

# Прямое фторирование фуллеренов<sup>†</sup>

О.В.Болтали́на, Н.А.Галева

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–1240

Обобщены сведения по синтезу нового класса фторуглеродных соединений — фторфуллеренов — в реакциях  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и их смесей, а также высших фуллеренов, с молекулярным фтором. Приводятся физико-химические и термодинамические свойства как для индивидуального  $C_{60}F_{48}$  — единственного соединения, селективно образующегося в условиях прямого фторирования  $C_{60}$ , — так и для смесей фторфуллеренов.

Библиография — 70 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	661
II. Синтез фторфуллеренов	662
III. Методы изучения и физические свойства фторфуллеренов	666
IV. Химические свойства фторфуллеренов	671
V. Термодинамические исследования фторфуллерена $C_{60}F_{48}$	672
VI. Заключение	673

## I. Введение

Число встречающихся в природе соединений фтора, а это прежде всего неорганические соединения минерального происхождения, очень мало. Уникальные свойства, присущие фтору и его соединениям,<sup>1,2</sup> послужили основой для развития новых современных технологий и создания огромного числа фторсодержащих материалов как в органической, так и в неорганической химии.<sup>3,4</sup>

Интерес к реакции молекулярного фтора с новой формой углерода — фуллеренами — несомненно связан с широко известными полезными свойствами продуктов прямого фторирования<sup>‡</sup> графита, такими как высокая термическая устойчивость (до 400°C) фторидов графита  $(CF)_n$  и  $(C_2F)_n$ , возможность использования фторинтеркалированного графита  $C_xF$  высокой степени фторирования в качестве катодных материалов для литиевых батарей, а также хорошие антифрикционные свойства этих соединений.<sup>5,6</sup>

Полиэдрические кластеры углерода — фуллерены — могут рассматриваться, с одной стороны, как неорганические соединения, поскольку они являются аллотропной модификацией углерода. С другой стороны, фуллерены могут быть отнесены к классу органических соединений, так как в

химических превращениях они проявляют свойства непредельных углеводородов. Фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  формально имеют 30 и 35 двойных связей соответственно.

Благодаря делокализации  $\pi$ -электронной плотности, фуллерены способны участвовать как в реакциях присоединения по двойной связи, так и в реакциях электрофильного присоединения с промежуточным образованием комплексов с переносом заряда и в конечном итоге различных производных. К фуллерену  $C_{60}$  может присоединиться до 24 атомов хлора, брома или метильных групп. С уменьшением размера присоединяемых функциональных групп увеличивается их число, например, при гидрировании  $C_{60}$  возможно образование  $C_{60}H_{36}$ .

А чему равно максимальное число аддендов в случае фтора? С одной стороны, ван-дер-ваальсов радиус фтора (1.35 Å) больше, чем водорода (1.2 Å), с другой, — фтор образует более прочные связи с углеродом. Авторы теоретических работ,<sup>7–9</sup> опубликованных в то время, когда еще не были проведены эксперименты по гидрированию и галогенированию фуллеренов, предсказывали стабильность полностью фторированного фуллерена  $C_{60}F_{60}$ . Однако при этом стерическое взаимодействие соседних атомов фтора должно было бы привести к удлинению углерод-углеродных связей в фуллереновом каркасе до 1.67 Å,<sup>10</sup> а также к уменьшению на 15% энергии связи C–F по сравнению с энергией связи C–F в  $CF_4$ .<sup>11</sup> Авторы другой теоретической работы<sup>12</sup> отмечали, что образование молекулы  $C_{60}F_{60}$  возможно при условии снятия стерического напряжения за счет искажения углеродного скелета с сохранением икосаэдрической симметрии. Ожидалось, что благодаря своей уникальной сферической форме перфторфуллерен будет обладать хорошими смазочными свойствами, аналогично фторидам графита. Ответ экспериментаторов на эти вопросы не заставил себя долго ждать, и уже в 1991 г. была опубликована первая работа,<sup>13</sup> посвященная получению высокофторированного фуллерена реакцией  $C_{60}$  с молекулярным фтором. Авторы показали, что может происходить присоединение 36 (так же как в реакции с водородом) и более атомов фтора. Таким образом, в химии

<sup>†</sup> Посвящается светлой памяти В.Ф.Багрянцева.

<sup>‡</sup> Под термином «прямое фторирование» авторы подразумевают реакцию с участием молекулярного фтора, как это принято в литературе (см., например,<sup>4</sup>).

О.В.Болтали́на. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник МГУ. Телефон: (095)939–5373, e-mail: OVB@capital.ru

Н.А.Галева. Кандидат химических наук, сотрудник МГУ. Область научных интересов авторов: химия и физическая химия фуллеренов, ионная термехимия в газовой фазе, масс-спектрометрия.

фтора была открыта новая страница — исследование фторирования фуллеренов.

Целью настоящего обзора является обобщение имеющихся литературных данных начиная с 1991 г. и собственных результатов авторов по реакции фторирования фуллеренов молекулярным фтором. Мы намеренно ограничиваемся рассмотрением только реакций прямого фторирования. Во-первых, взаимодействие  $F_2$  с фуллеренами привлекло наибольшее внимание исследователей в 1991–96-х годах: наблюдался всплеск активности научных групп в США, Великобритании, Франции и Японии, имевших опыт работы и соответствующие экспериментальные установки для проведения реакций прямого фторирования. Во-вторых, реакции прямого фторирования являются хорошо разработанными технологическими процессами, реализованными в многотоннажных производствах различных фторсодержащих продуктов. Если найдутся такие области применения фторфуллеренов, которые потребуют их производства в относительно больших объемах, именно реакции с молекулярным фтором могут оказаться наиболее эффективными и экономически целесообразными.

Мы оставляем за рамками данного обзора работы по альтернативным методам фторирования фуллеренов, включающим реакции с фторидами переходных металлов, благородных газов и т.д., которые представлены в недавно опубликованных обзорах<sup>14,15</sup>. Авторы практически всех пионерских публикаций начала 1990-х годов при исследовании физических и химических свойств фторфуллеренов использовали образцы, полученные путем прямого фторирования  $C_{60}$  или смеси  $C_{60}$  и  $C_{70}$  ( $C_{60}/C_{70}$ ). Вместе с тем, несмотря на обилие оригинальных работ, опубликованных в этот период, подробного анализа полученных результатов и согласования данных разных авторов по составам и свойствам продуктов фторирования до настоящего времени не проводилось.

## II. Синтез фторфуллеренов

### 1. Реакции прямого фторирования $C_{60}$ и $C_{60}/C_{70}$

Первая синтетическая работа<sup>13</sup> по фторированию фуллеренов была выполнена вслед за разработкой методики их получения в макроколичествах. Авторы статьи<sup>13</sup> изучали процесс фторирования фуллеренов на магнитных весах Сарториуса, что позволяло регистрировать увеличение веса образца с точностью до 0.1 мг. Образцы выдерживали в атмосфере фтора не менее 20 ч до постоянного веса, причем основная прибавка в весе наблюдалась в течение первых нескольких минут, после чего поглощение фтора проходило гораздо медленнее. В масс-спектре электронного удара (ЭУ) (70 эВ) желтовато-коричневого продукта реакции состава  $F:C_{60} = 38$  (состав определяли по увеличению веса, а также титриметрически) наблюдались пики, отвечающие молекулам  $C_{60}F_{30-44}$ , причем пик с максимальной интенсивностью соответствовал молекуле  $C_{60}F_{36}$ . Следует отметить, что авторы работы<sup>13</sup> наблюдали накопление  $CF_4$  во время реакции при использовании для фторирования ИК-ячейки ( $\nu_{C-F} = 1283 \text{ см}^{-1}$ ). Показано,<sup>16</sup> что фторирование фуллеренов молекулярным фтором сопровождается побочными реакциями с образованием перфторалканов  $C_nF_{2n+2}$  ( $n = 1-4$ ). В масс-спектре пробы газовой фазы, отобранной непосредственно из зоны реактора в ходе эксперимента (рис. 1), наряду с ионами  $F_2^+$  были обнаружены ионы  $C_nF_k^+$  ( $n = 1-4, k = 1-9$ ).

В 1991 г. была опубликована статья Холлоуэя с соавт.<sup>17</sup> Исследователи наблюдали за ходом реакции прямого фторирования фуллерена  $C_{60}$  при 70°C в течение нескольких дней. Через 3–4 дня после начала фторирования черный порошок  $C_{60}$  резко менял цвет на темно-коричневый, который без видимых изменений сохранялся еще 3–4 дня и затем так же

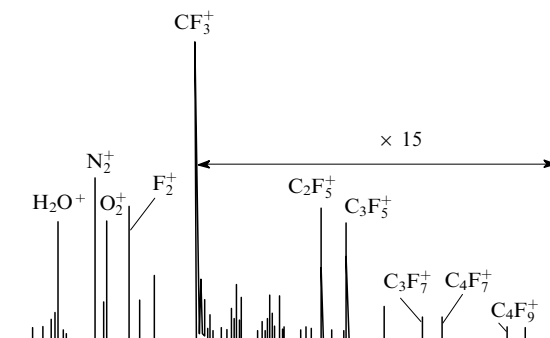


Рис. 1. Масс-спектры пробы газовой фазы, отобранной из реактора в процессе реакции фуллеренов с молекулярным фтором.

резко менялся на светло-коричневый. При дальнейшем фторировании наблюдалось постепенное осветление образца вплоть до белого цвета. Скачкообразное изменение окраски порошка в процессе реакции авторы рассматривали как доказательство последовательного присоединения атомов фтора к молекуле фуллерена. По их предположению, два промежуточных продукта темно- и светло-коричневого цветов представляли собой стабильные частично фторированные производные фуллеренов  $C_{60}F_6$  и  $C_{60}F_{42}$ , а белый порошок —  $C_{60}F_{60}$ . Образование  $C_{60}F_{60}$  доказывали с помощью спектроскопии ЯМР (в спектре ЯМР  $^{19}F$  присутствовала одна интенсивная полоса с химическим сдвигом ( $\delta$ ) — 150.5 м.д.). Вместе с тем при анализе масс-спектров белого порошка были зарегистрированы пики, отвечающие частицам состава от  $C_{60}F_6$  до  $C_{60}F_{42}$ , но частицы с более высоким содержанием фтора ( $> 42$ ) обнаружены не были.

Авторы работы<sup>18</sup> выполняли фторирование фуллеренов в различных температурных и временных режимах в реакционных сосудах из разных материалов (пирекс, кварц, сталь). Описана, например, следующая методика: через трубку с вложенным в нее капилляром с фуллереном сначала пропускали гелий при температуре 160°C со скоростью 50 мл·мин<sup>-1</sup> в течение двух часов для удаления следов влаги, а затем, вместе с гелием, фтор со скоростью 1 мл·мин<sup>-1</sup>. При повышении температуры видимых изменений в образце не происходило вплоть до момента прекращения подачи гелия в реактор (при температуре 210°C), при этом увеличивался объем порошка и его цвет менялся с черного на желтый. Затем авторы повышали температуру до 275°C и пропускали фтор в течение еще 4 ч (далее температуру не повышали из-за интенсивного взаимодействия фтора с кварцем). Основные продукты — белые порошки — по данным масс-спектрального анализа являлись смесью фторфуллеренов  $C_{60}F_{38-46}$  (рис. 2), причем перфторированного фуллерена  $C_{60}F_{60}$  обнаружено не было, а максимальная степень фторирования достигала 48 (молекула  $C_{60}F_{48}$ ). Отмечено, что при увеличении времени обработки фуллеренов фтором молекулы с числом атомов фтора  $> 48$  не образуются.

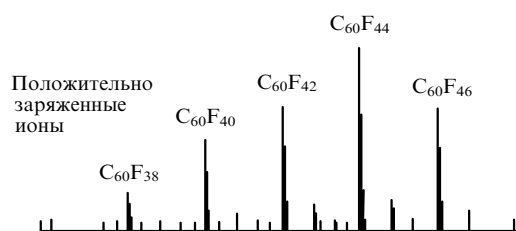


Рис. 2. Масс-спектр электронного удара (70 эВ) образца, синтезированного авторами работы<sup>18</sup>.

Авторы работы<sup>19</sup> осуществляли контроль за ходом реакции фторирования  $C_{60}$  с помощью весов Сарториуса. Наиболее интенсивный пик в масс-спектре устойчивого на воздухе желтовато-белого продукта реакции соответствовал молекуле  $C_{60}F_{40}$ . Кроме того, наблюдался в  $10^{-5}$  раз менее интенсивный пик, отвечающий молекуле  $C_{60}F_{60}$ . С целью улучшить качество образцов авторы сублимировали полученный продукт при температуре  $300^\circ\text{C}$ : сублимат был желтым, а нелетучий остаток — белым и включал черные крупинки аморфного углерода. В отличие от спектров исходного образца, в масс-спектрах сублимата и остатка не наблюдалось пиков, отвечающих высокофторированным молекулам  $C_{60}F_x$  ( $x > 48$ ). Исчезновение этих пиков авторы объяснили высвобождением молекулярного фтора из  $C_{60}F_x$  ( $x > 48$ ) в результате сублимации.

