

Лекція 4

Тема лекції. Фулерени – нова алотропна модифікація вуглецю

Мета лекції: познайомити студентів з атомною будовою і морфологією відомих алотропних модифікацій вуглецю – алмазу, графіту та карбіну і його новою четвертою модифікацією – фулереном. Увагу студентів буде привернуто до сучасних методів синтезу фулеренів та їх застосування в різних галузях науки і техніки.

Вступ

Відкриття фулеренів пов'язують з публікацією в 1973 р. Д.А. Бочвара і Е.Н. Гальперна. Провівши квантово-хімічні розрахунки вони показали можливість існування стійкої гіпотетичної молекули, яка містить 60 вуглецевих атомів. Десятиліття пізніше астрофізики в спектрах деяких зірок виявили смуги, які вказували на ознаки існування в космосі вуглецевих молекул різного розміру. У 1985 р. Г. Крото і Р. Смоллі, вивчаючи мас-спектри продуктів випаровування графіту, отриманих в результаті дії лазерного випромінювання, виявили масивні вуглецеві агрегати C_{60} і C_{70} . Однак докази існування фулеренів були непрямі, оскільки автори не змогли одержати нову речовину в великих кількостях. Це вдалося лише в 1990 р., коли В.Кретчмер і К.Фостірополус із Інституту ядерної фізики Товариства ім. Макса Планка в Гейдельбурзі змішали декілька крапель бензолу з спеціально приготовленою сажею і одержали розчин червоного кольору. При його випаровуванні на дні посуду залишались дрібні кристалики, які легко знову розчинялись. Властивості нової речовини співпали з тими, які передбачались для фулерена C_{60} .

План лекції

1. Атомна будова алмазу, графіту і карбіну.
2. Атомна будова та морфологія фулеренів. Методи їх синтезу та способи практичного використання.

Зміст лекції

1. Атомна будова алмазу, графіту і карбіну

До недавнього часу були відомі три модифікації вуглецю – алмаз, графіт і карбін. Всі атоми в кристалі алмазу утворюють чотири еквівалентні σ -зв'язки з сусідніми атомами і знаходяться в стані sp^3 -гібридизації. Формально структуру алмазу можна розглядати як сукупність двох суміщених ідентичних гранецентрованих кубічних комірок, зміщених одна відносно другої вздовж діагоналі куба на відстань $\frac{1}{4}$ довжини діагоналі (Рис. 4.1). У результаті утворюється гранецентрована комірка, в якій базис має два вуглецеві атоми з координатами $(0,0,0)$ і $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$. Периметр ґратки алмазу $a=0,356$ нм. На кожен елементарну кубічну комірку алмазу приходить по вісім атомів.

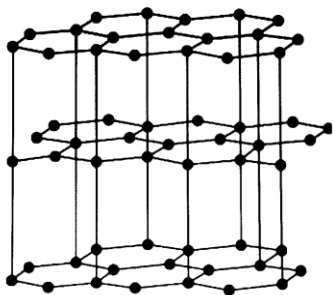


Рис. 4.1. Атомна структура гексагонального графіту

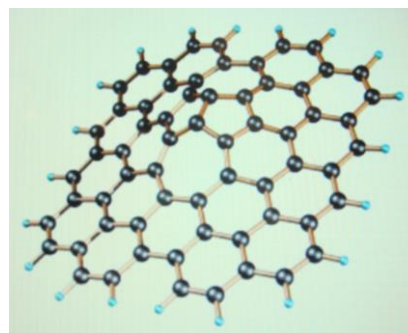


Рис. 4.2. Модель двомірного кристалу графену

Кристали графіту утворені з графенових шарів, складених в стопки. В графенових шарах sp^2 -атоми вуглецю розміщені в вершинах правильних шестикутників (гексагонів C_6). Кожний атом вуглецю в графіті з'єднаний міцними ковалентними σ -зв'язками з трьома сусідніми атомами. Делокалізація π -електронів у графенових шарах надає електричним і оптичним властивостям графіту металічний характер. Відстань між вуглецевими атомами в графенових шарах рівна довжині сторони шестикутника – $0,1422$ нм. Елементарна комірка графенового шару містить два атоми, а кут між векторами елементарних трансляцій $|\vec{a}|, |\vec{b}|$ рівний 120° .

