



Communication

Préparation du complexe endoédrique hydrogène moléculaire fullerène C₆₀, associé à du C₆₀ hydrogéné

Boris Oksengorn

*Équipe « Procédés haute pression–haute température d'élaboration et transformation de matériaux »,
laboratoire d'ingénierie des matériaux et des hautes pressions, CNRS UPR 1311, 1, place Aristide-Briand, 92190 Meudon, France*

Reçu le 19 avril 2002 ; accepté le 22 avril 2003

Résumé

Selon une nouvelle méthode de préparation décrite par ailleurs, on a réussi à produire des complexes endoédriques H₂@C₆₀, associés à du C₆₀ hydrogéné. Les analyses faites par RMN du proton, ainsi que par les spectroscopies infrarouge et ultraviolet lointain, ont bien démontré l'existence de ces deux sortes de composés dans le C₆₀ traité avec l'hydrogène. En outre, on a procédé à une mesure quantitative pour leur concentration, égale à environ 18% pour le complexe endoédrique, et à 35% pour le C₆₀ hydrogéné. **Pour citer cet article :** B. Oksengorn, C. R. Chimie 6 (2003).

© 2003 Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS pour l'Académie des sciences.

Abstract

Preparation of endohedral complexes of molecular hydrogen-fullerene C₆₀, together with hydrogenated C₆₀. Using our new method described elsewhere, we have obtained the preparation of endohedral complexes H₂@C₆₀, together with hydrogenated C₆₀. Analyses by ¹H NMR, and by infrared and vacuum ultraviolet spectroscopies have been carried out, which proved the existence of these two kinds of compounds in our samples. A quantitative measurement has been done, giving values for the endohedral complexes of about 18%, and for the hydrogenated C₆₀ of about 35%. **To cite this article:** B. Oksengorn, C. R. Chimie 6 (2003).

© 2003 Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS pour l'Académie des sciences.

Mots clés : H₂@C₆₀ ; C₆₀ hydrogéné ; haute pression ; excitation laser

Keywords: H₂@C₆₀; hydrogenated C₆₀; high pressure; laser excitation

1. Introduction

Dans une note précédente, nous avons décrit une nouvelle méthode de préparation pour les complexes

Adresse actuelle : Laboratoire de physique des lasers, CNRS UMR 7538, Institut Galilée, université Paris-13, av. Jean-Baptiste-Clément, 93430 Villetaneuse, France

Adresse e-mail : oksengorn@lpl.univ-paris13.fr (B. Oksengorn).

endoédriques atome de gaz rare–fullerène C₆₀, basée sur l'utilisation d'un puissant faisceau de lumière, de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm, provenant d'un laser Nd–YAG impulsif et doublé, pour exciter l'échantillon de C₆₀ placé au sein d'un gaz rare comprimé à haute pression [1]. Cette méthode nous a permis d'obtenir des concentrations élevées en complexes endoédriques, allant jusqu'à 20%, alors que, dans leurs expé-

riences, Saunders et al. n'obtenaient pas des concentrations supérieures à 0,5% [2].

Nous montrons dans la présente note que notre méthode de préparation peut aussi s'appliquer pour produire des complexes endoédriques gaz moléculaire–fullerène. Nous avons réalisé, par exemple, des expériences avec de l'hydrogène comprimé à haute pression pour traiter le fullerène C_{60} , ce qui nous a permis de mettre en évidence le complexe endoédrique $H_2@C_{60}$, associé à du C_{60} hydrogéné.

2. Mode opératoire

En utilisant le même montage expérimental que celui décrit précédemment [1], nous avons traité à l'hydrogène comprimé, sous une pression de 0,1 GPa, un échantillon de C_{60} de 50 mg environ en masse. Ces produits présentaient au départ les concentrations suivantes : 99,99% pour le C_{60} , que nous avons ensuite chauffé à 400 °C sous vide secondaire pendant 2 h, afin d'éliminer toute trace de solvant. Par ailleurs, la cuve haute pression a été soumise à un pompage sous vide secondaire pendant plusieurs heures, et le compresseur à membranes a été nettoyé au moyen de rinçages à l'hydrogène. Enfin, le faisceau laser, d'une énergie de l'ordre de 100 mJ par impulsion, était légèrement focalisé sur l'échantillon. L'expérience durait 5 h et, après récupération de la poudre traitée, était renouvelée afin d'améliorer encore le rendement de la méthode.

