

На правах рукописи

Горюнков Алексей Анатольевич

**Синтез, анализ и строение фтор- и трифторметилпроизводных
фуллеренов**

02.00.04-физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



Москва - 2008

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова в лаборатории термохимии, а также в лаборатории неорганической и аналитической химии Колорадского Государственного Университета США.

Научные руководители:

профессор, доктор химических наук
Ольга Васильевна Болталина
профессор, доктор химических наук
Лев Николаевич Сидоров

Официальные оппоненты:

профессор, доктор химических наук
Марина Абрамовна Юровская
вед. н. с, кандидат химических наук
Андрей Сосович Алиханян

Ведущая Организация:

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка

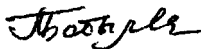
Защита диссертации состоится "8" апреля 2005 г. в 16 часов 15 минут на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 по химическим наукам при МГУ им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, Химический факультет МГУ, аудитория 337.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Автореферат разослан "6" марта 2005 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,
кандидат химических наук



М.С. Бобылева

Общая характеристика работы

Актуальность работы

За последние 10-15 лет химия экзоэдральных производных фуллеренов получила интенсивное развитие. Среди галогенпроизводных C_{60} наибольшее внимание было уделено фторпроизводным в связи с их высокой термической стабильностью и ярко выраженными электроноакцепторными свойствами. Известно также, что фторпроизводные фуллеренов (ФФ) обладают достаточно высокой реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения и циклоприсоединения, что позволяет их рекомендовать в качестве удобных синтонов, а также исходных структурных элементов для дизайна наноматериалов, обладающих заданными свойствами.

В связи с этим, важными и актуальными направлениями являются разработка новых и усовершенствование известных методов получения и выделения, а также разработка методов количественного и качественного анализа фторпроизводных C_{60} и высших фуллеренов. Новой и перспективной задачей является синтез других фторсодержащих термически стабильных производных фуллеренов - трифторметилфуллеренов (ТФМФ). Синтез индивидуальных соединений ФФ и ТФМФ и определение их структуры позволит выявить особенности топологии присоединения функциональных групп в зависимости от строения фуллерена и размера заместителей.

Цель работы

Целью настоящей работы является синтез, выделение и изучение строения новых ФФ и ТФМФ. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- исследование реакций фторирования фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{74} , C_{76} и C_{84} с применением ряда бинарных и комплексных фторидов металлов;
- разработка методов синтеза и выделения в индивидуальном виде ряда новых трифторметилпроизводных фуллерена C_{60} ; изучение их строения методом ЯМР;
- разработка методик качественного и количественного анализа фтор- и трифторметилпроизводных фуллеренов на основе методов масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Научная новизна

В работе впервые:

1. разработаны методы получения и выделения соединений $C_{60}F_{44}$, $C_{74}F_{38}$ и $C_{60}(CF_3)_{2n}$, $n = 1-9$.
На основании ^{19}F ЯМР спектроскопии и квантово-механических расчетов предложены структуры $C_{74}F_{38}$ и ряда трифторметилпроизводных фуллерена C_{60} , $C_{60}(CF_3)_{2n}$, $n = 1-4$;

2. изучены реакции фторирования C_{60} рядом бинарных и комплексных фторидов металлов (AgF , AgF_2 , PrF_4 , $KMnF_4$, K_2MnF_5 , K_3MnF_6 и A_2MnF_6 , где $A=Li, K, Cs$); установлены особенности фторирования высших фуллеренов C_{74} , C_{76} и C_{84} в твердофазных реакциях с фторидами металлов;
3. разработаны методики количественного анализа C_{60} , C_{70} , $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$ методом ВЭЖХ и качественного анализа образцов ФФ и ТФМФ методом масс-спектрометрии ИЭР; установлены основные каналы ионизации молекул ФФ и ТФМФ при электрораспылении и диссоциации, активированной столкновением, для их анионов.

Практическая значимость

Разработанные новые и простые в реализации методики синтеза ряда ФФ и ТФМФ позволяют получать их в количествах, достаточных для изучения физико-химических свойств, для использования в качестве синтонов и компонентов новых материалов. Методики качественного и количественного анализа ТФМФ и ФФ на основе масс-спектрометрии ИЭР и ВЭЖХ отличаются высокой чувствительностью (10^{-6} - 10^{-3} г), что позволяет рекомендовать их для использования в качестве ключевых методов анализа чистоты и состава данных соединений.

Рекомендовано использование результатов этой работы в научных коллективах, занимающихся химией производных фуллеренов: институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (Новосибирск), институте проблем химической физики РАН (Черноголовка), институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова (Москва), физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург), научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (Москва).

Апробация работы

Основные результаты данной работы были представлены на Всероссийских и Международных конференциях: на 5-ом и 6-ом (2001 г., 2003 г., Санкт-Петербург, Россия) международных семинарах "Фуллерены и атомные кластеры", на 196-ом (1999, Гонолулу, Гавай), 197-ом (2000, Торонто, Канада), 201-ом (2002, Филадельфия, США), 203-ем (2003, Франция, Париж) и 205-ом (2004, Сан-Антонио, США) съездах Электрохимического Общества, на Европейской исследовательской конференции "Химия и физика многофункциональных материалов" (2001, Маратезя, Италия), на 25-ой национальной конференции по химии фтора (2000, Фукуока, Япония), на 15-ой Международной конференции по масс-спектрометрии (2000, Барселона, Испания), на 16-ом Международном симпозиуме по химии фтора (2000, Дарем, Великобритания), на 1-ой и 2-ой школе-семинарах "Масс-спектрометрия - химической физике, биофизике и экологии" (2002, 2004,

Звенигород, Россия), 14-ой Европейской конференции по химии фтора (2004, Познань, Польша), 16-ой и 17-ой зимних конференциях по химии фтора (2003, 2005, Санкт-Петербург, США).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, приложения и списка литературы из 127 наименований. Материалы диссертации изложены на 176 страницах, содержат 34 рисунка и 78 таблиц.

Основное содержание работы

В настоящей работе проведены исследования реакций фторирования фуллеренов (C_{60} , C_{74} , C_{76} и C_{84}) методом твердофазного фторирования бинарными и комплексными фторидами переходных металлов в высших степенях окисления. В большинстве случаев эта работа проводилась в три этапа.

На первом этапе оценка фторирующей способности фторагента (ФА) и, следовательно, ожидаемой степени фторирования фуллерена (выражающейся числом атомов фтора, присоединенных к фуллереновому каркасу) была проведена на основании литературных данных об энергии Гиббса реакции разложения ФА. В результате была выбрана группа перспективных ФА, а также проведены систематические исследования влияния степени окисления, координационного числа металла-комплексобразователя и природы внешнесферного катиона металла на степень фторирования фуллерена.

