ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 786–793

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.461;544.431.22

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМ ОБРАЗОВАНИЕМ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ

© 2023 г. А. Я. Борщевский[a,*]

[a]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

******e-mail: andrey.borschevsky@gmail.com*

Поступила в редакцию 18.08.2022 г.
После доработки 08.12.2022 г.
Принята к публикации 09.12.2022 г.

На примере твердофазных реакций фуллеренов с фтористыми соединениями металлов с переменной валентностью выполнен расчет важнейших параметров разработанной ранее автором кинетической модели. Модель объясняет селективность данных реакций, позволивших получить некоторые фторпроизводные фуллерена C_{60} в индивидуальном виде, и открывает пути управления ими. Для некоторых из реакций проведено сравнение с данными по энергии активации элементарных стадий, полученными ранее при обработке масс-спектральных экспериментов. Проделанные оценки будут способствовать тонкому регулированию условий аналогичного синтеза других производных фуллеренов с функциональными группами небольшого размера. Они также могут оказаться полезными при использовании любых последовательных реакций с большой длиной цепи, в которых образуются газообразные или растворенные продукты широкого состава.

Ключевые слова: топохимические реакции, фуллерены, фторпроизводные

DOI: 10.31857/S0044453723060031, **EDN:** JHKESO

Некоторое время назад были открыты *гетерогенные твердофазные реакции* (ГТР) фуллерена C_{60} с высшими фторидами металлов, способными при нагревании отдавать фтор. Это позволило впервые *селективно* получить соединение $C_{60}F_{36}$ в реакции с MnF_3 [1]. До этого реакции твердого C_{60} с газообразным фтором или в растворах приводили к образованию смесей, содержащих широкий набор *фторфуллеренов* (ФФ) состава $C_{60}F_{2n}$ [2–6].

В дальнейшем в качестве *твердых фторирующих агентов* (ТФА) были опробованы другие фтористые соединения. Полный перечень изученных нами ГТР приведен в таблице 1.

Важнейшей чертой ГТР является переход образующихся ФФ в газовую фазу. С одной стороны это дает возможность накапливать продукты на холодных частях реактора, с другой – использовать кнудсеновскую масс-спектрометрию (КМС) *электронного удара* (ЭУ) в качестве удобного инструмента для наблюдения за протеканием реакций.

Для теоретического изучения ГТР нами была разработана кинетическая модель, которая более чем удовлетворительно согласуется с опытом, хорошо объясняет явление селективности и обладает значительной предсказательной силой. Кроме того, модель полностью объяснила переход от одного основного продукта к другому по мере развития реакции, что внешне выглядело как фазовый переход, сопровождающийся резкой переменой состава газовой фазы. Подробное описание масс-спектрометрических экспериментов и самой модели можно найти в наших предыдущих публикациях [7–9].

В настоящей работе модель дополнена численными оценками входящих в нее кинетических параметров. Для удобства читателей в сжатой форме приведены сведения о методике экспериментов, основных свойствах ГТР и существе предложенной модели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах ГТР проводились в нагреваемой эффузионной ячейке (ЭЯ) Кнудсена, помещенной в магнитный масс-спектрометр. Молекулярный пучок, истекающий из эффузионного отверстия, подвергался ионизации электронами с энергией 70–75 эВ. Качественный и количественный состав газовой фазы определялся по ионным токам $I(C_{60}F_{2n}^+)$. Регистрировали полный

Таблица 1. Общие сведения об условиях проведения РТФ [7–9]

Объект фторирования/ТФА	m, мг	m_{C60}, мг	Мольный состав, n(ТФА)/n(C_{60})		d, мм	τ, ч	ΔT, K	Потеря массы образца, мг		S, м^2	$S/S_{эф}$
			стехиометр.*	факт.				расчет*	факт.		
C_{60}(ГЦК)/$BaPbF_6$	431.40	35.08	18	17.74	0.30	31.80	456–696	67.4	70.0	3.5×10^{-2}	4.96×10^5
C_{60}(ГЦК)/$MgPbF_6$	257.23	49.40	18	8.767	0.35	19.75	515–816	46.9	32.6	4.9×10^{-2}	5.25×10^5
C_{60}(ГЦК)/Na_3PbF_7	394.24	50.24	18	12.05	0.50	20.90	443–751	65.6	14.1	5.0×10^{-2}	2.56×10^5
C_{60}(ГЦК)/K_3PbF_7	702.29	18.85	18	57.12	0.38	27.25	345–775	36.8	49.1	1.9×10^{-2}	1.67×10^5
C_{60}(ГЦК)/MnF_3	213.10	46.98	36	22.74	0.36	26.92	354–786	57.9	57.0	4.7×10^{-2}	4.61×10^5
C_{60}(ГПУ)/MnF_3	184.35	37.32	36	25.33	0.37	24.92	524–761	51.2	47.8	0.2238	2.07×10^6
C_{60}(ГЦК)/CoF_3	160.90	35.99	36	21.55	0.44	22.08	346–749	42.0	32.3	3.6×10^{-2}	3.37×10^5

