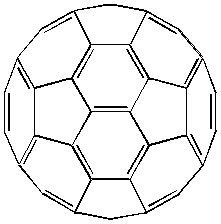


Для химика, основные области интересов которого - изучение превращений известных веществ и синтез новых, элементарный углерод - не самое интересное из веществ. Ситуация замечательным образом изменилась в 1985 г., когда семейство аллотропов углерода, насчитывавших в то время графит и алмаз, обогатилось фуллеренами. Новая форма углерода растворима в целом ряде органических растворителей, что исключительно важно для осуществления химических превращений.

Фуллерены построены из пятиугольников и шестиугольников, в вершинах которых лежат атомы углерода. Наименьшим стабильным фуллереном является бакминстерфуллерен C60 (Рисунок 1). Его следующим устойчивым гомологом является C70, за которым следуют C76, C78, C82, C84, C90, C94, C96 и т.д. В основе строения их молекул лежит одно из следствий теоремы Эйлера, которое говорит о том, что для выстилания сферической поверхности необходимо n шестиугольников и 12 пятиугольников, за исключением n = 1.

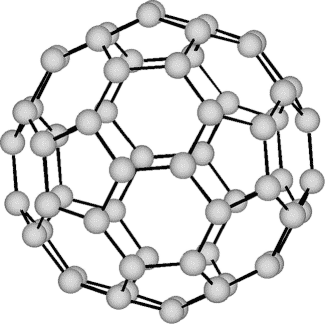
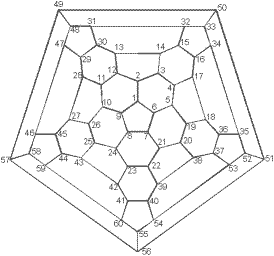
По сравнению с двумерными молекулами, такими, как плоский бензол, фуллерены кажутся шедеврами трехмерной архитектуры, взывающими к эстетическому вкусу ученых, в результате чего, вероятно, эта область химии так бурно развивается в последнее десятилетие. Для химиков-синтетиков открылась возможность получения бесчисленных производных, комбинируя фуллерен с представителями множества известных классов веществ. Одним из первых были поставлены вопросы: каким типом реакционной способности обладает фуллерен? Можно ли его представлять себе как трехмерный аналог бензола? Как устроены его производные и какими свойствами они обладают?

В соответствии с правилами IUPAC фуллерен C60 получил название, которое слишком неудобно для повседневного употребления: гентриаконтацикло-[29.29.0.02,14. 03,12.04,59.05,10. 06,58.07,55.08,53. 09,21.011,20.013,18. 015,30.016,28.017,25. 019,24.022,52.023,50. 026,49.027,47.029,45. 032,44.033,60.034,57. 035,43.036,56.037,41. 038,54.039,51.040,48. 042,46]-гексаконта- 1,3,5(10),6,8,11, 13(18),14,16,19, 21,23,25,27,29(45), 30,32(44),33,35(43), 36,38(54),39(51), 40(48),41,46,49, 52,55,57,59- триаконтаен. Однако возможность существования огромного числа изомеров требует введения более простой номенклатуры. Так, C60 предложено называть [5,6]-фуллереном-60-Ih, где цифры 5 и 6 указывают на структурные единицы молекулы - пятиугольники и шестиугольники, а цифра 60 обозначает общее число атомов углерода в молекуле. Так как у простейших фуллеренов существует только по одному стабильному изомеру, их названия упрощают до фуллерена-60 и фуллерена-70. При записи структурных формул атомы углерода с обратной стороны сферы опускают для ясности (Рисунок 2). Шлегель предложил нумеровать атомы углерода по часовой стрелке, начиная с шестиугольника (Рисунок 3).



*Рисунок 1. Шаростержневая модель молекулы фуллерена-60. Рисунок 2. Проекционная формула фуллерена-60.*

*Рисунок 3. Диаграмма Шлегеля для нумерации атомов фуллерена-60.*



*Физические свойства*

Внешне фуллерены представляют собой мелкокристаллические порошки черного цвета, лишенные запаха. В воде, этаноле, ацетоне и других полярных растворителях они практически нерастворимы, зато в бензоле, толуоле, фенилхлориде растворяются с образованием окрашенных в красно-фиолетовый цвет растворов. Замечательно, что если к насыщенному раствору C60 в диоксане, имеющему желто-коричневый цвет, добавить каплю стирола, мгновенно происходит явственное изменение окраски раствора на красно-фиолетовую, объясняемую образованием комплекса (сольвата).

Энтальпия образования фуллерена-60 составляет приблизительно 42.5 кДж/моль, а C70 - 40.3 кДж/моль. Это говорит о том, что они менее стабильны, чем графит (0 кДж/моль) и алмаз (1.67 кДж/моль), причем с увеличением размеров сферы (то есть по мере увеличения числа атомов углерода) энтальпия образования асимптотически стремится к энтальпии графита, так как сфера все более напоминает плоскость.

