

УДК 541.118; 546.161

**ТВЕРДОФАЗНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ [60]ФУЛЛЕРЕНА:
ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ**

А.Я. Борщевский, В.Э. Алешина, Л.Н. Сидоров, А.В. Астахов, Н.Б. Шустова

(кафедра физической химии; e-mail: borsch@phys.chem.msu.ru)

Проведено сопоставление экспериментальных и теоретических данных, вытекающих из предложенной кинетической модели фторирования [60]фуллере́на (C_{60}) с помощью твердофазных реакций с неорганическими фторидами металлов при отгонке легколетучих продуктов. Экспериментально изучены реакции C_{60} с рядом бинарных и комплексных соединений в условиях ячейки Кнудсена с масс-спектральной регистрацией газообразных продуктов. Из опытных данных определены разности энергий активации реакции, относящиеся к стадиям образования фторфуллеренов разного химического состава. Установлены факторы, определяющие состав образующихся продуктов, что открывает новые возможности для управления процессом синтеза индивидуальных фторпроизводных заданной стехиометрии.

Гетерогенные твердофазные реакции (ГТР) фуллере́на с неорганическими фторидами переходных металлов, проявляющих переменную валентность, занимают особое место среди способов получения фторпроизводных фуллеренов, поскольку обладают селективностью по отношению к таким соединениям, как $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{18}$, недостижимой при использовании элементарного фтора и других фторирующих агентов. Значения температуры, при которых скорость реакции достаточна для осуществления практического синтеза фторпроизводных, как правило, находятся в диапазоне 600–700 К. Фторфуллерены, будучи существенно более летучими, чем все остальные компоненты реакции, полностью сублимируют из реакционной смеси в вакуум, так что из них почти полностью состоит газовая фаза над смесью, и по окончании реакции они могут быть собраны в виде конденсата. Из других качеств, присущих ГТР, следует отметить стационарный, точнее квазистационарный, характер практически на всем протяжении реакции вплоть до ее полного завершения в изотермическом режиме при температуре в указанном диапазоне, что нетипично для топохимических реакций.

Интересно выяснить, какие физико-химические факторы и в какой степени влияют на относительный выход продуктов с разным содержанием фтора, и понять причину селективности ГТР. В работе [1] мы изучали зависимость относительных скоростей образования фторфуллеренов с близким количеством атомов фтора в молекуле в реакциях C_{60} с MnF_3 и CeF_4 от состава реакционной смеси и способов ее приготовления. В настоящей работе проведено исследование

стационарной кинетики ГТР фторирования C_{60} с использованием целого ряда твердых фторирующих агентов (ТФА), представляющих собой бинарные и комплексные фториды металлов: MnF_3 , CoF_3 , Na_3PbF_7 , K_3PbF_7 , $MgPbF_6$, $BaPbF_6$. Данный набор реагентов охватывает различные классы фтористых неорганических соединений, обладающих достаточно большим диапазоном фторирующей способности.

Методика эксперимента

Для изучения ГТР удобно пользоваться масс-спектрометром в сочетании с ячейкой Кнудсена в качестве реактора. Настоящую работу проводили с помощью магнитного масс-спектрометра МИ-1201 (СССР, 1987) при ионизации газообразных продуктов электронным ударом (75 эВ). Абсолютная скорость образования фторфуллеренов $C_{60}F_i$ описывается на языке парциальных давлений $P_i = P(C_{60}F_i)$ через соответствующие молекулярные потоки W_i из эффузионного отверстия:

$$W_i = \frac{P_i}{\sqrt{2\pi m_i k T}} \frac{S_{ef}}{S}. \quad (1)$$

В этой формуле S_{ef} и S – площади эффузионного отверстия и реакционной поверхности соответственно. Парциальные давления продуктов реакции определяют по значению измеряемых ионных токов $I(C_{60}F_i^+)$ согласно известному в Кнудсеновской масс-спектрометрии соотношению:

$$P_i = \frac{\kappa}{\sigma} \cdot I_i \cdot T, \quad (2)$$

Т а б л и ц а 1

Общие сведения об экспериментальных условиях проведения твердофазных реакций фторирования

