Дәріс 6. Фуллерендер: құрылымы, синтезі және негізгі қасиеттері

Дәрістің жоспары:

1 Фуллерендердің ашылуы және құрылымы
2 Фуллерендерді синтездеу және бөлу әдістері
3 Фуллерендердің негізгі қасиеттері мен қолданылуы

1 Ашылуы және құрылымы

Фуллерендер – көміртектің үшінші молекулалық аллотропты түрі (алмаз және графиттен кейін), тұйықталған қуыс көпжақты құрылымды, тек көміртек атомдарынан тұратын молекулалар. 1985 жылы Г. Крото, Р. Смоли және Р. Кёрл графитті лазермен буландырғанда масс-спектрде C60 және C70 кластерлеріне сәйкес қарқынды шыңдарды тапты (1996 жылы Нобель сыйлығы берілді). Атауы геодезиялық күмбез жасаған архитектор Б. Фуллердің құрметіне қойылған. 1990 жылы В. Кретчмер мен Д. Хаффман фуллерендерді доғалық разряд арқылы граммдап алудың жолын тапты, сол себепті олардың қасиеттерін зерттеуге мүмкіндік туды.

C60 (бакминстерфуллерен) – қыр-төбесі футбол добына ұқсас қысқартылған икосаэдр: 60 төбе (әрбір төбеде бір көміртек атомы), 90 қыр, 12 бесбұрыш және 20 алтыбұрыш. Барлық атомдар эквивалентті, молекуланың симметриясы жоғары (I_h). Көміртек атомдары sp^2-гибридтенуге жақын күйде, бірақ беттің қисықтығына байланысты байланыстарда sp^3 үлесі бар. Эйлер теоремасы бойынша үш валентті көміртек атомдарынан тұратын кез келген тұйық фуллерен дәл 12 бесбұрыштан және $(n - 20)/2$ алтыбұрыштан тұрады (n – атом саны). Тұрақты фуллерендер үшін «оқшауланған бесбұрыш ережесі» орындалады: бесбұрыштар бір-бірімен ортақ қыры болмайды. C60 – осы ережені қанағаттандыратын ең кіші молекула, сондықтан ол ең тұрақты.

C60-тағы байланыстар екі түрлі: алтыбұрыштар аралығындағы 6:6 (қос байланыс, ұзындығы шамамен 0,140 нм) және бесбұрыш пен алтыбұрыш аралығындағы 5:6 (жай байланыс, шамамен 0,146 нм). Молекуланың сыртқы диаметрі шамамен 0,71 нм (атомдар ядролары бойынша), ал ван-дер-ваальстік диаметрі шамамен 1 нм. C70 молекуласы регби добына ұқсас созылыңқы (12 бесбұрыш және 25 алтыбұрыш, симметриясы D_{5h}). Одан жоғары фуллерендер – C76, C78, C84 және т.б. Бөлме температурасында қатты күйдегі фуллерен – фуллерит: молекулалар ван-дер-ваальс күштерімен ұсталған беттік центрлі кубтық (ГЦК) торды құрайды (C60 үшін тор параметрі шамамен 1,42 нм).

Фуллерендердің түрлері: эндоэдральді (қуыс ішінде атом бар, мысалы, $La@C_{82}$, $N@C_{60}$), экзоэдральді (беттеріне топтар қосылған туындылар),

гетерофуллерендер (кейбір көміртек атомы N немесе B-ға алмастырылған, мысалы, $C_{59}N$) және көп қабатты «көміртекті пиязшықтар» (onions).

Кесте 6.1 – C60 және C70 салыстырмасы

Сипаттама	**C60**	**C70**
Пішіні	футбол добы (сфера)	регби добы (эллипсоид)
Бесбұрыш/алтыбұрыш саны	12 / 20	12 / 25
Симметриясы	I_h	D_{5h}
Толуолдағы ерітінді түсі	күлгін	қызыл-қоңыр
Саждағы үлесі	басым (шамамен 80–85%)	шамамен 10–15%

2 Синтезі және бөлу әдістері

Фуллерендердің түзілуі көміртек буының инертті газда салқындауы кезінде көміртек кластерлерінің өздігінен жиналуымен жүреді. Басты әдістер:

- **Доғалық разряд (Кретчмер–Хаффман):** екі графит электрод арасында гелий атмосферасында (шамамен 100–200 торр) доғалық разряд жағылады, анод буланып, түзілген күйе (сажа) камера қабырғасына шөгеді. Күйе құрамында шамамен 5–15% фуллерен болады. Ең кең таралған зертханалық және өндірістік әдіс;
- **Лазерлік буландыру:** графит нысана импульсті лазермен буландырылады (Крото мен Смоли тәжірибесі), сапасы жақсы, бірақ өнімі аз;
- **Көмірсутектерді жағу:** төмен қысымда бензол, ацетилен немесе толуолдың толық жанбауы кезінде фуллерендер түзіледі, әдіс масштабтауға ыңғайлы (өнеркәсіпте қолданылады);
- **Басқа әдістер:** күн сәулесін шоғырландырып графитті буландыру, индукциялық қыздыру, сондай-ақ органикалық химиядағы толық синтез (зертханалық).

