

Бакминстерфуллерен, высшие фуллерены, их эндо- и фторпроизводные

© Л.Н. Сидоров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: sidorov@thermo.chem.msu.ru

Делается обзор работ по определению сродства к электрону и энергии ионизации высших фуллеренов и их эндо- и фторпроизводных. Численные значения для сродства к электрону приведены для высших фуллеренов вплоть до C_{106} и для эндоэдральных соединений лантана, гадолиния и скандия, включая $Sc_3N@C_{80}$. Рассматриваются два метода получения индивидуальных фторфуллеренов: прямое фторирование молекулярным фтором фуллерена в матрице дифторида марганца и твердофазовые реакции между фуллереном и фторирующим агентом, способным отдавать фтор фуллерену. Приведены структуры трех индивидуальных соединений: $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{20}$, $C_{60}F_{48}$, которые демонстрируют деформацию углеродного скелета в результате присоединения функциональных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Фуллерены и атомные кластеры" и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32702).

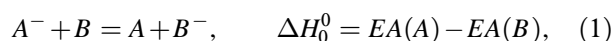
Сродство к электрону (СЭ) и энергия ионизации (ЭИ) являются фундаментальными характеристиками молекул. Для фуллерена C_{60} эти величины составляют соответственно 2.667 ± 0.001 [1] и 7.57 ± 0.01 eV [2]. Заметим, что значение СЭ существенно выше, чем для большинства органических соединений, что указывает на достаточно сильные электроноакцепторные свойства этих новых молекул. Необычным оказалось также сочетание относительно высокого значения СЭ электрону и низкой ЭИ — явления редкого в химии, указывающего на то, что молекулы фуллеренов могут одновременно быть как донорами, так и акцепторами электронов в химических процессах.

Начальные сведения о других представителях семейства фуллеренов — так называемых высших фуллеренах, C_{2n} ($n > 30$), получение которых в макроколичествах оказалось также возможным, свидетельствовали о заметных отличиях в свойствах по отношению к C_{60} . Эти отличия прежде всего должны проявляться в таких фундаментальных характеристиках, как энергия ионизации и сродство к электрону.

Среди многих экспериментальных параметров важную роль играет работа выхода электрона с поверхности металлов, поскольку от свойств поверхности во многом зависит эффективность процесса термической ионизации, приводящей к образованию ионов. В рассматриваемом в данной работе методе ион-молекулярных равновесий речь идет о внутренней поверхности эффузионной камеры Кнудсена, работа выхода которой может меняться в широких пределах при соответствующей обработке. Так, добавка в ячейку щелочных металлов и их соединений снижает, а фторирование стенок повышает работу выхода внутренней поверхности эффузионной камеры. Практически удастся регулировать работу выхода в пределах 3–7 eV. Величины СЭ и ЭИ для фуллеренов оказались на границах этого интервала, что открывает широкие и в определенном смысле уникальные возможности для

получения как положительных, так и отрицательных термических ионов фуллеренов. Это способствовало постановке целого ряда исследований с участием газофазных ионов фуллеренов. Основу экспериментального метода, получившего краткое название "метод ион-молекулярных равновесий" (ИМР), составляет классический эффузионный метод с масс-спектральной регистрацией продуктов испарения, или метод высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС, в англоязычной литературе принято сокращение КСМС). В дополнение к реализуемому в ВТМС анализу относительного содержания нейтральных частиц, ионизируемых посредством электронного удара, в варианте ИМР регистрируются и заряженные частицы, присутствующие в насыщенной паре неорганических соединений. Ключевым моментом, позволившим получать измеримые концентрации ионов в парах неорганических соединений, явилось применение добавок солей типа $KAlF_4$, которые характеризуются низкой энергией гетеролитической диссоциации на ионы. В парах этих соединений уже при 1000 К присутствует столь значительное количество катионов и анионов, что дебаевский радиус экранирования становится меньше размеров эффузионной камеры и образуется безэлектронная плазма. При этом давление нейтральных частиц остается на 5–7 порядков выше, чем давление ионов [3]. Добавка таких солей к другим системам, в парах которых отсутствуют измеримые концентрации ионов, позволяет получать системы с большим количеством ион-молекулярных ассоциатов.

