

УДК 546.26-162

## СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИФТОРИДДИУГЛЕРОДА

© 2009 В.Г. Макотченко\*, А.С. Назаров

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 29 мая 2009 г.

Методами химического анализа и РФА установлено, что продукты предельного состава, образующиеся при фторировании графита, бифторида графита и полифторидтетрауглерода газообразными и жидкими фторокислителями ( $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{XeF}_2$  и  $\text{FNO}_3$ ), а также их растворами в безводном фтористом водороде и фреоне-113 в области 20—100 °С, представляют собой интеркалированные соединения второй стадии на основе полифториддиуглерода с соответствующим фторокислителем, или восстановленной формой фторокислителя, или фторокислителем и растворителем. Показано, что степень ионности связи C—F в  $\text{C}_2\text{F}$  выше, чем в  $\text{CF}$ , но ниже чем в  $\text{C}_4\text{F}$ . Однако по своему характеру она ближе к ковалентной связи C—F в полифторидмоноуглероде.

**Ключевые слова:** графит, фторокислитель, интеркалированные соединения, полифториддиуглерод, степень ионности.

## ВВЕДЕНИЕ

Фториды графита интересны как с чисто научной точки зрения, так и в качестве перспективного углеродного материала. Уже сейчас фториды графита используются в качестве основных компонентов в химических источниках тока, в качестве антифрикционных смазок, стойких к действию высоких нагрузок, давлений и температур.

Основным фторирующим агентом для фторирования графита при получении фторидов графита является фтор. В результате изучения взаимодействия графита с фтором были получены полифторидмоноуглерод  $(\text{CF})_n$  [ 1 ], полифторидтетрауглерод  $(\text{C}_4\text{F} \cdot x\text{HF})_n$  [ 2 ] и полифториддиуглерод  $(\text{C}_2\text{F})_n$  [ 3 ]. В литературе описан ряд других фторидов графита, полученных в системах графит—фтор—фтористый водород [ 4 ] или графит—фтор—фторкислота Льюиса [ 4 ].

Впервые для фторирования графита вместо фтора был использован фторокислитель [ 5 ] (табл. 1). К настоящему времени в качестве фторокислителей графита использованы практически все фторгалогениды, фториды ксенона и криптона как в индивидуальном виде, так и в виде их растворов в неводных растворителях (см. табл. 1). Общим свойством для получаемых при этом соединений графита, как отмечают все авторы, является то, что они образуются при взаимодействии графита с сильным фторокислителем при низких, до 100 °С, температурах. В этих соединениях отсутствует примесь графита, и в состав этих соединений входят фтор, связанный с атомами углерода графитовой решетки, и интеркалированный фторокислитель или продукт его восстановления, или фторокислитель и растворитель. Таким образом, состав интеркалированных соединений этого типа можно представить общей формулой  $\text{C}_x\text{F} \cdot y\text{ЭF}_n(y_1\text{A})$ , где  $\text{C}_x\text{F}$  — фторированный графит;  $\text{ЭF}_n$  — интеркалированный фторокислитель; А — восстановленная форма фторокислителя или интеркалированный растворитель. Эти соединения характеризуются высокой термической и гидролитической стабильностью даже в случае, если в их состав в качестве

\* E-mail: mwg@che.nsk.su

Т а б л и ц а 1

*Эмпирический состав соединений, полученных при взаимодействии графита, политетрауглеродмонофторида и бифторида графита с фторокислителями*