ТФА	Навеска смеси, мг	Мольный состав ТФА/C ₆₀		Диаметр эффузионного отверстия, мм	Продолжительность реакции, ч	Температурный интервал, К	S/S _ф ²⁾ ×10 ⁻⁵
		стехиометрия ¹⁾	фактическая загрузка				
BaPbF ₆	431,40	18	17,74	0,30	31,80	456–696	4,96
MgPbF ₆	257,23	18	8,767	0,35	19,75	515–816	5,25
Na ₃ PbF ₇	394,24	18	12,05	0,50	20,90	443–751	2,56
K ₃ PbF ₇	702,29	18	57,12	0,38	27,25	345–775	1,67
MnF ₃	213,10	36	22,74	0,36	26,92	354–786	4,61
CoF ₃	160,90	36	21,55	0,44	22,08	346–749	3,37

¹⁾ В расчете на образование только основного продукта C₆₀F₃₆ с учетом отщепления от ТФА двух или одного атома фтора на одну формульную единицу; ²⁾ суммарная площадь S поверхности зерен порошкообразного C₆₀ оценена на основании удельной поверхности образцов 1 м²/г.

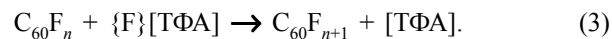
где k – константа чувствительности прибора, σ – полное сечение ионизации молекул C₆₀F_{*i*}. Необходимые сведения об использовавшихся в экспериментах реакционных смесях и условиях проведения реакций представлены в табл. 1.

Главная цель экспериментов состояла в том, чтобы проследить за изменением состава продуктов в зависимости как от глубины протекания реакций, так и от температуры смеси, и сопоставить полученные результаты с выводами разработанной нами кинетической модели ГТР.

Кинетическая модель

Подробное описание модели и ее математического аппарата можно найти в работе [2]. В основу модели положено представление о реакции фторирования как о процессе последовательного присоединения атомов фтора к углеродному каркасу молекул фуллерена, происходящем в тонком слое вблизи поверхности соприкосновения твердых реагентов. Термин “последовательный” употребляется здесь в том смысле, что исключены обмен атомами фтора между молекулами C₆₀F_{*i*} любого состава и потеря ими химически связанного фтора в результате действия каких-либо других механизмов. Такой вывод сделан на основании

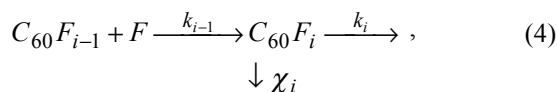
специально поставленных ранее опытов [1]. В стационарном режиме в реакционной зоне присутствует сразу весь набор фторфуллеренов, молекулы которых с разной скоростью взаимодействуют с поступающим в зону фтором. Если рассматривать молекулы одного и того же состава, то одна их часть успевает присоединить очередной атом F, а другая переходит в газовую фазу, прерывая тем самым дальнейшее фторирование. Накопления продуктов в конденсированной фазе, как уже отмечалось, не происходит. Относительная доля покидающих твердую смесь продуктов зависит от реакционной способности фторфуллеренов данного сорта, выражаемой соответствующими константами скорости (см. ниже), а также от концентрации активного фтора в зоне реакции. Ключевой элементарной стадией процесса фторирования является отрыв хемосорбированного на поверхности ТФА фтора (активного фтора) с образованием новых химических связей C–F:



Пополнение активного фтора происходит, по всей видимости, за счет диффузии (поверхностной или объемной) по направлению к поверхности, на которой происходит реакция. Весьма вероятно, что такое

предположение справедливо, так как хорошо известно подвижность фтора в кристаллах неорганических фторидов. Однако оно не является существенным для предложенной модели и не влияет на окончательные выводы, поскольку в исходных кинетических уравнениях фигурирует лишь скорость притока фтора в зону реакции. Кроме того, из-за наличия численно неизвестных параметров практический смысл имеют лишь конечные решения уравнений для относительных скоростей образования продуктов, в которых присутствует фактическое значение поверхностной концентрации фтора C_F . Ясно, что в этом случае неважно, каким именно образом поступал на поверхность фтор.