Окино и соавт.<sup>20–23</sup> определяли состав фторфуллеренов методом фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии (ФЭРС) в тонких пленках, полученных при нанесении  $C_{60}$  на никелевые пластинки, которые затем обрабатывали фтором в тех же условиях, что и порошки  $C_{60}$  (табл. 1). Данные ФЭРС хорошо согласовывались с результатами масс-спектрального анализа. Так, в образце состава  $F:C_{60} = 45$  (по данным ФЭРС) основными компонентами являлись соединения  $C_{60}F_{44}$  и  $C_{60}F_{46}$ . Следует отметить, что в рентгеновских спектрах образцов с низким содержанием фтора ( $F:C_{60} < 20$ ) авторы наблюдали пики, принадлежащие фазам фуллерена  $C_{60}$  и фторфуллерена  $C_{60}F_x$  ( $x \approx 40$ ). Было предположено, что в результате даже непродолжительного фторирования часть молекул фуллерена сразу превращалась во фторпроизводные с высоким содержанием фтора, а данные химического анализа и ФЭРС образцов  $C_{60}F_x$ , где  $x < 20$ , лишь отражали присутствие непрореагировавшего  $C_{60}$  наряду с высокофторированными молекулами.

Авторы работ<sup>24,25</sup> фторировали  $C_{60}$  с использованием установки, сделанной из монеты и стали. Порошок фуллерена помещали в алюминиевую лодочку, реакцию проводили в интервале температур  $20–300^\circ\text{C}$  либо в статическом режиме ( $p = 1–5$  атм), либо в потоке фтора (скорость потока  $2 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) в течение  $10–336$  ч. Термогравиметрический анализ показал, что разложение фторфуллеренов началось уже при  $180^\circ\text{C}$ . Поэтому при температурах выше  $180^\circ\text{C}$  реакцию прекращали в тот момент, когда вес продукта начинал уменьшаться. В результате была получена серия порошков, окрашенных в разные цвета (от черного до бледно-желтого). Максимальный прирост веса, зарегистрированный для одного из образцов, соответствовал стехиометрии  $F:C_{60} = 58.5$ . Вместе с тем без масс-спектрального анализа затруднительно делать достоверные выводы о действительном присутствии молекул с таким высоким содержанием фтора.

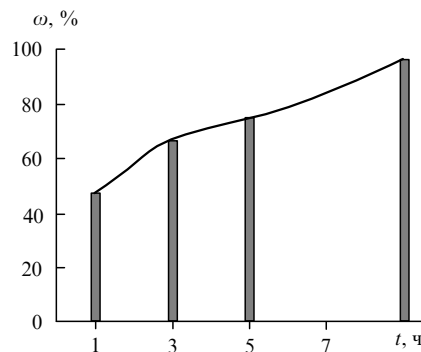


Рис. 3. Влияние времени ( $t$ ) фторирования  $C_{60}$  молекулярным фтором при  $315^\circ\text{C}$  на содержание ( $\omega$ )  $C_{60}F_{48}$  в синтезируемых образцах.

При непродолжительном взаимодействии реагентов получены образцы фторфуллеренов с низким стехиометрическим коэффициентом при фторе (например,  $C_{60}F_9$ ), который определяли по приросту веса. По данным ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА) в этих образцах присутствовал только нефторированный фуллерен, в то время как спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  состоял из одного широкого пика, что доказывало присутствие фтора в исследуемых продуктах.<sup>25</sup>

Авторами работ<sup>24,25</sup> было найдено, что смесь фуллеренов  $C_{60}/C_{70}$  более реакционноспособна, чем фуллерен  $C_{60}$ . Так, при взаимодействии  $C_{60}/C_{70}$  с фтором при комнатной температуре в течение 4 ч наблюдалось увеличение веса образца, а в случае чистого  $C_{60}$  в тех же условиях фторирования, но при более длительном взаимодействии (48 ч), вес образца не менялся. При фторировании  $C_{60}/C_{70}$  при  $300^\circ\text{C}$  в течение 4 ч образовывался бледно-желтый продукт с отношением  $F:C_{60} = 44$ , в то время как в случае чистого  $C_{60}$  требовалось 8 ч, чтобы достичь такой же степени фторирования.

Багрянцев и соавт.<sup>16</sup> фторировали смесь фуллеренов  $C_{60}/C_{70}$  и установили, что при повышении температуры реакции от  $70$  до  $315^\circ\text{C}$  содержание фторфуллеренов более высокой степени фторирования постепенно увеличивается. В полученных при  $70$  и  $315^\circ\text{C}$  продуктах основными компонентами были фторфуллерены  $C_{60}F_x$  ( $x = 38, 40$ ) и  $C_{60}F_{48}$  соответственно. Тенденция увеличения степени фторирования при повышении температуры наблюдалась и в случае фуллерена  $C_{60}$  (табл. 2). Так, при  $275^\circ\text{C}$  основным продуктом реакции являлся фторфуллерен  $C_{60}F_{46}$  с небольшой примесью  $C_{60}F_{44}$  и  $C_{60}F_{48}$ . Фторирование  $C_{60}$  при  $315^\circ\text{C}$  в динамическом режиме приводило к образованию смеси фторфуллеренов, в которой основным компонентом был  $C_{60}F_{48}$ , сопутствующим продуктом —  $C_{60}F_{46}$ , а  $C_{60}F_{44}$  содержался в незначительных количествах. На рис. 3 приведена диа-

Таблица 1. Условия синтеза фторфуллеренов и их характеристики.

Образец $C_{60}$	Условия фторирования			Продукт реакции по данным			Ссылки
	время, ч	$T, ^\circ\text{C}$	$p$ , атм	ХА	МС	ФЭРС	
Пленка	4	200	1	—	$C_{60}F_{42-46}$	$C_{60}F_{45}$	20
	24	150	1	—	—	$C_{60}F_{40}$	20
	~288	70	1	—	—	$C_{60}F_{20}$	20
	~336	70	1	$C_{60}F_9$	—	$C_{60}F_{22}$	20
Навеска	4	200	—	$C_{60}F_{45}$	—	—	21
	~672	200	—	—	—	—	21
См. <sup>a</sup>	30	48–72	225 <sup>b</sup>	—	$C_{60}F_{45}$	$C_{60}F_{44-48}$	22
	48	100	—	—	—	—	23

Примечание. Приняты следующие обозначения: ХА — химический анализ; МС — масс-спектрометрия, ФЭРС — фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия. <sup>a</sup> Навеска 30 мг; <sup>b</sup> в мм рт. ст.

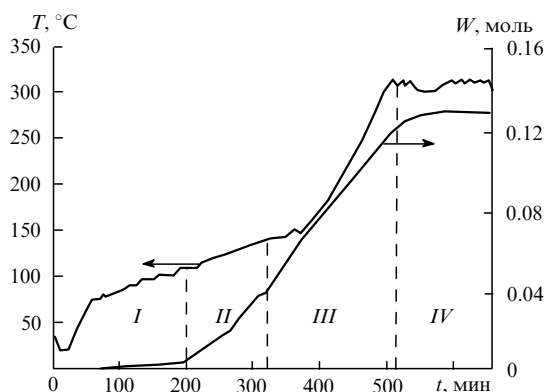


Рис. 4. Изменение температуры и количества поглощенного фтора ( $W$ ) при фторировании  $C_{60}$ , проводимом в квазистатическом режиме.

грамма, иллюстрирующая влияние времени фторирования  $C_{60}$  при  $315^\circ\text{C}$  на содержание  $C_{60}F_{48}$  в синтезируемых образцах. При проведении повторного фторирования наряду с увеличением соотношения  $C_{60}F_{48} : C_{60}F_{46}$  наблюдались ощутимые потери исходного фторфуллере́на из-за термической деструкции (частичного сгорания и сублимации), при этом содержание основного продукта  $C_{60}F_{48}$  по данным масс-спектрометрии достигало 95%. Фторирование при более высоких температурах (до  $355^\circ\text{C}$ ) в течение 2–3 ч приводило к образованию  $\sim 90\%$   $C_{60}F_{48}$ , а выход реакции в основном был  $> 80\%$ , в этом случае достигался выигрыш во времени и исходных веществах.

При исследовании влияния способа подачи фтора в реактор было обнаружено, что в условиях динамического режима и при отсутствии всплеск в основном образовывались два компонента —  $C_{60}F_{48}$  и  $C_{60}F_{46}$ . Продукт, получен-

ный в квазистатическом режиме (рис. 4), содержал фторфуллере́ны  $C_{60}F_x$ , где  $x = 40–48$ , и примесь оксифторидов  $C_{60}F_{44}O$  и  $C_{60}F_{46}O$  (эмпирическая формула  $C_{60}F_{45.45}O_{0.05}$ ). Как видно из рис. 4, при низких температурах (до  $110^\circ\text{C}$ ) поглощение фтора практически не наблюдалось (участок I). На участке II, начиная со  $110^\circ\text{C}$ , отмечалось заметное поглощение фтора при заданной, постоянной скорости нагрева образца. Далее, в интервале температур от 160 до  $315^\circ\text{C}$  (участок III) скорость поглощения фтора была практически постоянной. При поддержании постоянной температуры (участок IV,  $315^\circ\text{C}$ ) видимое поглощение фтора прекращалось.

Мацуо и соавт.<sup>26</sup> фторировали  $C_{60}$  различными способами: молекулярным фтором, смесью фтора и фтористого водорода, молекулярным фтором под действием УФ-излучения, при пропускании потока фтора через раствор фуллере́на в  $CFCl_3$  (табл. 3). Последний способ — единственный описанный в литературе пример жидкофазного фторирования, при котором достигается невысокая степень фторирования, — мог бы оказаться перспективным методом для получения фторфуллере́нов с низким содержанием фтора. Тем не менее методы анализа продуктов, использованные авторами, не позволяют однозначно судить об истинном молекулярном составе фторидов и, в частности, об образовании продуктов с низким содержанием фтора. В целом же результаты определения брутто-формулы фторфуллере́нов совпадали с данными других авторов. Например, наибольшая степень фторирования достигалась при использовании УФ-излучения (см. также данные работы<sup>27</sup>).

Чилингаров и соавт.<sup>28</sup> исследовали фторирование  $C_{60}$  в условиях масс-спектрального эксперимента, когда молекулярный фтор напускался из баллона в эффузионную ячейку. Авторы варьировали температуру (500–800 K) и время реакции, а также давление фтора ( $10^{-4}–10^{-5}$  атм). При этом в системе  $F_2(g)–C_{60}(тв.)$  наблюдалось образование молекул

Таблица 2. Экспериментальные данные по фторированию фуллере́нов молекулярным фтором и состав полученных продуктов.<sup>16</sup>

Исходное вещество	Режим	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\omega, \%$ <sup>a</sup>	Отношение F : $C_{60}$ в продуктах по данным				Состав по данным масс-спектрометрии			
				см. <sup>b</sup>	ХА	ФЭРС	ЯМР	$C_{60}F_{44}$	$C_{60}F_{46}$	$C_{60}F_{48}$	F : $C_{60}$ <sup>c</sup>
$C_{60}$ (см. <sup>d</sup> )	Динамический	275	94	43	$46 \pm 1$	—	$46.0 \pm 0.5$	16	77	4.3	45.77
$C_{60}$	Квазистатический	315	70	22	$44 \pm 1$	$44 \pm 2$	—	19	50	13	45.45
$C_{60}F_x$ <sup>e</sup>	»	315	—	—	—	—	—	3.2	32	63	47.23
$C_{60}F_x$ <sup>e</sup>	Статический	315	—	—	—	—	—	6.9	33	51	46.40
$C_{60}F_x$ <sup>e</sup>	Динамический	315	—	—	$48 \pm 1$	$46 \pm 2$	—	0	3.8	95	47.92
$C_{60}$	»	315	56	10	$48 \pm 1$	—	—	14	33	49	46.53
$C_{60}$	»	315	88	38	$49 \pm 1$	—	—	1.5	29	68	47.37
$C_{60}$ (см. <sup>d</sup> )	»	340	88	37.4	—	—	—	0	13	85	47.74
$C_{60}$ (см. <sup>d</sup> )	»	340	80	31.1	—	—	—	0	10	88	47.79
$C_{60}$	»	350	51	6.1	$49 \pm 1$	—	—	0	6.3	91	47.87
$C_{60}$	»	350	84	34	—	—	$48.0 \pm 0.5$	4.7	12	81	47.52

<sup>a</sup> Выход реакции ( $\omega$ ) рассчитывали по формуле  $\omega = (m_{\text{эксп}}/m_{\text{теор}}) \cdot 100\%$ , где  $m_{\text{эксп}}$  и  $m_{\text{теор}}$  — массы  $C_{60}F_{48}$ ; <sup>b</sup> расчет по приросту массы;

<sup>c</sup> точность измерения  $\pm 0.02$ ; <sup>d</sup> использовали  $F_2$ , разбавленный Ag на 90% по объему; <sup>e</sup> фторирование фторфуллере́нов  $C_{60}F_x$  проводили последовательно в квазистатическом, статическом и динамическом режимах.