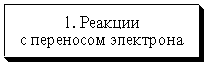
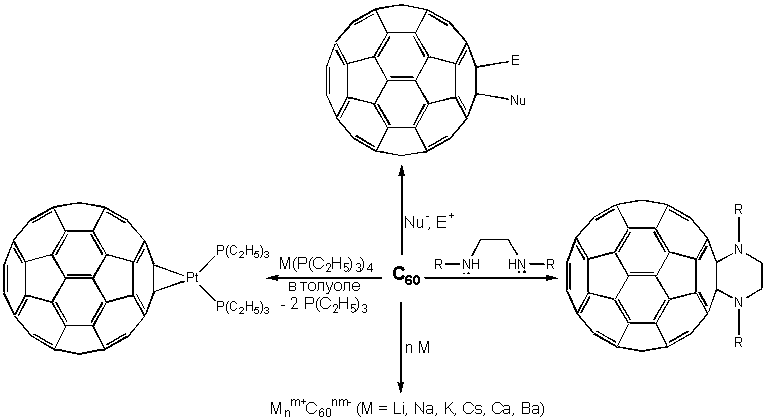
Твердый C60 имеет гранецентрированную кубическую решетку при комнатной температуре, его плотность составляет 1.68 г/см3. Ввиду слабого межмолекулярного взаимодействия молекулы свободно вращаются. Ниже 0° С происходит превращение в кубическую решетку. Фуллерен-70, свободное вращение которого слегка затруднено по причине асимметричности молекулы, испытывает фазовый переход при более низкой температуре.

Из насыщенных растворов в ароматических растворителях фуллерены при низких температурах выпадают в виде кристаллосольватов вида C60·Xn, где в качестве X выступают бензол, толуол, стирол, ферроцен и другие молекулы.

Следует добавить, что так как энтальпия растворения фуллерена в большинстве растворителей положительна, при повышении температуры растворимость, как правило, ухудшается.

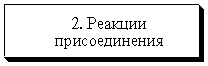
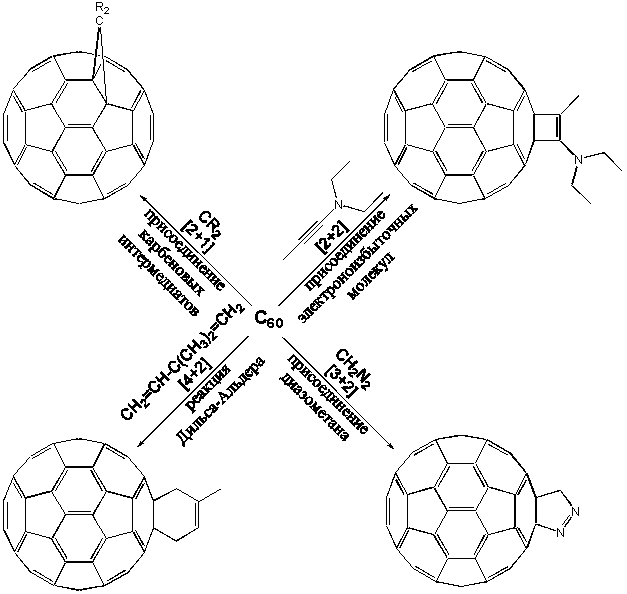
***Реакционная способность фуллеренов***

Фуллерены зачастую сравнивают с ароматическими углеводородами, что не совсем верно, так как наиболее типичные для бензола реакции замещения невозможны для фуллеренов, не имеющих атомов водорода. На этом основании можно выделить три основных типа реакций:

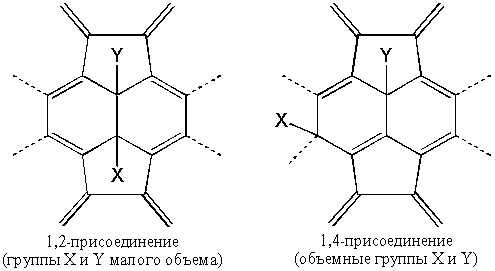


Сравнение химического поведения фуллерена с другими молекулами показывает, что C60 обычно ведет себя как электронодифицитный полиолефин, для которого делокализация электронов не имеет такого же значения, как для бензола. Принимая от 1 до 6 электронов, фуллерен-60 превращается в анион, причем в качестве доноров электронов могут выступать электрический ток, щелочные или щелочноземельные металлы или органические молекулы-доноры.

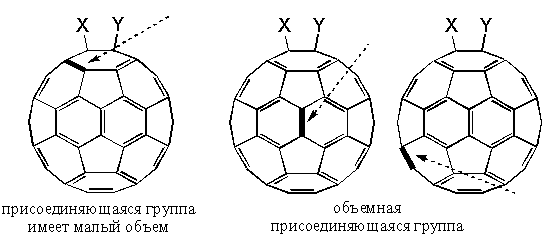
Подобно алкенам, фуллерены легко образуют продукты циклоприсоединения; например, в реакции Дильса-Альдера он, обладая электронодифицитным характером, выступает в качестве диенофила:



Многие из таких аддуктов обладают замечательной устойчивостью, хотя при этом неизбежно нарушается идеальная сфера молекулы C60, так как атомы углерода, к которым оказываются присоединенными заместители, обладают тетраэдрическими орбиталями (sp3-гибридизация), что деформирует молекулу. Поэтому, несмотря на то, что многие реакции присоединения являются экзотермическими, выделение тепла по мере введения новых групп уменьшается. Вместе с тем появляется вопрос о региоселективности присоединения. Как правило, первая молекула присоединяется в положение 1,2-, то есть в линии, где соприкасаются два шестиугольника (Рисунок 3) или в 1,4-, если группы являются объемными и испытывают пространственные затруднения.



Вопрос о месте присоединения второй группы не так прост и потребовал серьезных исследований. В случае фуллерена-60 места атаки указаны стрелками:



Наиболее интересными из этих реакций являются такие, в которых сфера молекулы раскрывается обратимо. Это открывает путь к получению эндоэдральных соединений. Помещение внутрь сферы атома инертного газа приводит к нейтральным системам, а если внутри оказывается ион, образуется соль. Такие соли, получившие условное название “молекулярных атомов” необычны тем, что центральное “ядро” в них заряжено положительно, а окружающая его оболочка - отрицательно. Теоретически возможно помещение внутрь самых необычных молекул или молекул в необычных состояниях, обычное время жизни которых не превышает миллисекунд, например, синглетного кислорода, карбокатионов и др.   
Показано, что многие из эндоэдральных соединений могут обладать высокой биологической активностью, что позволит применять их в медицине.