На втором этапе проведено изучение реакций фторирования фуллеренов *in situ* в эффузионной камере масс-спектрометра. Главное преимущество этой методики заключается в возможности динамического контроля состава образующихся летучих продуктов фторирования фуллерена в зависимости от изменения температурного режима и от времени и, следовательно, определении оптимальных условий для получения желаемых продуктов. Отметим также, что методика не требует существенных количеств реагентов, что особенно важно на стадии разработки новых синтетических подходов для веществ, доступных лишь в малых количествах.¹

Третий этап заключался в проведении синтеза с большими количествами реагентов с использованием установки для проведения твердофазного фторирования фуллеренов с отгонкой ФФ в условиях динамического вакуума. В ходе этой стадии были приготовлены достаточные количества продуктов для дальнейшей работы, связанной с хроматографическим выделением² и анализом компонентов методами масс-спектрометрии,

1 В типичном эксперименте навеска фуллерена составляла 5-20 мг, в случае высших фуллеренов - 2-3 мг.

2 ВЭЖХ разделение проводили на полупрепаративной колонке Cosmosil Вueкyрреp (10 мм x 250 см), в качестве элюента использовали толуол (5,0 мл/мин), регистрацию хроматограмм проводили на длине волны 300 нм.

ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Другой раздел данной работы посвящен разработке метода синтеза ТФМФ, использующего описанный ранее подход, заключающийся в получении ТФМФ при нагревании смеси фуллерена и трифторацетатов металлов¹¹. В ходе нашей работы был принципиальным образом изменен способ проведения этой реакции и решены проблемы очистки от побочных водородсодержащих продуктов состава $C_{60}(CF_3)_nH_m$, что позволило выделить в чистом виде и частично охарактеризовать ряд ТФМФ $C_{60}(CF_3)_n$, $n = 2, 4, 6, 8$ и 10 .

Для получения надежных данных о молекулярном и изомерном составе полученных синтетических продуктов (ФФ и ТФМФ) нами разработаны эффективные методы качественного и количественного анализа. Для качественного анализа разработана новая методика с применением масс-спектрометрии ИЭР, позволяющая однозначно определять молекулярный состав хроматографических фракций, выделенных при разделении ФФ и ТФМФ. Простота, высокая чувствительность метода и мягкость ионизации и десорбции анализируемых компонентов позволили нам сократить время и повысить надежность анализа состава хроматографических фракций, что в целом значительно ускорило проведение работы. Кроме того, в ходе работы предложен и разработан метод количественного анализа ФФ методом ВЭЖХ, для чего были получены калибровочные концентрационные зависимости для ряда фуллеренов (C_{60} и C_{70}) и ФФ ($C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$). На основании полученных данных определен количественный состав продуктов реакций фторирования, а также оценена степень чистоты ряда приготовленных образцов.

Фторирование фуллерена C_{60} рядом неорганических ФА

Фторирование фторидами серебра (I) и (II)

В ходе работы были впервые изучены реакции монофторида и дифторида серебра с фуллереном C_{60} . Проведение эксперимента *in situ* в масс-спектрометре показало, что AgF по отношению к C_{60} проявляет слабую фторирующую способность. Фторирование начинается при высокой температуре ($T=450$ °C), при которой происходит заметная сублимация Sm , что приводит к крайне малой степени конверсии фуллерена с образованием ФФ. Среди последних в газовой фазе наблюдались $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{2}$. Кроме того, из продуктов фторирования было выделено и частично охарактеризовано простейшее соединение ТФМФ $C_{60}(CF_3)_2$.

Дифторид серебра зарекомендовал себя в качестве гораздо более сильного ФА. При проведении фторирования C_{60} этим агентом *in situ* в масс-спектрометре, начиная с 300 °C, регистрируется интенсивный сигнал, отвечающий иону $C_{60}F_{44}^+$ (см. рисунок 1). В качестве [1] Uzikh I.S., Dorozhkin E.I., Boltalina O.V., Boltalin A.I. A new method for the synthesis of perfluoroalkyl derivatives of fullerenes. // Doklady Chemistry. - 2001. - Т. 379. - С 204-207.

примесных соединений присутствуют также $C_{60}F_{42}$ и $C_{60}F_{46}$. При этом AgF_2 восстанавливается до AgF . Характерной особенностью реакции с данным ФА является чувствительность состава газовой фазы над реакционной смесью к температуре синтеза. Так, при поднятии температуры до $365\text{ }^\circ\text{C}$ главными продуктами синтеза становятся менее фторированные производные $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{38}$. На основе результатов экспериментов, проведенных *in situ*, подобраны оптимальные условия для получения $C_{60}F_{44}$. Согласно

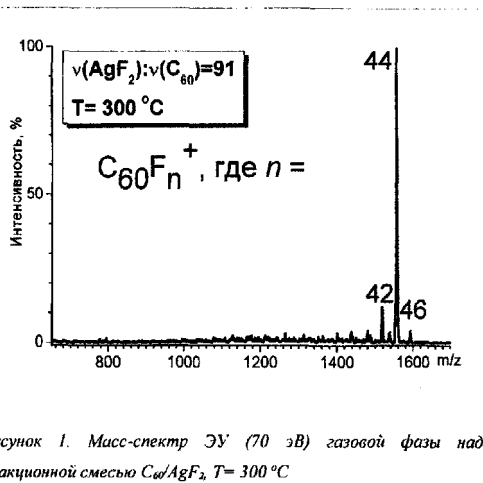


Рисунок 1. Масс-спектр ЭУ (70 эВ) газовой фазы над реакционной смесью C_{60}/AgF_2 , $T=300\text{ }^\circ\text{C}$

данным ^{19}F ЯМР, полученный таким образом препарат состоит из смеси, как минимум, из двух изомеров. Однако высокая реакционная способность данного соединения не позволила провести хроматографическое разделение изомеров и определить их химическое строение.

Фторирование тетрафторидами лантаноидов F_4Ln , $Ln=Ce, Tb$ и Pr

Впервые изучена фторирующая способность PrF_4 в реакции с C_{60} , что позволило сравнить ее с уже изученными ранее для CeF_4 и TbF_4 . В результате работы было подтверждено, что при использовании CeF_4 фторирование C_{60} начинается при температуре $350\text{ }^\circ\text{C}$, причем главным продуктом синтеза является $C_{60}F_{36}$, а в случае TbF_4 (начиная с $310\text{ }^\circ\text{C}$) и PrF_4 (начиная с $220\text{ }^\circ\text{C}$) образуются смеси $C_{60}F_n$ с большим содержанием фтора ($n = 44$ и $n > 44$). Кроме высших фторидов фуллеренов, в масс-спектрах продуктов реакции C_{60} с PrF_4 обнаружены "гиперфторированные" фуллерены $C_{60}F_n$, $n = 50-90$, что иллюстрирует высокую фторирующую способность этого агента, сравнимую с таковой у ранее изученного KrF_2 .

