

# Исследование реакции фторирования бромфуллерена $C_{60}Br_{24}$ с использованием дифторида ксенона

© Н.И. Денисенко, А.В. Стрелецкий, О.В. Болталига

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

E-mail: Nadya00@ru.ru

Методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии лазерной десорбции, спектроскопии ЯМР  $^{19}F$  и термogrавиметрии исследованы продукты реакции бромфуллерена  $C_{60}Br_{24}$  с дифторидом ксенона. Установлено, что степень фторирования субстрата определяется главным образом длительностью контакта реагентов. Описана попытка нуклеофильного замещения брома в бромфуллерене на фтор в растворе с применением KF.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№ 00-03-32964а, 00-03-32703а).

К настоящему времени разработаны методы селективного синтеза фторфуллеренов с высоким содержанием фтора:  $C_{60}F_{18}$  [1],  $C_{60}F_{36}$  [2],  $C_{60}F_{48}$  [3]. Особый интерес представляют фторфуллерены с низким содержанием фтора, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров в региоселективном синтезе производных фуллеренов.

Одним из возможных методов синтеза фторфуллеренов с низким содержанием фтора является фторированием бром- или хлорфуллеренов. Известно, что атомы галогенов могут выполнить роль блокирующих агентов, препятствующих образованию продуктов с высоким содержанием фтора, поэтому проведение реакций фторирования бром- или хлорфуллеренов с последующим нагреванием будет приводить к отщеплению атомов брома и хлора с образованием конечного фторфуллерена с невысоким содержанием фтора. Впервые этот подход был применен в работе [4]. Авторы провели исследование продуктов реакций фторирования молекулярным фтором таких бром- и хлорпроизводных фуллеренов, как  $C_{60}Br_6$ ,  $C_{60}Br_8$ ,  $C_{60}Br_{24}$  и  $C_{60}Cl_{24}$ . При взаимодействии  $C_{60}Br_{24}$  с молекулярным фтором при комнатной температуре была получена смесь фторфуллеренов  $C_{60}F_n$  ( $n \leq 44$ ) с преобладанием  $C_{60}F_{36}$ . Фторирование  $C_{60}Br_6$  приводило к образованию смеси фторидов  $C_{60}F_n$  ( $n < 36$ ), причем в масс-спектре продукта преобладали ионы  $C_{60}F_{18}$  и его моно- и диоксиды.

Авторы [5] сообщают, что реакция  $C_{60}Br_{24}$  с дифторидом ксенона в безводной HF приводит к образованию продукта состава  $C_{60}F_{24}$ , о чем свидетельствуют данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Продукт фторирования с использованием  $BrF_5$  в тех же условиях был охарактеризован как  $C_{60}Br_4F_{20}$  [6].

В ходе данной работы были изучены реакции  $C_{60}Br_{24}$  с дифторидом ксенона в условиях твердофазных реакций в широком температурном интервале; полученные продукты охарактеризованы спектральными методами: ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии лазерной десорбции.