Існує дві основні трьохмірні структурні різновидності графіту – гексагональна і ромбоедрична, які відрізняються порядком чергування

графенових шарів у кристалах. Сусідні шари в гексагональному графіті зсунуті один відносно одного на величину міжатомної відстані в шарі так, що половина атомів одного шару знаходиться над центрами гексагонів другого шару, а друга половина атомів у сусідніх шарах – один напроти одного. Порядок чергування шарів у кристалі АВ АВ АВ... . Елементарна комірка гексагонального графіту вміщує чотири атоми і має період трансляції, в напрямку кристалографічної осі С, рівний двом міжатомним відстаням у графеновому шарі.

У кристалі ромбоєдричного графіту послідовність графенових шарів АВС АВС АВС... . Можливе існування інших політипів графіту, які різняться порядком чергування шарів. У природньому графіті гексагональна і ромбоєдрична модифікації виявляються в пропорції 85-90% на 10-15%. При високопемпературному прожарюванні ромбоєдрична структура перетворюється в гексагональну. При графітоуворенні з неупорядкованого вуглецю виникають проміжні термодинамічно нестійкі структурні стани, які називаються турбостратними.

Карбін – алотропна модифікація вуглецю, в якій атоми знаходяться в стані sp-гібридизації. Першу спробу синтезувати одномірний полімер вуглецю зробив Байєр у кінці 1885 р. Одержані ним сполуки виявилися нестійкими. Ці результати на тривалий час знизили інтерес вчених щодо синтезу карбіну і карбіноподібних матеріалів. Дослідження відновилися після відкриття складних органічних молекул у грибах і деяких рослинах, фрагментами яких були ланцюги sp-атомів.

Нова електронна модифікація отримала назву карбін (carbine). Згідно загалу, ця назва є невдалою через існування аналогічного терміну, прийнятого IUPAC, для позначення органічного, центрованого вуглецем, трирадикалу. Однак термін “carbyne” продовжує широко використовуватися дослідниками, які працюють у галузі хімії та фізики вуглецю.

Найбільш перспективним методом одержання карбіну є конденсація пари, що виділяється при випаровуванні графіту лазерним променем.

Структура карбіну являє собою вуглецеві ланцюжки, розміщені паралельно один до одного, і зв'язані між собою Ван-дер-Ваальсовими силами. Вважають, що карбін існує в двох ізомерних формах: поліінової (чергування одинарних і потрійних зв'язків): ... $C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C \dots$ (α -карбін) і полікумуленової (усі зв'язки подвійні): ... $C = C = C = C = C = C \dots$ (β -карбін).

Делокалізація двох π -електронів при утворенні зв'язків між ланцюжками нівелюють відмінності в фізичних характеристиках одинарних і потрійних зв'язках, тому середня міжатомна відстань в них становить 0,139 нм.

Деякі дослідники, спираючись на модельні розрахунки і експериментальні результати, вважають, що вуглецеві ланцюжки можуть бути вигнуті і містити петлі, тому на основі карбіну можуть формувати листові структури. Гіпотетична можливість ланцюжків вуглецевих атомів перетворюватися в кільцеві структури може служити основою механізму формування фулеренів (рис. ...).

2. Атомна будова та морфологія фулеренів. Методи їх синтезу та способи практичного використання

Фулерени - це молекулярні форми sp^2 -вуглецю, які є найбільш дослідженим класом серед алотропів вуглецю. Вони, як пустотілі нуль-мірні (ОД) системи, мають форму випуклих багатогранників, утворених трьох-координованими sp^2 -атомами вуглецю. Назву фулерен новій алотропній модифікації вуглецю, дано в честь американського архітектора Бакмінстера Фуллера, який запропонував будувати ажурні куполовидні конструкції суміщенням п'яти- і шестикутників. Фулерен в наукових публікаціях іноді називають бакмінстерфулереном або бакіболом. Для існування таких замкнутих багатогранників, що мають n вершин і сформовані тільки з п'яти і шестикутних граней, згідно теореми Ейлера, необхідна наявність 12 п'ятикутних і $(n/2 - 10)$ шестикутних граней. Іншими словами, структурними фрагментами типових вуглецевих фулеренів є п'яти- і шестичленні кільця - пентагони C_5 і гексагони C_6 . Оскільки кожний C -атом фулерену C_{60} належить одночасно двом гексагонам C_6 і одному пентагону C_5 , то всі атоми вуглецю в C_{60} еквівалентні.

