных металлофуллеренов и их применение может решить ряд важных задач в электронном приборостроении и аэрокосмической области, например, в качестве наноструктурных суперпоглощающих покрытий при разработке новой авиационной техники. Описана методика, которая позволяет достаточно быстро определять содержание эндоедральных металлофуллеренов в фуллереновой смеси, полученной из углеродного конденсата, синтезированного с добавлением оксида металла. В основе методики лежит применение методов масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии. Методом масс-спектрометрии определяется вид эндоедральных металлофуллеренов, в котором присутствует атом-гость, а методом элементного анализа определяется количество этого элемента, содержащегося в фуллереновой смеси. Методика может применяться при необходимости быстрого определения весового процентного содержания эндоедральных металлофуллеренов в фуллереновой смеси при данных параметрах синтеза, если образуется только один вид, и среднего количества эндоедральных металлофуллеренов, если образуются несколько видов. На примере Gd@C<sub>82</sub> показан эффективный способ синтеза, выделения и анализа эндоедральных металлофуллеренов.*

*Ключевые слова:* эндоедральные металлофуллерены, гадолиний, атомно-эмиссионный анализ.

Sibirskii Gosudarstvennyi Aerokosmicheskii Universitet  
imeni Akademika M. F. Reshetneva. Vestnik  
Vol. 17, No. 2, P. 466–469**INFLUENCE OF HELIUM PRESSURE ON THE SYNTHESIS EFFICIENCY  
OF ENDOHEDRAL METALLOFULLERENES**U. E. Guliaeva<sup>1,2\*</sup>, N. G. Vnukova<sup>1,2</sup>, A. I. Dudnik<sup>1,2</sup>, G. N. Churilov<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Siberian Federal University

79, Svobodny Av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation

<sup>2</sup>Kirensky Institute of Physics SB RAS

50/38, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation

\*E-mail: g.uliana.ev@gmail.com

*One of the unique properties of fullerene molecular is the possibility to contain atoms and molecules inside the carbon cage. "Endohedral" is used for fullerene with species incorporated in the carbon cage. Endohedral carbon structures are the new class of nanosized objects with unique chemical and physical properties and advanced applications. A number of important tasks of electronic and aerospace engineering may be solved by investigation of endohedral metallofullerenes properties and their application, for example, for nanostructured super absorbent coatings and new aerotechnics. In this paper the method for fast determination of endohedral metallofullerenes content at the fullerene mixture which was synthesized with metal oxide addition is presented. The methods of mass spectroscopy and atom emission element analysis are determined at the technique. By the method of mass spectroscopy the type of endohedral metallofullerenes with atom-guest is registered and by the method of emission spectroscopy the quantity of that element which contained at the fullerene mixture. The technique may be used for rapid determination of endohedral metallofullerenes weight percents at the fullerene mixture in case if only one type of endohedral metallofullerenes is in fullerene mixture, and of endohedral metallofullerenes average content if there are different*

types of endohedral metallofullerenes at the fullerene mixture. The effective synthesis method, extraction and analysis of endohedral metallofullerenes are demonstrated on the example of  $Gd@C_{82}$ .

**Keywords:** endohedral metallofullerenes atomic, gadolinium, emission analysis.

**Введение.** Особенность электронной структуры эндодральных металлофуллеренов (ЭМФ), связанная с передачей валентных электронов металла фуллереновой оболочке, фундаментальным образом отражается на свойствах этих соединений. Структурно ЭМФ отличаются от пустых фуллеренов тем, что ион металла внутри молекулы расположен со смещением относительно центра фуллереновой клетки. За счет этого молекула, например  $Gd@C_{82}$ , имеет большой электрический дипольный момент  $\sim 4D$  [1]. Это определяет характер межмолекулярного взаимодействия в кристалле, что в свою очередь является причиной упорядоченного расположения эндодральных молекул в кристалле и обуславливает спонтанную электрическую поляризацию кристаллов и, как следствие, их сегнетоэлектрические свойства. Данные свойства могут найти интересные применения в электронике. Еще одна особенность ЭМФ – переход валентных электронов атома металла на внешнюю оболочку молекулы фуллерена, что также оказывает влияние на характер межмолекулярного взаимодействия фуллеренов в кристалле. К слабому вандерваальсову добавляется более интенсивное ковалентное взаимодействие, что придает кристаллу большую стабильность и повышает его механическую прочность [2].

Исследования показали, что смещение металла относительно геометрического центра молекулы связано с передачей валентных электронов от инкапсулированного атома на внешнюю поверхность фуллереновой оболочки и возникающим сильным электростатическим взаимодействием образующегося при этом положительного иона с отрицательно заряженной оболочкой [3].