## 1. Экспериментальная часть

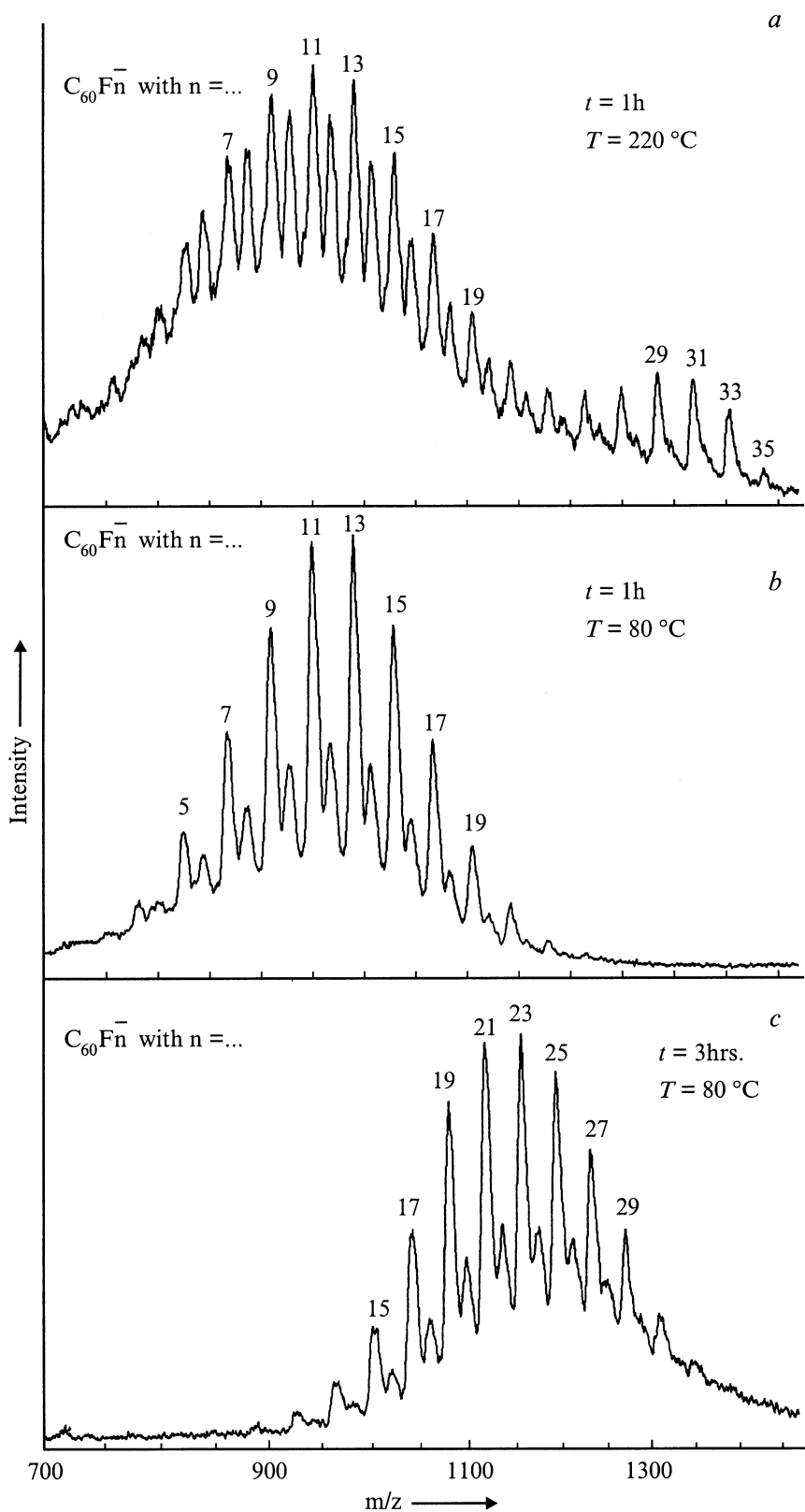
Бромфуллерен  $C_{60}Br_{24}$  был получен по описанной ранее методике [7]. Реакции бромфуллерена с дифторидом ксенона проводили следующим образом. Навеску бромфуллерена смешивали с известным количеством дифторида ксенона, смесь помещали в очищенную от окисей медную ампулу и запаивали. После этого ампулу выдерживали при постоянной температуре (80–140°C) в течение определенного времени (от одного до трех часов) и вскрывали после полного охлаждения. Цвет полученных образцов варьировал от коричневого до светло-желтого.

Температура реакции выбиралась таким образом, чтобы избежать термического разложения бромфуллеренов в процессе синтеза. Условия проведения реакций с дифторидом ксенона представлены в таблице.

Для определения степени фторирования использовался метод масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией (ЛДИ МС). Эксперименты проводились на времяпролетном масс-спектрометре Vision 2000 (Finnigan),  $N_2$  — лазер с длиной волны излучения 337 nm и длительностью импульса 3 ns. Образцы растворяли в толуоле так, чтобы их концентрация составляла 10–50 mM. Каплю раствора объемом 0.2–0.4  $\mu l$  наносили на мишень, которую после испарения растворителя при комнатной температуре помещали в масс-спектрометр. Съемку масс-спектров проводили в рефлекторном режиме. Мощность лазерного пучка подбиралась соответственно минимуму, при котором могли образовываться ионы, с целью подавления возможной фрагментации.

Условия проведения реакций фторирования бромфуллерена  $C_{60}Br_{24}$  дифторидом ксенона

№	$T$ , °C	$T$ , hrs	$C_{60}F_n$ , $n_{max}$
a	220	1	22–24
b	80	1	30–32
c	80	3	36



Масс-спектры ЛДИ продуктов фторирования  $C_{60}Br_{24}$ .