С учетом сублимации фторированных фуллеренов из реакционной смеси каждое из звеньев последовательной реакции можно схематически представить в следующем виде:



где k_i и χ_i – соответственно константа скорости элементарной реакции (3) и коэффициент пропорциональности между концентрацией (C_i) фторфуллеренов в зоне реакции и потоком W_i этих продуктов в газовую фазу ($W_i = \chi_i C_i$). Поток может быть выражен через скорость сублимации (испарения) составляющих конденсированного тела в вакуум. Для наших целей важен именно факт пропорциональности, поскольку кинетика процесса основана на балансе установившихся потоков активного фтора в зону реакции и продуктов из зоны реакции.

Стационарные решения кинетических уравнений, описывающих данную цепь реакций, выглядят в терминах относительных парциальных давлений последовательно образующихся продуктов следующим образом (P_i^0 – давление насыщенного пара):

$$\frac{P_{i-1}}{P_i} = \frac{P_{i-1}^0}{P_i^0} \cdot \frac{C_{i-1}}{C_i} = \frac{P_{i-1}^0}{P_i^0} \cdot \frac{k_i}{k_{i-1}} \cdot \left(1 + \frac{\chi_i}{k_i C_F} \right) = q_i \cdot u_i \cdot (1 + \xi_i), \quad (5)$$

При получении решений концентрация $C_F(t)$ фтора в зоне реакции, являющаяся в каждый данный момент времени общей величиной для всех стадий фторирования, рассматривается в соответствии с описанным выше характером реакций как параметр, медленно меняющийся во времени по мере расходования ТФА.

Отношение констант скоростей $u_i = k_i/k_{i-1}$ характеризует относительную реакционную способность

молекул фторфуллеренов по отношению к присоединению очередного атома фтора. Физический смысл другого безразмерного параметра $\xi_i = \chi_i/k_i C_F$ заключается в соотношении между скоростью фторирования соединения $C_{60}F_i$ и скоростью его удаления из реакционной смеси. Оба эти параметра полностью определяют состав продуктов, покидающих реакционную зону. В частности, для селективного образования какого-либо определенного соединения $C_{60}F_i$ (будем обозначать его в дальнейшем как $\{i\}$) по отношению к ближайшим по составу продуктам необходимо наличие не только соответствующей медленной стадии ($u_i \ll 1$) в цепи реакций (3), но и выполнение условия $\xi_i \ll 1/u_i$. Аналогичные соотношения можно использовать для трех произвольных фторфуллеренов $\{n, m, k\}$, когда “промежуточные” продукты ($n < i < m$ и $m < i < k$) столь быстро реагируют, что их концентрациями можно пренебречь. По этой причине они могут либо вовсе не наблюдаться в масс-спектрах, либо присутствовать в течение короткого периода времени.

Другой важной особенностью предлагаемой модели ГТР является определенный закон, по которому в ходе изотермической реакции должны изменяться относительные скорости образования любых трех последовательных продуктов $C_{60}F_n, C_{60}F_m, C_{60}F_k$. Такую тройку продуктов будем называть триплетом. Этот закон сводится к линейной зависимости между величинами

$$a = \frac{P_k^0}{P_n^0} \cdot \sqrt{\frac{m_m}{m_k}} \cdot \frac{P_n}{P_m}, \quad \text{и} \quad b = \frac{P_k^0}{P_m^0} \cdot \left(\sqrt{\frac{m_m}{m_k}} + \frac{P_m}{P_k} \right), \quad (6)$$