3. Résultats et discussion

La poudre de C_{60} récupérée après ces deux expériences successives présente une structure cristallographique identique à celle de la poudre de C_{60} non traitée, cubique à face centrée, avec un paramètre de maille égal à celui de la référence, dans la limite des erreurs d'expérience, tandis que, dans le cas du traitement avec l'hélium, nous avons observé une structure amorphe pour la poudre de C_{60} récupérée [1]. Nous pensons que cette différence de structure pourrait dépendre des interactions du C_{60} avec les modes rovibrationnels de H_2 , inexistantes avec les gaz atomiques.

Une analyse d'un échantillon de C_{60} traité sous H_2 a été faite par RMN du proton à 400 MHz, en mode MAS, avec rotation de l'échantillon à la fréquence de 30 kHz. La Fig. 1 présente deux signaux, le spectre I se

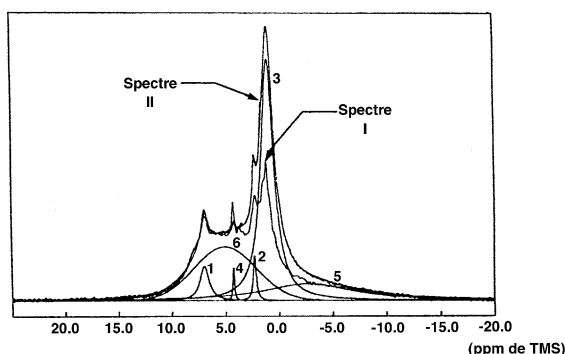


Fig. 1. Spectres de résonance magnétique nucléaire du proton, en mode MAS et une fréquence de rotation de l'échantillon de 30 kHz, obtenus avec de la poudre de C_{60} traitée avec H_2 . Voir le texte pour les détails.

rapportant à l'échantillon conservé à l'air libre pendant plusieurs semaines, tandis que le spectre II a été obtenu avec un échantillon chauffé à 80 °C pendant quelques heures sous vide secondaire, afin d'éliminer toute trace d'eau et d'hydrogène interstitiel, et maintenu ensuite sous atmosphère d'argon. On voit sur cette figure que les structures du spectre II sont un peu moins nombreuses et mieux définies que celles du spectre I. Par ailleurs, le spectre II a pu être décomposé en six raies et un épaulement près du sommet du signal ; le Tableau 1 donne les intensités relatives de ces composantes, leurs positions et leurs largeurs, ainsi que la position de l'épaulement.

Nous proposons d'interpréter l'origine de ces diverses composantes de la manière suivante. Tout d'abord, la composante 3, située à 1 ppm et dont l'intensité est la plus grande, serait due au proton libre ou à la molécule H_2 libre, dans la cage de la molécule de C_{60} . Une interprétation similaire a été donnée dans le cas des couches de carbone amorphe hydrogéné [3], pour lesquelles les auteurs ont observé une raie fine, dont la position à 1,1 ppm est très proche de celle de la composante 3. Ensuite, les composantes 1, 2 et 4, ainsi que l'épaulement, pourraient représenter le résultat du couplage entre les deux protons de la molécule H_2 piégée dans la cage du C_{60} , couplage lié à l'influence du potentiel d'interaction H_2-C_{60} . En effet, nous estimons que, si l'on accepte le rapprochement de notre hypothèse avec l'interprétation donnée par Henderson et al. pour rendre compte du spectre RMN du produit d'addition $C_{60}H_4$ [4], nous pouvons comparer les caractéristiques des composantes citées ci-dessus à celles

Tableau 1

Caractérisation des six composantes et de l'épaulement, obtenues par analyse du spectre II de la Fig. 1, qui présente la RMN du proton pour le fullerène C_{60} traité avec H_2 .