Далее будут кратко рассмотрены реакции названных типов.

**Реакции с переносом электрона**

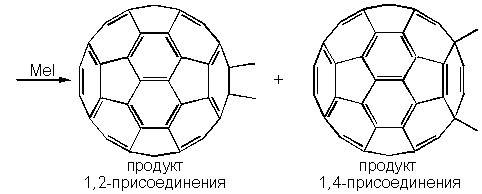
***Химические свойства: восстановление***

Исторически первым изученным из химических свойств фуллерена было его восстановление. Как только стала понятной электрофильная природа фуллерена, были осуществлены различные реакции, например с активными металлами, энергичными органическими молекулами - донорами электронов, электрохимическое восстановление, для получения фуллереновых солей. 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 перхлорате тетра-*н*-бутиламмония (ТБАClO4), который достаточно полярен для растворения образующегося по приведенной схеме темно-красного дианиона:



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



Очень легко происходят реакции 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.

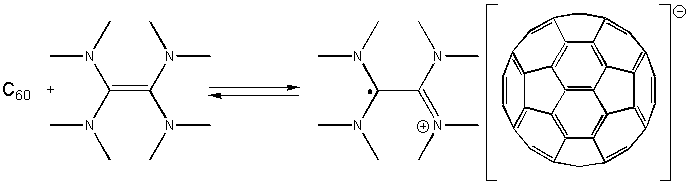


Обработка полученных полианионов алкилйодидами приводит к полиалкилированным фуллеренам; таким образом был получен C60(CH3)24.   
Открытие сверхпроводимости комплексов C60 со щелочными металлами привлекло внимание научного сообщества к этому классу соединений. Первой полученной солью этого типа был K3C60, переход которого в сверхпроводящее состояние совершается при 19.3 К. За короткое время было синтезировано и изучено значительно количество таких соединений, изменяющихся на воздухе, но устойчивых к нагреванию. Так, K6C60 разлагается в запаянной трубке при 550 ° С по схеме:



Образование фуллеридов металлов объясняется внедрением ионов в гранецентрированную кубическую решетку, где они занимают свободные тетраэдрические о октаэдрические полости. Например, в соединении Na2C60 ионы натрия занимают две тетраэдрические полости, не изменяя параметров кристаллической решетки фуллерена-60. Более объемные ионы, чем Na+, заметно деформируют решетку, обусловливая низкотемпературную сверхпроводимость при условии, что фуллерен существует в виде аниона C603-.

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 исключительно 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 они диссоциирует на фуллерен и молекулу - донор электронов:

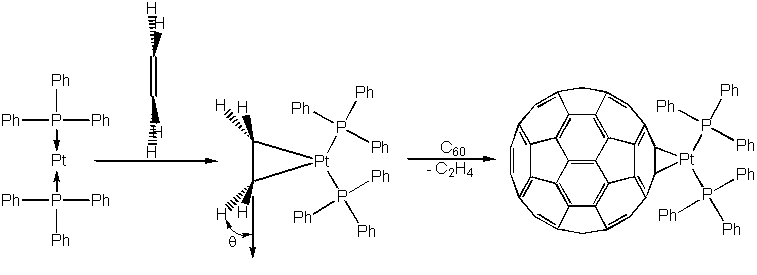


Полученный комплекс обладает уникальными для органических молекул магнитными свойствами (температура перехода в ферромагнитное состояние 16.1 К).

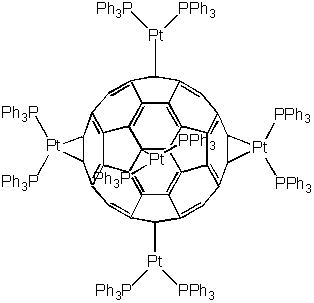
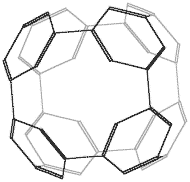
***Образование комплексов с переходными металлами***

Высокое сродство молекул C60 и C70 к электрону проявляется в склонности к образованию комплексов с пеходными металлами. Изучение кристаллической структуры получающихся соединений привело к выводу, что процесс комплексообразования переходных металлов с фуллереновым ядром по сути такой же, как и хорошо известная реакция комплексообразования с электронодифицитными алкенами.

Так, при взаимодействии ди(трифенилфосфин)платины с этиленом (представляющим собой плоскую молекулу) образуется комплекс, сокращенно обозначаемом (Ph3P)2Pt(2-C2H4), в котором атомы водорода в молекуле этилена более не лежат в плоскости, а отклонены на угол  , что является мерой прочности донорно-акцепторных связей. Такое изменение конфигурации заместителей усиливается при наличии в молекуле этилена более электроноакцепторных заместителей, чем водород. С раствором фуллерена-60 в толуоле (Ph3P)2Pt(2-C2H4) образует окрашенный в изумрудно-зеленый цвет комплекс (Ph3P)2Pt(2-C60).



