

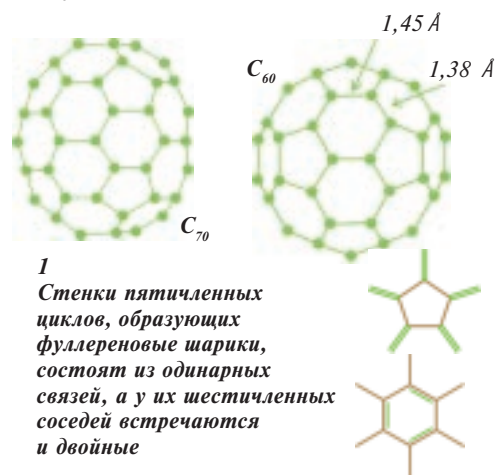
Пасьянс фуллеренового паука

П.А.Трошин,

Институт проблем химической физики РАН
г.Черноголовка

Какие фуллерены дороги сердцу химиков?

Для начала напомним читателю, что фуллерены получают разными способами, а важнейшие из них — электродуговое испарение графита и совсем недавно придуманный японскими учеными пиролиз угля. Однако независимо от используемого метода, в наибольших количествах образуются фуллерены C_{60} и C_{70} (рис. 1). Содержание C_{60} составляет 80–85% от общей массы полученной смеси фуллеренов, C_{70} — 14–9%. На другие, высшие, фул-



1
Стенки пятичленных циклов, образующих фуллереновые шарики, состоят из одинарных связей, а у их шестичленных соседей встречаются и двойные

лерены приходится оставшиеся 1–2%. Поэтому к настоящему времени детально изучены лишь химические свойства C_{60} и C_{70} как наиболее доступных из фуллеренов. По своему строению каркасы C_{60} и C_{70} весьма сходны, они построены из 12 пяти- и разного числа шестиугольных фрагментов. Обе молекулы содержат значительное количество двойных связей (30 и 35), однако, эти связи совсем не похожи на те, что находятся в бензольных кольцах: те кольца плоские, а ячейки, составляющие каркас фуллера, — объемные, их двойные связи в значительной степени локализованы. Поэтому отнесение фуллеренов к ароматическим соединениям — явно ошибочно. Длина одинарной связи составляет 1,45 Å, а двойной — 1,38 Å. Сравнение этих величин с длинами чисто одинарной связи в этане (1,54 Å)

Мы не раз рассказывали о фуллеренах, но до химии этих красивейших молекул дело не доходило. А ведь только с появлением таких углеродных мячиков химики получили в свои руки небывалый объект: объемный и обладающий высокой степенью симметрии. Изучение фуллеренов подобно раскладыванию сложного пасьянса. При первом взгляде на углеродные сферы кажется, что понять хитросплетения реакций, в которые они способны вступать, невозможно. Однако по мере раскладывания молекул-карт начинает проступать система в перемещениях атомов и раскрытии связей между ними. И вот вдруг открывается вся грандиозная картина плетения сетей вокруг молекул-сфер. Ниже — история о том, как реагируют фуллерены с другими веществами и что из этого получается.

и двойной связи в этилене (1,35 Å) говорит о том, что некоторое сопряжение между одинарными и двойными связями в фуллерене все-таки присутствует. Однако оно все же ближе к сопряжению связей в 1,3-бутадиене, чем в полностью ароматичном бензоле. Вот эта-то неароматичность и определяет химические свойства фуллеренов, которые в основном связаны с раскрытием двойных связей каркаса под действием различных реагентов.

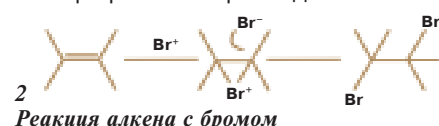
Молекула C_{60} высокосимметрична (это усеченный икосаэдр), и все ее атомы, а также двойные и одинарные связи эквивалентны. Благодаря этому раскрытие любой связи каркаса приводит к одному и тому же продукту. У молекулы C_{70} симметрия ниже; в ней присутствуют пять типов неэквивалентных атомов углерода и восемь неэквивалентных связей, поэтому в его реакциях образуется смесь из трех-четырех изомеров, разделять которые непросто. Вот химики и предпочитают пока что работать с C_{60} , благо и выход его значительно больше, чем у менее симметричного собрата.

