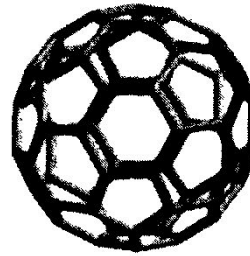
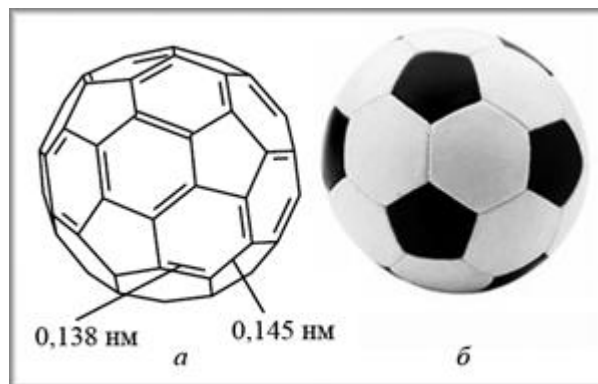


Фуллерены в супрамолекулярной химии

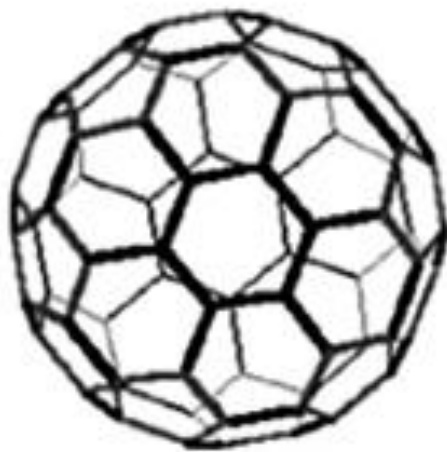


Одним из самых изучаемых объектов в химии за последние 20 лет стали фуллерены. Так называют аллотропную модификацию углерода состава C_n ($n > 20$), молекулы которой имеют форму сферических многогранников. Самой устойчивой из них является молекула, содержащая 60 атомов углерода, C_{60} , которую и называют собственно фуллереном. Фуллерен обладает многими необычными физическими и химическими свойствами. Рассмотрим сначала строение молекулы фуллерена: все атомы углерода располагаются на поверхности сферы в вершинах пятиугольников (пентагонов) и шестиугольников (гексагонов) (рис. 4, а). Всего имеется 20 гексагонов и 12 пентагонов, причем все пентагоны окружены только гексагонами, т.е. изолированы друг от друга. Радиус сферы составляет 0,357 нм. По форме и расположению пентагонов и гексагонов молекула совершенно аналогична футбольному мячу (рис. 4, б).





C_{70}



C_{72}



C_{76}



C_{80}



C_{84}







C_{84}

Все атомы углерода в C₆₀ находятся в sp²-гибридном состоянии. Каждый атом соединен с тремя соседями одинарными -связями. На это уходят три из четырех валентных электронов. Четвертый электрон участвует в образовании общей p-электронной системы молекулы. Однако, в отличие от бензола, где электроны полностью делокализованы, а длины связей одинаковы, в фуллерене можно выделить двойные и одинарные связи, их длины составляют 0,138 и 0,145 нм соответственно. Поэтому, а также в силу неплоской структуры, фуллерен не считают ароматической молекулой. Напротив, его рассматривают как сферический полиалкен, т. к. он содержит 30 двойных связей, слабо сопряженных между собой. Все они сосредоточены исключительно в шестичленных циклах.

6. $2(n+1)^2$ Hirsch's rule

The $2(n+1)^2$ Hirsch rule is a rule for spherical aromaticity

n = 3		32
n = 2		18
n = 1		8
n = 0		2

$$2, 8, 18, 32, 50, 72, 98... = 2(n+1)^2$$

Все структурно исследованные фуллерены удовлетворяют так называемому правилу изолированных пятиугольников (isolated pentagon rule, IPR): два пятичленных цикла не должны иметь общих вершин. При условии соблюдения этого правила простейшим из фуллеренов является C_{60} , называемый также бакминстерфуллереном, следующим — C_{70} , и далее существуют фуллерены с любым чётным числом атомов углерода. Правило изолированных пятиугольников кардинально ограничивает число возможных фуллереновых структур: так, запрещенный по IPR каркас C_{66} без учета этого правила имеет 4478 различных геометрических изомеров.

Самым распространенным из фуллеренов является C_{60} , обладающий икосаэдрической симметрией (I_h). Его структура была впервые подтверждена спектром ЯМР ^{13}C , состоящим из одного синглета. В молекуле C_{60} все атомы эквивалентны (т.е. переводятся друг в друга операциями симметрии молекулы), однако существует два типа симметрически неэквивалентных связей: расположенные на стыке пятичленного и шестичленного и на стыке двух шестичленных циклов (так называемые связи 5/6 и 6/6, соответственно). Последняя связь имеет больший вклад p-составляющей и меньшую длину. Расстояния C-C в C_{60} по данным газовой электронографии равны 1.40 Å (6/6) и 1.46 Å (5/6); средние значения для упорядоченных молекулярных комплексов C_{60} , рассчитанные по Кембриджскому банку структурных данных, составляют 1.39 (6/6) и 1.45 Å (5/6). Валентные углы в пятичленных циклах равны 108° , а в шестичленных — 120° . Сферический эксцесс j , определяемый как дополнение суммы трёх валентных углов при данном атоме до 360° , в C_{60} , следовательно, равен 12° для всех атомов.

Начиная с C_{76} , возможны различные изомеры углеродного каркаса, удовлетворяющие IPR. Сравнительная стабильность различных фуллеренов широко исследована теоретически методами квантовой химии. Количество «фуллереновых» полиэдров (M), удовлетворяющих правилу изолированных пятиугольников, в зависимости от числа атомов (n) в углеродном каркасе

Таблица 1.

n	60	62– 68	70	72	74	76	78	80	82	84	86	90	96
M	1	—	1	1	1	2	5	7	9	24	35	46	187

Следующий по распространенности фуллерен C_{70} , имеющий симметрию D_{5h} , отличается от C_{60} дополнительным экваториальным поясом шестиугольников. В нем имеется 5 симметрически неэквивалентных атомов и 8 различных типов связей, что согласуется с данными ЯМР. Длины связей в свободной молекуле были определены методом ГЭ; при отнесении наблюдаемых длин к типам связей авторы опирались на результаты расчёта по методу функционала плотности. В Табл. 2 приведены длины связей в C_{70} по данным ГЭ, а также взятые из наиболее точной структуры молекулярного комплекса $C_{70} \cdot 6S_8$, определённой методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов (РСА). Экваториальная связь h типа 6/6 существенно превосходит по длине все остальные, приближаясь к одинарной алифатической связи углерод-углерод. Прочие связи типов 5/6 и 6/6 близки по длине и характеру к соответствию

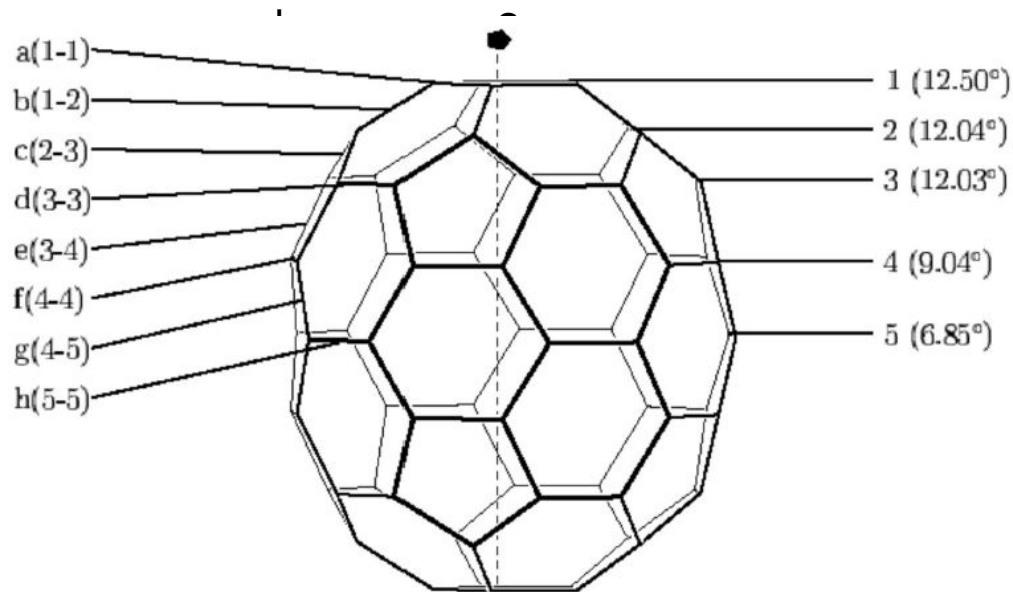
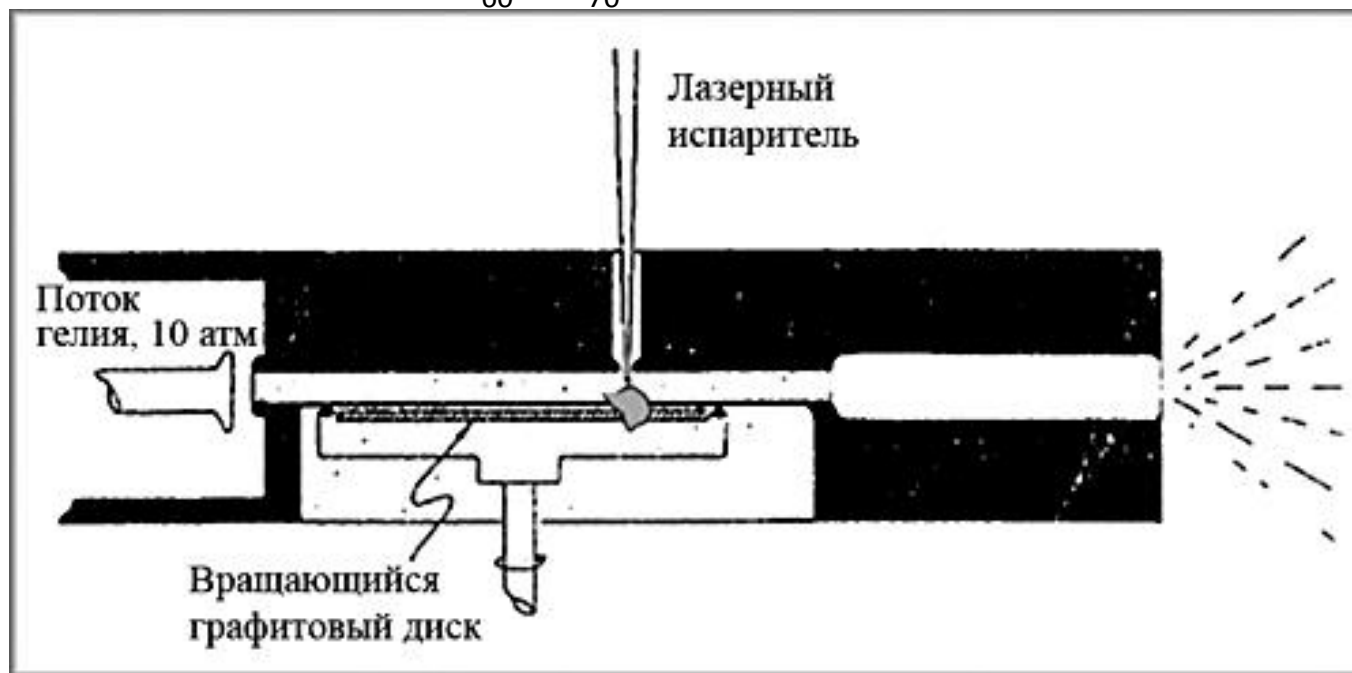