Таким образом, установлено, что фторирующая способность изученных тетрафторидов РЗЭ увеличивается в ряду $Ce-Tb-Pr$, что согласуется с уменьшением термодинамической и кинетической устойчивости этих соединений.

Фторирование комплексными фторидами $Mn(III)$ и $Mn(IV)$

Трифторид марганца зарекомендовал себя в качестве ФА, с помощью которого в реакции с C_{60} можно селективно получать $C_{60}F_{36}$. Недавние работы показали, что при фторировании C_{60} механической смесью KF и MnF_3 в небольших количествах образуется

3 К "гиперфторированным" фуллеренам в данной работе отнесены $C_{60}F_n$, $n > 48$, поскольку СЛ является стабильным ФФ с максимальным содержанием фтора, о котором известно, что у него сохранен неразрушенным фуллереновый каркас.

$C_{80}F_{20}$, в котором все 20 атомов фтора расположены по экватору молекулы, в связи с чем она получила название «сатурнен». Поэтому было изучено влияние состава и способа приготовления смеси фторида щелочного металла (AF) и Mn(III) на распределение продуктов реакции. Установлено, что при использовании смесей AF и MnF_3 одновременно снижается как степень фторирования фуллера, так и степень его конверсии во ФФ. Также показано, что наиболее удовлетворительные выходы $C_{70}F_n$, $n < 18$, достигаются при использовании предварительно термически обработанной смеси $AF:MnF_3=1:1$, среди компонентов которой обнаружены фазы соответствующих комплексных фторидов Mn(III), $AMnF_4$.

Проведена серия опытов со следующими ФА: $KMnF_4$, K_2MnF_5 и K_3MnF_6 . На рисунке 2 показаны масс-спектры газовой фазы над реакционной смесью $KMnF_4$ и C_{60} при температурах (а) 410 и (б) 450 °С, из которых видно, что преимущественно образуются фторфуллерены с содержанием фтора менее 36 атомов. Исследования реакций фторокомплексов Mn(III) с большим содержанием KF (K_2MnF_5 и K_3MnF_6) показали, что эти ФА не реагируют с C_{60} вплоть до температур порядка 460 °С, выше которых начинается заметная сублимация C_{60} (при 10^{-2} Тор).

Использование в качестве ФА комплексов Mn(IV) приводит к образованию более фторированных фуллеренов. При переходе от $KMnF_5$ к K_3MnF_6 максимальная степень фторирования фуллера (в интервале температур 320-340 °С) снижается с 42 до 36 атомов фтора (см. рисунки 3а и 3б), т. е. фторирующая способность комплекса уменьшается при увеличении содержания KF. Однако в обоих случаях на заключительных стадиях реакции, проходящих при более высоких температурах (410 °С), составы газовой фазы практически идентичны между собой и сильно напоминают картину, наблюдавшуюся при реакции $KMnF_4$ с C_{60} (см. рисунок 26). Это, вероятно, связано с тем, что восстановление комплексов Mn(IV) может идти ступенчато, а именно с образованием на первой стадии комплексов Mn(III) и лишь затем соединений Mn(II).

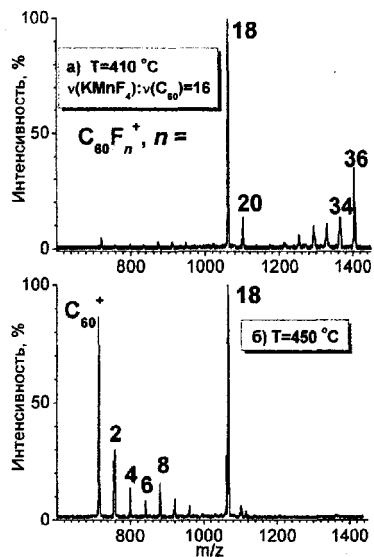


Рисунок 2. Масс-спектр (ЭУ, 19 эВ) газовой фазы системы $KMnF_4/C_{60}$, (а) 410 и (б) 450 °С.

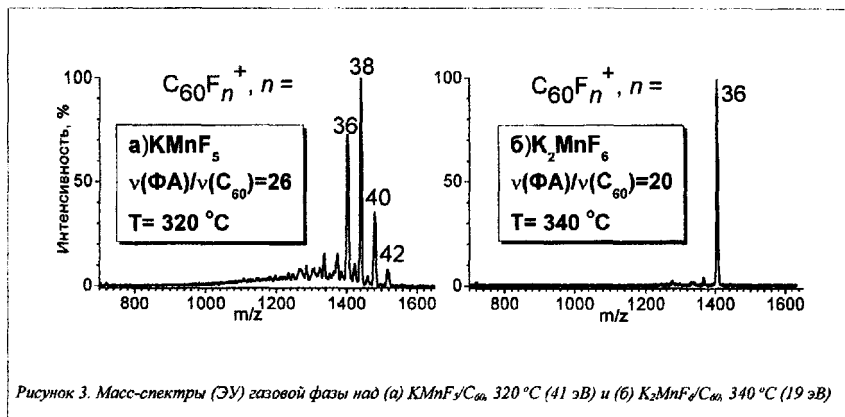


Рисунок 3. Масс-спектры (ЭУ) газовой фазы над (а) $\text{KMnF}_5/\text{C}_{60}$, 320°C (41 эВ) и (б) $\text{K}_2\text{MnF}_6/\text{C}_{60}$, 340°C (19 эВ)

Таким образом, было установлено, что увеличение координационного числа Mn(III) и Mn(IV) приводит к уменьшению фторирующей способности этих ФА, причем в случае Mn(III) этот эффект проявляется в заметно большей степени, и комплексы K_2MnF_5 и K_3MnF_6 не оказывают фторирующего действия на фуллерен.

Фторирование гексафторникелатом (IV) калия

Среди изученных в настоящей работе твердофазных ФА наиболее сильным является PrF_4 , который уже при 220°C приводит к образованию смеси ФФ C_{60}F_n , $n = 44-48$, а также «гиперфторированных» производных с $n = 50-90$. К сравнительно более слабым ФА следует отнести AgF_2 и TbF_4 ($T = 310^\circ\text{C}$), в реакциях с которыми был получен $\text{C}_{60}\text{F}_{44}$ в качестве основного продукта.⁴

Как показали наши исследования, гексафторникелат (IV) калия по своей фторирующей способности расположен между двумя этими группами ФА и при температуре 230°C приводит к образованию смеси $\text{C}_{60}\text{F}_{46}$ (100%)⁵ и $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ (70%).⁵ Таким образом, K_2NiF_6 является самым сильным твердофазным ФА по отношению к фуллерену, не приводящим к образованию "гиперфторированных" фуллеренов и сравним по активности с молекулярным фтором.

