

На правах рукописи

Серов Михаил Георгиевич

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФТОРПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ
МЕТОДАМИ ТВЕРДОФАЗНОГО И ЖИДКОФАЗНОГО ФТОРИРОВАНИЯ

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Научный руководитель: доктор химических наук
Доброхотова Жанна Вениаминовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Борщевский Андрей Яковлевич

доктор химических наук, профессор
Первов Владислав Серафимович

Ведущая организация: Институт физики высоких давлений
им. Л.Ф. Верещагина РАН

Защита диссертации состоится «22» декабря 2009 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д. 31. Автореферат диссертации см. на сайте www.igic-ras.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Автореферат разослан «20» ноября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Фторфуллерены представляют немалый интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для прикладной науки. Наличие атомов фтора, присоединенных непосредственно к фуллереновому каркасу, наделяет фторпроизводные фуллеренов ярко выраженными электроноакцепторными свойствами, благодаря чему они могут быть использованы в устройствах для преобразования энергии. Высокое сродство к электрону позволяет применять фторфуллерены в качестве *p*-легирующих добавок при изготовлении светодиодов на основе органических полупроводников. Другим свойством, вызывающим интерес к фторфуллеренам, является их высокая окислительная способность, что делает их перспективными с точки зрения использования в качестве электродных материалов в литиевых батареях. Фторфуллерены проявляют высокую активность в реакциях нуклеофильного замещения и имеют хорошую растворимость во многих органических растворителях, поэтому могут использоваться в качестве исходных веществ для получения других соединений фуллеренов.

Фторфуллерены являются одним из самых богатых классов фуллереновых производных: в индивидуальном состоянии получено несколько десятков таких соединений. Однако методики препаративного синтеза к настоящему моменту предложены лишь для четырех из них: $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{24}$, $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$. Подавляющее большинство известных фторфуллеренов получают в твердофазных реакциях с фторидами переходных металлов, проходящих при повышенных температурах. Реакции сопровождаются миграцией атомов фтора по фуллереновой сфере, и образуются наиболее энергетически выгодные изомеры. Это в значительной мере упрощает изомерный состав продуктов, ограничивая его лишь термодинамически устойчивыми изомерами. Практически основными продуктами оказываются $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$ для C_{60} , остальные же получают в весьма малых количествах как побочные продукты. Поэтому основная на сегодняшний день задача в химии фторфуллеренов – развитие методов синтеза этих соединений, поиск новых синтетических путей, в частности, не требующих высоких температур, наряду с модификацией существующих путей на основе твердофазных реакций.

Цель работы

Разработка синтетических методик для получения новых, в том числе термически неустойчивых, фторфуллеренов. Выделение новых фторпроизводных фуллеренов в индивидуальном состоянии и установление их строения.

Научная новизна

1. Исследовано взаимодействие фуллерена C_{60} с рядом комплексных фторидов марганца. Показано, что оптимальным для получения низших фторфуллеренов является использование $KMnF_4$.
2. Установлено строение нового изомера $C_{60}F_8$. Однозначно установлено строение $C_{60}F_7CF_3$ и ранее известного изомера $C_{60}F_8$.
3. Впервые показано, что фторид цезия в среде жидкого Br_2 обладает фторирующими свойствами по отношению как к фуллеренам C_{60} и C_{70} , так и их производным – $T_h-C_{60}Br_{24}$, $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$ и $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$. Достижимая степень фторирования – 36 и более заместителей на одну молекулу – высока и сравнима с таковой для сильных фторирующих агентов, таких как MnF_3 и CeF_4 .
4. Разработан новый метод получения фторпроизводных фуллеренов через заместительное фторирование хлорфуллеренов в среде органических растворителей.
5. Впервые выделены смешанные хлорфторфуллерены – $C_{60}Cl_3F$ и $C_{60}ClF_5$. Также получены новые изомеры фторфуллеренов $C_{60}F_4$ и $C_{60}F_6$. Для всех этих соединений предложено строение.

Практическая значимость

Разработанные методики жидкофазного фторирования, в отличие от большинства известных на сегодняшний день, являются низкотемпературными. Это позволяет проводить фторирование термически неустойчивых веществ и получать термически неустойчивые продукты. Методики открывают пути к получению фторпроизводных фуллеренов в препаративных количествах, достаточных как для использования их в качестве стартового материала в синтезе других производных фуллеренов, так и для детального изучения их свойств и поиска возможностей использования в промышленности.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты твердофазного фторирования [60]фуллерена комплексными фторидами марганца.
2. Строение $C_{60}F_7CF_3$, двух изомеров $C_{60}F_8$, один из которых получен впервые, и новых изомеров $C_{60}F_4$ и $C_{60}F_6$.
3. Фторирование фуллеренов и их производных фторидом цезия в среде жидкого Br_2 .
4. Фторирование хлорфуллеренов в среде органических растворителей.
5. Получение и строение первых смешанных хлорфторфуллеренов – $C_{60}FCl_5$ и $C_{60}F_5Cl$.

Личный вклад автора заключается в разработке экспериментальных методик, получении исследуемых образцов, хроматографическом выделении и очистке индивидуальных веществ, анализе данных масс-спектрометрии МАЛДИ и спектроскопии ЯМР ^{19}F , проведении и интерпретации результатов квантово-химических расчетов, а также в представлении результатов работы на научных конференциях и написании статей.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на 14-м Европейском симпозиуме по фторной химии (Познань, Польша, 11-16 июля 2004), 17-й зимней конференции по химии фтора (Флорида, США, 9-14 января 2005), 207-ом съезде Электрохимического Общества (Квебек, Канада, 15-20 мая 2005), XV Международной конференции по химической термодинамике (Москва, Россия, 27 июня - 2 июля 2005), XVII Украинской конференции по неорганической химии (Львов, Украина, 15-19 сентября 2008), 9-й Международной конференции по фуллеренам и углеродным кластерам (Санкт-Петербург, Россия, 6-10 июля 2009), 8-й Всероссийской конференции по химии фтора (Черноголовка, Россия, 22-25 ноября 2009).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ, и 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы из 102 наименований. Материал диссертации изложен на 125 страницах, содержит 41 рисунок и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Во введении дается общее представление об объекте исследований – фторфуллеренах, обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы.

2. Обзор литературы

Приводится информация по строению и свойствам известных фторфуллеренов. Рассматриваются известные методы получения фторфуллеренов, центральное место среди которых занимают твердофазные реакции с фторидами переходных металлов, кратко обсуждаются особенности каждого метода. Дана обзорная информация по основным физико-химическим методам исследования, применяемым в химии фторфуллеренов, особое внимание уделено масс-спектрометрии, хроматографии и спектроскопии ЯМР.