Numéro des composantes	Intensité en % des composantes	Position en ppm des composantes	Largeur en Hz des composantes
1	4,2	6,9	398
2	1,9	2,3	131
3	43,7	1,0	581
4	0,8	4,2	71
5	18,4	-2,8	4005
6	31,1	5,0	2719
épaulement	—	1,5	—

fournies par ces auteurs : (i) système de spins AA'BB' centré à 5,03 ppm, alors que, dans notre cas, nous trouvons 5,27 ppm ; (ii) les quatre types d'interaction de deux spins ont des coefficients de couplage qui présentent une décroissance qualitativement en bon accord avec nos données (voir Tableau 2). En conséquence, suivant notre hypothèse, les deux protons de H_2 seraient soumis à quatre types d'interactions au cours des mouvements de la molécule piégée dans la cage de C_{60} , ce qui expliquerait l'existence des quatre structures observées.

En ce qui concerne les deux composantes 5 et 6, elles sont beaucoup plus larges que les précédentes ; leur centre se situe à 2,1 ppm, valeur très proche de celle trouvée à 1,6 ppm pour la composante large, observée dans le cas des couches de carbone amorphe hydrogéné [3]. Nous proposons donc d'associer les deux composantes 5 et 6 à la présence dans notre échantillon de nombreuses liaisons C–H, les protons étant en forte interaction dipolaire.

Par ailleurs, l'existence de complexes endoédriques $H_2@C_{60}$, associés à du C_{60} hydrogéné, a été mise directement en évidence au moyen de la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier ; l'échantillon étudié était formé d'une couche de C_{60} traité avec H_2 ou de C_{60} non traité, dont l'épaisseur était d'environ 0,1 mm, et qui était placée entre deux fenêtres de KBr.

Ainsi, nous avons observé, pour la première fois à notre connaissance, la bande de vibration de la molécule H_2 à 4139 cm^{-1} , induite par les interactions moléculaires H_2-C_{60} et déplacée vers les faibles fréquences d'environ 16 cm^{-1} (voir Fig. 2). Quatre faibles structures l'accompagnent, que nous proposons d'interpréter comme des bandes d'addition dont les fréquences correspondraient aux sommes de la fréquence de vibration de H_2 avec celles des deux phonons et d'une vibration du C_{60} solide ; les valeurs de ces trois dernières fréquences ont été déterminées à basse température (55 , 41 et 21 cm^{-1}) [5], en bon accord avec celles données par la théorie [6], et se rapprochent assez bien de celles trouvées à partir de la Fig. 2 (62 , 38 et 27 cm^{-1}). On observe aussi, sur la Fig. 2, deux autres bandes, à 4392 et 4556 cm^{-1} , que nous proposons d'interpréter comme des bandes d'addition dont les fréquences correspondraient aux sommes de la fréquence de vibration de H_2 avec celles des modes de vibration $1H_g$ et $1A_g$ de la molécule de C_{60} .

En ce qui concerne le C_{60} hydrogéné, la Fig. 3 présente le spectre infrarouge caractéristique des liaisons C–H, dont les fréquences et attributions sont données dans le Tableau 3. En outre, nous avons observé deux bandes d'absorption à 1598 et 1075 cm^{-1} , correspondant respectivement aux vibrations d'élongation de la double liaison C=C et de la simple liaison

Tableau 2

Comparaison des caractéristiques des composantes 1, 2 et 4, ainsi que de l'épaulement, données dans le Tableau 1, avec l'interprétation du spectre RMN du composé $C_{60}H_4$ proposée par Henderson et al. [4].

Type d'interaction de deux spins [4]	Coefficient de couplage (Hz) [4]	Numéros des composantes [ce travail]	Intensité relative en %	Position (ppm)	Largeur (Hz)
AB	14,1	1	4,2	6,9	398
BB'	9,8	2	1,9	2,3	131
AA'	1,7	4	0,8	4,2	71
AB'	-0,2	épaulement	—	1,5	—

