

УДК 546.26-162

## **К возможности использования интеркалатов фторида диуглерода в качестве контейнеров летучих веществ**

В. Г. МАКОТЧЕНКО, А. С. НАЗАРОВ

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: mwg@che.nsk.su*

(Поступила 04.09.04)

### **Аннотация**

Показана возможность создания на основе матрицы фторида диуглерода молекулярных химических контейнеров для хранения, транспортировки и выделения в окружающую среду газообразных и жидких химически и физиологически активных веществ. По совокупности таких эксплуатационных параметров, как универсальность к внедряемому веществу (т. е. способность образовывать соединения с различными классами неорганических и органических веществ), термическая (до 390 °С) и гидролитическая устойчивость, емкость (до 30 % (по массе)), степень защищенности внедренного вещества от воздействия внешних факторов, длительность хранения (годами), новые молекулярные химические контейнеры на основе фторида диуглерода превосходят контейнеры на основе других известных типов соединений включения.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Для снижения или устранения летучести, токсичности, уменьшения пожаро- или взрывоопасности, повышения защищенности от внешней среды, обеспечения удобных форм дозировки или эксплуатации и т. д. летучих веществ в литературе рассматриваются различные методы их контейнирования. Так, в начале 70-х годов прошлого века широко обсуждалось применение для этих целей методов микрокапсулирования [1]. Большое внимание уделяется также сорбентным технологиям. На 11-м Международном симпозиуме по соединениям включения значительная часть работ была посвящена методам получения из интеркалатов графита расширенного графита и его сорбционным свойствам [2]. Значительно реже для контейнирования летучих веществ используются соединения включения [3, 4]. Их широкому применению в качестве летучих веществ препятствуют, прежде всего, высокое давление разложения этих соединений и низкая универсальность (способ-

ность образовывать соединения включения) по отношению к внедряемому веществу, которая лимитируется тем, что для образования соединений включения клеточного или канального типов необходимо благоприятное соотношение геометрий молекул “хозяина” и “гостя” [4].

Вместе с тем анализ литературных данных по кристаллохимии соединений включения позволяет предполагать, что создание новых эффективных молекулярных контейнеров возможно именно на основе соединений включения, построенных по принципу “гость – хозяин”. Очевидно, что при ван-дерваальсовском характере взаимодействия в системе “гость – хозяин” гостевые молекулы сохраняют присущие им химические и физиологические свойства, тем самым обеспечивая главное функциональное назначение контейнера. В физико-химическом отношении соединения включения являются гомогенными системами, т. е., по существу, представляют собой молекулярные химические контейнеры (МХК).

В структурах соединений включения молекула “гостя” не может прочно удерживаться в структуре “хозяина”, если она не обладает достаточной прочностью. Поэтому для образования устойчивых клатратов компоненты самой клетки должны быть прочно связаны между собой химическими (ионными или ковалентными) связями. Если вокруг включенной молекулы есть клеточная структура, образованная за счет ионных или ковалентных связей, то и энергетический барьер внутреннего напряжения в системе “гость – хозяин” должен быть достаточно высоким и будет определяться энергией химической связи между компонентами “хозяина”. Поэтому для “высвобождения” захваченной молекулы необходимо разрушить клетку “хозяина”, разорвав химические связи между ее компонентами. Следовательно, если такие клатратные соединения образовались, то они с трудом будут поддаваться разложению. Однако на практике получать соединения такого типа затруднительно.

С этой точки зрения наиболее перспективны слоистые структуры, и в частности графит. В графите взаимодействие в системе “гость – хозяин” носит упругий характер, т. е. внедряющаяся молекула раздвигает графитовые слои и сама формирует полость соответственно своему размеру. Поэтому в данном случае размер и геометрия “гостевой” молекулы не являются факторами, лимитирующими образование слоистых соединений графита. Во-вторых, графит обладает достаточно высокой химической инертностью, что делает возможным введение в его структуру довольно сильных окислителей или восстановителей с образованием соответствующих интеркалированных соединений графита [5]. Однако графит, как и другие слоистые структуры, обладает низкой универсальностью к внедряемому веществу. Так, графит способен образовывать слоистые соединения только с веществами, обладающими донорными или акцепторными свойствами [5]. Иными словами, для образования слоистых соединений графита необходим перенос электрона или с “гостевой” молекулы на атомы углерода графитовых слоев, или с углерода на “гостевую” молекулу. Кроме того, слоистые соединения графита имеют высокое давление разложе-

ния и низкую степень защищенности “гостя” от воздействия внешних факторов, что делает графитовую матрицу малоперспективной для создания на ее основе молекулярных химических контейнеров.

