

№10 ДӘРІСТІҢ ҚЫСҚАША МАЗМҰНЫ

Дәріс 10 Фуллерендердің химиялық қасиеттері

Дәріскер: Керимкулова Алмагуль Рыскуловна

Химиялық физика және материалтану кафедрасының
қауымдастырылған профессоры

Дәрістің мақсаты: Фуллерендердің химиялық қасиеттерімен танысу (тотықсыздану, нуклеофильді қосылу, циклоқосылу, галогендеу, фуллерендерді кластерлермен түрлендіру, гидрлеу, радикалдарды жалғау, ауыспалы металдармен комплексті қосылыс түзу, тотығу және электрофильді реагенттермен әрекеттесу), пирамидалану бұрышын, Шлегель диаграммасын талқылау.

Фуллерендердің химиялық қасиеттері

Фуллерендер қатарындағы материалдар дөңгеленген құрылысына байланысты химиялық қасиеттері бойынша өзге көміртекті материалдардың қасиеттерінен біраз ерекшеленеді. Майысқан көміртек жазықтықтарының реакциялық қабілеттілігі пирамидалану бұрышына байланысты өзгеріп отырады (4.8- сурет). Пирамидалану бұрышы σ - (p) және π - (sp^2) байланыстар бағытының айырымымен анықталады. Пирамидалану бұрышы келесі (4.1) формула бойынша анықталады:

$$\theta_i = (\theta_{\sigma\pi} - 90)^\circ, \quad (4.1)$$

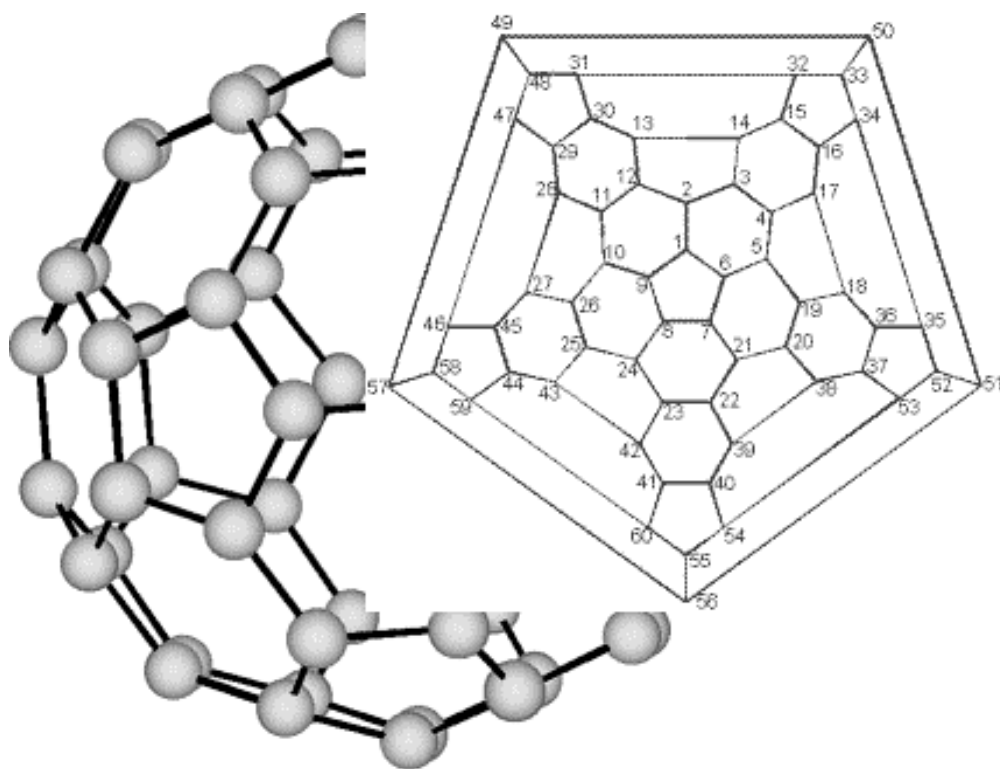
мұндағы $\theta_{\sigma\pi}$ - σ - және π - байланыстар бағыттары арасындағы бұрыш.

