

## ХИМИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ

Л. Н. СИДОРОВ, Ю. А. МАКЕЕВ

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

## FULLERENE CHEMISTRY

L. N. SIDOROV, Yu. A. MAKEYEV

*Chemical reaction of fullerenes are reviewed. Electron transfer and addition reaction are considered in detail and the following topics are included: the electrochemical and alkali metal reduction of fullerene, charge transfer complex formation, halogenation, and oxydation and reaction with electrophyles.*

*Приведен обзор по химии фуллеренов с подробным рассмотрением реакций присоединения и реакций с переносом электрона. Рассмотрены реакции электрохимического восстановления фуллеренов и их восстановление щелочными металлами, образование комплексов с переносом заряда, реакции галогенирования, окисления, реакции с электрофилами.*

[www.issep.rssi.ru](http://www.issep.rssi.ru)

## ВВЕДЕНИЕ

В “Соросовском Образовательном Журнале” опубликованы статьи, посвященные фуллеренам [1–3], в которых дан исчерпывающий обзор физических свойств фуллеренов, строения молекул фуллеренов, а также описан способ их получения в макроколичествах и экспериментальная техника, с помощью которой удалось впервые обнаружить молекулы фуллеренов в газовой фазе. Все это относится к начальному этапу, связанному с открытием и исследованием фуллеренов. В настоящее время преобладающая часть исследований связана с химией фуллеренов. На основе фуллеренов уже синтезировано более 3 тыс. новых соединений. Столь бурное развитие химии фуллеренов связано с особенностями строения этой молекулы и наличием большого числа сопряженных связей на замкнутой углеродной сфере. Для химиков-синтетиков открылась возможность получения бесчисленных производных за счет комбинации фуллерена с представителями множества известных классов веществ.

Согласно рекомендации IUPAC, фуллерены определяются как замкнутые сферические многогранники, целиком построенные из трижды координированных атомов углерода, имеющих 12 пентагональных и  $(n/2 - 10)$  гексагональных граней, где  $n > 20$ . Любые другие замкнутые сферические многогранники, целиком построенные из трижды координированных атомов углерода, получили название квазифуллеренов. В названии фуллеренов учитывается число атомов углерода в молекуле, и название выглядит следующим образом: [60]фуллерен, [70]фуллерен и т.д. Наиболее стабильными являются те фуллерены, которые подчиняются правилу изолированных пентагонов, то есть каждый пентагон окружен пятью гексагонами. Первым представителем данного семейства является [60]фуллерен, вторым – [70]фуллерен, все последующие фуллерены имеют хотя бы один изомер, подчиняющийся правилу изолированных пентагонов.

При записи структурных формул атомы углерода с обратной стороны сферы опускаются. Для того чтобы показать положения присоединенных функциональных групп на углеродной сфере, используется диаграмма

Шлегеля с нумерацией атомов углерода по часовой стрелке, начиная с шестиугольника.

В отличие от бензола, где электроны полностью делокализованы и длины связей одинаковы, в фуллеренах имеются двойные и одинарные связи, и химики обычно рассматривают их как полиалкены, а не как ароматические молекулы. Присутствие пентагонов с одинарными связями локализует двойные связи в фуллеренах, что отличает их от ароматических молекул, таких, как бензол, где  $\pi$ -электроны двойных связей делокализованы по всему гексагональному кольцу. Принято считать, что двойные связи отсутствуют в пентагонах. Среди алкенов фуллерены имеют необычно большое число эквивалентных реакционных центров (по числу двойных связей), что приводит к возможности образования большого количества продуктов реакции. Таким образом, большинство химических реакций с фуллеренами не являются селективными, что затрудняет синтез индивидуальных соединений. Сами молекулы  $C_{60}$  быстро ( $10^{10}$  Гц) вращаются в кристаллической решетке при комнатной температуре, а функционализация фуллеренов (присоединение функциональных групп по двойной связи) ограничивает вращение, снижает высокую симметрию молекулы и сказывается на спектрах и фазовых переходах, связанных с вращением молекул.