Очевидно, что, если межслоевые пространства графита перегордить (закрыть) атомами или функциональными группами, химически связанными ионными или ковалентными связями с атомами углерода графитовой решетки ортогонально ее плоскости, то возможно образование новых структур, затрудняющих свободный выход интеркалированной “гостевой” молекулы. Можно также ожидать, что “экранирование” структуры графита атомами или функциональными группами изменит интеркаляционную способность таких модифицированных графитов (способность образовывать слоистые соединения). Примерами таких соединений являются окисленные соединения графита – известные по литературным данным полифторид моноуглерода  $(CF)_n$  [6], полифторид тетрауглерода  $(C_4F)_n$  [7] и оксиды графита [8].

Одним из примеров окисленного графита является полифторид диуглерода, образующийся при взаимодействии графита с сильными фторокислителями по схеме

$$\text{графит} + \text{ЭF}_n \rightarrow C_2F \cdot x\text{ЭF}_n + \text{В} \quad (1)$$

где  $\text{ЭF}_n$  – фторокислитель, В – восстановленная форма фторокислителя.

Как видно из табл. 1, природа используемого фторокислителя (трифторид хлора, пентафторид хлора, дифторид ксенона), метод синтеза (газофазный или жидкофазный) и температура, введение в реакцию растворителя (безводный фтороводород или фреон 113) не влияют на степень фторирования графита. Во всех случаях образуется полифторид диуглерода с атомным отношением C/F  $\approx$  2 в форме его интеркалированных соединений типа  $C_2F \cdot x\text{ЭF}_n$  или  $C_2F \cdot x\text{ЭF}_n \cdot x_1R$ , где  $\text{ЭF}_n$  – молекула фторокислителя, R – молекула растворителя.

Характерным свойством интеркалированных соединений фторида диуглерода с фторокислителями, полученными по схеме (1), является их взаимодействие с некоторыми реагентами R (тетраоксидом диазота [9], ацетоном [10], ацетонитрилом [11], безводной

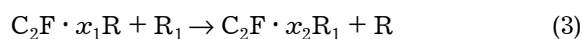
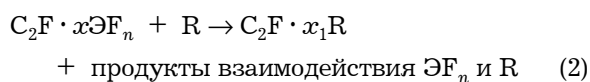
ТАБЛИЦА 1