Таблица 3. Условия синтеза фторфуллере́нов, исходя из  $C_{60}$ , и их характеристики.<sup>26</sup>

Фторировующий агент	Время, дн	$T, ^\circ\text{C}$	Отношение F : $C_{60}$ в продуктах по данным			Цвет продукта
			см. <sup>b</sup>	ХА	ФЭРС	
$F_2$	11.5–27	20–90	40	41	45	—
$F_2–HF$	12–35	20–85	—	42–45	—	—
$F_2$ под действием УФ-излучения (254 нм)	11–14	20–70	$> 45$	47–52	—	Желтовато-белый
$F_2$ (см. <sup>a</sup> )	0.2–14	20–65	—	27–33	—	—

<sup>a</sup> Поток фтора пропускали через раствор  $C_{60}$  в  $CFCl_3$ ; <sup>b</sup> расчет по приросту массы.

только с четным числом атомов фтора  $C_{60}F_{2n}$  ( $2 < 2n < 44$ ). Состав газовой фазы существенно зависел от температуры: при повышении температуры распределение ионов в масс-спектре смещалось в область меньших масс. Так, при температуре 510 К основным продуктом был  $C_{60}F_{38}$ , при 760 К —  $C_{60}F_8$ , а при 800 К —  $C_{60}F_2$  и  $C_{60}F_4$ . Увеличение продолжительности взаимодействия при 745 и 800 К приводило к увеличению содержания в системе  $C_{60}F_{18}$  и  $C_{60}F_{22}$ – $C_{60}F_{46}$  соответственно. Был проведен поиск условий для селективного получения какого-либо фторфуллерепа в газовой фазе. Например, максимальный выход  $C_{60}F_{18}$  (50%) достигался при проведении реакции в течение 20 ч при 720 К и давлении фтора  $2 \cdot 10^{-4}$  атм в присутствии  $NiF_2$ , а в присутствии  $MnF_2$  (10 ч, 615 К,  $p_{F_2} = 2 \cdot 10^{-4}$  атм) образовывалось до 90%  $C_{60}F_{36}$ . Авторы работы<sup>28</sup> не проводили исследований твердофазных продуктов фторирования, которые могут быть получены, например, конденсацией из газовой фазы. Это обстоятельство не позволяет оценить применимость описанного подхода для селективного получения фторфуллеренов в макроколичествах.

Таким образом, описанные в данной главе исследования реакций прямого фторирования фуллеренов показали, что:

1) реакция с молекулярным фтором протекает легко, и уже при комнатной температуре может происходить образование продуктов фторирования фуллеренов;

2) как правило, получаются смеси фторфуллеренов  $C_{60}F_n$  в широком диапазоне составов ( $9 \leq n \leq 54$ , см.<sup>25</sup>), причем образцы с содержанием фтора  $n < 36$  представляют собой смеси высокофторированных продуктов ( $36 \leq n \leq 48$ ) и непрореагировавшего  $C_{60}$  (чем выше содержание последнего в смеси, тем меньше стехиометрический коэффициент при атоме фтора);

3) в газовой фазе обнаружены молекулы фторфуллеренов от  $C_{60}F_2$  (см.<sup>28</sup>) до  $C_{60}F_{102}$ .<sup>27</sup>

Исследования были выполнены в интервале температур 20–300°C (при повышении температуры > 300°C либо не наблюдалось видимого прироста веса продукта, либо происходило активное взаимодействие фтора с материалом реактора); основными продуктами фторирования при 275–300°C были  $C_{60}F_{44}$  и  $C_{60}F_{46}$ .<sup>16</sup>

## 2. Фторирование бром- и хлорпроизводных фуллерепа

С целью получения производных фуллерепа с низким содержанием фтора, авторы работы<sup>29</sup> пробовали фторировать молекулярным фтором бром- и хлорпроизводные фуллерепа, такие как  $C_{60}Br_{24}$ ,  $C_{60}Br_8$ ,  $C_{60}Br_6$  и  $C_{60}Cl_{24}$ . Реакцию предполагали проводить в две стадии: на первом этапе фтор должен был бы присоединиться к незанятым бромом или хлором атомам углерода; на втором этапе, учитывая меньшую прочность связей C–Cl и C–Br по сравнению со связью C–F, ожидалось отщепление  $Br_2$  и  $Cl_2$  при нагревании с образованием фторфуллеренов с низким содержанием фтора. Однако в результате взаимодействия  $C_{60}Br_{24}$  с молекулярным фтором бром полностью вытеснялся даже без дополнительного нагревания, при этом образовывались фторфуллерены переменного состава вплоть до  $C_{60}F_{44}$  с преобладанием  $C_{60}F_{36}$  в смеси. Фторирование  $C_{60}Br_8$  шло до  $C_{60}F_{36}$ , в полученном продукте преобладал  $C_{60}F_{18}$ , а также моно- и диоксиды фторфуллеренов. Как и в реакции фуллерепа  $C_{60}$  с газообразным фтором, образовывались соединения с четным числом атомов фтора в молекуле.

## 3. Получение индивидуальных фторфуллеренов при прямом фторировании

Использование реакции  $C_{60}$  с молекулярным фтором с целью получения фторфуллеренов с определенным числом атомов фтора впервые было описано в работе<sup>30</sup>. Фторирование выполняли в две стадии. Поток молекулярного фтора

( $v = 1.3$  мл·мин<sup>–1</sup>) пропускали над смесью  $C_{60}$  с NaF при 250°C в течение 20 ч, затем продукт экстрагировали  $CFCl_3$ , сушили, добавляли новую порцию NaF и вновь обрабатывали потоком  $F_2$  (275°C, 30 ч). После экстракции и сушки состав образца определяли с помощью масс-спектрального анализа с ионизацией полевой десорбцией. Интенсивность иона, соответствующего молекуле  $C_{60}F_{48}$ , составляла 69% от общей интенсивности ионов, соответствующих молекулам  $C_{60}F_{2n}$  ( $2n \leq 48$ ). Исследование спектра ЯМР  $^{19}F$  образца с достаточно высоким содержанием  $C_{60}F_{48}$  позволило авторам предложить молекулярное строение соединения  $C_{60}F_{48}$  (см. раздел III.5).

Значительный прогресс<sup>16,31,32</sup> в синтезе индивидуального  $C_{60}F_{48}$  (содержание  $C_{60}F_{48}$  в образце > 95%) был достигнут при изучении зависимости состава продуктов фторирования  $C_{60}$  молекулярным фтором от температуры (70–355°C) и режима проведения реакции. На всех промежуточных стадиях перед очередным повышением температуры реактора молекулярный состав определяли методом высокотемпературной масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом и испарением образцов из эффузионной ячейки. Продукты фторирования представляли собой белые порошки, устойчивые на воздухе, по крайней мере, в течение трех лет. Молекулярное строение фторфуллерепа  $C_{60}F_{48}$ , полученного этим способом, идентично описанному в работе<sup>30</sup>.

## 4. Фторирование $C_{70}$ и высших фуллеренов

Фторирование смесей  $C_{60}/C_{70}$  приводило к образованию ряда продуктов  $C_{70}F_n$ , где для компонентов с максимальной степенью фторирования  $n = 48$  (см.<sup>24</sup>) и 54 (см.<sup>18</sup>). Реакция чистого  $C_{70}$  с фтором давала смеси фторидов, в основном содержащих  $C_{70}F_{40}$  (см.<sup>13</sup>),  $C_{70}F_{38}$  (см.<sup>16</sup>) и  $C_{70}F_{54}$  (см.<sup>31</sup>). Соединениями с максимальной степенью фторирования в этих смесях были  $C_{70}F_{46}$  (см.<sup>13</sup>),  $C_{70}F_{48}$  (см.<sup>16</sup>) и  $C_{70}F_{56}$  (см.<sup>31</sup>) соответственно. В экспериментах, проведенных последовательно при 250, 280 и 350°C, наблюдалось увеличение степени фторирования при повышении температуры. Тем не менее даже при температуре 350°C продукт фторирования представлял собой смесь соединений от  $C_{70}F_{38}$  до  $C_{70}F_{56}$  (рис. 5).<sup>16</sup>

Единственное упоминание о фторировании высших фуллеренов молекулярным фтором можно найти в работе

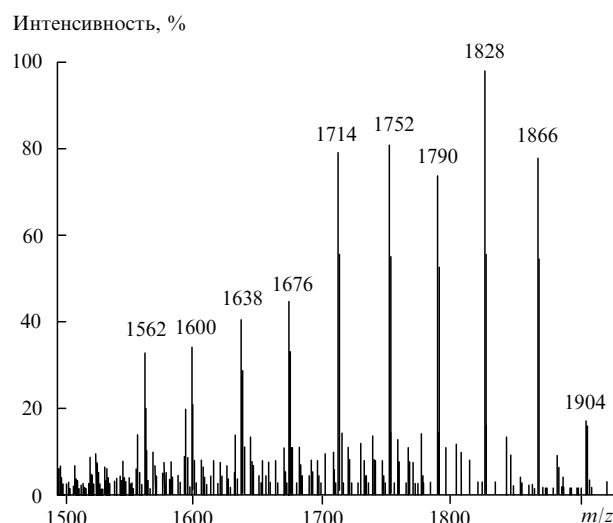


Рис. 5. Масс-спектр электронного удара образца  $C_{70}F_n$  ( $n = 38–56$ ), синтезированного при 350°C. Максимальная степень фторирования соответствует  $C_{70}F_{56}$  (1904 а. е. м.), наиболее интенсивный пик — 1828 а. е. м. —  $C_{70}F_{52}$ .

Багрянцева с соавт.<sup>31</sup> Масс-спектр продукта фторирования смеси фуллеренов, содержащей небольшие количества  $C_{76}$  и  $C_{84}$ , показал наличие соединений  $C_{76}F_{54}$  и  $C_{84}F_n$  ( $n = 56-62$ ). Реакцию проводили в тех же условиях, что и фторирование  $C_{70}$  до  $C_{70}F_{56}$ .<sup>31</sup>

Таким образом, максимальное число атомов фтора, присоединяющихся к  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (48 и 56 соответственно) отвечает 80% занятости реакционных мест в молекулах фуллеренов. Более глубокое фторирование в условиях воздействия молекулярного фтора на фуллерены при температурах вплоть до 350°C затруднено, что, по-видимому, обусловлено недоступностью оставшихся двойных связей C—C из-за стерических препятствий, связанных с размером атомов фтора и с жесткостью сферического углеродного скелета. Индивидуальные фториды фуллерена  $C_{70}$ , по-видимому, будет трудно получить в связи с более низкой симметрией  $C_{70}$  по сравнению с  $C_{60}$ . В случае тяжелых фуллеренов перспектива получения индивидуальных соединений осложняется также наличием геометрических изомеров.

### III. Методы изучения и физические свойства фторфуллеренов

#### 1. ИК-спектроскопия

Данные ИК-спектроскопии для фторфуллеренов приводятся во многих работах. Зная состав образцов фторфуллеренов, можно проследить корреляцию между частотой колебаний связей C—F и содержанием фтора в изучаемых образцах. Так, широкая неразрешенная полоса в области 1148–1165  $\text{см}^{-1}$ , характерная для смесей фторфуллеренов  $C_{60}F_x$  ( $36 \leq x \leq 48$ ),<sup>13,19</sup> сдвигается в область 1170–1176  $\text{см}^{-1}$  для образца индивидуального фторфуллерена  $C_{60}F_{48}$ .<sup>16</sup> Подобный сдвиг полос при увеличении содержания фтора наблюдался и в случае фторированного графита: 1110–1120  $\text{см}^{-1}$  для фторинтеркалированного графита состава  $C_2F$  (см.<sup>26</sup>) и 1220  $\text{см}^{-1}$  для фторидов графита  $(CF)_n$ ,  $(C_2F)_n$ .<sup>33,34</sup>

Главным отличием ИК-спектров индивидуального  $C_{60}F_{48}$  от спектров смесей фторфуллеренов является проявление тонкой структуры в области колебаний C—F, а также группа интенсивных полос в области частот 600–800  $\text{см}^{-1}$  (см.<sup>26,32</sup>). Из рис. 6 видно, что наиболее интенсивные пики при 650 и 723  $\text{см}^{-1}$  характерны только для фторфуллерена  $C_{60}F_{48}$  и не проявляются в ИК-спектре образца  $C_{60}F_{46}$ . По-видимому, полосы в этой области спектра могут служить «отпечатками пальцев» индивидуального соединения  $C_{60}F_{48}$ . В теоретической работе<sup>35</sup> были рассчитаны ИК-спектры для

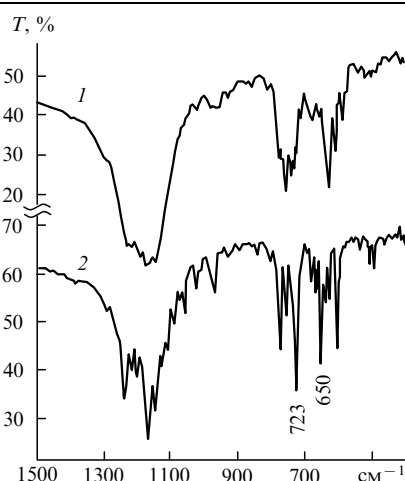


Рис. 6. ИК-спектры образцов фторфуллеренов  $C_{60}F_{46}$  (1) и  $C_{60}F_{48}$  (2).<sup>32</sup>

некоторых изомеров  $C_{60}F_{48}$ , однако детального отнесения частот нормальных колебаний до сих пор не проводилось.

Данные ИК-спектроскопии для некоторых образцов фторфуллеренов  $C_{60}F_x$  приведены в табл. 4.