## 2. Результаты и обсуждение

2.1. Фторирование  $C_{60}Br_{24}$ . Фторирование бромфуллерена  $C_{60}Br_{24}$  проводилось при двух различных температурных режимах. В первой серии опытов температура синтеза была ниже точки температуры разложения бромфуллерена (160–170°C). В масс-спектре ЛДИ образца, полученного фторированием в течение 1 часа при температуре, немного превышающей температуру разложения  $C_{60}Br_{24}$  (220°C), присутствуют, как очевидно из характера распределения отрицательных ионов в масс-спектре, два типа продуктов с содержанием фтора до 20 F (область масс 815–1100 m/z) и продукт, содержащий до 36 атомов F (до 1404 m/z) (часть *a* на рисунке). Проведение реакции при более низкой температуре (80°C) и том же времени выдерживания приводит к образованию фторфуллеренов  $C_{60}F_n$  ( $n \leq 18$ ); характер распределения ионов указывает на преобладание  $C_{60}F_{18}$  — известного стабильного фторфуллерена, обычно получаемого в реакциях с фторидами металлов [1] (часть *b* на рисунке). Увеличение времени синтеза приводит к существенному изменению состава продуктов: реакция в течение трех часов при 80°C приводит к образованию фторфуллеренов  $C_{60}F_n$  ( $n \leq 30$ ), максимальное содержание фтора в которых не превышает 32 (область 967–1309 m/z) (часть *c* на рисунке).

2.2. Термическая стабильность полученных соединений. Термогравиметрический анализ продуктов реакции бромфуллеренов с дифторидом ксенона показал, что максимальная потеря массы образцов происходит в интервале 300–500°C. Характерно, что в ходе термического разложения образуется фуллерен  $C_{60}$ , что указывает на низкую термическую стабильность синтезированных фторпроизводных. Отметим, что известные фториды фуллеренов при нагревании сублимируются без существенного разложения [2,3].

2.3. Спектроскопия ЯМР  $^{19}F$ . Все линии в спектрах ЯМР  $^{19}F$  полученных продуктов сильно уширены и плохо разрешены, что не позволило сделать каких-либо выводов об их составе и строении и, по-видимому, свидетельствует о присутствии смеси продуктов.

2.4. Нуклеофильное замещение брома в бромфуллерене. Были предприняты попытки получения фторфуллеренов замещением брома в бромфуллерене  $C_{60}Br_{24}$  на фтор. В ходе синтеза раствор  $C_{60}Br_{24}$  в четыреххлористом углероде кипятили в течение нескольких часов с избытком фтористого калия и каталитическим количеством 18-краун-6. В ЛДИ масс-спектре полученного образца максимальную интенсивность имеет сигнал  $C_{60}F_{35}^-$ . В ИК-спектре продукта реакции  $C_{60}Br_{24}$  с фторидом калия присутствует широкая полоса при  $1114\text{ cm}^{-1}$ , соответствующая колебаниям связей C–F. Заметим, что описанный ранее ИК-спектр  $C_{60}F_{36}$  существенно отличается от полученного нами [2]. Возможно, в реакции образуется нестабильный продукт ( $C_{60}F_{24}$ ), который в условиях термического нагрева, предшествующего ионизации и регистрации масс-спектров, диспропорционирует на более стабильный соединения: фторфуллерен  $C_{60}F_{36}$  и  $C_{60}$ .

## Список литературы

- [1] O.V. Boltalina, L.N. Sidorov, V.F. Bagryantsev, V.A. Serebrennikov, A.S. Zapolskii, J.M. Street, R. Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 2275 (1996).
- [2] O.V. Boltalina, A.Y. Borshevskii, L.N. Sidorov, J.M. Street, R. Taylor. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **4**, 529 (1996).
- [3] O.V. Boltalina, V.Yu. Markov, R. Taylor, M.P. Waugh. *Chem. Commun.* **2**, 2551 (1996).
- [4] A.J. Adamson, J.H. Holloway, E.G. Hope, R. Taylor. *Fullerene Science and technology.* **5**, 4, 629 (1997).
- [5] A.P. Dementjev, V.N. Bezmelnitsin, A.V. Ryjkov, V.N. Sokolov. Abstract P-II, Book of Abstracts. Proc. of 12th European Symposium on Fluorine Chemistry. Berlin, Germany (1998).
- [6] N.F. Yudanov, A.V. Ocotrub, L.G. Bulusheva, I.P. Asanov, Yu.V. Shevtsov. *Mol. Mat.* **43**, 1, 122 (1998).
- [7] F.N. Tebbe, R.L. Harlow, D.B. Chase, D.L. Thorn, G.C. Campbell, J.C. Calabrese, N. Herron, R.J. Young, P. Wasserman. *Science* **256**, 822 (1993).