4 В определенных условиях (превышение пороговой температуры 350°C) в случае "Шч" развивается взрывообразный ход реакции, который также приводит к образованию среди прочих продуктов фторирования гиперфторированных производных фуллерена.

5 Интенсивности соответствующих ионов в масс-спектре (ЭУ, 70 эВ).

Фторирование высших фуллеренов

C₇₆ и C₈₄

Возможность проведения реакций фторирования фуллеренов *in situ* в масс-спектрометре позволила изучить в динамике процессы фторирования для таких редких и труднодоступных объектов, как высшие фуллерены. Согласно полученным результатам C₇₆ (>95%) и C₈₄ (>90%) реагируют с избытком K₂PtF₆ при более высоких температурах (410-530 °С), чем начинается реакция C₆₀ с этим ФА, и в начальный момент времени в обоих случаях в газовой фазе над реакционной смесью доминируют ФФ с высоким содержанием фтора: C₇₆F₃₈ и C₈₄F₄₀, соответственно (см. рисунки 4а и 4б). В качестве побочных продуктов присутствуют C₇₆F₃₀₋₃₄ и C₈₄F₃₀₋₃₈, а также смешанные Р,СР₃-производные, которые часто наблюдают при проведении фторирования фуллеренов при высокой температуре: C₇₆F₃₅CF₃ и C₈₄F₃₉CF₃.

Для фуллерена C₈₄ состав газовой фазы над реакционной смесью сохраняется постоянным в течение всего процесса фторирования в интервале температур 450-530 °С, в то время как для C₇₆ повышение температуры до 430 °С приводит к резкому изменению состава газовой фазы (см. вставку на рисунке 4б): C₇₆F₃₈ исчезает, а доминирующим компонентом газовой фазы становится C₇₆F₂₀. Таким образом, впервые продемонстрировано, что C₇₆ образует стабильный продукт C₇₆F₂₀, который в принципе может быть выделен в чистом виде.

Столь явная предпочтительность образования соединения с определенным составом по сравнению с ФФ с другим содержанием фтора позволяет предположить, что это может быть связано с существованием изомера C₇₆F₂₀, имеющего более высокую термодинамическую и кинетическую стабильность. Ранее Кларом и Кепертом^[2] на основании предположения о последовательном присоединении атомов фтора с S- или T-мотивом была предсказана

[2] Clare, B.W., Kepert, D.L. Stereochemical patterns in [76]fullerenes, C₇₆ to C₇₆H₂₈. // J.Mol.Struct. - 2001. - Т. 536. - С. 99-116.

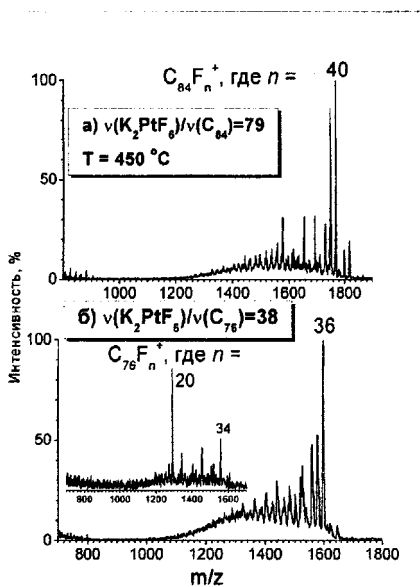
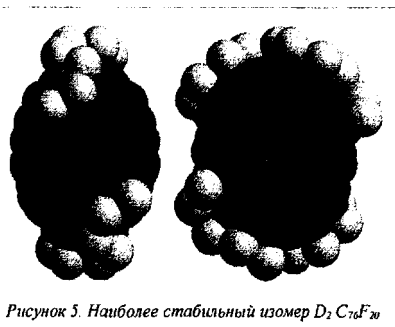


Рисунок 4. Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ) газовой фазы над реакционной смесью (а) K₂PtF₆/C₈₄, 450 °С и (б) K₂PtF₆/C₇₆, 410 °С (на вставке показан масс-спектр при 430 °С)

наиболее стабильная структура для $C_{76}H_{20}$. В настоящей работе осуществлен поиск наиболее термодинамически стабильных структур для всех возможных изомеров симметрии D_2 $C_{76}F_{20}$,⁶ а также для ряда менее симметричных структур, содержащих короноподобный или поясной мотив присоединения атомов фтора. Для этого на первом этапе были проведены квантово-механические расчеты для всех выбранных изомеров на уровне AM1. На



втором этапе энергии для ряда наиболее стабильных структур были уточнены методом ТФП.⁷ В результате были найдены два изомера, которые, по крайней мере, на 150 кДж/моль более стабильны по сравнению с остальными. Один из двух изомеров имеет симметрию C_g и основан на S-мотиве присоединения фтора, второй, наиболее стабильный (на 15 кДж/моль) изомер (D_2) имеет строение, показанное на рисунке 5, что совпадает с предсказанным Кларом и Кепертом¹⁴ предпочтительным изомером для $C_{76}H_{20}$. Этот изомер содержит два одинаковых фрагмента по 10 атомов фтора с S-мотивом присоединения и в целом напоминает строение $C_{60}F_{20}$.

Фторирование фуллера C₄

К настоящему времени хорошо изучен ряд кинетически устойчивых фуллеренов, среди которых можно выделить C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} . Для этих фуллеренов известно строение ряда их изомеров, выделен и охарактеризован ряд их производных. В гораздо меньшей степени исследованы фуллерены, у которых невелик энергетический зазор между ВЗМО и НСМО, или для которых основное энергетическое состояние является триплетным. Эти фуллерены крайне легко вступают в реакции полимеризации и окисления кислородом воздуха уже в процессе выделения их из сажи, что в значительной мере осложняет работу с ними. Одним из таких фуллеренов является C_{74} , строение которого из-за его высокой реакционной способности не было установлено до нашей работы. Сравнительно недавно была разработана методика выделения из фуллереновой сажи образцов, обогащенных этим фуллереном⁸, что впервые позволило изучить реакционную способность C_{74} в реакциях фторирования.

6 Расчет для всех возможных изомеров потребовал бы неприемлемо много времени, поэтому мы ограничились всеми возможными изомерами (11628), в которых сохранена симметрия исходного фуллера $C_{76}D_2$.

7 Расчеты проведены с использованием программы «Priroda» в базе TZZP с обменно-корреляционным функционалом PBE. Детальнее см. D.N. Laikov, Chem. Phys. Lett., 281, (1997), 151-156.

[3] Diener, M.D., Alford, J. Isolation and properties of small-bandgap fullerenes. // Nature. - 1998. - Т. 393. - С 668-671.

