

Эндоэдральные металлопроизводные и экзоэдральные фторпроизводные фуллеренов

Л.Н.Сидоров, О.В.Болталиня

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095)939–1240

Обобщены данные термодинамических исследований фуллеренов и их наиболее стабильных производных — эндоэдральных металлофуллеренов и экзоэдральных фторфуллеренов. Рассмотрены методы синтеза и способы очистки фторфуллеренов; охарактеризовано строение этих соединений. Обсуждены некоторые термодинамические свойства фуллеренов и их фторпроизводных.

Библиография — 150 ссылок.

Оглавление

I. Введение	611
II. Молекулы и ионы фуллеренов и их производных в газовой фазе	612
III. Синтез фторфуллеренов	617
IV. Применение ВЭЖХ для разделения фторфуллеренов	625
V. Характеристика строения фторфуллеренов методами спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа	626
VI. Термодинамические свойства	632
VII. Заключение	637

I. Введение

В 1985 г. было экспериментально установлено, что один из самых распространенных на Земле элементов — углерод — может образовывать стабильные каркасные структуры, состоящие из 60 и большего числа атомов.¹ Эта новая аллотропная форма углерода получила название «фуллерены». Открытие фуллеренов признано одним из наиболее удивительных и важных научных событий XX столетия. В 1990 г. были разработаны методы синтеза фуллеренов в макроколичествах² и найдены способы их разделения и очистки.³ Кроме того, были определены важнейшие структурные и физико-химические характеристики C₆₀ — наиболее распространенного представителя этого класса веществ. К настоящему времени опубликовано более 10 000 работ по фуллеренам, причем «фуллереновая лихорадка» охватила такие, казалось бы, далекие друг от друга области науки, как астрономия и органическая химия, физика твердого тела и медицинская биология, неорганическая химия и геология. Фуллерены относят одновременно и к неорганическим материалам —

как новые аллотропные модификации углерода, — и к органическим соединениям, поскольку в химических превращениях они проявляют многие свойства непредельных углеводородов. Впоследствии были открыты уникальные возможности химической модификации фуллеренов: присоединение различных функциональных групп по двойным связям с образованием экзопроизводных, в том числе комплексов с переходными металлами; внедрение атомов и целых кластеров внутрь сферы из атомов углерода (эндопроизводные), а также замещение некоторых атомов углерода на гетероатомы (гетерофуллерены).

В рамках одной работы невозможно охватить все результаты, полученные за последние 10 лет. Цель данного обзора — осветить некоторые успешно развивающиеся направления химии фуллеренов, в том числе их эндометаллопроизводных и фторпроизводных. Обзор построен в соответствии с хронологической последовательностью научных исследований. Так, на ранних этапах, в особенности в экспериментах, приведших к открытию фуллеренов, решающую роль сыграла масс-спектрометрия. Поэтому обзор начинается с описания масс-спектрометрических работ по определению фундаментальных характеристик высших фуллеренов и эндоэдральных металлофуллеренов, таких как энергия ионизации и сродство к электрону.

Следующий важный этап исследований — функционализация фуллеренов — отражен циклом работ по синтезу фторпроизводных. Особое внимание уделено селективному синтезу индивидуальных соединений, который потребовал модификации традиционных и разработки новых методов. Рассмотрено применение ВЭЖХ для разделения и очистки фуллеренов. Отмечены те хроматографические работы, авторам которых удалось выделить геометрические изомеры индивидуальных фторфуллеренов.

Л.Н.Сидоров. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией термохимии МГУ. Телефон: (095)939–1240, e-mail: sidorov@thermo.chem.msu.ru

Область научных интересов: химическая термодинамика, высокотемпературная масс-спектрометрия.

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

Область научных интересов: масс-спектрометрия, химия и термодинамика фуллеренов и их производных.

Дата поступления 10 октября 2001 г.

Систематическое изучение физико-химических свойств фуллеренов и их производных стало возможным только после тщательной отработки методов синтеза этих соединений в макроколичествах и их очистки. Исследование строения фторфуллеренов методами спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа (РСА) выявило, что присоединение атомов фтора к атомам углерода фуллерена, сопровождающееся образованием прочных валентных связей, приводит к существенной деформации углеродного каркаса. Это проиллюстрировано на примерах структур уплощенного, сплющенного и вдавленного фторфуллеренов. Обсуждены термодинамические свойства фуллеренов и их фторпроизводных и рассмотрены возможные области применения фторфуллеренов.

II. Молекулы и ионы фуллеренов и их производных в газовой фазе

Фундаментальными характеристиками молекул являются сродство к электрону (СЭ) (electron affinity (EA)) и энергия ионизации (ЭИ) (ionization energy (IE)). Для соединения C_{60} ([60]фуллерена) величины СЭ и ЭИ составляют 2.667 ± 0.001 эВ (см.⁴) и 7.57 ± 0.01 эВ (см.⁵) соответственно. Указанное значение СЭ существенно выше, чем для большинства органических ароматических соединений, что свидетельствует о достаточно сильных электроноакцепторных свойствах молекул фуллеренов. Сочетание относительно высокого сродства к электрону и низкой энергии ионизации (например, для бензола ЭИ составляет 9.24 эВ, а СЭ — отрицательная величина) — редкое в химии явление, указывающее на то, что в химических процессах фуллерены могут одновременно служить как донорами, так и акцепторами электронов. Данные о других представителях этого класса соединений — так называемых высших фуллеренах, C_{2n} ($n > 30$), некоторые из которых также могут быть получены в макроколичествах, — свидетельствуют о том, что по своим свойствам они существенно отличаются от [60]фуллерена. Эти различия прежде всего проявляются в таких фундаментальных характеристиках, как энергия ионизации и сродство к электрону.

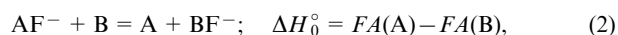
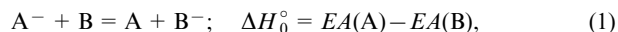
Экспериментальные исследования отрицательных ионов в газовой фазе активно проводили с 1970-х годов. Один из методов, успешно используемых для определения ионов труднолетучих неорганических соединений, был назван методом ион-молекулярных равновесий (ИМР).⁶ В его основе лежит классический эффузионный метод с масс-спектрометрической регистрацией продуктов испарения или высокотемпературная масс-спектрометрия (ВТМС) (в англоязычной литературе принято сокращение КСМС), применяемая для анализа содержания нейтральных частиц. Усовершенствованная методика ВТМС–ИМР позволяет регистрировать заряженные частицы, присутствующие в насыщенном паре неорганических соединений. Для того чтобы концентрации ионов в парах неорганических соединений достигали таких значений, которые можно измерить, используют добавки солей типа $KAlF_4$, характеризующихся низкой энергией гетеролитической диссоциации на ионы. В парах этих солей уже при 1000 К присутствует столь значительное количество катионов и анионов, что дебаевский радиус экранирования становится меньше размеров эффузионной камеры, в результате образуется безэлектронная плазма. При этом давление нейтральных частиц остается на 5–7 порядков выше давления ионов.⁶ Добавление таких солей к другим неорганическим соединениям, в парах которых концентрации ионов настолько малы, что их нельзя измерить, приводит к тому, что в этих системах образуется большое количество ион-молекулярных ассоциатов. Так, введение KF в систему $Pt-MnF_3$ позволило получить целый набор отрицательных

ионов, включая PtF_4^- и PtF_6^- , и провести первые прямые экспериментальные определения величин СЭ тетра- и гексафторидов платины.⁷ В дальнейшем была выполнена серия работ по установлению сродства к электрону фторидов и оксидов переходных металлов.⁸ Авторы обзора⁸ в течение ряда лет пытались распространить этот метод на органические соединения (в частности, содержащие электроотрицательные заместители и обладающие относительно высокой термической стабильностью, например перфторированные соединения), однако им не удалось даже зарегистрировать термические (т.е. образующиеся при термической ионизации) анионы. Поэтому, когда появились публикации, свидетельствующие об уникальных свойствах фуллеренов,⁹ и были получены данные об их термической стабильности,^{10, 11} стало ясно, что применение метода ИМР для изучения соединений этого класса может оказаться успешным. Первое сообщение, открывающее цикл работ по определению сродства к электрону и энергии ионизации фуллеренов методом ИМР, было опубликовано в 1993 г.¹² Применение метода ИМР для исследования фуллеренов подробно описано в работе¹³. Остановимся лишь на некоторых ключевых методических вопросах и основных результатах.

1. Методика измерения констант равновесия ион-молекулярных реакций и доказательство установления термодинамического равновесия

Первоочередной задачей, стоявшей перед экспериментаторами, было получение термических отрицательных ионов в парах фуллеренов в равновесных условиях и в таких температурных пределах, когда фуллерены еще термически стабильны. Из многочисленных экспериментальных параметров наиболее важную роль играет работа выхода электрона с поверхности металла, поскольку эффективность термической ионизации, приводящей к образованию ионов, в большой степени зависит от свойств поверхности, на которой этот процесс происходит. При использовании метода ИМР ионизация протекает на внутренней поверхности эффузионной камеры Кнудсена, для которой работа выхода может меняться в широких пределах. Так, добавление в ячейку щелочных металлов и их соединений снижает значение работы выхода электрона с внутренней поверхности эффузионной камеры, а фторирование стенок — повышает. Величину работы выхода удавалось регулировать в пределах 4–6.5 эВ.^{13, 14} Оказалось, что значения СЭ и ЭИ для фуллеренов лежат на границах данного интервала. Это открыло широкие и в определенном смысле уникальные возможности для получения как положительных, так и отрицательных термических ионов фуллеренов и способствовало проведению серии исследований с участием газофазных ионов фуллеренов.

При анализе заряженных частиц методом ВТМС–ИМР широко применяют методику относительных измерений, т.е. измеряют константы равновесия изомолекулярных реакций с участием соединения-стандарта (В), для которого надежно установлены термохимические характеристики



где ΔH_0° — стандартная энтальпия реакции при 0 К, EA и FA — сродство к электрону и к фторид-иону соответственно.

Соединение-стандарт должно быть близко по летучести к исследуемому объекту, а абсолютные величины энтальпий реакций (1) и (2) — не превышать $100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким образом, термохимические характеристики стандартного вещества должны быть достаточно близки к определяемым в реакции характеристикам соединения А. При исследовании отрицательных ионов фуллеренов для понижения работы

выхода электрона применяли добавки соединений щелочных металлов. При определении катионов для повышения работы выхода электрона с внутренней поверхности никелевой эффузионной камеры добавляли трифторид железа.¹⁴

Другая трудность, возникающая при получении достаточных для измерения концентраций ионов в парах фуллеренов, связана с несовпадением температуры сублимации и температуры термической ионизации фуллеренов. Для достижения нужной степени ионизации в большинстве случаев приходится перегревать пар. Было предложено использовать двойные эффузионные камеры типа «русская матрешка» (рис. 1). В малую ячейку помещали более летучее вещество (фуллерен), а в большую — неорганический фторид. Регулируя относительные размеры эффузионных отверстий внешней и внутренней ячеек, добивались насыщения пара легколетучего компонента в 7–10 раз, что давало возможность повышать температуру, не нарушая условия молекулярного истечения из эффузионного отверстия внешней ячейки.¹³ Экспериментальная установка позволяла в ходе одного опыта последовательно измерять отношения парциальных давлений как нейтральных, так и заряженных компонентов пара. Для нейтральных частиц регистрировали ионные токи, которые возникали при электронном ударе молекулярного пучка, истекающего из эффузионной камеры. Затем с использованием уравнения, связывающего ионные токи и парциальные давления нейтральных частиц, рассчитывали отношения парциальных давлений (p)

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{I_A}{I_B} \frac{\sigma_B}{\sigma_A},$$

где I — интенсивность ионного тока; σ — полное сечение ионизации молекулы.

Для измерения парциальных давлений заряженных частиц регистрировали ионные токи, получаемые при прямом вытягивании электрическим полем термических ионов из эффузионной камеры. Отношения давлений термических анионов вычисляли с помощью уравнения

$$\frac{p_{A^-}}{p_{B^-}} = \frac{I_{A^-}}{I_{B^-}} \frac{\sqrt{M_{A^-}}}{\sqrt{M_{B^-}}},$$

где M — молекулярная масса. В результате получали константы равновесия ион-молекулярных реакций.

Особое внимание было уделено проверке установления термодинамического равновесия. С этой целью состав газовой фазы варьировали в широких пределах и измеряли величины констант равновесия. В условиях равновесия, как бы ни изменялись парциальные давления реагентов (продук-

Таблица 1. Экспериментальные значения интенсивности ионного тока (I), константы равновесия (K_p) и энергии Гиббса ($\Delta_r G_T^\circ$) реакции (3).¹⁵

Система ^a	T, K	N^b	$I(C_{70}^+):I(C_{60}^+)$	$I(C_{60}^-):I(C_{70}^-)$	K_p	$\Delta_r G_T^\circ$ (см.°)
1	810	1	1.52	0.33	0.36	6.83
	936	4	0.50	0.90	0.33	8.81
1 + 2	957	4	0.42	1.12	0.35	8.46
	966	2	0.67	0.76	0.37	7.90
	1019	3	0.60	0.87	0.38	8.13
	820	2	0.267	1.768	0.35	7.16
2	846	3	0.280	1.478	0.30	8.37
	865	2	0.310	1.222	0.27	9.22
	877	3	0.125	4.456	0.41	6.52
	887	2	0.195	1.844	0.32	8.48
3	815	4	71.62	0.0073	0.38	6.49
	826	5	60.56	0.0095	0.42	5.92
	836	4	80.26	0.0076	0.45	5.55
	854	3	56.58	0.0094	0.39	6.69
	872	3	13.02	0.0500	0.48	5.35

^a Состав образцов: **1** — 50% C_{60} , 50% C_{70} ; **2** — 75% C_{60} , 24% C_{70} , 1% C_n ($n > 70$); **3** — 1.5% C_{60} , 98.5% C_{70} . ^b Число измерений.

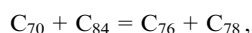
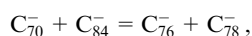
^c Величина $\Delta_r G_T^\circ$ выражена в $kJ \cdot mol^{-1}$; среднее значение $\Delta_r G_T^\circ$ равно $7.77 \pm 1.43 kJ \cdot mol^{-1}$.

тов), значение констант при одной и той же температуре должно оставаться постоянным.

Экспериментальные данные,^{12, 15} полученные для реакции



свидетельствуют о том, что даже при изменении отношения $C_{60}:C_{70}$ на 2 порядка значение константы равновесия сохраняется в пределах погрешности эксперимента (табл. 1). Проверки установления термодинамического равновесия посредством изменения составов смесей реагентов проводили и для других реакций, в том числе реакции электронного обмена в парах высших фуллеренов и обмена атомами фтора. Вместе с тем установлено, что в ионных и молекулярных реакциях, включающих перестройку углеродного скелета фуллеренов



равновесие, напротив, не устанавливается и количество компонентов в смеси высших фуллеренов определяется по числу участвующих в реакции веществ.

2. Средство к электрону, энергия ионизации и электроотрицательность высших фуллеренов

Использование методики ВТМС–ИМР позволило помимо распространенных фуллеренов C_{70} , C_{76} , C_{78} и C_{84} исследовать другие фуллерены,¹⁵ содержащиеся в образцах в очень малых количествах (динамический диапазон измеряемых концентраций достигает 8 порядков), — вплоть до соединения C_{106} , — которые до сих пор не были выделены в индивидуальном виде. Благодаря высокой чувствительности, а также возможности масс-спектрометрического анализа компонентов методика ВТМС–ИМР получила преимущество перед традиционными спектроскопическими методами, широко применяемыми для определения СЭ и ЭИ и являющимися в принципе более точными. Величина СЭ фуллерена C_{60} , найденная методом фотоотрыва, приведена в работе⁹. Первое экспериментальное значение СЭ фуллерена

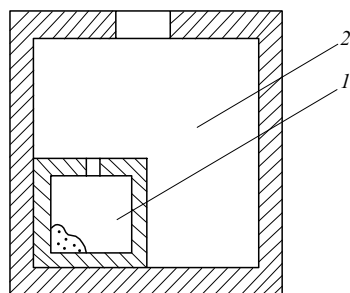


Рис. 1. Схема эффузионной ячейки типа «русская матрешка». 1 — внутренняя ячейка с фуллереном; 2 — внешняя ячейка с фторидом металла.¹³

C_{70} получено авторами работы¹²; позднее эта величина была оценена исходя из пороговой энергии фотоотрыва электрона от анионов C_{70}^- , которые предварительно подвергались столкновительному охлаждению с атомами гелия в ионно-накопительном кольце ASTRID.⁴ Полученное значение вертикального сродства к электрону фуллерена C_{70} (2.68 эВ) оказалось несколько ниже величины 2.73 эВ, определенной на основании измерений энтальпии реакции электронного обмена методом ВТМС–ИМР и представляющей собой адиабатическое СЭ.¹⁵ Отметим, что последние данные хорошо согласуются с результатами измерения относительной подвижности ионов C_{60}^- и C_{70}^- в неполярных растворителях,¹⁶ а также со значениями СЭ, оцененными по восстановительным электрохимическим потенциалам C_{60} и C_{70} , которые также характеризуют адиабатическое сродство к электрону.¹⁷ Экспериментальные данные по СЭ высших фуллеренов были получены только с использованием метода ВТМС–ИМР.¹⁵ Теоретические расчеты^{18,19} проводили лишь для молекул C_{74} – C_{84} .

Особого внимания заслуживают работы, посвященные определению изомерного состава в смесях высших фуллеренов и отнесению экспериментальных ионизационных характеристик к молекулам конкретных геометрических изомеров. Согласно литературным данным, только для нескольких фуллеренов (C_{78} – C_{92}) изомерный состав был определен достаточно надежно с помощью анализа структур индивидуальных соединений, полученных хроматографическим разделением и методом спектроскопии ЯМР. Так, установлено, что фуллерен C_{76} образует лишь один изомер, C_{78} — два основных изомера, в то время как C_{84} — семь геометрических изомеров, причем наиболее распространенными являются изомеры симметрии D_{2d} и D_2 ,²⁰ для которых рассчитанные величины СЭ практически совпадают.

Любопытные наблюдения были сделаны для фуллеренов C_{72} и C_{74} . Эти соединения выпадают из общего ряда гомологов C_{2n} в первую очередь из-за того, что они до сих пор не выделены из типичных фуллереновых экстрактов в индивидуальном виде. Как видно из зависимости сродства к электрону от размера фуллерена (рис. 2, кривая 2), СЭ молекул C_{72} и C_{74} имеет аномально высокие значения, что нарушает монотонный характер его изменения. Из диаграммы уровней энергий молекулярных орбиталей (МО) фуллерена C_{74} (рис. 3),²¹ следует, что разность энергий высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО), по которой можно судить об относительной кинетической стабильности молекул, очень мала и составляет всего 0.05 эВ, в то время как для фуллерена C_{60} соответствующая величина равна 1.6 эВ. Это наблюдение согласуется с тем фактом, что соединение C_{74} , присутствующее в ощутимых количествах в саже, практически полностью теряется при последующей экстракции органическими растворителями (очевидно, в результате деградации или полимеризации и перехода в нерастворимую форму). Лишь недавно американскими²¹ и китайскими²² исследователями были предложены способы синтеза и выделения фуллерена C_{74} , однако получить это соединение в индивидуальном виде и охарактеризовать его спектральными методами пока не удалось.

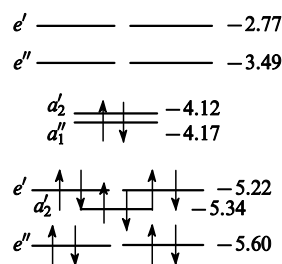
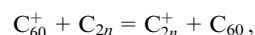


Рис. 3. Диаграмма уровней энергии МО молекулы C_{74} (группа симметрии D_{3h}), рассчитанных методом BLYP/6-31G**/3-21G*. Цифры у уровней — энергии (в эВ).²¹

Сопоставление экспериментальных значений СЭ фуллерена C_{72} с теоретическими величинами СЭ для единственного изомера, подчиняющегося правилу изолированных пятичленных, и изомеров, в которых это правило нарушено, показало, что наилучшее согласие экспериментальных и рассчитанных значений достигается в случае молекулы симметрии C_{2v} , содержащей не только изолированные, но и сопряженные пятичленные циклы.²³

Позднее были исследованы¹⁴ термические катионы в парах высших фуллеренов и для серии молекул C_{2n} измерены константы равновесия реакции



где $n = 35-53$. Значения СЭ и ЭИ высших фуллеренов, а также величины их электроотрицательностей приведены на рис. 2.

Простая физическая модель, в которой фуллерен рассматривается как жесткая проводящая сфера,¹⁴ позволяет вывести уравнение, связывающее сродство к электрону и энергию ионизации с радиусом сферы (R_N)

$$EA = \varphi_{\infty} - 0.5R_N^{-1},$$

$$IE = \varphi_{\infty} + 0.5R_N^{-1},$$

где φ_{∞} — работа выхода электрона с монослоя графита, являющаяся предельной величиной как для СЭ, так и для ЭИ при стремлении размера молекулы фуллерена к бесконечности; теоретическая оценка этой величины дает значение 5.37 эВ. Эффективный радиус сферы R_N пропорционален корню квадратному из ее массы, поскольку площадь поверхности молекулы пропорциональна числу расположенных на ней атомов углерода. Коэффициенты пропорциональности могут быть найдены из известных геометрических параметров и значений СЭ и ЭИ для [60]фуллерена. Однако в действительности форма многих молекул фуллеренов отклоняется от сферической, что, возможно, приводит к несовпадению экспериментальных данных с теоретическими пред-

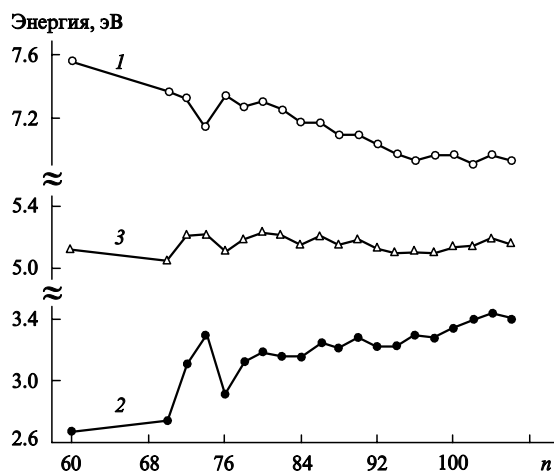


Рис. 2. Зависимости энергии ионизации (1), сродства к электрону (2) и их полусуммы (электроотрицательности по Малликену) (3) от числа атомов углерода (n) в молекуле фуллерена.¹⁴

сказаниями о ходе кривой зависимости СЭ от размера фуллерена. Тем не менее рассматриваемая простая модель в целом удовлетворительно описывает экспериментальные данные — и монотонное возрастание сродства к электрону с увеличением размера молекулы, и убывание энергии ионизации. Скорость изменения этих величин заметно снижается при переходе к тяжелым фуллеренам, содержащим около 100 атомов углерода в молекуле. Отметим также явно выраженный «зеркальный» характер поведения кривых СЭ и ЭИ, проявляющийся в достаточно малом интервале энергий, в который укладываются величины электроотрицательности $(EA + IE)/2$, для всего исследованного ряда фуллеренов: 5.2 ± 0.2 эВ (см. рис. 2); в этот интервал попадает и упомянутое выше оцененное значение работы выхода электрона с монослоя графита.

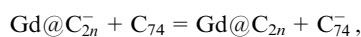
3. Ион-молекулярные равновесия в парах производных фуллеренов

Производные фуллеренов подразделяются на две основные группы — экзо- и эндоэдральные фуллерены. Экзоэдральными называют соединения, в которых функциональные группы присоединены с внешней стороны фуллеренового каркаса; при этом, как правило, наблюдается попарное присоединение аддендов при разрыве двойных связей. Термин «эндоэдральный» означает «заклученный внутри». Такие производные были получены в результате добавления оксидов некоторых металлов (в основном редкоземельных) в графитовые стержни при синтезе фуллеренов в разрядной дуге. Внутри фуллерена достаточно места для того, чтобы там могли разместиться один, два и, по последним данным, даже три или четыре атома металла, причем некоторые подобные производные обладают высокой термической стабильностью. Известны также эндоэдральные соединения благородных газов.

При исследовании ион-молекулярных равновесий с участием производных фуллеренов ставилась цель выяснить, каким образом эти два вида функционализации влияют на электроноакцепторные свойства фуллеренов. Если в случае фторфуллеренов можно было предположить возрастание сродства к электрону по сравнению с величиной СЭ исходного C_{60} в силу высокой электроотрицательности фтора, то предсказать влияние внутрисферного металла на электроноакцепторные свойства фуллерена оказалось трудно. Эту задачу не удавалось решить до тех пор, пока не были получены экспериментальные данные.