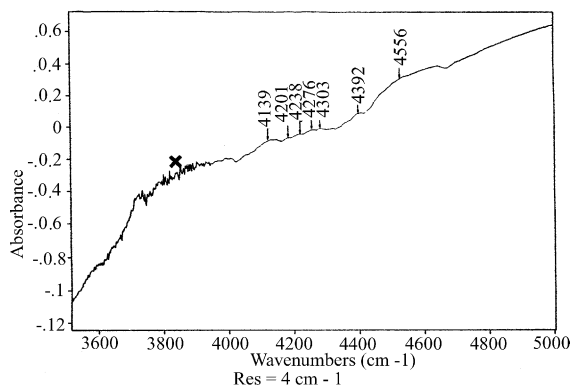


Fig. 2. Spectre d'absorption infrarouge dans la région 3600–5000 cm^{-1} du C_{60} traité avec H_2 , obtenu par spectroscopie à transformée de Fourier et une accumulation de 1000 interférogrammes ; ce spectre a été rationalisé par rapport au C_{60} non traité. La croix désigne le restant d'absorption de la vapeur d'eau dû à un défaut dans le calcul de rationalisation.

C–C. Enfin, la présence du C_{60} hydrogéné a pu être confirmée par la mise en évidence, dans l'ultraviolet lointain, d'une bande d'absorption très large dans la

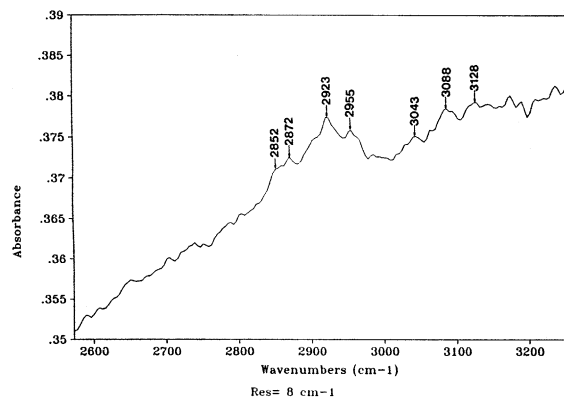


Fig. 3. Spectre d'absorption infrarouge dans la région 2600–3200 cm^{-1} du C_{60} traité avec H_2 , obtenu par spectroscopie à transformée de Fourier et une accumulation de 25 000 interférogrammes ; ce spectre a été rationalisé par rapport au C_{60} non traité.

Tableau 3

Fréquences des bandes d'absorption du spectre infrarouge présenté sur la Fig. 3, et tentative d'attribution de ces bandes.

Fréquence (cm^{-1})	Attribution
2852	$\text{sp}^3 \text{CH}_2$ (sym.)
2872	$\text{sp}^3 \text{CH}_3$ (sym.)
2923	$\text{sp}^3 \text{CH}_2$ (asym.) et $\text{sp}^3 \text{CH}$
2955	$\text{sp}^3 \text{CH}_3$ (asym.)
3043	$\text{sp}^2 \text{CH}$ (arom.)
3088 et 3128	$\text{sp}^1 \text{CH}$

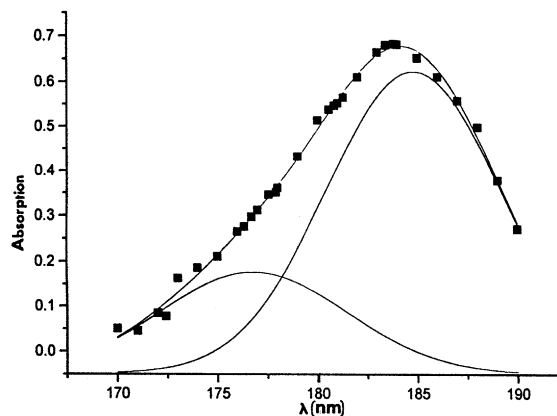


Fig. 4. Spectre d'absorption, dans l'ultraviolet lointain, d'une solution très diluée de C_{60} traité avec H_2 dans le *n*-hexane, à la concentration de $5 \mu\text{g ml}^{-1}$.

région 170–190 nm, à partir d'une solution très diluée dans le *n*-hexane, du C_{60} traité avec H_2 ($5 \mu\text{g ml}^{-1}$), comme le montre la Fig. 4 ; en revanche, aucune absorption n'a été trouvée dans cette même région spectrale avec le C_{60} non traité. Cette bande comporte deux composantes, l'une à 185 nm et l'autre à 177 nm, que nous proposons d'interpréter comme représentant deux transitions électroniques dans le groupe C–H, déplacées vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celles observées pour la molécule C–H dans l'état isolé, respectivement à 169 et 155 nm [7].