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВ

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

### 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.

### 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.

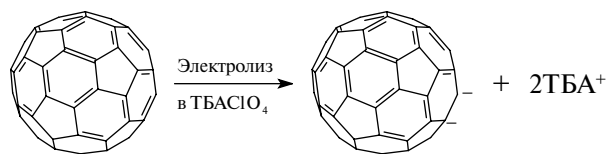
Реакции присоединения нуклеофилов различной природы и реакции циклоприсоединения подробно рассмотрены М.А. Юровской в статье “Методы получения производных фуллерена  $C_{60}$ ” (см. с. 26–30 в этом номере).

## РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА

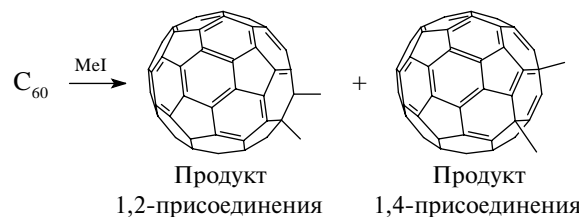
### Восстановление

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.

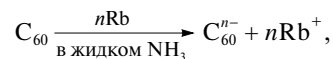
Электрохимическое восстановление фуллерена [60] может быть осуществлено в бензонитрильном растворе перхлората тетра-*n*-бутиламмония (ТБАС $ClO_4$ ), который достаточно полярен для растворения образующегося по приведенной схеме темно-красного дианиона:



Обработка полученного раствора иодистым метилом приводит к образованию темно-коричневого раствора диметилфуллерена  $C_{60}(CH_3)_2$  (смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения в соотношении 3 : 2):



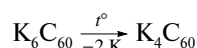
Легко проходит реакция химического восстановления фуллеренов активными электроположительными металлами, например раствором рубидия в жидком аммиаке. Исходный фуллерен берут в виде суспензии, а получающийся анион оказывается растворимым в аммиаке:



где  $n = 1-5$ .

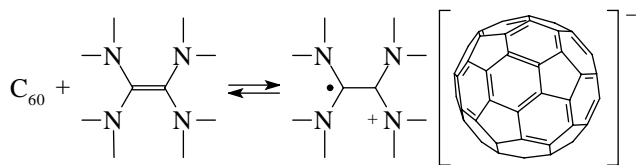
Обработка полученных полианионов алкилиодидами приводит к полиалкилированным фуллеренам, таким образом был получен  $C_{60}(CH_3)_{24}$ .

Открытие сверхпроводимости комплекса  $C_{60}$  с щелочными металлами привлекло внимание научного общества 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



Образование фуллеридов металлов объясняется внедрением ионов в гранцентрированную кубическую решетку, где они занимают свободные тетраэдрические и октаэдрические полости. Например, в соединении  $Na_2C_{60}$  ионы натрия занимают две тетраэдрические полости, не изменяя параметров кристаллической решетки [60]фуллерена. Более объемные ионы, чем  $Na^+$ , заметно деформируют решетку.

В качестве восстановителей по отношению к фуллерену могут выступать многие органические вещества, являющиеся достаточно энергичными донорами электронов. Первые такие комплексы были синтезированы простым смешиванием реагентов в подходящем неполярном растворителе, например в бензоле. Получающиеся при этом комплексы с переносом заряда оказываются достаточно хорошо растворимыми в таких полярных растворителях, как бензонитрил или тетрагидрофуран, что облегчает их выделение. В определенных условиях образование комплексов оказывается обратимым: так, например, комплекс с тетра-(N,N-диметиламино)этиленом в толуоле и других ароматических растворителях диссоциирует на фуллерен и молекулу – донор электронов:



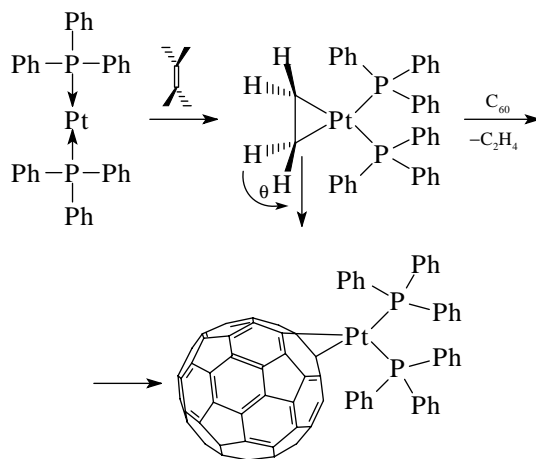
Полученный комплекс обладает уникальными для органических молекул магнитными свойствами (температура перехода в ферромагнитное состояние 16,1 К).

