

УДК 536.7,546.161

СИНТЕЗ ФТОРФУЛЛЕРЕНОВ В РЕАКЦИЯХ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ФТОРИДАМИ

А. Ю. Луконин, В. Ю. Марков, О. В. Болтали

Изучены реакции фторирования фуллерена C_{60} фторидами некоторых переходных металлов, в результате чего были определены оптимальные условия синтеза фторидов фуллерена $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{18}$. Приведен обзор данных о строении нескольких новых фторпроизводных фуллерена C_{60} , полученных в реакции с гексафтороплатинатом калия и выделенных с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Фуллерены – новая аллотропная модификация углерода – были открыты в 1985 г. Г. Крото, Р. Смолли и Р. Керлом в масс-спектре лазерных испарений графита [1].

После получения C_{60} в макроколичествах химия фуллеренов стала активно развиваться. Наличие в фуллеренах большого количества эквивалентных атомов углерода приводит к тому, что в результате многих реакций с их участием образуется смесь продуктов с различной степенью превращения исходного фуллерена. Выделение отдельных соединений из такой смеси, как правило, представляет серьезную проблему ввиду близкого сходства физических и химических свойств. В литературе описано получение смесей различных фторидов фуллерена C_{60} с числом атомов фтора до 102. В связи с этим очень важной становится проблема получения фторидов фуллеренов в индивидуальном виде. В качестве фторирующего агента чаще всего использовали молекулярный фтор – наиболее распространенный фторагент. Были попытки фторирования фуллерена с помощью фторидов инертных газов (KrF_2 и XeF_2), фторидов галогенов (ClF_3 и BrF_5), а также с использованием электролитических процессов.

Первые работы по фторированию фуллерена C_{60} были проведены в 1991 г., когда Селиг и сотр. [2] изучали процесс фторирования молекулярным фтором фуллеренового экстракта (90% C_{60}), а также образцов, обогащенных C_{70} (до 90%) при комнатной температуре и давлении 1 атм. Полученные смеси продуктов анализировали методом масс-спектрометрии электронного удара. При температуре 250° был зарегистрирован спектр смеси продуктов, полученной фторированием образца, обогащенного C_{60} . В нем присутствовали сигналы от $C_{60}F_{30}^+$ до $C_{60}F_{48}^+$, среди которых максимальным был сигнал $C_{60}F_{36}^+$. При более высокой температуре масс-спектрального испарителя (400°) в масс-спектре были отмечены сигналы вплоть до $C_{60}F_{52}^+$. Во всех масс-спектрах сигналы следовали через 38 м/е, что соответствует двум атомам фтора.

Достижение максимальной степени фторирования фуллерена являлось целью работы [3]. Молекулярный фтор пропускали над образцом C_{60} (90%) в течение 4 ч при температуре 275°. Продукты реакции имели белую окраску. Масс-спектрометрия электронного удара показала, что в смеси присутствовали фториды до $C_{60}F_{48}$. При этом основным компонентом являлся $C_{60}F_{46}$.

В работе [4] было проведено фторирование молекулярным фтором смеси C_{60} с фторидом натрия при 250°. Основным продуктом при этом является $C_{60}F_{46}$, а содержание $C_{60}F_{48}$ составляет ~10–15%. Увеличение температуры и времени протекания реакции позволило увеличить степень фторирования [5]. Выход фторидов составил 56%. Масс-спектрометрический анализ с ионизацией посредством полевой десорбции показал: сигнал, соответствующий $C_{60}F_{48}$, составил около 70% от общей интенсивности. Методом ^{19}F ЯМР-спектроскопии было показано, что всем структурным требованиям отвечают лишь два изомера (энантиомерная пара).

Масс-спектрометрическое доказательство существования перфторированного фуллерена $C_{60}F_{60}$ было получено в работе [6]. Условия получения исследуемых образцов приведены в работе [7]. Для анализа использовали два метода ионизации: химическую ионизацию с захватом электронов и полевую десорбцию. Интенсивность сигнала $C_{60}F_{60}^-$ составила 0,002% от интенсивности сигнала $C_{60}F_{40}^-$, который являлся максимальным.

Получение гиперфторидов фуллерена из предварительно фторированного образца с помощью молекулярного фтора при действии ультрафиолетового излучения являлось целью работы [8]. Реакцию проводили в течение 16 ч. Основным продуктом при этом являлся $C_{60}F_{48}$. Сигналы, относящиеся к гиперфторидам от $C_{60}F_{62}$ до $C_{60}F_{102}$, были зафиксированы масс-спектральным методом. Интенсивность иона $C_{60}F_{60}^+$ составила при этом ~1,3% от интенсивности $C_{60}F_{48}^+$.

Варьируя температуру синтеза, давление фтора в реакторе и время фторирования в системе $C_{60}-F_2$, были найдены условия селективного образования $C_{60}F_{48}$. По результатам масс-спектрального анализа содержание данного фторида в продукте реакции составило 95%. Фторирование в системе $C_{70}-F_2$ не протекало селективно: наблюдали образование смеси $C_{70}F_x$ ($x = 50-56$) [9].

В работе [10] фторирование проводили с помощью KrF_2 в безводном HF в течение двух дней при комнатной температуре. Основными продуктами являлись $C_{60}F_{44}$ и $C_{60}F_{46}$. Были обнаружены также гиперфториды от $C_{60}F_{62}$ до $C_{60}F_{78}$.

Для получения фторфуллеренов также применяли фториды галогенов ClF_3 и BrF_5 с целью увеличения степени фторирования [11]. Элементный анализ показал, что это

приводит к смеси продуктов типа $C_{60}F_xX_yO_z$, где $X = Cl$ или Br . Наличие кислорода, по предположению авторов, является результатом гидролиза во время проведения анализа.

Оригинальный метод получения пленок фторфуллеренов при помощи радикального фторирования на твердых поверхностях предложен в работе [12]. Образовавшаяся пленка темно-голубого цвета была проанализирована методом лазерной масс-спектрометрии. В масс-спектре присутствовали ионы $C_{60}F_x^-$ ($x = 15-51$), причем наибольшая интенсивность отмечена для иона $C_{60}F_{33}^-$, что свидетельствует о невысокой степени фторирования в этих условиях, а именно об образовании $C_{60}F_{36}$ как основного компонента.

Электрохимическое фторирование фуллерена C_{60} было выполнено в работе [14]. В раствор C_{60} в бензоле помещали анод (Cu/CuF_2), катодом служил платиновый диск, погруженный в 47%-й раствор HF. В качестве разделителя, а также проводника фтор-анионов служил тетрафторстанат свинца $PbSnF_4$. Фторирование проводили в течение 24 ч при потенциале 1,2–3,0 В. По ИК-спектрам продукта был сделан вывод, что количество присоединенных к фуллерену атомов фтора ≈ 27 .

В работе [15] были проведены реакции фуллерена C_{60} с некоторыми фторидами переходных металлов (WF_6 , TaF_5 , NbF_5 , MoF_5 , TiF_4 и VF_3), при этом фторирования C_{60} не наблюдалось. Были получены аддукты присоединения $C_{60}(MF_n)_x$, где значение x изменялось от 0,64 до 1,27 для WF_6 , от 0,72 до 2 – для NbF_5 и было равно 0,52 для TaF_5 и 0,42 для TiF_4 . Продукты присоединения MoF_5 и VF_3 получены не были.

Идея использования фторидов переходных металлов и комплексов на их основе для селективного получения фторидов фуллерена C_{60} появилась после следующего эксперимента, проведенного в нашей исследовательской группе [16]: в эффузионную ячейку масс-спектрометра поместили смесь C_{60} , MnF_3 и KF с целью получения отрицательных ионов фторфуллеренов. В наблюдаемом масс-спектре положительных ионов явно преобладал сигнал, отвечающий соотношению массы к заряду 1404, что соответствует иону $C_{60}F_{36}^+$. Это и стало отправной точкой в исследованиях взаимодействия фторидов переходных металлов и фуллерена в твердой фазе, проводимых в нашей группе в настоящее время.

Данная работа является обобщением результатов, полученных при изучении реакции фторирования C_{60} неорганическими фторидами. Обзор включает как работы, опубликованные нами ранее, так и новый экспериментальный материал. Особое место отводится обсуждению вопросов подбора фторидов металлов и влиянию их активности на степень фторирования фуллерена. Описан метод предварительного разделения компонентов с помощью процесса пересублимации. Целый раздел посвящен описанию строения индивидуальных соединений фторидов и оксофторидов фуллерена C_{60} , выделенных в ходе хроматографического разделения продуктов взаимодействия C_{60} и гексафторплатината калия K_2PtF_6 .

Получение фторпроизводных фуллерена C_{60}

Использование неорганических фторидов для фторирования фуллеренов имеет несомненные преимущества перед другими методами в частности фторированием молекулярным фтором. Можно подобрать как сильный фторагент, так и достаточно мягкий, тем самым варьируя степень фторирования. В качестве традиционных фторагентов в химии используют трифториды марганца и кобальта [17]. Выбор остальных неорганических фторидов для наших экспериментов был обусловлен их фторирующей способностью, доступностью, а также лабораторными условиями (возможность проведения операций с малоустойчивыми и гигроскопичными соединениями, какими являются фториды переходных металлов в высших степенях окисления). Приблизительную оценку активности фторагента можно сделать, сравнивая давление фтора над каждым из фторидов, т.е. K_p реакции



для различных металлов, либо энергию разрыва связи MF_n-F (табл. 1).

Таблица 1

Константы равновесия реакций разложения неорганических фторидов при температуре синтеза фторидов фуллерена C_{60}

$MF_{n(cr)} = MF_{n-1(cr)} + 1/2 F_{2(g)}$	Температура синтеза (T_c), C	$-\lg P (F_2)$ (T_c)	$C_{60}F_{x(max)}$	Лит.
$TbF_4 = TbF_3 + 1/2 F_2$	320 (350)	5,52* 4,95**	42 – 44 (70)	[17]
$CoF_3 = CoF_2 + 1/2 F_2$	380	5,1	36–40	[18]
$CeF_4 = CeF_3 + 1/2 F_2$	380	0,6***	36	[19]
$MnF_3 = MnF_2 + 1/2 F_2$	380	9,1	36	[18]
$CuF_2 = CuF + 1/2 F_2$	600	10,6	–	[18]
$FeF_3 = FeF_2 + 1/2 F_2$	600	12,7	–	[18]

Примечания. * – при температуре 352°C; ** – давление атомарного фтора; *** значение давления фтора, по-видимому, сильно завышено.