Күйеден фуллерендерді бөліп алу екі сатыдан тұрады. Алдымен органикалық еріткіштермен (толуол, бензол, күкіртсутекті көміртек CS_2) экстракциялайды – Сокслет аппаратында; фуллерендер ериді, ал күйе қалады. Содан кейін алынған қоспаны (C60, C70 және жоғары фуллерендер) сұйықтық хроматографиясымен (колонкада алюминий оксиді немесе арнайы сорбентте, жоғары тиімді HPLC) бөледі. Тағы бір тәсіл – вакуумда сублимациялау. Эндоэдральді фуллерендер алу үшін электродты металл оксидімен (La_2O_3, Y_2O_3 және т.б.) араластырылған графиттен жасайды.

3 Негізгі қасиеттері мен қолданылуы

Физикалық қасиеттері

C60 – қара-қоңыр түсті кристалды ұнтақ, тығыздығы шамамен 1,65 г/см³. Суда ерімейді, ал ароматты еріткіштерде (толуол, бензол, хлорбензол) және CS_2-де жақсы ериді. Ерітінділері күлгін түсті. Инертті ортада шамамен 1000 °C-қа дейін тұрақты, вакуумда 400–500 °C-та сублимацияланады. Қатты C60 – молекулалық кристалл, шамамен 260 К-де ГЦК торындағы молекулалардың айналуы өзгереді (фазалық ауысу).

Электрондық және оптикалық қасиеттері

Таза C60 – жартылайөткізгіш (HOMO–LUMO аралығы шамамен 1,6–1,8 эВ). Молекула электрон акцепторы (электронға бейімділігі шамамен 2,7 эВ) және алты электронға дейін қосып алады (C_{60}^{6-}). Сілтілік металдармен допирлегенде электр өткізгіштігі күрт артады: K_3C60 фазасы 1991 жылы 18 К температурада асқын өткізгіш екені анықталды, ал Cs_2RbC60 үшін Tc шамамен 33 К. Фуллерендер жарықты жұтып, триплеттік күйге өтеді және оттек молекуласымен әрекеттесіп синглеттік оттек түзеді; сонымен қатар оптикалық шектеу (жарық қарқындылығы жоғарылағанда өткізуді азайту) қасиеті бар.

Химиялық қасиеттері

C60 электрон тапшы полиен тәрізді әрекет етеді: 6:6 қос байланыстар бойынша нуклеофильді қосылу (аминдер, Гриньяр реактивтері), циклоқосылу (Дильс–Альдер, Бингель реакциясы), гидрирлеу, галогендеу, радикалдарды қосып алу реакцияларына оңай түседі. Соңғысына байланысты фуллерен «радикалдар қармағы» (антиоксидант) ретінде әрекет етеді. Ультракүлгін сәулеленуде C60 өзара полимерленіп, димер және полимерлерді түзеді. Функционалдау арқылы қасиеттер өзгереді: фуллеренол $C60(OH)_n$ суда ериді, ал PCBM (фенил-C61-бутир қышқылының метил эфирі) органикалық еріткіштерде жақсы еритін туынды болып, органикалық күн элементтерінде акцептор ретінде қолданылады.

Қолданылуы

- **Электроника мен энергетика:** органикалық күн батареялары (акцептор), өрісті транзисторлар, фотодетекторлар;
- **Медицина:** антиоксидант, фотодинамикалық терапия, дәрі жеткізу; эндоэдральді $Gd@C_{82}$ – МРТ-ға арналған контраст зат; ВИЧ протеазасының тежегіш ретінде зерттеледі;
- **Материалтану:** композит толықтырғыштары, майлау материалдары, катализ, сенсорлар, алмаз пленкаларын алуға арналған прекурсор.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. С60 молекуласының құрылымын сипаттаңыз. Неге ол ерекше тұрақты?
2. Фуллерендерді алудың негізгі әдістерін атаңыз және бөлу тәсілін түсіндіріңіз.
3. С60-тың негізгі физикалық және химиялық қасиеттері қандай?
4. Фуллерендер қайда қолданылады?

Әдебиеттер:

1. Кобояси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ, 2005. – 134 с.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
3. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
4. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. – 688 с.