В практике метода ВТМС–ИМР широко применяется метод относительных измерений, т.е. измерений констант равновесия изомолекулярных реакций с участием частицы — стандарта «B» с хорошо установленными термодимическими характеристиками



1. Ион-молекулярные равновесия в парах фуллеренов

При исследовании систем, содержащих фуллерены, в большинстве случаев интерес представляли анионы; для понижения работы выхода применялись добавки соединений щелочных металлов. Для работы с катионами и повышения работы выхода внутренней поверхности никелевой эффузионной камеры в работе [4] был добавлен трифторид железа.

Другая трудность, с которой приходится сталкиваться при получении измеримых концентраций ионов в парах фуллеренов, связана с несопадением температуры сублимации и температуры, при которой происходит термическая ионизация фуллеренов. Чтобы достигнуть нужной степени ионизации, в большинстве случаев приходится перегревать пар; было предложено использовать для этой цели двойные эффузионные камеры типа "русская матрешка". В малую ячейку помещалось летучее вещество (фуллерен); регулируя относительные размеры эффузионных отверстий внешней и внутренней ячеек, добивались рассыхания пара фуллерена в 7–10 раз, что позволяло поднять температуру без нарушения условий молекулярного истечения из эффузионного отверстия внешней ячейки.

Экспериментальная установка позволяла проводить в ходе одного опыта последовательное измерение отношений парциальных давлений как нейтральных, так и заряженных составляющих пара. Для измерения нейтральных частиц регистрировались ионные токи, получаемые при электронном ударе молекулярного пучка, истекающего из эффузионной камеры. Затем для расчета отношений парциальных давлений использовали уравнение (3), связывающее ионные токи и парциальные давления нейтральных частиц

$$p_A/p_B = I_A/I_B \cdot \sigma_B/\sigma_A, \quad (3)$$

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

Для измерения заряженных частиц регистрировались ионные токи, получаемые при прямом вытягивании термических ионов из эффузионной камеры. По уравнению (4) вычислялись отношения давлений термических анионов

$$p_A/p_B = I_A/I_B \cdot M_A^{1/2}/M_B^{1/2}, \quad (4)$$

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

$$C_{60}^- + C_{2n} = C_{60} + C_{2n}^-. \quad (5)$$

Отметим, что в процессе измерений удалось исследовать даже компоненты, которые содержались в образцах в очень малых количествах, — динамический диапазон измеримых концентраций достигает 8 порядков. Таким образом, были проведены надежные измерения не только реакций с участием наиболее распространенных фуллеренов C_{70} , C_{76} , C_{78} и C_{84} , но также и компонентов,

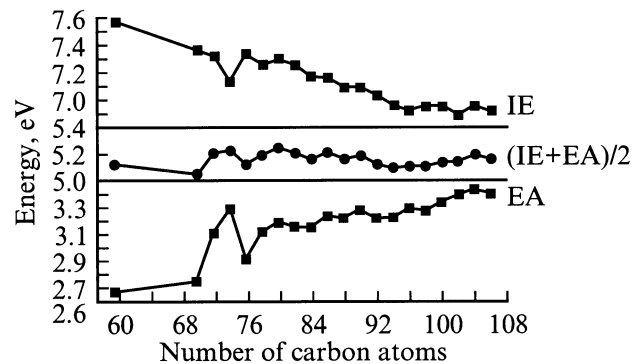
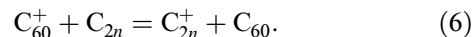


Рис. 1. Энергия ионизации (IE) и сродство к электрону (EA) высших фуллеренов.

присутствующих в смеси в малых количествах, которые до сих пор не были выделены в индивидуальном виде, вплоть до фуллерена C_{106} . Именно этот фактор — высокая чувствительность при наличии масс-анализа компонентов — обусловил преимущество метода ВТМС–ИМП перед традиционными спектроскопическими методами, широко применяемыми для определения СЭ и ЭИ. Для сравнения отметим, что методом фотоотрыва была определена величина СЭ C_{60} [1]. Данные о СЭ C_{70} были получены в 1995 году на установке, где возбужденные анионы C_{70} охлаждались перед измерением порога фотоотрыва путем удерживания в сорокаметровом ускорителе ASTRID [2]. Данные по СЭ высших фуллеренов были определены экспериментально лишь методом ВТМС–ИМП [5].