Таблица 2

Окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций с участием некоторых переходных металлов [20]

$Co^{3+} + \bar{e} = Co^{2+}$	+1,95	$Ag^{2+} + \bar{e} = Ag^+$	+2,00
$Ce^{4+} + \bar{e} = Ce^{3+}$	+1,77	$Ag^+ + \bar{e} = Ag\{s\}$	+0,80
$Mn^{3+} + \bar{e} = Mn^{2+}$	+1,51	$Au^+ + \bar{e} = Au\{s\}$	+1,68
$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$	+0,78	$Au^{3+} + 3\bar{e} = Au\{s\}$	+1,50
$Cu^{2+} + \bar{e} = Cu^+$	+0,16	$Au^{3+} + 2\bar{e} = Au^+$	+1,41
		$Pr^{4+} + \bar{e} = Pr^{3+}$	+2,86

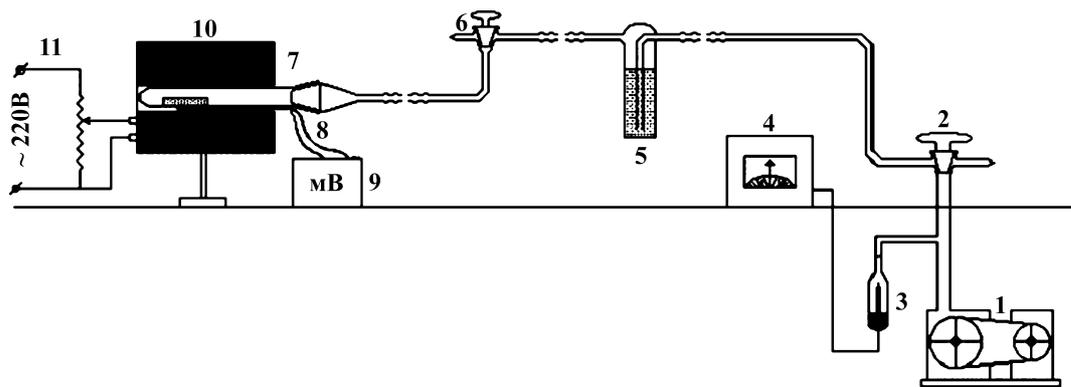


Рис. 1. Схема установки для синтеза фторфуллеренов: 1 – форнасос, трехходовый кран, 3 – лампа для измерения вакуума ПМТ-2, 4 – вакуумметр ВТ-2, 5 – ловушка, 6 – двухходовый кран, 7 – реактор, 8 – термопара, 9 – милливольтметр, 10 – печь, 11 – латр

С другой стороны, реакция фуллерена с неорганическим фторидом, очевидно, является окислительно-восстановительным процессом. Поэтому, рассматривая окислительно-восстановительные потенциалы для пар



можно сделать вывод об относительной фторирующей способности того или иного неорганического фторида (табл. 2).

Начальной точкой для такого сравнения могут служить значения $P(F_2)$ и E^0 , относящиеся к трифториду марганца, продукт взаимодействия с которым, $C_{60}F_{36}$, был полностью охарактеризован. Кроме использованных в данной работе фторидов, определенный интерес вызывают фториды серебра и золота, поскольку значения окислительно-восстановительных потенциалов для полуреакций с участием ионов этих металлов близки к значениям для полуреакций с участием использованных в данной работе металлов (Mn, Ce, Co), а также тетрафторид празеодима PtF_4 . Окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции с участием Pt^{4+} говорит об этом соединении как об очень сильном окислителе. Использование тетрафторида празеодима или комплексных солей на его основе для фторирования может быть интересным с точки зрения получения высших фторидов фуллерена.

Схема эксперимента

1. Генерация фторидов фуллерена *in situ* в эффузионной ячейке Кнудсена с последующей регистрацией газобразных продуктов методом масс-спектрометрии электронного удара. Соотношение массы фторагента и фуллерена выбирали из соображений стехиометрии. Прогноз относительно продуктов той или иной реакции делали на основе сравнения фторирующей активности реагента.

2. Анализ полученных масс-спектров позволял сделать вывод о возможности селективного образования фторида фуллерена C_{60} при использовании того или иного фторирующего агента. Критерием селективности являлась интенсивность основного сигнала: она должна составлять 85–90% от суммарной интенсивности всех пиков масс-спектра. Если это условие было достигнуто, то проводили

количественный синтез фторпроизводных фуллерена. Для этого была применена установка для проведения твердофазных синтезов в вакууме, представленная на рис. 1. Массовые соотношения фторагента и фуллерена, а также температуру синтеза выбирали на основе результатов масс-спектрального анализа.

3. Дальнейшую отработку методики проводили для увеличения выхода продукта реакции, при этом варьировали температуру и массовое соотношение реагентов.

4. Накопленный продукт пересублимировали для очистки от остатков фуллерена и частично от минорных примесей фторидов фуллерена.

Особенности методики

Температуру реакционной смеси, при которой на холодной части реактора появляются продукты реакции, мы называем «рабочей». Она может зависеть от множества различных факторов: активности фторирующего агента, внутреннего давления в системе, степени дисперсности реагентов и т.д. Разные фторагенты высвобождают фтор для реакции с фуллереном при разной «рабочей» температуре.

Фториды фуллерена обладают разной летучестью. Чем больше атомов фтора присоединено к фуллерену, тем выше летучесть у данного фторида. Процесс присоединения фтора идет, по-видимому, постепенно. Сначала образуются фториды с малым числом атомов фтора, наиболее труднолетучие фториды, и дальнейшее присоединение фтора повышает их летучесть. Как только образуется устойчивый фторид (или смесь фторидов) и при этом температура реактора такова, что возможна его сублимация, на холодной части реактора появляется продукт реакции. Таким образом, чем ниже температура, при которой неорганический фторид начинает взаимодействовать с фуллереном, тем более фторированный продукт можно получить.

Оборудование

Для синтеза фторпроизводных фуллерена применяли установку, описанную выше. Реакции проводили в никелевой лодочке при внутреннем давлении ~1 Па в интервале

температур 300–500°. Масс-спектральные исследования были выполнены на приборе «VG Autospec» и масс-спектрометре, сконструированном на базе серийного прибора МИ-1201 (СССР) и переоборудованном для проведения высокотемпературных исследований.

Образцы

В настоящей работе использовали препарат C_{60} чистой 99,9% (Term, USA). Трифториды кобальта и марганца были приобретены в «Aldrich Chemical Co.», тетрафториды церия и тербия, а также гексафторплатинат калия были получены по известным методикам исходя из CeO_2 , Tb_2O_3 и металлической платины соответственно [2 1] фторированием молекулярным фтором. Чистоту полученных фторидов контролировали методами рентгенофазового и элементного анализа. Реакционную смесь готовили, смешивая и перетирая эквивалентные количества реагентов в сухом боксе.

Тетрафторид тербия. Из всех фторидов, использованных в настоящей работе, наиболее сильным фторагентом является TbF_4 . Активность фтора, необходимая для фторирования C_{60} , может быть достигнута при достаточно низкой температуре (большая вероятность получения высокофторированного образца). Стехиометрическое соотношение C_{60} и TbF_4 выбирали исходя из 100%-го образования $C_{60}F_{48}$.

Первый эксперимент был проведен *in situ* в масс-спектрометре. В масс-спектре, записанном при температуре 320°, были зафиксированы пики, соответствующие ионам $C_{60}F_{40-44}^+$.

Синтез в макроколичествах проводили при постепенном повышении температуры от комнатной до температуры, при которой можно было визуально наблюдать образование продуктов реакции. Смесь TbF_4 и C_{60} (соот-

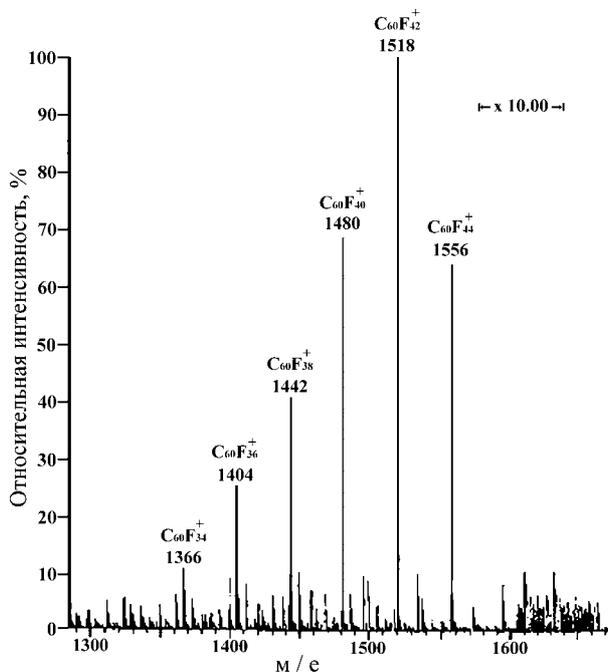


Рис. 2. Масс-спектр продуктов реакции $C_{60}+TbF_4$ (320°)

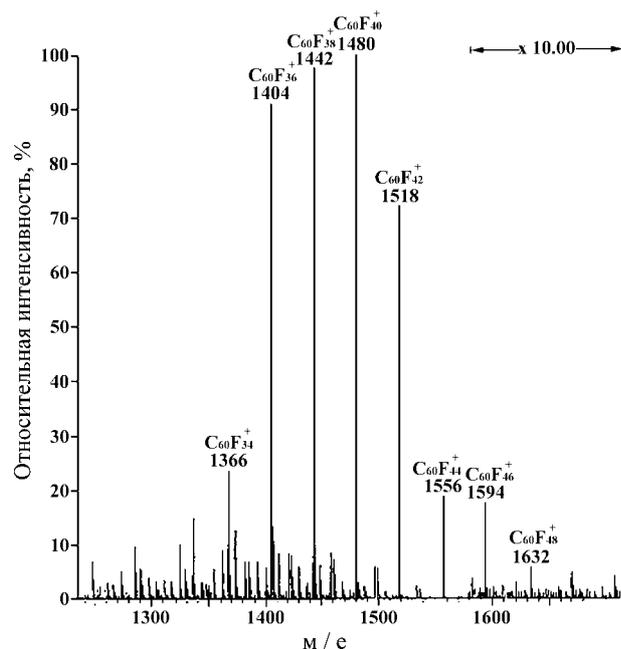


Рис. 3. Масс-спектр продуктов реакции $C_{60}+TbF_4$ (350°), область 1300–1600 m/e

ношение 11:1 по массе) поместили в никелевую лодочку. При 320° на холодной части реактора начала образовываться пленка белого цвета. Зафиксировав эту температуру, продолжали реакцию в течение 7 ч. После охлаждения системы со стенок пробирки было собрано вещество и проведен масс-спектральный анализ продукта реакции (рис. 2).