Обозначения: m – навеска смеси, m_{C60} – масса С60 в образце, d – диаметр эффузионного отверстия, τ – продолжительность реакции, ΔT – температурный интервал, S – суммарная площадь поверхности зерен порошкообразного C_{60}, оцененная исходя из удельной поверхности образцов 1 м^2/г для C_{60}(ГЦК) и 6 м^2/г для C_{60}(ГПУ), ГЦК – гранецентрированная кубическая (решетка), ГПУ – гексагональная плотноупакованная (структура), * – в расчете на образование только основного продукта $C_{60}F_{36}$ с учетом отщепления от ТФА двух, либо одного атома фтора на одну формульную единицу.

набор продуктов с привязкой ко времени. Главная цель опытов – проследить за изменением состава продуктов в зависимости от степени протекания реакций и температуры.

Скорости образования W_i продуктов (число молекул, истекающих через эффузионное отверстие в единицу времени через единицу площади) определенного химического состава описывались на языке парциальных давлений $P_i = P(C_{60}F_i)$ над реакционной смесью с помощью известной в методе Кнудсена [10] формулы

$$W_i = \frac{P_i}{\sqrt{2\pi m_i k_Б T}} \frac{S_{эф}}{S},$$

где P_i – парциальные давления (Па), m_i – массы молекул (кг), T – температура (К), $k_Б$ – константа Больцмана, $S_{эф}$ и S – площади эффузионного отверстия и поверхности, на которой происходит химическая реакция. Связь парциальных давлений с ионными токами описывается в КМС [10] соотношением

$$P_i = \frac{к}{\sigma_i} I_i T,$$

где I_i – ионные токи (В), σ_i – сечения ионизации молекул (см^2), к – коэффициент чувствительности прибора (атм см^2 В$^{-1}$ К$^{-1}$), T – температура (К). Все реакции проводились до завершения.

Модель

ГТР можно разбить на несколько стадий:

1. Образование подвижных атомов фтора в кристаллической решетке ТФА, которые рассматриваются как ее дефекты.

2. Миграция атомов F в объеме и по поверхности кристаллов ТФА в область соприкосновения твердых участников реакции.

3. Переход атомов F с поверхности ТФА к молекулам ФФ с образованием химических связей C–F.

4. Сублимация ФФ из смеси, которая формируется в реакционном слое между поверхностями контактирующих реагентов.

Доказано, что продукты $C_{60}F_{2n}$ не обмениваются фтором в зоне реакции.

Элементарный акт, отвечающий стадии 3, можно изобразить схемой

$$\begin{aligned} &C_{60}F_n(\text{тв. р-р}) + \{F\}[\text{ТФА}] \rightarrow \\ &\rightarrow C_{60}F_{n+1}(\text{тв. р-р}) + [\text{ТФА}]. \end{aligned} \quad (1)$$

Фигурные скобки обозначают хемосорбированное состояние фтора на поверхности ТФА. На рис. 1 схематически изображены области контактов между зернами твердых реагентов.

Предметом кинетического рассмотрения являются стадии 3 и 4 реакций последовательного присоединения атомов фтора, начиная с C_{60} и заканчивая соединением $C_{60}F_{48}$. Каждое звено цепи имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} C_{60}F_{i-1} + F \xrightarrow{k_{i-1}} C_{60}F_i \xrightarrow{k_i} \\ \downarrow \chi_i \\ C_{60}F_i(г). \end{aligned} \quad (2)$$

В схеме (2) k_i – константы скорости реакций (1) второго порядка (см^2 с$^{-1}$), χ_i – коэффициент пропорциональности между концентрацией i-го продукта на поверхности твердой фазы и скоро-

стью его сублимации с единицы поверхности ($с^{-1}$): $\nu_i = \chi_i C_i$.

Последовательные реакции (2), протекающие в изотермических условиях, описываются следующей системой кинетических уравнений:

$$\frac{dC_0}{dt} = \theta(a - C_0) - k_0 C_0 C_F - \chi_0 C_0 \quad (i = 0),$$

$$\frac{dC_i}{dt} = k_{i-1} C_{i-1} C_F - k_i C_i C_F - \chi_i C_i \quad (i = 1\text{–}47), \quad (3)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = \lambda(b - C_F) - \sum_{i=0}^{46} k_i C_i C_F.$$

В этих уравнениях C_i – поверхностная молекулярная плотность ($м^{-2}$) $C_{60}F_i$ в зоне реакции, включая фуллерен (C_0), C_F – текущая поверхностная концентрация фтора в той же зоне, a и b – двумерные концентрации ($м^{-2}$), пересчитанные из концентраций фуллерена и атомарного фтора ($м^{-3}$) в объеме ТФА, θ и λ – коэффициенты, имеющие смысл константы скорости реакции 1-го порядка ($с^{-1}$).