3. Экспериментальная часть

3.1. Реактивы

В работе использовались коммерческие реагенты высокой чистоты: C_{60} (99,98%, Term USA), C_{60} (99,8%, Term USA), ICl (98%, Acros Organics), AgF (99%, ABCR GmbH), CsF (99%, Fluka), KF (99%, Fluka), *o*-дихлорбензол (99%, Acros Organics), 18-краун-6 (99%, Acros Organics) и $(n-C_8H_{17})_4NBr$ (99%, Acros Organics).

Препараты $KMnF_4$, K_2MnF_5 , K_3MnF_6 , $KMnF_5$ и K_2MnF_6 были синтезированы по известным методикам¹. Препарат $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ также был приготовлен по известной методике².

Непосредственно в ходе работы с использованием известных синтетических методик были синтезированы $T_h-C_{60}Br_{24}$, $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$, $C_s-C_{60}Cl_6$ и $C_s-C_{70}Cl_{10}$.

¹ Синтез проводили д-р З. Мазей и д-р С. Жемва (Институт неорганической химии, Любляна, Словения)

² Синтез проводил асп. П.С. Самохвалов (МГУ имени М.В. Ломоносова, химический ф-т)

3.2. Приборы

Масс-спектры электронной ионизации регистрировали на магнитно-секторном масс-спектрометре МИ-1201³, снабженным эффузионной ячейкой Кнудсена, при ионизирующих напряжениях в диапазоне 20-40 В.

Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбции-ионизации (МАЛДИ) регистрировали на масс-спектрометре Bruker AutoFlex⁴ (Bruker Daltonics, Inc., Германия), оснащенный времяпролетным масс-анализатором (337-нм, N₂ лазер). В качестве матрицы использовался *транс*-2-[3-{4-*трет*-бутилфенил}-2-метил-2-пропенил-иден]-малонитрил (ДЦТБ).

Анализ, разделение и очистку методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) осуществляли на приборах Waters 1515 и Agilent 1100, использовались хроматографические колонки Cosmosil Buckyprep 4,6 мм × 250 мм, 10 мм × 250 мм и 20 мм × 250 мм и Regis Buckyclutcher 20 мм × 250 мм. В качестве элюента использовался чистый толуол и смеси толуол-гексан различных соотношений.

Съемка спектров ЯМР ¹⁹F производилась с помощью спектрометра Avance-400 фирмы Bruker⁵, рабочая частота 376,5 МГц. Для приготовления растворов использовался CDCl₃, в качестве внутреннего стандарта использовался гексафторбензол C₆F₆ ($\delta = -162,9$ м.д.)

Квантово-химические расчеты равновесной геометрии молекул и тензоров магнитного экранирования ядер фтора были осуществлены в рамках метода функционала плотности (ФП), реализованного в программе «PRIRODA», с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и базиса TZ2P [1]. Оптимизация геометрии проводилась без ограничения на симметрию молекулы до достижения среднеквадратичного градиента энергии 10⁻⁵ Хартри/Å. Для предварительного отбора наиболее стабильных структур и оптимизации геометрии применялся полуэмпирический метод AM1. Полуэмпирические расчеты выполнялись с помощью программы PC-GAMESS [2].

3 Работы на масс-спектрометре проводил к.х.н. Горюнков А.А. (МГУ имени М.В. Ломоносова, химический ф-т)

4 Регистрацию спектров осуществлял к.х.н. Марков В.Ю. (МГУ имени М.В. Ломоносова, химический ф-т)

5 Регистрацию спектров осуществлял к.х.н. Хаврель П.А. (МГУ имени М.В. Ломоносова, химический ф-т)

3.3. Техника проведения экспериментов по получению фторфуллеренов

Для предварительной оценки реакционной способности твердофазного фторирующего агента по отношению к фуллерену проводили пробные эксперименты *in situ* в масс-спектрометре: реакцию смесь загружали в эффузионную ячейку Кнудсена и осуществляли её нагрев. Наблюдение за ходом реакции вели в режиме реального времени по составу газовой фазы.

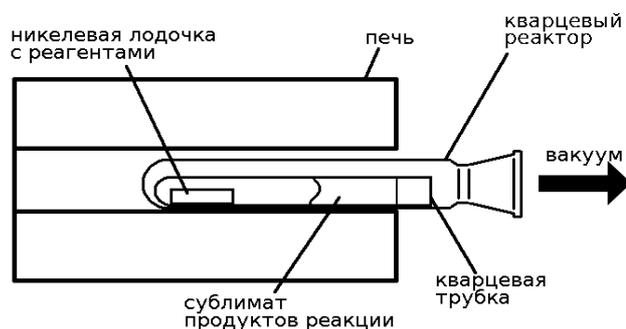


Рисунок 1. Установка для твердофазных синтезов

Эксперименты по фторированию в установке для твердофазных синтезов (рисунок 1) проводились по следующей схеме: тщательно перетёртую смесь фуллерена и фторирующего агента загружали в никелевую лодочку, которую помещали внутрь кварцевой трубки и затем вакуумировали с помощью масляного насоса внутри кварцевого реактора. Далее реактор помещали в градиентную печь, так, чтобы лодочка находилась в центре горячей зоны печи. Реакционную смесь выдерживали при нужной температуре в условиях динамического вакуума. В ходе процесса продукты сублимировались из зоны реакции и конденсировались на более холодных частях кварцевой трубки, расположенных ближе к краю печи. Продукты собирали и анализировали методами ВЭЖХ, масс-спектрометрии МАЛДИ и спектроскопии ЯМР ^{19}F .

Реакции жидкофазного фторирования проводились следующим образом: к навеске фуллеренового субстрата добавляли необходимое количество растворителя и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 5–10 мин. Затем в сухой камере⁶ взвешивали необходимое количество фторирующего агента, после чего по возможности быстро помещали его в раствор (в экспериментах в среде жидкого Br_2 реагенты помещали в растворитель одновременно). Реакционную смесь термостатировали в закрытом реакторе при перемешивании в течение заданного времени. В экспериментах, проводившихся

⁶ Практически все фторирующие агенты, использованные в данной работе, сильно гигроскопичны.

при температуре кипения растворителя, использовали обратный холодильник с водяным охлаждением, снабженный хлоркальциевой трубкой. В ходе реакции отбирали пробы раствора и анализировали их методами ВЭЖХ, масс-спектрометрии МАЛДИ и спектроскопии ЯМР ^{19}F . По окончании реакции растворитель отгоняли, сухой продукт растворяли в толуоле или одихлорбензоле и отделяли от нерастворившегося остатка при помощи фильтрования на бумажном фильтре.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Твердофазное фторирование фуллерена C_{60}

Основным путём получения фторфуллеренов в настоящее время являются твердофазные реакции фуллеренов с фторидами переходных металлов. Варьируя фторирующий агент и условия проведения реакции, можно контролировать степень фторирования фуллерена. Ориентируясь на те или иные фторфуллерены, можно подобрать ряд наиболее перспективных фторирующих агентов и планировать эксперименты, основываясь на таком подборе.