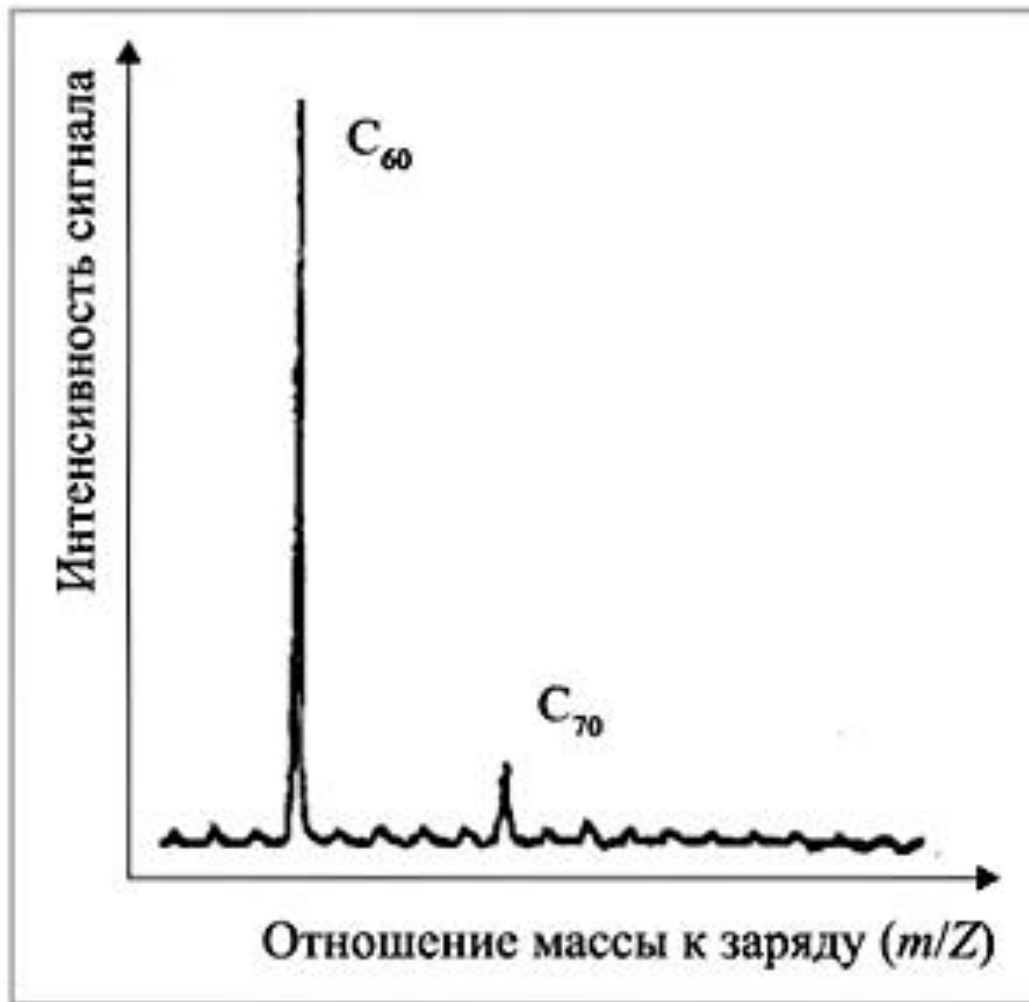
Рисунок 2. Молекула фуллерена C_{70} (D_{5h}) с обозначениями неэквивалентных атомов (в скобках указаны их сферические эксцессы) и связей (в скобках — номера образующих их атомов)

Таблица 2.
Длины связей в молекуле фуллерена C₇₀

Связь	Тип	Кол-во	ГЭ [15]	РСА [16]
a	5/6	10	1.46	1.45
b	6/6	10	1.39	1.38
c	5/6	20	1.45	1.45
d	6/6	10	1.39	1.37
e	5/6	20	1.47	1.45
f	5/6	10	1.42	1.43
g	6/6	20	1.40	1.41
h	6/6	5	1.54	1.47

Возможность существования сферической формы углерода была теоретически доказана еще в 1970-х гг. Обнаружены молекулы C_{60} были в 1985 г. английским ученым Г.Крото с коллегами в плазме, образовавшейся при лазерном испарении графита. В их экспериментах лазерный луч направляли на графитовую мишень в форме диска, находящуюся в печи при температуре 1200 °С. Образующиеся пары углерода уносились потоком гелия и осаждались на стенках камеры. Анализ продуктов осаждения, проведенный с помощью масс-спектрометрии, показал, что в них содержатся вещества с молекулярной массой 720 и 840 (рис. 7). Это и были первые фуллерены – C_{60} и C_{70} .





Масс-спектр, доказывающий образование молекул C_{60} и C_{70} .
Большой пик соответствует молекулярной массе 720, маленький – 840
(из статьи: Kroto H.W. e.a. C_{60} : *Buckminsterfullerene*. Nature, 1985, v. 318, November 14)

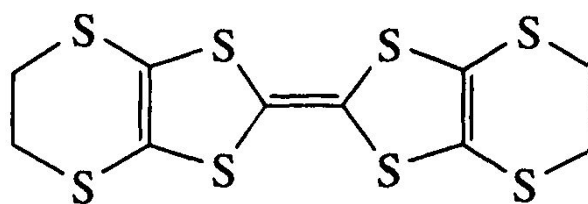
В самом первом эксперименте выход фуллерена оказался очень низким. Через несколько лет фуллерен в макроколичествах был синтезирован группой немецких ученых под руководством В.Кретчера и Д.Хоффмана. Предложенный ими электродуговой метод синтеза оказался очень простым. Они использовали электрическую дугу, возникающую между двумя угольными электродами при подаче напряжения. В дуге температура достигает нескольких тысяч градусов, что приводит к испарению графита с электродов. В более холодных частях установки, вне дуги газообразный углерод оседает в виде сажи, которая содержит до 15 % фуллеренов. Среди получаемых этим способом фуллеренов преобладают C_{60} (85%) и C_{70} (14%), остальные составляют высшие фуллерены – C_{76} , C_{84} , C_{90} и т.д. Среди других циклических форм углерода эти два вида фуллеренов обладают наименьшей энергией, поэтому из газовой фазы осаждаются именно они, наряду с графитом. При добавлении к саже толуола или других органических растворителей фуллерены переходят в раствор. Отделить C_{60} от C_{70} можно на хроматографической колонке.

Электродуговой метод в различных модификациях и поныне остается основным способом лабораторного и промышленного получения фуллеренов, причем достичь их выхода выше 12 % в промышленных масштабах не удастся. Коммерческая цена чистого (99,5 %) фуллерена C_{60} составляет около 500 рублей, а неочищенного, в смеси с C_{70} , – 300 рублей за один грамм.

В природе фуллерены пока не найдены. В начале 1990-х гг. появились сообщения о том, что они содержатся в минерале шунгите (назван в честь поселка Шуньга в Карелии). Этот минерал добывается только в Карелии и представляет собой природный аморфный углерод. Его используют для создания облицовочных материалов, которым реклама приписывает особые биоэнергетические свойства – «положительную энергетику» и «оздоравливающее действие», включая снятие похмелья. Отчасти эти свойства связывали с фуллеренами, однако более тщательные исследования не подтвердили наличия фуллеренов в шунгите.

В 1996 г. -Нобелевскую премию по химии Р. Керлу-младшему, Р. Смолли (R. Curl (Jr.), R. Smalley) из Университета Раиса в Хьюстоне (США) и Х. Крото (H. Kroto) из Университета Сассекса (Великобритания) за исследования в этой области.

Фуллерены, в особенности бакминстерфуллерен (C_{60} , «бакибол», «футбольный мяч») и C_{70} , чрезвычайно популярны во многих областях химии и, не в последнюю очередь, в супрамолекулярной химии. Фуллерены могут быть как хозяевами, так и гостями. В качестве хозяев они проявляют способность к интеркаляции, в какой-то степени подобно графиту, и могут включать в свою закрытую полость такие молекулы, как, например, молекулы гелия и металлов. В качестве гостей они представляют собой большой электронодефицитный темплат, способный образовывать с донорами электронов типа ферроцена и вогнутого BEDT-TTF (бис(этилендитио)тетратиафульвален) ряд соединений с переносом заряда, а также соединения включения ван-дер-ваальсова типа, особенно в твердом состоянии. Первые сообщения о супрамолекулярной химии соединения C_{60} как хозяина появились в 1990 г. (пор исследования в этой области очень акту



BEDT-TTF (5.136)

СВОЙСТВА

Для фуллеренов можно выделить два основных типа реакций: с переносом электрона и присоединения.

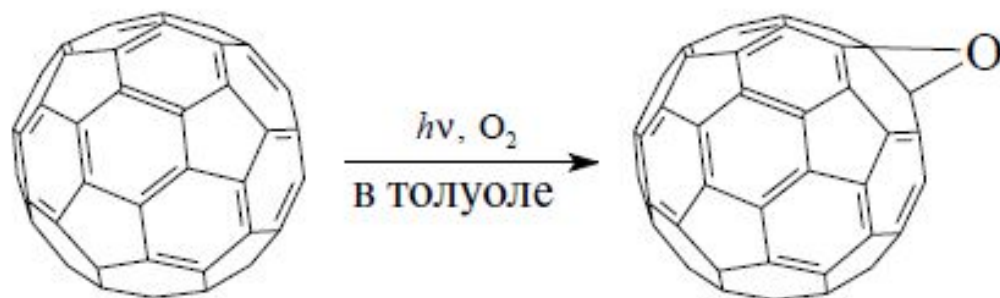
Реакции присоединения

Простейшие реакции данного класса сопровождаются разрывом двойных связей и присоединением двух функциональных групп. Соответственно для реакций гидрирования и галогенирования характерно образование соединений $C_{60}X_{2n}$ с четным количеством присоединенных атомов.