№	Система	Состав соединения	Цвет	Литература
1	C + ClF <sub>3</sub> + HF	C <sub>14</sub> F · ClF <sub>3</sub> · 3HF	Зеленый	[ 5 ]
2	C + ClF <sub>3</sub> + HF	C <sub>4,5</sub> F · 0,3ClF <sub>3</sub> · 0,5HF	—	[ 6 ]
3	C + ClF <sub>3</sub> + CrO <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> F · ClF <sub>3</sub>	Желтый	[ 7 ]
4	C + ClF <sub>3</sub> + CsF	C <sub>9</sub> F · ClF <sub>3</sub>	Желтый	[ 8 ]
5	C + XeF <sub>2</sub> + HF	C <sub>9</sub> F · XeF <sub>2</sub> · 3HF	Коричневый	[ 9 ]
6	C + ClF <sub>3</sub> + SbF <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> F · ClF <sub>3</sub> · SbF <sub>5</sub>	Голубой	[ 10 ]
7	C + ClF <sub>3</sub>	C <sub>31</sub> ClF <sub>8</sub>	—	[ 11 ]
8	C + ClF <sub>5</sub>	C <sub>7,6</sub> ClF <sub>4,3</sub>	—	[ 11 ]
9	C + K <sub>2</sub> NiF <sub>6</sub> + HF	C <sub>19</sub> F · NiF <sub>2</sub> · 5HF	Голубой	[ 12 ]
10	C + XeF <sub>6</sub>	(C <sub>9,5</sub> F) · XeF <sub>4</sub>	—	[ 13 ]
11	C + XeF <sub>2</sub> + HF	C <sub>x</sub> F · XeF <sub>2</sub> · yHF	—	[ 13 ]
12	C + KrF <sub>2</sub>	C <sub>x</sub> KrF <sub>y</sub> , x = 35—47, y = 5—10	—	[ 14 ]
13	C + IF <sub>7</sub>	C <sub>27,1</sub> IF <sub>17,2</sub>	—	[ 11 ]
14	C + IF <sub>7</sub>	C <sub>35,1</sub> IF <sub>21,2</sub>	—	[ 11 ]
15	C + IF <sub>7</sub>	C <sub>21,5</sub> IF <sub>15,4</sub>	—	[ 11 ]
16	C + BrF <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> BrF <sub>13</sub>	—	[ 11 ]
17	C + BrF <sub>5</sub>	C <sub>25</sub> BrF <sub>12</sub>	—	[ 11 ]
18	C + BrF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> F · 0,12BrF <sub>3</sub>	—	[ 15 ]
19	C + BrF <sub>3</sub> + SnF <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> F · 0,35BrF <sub>3</sub> · 0,17SnF <sub>4</sub>	—	[ 16 ]
20	C + BrF <sub>3</sub> + HF	CF <sub>0,43—0,48</sub> · xBrF <sub>3</sub> · yHF	—	[ 17 ]
21	C + BrF <sub>5</sub> + HF	CF <sub>0,48—0,49</sub> · xBrF <sub>3</sub> · yHF	—	[ 17 ]

интеркалянтов входят такие реакционноспособные соединения как фториды галогенов, фториды ксенона и т.д.

Вместе с тем, анализ литературных данных (см. табл. 1) по синтезу интеркалированных соединений фторированного графита показывает, что сведения о составах образующихся соединений весьма противоречивы. Как видно из табл. 1, некоторые авторы представляют эти соединения в виде брутто-формулы, в которой отношение Э/Ф больше, чем в исходном фторокислителе, отмечая при этом наличие в соединении связи С—F. В случае развернутого представления соединений, т.е. с указанием степени фторирования графита и мольного содержания интеркалянта, обращает на себя внимание то, что отношение С/Ф (степень фторирования графита) колеблется в весьма широких пределах (от 2:1 до 19:1, соединения № 18 и № 9) и даже в случае одного и того же фторокислителя, например, трифторида хлора, колебание отношения С/Ф достаточно велико (от 4,5:1 до 14:1, соединения № 2 и № 1). Существенны также различия и в содержании интеркалянта в этих интеркалированных соединениях фторированных графитов: неясно, свойство ли это соединений такого типа, когда степень фторирования графита и содержание в них интеркалянта зависит даже от небольших отличий в условиях синтеза, или это ошибки в определении составов соединений. Действительно, и в левой части (фторированный графит) интеркалированного соединения, и в правой (интеркалянт) присутствует фтор, разнесение которого уже связано с определенными трудностями, а если в состав соединения входит несколько фторидов, или если допустить возможность образования связи С—Cl или С—Br, то представление строения соединения по данным химического анализа вообще невозможно.

В связи с этим нами было исследовано влияния метода (газофазный и жидкофазный) и условий процесса фторирования графита и его фторидов различными фторокислителями (характер фторокислителя и растворителя, температура синтеза, концентрация фторокислителя в растворителе и размер частиц исходного графита) на составы образующихся соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали природный графит с размером частиц 100—400 и 7—10 мкм и зольностью ~0,05 мас.%. Полифторидтетрауглерод ( $C_4F \cdot xHF$ ) получали фторированием графита с размером частиц 7—10 мкм элементарным фтором в присутствии фтористого водорода в горизонтальном никелевом реакторе при комнатной температуре. Бифторид графита ( $C_{24}^+HF_2^- \cdot 4HF$ ) получали барботированием фтора через суспензию графита во фтористом водороде. Нитрат фтора получали фторированием нитрата калия фтором в горизонтальном трубчатом реакторе при комнатной температуре.

Фторирование графита, полифторидтетрауглерода и бифторида графита жидкими фторокислителями или жидким фторокислителем в растворителе, а также синтез полученных продуктов с вскрывающими реагентами проводили в герметичных фторопластовых реакторах при комнатной температуре. Фторирование при повышенных температурах и в газовой фазе проводили в никелевых автоклавах. Во всех случаях фторирование графита проводили до получения продуктов предельного состава, т.е. до получения продуктов, состав которых при дальнейшем увеличении времени фторирования практически не изменялся.