Позднее были исследованы термические катионы в парах высших фуллеренов и измерены константы равновесия для реакций



Полученные значения СЭ и ЭИ высших фуллеренов представлены на рис. 1 вместе с величиной электроотрицательности (полусумма СЭ и ЭИ).

Простая физическая модель, в которой фуллерен рассматривается как жесткая проводящая сфера, позволяет получить уравнение, связывающее СЭ и ЭИ с радиусом сферы, R_N ,

$$СЭ = \varphi_\infty - \frac{1}{2} R_N^{-1} \quad (7)$$

и

$$ЭИ = \varphi_\infty + \frac{1}{2} R_N^{-1}. \quad (8)$$

Здесь φ_∞ обозначает работу выхода монослоя графита, являющуюся предельной величиной как для сродства к электрону, так и для энергии ионизации молекулы фуллерена при устремлении ее размера к бесконечности; теоретическая оценка этой величины равна 5.37 eV. Заметим также явно выраженный "зеркальный" характер поведения кривых СЭ и ЭИ, выражающийся в достаточно

Сродство к электрону эндоэдральных соединений

| Соединение | СЭ, eV | Соединение | СЭ, eV |
|--------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|
| La@C ₇₄ | > 2.9 [6] | Gd@C ₈₀ | 3.37 ± 0.05 [6] |
| La@C ₈₀ | 3.32 | Gd@C ₈₂ | 3.38 ± 0.06 [6] |
| Gd@C ₆₀ | 2.85 [6] | Sc ₂ @C ₈₀ | 3.20 ± 0.04 [7] |
| Gd@C ₇₄ | 3.2 ± 0.1 [6] | Sc ₂ @C ₈₂ | 3.21 ± 0.04 [7] |
| Gd@C ₇₆ | 3.22 ± 0.02 [6] | Sc ₂ @C ₈₄ | 3.10 ± 0.04 [7] |
| Gd@C ₇₈ | 3.41 ± 0.09 [6] | Sc ₃ N@C ₈₀ | 2.81 ± 0.05 [7] |

малом интервале энергий, в который укладываются величины электроотрицательности (СЭ + ЭИ)/2 для всего исследованного ряда фуллеренов (рис. 1); к этому интервалу принадлежит и упомянутая выше теоретическая оценка работы выхода монослоя графита.

Две основные группы производных фуллеренов составляют так называемые экзо- и эндоэдральные фуллерены. Представляет интерес выяснить, каким образом эти два вида функционализации влияют на электроакцепторные свойства фуллеренов. Если в случае фторофуллеренов можно было предположить увеличение СЭ по сравнению с исходным C₆₀ в силу высокой электроотрицательности фтора, то влияние внутрисферного металла на электроакцепторные свойства фуллерена было затруднительно предсказать, пока не были получены экспериментальные результаты.

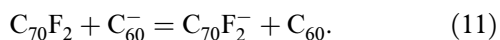
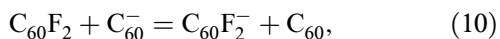
Для определения СЭ эндоэдральных металлофуллеренов измерялись константы ИМР типа



Расчеты СЭ для Gd@C_{2n} показали, что все значения попадают в узкий интервал (3.2–3.3 eV) (см. таблицу) и в среднем выше, чем СЭ соответствующих "пустых" фуллеренов.

Таким образом, было установлено, что размещение в фуллереновом скелете редкоземельного металла Gd приводит хотя и к незначительному, но повышению СЭ по сравнению с полый молекулой фуллерена, за исключением Gd@C₇₄. Нам также удалось определить величины сродства для некоторых эндоэдральных молекул с двумя атомами скандия внутри сферы и для довольно экзотического соединения Sc₃N@C₈₀ (см. таблицу).