Полное решение системы (3) не имеет практического смысла из-за обилия неизвестных параметров. В соответствии с наблюдаемым режимом протекания реакций интерес представляет стационарное решение для относительных концентраций **ФФ**, которое не содержит коэффициентов диффузии. Получающаяся в этом случае система алгебраических уравнений

$$\begin{gathered} k_{i-1} C_{i-1} C_F - (k_i C_F + \chi_i) C_i = 0 \quad (i = 1\text{–}47), \\ k_{46} C_{46} C_F - \chi_{48} C_{48} = 0 \quad (i = 48), \end{gathered} \quad (4)$$

содержит число неизвестных, на единицу большее числа уравнений. Решения системы (4), в которую в качестве параметра входит C_F, имеют вид

$$\frac{C_{i-1}}{C_i} = \frac{k_i}{k_{i-1}} + \frac{\chi_i}{k_{i-1} C_F(t)} = \frac{k_i}{k_{i-1}}\left(1 + \frac{\chi_i}{k_i C_F}\right) = u_i(1 + \xi_i). \quad (5)$$

Введены обозначения $u_i = k_i/k_{i-1}$, $\xi_i = \chi_i/k_i C_F$. Полагаем, что $k_{48} = 0$ в соответствии с тем, что фторирование $C_{60}F_{48}$ уже не идет. Концентрация C_F рассматривается как медленно меняющийся во времени параметр.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физический смысл χ_i. Измеряемыми величинами являются отношение парциальных давлений P_{i-1}/P_i газообразных продуктов реакции. Для сопоставления опытов с теорией необходима модификация (5). В условиях открытой поверхности $\nu_i = \chi_i C_i$ есть скорость испарения с единицы площади в пустоту, которая вычисляется через парциальные давления $a_i P_i^0$:



Рис. 1. Схематическое изображение контакта между ТФА и C_{60}; *1* – продукты разложения ТФА, *2* – реакционная зона.

$$\nu_i = \chi_i C_i = \frac{a_i P_i^0 (1 - r_i)}{\sqrt{2\pi m_i k T}}, \quad (6)$$

где P_i^0 – давления насыщенного пара чистых компонентов, a_i – активности компонентов, m_i – массы молекул, r_i – коэффициенты отражения молекул от поверхности. Если полагать, что смесь **ФФ** в зоне реакции, подчиняется закону Рауля, то активность a_i выражается через концентрации C_i как

$$a_i = \frac{C_i}{\Sigma_0} = \frac{C_i}{\sum_{j=0}^{24} C_j}, \quad (7)$$

где Σ_0 – суммарная поверхностная концентрация **ФФ** в смеси. Подставляя (7) в (6), получаем

$$\chi_i = \frac{P_i^0 (1 - r_i)}{\Sigma_0 \sqrt{2\pi m_i k T}}. \quad (8)$$

Для вычисления парциальных давлений в ЭЯ запишем условие стационарности потока молекул $C_{60}F_i$ (см. рис. 2):

$$\nu_{исп} = \nu_{эф} + \nu_{возвр} = \nu_{эф} + (\nu_{пад} - \nu_{отр}).$$

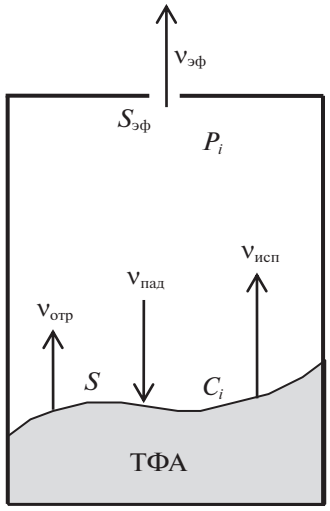


Рис. 2. Потоки газообразных продуктов ГТР в эффузионной ячейке.