а. Эндоэдральные металлофуллерены

Для измерения констант ион-молекулярных равновесий типа



где $n = 37-41$, использовали образцы фирмы «TDA Research», полученные при испарении в дуговом разряде графитовых стержней с последующей сублимацией фуллеренов и металлофуллеренов из сажи, собранной на холодных стенках камеры реактора. Такие образцы свободны от сажи, и поэтому они не нуждаются в экстракции в аппарате Сокслета, при которой возможно разрушение металлофуллеренов под воздействием растворителей. Хотя содержание эндоэдральных соединений в смеси не превышало нескольких процентов, тем не менее в масс-спектре при 900–960 К были обнаружены ионы $Gd@C_{2n}$. При этом отношения парциальных давлений эндоэдральных и не содержащих атом металла фуллеренов для анионов превышали аналогичные отношения для нейтральных молекул, что указывало на более выраженные электроноакцепторные свойства эндоэдральных фуллеренов по сравнению с полыми аналогами. Расчеты величин СЭ для

Таблица 2. Сродство к электрону эндоэдральных соединений фуллеренов.

Соединение	СЭ, эВ	Ссылки
$La@C_{74}$	> 2.9	24
$La@C_{80}$	3.32	См. ^а
$Gd@C_{60}$	2.85	24
$Gd@C_{74}$	3.2 ± 0.1	24
$Gd@C_{76}$	3.22 ± 0.02	24
$Gd@C_{78}$	3.41 ± 0.09	24
$Gd@C_{80}$	3.37 ± 0.05	24
$Gd@C_{82}$	3.38 ± 0.06	24
$Sc_2@C_{80}$	3.20 ± 0.04	25
$Sc_2@C_{82}$	3.21 ± 0.04	25
$Sc_2@C_{84}$	3.10 ± 0.04	25
$Sc_3N@C_{80}$	2.81 ± 0.05	25

^а Неопубликованные данные авторов.

$Gd@C_{2n}$ показали, что их значения попадают в узкий интервал ($3.2-3.3$ эВ, табл. 2) и в среднем превышают СЭ соответствующих полых фуллеренов. Таким образом, было установлено, что размещение внутри фуллеренового скелета атома редкоземельного металла — гадолиния — приводит хотя и к незначительному, но явному повышению СЭ по сравнению с полым фуллереном; исключение составляет лишь $Gd@C_{74}$, для которого наблюдается обратная зависимость. Вместе с тем оказалось, что для фуллеренов с одним и тем же атомом металла внутри каркаса увеличение размеров молекулы C_{2n} в ряду $C_{74}-C_{84}$ существенно не влияет на сродство к электрону. Этот результат отличается от установленной зависимости СЭ от размера молекул для полых фуллеренов, где наблюдается аномально высокое значение СЭ для C_{74} . На основании этого можно предположить, что в случае эндоэдральных соединений электроноакцепторные свойства молекул определяются величиной заряда на внутрисферном атоме металла. Это предположение подтверждается и теоретическими расчетами. Нам удалось также определить значения СЭ для некоторых эндоэдральных металлофуллеренов с двумя атомами скандия внутри сферы и для нового типа эндосоединений с триметаллическим нитридным кластером $Sc_3N@C_{80}$ (рис. 4, см. табл. 2).

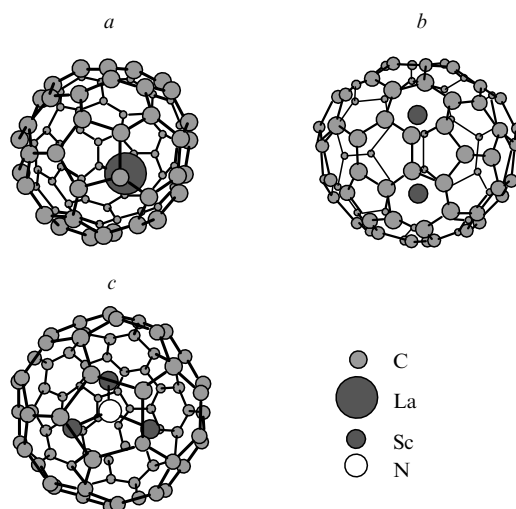


Рис. 4. Структуры соединений $La@C_{82}$ (a), $Sc_2@C_{82}$ (b) и $Sc_3N@C_{80}$ (c). (Структура $Sc_3N@C_{80}$ публикуется с разрешения журнала «Nature» (www.nature.com).)

Эндоэдральные металлофуллерены привлекли внимание химиков-теоретиков еще до того, как они были получены в макроколичествах. Первое квантово-химическое исследование модельной молекулы $\text{La}@\text{C}_{60}$, в которой атом лантана был помещен в центр масс, проведено в работе²⁶. Расчеты показали, что между $5d$ -орбиталями атома лантана и π -системой углеродного каркаса имеется сильное взаимодействие, приводящее, в частности, к повышению сродства эндоэдральной молекулы к электрону по сравнению с поллой молекулой C_{60} на несколько десятых электрон-вольт. В дальнейшем теоретические работы, посвященные структуре эндоэдральных металлофуллеренов, также зачастую опережали эксперимент, обычно правильно предсказывая результаты.

В цикле квантово-химических работ японских исследователей^{27–29}, посвященных эндоэдральным металлофуллеренам с атомами металла третьей группы (Sc, Y) и семейства лантанидов, показано, что, во-первых, атом металла заметно смещен от центра молекулы, а во-вторых, наблюдается значительный перенос заряда с атомов металла на углеродный каркас, в результате чего первые приобретают заряд от $2+$ до $3+$ (это справедливо как для моно-, так и для ди- и триметаллофуллеренов). При этом потенциал ионизации эндоэдрального металлофуллерена заметно меньше, а сродство эндоэдральной молекулы к электрону, несмотря на отрицательный заряд на углеродном каркасе, даже несколько выше, чем у пологого аналога.^{27–29}

Первые экспериментальные подтверждения этих теоретических выводов были получены при электрохимических исследованиях эндоэдральных металлофуллеренов.³⁰ Потенциалы окисления и восстановления этих соединений продемонстрировали, что они легче отдают и принимают электрон, чем сами фуллерены. Об этом свидетельствовали и результаты масс-спектрометрических исследований (см. выше). Наличие заряда на атомах металла было косвенно подтверждено данными спектроскопии ЭПР,³¹ в соответствии с которыми предполагаемые термы электронных состояний соответствовали не атомам, а ионам металлов. Позднее с использованием фотоэлектронной спектроскопии^{32,33} было показано, что ВЗМО в молекулах эндоэдральных металлофуллеренов имеют более высокую энергию, чем в полых фуллеренах.

По мере совершенствования процессов выделения и очистки эндоэдральных фуллеренов появлялись и прямые доказательства справедливости теоретических предсказаний. Важную роль в этом сыграли исследования поликристаллических образцов эндоэдральных металлофуллеренов $\text{Y}@\text{C}_{82}$, $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$, $\text{Sc}@\text{C}_{82}$ и $\text{Sc}_3@\text{C}_{82}$ методом порошкового РСА с привлечением метода Ритвелда и метода максимальной энтропии.^{34–37} Построенные на основе полученных результатов карты распределения электронной плотности в изученных молекулах ясно продемонстрировали смещение атомов металла от центра молекулы и наличие на них заряда $\sim 2+$. Сечения карт электронной плотности для скандиевых эндоэдральных фуллеренов приведены на рис. 5. Сходные данные о расстояниях между атомом металла и ближайшими к нему атомами углерода в эндоэдральном фуллерене получены для некоторых молекул методом EXAFS.³⁸

Поскольку распределение продуктов синтеза эндоэдральных фуллеренов по числу атомов углерода в молекуле существенно отличалось от такового для полых фуллеренов, возник вопрос, одинакова ли топология углеродного каркаса для основных изомеров пологого и эндоэдрального фуллерена с одним и тем же числом атомов углерода. Ответ на него дали в первую очередь результаты РСА. Было обнаружено, что в молекуле $\text{Sc}@\text{C}_{82}$ углеродный каркас имеет иную симметрию, нежели в фуллерене C_{82} , а углеродный каркас $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$ тот же, что и у одного из основных изомеров C_{84} . Отметим,

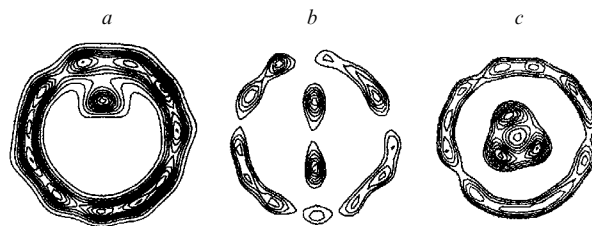


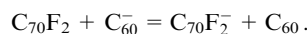
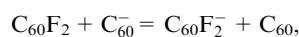
Рис. 5. Сечения карт электронной плотности молекул $\text{Sc}@\text{C}_{82}$ (a), $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$ (b) и $\text{Sc}_3@\text{C}_{82}$ (c).^{34–37}

Приведены линии уровня (объемной плотности заряда) от 0.3 (1.0 для $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$) до $6.0 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ с интервалом $0.3 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. (Публикуется с разрешения Американского физического общества и издательства «Elsevier».)

что и эти результаты были первоначально предсказаны группой японских химиков-теоретиков,^{27–29} продемонстрировавших тем самым эффективность методов квантовой химии для исследования фуллеренов и их производных.

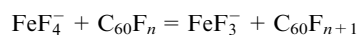
б. Фторфуллерены

Сродство к электрону дифторидов фуллеренов определяли по реакциям

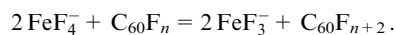


Найденные значения СЭ фторфуллеренов C_{60}F_2 и C_{70}F_2 составили 2.73 и 2.82 эВ соответственно.³⁹ Эти данные указывают на то, что при присоединении двух атомов фтора к фуллеренам C_{60} и C_{70} СЭ возрастает, но весьма незначительно. Естественно было ожидать, что у молекул с большим содержанием атомов фтора сродство к электрону окажется выше. Подтверждение этому получено из измерений электрохимического потенциала восстановления фторфуллерена $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ и сравнения его с соответствующим значением для C_{60} . На основании известной корреляции между электрохимическим потенциалом и сродством к электрону оценена величина СЭ для $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$, которая составляет 3.48 эВ.⁴⁰ При исследовании методом «скобок» в рамках масс-спектрометрии ион-циклотронного резонанса реакций электронного обмена между фторфуллеренами $\text{C}_{60}\text{F}_{44}$ – $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ и различными стандартами было установлено существенное возрастание СЭ (4.05 ± 0.5 эВ)⁴¹ с увеличением числа присоединенных атомов фтора.

Эксперименты по определению энергии диссоциации связи $\text{C}—\text{F}$ в молекулах фторфуллеренов и в их анионах проводили на той же аппаратуре, на которой измеряли СЭ, однако в данном случае предметом изучения были реакции обмена атомами фтора между фуллеренами и их анионами. В качестве мягких фторирующих агентов применяли FeF_3 , UF_4 , UO_2F_2 и $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$. В таких системах при 800 – 1000 К были обнаружены анионы моно- и дифторидов фуллеренов (рис. 6).^{42,43} Это позволило рассчитать абсолютные величины энергий связи $\text{C}—\text{F}$ для фторфуллеренов C_{60}F_n по реакции



или



Оказалось, что энергия связи $\text{C}—\text{F}$ в исследованных дифторидах фуллеренов и их анионах составляет 370 – $400 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, т.е. эти связи намного прочнее, чем предсказывали теоретические расчеты (табл. 3, 4). Близкое

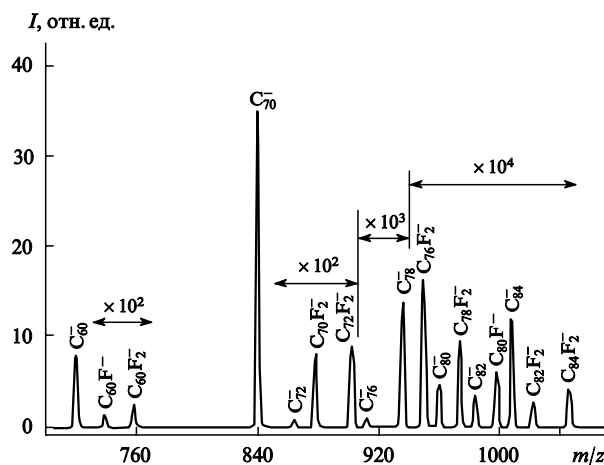
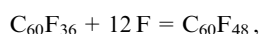


Рис. 6. Масс-спектр термических анионов в паре системы $C_{60}-C_{60}F_{46}$, полученный посредством электронного удара (ЭУ).^{42, 43} I — относительная интенсивность.

значение имеет, например, энергия связи $C-F$ в молекуле дифторэтана. Интересно сравнить эти величины с данными о термодинамической стабильности высокофторированных фуллеренов. В результате измерения энергий сгорания C_{60} ,⁴⁶ $C_{60}F_{36}$,⁴⁷ $C_{60}F_{48}$ (см.⁴⁸) и энтальпий сублимации этих соединений получены средние значения энергий связи $C-F$ для фторфуллеренов $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$, равные 295.0 ± 5.6 и 287.5 ± 3.5 кДж·моль⁻¹ соответственно. Это позволило оценить также энтальпию реакции



которая в пересчете на один атом фтора составила 265 кДж·моль⁻¹ (см.⁴⁷). Указанную величину можно считать приблизительно равной среднему значению энергии связи $C-F$ при образовании $C_{60}F_{48}$ из $C_{60}F_{36}$. Из приведенных данных следует, что по мере увеличения числа присоединенных атомов фтора энергия связи снижается, хотя и незначительно. Это обусловлено, вероятно, возрастанием стерических напряжений в молекулах высокофторированных фуллеренов. Можно предположить также, что уменьшение энергии связи происходит немонотонно: наиболее заметные изменения величины $D(C-F)$, возможно, будут наблюдаться при образовании энергетически и кинетически предпочтительных соединений $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$. Хотя количественных данных, подтверждающих эту гипотезу, пока не получено, в ее пользу свидетельствуют экспериментально наблюдаемые высокоселективные процессы образования соединений именно такого состава.

Таблица 3. Энергии разрыва связи $C-F$ ($D(C-F)$) в моно- и дифторидах фуллеренов C_{60} и C_{70} и их анионах.

Соединение	$D(C-F)$, кДж·моль ⁻¹	Ссылки
$C_{60}F$	≥ 362	42, 43
	403	44
$C_{60}F^-$	388	42, 43
$C_{60}F_2^-$	369	42, 43
	365	44
	306	45
$C_{60}F_2^-$	372	42, 43
$C_{70}F_2^-$	366	42, 43
$C_{70}F_2^-$	370	42, 43

Таблица 4. Термодинамические параметры (ΔH_0° и ΔG_7°) и энергии разрыва связи $C-F$ для высших фуллеренов.^{39, 42, 43}

Реакция	ΔG_7° , кДж·моль ⁻¹	ΔH_0° , кДж·моль ⁻¹	$D(C-F)$, кДж·моль ⁻¹
$C_{60}^- + 2 F = C_{60}F_2^-$	-496	-744	372
$C_{70}^- + 2 F = C_{70}F_2^-$	-492	-740	370
$C_{72}^- + 2 F = C_{72}F_2^-$	-527	-774	387
$C_{74}^- + 2 F = C_{74}F_2^-$	-548	-796	398
$C_{76}^- + 2 F = C_{76}F_2^-$	-519	-767	384
$C_{78}^- + 2 F = C_{78}F_2^-$	-523	-770	385
$C_{80}^- + 2 F = C_{80}F_2^-$	-546	-793	397
$C_{82}^- + 2 F = C_{82}F_2^-$	-541	-788	394
$C_{84}^- + 2 F = C_{84}F_2^-$	-535	-782	391
$C_{60}^- + F = C_{60}F^-$	-267	-388	388
$C_{70}^- + F = C_{70}F^-$	-274	-395	395
$C_{60}F^- + F = C_{60}F_2^-$	-237	-361	361
$C_{60}F_2^- + 2 F = C_{60}F_4^-$	-412	-665	332
$C_{60} + F = C_{60}F$	≥ -242	≥ -363	≤ 363
$C_{70} + F = C_{70}F$	≥ -253	≥ -374	≤ 374

III. Синтез фторфуллеренов

1. Масс-спектрометрические исследования реакций фуллеренов с фторидами переходных металлов

Идея применять масс-спектрометрическую установку в качестве химического реактора не нова и широко используется при изучении реакционной способности газообразных частиц (нейтральных молекул и ионов). Привлекательной чертой таких исследований является то, что удается получить данные о протекании реакции «в чистом виде», т.е. не осложненной влиянием процессов сольватации (если реакция проходит в растворе) или состоянием реагентов в гетерогенных процессах. Эти эксперименты проводят по следующей типичной схеме. Газообразные частицы реагента генерируют испарением соответствующих химических соединений и напускают в специальную камеру, где они смешиваются с другим реагентом. Регистрируя масс-спектр газовой фазы, образующейся в камере, получают сведения о реакционной способности исследуемых частиц и о продуктах. В более сложных случаях изучают зависимости протекания реакций от температуры, давления реагентов, заряда взаимодействующих частиц.

Масс-спектрометрическую установку начали применять в качестве основного инструмента при изучении реакций фторирования фуллеренов в результате, вообще говоря, случайного открытия. Как упоминалось в предыдущем разделе, для получения соединений $C_{60}F_n$ в газовой фазе и определения энергий присоединения атомов F и фторид-ионов к молекулам фуллеренов использовали фториды переходных металлов. Ион-молекулярные равновесия в парах этих соединений детально исследованы, и, что особенно важно, определены энергии присоединения атомов F и ионов F^- к дифторидам и трифторидам переходных металлов.⁴⁹ Поэтому указанные соединения служили не только хорошими фторирующими агентами при получении фторидов фуллеренов, но и стандартами при вычислении термохимических характеристик исходя из констант равновесия реакций обмена атомами фтора.

Для генерирования фторированных частиц в газовой фазе в одном из экспериментов применили трифторид марганца.⁵⁰ При нагревании его в смеси с фуллереном было замечено, что в узком интервале температур пар состоит в основном из молекул $C_{60}F_{36}$. Конденсат, образовавшийся на холодных

частях ионного источника, подвергли масс-спектрометрическому анализу, который подтвердил, что взаимодействие фуллерена с трифторидом марганца протекает селективно, т.е. доминирующим продуктом этой реакции является $C_{60}F_{36}$.⁵⁰ Эта, в некотором смысле случайная, находка и послужила толчком к разработке нового метода твердофазного селективного синтеза фторфуллеренов, сопровождаемого отгонкой летучих продуктов. Последнее обстоятельство, т.е. удаление целевых продуктов из реакционной зоны, является решающим в протекании фторирования, поскольку попытки осуществить аналогичный синтез в закрытом реакторе потерпели неудачу: происходило разрушение фуллерена и образовывалось наиболее термодинамически стабильное соединение — тетрафторметан.

В дальнейшем был продолжен поиск новых фторирующих агентов, которые, различаясь по своей активности, позволяли бы получать продукты с содержанием фтора в широком диапазоне. Основное внимание авторы работы⁵¹ уделяли фторидам переходных и редкоземельных металлов в высших степенях окисления.

Все эксперименты по фторированию проводили в два этапа. На первом этапе операции выполняли *in situ* в масс-спектрометре, осуществляя непрерывный контроль за газообразными продуктами реакции. Реакционную смесь, состоящую из тщательно перемешанных фуллерена и фторирующего агента, взятых в определенных массовых соотношениях, загружали в эффузионную ячейку высокотемпературного испарителя ионного источника масс-спектрометра и в условиях глубокого вакуума нагревали в широком интервале температур. При этом газообразные продукты реакции фторирования фиксировали в виде положительных (электронный удар) или отрицательных (термическая ионизация) ионов на выходном регистрирующем устройстве масс-спектрометра.

Применение данного подхода, включающего предварительный этап проведения реакции в ячейке масс-спектрометра, имело несомненные преимущества перед традиционным одностадийным синтезом,⁵⁰ осуществляемым непосредственно в химическом реакторе. Во-первых, это позволяло получать в ходе реакции информацию о распределении продуктов в зависимости от времени и температуры. Во-вторых, существенно сокращалось число опытов, необходимых для подбора оптимальных условий синтеза соединений специфического стехиометрического состава.

Так, было найдено, что при фторировании [60]фуллерена под действием MnF_3 при 615 К образуется практически одно соединение — $C_{60}F_{36}$, в то время как в реакции C_{60} с K_2PtF_6 при 730 К преимущественно получается $C_{60}F_{18}$.⁵² Кроме того, при проведении опыта в ячейке Кнудсена требуются существенно меньшие количества реагентов и потери продуктов минимальны, что особенно важно в случае дорогостоящих высших фуллеренов C_n ($n > 70$) или таких их производных, как бисазафуллерен $(C_{59}N)_2$ (см.⁵³).

На втором этапе получали соединения в макроколичествах на установке, представляющей собой вакуумный реактор с зоной охлаждения для сбора летучих продуктов. Подробное описание результатов этих экспериментов представлено в работе⁵⁴. Таким способом были получены в граммовых количествах фторфуллерены $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{18}$, которые использовались для физико-химических исследований, в частности для определения их энтальпий образования методом калориметрии сгорания (бомбовой калориметрии).

2. Твердофазные топохимические реакции с отгонкой летучих продуктов $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$

Гетерогенные твердофазные реакции фторирования протекают в механической смеси фуллеренов с высшими фтори-

дами металлов, которые при нагревании способны отдавать фтор, превращаясь во фториды с более низкой степенью окисления металла. Температуры, при которых происходит образование фторфуллеренов (350–400°C), достаточно высоки для того, чтобы продукты удалялись из реакционной смеси, переходя в газовую фазу, и могли конденсироваться на более холодных поверхностях реактора. В то же время эти температуры являются недостаточными для перехода в газовую фазу реагентов и продуктов разложения фторидов металлов, что позволяет избежать загрязнения образующихся фторфуллеренов исходными соединениями и побочными продуктами. Благодаря подбору подходящего твердого фторирующего агента (ТФА) и условий протекания реакции удалось добиться селективности процесса и впервые получить практически чистые соединения $C_{60}F_{18}$ (см.⁵¹) и $C_{60}F_{36}$ (см.⁵⁰).

Отметим, что селективный твердофазный синтез фторфуллеренов сопровождается, как правило, образованием на фоне основного продукта $C_{60}F_{2m}$ побочных продуктов с близким химическим составом. Так, из реакционной смеси $C_{60}-MF_n$ ($M = Mn, Co$) в условиях динамического вакуума при 330–380°C наряду с преимущественно образующимся фторфуллереном $C_{60}F_{36}$ в газовую фазу переходят также его ближайшие аналоги $C_{60}F_{34}$ и $C_{60}F_{38}$.^{50,51} Содержание побочных продуктов, как показывает опыт, может в незначительной степени зависеть как от дисперсности исходных реагентов, так и от способа их перемешивания, а именно тщательности перетирания компонентов смеси или степени ее прессования. Последнее обстоятельство проиллюстрировано в табл. 5 на примере реакции C_{60} с CeF_4 . Так, уплотнение смеси под давлением приводит к уменьшению содержания $C_{60}F_{34}$ в продуктах реакции и при определенной температуре позволяет добиться практически 100%-ного выхода основного продукта — $C_{60}F_{36}$. Влияние соотношения реагентов на выход продуктов показано в табл. 6, в которой представлены данные для реакций C_{60} с MnF_3 , проведенных в широком диапазоне начальных концентраций. Как видно из табл. 5, зависимость состава продуктов от способа приготовления образца является достаточно слабой и не оказывает существенного влияния на качественный характер процесса фторирования. Отметим также, что скорость реакции (контролируемая по интенсивности испарения продуктов) остается практически постоянной в течение почти всего времени

Таблица 5. Влияние способа приготовления образцов на выход продуктов реакции C_{60} с CeF_4 (данные масс-спектрометрии).⁵⁴

Реагенты	$C_{60} : CeF_4$, моль : моль	T, K	Относительные интенсивности сигналов ионов		
			$C_{60}F_{34}^+$	$C_{60}F_{36}^+$	$C_{60}F_{38}^+$
CeF_4 (крист.) + + C_{60} (крист.)	1 : 15	515	25.0	100	—
		549	8.9	100	—
		553	18.6	100	—
		640	35.7	100	—
CeF_4 (крист.) + + C_{60} (крист.)	1 : 36	500	7.4	100	—
		560	7.6	100	—
		640	8.4	100	—
CeF_4 (крист.) + + C_{60} (растертый)	1 : 18	535	26.1	100	1.3
		683	32.1	100	0.7
		701	39.4	100	0.9
CeF_4 (крист.) + + C_{60} (растертый), сжатие, 100 атм	1 : 18	563	8.5	100	—
		613	6.5	100	—
		641	12.4	100	—
		673	1.3	100	—
		708	0.1	100	—
		793	0.2	100	—

Таблица 6. Масс-спектр летучих продуктов, образующихся в системе $C_{60}-MnF_3$ при разных соотношениях компонентов.⁵⁵

$C_{60}:MnF_3$, моль : моль	T, К	Относительные интенсивности сигналов ионов		
		$C_{60}F_{34}^+$	$C_{60}F_{36}^+$	$C_{60}F_{38}^+$
1 : 1	603	11.5	100	—
	644	18.1	100	—
	664	18.9	100	—
1 : 18	572	6.6	100	8.1
	631	7.5	100	—
	648	7.3	100	—
	675	18.4	100	—
	704	37.7	100	—
1 : 36	592	1.3	100	2.9
	648	3.2	100	—
	729	13.1	100	—

ее протекания (за исключением начальных участков выхода температуры на заданный режим и завершающей стадии), несмотря на то что в ходе фторирования состав реакционной смеси непрерывно изменяется ввиду постепенного накопления продуктов разложения ТФА — низших фторидов металлов (см. табл. 6).