Качественный и количественный составы газовой фазы продуктов, полученных в результате опытов, проведенных *in situ* в масс-спектрометре и в специальной установке при одинаковой температуре (320°), были практически идентичны. Основные сигналы принадлежали ионам $C_{60}F_{40}^+$, $C_{60}F_{42}^+$, $C_{60}F_{44}^+$. Пики, соответствующие более тяжелым фторидам, обнаружены не были.

Следующий эксперимент провели в тех же условиях, но при этом систему медленно нагревали до температуры 350°, при которой произошло резкое увеличение давления в системе, и наблюдался выброс вещества из зоны реакции. На холодных частях стеклянной трубки образовалась пленка белого цвета. После охлаждения системы этот налет был собран и методом масс-спектрометрии электронного удара был проведен его анализ (рис. 3).

Масс-спектр продуктов фторирования, полученных при температуре 350°, сильно отличается от спектра продуктов реакции, полученных при 320° (см. рис. 2). Помимо основных сигналов ($C_{60}F_{36}^+$, $C_{60}F_{38}^+$, $C_{60}F_{40}^+$ и $C_{60}F_{42}^+$) в масс-спектре присутствуют молекулярные пики, относящиеся к высшим фторидам $C_{60}F_{50}-C_{60}F_{60}$, а также к так называемым гиперфторидам $C_{60}F_{62}-C_{60}F_{70}$ (рис. 4).

Неожиданным было образование гиперфторидов фуллерена C_{60} в данной системе. Повышение температуры проведения реакции на 30° коренным образом изменило ход процесса. Резкий выброс вещества из зоны реакции говорит об очень быстром протекании химической реак-

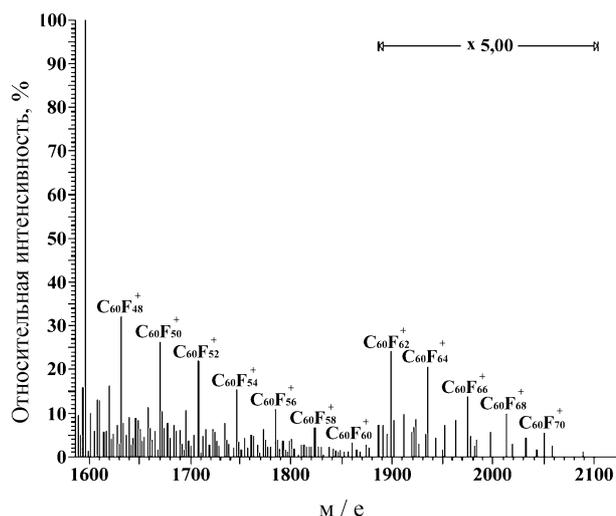


Рис. 4. Масс-спектр продуктов реакции $C_{60}+TbF_4$ (350°), область 1600–2100 м/е

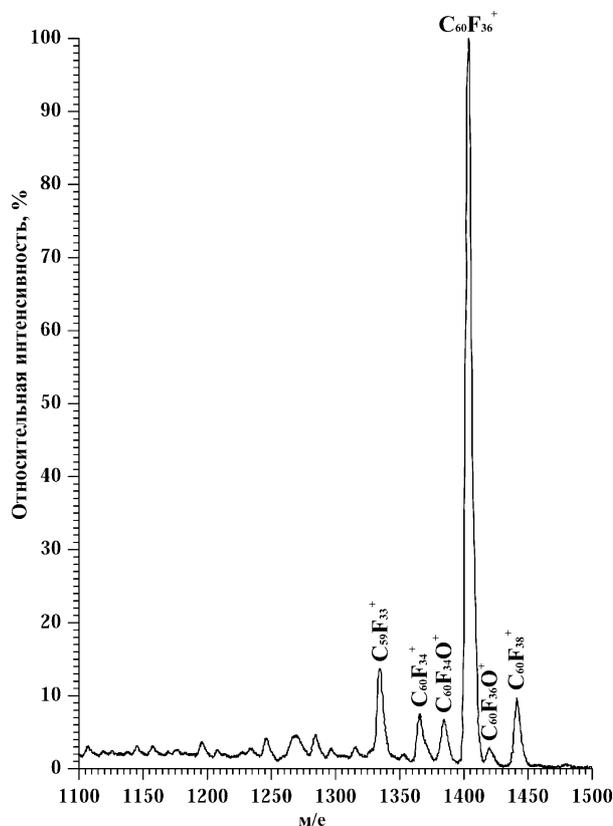


Рис. 5. Масс-спектр продуктов реакции $C_{60}+MnF_3$ (380°)

ции, причем температура, при которой происходит этот процесс, воспроизводилась от эксперимента к эксперименту. В литературе описаны два способа получения гиперфторидов C_{60} [8, 10], но в них условия проведения реакции были значительно более жесткими, да и сам эксперимент длился гораздо дольше. Точный механизм, по которому идет реакция, не ясен, тем не менее разумно предположить участие в реакциях, сопровождающихся разрывом С–

С-связей, высокоактивных радикальных частиц. Трифторид марганца. Эксперимент по фторированию фуллере-на C_{60} трифторидом марганца, проведенный *in situ* в масс-спектрометре, показал, что в данной системе возможно селективное образование $C_{60}F_{36}$. Основными примесями являются $C_{60}F_{34}$, $C_{60}F_{38}$, а также оксофториды $C_{60}F_{34}O$ и $C_{60}F_{36}O$, содержание каждого из которых не превышает 5–7%.

После вариации параметров макроскопического синтеза для увеличения выхода продукта реакции, таких как температура и массовое соотношение C_{60} и MnF_3 , по отработанной методике ($T = 380^\circ$, массовое соотношение 1:5,6) было получено несколько грамм $C_{60}F_{36}$. Выход продукта воспроизводился от опыта к опыту и составлял 72–74% из расчета 100%-го образования $C_{60}F_{36}$. Трифторид марганца на воздухе очень быстро окисляется и переходит в окись марганца MnO_2 . Поэтому, если препарат хранился в недостаточно сухой атмосфере или же случалась заминка непосредственно перед загрузкой смеси C_{60} и MnF_3 , при анализе продуктов реакции наблюдали повышенное содержание оксофторидов. На рис. 5 представлен масс-спектр, характерный для продукта данной реакции.

Тетрафторид церия. Тетрафторид церия сравним по своей фторирующей способности с трифторидом марганца, поэтому в системе $C_{60}-CeF_4$ ожидали образование $C_{60}F_{36}$. Стехиометрическое соотношение (1:10,8 по массе) было взято из расчета 100%-го образования $C_{60}F_{36}$.

Эксперимент, проведенный *in situ* в масс-спектрометре, подтвердил данную гипотезу. Зависимость состава газовой фазы от температуры для данной системы представлена на рис. 6. При 100° образуется смесь фторидов с числом атомов фтора от 36 до 48 (рис. 6, а). При 150° происходит смещение фторированных продуктов в область более низких масс, основными сигналами становятся $C_{60}F_{28}^+$, $C_{60}F_{30}^+$ и $C_{60}F_{32}^+$ (рис. 6, б). При 250° происходит селективное образование $C_{60}F_{36}$. Примесь $C_{60}F_{34}$ составляет только 5–7% (рис. 6, в).

Для макроскопического синтеза использовали несколько препаратов CeF_4 (а, б, в, г). Для образцов б и в был проведен элементный анализ на содержание фтора. Вычисляемый коэффициент x для CeF_x был равен 3,71 и 3,66 соответственно.

С точки зрения рентгенофазового анализа образцы различались шириной пиков, а также высотой базовой линии, что говорит о различной доле аморфной фазы. Каждый из этих образцов при фторировании C_{60} при одних и тех же условиях ($T = 380^\circ$, $P = 1$ Па, соотношение по массе 1:10,8) давал разные продукты. Выход продукта составлял 75–80% в предположении селективного образования $C_{60}F_{36}$.

Образец а

Фторирование приводит к селективному образованию $C_{60}F_{36}$. Второй по интенсивности пик соответствует иону $C_{59}F_{33}^+$, который является фрагментом $C_{60}F_{36}^+$. Интенсивность пиков, соответствующих основным примесям

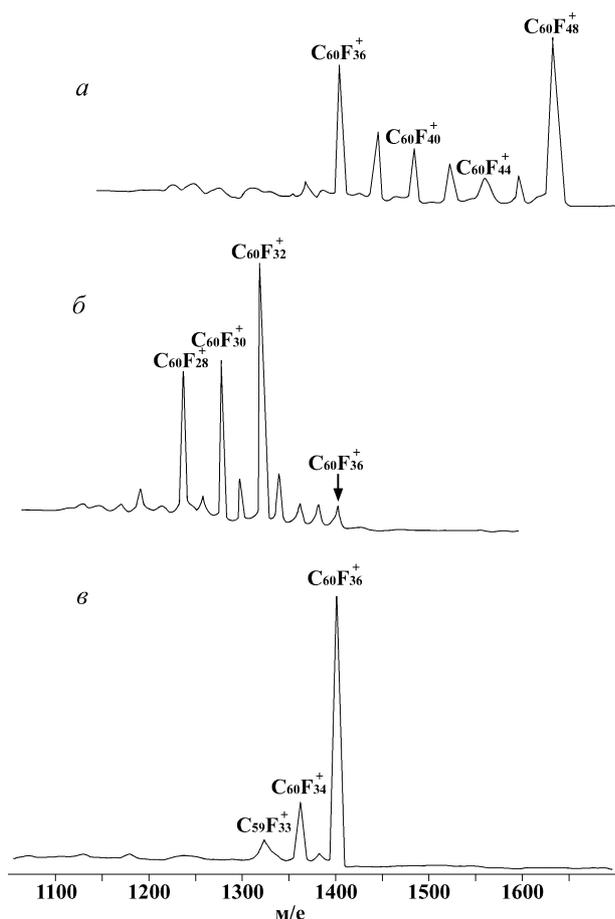


Рис. 6. Изменение масс-спектра продуктов реакции $C_{60}+CeF_4$ эффузионной ячейки масс-спектрометра в зависимости от температуры (T , °C): а – 100, б – 150, в – 250

($C_{60}F_{34}$, $C_{60}F_{34}O$ и $C_{60}F_{36}O$), составляет < 5% от сигнала $C_{60}F_{36}^+$.