Любители электронов

Коль скоро фуллерен больше похож не на бензол, а на этилен, стоит посмотреть, как себя ведет этот его дальний родич.

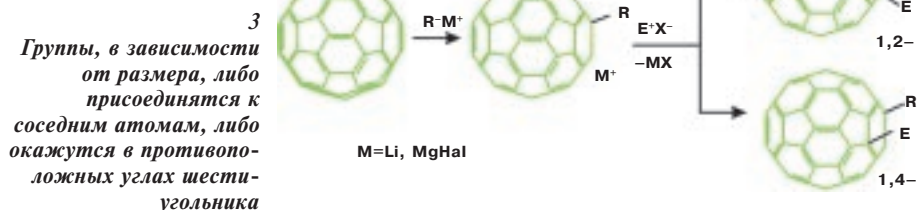
Главная отличительная черта этилена — повышена электронная плотность в области двойной связи. В результате он охотно реагирует с частицами, у которых электронов недостает. Будучи любителями электронов — электрофилами, — те готовы бороться с этиленом. Яркий пример — известная реакция этилена, да и других алкенов, с галогенами, например с бромом. Начинается она с образования сильного

электрофила — частицы Br^+ , которая присоединяется по двойной связи, и получается бромониевый ион. Он находит способ присоединить второй ион Br^- и дать 1,2-дибромэтилен (рис. 2). Подобным образом к алкенам присоединяют различные молекулы, и в общем случае этот механизм называют электрофильным присоединением.



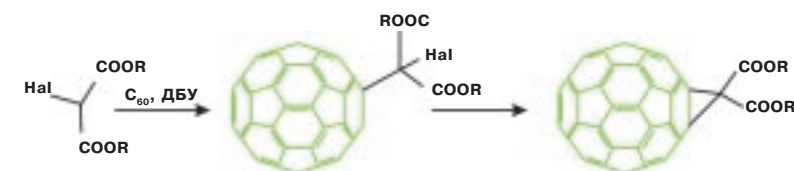
В отличие от этилена, фуллерены любят электроны — уникальное строение обеспечивает сильный дефицит электронной плотности. Поэтому углеродные сферы реагируют с электроноизбыточными частицами — нуклеофилами. Как правило, эта реакция протекает так: двойная связь какой-то из ячеек фуллеренового скелета раскрывается и к ней присоединяется молекула нуклеофила. Оставшийся обрывок связи приобретает отрицательный заряд, и его компенсирует какой-нибудь любитель электронов.

Один из наиболее сильных органических нуклеофилов — это карбанионы, частицы, которые несут отрицательный заряд на атомах углерода. Более или менее точно такому определению соответствуют металлорганические соединения типа $RMgX$ (реактивы Гриньяра) и RLi (где R — алкильная группа): они мгновенно реагируют с фуллереном и образуют соответствующие фуллереновые анионы. Далее их дезактивирует протон или какой-либо другой электрофил. В результате образуются либо продукты 1,2-присоединения (если размер вводимых групп невелик), либо продукты 1,4-присоединения (рис. 3).

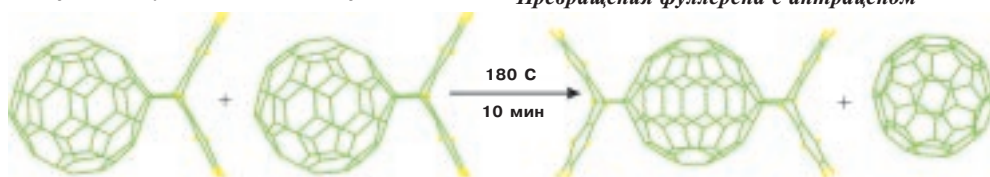


Широкого использования в химии фуллеренов эта реакция не получила: видимо, число реагентов RMgX и RLi слишком ограничено.