Таким образом, качественный результат реакций, в том числе селективность по отношению к какому-либо соединению или ее отсутствие, определяется природой применяемого ТФА. Установлено, что в реакциях C_{60} с MnF_3 , CoF_3 и SeF_4 преимущественно образуется $C_{60}F_{36}$.^{50, 51, 54, 56} Гексафторплатинат калия обеспечивает селективный синтез $C_{60}F_{18}$.⁵² Трифторид железа вообще не дает с C_{60} высокофторированных производных, в то время как TbF_4 (наиболее сильный ТФА) приводит к довольно широкому спектру фторфуллеренов $C_{60}F_{2m}$, в том числе с числом атомов фтора $m > 24$ и даже (в небольших количествах) гиперфторированных ($m > 30$) производных.⁵⁶

Учитывая постепенное накопление продуктов разложения ТФА, т.е. низших фторидов металлов, логично было ожидать уменьшения скорости реакции со временем, что не согласуется с экспериментальными результатами. Очевидно, гетерогенные твердофазные реакции происходят только в довольно ограниченных областях непосредственного контакта твердых реагентов друг с другом. В частности, можно предположить, что образование MnF_2 в зоне реакции C_{60} с MnF_3 будет препятствовать контактам между зернами реагентов. Следовательно, должен существовать эффективный механизм компенсации дефицита фтора, поддерживающий стационарный ход реакции. Весьма маловероятно, что в процессе переноса фтора от ТФА к C_{60} сколько-нибудь значительную роль играет газовая фаза, так как равновесные парциальные давления и молекулярного, и атомарного фтора над используемыми фторидами металлов при данных температурах слишком низки, чтобы обеспечить наблюдаемые концентрации продуктов фторирования, соответствующие давлениям порядка 0.1 Па. Возможно, атомарный фтор, будучи достаточно подвижным, поступает в реакционную зону за счет поверхностной диффузии. Отметим, что высокая подвижность атомов F в системах на основе неорганических фторидов металлов подтверждена экспериментально.⁵⁷ Наконец, оказалось,⁵⁵ что отгонка фторфуллеренов не только является удобным способом сбора продуктов синтеза в виде конденсата, но и вообще необходима для протекания реакции фторирования. Попытки получить фторированный фуллерен взаимодействием C_{60} с MnF_3 в запаянной ампуле, помещенной при 330°C в печь на несколько часов, не привели к успеху. При этом масс-спектрометрический анализ не выя-

вил и следов фторпроизводных фуллерена. Очевидно, присутствие даже микроскопических количеств фторпроизводных между поверхностями зерен реагентов приводит к остановке процесса фторирования.

3. Селективность реакций фторирования

Возникает закономерный вопрос: почему же в твердофазных реакциях C_{60} с ТФА, в отличие от взаимодействия с молекулярным фтором, происходит селективное фторирование с образованием фторфуллеренов $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$. Для ответа на этот вопрос был проведен ряд экспериментов по фторированию [60]фуллерена молекулярным фтором с отгонкой летучих продуктов реакции и непрерывным масс-спектрометрическим контролем.⁵⁸ Для этого использовали масс-спектрометрическую установку, снабженную эффузионной камерой Кнудсена и системой подачи молекуляр-

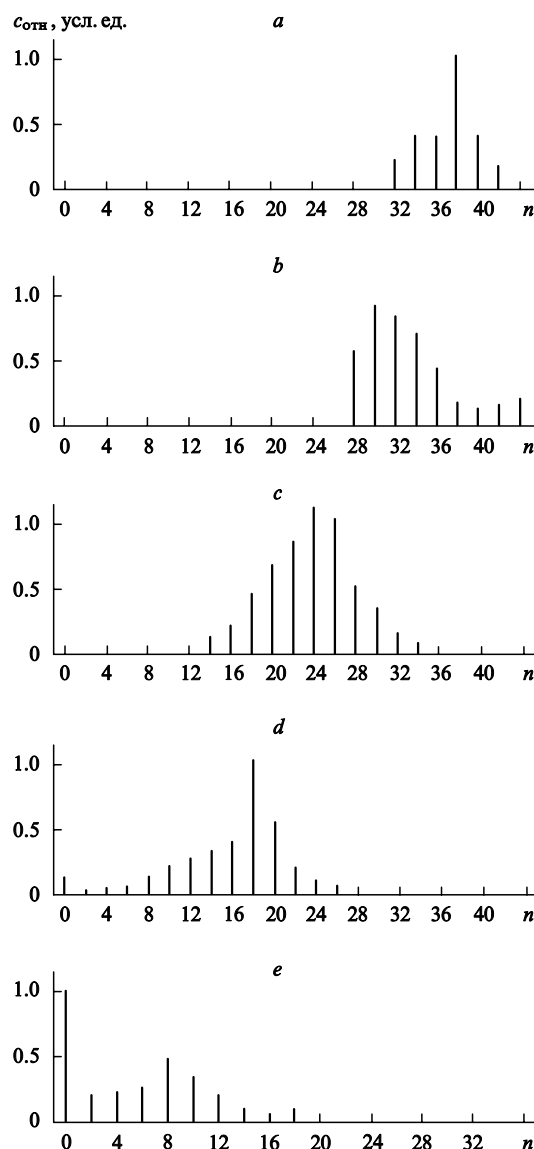


Рис. 7. Зависимость состава газовой фазы от температуры при близких временах фторирования и постоянной интенсивности потока фтора в системе твердый $C_{60}-F_2$.⁵⁸ $T = 510$ (a), 615 (b), 670 (c), 720 (d) и 760 К (e).

Здесь и на рис. 9, 10 использованы следующие обозначения: $C_{отн}$ — относительная концентрация $C_{60}F_n$, n — число атомов фтора.

ного фтора. В эффузионную камеру помещали порошок [60]фуллерена. Процесс фторирования изучали в интервале температур 500–800 К при двух значениях потока подаваемого в реакционную зону фтора, которые различались на порядок и создавали давление фтора в пустом реакторе 10^{-4} и 10^{-5} атм соответственно. Летучие продукты реакции — фторфуллерены — покидали реактор через эффузионное отверстие и поступали в область ионизации, где подвергались воздействию электронного пучка, имеющего энергию 60–100 эВ. Образовавшиеся положительные ионы анализировали на масс-спектрометре и на основе этого определяли молекулярный состав продуктов реакции (рис. 7). Из рис. 7 видно, что состав газообразных продуктов характеризуется широким распределением по числу атомов фтора: присутствуют почти все молекулы $C_{60}F_n$ с четным n вплоть до 44. Это распределение зависит от температуры, продолжительности фторирования и величины потока фтора, поступающего в реакционную зону. При постоянстве двух последних параметров повышение температуры реакции приводит к смещению максимума распределения в сторону меньших значений n , что проиллюстрировано на рис. 7.

Какие-либо признаки селективности фторирования при этом отсутствуют. В частности, при 615 К (оптимальная температура для селективного твердофазного фторирования [60]фуллерена трифторидом марганца) в масс-спектре системы $C_{60}-F_2$, полученном посредством электронного удара, наблюдается серия пиков $C_{60}F_{28}^+ - C_{60}F_{44}^+$ со слабо выраженным максимумом в области $n = 30$. В противоположность этому в масс-спектре системы $C_{60}-MnF_3$ сигнал $C_{60}F_{36}^+$ резко выделяется на фоне сигналов ближайших гомологов; в продуктах реакции ион $C_{60}F_{32}^+$ и ионы с меньшим содержанием фтора в измеримых количествах отсутствуют (рис. 8).

Парциальные давления газообразных продуктов фторирования фуллерена в описанных экспериментах составляли 0.1–1.0 Па. Распределение продуктов реакции по числу атомов F при прямом фторировании [60]фуллерена начинает меняться при добавлении в смесь дифторида марганца. Эти изменения становятся заметными в масс-спектре при мольной доле дифторида марганца ~50%. Если фторируемая система содержит C_{60} и 97 мол.% MnF_2 , то при 720 К можно наблюдать селективное образование $C_{60}F_{18}$, а при 615 К — $C_{60}F_{36}$. Это проиллюстрировано на рис. 9 и 10.⁵⁹

Таким образом, можно утверждать, что прямое фторирование молекулярным фтором механической смеси $C_{60}-MnF_2$ (97 мол.%) позволяет селективно получать в газовой фазе как $C_{60}F_{18}$, так и $C_{60}F_{36}$. При проведении фторирования при 615 К основным летучим продуктом реак-

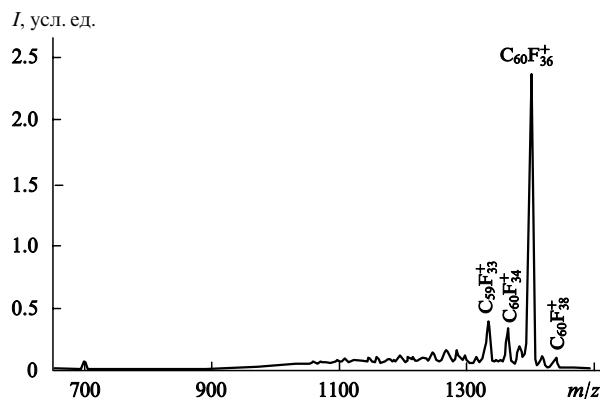


Рис. 8. Масс-спектр (ЭУ) летучих продуктов твердофазной реакции фуллерена C_{60} с MnF_3 .

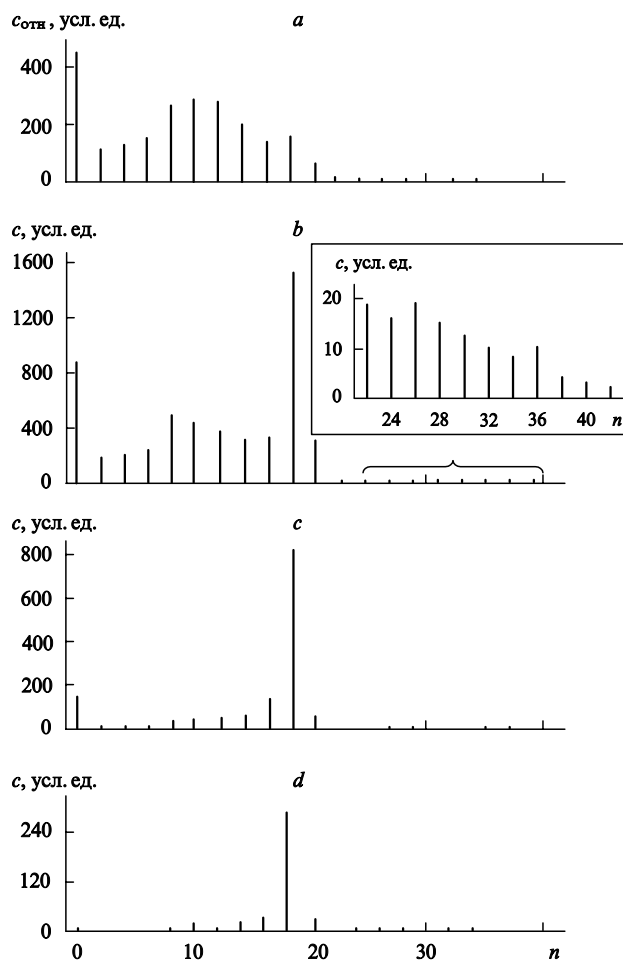


Рис. 9. Состав газовой фазы при фторировании молекулярным фтором смеси твердых C_{60} и MnF_2 через приблизительно одинаковые промежутки времени (2.5 ч, начальная стадия) при $T = 720$ К.⁵⁹ a — чистый C_{60} ; b — $C_{60} + MnF_2$ (50%); c — $C_{60} + MnF_2$ (90%); d — $C_{60} + MnF_2$ (97%).

ции является $C_{60}F_{36}$.⁵⁹ Этот результат совпадает с данными опытов по твердофазному фторированию C_{60} трифторидом марганца, которое также протекает с образованием $C_{60}F_{36}$ в

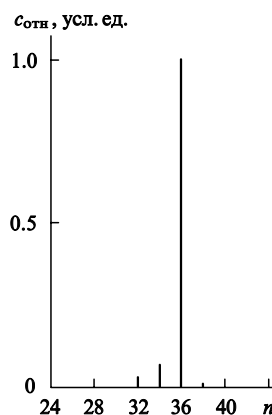


Рис. 10. Состав летучих продуктов фторирования молекулярным фтором смеси твердых C_{60} и MnF_2 (97%) в течение 4.68 ч при $T = 615$ К.⁵⁹

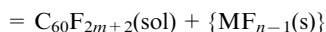
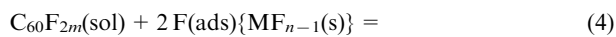
качестве основного продукта. При проведении фторирования при 720 К основным летучим продуктом является $C_{60}F_{18}$,⁵⁹ что совпадает с результатами опытов по твердофазному фторированию [60]фуллерена гексафторплатинатом калия (K_2PtF_6).

В настоящее время мы располагаем данными по давлению насыщенного пара фторфуллеренов $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$ (см. раздел VI), с помощью которых можно объяснить полученные результаты. При 720 К (см. рис. 9) фторид $C_{60}F_{18}$ сублимируется, и на этой стадии фторирование прекращается. При 615 К (см. рис. 10) фторид $C_{60}F_{18}$ остается в реакционной смеси, и фторирование идет дальше вплоть до образования соединения $C_{60}F_{36}$, которое сублимируется при этой температуре. Тот факт, что при прямом фторировании молекулярным фтором смеси $C_{60}-MnF_2$ и при твердофазной реакции C_{60} с MnF_3 образуется один и тот же продукт — $C_{60}F_{36}$, указывает на общую для обоих процессов стадию, ответственную за селективность. По-видимому, это переход атомов F из хемосорбированного в химически связанное состояние в молекуле фторфуллерена. Процесс фторирования можно представить как последовательность трех стадий: 1) поверхностная диффузия фтора в зону реакции; 2) переход адсорбированных на поверхности низшего фторида металла атомов F в химически связанное состояние (C–F) в молекуле фторфуллерена; 3) переход образующихся фторированных молекул в газовую фазу. При гетерогенном фторировании первой стадии предшествует адсорбция молекулярного фтора из газовой фазы на поверхности фторида металла.

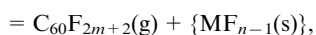
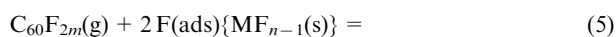
Поверхностная диффузия имеет место как при прямом фторировании молекулярным фтором, так и при твердофазном синтезе. Действительно, в первом случае селективность достигается лишь после того, как фтор прошел через слой дифторида марганца и находится в хемосорбированном состоянии. Это же справедливо и для твердофазного синтеза, так как MnF_3 и C_{60} разделены слоем дифторида марганца, который образуется в ходе реакции. Отметим, что в обоих случаях дефицит фтора в зоне реакции на границе раздела реагентов компенсируется «потоком» фтора по поверхности дифторида марганца, и реакции идут с постоянной скоростью.

На последней стадии происходит отгонка продуктов, что препятствует их накоплению в реакционной смеси. Вероятно, именно с этим, а также с достаточно высокой скоростью диффузии фтора по поверхности дифторида связана нетипичная для топохимических реакций зависимость скорости реакции от времени, т.е. ее постоянство без значимого затухания за счет накопления продуктов.

Ключевую стадию можно изобразить в виде следующего уравнения:



либо



где фигурные скобки символизируют поверхность низшего фторида в твердом состоянии (s), а фуллеренсодержащие реагенты представляют собой твердые растворы (sol) (реакция (4)) либо (с учетом заключительной стадии) находятся в газообразном состоянии (g) (реакция (5)).

Возникает вопрос, почему такой способ передачи фтора легко обеспечивает преимущественное образование какого-либо одного продукта, в то время как при использовании F_2 и некоторых других газообразных фторирующих агентов получается, как правило, смесь фторфуллеренов различного состава?

Известно, что между скоростью и энтальпией реакции существует определенная связь. Сильно экзотермические реакции, как правило, проходят быстрее. Это означает, что, по мере того как энтальпия (ΔH) становится более отрицательной, энергия активации (E_a) реакции уменьшается. Установление количественных соотношений между этими величинами дает возможность использовать термодинамические характеристики реакций, в частности энтальпии, для оценки их относительных скоростей. Обычно для этого выбирают совокупность реакций, в которых реагенты отличаются друг от друга только участвующей во взаимодействии функциональной группой. (Такая последовательность называется однопараметрической. В качестве примера можно привести установленную Бренстедом эмпирическую зависимость между скоростями реакций и силой катализирующих их кислот или оснований.)

Рассматриваемые реакции (4) и (5) являются членами такой однопараметрической последовательности, где роль параметра играет число атомов фтора ($2m$) в молекуле реагирующего фторфуллерена. Это дает основание применить корреляционный подход, аналогичный хорошо известной в органической химии модели Бэлла–Эванса–Поляни (БЭП).⁶⁰

Модель БЭП основана на рассмотрении довольно многочисленных реакций как процессов независимого разрыва и образования химических связей в ансамблях изомерных молекулярных частиц, которые приводят к одним и тем же продуктам. При описании энергетики реакций в этой модели используют две потенциальные кривые, зависящие от одной и той же координаты реакции. Первая из них (убывающая) соответствует образованию химической связи между двумя частицами ансамбля, а вторая (возрастающая) описывает энергетику разрыва такой же связи в одной из изомерных частиц. Точка пересечения этих кривых соответствует переходному состоянию, и ее ордината определяет энергию активации (E_a).

Группы реакций, подчиняющихся принципам БЭП, характеризуются почти линейной зависимостью между энергией активации и энтальпией, причем последняя для данной группы должна сравнительно слабо меняться

$$E_{ai} = a + b\Delta H_i. \quad (6)$$

Фактор пропорциональности b проявляет тенденцию к уменьшению при увеличении $|\Delta H|$, так что при сравнении каких-либо двух групп реакций с существенно различающимися энтальпиями наиболее сильная зависимость E_{ai} от ΔH_i будет наблюдаться в той группе, где энтальпии близки к нулю, поскольку даже небольшой сдвиг в величине ΔH_i обеспечит значительное изменение значения E_{ai} . Описанная концепция составляет основу правила селективности Брауна при ароматическом замещении.

На рис. 11 показан возможный вид кривых Эванса–Поляни для пары соседних гомологов фторфуллеренов ($\Delta m = 1$), каждый из которых вступает в реакции с двумя ТФА ($M^I F_n$ и $M^{II} F_l$), существенно различающимися по фторирующей способности.⁵⁵ Это различие приводит к тому, что если для реакций фторфуллеренов с первым ТФА (группа I) величины ΔH_i^I малы, то их реакции со вторым ТФА (группа II) имеют сильно экзотермический характер. Соответственно, в случае более «слабого» реагента $M^I F_n$ кривые $a_1(I)$ и $a_2(I)$ образования связей в молекулах фторфуллеренов пересекают кривую $b(I)$ отрыва фтора от ТФА в области, где наклон этой кривой гораздо больше, чем в случае более «сильного» $M^{II} F_l$. Как следствие, изменение энергии активации в первой реакции (δE_a^I) существенно больше, чем во второй (δE_a^{II}), при том что скачок энтальпии ($\delta \Delta H_i^I$) в обоих случаях одинаков.

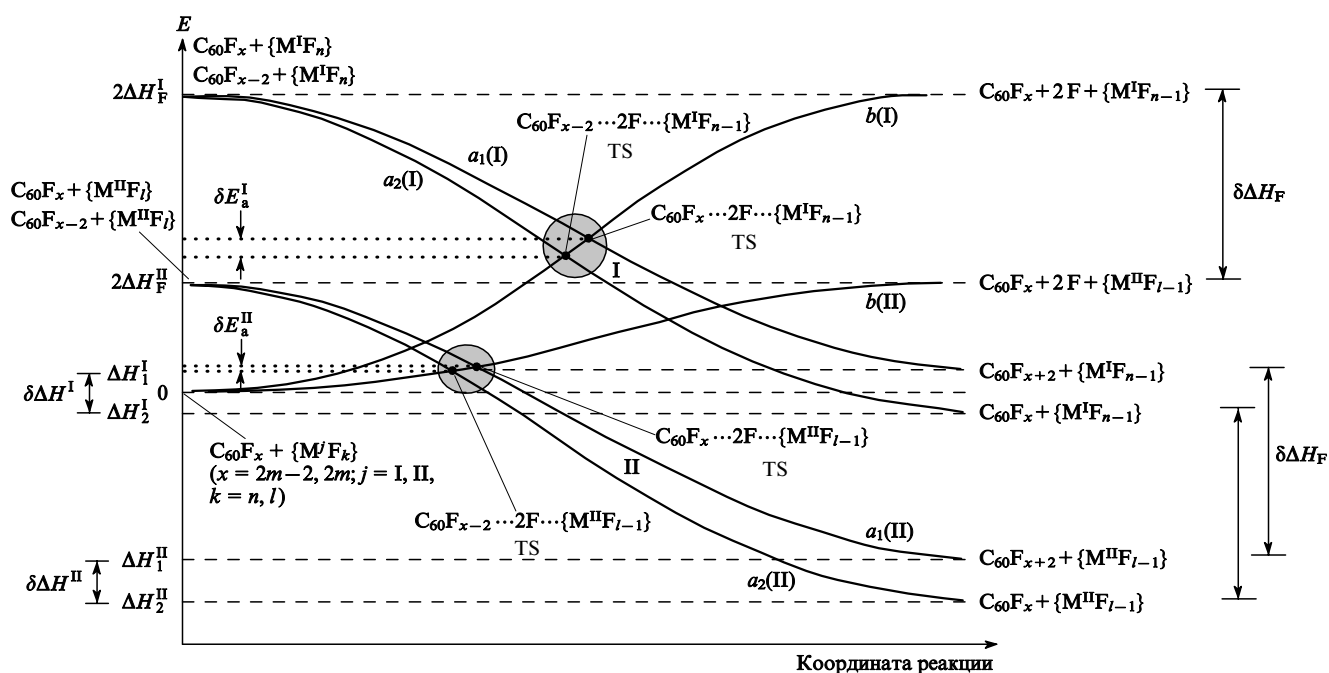


Рис. 11. Кривые Эванса – Поляни для элементарной стадии твердофазной реакции $C_{60}F_x + M^j F_k$ (TS — переходное состояние).⁵⁵ Пояснения см. в тексте.

Связь между константой скорости реакции и энергией активации описывается уравнением

$$K = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right).$$

Подставив в это выражение значения E_a (см. уравнение (6)), определенные для двух последовательных стадий с константами скорости k и K , и взяв их отношение, получим главное условие селективности

$$\frac{k}{K} = \exp \frac{b\Delta H}{RT} \ll 1, \quad (7)$$

где k и K — константы скорости медленной и быстрой стадий в цепи последовательных реакций соответственно. При этом мы пренебрегли различием в предэкспоненциальных множителях, т.е. приняли, что $A(k) = A(K)$.

Таким образом, если принципы БЭП применимы к рассматриваемым твердофазным реакциям, можно сделать вывод, что в оптимальном случае для селективного образования определенного продукта нужен переход от слабо экзотермической к слабо эндотермической реакции в том звене цепочки, которое соответствует фторированию данного соединения. Правда, это требование не является обязательным. Необходимо лишь, чтобы скачок энтальпии обеспечивал достаточное изменение энергии активации. Напомним также, что в данном случае речь идет об энтальпиях реакций (4), определяемых разностью энергий связей C—F в молекулах фторфуллеренов и ТФА.

Специфика фторпроизводных фуллерена, затрудняющая их селективный синтез, по-видимому, состоит в том, что в ряду $C_{60}F_{2m}$ ($m = 1-24$) реакционная способность по отношению к фтору различается незначительно. Невелико различие и в величинах энергии последовательного разрыва связей C—F для этого ряда. Успех в получении индивидуальных соединений $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$ можно связать с появлением медленных стадий при $m = 9$ и 18 в цепи реакций последовательного присоединения атомов фтора к [60]фуллерену. Последние обусловлены снижением экзотермичности реак-

ции фторирования и соответствующим ростом энергий активации каждой индивидуальной реакции.

Из рассмотренного выше следует, что в соответствии с предложенным в работе⁵⁵ подходом энергетика одной из элементарных стадий твердофазной реакции фторирования, а именно стадии переноса фтора от ТФА к фуллерену, является критерием при выборе реагентов для селективного получения фторфуллеренов. Как уже говорилось, подбирая ТФА таким образом, чтобы величина ΔH на стадии, отвечающей за селективность всего процесса, была близка к нулю, мы обеспечиваем необходимый для проявления селективности скачок энергии активации двух последовательных реакций и тем самым «запускаем» всю совокупность превращений по выбранному маршруту.