Элементный анализ на содержание в полученных продуктах С, F, Cl и N проводили в НИОХ СО РАН по методу [ 18 ], разработанному для анализа галогенсодержащих соединений графита. ИК спектры поглощения записывали на двухлучевом спектрофотометре UR-10 "Carl Zeiss Jena" с оптически чистым бромидом калия или в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^{19}F$  получены на ЯМР спектрометре YNM-4H-100. Дифрактограммы снимали на дифрактометре Дрон-3М ( $CuK_\alpha$ -излучение). Для съемки использовали текстурированные образцы (прессованные таблетки). Рентгеноэлектронные спектры снимали на приборе VG ES-CALAB HP. Электронно-микроскопические исследования проводили на приборе JEM-100 CX.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления состава полученных соединений была использована характерная особенность соединений этого типа, а именно, вступать в обменные реакции с некоторыми вскрывающими реагентами (тетраоксид диазотом, безводной азотной кислотой, ацетоном, циклогексаном и ацетонитрилом) с образованием соответствующих интеркалированных соединений общего состава  $C_xF \cdot yR$ , где  $C_xF$  — фторированный графит, а R — интеркалированный вскрывающий реагент. Действительно, например, в интеркалированном соединении  $C_xF \cdot yN_2O_4$  [ 19 ] определение степени фторирования графита уже не должно вызывать затруднений, тем более, что при нагревании этого соединения происходит полное деинтеркалирование тетраоксида азота с образованием соответствующего фторида графита. Однако авторы [ 19 ] предположили, что при взаимодействии интеркалированного соединения фторированного графита с трифторидом хлора с тетраоксидом азота происходит дальнейшее дофторирование и хлорирование матрицы фторированного графита с образованием новых связей C—F и C—Cl, что делает эту реакцию неприемлемой для определения степени фторирования графита.

Для подтверждения или опровержения этого предположения было изучено взаимодействие интеркалированного соединения фторированного графита, полученного при взаимодействии графита с жидким трифторидом хлора и растворами трифторида хлора в безводном фтористом водороде при комнатной температуре общего состава  $C_xF \cdot yClF_3 \cdot zHF$ , с тетраоксидом азота и другими вскрывающими реагентами. В результате этого взаимодействия образуется интеркалированное соединение фторированного графита с соответствующим вскрывающим реагентом общего состава  $C_xF \cdot yR$ , где R — вскрывающий реагент. Данные химического анализа полученных соединений представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, вне зависимости от химических свойств использованного в реакции вскрывающего реагента степень фторирования и хлорирования графита, т.е. отношение C:F:Cl, во всех полученных соединениях практически одинаково. Можно считать маловероятным, что при проведении обменной реакции фторированного графита с трифторидом хлора с ацетоном

Состав интеркалированных соединений фторированного графита с вскрывающими реагентами

Вскрывающий реагент	Найдено, мас. %				Рассчитано, R**	Эмпирическая формула
	C*	F	Cl	N		
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	43,34	32,25	4,59	6,07	19,94	C <sub>2</sub> F <sub>0,94</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·0,12N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
HNO <sub>3</sub>	43,97	32,72	4,56	4,11	18,44	C <sub>2</sub> F <sub>0,94</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·0,16HNO <sub>3</sub>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	47,07	34,85	4,69	—	13,51	C <sub>2</sub> F <sub>0,94</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·0,12(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	46,11	33,95	4,78	—	15,06	C <sub>2</sub> F <sub>0,93</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·0,08 C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O
CH <sub>3</sub> CN	48,93	35,64	4,34	4,00	11,70	C <sub>2</sub> F <sub>0,92</sub> Cl <sub>0,06</sub> ·0,14·CH <sub>3</sub> CN

\* Содержание углерода во фторграфитовой матрице.

\*\* Содержание вскрывающего реагента в интеркалированном соединении.