Здесь ν – абсолютные потоки через соответствующие поверхности. В развернутом виде уравнение (8) выглядит так:

$$\chi_i C_i S = \frac{P_i S_{эф}}{\sqrt{2\pi m_i kT}} + \frac{P_i S(1-r_i)}{\sqrt{2\pi m_i kT}},$$

где $S_{эф}$ и S – площади эффузионного отверстия и реакционной поверхности. Подставив сюда χ_i из (8) и сократив на общие множители, получим

$$P_i = \frac{S(1-r_i)}{S_{эф} + S(1-r_i)} \frac{C_i P_i^0}{\Sigma_0}.$$

Для последовательных отношений парциальных давлений с учетом (7) приходим к следующему окончательному выражению:

$$\frac{P_{i-1}}{P_i} = \frac{P_{i-1}^0}{P_i^0}\frac{C_{i-1}}{C_i} = \frac{P_{i-1}^0}{P_i^0}\frac{k_i}{k_{i-1}}\left(1 + \frac{\chi_i}{k_i C_F}\right) = q_i u_i (1 + \xi_i). \quad (9)$$

Как видно, отношения парциальных давлений продуктов в ячейке отличаются от отношений их концентраций в зоне реакции множителями $q_i = P_{i-1}^0/P_i^0$. Для практического использования (9) необходимы численные значения этих множителей. В работах [10, 11] обобщены данные по термодинамике сублимации для четырех соединений C_{60} и $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$. По температурным зависимостям давления пара рассчитаны энтальпии и энтропии сублимации. Взяв эти данные в качестве опорных точек, для остальных ФФ величины $\Delta_s H°$ и $\Delta_s S°$ можно найти линейной интерполяцией (рис. 3). Имеются три области (I, II, III), в которых q_I, q_{II} и q_{III} имеют при заданной температуре одно и то же значение. Давления насыщенного пара ФФ рассчитываются по формуле

$$P_i^0 = P_{станд} \exp(\Delta_s S°/R) \exp(-\Delta_s H°/RT),$$

где $P_{станд} = 1$ атм $= 101325$ Па.

В кинетических уравнениях (3) при отгонке продуктов в открытый вакуум под величинами χ_i надо понимать константы скорости испарения ФФ из реакционной смеси. При проведении реакций в ЭЯ следует учесть возврат молекул из газовой фазы в конденсированную, взяв разность между константами испарения и конденсации: $\chi_i = \chi_i^{исп} - \chi_i^{конд}$. Вычисляя поток молекул из газо-

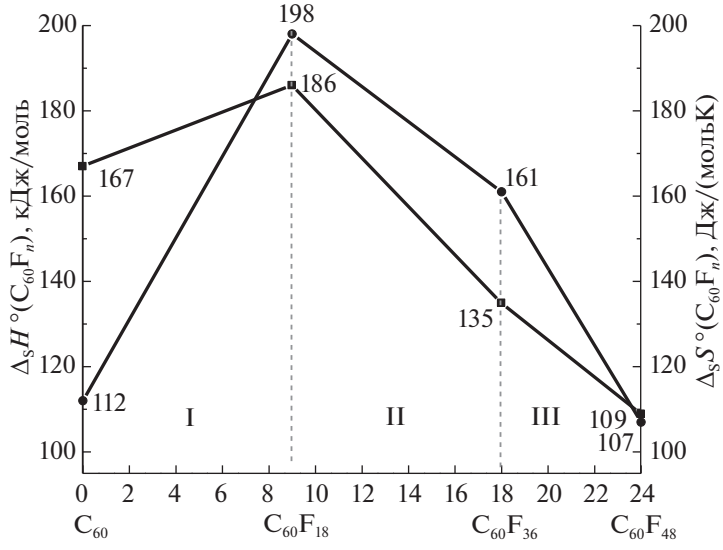


Рис. 3. Термодинамические характеристики сублимации ФФ.

вой фазы, и учитывая отражение от поверхности, легко получить взамен (8) выражение

$$\chi_i = \frac{S_{эф}}{S_{эф} + (1 - r_i)S\,\Sigma_0\sqrt{2\pi m_i k_Б T}}. \qquad (10)$$

В дальнейшем под χ_i будем подразумевать именно последнюю величину, регулирующую отгонку продуктов через эффузионное отверстие.

В (10) входят несколько величин, численные значения которых заранее не известны, но которые поддаются удовлетворительной оценке. Таковыми являются S и Σ_0. Что касается коэффициентов отражения r_i, то для них обоснованная оценка не представляется возможной. Однако исследования сублимации ФФ, выполненные в работах [11, 12], не дают свидетельств о том, что коэффициенты испарения $(1 - r_i)$ отличаются от единицы. В связи с этим полагаем $r_i = 0$ для молекул с любым числом атомов фтора. Заметим, что в большинстве случаев нас интересует *относительное* изменение параметров χ_i в реакциях (2). В этом случае перечисленные выше величины либо вовсе выпадают из конечных формул, либо оказывают пренебрежимо малое влияние на результат.