Таблица 4. Данные ИК-спектроскопии для некоторых образцов фторфуллеренов  $C_{60}F_x$ .

$x$	Частоты колебаний, $\text{см}^{-1}$	Ссылки
36 (см. <sup>а</sup> )	1164, 1133	34
$6 \leq x \leq 42$	1148	17
$38 \leq x \leq 48$	1150, 750, 510	18
$30 \leq x \leq 44$	1165	13
47	1168	24
27–52	1150, 750, 600	26
48	1170, 1141, 755, 736, 723, 650, 604	31

<sup>а</sup> Фторфуллерен синтезирован в реакции с трифторидом марганца.

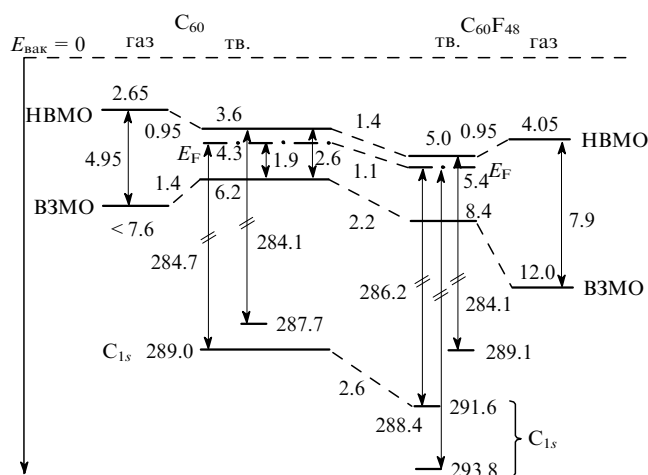
#### 2. Электронное строение и электрохимические свойства

Электронное строение фторированных фуллеренов отличается от электронного строения исходных фуллеренов. Благодаря высокой электроотрицательности фтора понижается энергия как НВМО, так и ВЗМО, таким образом повышается сродство к электрону и первый потенциал ионизации  $C_{60}F_x$  и  $C_{70}F_x$  по сравнению с  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Очевидно, что изменения электронных потенциалов, происходящие при превращении фуллеренов во фторпроизводные, влияют на их электрохимическое и фотоэлектрохимическое поведение. Данные об электронном строении молекул  $C_{60}F_{48}$  и  $C_{60}$ , полученные методами ФЭРС, из ближайшей тонкой структуры и из околороговой дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения, представлены на рис. 7.

Найдено,<sup>36</sup> что работа выхода электрона для  $C_{60}F_x$  равна 5.6, 5.2 и 5.4 эВ для  $x = 30, 36$  и 48 соответственно. Это значительно превышает работу выхода электрона для органических веществ (обычно 4.1–5.0 эВ) и для фуллерена  $C_{60}$  (4.7 эВ<sup>39</sup>), и свидетельствует о сильных электроноакцепторных свойствах фторфуллеренов.

Присоединение фтора к фуллерену вызывает сдвиг полосы поглощения в адсорбционных спектрах от 1.8 эВ для фуллерена  $C_{60}$  до 6.4 эВ для  $C_{60}F_x$  ( $42 \leq x \leq 48$ ).<sup>40</sup>

Исследования фторфуллеренов методом ФЭРС проводили многие авторы,<sup>25,26,41–43</sup> однако в связи с использованием разных типов рентгеновского излучения, а также



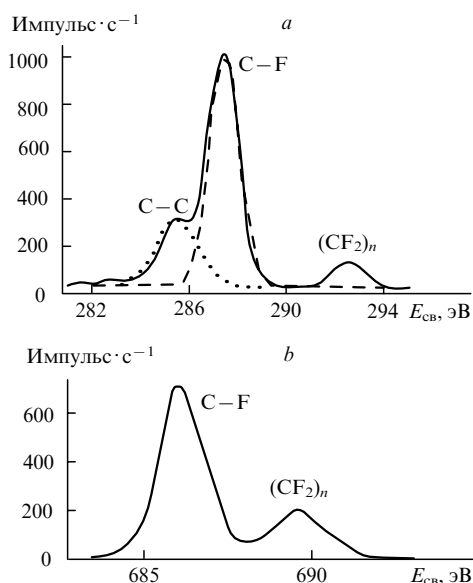


Рис. 8. Фотоэлектронные спектры  $C_{60}F_{48}$ : *a* — спектр  $1s$ -электронов углерода; *b* — спектр  $1s$ -электронов фтора, возбужденных рентгеновским излучением  $AlK\alpha_{1,2}$ , стандарт — тефлон.<sup>44</sup>

разных калибровок приборов и материалов подложек, данные, полученные разными авторами, плохо согласовывались между собой. В ряде случаев происходила зарядка поверхности и наблюдался сдвиг абсолютной энергетической шкалы, что заметно осложняло интерпретацию спектров и получение достоверной информации о составе изучаемых образцов фторфуллеренов и химическом сдвиге. По данным<sup>22,25,41,42</sup> многокомпонентных фотоэлектронных спектров  $C_{1s}$  на поверхности образца под воздействием жесткого рентгеновского излучения, сопровождающегося потоком электронов высокой энергии, протекают процессы деструкции. Кроме того, было установлено,<sup>26</sup> что относительная интенсивность пиков в фотоэлектронном спектре зависела от продолжительности воздействия рентгеновского излучения на исследуемый образец. Авторы связали это с разрушающим воздействием потока электронов. Например, по данным

работы<sup>26</sup> после облучения образца фторфуллерена в течение 33 с отношение  $C_{60}:F$  было равно 42, а при увеличении времени облучения до 750 с содержание фтора понижалось до  $C_{60}:F = 38$ .

При использовании безэлектронного синхротронного излучения (40–500 эВ) удавалось предотвратить повреждение поверхностного слоя фторфуллерена, а также устранить накопление заряда на поверхности образца. В фотоэлектронных спектрах,<sup>43</sup> полученных в этих условиях, наблюдались пики при 287.2 и 284.9 эВ, которые интерпретировались как энергии  $1s$ -электронов атомов углерода ( $E_{C_{1s}}$ ), участвующих в образовании связей  $C-F$  и  $C-C$  соответственно (рис. 8, *a*). Аналогичные двухкомпонентные спектры  $C_{1s}$  были получены и в работах<sup>26,36,45,46</sup>. Две линии в фотоэлектронном спектре  $F_{1s}$  фторфуллерена  $C_{60}F_{48}$  (рис. 8, *b*) при 685.9 и 689.5 эВ отвечают двум состояниям фтора: во фторфуллерене и тефлоне соответственно.

В ряде работ метод ФЭРС использовали для определения состава получаемых образцов (см. табл. 1, 2). Однако точность таких оценок недостаточно высока:  $\pm 2$  атома фтора на одну молекулу фуллерена.

Известно, что в зависимости от содержания фтора во фторинтеркалированном графите  $C_xF$  природа связи  $C-F$  меняется от ионной до частично ионной (или частично ковалентной).<sup>5</sup> В фотоэлектронном спектре  $F_{1s}$  соединений  $C_xF$  с низким содержанием фтора наблюдается один пик при 684.5 эВ, что подтверждает существование только одного типа атомов фтора в соединении, причем в таком же электронном состоянии, как и во фторидах металлов (например, пик при 685.6 эВ отвечает  $LiF$  (см.<sup>22</sup>)). Считают,<sup>5</sup> что внедренные атомы фтора, распределенные между углеродными слоями, ионизируются и взаимодействуют с поликатионом  $C_x^{\delta+}$ .

При увеличении значений  $x$  в  $C_xF$  до 10 происходит некоторая делокализация электронной плотности, в результате чего связь  $C-F$  нельзя отнести к чисто ионной. В спектре  $F_{1s}$  наблюдается пик при 685.7–685.8 эВ. Дальнейшее увеличение содержания фтора в  $C_xF$  приводит к появлению второго пика в  $C_{1s}$ -спектре, что объясняется ковалентным вкладом в энергию связи фтор–углерод. Таким образом, в соединениях  $C_xF$  состава  $2 \leq x \leq 4$  имеются фтор–углеродные связи двух типов: ионные и частично ионные (или частично ковалентные). Наблюдаемые химические сдвиги в фотоэлектронных спектрах приведены в табл. 5.

Таблица 5. Данные фотоэлектронной спектроскопии для фторинтеркалированного графита, фторидов графита и фторфуллеренов.

Соединение <sup>a</sup>	$E_{C_{1s}}(F_{1s})$ , эВ	$E_{C_{1s}}(C_{1s})$ , эВ		$\Delta E_{C_{1s}}(C_{1s})$ , эВ	Ссылки
		C–C	C–F		
$C_xF$ ( $20 < x$ )	684.5	284.6	—	—	5
$C_xF$ ( $4 < x < 10$ )	685.7–685.8	284.1	—	—	5
$C_xF$ ( $2 \leq x \leq 4$ )	686.0–687.1	284.1–284.6	286.8–288.0	2.7–3.4	5
$C_2F$	687	287.5	290.1	2.6	26
$C_4F$	—	283.4	286.6	3.2	26
$(C_2F)_n$	690	290.8	292.7	1.9	26
$(CF)_n$	689.6	—	290.4	—	33
$C_{60}$	—	284.6	—	—	22
$C_{60}$	—	284.7	—	—	37
$C_{60}F_{48}$	—	286.2	288.4	2.2	37
$C_{60}F_x$ ( $x = 44, 46, 48$ )	—	284.9	287.2	2.3	43
$C_{60}F_{47}$	—	288.5, 290.7, 293.3	—	—	26
$C_{60}F_{43}$	—	288.9	291.1	2.2	26
$C_{60}F_x$ ( $x = 31, 33$ )	—	288.0	290.4	2.4	26
$C_{60}F_x$	688	284.6	289.5	4.9	42
$C_{60}F_{48}$	—	291.5	293.5	2.0	45
$C_{60}F_{48}$	685.9	285.6	287.4	1.8	46
$C_{60}F_x$ ( $x = 40–48$ )	—	286.8	289.3	2.5	46

<sup>a</sup> Состав образцов приведен в соответствии с оригинальными работами.

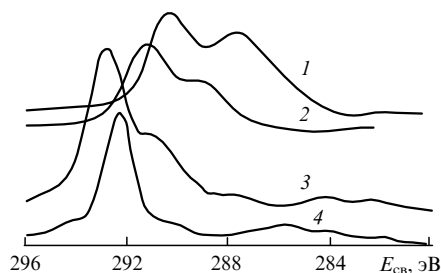


Рис. 9. Фотоэлектронные спектры 1s-электронов углерода во фторинтеркалированном графите  $C_2F$  (1), фторфуллере  $C_{60}F_{43}$  (2) и фторидах графита  $(C_2F)_n$  (3) и  $(CF)_n$  (4).<sup>26</sup>

В работе Мацуо и соавт.<sup>26</sup> сравниваются фотоэлектронные спектры фторфуллере, фторинтеркалированного графита  $C_2F$  и фторидов графита  $(C_2F)_n$  и  $(CF)_n$  (рис. 9). Интересно, что для фторфуллере  $C_{60}F_{43}$  высокоэнергетический пик (291.1 эВ) находится приблизительно посередине между соответствующими пиками для  $C_2F$  и фторидов графита, из чего авторы делают вывод, что степень ковалентности связи C—F во фторфуллере носит промежуточный характер между степенями ковалентности связей C—F в интеркалятах  $C_2F$  и фторидах графита.

Авторы работы<sup>26</sup> сравнивали разницу между энергиями связывания электронов ( $\Delta E_{св}$ ) в атомах углерода с разным химическим окружением, которые проявляются в фотоэлектронных спектрах  $C_{1s}$  фторуглеродных соединений в виде двух пиков. Был сделан вывод, что чем больше  $\Delta E_{св}$ , тем более ионный и менее ковалентный характер имеет связь C—F. Так,  $\Delta E_{св}$  для образцов  $C_{60}F_{33}$  и  $C_{60}F_{31}$  меньше, чем для фторинтеркалированного графита  $C_2F$ , и больше, чем для фторида графита  $(C_2F)_n$ , что указывает на промежуточный между ковалентным и полуионным характер связи C—F во фторфуллере. Сравнение значений  $\Delta E_{св}$  в спектрах  $C_{1s}$  фуллере  $C_{60}F_{48}$  (1.8 эВ) и в спектрах фторинтеркалированного графита (2.6 эВ) и фторидов графита (1.9 эВ) показало, что связь C—F в  $C_{60}F_{48}$  имеет ковалентный характер. Значения  $\Delta E_{св}$  составляли в среднем 2.2–2.4 эВ (см. табл. 5).

Впервые электрохимическое поведение фторфуллеренов было изучено методом циклической вольтамперометрии. Авторы работы<sup>17</sup> исследовали электрохимическое восстановление  $C_{60}F_{48}$  в растворе  $CH_2Cl_2$ , регистрируя продукты реакции с помощью масс-спектрометра. Показано, что восстановление  $C_{60}F_{48}$  происходит обратимо и потенциал восстановления  $C_{60}F_{48}$  на 1.38 В больше, чем в случае  $C_{60}$ . Это находится в полном согласии с тем фактом, что сродство к электрону фторированных фуллеренов приблизительно на 1.5 эВ больше сродства к электрону самих фуллеренов. На основании масс-спектров, полученных методом электроспрея, было предположено,<sup>47</sup> что механизм электрохимического восстановления включает ряд последовательных реакций переноса электрона и потери атомов фтора.