### Образование комплексов с переходными металлами

Высокое сродство молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  к электрону проявляется в склонности к образованию комплексов с переходными металлами. Изучение кристаллической структуры получающихся соединений привело к выводу, что

процесс комплексообразования переходных металлов с фуллереновым ядром по сути своей такой же, как и хорошо известная реакция комплексообразования с электронодефицитными алкенами.

Так, при взаимодействии ди(трифенилфосфин)-платины с этиленом (представляющим собой плоскую молекулу) образуется комплекс, сокращенно обозначаемый  $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-C_2H_4)$ , в котором атомы водорода в молекуле этилена более не лежат в плоскости, а отклонены на угол  $\theta$ , что является мерой прочности донорно-акцепторных связей. Такое изменение конфигурации заместителей усиливается при наличии в молекуле этилена более электроноакцепторных заместителей, чем водород. С раствором [60]фуллерена в толуоле  $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-C_2H_4)$  образует окрашенный в изумрудно-зеленый цвет комплекс  $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-C_{60})$ . (В формулах таких соединений цифра 2 указывает количество электронов, перемещенных от  $\pi$ -системы этилена-донора на вакантную орбиталь платины-акцептора.)



### Реакции с нуклеофильными агентами

Проявление молекулой  $C_{60}$  окислительных свойств по отношению к щелочным металлам, как показано выше, указывает на то, что фуллерен является электронодефицитной молекулой. Рассмотрение же химического строения молекулы представляет фуллерен как полиен. Характерными реакциями такого электронодефицитного полиена являются реакции нуклеофильного присоединения. Процессы присоединения нуклеофилов различной природы подробно рассмотрены в статье М.А. Юрковской (см. с. 26–30).

## РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

### Реакции циклоприсоединения

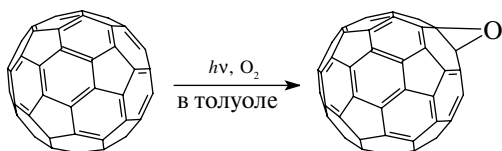
В реакциях циклоприсоединения активную роль всегда играют двойные связи шестичленного кольца, выступая

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. Подробно о реакциях циклоприсоединения к [60]фуллерену см. в статье М.А. Юровской (с. 26–30).

### Окисление и реакции с электрофильными агентами

Хотя восстановление фуллеренов кажется значительно более легким, учитывая склонность к принятию электронов (максимально может быть принято шесть электронов), многие реакции окисления, протекающие без разрыва фуллереновой сферы и изменения общего характера связей, оказываются вполне осуществимыми.

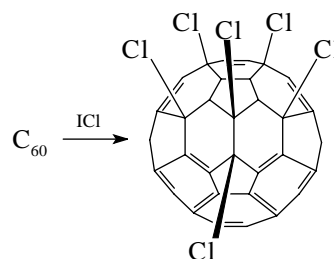
Продукты окисления фуллеренов  $C_{70}O_n$  и  $C_{60}O_n$  могут быть найдены в составе фуллеренового экстракта, полученного при испарении графита в вольтовой дуге. Образование этих оксидов происходит при совместном действии кислорода и света. Так, в склянке, в которой в течение полугода на солнечном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



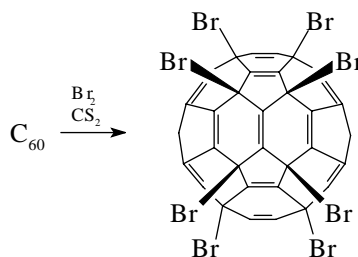
Значительно больший интерес представляет галогенирование фуллеренов. Для фуллеренов относительно легко осуществляются реакции хлорирования и бромирования. Так, например, описан хлорид  $C_{60}Cl_6$ , бромиды  $C_{60}Br_8$ ,  $C_{60}Br_{24}$ , причем последняя молекула является высокосимметричной. Все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

Полихлорирование  $C_{60}$  проводят пропусканием слабого тока хлора в горячей стеклянной трубке при  $250\text{--}400^\circ C$  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  $XeF_2$  или твердого  $C_{60}$  газообразным  $F_2$  при низком давлении приводит к полифторфуллеренам  $C_{60}F_n$  ( $n = 15\text{--}20$ ). 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.