Par ailleurs, nous avons étudié le spectre d'absorption dans les régions visible et ultraviolet proche, pour les solutions très diluées dans le *n*-hexane du C_{60} traité avec H_2 et du C_{60} non traité, avec la même concentration de $5 \mu\text{g ml}^{-1}$. Nous avons trouvé que, dans le cas du C_{60} traité avec H_2 , l'intensité de l'absorption était fortement diminuée, d'un facteur 10 environ par rapport à la référence du C_{60} non traité, ainsi que le montre la Fig. 5 dans la région de l'ultraviolet proche. Ce résultat est similaire à ceux que nous avons trouvés dans les traitements avec les gaz rares ^4He et Ar , mais l'effet d'atténuation de l'absorption est beaucoup plus important avec la molécule diatomique H_2 qu'avec ces deux gaz atomiques [1]. Pour expliquer ces phénomènes dans des échantillons contenant encore une proportion non négligeable de C_{60} qui n'a pas réagi avec le gaz comprimé, on pourrait avancer l'hypothèse suivante : les interactions dans les complexes influenceraient très fortement les structures électroniques du fullerène, masquant ainsi le phénomène normal d'ab-

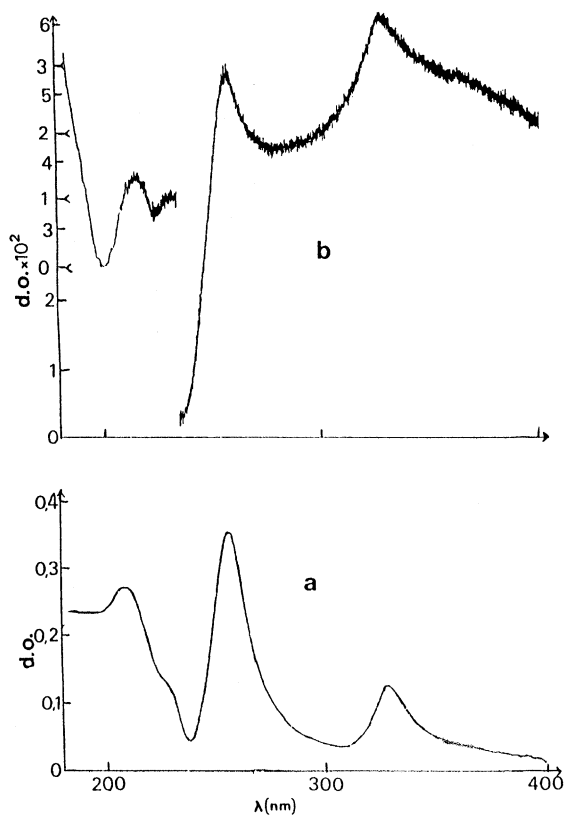


Fig. 5. (a) Spectre d'absorption dans l'ultraviolet proche d'une solution très diluée de C_{60} non traité, dans le *n*-hexane à la concentration de $5 \mu\text{g ml}^{-1}$. (b) Spectre d'absorption dans l'ultraviolet proche d'une solution très diluée de C_{60} traité avec H_2 , dans le *n*-hexane à la concentration de $5 \mu\text{g ml}^{-1}$.

sorption. Toutefois, il est évident qu'une étude approfondie ne pourrait être entreprise que sur des échantillons présentant une concentration très élevée en complexes. En outre, nous avons observé dans cette région spectrale des déplacements des bandes vers les grandes longueurs d'onde, croissant lorsque la longueur d'onde diminue, de 1,8 à 8,3 nm.