К моменту выполнения работы для соединений $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ и $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ были предложены методики получения в препаративных количествах, и эти производные были в целом достаточно полно изучены. Поэтому с точки зрения данной работы интерес представляли фторфуллерены с промежуточной степенью фторирования, в частности, низшие производные ($\text{C}_{60}\text{F}_{2n}$, где $n < 9$).

Рассмотрение круга возможных фторирующих агентов, осуществленное в рамках настоящего исследования, показало, что одним из наиболее интересных классов соединений, фторирующая способность которых по отношению к фуллеренам изучена недостаточно, являются комплексные фториды марганца.

Эксперименты по фторированию проводились *in situ* в ячейке Кнудсена и в установке для твердофазных синтезов. Условия экспериментов приводятся в таблице 1.

Установлено, что из трехвалентных соединений марганца фторирующее действие на фуллерен оказывает только KMnF_4 . Среди продуктов реакции, согласно данным масс-спектрометрии ЭИ, наряду со значительными количествами $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ и $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$, присутствуют заметные количества низших фторфуллеренов $\text{C}_{60}\text{F}_{2n}$, где $n = 1-6$, а также $\text{C}_{60}\text{F}_{20}$ (рисунок 2, слева).

Таблица 1. Условия экспериментов по фторированию C_{60} комплексными фторидами марганца и качественный состав смеси продуктов.

Фторагент (ФА)	Т, °С	тип эксперимента	n(ФА)/ n(C_{60})	Продукты	
				основные	побочные
$KMnF_4$	320	<i>in situ</i>	26	C_{60} , $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$	$C_{60}F_{8-12}$, $C_{60}F_{16}$, $C_{60}F_{20}$
	410			$C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$	$C_{60}F_{2-10}$, $C_{60}F_{20}$, $C_{60}F_{28-34}$
K_2MnF_5	460			установка	48
K_3MnF_6	460	установка	59		
$KMnF_5$	320	<i>in situ</i>	26	$C_{60}F_{32-42}$	
	410			C_{60}	$C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{2-10}$
K_2MnF_6	340	<i>in situ</i>	20	$C_{60}F_{36}$	
	430			C_{60} , $C_{60}F_{18}$	$C_{60}F_{2-12}$, $C_{60}F_{20}$, $C_{60}F_{28-34}$

Показано, что K_2MnF_5 и K_3MnF_6 практически не оказывают на фуллерен фторирующего воздействия. Примечательно, что с повышением количества координированного фтора наблюдается столь сильное снижение фторирующей активности: от высокой для MnF_3 (основной продукт фторирования – $C_{60}F_{36}$) к умеренной для $KMnF_4$ и к отсутствию таковой в случае K_2MnF_5 и K_3MnF_6 .

Соединения четырехвалентного марганца оказались достаточно сильными фторирующими агентами. Взаимодействие фуллерена с $KMnF_5$ приводит к образованию высших производных вплоть до $C_{60}F_{42}$ (рисунок 2, в середине); при повышении температуры доминирующим ионом становится C_{60}^+ , наблюдается падение относительных интенсивностей ионов высших фторфуллеренов и одновременный рост интенсивностей сигналов для ионов низкофторированных производных, которые, однако, все же слишком низки, чтобы можно было рассчитывать на возможность выделения значительных их количеств. В результате реакции C_{60} с K_2MnF_6 образуется, в основном, $C_{60}F_{36}$ (рисунок 2, справа). Повышение температуры приводит к снижению интенсивности иона $C_{60}F_{36}^+$, доминирующим ионом становится $C_{60}F_{18}^+$.

При сопоставлении результатов экспериментов с KMnF_5 и K_2MnF_6 видно, что, как и в случае с соединениями трехвалентного марганца, при увеличении количества координированного фтора происходит снижение фторирующей способности комплексных фторидов по отношению к фуллерену.

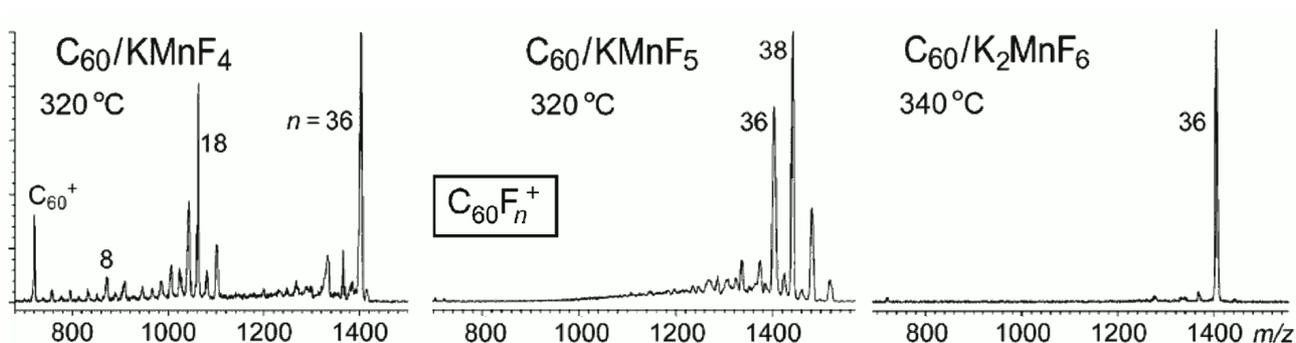


Рисунок 2. Масс-спектры ЭИ (режим положительных ионов) для экспериментов по фторированию C_{60} в ячейке Кнудсена.

Наиболее перспективным для дальнейших исследований был признан KMnF_4 . В установке для твердофазных синтезов был выполнен ряд экспериментов с целью поиска условий, оптимальных с точки зрения выходов интересующих соединений (каковыми являлись низшие фторфуллерены). Эксперименты показали, что максимальный выход последних достигается при использовании количественного соотношения фторагента и фуллерена 28:1, температуры 470 °C и времени синтеза 5 ч. В таких условиях из 339 мг C_{60} было получено 359 мг продуктов.

Методом ВЭЖХ с использованием колонок Cosmosil Buckyprep, 20 мм × 250 мм, и Regis Buckyclutcher, 20 мм × 250 мм (элюент – толуол) из смеси продуктов выделены отдельные соединения, состав которых установлен методом масс-спектрометрии МАЛДИ и спектроскопии ЯМР ^{19}F . В частности, были выделены два изомера C_{60}F_8 в соотношении 3:1, один из которых упоминается в литературе [3], второй же получен впервые.