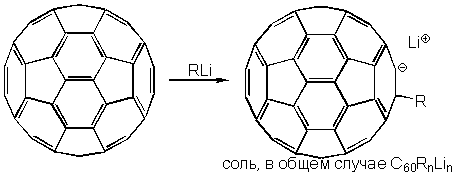
Интересно, что образование комплекса, включающего шесть атомов платины, и соответственно имеющего на 6 двойных связей меньше, чем исходный фуллерен, увеличивает степень делокализации электронов в оставшихся бензольных кольцах. Иными словами, образовавшаяся структура имеет более ароматический характер, чем сам фуллерен-60. Проявлением этого является уравнивание длин углерод-углеродных связей в восьми шестиугольниках:



***Нуклеофильное присоединение***

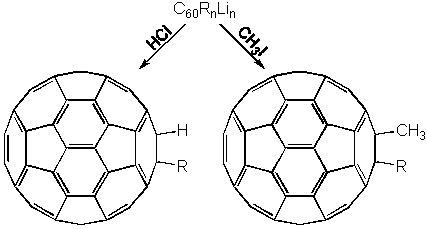
Проявление молекулой C60 окислительный свойств по отношению к щелочным металлам, как было показано ниже, указывает на то, что фуллерен является электронодифицитной молекулой. Рассмотрение же химического строения молекулы представляет фуллерен скорее как сопряженный полиен, в составе могут быть выделены фрагменты структуры искаженного [5]-радиалена и циклогексатриена, чем как “сверхароматическое” соединение. Характерной реакцией такого полиена оказывается нуклеофильное присоединение. Уникальность фуллерена в этом случае заключается в исключительном разнообразии образующихся продуктов, что создает большие трудности для выделения их в чистом виде.

Фуллерен-60 легко взаимодействует с литийорганическими соединениями и реактивами Гриньяра, образуя в качестве первичных интермедиатов анионы RC60-. Процесс проходит очень быстро; например, в толуоле осадок солей выпадает практически мгновенно:



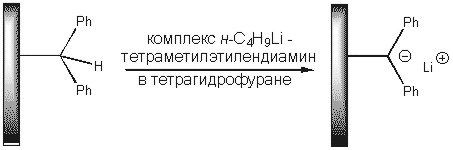
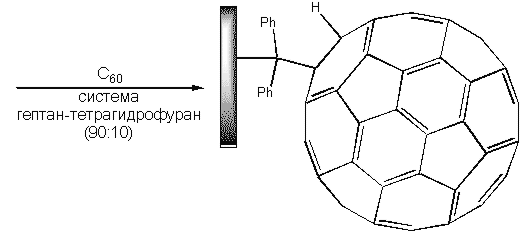
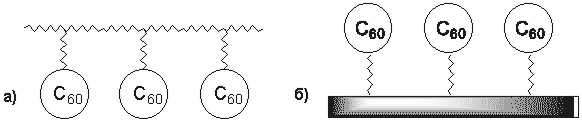
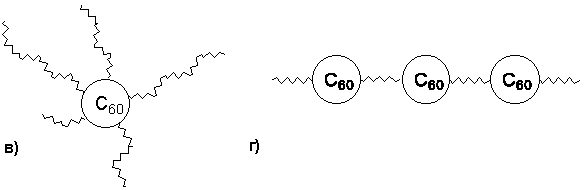
Дальнейшая обработка, например, раствором хлороводорода в метаноле позволяет получить производные гидрофуллеренов, а йодистым метилом - метилфуллеренов:

Сродство фуллерена к С-нуклеофилам может проявляться в возможности получения полимеров C60. Такие фуллерены (Рисунок 4) представляют интерес по следующим соображениям: 1) свойства полимера сочетаются со свойствами фуллерена, 2) при соответствующем подборе мономеров они могут образовывать плотные мономолекулярные пленки, проявлять устойчивость к растворителям и быть неплавкими, а также 3) обладать необычными электрическими, оптическими и каталитическими свойствами.

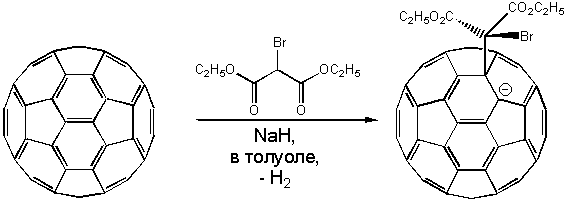


***Рисунок 4. Четыре прототипа полимеров, включающие структурную единицу C60: а) прикрепленные к цепи, б) прикрепленные к поверхности (привитые), в) дендритные (ветвящиеся), г) цепочечные.***

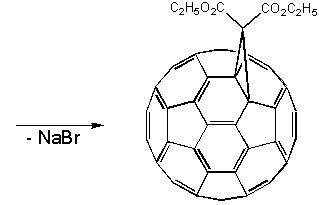
Одним из способов получения, например, привитых полимеров, может служить следующая схема (в качестве основы использована полиэтиленовая пленка с поверхностными дифенилметильными группами):



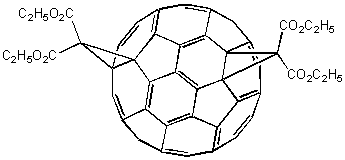
Стабилизация активных интермедиатов RC60- может быть осуществлена путем внутримолекулярного нуклеофильного замещения (*SNi*), если R представляет собой уходящую группу. Как показал Бингель, при взаимодействии с  -галогенэфирами и  -галогенкетонами осуществляется гладкое циклопропанирование фуллерена, например, реакция с броммалоновым эфиром (диэтилброммалонатом) с участием гидрида натрия в толуоле осуществляется при комнатной температуре, причем моноаддукт может быть выделен хроматографией на колонке:



В тех же условиях возможно образование бис-аддукта, то есть вещества, в составе которого содержатся два циклопропановых кольца. Для фуллерена-60 изомеров такого вида будет восемь, из которых преобладает следующий:

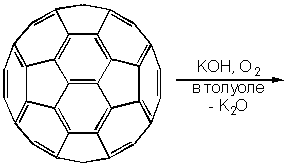
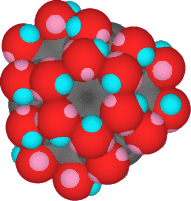


Еще одним примером реакции нуклеофильного присоединения является гидроксилирование, которое протекает при нагревании толуольных растворов фуллеренов с избытком едкого кали; в осадок выпадают фуллеролы (гидроксофуллерены, C60(OH)n).



