

STUDY OF BORON SUBSTITUTED FULLERENE

Bulina N.V., Glushchenko G.A.⁽¹⁾, **Novikov P.V.**⁽¹⁾, **Sokolenco W.A.**⁽²⁾, **Vnukova N.G.**⁽¹⁾, **Lopatin V.A., Fedorov A.S.**⁽¹⁾, **Petrakovskaya E.A.**⁽¹⁾, **Tsyboulski D.A.**⁽³⁾, **Krätschmer W.**⁽⁴⁾, **Gedanken A.**⁽⁵⁾, **Churilov G.N.***

Krasnoyarsk state technical university, Kirensky st., 26, Krasnoyarsk, 660074 Russia

(1) L.V. Kirensky Institute of physics SB RAS, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

(2) Institute of chemistry and chemical technology SB RAS, Marksa st., 42, Krasnoyarsk, 660049 Russia

(3) Rice University, Houston, TX 77005 USA

(4) Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg, D-69029 Germany

(5) Bar-Ilan University, Ramat-Gan, 52900 Israel

Introduction

Fullerenes are the only soluble carbon allotrope. Beginning from the 1990ths, when the method of fullerene production was discovered, much attention paid to these compounds. Today they are investigated very well. To produce species with new properties fullerenes added to rubbers and alloys. Fullerenes are reagents for synthesis of new compounds with biological activity. But the most unique properties should have molecules with asymmetric distribution of electron density, such as hetero- and endohedral fullerenes. They have dipole moment and can be applied in electronics.

This article devoted to the heterofullerene $C_{59}B$.

The theoretical estimations made by semi-empirical AM1 method and pseudopotential method (DFT) have confirmed that the $C_{59}B$ molecule can exist (Fig. 1). Binding energy of fullerene $C_{59}B$ at temperature 2100 K is equal to 492 eV that is less than binding energy of C_{60} on 2.6 eV. Dipole moment of this molecule is about 0.75 D. First the molecules of $C_{(60-x)}B_x$ ($x=1-6$) were detected in gas phase [1]. Muhr et al. isolated a very small amount of boron-containing heterofullerenes from soot [2]. But the quantity of the substance was sufficient only to carry out mass-spectroscopic analysis and X-ray photoelectron spectrum measurements.

In our previous article [4] we presented mass spectrometric investigation showing that synthesis of $C_{59}B$ molecules is possible in flow of carbon-helium plasma at atmospheric pressure. $C_{59}B$ was registered in mass spectrum and the pressure of saturated vapor was determined.

Results and discussion

For obtaining boron-containing heterofullerene we used the original method of fullerene synthesis into HF-arc at atmospheric pressure [3]. Boron was

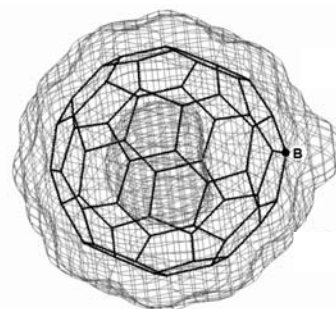


Fig. 1. Isopotential surface of $C_{59}B$.

inputted into arc as powder of B_2O_3 . The fullerene mixture extracted from soot condensate from chamber walls was analyzed.

Emission spectroscopy and NMR confirmed boron presence in fullerene extract. EPR investigation showed the presence of fullerene radical signal and the absence of $C_{59}B$ signal.

Fullerene extract was separated by HPLC. Obtained chromatogram (Fig. 2) differed from pure fullerene mixture chromatogram: there is a fraction with the elution time less than for C_{60} .

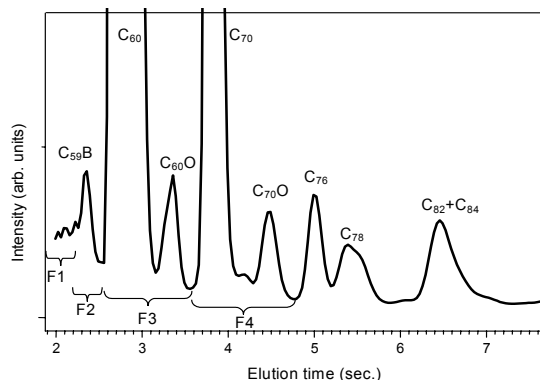


Fig. 2. HPLC chromatogram of fullerene mixture with $C_{59}B$. F1, F2, F3, F4 – fractions.