При гидрировании фуллеренов были получены соединения  $C_{60}H_{18}$ ,  $C_{60}H_{36}$ . Таким образом, при размещении на углеродной сфере малых функциональных групп и при отсутствии стерических затруднений наиболее

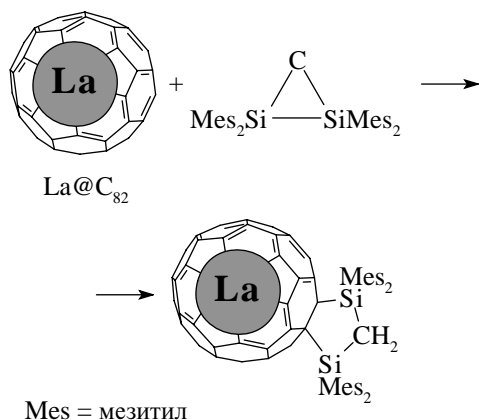
стабильными оказываются структуры с 18 и 36 присоединенными группами.

### Эндоэдральные соединения

Приведем еще один пример, связанный с возникновением нового раздела химии фуллеренов — химии эндоэдральных соединений. При образовании фуллереновых молекул в результате испарения графита в вольтовой дуге в атмосфере гелия внутри молекулы может оказаться атом инертного газа. Однако такие комплексы, как  $\text{He}@C_{60}$ , теряют инертный газ при обычных условиях приблизительно за 90 мс.

Если в составе графита присутствуют, например, оксид лантана или карбиды других редкоземельных элементов, образуются комплексы состава  $\text{La}@C_{60}$ ,  $\text{La}@C_{70}$ ,  $\text{La}@C_{74}$  или  $\text{La}@C_{82}$ . 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  $\text{La}@C_{82}$ . 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.

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



Оказалось, что при нагревании эта реакция протекает с некоторыми эндоэдральными соединениями, в том числе с  $\text{La}@C_{82}$ , 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 дилирирана 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.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные реакции достаточно убедительно демонстрируют возможности для размещения различных функциональных групп на замкнутой углеродной сфере. Легко представить дальнейшие химические преобразования присоединенных функциональных групп, взаимодействие между ними и создание принципиально новых пространственных структур на базе фуллеренов. Все это привело к необычайно быстрому развитию химии фуллеренов, которое достаточно образно отражено в высказывании известного химика Д. Дидриха: “За несколько лет фуллерен сделался одним из главных строительных блоков органической химии. На всестороннее исследование бензола, открытого М. Фарадеем в начале XIX века, потребовалось почти 100 лет, а химия фуллеренов за 10 лет достигла такого расцвета, что химики стали рассматривать его применение в синтезах как обычное дело”. Нобелевский лауреат Г. Крото образно сравнил открытие фуллерена с открытием Х. Колумбом Америки: “Подобно тому как Земля 500 лет назад перестала казаться плоской, в наши дни внимание химиков привлечено к сферическому углероду”.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Золотухин И.В. Фуллерит — новая форма углерода // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 2. С. 51–56.
2. Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов // Там же. 1997. № 1. С. 92–99.
3. Сидоров Л.Н. Газовые кластеры и фуллерены // Там же. 1998. № 3. С. 65–71.

Рецензент статьи Г.В. Лисичкин

\* \* \*

Лев Николаевич Сидоров, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, зав. лабораторией термохимии. Область научных интересов — фуллерены и их производные, масс-спектрометрия, ион-молекулярные равновесия и молекулы с большим сродством к электрону. Автор 270 статей и одной монографии.

Юрий Алексеевич Макеев, преподаватель химии Брянского городского лицея № 1, Соросовский учитель в 1995, 1996, 1997 и 1998 годах. Область научных интересов — химия фуллеренов, синтез и свойства непредельных соединений, методика преподавания. Автор сборника задач и лабораторного практикума для углубленного изучения химии, нескольких методических статей.