выражаемыми, как видно из (6), через измеряемые отношения парциальных давлений P_i продуктов:

$$b(a) = \frac{k_n}{k_m} \cdot a + \frac{k_k}{k_m}. \quad (7)$$

Параметрами уравнения (7) являются отношения соответствующих констант скоростей. Данную формулу можно получить, записывая уравнение (5) для двух пар продуктов и исключая из них параметры ξ_i с учетом рекуррентного соотношения, связывающего величины ξ с разными индексами:

$$\xi_{i+1} = \frac{P_{i+1}^0}{P_i^0} \cdot \sqrt{\frac{m_i}{m_{i+1}}} \cdot \frac{k_i}{k_{i+1}} \cdot \xi_i, \quad (8)$$

где m_i – молекулярная масса продукта. Для продуктов близкого химического состава очень хорошим приближением будет $a = P_n/P_m, b = 1+P_m/P_k$. Един-

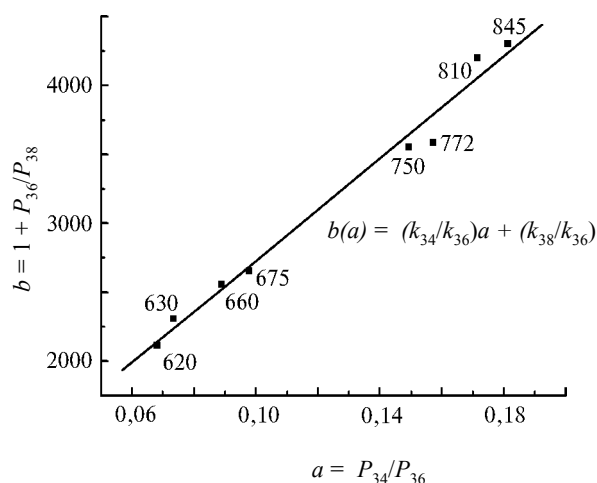


Рис. 1. Изменение относительных парциальных давлений $C_{60}F_{34}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{38}$ по мере развития реакции C_{60}/MnF_3 ($T = 626$ К, $t = 620$ – 845 мин; $R = 0,99$; $\Delta_{36/34} = 51,1$ кДж/моль; $\Delta_{38/36} = -35,2$ кДж/моль)

ственное требование при выводе формулы (7) состоит в полном пренебрежении промежуточными продуктами, расположенными между каждой парой соединений. Если такие продукты присутствуют в измеримых количествах, то могут быть использованы аналогичные соотношения с их участием.

Сравнение с экспериментом

На рис. 1 показана экспериментальная зависимость $b(a)$ для триплета {34, 36, 38} на примере реакции C_{60}/MnF_3 , указаны связи величин a и b с парциальными давлениями. Числа, которыми помечены экспериментальные точки, соответствуют времени (мин), истекшему с момента начала реакции. Работоспособность модели подтверждается тем, что линейная зависимость (6) действительно имеет место. Подобные регрессии получены для всех реакционных систем, имеющих достаточно длительный изотермический участок. Их можно использовать, применяя формулу Аррениуса, для определения разностей $\Delta_{ij} = E_j - E_i$ в энергиях активации реакций (3), соответствующих стадиям образования фторфуллеренов с разным химическим составом по фтору.

Величины Δ_{ij} определяли по экспериментальным данным путем решения переопределенной системы уравнений типа (5). Преимущества данного способа заключаются, во-первых, в использовании всего массива данных (не обязательно при $T = \text{const}$) и, во-вторых, в возможности получить наряду с разностями в энергиях активации параметры ξ_i с привязкой по времени. Следует обратить внимание на важность данных параметров в связи с тем, что при использовании определенного ТФА именно они, меняясь по мере развития реакции,

практически целиком регулируют относительную скорость образования газообразных продуктов. Сказанное относится к изотермическому режиму, в котором параметры ξ_i являются единственными зависящими от времени величинами, а единственной причиной их изменения является уменьшение концентрации C_F (прямая на рис. 1 отражает плавный рост параметра ξ_{36} в ходе реакции).