Таким образом, наличие у молекул ЭМФ постоянного дипольного момента приводит к возникновению в веществе управляемой величины поляризации. Такие вещества могут быть использованы для изготовления датчиков тепловых нейтронов, так как гадолиний отличается самым большим сечением захвата (свыше 150 тыс. барн) [4], а также обладают сегнетоэлектрическими свойствами и возможностью поглощать электромагнитное излучение в широком диапазоне частот.

Перечисленные выше свойства ЭМФ позволяют на их основе решать по-новому ряд задач электроники, особенно в области разработки электронных устройств для аэрокосмических приборов [5]. При этом удастся найти новые решения в области защиты оборудования от электромагнитного облучения и разработки эффективных поглощающих (неотражающих) покрытий в широком диапазоне электромагнитного излучения [6].

Несмотря на имеющийся прогресс в исследовании свойств ЭМФ [7], пока нет высокопроизводительного метода их синтеза. Это остается основной задачей, решение которой невозможно без точной количественной оценки содержания ЭМФ в фуллереновой смеси. Для их количественного анализа уже опреде-

лены экстинкции методом потенциометрического титрования [8; 9] и разработана методика хроматографического разделения фуллереновой смеси с последующим взвешиванием фракций, содержащих ЭМФ [10]. Однако эти методы требуют большого количества реагентов и много времени.

Столкнувшись с этой проблемой, мы разработали методику, которая позволяет практически в экспрессном режиме определять количественно содержание ЭМФ в синтезированной при определенных параметрах фуллереновой смеси.

Предложенная методика основана на применении методов масс-спектрометрии для установления качественного состава фуллереновой смеси [11] и атомно-эмиссионной спектроскопии для определения количественного содержания металла [12], который использовался в качестве допанта. Метод масс-спектрометрии в связи с нелинейностью процессов ионизации, лежащих в его основе, невозможно использовать для точного количественного определения содержания ЭМФ в исследуемом веществе. Однако этим методом мы можем показать только качественный состав и то, что в синтезированном веществе не содержится металл в чистом или кластерном виде. С другой стороны, если регистрируется только один вид ЭМФ, то мы в пределах точности проведенных измерений, определив количество металла методом эмиссионной спектроскопии, можем определить, сколько его содержится в синтезированной фуллереновой смеси.

**Экспериментальная часть.** Углеродный конденсат (УК), содержащий фуллерены и ЭМФ с гадолинием в качестве допанта, был получен нами в плазме ВЧ дугового разряда [13; 14]. Выделение ЭМФ из синтезированного УК осуществлялось сероуглеродом в аппарате Сокслета. Масс-спектральные исследования были проведены на приборе Bruker BIFLEXTM III в Институте твердого тела и материаловедения им. Лейбница (Дрезден, Германия). Исследования показали, что в синтезированных при разных давлениях фуллереновых смесях присутствуют пустые фуллерены ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$  и др.) и только один вид ЭМФ, а именно,  $Gd@C_{82}$  (рис. 1).

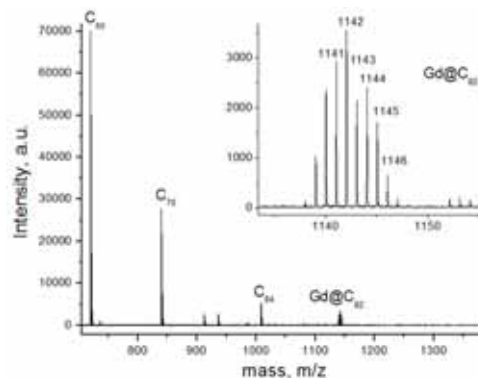


Рис. 1. Результаты масс-спектрального анализа фуллереновой смеси, полученной с введением Gd

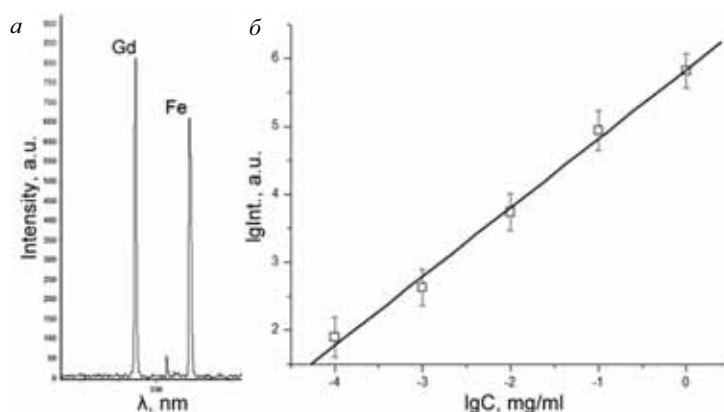


Рис. 2. Результаты атомно-эмиссионного анализа: *a* – часть спектра раствора с известной концентрацией Gd; *b* – аналитическая кривая для определения Gd в углеродной матрице