или ацетонитрилом происходит дальнейшее дофторирование и хлорирование фторграфитовой решетки. Еще менее вероятно, что при всех использованных вскрывающих реагентах при условии дофторирования фторграфитовой матрицы была бы реализована практически одинаковая степень фторирования графита. Таким образом, можно предположить, что степень фторирования графита с отношением C:F, близким к 2, реализуется уже при фторировании графита жидким трифторидом хлора и при проведении обменных реакций интеркалированного соединения фторированного графита с трифторидом хлора с вскрывающими реагентами, в том числе и с тетраоксидом диазота, фторирование и хлорирование матрицы не происходит. Поэтому обменная реакция исходного интеркалированного соединения фторированного графита с тетраоксидом диазота была использована в качестве основной для установления степени фторирования графита в полученных интеркалированных соединениях. Составы полученных продуктов, установленные с использованием обменной реакции с тетраоксидом диазота, приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, при взаимодействии графита с жидкими трифторидом и пентафторидом хлора, с насыщенными растворами дифторида ксенона во фтористом водороде в области температур 20—90 °С, растворами трифторида хлора во фреоне-113 и растворами трифторида хлора во фтористом водороде в области концентраций трифторида хлора 7,1—82,1 мас.%, нитратом фтора, а также с газообразным трифторидом хлора как в индивидуальном виде, так и в присутствии фтористого водорода, в области температур 20—100 °С образуется полифториддиуглерод с атомным отношением C/F, близким к 2, в форме его интеркалированного соединения. В состав этих соединений могут входить интеркалированный фторокислитель или фторокислитель и растворитель, а также восстановленные формы фторокислителя. В случае использования в реакциях фторирования графита растворов трифторида хлора во фтористом водороде в состав интеркалированного соединения входит также диоксид хлора [20], образующийся в результате гидролиза трифторида хлора водой [21], вносимой с фтористым водородом. Не влияет на составы интеркалированных соединений, образующихся при фторировании графита изученными фторокислителями, и размер частиц исходного графита (см. табл. 3). Аналогичные соединения полифториддиуглерода с интеркалированным фторокислителем образуются и при фторировании полифторидтетрауглерода (C<sub>4</sub>F·xHF) и бифторида графита (C<sub>24</sub><sup>+</sup>HF<sub>2</sub><sup>-</sup>·4HF).

При фторировании графита трифторидом и пентафторидом хлора кроме фторирования графита наблюдается также и его хлорирование с образованием связей C—Cl, что не учитывалось ранее при исследовании таких взаимодействий и приводило к дополнительным ошибкам при определении составов получаемых интеркалированных соединений.

Строение полученных соединений подтверждено данными рентгенофазового анализа, электронной микродифракции, электронной микроскопии высокого разрешения, данными ИК, ЯМР, ЭПР и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Т а б л и ц а 3

Влияние метода и условий синтеза на степень фторирования графита

№	Условия синтеза	t, °C	Размер графита	Эмпирическая формула
1	C + (ClF <sub>3</sub> + CsF) <sub>ж.</sub>	20	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,96</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·0,13ClF <sub>3</sub>
2	C + (XeF <sub>2</sub> + HF) <sub>ж.</sub>	20	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,88</sub> ·x <sub>1</sub> XeF <sub>2</sub> ·x <sub>2</sub> HF
3	C + (XeF <sub>2</sub> + HF) <sub>ж.</sub>	40	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,90</sub> ·x <sub>1</sub> XeF <sub>2</sub> ·x <sub>2</sub> HF
4	C + (XeF <sub>2</sub> + HF) <sub>ж.</sub>	90	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,91</sub> ·n <sub>1</sub> XeF <sub>2</sub> ·n <sub>2</sub> HF
5	C + ClF <sub>5</sub> ж.	20	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,98</sub> Cl <sub>0,03</sub> ·x <sub>1</sub> ClF <sub>5</sub> ·x <sub>2</sub> ClF <sub>3</sub>
6	C + (ClF <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ) <sub>ж.</sub>	20	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,93</sub> Cl <sub>0,06</sub> ·x <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> ·x <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub>
7	C + (ClF <sub>3</sub> + HF) <sub>ж.</sub> (82,1 : 7,9), %	20	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,94</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·x <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> ·x <sub>2</sub> HF·x <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub>
8	C + (ClF <sub>3</sub> + HF) <sub>ж.</sub> (59,7 : 40,3), %	20	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,93</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·x <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> ·x <sub>2</sub> HF·x <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub>
9	C + (ClF <sub>3</sub> + HF) <sub>ж.</sub> (33,6 : 66,4), %	20	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,92</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·x <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> ·x <sub>2</sub> HF·x <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub>
10	C + (ClF <sub>3</sub> + HF) <sub>ж.</sub> (20,7 : 79,3), %	20	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,93</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·x <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> ·x <sub>2</sub> HF·x <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub>
11	C + (ClF <sub>3</sub> + HF) <sub>ж.</sub> (7,1 : 92,9), %	20	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,91</sub> Cl <sub>0,08</sub> ·x <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> ·x <sub>2</sub> HF·x <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub>
12	C + (ClF <sub>3</sub> + CsF) <sub>ж.</sub>	20	10 мк	C <sub>2</sub> F <sub>0,95</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·0,12ClF <sub>3</sub>
13	C + (ClF <sub>3</sub> + CsF) <sub>ж.</sub>	20	≤100 мк	C <sub>2</sub> F <sub>0,96</sub> Cl <sub>0,08</sub> ·0,13ClF <sub>3</sub>
14	C + (ClF <sub>3</sub> + CsF) <sub>ж.</sub>	20	≤200 мк	C <sub>2</sub> F <sub>0,96</sub> Cl <sub>0,08</sub> ·0,13ClF <sub>3</sub>
15	C + (ClF <sub>3</sub> + CsF) <sub>ж.</sub>	20	≤400 мк	C <sub>2</sub> F <sub>0,96</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·0,12ClF <sub>3</sub>
16	C + (ClF <sub>3</sub> + CsF) <sub>ж.</sub>	20	≥400 мк	C <sub>2</sub> F <sub>0,95</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·0,13ClF <sub>3</sub>
17	C + (FNO <sub>3</sub> + HF) <sub>ж.</sub>	20	—	C <sub>2</sub> F <sub>1,04</sub> ·x <sub>1</sub> FNO <sub>3</sub> ·x <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> ·x <sub>3</sub> HF
18	C + (ClF <sub>3</sub> + HF) <sub>г.</sub>	20	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,90</sub> Cl <sub>0,06</sub> ·x <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> ·x <sub>2</sub> HF
19	C + (ClF <sub>3</sub> + HF) <sub>г.</sub>	100	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,93</sub> Cl <sub>0,06</sub> ·x <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> ·x <sub>2</sub> HF
20	C <sub>4</sub> F + ClF <sub>3</sub> ж.	20	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,95</sub> Cl <sub>0,06</sub> ·0,13ClF <sub>3</sub>
21	C <sub>4</sub> F + ClF <sub>3</sub> г.	20	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,96</sub> Cl <sub>0,06</sub> ·0,12ClF <sub>3</sub>
22	C <sub>24</sub> HF <sub>2</sub> <sup>+</sup> ·3HF + ClF <sub>3</sub> ж.	20	—	C <sub>2</sub> F <sub>0,93</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·x <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> ·x <sub>2</sub> HF·x <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub>