Роль параметров ξ_i можно показать на примере реакции C_{60} с трифторидом марганца. На рис. 2 представлены масс-спектры газовой фазы, снятые в разные моменты времени, с указанием значений ξ_{36} в двух экспериментальных точках. Видно, что по мере течения реакции состав образующихся продуктов существенно меняется, что приводит к резкой смене текущего основного продукта. Такое поведение характерно для всех изученных реакционных систем. Наша цель состояла в том, чтобы проследить, каким образом небольшой рост ξ_{36} (~5 раз), а вместе с ним и других аналогичных параметров ξ_{20-34} может обеспечить изменение относительной скорости образования фторфуллеренов {18} и {36} более чем в 100 раз, причем этот видимый переход происходит в течение около 30 мин, что составляет примерно 1/60 часть полной продолжительности реакции. Заметим, что общая скорость реакции практически не меняется на протяжении нескольких часов, так что речь идет о резком перераспределении образующихся продуктов. Это отражено на рис. 2, где указана абсолютная скорость $v(F)$ притока фтора в зону реакции, вычисленная по суммарному потоку фторированных продуктов из эффузионного отверстия. Отметим также, что равномерный рост ξ_i , имеющий место практически на всем протяжении реакции, связан с постепенным обеднением фтором областей ТФА, прилегающих к реакционной зоне. Тот же характер изменения ξ_{36} (в 4–5 раз) наблюдается и в изотермическом промежутке, отображенном на рис. 1, где относительные скорости образования {34}, {36} и {38} меняются тоже плавно.

Чтобы объяснить описанные явления, вычислим с помощью формулы (5) отношение P_{18}/P_{36} :

$$\frac{P_{18}}{P_{36}} = \frac{P_{18}^0}{P_{36}^0} \cdot \frac{k_{36}}{k_{18}} \cdot (1 + \xi_{20})(1 + \xi_{22}) \cdots (1 + \xi_{34})(1 + \xi_{36}). \quad (9)$$

В опыте с реакционной смесью C_{60}/MnF_3 не были зарегистрированы “промежуточные” продукты {20}–{32}, поэтому мы лишены прямой возможности воспользоваться экспериментально измеренными значениями параметров ξ_{20-34} в этой системе. Однако все