Влияние метода и условий синтеза на степень фторирования графита

Синтез	T, °C	Размер частиц графита, мкм	Эмпирическая формула
C + ClF <sub>3ж</sub>	20	–	C <sub>2</sub> F <sub>0.90</sub> Cl <sub>0.06</sub> · 0.13ClF <sub>3</sub>
C + XeF <sub>2</sub> + HF	20	–	C <sub>2</sub> F <sub>0.88</sub> · n <sub>1</sub> XeF <sub>2</sub> · n <sub>2</sub> HF
C + XeF <sub>2</sub> + HF	40	–	C <sub>2</sub> F <sub>0.93</sub> · n <sub>1</sub> XeF <sub>2</sub> · n <sub>2</sub> HF
C + XeF <sub>2</sub> + HF	90	–	C <sub>2</sub> F <sub>0.94</sub> · n <sub>1</sub> XeF <sub>2</sub> · n <sub>2</sub> HF
C + ClF <sub>3ж</sub>	20	–	C <sub>2</sub> FCl <sub>0.03</sub> · n <sub>1</sub> ClF <sub>5</sub> · n <sub>2</sub> ClF <sub>3</sub>
C + ClF <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	20	–	C <sub>2</sub> F <sub>0.93</sub> Cl <sub>0.06</sub> · n <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> · n <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>
C + ClF <sub>3</sub> + HF 82.1 : 17.9	20	–	C <sub>2</sub> F <sub>0.91</sub> Cl <sub>0.07</sub> · n <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> · n <sub>2</sub> HF · n <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>*</sup>
C + ClF <sub>3</sub> + HF 59.7 : 40.3	20	–	C <sub>2</sub> F <sub>0.91</sub> Cl <sub>0.09</sub> · n <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> · n <sub>2</sub> HF · n <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>*</sup>
C + ClF <sub>3</sub> +HF 33.6 : 66.4	20	–	C <sub>2</sub> F <sub>0.92</sub> Cl <sub>0.09</sub> · n <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> · n <sub>2</sub> HF · n <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>*</sup>
C + ClF <sub>3</sub> + HF 7.1 : 92.9	20	–	C <sub>2</sub> F <sub>0.91</sub> Cl <sub>0.08</sub> · n <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> · n <sub>2</sub> HF · n <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>*</sup>
C + ClF <sub>3ж</sub>	20	10	C <sub>2</sub> F <sub>0.92</sub> Cl <sub>0.07</sub> · 0.12ClF <sub>3</sub>
C + ClF <sub>3ж</sub>	20	≤100	C <sub>2</sub> F <sub>0.92</sub> Cl <sub>0.08</sub> · 0.13ClF <sub>3</sub>
C + ClF <sub>3ж</sub>	20	≤200	C <sub>2</sub> F <sub>0.91</sub> Cl <sub>0.08</sub> · 0.13ClF <sub>3</sub>
C + ClF <sub>3ж</sub>	20	≤400	C <sub>2</sub> F <sub>0.90</sub> Cl <sub>0.07</sub> · 0.12ClF <sub>3</sub>
C + ClF <sub>3ж</sub>	20	≥400	C <sub>2</sub> F <sub>0.92</sub> Cl <sub>0.07</sub> · 0.12ClF <sub>3</sub>
C + ClF <sub>3г</sub>	50	–	C <sub>2</sub> F <sub>0.91</sub> Cl <sub>0.05</sub> · 0.13ClF <sub>3</sub>
C + ClF <sub>3г</sub>	100	–	C <sub>2</sub> F <sub>0.93</sub> Cl <sub>0.04</sub> · 0.13ClF <sub>3</sub>
C + ClF <sub>3г</sub> + HF <sub>г</sub>	20	–	C <sub>2</sub> F <sub>0.90</sub> Cl <sub>0.06</sub> · n <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> · n <sub>2</sub> HF
C + ClF <sub>3г</sub> + HF <sub>г</sub>	100	–	C <sub>2</sub> F <sub>0.93</sub> Cl <sub>0.06</sub> · n <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> · n <sub>2</sub> HF

\* ClO<sub>2</sub> образуется в результате взаимодействия ClF<sub>3</sub> с водой, вносимой с фтороводородом [19].

азотной кислотой [12], циклогексаноном) с образованием интеркалированных соединений фторида диуглерода с соответствующими интеркалантами первой стадии заполнения (1). Это позволяет проводить обменные реакции одних интеркалантов (R) на другие (R<sub>1</sub>) и, в том числе, на растворы. При удалении избытка жидкой фазы R или R<sub>1</sub> интеркалированные соединения первой стадии заполнения переходят в соединения второй стадии, т. е. возможно проведение последовательных обменных реакций по схемам



Примеры интеркалированных соединений фторида диуглерода с некоторыми органическими и органическими интеркалантами, по-

лученными по схемам (2) и (3), приведены в табл. 2. Видно, что проведение последовательных обменных реакций позволяет целенаправленно замещать фторокислитель в интеркалированных соединениях, полученных по схеме (1), на практически любое другое органическое или неорганическое вещество, температура кипения которого лежит в области от –150 до +240 °C. В отличие от графита, который образует интеркалированные соединения только с веществами, обладающими донорно-акцепторными свойствами, образование интеркалированных соединений на основе фторида диуглерода типа C<sub>2</sub>F · xR не лимитируется этим фактором. Это связано с тем, что взаимодействие “гость – хозяин” в интеркалированных соединениях этого типа носит ван-дер-ваальсовский характер. Следует также отметить, что матрица фторида ди-