При использовании относительных скоростей реакций условие идеальности смеси ФФ можно заменить менее жестким – равенством коэффициентов активности γ_i ближайших по составу продуктов:

$$\frac{P_{i-1}}{P_i} = \frac{P_{i-1}^0}{P_i^0}\frac{a_{i-1}}{a_i} = \frac{P_{i-1}^0}{P_i^0}\frac{\gamma_{i-1}}{\gamma_i}\frac{C_{i-1}}{C_i} \cong \frac{P_{i-1}^0}{P_i^0}\frac{C_{i-1}}{C_i}. \qquad (11)$$

Такое предположение представляется обоснованным ввиду схожести ФФ.

Концентрация активного фтора. Подвижные атомы фтора в ТФА рассматриваются как результат образования дефектов кристаллической решетки. Если энергия образования такого дефекта равна ε, то *равновесная* поверхностная концентрация

$$b = \left(\frac{N_0}{1 + \exp\left(\varepsilon/(RT)\right)}\right)^{2/3}, \qquad (12)$$

где N_0 – начальная молекулярная плотность кристалла ТФА. Величину b следует рассматривать как концентрацию фтора на поверхности зерен еще не разложившегося ТФА, которая резко уменьшается лишь в самом конце реакции. Связь фактической концентрации фтора C_F в реакционной зоне с этой величиной определяется кинетическими уравнениями (3).

Для воспроизведения опытных данных в рамках модели *не требуются* численные значения ни C_F, ни других величин, входящих в параметры ξ_i. Тем не менее, представляет интерес рассмотреть, в какой степени разумные *оценки* этих составляющих соотносятся с экспериментальными результатами. Ниже это сделано для реакции C_{60}/MnF_3 при $T = 626$ K на стадии образования $C_{60}F_{36}$, поскольку это соединение наиболее изучено термодинамически.

Энергия активации. Последовательное присоединения фтора к углеродному каркасу фуллерена представляет собой однопараметрическое семейство схожих реакций. Роль параметра играет число атомов фтора в молекуле ФФ. Это дает основание применить подход Белла–Эванса–Поляни (БЭП), хорошо известный в органической химии [13].

С принципами БЭП тесно связано представление о реакции как о независимых процессах разрыва и образования химических связей. При таком рассмотрении энергия активации оценивается как ордината точки пересечения потенциальных кривых Эванса–Поляни. Если энергии разрыва и образования связей близки, то кривые пересекаются примерно в середине, а энергия активации близка к *половине* энергии связи.

Группы реакций, подчиняющиеся принципам БЭП, характеризуются почти линейной зависимостью между энергией активации и энтальпией:

$$E_{ai} = A + B\Delta H_i. \qquad (13)$$

Энтальпия должна сравнительно слабо изменяться внутри группы. Фактор B имеет тенденцию уменьшаться с ростом абсолютной величины ΔH. При сравнении двух групп реакций с существенно различными энтальпиями наиболее сильная зависимость (13) имеет место в той группе, где энтальпии близки к смене знака, поскольку даже небольшой сдвиг в ΔH_i обеспечит значительное изменение энергии активации.

На рис. 4 показаны кривые Эванса–Поляни для двух пар элементарных реакций (1). Молекулы ФФ вступают в реакции с двумя условными ТФА M^IF_n и $M^{II}F_k$ с заметно различной фторирующей способностью (ФС). Графики иллюстрируют, как согласно БЭП разность в энергиях активации в двух семействах реакций сильно различается при одинаковой разности энтальпий реакций внутри каждого семейства.

Различие в ФС приводит к тому, что если для реакций в группе I ΔH_i^I малы, то в группе II реакции имеют существенно экзотермический характер. Соответственно, в случае слабого реагента M^IF_n кривые a_1(I) и a_2(I) *образования связей* в молекулах ФФ пересекают кривую b(I) *отрыва фтора* в области, где кривая имеет бóльшую крутизну, чем для сильного реагента $M^{II}F_k$. В результате скачок энергии активации δE_a^I существенно боль-