На первой стадии настоящей работы при изучении динамики реакций фторирования C_74 избытком FA *in situ* в масс-спектрометре нами было установлено, что при использовании MnF_3 основными продуктами синтеза ($T = 450^\circ C$) являются $C_{74}F_{38}$ и $C_{74}F_{40}$, в то время как при использовании K_2PtF_6 основным компонентом становится $C_{74}F_{38}$ ($T = 430^\circ C$, см. рисунок 6а). В последнем случае повышение температуры до $490^\circ C$ приводит к исчезновению из газовой фазы $C_{74}F_{38}$ и доминирующим продуктом становится $C_{74}F_{18}$ (см. рисунок 6б).

Дальнейшая работа была проведена в реакторе для твердофазных синтезов ($v(K_2PtF_6)/v(C_{60})=32$, $500^\circ C$, 10^{-4} Тор). В результате были получены образцы продуктов фторирования в количествах, достаточных для

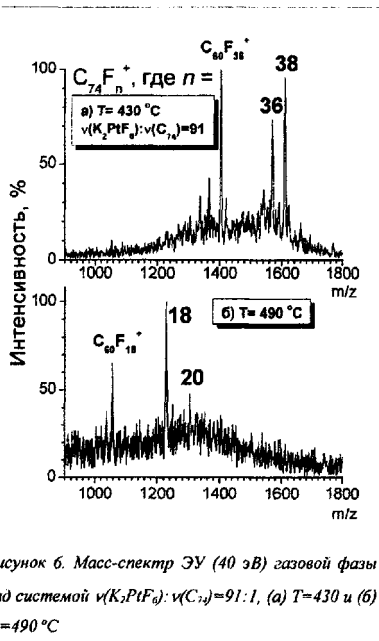


Рисунок 6. Масс-спектр ЭУ (40 эВ) газовой фазы над системой $v(K_2PtF_6):v(C_{74})=91:1$, (а) $T=430^\circ C$ и (б) $T=490^\circ C$

дальнейшего хроматографического разделения и идентификации. Выделенные фракции были проанализированы методом масс-спектрометрии ИЭР (см. таблицу 1).

Таблица 1. Молекулярный состав ВЭЖХ фракций, выделенных из продуктов фторирования C_{74} (по данным МС ИЭР).

Время выхода, мин	Идентифицированные компоненты	
	Основной компонент	Примеси
2,9	$C_{74}F_{38}$	$C_{60}F_{36}, C_{74}F_{37}CF_3$
8,7	$C_{74}(CF_3)_4$	$C_{74}(CF_3)_3F, C_{74}(CF_3)_4F_2$
10,0	$C_{74}F(CF_3)_3$	$C_{74}(CF_3)_2/4, C_{74}(CF_3)_3F, C_{60}F_2$
10,6	$C_{74}(CF_3)_2$	$C_{74}F(CF_3)_3/5, C_{74}(CF_3)_4, C_{74}(CF_3)_4F_2$
11,3	$C_{74}F(CF_3)_3$	$C_{74}(CF_3)_2/4, C_{74}(CF_3)_4F_2$
68-84	$C_{74}F_{18}$	

В итоге был выделен в индивидуальном виде основной продукт фторирования C_{74} - $C_{74}F_{38}$, для которого в дальнейшем был проведен ^{19}F ЯМР (376 МГц, CD_2Cl_2) анализ. В спектре ^{19}F ЯМР $C_{74}F_{38}$ (см. рисунок 7) присутствуют 7 сигналов (а-г) в характерном для ФФ диапазоне химических сдвигов (-128 - -170 м.д.) с площадями, относящимися как 2:6:6:6:6:6:6 (нормировано на 38 атомов фтора). Отсюда следует, что изомер $C_{74}F_{38}$ имеет группу симметрии D_3, C_{3h} или D_{3h} . При этом 2 атома фтора из 38 лежат на поворотной оси C_3 .

Сигнал (а), формируемый этими двумя атомами фтора расщепляется в кватрлет 1:3:3:1 ($J_{FF}=32,4$ Гц) под действием трех эквивалентных атомов фтора, окружающих каждый из этих атомов. Остальные шесть сигналов представляют сложные мультиплеты с неразрешенными КССВ. Двумерный корреляционный анализ подтверждает, что все семь сигналов принадлежат одной молекуле.

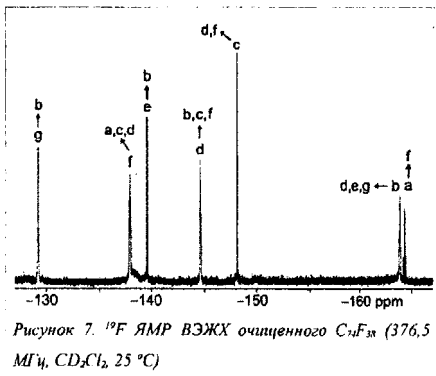


Рисунок 7. ^{19}F ЯМР ВЭЖХ очищенного $\text{C}_{74}\text{F}_{38}$ (376,5 МГц, CD_2Cl_2 , 25 °С)

Для дальнейших рассуждений о строении $\text{C}_{74}\text{F}_{38}$ необходимо привлечь информацию о строении исходного фуллерена. Как отмечалось выше, на сегодняшний день строение фуллерена C_{74} не было установлено из-за его высокой реакционной способности. Вместе с тем существуют работы,¹⁴¹ в которых доказано строение для более стабильных эндоэдральных производных C_{74} . Согласно этим данным, углеродный каркас C_{74} представляет собой единственно возможный изомер симметрии D_{3h} , подчиняющийся правилу изолированных пятиугольников. Поэтому этот изомер был выбран в качестве одного из вариантов строения каркаса в соединении $\text{C}_{74}\text{F}_{38}$. Также были рассмотрены 9 других возможных изомеров C_{74} , не подчиняющихся правилу изолированных пятиугольников, но удовлетворяющих наблюдаемой симметрии $\text{C}_{74}\text{F}_{38}$: C_{3h} , D_3 и D_{3h} . Как оказалось, наиболее стабильным среди указанных 9 изомеров является Оз изомер, содержащий пенталеновый фрагмент, при этом он все равно на 400 кДж/моль менее стабилен, чем первый из рассмотренных изомер с D_{3h} каркасом. Отсюда был сделан вывод, что фуллерен C_{74} , содержащийся в исследуемых образцах, имеет строение, отвечающее единственному D_{3h} изомеру, подчиняющемуся правилу изолированных пятиугольников.