ТАБЛИЦА 2

Примеры интеркалированных соединений фторида диуглерода с неорганическими и органическими веществами

Интеркалант (R)	Температура кипения, °С	Массовая доля, %	Температура разложения, °С
$N_2O_4$	21	22.3	120
$HNO_3$	83	20.2	130
$C_3H_{12}$	36	10.3	140
$C_7H_{16}$	93	11.1	140
$CCl_3F$	24	20.4	390
$CCl_4$	77	22.7	390
$(CH_3)_2CO$	56.2	13.8	120
$CH_3OH$	64.7	12.5	120
$C_2H_5OH$	78.3	13.8	120
<i>изо</i> - $C_3H_7OH$	97	12.2	130
<i>н</i> - $C_8H_{17}OH$	194.5	9.6	140
$CH_3COOC_4H_9$	126	14.0	140
$C_6H_6$	80.1	15.2	150
$C_6H_5CH_3$	110.6	15.6	140
<i>о</i> - $C_6H_4(CH_3)_2$	144.4	15.9	140

углерода сохраняет слоистую структуру, присущую графиту (рис. 1). Вследствие этого размер и геометрия интеркалирующей в структуру фторида диуглерода молекулы так же, как и в случае графита, не являются факторами, лимитирующими образование интеркалированных соединений. Возможно также интеркалирование во фторид диуглерода кристаллических при нормальных условиях соединений в виде их растворов в соответствующих неводных растворителях. Посколь-

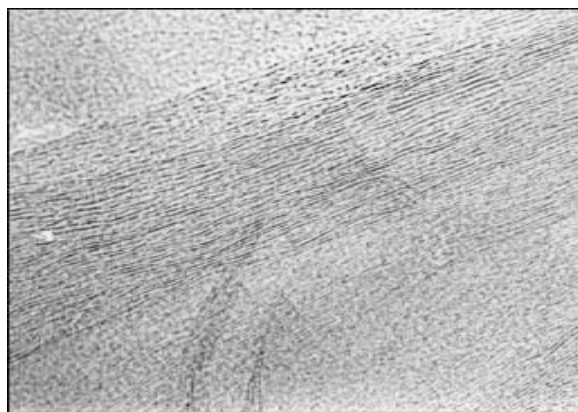


Рис. 1. Картина электронной микродифракции интеркалированного соединения фторида диуглерода с трифторидом хлора второй стадии.

ку атомы углерода во фториде диуглерода “экранированы” присоединенными атомами фтора, то возможно образование интеркалированных соединений даже с такими сильными окислителями, как азотная кислота, фториды галогенов и т. д.

Интеркалированные соединения фторида диуглерода типа  $C_2F \cdot xR$  относятся к системам “гость – хозяин”, в которых “гостевые” молекулы располагаются в виде мономолекулярных жидкоподобных слоев между фторированными углеродными слоями, образующими кристаллическую структуру матрицы фторида диуглерода. Процессы интеркаляции в слоистые матрицы отличаются от процессов сорбции прежде всего тем, что их эффективность определяется не макроскопическими свойствами матрицы (удельная поверхность, размер пор или капилляров, наличие на поверхности функциональных групп и т. д.), а ее кристаллической структурой и характером межмолекулярных взаимодействий между слоями интеркаланта (внедренного вещества) и слоями матрицы. Это различие наглядно демонстрируется различием сорбционных и интеркаляционных свойств окисленного графита. Хотя удельная поверхность

окисленного графита, в частности фторида диуглерода, мала (несколько квадратных метров на грамм), то массовая доля окисленного вещества в окисленных графитах может достигать 30 %.