Проведено<sup>48</sup> исследование электрохимических свойств фторфуллеренов в твердых электролитах на основе допированных катионом  $Li^+$  полифосфазинпроизводных. Катодная смесь состояла из фторфуллере, графита и электролита в соотношении 1:1:2 по массе. На вольтамперограммах фторфуллеренов  $C_{60}F_x$  и  $C_{70}F_x$  в твердофазных литиевых батареях наблюдались пики при потенциалах 3.1 и 3.4 В относительно потенциала  $E(Li^+/Li)$ , соответствующие необратимому восстановлению  $C_{60}F_x$  и  $C_{70}F_x$ . После прохождения двух циклов вольтамперометрии методом ФЭРС в спектрах  $C_{1s}$  было зарегистрировано уменьшение относительной интенсивности сигнала от атомов углерода связей C—F при 289 эВ и появление нового сигнала при 685 эВ в спектре  $F_{1s}$ , что свидетельствовало о необратимом восстановлении в процессе эксперимента связей C—F с образова-

нием LiF. Такие же эксперименты, выполненные для фторированного графита  $(CF)_n$ , показали, что его потенциал восстановления на 0.5 В меньше, чем в случае фторфуллере. Это указывает на то, что связь C—F в молекуле  $C_{60}F_x$  восстанавливается легче, чем связь C—F в  $(CF)_n$ . Предположено, что восстановление фторфуллеренов под действием гальваностатического разряда является гомогенным, в отличие от гетерогенного восстановления фторида графита  $(CF)_n$ .

В работе<sup>49</sup> исследовано электрохимическое поведение фторфуллеренов, условия синтеза которых описаны в разделе II и табл. 3, в зависимости от элементного состава образцов: от  $C_{60}F_{15}$  до  $C_{60}F_{47}$ . Показано, что значения потенциала восстановления фторфуллеренов при уменьшении содержания фтора приближаются к значению потенциала восстановления фуллере  $C_{60}$ .

### 3. Кристаллическое строение

Структура фуллере  $C_{60}$  при комнатной температуре описывается гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой с параметром  $a = 14.17 \text{ \AA}$ , расстоянием между соседними молекулами  $C_{60}$  10.02 Å, плотностью  $1.72 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$  (что соответствует  $1.44 \cdot 10^{21}$  молекул  $\cdot \text{см}^{-2}$ ).<sup>10</sup>

Данные многочисленных рентгенофазовых исследований (см., например, работы<sup>19, 20, 50–53</sup>) указывают на то, что при комнатной температуре продукты фторирования фуллере обладают такой же ГЦК-решеткой (табл. 6), что и матричное соединение  $C_{60}$ , но с увеличенным периодом. Увеличение расстояния между двумя соседними молекулами в процессе фторирования проявляется в сдвиге дифракционных линий в сторону меньших углов отражения: первый максимум находится при  $2\theta = 9.13^\circ$ , что значительно меньше, чем для кристаллического  $C_{60}$ . В некоторых работах отмечалось отсутствие кристалличности, в особенности для образцов, полученных при невысоких температурах.<sup>20, 24, 25</sup> Дифракционная картина содержала обычно два размытых пика, указывающих на отсутствие дальнего порядка, характерного для кристаллов.

Значения параметра  $a$  для образцов фторфуллеренов, полученных разными исследовательскими группами и описываемых ГЦК-решеткой, находятся в пределах от 16.98 (см.<sup>20</sup>) до 17.6 Å,<sup>24</sup> что приблизительно соответствует увеличению молекулярного объема в 1.8 раза по сравнению с  $C_{60}$ .<sup>50</sup>

Радиус углеродного каркаса в молекуле фторфуллере за счет замены коротких двойных связей на более длинные одинарные возрастает по сравнению с радиусом  $C_{60}$  на 1% (с 3.53 до 3.56 Å)<sup>47</sup> или, согласно другим данным,<sup>21</sup> на 10%. Представляя молекулу фторфуллере в виде двух концентрических сфер, соответствующих положениям атомов углерода и фтора (длина связи C—F 1.36 Å), и учитывая, что в процессе фторирования происходит увеличение радиуса углеродного скелета на 10%, Окино и соавт.<sup>21</sup> рассчитали рентгеновские спектры для образцов  $C_{60}F_{45}$  и  $C_{70}F_{32}$ .

Авторы работ<sup>19, 51</sup> исследовали сублимированный порошкообразный образец фторфуллере, в масс-спектре которого наиболее интенсивным пиком был  $C_{60}F_{40}$ . Показано, что он состоял на 60% из ГЦК-фазы и на 40% из гексагональной фазы (см. табл. 6) и отличался более высокой степенью кристалличности по сравнению с несублимированным фторфуллере.

Найдено,<sup>46</sup> что при комнатной температуре структура  $C_{60}F_{48}$  характеризуется объемноцентрированной тетрагональной ячейкой с параметрами  $a = 11.852(8)$  и  $c = 17.91(1) \text{ \AA}$ . Ранее предполагалось,<sup>53</sup> что структура  $C_{60}F_{48}$  может быть описана орторомбической ячейкой (см. табл. 6). Сравнение данных РФА образцов фторфуллеренов с разным молекулярным составом (рис. 10) показывает, что когда имеется смесь фторфуллеренов с усредненными составами, кристаллическая структура отвечает ГЦК-решетке, такой же, как и у  $C_{60}$ , в то время как фуллерен  $C_{60}F_{48}$  имеет тетрагональную объемноцентрированную решетку.



Таблица 6. Параметры решеток, число молекул в элементарной ячейке и плотность фторфуллеренов при комнатной температуре.

Соединение	Тип решетки	Параметры решетки, Å		$z$	$V_{\text{яч}}/z, \text{Å}^3$	$d_{\text{рас}}, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Ссылки
		$a$	$c$				
C <sub>60</sub>	ГЦК	14.17		4	711	1.681	10
C <sub>60</sub> F <sub>45</sub> (см. <sup>а</sup> )	ГЦК	17.07		4	1250	2.093	20
C <sub>60</sub> F <sub>40</sub> (см. <sup>а</sup> )	ГЦК	16.98		4	1224	2.009	20
C <sub>60</sub> F <sub>20</sub> (см. <sup>а</sup> )	ГЦК	17.3		4	1294	1.412	20
C <sub>60</sub> F <sub>22</sub> (см. <sup>а</sup> )	ГЦК	17.3		4	1294	1.412	20
C <sub>60</sub> F <sub>54</sub> (см. <sup>б</sup> )	ГЦК	17.60 ± 0.15		4	1363	2.128	24
C <sub>60</sub> F <sub>53</sub> (см. <sup>а</sup> )	ГЦК	17.21		4	1274	2.252	25
C <sub>60</sub> F <sub>48</sub>	ГЦК	17.27		4	1288	2.105	47
C <sub>60</sub> F <sub>40</sub> (см. <sup>с</sup> )	ОЦТ-40%	11.85	19.28	2	1354	—	19, 51
	ГЦК-60%	16.677		4	1160	—	19, 51
C <sub>60</sub> F <sub>46</sub> (см. <sup>с</sup> )	ГЦК	17.158(3)		4	1263	2.096	46
C <sub>60</sub> F <sub>48</sub> (см. <sup>с</sup> )	ОЦТ	11.852(8)	17.91(1)	2	1258	2.155	46
	ГЦТ	16.75	17.9	4	1256	2.096	46
C <sub>60</sub> F <sub>48</sub> (см. <sup>с</sup> )	ОЦТ	11.859(3)	17.83(2)	2	1254	2.162	52
C <sub>60</sub> F <sub>46</sub> (см. <sup>с</sup> )	ГЦК	17.24(1)		4	1281	2.116	52
C <sub>60</sub> F <sub>48</sub> (см. <sup>с</sup> )	Орторомбическая	12.06(3) <sup>д</sup>	12.21(4)	1	1398	1.939	53

**Примечание.** Приняты следующие обозначения: ГЦК — гранецентрированная кубическая решетка, ОЦТ — объемноцентрированная тетрагональная решетка, ГЦТ — гранецентрированная тетрагональная решетка. <sup>а</sup> Состав определен с помощью ФЭРС; <sup>б</sup> состав определен по приросту веса; <sup>с</sup> состав соответствует максимальному пику в масс-спектре; <sup>д</sup> параметр решетки  $b$  равен 37.97(8) Å; <sup>е</sup>  $d_{\text{рас}} = M/(VN_A)$ , где  $M$  — молекулярная масса,  $V$  — объем ячейки,  $N_A$  — число Авогадро.

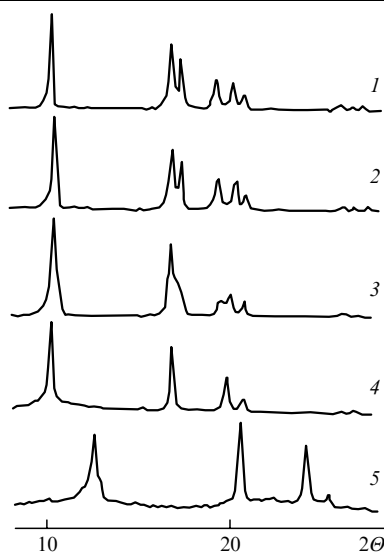


Рис. 10. Рентгенограммы образцов с возрастающим содержанием C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> (1–3), фторфуллерена C<sub>60</sub>F<sub>46</sub> (4) и фуллерена C<sub>60</sub> (5).<sup>46</sup>

#### 4. Спектроскопия ЯМР

**ЯМР <sup>19</sup>F растворов.** Впервые метод ЯМР был использован для исследования продуктов фторирования фуллерена еще в 1991 г.<sup>17</sup> В спектрах ЯМР <sup>19</sup>F растворов фторфуллеренов в ацетоне и тетрагидрофуране наблюдались пики с химическим сдвигом –150.5 и –152.7 м.д. Было высказано предположение,<sup>17</sup> что один или оба эти синглета принадлежали молекуле C<sub>60</sub>F<sub>60</sub>, в которой все атомы фтора эквивалентны. Однако масс-спектры не показали наличия C<sub>60</sub>F<sub>60</sub> в образцах.

В некоторых спектрах ЯМР <sup>19</sup>F наблюдался сигнал (–188 м.д.), который принадлежал фтористому водороду, образованному при взаимодействии фторидов с остатками влаги в ацетоне.<sup>17</sup> Найдено,<sup>54</sup> что интегральная интенсивность сигнала ЯМР <sup>19</sup>F фторид-иона в растворе ТГФ зависит от количества воды в ТГФ.

Авторы работы<sup>19</sup> методом ЯМР <sup>19</sup>F исследовали растворы в ацетоне продукта фторирования C<sub>60</sub>, его сублимата, полученного при температуре 300°C, и остатка сублимации. Полученные спектры ЯМР <sup>19</sup>F были идентичны данным работы<sup>17</sup>. Масс-спектральный анализ исходного фторфуллерена показал, что интенсивность пика, принадлежащего молекуле C<sub>60</sub>F<sub>60</sub>, была в 10<sup>–5</sup> раз меньше, чем у наиболее интенсивного пика, соответствующего молекуле C<sub>60</sub>F<sub>40</sub>. После проведения сублимации оказалось, что в масс-спектрах сублимата и остатка сигналы молекул C<sub>60</sub>F<sub>n</sub>, где  $n \geq 50$ , отсутствовали. Авторы объяснили это деструкцией при сублимации менее стабильных высших фторфуллеренов с выделением F<sub>2</sub> или CF<sub>4</sub>. Обнаружено, что интенсивность сигнала ЯМР проходит через максимум (соответствующий составу C<sub>60</sub>F<sub>36</sub>) по мере насыщения фуллерена фтором. Поэтому сигнал с химическим сдвигом –149 м.д. мог принадлежать еще одной высокосимметричной молекуле — C<sub>60</sub>F<sub>36</sub>.

Спектр ЯМР <sup>19</sup>F раствора фторфуллерена (получен<sup>17</sup> прямым фторированием C<sub>60</sub>) в ТГФ, изученный в работе<sup>55</sup>, выглядел так же, как и опубликованные ранее.<sup>17, 19, 54</sup> В отличие от более ранних исследований раствор анализировали методом масс-спектрометрии. В спектрах наблюдались интенсивные пики в области низких масс (не идентифицированные авторами), в то время как сигналы, соответствующие фторфуллеренам, зарегистрированы не были. К такому результату могло привести химическое взаимодействие фторфуллерена с растворителем, которым объясняется несовпадение в интерпретации данных, полученных методом ЯМР для растворов фторфуллеренов в ТГФ или ацетоне, и данных, полученных другими методами, не требующими растворения образцов.

Линия, наблюдаемая в спектре ЯМР <sup>19</sup>F раствора фторфуллеренов в ТГФ или ацетоне при ~ –150 м.д., видимо, может быть приписана продукту деструкции фторфуллеренов, сопровождающейся не только потерей фтора, но и разрушением углеродного скелета. Состав продуктов взаимодействия ТГФ или ацетона с фторфуллеренами C<sub>60</sub>F<sub>x</sub> до настоящего момента установить не удалось. Для того чтобы исключить влияние растворителей, необходимо проводить дополнительные исследования методом ЯМР твердофазных образцов.