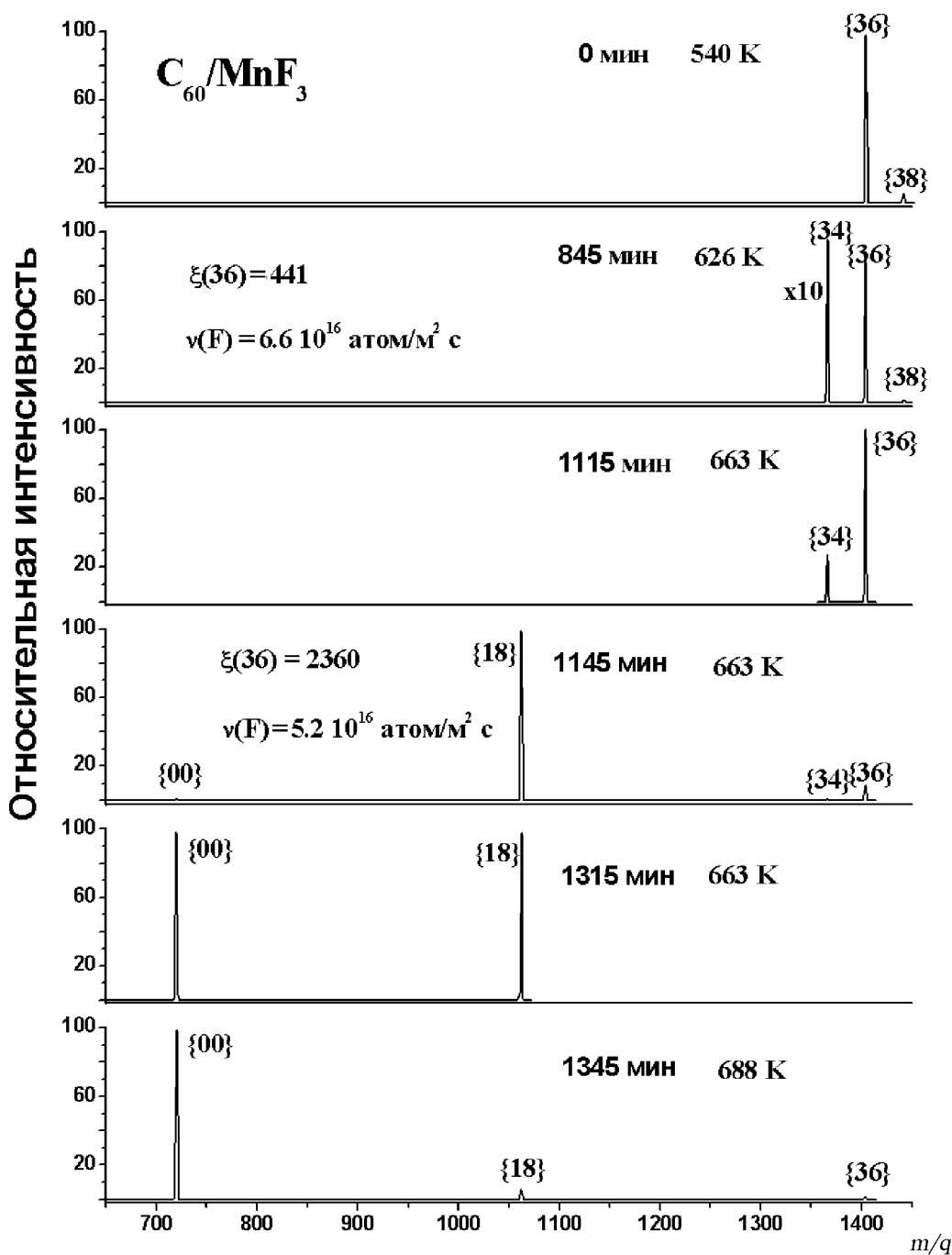


Рис. 2. Масс-спектры газовой фазы над реакционной смесью C_{60}/MnF_3 ; цифры в фигурных скобках означают число атомов F в молекуле $C_{60}F_n$; $\nu(F)$ – поток фтора в зону реакции, отражающий полную скорость фторирования

эти соединения в непродолжительном временном интервале были зарегистрированы над смесью $C_{60}/MgPbF_6$. Для оценочных целей вполне достаточно взять величины ξ_i из этих экспериментов, имея в виду близость фторирующей способности двух данных ТФА. Эти и другие необходимые для расчетов данные представлены в табл. 2. Как можно видеть, каждая из безразмерных величин, входящих в правую часть формулы (9), изменяется незначительно. Значение отношения P_{18}/P_{36} возрастает в 130–150 раз

из-за наличия большого числа однородных сомножителей. В этом проявляется “скрытое” влияние не наблюдаемых экспериментально промежуточных продуктов, влияние которых тем сильнее, чем менее они реакционноспособны. Рост параметров ξ_i означает относительное увеличение роли отбора фторированных продуктов из зоны реакции, в результате чего большая доля поступающего от ТФА фтора поглощается на более ранних стадиях реакции, т.е. при образовании менее фторированных молекул фуллерена.

Таблица 2
Кинетические и термодинамические параметры для двух экспериментальных точек в реакции C_{60}/MnF_3

Параметры	ξ_{20}	ξ_{22}	ξ_{24}	ξ_{26}	ξ_{28}	ξ_{30}	ξ_{32}	ξ_{34}	ξ_{36}	$P_{18}^0/P_{36}^{0,3}$	k_{36}/k_{18}	P_{18}/P_{36}	
												I ¹⁾	II ²⁾
$T = 626\text{ K}$ $t = 845\text{ мин}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	0,10	0,19	441	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$< 5 \cdot 10^{-2}$ *
$T = 663\text{ K}$ $t = 1145\text{ мин}$	0,03	0,06	0,10	0,18	0,32	0,58	1,03	1,83	2360	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	7,8	10,2

¹⁾ Расчет по формуле (7); ²⁾ экспериментальные данные; ³⁾ рассчитано из данных работ [4, 5] по давлению насыщенного пара фторфуллеренов; * верхняя оценка, связанная с наличием фона на массовых числах, соответствующих иону $C_{60}^+F_{18}^-$.