Анализ результатов эксперимента с позиций предложенного подхода позволяет прежде всего объяснить неизбирательный характер прямого фторирования. Энтальпия диссоциации молекулы F_2 равна ~ 150 кДж·моль⁻¹. Средняя энергия связи C—F в молекулах $C_{60}F_{48}(g)$ и $C_{60}F_{36}(g)$ составляет 287.5 и 295 кДж·моль⁻¹ соответственно.^{47, 48} Это позволяет рассчитать среднюю энергию связи C—F в реакции присоединения 12 атомов фтора к молекуле $C_{60}F_{36}$, которая равна 265 кДж·моль⁻¹ (см. раздел VI.3.6). На основании этих данных скачок энергии связи C—F при переходе в ряду $C_{60}F_n$ от $n < 36$ к $n > 36$ оценивается в 30 кДж·моль⁻¹. Как видно из приведенных величин, реакция прямого фторирования молекулярным фтором имеет резко экзотермический характер. По сравнению с энтальпией этой реакции разница в 30 кДж·моль⁻¹ между энтальпиями двух последовательных стадий с участием $C_{60}F_{34}$ и $C_{60}F_{36}$ слишком мала, и, следовательно, о смене знака ΔH не может быть и речи. Вместе с тем при добавлении MnF_2 кристаллы [60]фуллерена оказываются в основном изолированными от прямого контакта с газообразным фтором. В результате подавляющее большинство атомов фтора попадают в реакционную зону (вблизи соприкосновения зерен C_{60} и MnF_2) посредством поверхностной диффузии по кристаллам дифторида марганца, на которых они адсорбированы. Таким образом,

воспроизводятся условия, характерные для твердофазного фторирования трифторидом марганца, а вместе с этим обеспечивается селективность. Если энтальпию десорбции фтора принять равной энтальпии реакции $\text{MnF}_3(\text{s}) = \text{MnF}_2(\text{s}) + \text{F}(\text{g})$ ($244 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$),⁶¹ то экзотермичность реакции [60]фуллере́на с фтором, связанным с поверхностью дифторида марганца, резко снижается и создаются условия, при которых проявляется разница в свойствах представителей гомологического ряда $\text{C}_{60}\text{F}_{2m}$. В частности, появляются медленные стадии и соблюдается главное условие селективности (см. уравнение (7)).

Другая важная особенность твердофазного фторирования с отгонкой летучих продуктов заключается в том, что реакция протекает в зоне контакта фуллере́на и ТФА и не сопровождается накоплением продуктов в твердой фазе. При этом в цепи последовательных реакций фторирования появляется побочная реакция сублимации, имеющая более низкий порядок и не зависящая от концентрации фтора. В результате для получения целевого продукта оказывается недостаточно выполнения главного условия селективности (см. уравнение (7)) и требуется соблюдение дополнительных условий, которые учитывают соотношения между скоростями реакций фторирования и сублимации образующихся продуктов. Это подробно обсуждается в работе⁵⁵.

4. Получение фторфуллере́на $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$

Реакция [60]фуллере́на с молекулярным фтором протекает уже при комнатной температуре; продукт представляет собой, как правило, смесь высокофторированных соединений C_{60}F_n ($n = 36-48$). Авторы работы⁶² пропускали поток молекулярного фтора над смесью фуллере́на C_{60} с NaF при 250°C и через 20 ч получили продукт, который был экстрагирован CFCl_3 , высушен и вновь обработан потоком F_2 при добавлении новой порции NaF при 275°C в течение 30 ч. После экстракции и сушки состав образца оценивали с помощью масс-спектрометрического анализа. Содержание $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ составило $\sim 70\%$. Был также получен спектр ЯМР этого соединения, в котором наблюдается восемь линий равной интенсивности.

Несколько позднее был осуществлен одностадийный синтез $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$.⁶³ Для того чтобы найти оптимальные условия фторирования, проводили ряд экспериментов, в которых варьировали режим, продолжительность и температуру реакции фуллере́на C_{60} с молекулярным фтором. Серии образцов были синтезированы в трех режимах — статическом, квазистатическом и динамическом (табл. 7). В статическом

Таблица 7. Экспериментальные данные по фторированию [60]фуллере́на молекулярным фтором.⁶³

Режим	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	Элементный состав, C:F	$I_{\text{отн}}, \% \text{ (см.}^{\text{a}}\text{)}$		
				$\text{C}_{60}\text{F}_{44}^+$	$\text{C}_{60}\text{F}_{46}^+$	$\text{C}_{60}\text{F}_{48}^+$
Статический	315	2.3	60: $(44 \pm 1)^{\text{b}}$	41	100	22
	315	10		19	91	100
Квазистатический	313	2.5		82	100	63
	315	5.5	60: $(48 \pm 1)^{\text{b}}$	13	33	100
	315	10.5	60: $(48 \pm 1)^{\text{b}}$ 60: $(46 \pm 2)^{\text{c}}$	—	5	100
Динамический (проточный)	315	10.5	60: $(49 \pm 1)^{\text{b}}$	5	51	100
	350	2	60: $(48.0 \pm 0.5)^{\text{b}}$	—	16	100
	345	3		—	5	100

^a Относительная интенсивность сигнала иона в масс-спектре. ^b Данные элементного анализа. ^c Данные ЭСХА.

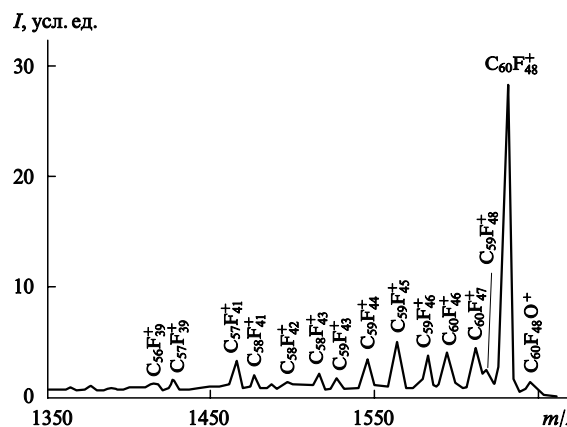


Рис. 12. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ) паров $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ (I — интенсивность ионного тока).⁶³

ком режиме порошок фуллере́на C_{60} выдерживали при температуре 315°C и давлении фтора 50–300 Торр в замкнутой камере в течение 2.3 и 10 ч. Наибольшая степень фторирования в этих условиях, оцененная как отношение интенсивности сигнала иона $\text{C}_{60}\text{F}_{48}^+$ к суммарной интенсивности сигналов ионов в масс-спектре, составила 63%. Проведение реакции в квазистатическом режиме, т.е. при периодическом обновлении порций фтора в реакторе при 315°C , позволило повысить степень фторирования фуллере́на до 68%. В динамическом режиме фторирования, при котором поток фтора (1 атм) с постоянной скоростью пропускали над порошком фуллере́на C_{60} при 315°C , наблюдали возрастание содержания $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ в образующейся смеси фторфуллере́нов с увеличением продолжительности реакции. В результате через 10.5 ч фторирования при 315°C был получен образец, элементный анализ которого дал соотношение C:F $\approx 60:48$ (см. табл. 7). В масс-спектре этого продукта из молекулярных ионов присутствуют только $\text{C}_{60}\text{F}_{48}^+$ и $\text{C}_{60}\text{F}_{46}^+$, остальные ионы являются фрагментарными (рис. 12).

Вместе с тем при столь высокой температуре потери фторфуллере́нов за счет процессов деструкции под воздействием фтора становятся ощутимыми. Об этом свидетельствует анализ пробы газовой фазы, отобранной непосредственно из зоны реакции. Согласно данным масс-спектрометрии, основными продуктами сгорания являются CF_4 и перфторуглероды $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ ($n = 2-4$).

5. «Гиперфторирование» фуллере́на C_{60}

Интерес к перфторфуллере́ну $\text{C}_{60}\text{F}_{60}$, двойные связи в котором полностью задействованы на присоединение фтора, был вызван публикацией в 1991 г. работы Крото с соавт.,⁶⁴ который высказал предположение, что перфторированный фуллерен может оказаться аналогом тефлона и обладать уникальными свойствами (например, его можно будет использовать в качестве смазочного вещества). Теоретические расчеты⁴⁵ показали, что такая молекула в принципе может существовать, однако из-за стерических затруднений ее структура должна быть искажена. Более того, предполагалось, что возможно образование структур с разрывом нескольких связей C—C и размещением атомов фтора внутри углеродного каркаса фуллере́на.

Явление «гиперфторирования» фуллере́нов было открыто при исследовании продуктов реакций фторирования, проводимых в жестких условиях: при УФ-облучении смеси C_{60} с молекулярным фтором,⁶⁵ а также при использовании сильных фторокислителей (KrF_2).⁶⁶ Такие эксперименты были

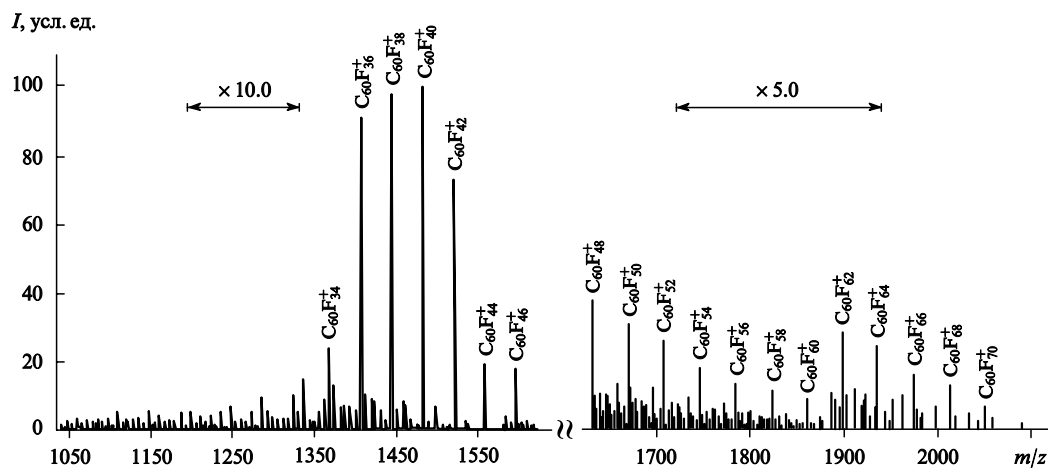


Рис. 13. Масс-спектр (ЭУ) продуктов фторирования фуллерена C_{60} тетрафторидом тербия ($T = 350^\circ\text{C}$).⁵⁶ Левая и правая части спектра даны с различным увеличением.

нацелены на достижение максимальной степени фторирования и в конечном счете на получение перфторфуллерена $C_{60}F_{60}$.

Позднее образование гиперфторидов [60]фуллерена наблюдали в реакции C_{60} с тетрафторидом тербия.⁵⁶ В процессе взаимодействия [60]фуллерена с тетрафторидом тербия при достижении температуры 350°C происходит взрывоподобный выброс реакционной смеси из горячей зоны реактора, а в продуктах фторирования фиксируются фториды состава $C_{60}F_n$ ($n > 60$). При температуре ниже 350°C в этой реакции также образуются фторфуллерены, однако гиперфторированных частиц в масс-спектре продуктов не обнаружено. Вероятно, при взрывном режиме происходит частичное разрушение C—C-связей углеродного скелета фуллерена, сопровождающееся присоединением избыточных атомов фтора. Хотя экспериментальные структурные исследования не подтвердили это предположение ввиду малого содержания таких частиц в полученных образцах, тем не менее при масс-спектрометрическом изучении продуктов реакций C_{60} с KtF_2 (см.⁶⁶) и TbF_4 ,⁵⁶ как указывалось выше, были обнаружены частицы, соответствующие гиперфторидам $C_{60}F_n$ ($n > 60$) (рис. 13).

Примечательно, что эти структуры не разрушаются под действием высоких температур (300°C) и ионизации посредством электронного удара (70 эВ), хотя их относительное содержание невелико и составляет 0.01–0.10% от содержания основных компонентов $C_{60}F_{42}$ – $C_{60}F_{46}$. Анализ полученных масс-спектров указывает на более сильную фрагментацию молекул гиперфторидов по сравнению с частицами $C_{60}F_n$ с меньшим содержанием фтора ($n < 48$), причем интенсивность сигналов осколочных ионов, образованных в результате отрыва CF_3 , достигает 50–60%, в то время как для частиц, содержащих менее 48 атомов фтора, при тех же условиях ионизации фрагментация незначительна и составляет 5–10%. В связи с этим можно предположить, что дальнейший прогресс в изучении гиперфторидов фуллеренов будет зависеть от выбора методов исследования. В частности, весьма перспективными могут оказаться такие «мягкие» методы ионизации, как электроспрей и метод полевой десорбции. Отметим, что при применении более жесткого, чем электронный удар, метода лазерной ионизации (даже в варианте матричной изоляции) гиперфториды в масс-спектрах тех же образцов вообще не обнаружены.

Явление гиперфторирования еще предстоит исследовать, в том числе с точки зрения возможного применения таких соединений; в частности, необходимо разработать методы

анализа и способы получения гиперфторидов фуллеренов в конденсированной фазе в макроколичествах. Тем не менее уже на настоящем этапе ясно принципиальное значение подобных превращений, когда при сохранении скелетной основы фуллерена происходит образование «окон», размеры которых превышают размеры пяти- и шестичленных циклов. Гипотетически через такие «окна» можно внедрить в полость фуллерена различные атомы и молекулы, что в итоге приведет к эндодральным соединениям нового типа.

6. Фторирование C_{70} и высших фуллеренов

Функционализация высших фуллеренов практически не изучена. Известно лишь несколько работ, в которых описано получение гидридов ряда высших фуллеренов.⁶⁷ В опытах по гидрированию фуллеренов C_{76} и C_{84} было установлено, что к первому из них присоединяется 40–50 атомов водорода, а ко второму — 54.⁶⁸ Оказалось, что при нагревании таких соединений в эффузионной ячейке происходит термическая дегидрирование гидридов высших фуллеренов. Этот процесс сопровождается не только частичной потерей атомов водорода, но и деструкцией самого углеродного каркаса вплоть до образования гидридов C_{60} и C_{70} , содержащих 36 и 38–40 атомов водорода соответственно.⁶⁹

Практически не достигнуто существенного прогресса и в теоретических работах по функционализации высших фуллеренов. В отличие от C_{60} , высшие фуллерены обладают более низкой симметрией, и для них возможно существование большего числа изомеров, что многократно усложняет проведение расчетов.

Экспериментальные результаты по фторированию высших фуллеренов представлены в работе⁷⁰. Установлено, что, как и в случае [60]фуллерена, реакции с фторидами переходных металлов протекают селективно, причем «магическое число» присоединенных атомов фтора для разных фуллеренов неодинаково. При фторировании фуллерена C_{84} под действием K_2PtF_6 — более мягкого фторирующего агента — образуется в основном соединение $C_{84}F_{40}$, а к C_{76} присоединяется всего 26 атомов фтора. Удивительно, что в реакции фуллерена C_{70} с K_2PtF_6 вообще не получают фторированные продукты, как бы ни варьировались экспериментальные условия (температура, состав реакционной смеси). Фторфуллерены $C_{70}F_{36}$ – $C_{70}F_{40}$ могут быть легко получены реакцией C_{70} с MnF_3 , а фторирующей силы K_2PtF_6 недостаточно для образования таких продуктов. Вероятно, из-за особенностей строения молекулы C_{70} на

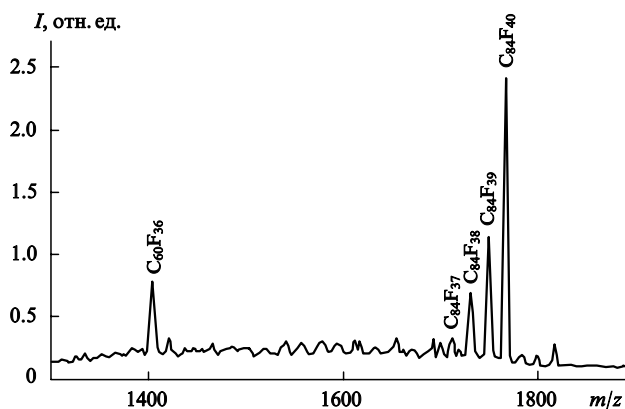


Рис. 14. Масс-спектр (ЭУ) продукта фторирования фуллера C_{84} .⁷⁰

первом этапе фторирования образуются соединения $C_{70}F_{36}$ – $C_{70}F_{40}$, а стабильной промежуточной структуры, аналогичной $C_{60}F_{18}$, просто не существует.

В случае высших фуллеренов C_{76} и C_{84} степени фторирования, достигаемые в обеих реакциях, близки, хотя в продуктах, полученных под действием MnF_3 , наблюдались небольшие количества более высокофторированных соединений, что в принципе соответствует различиям во фторировочной способности этих реагентов.

Таким образом, установлены⁷⁰ области стабильности при функционализации высших фуллеренов: для $C_{84}F_m$ и $C_{76}F_m$ значения m равны 40 и 26 соответственно. Результаты представлены в табл. 8 и на рис. 14. Опубликованы подробные обзоры работ по прямому фторированию фуллеренов молекулярным фтором⁷¹ и фторидами переходных металлов.⁵⁴

Таблица 8. Продукты фторирования высших фуллеренов.⁷⁰

Фуллерен	Фторировочный агент	T , К	m_{\max} в $C_{2n}F_m$	Основные продукты
C_{70}	K_2PtF_6	670	—	—
	MnF_3	660	40	$C_{70}F_{38}$
	F_2	590	56	$C_{70}F_{54}$
C_{76}	K_2PtF_6	711	30	$C_{76}F_{26}$
	MnF_3	660	30	$C_{76}F_{26}$
C_{78}	MnF_3	660	36	$C_{78}F_{32}$ – $C_{78}F_{36}$
	F_2	590	54	$C_{78}F_{54}$
C_{84}	K_2PtF_6	711	40	$C_{84}F_{40}$
	MnF_3	660	44	$C_{84}F_{40}$
	F_2	590	62	$C_{84}F_{56}$, $C_{84}F_{58}$, $C_{84}F_{60}$

IV. Применение ВЭЖХ для разделения фторфуллеренов

Для разделения смесей продуктов, получаемых при синтезе фуллеренов в разрядной дуге с последующей их экстракцией из сажи в аппарате Сокслета органическими растворителями, успешно применяется хроматографический метод.³ Описано также использование хроматографии для разделения эндоэдральных металлофуллеренов⁷² и многочисленных экзопроизводных.⁷³ Тем не менее считалось, что этот метод неприменим к смесям фторированных фуллеренов, поскольку

ку их свойства практически одинаковы. Попытки разделения смесей высокофторированных фуллеренов фракционной сублимацией не привели к успеху.⁷⁴ Опыты по возгонке смесей фторфуллеренов показали, что по сравнению с исходным образцом сублимат обеднен более высокофторированными компонентами, вероятно, за счет их преимущественной термической деградации, однако разделение смеси на индивидуальные соединения при этом не происходит.

Первая публикация по применению ВЭЖХ для разделения фторфуллеренов, посвященная получению фторфуллера $C_{60}F_{18}$ в индивидуальном виде, появилась в 1996 г.⁵² Поскольку полярность $C_{60}F_{18}$ существенно выше, чем полярность примесей непрореагировавшего C_{60} и побочного продукта, присутствующих в образцах после синтеза, оказалось, что времена их удерживания значительно различаются. Это и позволило успешно использовать хроматографический метод для выделения чистого соединения. Для основных фторфуллеренов установлена корреляция между числом атомов фтора в молекуле и временем удерживания: чем выше степень фторирования, тем меньше время удерживания ($C_{60}F_{18} > C_{60}F_{36} > C_{60}F_{48}$). Вместе с тем соединение $C_{60}F_2$ элюируется значительно раньше, чем фторид $C_{60}F_{18}$, что связано с высокой полярностью последнего.

Впоследствии было показано,⁷⁵ что методом ВЭЖХ можно разделить не только соединения с сильно различающимся составом и молекулярным строением, но и фторфуллерены довольно близкого строения, например два изомера $C_{60}F_{36}$. Следует также упомянуть еще более яркий пример, а именно выделение и характеристику спектральными методами (ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия и в некоторых случаях спектроскопия ЯМР) 49 изомеров фторидов C_{70} .⁷⁶ В двух последних случаях в процессе деления требовалось ступенчатое изменение состава элюента: от чистого толуола через смеси толуол–гексан различных составов к чистому гексану. Таким образом, на ранних стадиях отделяли наиболее полярные фракции с большими временами удерживания, а затем фракции с малыми временами удерживания подвергали делению в смешанных элюентах.

Помимо упомянутых выше изомеров $C_{60}F_{36}$ и $C_{70}F_{2m}$, из смеси продуктов, синтезированных взаимодействием C_{60} с гексафтороплатинатом калия, была выделена серия низкофторированных оксидов фуллера C_{60} .⁷⁷ Отметим, что согласно масс-спектрам, в продуктах фторирования не содержалось сколько-нибудь заметных количеств оксидов фторфуллеренов, а соответствующие фториды $C_{60}F_2$, $C_{60}F_4$, $C_{60}F_6$ и $C_{60}F_8$ присутствовали в концентрациях порядка нескольких процентов от концентрации основного компонента $C_{60}F_{18}$. Тем не менее после проведения циклов хроматографической очистки и фракционирования именно оксифториды $C_{60}F_4O$, $C_{60}F_6O$ и $C_{60}F_8O$ были выделены в количествах, достаточных для характеристики спектральными методами. Предполагается, что эти оксифториды образовались не в ходе синтеза, а вследствие взаимодействия соответствующих фторидов со следами воды, которая неизбежно присутствует в растворителях, используемых при хроматографических процедурах. Таким образом, описанные выше примеры применения ВЭЖХ для разделения и очистки некоторых фуллеренов убедительно показывают, что практически любые смеси фторированных фуллеренов можно разделить хроматографически на индивидуальные соединения. Вместе с тем при проведении этих работ следует соблюдать особые меры предосторожности, так как даже следы влаги в растворителе способны оказать разрушающее воздействие на фторфуллерены.

V. Характеристика строения фторфуллеренов методами спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа

Наиболее интересная особенность фуллеренов заключается в том, что они сочетают свойства диенов и ароматических соединений. Это хорошо видно из сравнения длин связей C—C в бензоле (1.40 Å), бутадиене (1.35 и 1.47 Å для двойной и одинарной связей соответственно)⁷⁸ и [60]фуллерене, в котором расстояния между атомами углерода при двойной и одинарной связях составляют 1.40 и 1.46 Å соответственно.⁷⁹ Очевидно, что присоединение функциональных групп по двойным связям фуллерена, сопровождающееся образованием на углеродной сфере изолированных ароматических циклов, диеновых цепочек или изолированных двойных связей, преобразует π -электронную систему молекулы. Эти вопросы обсуждались еще в 1991–1993 гг.,^{80,81} когда были получены и охарактеризованы первые производные фуллеренов. Естественно, взаимное расположение функциональных групп на углеродном каркасе зависит от их размеров. Известно, что в результате присоединения нескольких объемистых функциональных групп образуются аддукты, характеризующиеся равномерным распределением этих групп по углеродной сфере. Например, в гексааддукте [60]фуллерена с диэтилмалонатом функциональные группы симметрично распределены по поверхности сферы.⁸² При этом формируются восемь ароматических колец, что способствует стабилизации образующейся молекулярной системы. Описано также большое число других продуктов циклоприсоединения. При этом чаще всего образуется мостиковая связь с аддендами по связям 6—6 между двумя соседними гексагональными циклами. Большое разнообразие продуктов наблюдается при получении производных фуллеренов с небольшими функциональными группами или атомами галогенов и водорода. Кислородные производные фуллерена могут содержать не более трех атомов O, поэтому такие соединения не представляют особого интереса.

При рассмотрении реакций полиприсоединения по двойным связям фуллерена необходимо решить две фундаментальные задачи. Первая — установление маршрута, по которому происходит последовательное попарное заполнение углеродной сферы атомами X, и выяснение факторов, определяющих этот путь. Вторая задача связана с определением наиболее предпочтительных геометрических изомеров из многих тысяч возможных. Ниже приведены данные о количестве теоретически возможных изомеров положения в случае присоединения к [60]фуллерену атомов X.⁸³

n в $C_{60}X_n$	Число изомеров	n в $C_{60}X_n$	Число изомеров
2	23	10	628330629
4	4190	12	11661527055
6	418470	20	34932048763560
8	21330558	30	985538239868528

Как видно, уже при $n = 8$ число возможных изомеров $C_{60}X_8$ достигает астрономического значения, непосильного для проведения расчетов. Поэтому используют различные подходы, ограничивающие количество вероятных структур. Очевидно, что может быть синтезировано гораздо меньше изомеров, чем указано выше. Исследователям предстоит ответить на вопросы, что способствует стабилизации специфических структур, в каких случаях решающими оказываются кинетические, а в каких — термодинамические факторы.

Казалось бы, наиболее естественной модельной системой могла быть система C_{60} –водород. Действительно, описано

несколько гидридов [60]фуллерена — $C_{60}H_2$, $C_{60}H_4$ и $C_{60}H_6$; определено молекулярное строение $C_{60}H_{18}$, получено в макроколичествах соединение $C_{60}H_{36}$.⁶⁸ Вместе с тем из-за низкой устойчивости гидридов в растворах структурная характеристика их остается далеко не полной. В частности, до сих пор не установлен изомерный состав $C_{60}H_{36}$ — наиболее легко синтезируемого гидрида. Не выполнено ни одного успешного рентгеноструктурного исследования соединений этого класса.