Как видно из данных табл. 2, термическая устойчивость интеркалированных соединений фторида диуглерода второй стадии весьма высока и в зависимости от химических свойств интеркаланта варьирует в области значений 120–390 °С. Помимо высокой термической устойчивости интеркалированные соединения фторида диуглерода второй стадии имеют низкое давление разложения даже в случае, если в качестве “гостя” внедрены соединения с температурой кипения –100... –150 °С. Вследствие введения в структуру графита фтора матрица фторида диуглерода становится гидрофобной и отличается от других матриц окисленного графита высокой степенью защищенности “гостевой” молекулы от воздействия внешних факторов (влаги, кислород воздуха и др.). Поэтому интеркалированные соединения фторида диуглерода второй стадии могут храниться на воздухе в течение длительного времени (годами) практически без заметного изменения состава.

По указанным свойствам (низкое давление разложения, высокая термическая и гидротермическая устойчивость) интеркалированные соединения фторида диуглерода второй стадии существенно отличаются как от интеркалированных соединений графита, так и от соответствующих интеркалированных соединений первой стадии заполнения. Так, последние устойчивы лишь под слоем жидкой фазы интеркаланта [10, 13], а энергия интеркалирования вещества отличается от его энтальпии испарения на 1–2 ккал/моль [11]. Факт повышенной стабильности интеркалированных соединений фторида диуглерода второй стадии пока не нашел объяснения.

Однако в случае, если атомы фтора фторидов графита имеют дипольный момент [14, 15], то можно предположить, что за счет диполь-дипольного взаимодействия одноименно заряженных концевых атомов фтора незаполненных слоев будет происходить их взаимное отталкивание. В результате концевые участки фторированных слоев графита должны занять усредненное положение с одинаковым межслоевым расстоянием. Таким обра-

зом, вероятно, именно диполь-дипольное взаимодействие концевых атомов фтора незаполненных слоев и обеспечивает эффективное “запирание” интеркалированных молекул “гостей” между слоями фторида диуглерода. Действительно, в этом случае для деинтеркаляции внедренной молекулы ей необходимо раздвинуть слои матрицы, т. е. кинетическая энергия молекулы должна быть больше энергии диполь-дипольного взаимодействия концевых атомов фтора. В соединениях первой стадии заполнения концевые атомы фтора фторграфитовых слоев разделены слоями интеркаланта и поэтому диполь-дипольное взаимодействие должно отсутствовать, поскольку оно уменьшается пропорционально величине  $r^3$  и не может препятствовать свободному деинтеркаливанию внедренных молекул.

Это предположение подтверждают и данные ЭМВР интеркалированных соединений фторида диуглерода (см. рис. 1). Видно, что расстояние между слоями одинаково и составляет приблизительно 7.8 Å. Это значение приблизительно в 2 раза меньше периода идентичности для соединения фторида диуглерода с трифторидом хлора второй стадии [13].

О возможности функционирования интеркалированных соединений фторида диуглерода второй стадии типа  $C_2F \cdot xR$  в качестве молекулярных химических контейнеров свидетельствуют масс-спектрометрические данные. В качестве примеров приведены масс-спектры интеркалированных соединений фторида диуглерода с тетраоксидом азота (рис. 2) [16] и бензолом (рис. 3) второй стадии.

Как видно из рис. 2, появление газообразных продуктов при нагревании интеркалированного соединения фторида диуглерода с тетраоксидом азота второй стадии наблюдается при 100 °С. В области 100–190 °С обнаруживаются только пики ионов  $NO_2^+$ ,  $NO^+$ ,  $O^+$  и  $N^+$ . Сравнение относительной интенсивности этих ионов с данными [17] по масс-спектрам тетраоксида азота свидетельствует о том, что единственным газообразным продуктом термического разложения интеркалированного соединения фторида диуглерода с тетраоксидом азота второй стадии в этом температурном интервале является диоксид азота, образующийся при диссоциации тет-