Сродство к электрону фторофуллеренов определялось по реакциям



Определенные таким образом энергии сродства к электрону дифторидов C₆₀ и C₇₀ составили 2.73 и 2.82 eV соответственно. Эти данные свидетельствуют о возрастании СЭ, но весьма незначительном при присоединении двух атомов фтора. Естественно, что у молекул с более высоким содержанием атомов фтора сродство к электрону ожидалось более высоким. В измерениях

реакций обмена электроном методом "скобок" между фторофуллеренами C₆₀F_{44–48} и различными стандартами было также установлено существенное возрастание СЭ (4.05±0.5 eV) [8].

2. Фторирование и селективность

Первые опыты по фторированию фуллерена C₆₀ показали, что образуется смесь продуктов общей формулы C₆₀F_{2n}, где n принимает значения от 17 до 24. В дальнейшем вся работа по поиску методов селективного синтеза индивидуальных фторфуллеренов проводилась *in situ* в масс-спектрометре для осуществления непрерывного масс-спектрального контроля за газообразными продуктами реакции. Работа проводилась параллельно на двух идентичных установках. Единственное отличие заключалось в том, что одна из них была снабжена системой напуска молекулярного фтора в эффузионную камеру. На этой установке исследовался процесс фторирования C₆₀ молекулярным фтором. На второй установке проводилось исследование твердофазовых реакций между C₆₀ и набором фторирующих агентов: MnF₃, CoF₃, CeF₄, TbF₄, K₂PtF₆, KMnF₃, BaPbF₆, AgF₂. Реакционная смесь, состоящая из тщательно перемешанных фуллерена и фторирующего агента, взятых в определенных массовых соотношениях, загружается в эффузионную ячейку высокотемпературного испарителя ионного источника масс-спектрометра, и в условиях глубокого вакуума осуществляется нагрев смеси в широком интервале температур. При этом газообразные продукты реакции фторирования фиксируются в виде положительных (электронный удар) ионов на выходном регистрирующем устройстве масс-спектрометра.

Применение данного подхода, включающего предварительную стадию синтеза внутри масс-спектрометра, давало несомненные преимущества перед традиционным одностадийным синтезом, проводимым непосредственно в химическом реакторе. Во-первых, это позволяло непосредственно в ходе синтеза получать информацию о распределении продуктов во времени и в зависимости от температуры, тем самым существенно сокращалось количество опытов, проводимых для отработки оптимальных условий синтеза соединений специфического стехиометрического состава.

Таким образом было найдено, что применение MnF₃ при температуре 615 К приводит к образованию практически одного соединения C₆₀F₃₆, в то время как в реакции с K₂PtF₆ при T = 730 К преимущественно образуется C₆₀F₁₈ [9]. Реакция с KMnF₃ позволила получить смесь фторфуллеренов, обогащенную C₆₀F₂₀ и выделить 4 mg данного соединения путем хроматографического разделения смеси [10].

В опытах по прямому фторированию молекулярным фтором было установлено, что состав газообразных продуктов характеризуется широким распределением по

числу атомов фтора, где присутствуют почти все молекулы $C_{60}F_n$ с четным n вплоть до 48. Это распределение зависит от температуры, времени фторирования и интенсивности потока фтора, поступающего в зону реакции. При постоянстве напуска и времени фторирования повышение температуры приводит к смещению максимума распределения в сторону меньших значений n , что и показано на рис. 2.

При этом отсутствуют какие-либо признаки селективности фторирования, т.е. не наблюдается преимущественного образования какого-либо из соединений. В частности, при температуре 615 К, оптимальной для селективного твердофазного фторирования C_{60} трифторидом марганца, в масс-спектре электронного удара наблюдалась серия пиков $C_{60}F_{28-44}$ со слабо выраженным максимумом в области $n = 30$. Существенные изменения происходят, если фуллерен помещен в матрицу из дифторида марганца, т.е. фторируемая система состоит из C_{60} и 97% MnF_2 . В этом случае при температуре 720 К можно наблюдать селективное образование $C_{60}F_{18}$, а при 615 К — селективное образование $C_{60}F_{36}$ (рис. 3).