Подобно алкенам, фуллерены легко образуют продукты циклоприсоединения. Например, в реакции Дильса–Альдера они, обладая электронодефицитным характером, выступают в качестве диенофилов, а в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения — в качестве диполярофилов.

В реакциях циклоприсоединения активную роль всегда играют двойные связи шестичленного кольца, выступая в качестве как диенофилов, так и диполярофилов. Огромное число циклоаддуктов, которые при этом можно получить, способствовало повышению интереса исследователей к химии фуллеренов. Эти реакции стали мощным инструментом, позволяющим вводить в C_{60} практически любые функциональные группы, получая вещества, обладающие многими полезными свойствами.

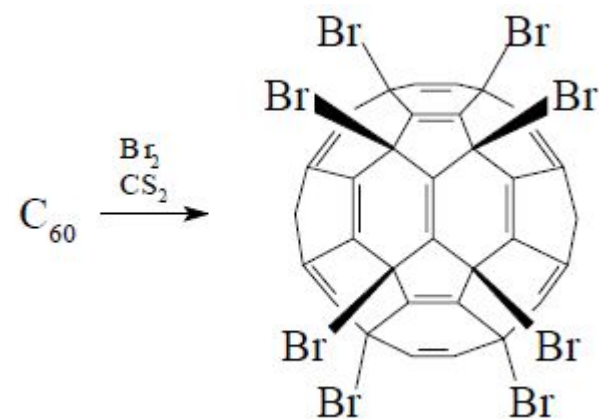
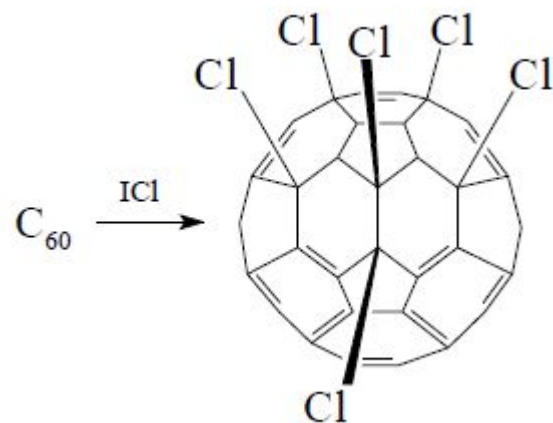
Продукты окисления фуллеренов $C_{70}O_n$ и $C_{60}O_n$ могут быть найдены в составе фуллеренового экстракта, полученного при испарении графита в вольтовой дуге. Образование этих оксидов происходит при совместном действии кислорода и света. Так, в склянке, в которой в течение полугода на солнечном свете хранили раствор C_{60} в толуоле, на стенках образовался коричневый налет, представляющий собой плохо растворимый в толуоле оксид $C_{60}O$:



Значительно больший интерес представляет галогенирование фуллеренов. Для фуллеренов относительно легко осуществляются реакции хлорирования и бромирования. Так, например, описан хлорид $C_{60}Cl_6$, бромиды $C_{60}Br_8$, $C_{60}Br_{24}$, причем последняя молекула является высокосимметричной. Все они легко теряют галоген при нагревании до $150^\circ C$.

Полихлорирование C_{60} проводят пропусканием слабого тока хлора в горячей стеклянной трубке при $250-400^\circ C$ или при обработке твердого C_{60} жидким хлором при $-35^\circ C$.

Индивидуальный чистый изомер $C_{60}Cl_6$ был получен реакцией C_{60} с избытком ICl в бензоле или толуоле при комнатной температуре:



Обработка C_{60} жидким бромом дает симметричное желто-оранжевое кристаллическое вещество состава $C_{60}Br_{24}$. При бромировании в сероуглероде образуется октабромид:

При фторировании фуллеренов обнаружен полный набор соединений $C_{60}F_n$, где n принимает четные значения вплоть до 60. Фторпроизводные с n от 50 до 60 называются перфторидами и обнаружены масс-спектрометрическим методом в чрезвычайно малых концентрациях. Синтез стехиометрических фторпроизводных [60]фуллерена удалось осуществить только в трех случаях: $C_{60}F_{18}$ при фторировании K_2PtF_6 , $C_{60}F_{36}$ при фторировании MnF_3 и $C_{60}F_{48}$ при фторировании молекулярным фтором. Фторирование фуллерена обработкой его раствора в хлористом метиле CH_2Cl_2 или твердого C_{60} газообразным F_2 при низком давлении приводит к полифторфуллеренам $C_{60}F_n$ ($n = 15-20$). Нельзя не упомянуть, говоря о взаимодействии фуллерена с фтором, о явлении гиперфторирования, то есть о продуктах состава $C_{60}F_{2n}$ с $n > 30$. Впервые такие вещества были получены Тюинманном в 1993 году при обработке под действием ультрафиолетового облучения. Дальнейшие исследования показали, что часть углерод-углеродных связей в продуктах оказывается разрушенной, а реакция протекает по радикальному механизму.

Если растворимость самого фуллерена C_{60} в растворителях неароматического характера близка к нулю, то его фториды достаточно хорошо растворимы в гексане, хлороформе, ацетоне и находят применение как промежуточные продукты в реакциях органического синтеза.

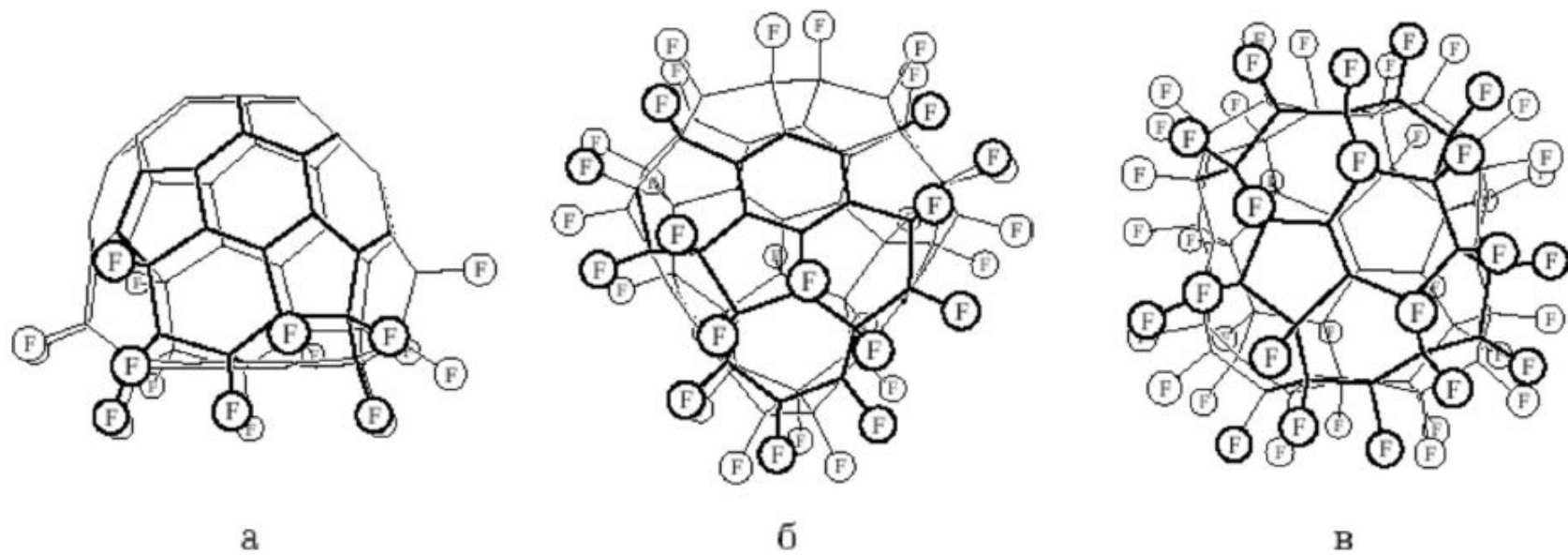
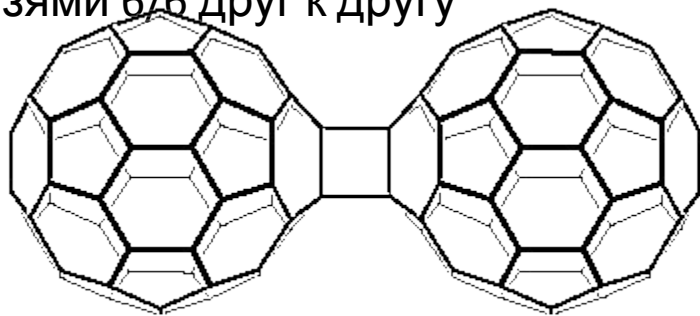


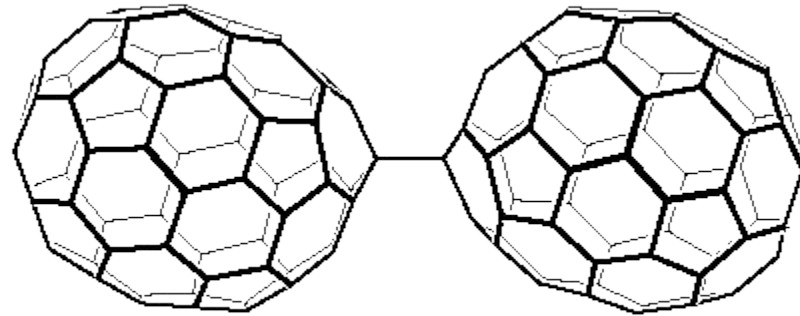
Рисунок 18. Строение молекул $C_{60}F_{18}$ (C_{3v} , а), $C_{60}F_{36}$ (T , б) и $C_{60}F_{48}$ (S_6 , в)

Наличие двойных связей позволяет молекулам фуллеренов образовывать олигомеры и полимеры под действием излучения, давления, нагревания и различных химических инициаторов радикального или анионного характера.