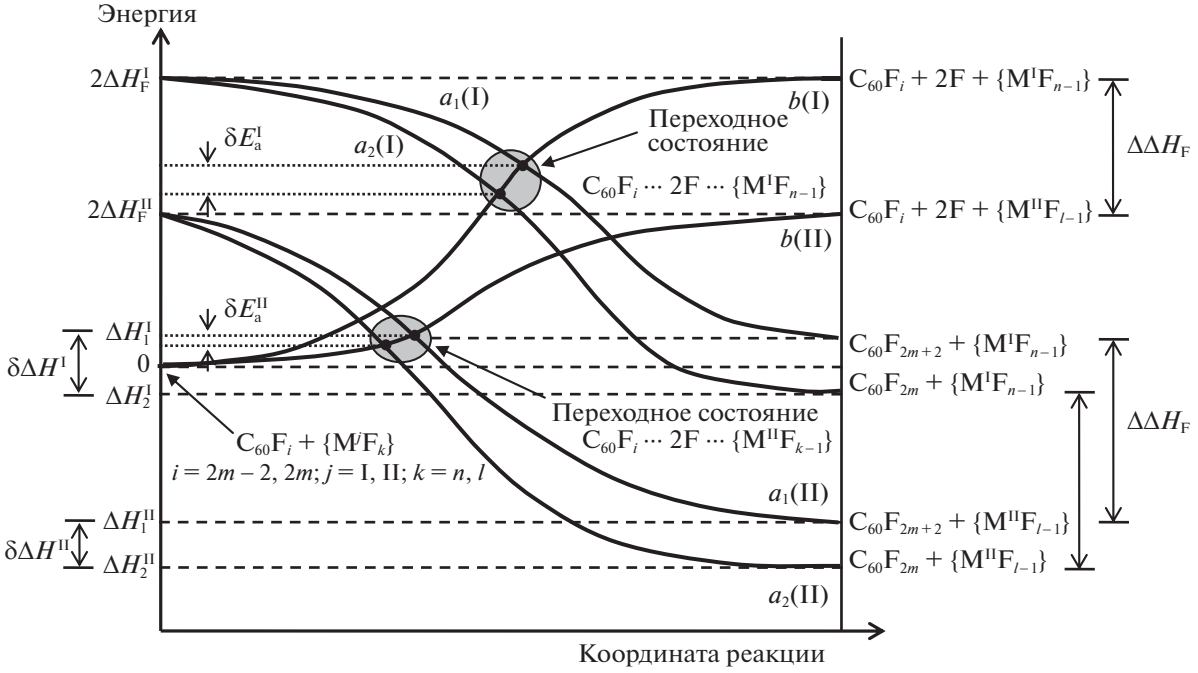


Рис. 4. Кривые Эванса–Поляни для ГТР C_{60} с бинарными фторидами.

ше δE_a^{II}, при том что скачок энтальпии $\delta\Delta H_i$ одинаков в обоих случаях.

Применительно к ГТР энергия разрыва есть энергия десорбции атома фтора с поверхности ТФА, а образования – термохимическая энергия присоединения F к молекуле ФФ. По данным калориметрии сгорания [14, 15] средняя энергия отрыва первых 12 атомов F от молекулы $C_{60}F_{48}$ составляет 265 кДж моль$^{-1}$. Что касается энергии десорбции, то единственной доступной величиной является энергия разрыва связи MnF_2–F в молекуле MnF_3, которая составляет 286 кДж моль$^{-1}$ [16]. Таким образом, оценка дает для энергии активации E_{36} значение 130–140 кДж моль$^{-1}$.

Предэкспоненциальные множители. Оценку этих величин проведем в рамках *теории активированного комплекса* (ТАК), для чего запишем реакцию (1) в соответствии со схемой $A + B \rightarrow AB^{\#} \rightarrow C + D$ в более подробном виде:

$$[C_{60}F_n] + \{F\}[\text{ТФА}] \rightarrow [C_{60}F_n]\cdots\{F\}\cdots[\text{ТФА}] \rightarrow \rightarrow [C_{60}F_{n+1}] + [\text{ТФА}]. \quad (14)$$

Согласно ТАК множители A_i в формуле

$$k_i = A_i \frac{kT}{h}\exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (15)$$

вычисляются как

$$A_i = \kappa\frac{Q_{AB}^{\#}}{Q_A Q_B} = \frac{\prod_{j=1}^{174} q_{Cj}^{v\#}(C_{60}F_n)\prod_{j=1}^{3n} q_{Fj}^{v\#}(C_{60}F_n)Q_x^{v\#}Q_y^{v\#}Q_x^{v\#}Q_\alpha^{v\#}Q_\beta^{v\#}Q_\gamma^{v\#}q_{\{F\}}^{\#2}Q^{\#}([\text{ТФА}])}{\prod_{j=1}^{174} q_{Cj}^{v}(C_{60}F_n)\prod_{j=1}^{3n} q_{Fj}^{v}(C_{60}F_n)Q_x^{v}Q_y^{v}Q_x^{v}Q^{r}(C_{60}F_n)q_{\{F\}}^{3}Q([\text{ТФА}])}. \quad (16)$$