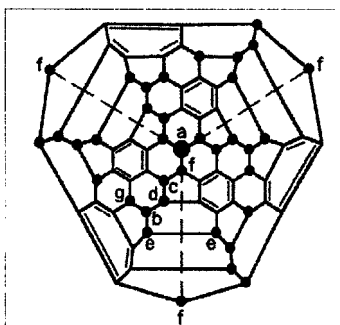


Рисунок 8. Строение $\text{C}_{74}\text{F}_{38}$. Молекула показана вдоль оси C_3 , два атома фтора, расположенные на этой оси заслоняют один другой

Для нахождения наиболее термодинамически стабильного изомера $\text{C}_{74}\text{F}_{38}$ были рассчитаны (AMI) энергии образования для всех возможных изомеров, удовлетворяющих ^{19}F ЯМР спектру. Для десятка наиболее стабильных изомеров энергии образования :

[4] Reich, A., Panthofer, M., Modrow, H., Wedig, U., Jansen, M. The structure of Ba@C_{74} . // J. Am. Chem. Soc. - 2004. - Т. 126. - С 14428-14434.

были уточнены методом ТФП.⁷ В результате расчетов получено, что наиболее стабильным (на 200 кДж/моль энергетически более стабильным по сравнению с ближайшим по энергии) является изомер, имеющий симметрию I_h , содержащий 6 изолированных бензолподобных колец (см. рисунок 8). Предложенный изомер удовлетворяет также двумерному корреляционному ^{19}F ЯМР. Отнесение сигналов в ^{19}F ЯМР спектре атомам фтора показано на рисунке 8.

Синтез и строение ТФМФ

Сравнительно высокая термическая стабильность⁸ и химическая устойчивость ФФ заметно облегчают применение различных методов для анализа этих соединений, а также способствуют исследованиям перспективных областей их практического применения. В этой связи представляется привлекательным другой класс галогенсодержащих производных - фторалкильные соединения. До выполнения настоящей работы эти соединения практически не изучались за исключением нескольких публикаций в начале 90-х годов.¹⁵¹

Известно, что средняя величина энергии разрыва связи в галогенсодержащих органических соединениях⁹ выше для фторпроизводных ($\text{C}-\text{CF}_3 \sim 400$ кДж/моль), чем для хлор- (~ 350 кДж/моль) и бромпроизводных (~ 300 кДж/моль), что может служить доводом в пользу ожидаемой большей термической стабильности ТФМФ по сравнению с другими галогенпроизводными фуллеренов. Кроме того, можно ожидать гораздо меньшую реакционную способность ТФМФ по сравнению с ФФ в реакциях замещения по $\text{S}_{\text{N}}2'$. ТФМФ можно рассматривать как перспективную группу соединений с относительно высокой термической и химической стабильностью. Присутствие электроакцепторных групп в составе этих соединений позволяет рассматривать ТФМФ как потенциальные компоненты электрохимических устройств.

В настоящей работе разработан эффективный метод синтеза ТФМФ, заключающийся в проведении термолитического трифторацетатов металлов в присутствии CeO в замкнутом объеме. Максимально степень трифторметилирования в наших синтезах достигает, по крайней мере, 23 CF_3 -групп на C_{60} .¹⁰ Разработанный метод позволил существенным образом подавить образование побочных продуктов - смешанных водородсодержащих ТФМФ. Полученные в ходе работы ТФМФ были выделены методом ВЭЖХ и идентифицированы с помощью масс-спектрометрии ЭУ и ИЭР (см. таблицу 2).

8 В отличие от хлор- и бромпроизводных фуллеренов.

[5] Fagan, P.J., Krusic, P.J., McEwen, C.N., Lazar, J., Parker, D.H., Wasserman, N.H.E. Production of Perfluoroalkylated Nanospheres from Buckminsterfullerene. // Science. - 1993.- Т. 262. - С 404-407.

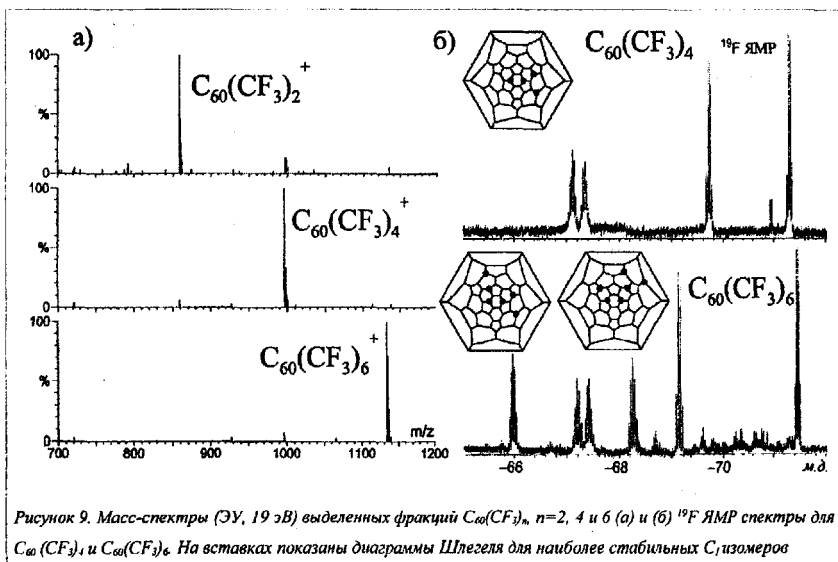
9 Эти величины относятся к энергии связи для ряда галогеналканов.

10 Как следует из масс-спектров (ЭУ, 70 эВ). Возможно наблюдаемый ион $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{23}^+$ является фрагментарным, в таком случае можно предположить, что число присоединенных CF_3 -групп достигает 24.

Таблица 2. Данные МС ИЭР и ЭУ о молекулярном составе ВЭЖХ фракций, выделенных из продуктов трифторметилирования

Соединение	Время выхода, мин	Соединение	Время выхода, мин
$C_{60}(CF_3)_{10}$	3,0	$C_{60}(CF_3)_{10}O$	3,0
$C_{60}(CF_3)_8$	3,8; 4,3-4,4	$C_{60}(CF_3)_8O$	3,5; 4,3-4,4
$C_{60}(CF_3)_6$	4,3-4,4; 4,6; 5,0; 5,2; 5,4; 5,6	$C_{60}(CF_3)_6O$	4,3-4,4; 4,6; 5,0; 5,6
$C_{60}(CF_3)_4$	5,0; 5,2; 5,6; 6,7	$C_{60}(CF_3)_4O$	5,6
$C_{60}(CF_3)_2$	6,9		

В результате хроматографического разделения были выделены соединения $C_{60}(CF_3)_2$ (6,9 мин), $C_{60}(CF_3)_4$ (6,7 мин) и $C_{60}(CF_3)_6$ (5,4 мин). На рисунке 9а представлены масс-спектры (ЭУ, 15 эВ) этих ТФМФ, демонстрирующие чистоту образцов. Для этих изомеров были получены одномерные и двумерные корреляционные ^{19}F ЯМР (толуол-*de*, 376 МГц) спектры. ^{19}F ЯМР спектр $C_{60}(CF_3)_2$ представлен синглетным сигналом при -70,1 м.д. ^{19}F ЯМР спектры (толуол-*dg*, 376 МГц) для $C_{60}(CF_3)_4$ и $C_{60}(CF_3)_6$ представлены на рисунке 9б и содержат, соответственно, четыре¹¹ и шесть¹² мультиплетов равной интенсивности. Двумерные корреляционные спектры демонстрируют тот факт, что все линии принадлежат одной молекуле и каждая из линий имеет резонанс с одной или двумя соседними. Это позволяет сделать следующие выводы: (i) оба изомера имеют симметрию G и (ii) каждый изомер имеет



11 -71,3 (3F, к, 12 Гц), -69,7 (3F, к, 14 Гц), -67,3 (3F, м, 14 Гц), -67,1 (3F, м, 12 Гц) м.д.