Чистый бакминстерфуллерен в условиях анионного катализа образует димер. Методом РСА показано, что димер C_{120} является продуктом [2+2] циклоприсоединения по связям 6/6. Были получены также несколько различных изомерных тримеров C_{60} , зафиксированных методами масс-спектрологии и электронной микроскопии высокого разрешения, однако выделить эти вещества в индивидуальном состоянии пока не удалось. Описан другой способ синтеза димера C_{60} : под давлением (5 ГПа) из молекулярного комплекса $(ET)_2C_{60}$ (ET=бис(этилендитио)тетратиафульвален), в котором молекулы фуллерена ориентированы связями 6/6 друг к другу



а



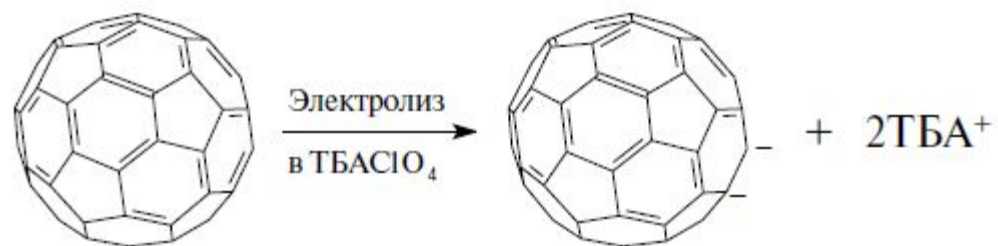
б

Реакции с переносом электрона

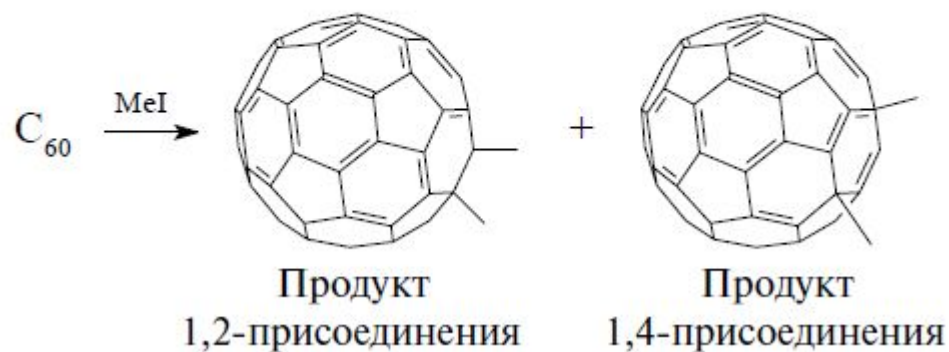
Сравнение химического поведения фуллерена с другими молекулами показывает, что C_{60} обычно ведет себя как электронодефицитный полиолефин, для которого делокализация электронов не имеет такого же значения, как для бензола. Принимая от одного до шести электронов, [60]фуллерен превращается в анион, причем в качестве доноров электронов могут выступать электрический ток, щелочные или щелочноземельные металлы, комплексные соединения переходных металлов или органические молекулы-доноры.

Первым изученным химическим свойством фуллерена было восстановление. Как только стала понятной электрофильная природа фуллерена, для получения фуллереновых солей были осуществлены различные реакции, например с активными металлами, органическими молекулами — донорами электронов, электрохимическое восстановление. Анион фуллерена оказался весьма активным участником многих реакций, подвергаясь электрофильным атакам, что открыло синтетические подходы к органической химии фуллерена.

Электрохимическое восстановление фуллерена[60] может быть осуществлено в бензонитрильном растворе перхлората тетра-*n*-бутиламмония ($TBAClO_4$), который достаточно полярен для растворения образующегося по приведенной схеме темно-красного дианиона:

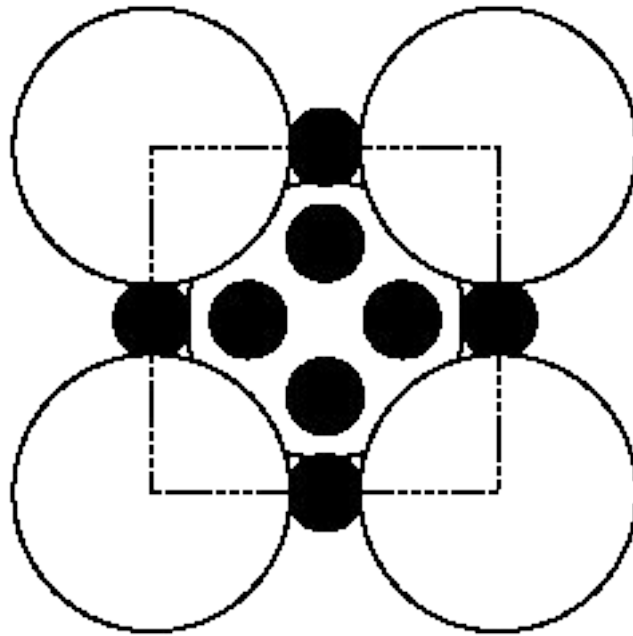


Обработка полученного раствора иодистым метилом приводит к образованию темно-коричневого раствора диметилфуллерена C₆₀(CH₃)₂ (смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения в соотношении 3 : 2):



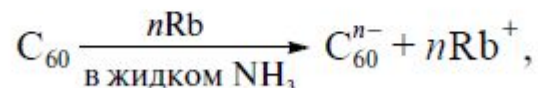
Фуллериды

Фуллерены способны образовывать соединения с металлами, в которых углеродный кластер является анионом. Цикловольтамперометрия показывает, что бакминстерфуллерен в растворе способен обратимо восстанавливаться до моно-, ди- и трианиона. Поскольку НСМО фуллерена трёхкратно вырождена, они содержат, соответственно, один, два и три неспаренных электрона и дают характерные сигналы ЭПР. В апротонных средах возможно восстановление C_{60} до диамагнитного гексааниона. Взаимодействие твёрдого бакминстерфуллерена с щелочными металлами позволяет получить кристаллические фуллериды. Заполнение октаэдрических, а затем и тетраэдрических пустот в упаковке углеродных сфер атомами щелочных металлов приводит соответственно к солям типа $M C_{60}$ и $M_3 C_{60}$. Дальнейшее допирование сопровождается перестройкой всей структуры. Конечным его продуктом является соль $M_6 C_{60}$, в которой фуллереновые сферы упакованы по объёмноцентрированному кубическому (ОЦК) типу, а в центрах граней расположены ромбы из четырёх катионов металла (Рис.). Существует также промежуточная фаза состава $M_4 C_{60}$ с аналогичной упаковкой молекул фуллерена, где в части пустот содержится не по 4, а по 2 атома металла, и симметрия понижена до орторомбической. В случае лития возможно дальнейшее допирование, приводящее к продукту состава $C_{60} Li_{15}$.



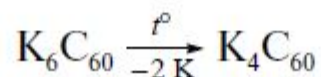
□ Рисунок . Упаковка ионов в соли $MgSO_4$ (вид вдоль ребра ячейки, показанной пунктиром). Фуллерид-ионы схематически представлены сферами.

Легко проходит реакция химического восстановления фуллеренов активными электроположительными металлами, например раствором рубидия в жидком аммиаке. Исходный фуллерен берут в виде суспензии, а получающийся анион оказывается растворимым в аммиаке:



где $n = 1-5$.

Открытие сверхпроводимости комплекса C_{60} с щелочными металлами привлекло внимание научного сообщества к этому классу соединений. Первой полученной солью этого типа был K_3C_{60} , переход которого в сверхпроводящее состояние совершается при 19,3 К. За короткое время было синтезировано и изучено значительное число таких соединений, изменяющихся на воздухе, но устойчивых к нагреванию. Так, K_6C_{60} разлагается в запаянной трубке только при 550°C по схеме



Фуллерен C_{70} образует со щелочными металлами ряд фуллеридов с составами MC_{70} , M_4C_{70} и M_6C_{70} . M_3C_{70} со щелочными металлами устойчивы лишь при повышенной температуре, а при охлаждении либо переходит в тригональную фазу, либо диспропорционирует. Однако они могут быть стабилизированы подбором катионов подходящего размера (Na_2CsC_{70}). Получена также соединение состава Ba_3C_{70} . В солях состава M_4C_{70} , как и в M_3C_{60} , была обнаружена сверхпроводимость. Фуллериды на основе высших фуллеренов менее исследованы. Предельным продуктом допирования C_{84} является соль состава $K_{8+x}C_{84}$, аналогичная по структуре K_6C_{60} и содержащая упорядоченные молекулы фуллерена. Известен также фуллерид с меньшим содержанием металла, K_3C_{84} , в котором позиции атомов калия заняты частично и молекулы фуллерена разупорядочены

Фуллерены как

Фуллерены дают соединения включения с ароматическими макроциклами. Действительно, каликсарены, такие, как п-трет-бутилкаликс[8]арен и п-трет-бутилкаликс[6]арен, можно использовать для выделения фуллеренов C₆₀ и C₇₀ из сложной сажевой смеси, образующейся при испарении графита в угольной дуге. В основе этого метода лежит способность больших каликсаренов селективно связывать фуллерены в растворе толуола, в результате чего образуются кристаллические 1:1-комплексы п-трет-Бутилкаликс[8]арен-C₆₀, а также 1:2-комплексы п-трет-бутилкаликс[6]арен(C₆₀)₂

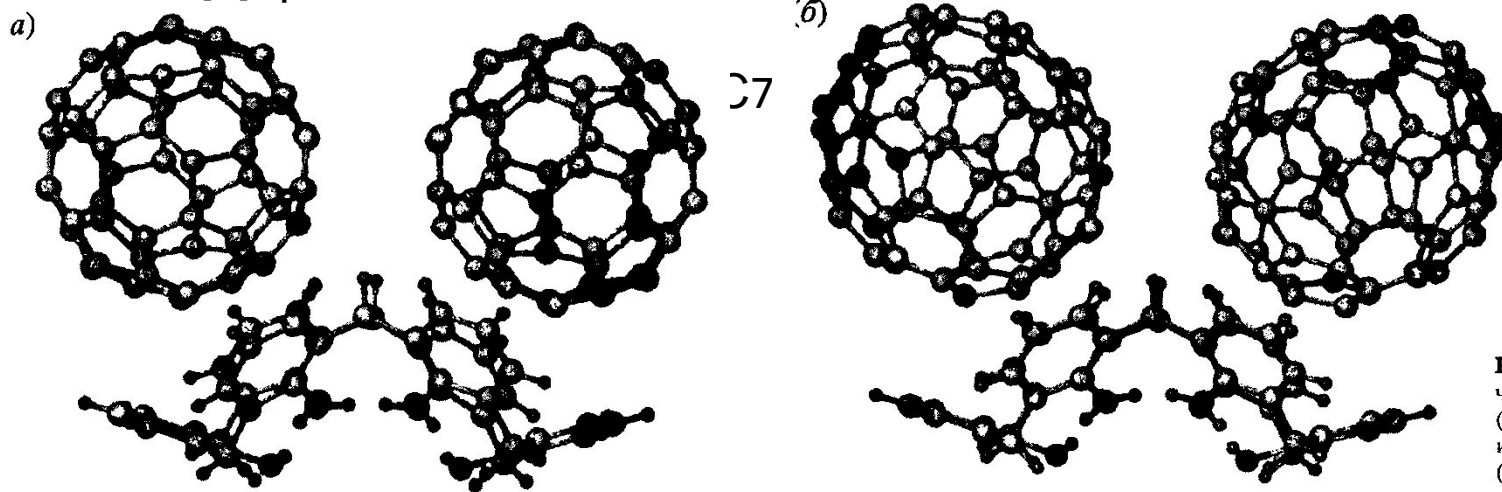


Рис. 5.77. Кристаллические структуры: (а) каликс[6]арен·(C₆₀)₂ и (б) каликс[6]арен·(C₇₀)₂ (Atwood J.L. et al., 1998)