Образец б

Селективного образования $C_{60}F_{36}$ не наблюдается. Можно говорить о двух основных продуктах – $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{34}$. Содержание оксофторидов невелико и составляет 7–8% от содержания фторидов.

Образец в

В данной системе мы видим образование уже трех основных компонентов: $C_{60}F_{32}$, $C_{60}F_{34}$ и $C_{60}F_{36}$. Содержание оксофторидов составляет ~ 10% от содержания фторидов.

Образец г

Максимальная интенсивность соответствует иону $C_{60}F_{32}^+$. Интенсивность сигнала $C_{60}F_{36}^+$ составляет 50% от интенсивности сигнала $C_{60}F_{32}^+$. Содержание оксофторидов составляет 12–15% от содержания соответствующих фторидов.

Как видно из приведенных масс-спектров (рис. 7), наблюдается четкая корреляция между коэффициентом x в образцах CeF_x и степенью фторирования фуллерена. Поскольку условия проведения синтеза были одинаковы во всех четырех случаях, можно предположить, что основную роль в данном процессе играет концентрация актив-

ного фтора в поверхностном слое, где протекает химическая реакция.

Трифторид кобальта. Активность трифторида кобальта как фторагента сравнима с активностью MnF_3 и CeF_4 . Поэтому при постановке эксперимента мы полагали, что в системе CoF_3-C_{60} должен образовываться $C_{60}F_{36}$. Реакцию проводили при температуре 380°. Массовое соотношение реагентов было выбрано из расчета образования $C_{60}F_{36}$ (1:5,8). Масс-спектр продуктов реакции представлен на рис. 8.

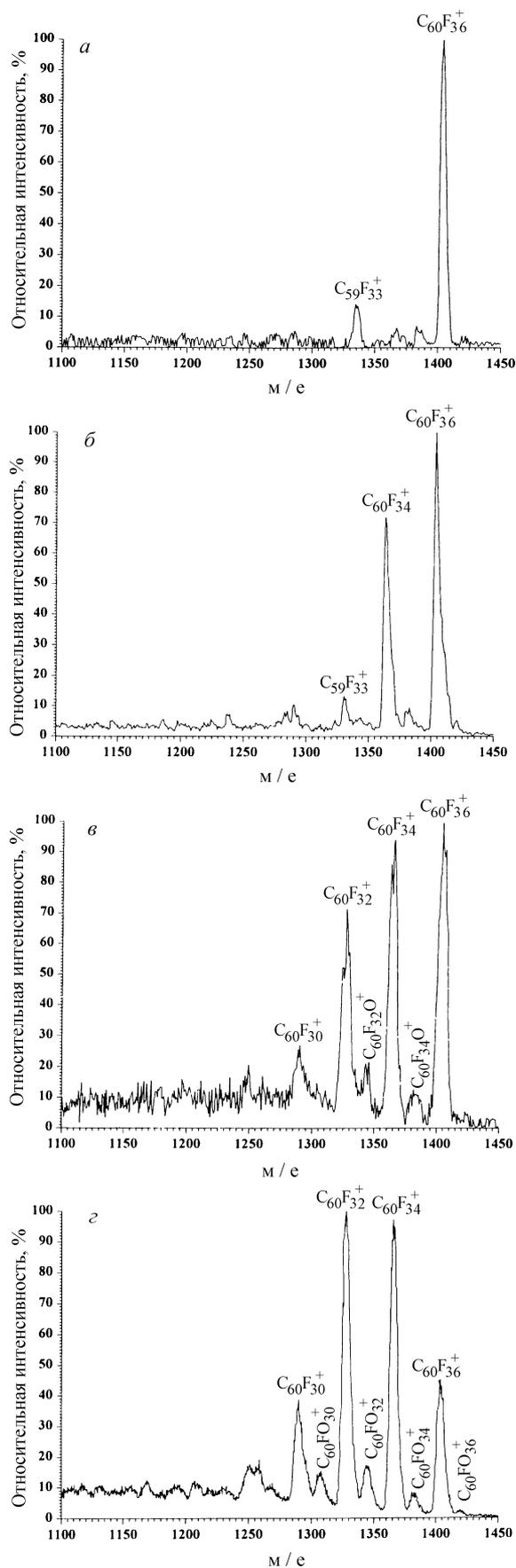
Основным продуктом является $C_{60}F_{36}$, однако говорить о селективности в данном случае нельзя. В спектре присутствуют пики, соответствующие фторидам от $C_{60}F_{30}$ до $C_{60}F_{42}$, суммарная интенсивность которых сравнима с интенсивностью $C_{60}F_{36}^+$.

Гексафторплатинат калия. В ячейку Кнудсена поместили тщательно перемешанную смесь фуллерена C_{60} чистотой 99,8% (Term, USA) (20 мг) и гексафторплатината калия (60 мг). Фторирование проводили в интервале температур 200–400°. Методика эксперимента состояла в том, чтобы постепенно повышать температуру, увеличивая, таким образом, активность фторирующего агента, и одновременно осуществлять масс-спектрометрический анализ газовой фазы продуктов реакции.

При температуре 400° был зарегистрирован масс-спектр, основным сигналом которого являлся $C_{60}F_{18}^+$. При этой температуре ячейки масс-спектрометра выдерживали в течение 8 ч. Затем с задвижки испарителя, расположенной над эффузионным отверстием, был счищен порошок темно-коричневого цвета. Масс-спектрометрический анализ (VG Autospec) показал, что $C_{60}F_{18}$ действительно накапливается в твердой фазе и является основным продуктом. В спектре были обнаружены также ионы $C_{60}F_{36}^+$, $C_{60}F_{18}O^+$, $C_{60}F_{18}O_2^+$ и C_{60}^+ , суммарная интенсивность которых составляла до 30% от сигнала $C_{60}F_{18}^+$.

Следующий эксперимент проводили при температуре 540° в течение 7 ч в установке для твердофазных синтезов, поместив в никелевую лодочку смесь C_{60} и гексафторплатината калия (35 и 182 мг соответственно). Со стенок пробирки собрали 12 мг налета черного цвета. Был проведен анализ полученного образца методом ИК-спектроскопии. Пиков, соответствующих колебаниям связей C–F, в ИК-спектре обнаружено не было. В спектре присутствовали линии, отвечающие частотам колебаний связей C–C в фуллерене C_{60} (527, 577, 1183 и 1429 cm^{-1}).

В следующем эксперименте температура была снижена до 450°, чтобы фуллерен C_{60} не конденсировался на холодных частях пробирки, не вступив в реакцию фторирования. В никелевую лодочку поместили C_{60} и K_2PtF_6 (52 и 260 мг соответственно). На холодных частях пробирки образовалась пленка, в которой присутствовали три фракции, имеющие относительно четкую границу между собой и значительно отличающиеся по цвету. Полученный продукт (38 мг) собрали и провели его анализ методом высокотемпературной масс-спектрометрии


 Рис. 7. Масс-спектры продуктов реакции $C_{60}+CeF_4$ (380°)

(МИ-1201). Полученный при температуре 280° спектр представлен на рис. 9. Основными в масс-спектре являются сигналы $C_{60}F_{36}^+$, $C_{60}F_{18}^+$, $C_{60}F_{34}^+$, $C_{60}F_{36}O^+$, $C_{60}F_{18}O^+$ и C_{60}^+ .

Для того чтобы удалить из полученного вещества фракцию, содержащую C_{60} , следующий опыт был проведен при температуре 400° . Тщательно перемешанную смесь фуллерена C_{60} и K_2PtF_6 (40 и 180 мг соответственно) поместили в реактор и выдерживали в течение 8 ч при заданной температуре. Визуально заметного налета вещества на стенках пробирки не оказалось. После охлаждения системы пробирка была заполнена толуолом, при этом образовался раствор светло-желтого цвета, характерного для слабых растворов $C_{60}F_{36}$.