Графиттегі қатпарлы құрылымда жазық графен жазықтықтары арасындағы бұрыш нөлге тең ($\theta_i = 0$), ал алмаздың тетрагональді құрылымындағы пирамидалану бұрышы үлкен мәнге ие ($\theta_i = 19,47^\circ$). Фуллеренде байланыстар гибридтелген (C_{60} молекуласында $\theta_n = 0,202$ рад., немесе $11,6^\circ$ тең) және sp^2 және sp^3 гибридтелу күйлері арасындағы сипатта болады. Дәл осы гибридтелу фуллерендердің жоғары реакциялық қабілеттілігін анықтайды. Мысалы, H атомдары мен CH_3 радикалдардың майысқан көміртек торларымен әрекеттесу энтальпиясы пирамидалану бұрышына байланысты болады және бұл бұрыш өзгергенде 1эВ өзгереді. Бұл реакциялар фуллерендердің сыртқы қабатында ғана жүреді.

Көміртек атомдары химиялық реагенттермен әрекеттескенде бір уақытта бірнеше үдеріс өтеді: гибридтелген байланыстар sp^2 күйге ауысады, π -

байланыстар үзіледі және бос π - байланыстар сыртқы реагенттерге жұмсалады.

Фуллерен молекулаларына тотықтырғыштық қабілет пен ароматтық қосылыстар қасиеттері тән. Бензол сақинасында электрондар толығымен делокализденген болса, фуллерен молекулаларында локальданған қос (екі алтыбұрыштың ортақ төбелері) және жалқы (бес- және алтыбұрыштардың ортақ төбелері) байланыстар кездеседі. Фуллерендегі әртүрлі байланыстар санын Шлегель диаграммасынан көруге болады (4.9 - сурет).



4.9 - сурет. C_{60} молекуласының Шлегель диаграммасы

C_{70} молекуласының өзара көршілес алтыбұрыштарда сегіз түрлі байланыстар бар. Фуллерендер белгілі бір дәрежеде электрондарға дефицит алкендерге немесе полиолефиндер тәрізді қасиет көрсетіп, электрондарға бай молекулалармен жеңіл реакцияға түседі.

Фуллерендер екі типті химиялық қосылыстар түзуге бейім: экзоэдрлік (атомдар, иондар мен молекулалар көміртекті қаптаманың сыртында орналасады), эндоэдрлік (атомдар, иондар мен молекулалар көміртекті қаптаманың ішкі қабатында орналасады). Сонымен бірге фуллерендегі көміртек атомдарын басқа элемент атомдарымен алмастыруға болады. Экзоэдрлік қосылыстардың түзілуін көбінесе фуллерендердің функционализациясы деп атайды. Шлегель диаграммаларында фуллерендердің ортаңғы алтыбұрыш немесе бесбұрыштағы көміртек атомдары сағат тілінің бағытымен номерленеді және фуллерендердің экзоэдрлік туындыларын белгілеу үшін қолданылады.

C_{60} фуллерендердің химиялық реакцияларын бірнеше топқа жіктеуге болады:

Бұл қатарға фуллерендердің полимерленуі, сақиналардың ашылуы, жоғары фуллерендердің химиялық реакциялары, гетерофуллерендерді алу және олардың қасиеттері, эндофуллерендердің реакциялары сияқты реакцияларды қосуға болады.

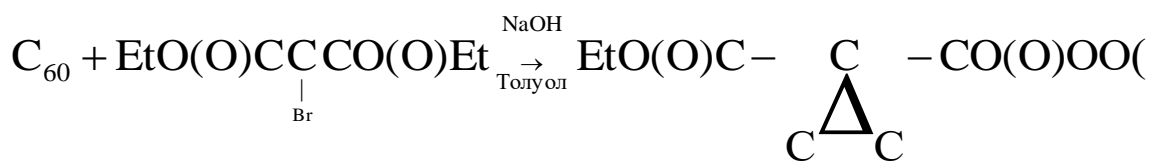
Тотықсыздану. Фуллерен молекуласы 12 электронға дейін қосып алып, C_{60}^{n-} аниондарын түзуге қабілетті. Тотықсыздану электрон донорлармен әрекеттескенде (сілтілік және сілтілікжер металдар, ауыспалы металдардың комплексті қосылыстары), сонымен бірге электрохимиялық әдіспен және фотохимиялық әдіспен жүзеге асырылады. Фуллерендердің тотықсыздандырғыштары ретінде көптеген органикалық қосылыстар қолданылады.