Таблица 3

Разности в энергиях активации присоединения фтора в реакциях C_{60} с различными ТФА (кДж/моль)

ТФА	Δ_{0018}	Δ_{1832}	Δ_{1834}	Δ_{1820}	Δ_{2022}	Δ_{2224}	Δ_{2426}	Δ_{2628}	Δ_{2830}	Δ_{3032}	Δ_{3234}	Δ_{3436}	Δ_{3638}	Δ_{3840}
$BaPbF_6$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	68,6±1,2	-20,2±2,8	–
$MgPbF_6$	-46,2±0,4	-36,2±0,4	–	-27,1±0,6	-7,8±0,5	-3,2±0,7	2,0±0,4	-0,5±0,3	-2,9±0,4	-4,3±0,6	4,9±0,8	51,3±0,7	-31,7±0,3	–
Nb_3PbF_7	-57,8±0,3	-37,1±0,4	–	–	–	–	–	–	–	–	9,4±0,4	45,3±1,9	–	–
K_3PbF_7	-71,8±0,8	–	-27,8±0,8	–	–	–	–	–	–	–	–	36,6±1,7	–	–
MnF_3	-24,7±2,3	-65,9±1,4	-54,5±1,6	–	–	–	–	–	–	–	7,3±0,9	51,1±3,2	-35,2±2,5	–
CoF_3	-44,8±2,9	-51,3±1,5	-41,4±3,0	–	–	–	–	–	–	–	10,0±2,3	30,3±1,6	-2,9±0,7	3,1±0,5

Данные, приведенные в табл. 2, позволяют заключить, что увеличение температуры не играет заметной роли в эффекте быстрой смены основного продукта реакции (несомненно, что то же самое будет иметь место и в изотермическом режиме). Причиной вышесказанного является плавность хода зависимости энергии связей С–F от числа атомов фтора, что делает возможным одновременное образование в ходе реакции большого числа однотипных соединений $C_{60}F_i$. По последним данным, полученным при использовании калориметрии сгорания [6, 7], даже самые значительные скачки, имеющие место при переходе от {18} к {20} и от {36} к {38}, могут составлять всего 15–20 кДж/моль. Насколько нам известно, фторированные фуллерены представляют собой едва ли не единственный пример такого рода.

В табл. 3 представлен полный набор разностей $\Delta_{i/j}$, которые удалось получить для всех изученных реакционных систем. Из этих данных видно, что соединения $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{18}$ выделяются среди других повышенной энергией активации по отношению к дальнейшему фторированию. Именно поэтому они являются главными продуктами в подавляющем большинстве ГТР. В случае CoF_3 это свойство сравнительно менее выражено, результатом чего является образование целого набора фторфуллеренов $C_{60}F_{36-46}$ в большом временном интервале. Трифторид кобальта является наиболее сильным из изученных нами ТФА и дает реакции с более сглаженными активационными барьерами. Элементарный фтор обладает еще большей реакционной способностью, и его реакция с C_{60} существенно более экзотермична. Это должно приводить к практическому исчезновению различий в энергиях активации, в результате чего все стадии фторирования становятся одинаково быстрыми по отношению к процессам сублимации. Моделирование данных реакций в предположении одинаковых значений E_i и с учетом различия в летучести продуктов хорошо воспроизводит относительный выход фторфуллеренов, наблюдаемый в опытах при напуске F_2 в эффузионную ячейку [3], и характеризующийся

широким распределением с плохо выраженным максимумом в области $C_{60}F_{30}$. Таким образом, появление медленных стадий в ГТР, а следовательно и селективности, связано с более сильной привязкой фтора к ТФА, что дает возможность даже небольшим различиям в термодинамических свойствах соединений $C_{60}F_i$ проявиться в виде значительного скачка в энергии активации для двух последовательных звеньев (4).