ж. — жидкость, г. — газ.

Спектральные характеристики связи С—F (табл. 4) различных интеркалированных соединений на основе полифториддиуглерода, полученных как фторированием графита, так и фторированием бифторида графита и политетрауглеродфторида, близки, что свидетельствует о том, что все эти соединения являются интеркалированными соединениями на основе C<sub>2</sub>F с одним типом связи С—F. Однако эти характеристики существенно отличаются (см. табл. 4) от аналогичных характеристик других фторидов графита — высокотемпературных полифторидуглерода (CF) [3] и полифториддиуглерода (C<sub>2</sub>F) [3], а также от спектральных характеристик полифторидтетрауглерода (C<sub>4</sub>F) [2].

По данным рентгеновских фотоэлектронных спектров степень ионности связи С—F (см. табл. 4) полифториддиуглерода значительно выше степени ионности связи С—F ковалентного полифторидуглерода, но меньше, чем у полифторидтетрауглерода.

Следует отметить, что энергия электронов F<sub>1s</sub> в интеркалированных соединениях полифториддиуглерода с трифторидом хлора (687,4 эВ), тетраоксидом диазота (687,2 эВ) и тетрахлоридом углерода (687,2 эВ) практически совпадает с таковой для полифториддиуглерода, не содержащего интеркалянта, что свидетельствует об отсутствии заметного химического взаимодействия между матрицей полифториддиуглерода и интеркалянтом.

Обращает также на себя внимание, что в интеркалированном соединении состава C<sub>2</sub>F<sub>0,95</sub>Cl<sub>0,06</sub>·0,13ClF<sub>3</sub>, полученном при взаимодействии трифторида хлора с полифторидтетрауглеродом, отсутствует значение энергии электронов F<sub>1s</sub>, равное 685,5 эВ, характерное для свя-

Т а б л и ц а 4

Спектральные характеристики C—F связи во фторидах графита и интеркалированных соединениях на их основе