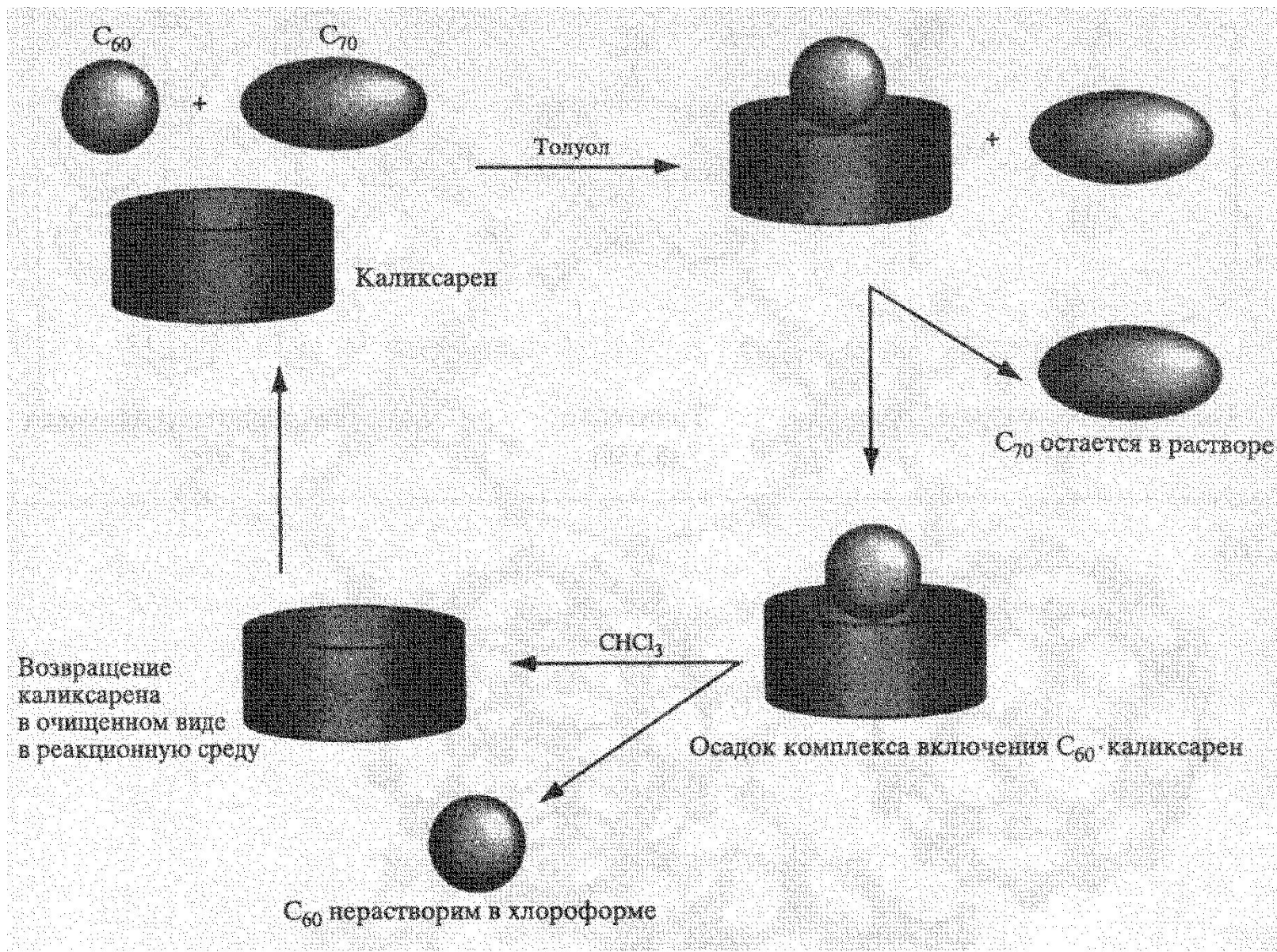
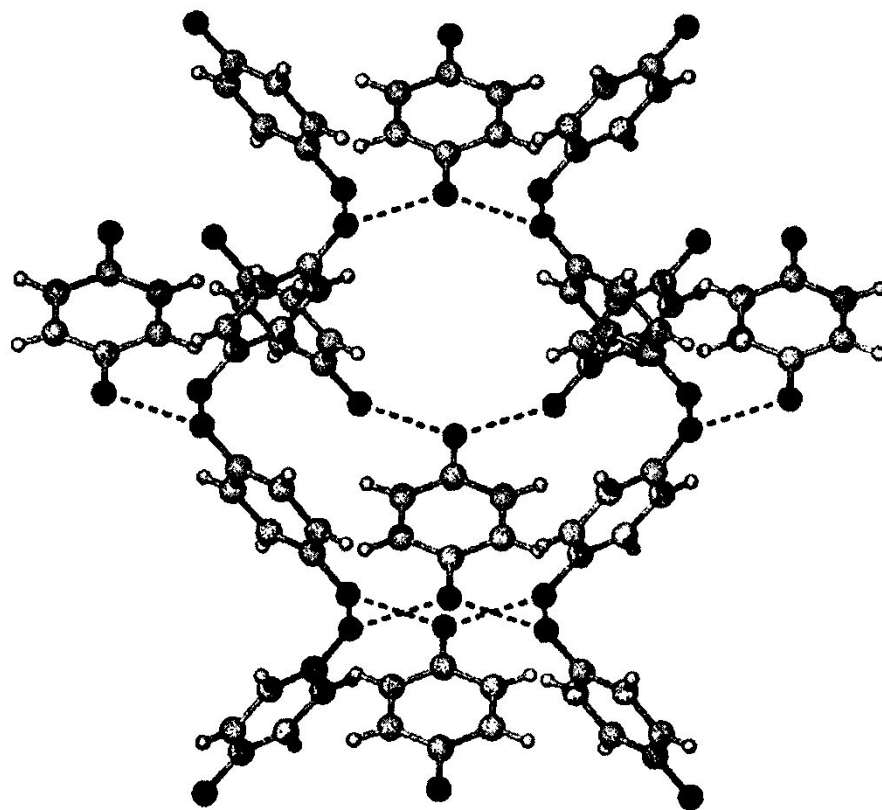


Рис. 5.76. Разделение смеси C_{60} и C_{70} с помощью каликсаренов

Сообщалось также о комплексах фуллеренов состава 1:1 и 2:1 с α -циклодекстрином. Большую молекулу циклодекстрина можно использовать для связывания как C₆₀, так и C₇₀ в воде. При концентрации $\sim 10^{-4}$ М такой раствор имеет слабую желтую окраску, тогда как растворы фуллеренов в ароматических растворителях типа бензола и толуола обладают глубоким красным и даже пурпурным цветами. Гидрохинон также образует с C₆₀ соединение включает



Фуллерены как хозяева. **Эндоэдральные соединения**

Полость в C₆₀ имеет сечение ~7 Å в диаметре, т.е. достаточно велика для включения, по крайней мере, одноатомных гостей. Большие фуллерены, такие, как C₇₀ и C₈₂, вероятно, могут включать более одного атома или даже небольшие молекулы-гости. Ясно, что закрытая структура молекул типа C₆₀, содержащая пяти- и шестичленные кольца, не имеет отверстия, достаточно большого для проникновения хотя бы одного атома в нормальных условиях химической реакции, и, следовательно, нужны альтернативные стратегии. Фактически соединения включения фуллеренов, обозначаемые как M@C_x (где M - частица гостя, обычно атом металла, а C_x - фуллерен, x = 60, 70, 74, 82 и т.д.), были получены либо в результате «заточения» металла в клетке, образующейся в ходе синтеза фуллерена в присутствии паров данного металла, либо при высокоэнергетических бимолекулярных столкновениях.

Особое место среди фуллереновых производных занимают эндоэдральные фуллерены, внутри углеродного каркаса которых присутствуют «гости»: атомы металлов или неметаллов (в том числе инертных газов), либо малые кластеры. Эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ) были впервые зафиксированы методом масс-спектрометрии в 1985 г. одновременно с « полыми » фуллеренами и выделены в микрограммовых количествах в 1991 г. Однако их структурные исследования затруднены высокой реакционной способностью и наличием изомеров (см. ниже). Нагревание фуллеренов C_n в атмосфере инертного газа А под давлением позволяет получить примесные количества эндоэдральных производных $A@C_n$. Соединения C_{60} с ^3He и ^{129}Xe охарактеризованы спектрами ЯМР.

Комплекс с гелием теряет гелий при н.у. примерно за 90 мсек. Для C_{70} этим методом были также получены соединения $A_2@C_{70}$ (А = He и Ne) с двумя атомами инертных газов в полости фуллеренового каркаса. Соотношение продуктов $A@C_{70}$ и $A_2@C_{70}$ указывает на «классический» механизм реакции синтеза, включающий разрыв связи С-С с последующим замыканием углеродной клетки. Соединения $X@C_{60}$ (где X = Li , N и P) получены ионной бомбардировкой пленки C_{60} в вакууме и охарактеризованы ЭПР-спектрами.

Обычным методом синтеза эндоэдральных металлофуллеренов является плазменная перегонка графита с примесью оксида соответствующего металла (1–2 ат. %) в атмосфере He (10–100 торр). В масс-спектрах продуктов перегонки, наряду с C_{60}^+ и C_{70}^+ , присутствуют ионы MC_n^+ (где $n = 60–100$) с преобладанием MC_{60}^+ и MC_{82}^+ . Экстракция полярными органическими растворителями либо CS_2 с последующим хроматографическим разделением позволяет получить преимущественно $M@C_{82}$, $M@C_{84}$ и $M_2@C_{80}$, умеренно устойчивые на воздухе, тогда как индивидуальные $M@C_{60}$ труднее выделить ввиду их высокой реакционной способности. В настоящее время получены ЭМФ свыше 20 металлов, преимущественно лантаноидов (Ln), в количествах до несколько

Если в составе графита присутствуют, например, оксид лантана или карбиды других редкоземельных элементов, образуются комплексы состава $La@C_{60}$, $La@C_{70}$, $La@C_{74}$ или $La@C_{82}$. Описаны эндоэдральные комплексы иттрия, скандия, церия, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия и других элементов. Интересно отметить, что невысокий выход C_{82} при дуговом синтезе повышается в присутствии солей лантана, так как получается комплекс $La@C_{82}$. Исследования показали, что атом металла внутри находится в степени окисления +3, а фуллереновая оболочка заряжена отрицательно: C_{82}^{3-} , то есть эндоэдральный комплекс одновременно оказывается и комплексом с переносом заряда.