**ЯМР  $^{19}\text{F}$  твердого тела.** Авторы работ<sup>24,25</sup> получили статические спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  для твердофазных образцов фторфуллеренов  $\text{C}_{60}\text{F}_n$ . Спектры состоят из одной широкой линии с  $\delta = -153$  м.д. и с полушириной  $\Delta\nu_{1/2} = 60\text{--}120$  м.д. (рис. 11). Значения  $\delta$  в спектрах ЯМР черного образца, в масс-спектре которого присутствовали ионы, отвечающие  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  и низкофторированным фуллеренам, и бледно-желтого образца, преимущественно содержащего фторфуллерены, были одинаковыми. Спектры отличались только значениями  $\Delta\nu_{1/2}$ : 115 м.д. для бледно-желтого образца и 140 м.д. для черного. При фторировании  $\text{C}_{60}$  молекулярным фтором в течение двух недель при комнатной температуре был получен фторфуллерен светло-коричневого цвета, который затем сублимировали при  $150^\circ\text{C}$ . В спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  этого образца наблюдался узкий пик при  $-155$  м.д. с  $\Delta\nu_{1/2} = 8$  м.д. Авторы работы<sup>25</sup> предположили, что такая ширина пика отвечала высокосимметричным молекулам, таким как  $\text{C}_{60}\text{F}_{60}$  либо  $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ . В спектрах некоторых образцов фторфуллеренов, сублимированных при  $110$  и  $150^\circ\text{C}$ , наблюдался дополнительный сигнал с  $\delta = -133$  м.д., появление которого авторы объясняли присутствием оксифторидов  $\text{C}_{60}\text{F}_{60-2x}\text{O}_x$ . К сожалению, состав исследуемых образцов они не анализировали, что не позволяет судить о достоверности сделанных выводов.

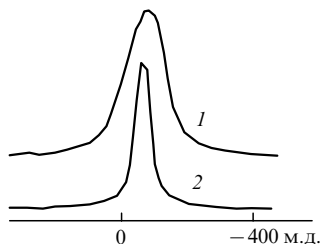


Рис. 11. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (относительно  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) твердофазных образцов фторфуллеренов  $\text{C}_{60}\text{F}_n$  при  $20$  (1) и  $300^\circ\text{C}$  (2).<sup>35,36</sup>

**ЯМР  $^{13}\text{C}$ .** В работе<sup>41</sup> методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  был исследован твердофазный образец, основным компонентом которого являлся  $\text{C}_{60}\text{F}_{46}$  (данные масс-спектрального анализа). Методом поляризационного обмена ядер  $^{13}\text{C}$ – $^{19}\text{F}$  было показано, что образец представлял собой смесь соединений, различающихся между собой характеристиками молекулярного движения. Для одного из компонентов, характеризующегося быстрыми молекулярными переориентациями (подобно наблюдаемому в пластических кристаллах), найдено, что соотношение резонансных линий  $sp^2:sp^3$  равно  $14:46$  — в соответствии со стехиометрией  $\text{C}_{60}\text{F}_{46}$ , определенной по данным масс-спектрометрии. Резонансные линии  $sp^2$ -углерода находились в области  $140.0\text{--}142.5$  м.д., а  $sp^3$ -углерода — в области  $86\text{--}90$  м.д. Однако кроме линий, отнесенных к  $\text{C}_{60}\text{F}_{46}$ , в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  при  $118$  м.д. наблюдалась широкая линия с  $\Delta\nu_{1/2} = 40$  м.д. и интенсивностью  $20 \pm 10\%$  от общей интенсивности пиков. Динамика ее кросс-поляризации свидетельствовала о том, что другая компонента образца состоит из молекул, неподвижных в твердой фазе.

## 5. Молекулярное строение $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$

Впервые экспериментальные данные о структуре  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  были получены авторами работы<sup>30</sup>. Масс-спектральный анализ исследованного ими образца (методика синтеза описана в разделе II.3) показал, что интенсивность иона, соответствующего молекуле  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ , составляла  $69\%$  от общей интенсивности ионов молекул  $\text{C}_{60}\text{F}_{2n}$  ( $2n \leq 48$ ). В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  раствора этого образца в системе  $\text{CFCl}_3\text{--CDCl}_3$  наблюдались восемь основных линий равной интенсивности (рис. 12). Было найдено,<sup>30</sup> что такому спектру удовлетво-

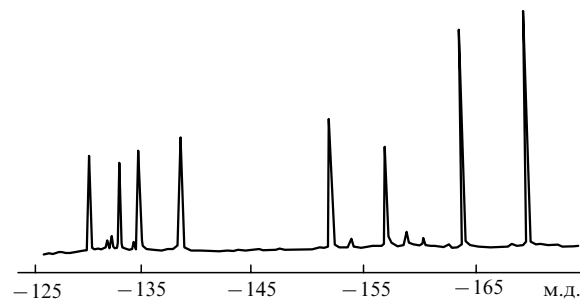


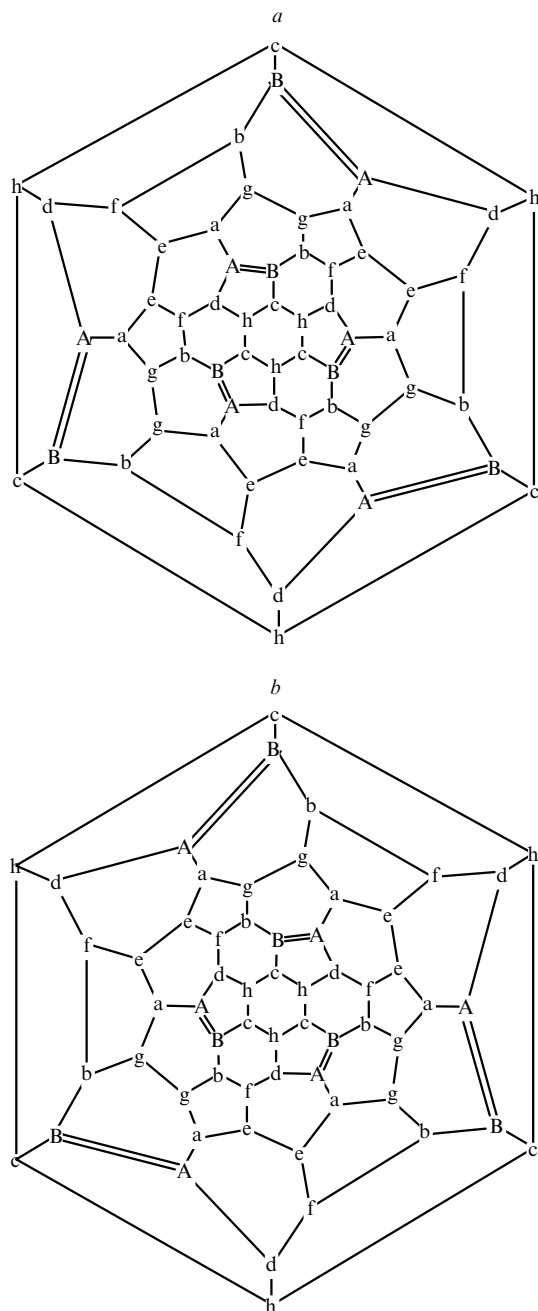
Рис. 12. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  раствора  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  в системе  $\text{CFCl}_3\text{--CDCl}_3$  (см.<sup>30</sup>).

ряют 14 изомеров  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ , включая оптические изомеры, в структуре которых имеется восемь групп эквивалентных атомов фтора. Методом гомоядерной корреляционной спектроскопии  $^{19}\text{F}$  (COSY) был получен двумерный спектр  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ ,<sup>30</sup> кросс-пики в котором обусловлены спин-спиновыми скалярными взаимодействиями ядер фтора в системе. На его основании было предложено молекулярное строение фторфуллерена, изображенное на рис. 13,а. Методом гомоядерной  $^{19}\text{F}$ – $^{19}\text{F}$  двумерной спектроскопии COSY для  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  были найдены<sup>31</sup> дополнительные кросс-пики, согласующиеся со структурой, предложенной в работе.<sup>30</sup> Отметим, что авторы работы<sup>31</sup> фторировали фуллереновый экстракт ( $\text{C}_{60}:\text{C}_{70} = 3:1$ ) и в продукте фторирования методом масс-спектрометрии было зафиксировано присутствие до  $30\%$   $\text{C}_{70}\text{F}_x$  ( $x = 44\text{--}56$ ), а также следовые количества фторированных высших фуллеренов ( $\text{C}_{76}\text{F}_y$  и  $\text{C}_{84}\text{F}_z$ ). Тем не менее влияние этих примесей практически не сказалось на виде спектра ЯМР.

Полуэмпирические квантово-механические расчеты относительной стабильности девяти изомеров  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ , а именно пяти хиральных пар симметрии  $D_3$  и четырех мезоформ симметрии  $S_6$  показали,<sup>35</sup> что два из этих изомеров, изображенные на рис. 13, устойчивее всех остальных, по крайней мере, на  $175\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Кроме того, разница в энергиях их образования пренебрежимо мала и составляет  $2\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Учитывая размеры молекулярной системы и долю неопределенности, присущую полуэмпирическим методам, можно считать эти изомеры изоэнергетическими. В них двойные связи расположены только на общих ребрах пятиугольников и шестиугольников углеродного каркаса (см. рис. 13). Наличие двойной связи в изомере  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  на ребре, общем двум шестиугольникам, приводит к увеличению энергии его образования на  $174.7\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Сопряжение двойных связей является дестабилизирующим фактором и приводит к повышению  $\Delta_f H$  на  $500\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  по сравнению с наиболее устойчивым изомером.

Поскольку форма молекул фторфуллеренов близка к сферической, то было бы естественным ожидать у них проявления в твердой фазе подвижности, аналогичной наблюдаемой у  $\text{C}_{60}$ .<sup>10</sup> На рис. 14 представлена зависимость статических спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  фторфуллеренов от температуры. Из этих данных (рис. 14,а) следует, что при уменьшении температуры до  $320\text{ К}$  и ниже наблюдается плавное уменьшение скорости реориентационных движений молекул  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  в кристаллической решетке фторфуллерена и при температурах меньше  $260\text{ К}$  вращательные переориентации молекул в шкале времени ЯМР прекращаются и наблюдается одна широкая линия с  $\Delta\nu_{1/2} = 40000$  Гц. При температурах выше  $320\text{ К}$  молекулы  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  изотропно вращаются со скоростью, достаточной, чтобы наблюдалась тонкая структура в сигналах двух групп атомов фтора молекул фторфуллерена.<sup>56</sup>

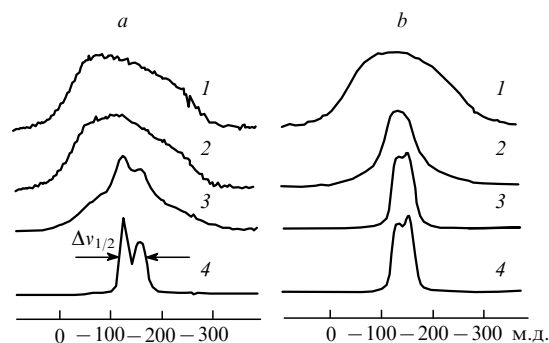
Спектр высокого разрешения ЯМР  $^{19}\text{F}$  поликристаллического образца  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  состоял из восьми линий равной интенсивности, отвечающих восьми группам магнитно



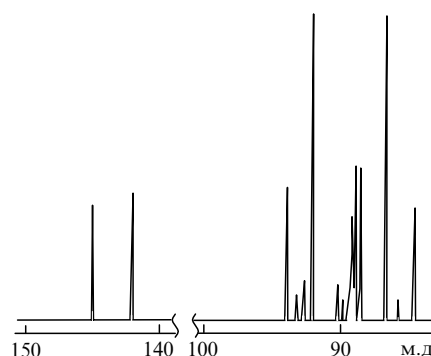
**Рис. 13.** Диаграммы Шлегеля оптических изомеров молекулы  $C_{60}F_{48}$  симметрии  $D_3$  (a)<sup>30</sup> и изомера симметрии  $S_6$  (b).<sup>35, 56</sup> Эквивалентным по симметрии атомам соответствуют одинаковые символы: для атомов F — a–f, для атомов C — A и B.

неэквивалентных атомов фтора в молекуле  $C_{60}F_{48}$ . Следует отметить, что значения химических сдвигов этих линий<sup>56</sup> практически совпадают со значениями химических сдвигов в спектре ЯМР  $^{19}F$ , полученном для раствора фторфуллерена  $C_{60}F_{48}$  в  $CDCl_3$ .<sup>30</sup> Таким образом, заметного влияния кристаллической решетки, по сравнению с влиянием растворителя, на химический сдвиг  $^{19}F$  молекул  $C_{60}F_{48}$  не наблюдается. Четыре группы линий малой интенсивности (<10% от общей интенсивности пиков) в спектрах как растворов, так и твердых образцов, по-видимому, можно отнести к примесям  $C_{60}F_{2n}$  ( $2n < 48$ ) или другим изомерным формам  $C_{60}F_{48}$ .