Ерітінділерде тотықсыздандыру барысында C_{60}^{-} , C_{60}^{2-} , C_{60}^{3-} және C_{60}^{4-} тұздары алынған.

Фуллерендердің металдармен қосылыстарын фуллеридтер деп атайды. Бүгінде фуллерендердің сілтілік металдармен MC_{60} , M_3C_{60} , жоғары қысымда толық қайта топтасу нәтижесінде түзілетін M_4C_{60} пен M_6C_{60} қосылыстары алынған.

Нуклеофильді қосылу реакциялары. Мұндай реакцияларға бірнеше топтардың жалғану реакцияларын жатқызуға болады: көміртекқұрамды нуклеофильдердің (гидроалкилдеу, гидроарилдеу, циклопропандау, цианидтердің жалғану реакциялары), аминдердің, гидроксидтердің фосфорқұрамды нуклеофильдердің қосылуы. Нуклеофильді қосылу кезінде 1,2- қосылу реакциялары жүзеге асады.

Көп тараған нуклеофильді қосылу реакцияларына циклопропандау реакцияларын жатқызуға болады және бұл реакция Бингель реакциясы деп аталады.



Полимерлену. C_{60} молекулалары бір-бірімен (2+2)- циклоқосылу механизмі бойынша бірігіп, төртмүшелі цикл түзе алады. Димерлер әртүрлі әдістермен алынуы мүмкін: C_{60} молекуласын УК- немесе ИҚ- сәулелендіру арқылы, C_{60} молекуласына жоғары қысыммен әсер ету арқылы және т.б. Димерлер бензолда, толуолда және басқа еріткіштерде ерімейді, кубтық торларындағы параметрлер де аздау болады.

(2+2)- циклоқосылу реакциялары Стоун-Уэльс механизмі бойынша жүреді. Бұл гипотетикалық механизм фуллерендер мен нанотүтікшелер үшін

ортақ болып табылады және бұл кезде байланыстардың қайта топтасуы олардың үзілмей тек қана айналуы нәтижесінде жүзеге асады (4.13- сурет). Мұндай байланыстардың айналуы өзге айналу түрлерімен салыстырғанда энергетикалық тиімді болып табылады.



4.13 - сурет. Стоун-Уэльс механизмі

Жоғары қысым мен температураның әсерінен көптеген бірөлшемді және екіөлшемді полимерлер түзілуі мүмкін. Бірөлшемді (тізбекті) полимерлер орторомбалық фаза ретінде 370 К температурада, 8 ГПа қысымда алынған. Бұдан жоғары температураларда екі түрлі екіөлшемді (қаббатты) полимерлер түзіледі: төмен қысымда тетрагональді фаза, жоғары қысымда – орторомбалық фаза ретінде түзіледі (4.14 - сурет).

Галогендеу. C_{60} фуллерендер фтормен әрекеттесіп түссіз немесе сары түсті $C_{60}F_n$ құрамды өнімдер жиынын түзеді. Сұйытылған фтор мен C_{60} фуллерендер бөлме температурасынан бастап-ақ әрекеттесе бастайды, ал тереңірек фторлау жүргізу үшін температураны 200-300 °С дейін арттыру қажет. Фтормен ең қаныққан үлгілер $C_{60}F_{48}$ формуласына сәйкес келеді және ол 335 °С температурада алынған.

C_{70} молекуласы да дәл осындай қасиеттер көрсетеді және фторлану 1,4-қосылудан басталады. Бұл кездегі түзілетін қаныққан күй $C_{70}F_{48}$ формуласына сәйкес келеді, бұл кезде фторлану дәрежесі $C_{60}F_{48}$ жағдайындағыдай 80 % құрайды.