В (16) символами q_C и q_F обозначены вклады в статистические суммы колебательных степеней свободы, относящихся к колебаниям углеродного каркаса и "фторной оболочки" молекулы ФФ. В связи с существенным различием частот для связей C=C и C–F такое разделение представляется обоснованным. Величины $Q_{x,y,z}$ – колебательные суммы, относящиеся к колебаниям молекулы как целого в кристаллической решетке, $Q_{\alpha,\beta,\gamma}$ – аналогичные суммы, соответствующие крутильным колебаниям молекулы в твердой фазе, $q_{\{F\}}$ – вклад от колебательных степеней свободы атома фтора, участвующего в реакции, κ – трансмиссионный коэффициент. Величина $q_{\{F\}}$ входит в степени 2 в соответствии с тем, что АК имеет на одну колебательную степень свободы меньше обычной моле-

кулы. Наличие вращательной суммы Q^r отражает учет "почти свободного" вращения молекул ФФ – факт, экспериментально доказанный для кристаллов C_{60} и $C_{60}F_{48}$ [17]. Поскольку в зоне реакции кристаллическая решетка фуллерена разрушается в результате химических процессов, мы предполагаем свободное вращение молекул с любым числом атомов фтора. Для АК вращательный сомножитель отсутствует, поскольку фрагменты, входящие в АК не участвуют во вращательном движении.

Для грубых оценок, имея в виду, что АК на схеме (14), части которого соединяются лишь посредством мостикового атома фтора {F}, представляет собой довольно рыхлое образование, вполне обоснованно допустить, что внутри более жестких фрагментов комплекса частоты колебаний несущественно отличаются от таковых для индивидуальных фрагментов. В таком случае многие сомножители в (16) взаимно сокращаются, и выражение приобретает гораздо более простой вид (полагаем $\kappa = 1$)

$$A_i \approx \frac{Q^{v3}}{q^v_{\{F\}} Q^r}, \qquad (17)$$

где уже не делается различий между величинами с разными индексами, относящимися к степеням свободы одного и того же вида движения.

Нетрудно убедиться, что при температурах 500–700 K, характерных для РТФ, колебательные суммы заметно отличаются от 1 (по меньшей мере, на порядок) лишь при частотах 30–50 $см^{-1}$. Менее существенные отличия не играют роли для грубых оценок. Характеристические частоты связей C–F лежат гораздо выше этих значений. Что касается частот крутильных колебаний молекулы, то они могут быть гораздо ниже. Однако если в качестве оценки воспользоваться дебаевской температурой кристаллов C_{60} 185 K [16], то окажется, что верхняя граница частот близка к 100 $см^{-1}$. Частоты, о которых идет речь применительно к АК, несомненно, должны принадлежать этой высокочастотной части диапазона. По суммарной оценке вклад всех колебательных сомножителей в (17) вряд ли превышает 2 порядка.

Вращательная сумма по состояниям в (17) имеет существенно большее значение. Оценка величин Q^r носит гораздо более определенный характер. Запишем выражение для этой величины:

$$Q_i^r = \frac{8\pi^2}{\sigma_i h^3}(2\pi kT)^{3/2}(I_x I_y I_z)_i^{1/2} \cong \cong \frac{8\pi^2}{\sigma_i h^3}(2\pi kT)^{3/2} I_i^{3/2}, \qquad (18)$$

где σ_i – числа симметрии молекул, I_i – моменты инерции. За отсутствием структурных данных для всего ряда молекул $C_{60}F_{2i}$ мы положили в (18) моменты инерции относительно разных осей молекулы одинаковыми, что вносит пренебрежимо малую погрешность в оценки. Таким образом, произведение моментов инерции зависит лишь от числа атомов фтора в молекуле. Взяв для всех ФФ расстояния r_C от геометрического центра молекулы до атомов углерода равными 3.57 Å, а межъядерные расстояния $r_{C-F} = 1.39$ Å [17] получим, что вращательная сумма $C_{60}F_{36}$ может иметь значение порядка 10^8. Соответственно $A_i \sim 10^{-8}$–10^{-6}. Подстановка сделанных оценок в (15) дает для константы скорости $k_{36} = 10^{-13}$–10^{-11} $м^2\ с^{-1}$.

Параметр χ_{36}. Основную неопределенность в оценку параметров ξ согласно (7) и (8) вносит поверхностная концентрация Σ_0 реагентов в зоне реакции. В качестве отправной точки возьмем поверхностную молекулярную плотность кристаллов C_{60}, равную 1.3×10^{18} $м^{-2}$. Поскольку непосредственно в реакции участвуют молекулы, связанные с дефектами решетки, приемлемой оценкой может быть 10^{16}–10^{17} $м^{-2}$. Подставив необходимые величины из табл. 1 в (10), получим $\chi_{36} \sim 10^3$ $с^{-1}$.

Концентрация фтора. Воспользуемся формулой (12), положив в ней для MnF_3 молекулярную плотность кристалла $N_0 = 2 \times 10^{28}$ $м^{-3}$, известную из справочных данных, и энергию активации образования дефектов $\varepsilon = 80$ кДж $моль^{-1}$. Падение концентрации в зоне реакции по сравнению с равновесным значением учтем в виде делителя 10. Получающаяся в результате оценка $C_F \sim 10^{13}$ $м^{-2}$ представляется достаточно разумной.