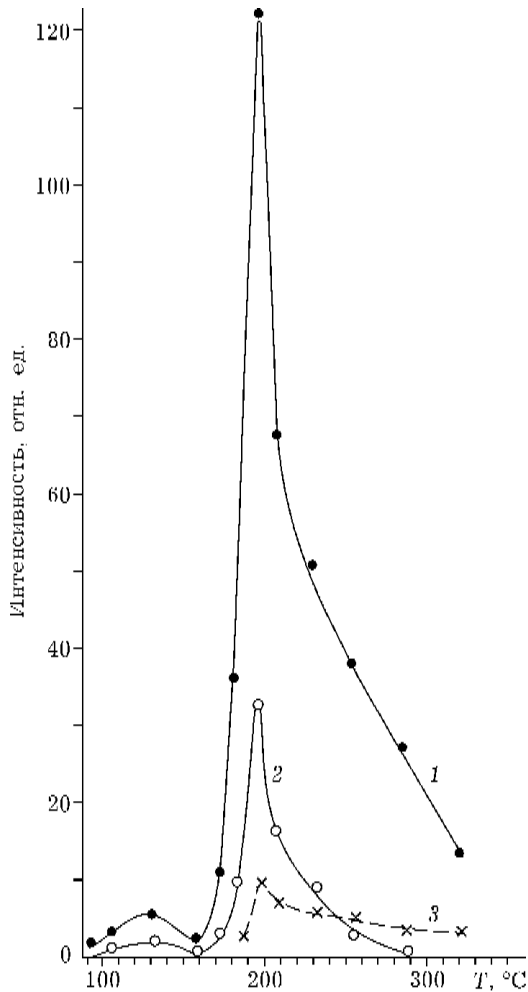


Рис. 2. Масс-спектр газообразных продуктов термического разложения интеркалированного соединения фторида диуглерода с тетраоксидом диазота: 1 –  $\text{NO}^+$  (30  $m/e$ ), 2 –  $\text{NO}_2^+$  (40  $m/e$ ), 3 –  $\text{CO}_2^+$  (44  $m/e$ ).

раоксида диазота. При температурах выше 190 °C в масс-спектре наряду с ионами диоксида азота появляются ионы  $\text{CO}_2^+$ , что свидетельствует о химическом взаимодействии интеркалированного тетраоксида диазота с фторграфитовой матрицей. Таким образом, масс-спектрометрические данные позволяют сделать вывод о том, что фторид диуглерода является эффективным молекулярным химическим контейнером тетраоксида диазота, способным полностью выделять его в газовую фазу в области температур 100–190 °C.

Сравнение масс-спектра термического разложения интеркалированного соединения фторида диуглерода с бензолом второй стадии (см. рис. 3) с литературными данными по масс-спектру бензола [18] показывает, что в

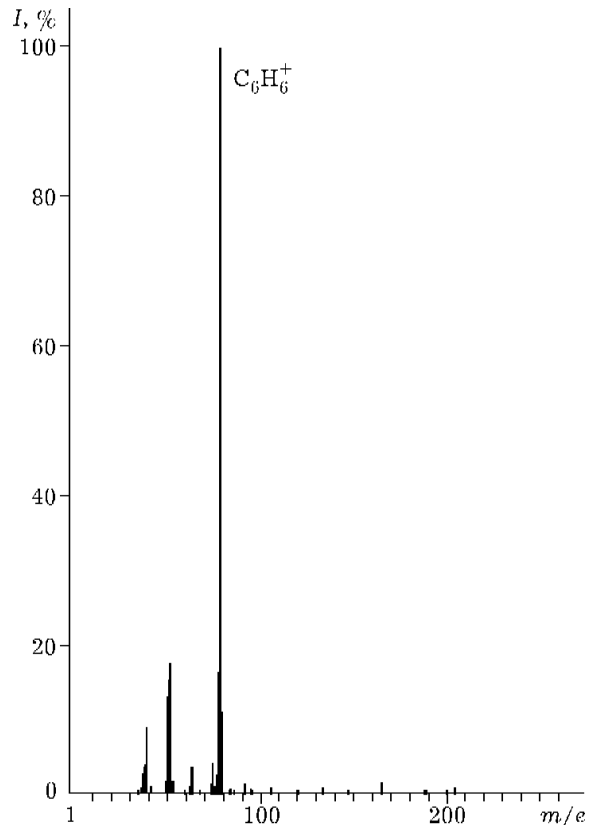


Рис. 3. Масс-спектр газообразных продуктов разложения интеркалированного соединения фторида диуглерода с бензолом при 150 °C.