Соединение	$E_{св}$ , эВ		$N(C—F)$ , см <sup>-1</sup>	$\delta(C—F)$ , F, м.д.	Длина связи C—C, Å
	$C_{1s}$	$F_{1s}$			
C <sub>4</sub> F <sub>1,1</sub> [ 2 ]	284,1; 287,6	685,5	1090 [ 26 ]	600; 603 [ 28 ]	1,42 <sup>5</sup>
C <sub>2</sub> F <sub>0,94</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·0,13ClF <sub>3</sub> <sup>1</sup>	—	687,4	1100; 1220	620	1,42 <sup>5</sup>
C <sub>2</sub> F <sub>0,95</sub> Cl <sub>0,06</sub> ·0,13ClF <sub>3</sub> <sup>2</sup>	—	687,2	1100; 1220	620	1,42 <sup>5</sup>
C <sub>2</sub> F <sub>0,93</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·n <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> ·n <sub>2</sub> HF·n <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>3</sup>	—	687,3	1100; 1220	620	—
C <sub>2</sub> F <sub>0,94</sub> Cl <sub>0,07</sub> <sup>4</sup>	284,0; 288,4	687,2	1100; 1220	620	1,42 <sup>5</sup>
C <sub>2</sub> F <sub>0,94</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·0,12N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	687,2	1100; 1220	610	—
C <sub>2</sub> F <sub>0,94</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·0,07CCl <sub>4</sub>	—	687,2	1100; 1220	620	1,42 <sup>5</sup>
CF	290,4 [ 24 ]	689,6 [ 24 ]	1220; 1342 [ 3 ]	477 [ 24 ]	1,54 [ 3 ]
C <sub>2</sub> F	290,2 [ 24 ]	689,3 [ 24 ]	—	—	1,54 [ 3 ]
Графит	284,4				1,42

<sup>1</sup> Получен при взаимодействии графита с жидким трифторидом хлора.

<sup>2</sup> Получен при взаимодействии политетрауглеродмонофторида с жидким трифторидом хлора.

<sup>3</sup> Получен при взаимодействии бифторида графита с жидким трифторидом хлора.

<sup>4</sup> Получен термостатированием при 140 °С интеркалированного соединения состава C<sub>2</sub>F<sub>0,94</sub>Cl<sub>0,07</sub>·0,12N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

<sup>5</sup> По данным электронной микродифракции.

зи C—F в полифторидтетрауглероде. При фторировании графита половина атомов углерода графенового слоя переходит в  $sp^3$ -гибридизованное состояние, что должно привести к полному или существенному нарушению системы сопряженных связей C=C в слоях графита [ 27 ] и к нарушению эффективного перераспределения электронной плотности в графитовой плоскости. Однако, как видно из данных РФЭС (см. табл. 4), графитовая плоскость даже после ее фторирования сохраняет свою способность к перераспределению электронной плотности в системе. Этот вывод подтверждают и данные по изучению взаимодействия интеркалированных соединений полифториддиуглерода с трифторидом хлора, полученных из графита, бифторида графита и полифторидтетрауглерода, с безводной азотной кислотой.

Характерным свойством кислых солей графита является их способность к анионному обмену [ 28 ]. При взаимодействии полифторидтетрауглерода с безводной кислотной также происходит замена приблизительно половины атомов фтора в C<sub>4</sub>F на нитратный анион [ 29 ]. Однако при взаимодействии безводной азотной кислоты с интеркалированными соединениями поли-

Т а б л и ц а 5

Состав интеркалированных соединений полифториддиуглерода с азотной кислотой

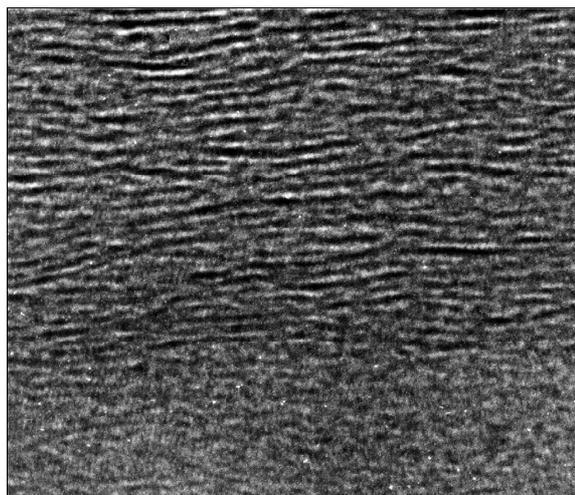
Синтез	Найдено, мас. %				Эмпирическая формула
	C	F	Cl	N	
C <sub>2</sub> F <sub>0,96</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·0,13ClF <sub>3</sub> <sup>1</sup> + HNO <sub>3</sub>	43,57	33,12	4,52	4,07	C <sub>2</sub> F <sub>0,96</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·0,16HNO <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> F <sub>0,95</sub> Cl <sub>0,06</sub> ·0,13ClF <sub>3</sub> <sup>2</sup> + HNO <sub>3</sub>	44,64	33,57	3,96	4,09	C <sub>2</sub> F <sub>0,95</sub> Cl <sub>0,06</sub> ·0,16HNO <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> F <sub>0,93</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·x <sub>1</sub> ClF <sub>3</sub> ·x <sub>2</sub> HF·x <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub> <sup>3</sup> + HNO <sub>3</sub>	44,57	32,81	4,62	4,10	C <sub>2</sub> F <sub>0,93</sub> Cl <sub>0,07</sub> ·0,16HNO <sub>3</sub>

<sup>1</sup> Получен при взаимодействии графита с жидким трифторидом хлора.