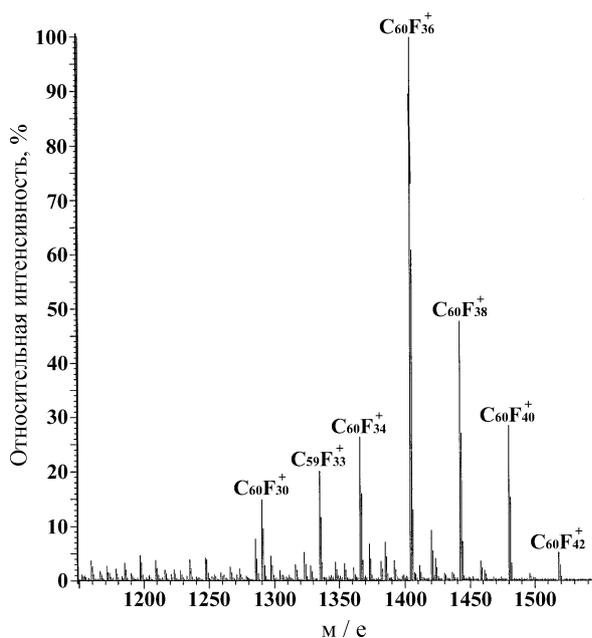
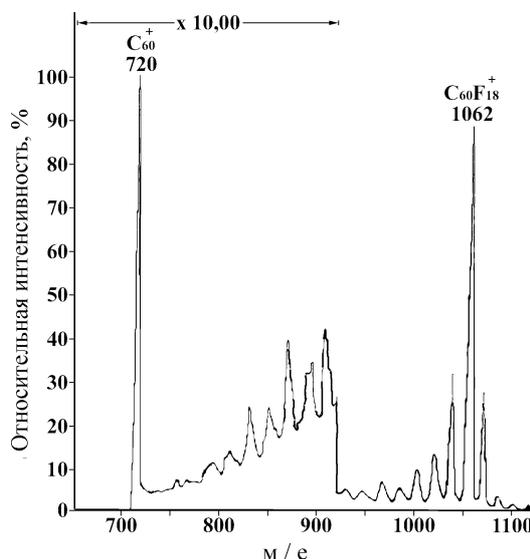
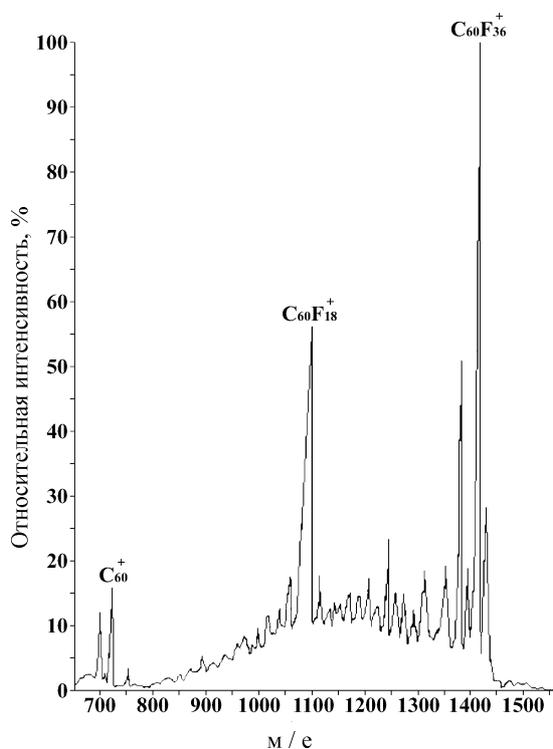
В следующем опыте была предпринята попытка избавиться от фракции, содержащей $C_{60}F_{36}$. Для этого температуру эксперимента повысили до 470° . Смесь фуллерена C_{60} и K_2PtF_6 (45 и 220 мг соответственно) поместили в никелевую лодочку и грели при заданной температуре (470°) в течение 6 ч. На холодных частях пробирки образовалась пленка, состоящая из двух фракций. Большая, более светлая фракция была проанализирована методом масс-спектрометрии (МИ-1201), ИК-спектроскопии и с помощью элементного анализа. Полученный при температуре $320^\circ C$ масс-спектр представлен на рис. 10. Сигнал $C_{60}F_{36}^+$ практически отсутствовал. Интенсивность C_{60}^+ была на уровне 10% от интенсивности сигнала $C_{60}F_{18}^+$. Были зафиксированы также пики, соответствующие оксофторидам $C_{60}F_{18}O$, $C_{60}F_{18}O_2$ и $C_{60}F_{18}O_3$. Пики $C_{60}F_{17}^+$, $C_{60}F_{16}^+$ были отнесены к фрагментам $C_{60}F_{18}^+$, поскольку отношения их интенсивностей к интенсивности сигнала $C_{60}F_{18}^+$ были практически постоянны в течение всего эксперимента.

Чтобы увеличить выход продукта, в следующих экспериментах варьировали исходный состав смеси фуллерена C_{60} и гексафторплатината калия. В реактор было помещено 70 мг C_{60} и 220 мг K_2PtF_6 (соотношение масс $\sim 1/3$). Со стенок пробирки было собрано две фракции: 52 мг более светлой и 10 мг темной. Масс-спектр светлой фракции был идентичен масс-спектру, снятому для образца из предыдущего опыта.

В следующем опыте массовое соотношение $C_{60}:K_2PtF_6$ было уменьшено до 1:2. При 470° ощутимого образования продуктов реакции не наблюдалось.

Очистка продуктов методом пересублимации

Для предварительной очистки продуктов фторирования использовали пересублимацию. В никелевую лодочку помещали препарат, полученный при реакции фуллерена с тем или иным фторагентом (если было проведено несколько синтезов с одним и тем же фторагентом при одних и тех же условиях, то продукты объединяли в одну фракцию), и при различных температурах происходит разгонка фторидов фуллерена за счет их различной летучести. Температуры, при которых происходит сублимация тех или иных компонентов, фиксированы. Они были установлены в результате накопленного экспериментального

Рис. 8. Масс-спектр продуктов реакции $C_{60}+CoF_3$ (380°)Рис. 10. Масс-спектр продуктов реакции $C_{60}+K_2PtF_6$ (470°)Рис. 9. Масс-спектр продуктов реакции $C_{60}+K_2PtF_6$ (450°)

материала. Для примера покажем процесс пересублимации образца, полученного при реакции фуллерена с тетрафторидом церия при 380° .

Первая фракция была собрана после нагрева системы до 250° (рис. 11, а), вторая – при температуре 290° (рис. 11, б). Как видно из масс-спектров, состав газовой фазы обеих фракций примерно одинаков (основным компонентом является $C_{60}F_{36}$). Большое содержание оксофторидов, по-видимому, связано с присутствием фазы

$CeOF_2$ в препарате CeF_4 . Примесь низших фторидов от $C_{60}F_{34}$ до $C_{60}F_{24}$ можно связать с недофторированностью CeF_4 .

Третья фракция была собрана после нагрева системы до 380° (рис. 11, в). Основными компонентами являются $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{18}O$ и C_{60} , которые практически отсутствовали в первых двух фракциях. Таким образом, при температуре 290° происходит разделение $C_{60}F_{36}$ и более труднолетучих C_{60} и $C_{60}F_{18}$.

В последней фракции основным и практически единственным компонентом является C_{60} (рис. 11, г). Значит, при температуре 380° был сублимирован практически весь $C_{60}F_{18}$, содержащийся в данном образце.

Пересублимация образцов, полученных фторированием C_{60} гексафтороплатинатом калия, также позволяет разделить $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{18}$ и C_{60} . При температуре 290° происходит возгонка $C_{60}F_{36}$. Оставшаяся фракция практически не содержит данный компонент. При 360° удалось собрать фракцию, содержащую более 80% $C_{60}F_{18}$ и около 10% C_{60} . Остаток содержал около 60% $C_{60}F_{18}$ и 30% – C_{60} .

Хроматографическое разделение продуктов фторирования

Для дальнейшего разделения компонентов применяли метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. После хроматографической очистки становится возможным установить химическое строение выделенных компонентов. Каждую фракцию характеризовали методами масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и методом ЯМР ^{19}F .

Работы по хроматографическому делению проводили в Университете Сассекса в сотрудничестве с проф. Р. Тэйлором.

Опишем наиболее типичный эксперимент. Фуллерен C_{60} (240 мг) был смешан в сухом боксе с гексафторпла-

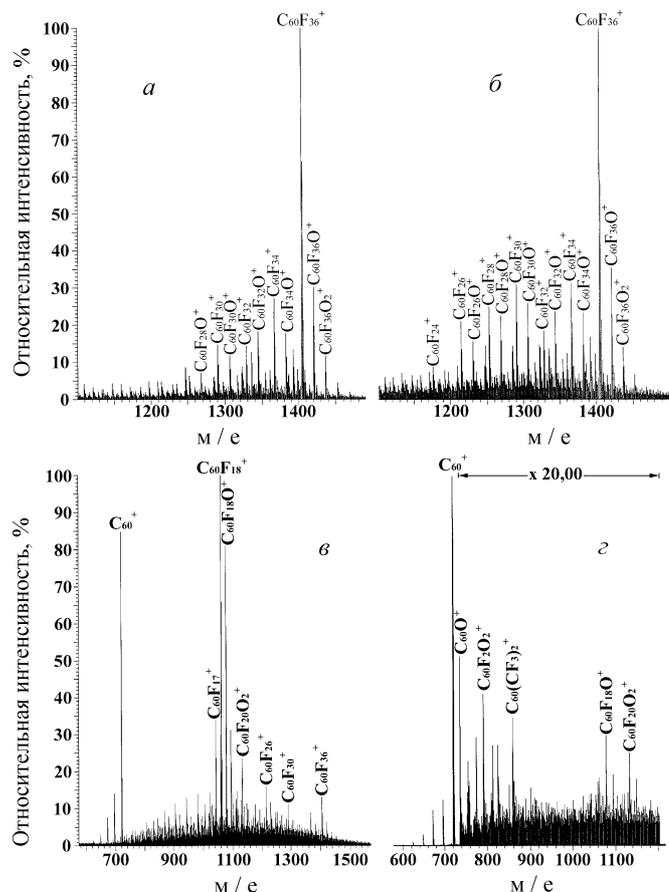


Рис. 11. Масс-спектры фракций продуктов реакции $C_{60}+CeF_4$, полученных пересублимацией при температуре, °С: а – 250, б – 290, в – 380, г – остаток от пересублимации

тинатом калия K_2PtF_6 (575 мг). Смесь загружали в реактор и выдерживали в течение 4 ч при температуре 465° и давлении ~ 1 Па в стеклянной трубке, содержащейся внутри печи. Полученное вещество, смесь фторфуллеренов (300 мг, 85%), было частично очищено вакуумной возгонкой, и фракция, собранная при температуре 450° (~ 280 мг), была растворена в сухом толуоле (25 мл) и отфильтрована в условиях, позволяющих избежать конденсации влаги.

Хроматографическое деление проводили на колонке *Cosmosil Вuckyprep* (10 ´ 250 мм) при скорости потока элюента (толуол) 4,7 мл/мин. Как следует из приведенной на рис. 12 хроматограммы, основными компонентами сублимированного образца являются $C_{60}F_{18}$ (38 мин) и C_{60} (8 мин).

При анализе более концентрированных растворов хроматограмма имеет вид, представленный на рис. 13. Заметно количество примесных компонентов в диапазоне от 8 до 38 мин ($C_{60}F_{18}$), из которых идентифицированы лишь несколько оксофторидов $C_{60}F_xO$ и $C_{60}F_2$. Оксиды $C_{60}F_{18}O$ имеют бо́льшие времена удерживания, чем $C_{60}F_{18}$, вследствие их более высокой полярности. В табл. 3 представлены времена удерживания, ИК-частоты нормальных коле-

баний и химические сдвиги ЯМР ^{19}F для всех выделенных веществ.

ИК-спектроскопия

Все фракции были проанализированы методом ИК-спектроскопии. Полученные спектры для выделенных оксофторидов представлены на рис. 14. ИК-спектры выделенных фторидов, а также $C_{60}F_{18}$ представлены на рис. 15.