* Факс: (3912) 494476

E-mail: churilov@iph.krasn.ru

This fraction was investigated by IR spectroscopy (Fig. 3). To interpret obtained experimental data the calculation of $C_{59}B$ IR spectrum was carried out. The semi-empirical AM1 method in the GAMESS package was used.

In Fig. 4 one can see that calculated spectrum is similar to experimental spectrum but not identical. This discrepancy can be explained by dimer $(C_{59}B)_2$ formation (number of possible dimers is 450) or another compounds formation. This assumption

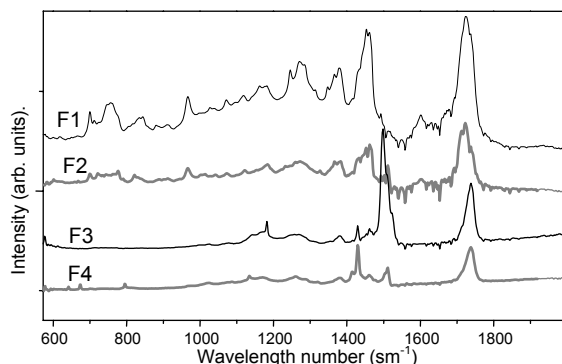


Fig. 3. IR spectra of fractions, which showed on Fig. 2.

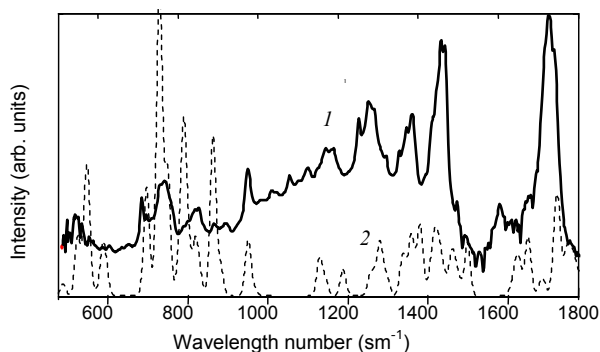


Fig. 4. IR spectrum of $C_{59}B$ calculated by semi-empirical method AM1 in program GAMESS (dashed line) and IR spectrum of fraction F1 (solid line).

Conclusion

Our investigations showed that $C_{59}B$ can be synthesized in flow of carbon-helium plasma in amounts of 10%. Apparently, the dimers $(C_{59}B)_2$ or compounds formed from radical $C_{59}B^{\cdot}$ by losing atom of hydrogen from solutions or their additions are formed.

In future we plan to isolate borondoped fullerenes in sufficient amount.

This work was supported by the INTAS (grant 01-2399) and Russian Foundation of Basic Research (grant 03-03-32326), by the program of Presidium RAS (direction N 9, project N 1) and by the Russia State Scientific-Technical Program.

References

1. Guo T, Jin C, Smalley RE. Doping Bucky: formation and Properties of Boron-Doped Buckminsterfullerene. *J Phys Chem*, 1991; 95: 4948-4950.
2. Muhr H-J, Nesper R, Schyder B, Kotz R. The boron heterofullerenes $C_{59}B$ and $C_{69}B$: generation, extraction, mass spectrometric and XPS characterization. *Chem. Phys. Lett.* 1996; 249: 399.
3. Churilov GN. Plasma Synthesis of Fullerenes. *Instruments and experimental techniques 2000*; 43 (1): 1-10.
4. Churilov GN, Alikhanyan AS, Nikitin MI, Glushenko GA, Vnukova NG, Bulina NV, Emelina AL. Synthesis and characterization of boron- and scandium-containing fullerenes. *Technical Physics Letters* 2003; 29(2): 168-170.