В спектре высокого разрешения ЯМР  $^{13}C$  образца  $C_{60}F_{48}$  в области сигналов от ядер  $sp^2$ -атомов углерода наблюдаются две линии равной интенсивности, что указывает на присут-



**Рис. 14.** Статические спектры ЯМР  $^{19}F$  кристаллического  $C_{60}F_{48}$  (a) и  $C_{60}F_{46}$  (b) в зависимости от температуры, К: 1 — 200, 2 — 260, 3 — 300, 4 — 340.



**Рис. 15.** Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $^1H$ ,  $^{19}F$ ) раствора  $C_{60}F_{48}$  в  $CDCl_3$  (получен доктором Т.Оно, Япония).

ствие в молекуле  $C_{60}F_{48}$  двух магнитно неэквивалентных групп атомов углерода, не связанных с атомами фтора.<sup>56</sup> В области сигналов от ядер  $sp^3$ -атомов углерода, в соответствии со спектром ЯМР  $^{19}F$ , можно было ожидать восемь пиков, отвечающих восьми магнитно неэквивалентным группам атомов углерода, связанных со фтором. Однако наблюдалась довольно сложная картина, обусловленная тем, что каждая линия из восьми ожидаемых расщепляется из-за скалярного спин-спинового взаимодействия  $^{13}C-^{19}F$ . Разрешить сложный мультиплет удалось при применении аппаратуры для подавления взаимодействий C–F (рис. 15). Отметим, что данные по ЯМР  $^{13}C$  других авторов<sup>41</sup> указывали лишь на присутствие неразрешенных широких полос в области сигналов от ядер  $sp^2$ - и  $sp^3$ -атомов углерода.

Таким образом, для соединения  $C_{60}F_{48}$  проведены комплексные исследования методом ЯМР, которые показали, что изомерная чистота этого соединения, полученного при прямом фторировании  $C_{60}$ , достигает 90%, что само по себе является поразительным результатом, если учесть, что теоретически возможно существование десятков тысяч геометрических изомеров  $C_{60}F_{48}$ . Для дальнейшего уточнения молекулярного строения (выбора между наиболее вероятными структурами  $D_3$  и  $S_6$ ) нужно привлечь экспериментальные и теоретические данные ИК- и рамановской спектроскопии, кристаллографии. Необходимо также провести новые эксперименты, включающие синтез  $C_{60}F_{48}$  с эндоральным атомом  $^3He$  и последующий анализ химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^3He$ .

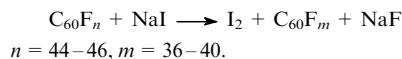
#### IV. Химические свойства фторфуллеренов

Хорошо известно, что фторуглеродные полимеры, такие как тефлон, проявляют исключительную устойчивость и могут медленно реагировать только с жидким металлическим

натрием. Это объясняется большой энергией связи C—F (460–540 кДж·моль<sup>–1</sup>), ее неполярностью, а также жесткостью углеродных цепей, покрытых оболочкой из атомов фтора. Подобное поведение можно было бы ожидать и у фторфуллеренов. Однако оказалось, что фторфуллерены проявляют и окислительные свойства. Высокая реакционная способность — характерная черта фторпроизводных фуллерена. Предполагается, что движущей силой реакций является сильное отталкивание атомов фтора друг от друга. Длина связи C—F во фторфуллеренах равна 1.49 Å,<sup>23</sup> для сравнения, в алифатических фторуглеродах она равна 1.38 Å.<sup>4</sup> Соответственно, энергия связи C—F во фторфуллеренах на 150–250 кДж·моль<sup>–1</sup> ниже, чем в алифатических фторуглеродах. Как термодинамический, так и кинетический факторы говорят о потере фторфуллеренами инертности связи C—F, присущей фторуглеродам, и о возможности переноса фтора к электрононасыщенным реагентам или захвата электронов у таких реагентов, как, например, бензол.

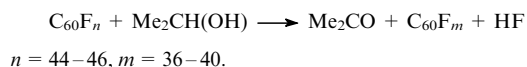
До настоящего времени химические свойства фторфуллеренов остаются плохо изученными. Это обусловлено рядом причин: недоступностью макроколичеств, сложностью анализа получаемых продуктов, т.е. образованием смесей соединений, практически не отличающихся по свойствам.

В работе<sup>57</sup> сообщалось, что высокофторированные фуллерены обладают рядом окислительных (в реакциях с иодидом натрия, изопропанолом) и фторирующих свойств (в реакциях с ароматическими соединениями в присутствии кислот Льюиса). При смешении раствора фторфуллеренов C<sub>60</sub>F<sub>44</sub>–C<sub>60</sub>F<sub>46</sub> с 0.1 М NaI в ацетоне наблюдалось мгновенное выделение иода, а после нескольких часов выдерживания при комнатной температуре выпадал осадок черного цвета. Масс-спектральный анализ реакционного раствора показал, что в нем присутствуют фторфуллерены с меньшим содержанием фтора по сравнению с исходными.

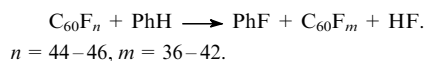


Показано, что аналогичным образом фторфуллерены взаимодействуют с бромидом. В реакции с бромидом тетрабутиламмония в хлороформе наблюдалось мгновенное выделение брома.

Реакция с изопропанолом при продолжительном нагревании (85°C) привела к образованию 1.6 моля ацетона в расчете на 1 моль фторфуллерена.



Изучено взаимодействие фторфуллеренов с бензолом в присутствии BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O. По данным масс-спектрального анализа реакционной смеси, цвет которой медленно менялся от желтого до коричневого, в реакции образовывался фторбензол и фторфуллерены с меньшими массовыми числами. Отмечено, что скорость деградации фторфуллеренов C<sub>60</sub>F<sub>x</sub> тем больше, чем больше x. Продукты, полученные в некоторых реакциях, представляли собой черную смолу.

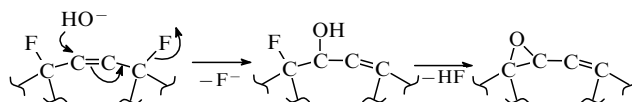


Следует отметить, что даже пиридин, инертность которого в реакциях электрофильного замещения хорошо известна, медленно реагирует с высшими фторфуллеренами при повышенных температурах с образованием 2-фторпиридина (выход до 10%).

Полученные данные, к сожалению, не позволяют понять, по какому же механизму идут реакции: ионному (перенос фтора) или радикальному (перенос электрона). С одной стороны, преимущественное образование бифенила в реак-

ции фторфуллерена с фениллитием подтверждает радикальный механизм, с другой, фторирование пиридина — типичный ионный процесс (по аналогии с хорошо известными реакциями пиридина с другими электрофильными фторагентами).

В одной из первых публикаций по фторированию фуллеренов<sup>58</sup> указывалось, что продукты фторирования склонны к реакции нуклеофильного замещения: группа OH<sup>–</sup> взаимодействует с фторфуллереном по двойной связи, далее отщепляется HF и образуется оксид фторфуллерена.



Как указывалось выше, детальное исследование химических свойств фторфуллеренов возможно лишь в том случае, если индивидуальные соединения доступны, установлены их молекулярное строение и степень чистоты. В последние два года в этом направлении были достигнуты определенные успехи. В частности, следует отметить выделение индивидуального C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> и его оксипроизводного C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>O.<sup>59, 60</sup> Примером химического превращения индивидуальных фторфуллеренов является реакция C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> с бензолом в присутствии FeCl<sub>3</sub>, известная как реакция Фриделя–Крафтса, в результате которой получено соединение C<sub>60</sub>F<sub>15</sub>Ph<sub>3</sub>, названное «триумфен».<sup>61</sup>

## V. Термодинамические исследования фторфуллерена C<sub>60</sub>F<sub>48</sub>

Известные к настоящему времени термодинамические свойства C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> представлены в табл. 7.

В работах<sup>62, 65</sup> методом адиабатической калориметрии была измерена низкотемпературная теплоемкость C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> в интервале температур от 8 до 356 К. По этим данным были рассчитаны численные значения термодинамических функций  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  и  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ . На кривой зависимости удельной теплоемкости C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> от температуры, представленной на рис. 16, в интервале 315–345 К наблюдается фазовый переход ( $T_{tr} = 329.6 \pm 0.4$  К и  $\Delta_{tr}H = 7.0 \pm \pm 0.7$  кДж·моль<sup>–1</sup>). Согласно данным ЯМР и РФА, переход обусловлен превращением упорядоченной объемноцентрированной тетрагональной фазы в гранецентрированную кубическую пластическую фазу.

Парциальные давления C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> были измерены в интервале температур 395–557 К методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием внутренних стандартов PbI<sub>2</sub> и C<sub>60</sub>F<sub>36</sub>.<sup>63</sup> Для расчета парциальных давлений (в Па) авторы рекомендовали уравнение

$$\ln[p(\text{C}_{60}\text{F}_{48})] = -\frac{13146}{T} + 24.34.$$

Энтальпия сублимации C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> (см. табл. 7), рассчитанная по второму закону термодинамики, на 66 кДж·моль<sup>–1</sup>

Таблица 7. Термодинамические свойства C<sub>60</sub>F<sub>48</sub>.

Свойство	Величина	Ссылки
$C_{p,m}(298.15)$ , Дж·К <sup>–1</sup> ·моль <sup>–1</sup>	$1365.2 \pm 2.7$	62
$H_m^\circ(298.15) - H_m^\circ(0)$ , кДж·моль <sup>–1</sup>	$192.48 \pm 0.83$	62
$S_m^\circ(298.15) - S_m^\circ(0)$ , Дж·К <sup>–1</sup> ·моль <sup>–1</sup>	$1137.2 \pm 5.7$	62
$G_m^\circ(298.15) - H_m^\circ(0)$ , кДж·моль <sup>–1</sup>	$146.6 \pm 2.9$	62
$\Delta_f S_m^\circ(298.15)$ , Дж·К <sup>–1</sup> ·моль <sup>–1</sup>	$-4071.6 \pm 5.8$	62
$\Delta_s H_m^\circ(476)$ , кДж·моль <sup>–1</sup>	$109 \pm 7$	63
$\Delta_f H_m^\circ(\text{кр.})$ , кДж·моль <sup>–1</sup>	$-7563 \pm 166$	64
$\Delta_f H_m^\circ(\text{г.})$ , кДж·моль <sup>–1</sup>	$-7454 \pm 166$	64

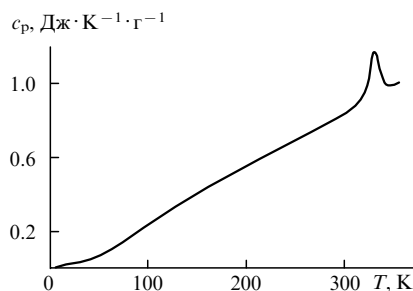


Рис. 16. Зависимость удельной теплоемкости  $C_{60}F_{48}$  от температуры.<sup>56</sup>

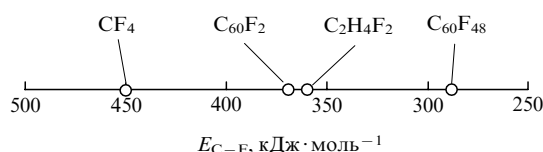


Рис. 17. Энергия связи C—F в некоторых фторуглеродных соединениях.

меньше, чем энтальпии сублимации  $C_{60}$  ( $175 \pm 3$  кДж·моль<sup>-1</sup>), что объясняется меньшей энергией межмолекулярных взаимодействий во фторфуллерене.

В работе<sup>64</sup> определены энергия сгорания  $C_{60}F_{48}$  ( $-24638 \pm 163$  кДж·моль<sup>-1</sup>) при сжигании во вращающемся бомбовом калориметре и стандартная молярная энтальпия образования  $C_{60}F_{48}$  в кристаллическом состоянии (см. табл. 7).

В 1992 г. в работе<sup>66</sup> полуэмпирическими методами MNDO и AM1 были оценены величины  $\Delta_f H_m^\circ$  (г.) для  $C_{60}F_{48}$ . Для изомеров  $C_{60}F_{48}$ , образованных путем присоединения атомов фтора к  $C_{60}$  с разрывом и без разрыва связей C—C в углеродном каркасе, они составили  $-7395$  и  $-5508$  кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно. Первое значение очень близко величине энтальпии образования, полученной экспериментально, однако с учетом установленной к настоящему моменту молекулярной структуры фторфуллерена  $C_{60}F_{48}$  (см. раздел IV), исключающей присутствие групп  $=CF_2$  в молекуле, это кажется случайным совпадением.

Вычисленная из экспериментальных данных<sup>64</sup> энергия связи C—F в  $C_{60}F_{48}$  оказалась на 36% меньше, чем в  $CF_4$  (рис. 17). Это связано с удлинением связи C—F в  $C_{60}F_{48}$  по сравнению с тетрафторметаном, дифторэтаном и дифторфуллереном из-за стерических препятствий.

## VI. Заключение

В заключение отметим некоторые, по мнению авторов, наиболее интересные и перспективные направления, наметившиеся в исследованиях процесса прямого фторирования фуллеренов. В ближайшие годы будут продолжены поиски путей селективного синтеза фторфуллеренов, в особенности соединений с низким содержанием фтора (менее 36 атомов фтора на одну молекулу фуллерена). Как было показано выше, в литературе не представлено убедительных доказательств того, что продукты взаимодействия  $F_2$  с фуллереном могут содержать значительные количества низкофторированных соединений. Косвенные данные указывают на возможность получения этих соединений при жидкофазном фторировании, однако исчерпывающие спектральные исследования полученных продуктов только предстоит провести.