Как видно из приведенных в табл. 3 значений основных полос ИК-спектра охарактеризованных соединений, наблюдается явный сдвиг полосы C–F-колебаний в область меньших волновых чисел при уменьшении содержания фтора, что прекрасно согласуется с данными, полученными ранее для фторуглеродов C_xF_y разного состава, полученных при помощи реакции с молекулярным

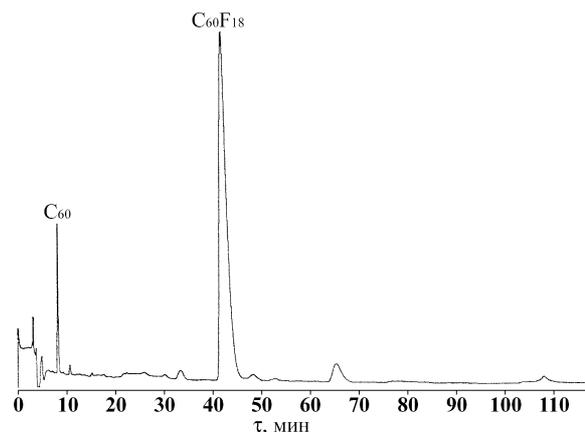


Рис. 12. Хроматограмма продуктов реакции $C_{60}+K_2PtF_6$ (разбавленный раствор)

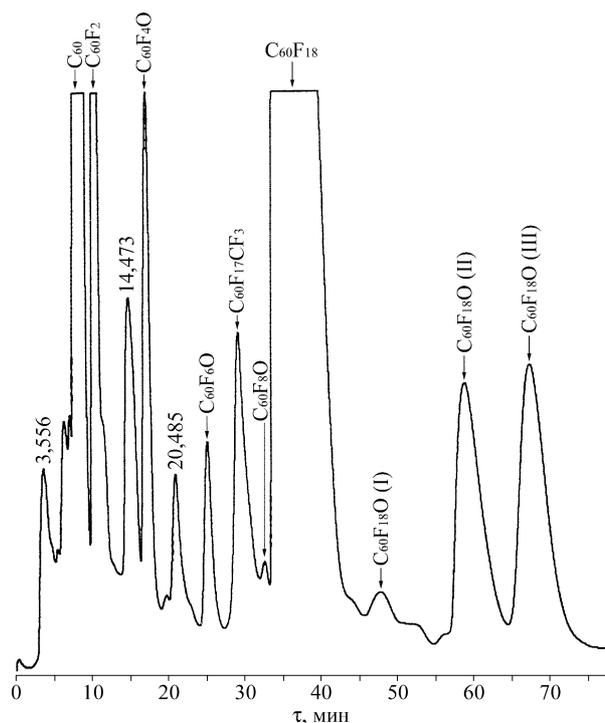


Рис. 13. Хроматограмма продуктов реакции $C_{60}+K_2PtF_6$ (концентрированный раствор)

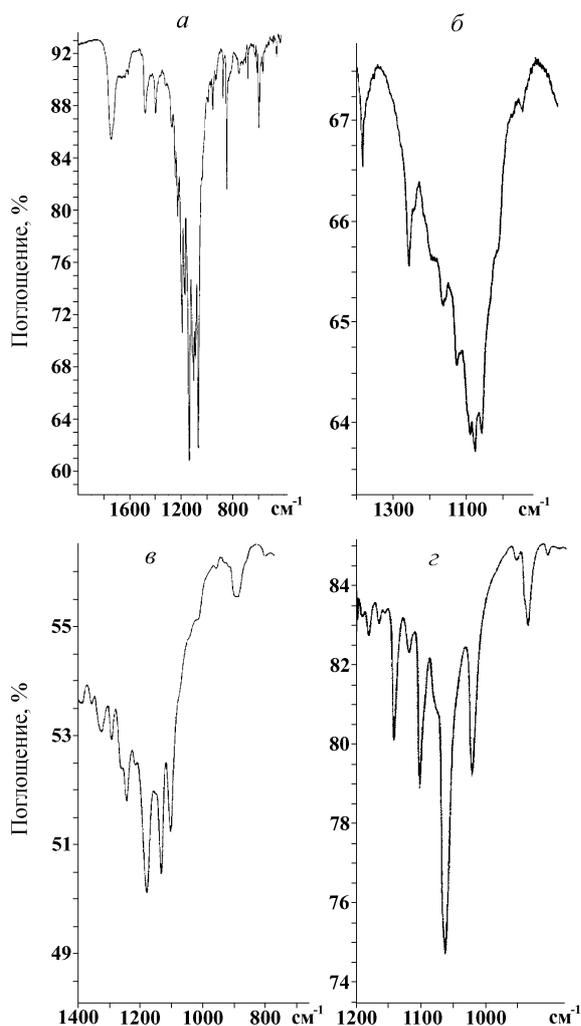


Рис. 14. ИК-спектры выделенных оксофторидов: *a* – $C_{60}F_{18}O$, *б* – $C_{60}F_8O$, *в* – $C_{60}F_6O$, *з* – $C_{60}F_4O$

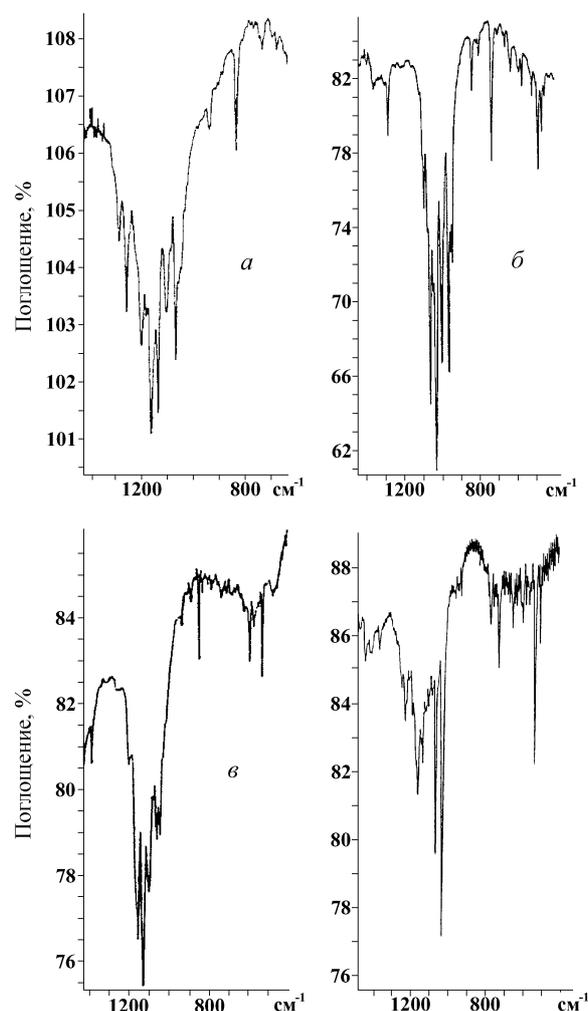


Рис. 15. ИК-спектры выделенных фторидов: *a* – $C_{60}F_{18}$, *б* – $C_{60}F_{17}CF_3$, *в* – $C_{60}F_{16}$, *з* – $C_{60}F_2$

фтором [22]. При изменении состава в направлении уменьшения относительного содержания фтора в соединениях происходит уменьшение волнового числа, соответствующего валентным С–F-колебаниям. Обращает на себя внимание упрощение спектров в области С–F-колебаний по мере уменьшения числа присоединенных атомов фтора.

ЯМР ^{19}F

Оксофториды

$C_{60}F_{18}O$. Положение кислорода имеет первостепенное значение для понимания общей структуры оксофторидов фуллерена. В данном случае если кислород встроен или вдоль, или поперек плоскости симметрии (три возможности), то спектр ^{19}F ЯМР должен состоять из десяти линий: $8 \cdot 2F$ и $2 \cdot 1F$. В других случаях число линий в спектре должно увеличиться до восемнадцати из-за потери симметрии [23]. В результате анализа спектра ^{19}F ЯМР (10 линий) (рис. 16) и 2D COSY спектра ^{19}F ЯМР было установлено, что данный изомер имеет C_s -симметрию. Характерно положение трех пиков: $-94,60$ (K), $-161,27$ (B), $-168,81$ (G). Пик K находится в области, характерной для атомов

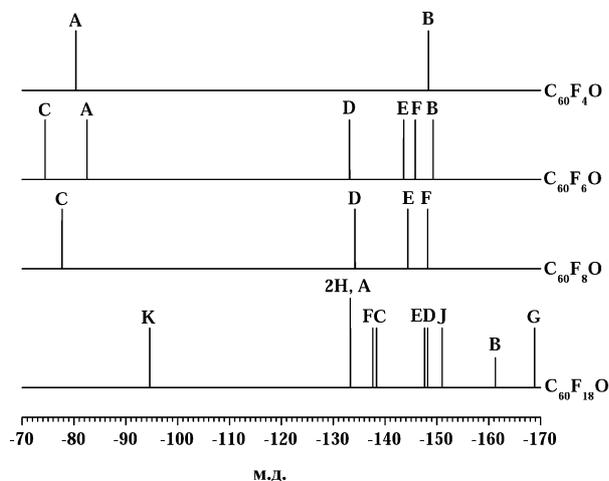


Рис. 16. Схематическое изображение ЯМР ^{19}F спектров выделенных оксофторидов

Таблица 3

Спектральные характеристики выделенных соединений

Компонент	Время удерживания, мин	Частоты нормальных колебаний, см ⁻¹	δ _F , ЯМР F ¹⁹ , м.д.	Лит.
C ₆₀ F ₂	10,5	1070, 1035, 770, 724, 648, 594, 527, 500	148,3	[29]
C ₆₀ F ₄ O	16	1147, 1106, 1064, 1025, 940	80,38 (2F, A), 148,36 (2F, B)	[25]
C ₆₀ F ₆ O	24,5	1146, 1122, 1090, 1067, 1051, 945	74,46 (2F, C), 82,55 (2F, A), 133,14 (2F, D), 143,58 (2F, E), 145,80 (2F, F), 149,25 (2F, B)	[25]
C ₆₀ F ₁₇ CF ₃	29	1282, 1254, 1200, 1195, 1160, 1133, 1106, 1100, 830	130,99 (2F, A), 136,28 (2F, C), 136,42 (2F, E), 138,0 (2F, H), 143,26 (2F, F), 143,29 (2F, D), 145,18 (2F, G), 156,93 (1F, J), 157,75 (2F, B)	[28]
C ₆₀ F ₈ O	35	1260, 1168, 1132, 1098, 1085, 1066	77,69 (2F, C), 134,21 (2F, D), 144,36 (2F, E), 148,21 (2F, F)	[22]
C ₆₀ F ₁₈	38	1163, 1133, 1103, 1067, 833, 589	131,6 (3F, A), 136,0 (6F, C), 143,4 (6F, D), 158,1(3F, B)	[26]
C ₆₀ F ₁₈ O	44,5	1166, 1136, 1101, 1065, 836, 590	94,60 (2F, K), 133,30 (2F+1F, 2H+A), 137,62 (2F, F), 138,37 (2F, C), 147,60 (2F, E), 148,21 (2F, D), 151,0 (2F, J), 161,27 (1F, B), 168,81 (2F, G)	[23]
C ₆₀ F ₁₆	84	1154, 1129, 1062, 1046, 840, 588, 528	127,8 (2F, H), 128,5 (2F, A), 135,2 (2F, C), 136,0 (2F, E), 137,1 (2F, G), 140,8 (2F, F), 142,2 (2F, D), 157,0 (2F, B)	[27]