Аумақтыхимиялық күрделі қосылу реакцияларына қос байланыстарға сатылай жеке аддендтердің қосылу реакциялары жатады. Региохимиялық қосылу реакциялары молекуладағы қосарланған 5,6-байланыстардың түзілуінің минималдану ережесіне бағынады.

Фуллерендерді аумақты және стереоселективті функционализациялаудың көптеген әдістері белгілі. Алайда, көбінесе топохимиялық қаттыфазалық реакция көмегімен «қашықтықтан» функционализациялау әдісімен матрицалық жалғау қызығушылық тудырады. Бұл әдісте құрамында «спейсер» (молекуланың «қатты» бөлігі) бар молекулаға ковалентті байланыстырылған якорлы топтар немесе бір не бірнеше функционалды топтар пайдаланылады (4.16- сурет). Түзілген молекуланың геометриясын спейсер ұзындығы мен якорлы топтың орналасуы анықтайды. Аумақты-селективті бис-циклоқосылу

реакциялары 4,17- суретте көрсетілген сызбанұсқалар бойынша жүруі мүмкін. Бұл жерде якорлы және функционалды топтар бірдей.

Гидрлеу. Фуллерендердің тұрақты гидридтері мен галогенидтерінің құрамында сутек атомының саны жұп болады. Қысым астында гидрлеу $C_{60}H_2$ - $C_{60}H_{18}$ және $C_{70}H_4$ - $C_{70}H_{30}$ молекулаларының түзілуіне алып келеді. Бүгінгі таңдағы синтезделген ең жоғарғы гидрид - $C_{60}H_{44}$.

Фуллерендердің түсі гидрлеу барысында қарадан сұрға, күрең қызыл, қоңыр, сары және ақшыл сарыға дейін өзгереді. Жоғары гидрофуллерендер тұрақсыз болып келеді. Олар қыздыру кезінде сутек бөле ыдырайды.

Полигидрофуллерендерді $C_{60}H_n$ және $C_{70}H_n$ сутек саны $n=14$ болғанға дейін Берч-Хюккель реакциясы көмегімен, цинк тозаңдарымен тотықсыздандыру арқылы алынады. Берч-Хюккель реакциясы 1950 жылдан бастап ароматтық қосылыстар үшін қолданылып келеді және жалпы түрде төмендегідей (4.2) жазылады:



Фуллерендер жағдайында бұл реакция көмегімен $m=9-18$ (көбінесе $C_{60}H_{32}$), ал C_{70} жағдайында $C_{70}H_{30}$ алуға болады.

Фуллерендерге гидроксотоптарды жалғау реакциялары-радикалдарды жалғау реакциялары ішіндегі негізгісі болып табылады. Полигидроксильденген фуллерендерді фуллеролдар (фуллеренолдар) деп атайды. Мұндай фуллеролдарды синтездеудің қарапайым әдістері құрамында кем дегенде 12 ОН топтары бар молекулалар синтездеуге мүмкіндік береді. Фуллеролдардың ішінде суда ерімталдары да кездеседі, мысалы, $C_{60}(OH)_{24}$. Фуллеролдар медицинада жұлдызды формалы полимерлердің сфералық ядролары ретінде немесе бос радикалдарды ұстағыш ретінде қолданылады.

Фуллерендердің тотығуы және электрофильді реагенттермен реакциялары – 200 °С температурадан жоғары қыздырғанда немесе УК–сәулелендіргенде фуллерендер оттегімен СО мен СО₂ түзе тотығады. Озонолиздеу кезінде фуллерендер құрамында 5 оттегі атомы бар өнімдер түзе тотығады. Фуллерендерді тікелей немесе жанама тотықтыру арқылы $C_{60}O_n$ ($n=1, 5, 9$), $C_{70}O_n$ және димерлі $C_{120}O$ синтезделген.

Фуллерендер ауада 200-250 °С бастап баяу тотыға бастайды, бұл кезде кристалдық құрылым бұзылып, атомдар қатынасы С:О=5:1 болатындай оттекті қосылыс түзіледі. Тотығу жарықта қараңғыдағымен салыстырғанда жылдамырақ өтеді.