Установление строения двух изомеров C_{60}F_8 . Спектр ЯМР ^{19}F C_{60}F_8 -1 (известный изомер, спектр соответствует описанному в литературе [3]) и C_{60}F_8 -2 представлены на рисунке 3. Интенсивности сигналов C_{60}F_8 -1 соотносятся как 1:2:2:2:1, что может соответствовать только молекулярной симметрии C_s , в которой два непарных атома фтора лежат на плоскости симметрии.

Интенсивности сигналов $C_{60}F_{8-2}$ соотносятся как 2:2:2:2; такое соотношение может соответствовать молекуле симметрии C_s , C_2 или C_i .

В работе [3], где впервые сообщается о получении первого изомера $C_{60}F_8$, для него уже предлагалось строение (структура 3 на рисунке 3). Предпочтение именно такому варианту отдавалось, главным образом, исходя из предположения, что твердофазное фторирование подчиняется кинетическому контролю, при котором каждое следующее фторпроизводное получается последовательным 1,2-присоединением двух атомов фтора к предыдущему; в частности, из $C_{60}F_8$ предлагавшегося строения подобным образом можно построить $C_{60}F_{18}$, который образуется в качестве основного продукта. Однако существует немало свидетельств, опровергающих это предположение: например, известно, что твердофазное фторирование $C_{60}F_{18}$ приводит в т.ч. к C_3 -изомеру $C_{60}F_{36}$, хотя прийти от первого ко второму последовательными актами 1,2-присоединения никак нельзя. Подобные факты привели, в частности, авторов [4] к заключению, что при высокотемпературных процессах атомы фтора меняют свое положение на фуллереновой сфере, и такие реакции подчиняются, прежде всего, термодинамическому контролю, а не кинетическому, приводя в конечном итоге к наиболее стабильным соединениям.

Таким образом, логичным было, используя квантово-химические расчеты, провести исследование стабильности всех возможных изомеров $C_{60}F_8$, согласующихся по симметрии с видом спектров ЯМР.

В ходе теоретического рассмотрения был построен полный список изомеров $C_{60}F_8$, обладающих симметрией C_s , C_2 или C_i . Расчеты относительной энергии образования проводились методами AM1 и ФП в несколько этапов. Для изомеров, имевших энергию образования в диапазоне 0–140 кДж/моль по методу ФП, была проведена полная оптимизация геометрии. По результатам расчетов были выявлены две наиболее стабильные структуры с разницей в энергии образования в 5,5 кДж/моль, обладающие симметрией C_s и C_2 , которые были приписаны изомерам $C_{60}F_{8-2}$ и $C_{60}F_{8-1}$ соответственно (структуры (1) и (2) на рисунке 3). Следующий по энергии изомер отстоит от (1) на 30 кДж/моль, а изомер, предложенный авторами [3] – на 44,9 кДж/моль. Строение изомеров (1) и (2) также хорошо согласуются с данными двумерной корреляционной

спектроскопии ЯМР. Величины химических сдвигов, рассчитанные для них методом ФП, также имеют хорошее соответствие экспериментальным данным (в то время как расчетные значения химических сдвигов для предложенной ранее структуры $C_{60}F_8$ согласуются с экспериментом хуже).

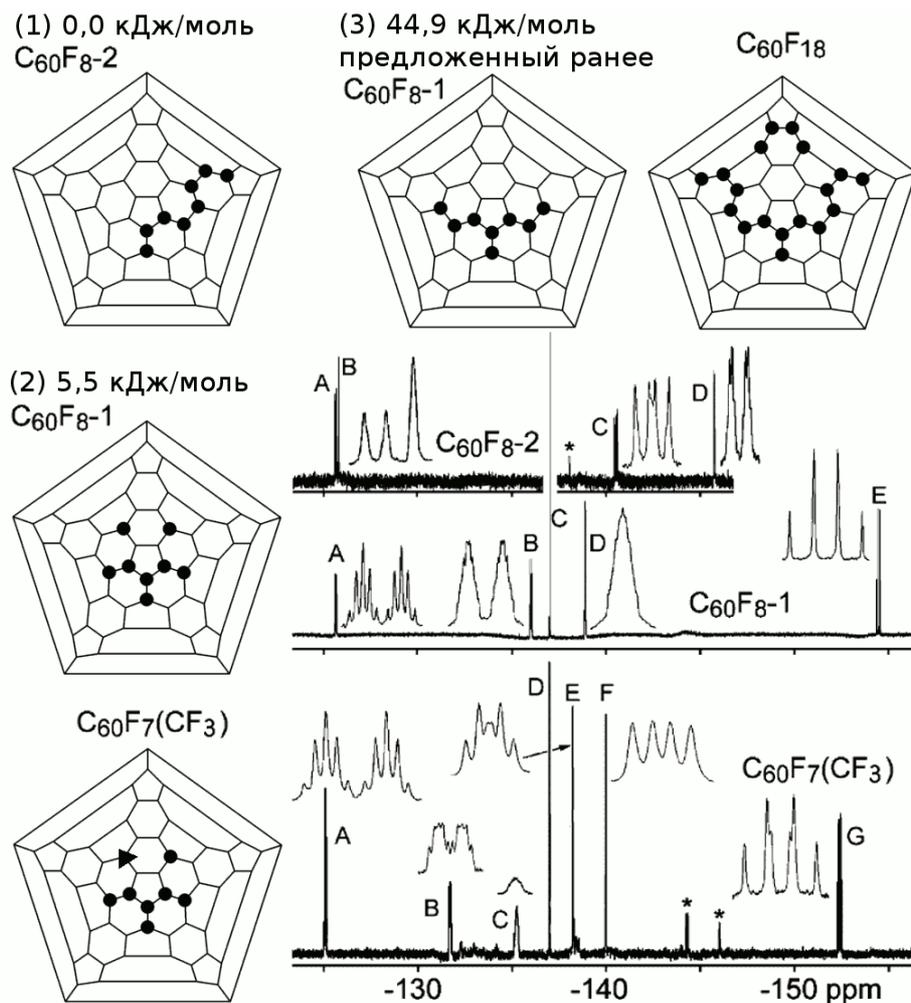


Рисунок 3. Спектры ЯМР ^{19}F и диаграммы Шлегеля $C_{60}F_8$ и $C_{60}F_7CF_3$ (треугольником на диаграмме Шлегеля отмечена CF_3 -группа).