Подводя итог, можно утверждать, что прямое фторирование молекулярным фтором механической смеси C_{60} —

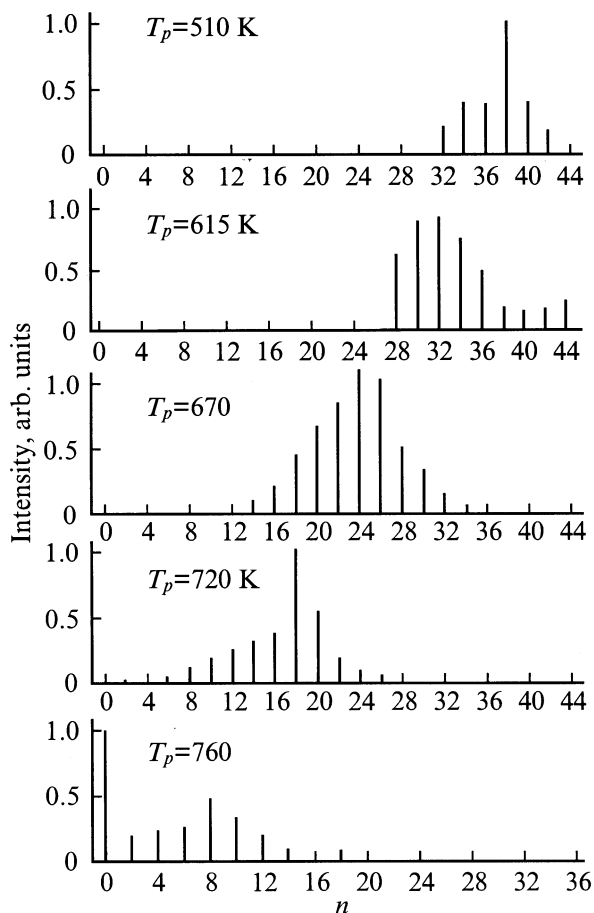


Рис. 2. Масс-спектры летучих фторфуллеренов. Прямое фторирование C_{60} молекулярным фтором.

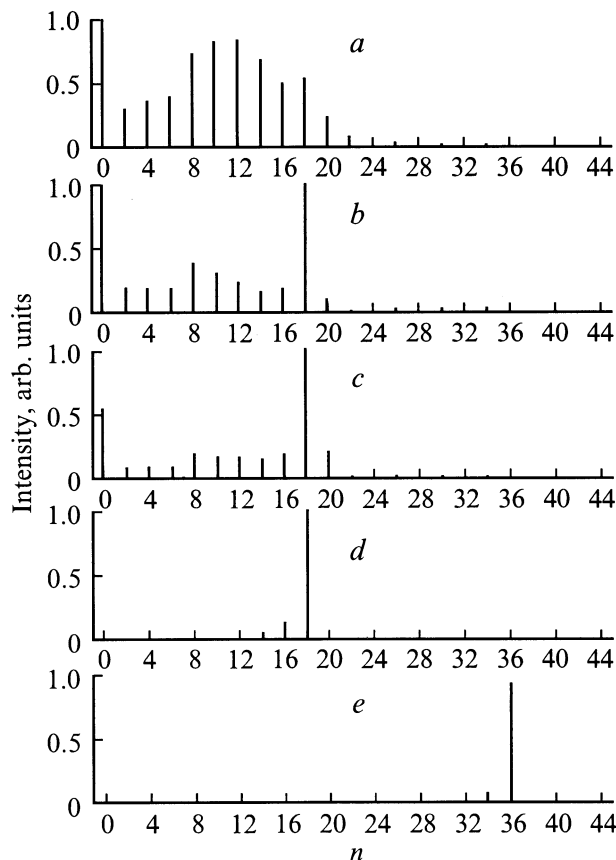


Рис. 3. Масс-спектры летучих фторфуллеренов. Прямое фторирование смеси C_{60} – MnF_2 молекулярным фтором. *a* — C_{60} , $T = 720$ К, *b* — C_{60} – NiF_2 (97% mol), $T = 720$ К, *c* — C_{60} – MnF_2 (50% mol), $T = 720$ К, *d* — C_{60} – MnF_2 (97% mol), $T = 720$ К, *e* — C_{60} – MnF_2 (97% mol), $T = 615$ К.