ИССЛЕДОВАНИЕ БОРОЗАМЕЩЕННОГО ФУЛЛЕРЕНА

Булина Н.В., Глущенко Г.А.⁽¹⁾, Новиков П.В.⁽¹⁾, Соколенко В.А.⁽²⁾, Внукова Н.Г.⁽¹⁾,
Лопатин В.А., Федоров А.С.⁽¹⁾, Петраковская Э.А.⁽¹⁾, Цыбульский Д.А.⁽³⁾,
Krätschmer W.⁽⁴⁾, **Gedanken A.**⁽⁵⁾, **Чурилов Г.Н.***

Красноярский государственный технический университет,
ул. Киренского 26, Красноярск, 660074 Россия

(6) Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036
Россия

(7) Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. Маркса, 42, Красноярск, 660049 Россия

(8) Rice University, Houston, TX 77005 USA

(9) Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg, D-69029 Germany

(10) Bar-Ilan University, Ramat-Gan, 52900 Israel

Введение

Фуллерены являются единственной растворимой аллотропной модификацией углерода. Начиная с 90-х годов, когда был открыт способ синтеза фуллеренов, их исследованию уделялось большое внимание. На сегодняшний день они уже хорошо изучены. Фуллерен добавляют в сплавы и резину для получения веществ с новыми свойствами, они являются реагентом для синтеза новых веществ, обладающих биологической активностью. Однако наиболее уникальными физико-химическими свойствами должны обладать молекулы, имеющие несимметричное распределение электронной плотности, такие как гетеро- и эндофуллерены. Они обладают дипольным моментом и поэтому могут найти широкое применение в электронике.

Данная работа посвящена исследованию гетерофуллерена $C_{59}B$.

Теоретические оценки, выполненные полуэмпирическим методом AM1 и методом псевдопотенциала, подтвердили, что возможно существование борозамещенного фуллерена $C_{59}B$ (Рис. 1). Энергия связи в молекуле $C_{59}B$ при температуре 2100 К равна 492 eV, что меньше энергии связи в молекуле C_{60} на 2.6 eV. Величина дипольного момента $C_{59}B$ составляет 0.75 D.

Впервые молекулы $C_{(60-x)}B_x$ ($x=1-6$) были обнаружены в газовой фазе [1]. Выделить из сажи борпроизводные фуллеренов в конденсированном состоянии удалось авторам работы [2]. Однако количество этого вещества им хватило только для проведения масс-спектральных исследований и для измерения рентгеновского фотоэлектронного спектра.

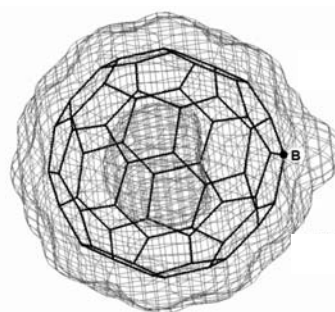


Рис. 1. Изопотенциальная поверхность $C_{59}B$.

В работе [4] мы представили результаты масс-спектрометрических исследований, показывающие, что синтез $C_{59}B$ возможен с высокой эффективностью в потоке углеродно-гелиевой плазмы при атмосферном давлении. В масс-спектре выделенной фуллереновой смеси были зарегистрированы молекулы $C_{59}B$, а так же было определено давление насыщенного пара $C_{59}B$.

Результаты и обсуждение

Для получения борозамещенного гетерофуллерена мы использовали оригинальный метод синтеза в высокочастотной дуге при атмосферном давлении [3]. Бор вводился в дугу в виде порошка B_2O_3 . Анализировалась смесь фуллеренов, выделенная методом экстракции из сажевого конденсата, образующегося на стенках камеры.

Присутствие бора в фуллереновом экстракте подтверждено методом атомно-эмиссионного спектрального анализа и методом ЯМР. В результате исследований,

* Факс: (3912) 494476

E-mail: churilov@iph.krasn.ru

проведенных методом ЭПР, установлено, что в ЭПР-спектре данной фуллереновой смеси присутствует линия, принадлежащая фуллереновому радикалу, а сигнал от $C_{59}B$ отсутствует.

Фуллереновый экстракт был подвергнут хроматографическому разделению методом ВЭЖХ. Полученная хроматограмма (рис. 2) отличается от хроматограммы чистой фуллереновой смеси: присутствует фракция с меньшим временем выхода, чем у C_{60} .

Данная фракция была исследована методом ИК-спектроскопии (рис. 3). Для интерпретации полученных экспериментальных данных был проведен расчет ИК-спектра $C_{59}B$. Расчет проводился полуэмпирическим методом AM1 в программе GAMESS. Из рис. 4 видно, что рассчитанный спектр подобен экспериментальному, но не тождественен. Несовпадение экспериментального и теоретического спектров можно объяснить тем, что $C_{59}B$ образует димеры $(C_{59}B)_2$ (возможное количество димеров составляет 450) или какие-либо соединения. Данное предположение подтверждается отсутствием сигнала от радикала $C_{59}B$ в ЭПР-спектре.