Также в ходе работы было выделено

соединение $C_{60}F_7CF_3$ и зарегистрирован его спектр ЯМР ^{19}F , который соответствует литературному [3]. Авторы работы [3] предложили для $C_{60}F_7CF_3$ строение на основании строения $C_{60}F_8$. Поскольку в настоящей работе установлено, что $C_{60}F_8$ имеет иное строение, мотив присоединения в $C_{60}F_7CF_3$ был пересмотрен на основании детального анализа спектра ЯМР ^{19}F . В частности, отсутствие влияния ширины сигнала, соответствующего CF_3 -группе, исключает её *орто*-контакт с атомом фтора. В то же время, величина константы спин-спинового взаимодействия 19 Гц слишком мала для *пара*-положения и, таким образом, подходит только *мета*-соседство. При этом дублет указывает на взаимодействие только с одним атомом фтора. Всем этим требованиям удовлетворяет структура, показанная на рисунке 3, которая аналогична

структуре для $C_{60}F_8-1$.

Такое строение также хорошо согласуется с квантово-химическими расчетами относительной энергии образования изомеров (по методу ФП соединение с таким мотивом на 48,8 кДж/моль стабильнее, чем предложенное в [3]) и химических сдвигов фтора, а также данными двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР ^{19}F .

4.2. Жидкофазное фторирование фуллеренов и их производных

Варьирование фторирующего агента в реакциях твердофазного фторирования позволяет изменять состав продуктов реакции и добиваться более высоких выходов тех или иных фторпроизводных. Тем не менее, их содержание даже в лучшем случае не превышает нескольких процентов, и основными продуктами остаются нецелевые производные (например, $C_{60}F_{18}$ или $C_{60}F_{36}$ для C_{60}). Другим недостатком твердофазного метода является невозможность получения термически неустойчивых соединений, поскольку процесс проходит при повышенных температурах.

Вышеперечисленные ограничения твердофазных методик фторирования обуславливают острую необходимость в разработке альтернативных методов получения фторпроизводных.

В органической химии одним из способов получения фторпроизводных являются реакции замещения атомов галогена в хлор- и бромпроизводных на атомы фтора при помощи различных неорганических фторидов.

4.2.1. Фторирование в среде жидкого Br_2

Субстратом для проведения реакции замещения могут быть не только синтетически доступные бром- и хлорфуллерены, но и промежуточные соединения, образующиеся во время их получения. Это может быть использовано, если замещение атомов галогена на атомы фтора проводить непосредственно в процессе образования галогенфуллерена.

Для подобных экспериментов хорошо подходит бромирование фуллеренов, осуществляемое в среде жидкого брома; в нём растворимы некоторые неорганические фториды, в частности, CsF , который и был использован в настоящей работе.

Показано, что фторирование фуллеренов C_{60} и C_{70} идёт уже при комнатной температуре. К интересным результатам приводит фторирование при температуре кипения брома ($59\text{ }^\circ\text{C}$): согласно масс-спектрометрии МАЛДИ, получаются высокофторированные соединения вплоть до $C_{60}F_{36}$ и $C_{70}F_{40}$, а также их оксопроизводные.

В качестве субстрата также был использован $T_h-C_{60}Br_{24}$, являющийся конечным продуктом бромирования C_{60} в среде жидкого брома. Показано, что фторирование $T_h-C_{60}Br_{24}$ приводит к сложной смеси $C_{60}F_{36}$ и полиоксидов вида $C_{60}F_{36}O_n$, где $n \leq 9$.

При фторировании $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ все 12 CF_3 -групп сохраняются и присоединяется до 16 атомов фтора, что приводит к производным вида $C_{60}(CF_3)_{12}F_n$, где $n \leq 16$.

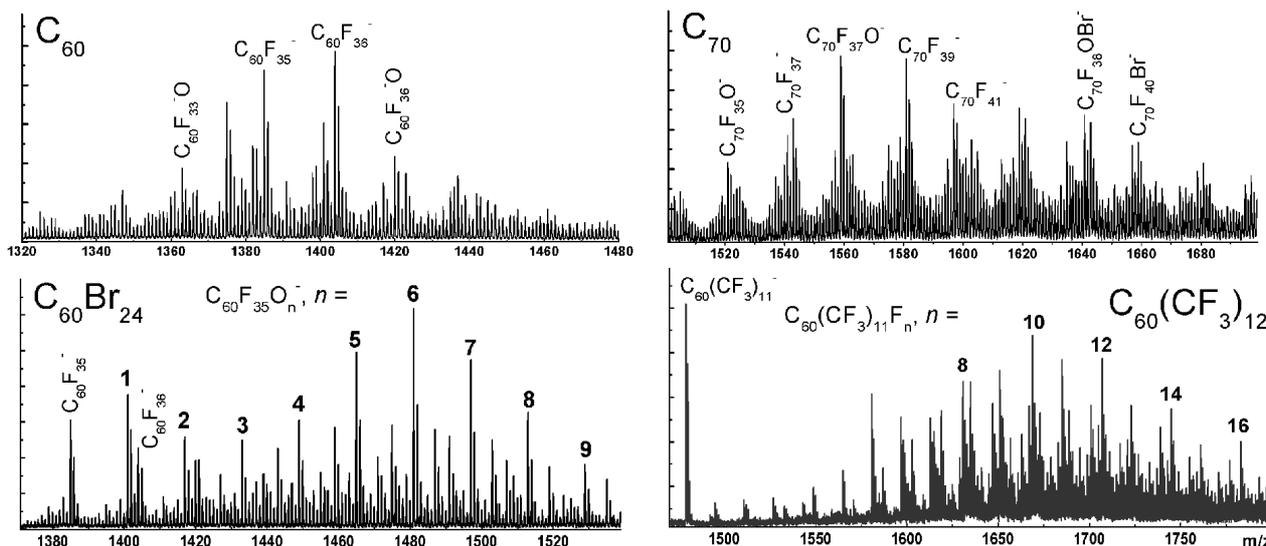


Рисунок 4. Масс-спектры МАЛДИ продуктов фторирования ряда фуллереновых субстратов фторидом цезия в среде жидкого Br_2 при кипячении ($59\text{ }^\circ\text{C}$)

Таким образом, CsF в среде жидкого Br_2 оказался сильнодействующим фторирующим агентом, сравнимым с MnF_3 и CeF_4 : степень функционализации – 36 и более групп на одну фуллереновую сферу. Фторирование идёт для всех опробованных субстратов, однако во всех случаях получаются смеси продуктов сложного состава.

KF в аналогичных условиях не оказывает фторирующего воздействия на

фуллереновые субстраты, что, возможно, связано с его более низкой растворимостью в жидком Br_2 по сравнению с CsF .