97% MnF_2 позволяет получить как $C_{60}F_{18}$, так и $C_{60}F_{36}$. Если фторирование ведется при 615 К, то основным летучим продуктом реакции является $C_{60}F_{36}$. Данный результат совпадает с результатами опытов по твердофазовому фторированию C_{60} трифторидом марганца, который также дает основной летучий продукт $C_{60}F_{36}$. Если фторирование ведется при 720 К, то основным летучим продуктом реакции является $C_{60}F_{18}$. Данный результат совпадает с результатами опытов по твердофазовому фторированию C_{60} гексафторплатинатом калия.

3. Деформация углеродного каркаса фуллерена C_{60} в результате присоединения функциональных групп

Наиболее интересная особенность фуллеренов заключается в сочетании свойств соединений диенового ряда со свойствами ароматических соединений. Это хорошо видно при сравнении длин С–С связей в бензоле (1.40 Å), в бутadiене –С=C–C=C– (1.35 и 1.47 Å) и в C_{60} , где

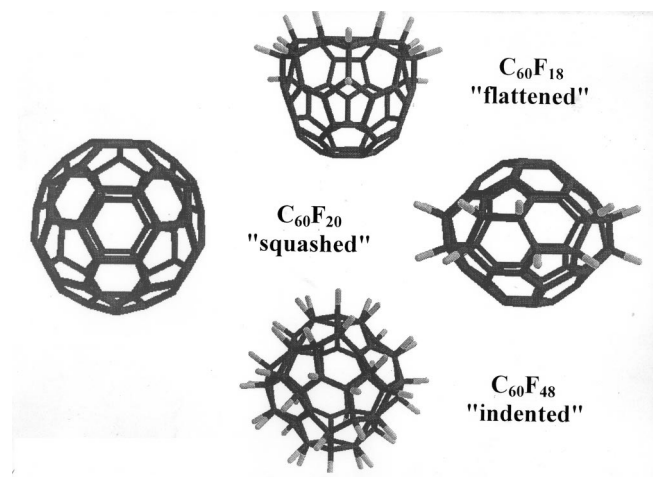


Рис. 4. Искаженные молекулы фторфуллеренов: C_{60} — исходный фуллерен, $C_{60}F_{18}$ — уплощенный фуллерен, $C_{60}F_{20}$ — сплюснутый фуллерен, $C_{60}F_{48}$ — фуллерен с «вмятинами».

межатомные расстояния для двойной и одинарной связи составляют 1.40 и 1.46 Å соответственно. Очевидно, что присоединение по двойным связям функциональных групп преобразует π -электронную систему молекулы, что сопровождается образованием на углеродной сфере изолированных ароматических циклов, диеновых цепочек или изолированных двойных связей и сопровождается деформацией исходного икосаэдра из атомов углерода.

ЯМР спектр ^{19}F от $C_{60}F_{18}$ (376,14 МГц) был впервые получен в 1996 году [9]. Спектр состоит из четырех линий с соотношением интенсивностей 1:2:2:1. Из всех возможных структур для этого спектра наиболее подходящей является молекула симметрии C_{3v} , с расположением всех 18 атомов на одной полусфере (рис. 4).

В 2000 году удалось вырастить монокристаллы и провести полный рентгеноструктурный анализ молекулярных комплексов $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{18}O$ с толуолом, а также комплексов $C_{60}F_{18}$ с мета- и пара-ксилолом. Это были первые кристаллографические данные для соединений фторированных фуллеренов [11–13].

Рентгеноструктурный анализ молекулярных комплексов $C_{60}F_{18}$ целиком подтвердил установленные при помощи ЯМР данные о расположении 18 атомов фтора на одной половине углеродной сферы. Более того, было показано, что результатом такой концентрации фтора вокруг одного шестиугольного кольца является существенное изменение длин связей C–C, в частности выравнивание длин связей в этом шестиугольном фрагменте и превращение его в полностью ароматический (бензолоподобный) цикл. Происходят глобальные изменения и в самой профторированной полусфере. Существенно возрастает радиус кривизны, т. е. происходит уплощение этой полусферы, в то время как незанятая фтором вторая половина сохраняет полностью свои размеры и форму исходной молекулы фуллерена [11–13].