Число охарактеризованных к настоящему времени галогенидов фуллеренов увеличивается в следующем ряду: $C_{60}I_x$, $C_{60}Cl_x$, $C_{60}Br_x$, $C_{60}F_x$. Если для иодпроизводных описано⁸⁴ лишь образование нестойкого молекулярного комплекса $C_{60} \cdot I_2$, то хлорид $C_{60}Cl_6$ полностью охарактеризован;⁸⁵ имеются также неподтвержденные сообщения о существовании $C_{60}Cl_{24}$ и $C_{60}Cl_{40}$.^{86,87} Описаны три бромфуллерена: $C_{60}Br_6$, $C_{60}Br_8$ и $C_{60}Br_{24}$, для всех приведены данные РСА.^{88,89} В ряду галогенпроизводных резко выделяется система C_{60} –фтор. Во-первых, экспериментально доказано существование всей серии фторфуллеренов $C_{60}F_{2x}$ — от $C_{60}F_2$ до $C_{60}F_{60}$.⁵³ Во-вторых, три наиболее стабильных соединения — $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ — получены в макроколичествах и для них установлены структуры. В-третьих, определено химическое строение серии фторфуллеренов с небольшим содержанием фтора, включая дифторид $C_{60}F_2$. Таким образом, именно фторированные фуллерены могут служить «полигоном» для отработки основных подходов к получению производных фуллеренов с малыми функциональными группами. Это объясняется в первую очередь тем, что в силу особой прочности связи C—F фторфуллерены устойчивы на воздухе, относительно термически стабильны и могут быть исследованы практически любыми физико-химическими методами. Их хорошая растворимость во многих органических растворителях сыграла важную роль при разработке методов хроматографического разделения фторфуллеренов в зависимости от числа присоединенных групп на отдельные геометрические изомеры. После первых успешных опытов по хроматографическому выделению индивидуального фторида $C_{60}F_{18}$ и разделению двух основных изомеров $C_{60}F_{36}$ стало ясно, что таким способом можно получить в чистом виде продукты фторирования C_{60} в широком интервале составов по фтору. И хотя не все фторированные фуллерены выделены и охарактеризованы, спектральные и кристаллографические данные об их строении позволяют установить некоторые важнейшие закономерности процесса последовательного присоединения атомов фтора по двойным связям фуллерена.

1. Дифторид [60]фуллерена

Дифторид [60]фуллерена и дифториды высших фуллеренов обнаружены^{13,39} при масс-спектрометрическом анализе паров фторфуллеренов (результаты опытов по определению сродства к электрону и энергии разрыва связи C—F для этих молекул изложены в разделе II). Однако получить дифторид [60]фуллерена в макроколичествах удалось лишь в 2000 г.⁹⁰ Спектр ЯМР ^{19}F фторфуллерена $C_{60}F_2$ содержит синглет при 148.3 м.д. В качестве возможных альтернатив рассматривались 1,2- и 1,4-изомеры, поскольку по данным теоретических расчетов они намного стабильнее остальных формально допустимых изомеров, а также в связи с тем, что первый присоединяющийся атом фтора в наибольшей степени поляризует ближайшую к нему область π -системы молекулы.⁹⁰ 1,2-Изомер $C_{60}F_2$ более устойчив, чем 1,4-изомер, так как последний содержит в пятичленном цикле двойную связь, которая дестабилизирует соединение, и образуется только при достаточно больших размерах заместителей. Например, метилирование [60]фуллерена дает смесь 1,2- и 1,4-метилпро-

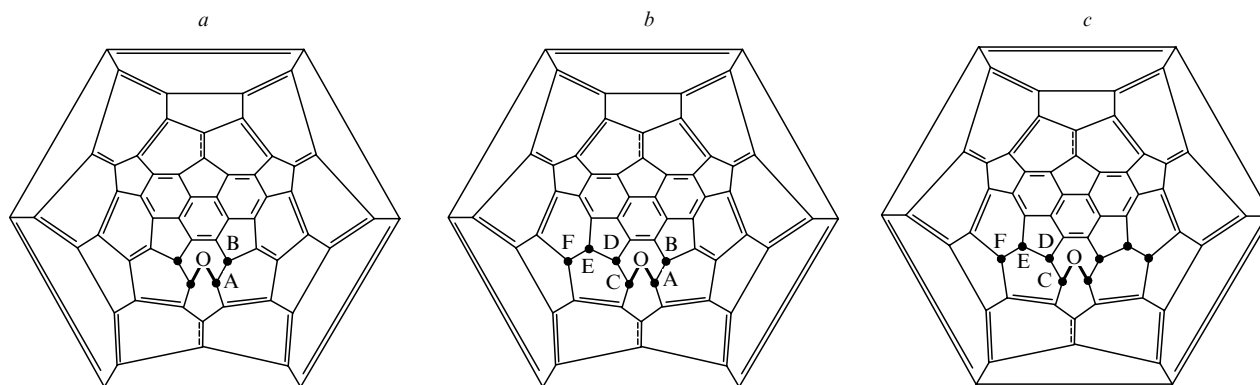


Рис. 15. Диаграммы Шлегеля $C_{60}F_4O$ (a), $C_{60}F_6O$ (b) и $C_{60}F_8O$ (c).⁷⁷ Темными кружками показаны положения атомов фтора.

изводных, тогда как бензилирование приводит к 1,4-бензил-производному.⁹¹ Поскольку атом фтора меньше атома углерода, нет никаких предпосылок для образования 1,4-фторпроизводного.

Положение пика в спектре ЯМР ^{19}F фторфуллерена $C_{60}F_2$ больше соответствует 1,2-, нежели 1,4-изомеру. В последнем каждый sp^3 -гибридизованный атом углерода, к которому присоединен атом фтора, окружен тремя sp^2 -гибридизованными атомами углерода, тогда как в 1,2-изомере — только двумя. Поэтому для 1,4-изомера было бы логично ожидать появления пика в области 120–130 м.д.

Дополнительная информация о строении $C_{60}F_2$ получена из его спектра ЯМР ^{13}C . 1,4-Изомер $C_{60}F_2$ (симметрия C_s) должен давать $27 \times 2C + 4 \times 1C = 31$ линию в области спектра, соответствующей sp^2 -гибридизованным атомам, а 1,2-изомер (симметрия C_{2v}) — $3 \times 2C + 13 \times 4C = 16$ линий. В спектре фторфуллерена $C_{60}F_2$ наблюдается менее 28 пиков. Это еще один довод в пользу того, что был выделен 1,2-изомер $C_{60}F_2$.

2. Оксифторид $C_{60}F_4O$

Спектр ЯМР ^{19}F оксифторида $C_{60}F_4O$ состоит из двух линий равной интенсивности. Предложенное для данного соединения⁷⁷ строение представлено на рис. 15,а. Как видно из рисунка, присоединенные атомы фтора находятся в положениях 1,2,3,4, а атом кислорода, вероятно, присоединен к атомам углерода связи 6–5, т.е. это соединение является внутримолекулярным эфиром.

3. Оксифторид $C_{60}F_6O$

Спектр ЯМР ^{19}F оксифторида $C_{60}F_6O$, полученный в работе⁷⁷, состоит из шести линий равной интенсивности. Их положение позволяет сделать вывод, что в молекуле $C_{60}F_6O$ есть две группы атомов фтора: одна включает два атома F, вторая — четыре. Химические сдвиги двух атомов фтора первой группы имеют гораздо более низкие значения. Это позволяет предположить, что они присоединены к тем же атомам углерода, что и кислород. Кроме того, два атома фтора из второй группы характеризуются очень близкими химическими сдвигами, что может свидетельствовать об их сходном расположении относительно кислородного мостика. На основании этих данных предложена структура данного соединения (рис. 15,б).

4. Оксифторид $C_{60}F_8O$

Спектр ЯМР ^{19}F оксифторида $C_{60}F_8O$ состоит из четырех линий равной интенсивности.⁷⁷ Сделан вывод, что молекула

$C_{60}F_8O$, вероятнее всего, имеет симметрию C_s . Предложена структура, отвечающая этим условиям (рис. 15,с).

5. Фторфуллерен $C_{60}F_{16}$

Спектр ЯМР ^{19}F фторфуллерена $C_{60}F_{16}$ состоит из восьми линий равной интенсивности.⁹² Атомы фтора, присоединенные к атомам углерода, которые окружены тремя sp^3 -гибридизованными атомами C, в большинстве случаев дают сигнал в области $-150 \div -160$ м.д. В молекуле $C_{60}F_{16}$ имеется два таких атома фтора (В). Сигналы атомов фтора, присоединенных к атомам углерода, в окружении которых присутствуют один sp^3 -гибридизованный и два sp^2 -гибриди-

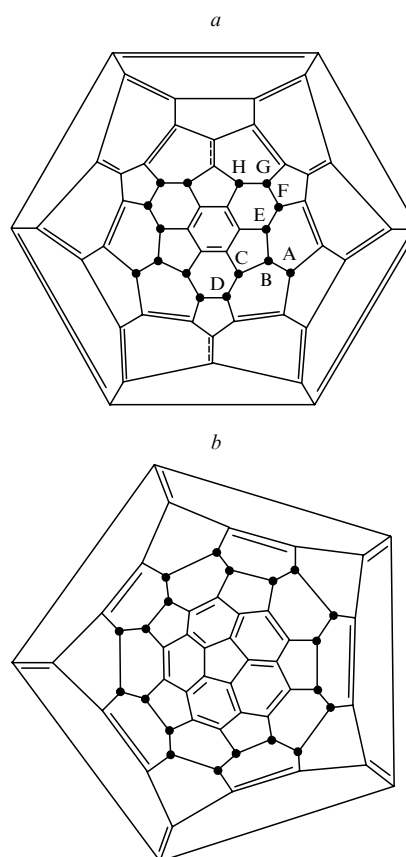


Рис. 16. Диаграммы Шлегеля $C_{60}F_{16}$ (a)⁹² и $C_{60}F_{20}$ (b)⁹³. Темными кружками показаны положения атомов фтора.

зованных атома С, обычно проявляются в области $-120 \div -130$ м.д. В молекуле $C_{60}F_{16}$ имеется две пары таких атомов фтора (А и Н). Положение остальных атомов фтора установлено при помощи спектров ЯМР ^{19}F 2D COSY. На основании полученных данных предложена структура соединения $C_{60}F_{16}$ (рис. 16,а). Удалось убедительно доказать, что данная структура отличается от установленной для фторфуллереа $C_{60}F_{18}$ (см. ниже) только отсутствием двух атомов фтора, присоединенных по связи 6—6.

6. Фторфуллерен $C_{60}F_{20}$

В спектре ЯМР ^{19}F фторфуллереа $C_{60}F_{20}$ содержится только одна линия при -138.8 м.д (см.⁹³). Предложенная авторами структура приведена на рис. 16,б. Особенность этой структуры заключается в том, что все 20 атомов фтора располагаются по экватору, а на полюсах находятся пятичленные циклы, окруженные пятью шестичленными ароматическими циклами. Эта молекула, обладающая сплюснутым («squashed») вдоль оси пятого порядка углеродным каркасом, который окружен по экватору поясом из атомов фтора, получила название «сатурнен» («saturnene»).

7. Соединения $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{18}O$

Эти соединения замечательны тем, что для них удалось вырастить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного исследования, и получить полный набор межъядерных расстояний. Поэтому остановимся на рассмотрении этих соединений более подробно.

Спектр ЯМР ^{19}F фторфуллереа $C_{60}F_{18}$ (376.14 МГц, $CDCl_3$) был впервые зарегистрирован в 1996 г.⁵² Он состоит из четырех линий при $\delta = -131.6$ (д); -136.0 (д.д); -143.4 (д) и -158.1 м.д (д.т) с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 2 : 1 (рис. 17).

Из всевозможных структур этому спектру в наибольшей степени соответствует изомер симметрии C_{3v} , его диаграмма Шлегеля представлена на рис. 18. Данная структура подтверждена методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . Как видно из рис. 18, все атомы фтора располагаются на одной полусфере. При этом шестичленный цикл из sp^2 -гибридизованных атомов углерода полностью окружен sp^3 -гибридизованными атомами углерода, к которым присоединены атомы фтора.

Оксифторид $C_{60}F_{18}O$ впервые был выделен методом ВЭЖХ в 1998 г. как побочный продукт реакции фуллереа C_{60} с K_2PtF_6 ; получен спектр ЯМР ^{19}F этого соединения.⁹⁴ Атомы фтора в нем располагаются так же, как в молекуле $C_{60}F_{18}$. Принципиально важным представляется вопрос о

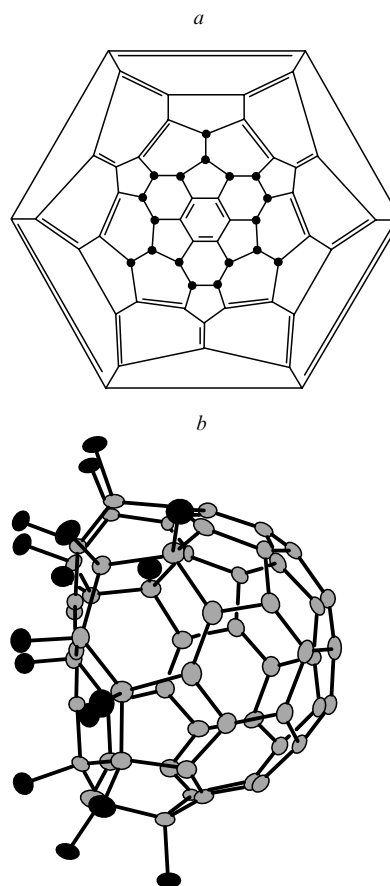


Рис. 18. Диаграмма Шлегеля (а) и строение (б) молекулы $C_{60}F_{18}$.⁹⁵ Темными кружками показаны положения атомов фтора.

положении атома кислорода, так как характер связи С—О в этом соединении имеет первостепенное значение для понимания структуры других оксифторидов фуллереа. В данном случае, если кислород встроен или вдоль, или поперек плоскости симметрии (три возможности), то спектр ЯМР ^{19}F должен состоять из десяти линий: $8 \times 2F$ и $2 \times 1F$. При других вариантах присоединения кислорода число линий в спектре должно увеличиться до 18 из-за потери симметрии. В результате анализа спектра ЯМР ^{19}F (10 линий) и спектра ЯМР ^{19}F 2D COSY было установлено, что данный изомер имеет симметрию C_s . Характерно положение трех пиков: при -94.60 (К), -161.27 (В) и -168.81 м.д. (Г). Пик атомов К наблюдается в области спектра, в которой проявляются сигналы атомов фтора, находящихся в непосредственной близости к атому кислорода. Пики атомов В и Г сходны по своему положению с пиками в спектрах фторидов фуллереа, относящимися к атомам фтора, которые присоединены к атому углерода, имеющему по соседству три sp^3 -гибридизованных атома С.

Структура $C_{60}F_{18}O$ будет иметь симметрию C_s , если атом кислорода присоединяется или на место разрывающейся связи 6—5 через эфирный мостик (к фуллереновому каркасу), или по связи 6—6 с образованием эпоксида. Авторы работы⁹⁴ на основании данных спектроскопии ЯМР отдали предпочтение структуре эпоксида. В 2000 г. нам удалось вырастить монокристаллы и провести полный рентгеноструктурный анализ молекулярных комплексов $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{18}O$ с толуолом, а также комплексов $C_{60}F_{18}$ с *m*- и *n*-силолами. Это были первые кристаллографические данные для фторированных фуллеренов.^{95–97} Полученные

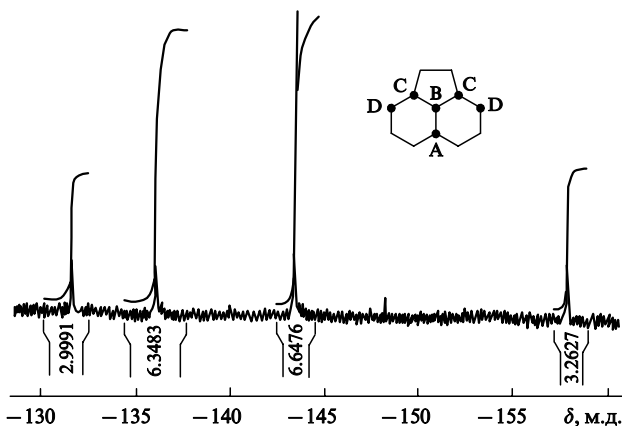


Рис. 17. Спектр ЯМР ^{19}F фторфуллереа $C_{60}F_{18}$.⁵²

структуры молекул $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{18}O$ приведены на рис. 19. Прежде всего отметим, что $C_{60}F_{18}O$ представляет собой эфир, в котором эфирный мостик находится на месте связи 6–5 (см. рис. 19,а). Атом кислорода внедряется в наиболее

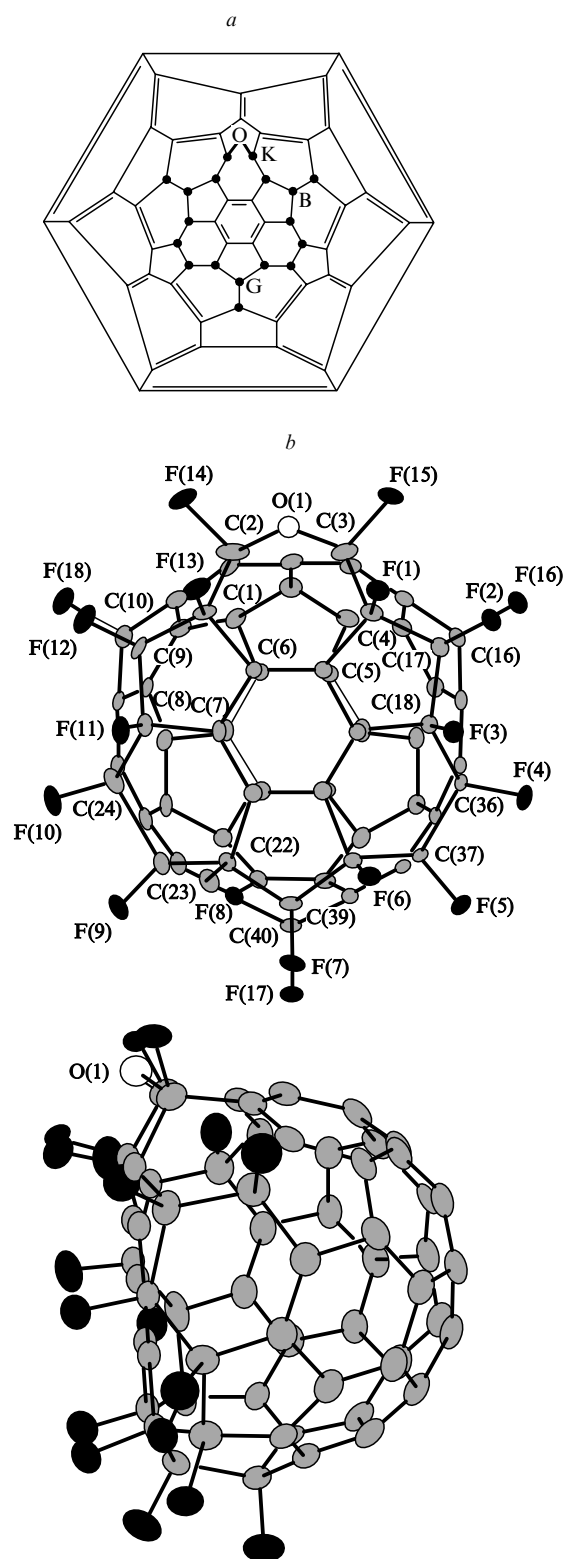


Рис. 19. Диаграмма Шлегеля (а) и строение (б, даны две проекции) молекулы $C_{60}F_{18}O$.⁹⁵

Темными кружками показаны положения атомов фтора.

слабую (длинную) связь С–С, образуя так называемое внутриэфирное производное, это — первая структура такого типа для соединений фуллерена. Именно на основании результатов, полученных для $C_{60}F_{18}O$,⁹⁵ всем рассмотренным ранее оксифторидам были приписаны структуры с эфирными мостиками. Рентгеноструктурное исследование молекулярных комплексов $C_{60}F_{18}$ подтвердило данные спектроскопии ЯМР о расположении 18 атомов фтора на одной половине углеродной сферы. Более того, было показано, что в результате такой концентрации фтора вокруг одного шестичленного цикла существенно изменяются длины связей С–С, в частности, происходит выравнивание длин связей в этом шестичленном фрагменте и он превращается в полностью ароматический (бензолоподобный) цикл. Отмечены глобальные изменения и в самой фторированной полусфере: существенно возрастает радиус кривизны бензолоподобного фрагмента, т.е. наблюдается его уплощение, в то время как не содержащая фтор вторая половина в основном сохраняет размеры и форму исходной молекулы фуллерена.^{95–97} Углеродный каркас этой молекулы получил название «уплощенный» («flattened»).

8. Фторфуллерен $C_{60}F_{36}$

Самым первым производным фуллерена, полученным еще в 1991 г.,⁶⁸ был гидрид $C_{60}H_{36}$. С тех пор неоднократно, хотя и без видимых успехов, предпринимались попытки определить структуру этого соединения. Расчетам молекулярной структуры $C_{60}X_{36}$ ($X = H, F$) посвящено большое число теоретических работ. Наиболее стабильным признан изомер симметрии T , содержащий четыре изолированных бензолоподобных цикла.⁹⁸

Естественно было предположить изоструктурность продуктов гидрирования и фторирования [60]фуллерена ($C_{60}H_x$ и $C_{60}F_x$) при одинаковых x . Важным фактором является сходство стерических эффектов — атомы фтора и водорода меньше по размеру, чем атом углерода, и для обеих рассматриваемых реакций предполагается близкий радикальный механизм.

Сначала было установлено, что на первом этапе как фторирования, так и гидрирования образуется соединение с 18 аддендами, для которого в обоих случаях характерна высокосимметричная структура симметрии C_{3v} , а атомы X располагаются на углеродном каркасе в виде короны, обрамляющей шестичленный цикл.⁵²

Второй этап как гидрирования, так и фторирования — образование структуры $C_{60}X_{36}$. При фторировании C_{60} под действием MnF_3 основным продуктом является $C_{60}F_{36}$.

Тем не менее первоначально в спектре ЯМР ^{19}F такого образца наблюдали до 30 линий, что могло свидетельствовать либо о низкой симметрии молекул $C_{60}X_{36}$, либо о наличии смеси изомеров положения.

После очистки образца сублимацией число спектральных линий уменьшилось до 12, причем анализ спектра 2D COSY указывал на присутствие нескольких изомеров положения. Предполагалось, что один из них, проявляющийся в спектре в виде трех линий равной интенсивности, имеет симметрию T . После хроматографирования были выделены две основные фракции с практически идентичными масс-спектрами. В спектре ЯМР ^{19}F первой фракции, характеризующейся более коротким временем удерживания, наблюдалось 12 линий равной интенсивности. Теоретический анализ указывал на то, что такому спектру могут удовлетворять структуры симметрии C_3 .

В спектре ЯМР ^{19}F второй фракции присутствовали лишь три линии с соотношением интенсивностей 1:1:1, как и ожидалось для структуры симметрии T . Однако этому спектру теоретически удовлетворяют также три изомера

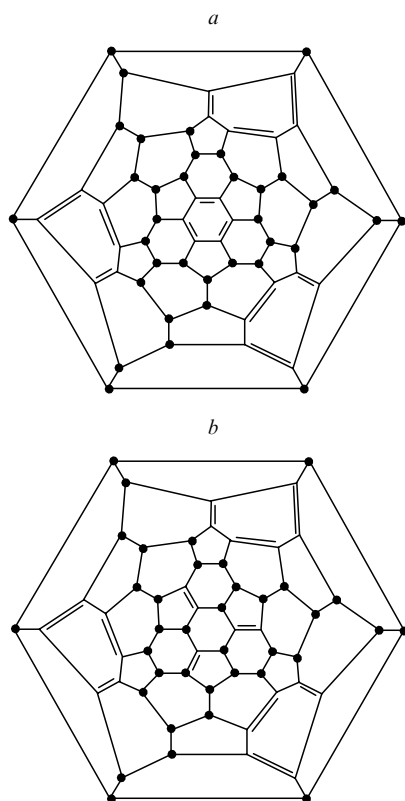


Рис. 20. Диаграммы Шлегеля T - (a)⁷⁵ и C_3 -изомеров (b)¹⁰⁰ фторфуллере́на $C_{60}F_{36}$. Темными кружками показаны положения атомов фтора.

симметрии D_{3d} . Окончательное подтверждение структуры T было получено из спектра ЯМР ^{13}C второй фракции, в котором наблюдались две линии равной интенсивности при 136.6 и 137.5 м.д. — в области сигналов sp^2 -гибридизованных атомов углерода, в то время как в спектрах D_{3d} -изомеров должны присутствовать три линии с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 2. Диаграмма Шлегеля фторфуллере́на $C_{60}F_{36}$ симметрии T (см.⁷⁵) представлена на рис. 20,а.

Что касается изомера симметрии C_3 , то изначально предполагалось, что он содержит три бензолподобных цикла из четырех, имеющихся в T -изомере, и три изолированные двойные связи типа 6–6.⁹⁹ Этот вывод был сделан на основе кинетических соображений, согласно которым последовательное присоединение пар атомов фтора происходит по двойным связям 6–6, поэтому остающиеся в молекуле двойные связи того же типа не должны менять положение. Авторы работы⁹⁹ нашли подтверждение этим предположениям при исследованиях $C_{60}F_{36}$ методом спектроскопии ЯМР ^{19}F 2D COSY. Однако предложенный изомер, по данным квантово-химических расчетов, был существенно менее стабильным, чем изомер симметрии T . Недавнее ЯМР-исследование C_3 -изомера $C_{60}F_{36}$, напротив, свидетельствует в пользу образования структуры, также содержащей три бензолподобных цикла и три изолированные двойные связи, но последние занимают положения 6–5.¹⁰⁰ Диаграмма Шлегеля такого изомера приведена на рис. 20,б. Согласно теоретическим расчетам, по своей стабильности он сопоставим с изомером симметрии T , что позволяет предположить термодинамический контроль в реакции образования $C_{60}F_{36}$. Это, вероятно, подразумевает возможность протекания перегруппировок атомов фтора на углеродном каркасе в ходе фторирования.