Наиболее важна в химии фуллеренов реакция присоединения карбанионов, стабилизированных двумя сложноэфирными группами. Эта реакция для фуллерена C_{60} была одной из первых — ее открыл в 1993 году немецкий химик К.Бингель. Будучи усовершенствованным его коллегой А. Хиршем, метод получил название Бингеля–Хирша. Проводят реакцию, например, так: берут галогензамещенный эфир малоновой кислоты, у которого от группы CH_2 отходят два фрагмента вида COOR ; такую конфигурацию называют малонатной группой. Под действием сильного основания эфир превращается в анион, который присоединяется к каркасу фуллерена. Получается фуллереновый анион. Далее он атакует малонатную группу и замещает атом галогена. Последний уходит в виде аниона, и реакция заканчивается образованием циклопропанового фрагмента, присоединенного к фуллереновому каркасу. Получаемые соединения положено называть метанофуллеренами, а в состав сложного эфира могут входить самые разные группы R. В результате можно получить такую красивую структуру, как на рис. 6.



Когда к каркасу фуллерена присоединяются два циклопропановых фрагмента, получается смесь из восьми изомеров. Чтобы избежать этой неприятности, малонатные остатки можно жестко связать каким-нибудь «жгутом», например порфирином или краун-эфиром (рис. 6). Избежать появления изомеров удается и при одновременном присоединении шести групп, которые образуют вполне симметричный псевдооктаэдр (в нем все шесть групп симметрически эквивалентны). А большее число групп никому пока присоединить не удалось.

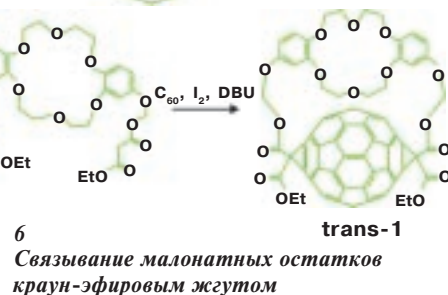


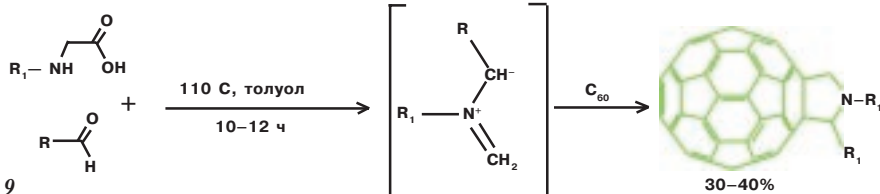
Плетение сетей

Сети с участием фуллеренов получают в результате реакции циклоприсоединения. В одном из вариантов такой реакции — реакции Дильса–Альдера — один компонент жертвует для образования общего шестичленного цикла четыре атома углерода, а другой — два. Именно в роли второго и выступает фуллерен. Эта реакция обычно обратима, а получаемые про-

дукты термически нестабильны, что и ограничивает ее применение в химии фуллеренов. Однако иногда удается получать весьма необычные и очень красивые соединения (рис. 7). Порой и малая стойкость оказывается на руку. Например, соединение фуллерена с антраценом при нагревании до 180°C в твердом виде диспропорционирует, давая молекулу, в которой антрацен присоединен с двух противоположных сторон к углеродной сфере (рис. 8). Уникальность этой реакции в том, что из восьми возможных изомеров получается один-единственный. Это не случайно: реакция проходит в твердом теле. В растворе же получается сложная смесь продуктов.