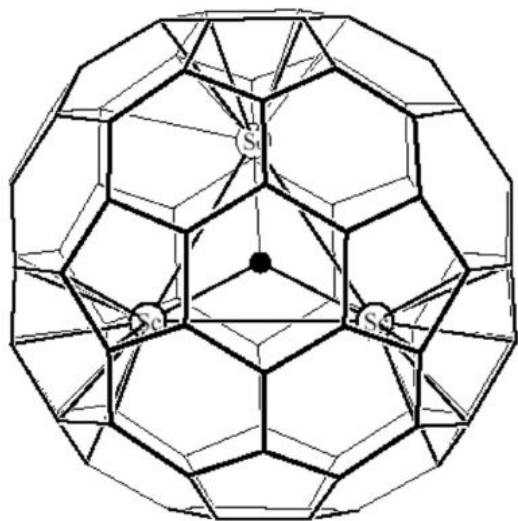


Рисунок 28. Молекула $Sc_3N@C_{80}$ (данные PCA)

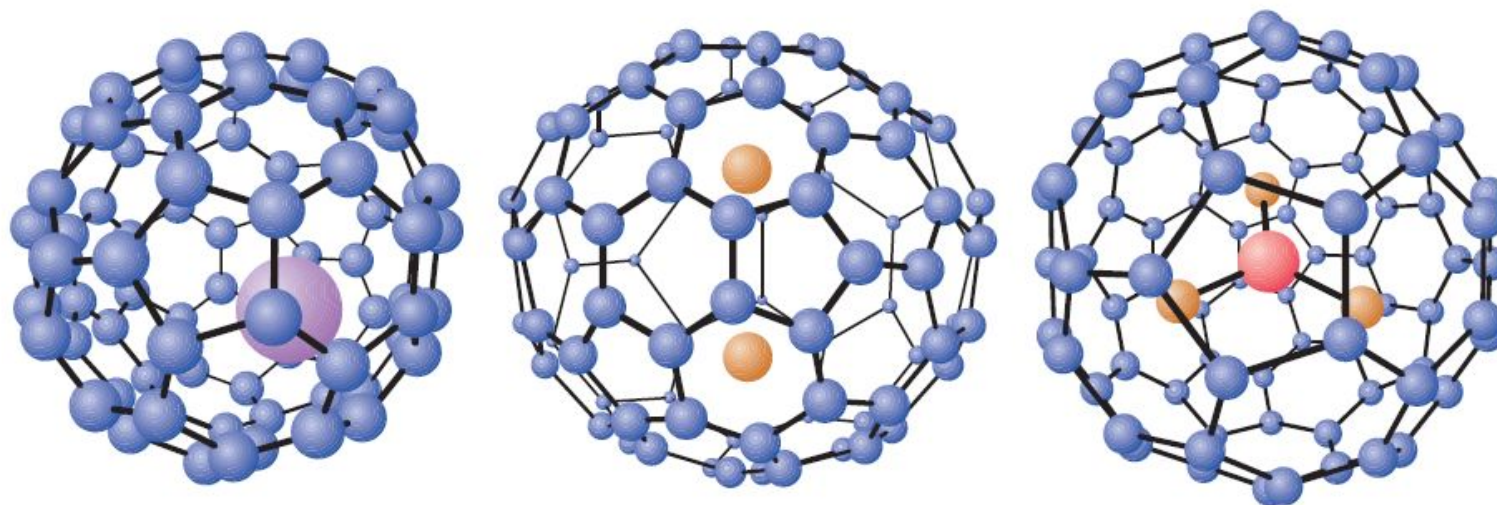


Рис. 1. Структуры соединений $La@C_{82}$, $Sc_2@C_{82}$ и $Sc_3N@C_{80}$ (последний приведен с разрешения журнала "Nature" (www.nature.com))

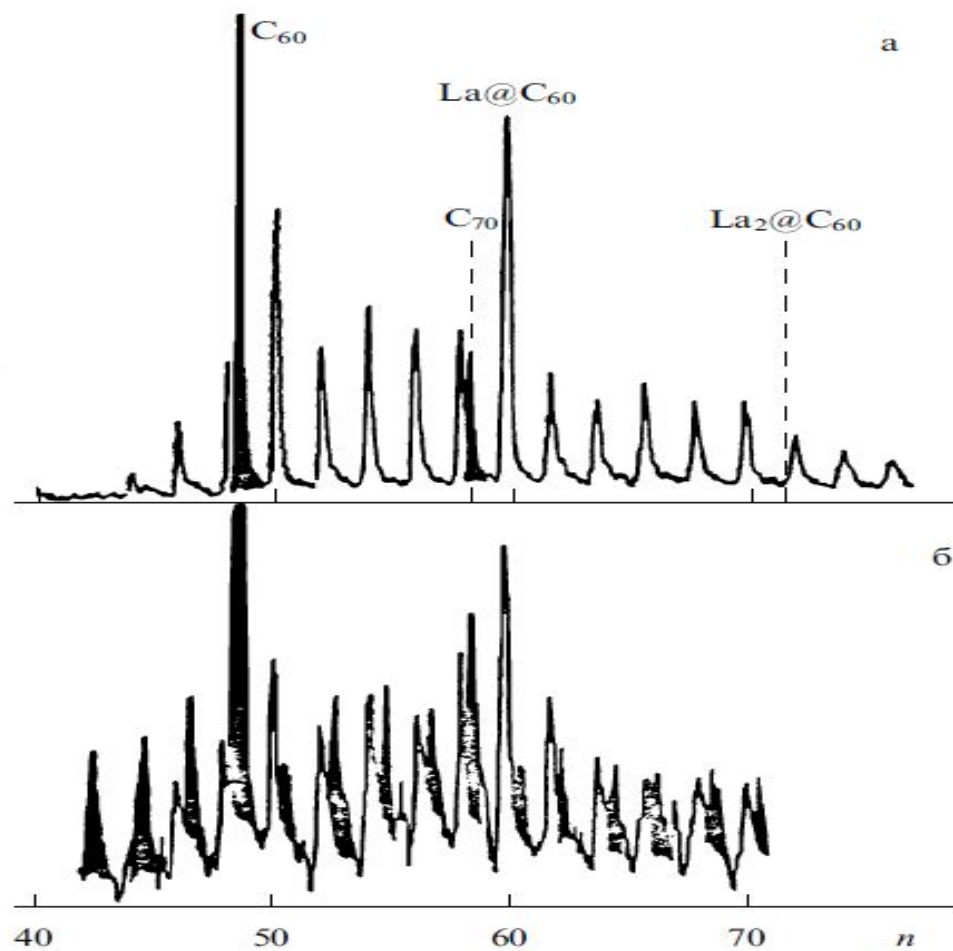


Рис. 1. Масс-спектр кластеров углерода, полученных в результате лазерного испарения поверхности графитового диска [11]: (а) интенсивность излучения ионизирующего ArF-лазера составляет $1 - 1,5$ мДж см $^{-2}$; (б) $< 0,01$ мДж см $^{-2}$.

Для изготовления анода в графитовом стержне длиной 300 мм и диаметром 15 мм высверливалось отверстие длиной 270 мм и диаметром 10 мм, которое заполнялось порошком La_2O_3 и графитовым порошком. Доля лантана в материале анода составляла 1,6 ат.%. Для упрочнения материала стержни вначале прогревались в печи при 100°C в течение 30 ч, после чего медленно (со скоростью 30°C ч^{-1}) нагревались до 900°C и выдерживались при этой температуре в потоке аргона. Для очистки от органических загрязнений и снижения содержания кислорода в материале стержней они еще раз в течение 30 ч подвергались тепловой обработке при 950°C в вакууме 10^{-5} мбар. После этого стержни становились гигроскопичными и чувствительными к присутствию влаги, поэтому для получения высокого выхода металлофуллеренов было необходимо использовать их немедленно. Катодом служил чистый графитовый стержень.

Дуга в атмосфере прокачиваемого гелия (давление 500 мбар) горела при токе 250 А. Сажа, увлекаемая потоком He, проходила через фильтр в условиях отсутствия кислорода. Фуллерены экстрагировались из сажи с помощью горячего толуола или CS_2 в течение 24 ч.