Интересно, что C70 в этих условиях взаимодействует быстрее, чем C60, что позволяет судить о ходе реакции по окраске раствора: раствор C60 окрашен в красно-фиолетовый цвет, а C70 - в винно-красный.

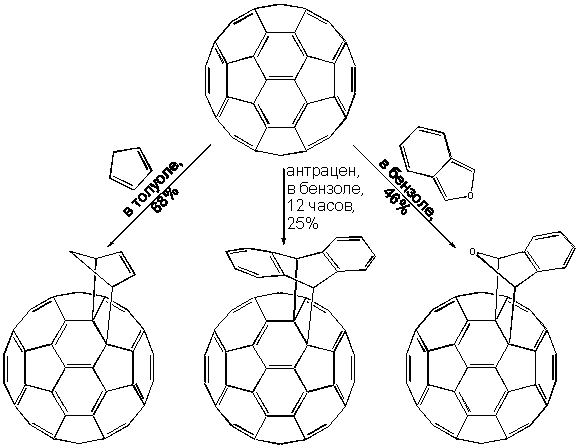
**Реакции присоединения**



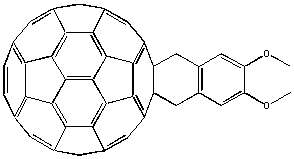
***Реакции циклоприсоединения***

При реакциях циклоприсоединения активную роль всегда играют двойные связи шестичленного кольца, выступая как в качестве диенов, так и диенофилов. Огромное количество циклоаддуктов, которые при этом можно получить, сильно способствовало повышению интереса исследователей к химии фуллеренов. Эта реакция оказалась мощным инструментом, позволяющим вводить в C60 практически любые функциональные группы, получая вещества, многие из которых выдерживают нагревание до 400 ° С без разложения.

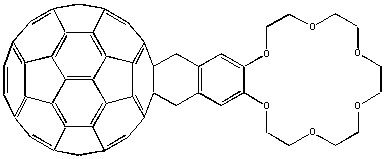
Наиболее типичными являются реакции Дильса-Альдера ([4+2]циклоприсоединение), в которых фуллерен выступает в качестве диенофила. В случае активных диенов характер устанавливающегося равновесия таков, что выход аддуктов весьма высок, а их очистка возможна методами жидкостной хроматографии с использованием толуола в качестве элюента:



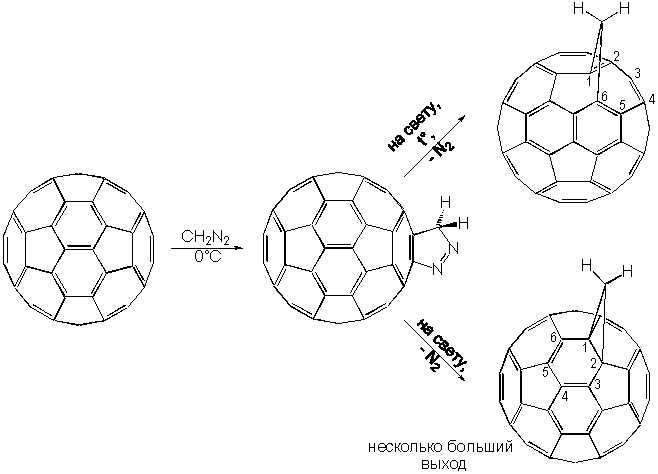
Синтезированный по сходной схеме аддукт содержит электроноизбыточную диметоксифельную группу и электронодифицитный C60 в составе одной молекулы, что обусловливает внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие:



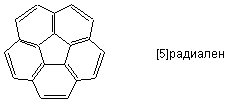
Растворимость другого аддукта, полученного с использованием эфира бензо[18]краун-6, в полярных протонных растворителях, сильно зависит от концентрации ионов K+; это приводит к выводу, что эфирная группировка практически не взаимодействует с фуллереновой частью молекулы:



Другим важным типом реакций циклоприсоединения является реакция с диазометаном ([3+2]циклоприсоединение), в ходе которого фуллерен ведет себя как 1,3-диполярофил. При обработке раствора C60 в толуоле диазометаном интермедиат (пиразолин) оказывается относительно устойчивым, как показал Вудль, и разлагается на смесь изомеров только под действием света:

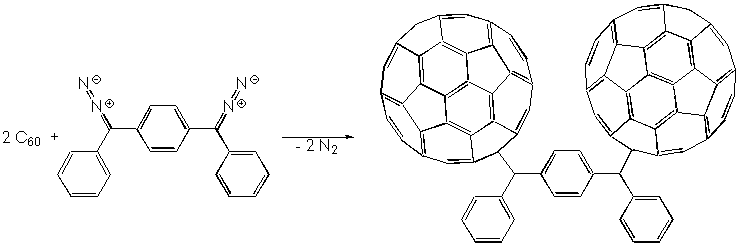
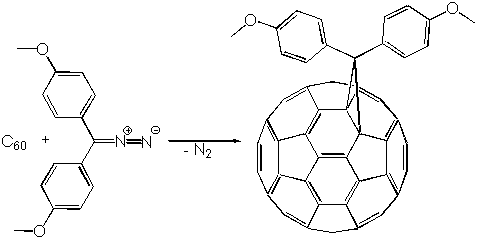