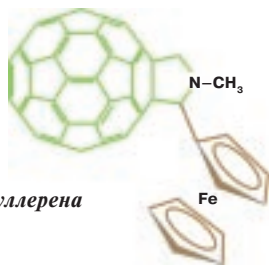
Одна из важнейших реакций фуллеренов — присоединение азотметанилидов (рис. 9), в результате которой образуются гетероциклические производные — пирролидинофуллерены. Открыта эта реакция была почти одновременно с реакцией Бингеля–Хирша итальянцем М.Прато, по имени которого и была названа. Ее значение велико, поскольку с ее по-





9 Так получают гетероциклические производные

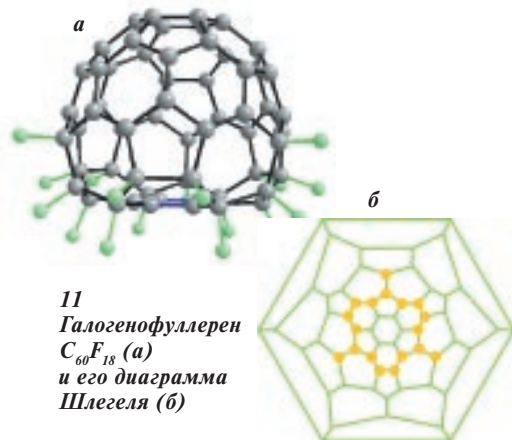
10 Соединение фуллерена с ферроценом



мощью удается вводить самые разнообразные фрагменты, например, как на рис. 10.

Гидридные рога и фторидные шипы

Когда говорят о реакции радикального присоединения — а это четвертый тип важнейших реакций с фуллеренами, — то имеют в виду прежде всего образование гидридов и галогенидов. В мягких условиях получают гидриды с 2–8 атомами водорода. Такие реакции необратимы и приводят к получению смеси изомеров. А вот при высокой температуре с участием, скажем, дигидроантрацена, который служит донором атомов водорода, идет обратимая реакция, дающая высшие гидриды: $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_{36}$. Аналогичным способом получают фториды того же состава. В первом из них все атомы водорода или фтора располагаются только на одной полусфере фуллеренового мячика. Как показало рентгеноструктурное исследование фторфуллерена $C_{60}F_{18}$, сфера после этого с одной стороны становится почти плоской (рис. 11 а). Центральное шестичленное кольцо в этой молекуле становится ароматичным (в отличие от шестичленных гексатриеновых фраг-



11 Галогенофуллерен $C_{60}F_{18}$ (а) и его диаграмма Шлегеля (б)

ментов в исходном каркасе C_{60}). Американский теоретик Х.Шлегель придумал, как изображать строение такой сложнейшей молекулы, не рисуя каждый раз ее в трехмерном виде: в диаграмме Шлегеля центральный шестичленный фрагмент растягивают и, словно глядя сквозь него, видят расположение всех атомов. Жирные точки на диаграммах отображают те атомы углерода, к которым присоединены дополнительные атомы или группы (рис. 11 б). В отличие от $C_{60}H_{18}$, гидрид $C_{60}H_{36}$ и фторид $C_{60}F_{36}$ образуются в виде смеси трех изомеров. Фуллереновый каркас в них деформируется со всех сторон и начинает напоминать скорее пирамиду, чем сферу. А вот высший фторид $C_{60}F_{48}$ вновь вполне сферичен — в нем атомы фтора полностью покрывают поверхность фуллеренового каркаса. Нет изомеров и у $C_{60}F_{20}$ — у него все атомы фтора расположены по экватору.

Из хлоридов фуллеренов долгое время единственным был $C_{60}Cl_6$, но совсем недавно были получены высшие хлориды $C_{60}Cl_{24}$, $C_{60}Cl_{28}$ и два изомера $C_{60}Cl_{30}$, один из которых обладает поистине уникальным строением. В этой молекуле к каждой полусфере фуллеренового каркаса присоединены по 15 атомов хлора (сходство с $C_{60}F_{18}$), по полюсам располагаются ароматические шестичленные фрагменты, а на экваторе — ароматичный 18-аннуленовый фрагмент (рис. 12)! Такая тройная ароматичность обуславливает высокую стабильность этого соединения.

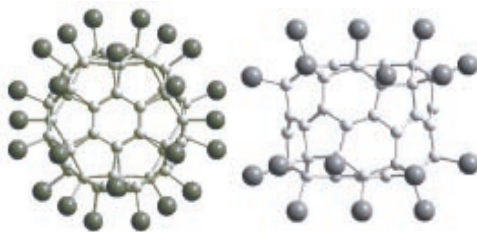
Скрытые карты фуллеренового пасьянса

Итак, значительную часть пасьянса мы, с помощью многочисленных ученых, которые открыли все эти удивительные реакции, сложили. Правда, природа значительно богаче карточной игры — в ее колоде не 104, а бесчисленное множество карт.