**Результаты анализа образцов фуллереновых саж, содержащих Gd, синтезированных при разных давлениях**

Давление, при котором выполнялся синтез ЭМФ			
353 кПа	98 кПа	64,8 кПа	32,4 кПа
Содержание Gd в 1 мг фуллереновой смеси, мг			
$2,8 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Содержание Gd@C <sub>82</sub> в 1 мг фуллереновой смеси, вес. %			
2,0	4,9	2,3	0,9

С целью определения содержания гадолиния в выделенных фуллереновых смесях методом количественного спектрального анализа, были построены концентрационные кривые. Растворы с концентрацией от  $1 \cdot 10^{-5}$  до 1,0 г/л наносили на спектральные графитовые стержни «Искра» ( $\varnothing = 6$  мм) с отверстием ( $\varnothing = 4$  мм,  $h = 5$  мм), высушивали нагреванием и запечатывали графитом. Подготовленные образцы сжигались в плазме разряда, а спектр регистрировался на установке, состоящей из источника света (ВЧ-разряд с медным и графитовым электродами), спектрографа PGS-2 (дисперсия 7,4 Å/мм), регистрирующего устройства на ПЗС-линейках.

Для построения аналитической кривой и определения концентрации гадолиния в фуллереновой смеси использовалась интенсивность линии гадолиния при длине волны, равной 335,86 нм. Участок спектра в диапазоне 335–337 нм и аналитическая кривая представлены на рис. 2. Данная аналитическая кривая актуальна для любых видов соединений, так как в процессе анализа исследуемые образцы полностью атомизируются [15].

Образцы УК с Gd, полученные при давлениях 353, 98, 64,8 и 32,4 кПа, подвергались экстракции, высушивались, взвешивались и вновь растворялись в исходном растворителе с получением концентрации 1 мг/мл. Полученные растворы образцов наносились в отверстия графитовых стержней аналогично подготовке эталонов. Определение концентрации гадолиния в фуллереновой смеси проводили по линии гадолиния ( $\lambda = 335,86$  нм). Результаты анализа образцов фуллереновых саж, содержащих Gd, синтезированных при разных давлениях, представлены в таблице.

**Заключение.** Разработана методика количественного экспресс-анализа ЭМФ, основанная на совмеще-

нии методов масс-спектропии и эмиссионной спектроскопии, минуя метод хроматографического отделения фракции, включающей ЭМФ. Предлагаемый способ позволяет на порядки сократить временные затраты по сравнению со способами, существующими на сегодняшний день.

На примере Gd@C<sub>82</sub> представлена методика определения содержания ЭМФ в фуллереновых смесях, выделенных из УК, полученных при введении металла-допанта. Установлено оптимальное давление для синтеза ЭМФ (98 кПа), при котором наибольший выход Gd@C<sub>82</sub>.

**Благодарности.** Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ, № 14.613.21.0010.

**Acknowledgments.** This work was partially supported by Ministry of Education and Science of the Russian Federation, № 14.613.21.0010.

**Библиографические ссылки**

1. Козлов В. С., Суясова М. В., Лебедев В. Т. Синтез, экстракция и хроматографическая очистка высших пустых и эндометаллофуллеренов гадолиния // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, № 2. С. 137–143.
2. Елецкий А. В. Эндоэдральные структуры // Успехи физических наук. 2000. Т. 170, № 2. С. 113–142.
3. An oriented cluster formation of endohedral Y@C<sub>82</sub> metallofullerenes on clean surfaces / H. Shinohara [et al.] // J. Phys. Chem. 1995. № 99(38). P. 13769–13771.
4. Станцо В. В., Черненко М. Б. Популярная библиотека химических элементов. М. : Наука, 1983, С. 1150.
5. Современные проблемы нанотехнологии / А. А. Попович [и др.] // М. : Проспект, 2015. 408 с.