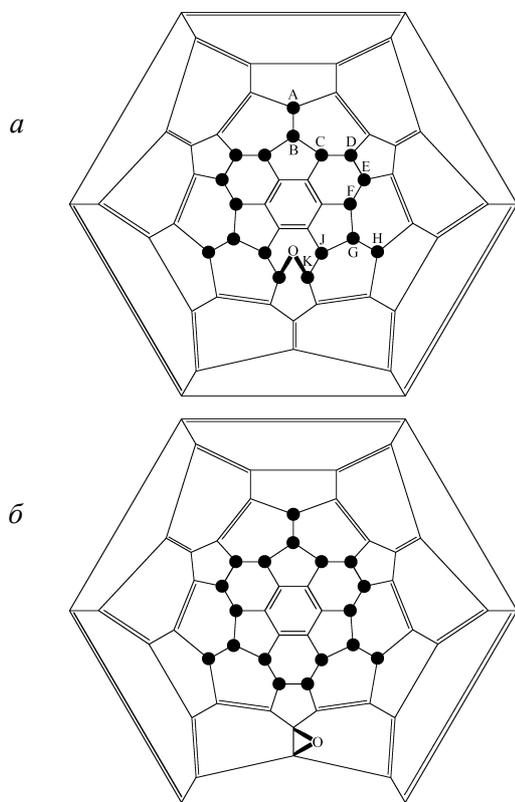


Рис. 17. Диаграмма Шлегеля для структур: *a* – C₆₀F₁₈O – эфир, *б* – C₆₀F₁₈O – эпексид

фтора, находящихся в непосредственной близости к атому кислорода. Линии В и G сходны по своему положению с линиями во фторидах фуллерена для атомов фтора, которые присоединены к атому углерода, имеющему в соседстве три sp³-гибризованных атома углерода [5].

Существует две возможности присоединения атома кислорода, при которых структура C₆₀F₁₈O будет отвечать симметрии C_s: 1) кислород присоединяется на место разрывающейся 6-5 связи через эфирный мостик (рис. 17, *a*); 2) кислород присоединяется по связи 6–6, образуя эпексид (рис. 17, *б*).

Данные рентгеноструктурного анализа [24] монокристалла C₆₀F₁₈O показали, что строение C₆₀F₁₈O – эфир, в котором эфирный мостик находится на месте 6–5-связи (рис. 16, *a*).

C₆₀F₈O. Спектр ¹⁹F ЯМР состоит из четырех линий равной интенсивности (рис. 16). Это позволяет сделать вывод, что молекула имеет C_s-симметрию и содержит две группы из четырех атомов фтора, которые располагаются симметрично относительно плоскости симметрии. Пара атомов фтора, соответствующих пику –77,69 м.д., должна быть самой близкой к кислороду. Основанием для такого вывода служит положение в спектре пика, отвечающего паре атомов фтора, близких к атому кислорода для C₆₀F₁₈O (–94,6 м.д.). Только одна структура отвечает этим условиям (рис. 18, *a*) [25].

C₆₀F₆O. Спектр состоит из шести линий равной интенсивности (рис. 16). Их положение позволяет сделать вывод

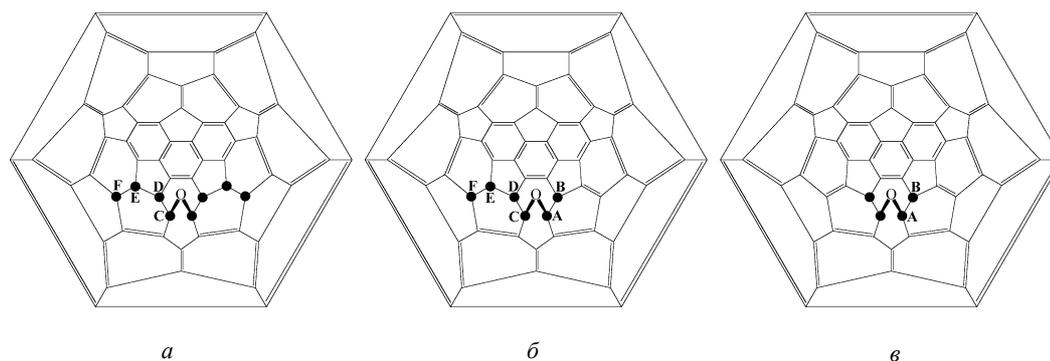


Рис. 18. Диаграмма Шлегеля для структур: *a* – $C_{60}F_8O$, *б* – $C_{60}F_6O$, *в* – $C_{60}F_4O$

о том, что есть две группы атомов фтора: одна состоит из двух атомов, вторая – из четырех. Два атома фтора (по одному из каждой группы) удалены от остальных в спектре ($-74,46$ м.д. и $-82,55$ м.д.) – они являются смежными по отношению к атому кислорода. Исходя из этих данных, была предложена структура для данного соединения (рис. 18, *б*) [25].

$C_{60}F_4O$. Спектр ЯМР ^{19}F состоит из двух линий равной интенсивности (рис. 16). Пик со сдвигом $-80,38$ м.д. находится почти в том же самом положении, что и для $C_{60}F_8O$, значит, атомы фтора расположены также в близком соседстве с атомами кислорода, а следовательно, возможно только одно строение для данного соединения (рис. 18, *в*) [25].

Резонансные линии для атомов фтора в группе из четырех атомов $C_{60}F_6O$ ($-74,5$; $-133,1$; $-143,6$ и $-145,8$ м.д.) близки к линиям в $C_{60}F_8O$ ($-77,7$; $-134,2$; $-144,4$ и $-148,2$ м.д.). Аналогично, резонансы в группе двух атомов фтора $C_{60}F_6O$ ($-82,6$; $-149,3$ м.д.) почти идентичны линиям для $C_{60}F_4O$ ($-80,4$; $-148,4$ м.д.). Это является доказательством структурного подобия трех соединений. Мы полагаем, что атом кислорода так же, как и в случае $C_{60}F_{18}O$, при-

соединен на месте 6–5-связи, и данное соединение является эфиром.

Фториды

$C_{60}F_{16}$. Спектр ЯМР ^{19}F состоит из восьми линий равной интенсивности.

Ранее было установлено, что атомы фтора, которые присоединены к атому углерода, окруженному тремя sp^3 -гибридизованными атомами углерода, появляются в большинстве случаев в области от -150 до -160 м.д. В молекуле $C_{60}F_{16}$ имеется пара таких фторов (B), и химический сдвиг ($-157,0$ м.д.) подобен ($-158,1$ м.д.) для соответствующего положения в $C_{60}F_{18}$ (рис. 19) [26].

По тем же самым причинам атомы фтора, присоединенные к углероду, окруженному одним sp^3 -гибридизованным атомом и двумя sp^2 -атомами углерода, имеют тенденцию проявляться в области от -120 до -130 м.д. Имеются две пары таких фторов (A и H) в молекуле $C_{60}F_{16}$. Положение остальных атомов фтора было установлено при помощи 2D COSY ^{19}F ЯМР. На основании полученных данных была предложена структура данного соединения (рис. 20, *a*) [27].

Данная структура отличается от установленной для $C_{60}F_{18}$ (рис. 20, *в*) только отсутствием 2 атомов фтора, которые присоединяются по 6–6-связи. Этот факт говорит в пользу гипотезы о последовательном присоединении атомов фтора (других галогенов или водорода) к атому фуллерена.

$C_{60}F_{17}CF_3$. В спектре ЯМР ^{19}F видны 9 линий (рис. 19). Сигналов, характерных для CF_3 -группы, обнаружено не было. Положение пиков A, B, C и D практически идентично их положениям в спектре $C_{60}F_{18}$. Положение пика E близко к положению C, а F близок к D ввиду их идентичности в молекуле $C_{60}F_{18}$. Пик G уже удален от F и D в связи с влиянием CF_3 группы. То же самое можно сказать про расположение пиков H и J: эти атомы фтора идентичны в молекуле $C_{60}F_{18}$ атомам типа C и B соответственно. Исходя из этих данных, была предложена структура этого соединения (рис. 20, *б*). Также был выделен минорный изомер симметрии C_1 (энантиомерная пара) [28].