Одна из них — удивительные фуллереновые соли, фуллериды металлов. При их образовании атомы металла (щелочного, щелочноземельного, а то и менее активного) прячутся в пустоты кристаллической решетки фуллерена, отдавая ему свои электроны.

Особое внимание ученых к фуллеридам связано с тем, что у соединений состава M_3C_{60} (где М — атом К, Rb, Cs) обнаружена высокая проводимость и даже сверхпроводимость (при температурах вплоть до 80 К). Их строение очень интересно. Например, в кристаллах $[Ba(NH_3)_9]C_{70} \cdot 7NH_3$ каркасы C_{70} соединены в полимер одинарной связью. Порой молекулы фуллерена объединяются в димеры; иногда образуются сетки, в которых каждая молекула фуллерена соединена с четырьмя соседями.

Другая скрытая карта — фуллереновые сосуды. Полость углеродной сферы достаточно велика, чтобы в нее поместился отдельный атом или даже молекула. Такая внедренная частица приобретает совсем другие, порой удивительные, свойства. Например, атом азота, заключенный в каркас C_{60} , совсем не стремится вы-



12 Две проекции хлорида $C_{60}Cl_{30}$

рваться оттуда или образовать какие-либо связи с атомами углерода фуллеренового каркаса. Фуллереновые мячики с внедренными атомами азота по-прежнему обладают свойствами C_{60} и вступают, например, в реакцию Бингеля. Факт существования изолированного атома азота при комнатной и даже повышенной температуре поистине удивителен, ибо, для того чтобы получить атомарный азот другим способом, требуется затратить немало сил и энергии. Сейчас непонятно, как разыграть эту карту. Однако если бы нашелся способ легкого получения таких эндофуллеренов и последующего столь же легкого освобождения атомов азота, в распоряжении человечества оказалось бы мощнейшее химическое хранилище энергии. А сколько еще удивительного может открыться под теми картами, которые мы пока видим только с рубашки. Если кому это и известно, так только тем исследователям, кого фуллереновые сети опутали и зачаровали своей красотой. Когда-нибудь и мы об этом узнаем.



Фуллереновые чудеса

Все новые и новые химики пытаются найти достойное применение красивым конструкциям, получаемым на основе углеродных сфер. И некоторым это удается.