9. Фторфуллерен $C_{60}F_{48}$

Впервые экспериментальные данные о структуре $C_{60}F_{48}$ были получены в работе⁶² и позднее подтверждены для более чистых образцов.¹⁰¹ В спектре ЯМР ^{19}F фторфуллере́на $C_{60}F_{48}$ обнаружено восемь линий одинаковой интенсивности, соответствующие восьми неэквивалентным атомам фтора. Согласно теоретическим данным, такому спектру удовлетворяют девять возможных структур: пять энантиомерных пар с симметрией D_3 и четыре S_6 -изомера. Диаграммы Шлегеля молекулы $C_{60}F_{48}$ симметрии D_3 (см.⁶²) и молекулы симметрии S_6 , которые, согласно расчетам,¹⁰² отличаются наиболее высокой стабильностью, приведены на рис. 21.

Отметим, что анализ двумерных спектров COSY, полученных в работе⁶², показал наличие 1,2-взаимодействий (A–E, A–G, B–F, B–G, C–H, D–F, D–H, E–F), что соответствовало теоретической структуре симметрии D_3 , однако из всех предсказанных 1,3-взаимодействий (A–B, A–D, A–F, B–C, B–D, B–E, C–D, D–E, E–G, F–G, F–H) были определены лишь первое, второе, четвертое и седьмое. Полученный позднее¹⁰¹ спектр 2D COSY указывал на существование взаимодействий A–F, D–E, E–G и F–G, что подтверждает предложенную в работе⁶² структуру D_3 , но вместе с тем не исключает из рассмотрения и молекулу

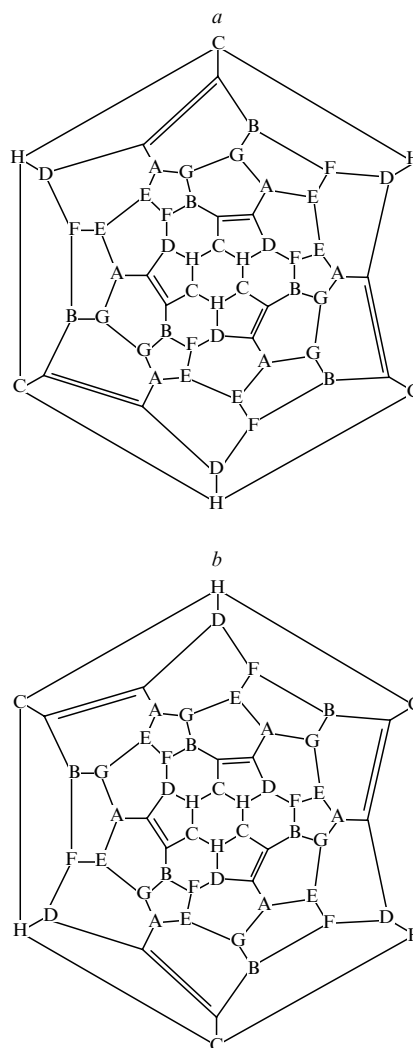


Рис. 21. Диаграммы Шлегеля D_3 - (a) и S_6 -изомеров (b) фторфуллере́на $C_{60}F_{48}$.⁶²

симметрии S_6 . Окончательный ответ на вопрос о структуре этого фторфуллереа был получен из результатов РСА монокристалла $C_{60}F_{48}$, выращенного из раствора в мезитиле, ¹⁰³ которые показали, что в реакции C_{60} с газообразным фтором оба упомянутых изомера образуются в сопоставимых количествах. Отметим, что в этих молекулах участки углеродного каркаса при двойных связях имеют небольшую отрицательную кривизну, что обусловило их название «содержащие вмятины» («indented»). Примечательно, что из многих миллионов теоретически возможных изомеров $C_{60}F_{48}$ в реакции с газообразным фтором образуются всего лишь два, которые, согласно данным полупериодических расчетов методами MNDO ¹⁰⁴ и AM1, ¹⁰⁵ значительно более термодинамически устойчивы, чем остальные возможные изомеры с экзодздральным присоединением атомов фтора. Наши расчеты методом функционала плотности предсказывают, что изомер симметрии D_3 стабильнее изомера симметрии S_6 на 15 кДж·моль⁻¹. Заметим, что, согласно расчету методом AM1 (см. ¹⁰⁵), еще более устойчив изомер, в котором шесть атомов фтора присоединены с внутренней стороны углеродного каркаса. Однако образование такого соединения должно быть кинетически затруднено, и экспериментальных данных, подтверждающих его существование, не имеется.

Таким образом, к настоящему времени накоплен достаточный объем экспериментальных результатов, позволяющих оценить их соответствие теоретическому описанию таких систем. Отправной точкой можно считать хорошее совпадение теоретических оценок термодинамически стабильных изомеров $C_{60}F_{48}$ и экспериментальных данных по энтальпии образования и молекулярному строению изомеров симметрии S_6 и D_3 .

Спектры ЯМР, измеренные для твердых образцов, вследствие сильных взаимодействий между ядрами в твердом теле, как правило, недостаточно информативны для того, чтобы можно было сделать вывод о молекулярном строении соединения. Проявление тонкой структуры спектра в таких случаях довольно редко. Тем не менее авторы работы ¹⁰¹, получив ощутимые (> 1 г) количества фторфуллереа $C_{60}F_{48}$, предприняли попытку изучить кристаллический образец методом спектроскопии ЯМР ¹⁹F.

Спектр высокого разрешения MAS-ЯМР ¹⁹F кристаллического фторфуллереа $C_{60}F_{48}$, зарегистрированный при 340 К, состоит из восьми основных линий равной интенсивности (рис. 22), которые отвечают восьми неэквивалентным атомам фтора, присоединенным в положения А–Н молекулы $C_{60}H_{48}$ (см. рис. 21). Отметим, что химические сдвиги в спектре ЯМР ¹⁹F, полученном в растворе, практически совпадают с таковыми для твердого образца, что свидетельствует об отсутствии сильного влияния растворителя. Помимо восьми основных линий в спектре наблюдается еще четыре группы линий малой интенсивности (10% от суммарной интенсивности), которые, по-видимому, могут относиться к примесям $C_{60}F_{2n}$ ($2n < 48$) или к молекулам $C_{60}F_{48}$ с другой симметрией.

Данные о молекулярной структуре соединений $C_{60}F_4O$, $C_{60}F_6O$, $C_{60}F_8O$, $C_{60}F_{16}$, $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{20}$, полученные на основе спектров ЯМР и представленные в виде диаграмм Шлегеля (см. рис. 15, 16, 18), позволяют рассмотреть возможный механизм последовательного присоединения малых функциональных групп к фуллерену C_{60} . После присоединения первых двух атомов фтора наиболее предпочтительными реакционными центрами становятся локализованные двойные связи в двух сопряженных шестичленных циклах, утративших общую двойную связь и содержащих два sp^3 -гибридизованных атома углерода. Дальнейшее присоединение атомов идет именно по этим связям, и на определенных стадиях насыщения наблюдается частичная или полная аро-

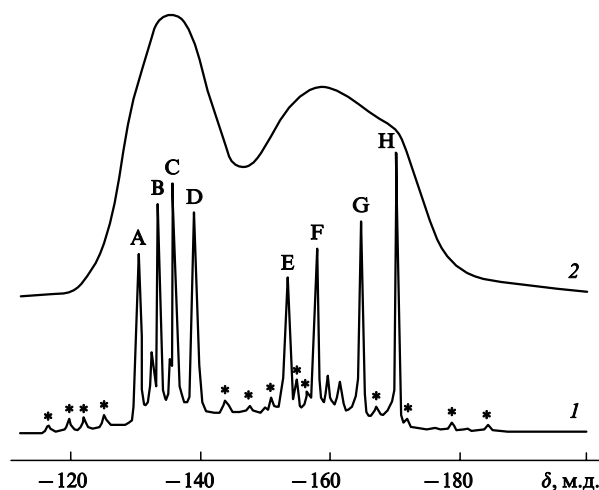


Рис. 22. Спектр высокого разрешения MAS-ЯМР ¹⁹F кристаллического $C_{60}F_{48}$. ¹⁰¹
1 — MAS/Ω = 4050 Гц; 2 — Ω = 0 Гц.

Звездочками показаны сателлиты, обусловленные вращением.

матизация шестичленных циклов, сохранивших три двойные связи. Другая особенность механизма фторирования фуллеренов состоит в том, что атомы фтора имеют возможность мигрировать по поверхности углеродного каркаса. Это приводит к образованию термодинамически наиболее стабильных изомеров. В результате в ряду $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$ каждый следующий фторфуллерен не содержит подструктуры предыдущего, т.е. не может быть получен из него простым присоединением дополнительных атомов фтора. Подробно эти вопросы рассмотрены в работе ¹⁰⁶.

К настоящему времени лишь три соединения ряда $C_{60}F_{2n}$ синтезированы в макроколичествах и достаточно полно охарактеризованы. Это $C_{60}F_{48}$, $C_{60}F_{36}$ (два изомера симметрии T и C_3) и $C_{60}F_{18}$. Стабильность двух изомеров $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{18}$ связана с делокализацией π-электронов в шестичленных циклах, т.е. с образованием ароматических подструктур. Кроме того, одна из полусфер углеродного каркаса фторфуллереа $C_{60}F_{18}$ «наследует» π-систему [60]фуллереа. Однако существование C_3 -изомера фторфуллереа $C_{60}F_{36}$ указывает на то, что уже при наличии 36 присоединенных атомов фтора важную роль начинают играть стерические факторы, а именно деформация углеродного каркаса при переходе части атомов углерода в sp^3 -гибридизованное состояние и отталкивание заместителей. Характерные как для sp^3 -, так и для sp^2 -гибридизованных атомов углерода значения валентных углов не могут достигаться одновременно для всех атомов вследствие геометрических ограничений, и в результате образуется достаточно напряженная структура. Кроме того, близкое расположение атомов фтора (в молекулах фторфуллеренов, особенно в $C_{60}F_{48}$, расстояния между соседними атомами фтора во многих случаях на несколько десятых ангстрема меньше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома фтора ¹⁰³) приводит к их отталкиванию и, соответственно, к ослаблению σ-связей углеродного каркаса, длина которых иногда увеличивается до 1.63–1.67 Å. Стабилизацию углеродного каркаса, вероятно, можно ожидать при более равномерном распределении по нему двойных углерод-углеродных связей, хотя это обуславливает их изоляцию друг от друга и, следовательно, уменьшение энергии π-π-сопряжения. Возможно, этим и объясняется образование наряду с T -изомером, в котором все двойные связи объединены в ароматические бензоподобные циклы, изомера симметрии C_3 с тремя изолированными двойными

углерод-углеродными связями. В структуре фторфуллерена $C_{60}F_{48}$ стерический фактор становится доминирующим. Отметим, что оставшиеся шесть двойных связей практически труднодоступны и попытки дальнейшего фторирования в более жестких условиях приводят к частичному разрушению углеродного каркаса. Интересно, что некоторые теоретические расчеты¹⁰⁵ предсказывают для фторидов фуллеренов с числом атомов фтора ~ 48 большую стабилизацию при отказе от выпуклости углеродного каркаса и присоединении некоторых атомов фтора с внутренней его стороны. В подобной структуре, содержащей в себе *экзо*- и *эндо*-атомы фтора, валентные углы могли бы лучше соответствовать гибридным состояниям атомов углерода, т.е., возможно, происходила бы релаксация напряжения в углеродном каркасе. В настоящее время проверка данной гипотезы затруднена, так как в любом случае существуют серьезные кинетические препятствия образованию подобных изомеров.

Полный набор структурных параметров получен лишь для фторированных фуллеренов $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{48}$, $C_{60}F_{18}O$ и $C_{60}F_{17}CF_3$, кристаллизующихся в виде молекулярных комплексов с различными ароматическими соединениями. Исследование фторфуллерена $C_{60}F_{36}$ существенно затруднено двумя факторами. Это, во-первых, вращение молекул и, во-вторых, наличие структурных изомеров. Для остальных фторфуллеренов задача сводится к получению их в макроколичествах, достаточных для выращивания монокристаллов. Работы в этом направлении продолжаются.

VI. Термодинамические свойства

1. Теплоемкость и ориентационные фазовые переходы

Низкотемпературные теплоемкости фторфуллеренов $C_{60}F_{48}$ и $C_{60}F_{36}$ были определены в 1999 г.¹⁰⁷ (до настоящего времени другие значения не получены). Теплоемкость измеряли в полностью автоматизированном вакуумном адиабатическом калориметре, описанном в работах^{108, 109}.

Температурная зависимость теплоемкости $C_{60}F_{48}$ (рис. 23) имеет термическую аномалию типа обратимого фазового перехода «порядок–беспорядок» в интервале температур 315–345 К. Для установления природы аномалии образец вещества исследовали методом спектроскопии ЯМР и проводили его рентгенофазовый анализ (РФА).¹⁰⁷ По данным калориметрических исследований,¹⁰⁷ спектроскопии ЯМР и РФА, фторфуллерен $C_{60}F_{48}$ претерпевает обратимый неизоэнтальпический фазовый переход «упорядоченный кри-

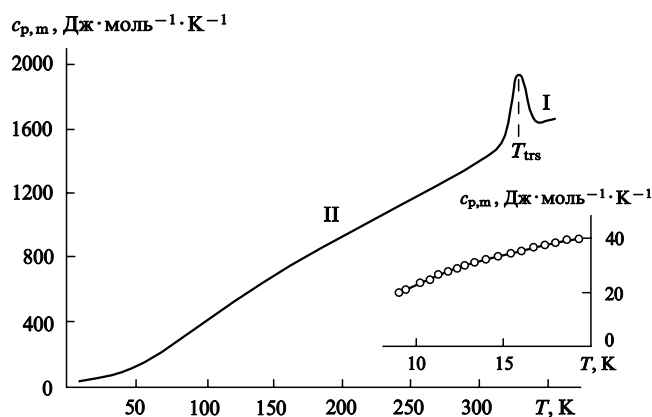


Рис. 23. Температурная зависимость теплоемкости фторфуллерена $C_{60}F_{48}$.

Здесь и на рис. 24 на врезке показан начальный ход зависимости.

Таблица 9. Термодинамические параметры фазовых переходов «порядок–беспорядок» для $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$ и C_{60} , а также абсолютные энтропии и энтропии образования этих фторфуллеренов при 298.15 К.

Параметр	Соединение		
	C_{60}	$C_{60}F_{48}$	$C_{60}F_{36}$
$\Delta_{trs}T$, К	185–275	315–345	
T_{trs} , К	260.7	329.6 ± 0.4	370
$\Delta_{trs}H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	7.46 ± 0.15	7.0 ± 0.7	
$\Delta_{trs}H^\circ$, Дж·г ⁻¹	10.4 ± 0.2	4.8 ± 0.4	
$\Delta_{trs}S^\circ$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	28.6 ± 0.6	21.2 ± 2.4	
S_m° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	426.5	1137.2 ± 6	1014.5 ± 5
$\Delta_f S_m^\circ$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	84.5	-4071.6 ± 6	-2978.2 ± 5

Примечание. ΔT_{trs} , T_{trs} , $\Delta_{trs}H^\circ$ и $\Delta_{trs}S^\circ$ — температурный интервал, температура, энтальпия и энтропия фазового перехода соответственно; S_m° и $\Delta_f S_m^\circ$ — абсолютная энтропия и энтропия образования фторфуллерена соответственно.

сталл II → пластический кристалл I», сопровождающийся перестройкой объемноцентрированной тетрагональной (ОЦТ) кристаллической структуры в гранецентрированную кубическую (ГЦК).¹¹⁰ Температура фазового превращения в $C_{60}F_{48}$ принята равной 329.6 ± 0.4 К. При этой температуре кажущаяся теплоемкость имеет максимальное значение. Термодинамические параметры переходов «порядок–беспорядок» для фторфуллерена $C_{60}F_{48}$ и фуллерена C_{60} (см.¹¹¹) приведены в табл. 9. Энтальпии переходов ($\Delta_{trs}H^\circ$) определяли калориметрическим методом¹⁰⁸ на основании общего количества энергии, требуемого для фазового превращения. Для фторфуллерена $C_{60}F_{48}$ величина $\Delta_{trs}H^\circ$ меньше, чем для фуллерена C_{60} . Полученные температурные зависимости теплоемкостей, энтальпии и энтропии фазовых переходов использованы для расчета термодинамических функций при 298.15 К¹¹² (см. табл. 9).

Как видно из рис. 24, на кривой температурной зависимости теплоемкости $C_{60}F_{36}$, построенной по данным адиабатической калориметрии, отсутствуют аномалии в интервале температур 8–356 К. Однако фазовый переход был обнаружен методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при более высокой температуре, а именно при 370 К.¹¹³ Высокотемпературная фаза при $T > 370$ К для $C_{60}F_{36}$ имеет ГЦК-решетку, которая при понижении температуры переходит в примитивную кубическую (ПК).¹¹⁴ Этот переход, по данным спектроскопии ЯМР и РФА, также является ориентационным. Обнаруженные ориентационные переходы во фторфуллеренах подобны хорошо известному фазовому переходу в [60]фуллерене. Как

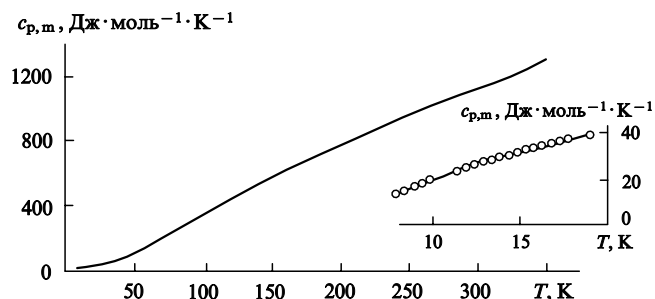


Рис. 24. Температурная зависимость теплоемкости фторфуллерена $C_{60}F_{36}$.

известно, молекулы C_{60} при $T > 260$ К образуют ГЦК-решетку, а при $T < 260$ К — ПК.¹¹⁵ Установлено, что при 260 К происходит фазовый переход первого рода, обусловленный превращением высокотемпературной ориентационно-упорядоченной фазы в низкотемпературную ориентационно-упорядоченную. При этом центры масс молекул практически не сдвигаются, а сами молекулы C_{60} принимают вполне определенную ориентацию, что приводит к изменению трансляционной симметрии кристалла. Особенностью ориентационного фазового перехода является то, что молекулы C_{60} совершают быстрые реориентации в шкале времени ЯМР ^{13}C ($\nu \approx 10^{-13}$ с⁻¹), причем при высоких температурах ($T > 260$ К) происходят беспорядочные изотропные реориентации, а при $T < 260$ К наблюдаются коррелированные групповые реориентации.¹¹⁵

При калориметрических измерениях характеристик ориентационного фазового перехода (энтальпии и температуры) в кристалле фуллера C_{60} была обнаружена интересная особенность: после механического растирания образца C_{60} в ступке значение температуры и энтальпии фазового перехода снижались вплоть до полного исчезновения максимума на кривой температурной зависимости теплоемкости, при этом кристалличность фуллера сохранялась.^{116–119} Вместе с тем исследование температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C методом спектроскопии ЯМР показало, что при 260 К эта величина скачкообразно изменяется как в исходном, так и в растертом образцах C_{60} , правда, в последнем наблюдаемый скачок несколько меньше.^{119, 120} Авторы работы¹²¹ объясняют эти результаты следующим образом. Пространственные дефекты, возникающие в результате механического воздействия на образец [60]фуллера, разбивают кристаллическую фазу C_{60} на множество областей, в которых независимо друг от друга происходит ориентационное упорядочение молекул C_{60} . Иными словами, имеют место локальные переходы, а коллективный эффект во всей фазе (образце) отсутствует. В итоге ориентационный фазовый переход в калориметрическом эксперименте размывается, хотя низкотемпературная фаза все же образуется (о чем свидетельствует скачок в температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C). Отметим также, что наличие примесей в виде молекул растворителя практически не влияет на параметры ориентационного фазового перехода,¹¹⁸ но сказывается на времени спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C , причем только в высокотемпературной фазе,¹²⁰ в которой молекулы C_{60} находятся в ориентационно-разупорядоченном движении.

Эффект увеличения скорости кристаллизации (из растворов или вакуумной сублимацией) подобен механическому растиранию: оба процесса приводят к возрастанию дефектности кристаллов, в результате чего ориентационный фазовый переход размывается. К сожалению, до сих пор нет теоретического описания этих явлений. Последними достижениями в данной области можно считать работы по развитию теоретических подходов к описанию ориентационного фазового перехода в кристалле C_{60} : модель теплового поведения термоупругой среды с внутренней ориентацией на основе теории Ландау и модель анизотропных реориентаций молекул C_{60} для описания времени спин-решеточной релаксации.^{122, 123}

По-видимому, фторфуллерены $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$, будучи молекулярными кристаллами, имеют сходные с кристаллическим фуллереном C_{60} особенности фазовых превращений. Во всяком случае при механическом растирании и для образцов C_{60} , и для фторфуллеренов $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ наблюдается один и тот же эффект: исчезновение фазовых переходов на кривых температурной зависимости теплоемкости.¹¹³ Данные по теплоемкости фторфуллера $C_{60}F_{18}$ пока отсутствуют, хотя работы в этом направлении проводятся.

Вероятно, наличие дипольного момента в молекуле $C_{60}F_{18}$ проявится также на кривых теплоемкости и обусловит существенные отличия поведения $C_{60}F_{18}$ от $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ при нагревании. Теплоемкости высших и эндоэдральных фуллеренов пока не определены.

2. Энтальпии сублимации

а. Фуллерены C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{84}

После того как в конце 1990 г. кристаллический [60]фуллерен был получен в макроколичествах,² начались интенсивные исследования физико-химических свойств этого соединения, а в последующие годы — и высших фуллеренов (по мере их выделения в чистом виде). Уже в 1991 г. было установлено,¹²⁴ что фуллерен C_{60} возгоняется в вакууме (1 Па) без разложения при температуре ~ 1000 К. Результаты оказались в определенной степени сенсационными, если учесть, что графит в таком вакууме возгоняется приблизительно при 3000 К. Таким образом, появилась возможность получить чистый углерод в газовой фазе при температуре ~ 1000 К. Впоследствии это свойство фуллера было использовано при синтезе алмаза из газовой фазы.¹²⁵

Высокая термическая устойчивость фуллеренов и возможность их перевода в газовую фазу позволили определить характеристики их свободных молекул. Найдены сродство к электрону и энергии ионизации C_{60} , захвата электрона, абсорбции света, а также сечения различных химических реакций фуллеренов. При выполнении этих работ, так же как и экспериментов по напылению пленок и выращиванию монокристаллов из газовой фазы, требуются данные по давлению насыщенного пара фуллеренов. Давление насыщенного пара и энтальпию сублимации определяли неоднократно (см., например, обзор¹²⁶). Практически все измерения выполняли эффузионным методом Кнудсена либо в классическом варианте, либо с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения. Поскольку эксперименты проводили различные научно-исследовательские группы в разных странах (Германия, Индия, Италия, Россия, Словения, США), естественно, наблюдается разброс результатов.

Анализ данных по давлению насыщенного пара фуллеренов показывает, что разброс в полученных значениях заметно выходит за пределы точности эффузионного метода. В настоящее время причины таких расхождений более или менее ясны. Прежде всего, это качество исследуемых образцов. Приготовление достаточно чистых и хорошо охарактеризованных образцов является непростой задачей. Вторая и более специфическая причина возникновения расхождений заключается в том, что фуллерен представляет собой метастабильную фазу и возможен его переход в более стабильное состояние (аморфный углерод), причем катализатором такого перехода нередко служит примесь или поверхность контейнера. И наконец, самым существенным моментом, обуславливающим значительное несовпадение данных по давлению насыщенного пара, является проведение экспериментов в разных температурных режимах. При повышенных температурах, необходимых для создания измеримых величин давления насыщенного пара, существенно ускоряется термическая деградация фуллеренов, которая сопровождается образованием ощутимых количеств аморфного углерода. Накопление этой нелетучей формы приводит к заниженным значениям давления насыщенного пара. В немалой степени такой деструкции фуллера способствует примесь органического растворителя в образцах. Однако, как было отмечено в работе¹²⁷, образцы фуллеренов, не содержащие растворителя, также претерпевают это превращение, но в гораздо меньшей степени. Показано, что время выдерживания влияет на степень превращения еще больше, чем

температура.¹²⁷ Этим, вероятно, и объясняется тот факт, что нефуллереновая форма углерода иногда присутствует уже в исходных образцах, не подвергавшихся воздействию высоких температур.¹²⁸

Все эффузионные эксперименты по сублимации фуллеренов обычно проводили после многочасового выдерживания образцов при 400–500 К в динамическом вакууме. В таких условиях растворитель должен быть полностью удален. Однако он остается в образцах в концентрациях 0.01–1.0% и находится в адсорбированном состоянии в закрытых пространственных дислокациях.¹²¹ Столь малые количества растворителя практически не сказываются на потере массы образца, но ускоряют процесс превращения фуллерена в нефуллереновую форму углерода. Вследствие этого давление насыщенного пара в ходе измерений снижается, что приводит к существенному разбросу получаемых термодинамических параметров. Как уже упоминалось, скорость деструкции зависит от многих факторов, но основное влияние оказывает, как правило, присутствие растворителей. Рекомендуемые в работе¹²⁶ значения давления насыщенного пара ряда фуллеренов приведены в логарифмическом виде на рис. 25, а параметры соответствующих уравнений даны в табл. 10. Видно, что по мере увеличения размера молекулы фуллерена происходит достаточно плавное повышение энтальпии сублимации, т.е. более тяжелые фуллерены являются менее летучими. Вероятно, эта тенденция должна сохраняться для всего ряда высших фуллеренов. В настоящее время актуальными задачами остаются уточнение значений давления насыщенного пара C_{76} (см.^{129, 130}) и C_{84} (см.^{128, 131}) с использованием пересублимированных образцов и изучение сублимации других высших фуллеренов по мере получения их в макроколичествах. Косвенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что летучесть эндоэдральных металлофуллеренов ниже, чем у соответствующих полых фуллеренов. Однако количественные данные до сих пор не получены.