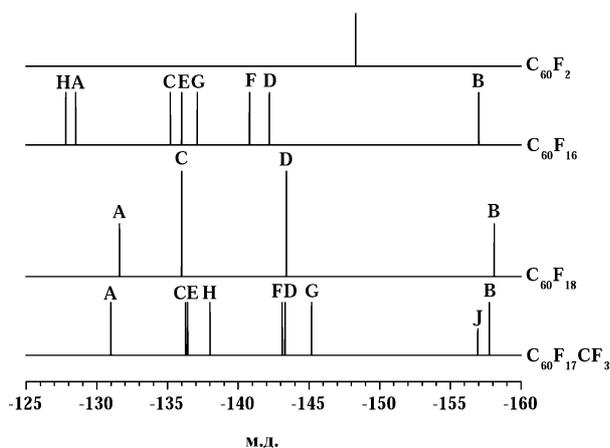


Рис. 19. Схематическое изображение спектров ^{19}F ЯМР выделенных фторидов

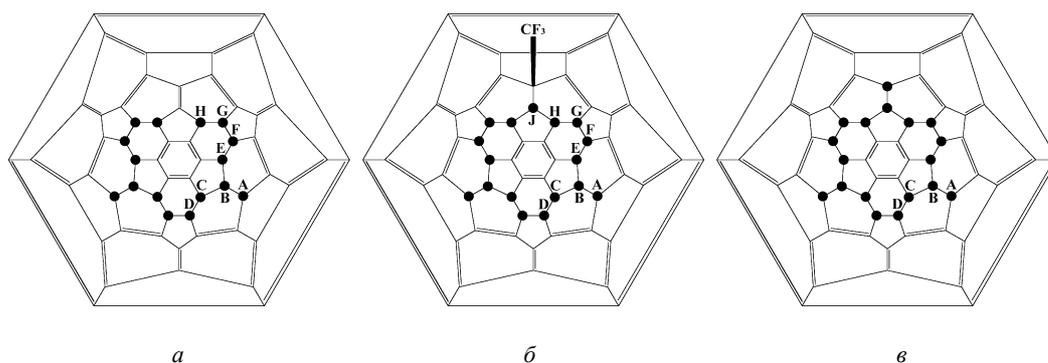


Рис. 20. Диаграмма Шлегеля для структур: а – $C_{60}F_{16}$, б – $C_{60}F_{17}CF_3$, в – $C_{60}F_{18}$

$C_{60}F_2$. Спектр F^{19} ЯМР содержал синглет 148,3 м.д. Заметны также пики много меньшей интенсивности –67,9 и –69,7 м.д., которые являются типичными для соединений фуллерена C_{60} , содержащих CF_3 группу. Двукратная хроматографическая очистка не позволила избавиться от данных примесей. Площадь пиков указывает, что эти производные составляют приблизительно 6% от данной фракции.

Этот синглетный сигнал, таким образом, совпадает по диапазону с полученным для фторированного фуллерена C_{60} , например –(132–158) для $C_{60}F_{18}$ и –(130–166) м.д. для $C_{60}F_{36}$. 1,2-изомер $C_{60}F_2$ более устойчив, чем 1,4-изомер, так как последний содержит двойную связь в пятиугольнике, которая дестабилизирует соединение и образуется только, когда размер заместителя достаточно большой. Например, метилирование дает смесь 1,2- и с 1,4-диметильных производных, тогда как бензилирование приводит к образованию 1,4-производного. Поскольку атом фтора меньше по размеру атома углерода, нет никаких предпосылок для образования 1,4-производного.

Положение пика в спектре F^{19} ЯМР более совместимо с 1,2- нежели с 1,4-изомером. 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. Этот дифференциальный эффект ясно замечен в положениях пиков для образца $C_{60}F_{18}$, сдвиги для которых равны –132, –140 и –158 м.д. для связей C–F, имеющих

2,1 и 0 sp^2 -соседей, или для Т-изомера $C_{60}F_{36}$, где сдвиги равны –138 и –155 м.д. для связей C–F, имеющих 1 и 0 sp^2 -соседей. Таким образом, было бы логично ожидать появления пика для 1,4-изомера в области от –120 до –130 м.д.

Дополнительную информацию о строении $C_{60}F_2$ можно получить из спектра ^{13}C ЯМР (рис. 21); 1,4-изомер $C_{60}F_2$ (C_s -симметрия) должен давать $27 \cdot 2C + 4 \cdot 1C$ линий в области sp^2 , а 1,2-изомер (C_{2v} -симметрия) – $3 \cdot 2C + 13 \cdot 4C$ линий. Несмотря на плохое разрешение спектра, можно сказать, что число наблюдаемых пиков меньше 31. Это еще один довод в пользу того, что был выделен 1,2-изомер $C_{60}F_2$ [29].

Ранее было показано, что присоединение двух первых групп к молекуле фуллерена происходит по 6–6-связи. При условии небольшого размера заместителей следующие две группы также присоединяются по связи 6–6, образуя 1,2,3,4-продукт. Это выгодно с точки зрения уменьшения энергии р-системы по сравнению с другими возможными способами присоединения второй пары. Присоединение следующей пары возможно тремя различными способами (рис. 22), по так называемым S, T и O путям. Дальнейшее присоединение заместителей по пути O маловероятно из-за стерических затруднений. Присоединение по пути T приводит к структуре $C_{60}F_{16}$, а затем $C_{60}F_{18}$, в которой явно прослеживается 3 T-образных фрагмента. По пути S происходит образование оксофторидов $C_{60}F_6O$ и $C_{60}F_8O$.

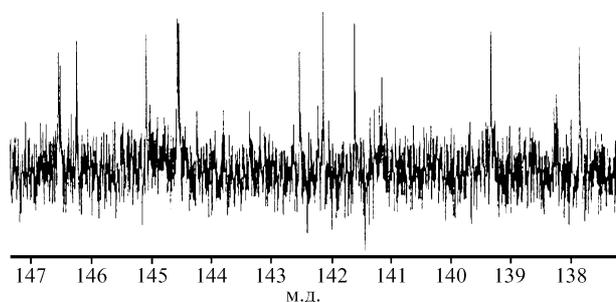


Рис. 21. ЯМР ^{13}C спектр $C_{60}F_2$

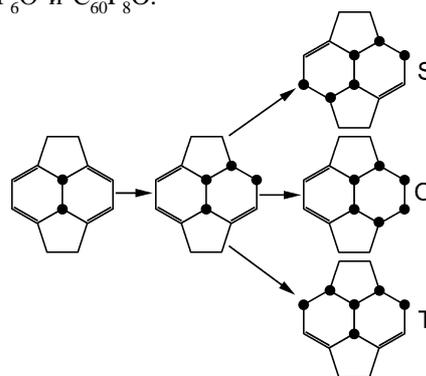


Рис. 22. Схема механизма присоединения заместителей к фуллерену C_{60}

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (19-15-96044), гранта Интас (Intas, 97-30027) и научно-технической программы «Фуллерены и атомные кластеры» (проект «Сфера»). Авторы выражают благодарность доктору Р. Тейлору (университет Сассекса,

Великобритания) за плодотворное сотрудничество в области хроматографического разделения и спектральной характеристики производных фуллерена, а также доктору А.К. Абдул-Сада (университет Сассекса, Великобритания) за съемку масс-спектров некоторых образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature (London) 1985. **318**. P. 162.
2. Selig H., Lifshitz C., Peres T., Fisher J.E., McGhie A.R., Romanow W.J., McCauley J.P., Smith III A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1991. **113**. P. 5475.
3. Tuinman A.A., Mukherjee P., Adcock J.L., Hettich R.J., Compton R.N. // J. Phys. Chem. 1992. **96**. P. 7584.
4. Gakh A.A., Tuinman A.A., Adcock J.L., Compton R.N. // Tetrahedron Lett. 1993. **34**. P. 7167.
5. Gakh A.A., Tuinman A.A., Adcock J.L., Sachleben R.A., Compton R.N. // J. Am. Chem. Soc. 1994. **116**. P. 819.
6. Chowdhury S.K., Cameron S.D., Cox D.M., Kniaz K., Strongin R.M., Cichy M.A., Fisher J.E., Smith III A.B. // Org. Mass Spectrom. 1993. **28**. P. 860.
7. Kniaz K., Fisher J.E., Selig H., Vaughan G.B.M., Romanow W.J., Cox D.M., Chowdhury S.K., McCauley J.P., Strongin R.M., Smith III A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1993. **115**. P. 6060.
8. Tuinman A.A., Gakh A.A., Adcock J.L. // J. Am. Chem. Soc. 1993. **115**. P. 5885.
9. Bagryantsev V.F., Zapol'skii A.S., Boltalina O.V., Galeva N.A., Sidorov L.N. // Russian Journal Of Inorganic Chemistry. 2000. **45**. P. 1011.
10. Boltalina O.V., Abdul-Sada A.K., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1995. **2**. P. 981.
11. Selig H., Kniaz K., Vaughan G.B.M., Fisher J.E., Smith III A.B. // Macromol. Symp. 1994. **82**. P. 89.
12. Mieno T., Sakurai A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. **34**. P. 458.
13. Matsuo Y., Sugie Y. // Abstracts, 191st ECS Meeting, Montreal, 4-9 May. 1997. Abstract. 939. P. 1168.
14. Hamwi A., Latouche C., Burtiaux B., Dupuis J. // Fullerene Science And Technology. 1996. **4**. P. 1213.
15. Boltalina O.V., Borschevskii A.Y., Sidorov L.N., Street J.M., Taylor R. // Chem. Commun. 1996. **4**. P. 529.
16. Asovich V.S., Kornilov V.V., Maksimov B.N. // Russian Journal of Applied Chemistry. 1994. **67**: (1), 97, Part 2.
17. Chilingarov N.S., Rau J. V., Sidorov L.N., Bencze L., Popovic A., Sukhoverkov V.F. // J. of Fluor. Chem. 2000. **104**. P. 291.
18. IVTANTHERMO. Database on thermodynamic properties of individual substances. Developed in Thermocentre of the Russian Academy of science. Copyright Y CRC Press, Inc. (1993).
19. Киселев Ю.М., Севастьянов В.Г., Спицин В.И. // Известия Академии наук СССР, Серия Химическая, Неорганическая химия. 1976. **5**. С. 959.
20. Лурье Ю.Ю. // Справочник по аналитической химии. М., 1989.
21. Cunningham B.B., Feay D.C., Rollier M.A. // J. Am. Chem. Soc. 1954. **76**. P. 3361.
22. Matsuo Y., Nakajima T., Kasamatsu S. // J. of Fluor. Chem. 1996. **78**. P.7.
23. Avent A.G., Boltalina O.V., Fowler P.W., Lukonin A.Y., Pavlovich V.K., Sandall J.P.B., Street J.M., Taylor R. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1998. **6**. P. 1319.
24. Boltalina O.V., de La Vaissiere B., Fowler P.W., Hitchcock P.B., Sandall J.P.B., Troshin P.A., Taylor R. // Chem. Commun. 2000. **14**. P. 1325.
25. Boltalina O.V., Lukonin A.Y., Avent A.G., Street J.M., Taylor R. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2000. **4**. P. 683.
26. Boltalina O.V., Markov V.Y., Taylor R., Wangh M.P. // Chem. Commun. 1996. **22**. P. 2549.
27. Avent A.G., Boltalina O.V., Lukonin A.Y., Street J.M., R. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2000. **7**. P. 1359.
28. Boltalina O.V., Hitchcock P.B., Troshin P.A., Street J.M., Taylor R. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2000. P. 2410.
29. Boltalina O.V., Lukonin A.Y., Street J.M., Taylor R. // Chem. Commun. 2000. **17**. P. 1601.

Поступила в редакцию 07.12.00