Выходы изомеров заметно отличаются; этот и другие подобные факты, а также теоретические расчеты, позволили придти к заключению, что *для фуллерена C60, а также для его производных оказывается энергетически невыгодным образовывать двойные связи в месте соединения пяти- и шестичленных колец или уменьшать максимально возможное число [5]радиаленовых колец*. Напомним, что в составеC60 имеется 12 [5]радиаленовых колец:



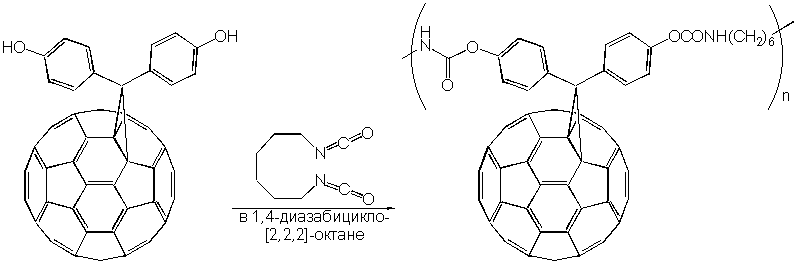
Реакции циклоприсоединения с замещенными фенилдиазометанами открывают широкие возможности для введения различных функциональных групп. При наличии нескольких диазогрупп (такие соединения легко могут быть синтезированы из кетонов через их гидразоны), избирательно реагирующих с фуллереном, могут быть получены соединения, образно названные “нитью жемчуга”:

Другим примером синтеза соединения с дифенилметановым мостиком является диметиловый эфир дифенола, получаемый с выходом 94% при комнатной температуре:

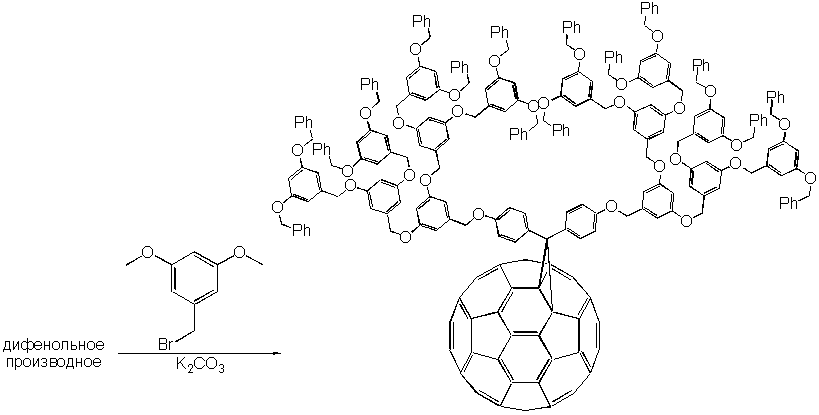
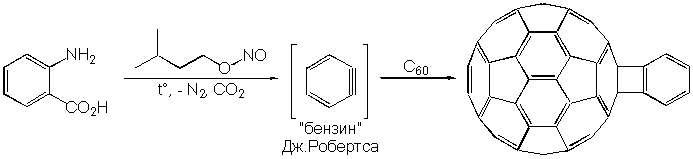


Дифенол, получаемый в результате гидролиза его простого эфира, оказался исключительно интересным исходным веществом для широкого круга синтезов, например, для получения полиуретана при взаимодействии с гексаметилендиизоцианатом:

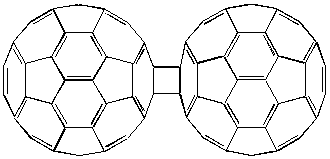
а также для синтеза растворимого во многих органических растворителях светло-коричневого стеклообразного полимера, обладающего дендритной структурой:



Исключительно важными, наконец, являются реакции [2+2]циклоприсоединения; например, бензина к C60. Напомним, что термин “*бензин*” относится к открытому Дж.Робертсом в 1953 г интермедиату многих реакций ароматических соединений, формально содержащему тройную связь. Так, бензин, образовавшийся *in situ* путем диазотирования антраниловой кислоты, может присоединиться к C60 по связи между C-1 и C-2:

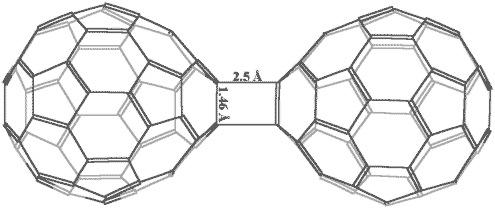


Еще один интересный пример циклоприсоединения того же типа представляет фотохимическая полимеризация фуллерена, которая обратимо осуществляются при освещении видимым или ультрафиолетовым светом тонких (мономолекулярных) пленок C60, получающихся, к примеру, при выливании капли толуольного раствора на поверхность воды и последующем испарении растворителя:

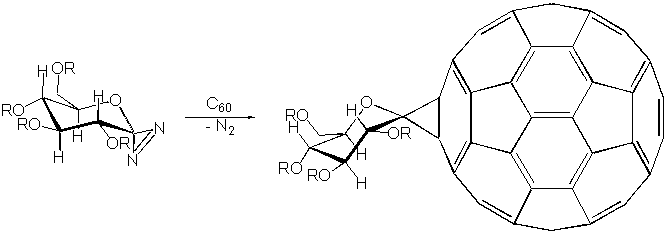


Наряду с димерами образуются и другие олигомеры, включая (C60)20. Интересно, что “межфуллереновые” углерод-углеродные связи имеют исключительную длину - более 2-х Е, а сферы оказываются слегка вытянутыми по отношению друг к другу (Рисунок 5).