Заслуживают внимания недавние работы Чилингарова,<sup>28, 67</sup> в которых фуллерен в смеси с дифторидами переходных металлов подвергается воздействию молекулярного фтора при повышенных температурах. Использование ди-

фторидов переходных металлов в качестве катализаторов позволяет существенно ограничить как число образуемых продуктов, так и степень заполнения молекул фуллерена фтором. Тем не менее пока неясно, окажется ли этот способ более эффективным по сравнению с известными твердофазными реакциями с участием трифторидов металлов первого переходного ряда.

Одной из актуальнейших задач будет оставаться разработка методов очистки и разделения продуктов фторирования. В литературе описаны попытки применения различных методов разделения смесей фторфуллеренов, получаемых при прямом фторировании, в частности, достаточно широко использовался такой прием, как сублимация. Однако эти попытки пока не увенчались успехом из-за сходства свойств соединений с близким содержанием фтора (от 36 до 48 атомов фтора на одну молекулу фуллерена). Вместе с тем серия недавних публикаций по хроматографическому разделению ряда фторфуллеренов, их окисленных форм и даже изомеров фторфуллеренов, полученных при помощи реакций с фторидами металлов, показала высокую эффективность предложенного метода в применении к этому классу соединений.<sup>68, 69</sup> Особенно впечатляющим является пример выделения  $>40$  индивидуальных соединений из образца  $C_{70}F_x$ , полученного при взаимодействии  $C_{70}$  с  $MnF_3$ . Из этих 40 соединений только различных изомеров  $C_{70}F_{36}$  было выделено семь.<sup>70</sup>

Обзор написан при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-15-96044), ИНТАС (проект № 97-30027) и научно-технической программы «Фуллерены и атомные кластеры» (проект «Сфера»).

## Литература

1. *Synthetic Fluorine Chemistry*. (Eds G.Olah, R.Chambers, G.K.S.Parkash). Wiley-Interscience, New York, 1992
2. *Fluorine Chemistry. A Comprehensive Treatment*. (Ed. M.Home-Grant). Wiley, New York, 1995
3. *Fluorine-Containing Molecules. Structure, Reactivity, Synthesis, Applications*. (Eds J.F.Liebman, A.Greenberg, W.R.Dolbier). VCH, Weinheim; New York, 1988
4. *Соединения фтора. Синтез и применение*. (Под ред. Н.Исикавы). Мир, Москва, 1990
5. T.Nakajima. In *Fluorine-Carbon and Fluorine-Carbon Materials. Chemistry, Physics, Applications*. (Ed. T.Nakajima). Marsel Dekker, New York, 1995. P. 1
6. *Новое в технологии соединений фтора*. (Под ред. Н.Исикавы). Мир, Москва, 1984
7. J.Cioslowski. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 68 (1991)
8. D.Bacowies, W.Thiel. *Chem. Phys. Lett.*, **193**, 236 (1992)
9. G.E.Scuseria. *Chem. Phys. Lett.*, **176**, 423 (1991)
10. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.C.Eklund. In *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, New York, 1995. P. 171
11. B.I.Dunlap, D.W.Brenner, J.W.Mintmire, R.C.Mowrey, C.T.White. *J. Phys. Chem.*, **95**, 5763 (1991)
12. P.W.Fowler, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **87**, 2685 (1991)
13. H.Selig, C.Lifshitz, T.Peres, J.E.Fischer, A.R.McGhie, W.J.Romanov, J.P.McCauley Jr, A.B.Smith III. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5475 (1991)
14. O.V.Boltalina. *J. Fluorine Chem.*, **101**, 273 (2000)
15. Р.Тейлор. *Изв. АН. Сер. хим.*, 852 (1998)
16. В.Ф.Багрянцев, А.С.Запольский, О.В.Болталилина, Н.А.Галева, Л.Н.Сидоров. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1121 (2000)
17. J.H.Holloway, E.G.Hope, R.Taylor, G.J.Langley, A.G.Avent, T.J.Dennis, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 966 (1991)
18. A.A.Tuinman, P.Mukherjee, J.L.Adcock, R.L.Hettich, R.N.Compton. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7584 (1992)

19. K.Kniaz, J.E.Fischer, H.Selig, G.B.M.Vaughan, W.J.Romanov, D.M.Cox, S.K.Chowdhury, J.P.McCauley, R.M.Strongin, A.B.Smith III. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6060 (1993)
20. F.Okino, H.Touhara, K.Seki, R.Mitsumoto, K.Shigematsu, Y.Achiba. *Fullerene Sci. Technol.*, **1**, 425 (1993)
21. F.Okino, H.Fujimoto, R.Ishikawa, H.Touhara. *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **14**, 1205 (1994)
22. F.Okino, S.Yajima, S.Suganuma, R.Mitsumoto, K.Seki, H.Touhara. *Synth. Met.*, **70**, 1447 (1995)
23. F.Okino, S.Kawasaki, Y.Fukushima, M.Kimura, T.Nakajima, H.Touhara. *Fullerene Sci. Technol.*, **4**, 873 (1996)
24. A.Hamwi, C.Fabre, P.Chaurand, S.Della-Negra, C.Ciot, D.Djurado, J.Dupuis, A.Rassat. *Fullerene Sci. Technol.*, **1**, 499 (1993)
25. A.Hamwi, C.Latouche, V.Marchand, J.Dupuis, R.Benoit. *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 991 (1996)
26. Y.Matsuo, T.Nakajima, S.Kasamatsu. *J. Fluorine Chem.*, **78**, 7 (1996)
27. A.A.Tuinman, A.A.Gakh, J.L.Adcock. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5885 (1993)
28. N.S.Chilingarov, A.V.Nikitin, J.V.Rau, L.N.Sidorov. *Fullerene Sci. Technol.*, **6**, 577 (1998)
29. A.J.Adamson, J.H.Holloway, E.G.Hope, R.Taylor. *Fullerene Sci. Technol.*, **5**, 629 (1997)
30. A.A.Gakh, A.A.Tuinman, J.L.Adcock, R.A.Sachleben, R.N.Compton. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 819 (1994)
31. O.V.Boltalina, L.N.Sidorov, V.F.Bagryantsev, V.A.Seredenko, A.S.Zapol'skii, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2275 (1996)
32. В.Ф.Багрянцев, А.С.Запольский, О.В.Болтали́на, Н.А.Галева, Л.Н.Сидоров. *Докл. АН*, **357**, 487 (1997)
33. Y.Kita, N.Watanabe, Y.Fujii. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3832 (1979)
34. O.V.Boltalina, A.Ya.Borschevskii, L.N.Sidorov, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 529 (1996)
35. S.J.Austin, P.W.Fowler, J.P.B.Sandall, F.Zerbetto. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 155 (1996)
36. R.Mitsumoto, T.Araki, E.Ito, Y.Ouchi, K.Seki, K.Kikuchi, Y.Achiba, H.Kurosaki, T.Sonoda, H.Kobayashi, O.V.Boltalina, V.K.Pavlovich, L.N.Sidorov, Y.Hattori, N.Liu, S.Yajima, S.Kawasaki, F.Okino, H.Touhara. *J. Phys. Chem.*, **102**, 552 (1998)
37. H.Steger, U.Mische, W.Kamke, A.Ding, M.Fieber-Erdmann, T.Drewello. *Chem. Phys. Lett.*, 39 (1997)
38. Yu.V.Vasil'ev, O.V.Boltalina, L.N.Sidorov, R.F.Tuktarov, V.A.Mazunov. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proces.*, **173**, 113 (1998)
39. G.Gensterblum, K.Heversi, B.Y.Han, L.M.Yu, J.Pireaux, P.A.Thiry, R.Caudano, A.A.Lucas, D.Bernaerts, S.Amelincx, G.van Tendello, G.Bendele, T.Buslaps, R.L.Johnson, M.Foss, R.Feidenhanst, G.Lelay. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 11981 (1994)
40. K.Kanno. *Mater. Sci. Forum*, **239**, 197 (1997)
41. D.M.Cox, S.D.Cameron, A.A.Tuinman, A.A.Gakh, J.L.Adcock, R.N.Compton, E.W.Hagaman, K.Kniaz, J.E.Fischer, R.M.Strongin, M.A.Cichy, A.B.Smith III. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1115 (1994)
42. H.Touhara, F.Okino, S.Yajima, S.Suganuma, K.Seki, R.Mitsumoto, H.Fujimoto. *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **14**, 1173 (1994)
43. P.J.Benning, T.R.Ohno, J.H.Weaver, P.Mukherjee, J.L.Adcock, R.N.Compton, B.I.Dunlap. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **47**, 1589 (1993)
44. Н.А.Галева. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1998
45. A.Hamwi, V.Marchand. *Fullerene Sci. Technol.*, **4**, 835 (1996)
46. S.Kawasaki, T.Aketa, F.Okino, H.Touhara, O.V.Boltalina, I.Gol'dt, S.I.Troyanov, R.Taylor. *J. Phys. Chem.*, **103**, 1223 (1999)
47. F.Zhou, G.J.Van Berkel, B.T.Donovan. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5485 (1994)
48. N.Liu, H.Touhara, F.Okino, S.Kawasaki, Y.Nakacho. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2267 (1996)
49. Y.Matsuo, T.Nakajima. *Electrochim. Acta*, **47**, 15 (1996)
50. В. П. Глазков, В. П. Жуков, В. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, (7), 45 (1997)
51. H.Selig, K.Kniaz, G.B.M.Vaughan, J.E.Fischer, A.B.Smith. *Macromol. Symp.*, **82**, 89 (1994)
52. N. A. Galeva, A. I. Druzhinina, I. V. Gol'dt, F. M. Spiridonov, R. M. Varushchenko, O. V. Boltalina, L. N. Sidorov, V. I. Privalov, V. Agafonov, H. Allouchi. In *The 15th International Conference on Chemical Thermodynamics. (Abstracts of Reports)*. Porto, 1998. PW1-4
53. O.V.Boltalina, I.Gol'dt, T.Zatsepin, F.M.Spiridonov, S.I.Troyanov, L.N.Sidorov, R.Taylor. In *Molecular Nanostructures*. (Ed. H.Kuzmany). World Scientific Publishing, 1997. P. 114
54. R.Taylor, J.H.Holloway, E.G.Hope, A.G.Avent, G.J.Langley, T.J.Dennis, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 665 (1992)
55. O.V.Boltalina, A.K.Abdul-Sada, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 981 (1995)
56. В.И.Привалов, О.В.Болтали́на, Н.А.Галева, Р.Тейлор. *Докл. АН*, **360**, 499 (1998)
57. A.A.Gakh, A.A.Tuinman, J.L.Adcock, R.N.Compton. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 7167 (1993)
58. R.Taylor, G.J.Langley, J.H.Holloway, E.G.Hope, A.K.Brisdon, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 181 (1995)
59. O.V.Boltalina, V.Yu.Markov, R.Taylor, M.P.Waugh. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2549 (1996)
60. A.G.Avent, O.V.Boltalina, A.Yu.Lukonin, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 436 (1998)
61. O.V.Boltalina, J.Street, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 1827 (1998)
62. A.I.Druzhinina, N.A.Galeva, R.M.Yarushchenko, O.V.Boltalina, L.N.Sidorov. In *Fullerenes, Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*. Vol. 6. (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). Electrochemical Society, Pennington, 1998. P. 1189
63. O.V.Boltalina, V.Yu.Markov, A.Ya.Borschevskii, N.A.Galeva, L.N.Sidorov, G.Gigli, G.Balducci. *J. Phys. Chem.*, **103**, 3828 (1999)
64. T.S.Papina, V.P.Kolesov, V.A.Lukyanova, O.V.Boltalina, N.A.Galeva, L.N.Sidorov. *J. Chem. Thermodyn.*, **31**, 1328 (1999)
65. A.I.Druzhinina, N.A.Galeva, R.M.Varushchenko, O.V.Boltalina, L.N.Sidorov. *J. Chem. Thermodyn.*, **31**, 1469 (1999)
66. N.Matsuzawa, T.Fukunaga, D.A.Dixon. *J. Phys. Chem.*, **96**, 10747 (1992)
67. Н.С.Чилингаров. *Докл. АН*, **356**, 774 (1999)
68. O.V.Boltalina, J.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 650 (1998)
69. O.V.Boltalina, J.H.Holloway, E.G.Hope, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1845 (1998)
70. R.Taylor, A.K.Abdul-Sada, O.V.Boltalina, J.Street. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1013 (2000)

## DIRECT FLUORINATION OF FULLERENES

**O.V.Boltalina, N.A.Galeva**

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University  
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-1240*

Data on the preparation of a new class of fluorocarbon compounds, fluorofullerenes, by reactions of C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, their mixture and higher fullerenes with fluorine gas are surveyed. Physicochemical and thermodynamic properties both for the individual C<sub>60</sub>F<sub>48</sub>, which is the only compound formed selectively in direct fluorination of C<sub>60</sub>, and for fluorofullerene mixtures are presented.

Bibliography — 70 references.

*Received 6th March 2000*