4.2.2. Фторирование низших хлорфуллеренов в среде органических растворителей

Хлорфуллерен $\text{C}_5\text{-C}_{60}\text{Cl}_6$ широко используется для получения разнообразных фуллереновых производных в реакциях нуклеофильного замещения. Обладая высокой растворимостью в различных растворителях, $\text{C}_5\text{-C}_{60}\text{Cl}_6$ имеет небольшое число присоединенных групп, что упрощает возможный состав продуктов реакции. Имеется несложная и нетребовательная ко времени методика получения этого соединения [5]. Все эти факторы делают $\text{C}_5\text{-C}_{60}\text{Cl}_6$ одним из самых удобных фуллереновых субстратов для нуклеофильного замещения.

В настоящей работе была исследована реакционная способность по отношению к $\text{C}_5\text{-C}_{60}\text{Cl}_6$ неорганических фторидов – KF , CsF и AgF в среде *o*-дихлорбензола. Показано, что в интервале температур 25–180 °С KF и CsF не оказывают на C_{60}Cl_6 фторирующего воздействия, что, возможно, связано с низкой растворимостью этих веществ в *o*-дихлорбензоле. Установлено, что катализаторы межфазного переноса, такие как 18-краун-6 и $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$, вызывают разложение $\text{C}_5\text{-C}_{60}\text{Cl}_6$.

Показано, что действие AgF , напротив, приводит к заместительному фторированию $\text{C}_5\text{-C}_{60}\text{Cl}_6$. Наибольшая скорость фторирования достигается при температуре кипения *o*-дихлорбензола (180 °С). Таким способом была получена смесь фторпроизводных, которую подвергли двухстадийному ВЭЖХ-разделению (колонка Cosmosil Вискупрег; в качестве элюента использовались толуол и смесь толуол/гексан с объемным соотношением 3:2). В результате был выделен ряд соединений, среди которых известные C_{60}F_2 ([6]) и $\text{C}_{60}\text{F}_2\text{O}$ ([3]), а также 4 новых: $\text{C}_{60}\text{FCl}_5$, $\text{C}_{60}\text{F}_5\text{Cl}$ и ранее неизвестные изомеры фторфуллеренов C_{60}F_4 и C_{60}F_6 . Состав соединений установлен на основании данных масс-спектрометрии МАЛДИ. Строение новых соединений было предложено на основании спектроскопии ЯМР ^{19}F и квантово-химических расчетов.

Спектр ЯМР ^{19}F , зарегистрированный для C_{60}F_4 , не совпадает со спектрами изомеров, описанных ранее [3],[7] (рисунок 5), откуда был сделан вывод о том, что получено новое соединение. Четыре сигнала равной интенсивности соответствуют четырем химически неэквивалентным атомам фтора; молекула, таким образом, асимметрична. Квантово-химические расчеты относительной энергии образования и химических сдвигов показали, что наилучшее соответствие экспериментальным значениям химических сдвигов имеет изомер 1,2,3,9- C_{60}F_4 (рисунок 5), который, согласно расчетам, является самым стабильным среди изомеров симметрии C_1 . Примечательно, что мотив расположения атомов галогена в этом соединении содержится в молекуле исходного C_s - C_{60}Cl_6 .

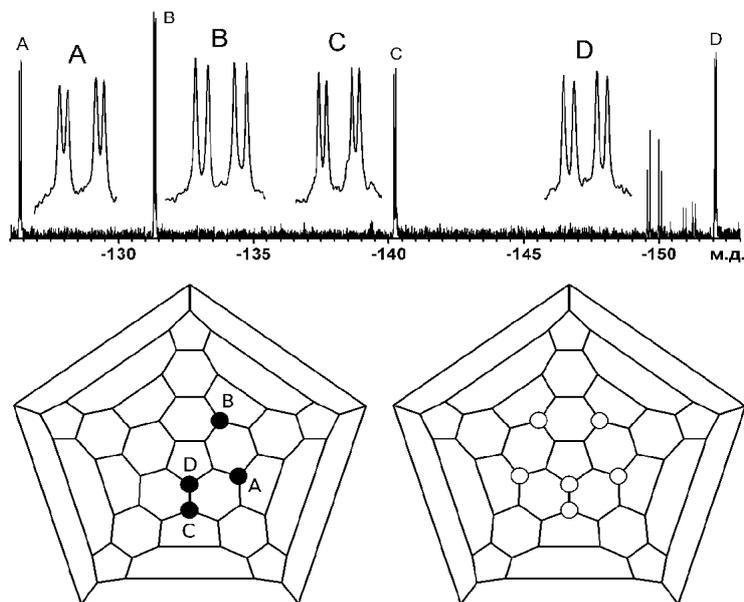


Рисунок 5. Спектр ЯМР ^{19}F и диаграмма Шлегеля для C_{60}F_4 (справа для сравнения показана диаграмма Шлегеля для C_s - C_{60}Cl_6)

значениям химических сдвигов имеет изомер 1,2,3,9- C_{60}F_4 (рисунок 5), который, согласно расчетам, является самым стабильным среди изомеров симметрии C_1 . Примечательно, что мотив расположения атомов галогена в этом соединении содержится в молекуле исходного C_s - C_{60}Cl_6 .

Спектр ЯМР ^{19}F C_{60}F_6 не совпадает с литературным [3]: наблюдаются четыре сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 1:2:2:1, что соответствует молекуле симметрии C_s , в которой два непарных атома фтора располагаются на плоскости симметрии, а четыре других попарно – по бокам от неё. Квантово-химические расчеты, проведенные для всех возможных изомеров симметрии C_s , удовлетворяющих наблюдаемому набору линий, показали, что наиболее близкие к экспериментальным значения химические сдвигов имеет изомер 1,6,9,12,15,18- C_{60}F_6 , который находится на втором месте по стабильности и отстоит от самого устойчивого изомера на 20,6 кДж/моль. Примечательно, что это соединение изоструктурно исходному C_s - C_{60}Cl_6 . Предложенное строение согласуется с тонкой структурой спектра ЯМР. Наблюдается совпадение значений некоторых констант спин-

спинового взаимодействия (КССВ) со значениями КССВ в ряде известных фторфуллеренов, что говорит о наличии во всех них общего мотива присоединения.