Фуллерендер күшті тотықтырғыштармен және қышқылдармен реакцияласады. Фуллерендердің тотығуы нәтижесінде C_{60}^+ және C_{60}^{2+} катиондары түзілетіні анықталған.

Полимерлер мен композиттер. Құрамында C_{60} және оның туындылары бар полимерлер мен композиттер әртүрлі болады. Полимерлердің бірнеше түрлері белгілі: негізгі және бүйір тізбектерінде фуллерендер бар, тізбек аяғында фуллерендер бар, фуллерендермен тігілген, дендритті және жұлдызтәрізді полимерлер. Полимерлену үдерістері фуллерендерді функционализациялау арқылы жүреді және олар анионды, радикалды, электрохимиялық полимерлену әдісімен алынуы мүмкін.

Фуллерендер полимерлі матрицасы бар композиттерде толтырғыш қызметін атқарады.

Эндоэдрлік фуллерендер (эндофуллерендер) $M_n@C_m$ немесе iM_nC_m белгілеулері арқылы беріледі. Мысалы, $iLaC_{82}$ ($La@C_{82}$), iSc_2C_{84} ($Sc_2@C_{84}$) және iSc_3C_{86} ($Sc_3@C_{86}$). ИЮПАК номенклатурасы бойынша оларды фуллерен-инкар-лантан және фуллерен-инкар-скандий деп атайды. Бір химиялық элемент бірнеше эндофуллерен түзе алатыны анықталған. Мысалы, $Ln@C_n$ қосылысының $n=74, 82, 84, 88, 90, 92$ немесе 94 болатын эндофуллерендері белгілі. Фуллерендердің эндоэдрлік қосылыстары үшқыш болып келеді. Бұл қосылыстардың химиялық қасиеттері қарапайым фуллерендерден өзгеше болып келеді. Мұндай ерекшелік капсула ішіне енгізілген атомның валенттік электрондарының фуллерен қаптамасына берілуіне байланысты болады. Осының нәтижесінде фуллерендерде күшті тотықсыздандырғыштық қасиет пайда болады да, жеңіл электронға ынтықты аддукт түзеді.

Эндофуллерендердің термиялық тұрақтылығы толтырылған фуллерендерден төмендеуі болады. Мысалы, $N@C_{60}$ қосылысы 200 °C бастап ыдырай бастайды.

Әдебиеттер тізімі

Негізгі:

1. Мансұров З.А., Діністанова Б.Қ., Керімкұлова А.Р., Нәжіпқызы М. Нанотехнология негіздері. Оқу құралы. – Алматы: 2013. -244 б.
2. Т.А.Шабанова, Г.Қ.Тәжкенова, Р.М.Мансурова Электрондық микроскопия: оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2004.-62 бет.
3. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. – М.ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
4. Д.Мырзакожа, А.Мырзаходжаева Современные методы исследования: учебное пособие: - Алматы, 2013.-428 с.

Қосымша:

5. Kumar N., Kumbhat S. Essentials in Nanoscience and Nanotechnology. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2016 P. 470
6. Bayda S., Adeel M., Tuccinardi N., Cordani M., Rizzolio F. (2020) The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules* 25:112-127
doi:10.3390/molecules25010112
7. AlJahdaly B.A., Elsadek M.F., Ahmed B.M., Farahat M.F., Taher M.M., Khalil A.M. (2021) Outstanding Graphene Quantum Dots from Carbon Source for Biomedical and Corrosion Inhibition Applications: A Review. *Sustainability* 13:2127 [https://doi.org/ 10.3390/su13042127](https://doi.org/10.3390/su13042127)
8. Acquah S.F.A. Penkova A.V., Markelov D.A., Semisalova A.S., Leonhardt B.E., Magi J.M. (2017) Review-The Beautiful Molecule: 30 Years of C60 and Its Derivatives *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6 (6) M3155-M3162
9. Wang Zh., Hu T., Liang R., Wei M. (2020) Application of Zero-Dimensional Nanomaterials in Biosensing. *Frontiers in Chemistry* 8:320 doi: 10.3389/fchem.2020.00320