Дәріс 7. Фуллерендердің химиялық реакциялары және функционализациясы

Дәрістің жоспары:

1 Фуллерендердің химиялық белсенділігінің жалпы заңдылықтары
2 Нуклеофильді қосылу және циклоқосылу реакциялары
3 Гидрлеу, галогендеу, тотығу, радикалды және металлорганикалық реакциялар
4 Эндоэдральді және гетерофуллерендер
5 Функционалданған фуллерендердің қолданылуы

1 Химиялық белсенділіктің жалпы заңдылықтары

Алдыңғы дәрісте айтылғандай, фуллерен молекуласы толық ароматты жүйе емес: С60-та 30 қос байланыс (6:6, екі алтыбұрышқа ортақ) және 60 жай байланыс (5:6) бар, электрон тығыздығы қос байланыстарда шоғырланған. Сондықтан С60 электрон тапшы полиенге (алкенге) ұқсас әрекет етеді және орынбасу емес, көбіне қосылу реакцияларына түседі. Реакция 6:6 байланыстар бойынша жүреді, себебі қосылу кезінде sp^2-ден sp^3-ге өтіп, сфералық қаңқадағы кернеу (қисықтық) азаяды.

Фуллеренге реагенттің бір молекуласы қосылса – моноаддукт, бірнешеуі қосылса – көп аддукт түзіледі. Екі бірдей топ қосылғанда 8 мүмкін региоизомер (цис-1, цис-2, цис-3, экв., транс-1…транс-4) болады, оларды бөлу әдетте қиын, сондықтан селективті синтез үшін арнайы тәсілдер (тізбектелген реагент, шаблон) пайдаланылады. Алты топты октаэдрлік орындарға қосқанда симметриясы жоғары (T_h) гексааддукттер алынады. Тағы бір маңызды қасиет – электрохимиялық тотықсыздану: С60 алты қайтымды сатыда алты электрон қосып алады (C_{60}^{6-} дейін).

2 Нуклеофильді қосылу және циклоқосылу реакциялары

2.1 Нуклеофильді қосылу

Электрон тапшылығына байланысты фуллерен нуклеофилдермен оңай әрекеттеседі: біріншілік және екіншілік аминдер, Гриньяр реактивтері (RMgX), органолитий қосылыстары, алкоксидтер, цианид-ион. Алдымен аниондық аддукт түзіледі, оны протондағанда немесе алкилдегенде тұрақты туынды (гидроаддукт, алкиладдукт) алынады. Мысалы, аминдермен әрекеттесу фуллеренге аминотоптар қосудың қарапайым жолы.

2.2 Бингель реакциясы

Бингель реакциясында (1993 ж.) бром малонат эфирі негіздің (NaH, DBU) қатысында С60-пен әрекеттесіп, 6:6 байланыс бойынша үшмүшелі циклопропан сақинасы түзіледі – метанофуллерен. Реакция жұмсақ жағдайда жүреді, кері бағыты электрохимиялық тотықсыздандыру арқылы мүмкін, сондықтан қорғау тобы ретінде де қолданылады. Бингель–Хирш тәсілімен гексааддукттер де алынады.

2.3 Прато реакциясы

Прато реакциясы (1993 ж.) – азометинилидтің [3+2] 1,3-диполярлы циклоқосылуы. Азометинилид α-аминқышқылынан (көбіне саркозин) және альдегидтен (немесе параформальдегидтен) қыздыру кезінде түзіліп, фуллереннің 6:6 байланысына қосылып, фуллеропирролидин береді. Әдіс өте ыңғайлы: қосу тобын (R) кең түрде өзгертуге болады, сондықтан функционалданған фуллерендер алудың ең кең таралған жолы.

2.4 Дильс–Альдер және басқа циклоқосылулар

Фуллерен диенофил ретінде Дильс–Альдер реакциясына (циклопентадиен, антрацен, диендер) түседі; көптеген жағдайда бұл реакция қайтымды (қыздырғанда ретро-Дильс–Альдер). Сонымен қатар карбендердің, нитрендердің, диазоқосылыстардың [2+1] қосылуы, фотохимиялық [2+2] қосылу белгілі. Органикалық күн элементтерінде қолданылатын PCBM (фенил-C61-бутир қышқылының метил эфирі) диазоқосылыс арқылы [3+2] қосылу мен азотты жойып, метанофуллерен түзу арқылы алынады.

3 Гидрлеу, галогендеу, тотығу, радикалды және металлорганикалық реакциялар

- **Гидрлеу:** бирч тотықсыздануы немесе тасымалдау гидрлеуі арқылы $C_{60}H_2$, $C_{60}H_{18}$, $C_{60}H_{36}$ алынады. Гидрленген фуллерендер сутекті сақтау материалы ретінде қарастырылады, бірақ процесс қайтымдылығын бақылау қиын;
- **Галогендеу:** фторлау $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$ береді (жоғары электрон акцепторлық және гидрофобты қасиет). Хлор мен бром сан жағынан аз қосылады ($C_{60}Cl_6$, $C_{60}Br_6$, $C_{60}Br_8$, $C_{60}Br_{24}$). Галогенді туындылар нуклеофильді алмастыру арқылы басқа топтар енгізуге арналған аралық өнім ретінде пайдалы;
- **Гидроксилдеу және тотығу:** NaOH және H_2O_2 немесе төртіншілік аммоний гидроксидімен әрекеттескенде фуллеренол $C_{60}(OH)_n$ (n шамамен 12–44) алынады, ол суда ериді және антиоксидант ретінде зерттеледі. Озонмен, эпоксидтеу реагенттерімен $C_{60}O$ эпоксиді түзіледі. Осмий тетраоксидімен дигидроксилдену фуллереннің алкенге ұқсас екенін көрсеткен алғашқы реакциялардың бірі болды;
- **Радикалды қосылу:** фуллерен радикалдарды өте оңай ұстайды: бір молекулаға ондаған метил радикалы қосылуы мүмкін, сол себепті оны «радикалдар губкасы» деп атайды. Бұл қасиет оның антиоксиданттық белсенділігінің негізі;