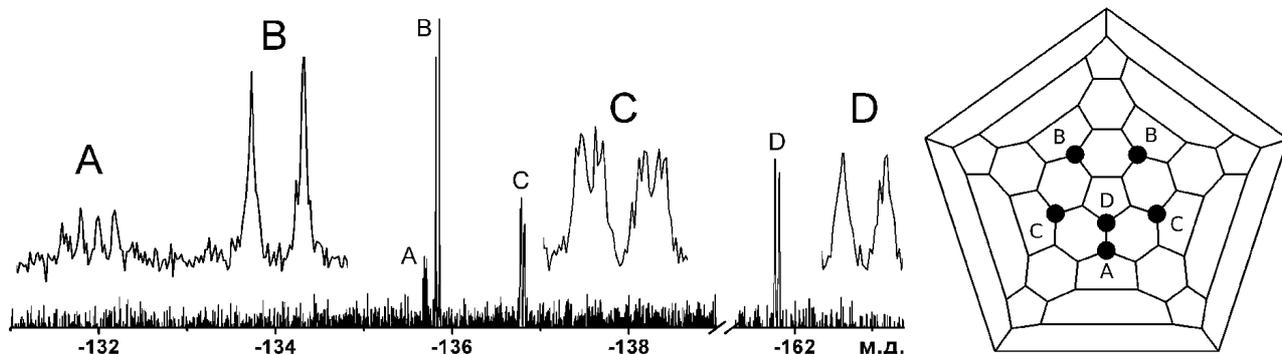


Рисунок 6. Спектр ЯМР ^{19}F и диаграмма Шлегеля для C_{60}F_6

$\text{C}_{60}\text{FCl}_5$ проявляется в спектре ЯМР ^{19}F виде единственного сигнала — синглета при $-117,4$ м. д. Для дальнейших заключений о строении соединения были проведены квантово-химические расчеты. Список возможных изомеров был ограничен в предположении, что атомы хлора не претерпевают перегруппировок и сохраняют расположение, аналогичное таковому в исходном $\text{C}_s\text{-C}_{60}\text{Cl}_6$. Показано, что наиболее стабильным из них является 1,6,12,15,18-Cl-9-F- $\text{C}_{60}\text{FCl}_5$ (рисунок 7), который также характеризуется хорошим соответствием рассчитанных величин химических сдвигов экспериментальным значениям.

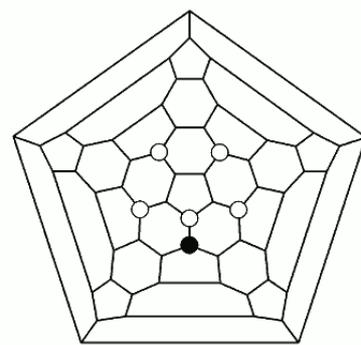


Рисунок 7. Диаграмма Шлегеля для $\text{C}_{60}\text{FCl}_5$. Атомы хлора показаны белыми кружками, атом фтора - черным

Сигналы в спектре ЯМР ^{19}F $\text{C}_{60}\text{F}_5\text{Cl}$ с учетом соотношения интенсивностей можно разбить на две группы: первая группа — это сигналы **A**, **B**, и **C**, вторая — **K**, **L** и **M**. В обеих группах интенсивности сигналов относятся как 1:2:2 соответственно. Такое соотношение позволяет отнести обе группы сигналов к двум различным изомерам соединения $\text{C}_{60}\text{F}_5\text{Cl}$, каждый из которых имеет группу симметрии C_s . Близость сигналов **B** и **C** к аналогичным сигналам в C_{60}F_6 по величинам химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия указывает на аналогичное в обоих соединениях расположение двух пар атомов фтора, соответствующих этим сигналам.

Квантово-химические расчеты относительных энергий образования и химических сдвигов для полного списка изомеров $C_{60}F_5Cl$, обладающих симметрией C_s , показали, что сигналы **A**, **B** и **C**, вероятнее всего, дает 1-Cl-6,9,12,15-F- $C_{60}F_5Cl$, имеющий относительную энергию 11,8 кДж/моль и уступающий по стабильности лишь одному изомеру. Сигналы **K**, **L** и **M**, согласно расчетам, относятся к 9-Cl-1,6,12,15,18-F- $C_{60}F_5Cl$, который находится на пятом месте по стабильности с энергией 17,4 кДж/моль. Примечательно, что оба этих соединения имеют такое же расположение заместителей, как и исходный C_s - $C_{60}Cl_6$.

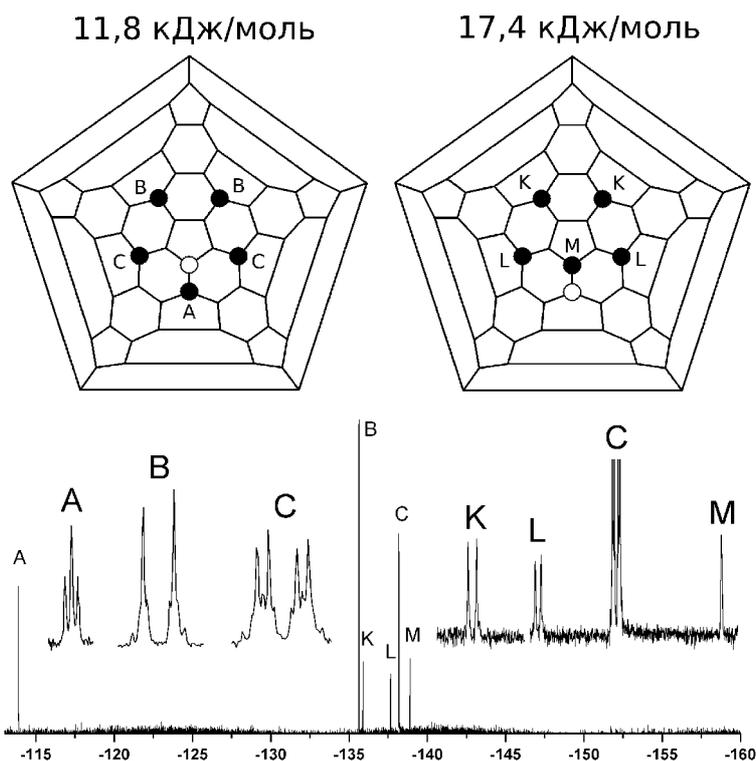


Рисунок 8. Спектр ЯМР ^{19}F и диаграммы Шлегеля для двух изомеров $C_{60}F_5Cl$. Атом хлора показан белым кружком, атомы фтора - черными

В настоящей работе также продемонстрирована возможность фторирования C_s - $C_{70}Cl_{10}$ в аналогичных условиях с образованием низших фторпроизводных состава $C_{70}F_{2n}$, где $n \leq 5$.