В заключение следует затронуть проблему интерпретации термодинамических данных, получаемых для высших фуллеренов, которая связана с существованием различных геометрических изомеров. Для фуллеренов, содержащих 78 и более атомов углерода, выделены два или более изомеров, подчиняющихся правилам изолированных пятиугольников,¹³² однако термодинамические исследования проводили лишь для смесей изомеров. В то же время квантово-механические оценки показали, что для фуллерена C_{84} , например, разница в энергиях стабильных изомеров может достигать 100–120 кДж·моль⁻¹ (см.¹³³). Следовательно, значения энтальпии сублимации этих изомеров могут заметно различаться. Очевидно, что данные, рекомендуемые в работе¹²⁶

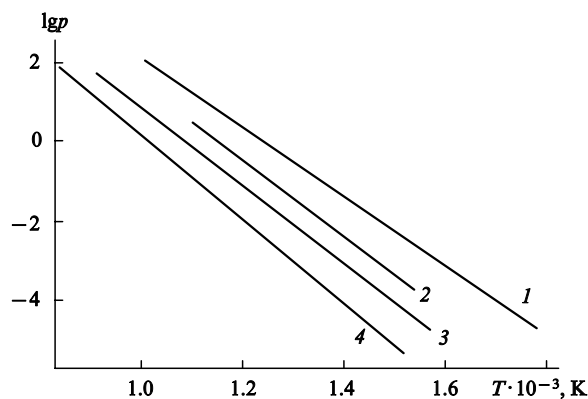


Рис. 25. Логарифмическая зависимость давления насыщенного пара фуллеренов C_{60} (1), C_{70} (2), C_{76} (3) и C_{84} (4) от температуры.¹²⁶

Таблица 10. Уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара и рекомендуемые значения энтальпии сублимации.¹²⁶

Фуллерен	Температурный интервал	$\lg p = -BT^{-1} + A^a$		T, K (см. ^b)	$\Delta_{\text{sub}}H_T^\circ$, кДж·моль ⁻¹
		B, K	A		
C_{60}	560–990	8738 ± 472	10.85 ± 0.76	750	167 ± 9
C_{70}	650–904	9768 ± 774	11.23 ± 1.49	773	187 ± 15
C_{76}	637–1069	10027 ± 253	10.94 ± 0.33	831	192 ± 6
C_{84}	658–1190	10760 ± 267	10.92 ± 0.29	899	206 ± 5

^a Давление (p) в этом уравнении выражено в паскалях. ^b Температура, к которой следует относить значения $\Delta_{\text{sub}}H_T^\circ$.

для C_{84} , относятся к смеси изомеров (в оригинальном исследовании¹³⁴ приводятся сведения о существовании по крайней мере семи изомеров в хроматографически выделенном образце C_{84}). Успех дальнейших работ по определению давления насыщенного пара высших фуллеренов будет напрямую связан с прогрессом в разработке эффективных и экономичных методов как выделения и концентрирования отдельных фуллеренов, так и разделения их на отдельные изомеры.

б. Фторфуллерены $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$

Для измерения давления пара использовали два экспериментальных метода: классический эффузионный метод Кнудсена (КЕМ) в комбинации с масс-анализатором (КСМС)^{135, 136} и в комбинации с эффузионно-торсионной (ЭТ) техникой.¹³⁷

Фторфуллерен $C_{60}F_{36}$. Рекомендуемое в работе¹³⁷ значение энтальпии сублимации $\Delta_{\text{sub}}H_T^\circ(C_{60}F_{36})$ рассчитано с помощью обработки методом наименьших квадратов экспериментальных данных, полученных обоими указанными выше методами — КЕМ и КСМС. Значения, измеренные разными методами, были усреднены с весами, обратно пропорциональными их дисперсиям; рекомендуемая величина $\Delta_{\text{sub}}H_{466}^\circ(C_{60}F_{36}) = 135 \pm 8$ кДж·моль⁻¹.

Комбинацией указанного выше значения энтальпии сублимации и абсолютного давления, измеренного эффузионным методом Кнудсена, получено следующее уравнение температурной зависимости давления насыщенного пара $C_{60}F_{36}$ в интервале температур 408–539 К:¹³⁷

$$\ln p(C_{60}F_{36}) = (-16292 \pm 939)T^{-1} + (30.90 \pm 1.97).$$

Здесь и в последующих уравнениях давление выражено в паскалях, а температура — в градусах Кельвина.

Фторфуллерен $C_{60}F_{48}$. Давление насыщенного пара $C_{60}F_{48}$ в интервале температур 473–527 К измеряли эффузионным методом Кнудсена (КЕМ) и параллельно — торсионно-эффузионным методом.¹³⁷ На основании данных этих экспериментов рассчитывали среднюю молекулярную массу при температурах 499, 508 и 530 К; полученные величины составили 1616, 1660 и 1620 а.е.м. соответственно. Среднее значение — 1633 а.е.м. — хорошо согласуется с молекулярной массой $C_{60}F_{48}$ (1632 а.е.м.). Это служит доказательством того, что $C_{60}F_{48}$ сублимируется без разложения. Данный результат подтверждается и масс-спектрами, судя по которым доминирующим фуллеренсодержащим ионом является $C_{60}F_{48}^+$. Общее давление, измеренное торсионно-эффузионным методом при указанных температурах, составило 0.10, 0.13 и 0.56 Па соответственно, что хорошо согласуется с результатами, полученными методом КЕМ.¹³⁷ Энтальпия сублимации $C_{60}F_{48}$ равна 108 ± 7 (КЕМ) и 111 ± 7 кДж·моль⁻¹ (КСМС). Для сравнения парциальных давлений $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ проводили дополнительный опыт с использованием метода КСМС.¹³⁷ Образцы фторфуллеренов

помещали в две отдельные камеры сдвоенной ячейки Кнудсена. На основании прямых измерений отношения ионных токов $C_{60}F_{48}^+ : C_{60}F_{36}^+$ получали отношение парциальных давлений. Для вычислений использовали отношение сечений ионизации $\sigma(C_{60}F_{36}) : \sigma(C_{60}F_{48}) = 0.93$, рассчитанное согласно правилу аддитивности.¹³⁸ Отношение парциальных давлений $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ при 481 и 528 К составило 0.37 и 0.54 соответственно.

Рекомендуемое в работе¹³⁷ значение энтальпии сублимации равно $\Delta_{\text{sub}}H_{476}^\circ(C_{60}F_{48}) = 109 \pm 7$ кДж·моль⁻¹. Температурная зависимость давления насыщенного пара в интервале температур 395–528 К описывается следующим уравнением:¹³⁷

$$\ln p(C_{60}F_{48}) = (-13146 \pm 827)T^{-1} + (24.34 \pm 1.71).$$

Фторфуллерен $C_{60}F_{18}$. Давление насыщенного пара измеряли эффузионным методом.¹³⁹ Рекомендованное¹³⁹ уравнение температурной зависимости давления насыщенного пара в интервале температур 591–671 К имеет вид

$$\ln p(C_{60}F_{18}) = (-23739 \pm 1234)T^{-1} + (33.23 \pm 1.97).$$

Значение энтальпии сублимации $\Delta_{\text{sub}}H_{627}^\circ(C_{60}F_{18})$, полученное классическим эффузионным методом, составляет 197 ± 10 кДж·моль⁻¹. По данным метода КСМС $\Delta_{\text{sub}}H_{585}^\circ(C_{60}F_{18}) = 186 \pm 9$ кДж·моль⁻¹.

Сопоставление данных по давлению пара $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$. В изученном в работе¹³⁷ интервале температур значения давления насыщенного пара соединений $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ довольно близки. Это легко объяснить исходя из строения их молекул. Обе молекулы могут быть представлены как сферы, радиус которых равен сумме радиусов фуллеренового каркаса (3.5 Å) и длины связи С–F (1.29 Å). В то же время энтальпия сублимации $C_{60}F_{36}$ (135 ± 8 кДж·моль⁻¹) заметно превышает таковую для $C_{60}F_{48}$ (109 ± 7 кДж·моль⁻¹). Эта разница указывает на тенденцию к уменьшению энтальпии сублимации фторфуллеренов с увеличением числа атомов фтора, присоединенных к углеродному каркасу. (Для сравнения, значение энтальпии сублимации [60]фуллерена¹²⁶ равно $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^\circ(C_{60}) = 172 \pm 11$ кДж·моль⁻¹.) Энтропии сублимации соединений $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ (см.¹³⁷) также заметно различаются:

$$\Delta_{\text{sub}}S_{466}^\circ(C_{60}F_{36}) = 161 \pm 16 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Delta_{\text{sub}}S_{476}^\circ(C_{60}F_{48}) = 107 \pm 14 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Для $C_{60}F_{18}$ получено существенно большее значение энтальпии сублимации, чем для $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$. Даже чистый фуллерен C_{60} имеет более низкую энтальпию сублимации. Таким образом, для $C_{60}F_{18}$ явно не соблюдается общая тенденция к уменьшению энтальпии в ряду C_{60} , $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$. Эту аномалию в термических свойствах $C_{60}F_{18}$ можно легко объяснить особенностями его молекулярной структуры. Все 18 атомов фтора располагаются на одной полусфере углеродного каркаса, и молекула $C_{60}F_{18}$ (симметрия C_{3v}) обладает дипольным моментом, равным 6.3 или 6.9 Д в соответствии с расчетами методом MNDO или с использованием теории функционала плотности. Молекулы C_{60} и $C_{60}F_{48}$ не имеют дипольного момента, у T -изомера $C_{60}F_{36}$ дипольный момент также отсутствует. Дипольный момент у C_3 -изомера $C_{60}F_{36}$ (2.3 Д, по нашим оценкам, выполненным с помощью метода MNDO) значительно ниже, чем у $C_{60}F_{18}$ (7–9 Д).¹³⁹ Наличие большого дипольного момента приводит к более сильному взаимодействию между молекулами $C_{60}F_{18}$ в кристалле по сравнению с дисперсионными взаимодействиями в кристаллах C_{60} , $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$. Как следствие, для перевода молекулы $C_{60}F_{18}$ из твердого в газообразное состояние требуется большая энергия. Относительно высокое время удерживания фторфулле-

рена $C_{60}F_{18}$ в процессе разделения методом ВЭЖХ (~40 мин по сравнению с 2.9 мин для $C_{60}F_{36}$)¹³⁹ также свидетельствует о полярной структуре этих молекул.

3. Энтальпии образования

а. Фуллерены C_{60} и C_{70}

Термодинамические свойства [60]- и [70]фуллеренов подробно рассмотрены в обзоре Дикого и Кабо¹⁴⁰. Поэтому остановимся только на двух последних работах по данной тематике.^{46, 141}

Фуллерен C_{60} . Ан и сотр.¹⁴¹ для измерения энергии сгорания [60]фуллерена использовали жидкостной калориметр с изотермической оболочкой. Полученное из пяти опытов среднее значение энергии сгорания фуллерена C_{60} составило -36036.06 ± 6.04 Дж·г⁻¹, а энтальпия образования твердого C_{60} — 2359.47 ± 9.72 кДж·моль⁻¹. Существенным отличием работы¹⁴¹ от предыдущих является то, что ее авторы располагали значительным количеством [60]фуллерена. В опытах по сжиганию фуллерена использовали навески по 0.5 г, при этом на энергию сгорания C_{60} приходилось до 70% от общего количества энергии, выделившейся в опыте. Это повышает надежность приведенных выше величин по сравнению с другими данными по энергии сгорания. В 1997 г. Ан и сотр.¹⁴² повторно определили энтальпии сгорания и образования фуллерена C_{60} , используя микрокалориметр. Анализ газообразных продуктов сгорания на содержание диоксида углерода авторы не проводили. Найденная ими энергия сгорания [60]фуллерена (-36004.6 ± 11.8 Дж·г⁻¹) близка к полученной ранее величине.¹⁴¹

Колесов и сотр.⁴⁶ впервые обратили внимание на зависимость энтальпий сгорания и образования [60]фуллерена от размеров кристаллов. Они исследовали два образца C_{60} . Первый, полученный обычным способом (быстрой кристаллизацией фуллерена из раствора и удалением растворителя под вакуумом), представлял собой мелкокристаллический порошок коричневого цвета. Для приготовления второго образца использовали специальную методику: небольшие кристаллы (0.1–0.2 мм) были выращены медленной кристаллизацией C_{60} из раствора в толуоле. Этот образец имел черный цвет и характерный металлический блеск. Анализ методом ВЭЖХ показал, что в первом образце присутствует 0.4 мол.% C_{70} , во втором — не обнаружено ни C_{70} , ни $C_{60}O$.

Для определения энергии сгорания фуллерена C_{60} авторы работы⁴⁶ использовали жидкостной калориметр с изотермической оболочкой и стационарной бомбой. Энергия сгорания первого образца по результатам трех опытов составила -35896 Дж·г⁻¹, а второго образца по результатам восьми опытов — -36030 ± 16 Дж·г⁻¹.

Авторы работы⁴⁶ определяли содержание диоксида углерода в газообразных продуктах сгорания. Для первого образца обнаруженное экспериментально количество CO_2 заметно ниже рассчитанного теоретически, среднее содержание CO_2 — 99.80%. Для второго образца содержание CO_2 в продуктах сгорания практически совпало с рассчитанным ($99.99 \pm 0.02\%$). Такие результаты анализа для второго образца C_{60} свидетельствуют о полноте сгорания вещества, а также дополнительно подтверждают его чистоту.

Исходя из этого, авторы работы⁴⁶ рекомендовали в качестве надежной величины стандартную энергию сгорания, определенную для второго образца C_{60} с хорошо развитой кристаллической структурой. Стандартная энтальпия образования кристаллического фуллерена C_{60} составляет 2355 ± 15 кДж·моль⁻¹ (см.⁴⁶) и является наиболее обоснованной величиной. Данные рассмотренных выше работ Ана и Колесова хорошо согласуются.

Фуллерен C₇₀. В 1997 г. Ан и сотр.¹⁴² определили также энергию сгорания [70]фуллерена. Рассчитанная по навеске вещества энергия сгорания C₇₀ составляет -35629.4 ± 10.6 Дж·г⁻¹, а энтальпия его образования — 2410.4 ± 8.9 кДж·моль⁻¹, что не согласуется с более ранними данными (см. обзор¹⁴⁰).

В том же году Колесов и сотр.¹⁴³ определили энергию сгорания фуллерена C₇₀ в жидкостном калориметре с изотермической оболочкой. По данным ВЭЖХ образец C₇₀ содержал примесь фуллерена C₆₀ (2.0 мас.%). Было проведено пять опытов, каждый из них сопровождался определением содержания диоксида углерода в газообразных продуктах сгорания C₇₀; среднее значение равно $99.81 \pm 0.02\%$. Энергия сгорания фуллерена C₇₀ (образец 1), рассчитанная по массе образца с учетом поправки на энергию сгорания примеси C₆₀, составляет -35664 ± 44 Дж·г⁻¹. Эта же методика была использована и для сжигания крупнокристаллического фуллерена C₇₀ (образец 2), который содержал 0.23 мас.% C₆₀ и 0.40 мас.% C₈₄. Для образца 2 было проведено девять опытов, во всех случаях в газообразных продуктах монооксида углерода отсутствовал. В семи опытах определяли содержание диоксида углерода в газообразных продуктах сгорания. Количество CO₂, обнаруженное экспериментально (среднее значение равно $99.95 \pm 0.05\%$), совпало в пределах точности анализа с рассчитанным теоретически. Средняя величина энергии сгорания C₇₀ для образца 2 составила -35679 ± 38 Дж·г⁻¹ (см.¹⁴⁴), что очень близко к полученному ранее значению для образца 1. Энтальпия образования кристаллического C₇₀, найденная авторами работ^{143, 144}, равна 2439 ± 38 и 2452 ± 33 кДж·моль⁻¹ соответственно. Как и в случае [60]фуллерена, данные двух последних работ совпадают в пределах ошибки эксперимента с результатами, полученными Аном.¹⁴²

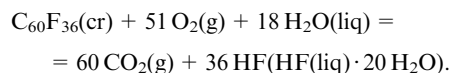
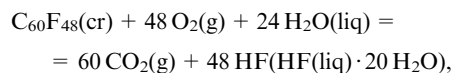
6. Фторфуллерены C₆₀F₄₈ и C₆₀F₃₆

Энтальпии образования фторфуллеренов C₆₀F₄₈ (см.⁴⁸) и C₆₀F₃₆ (см.⁴⁷) впервые были экспериментально определены в лаборатории термодинамики МГУ.

Для измерения энергий сгорания фторфуллеренов использовали калориметр с изотермической оболочкой и вращающейся бомбой, футерованной изнутри платиной. Повышение температуры регистрировали с помощью медного термометра сопротивления, включенного в мостовую схему. Чувствительность измерения температуры составляла $5 \cdot 10^{-5}$ К.

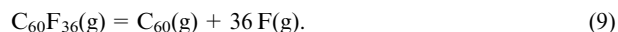
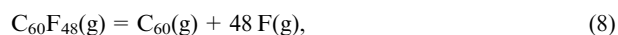
Каждый из двух фторфуллеренов был спрессован в таблетку, которую затем дробили на кусочки. Несколько кусочков общей массой 60–70 мг помещали в заранее изготовленный и взвешенный мешочек из териленовой пленки, который герметично запаивали, взвешивали и нагревали в платиновом тигле вместе со взвешенной таблеткой бензойной кислоты. Последняя служила вспомогательным веществом, обеспечивающим практически полное сгорание фторфуллеренов с образованием лишь очень небольшого количества сажи в тигле. Поправка на этот недогоревший остаток составляла всего 0.6–2.3 Дж при общем количестве выделяющейся в опыте теплоты $\sim 13\,000$ Дж. На долю теплоты сгорания вспомогательных веществ — бензойной кислоты и териленовой пленки — приходилось 92–93% всего количества измеряемой теплоты в случае C₆₀F₄₈ и 90–92% в случае C₆₀F₃₆. После калориметрических опытов в продуктах сгорания определяли содержание CO₂, HF и HNO₃. По результатам анализа рассчитывали количество образовавшегося при сгорании тетрафторметана и вводили поправки (2–10 и 0–4 Дж в случае C₆₀F₄₈ и C₆₀F₃₆ соответственно).

После введения всех поправок (в том числе на примеси, содержащиеся в образцах, а также на приведение к стандартному состоянию) были получены величины стандартных энергий сгорания фторфуллеренов по реакциям



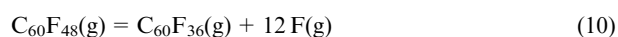
Для каждого из веществ проводили по пять опытов. Найденные средние значения стандартных энергий сгорания, а также вычисленные на их основе стандартные энтальпии сгорания и образования приведены в табл. 11. Все погрешности рассчитаны для уровня значимости 95%. В этой же таблице даны энтальпии сублимации фторфуллеренов,¹³⁷ а также измеренные в работе¹⁰⁷ стандартные энтропии. Исходя из этих величин рассчитаны стандартные энтальпии образования фторфуллеренов в газообразном состоянии и энергии Гиббса образования этих соединений в кристаллическом состоянии.

С использованием полученных величин $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ для C₆₀F₄₈ и C₆₀F₃₆, рекомендованного выше значения энтальпии образования кристаллического C₆₀ (2355 ± 15 кДж·моль⁻¹), энтальпии сублимации C₆₀ (181 ± 2 кДж·моль⁻¹)¹⁴⁵ и энтальпии образования газообразного атомарного фтора (79.38 ± 0.30 кДж·моль⁻¹)¹¹² были рассчитаны энтальпии газофазных реакций разложения исследованных фторфуллеренов на фуллерен и атомарный фтор:



В результате были получены величины $\Delta_f H(8) = 13800 \pm 167$ кДж·моль⁻¹ (или 287.5 ± 3.5 кДж в расчете на одну связь C—F) и $\Delta_f H(9) = 10617 \pm 202$ кДж·моль⁻¹ (или 294.9 ± 5.6 кДж в расчете на одну связь C—F).

Для реакции



вычислено значение $\Delta_f H(10) = 3184 \pm 261$ кДж·моль⁻¹ (или 265 ± 22 кДж в расчете на каждую из 12 связей C—F, которые подвергаются разрыву при переходе от C₆₀F₄₈ к C₆₀F₃₆). Таким образом, впервые получены экспериментальные данные об энергетике связи C—F во фторфуллеренах с высоким содержанием фтора.

Таблица 11. Термодинамические характеристики фторфуллеренов C₆₀F₄₈ и C₆₀F₃₆ при 298.15 К.^{47, 48, 107, 137}

Параметр	C ₆₀ F ₄₈	C ₆₀ F ₃₆
$-\Delta_c U_m^\circ(\text{cr}), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	24668 ± 163	24714 ± 199
$-\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	24638 ± 163	24692 ± 199
$-\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	7563 ± 166	5362 ± 201
$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	109 ± 7	139 ± 8
$-\Delta_f H_m^\circ(\text{g}), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	7454 ± 166	5223 ± 201
$S^\circ, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1137.2 ± 5.7	1014.5 ± 5.1
$-\Delta_f G_m^\circ(\text{cr}), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	6349 ± 166	4474 ± 201

Примечание. $\Delta_c U_m^\circ$ — стандартные энергии сгорания, $\Delta_c H_m^\circ$, $\Delta_f H_m^\circ$ и $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ$ — стандартные энтальпии сгорания, образования и сублимации соответственно, S° — стандартные энтропии, $\Delta_f G_m^\circ$ — энергии Гиббса образования фторфуллеренов.

VII. Заключение

Остановимся на некоторых наиболее перспективных направлениях исследований фуллеренов и их производных. Непременным условием продолжения термохимических работ, т.е. накопления фундаментальных термохимических характеристик индивидуальных соединений фуллеренов, является получение их в макроколичествах (порядка сотен миллиграммов) и с удовлетворительной чистотой. Можно ожидать, что прогресс в этом направлении будет определяться и практическим интересом к полезным свойствам производных фуллеренов. В теоретическом плане представляют интерес данные об энтальпиях образования и теплоемкостях ряда простых галогенидов фуллеренов (например, $C_{60}Br_{24}$, $C_{60}Cl_6$), синтез которых описан в литературе. Это позволило бы в совокупности с уже имеющейся информацией о соединениях C_{60} , C_{70} , фторидах и гидридах [60]фуллерена ($C_{60}H_{36}$) получить более полное представление об энергетике систем фуллерен – водород, фуллерен – галоген. В свою очередь, создание даже минимальной термодинамической базы данных, основанной на результатах экспериментов, будет способствовать развитию новых теоретических подходов к описанию подобных систем. Например, станет возможным повышение точности расчетов относительной стабильности различных производных фуллеренов. Весьма маловероятно, что в ближайшее время удастся определить термохимические характеристики эндоэдральных или органических производных фуллеренов, так как в подавляющем большинстве случаев получение чистых соединений этого класса (не содержащих побочных продуктов и имеющих однородный изомерный состав) сопряжено с дорогостоящей и длительной процедурой очистки методом ВЭЖХ.

Исследования производных фуллеренов в газовой фазе будут, несомненно, продолжены в ближайшие годы, поскольку в данном случае количества веществ и их чистота не являются сдерживающими факторами при применении масс-спектрометрического метода. Например, ранее работы по изучению ион-молекулярных равновесий успешно проводились даже с навесками 3–5 мг смесей эндоэдральных металлофуллеренов.