Комбинируя полученные оценки, приходим к значению $\xi_{36} \sim 10$, которое надо сопоставить со значением 441, полученным различной статистической обработкой опытных данных для $T = 626$ K. Такое расхождение является вполне приемлемым для грубых оценок и вполне могло бы быть гораздо бóльшим. Существенным выводом из проделанных расчетов является правильность заложенного в оценки предположения о вращении молекул ФФ, вступающих в реакцию с фтором. В самом деле, если искусственно заморозить вращательные степени свободы, то это приведет к росту предэкспоненциального множителя сразу на 6–8 порядков. В этом случае для более-менее приемлемого соответствия константы скорости реакции эксперименту необходимо повысить энергию активации E_{36} примерно на 100 кДж $моль^{-1}$. Это вступит в противоречие с наблюдаемой в опытах температурной зависимостью параметров ξ. Приведенные ранее оценки [9] свидетельствуют в пользу того, что данная энергия активации не превышает энтальпии сублимации соединения $C_{60}F_{36}$, составляющую 135 кДж $моль^{-1}$.

Таким образом, можно констатировать, что разумные оценки абсолютных кинетических величин укладываются в рамки предложенной модели РТФ фуллерена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все эксперименты, касающиеся стационарной кинетики РТФ, были спланированы и осуществлены после разработки кинетической модели. Как выяснилось, модель лучше описывает данные реакции, чем интуитивно казалось. Полученная система кинетических параметров позволяет удовлетворительно воспроизвести любой экспериментальный масс-спектр, отражающий относительную скорость образования ФФ на любой стадии реакций, а также моделировать результаты реакций при различных условиях их проведения. Особо необходимо подчеркнуть, что при этом как в первом, так и во втором случае для каждой реакции может использоваться один и тот же набор разностей энергий активации присоединения F к молекулам. В силу малости этих разностей для ФФ, отличных от C60F18 и C60F36, стадии образования всех таких соединений оказываются одинаково быстрыми. Отсюда ясно, что подбор ТФА для селективного синтеза промежуточных соединений C60Fn (n = = 20–34) должен быть очень тонким.

Принципы разработанной кинетической модели можно без каких-либо изменений перенести на ГТР C_{70} и высших фуллеренов. То же самое относится к эндоэдральным производным фуллеренов.

Успешный синтез фторпроизводных фуллерена с помощью ГТР в значительной степени связан с большой подвижностью атомов фтора в твердых фторидах металлов с переменной валентностью. Для других аддендов это свойство пока не обнаружено. Однако для реакций в растворах аналогия с ГТР будет иметь место, если удается замедлить реакцию присоединения на определенной стадии и одновременно резко увеличить скорость вывода нужного продукта через осаждение, комплексообразование или кристаллизацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boltalina O.V., Borshchevsky A.Ya., Sidorov L.N. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1996. P. 529.
2. *Selig H., Lifshitz C., Peres T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 5475.
3. *Okino F., Touhara H., Ski K. et al.* // Fullerene Sci. and Technol. 1993. V. 1. P. 425.
4. *Tuinman A.A., Mukherjee P., Adcock J.L. et al.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7584.
5. *Selig H., Kniaz K., Vaughan G.B.M. et al.* // Macromol. Symp. 1994. V. 82. P. 89.
6. *Hamwi A., Fabre C., Chaurand P. et al.* // Fullerene Sci. and Technol. 1993. V. 1. P. 499.
7. *Борщевский А.Я., Алешина В.Э., Сидоров Л.Н. и др.* // Вестн. Московского университета. 2003. Т. 44. № 6. С. 363.
8. *Сидоров Л.Н., Голышевский И.В., Борщевский А.Я. и др.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 10. С. 1.
9. *Борщевский А.Я., Сидоров Л.Н., Чилингаров Н.С. и др.* // Изв. РАН. 2005. Т. 54. № 1. С. 1.
10. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования // М., Изд-во МГУ, 1985.
11. *Марков В.Ю., Болталина О.В., Сидоров Л.Н.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 5.
12. *Boltalina O.V., Markov V.Yu., Borshchevskii A.Ya. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 3828.
13. *Dewar M.J.S., Dougherty R.C.* The PMO Theory of Organic Chemistry. N. Y.: Plenum, 1975. P. 5.
14. *Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A. et al.* // J. Chem. Thermod. 1999. V. 31. P. 1321.
15. *Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 23. P. 5403.
16. *Гурвич Л.В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
17. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.* Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. // San Diego. California. USA. 1996.