12 -71,5 (3F, к, 11 Гц), -69,1 (3F, к, 14 Гц), -68,3 (3F, п, 14,6 Гц), -67,4 (3F, м, 13Гц), -67,2 (3F, м, 16 Гц), -66,0 (3F, м, 12 Гц) м.д.

такой мотив присоединения CF₃-групп, в котором присутствуют относительно близкие контакты между ними.

На основании этих данных и после проведения квантово-механических расчетов (на первом этапе с использованием полуэмпирического подхода AM1, а на втором - метода функционала плотности)⁷ были найдены удовлетворяющие этим условиям термодинамически наиболее стабильные изомеры (см. таблицу 3).¹³ На вставке в рисунок 9б приведены диаграммы Шлегеля для наиболее стабильных изомеров для C₁-C₆₀(CF₃)₄ и C₁-C₆₀(CF₃)₆.

Применение масс-спектрометрии ИЭР для анализа ФФ и ТФМФ

Метод масс-спектрометрии с ионизацией методом электроспрея без преувеличения можно отнести к одному из самых молодых и бурно развивающихся направлений в масс-спектрометрии. Прежде всего, это обусловлено чрезвычайно мягким способом ионизации и перевода ионов анализита из конденсированной фазы в газовую, что в значительной мере расширяет класс объектов, которые могут быть изучены методом масс-спектрометрии.

Нами была изучена возможность применения масс-спектрометрии ИЭР для анализа ряда фуллеренов (C₆₀ и C₇₀), ФФ (C₆₀F₁₈, C₆₀F₂₀, C₆₀F₃₆, C₆₀F₄₄, C₆₀F₄₈, C₇₀F₃₈, C₇₀F₁₈) и ТФМФ (C₆₀(CF₃)_n, n = 1-9). Состав наблюдаемых ионов, помимо характерного для фуллеренов изотопного распределения, был подтвержден методом диссоциации активированной соударением (ДАС).

Исследовано влияние элюента (толуол, CH₂Cl₂, СНСл₃ и СН₃CN) на характер образования ионов в масс-спектрах ИЭР. Найдено, что регистрация ФФ и ряда ТФМФ возможна при использовании в качестве элюентов таких растворителей как толуол, CH₂Cl₂, СНСл₃. Однако при этом не достигается удовлетворительная чувствительность и чрезвычайно сильно проявляется

¹³ Для этого были рассчитаны все удовлетворяющие ¹³F ЯМР спектрам изомеры. Среди найденных изомеров были выбрано несколько наиболее стабильных, энергия которых в дальнейшем была уточнена методом функционала плотности.

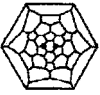
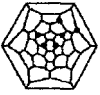
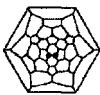
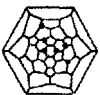
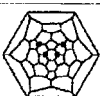
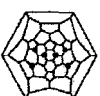
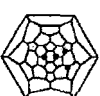
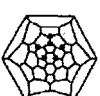
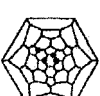
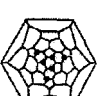
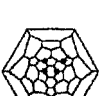
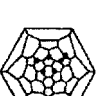
1-1		0,0	3-1		0,0
1-2		34,7	3-2		6,5
2-1		0,0	3-3		10,2
2-2		8,2	3-4		14,4
2-3		36,3	3-5		29,8
2-4		>50	3-6		39,7

Таблица 3. Наиболее стабильные изомеры C₆₀(CF₃)_n, n=2, 4 и 6 и относительные энергии их образования (кДж/моль)

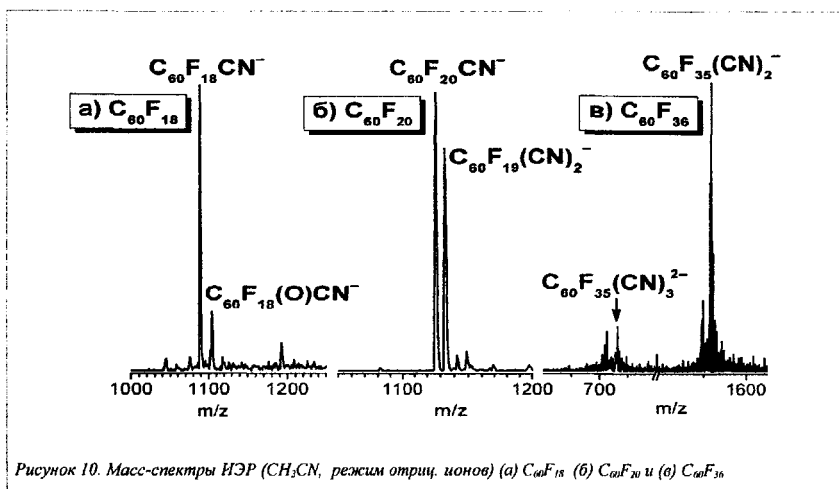


Рисунок 10. Масс-спектры ИЭР (CH_3CN , режим отриц. ионов) (а) $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ (б) $\text{C}_{60}\text{F}_{20}$ и (в) $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$

эффект подавления сигнала одних ионов другими, что не позволяет анализировать смеси ФФ и ТФМФ, содержащие соединения с заметно различающимся сродством к электрону.

Использование в качестве элюента ацетонитрила позволило, с одной стороны, повысить порог чувствительности методики, а с

другой - снизить эффект подавления сигналов одних ионов в присутствии других.

Как показано, в этом случае основным каналом образования ионов является присоединение к фуллеренам, их фторпроизводным (с

содержанием менее 40 атомов фтора) и ТФМФ цианид-аниона (см. рисунок 10а-в).