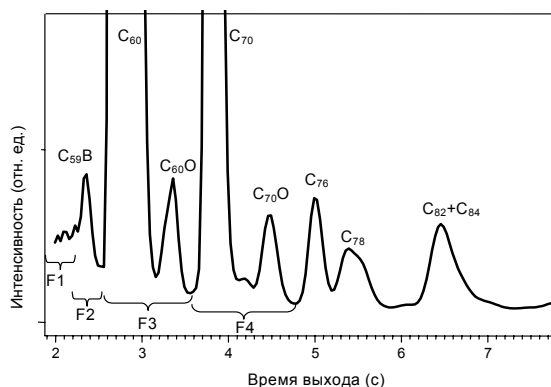


Рис. 2. ВЭЖХ-хроматограмма фуллереновой смеси с $C_{59}B$. F1, F2, F3, F4 – фракции.

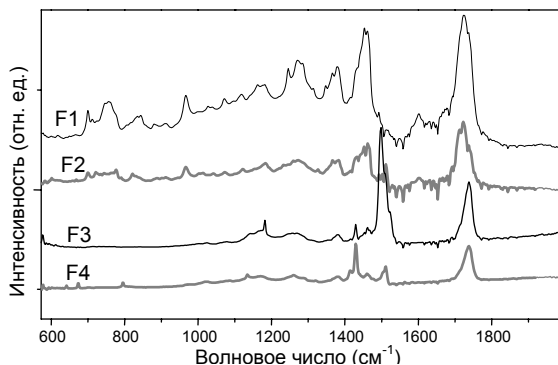


Рис. 3. ИК-спектры фракций, которые показаны на рис. 2.

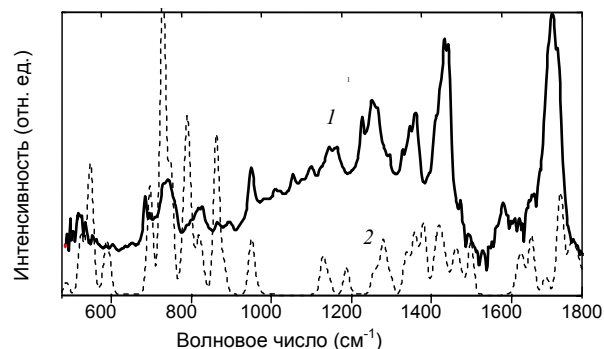


Рис. 4. Экспериментальный ИК спектр фракции F1 (1) в сравнении с рассчитанным спектром $C_{59}B$ (2).

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что $C_{59}B$ может быть синтезирован в потоке углеродно-гелиевой плазмы в количестве 10% от полной массы выделенного фуллеренового экстракта. При этом, очевидно, образуются димеры $(C_{59}B)_2$ или соединения, полученные из радикала $C_{59}B^{\cdot}$, например, отрывом атома водорода от растворителей или их примесей.

Планируется выделить борфуллерены в количествах, достаточных для проведения полномасштабных исследований.

Работа выполнена при поддержке фондов INTAS (01-2399) и РФФИ (03-03-32326), при поддержке программы Президиума РАН (направление №9, проект № 1) и Российской государственной научно-технической программы.

Литература

- Guo T, Jin C, Smalley RE. Doping Bucky: formation and Properties of Boron-Doped Buckminsterfullerene. *J Phys Chem*, 1991; 95: 4948-4950.
- Muhr H-J, Nesper R, Schyder B, Kotz R. The boron heterofullerenes $C_{59}B$ and $C_{69}B$: generation, extraction, mass spectrometric and XPS characterization. *Chem. Phys. Lett.* 1996; 249: 399.
- Чурилов ГН. Плазменный синтез фуллеренов. *ПТЭ*, 2000; 1: 5-15.
- Чурилов ГН, Алиханян АС, Никитин МИ, Глуценко ГА, Внукова НГ, Булина НВ, Емелина АЛ. Синтез и исследование борзамещенного фуллерена и фуллерена со скандием. *Письма в ЖТФ*, 2003; 29 (4): 81-85.