*Рисунок 5. Димер состава C120, атомы углерода задней половины сферы показаны серым цветом.*



В заключение следует упомянуть еще об одном примере, [2+1]циклоприсоединении. Речь идет о реакции с фуллереном карбеновых частиц, генерируемых из производных диазирина. В приведенном ниже примере рассматривается образование в толуоле моноаддуктов с моносахаридом, гидроксильные группы которого защищены бензильными остатками:

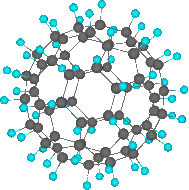


Конфигурация заместителей в аддукте сохраняется такой же, какой она была в исходной молекуле сахара; важно, что в реакции образуется только один энантиомер, а не смесь оптических изомеров.

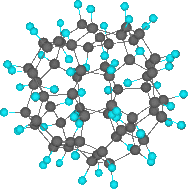
***Гидрирование***

С самого начала “эры фуллеренов” химиков, державших в руках молекулы содержащего двойные связи фуллерена, привлекала потенциальная возможность его гидрирования с образованием “фуллерана”. Однако задача оказалась значительно труднее, чем представлялось ранее, настолько, что полностью восстановленного фуллерена C60H60 не получено до сих пор. Исключительной нестойкостью обладают также не полностью восстановленные фуллерены, например, C60H36, что связано со значительной деформацией сферической формы молекулы. Как было показано в серии блестящих теоретических исследований, в молекуле “фуллерана” C60H60 часть атомов водорода должна оказаться внутри фуллереновой сферы, так как шестичленные кольца, подобно молекулам циклогексана, должны принять конформации “кресла” или “ванны”; именно невозможность сохранения сферы, пусть даже искаженной, обусловливает неуспех полного гидрирования и ту исключительную легкость, с которой образовавшиеся гидриды теряют водород.

*Рисунок 6. Модели гидридов фуллерена C60H60: а - изомера, содержащего часть атомов водорода внутри сферы, б - имеющего все атомы водорода вне сферы.*



Приводимая ниже таблица позволяет получить представление о различиях в энергиях молекулы, связанных в искажением валентных углов в молекуле C60H60, а также с другими факторами. Следует иметь в виду, что возможен только один “полностью экзо-” изомер и множество изомеров, содержащих часть атомов водорода внутри сферы. Расчеты выполнены с помощью программы Chem 3D Pro v.3.5 (Cambridge Soft).



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **Изомер а** | **изомер б** |
| Заслонение соседних атомов водорода, кДж/моль | 483.8 | 905.8 |
| Искажение валентных углов, кДж/моль | 630.3 | 827.9 |
| Отталкивание 1,4-заместителей в циклогексановых кольцах, кДж/моль | 374.6 | 1027.7 |
| Общий запас энергии | 1556.5 | 2580.9 |

Вместе с тем гидриды с небольшим числом водородных атомов, такие как C60H2, C60H4, C70H2, получены и охарактеризованы.

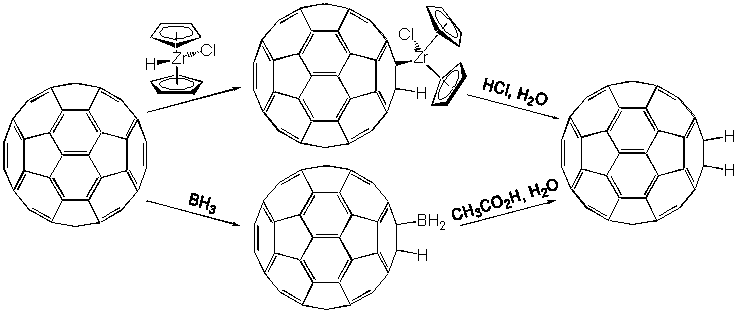
Прямое восстановление фуллерена водородом на активированном угле с рутением в качестве катализатора возможно только в жестких условиях (высокое давление и температура) по схеме:



Наибольшая достигнутая степень гидрирования соответствует C60H50 и C70H36, являющихся энергичными восстановителями.

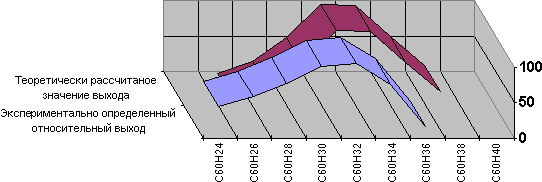
Для получения ди- и тетрагидридов наиболее подходящими оказались методы гидроборирования (взаимодействие с бораном) и гидроцирконирования (восстановление дициклопентадиенилцирконийгидрохлоридом, имеющим сэндвич-структуру):

В случае фуллерена-60 получается единственный изомер, выделение которого методом жидкостной хроматографии высокого давления не представляет серьезных трудностей; в случае C70 образуется смесь двух изомеров. Дальнейшее восстановление C60H2 может быть осуществлено только с весьма низким выходом: 15% для C60H4.



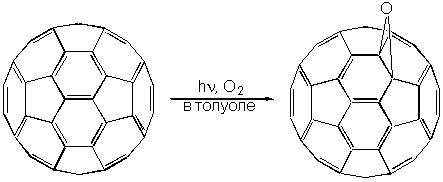
Исключительно интересным способом восстановления оказался метод, предложенный в свое время Берчем и Хюккелем, который заключается в обработке литием в жидком аммиаке в присутствии *трет*-бутилового спирта. Темно-фиолетовая суспензия фуллерена при этом превращается в смесь продуктов гидрирования, окрашенную в светло-кремовый или вообще белый цвет. Исследование ее состава показало, что в ней преобладает C60H32, хотя количества других гидридов фуллерена значительны:

Продукты гидрирования по Берчю-Хюккелю легко теряют водород и превращаются в C60, то есть гидрирование является полностью обратимым.