диапазоне температур 100–150 °C основным продуктом газовой выделения является бензол. Интенсивность других пиков, которые можно интерпретировать как пики ионов продуктов взаимодействия фторида диуглерода с интеркалированным бензолом, при температурах до 150 °C не превышает десятых долей процента.

## ВЫВОДЫ

Как уже отмечалось, в интеркалированных соединениях фторида диуглерода взаимодействие в системе “гость – хозяин” носит ван-дер-ваальсовский характер. Поэтому интеркалированные молекулы сохраняют присущие им химические и физиологические свойства. Именно вследствие этого интеркалированные соединения фторида диуглерода являются, по сути, молекулярными химическими контейнерами. Результаты исследования

химических и физико-химических свойств интеркалированных соединений фторида диуглерода позволяют сделать следующий вывод. По совокупности таких эксплуатационных параметров, как емкость (до 30 % (по массе)), термическая (100–390 °С) и гидролитическая устойчивость, устойчивость к воздействию внешних факторов (влаги, кислород воздуха, солнечная радиация и др.), длительность хранения (годами), универсальность по отношению к внедряемому веществу эти соединения превосходят другие типы соединений включения.

Таким образом, интеркаляция летучих веществ во фторид диуглеродную матрицу позволяет наиболее универсально решать задачу молекулярного контейнирования криогенных и жидких веществ с целью их хранения, транспортировки и использования в “псевдо-твердом” состоянии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. Д. Солодовников, Микрокапсулирование, Химия, Москва, 1980.
- 2 11th Int. Symp. on Intercalation Compounds: Abstr., Moscow, 2001.
- 3 С. Ш. Бык, Ю. Ф. Макагон, В. Н. Фомина, Газовые гидраты, Химия, Москва, 1980.
- 4 Нестехиометрические соединения, Под ред. Л. Манделькорна, Химия, Москва, 1971.
- 5 А. Р. Уббелоде, Ф. А. Льюис, Графит и его кристаллические соединения, Мир, Москва, 1965.
- 6 O. Ruff, O. Bretschneider, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 217 (1934) 218.
- 7 W. Rudorff, G. Rudorff, *Chem. Ber.*, 80 (1947) 417.
- 8 R. Bougou, M. Carles, J. Aubert, *Chem. Res. Acad. Sci.*, 265, 3 (1967) 179.
- 9 В. А. Надолинный, А. Ф. Антимонов, А. С. Назаров и др., *Журн. структур. химии*, 27 (1986) 1981.
- 10 Н. Ф. Юданов, А. С. Назаров, И. И. Яковлев, Тез. докл. VI Всесоюз. симпоз. по химии неорганических фторидов, Новосибирск, 1981, с. 94.
- 11 Н. Ф. Юданов, Э. А. Украинцева, Л. И. Чернявский, И. И. Яковлев, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 3 (1989) 30.
- 12 А. М. Даниленко, А. С. Назаров, А. Н. Михеев, И. И. Яковлев, *Журн. неорганич. химии*, 34, 5 (1989) 1133.
- 13 В. Г. Макотченко, А. С. Назаров, Г. С. Юрьев, И. И. Яковлев, Там же, 35, 8 (1991) 1950.
- 14 О. И. Ломовский, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 15 (1984) 32.
- 15 H. Touhara, K. Kadono, N. Watanabe, *Tanco (Carbons)*, 117 (1984) 98.
- 16 А. Ф. Антимонов, В. М. Гранкин, П. П. Семянников и др., *Журн. неорганич. химии*, 31, 2 (1986) 365.
- 17 М. Л. Агафонов, Г. Г. Девярых, Масс-спектрометрический анализ газов и паров особо чистых веществ, Наука, Москва, 1980.
- 18 Дж. Бенон, Масс-спектрометрия и ее применения в органической химии, Под ред. А. А. Петрова, Мир, Москва, 1964.
- 19 B. Roland, C. Mourice, A. Jacques, *Chem. Res. Acad. Sci.*, 265, 3 (1967) 179.