Расширяется число объектов с интересными ионизационными характеристиками. Так, следует упомянуть новый класс эндоэдральных фуллеренов, содержащих внутрисферные кластеры азота с редкоземельными металлами, недавно открытые малые фуллерены C_{20} (см.¹⁴⁶) и C_{36} .¹⁴⁷

Синтетические работы по фторированию фуллеренов будут развиваться в следующих направлениях. Во-первых, по-прежнему представляет интерес поиск новых подходов к получению полностью насыщенного соединения $C_{60}F_{60}$, а также гиперфторидов фуллеренов, принципиальная возможность существования которых показана экспериментально.^{65,66} Использование суперокислителей — фторидов металлов в высших степенях окисления — может способствовать получению новых соединений с уникальными свойствами. Естественно, необходимо продолжать попытки направленного синтеза фторфуллеренов с малым содержанием фтора. Такие соединения могут служить удобными объектами для изучения реакций присоединения и замещения атомов фтора на другие функциональные группы. Впервые подобная реакция описана в 1997 г., когда удалось синтезировать и охарактеризовать структуру соединения $C_{60}F_{15}Ph_3$ — продукта замещения трех наиболее стерически доступных атомов фтора на три фенильные группы.¹⁴⁸

Разработка в последние два-три года надежных и эффективных методик получения фторфуллеренов в индивидуальном виде, наличие данных об их структуре и чистоте, определение основных физических свойств (термическая стабильность, растворимость, устойчивость на воздухе, летучесть)

позволяют приступить к тщательному и систематическому изучению физических и химических свойств соединений этого класса. Отдельные публикации по электрохимическим свойствам фторфуллеренов¹⁴⁹ свидетельствуют о том, что они могут оказаться перспективными материалами для катодных покрытий в электрохимических ячейках. Варьируя содержания фтора в молекулах фторфуллеренов, можно будет получать материалы с желаемыми электрохимическими редокс-потенциалами: установлено, что при переходе от $C_{60}F_{36}$ к $C_{60}F_{48}$ восстановительный потенциал возрастает на 0.5 В.⁴⁰

Выше мы упоминали о возможности применения фторфуллеренов $C_{60}F_x$ как фторирующих агентов или окислителей, однако детально этот вопрос не исследовался. Одно из наиболее интересных прикладных направлений — использование $C_{60}F_{18}$ в качестве компонента при построении наноструктурных комплексов с переносом заряда. Проведенные недавно работы по синтезу подобных комплексов с C_{60} позволили создать солнечные батареи на основе таких соединений.¹⁵⁰ Замена [60]фуллерена на фторфуллерен $C_{60}F_{18}$, обладающий бóльшим сродством к электрону и высокой полярностью, может существенно улучшить характеристики фоточувствительных устройств. Исключительно высокая полярность молекулы $C_{60}F_{18}$ делает этот фторфуллерен весьма привлекательным объектом для новых областей электроники; в частности, он может представлять интерес как материал для создания молекулярных транзисторов.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук А.Я.Борщевскому, кандидату химических наук Н.Б.Тамм и И.Н.Июффе за обсуждение и ценные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научно-технической программы «Фуллерены и атомные кластеры», Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 00-03-32702а, 00-03-32964а) и ИНТАС-РФФИ (грант IR-97-1015).

Литература

1. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **318**, 162 (1985)
2. D.R.Huffman, W.Kraetschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos. *Nature (London)*, **347**, 354 (1990)
3. R.Taylor, J.P.Hare, A.K.Abdul-Sada, H.W.Kroto. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1423 (1990)
4. C.Brink, L.H.Andersen, P.Hvelplund, D.Mathur, J.D.Volstad. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 52 (1995)
5. R.K.Yoo, B.Ruscic, J.Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, **96**, 911 (1992)
6. L.N.Sidorov, L.V.Zhuravleva, I.D.Sorokin. *Mass Spectrom. Rev.*, **5**, 73 (1986)
7. L.N.Sidorov. *High Temp. Science*, **29**, 153 (1990)
8. L.N.Sidorov. *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Process.*, **118**, 739 (1992)
9. L.S.Wang, J.Conceicao, C.M.Jin, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 5 (1991)
10. C.K.Mathews, M.S.Baba, T.S.Narasimhan, R.Balasubramanian, N.Sivaraman, T.G.Srinivasan, P.R.V.Rao. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3566 (1992)
11. C.Pan, M.P.Sampson, Y.Chai, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2944 (1991)
12. O.V.Boltalina, L.N.Sidorov, A.Ya.Borshchevsky, E.V.Sukhanova, E.V.Skokan. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **7**, 1009 (1993)
13. O.V.Boltalina, D.B.Ponomarev, L.N.Sidorov. *Mass Spectrom. Rev.*, **16**, 333 (1997)
14. O.V.Boltalina, I.N.Ioffe, L.N.Sidorov, G.Seifert, K.Veitze. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9745 (2000)
15. O.V.Boltalina, E.V.Dashkova, L.N.Sidorov. *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 253 (1996)
16. M.E.Burba, S.K.Lim, A.C.Albrecht. *J. Phys. Chem.*, **99**, 11839 (1995)

17. R.S.Ruoff, K.M.Kadish, P.Boulas, E.C.M.Chen. *J. Phys. Chem.*, **99**, 8843 (1995)
18. J.Cioslowski, K.Raghavachari. *J. Chem. Phys.*, **98**, 8734 (1993)
19. S.Nagase, K.Kobayashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1837 (1994)
20. R.Ettl, I.Chao, F.Diederich, R.L.Whetten. *Nature (London)*, **353**, 149 (1991)
21. M.D.Diener, J.M.Alford. *Nature (London)*, **393**, 668 (1998)
22. R.Hatakeyama, T.Hirata, H.Ishida, T.Hayashi, N.Sato. *Thin Solid Films*, **316**, 51 (1998)
23. K.Kobayashi, S.Nagase, M.Yoshida, E.Osawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12693 (1997)
24. O.V.Boltalina, I.N.Ioffe, I.D.Sorokin, L.N.Sidorov. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9561 (1997)
25. I.N.Ioffe, O.V.Boltalina, L.N.Sidorov, H.Dorn, S.Stevenson, G.Rice. In *Fullerenes 2000: Chemistry and Physics of Fullerenes and Carbon Nanomaterials. Vol. 10.* (Eds P.V.Kamat, D.M.Guldi, K.M.Kadish). Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2000. P. 166
26. A.Rosen, B.Wastberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8701 (1988)
27. S.Nagase, K.Kobayashi. *Chem. Phys. Lett.*, **232**, 319 (1994)
28. S.Nagase, T.Kobayashi, K.Akasaka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2131 (1996)
29. K.Kobayashi, S.Nagase. *Chem. Phys. Lett.*, **276**, 55 (1997)
30. T.Suzuki, K.Kikuchi, F.Oguri, Y.Nakao, S.Suzuki, Y.Achiba, K.Yamamoto, H.Funasaaka, T.Takahashi. *Tetrahedron*, **52**, 4973 (1996)
31. G.Seifert, A.Bartl, L.Dunsch, A.Ayuela, A.Rockenbauer. *Appl. Phys., A Mater.*, **66**, 265 (1998)
32. S.Hino, H.Takahashi, K.Iwasaki, K.Matsumoto. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 4261 (1993)
33. S.Hino, K.Umishita, K.Iwasaki, T.Miyamae, M.Inakuma, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 145 (1999)
34. M.Takata, B.Umeda, E.Nishibori, M.Sakata, Y.Saito, M.Ohno, H.Shinohara. *Nature (London)*, **377**, 46 (1995)
35. E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, M.Inakuma, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **298**, 79 (1998)
36. M.Takata, E.Nishibori, M.Sakata, E.Yamamoto, H.Shinohara. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3330 (1997)
37. M.Takata, E.Nishibori, M.Sakata, M.Inakuma, E.Yamamoto, H.Shinohara. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2214 (1999)
38. H.Giefers, F.Nessel, S.I.Gyory, M.Strecker, G.Wortmann, Y.S.Grushko, E.G.Alekseev, V.S.Kozlov. *Carbon*, **37**, 721 (1999)
39. O.V.Boltalina, L.N.Sidorov, E.V.Sukhanova, I.D.Sorokin. *Chem. Phys. Lett.*, **230**, 567 (1994)
40. N.Liu, Y.Morio, F.Okino, H.Touhara, O.V.Boltalina, V.K.Pavlovich. *Synth. Met.*, **86**, 2289 (1997)
41. R.Hettich, C.Jin, R.Compton. *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Process.*, **138**, 263 (1994)
42. O.V.Boltalina, D.B.Ponomarev, A.Ya.Borschevskii, L.N.Sidorov. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2574 (1997)
43. L.N.Sidorov, O.V.Boltalina, A.Ya.Borshchevsky, I.N.Ioffe. In *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 7.* Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1999. P. 484
44. И.П.Малкерова, Д.В.Севастьянов, А.С.Алеханян, С.П.Ионов, Н.Г.Спицына. *Докл. АН*, **342**, 630 (1995)
45. D.Bakowies, W.Thiel. *Chem. Phys. Lett.*, **192**, 236 (1992)
46. V.P.Kolesov, S.M.Pimenova, V.K.Pavlovich, N.B.Tamm, A.A.Kurskaya. *J. Chem. Thermodyn.*, **28**, 1121 (1996)
47. T.S.Papina, V.P.Kolesov, V.A.Lukyanova, O.V.Boltalina, A.Yu.Lukonin, L.N.Sidorov. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5403 (2000)
48. T.S.Papina, V.P.Kolesov, V.A.Lukyanova, O.V.Boltalina, N.A.Galeva, L.N.Sidorov. *J. Chem. Thermodyn.*, **31**, 1321 (1999)
49. О.В.Болтали́на, А.Я.Борщевский, Л.Н.Сидоров. *Журн. физ. химии*, **66**, 2289 (1992)
50. O.V.Boltalina, A.Ya.Borshchevskii, L.N.Sidorov, J.M.Street, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 529 (1996)
51. O.V.Boltalina, A.Yu.Lukonin, A.A.Gorjunkov, V.K.Pavlovich, A.N.Rykov, V.M.Seniavin, L.N.Sidorov. In *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 4.* (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997. P. 257
52. O.V.Boltalina, V.Yu.Markov, R.Taylor, M.P.Waugh. *Chem. Commun.*, 2549 (1996)
53. O.V.Boltalina, T.Drewello, A.Hirsch, T.J.D.Jørgensen, V.Yu.Markov, U.Reuther, R.Taylor. In *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 7.* (Eds P.V.Kamat, D.M.Guldi, K.M.Kadish). Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1999. P. 462
54. O.V.Boltalina. *J. Fluorine Chem.*, **101**, 273 (2000)
55. A.Ya.Borshchevsky, O.V.Boltalina, L.N.Sidorov. *Fullerene Sci. Technol.*, **9**, 175 (2001)
56. O.V.Boltalina, A.Yu.Lukonin, V.K.Pavlovich, L.N.Sidorov, R.Taylor, A.K.Abdul-Sada. *Fullerene Sci. Technol.*, **6**, 469 (1998)
57. Н.С.Чилингаров, Д.В.Рай, А.В.Никитин, Л.Н.Сидоров. *Журн. физ. химии*, **71**, 1619 (1997)
58. N.S.Chilingarov, A.V.Nikinin, J.V.Rau, L.N.Sidorov. *Fullerene Sci. Technol.*, **6**, 577 (1998)
59. N.S.Chilingarov, A.V.Nikinin, J.V.Rau, I.V.Golyshevsky, A.V.Kepman, F.M.Spiridonov, L.N.Sidorov. *J. Fluorine Chem.*, **113**, 219 (2002)
60. М.Дьюар, Р.Догерти. *Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии*. Мир, Москва, 1977
61. Программный комплекс ИВТАН ТЕРМО Термоцентра им. В.П. Глушко РАН, 1993
62. A.A.Gakh, A.A.Tuinman, J.L.Adcock, R.A.Sachleben, R.N.Compton. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 819 (1994)
63. В.Ф.Багрянцев, А.С.Запольский, О.В.Болтали́на, Н.А.Галева, Л.Н.Сидоров. *Докл. АН*, **357**, 487 (1997)
64. J.H.Holloway, E.G.Hope, R.Taylor, A.G.Avent, T.J.Dennis, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.W.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 966 (1991)
65. A.A.Tuinman, A.A.Gakh, J.L.Adcock. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5885 (1993)
66. O.V.Boltalina, A.K.Abdul-Sada, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 981 (1995)
67. A.D.Darwish, A.K.Abdul-Sada, G.J.Langley, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2359 (1995)
68. M.S.Meier. In *Fullerenes. Chemistry, Physics and Technology.* (Eds K.M.Kadish, R.Ruoff). Wiley-Interscience, Pennington, NJ, 2000. P. 129
69. A.D.Darwish, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1415 (1996)
70. O.V.Boltalina, T.V.Avakian, V.Yu.Markov, I.D.Sorokin, L.N.Sidorov, R.Taylor. In *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 5.* (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1998. P. 1152
71. О.В.Болтали́на, Н.А.Галева. *Успехи химии*, **69**, 661 (2000)
72. H.Shinohara. *Rep. Progr. Phys.*, **63**, 843 (2000)
73. R.Taylor. In *Fullerenes. Chemistry, Physics and Technology.* (Eds K.M.Kadish, R.Ruoff). Wiley-Interscience, Pennington, NJ, 2000. P. 135
74. K.Kniaż, J.E.Fischer, H.Selig, G.B.M.Vaughan, W.J.Romanow, D.M.Cox, S.K.Chowdhury, J.P.McCauley, R.M.Strongin, A.B.Smith III. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6060 (1993)
75. O.V.Boltalina, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 649 (1998)
76. R.Taylor, A.K.Abdul-Sada, O.V.Boltalina, J.M.Street. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1013 (2000)
77. O.V.Boltalina, A.Yu.Lukonin, A.G.Avent, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 683 (2000)
78. K.Kveseth, R.Seip, D.A.Kohl. *Acta Chim. Scand., Ser. A*, **34**, 31 (1980)

79. K.Hedberg, L.Hedberg, D.S.Bethune, C.A.Brown, H.C.Dorn, R.D.Johnson, M.Devries. *Science*, **254**, 410 (1991)
80. R.C.Haddon. *Science*, **261**, 1545 (1993)
81. R.Taylor. *Philos. Trans. R. Soc. London, A*, **343**, 87 (1993)
82. A.Herzog, A.Hirsch, O.Vostrowsky. *Eur. J. Org. Chem.*, 171 (2000)
83. D.L.Kepert, B.W.Clare. *Coord. Chem. Rev.*, **155**, 1 (1996)
84. T.Zenner, H.Zabel. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8690 (1993)
85. P.R.Birket, A.G.Avent, A.D.Darwish, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1230 (1993)
86. G.A.Olah, I.Bucsi, C.Lambert, R.Aniszfeld, N.J.Trivedi, D.K.Sensharma, G.K.S.Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9385 (1991)
87. F.N.Tebbe, J.Y.Becker, D.B.Chase, L.E.Firment, E.R.Holler, B.S.Malone, P.J.Krusic, E.Wasserman. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9900 (1991)
88. P.R.Birket, P.B.Hitchcock, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton. *Nature (London)*, **357**, 479 (1992)
89. F.N.Tebbe, R.L.Harlow, D.B.Chase, D.L.Thorn, G.C.Campbell, J.C.Calabrese, N.Herron, R.L.Young, E.Wasserman. *Science*, **256**, 822 (1992)
90. O.V.Boltalina, A.Yu.Lukonin, J.M.Street, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 1601 (2000)
91. R.Taylor. *Lecture Notes on Fullerene Chemistry; A Handbook for Chemists*. Imperial College Press, London, 1999. P. 43
92. A.G.Avent, O.V.Boltalina, A.Yu.Lukonin, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1359 (2000)
93. A.G.Avent, R.Taylor, O.V.Boltalina, A.Yu.Lukonin, B.De La Vaissiere, P.W.Fowler, J.M.Street. In *Fullerenes 2000: Functionalized Fullerenes. Vol. 9*. (Eds M.N.Maggini, D.M.Guldi). Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2000. P. 109
94. A.G.Avent, O.V.Boltalina, P.W.Fowler, A.Yu.Lukonin, V.K.Pavlovich, J.P.B.Sandal, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1319 (1998)
95. O.V.Boltalina, B.de La Vaissiere, P.W.Fowler, P.B.Hitchcock, J.P.B.Sandal, P.A.Troshin, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 1325 (2000)
96. I.S.Neretin, K.A.Lyssenko, M.Yu.Antipin, Yu.L.Slovokhotov, O.V.Boltalina, P.A.Troshin, A.Yu.Lukonin, L.N.Sidorov, R.Taylor. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3273 (2000)
97. O.V.Boltalina, E.Kemnitz, I.V.Kuvichko, L.N.Sidorov, R.Taylor, P.A.Troshin, S.I.Trojanov. In *Proceedings of the 16th International Symposium «Fluorine Chemistry»*. Durham, 2000. Abstract 2P-29
98. B.W.Clare, D.L.Kepert. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **121**, 71 (1994)
99. O.V.Boltalina, M.Bühl, A.Khong, M.Saunders, J.M.Street, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1475 (1999)
100. A.A.Gakh, A.A.Tuinman. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7133 (2001)
101. 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)
102. В.И.Привалов, О.В.Болтали́на, Н.А.Галева, Р.Тейлор. *Докл. АН*, **360**, 499 (1998)
103. S.I.Trojanov, P.A.Troshin, O.V.Boltalina, I.N.Ioffe, L.N.Sidorov, E.Kemnitz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2285 (2001)
104. J.Austin, P.W.Fowler, J.P.B.Sandall, F.Zerbetto. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 155 (1996)
105. B.W.Clare, D.L.Kepert. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1815 (1997)
106. A.A.Gakh, A.A.Tuinman. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7137 (2001)
107. A.I.Druzhinina, N.A.Galeva, R.M.Varushchenko, O.V.Boltalina, L.N.Sidorov. *J. Chem. Thermodyn.*, **31**, 1469 (1999)
108. R.M.Varushchenko, A.I.Druzhinina, E.L.Sorkin. *J. Chem. Thermodyn.*, **29**, 623 (1997)
109. А.И.Дружинина, Р.М.Варущенко, В.С.Саркисова, А.А.Пимерзин. *Журн. физ. химии*, **74**, 404 (2000)
110. S.Kawasaki, T.Aketa, H.Touhara, F.Okino, O.V.Boltalina, I.V.Gol'dt, S.I.Trojanov, R.Taylor. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1223 (1999)
111. Б.В.Лебедев, К.Б.Жогова, Т.А.Быкова, Б.С.Каверин, В.Л.Карнацевич, М.А.Лопатин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2229 (1996)
112. J.D.Cox, D.D.Wagman, V.A.Medvedev. *CODATA, Key Values for Thermodynamics*. Hemisphere Publishing, New York; Washington; Philadelphia; London, 1989
113. E.V.Skokan, N.V.Chelovskaya, O.V.Boltalina, N.B.Tamm, L.N.Sidorov. In *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 5*. (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1998. P. 1196
114. O.V.Boltalina, I.V.Gol'dt, T.Zatsepin, F.M.Spiridonov, S.I.Trojanov, L.N.Sidorov, R.Taylor. In *Molecular Nanostructures*. (Eds H.Kuzmany, J.Fink, M.Mehring, S.Roth). World Scientific Publishing, Singapore, 1998. P. 114
115. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.C.Eklund. In *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San Diego, CA, 1996. P. 965
116. J.de Bruijn, A.Dvorkin, H.Szwarc, J.Godard, R.Ceolin, C.Fabre, A.Rassat. *Europhys. Lett.*, **24**, 551 (1993)
117. T. Braun, A.Buvari-Barcza, L.Barcza, I.Konkoly-thege, M.Fodor, B.Migali. *Solid State Ionics*, **74**, 47 (1994)
118. E.V.Skokan, V.E.Alioshina, F.M.Spiridonov, I.V.Arkhangel'sky, V.Ya.Davydov, N.B.Tamm, L.N.Sidorov. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16116 (1995)
119. E.V.Skokan, V.E.Alioshina, F.M.Spiridonov, I.V.Arkhangel'sky, V.Ya.Davydov, N.B.Tamm, L.N.Sidorov, V.I.Privalov, T.L.Makarova. *Mol. Mater.*, **7**, 277 (1996)
120. В.И.Привалов, Ю.Б.Муравлев, И.В.Архангельский, Е.В.Скокан, Л.Н.Сидоров. *Журн. неорг. химии*, **42**, 1031 (1997)
121. E.V.Skokan, V.I.Privalov, I.V.Arkhangel'skii, V.Ya.Davydov, N.B.Tamm. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2050 (1999)
122. D.E.Izotov, A.N.Golubiatnikov, E.V.Skokan, I.V.Arkhangel'skii, L.N.Sidorov. In *Fullerenes 2000: Chemistry and Physics of Fullerenes and Carbon Nanomaterials. Vol. 10*. (Eds P.V.Kamat, D.Guldi, K.M.Kadish). Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2000. P. 150
123. D.E.Izotov, E.V.Skokan, I.V.Arkhangel'skii, Yu.A.Velikodnyi, L.N.Sidorov, V.P.Tarasov, V.I.Privalov. *Mol. Mater.*, **13**, 129 (2000)
124. C.Pan, M.S.Sampson, Y.Chai, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2944 (1991)
125. D.M.Gruen, L.A.Curtiss, P.C.Redfern, L.C.Qin. 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, NJ, 1998. P. 509
126. В.Ю.Марков, О.В.Болтали́на, Л.Н.Сидоров. *Журн. физ. химии*, **75**, 5 (2001)
127. V.Piacente, G.Gigli, P.Scardala, A.Guistini, P.Bardi. *J. Phys. Chem.*, **100**, 9815 (1996)
128. V.Piacente, C.Palchetti, G.Gigli, P.Scardala. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4303 (1997)
129. B.Brunetti, G.Gigli, E.Giglio, V.Piacente, P.Scardala. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10715 (1997)
130. O.V.Boltalina, V.Yu.Markov, A.Ya.Borschevskii, L.N.Sidorov, V.N.Bezmelnitsin, A.V.Elets'kii, R.Taylor. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **12**, 1028 (1998)
131. O.V.Boltalina, V.Yu.Markov, A.Ya.Borschevskii, V.Ya.Davydov, L.N.Sidorov, V.N.Bezmelnitsin, A.V.Elets'kii, R.Taylor. *Mendeleev Commun.*, 141 (1998)
132. F.Diederich, R.L.Whetten. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 119 (1992)
133. X.Zhao, K.Hag Lee, Z.Slanina, E.Osawa. In *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Vol. 7*. (Eds K.M.Kadish, R.S.Ruoff). Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1999. P. 711
134. T.J.S.Dennis, T.Kai, T.Tomiyama, H.Shinohara. 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, NJ, 1998. P. 544
135. O.V.Boltalina, V.Yu.Markov, A.Ya.Borschevskii, L.N.Sidorov, A.Popovich. *Mendeleev Commun.*, 253 (1996)
136. O.V.Boltalina, V.Yu.Markov, A.Ya.Borschevskii, N.A.Galeva, V.K.Pavlovich, L.N.Sidorov, G.Gigli, G.Balducci, G.Bardi. *Mol. Mater.*, **10**, 225 (1998)
137. O.V.Boltalina, V.Yu.Markov, A.Ya.Borschevskii, N.A.Galeva, L.N.Sidorov, G.Gigli, G.Balducci. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3828 (1999)

138. J.W.Otvos, D.P.Stevenson. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 536 (1956)
139. G.Gigli, G.Balducci, V.Yu.Markov, O.V.Boltalina, A.A.Gorjunkov, L.N.Sidorov, R.Taylor. *J. Chem. Thermodyn.*, **34**, 57 (2002)
140. В.В.Дикий, Г.Я.Кабо. *Ученые химии*, **69**, 107 (2000)
141. X.An, H.He, B.Zheng. *J. Chem. Thermodyn.*, **28**, 1115 (1996)
142. X.An, B.Chen, J.He. *Wuli huaxue xuebao*, **13**, 961 (1997); *Chem. Abstr.*, **128**, 80487 (1998)
143. С.М.Пименова, В.П.Колесов, Ю.А.Волков, В.Я.Давыдов, Н.Б.Тамм, С.В.Мельханова. *Журн. физ. химии*, **71**, 1937 (1997)
144. S.V.Melkhanova, S.M.Pimenova, V.P.Kolesov. *J. Chem. Thermodyn.*, **34** (2002) (in the press)
145. V.Piacente, G.Gigle, P.Scardala, A.Giustini, D.Ferro. *J. Phys. Chem.*, **99**, 14052 (1995)
146. H.Prinzbach, A.Weller, P.Landenberger, F.Wahl, J.Wörth, L.T.Scott, M.Gelmont, D.Olevano, B.von Issendorf. *Nature (London)*, **407**, 60 (2000)
147. C.Piskoti, J.Yarger, A.Zettl. *Nature (London)*, **393**, 771 (1998)
148. O.V.Boltalina, J.M.Street, R.Taylor. *Chem. Commun.*, 1827 (1998)
149. N.Liu, H.Touhara, F.Okino, S.Kawasaki, Y.Nakacho. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2267 (1996)
150. D.M.Guldi, P.V.Kamat. In *Fullerenes. Chemistry, Physics and Technology*. (Eds K.M.Kadish, R.Ruoff). Wiley-Interscience, Pennington, NJ, 2000. P. 225

ENDOHEDRAL METAL DERIVATIVES AND EXOHEDRAL FLUORINE DERIVATIVES OF FULLERENES

L.N.Sidorov, O.V.Boltalina

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939–1240*

The thermodynamic studies of fullerenes and their most stable derivatives — endohedral metallofullerenes and exohedral fullerene fluorides — are reviewed. The methods of synthesis and purification of fullerene fluorides are considered and the structures of these compounds are characterised. The thermodynamics properties of fullerenes and fullerene fluorides are discussed.

Bibliography — 150 references.

Received 10th October 2001