6. Сидоров Л. Н., Иоффе И. Н. Эндоедральные фуллерены // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 8. С. 30–36.
7. Popov A. A., Yang S., Dunsch L. Endohedral fullerenes // *Chemical Reviews*. 2013. Vol. 113, № 8. P. 5989–6113.
8. Kareev I. E., Laukhina E., Bubnov V. P. Harnessing electron transfer from the perchlorotriphenylmethide anion to  $Y@C_{82}(C_{2v})$  to engineer an endometallofullerene-based salt // *ChemPhysChem*. 2013. Vol. 14. P. 1670–1675.
9. Некрасов В. М., Дутлов А. Е., Сергеев А. Г. Определение молярных коэффициентов экстинкций эндоедрального металлофуллерена  $Dy@C_{82}(C_{2v})$  / Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. 2015. С. 47.
10. Separation and identification of higher fullerenes in soot extract by liquid chromatography-mass spectrometry / K. Jinno [et al.] // *Chromatographia*. 1995. Vol. 41, No. 5/6. P. 353–360.
11. Тамм Н. Б., Сидоров Л. Н., Троянов С. И. Исследования в области высших фуллеренов // Вестник Моск. ун-та. 2009. Т. 50. Вып. 6. С. 411–427.
12. Сыченко Д. П., Внукова Н. Г., Лопатин В. А. Установка для атомно-эмиссионного спектрального анализа и методика обработки спектров // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 3. С. 1–4.
13. Пат. 2320536 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/00, В 82 В 3/00. Способ синтеза фуллереновой смеси в плазме при атмосферном давлении / Чурилов Г. Н. 27.03.2008.
14. Чурилов Г. Н., Булина Н. В., Федоров А. С. Фуллерены. Синтез и теория образования / отв. ред. В. Ф. Шабанов. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2007. 227 с.
15. Терек Т., Мика Й., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ. М. : МИР, 1982. 464 p.
4. Stantso V. V., Chernenko M. B. *Populyarnaya biblioteka khimicheskikh elementov*. [Popular library of chemical elements]. Moscow, Nauka Publ., 1983, 1150 p.
5. Popovich A. A., Mutygina I. I., Popovich T. A. *Sovremennyye problemy nanotekhnologii*. [Modern problems of biotechnology]. Moscow, Prospekt Publ., 2015, 407 p.
6. Sidorov L. N. Ioffe I. N. [Endohedral fullerenes]. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*. 2001, Vol. 7, No. 8, P. 30–36 (In Russ.).
7. Popov A. A., Yang S. Dunsch L. Endohedral fullerenes. *Chemical Reviews*, 2013, Vol. 113, No. 8, P. 5989–6113.
8. Kareev I. E., Laukhina E., Bubnov V. P. Harnessing electron transfer from the perchlorotriphenylmethide anion to  $Y@C_{82}(C_{2v})$  to engineer an endometallofullerene-based salt. *ChemPhysChem*, 2013, Vol. 14, 1670 p.
9. Nekrasov V. M., Dutlov A. E., Sergeev A. G. *Opređenje molyarnykh koeffitsientov ekstintsiy endoedral'nogo metallofullerena  $Dy@C_{82}(C_{2v})$* . [Determination of the molar extinction coefficient endohedral metallofullerene  $Dy@C_{82}(C_{2v})$ ]. Moscow, Moskovskiy gosudarstvennyy universitet im. M. V. Lomonosova Publ., 2015, P. 47.
10. Jinno K., Matsui H., Ohta H. Separation and identification of higher fullerenes in soot extract by liquid chromatography-mass spectrometry. *Chromatographia*, 1995, Vol. 41, No. 5/6, P. 353–360.
11. Tamm N. B., Sidorov L. N., Troyanov S. I. [Research in the field of higher fullerenes]. *Vestnik moskovskogo universiteta*, 2009, Vol. 50, No. 6, P. 411–427 (In Russ.).
12. Sychenko D. P., Vnukova N. G., Lopatin V. A. [Installation for atomic-emission spectral analysis method and process spectra]. *Pribory i tekhnika eksperimenta*, 2004, No. 3, P. 1–4 (In Russ.).
13. Churilov G. N. *Sposob sinteza fullerenovoy smesi v plazme pri atmosfernom davlenii*. [The method of synthesis of fullerene mixture plasma at atmospheric pressure]. Patent RF, No. 2320536, 2008.
14. Churilov G. N., Bulina N. V., Fedorov A. S. *Fullereny. Sintez i teoriya obrazovaniya*. [Fullerenes. Synthesis and Theory of Education]. Novosibirsk, SB RAS, 2007, 227 p.
15. Terek T., Mika J., Gegush E. *Emissionnyy spektral'nyy analiz*. [Emission spectrochemical analysis]. Moscow, Mir Publ., 1982, 464 p.

## References

1. Kozlov V. S., Suyasova M. V., Lebedev V. T. [Synthesis, extraction and chromatographic purification of higher empty and endohedral gadolinium]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2014, Vol. 87, No. 2, P. 137–143 (In Russ.).
2. Eletskiy A. V. [Endohedral structure]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2000, Vol. 170, No. 2, P. 113–142 (In Russ.).
3. Shinohara H., Inakuma M., Kishida M., Yamazaki S., Hashizume T., Sakurai T. An oriented cluster formation of endohedral  $Y@C_{82}$  metallofullerenes on clean surfaces. *J. Phys. Chem*. 1995, No. 99(38), P. 13769–13771.
- © Гуляева У. Е., Внукова Н. Г., Дудник А. И., Чурилов Г. Н., 2016