При цьому подвійні зв'язки C=C, спільні для двох гексагонів, мають довжину 0,139 нм, тоді як довжина одинарних зв'язків C-C, спільних для гексагонів і пентагонів, рівна 0,1434 нм.

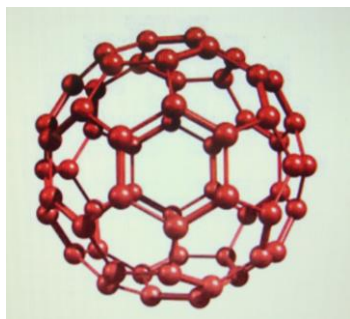


Рис. 4.3. Атомна модель фулерену C₆₀

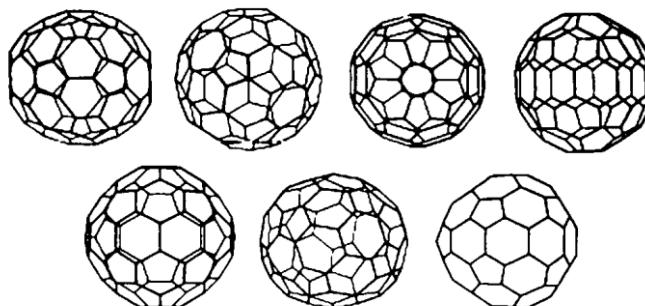


Рис. 4.4. Моделі семи ізомерів фулерену C₈₀

Різновиди фулеренів C_n прийнято ділити на два сімейства (по відношенню до фулерену C₆₀) – вищих (C_n>60) і нижчих (C_n<60) фулеренів.

Фулерени вищого класу можуть мати сферичну або еліпсоїдну морфологію. Вони містять одну або декілька вуглецевих оболонок, які перекривають одна одну. Багатооболончастий фулерен, так званий оніон, показаний на рис. 4.5.



Рис. 4.5. Атомна модель і зображення фулерена (оніона) з багатошаровою оболонкою (зліва)

Рис.6. Атомна модель модель ендофулерена: атом-“гість” всередині оболонки фулерена C₆₀

Фулерени можуть взаємодіяти з різними атомами, молекулами і комплексами ззовні своєї оболонки, утворюючи екзофулерени, а також вміщувати атоми і молекули всередині свого вуглецевого каркасу. Такі системи

отримали назву ендофулеренів (рис. 4.6). Як базові фулерени, так і різні ендо- або екзопохідні фулеренів можуть формувати кристалічні ґратки – фулерити (рис. 4.7).

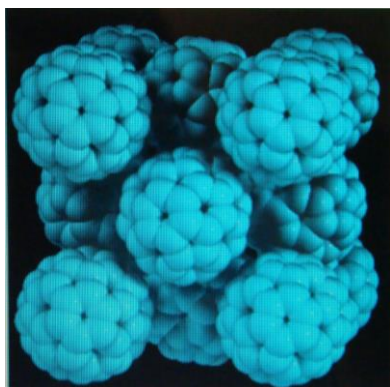


Рис. 4.7. Модель кристалічної ґратки фулериту

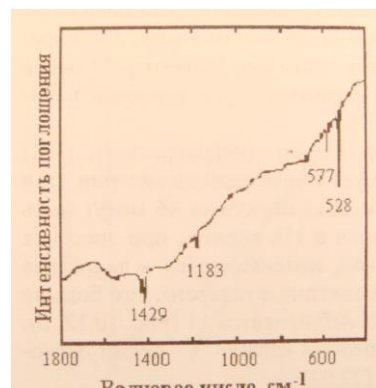


Рис. 4.8. ІЧ-спектр фулерену C_{60}

Молекули фулеренів володіють здатністю приєднувати до шести вільних електронів. Це робить їх сильними окиснювачами, здатними утворювати множину нових хімічних сполук з унікальними властивостями. Спорідненість до електрону для фулеренів становить 2,65 еВ.