– **Полимерлену:** ультракүлгін сәулемен немесе жоғары қысымда C60 молекулалары төрт мүшелі циклдар арқылы (2+2) қосылып, димерлер (C_{120}) мен полимерлер түзеді;
– **Металлорганикалық кешендер:** фуллерен Pt, Pd, Ir, Ru және басқа өтпелі металдармен η^2-типті кешендер түзеді (металл 6:6 байланысқа координацияланады). Ферроцен, порфириндермен бірге донор–акцептор жүйелерін жасауға қолданылады;
– **Электрофильді реакциялар:** қышқыл катализаторымен ($FeCl_3$, күшті қышқылдар) аренмен гидроарилдеу мүмкін. Бірақ фуллерен электрон тапшы болғандықтан, бұл түрі сирек кездеседі.

Кесте 7.1 – C60 негізгі реакцияларының жиынтығы

Реакция	**Реагент**	**Өнім**
Нуклеофильді қосылу	RMgX, RLi, аминдер	гидро- және алкиладдукттер
Бингель	бромомалонат + DBU (немесе NaH)	метанофуллерен (циклопропан)
Прато	саркозин + альдегид	фуллеропирролидин
Дильс–Альдер	диендер (циклопентадиен, антрацен)	циклогексен аддукті (қайтымды)
Галогендеу	F_2, Cl_2, Br_2	$C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}Br_{24}$ т.б.
Гидроксилдеу	$NaOH/H_2O_2$	фуллеренол $C_{60}(OH)_n$
Радикалды қосылу	алкил, бензил радикалдары	көп радикалды аддукттер

4 Эндоэдральді және гетерофуллерендер

Эндоэдральді фуллерендерде ($M@C_n$) атом немесе молекула қуыс ішінде орналасады. Металл эндофуллерендерін ($La@C_{82}$, $Sc_3N@C_{80}$) доғалық әдіспен, электродқа металл оксидін қосып алады; $N@C_{60}$ азот атомдарын иондық имплантациялау арқылы алынады. Ішіндегі металл электрондарын фуллерен қабығына береді, сондықтан қасиеттері бос фуллереннен өзгеше. $Gd@C_{82}(OH)_n$ – МРТ-ға арналған контраст зат ретінде зерттеледі. «Молекулалық хирургия» әдісімен (Комацу, Рубин) фуллерен қабығында тесік ашып, ішіне молекула (мысалы, H_2) енгізіп, содан кейін тесікті қайтадан жабады ($H_2@C_{60}$).

Гетерофуллерендерде көміртек атомы басқа атоммен алмастырылған: $C_{59}N$ (азафуллерен), $C_{59}B$. Азафуллерен радикал түрінде тұрақсыз болғандықтан димер $(C_{59}N)_2$ түзеді немесе гидрид $C_{59}HN$ түрінде болады. Гетероатом фуллереннің электрондық қасиеттерін өзгертеді (донорлық/акцепторлық).

5 Функционалданған фуллерендердің қолданылуы

Функционализацияның мақсаты – ерігіштікті, электрондық деңгейлерді (HOMO/LUMO), биологиялық белсенділікті реттеу және басқа материалдармен үйлесімділікті арттыру. Негізгі бағыттар:

- **Органикалық күн элементтері:** PCBM ($PC_{61}BM$ және $PC_{71}BM$) – ең кең қолданылатын акцептор, донор ретінде полимермен (мысалы, P3HT) аралжұқа қоспа түзеді. Азот, порфирин және фталоцианинмен байланыстырылған донор–акцептор диадалары жарық әсерінен электрон тасымалдауын зерттеуде қолданылады;
- **Биология және медицина:** суда еритін туындылар (фуллеренол, карбоксил және аминотоптары бар қосылыстар) антиоксидант, фотодинамикалық терапия үшін сенсибилизатор, вирус ферменттерінің тежегіші және дәрі-дәрмек тасымалдағыш ретінде зерттеледі. Бұл салада қауіпсіздігін (уыттылығын) бағалау маңызды;
- **Полимерлер мен оптикалық материалдар:** фуллерені бар полимерлер (негізгі тізбекте, бүйір тізбекте, жұлдыз тәрізді), фотопроводниктер, оптикалық шектегіштер;
- **Супрамолекулалық химия:** циклодекстрин, каликсарен, крон-эфирлермен кешендер жасау арқылы C60 суда ерітіледі.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Фуллерен неге көбіне қосылу реакцияларына түседі және қандай байланыстар бойынша жүреді?
2. Бингель және Прато реакцияларының айырмашылығы неде?
3. Гидрлеу және галогендеу арқылы қандай өнімдер алынады?
4. Эндоэдральді және гетерофуллерендерге мысал келтіріңіз.
5. PCBM-нің құрылымы мен қолданылуын түсіндіріңіз.

Әдебиеттер:

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. – 688 с.
2. Hirsch A., Brettreich M. Fullerenes: Chemistry and Reactions. Wiley-VCH, 2005.
3. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
4. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. – 336 с.