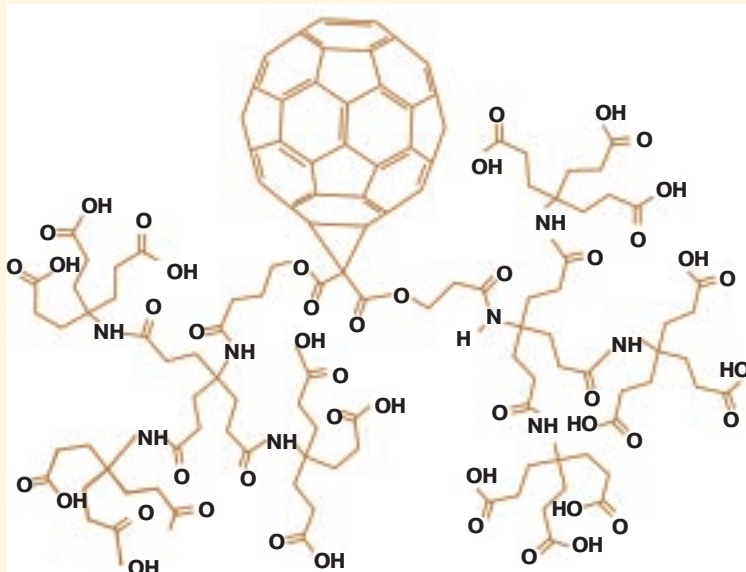


ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

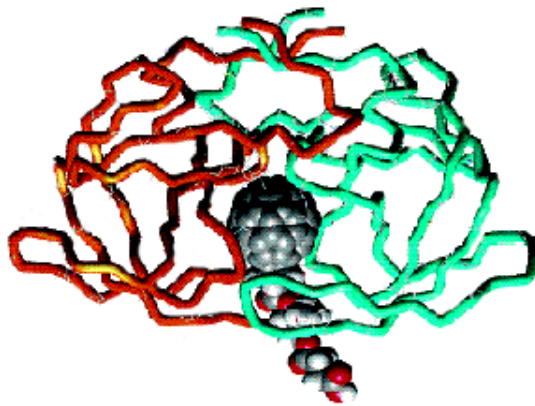
Фуллерен лечит СПИД?

В настоящее время на основе производных фуллеренов весьма активно разрабатывают различные медицинские препараты. В частности, большие надежды связаны с возможностью найти лекарство от СПИДа. Его вирус весьма изменчив, но в одном нам повезло: важнейший белок, ответственный за проникновение вируса в кровяные клетки — ВИЧ-1-протеаза, — имеет сферическую полость диаметром 10 А, форма которой остается постоянной при всех мутациях. Такой размер почти совпадает с диаметром молекулы фуллерена! Об этом написал один из студентов американскому профессору Ф.Вудлу в том самом незабываемом для химии фуллеренов 1993 году. Профессор пригласил студента работать к себе в лабораторию, и вскоре вышла их статья, в которой они доказали, что производные фуллеренов действительно ингибируют ВИЧ-1-протеазу. С тех пор были проведены сотни экспериментов, много разных производных фуллерена были синтезированы. Но самым перспективным оказалось лишь одно из них. Оно растворимо в воде и вполне успешно «затыкает» активный центр ВИЧ-протеазы (рис. 1), без которой невозможно образование новой вирусной частицы. Сейчас это вещество проходит последнюю стадию клинических испытаний.

Более того, различные производные фуллеренов показали себя эффективными средствами для лечения онкологических заболеваний и бактериальных инфекций.



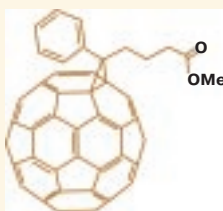
1
Метанофуллерен такого строения (а) отлично помещается в полость протеазы ВИЧ (б) и не дает ей работать



Материал третьего тысячелетия

Некоторые производные фуллеренов оказались уникальными материалами, на основе которых были созданы так называемые пластиковые солнечные батареи. Активный слой батареи — смесь производного фуллерена (рис. 2) и проводящих полимеров (политиофенов, полифениленвиниленов). В этих полимерах все двойные связи сопряжены и образуют нанопровода, по которым легко переносится заряд. Принцип работы батарей так же прост: при облучении видимым светом электрон с полимера (это донор) переносится на фуллерен. Далее электрон мигрирует по соседним фуллереновым шарикам, стремясь к алюминиевому аноду. А положительные заряды (так называемые дырки) бегут по цепи по-

2
Подобное соединение фуллерена когданибудь поможет создавать солнечные батареи из углерода



лимера к прозрачному катоду — тонкому слою оксида индия-олова, нанесенному на полимерную подложку.

Процесс производства батарей несложен. Устройство, напоминающее струйный принтер, заряжают картриджами с раствором производного фуллерена и полимера. Вместо бумаги в

принтер вставляют полимерную пленку с проводящим слоем и запускают печать. Далее поверх напечатанной солнечной батареи похожим методом наносят алюминиевый анод.

Готовое изделие представляет собой пленку, которую можно скатывать в рулоны, придавать ей нужный цвет, форму и даже разрезать. Такой материал уже начинают использовать для облицовки стен зданий, производственных корпусов и крыши. Возникает вопрос: ведь производные фуллерена дороги? Да, дороги. Но толщина наносимого слоя составляет полсотни нанометров, а, значит, одного грамма производного фуллерена хватает на сотни квадратных метров пленки.

П.А.Трошин