Наиболее высокий скачок $\Delta_{34/36}$ наблюдается в реакции $C_{60}/BaPbF_6$, данный ТФА дает уникальную селективность (>98%) по отношению к образованию соединения $C_{60}F_{36}$.

Подчеркнем, что полученный набор кинетических параметров позволяет не только теоретически воспроизвести любой экспериментальный масс-спектр продуктов реакции, но и моделировать ее результаты при желаемом изменении температуры смеси. Однако данные табл. 3 свидетельствуют о том, что добиться селективного образования фторфуллеренов $C_{60}F_{20-34}$ вряд ли возможно даже при очень тонком подборе ТФА. Это ясно видно из того, что скачки в энергиях активации в указанном диапазоне слишком малы даже в реакции с ТФА умеренной фторирующей способности, каким является $MgPbF_6$. Для того чтобы существенно увеличить эти скачки и обеспечить тем самым достаточно большую разность в скоростях соответствующих элементарных стадий, нужна настолько малая (отрицательная) энтальпия данных стадий, что сама реакция фторирования окажется близкой к безразличному равновесию. Найти такой ТФА весьма трудно, кроме того может произойти значительное снижение общей скорости реакции или полная ее остановка. Поэтому наиболее реальное практическое значение результатов работы заключается в возможности моделирования условий, при которых достигается наибольшая концентрация желаемых фторфуллеренов. На этой основе должен проводиться выбор режима проведения реакции с целью обогащения собираемого конденсата данными продуктами, что значительно облегчает их последующее выделение в виде индивидуальных веществ другими методами, например, с помощью ВЭЖХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 03-03-32756а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borshchevsky A.Ya., Boltalina O.V., Sidorov L.N. // Full. Sci. Technol. 2001. **9**. P. 175.
2. Borshchevsky A.Ya., Alyoshina V.E., Sidorov L.N., Boltalina O.V., Astakhov A.V., Shustova N.B. // Electrochemical Society Inc. 2001. **11**. P. 426.
3. Chilingarov N.S., Nikitin A.V., Rau J.V. and Sidorov L.N. // Full. Sci. Technol. 1998. **6**. P. 577.
4. Марков В.Ю., Болталлина О.В., Сидоров Л.Н. // ЖФХ. 2001. **75**. С. 5.
5. Boltalina O.V., Markov V.Yu., Galeva N.A., Sidorov L.N., Gigli G.,

- Balducci G.* // J. Phys. Chem. B 1999. **103**. P. 3828.
6. *Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A., Boltalina O.V., Galeva N.A., Sidorov L.N.* // J. Chem. Thermod. 1999. **31**. P. 1321.
7. *Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A., Boltalina O.V., Lukonin A.Yu., Sidorov L.N.* // J. Phys. Chem. 2000. **B 104**. P. 5403.

Поступила в редакцию 05.11.02

SOLID-STATE FLUORINATION OF [60]FULLERENE: THEORY AND EXPERIMENT

A.Ya. Borshchevsky, V.E. Aleshina, L.N. Sidorov, A.V. Astahov, N.B. Shustova

(Division of Physical Chemistry)

A correlation was made between experimental data and predictions following from the suggested kinetic model for fluorination of [60]fullerene in solid-state reactions with inorganic metal fluorides, accompanied by distillation of the volatile products. Reactions of C₆₀ with a series of binary and complex compounds in Knudsen cell conditions with mass spectrometric identification of gaseous products, were conducted to test the validity of the model. Differences in activation energies for the steps of the reactions, associated with formation of fluorofullerenes of different composition, were evaluated by application of the model formalism. Factors governing the composition of the resulting products were found. This opens up new opportunities for controllable synthesis of specific fluoroderivatives of the desired stoichiometry. This work was financially supported by Russian Foundation for Fundamental Research (grant 00-03-32703a).