5. Выводы

1. Исследована активность комплексных фторидов марганца по отношению к [60]фуллерену в твердофазных реакциях фторирования. Показано, что взаимодействие C_{60} с $KMnF_4$ является наиболее эффективным для получения фторфуллеренов $C_{60}F_2$, $C_{60}F_4$, $C_{60}F_6$, $C_{60}F_8$ и $C_{60}F_{20}$, в то время как K_2MnF_5 и K_3MnF_6 вообще не оказывают на фуллерен фторирующего воздействия. Соединения четырехвалентного марганца – $KMnF_5$ и K_2MnF_6 – приводят к высокофторированным продуктам состава $C_{60}F_{36-40}$.
2. На основании данных спектроскопии ЯМР ^{19}F и квантово-химических

- расчетов установлено строение соединения $C_{60}F_7CF_3$ и двух изомеров $C_{60}F_8$, один из которых не описан в литературе.
3. Проведено фторирование C_{60} , C_{70} , $T_h-C_{60}Br_{24}$, $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$ и $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ с использованием фторида цезия в среде жидкого Br_2 .
 4. Разработан новый метод получения фторпроизводных фуллеренов путём заместительного фторирования хлорфуллеренов в жидкой фазе монофторидом серебра. Получены препаративные количества смеси фтор- и хлорфторпроизводных фуллеренов, из которых методом ВЭЖХ в индивидуальном состоянии, наряду с уже известными $C_{60}F_2$ и $C_{60}F_2O$, впервые выделены смешанные хлорфторфуллерены – $C_{60}FCl_5$ и $C_{60}F_5Cl$, а также новые изомеры фторфуллеренов $C_{60}F_4$ и $C_{60}F_6$.
 5. На основании данных спектроскопии ЯМР ^{19}F и квантово-химических расчетов установлено строение $C_{60}FCl_5$, $C_{60}F_5Cl$ и новых изомеров $C_{60}F_4$ и $C_{60}F_6$.

Список публикаций по теме диссертации

1. A.A. Goryunkov, I.E. Kareev, I.N. Ioffe, A.A. Popov, I.V. Kuvychko, V.Yu. Markov, I.V. Goldt, A.S. Pimenova, M.G. Serov, S.M. Avdoshenko, P.A. Khavrel, L.N. Sidorov, S.F. Lebedkin, Z. Mazej, B. Zemva, S.H. Strauss, O.V. Boltalina. Reaction of C_{60} with $KMnF_4$. Isolation and characterization of a new isomer of $C_{60}F_8$ and re-evaluation of the structures of $C_{60}F_7(CF_3)$ and the known isomer of $C_{60}F_8$ // J. Fluorine Chem. –2006. vol. 127. –P. 1423–1435.
2. N.B. Shustova, M.G. Serov, S.I. Troyanov. Molecular and crystal structure of the $C_{60}F_{18}$ adducts with bromine and carbon disulfide // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. –2008. vol. 16. –P. 597–602.
3. A.A. Goryunkov, Z. Mazej, V.Yu. Markov, M.G. Serov, D.V. Ignat'eva, S.H. Strauss, B. Žemva, O.V. Boltalina. Use of ternary fluorocomplexes of Mn(IV) and Mn(III) with alkali metals for fluorination of fullerenes // Abstracts of 14th European Symposium on Fluorine Chemistry. –Poznan, Poland. –2004, –abs. B-P-45.
4. O.V. Boltalina, A.A. Goryunkov, V.Yu. Markov, Z. Mazej, B. Žemva, M.G. Serov, D.V. Ignatjeva, S.H. Strauss. Manganese fluorides as fluorinating agents

- for fullerenes: a comprehensive study // Abstracts of 17th Winter Fluorine Conference "Ubiquitous Fluorine: From Materials to Medicine", –St. Pete Beach, Florida USA. –2005. –abs. 19.
5. A.A. Goryunkov, Z.Mazej, V.Y. Markov, M.G. Serov, A.S. Pimenova, D.V. Ignat'eva, I.V.Kuvychko, B. Žemva, S.H. Strauss, O.V. Boltalina. New reactions of higher fullerenes with transition metal fluorides // 207th Electrochemical Society Meeting, Meeting. –Quebec City, Canada. –2005. –abs. 876.
 6. A. Kepman, M. Serov, N. Chilingarov, V. Sukhoverkhov, L. Sidorov .Selective synthesis of $C_{60}F_{36}$ by fullerene fluorination in MnF_2 matrix // Abstracts of 207th Electrochemical Society Meeting. –Quebec City, Canada. –2005. –P. 993.
 7. Серов М.Г., Лескив М.С., Горюнков А.А. Построение шкалы «фторирующей способности» фторидов металлов переходного ряда, находящихся в высокой степени окисления // Тезисы докладов XV Международной конференции по химической термодинамике. –Москва, Россия. –2005. –С. 99.
 8. М.Г. Серов, А.А. Горюнков, Ж.В. Доброхотова. Новый метод фторирования фуллерена C_{60} и его производных // Тезисы докладов XVII Украинской конференции по неорганической химии. –Львов, Украина. –2008. –С. 274.
 9. M. Serov, G. Petukhova, A. Goryunkov, Zh. Dobrokhotova. Substitutional fluorination in liquid phase – new way to fluorofullerenes // Abstracts of 9th Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" (IWFAC 2009). –St. Petersburg, Russia. –P. 151.
 10. М.Г. Серов, Ж.В. Доброхотова, А.А. Горюнков, П.А. Хаврель, Г.Г. Петухова, В.М. Новоторцев. Жидкофазное фторирование низших хлорфуллеренов // Тезисы докладов 8-й Всероссийской конференции "Химия фтора". –Черноголовка, Россия. –2009. –С. 45.

Цитируемая литература

- [1] Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // Chem. Phys. Lett.. – 1997. – № 281. – С. 151-156.
- [2] Granovsky A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
- [3] Boltalina O.V., Darwish A.D., Street J.M., Taylor R., Wei X.W. Isolation and characterisation of C₆₀F₄, C₆₀F₆, C₆₀F₈, C₆₀F₇CF₃ and C₆₀F₂O, the smallest oxahomofullerene; the mechanism of fluorine addition to fullerenes // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 2002. – С. 251-256.
- [4] Gakh A.A., Tuinman A.A. 'Fluorine dance' on the fullerene surface // Tetrahedron Lett.. – 2001. – № 42. – С. 7137-7139.
- [5] Kuvychko I.V., Streletskii A.V., Popov A.A., Kotsiris S.G., Drewello T., Strauss S.H., Boltalina O.V. Seven-Minute Synthesis of Pure C(s)-C(60)Cl(6) from [60]Fullerene and Iodine Monochloride: First IR, Raman, and Mass Spectra of 99 mol % C(60)Cl(6) // Chem. Eur. J. – 2005. – № 11. – С. 5426-5436.
- [6] Boltalina O.V., Lukonin A.Y., Street J.M., Taylor R. C₆₀F₂ exist ! // Chem. Commun.. – 2000. – С. 1601-1602.
- [7] Kornev A.B., Troshin P.A., Peregudov A.S., Klinkina Z.E., Polyakova N.V., Lyubovskaya R.N. Fluorination of [60]fullerene by alkali metal hexafluoroplatinates // Mendeleev Commun.. – 2006. – № 16. – С. 157-159.