Причем, в ряду фторфуллеренов ($\text{C}_{60}\text{F}_{20}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{34}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$

и $\text{C}_{74}\text{F}_{38}$) происходит также частичное замещение атомов фтора на циано-

группу (в частности, для $\text{C}_{60}\text{F}_{20}$ обнаружен ион $\text{C}_{60}\text{F}_{19}(\text{CN})_2^-$, а для $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ в масс-спектре

доминирует ион $\text{C}_{60}\text{F}_{35}(\text{CN})_2^-$ - см. соответственно рисунки 10б и Юв). Для более фторированных фуллеренов ($\text{C}_{60}\text{F}_{44}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ см. рисунок 11) образование анионов происходит уже

без присоединения цианид-аниона, и в масс-спектре присутствуют лишь ионы фторфуллеренов, также отмечено образование двухзарядных ионов.

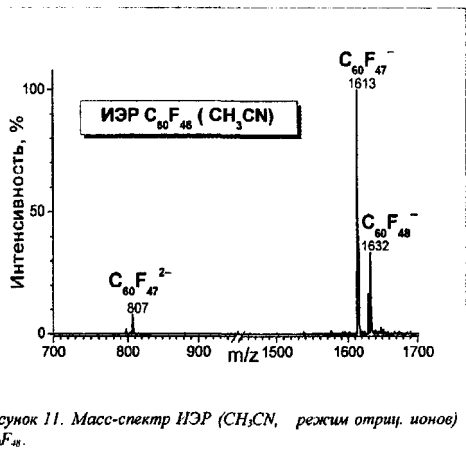


Рисунок 11. Масс-спектр ИЭР (CH_3CN , режим отриц. ионов) $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$.

без присоединения цианид-аниона, и в масс-спектре присутствуют лишь ионы фторфуллеренов, также отмечено образование двухзарядных ионов.

Выводы

1. Разработаны методы получения $C_{60}F_{44}$, $C_{74}F_{38}$ и $C_{60}(CF_3)_{2n}$, $n=1-4$. На основании одномерной и двумерной корреляционной ^{19}F ЯМР спектроскопии и квантово-механических расчетов определено строение $C_{74}F_{38}$ и ряда трифторметилпроизводных фуллера C_{60} , $C_{60}(CF_3)_{2n}$, $n=1-4$.
2. Установлено, что основным продуктом фторирования C_{84} гексафторплатинатом калия является $C_{84}F_{40}$, а в случае C_{76} - $C_{76}F_{36}$ и $C_{76}F_{20}$, для последнего предложено строение на основании квантово-механических расчетов.
3. Показано на примере реакций C_{60} с бинарными (AgF , AgF_2 , CeF_4 , TbF_4 и PrF_4) и комплексными фторидами ($KMnF_4$, K_2MnF_5 , K_3MnF_6 , K_2MnF_5 , $KMnF_5$, K_2MnF_6 , Li_2MnF_6 , Na_2MnF_6 и K_2NiF_6), что путем варьирования степени окисления, координационного числа центрального металла в комплексе и природы щелочного металла можно получить фторфуллерены с содержанием от 2 до 48 атомов фтора, а при использовании PrF_4 отмечено образование «гиперфторированных» фуллеренов, содержащих до 90 атомов фтора.
4. Разработан метод качественного анализа ФФ и ТФМФ с применением масс-спектрометрии ионизации электрораспылением.
5. Разработаны методики количественного анализа C_{60} , C_{70} , $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$ и их смесей методом ВЭЖХ.

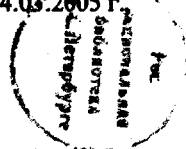
Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях

- [1] Игнатьева, Д., Дорожкин, Е., Стрелецкий, А., Горюнков, А., Сидоров, Л., Болталлина, О. О применении МАЛДИ масс-спектрометрии для анализа трифторметилпроизводных фуллерена Сю // Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии, 2-ой Международный семинар-школа. Сборник тезисов. - 2004. - С. 204.
- [2] Марков, В., Горюнков, А., Борщевский, А., Алешина, В., Дорожкин, Е., Болталлина, О., Сидоров, Л. Масс-спектральное определение энергии ионизации и сродства к электрону трифторметилных производных фуллерена. // Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии, 2-ой Международный семинар-школа. - 2004. - С. - 182.
- [3] Goryunkov, A.I., Ioffe, I.N., Kuvychko, I.V., Yankova, T.S., Markov, V.Y., Streletskii, A.V., Dick, D.L., Sidorov, L.N. Trifluoromethylated [60]fullerenes: synthesis and characterization. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. - 2004. - № 12. - С 181-185.
- [4] Goryunkov, A.A., Markov, V.Y., Ioffe, I.N., Bolskar, R.D., Diener, M.D., Kuvychko, I.V., Strauss, S.H., Boltalina, O.V. $C_{58}F_{38}$: An Exohedral Derivative of a Small-Bandgap Fullerene with D_{3h} Symmetry. // Angew.Chem.IntEd. - 2004. - № 43. - С 997-1000.
- [5] Ioffe, I., Goryunkov, A., Boltalina, O., Borschevsky, A., Sidorov, L. Computational study of structure and thermochemistry of some endo- and exohedral fullerene derivatives. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. - 2004. - № 12. - С 169-173.
- [6] Popov, A., Goryunkov, A., Goldt, I., Kuvychko, I., Seppelt, K., Hunnius, W., Strauss, S., Boltalina, O. Raman, Infrared and Theoretical Studies of Fluorofullerene $C_{60}F_n$. // J. Phys. Chem. A. - 2004. - Т. 108. - С 11449-11456.
- [7] Boltalina, O.V., Goryunkov, A.A., Markov, V.Y., Ioffe, I.N., Sidorov, L.N. In situ synthesis and characterization of fullerene derivatives by Knudsen-cell mass spectrometry. // Int. J. Mass Spec. - 2003. - Т. 228. - С 807-824.
- [8] Goryunkov, A.I., Kuvychko, I.V., Ioffe, I.N., Dick, D.L., Sidorov, L.N., Strauss, S.H., Boltalina, O.V., Isolation of $C_{60}(CF_3)_n$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10$) with high compositional purity. J. Fluorine Chem. - 2003. - Т. 124. - С 61-64.
- [9] Avent, A.G., Boltalina, O.V., Goryunkov, A.A., Darwish, A.D., Markov, V.Y., Taylor, R. Isolation and characterisation of $C_{60}(CF_3)_2$. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. - 2002. - № 10. - С 235-241.
- [10] Goryunkov, A.A., Markov, V.Y., Boltalina, O.V., Zemva, B., Abdul-Sada, A.J.C, Taylor, R. Reaction of silver(I) and (II) fluorides with G_{30} : thermodynamic control over fluorination level. // J. Fluorine Chem. - 2001. - Т. 112. - С 191-196.

02.00

Отпечатано в копицентре
Москва, Ленинские горы, МГУ, 1 Гуманитарный корпус.
www.stprint.ru e-mail: zakaz@stprint.ru тел. 939-3338
тираж 100 экз. Подписано в печать 04.03.2005 г.

22 МАР 2005



108