В спектре ЯМР ^{19}F $C_{60}F_{20}$ содержится только одна линия при концентрации 138.8 ppm. [14]. Предложенная авторами структура приведена на рис. 4. Особенность структуры состоит в том, что все 20 атомов фтора расположены по экватору, а на полюсах расположены пятичленные циклы, окруженные пятью шестичленными ароматическими циклами. Молекула получила название «сатурнен», а деформированный углеродный скелет был назван «сплюснутым» (squashed).

Рентгеноструктурный анализ $C_{60}F_{48}$ был выполнен в 2001 году и молекула получила название «indented» фуллерен (фуллерен с вмятинами) [15]. Все три структуры фуллерена, а именно «flattened», «squashed» и «indented», приведены на рис. 4 вместе с исходной недеформированной молекулой бакминстерфуллерена.

Список литературы

- [1] C. Brink, L.H. Andersen, P. Hvelplund, D. Mathur, J.D. Volstad. *Chem. Phys. Lett.* **233**, 52 (1995).
- [2] R.K. Yoo, B. Ruscic, J. Berkowitz. *J. Chem. Phys.* **96**, 911 (1992).
- [3] L.N. Sidorov, L.V. Zhuravleva, I.D. Sorokin. *Mass Spectrometry Reviews* **5**, 73 (1986).
- [4] O.V. Boltalina, I.N. Ioffe, L.N. Sidorov, G. Seifert, K. Veitze. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9745 (2000).
- [5] O.V. Boltalina, E.V. Dashkova, L.N. Sidorov. *Chem. Phys. Lett.* **256**, 3, 253 (1996).
- [6] O.V. Boltalina, I.N. Ioffe, I.D. Sorokin, L.N. Sidorov. *J. Phys. Chem.* **101**, 50, 9561 (1997).
- [7] I.N. Ioffe, O.V. Boltalina, L.N. Sidorov. *Fullerenes 2000: Chemistry and physics of fullerenes and carbon nanomaterials* / Ed. by P.V. Kamat, D.M. Guldi, K.M. Kadish. Vol. 10. The Electrochemical Society, Inc., New Jersey (2000). P. 166.
- [8] R. Hettich, C. Jin, R. Compton. *Int. J. of Mass. Spec. Ion. Proc.* **138**, 263 (1994).
- [9] O.V. Boltalina, V.Yu. Markov, R. Taylor, M.P. Waugh. *Chem. Commun.* 2549 (1996).
- [10] O.V. Boltalina, V.Yu. Markov, P.A. Troshin, A.D. Darwish, J.M. Street, R. Taylor. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4, 787 (2001).
- [11] O.V. Boltalina, B. De La Vaissiere, P.W. Fowler, P.B. Hitchcock, J.P.B. Sandal, P.A. Troshin, R. Taylor. *Chem. Commun.* 1325 (2000).
- [12] I.S. Neretin, K.A. Lyssenko, M.Yu. Antipin, Yu.L. Slovokhotov, O.V. Boltalina, P.A. Troshin, A.Yu. Lukonin, L.N. Sidorov, R. Taylor. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 18, 3273 (2000).
- [13] O.V. Boltalina, E. Kemnitz, I.V. Kuvichko, L.N. Sidorov, R. Taylor, P.A. Troshin, S.I. Troyanov. 16 Intern. Symposium Fluorine Chemistry. Durham, UK 16–21 July (2000). Abstract 2P–29.
- [14] A.G. Avent, R. Taylor, O.V. Boltalina, A.Yu. Lukonin, B. De La Vaissiere, P.W. Fowler, J.M. Street. *Fullerenes 2000: Functionalized Fullerenes* / Ed. by N. Martin, M. Maggini, D.M. Guldi. Vol. 9. The Electrochemical Society, Inc., New Jersey (2000). P. 109.
- [15] S.I. Troyanov, P.A. Troshin, O.V. Boltalina, I.N. Ioffe, L.N. Sidorov, E. Kemnitz. *Angew. Chem.* **40**, 12, 2285 (2001).