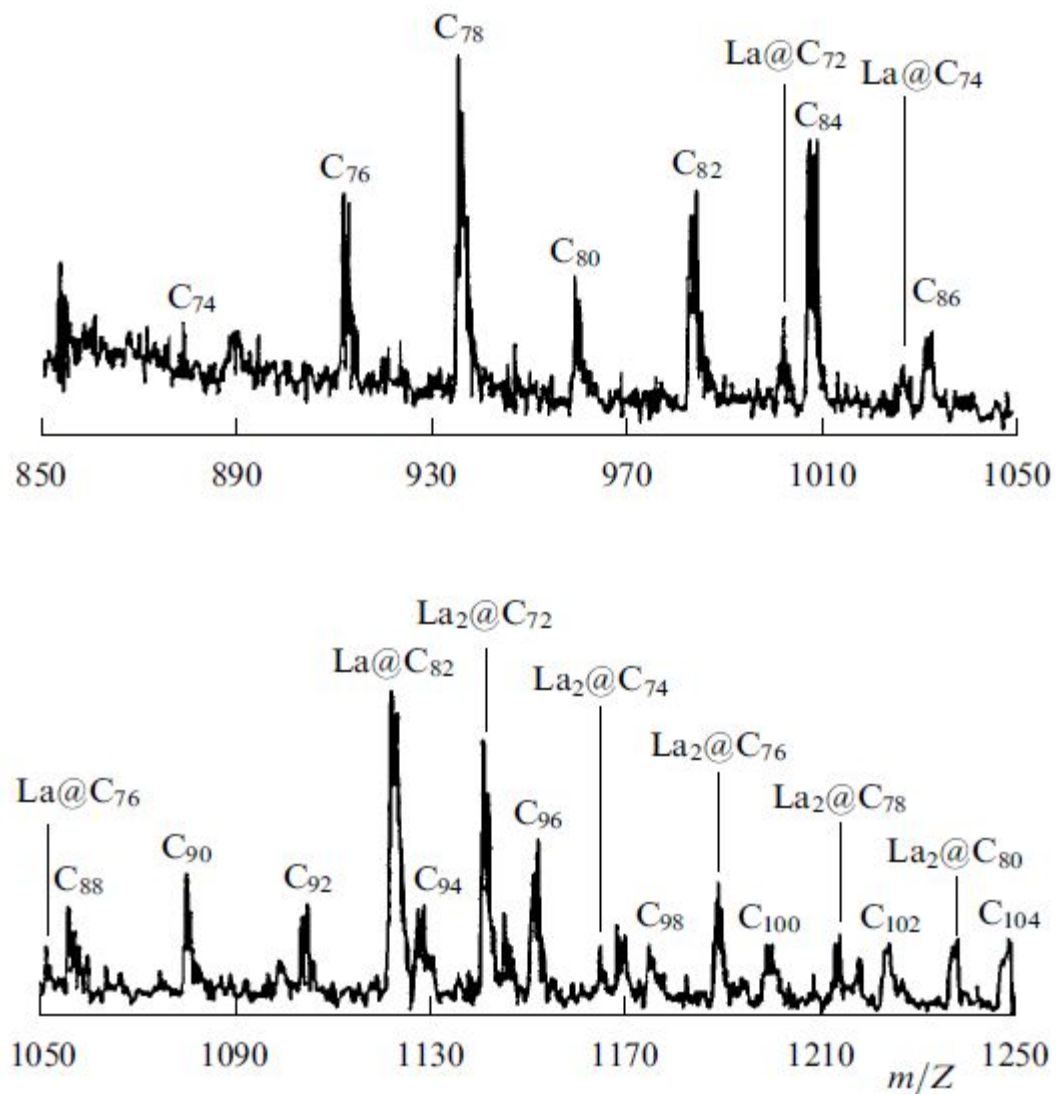


Рис. 2. Полученный методом лазерной десорбции времяпролетный масс-спектр растворимого экстракта сажи, образованной в результате электродугового термического распыления графитового стержня, внутренняя полость которого заполнена смесью порошка La_2O_3 с аморфным углеродом [21].

Что касается эндоэдральных молекул со щелочными металлами (Li, Na, K), то их можно также получить посредством бомбардировки фуллереновых пленок быстрыми ионами этих металлов (так называемой ионной имплантацией), способными начиная с определенной энергии (от нескольких до нескольких десятков электрон-вольт в зависимости от размера иона) проникать внутрь фуллеренов. Таким же образом можно получать эндоэдральные молекулы с атомами инертных газов. Этот способ малоприменим для получения макроколичеств эндоэдральных фуллеренов, скорее он пригоден для исследования энергетического барьера прохождения иона сквозь углеродный каркас и энергий связи углерод–углерод в самих фуллеренах, поскольку, как предполагается, процесс внедрения иона внутрь молекулы фуллерена включает в себя разрыв некоторых связей в углеродном каркасе и образование окна, через которое и проходит ион. Эндоэдральные фуллерены с атомами инертных газов можно получать и более простым способом – проводя синтез фуллеренов в атмосфере соответствующего инертного газа. При этом атомы инертного газа попадают внутрь некоторой небольшой доли образующихся молекул фуллеренов. Кроме того, при определенной температуре, зависящей от их размера, они способны проникать через углеродный каркас, приходя в равновесие с внешней средой. Это дает еще один способ получения подобных соединений – выдерживание фуллеренов при соответствующей температуре под определенным давлением инертного газа с последующим охлаждением.

Еще один весьма эффективный метод синтеза эндоэдральных фуллеренов основан на бомбардировке полых фуллеренов ионами того элемента, который должен быть заключен в клетку фуллерена. Данный метод незаменим при получении эндоэдральных соединений, содержащих внутри себя атомы элементов повышенной химической активности. Так, используя этот метод, авторы работ [42–49] успешно синтезировали соединение $N@C_{60}$, в котором чрезвычайно высокая химическая активность атомарного азота оказалась практически полностью подавленной, несмотря на наличие неспаренных валентных электронов.

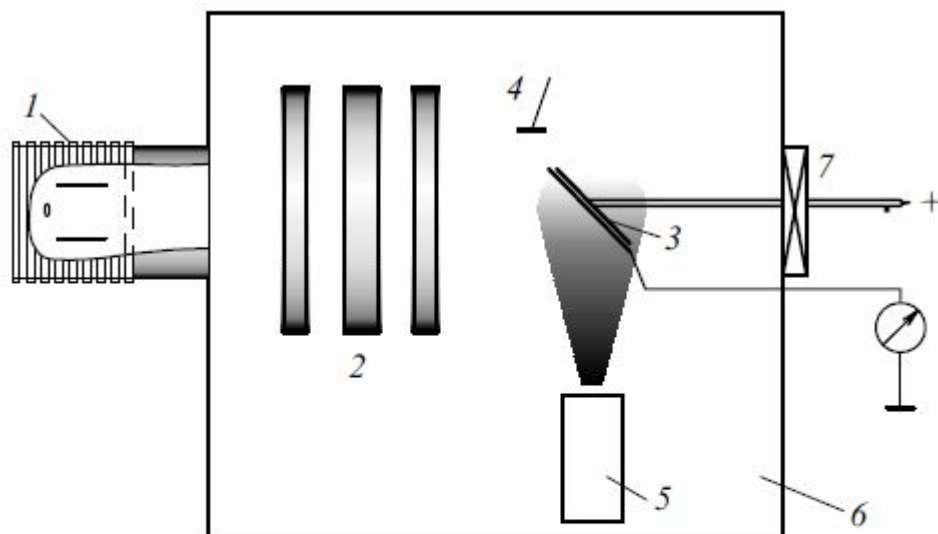


Рис. 3. Схема установки для получения $N@C_{60}$ посредством одновременного напыления C_{60} на подложку и облучения подложки ионами азота [43]: 1 — источник ионов азота, 2 — электростатическая линза, 3 — подложка для напыления фуллеренов, 4 — устройство для контроля толщины покрытия, 5 — источник пучка фуллеренов, 6 — вакуумная камера, 7 — водяное охлаждение.

В установке с использованием тлеющего разряда получение эндоэдралов $N@C_{60}$ значительно проще в реализации и возможно в любой лаборатории, однако эта схема пока еще не оптимизирована. Экспериментальная установка (рис. 4) состоит из кварцевой трубки

с двумя электродами, через которую пропускается поток газообразного азота. Центральная часть трубки, где напылен C_{60} , окружена печью. При наличии разрядного тока C_{60} сублимируется на водоохлаждаемом катоде. После нескольких часов работы образуется конденсат, масса которого составляет 10–50 мг, содержащий наряду с C_{60} от 10^{-6} до 10^{-5} $N@C_{60}$. При этом, хотя содержание эндоэдральных молекул в фуллерене при газоразрядном способе их получения в несколько раз ниже, чем в случае использования ионного источника, первый способ представляется предпочтительным благодаря его простоте, более высокой производительности (по массе производимого депозита) и нереализованным возможностям улучшения.

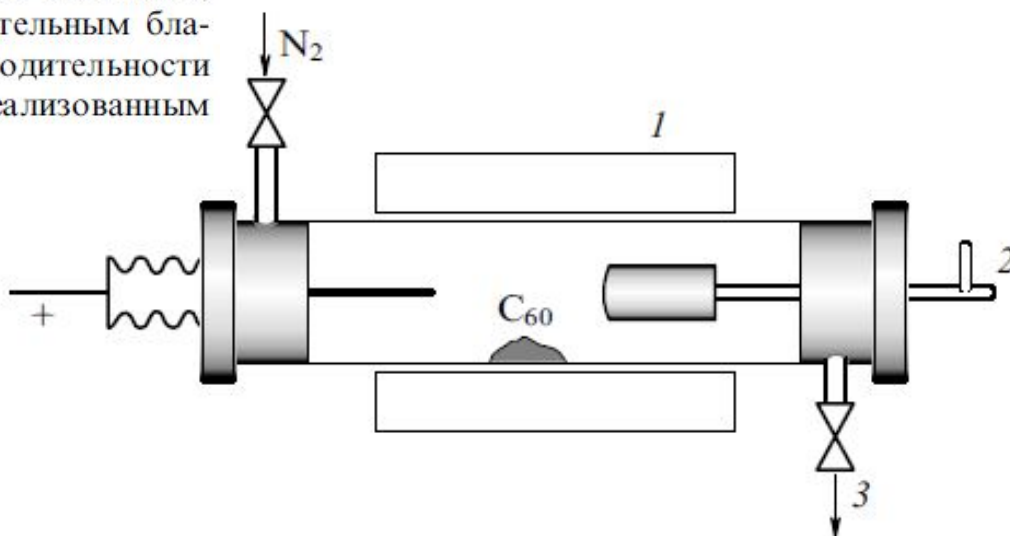


Рис. 4. Схема установки для получения $N@C_{60}$ методом ионной имплантации в газоразрядной плазме: 1 — печь, 2 — устройство водяного охлаждения, 3 — к насосу.

Для получения этого соединения производилась бомбардировка пленки фуллерена C_{60} , напыленной на подложку, ионами азота. Источником ионов азота может служить либо стандартный ионный источник, либо тлеющий разряд. В соответствии с этим имеются две схемы экспериментальных установок. В установке с ионным источником (рис. 3) пленка C_{60} напыляется на медную подложку, одновременно подвергаясь облучению ионами азота, испускаемыми плазменным источником. Энергия ионов варьируется изменением напряжения между источником и мишенью. Типичные значения энергии и тока ионов составляют 40 эВ и 50 мкА. Отношение токов ионов $N_2^+ : N^+$ равно примерно 7:1. При напылении в течение нескольких часов толщина пленки достигала 2–4 мкм. Затем напыленный материал удаляли с медной подложки, растворяли в толуоле с последующей фильтрацией. Обычно доля растворимой фракции составляла 10–20 %, в то время как остальной материал оставался на фильтре. Эта растворимая фракция массой 1–2 мг, представляющая собой C_{60} с примесью $N@C_{60}$ на уровне $10^{-4} - 10^{-5}$, исследовалась методом ЭПР.