Enfin, sur le plan quantitatif, nous avons utilisé une méthode basée sur la spectroscopie d'émission, que nous avons développée précédemment [1]. L'étalonnage du montage expérimental a été effectué avec de l'hydrogène moléculaire, en fonction de la pression du gaz, et à la longueur d'onde de 656,3 nm de la raie émise par l'hydrogène atomique produit au cours de l'excitation de l'hydrogène au moyen d'une source micro-onde, conduisant à une dissociation partielle du gaz. Ensuite, nous avons mesuré l'intensité de la même

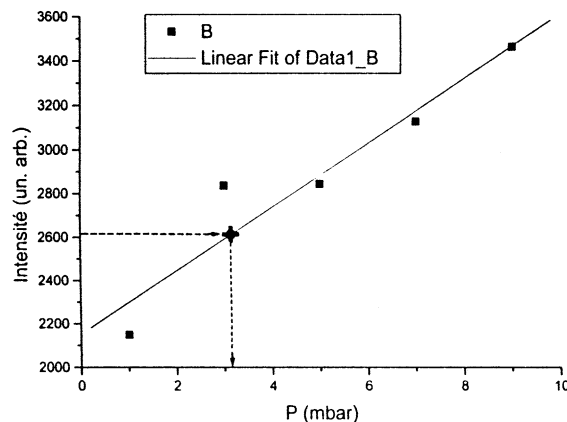


Fig. 6. Étalonage en intensité de la raie spectrale d'émission de l'hydrogène atomique H I à $\lambda = 656,3 \text{ nm}$, en fonction de la pression de l'hydrogène moléculaire, et mesure de l'intensité de cette même raie émise à partir du gaz recueilli après chauffage à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ d'un échantillon de C_{60} traité avec H_2 , de masse égale à 2,9 mg.

raie émise par le gaz recueilli après chauffage à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ et pendant 2 h, d'une quantité connue de C_{60} traité avec H_2 , ce qui nous a permis de déterminer la pression du gaz recueilli, provenant de l'échantillon de produit utilisé dans cette expérience (voir Fig. 6). Nous avons trouvé une concentration en hydrogène moléculaire de l'ordre de 35% et, en tenant compte des concentrations relatives données dans le Tableau 1, nous avons pu estimer la concentration en complexes endoédriques à 18%, et celle du C_{60} hydrogéné à 35%, ce qui donnerait pour ce dernier composé la formule $C_{60}H_{21}$. Ce dernier résultat semble être corroboré par l'allure du spectre de masse obtenu avec le C_{60} traité avec H_2 ; ainsi, on voit sur la Fig. 7 une distribution assez régulière de pics, après la structure isotopique du C_{60} , allant jusqu'à la masse de $C_{60}H_{21}$, avec un maximum pour la masse de $C_{60}H_{16}$. En outre, l'intensité de ces pics entre les masses 724 et 741 se révèle très faible, probablement à cause d'un important phénomène de fragmentation de la molécule de C_{60} , dû à l'utilisation de sources de grande énergie pour la désorption et l'ionisation, comme dans le cas du spectre de masse de la Fig. 7, pour lequel un laser émettant dans l'ultraviolet a été utilisé. Par ailleurs, nous avons observé que les masses 721 et 722 avaient des intensités de 25% plus fortes que celles présentées par les masses correspondantes de fullerène non traité.

Par ailleurs, il nous semble intéressant de rapprocher nos résultats sur le C_{60} hydrogéné de ceux obtenus par Kolesnikov et al. [8], qui ont trouvé la formule