Фулерени стійкі щодо структурної деградації. Молекули C_{60} зберігають стабільність в інертній атмосфері до температури 1700 К. однак при наявності Оксигену окислюються вже за температури 500 К. зразки C_{60} чутливі також до дії ультрафіолетового випромінювання і можуть розкладатися в реакційному посуді. Тому їх зберігають в темноті під вакуумом або в інертній атмосфері.

Фторовані фулерени володіють антифракційними властивостями. У результаті фторування фулеренів C_{60} і C_{70} отримують сполуки C_{60}F_x (де $x=1-10,15,17,18,20,32,34,36$ та 48) і C_{70}F_x (де $x=36,38,40$ і 44).

Виявлена високотемпературна надпровідність вищих фулеренів, легованих атомами лужних металів. Критична температура надпровідника на основі C_{84} досягає температури 100К.

При суміщенні C_{60} з Калієм отримують металічну сіль, яка демонструє високу електропровідність, коли на одну молекулу бакіболу припадає три атоми Калію. При більшому його вмісті матеріал стає діелектриком.

Із допомогою різних видів спектроскопічних досліджень вдається якісно ідентифікувати фулерени в досліджуваних зразках, виявити їх структуру та властивості.

Спектри інфрачервоного (ІЧ-спектри) поглинання молекул C_{60} засвідчують високу їх симетрію. Із 174-х можливих видів коливань цих молекул в ІЧ-спектрі реєструються смуги поглинання з максимумами при 1429, 1183, 577 і 528 cm^{-1} (рис. 4.8). Чим нижча симетрія фулерена, тим більше смуг поглинання. У молекулі C_{70} їх реєструється 11. Якщо в структурі фулерена C_{60} міститься ізотоп ^{13}C , смуги поглинання зміщуються в довгохвильову область.

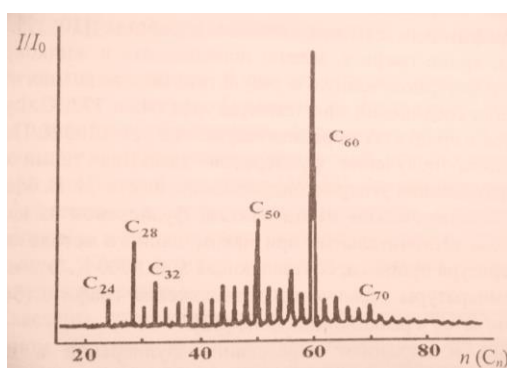


Рис. 4.9. Мас-спектр продуктів конденсації атомів вуглецю в газовій фазі

За сучасними уявленнями фулерени є самостабілізованими вуглецевими кластерами. Загально визнано, що гармонія стійкості систем різної природи і стабільність їх стану контролюється «золотою пропорцією», яка є універсальним об'єктивним законом самоорганізації матерії. Фулерени є універсальним прикладом самоорганізації і само подібності. Досконала структура молекули C_{60} є усіченим ікосаедром, велика вісь якого зв'язана з довжиною ребра п'ятикутника «золотим січенням» (співвідношення цих величин рівне 1,618 ...).

У процесі самоорганізації фулеренових структур виникають точки нестійкості системи, які відповідають переходом системи до термодинамічної самоорганізації, що контролюється їх прагненням мінімізувати вільну енергію,

до динамічної, контрольованої прагненням системи до мінімуму ентропії. Ці переходи засвідчують намагання вуглецевих кластерів до самостабілізації.

На даний час відомо багато способів синтезу фулеренів. Вперше їх виділили з продуктів конденсації парів графіту, одержаних внаслідок лазерного опромінювання графітових зразків. Фулерени отримують також у процесі спалювання графітових електродів в електричній дузі. Мас-спектр продуктів конденсації пари вуглецю показаний на рис. 4.9.

