

SYNTHESIS AND PHYSICAL CHEMICAL PROPERTIES OF FLUOROFULLERENE C₆₀F₁₈

Goldt I.V.*, Denisenko N.I., Streletski A.V., Boltalina O.V., Buyanovskaya A.G.⁽¹⁾,
Sidorov L.N.

Chemistry Department, Moscow State University, Moscow 119899, Russia

¹A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow
119991, Russia

In 1996, C₆₀F₁₈ was first synthesized in our research group by a solid-phase fluorination reaction of C₆₀ and K₂PtF₆ at 480 C under the dynamic vacuum conditions (10⁻² mm Hg) [1]. Recently, a method of its purification from C₆₀ and C₆₀F₃₆ admixtures by fractional sublimation under vacuum was developed. From thus purified samples, the C₆₀F₁₈ single crystals were grown from the gas phase, and XRD study showed that the molecular structure of the solvent-free C₆₀F₁₈ is the same as found earlier in the C₆₀F₁₈ crystallohydrates with aromatic hydrocarbons (C₆₀F₁₈ crystallizes with monoclinic lattice). An influence of the minor C₆₀F₁₈O impurities on the XRD data has been studied [2].

In the present work, a problem of chemical analysis of C₆₀F₁₈ for carbon and fluorine content has been resolved. Appropriate conditions and catalysts for the complete combustion and detection of the fluorine and carbon released have been found.

NMR spectroscopy and XRD data have shown that all the fluorine atoms in C₆₀F₁₈ are located on the same hemisphere. C₆₀F₁₈ was predicted to possess nonlinear optical properties, these studies are currently underway. Due to its remarkable acceptor properties C₆₀F₁₈ can also be used in the photoelectric devices. The successful synthesis of a donor-acceptor dyad based on C₆₀F₁₈ with a charge separated state lifetime of 870 ns was done in collaboration with University of Sussex and Notre Dame University [3].

Recently, it is was found that in C₆₀F₁₈ two centers of luminescence exist due to an unusual

electronic structure [4]. Since electroabsorption is a powerful tool for investigations of the nature of photoexcitations in molecular crystals, we applied the Stark spectroscopy to study C₆₀F₁₈ thin films and determine changes of dipole moment and polarizabilities under electron excitation.

Theoretically predicted static molecular dipole moment of C₆₀F₁₈ in the ground state is very high - 13.3D [5]. Therefore, it was of particular interest for us to find out whether the polar molecule of C₆₀F₁₈ can form polar films. In this work we further elaborated the methods of preparation of thin films, including polymeric films doped with fluorofullerene, and present first experimental data on the Stark effect in fluorinated fullerenes.

References

1. Boltalina, O. V.; Markov, V. Yu.; Taylor, R.; Waugh, M. P. *Chem. Commun.*(1996) 22, 2549.
2. Goldt, I. V.; Boltalina, O. V.; Kemnitz, E.; Troyanov S. I.; *Solid State Sciences* 4(2002)1395.
3. Burley G. A., Avent, A. G. Boltalina, O. V., Gol'dt, I. V., Guldi, G. M., Assimo Marcaccio, M., Paolucci, F., Paolucci, D. Taylor, R. *Chem. Commun.*, (2003), 148–149
4. P.V. Dudin, Doctorial work, Moscow, 2002, p.192
5. Neretin I.S., Lissenko, K.A. Antipov, M.Yu. Boltalina, O.V. Troshin, P.A., Lukonin, A.Yu. Sidorov L.N. Taylor, R. *Angew.Int.Ed.*,39 (18), 3273-3276(2000).

* Факс: +7 (095) 939 1240

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

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДА ФУЛЛЕРЕНА C₆₀F₁₈

Гольдт И.В.*, Денисенко Н.И., Стрелецкий А.В., Болтали́на О.В., Буяновская А.Г.⁽¹⁾,
Сидоров Л.Н.

Химический факультет, Московский Государственный Университет,
Москва 119899, Россия

⁽¹⁾ Институт Элементорганических Соединений Российской Академии Наук им.
А.Н.Несмеянова, Москва 119991, Россия

В 1996 году в нашей группе впервые был получено соединение C₆₀F₁₈ [1] в результате твердофазной реакции C₆₀ с гексафтороплатинатом калия при 480°C в условиях динамического вакуума 10⁻² мм.рт.ст. В последние годы была разработана методика его очистки от примесей C₆₀ и C₆₀F₃₆ методом пересублимации в вакууме. Очистка этим методом дала возможность вырастить монокристаллы данного соединения из газовой фазы. Проведен рентгеноструктурный анализ, по результатам которого можно сказать, что молекулярная структура не содержащего растворитель C₆₀F₁₈ очень близка к полученным ранее структурам сольватов C₆₀F₁₈ с ароматическими углеводородами (C₆₀F₁₈ кристаллизуется в моноклинной решетке). Показано как проявляется примесь C₆₀F₁₈O при рентгеноструктурном анализе C₆₀F₁₈ [2].

В рамках данной работы удалось решить проблему элементного анализа данного соединения на фтор и углерод. Подобраны условия и катализаторы, позволяющие проводить сжигание полностью и полностью же фиксировать весь фтор и углерод, образующийся при разложении C₆₀F₁₈.

Данные ЯМР спектроскопии, а впоследствии и рентгеноструктурный анализ показали, что все атома фтора в молекуле C₆₀F₁₈ располагаются на одной полусфере. На основании этих данных, было предсказано, что данное вещество может проявлять нелинейно-оптические свойства. Вследствие высоких электронно-акцепторных свойств, его также можно будет использовать в элементах преобразования солнечной энергии. В содружестве с Университетом г. Сассекса и Университетом Notre Dame в настоящее время данная работа ведется, которая уже привела к

первым положительным результатам в получении донорно-акцепторных комплексов с долгим временем жизни в состоянии разделенного заряда (870 ns) [3].

Недавно было обнаружено, что C₆₀F₁₈ имеет два центра люминесценции благодаря своей необычной электронной структуре [4]. Мы применили Штарк-спектроскопию для исследования тонких пленок на основе C₆₀F₁₈ и определения изменения молекулярных параметров (дипольный момент и поляризуемость) при электронном возбуждении. Теоретически предсказанный дипольный момент молекулы в основном состоянии достаточно велик 13,3D [5]. В настоящей работе представлены первые экспериментальные данные о Штарк-эффекте и пленках Ленгмюра-Блоджетт на основе фторофуллеренов.

Литература

1. Boltalina, O. V.; Markov, V. Yu.; Taylor, R.; Waugh, M. P. Chem. Commun.(1996) 22, 2549.
2. Goldt, I. V.; Boltalina, O. V.; Kemnitz, E.; Troyanov S. I.; Solid State Sciences 4(2002)1395.
3. Glenn A. Burley, Anthony G. Avent, Olga V. Boltalina, Ilya V. Gol'dt, Dirk M. Guldi, Massimo Marcaccio, Francesco Paolucci, Demis Paolucci and Roger Taylor Chem. Commun., (2003), 148–1494.
4. P.V. Dudin, Doctorial work, Moscow, 2002, p.192
5. Neretin I.S., Lissenko, K.A. Antipov, M.Yu. Boltalina, O.V. Troshin, P.A., Lukonin, A.Yu. Sidorov L.N. Taylor, R. *Angew.Int.Ed.*,39 (18), 3273-3276(2000).

* Факс: +7 (095) 939 1240

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