<sup>2</sup> Получен при взаимодействии политетрауглеродмонофторида с жидким трифторидом хлора.

<sup>3</sup> Получен при взаимодействии бифторида графита с жидким трифторидом хлора.

Рис. 1. Снимок электронной микроскопии высокого разрешения соединения на основе полифториддиуглерода состава  $C_2F_{0,94}Cl_{0,07} \cdot 0,13ClF_3$



фториддиуглерода с трифторидом хлора, полученными из графита и полифторидтетрауглерода, как и в случае интеркалированного соединения полифториддиуглерода с трифторидом хлора, полученным из графита, не наблюдается уменьшения степени фторирования полифториддиуглерода (табл. 5). Эти данные свидетельствуют о том, что в полифториддиуглероде, полученном фторированием бифторида графита и полифториддиуглерода, отсутствуют атомы фтора, способные к анионному обмену, т.е. происходит выравнивание электронной плотности атомов фтора. Таким образом, хотя степень ионности связи  $C-F$  в полифториддиуглероде выше, чем в полифторидмоноуглероде (см. табл. 4), однако при интеркаливании в полифториддиуглерод безводной азотной кислоты не происходит анионного обмена фтора на нитратный анион, т.е. по своему характеру связь  $C-F$  в полифториддиуглероде ближе к ковалентной связи  $C-F$  в  $(CF)_n$ , чем к характеру связи в  $(C_4F)_n$ .

Дифрактограммы всех полученных интеркалированных соединений на основе полифториддиуглерода характеризуются ограниченным числом сильно уширенных рефлексов 001, свидетельствующих о том, что эти соединения являются соединениями второй ступени заполнения с сильной разупорядоченностью вдоль оси  $c$ . Этот вывод подтверждают и данные электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 1). На снимке соединения состава  $C_2F_{0,94}Cl_{0,07} \cdot 0,13ClF_3$ , сделанном с увеличением  $3,5 \cdot 10^6$  раз, виден слоистый характер этого соединения. Однако расположение слоев в структуре этого соединения не отличается хорошей упорядоченностью. На снимке наблюдаются искривления и обрывы слоев, а также нарушения порядка их чередования.

Вместе с тем, данные электронной микродифракции свидетельствуют о достаточно высокой степени кристалличности интеркалированных соединений на основе полифториддиуглерода. Картина электронной микродифракции интеркалированного соединения состава  $C_2F_{0,94}Cl_{0,07} \cdot 0,13ClF_3$  (рис. 2) показывает регулярное расположение плоскостей атомов углерода с гексагональной упаковкой. Методом электронной микродифракции показана турбостратность полифториддиуглерода. На отдельных картинах электронной микродифракции полифториддиуглерода, не содержащего интеркалянта, состава  $C_2F_{0,94}Cl_{0,07}$  (рис. 3) заметна размытость гексагональных точечных рефлексов. Это можно объяснить поворотом углеродных плоскостей в структуре

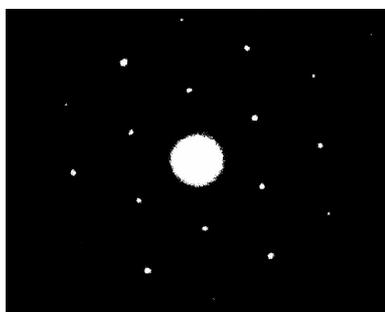


Рис. 2. Картина электронной микродифракции соединения на основе полифториддиуглерода состава  $C_2F_{0,94}Cl_{0,07} \cdot 0,13ClF_3$

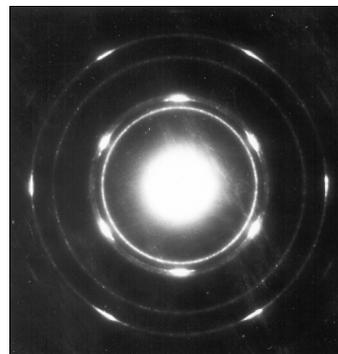


Рис. 3. Картина электронной микродифракции полифториддиуглерода состава  $C_2F_{0,94}Cl_{0,07}$

полифториддиуглерода относительно друг друга. При этом этот поворот не превышает  $5\text{--}7^\circ$ , что достаточно близко к взаимному повороту углеродных плоскостей ( $5^\circ 40'$ ) в турбостратных графитах. Данные электронной микродифракции позволяют предполагать, что степень турбостратности полифториддиуглерода невелика и определяется, вероятно, степенью турбостратности исходного графита.