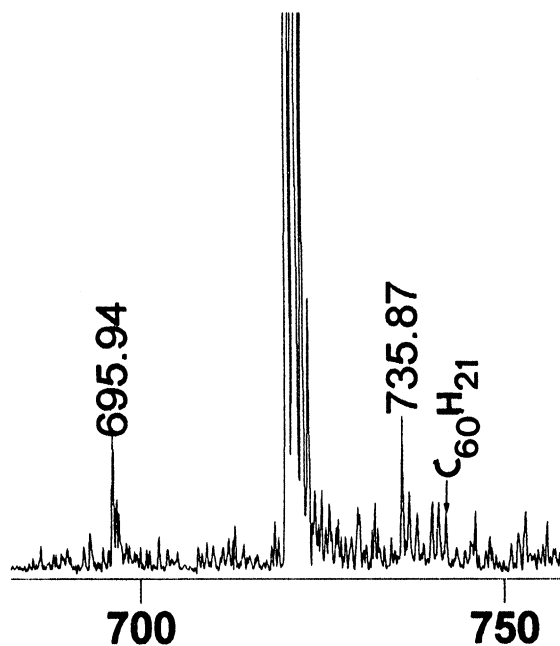


Fig. 7. Spectre de masse à haute résolution, obtenu par ionisation laser, du C_{60} traité avec H_2 . La masse 696 correspond au C_{58} provenant de la fragmentation partielle du C_{60} , avec perte d'un C_2 ; la masse 736 représente le composé d'addition $C_{60}H_{16}$.

$C_{60}H_{24}$ à partir de mesures de rétrodiffusion Rutherford d'ions He et de diffusion inélastique de neutrons, pour du C_{60} hydrogéné obtenu par un traitement à la température de 620 K et sous une pression de 0,6 GPa d'hydrogène.

4. Conclusion

Nous avons obtenu une préparation du complexe endoédrique hydrogène moléculaire–fullerène C_{60} , associé à du C_{60} hydrogéné, en utilisant une nouvelle méthode décrite précédemment [1] et reposant sur l'excitation par un laser impulsif, travaillant à $\lambda = 532$ nm, d'un échantillon de C_{60} placé au sein d'un volume d'hydrogène comprimé à 0,1 GPa. Nous avons effectué des caractérisations du produit ainsi traité, obtenues par RMN du proton, d'une part, et par les spectroscopies infrarouge et ultraviolet lointain, d'autre part. Ces expériences ont démontré que les deux types de composés cités ci-dessus étaient bien

produits avec notre nouvelle méthode. En outre, l'étude des spectres d'absorption dans les régions du visible et de l'ultraviolet proche ont montré que la structure électronique de la molécule de C_{60} traité avec l'hydrogène était profondément modifiée par rapport à celle du C_{60} non traité, conclusion reposant sur la forte diminution des intensités des bandes d'absorption, qui sont largement déplacées vers les grandes longueurs d'onde. Enfin, nous avons pu obtenir, au moyen d'une méthode basée sur la spectroscopie d'émission [1], une estimation de la concentration, d'une part, en complexes endoédriques $H_2@C_{60}$, d'environ 18% et, d'autre part, en C_{60} hydrogéné, de l'ordre de 35%.

Remerciements

Nous tenons à remercier vivement M. P. Florian, du Centre de recherches sur les matériaux à haute température, CNRS, Orléans–La Source, pour les expériences de résonance magnétique nucléaire, M. P. Marteau, du laboratoire d'ingénierie des matériaux et des hautes pressions, CNRS, université Paris-13, Villetaneuse, pour les travaux de spectroscopie infrarouge, M^{lle} M.-C. Castex, du laboratoire de physique des lasers, université Paris-13, Villetaneuse, pour les expériences de spectroscopie dans l'ultraviolet lointain, et M. J.-C. Blais, du laboratoire de chimie structurale, organique et biologique, CNRS, université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, pour les expériences en spectrométrie de masse.

Références

- [1] B. Oksengorn, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIC 3 (2000) 649.
- [2] M. Saunders, R.J. Cross, H.A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong, Science 271 (1996) 1693 et références antérieures.
- [3] C. Donnet, J. Fontaine, F. Lefèbvre, A. Grill, V. Patel, C. Jahnes, J. Appl. Phys. 85 (1999) 3264.
- [4] C.C. Henderson, C.McM. Rohlffing, R.A. Assink, P.A. Cahill, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994) 786.
- [5] P.J. Horoyski, M.L.W. Thewalt, Phys. Rev. B 48 (1993) 11446.
- [6] H. Bonadeo, E. Halac, E. Burgos, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3176.
- [7] G. Herzberg, J.W.C. Johns, The Astrophys. J. 158 (1969) 399.
- [8] A.I. Kolesnikov, V.E. Antonov, I.O. Bashkin, G. Grosse, A.P. Moravsky, A.Yu. Muzychka, E.G. Ponyatovsky, F.E. Wagner, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 2831.