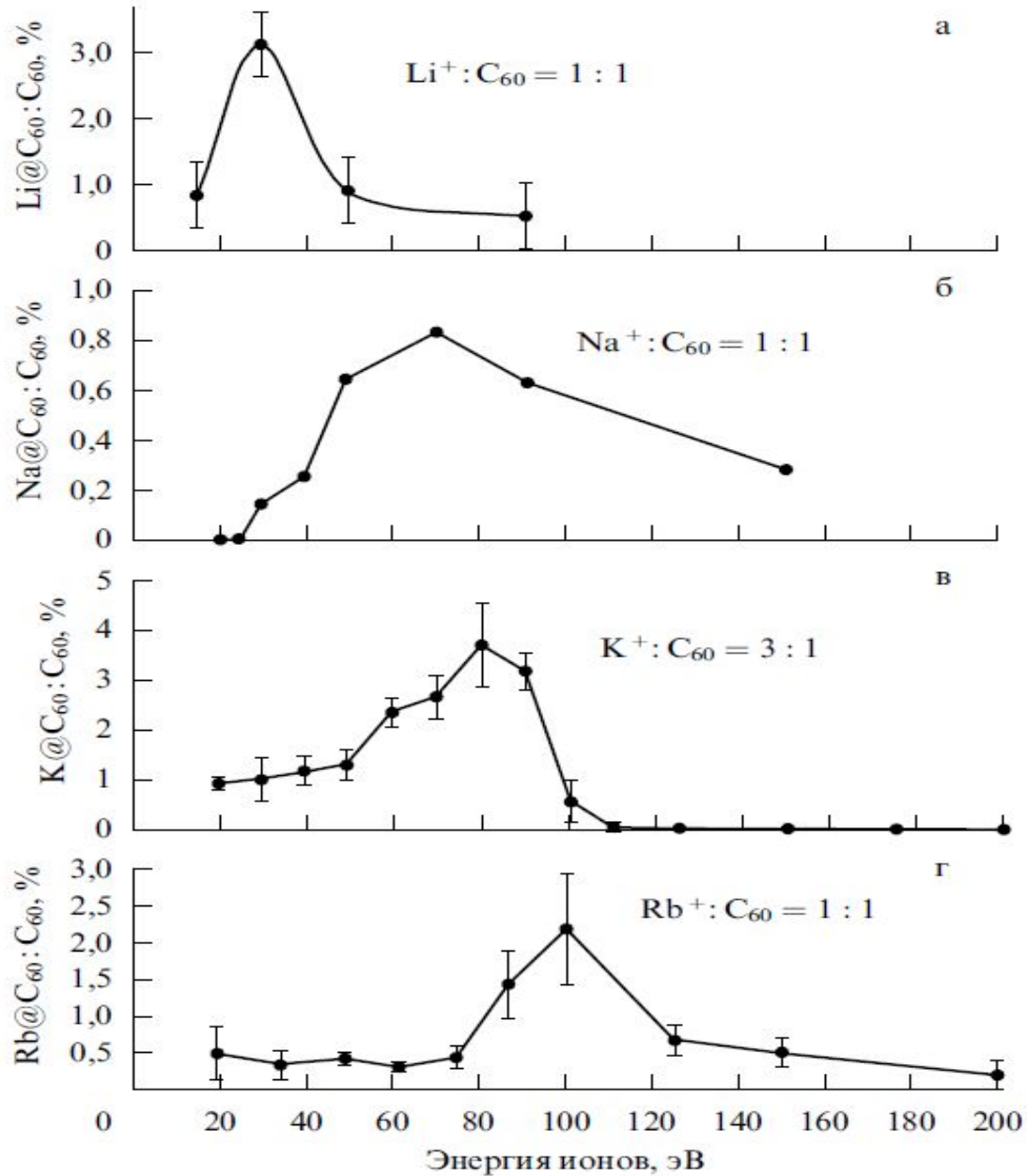
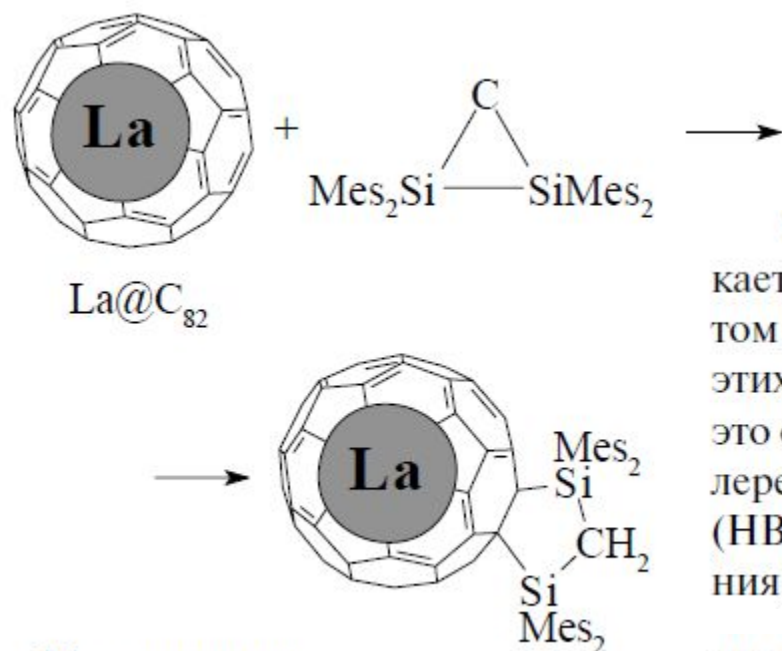


Рис. 5. Зависимость отношения числа эндоэдральных фуллеренов $\text{La}@C_{60}$ (а), $\text{Na}@C_{60}$ (б), $\text{K}@C_{60}$ (в), $\text{Rb}@C_{60}$ (г) к числу полых фуллеренов от энергии ионов, используемых для бомбардировки фуллереновой пленки [50].

Главной проблемой выделения металлофуллеренов из образующихся при синтезе смесей пустых и эндоэдральных молекул было низкое содержание эндоэдральных фуллеренов в этих смесях. Вначале эту проблему пытались решить экстракцией и многостадийным хроматографическим разделением с использованием ароматических растворителей, таких, как толуол, обычно применяющийся при разделении самих фуллеренов. Малая эффективность этого метода подтолкнула исследователей к использованию полярности молекул эндоэдральных металлофуллеренов. В качестве экстрагентов и элюентов были успешно применены ароматические амины, пиридин и анилин. Эти растворители оказались особенно эффективными при выделении эндоэдральных металлопроизводных C_{60} , для чего и используются в настоящее время. Для выделения более стабильных металлофуллеренов в последние годы активно применяют такие полярные органические растворители, как диметилформамид (ДМФА), позволяющий селективно экстрагировать эндоэдральные молекулы.

После успешных опытов по выделению металлофуллеренов стало возможным исследовать их реакционную способность. Группа японских авторов провела исследования реакций эндоэдральных производных фуллеренов с дिसилираном:



Mes = мезитил

Оказалось, что при нагревании эта реакция протекает с некоторыми эндоэдральными соединениями, в том числе с La@C_{82} , в то время как сами фуллерены в этих условиях остаются инертными. Авторы связывают это с тем, что внедрение атома лантана в молекулу фуллерена понижает энергию нижней вакантной орбитали (НВМО) на 1–2 эВ, что облегчает реакцию присоединения, которая, в свою очередь, инициируется переносом электрона с молекулы дисилирана на НВМО металлофуллерена. Экспериментальные измерения показали, что при наличии атома металла внутри фуллерена электронное сродство молекулы повышается. Правда, следует отметить, что рост электронного сродства значительно меньше, чем оцененная авторами величина, и составляет 0,1–0,3 эВ.

Химия фуллеренов является достаточно разработанной областью, интересующиеся ею могут обратиться к обзорам [7, 8]. Что касается эндоэдральных фуллеренов, то в связи тем, что они менее доступны, их химические свойства изучены мало. Химические свойства эндоэдральных фуллеренов, заключающих в себе атомы инертных газов, видимо, не отличаются от свойств пустых фуллеренов. Иная картина должна наблюдаться в случае полярных молекул металлофуллеренов, в которых строение граничных орбиталей совсем иное, нежели в самих фуллеренах, а на атомах углерода, наиболее приближенных к атомам металла, наблюдается заметный отрицательный заряд, то есть эти атомы становятся нуклеофильными. Повторим, однако, что органической химии эндоэдральных металлофуллеренов еще практически не существует, поэтому пока трудно говорить о влиянии этих различий.

Наиболее заметным химическим свойством эндоэдральных металлофуллеренов, отличающим их от пустых фуллеренов, является высокая способность к полимеризации. Эта способность объясняется тем, что в случае нахождения внутри углеродного каркаса атома с нечетным зарядом ядра молекулы металлофуллеренов представляют собой радикалы. В других случаях образуются молекулы с замкнутой электронной оболочкой, но малой разностью энергий высшей занятой (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО) молекулярной орбиталей, то есть низкой энергией возбуждения в реакционноспособное бирадикальное состояние. Проблема полимеризации металлофуллеренов существенно затрудняет их исследования на молекулярном уровне.



Рис. 3. Схема реакции $\text{La} @ \text{C}_{82}$ с дифенилдиазометаном

Известны успешные попытки получения неорганических производных металлофуллеренов. Так, в реакции соединения $\text{Pr}@C_{82}$ с азотной кислотой в CCl_4 при небольшом нагревании были получены продукты окисления металлофуллерена состава $\text{Pr}@C_{82}\text{O}_m(\text{OH})_n$ с m и n около 10. Нагреванием на воздухе растворов металлофуллеренов в ароматических растворителях в присутствии концентрированной щелочи и катализатора межфазного переноса были получены гидроксипроизводные соединений $\text{Ho}@C_{82}$, $\text{Ho}_2@C_{82}$ и $\text{Ho}_2@C_{84}$ общей формулы $\text{Ho}_x@C_y(\text{OH})_n$. Эти реакции были перенесены на металлофуллерены с пустых фуллеренов.

Существуют, однако, такие направления, применение в которых эндоэдральных фуллеренов достаточно реально. Чрезвычайно перспективными областями применения фуллеренов и их производных являются биология и медицина. Фуллерены способны достаточно легко проникать сквозь различные биологические мембраны, что позволяло бы использовать их в качестве меток или индикаторов в медико-биологических исследованиях. Главным барьером на пути медико-биологического применения фуллеренов и их производных являлась их водонерастворимость. Теперь же, когда разработаны методы получения эндоэдральных гидроксифуллеренов, эта проблема решена и дело лишь за доступностью эндоэдральных соединений. Эндоэдральные металлофуллерены, содержащие внутри углеродного каркаса парамагнитные атомы металлов, могут предоставить исследователям более широкие возможности, связанные с привлечением магнитно-резонансных методов. Наиболее очевидна возможность использования металлофуллеренов в биологических исследованиях в качестве спиновых меток [10]. Кроме того, парамагнитные атомы, как известно, существенно снижают времена релаксации соседствующих с ними протонов. Благодаря этому комплексы, в которых подобные атомы координируют группу, способную к быстрому обмену протоном с окружающими тканями (гидроксил или молекулу воды), нашли применение в магнитно-резонансной томографии, поскольку снижение времени релаксации дает возможность получать более четкие изображения. Для применения внутри