Для здешевлення фулеренів фірмою Frontier Carbon Corporation створена технологія, яка базується на згоранні в присутності Оксигену пари метилбензолу $C_6H_5CH_3$ (температура кипіння $110^{\circ}C$) або бензолу C_6H_6 . Синтез здійснюється при пульсуючій подачі прекурсорів у реакційну зону. Оригінальні способи ефективної екстракції цільового продукту з реакційної суміші, та прискореної його очистки знижують вартість фулерену C_{60} до 4 доларів США за грам.

Фулерени є ефективними матеріалами для акумулювання в них молекул водню. Вони здатні утримувати приблизно в 5 разів більше водню в порівнянні з металогідридними накопичувачами.

Увагу вчених привертає можливість використання фулеренів для вирішення проблем в біології, медицині і фармакології. Тут основне завдання полягає в створенні нетоксичних водорозчинних сполук на основі фулеренів, які можна вводити в живий організм і доставляти з кров'ю в орган терапевтичного впливу.

Висновки

Фулерени є четвертою алотропною модифікацією вуглецю. Вони, як пустотілі нуль-мірні (0 D) системи, мають форму випуклих багатогранників, утворених трьохкоординованими sp^2 -атомами вуглецю. Структурними фрагментами типових вуглецевих фулеренів є п'яти- і шестичленні кільця-пентагони C_5 і гексагони C_6 .

Фулерени можуть взаємодіяти з різними атомами, молекулами і комплексами ззовні своєї оболонки, утворюючи екзофулерени, а також

вміщувати атоми і молекули всередині свого вуглецевого каркасу - ці системи отримали назву ендofулеренів. Як базові фулерени, так і різні ендo- або екзoпохідні фулеренів можуть формувати кристалічні ґратки – фулерити. Молекули фулеренів володіють здатністю приєднувати до шести вільних електронів. Це робить їх сильними окиснювачами, здатними утворювати множину нових хімічних сполук з унікальними властивостями.

Фулерени є ефективними матеріалами для акумулювання в них молекул водню. Вони здатні утримувати приблизно в 5 разів більше водню в порівнянні з металогідридними накопичувачами.

На даний час відомо багато способів синтезу фулеренів. Вперше їх виділили з продуктів конденсації парів графіту, одержаних внаслідок лазерного опромінювання графітових зразків. Фулерени отримують також у процесі спалювання графітових електродів в електричній дузі.

Рекомендована література

1. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.А. Кластерные и наноструктурные материалы. Том II. Киев., Издат.дом «Академперіодика», 2001. – 588с.
2. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное моделирование. Екатеринбург: УрО РАН.2008. – 169с.
3. Шаскольская М.П. Кристаллография. Учебник для ВТУЗов. М.: Высш. Школа. 1976. – 391с.
4. Поклонский Н.А., Кисляков Е.Ф., Бубель О.Н., Вырко С.А. Карбододекаэдр и возможный путь образования фуллеренов и углеродных нанотрубок в плазме дугового разряда // Вестник Фонда фундаментальных исследований (Минск). №3. 2005. – С.18-36.
5. Murayama H., Tomonoh S., Alford J.M., Karpuk M.E. Fullerene Production in Tons and More: From Science to Industry // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. Vol.12, Nos. 1, 2, 2004. pp.1-9.

Контрольні запитання

1. За яких обставин виявлена нова алотропна модифікація вуглецю фулерен?
2. Як побудована кристалічна ґратка алмазу?
3. Який електронний стан атомів вуглецю в алмазі, графіті, та карбіні?
4. В чому полягає відмінність між гексагональною і ромбоедричною структурами графіту?
5. Які ізомерні форми має карбін?
6. Чим обумовлена висока електропровідність графіту?
7. Скільки пентагонів C5 та C6 містить фулерен C60?
8. Яку будову має оніон?
9. Чим відрізняються екзофулерени від ендофулеренів?
10. Чи можуть фулерени формувати кристалічну ґратку?