### ВЫВОДЫ

Полученные данные показывают, во-первых, что при взаимодействии с фторокислителями (трифторид хлора, пентафторид хлора, дифторид ксенона, нитрат фтора) в индивидуальном виде и в растворах в области температур  $20\text{--}90^\circ\text{C}$  как при газофазном, так и при жидкофазном методе фторирования во всех случаях образуются устойчивые интеркалированные соединения на основе полифториддиуглерода второй стадии. Образование аналогичных соединений наблюдается также и при фторировании бифторида графита и полифторидтетрауглерода трифторидом хлора. Во-вторых, степень ионности связи  $\text{C}\text{--}\text{F}$  в  $\text{C}_2\text{F}$  выше, чем в ковалентном  $\text{CF}$ , но ниже, чем в  $\text{C}_4\text{F}$ . Однако по своему характеру она ближе к ковалентной связи  $\text{C}\text{--}\text{F}$  в  $(\text{CF})_n$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruff O., Bretschneider O. // Z. Anorg. Allgem. Chem. – 1934. – **217**, N 1. – S. 1.
2. Rudorff W., Rudorff G. // Chem. Ber. – 1947. – **80**. – S. 417.
3. Watanabe N., Nakajima T., Touhara H. Graphite Fluorides. – Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1988. – P. 263.
4. Nakajima T. Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials Edit. – New York, Basel, Hong Kong, 1995. – P. 1.
5. Опаловский А.А., Назаров А.С., Уминский А.А. // Журн. неорган. химии. – 1972. – **17**. – С. 2608.
6. Никоноров Ю.И. // Авт. св. СССР, № 707889. – 15.01.80.
7. Николаев А.В., Назаров А.С., Макотченко В.Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1976. – № 3. – С. 61.
8. Назаров А.С., Макотченко В.Г., Яковлев И.И. // Журн. неорган. химии. – 1978. – **26**, № 12. – С. 1680.
9. Николаев А.В., Назаров А.С., Макотченко В.Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1976. – № 3. – С. 62.
10. Опаловский А.А., Назаров А.С., Уминский А.А. // Журн. неорган. химии. – 1972. – **17**, № 8. – С. 1518.
11. Selig H., Sander W.A. et al. // J. Fluor. Chem. – 1978. – **12**. – P. 397.
12. Николаев А.В., Назаров А.С. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1975. – № 3. – С. 76.
13. Selig H. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. – 1990. – **23**. – P. 296.
14. Selig H., Gallagher P.K., Ebert L.B. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1977. – **13**. – P. 427.
15. Никоноров Ю.И., Горностаев Л.Я. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1979. – № 9. – С. 55.
16. Ипполитов Е.Г., Опаловский А.А. и др. // Тезисы докл. VI Всесоюз. симпозиум по химии неорган. фторидов. – Новосибирск, 1981. – С. 72.
17. Даниленко А.М., Назаров А.С., Яковлев И.И., Фадеева В.П. // Неорган. матер. – 1989. – **25**, № 8. – С. 1303.
18. Фадеева В.П., Никоноров Ю.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1980. – № 5. – С. 101.
19. Назаров А.С., Антимонов А.Ф., Яковлев И.И. // Журн. неорган. химии. – 1981. – **26**, № 12. – С. 3269.
20. Надолинный В.А., Макотченко В.Г., Даниленко А.М. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 2. – С. 253.
21. Roland B., Mourice C., Jacques A. // Chem. Res. Acad. Sci. – 1967. – N 3. – P. 179.
22. Lagov R.J., Badachhapo R.B., Wood L.J., Margrave L.J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1974. – **2**. – P. 1268.
23. Lagov R.J., Badachhapo R.B., Ficalora et al. // J. Synthesis Inorg. Metal Organic Chem. – 1972. – **2**, N 2. – P. 145.
24. Watanabe N., Bartlett N., Maloun T., Selig H. // Fluorine Intercalation Compounds of Graphite. – Academic Press Inc., 1983. – P. 331.
25. Wilkie C.A., Lin G.Y., Howorth D.T. // J. Solid. State Chem. – 1979. – **30**. – P. 197.
26. Nakajima T., Watanabe N. // Synthetic Metals. – 1983. – **7**. – P. 117.
27. Назаров А.С., Макотченко В.Г., Яковлев И.И., Гарманов А.Б. // Журн. неорган. химии. – 1997. – **42**, № 9. – С. 1459.
28. Уббеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. – М.: Мир, 1965.
29. Макотченко В.Г., Назаров А.С., Яковлев И.И. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. "Химия и физика соединений внедрения". – Ростов-на-Дону, 1990. – С. 68.