***Окисление и реакции с электрофильными агентами***

Хотя восстановление фуллеренов кажется значительно более легким, учитывая склонность к принятию электронов (максимально может быть принято 6 электронов), многие реакции окисления, протекающие без разрыва фуллереновой сферы и изменения общего характера связей, оказываются вполне осуществимыми.   
Продукты окисления фуллеренов C70On и C60On 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 свету хранили раствор C60 в толуоле, на стенках образовался коричневый налет, представляющий собой плохо растворимый в толуоле оксид C60O:



Значительно больший интерес представляет галогенирование фуллерена, в особенности его фторирование. В первых работах, посвященных фторидам, использовалась реакция с газообразным фтором, что в результате приводило к смесям продуктов. В 1992 г (Сидоров Л.Н., Болталина О.В.) было предложено использовать фториды переходных металлов, что сделало возможным получение в макроколичествах определенных фторидов фуллерена C60 практически в чистом виде:

**Продукты фторирования С60 фторидами металлов**

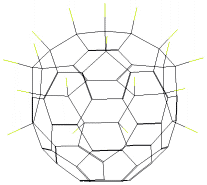
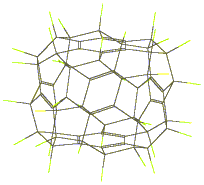
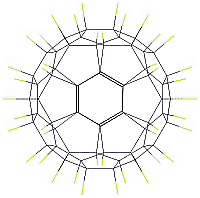
|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **MFn (cr)  MFn-1 (cr) +1/2 F2 (g)** | **- lgKp  (550°С)** | **C60Fx(max)** | **температура синтеза, °С** |
| TbF4  TbF3 + 1/2 F2 | 2.4 | 42 - 44 (70) | 320(350) |
| CoF3  CoF2 + 1/2 F2 | 4.2 | 36-40 | 350 |
| MnF3  MnF2 + 1/2 F2 | 7.8 | 36 | 320 |
| 1/4 PtF4  1/4 Pt + 1/2F2 | 9-11 | 18 | 460 |
| CuF2  CuF + 1/2 F2 | 13.7 | 2 | 650 |
| FeF3  FeF2 + 1/2 F2 | 15.9 | 2 | 650 |

Таким образом был охарактеризован ряд фторидов, устойчивых на воздухе:

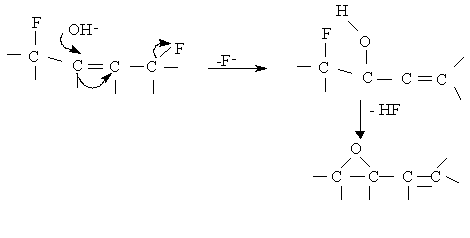
|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **C60F18** | **C60F36** | **C60F48** |
| Цвет | зеленовато-желтый | бледно-желтый | белый |
| Температура сублимации | от 516 до 658 | от 422 до 525 | от 395 до 528 |
| Энтальпия сублимации,  H° , кДж/моль  Диаграмма Шлегеля | 169 ± 6 | 134 ± 6 | 112 ± 7 |

Если растворимость самого фуллерена C60 в растворителях неароматического характера близка к нулю, то его фториды достаточно хорошо растворимы в гексане, хлороформе, ацетоне, а с ароматическими соединениями образуют устойчивые при обычных условиях кристаллосольваты.

Структура



В растворах фториды весьма легко окисляются, а также образуют гидроксофториды фуллеренов под действием следов воды, что затрудняет работу с ними. Деградация фторидов осуществляется по механизму нуклеофильного замещения, например:



или

C60F36 + H2O  C60F34O + 2 HF

Нельзя не упомянуть, говоря о взаимодействии фуллерена со фтором, о явлении гиперфторирования, то есть продуктах состава C60Fn>60. Впервые такие вещества были получены Тюинманном в 1993 г при обработке C60 фтором под действием ультрафиолетового излучения. Дальнейшие исследования показали, что часть углерод-углеродных связей в продуктах оказывается разрушенной, а реакция протекает по радикальному механизму.

Для фуллеренов относительно легко осуществляются реакции хлорирования и бромирования; так, например, описан хлорид C60Cl6, бромиды C60Br8, C60Br24, причем последняя молекула является высокосимметричной. Все они исключительно легко теряют галоген при нагревании уже до 150° С.

**Реакции, сопровождающиеся раскрытием сферы**

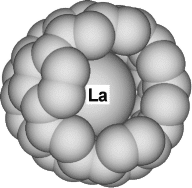
***Эндоэдральные комплексы***

При образовании фуллереновых молекул в результате испарения графита в вольтовой дуге в атмосфере гелия внутри молекулы может оказаться атом этого инертного газа. Однако такие комплексы, как He@C60, теряют инертный газ при обычных условиях приблизительно за 90 миллисекунд.

Если в составе графита присутствует, например, оксид лантана или карбиды других редкоземельных элементов, образуются комплексы состава La@C60, La@C70, La@C74 или La@C82. Описаны эндоэдральные комплексы иттрия, скандия, церия, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия и других элементов. Интересно отметить, что в общем невысокий выход C82 при дуговом синтезе повышается в присутствии солей лантана (получается комплекс La@C82). Исследования показали, что атом металла внутри находится в степени окисления +3, а фуллереновая оболочка заряжена отрицательно: C823-, то есть эндоэдральный комплекс одновременно оказывается и комплексом с переносом заряда (Рисунок 7).

*Рисунок 7. Комплекс La@C82 (15 атомов углерода из 82-х убраны для наглядности).*

Образование комплексов типа X@C60, где X - атом инертного газа, относительно легко происходит под давлением. Проникновение внутрь атомов аргона и более тяжелых инертных газов может происходить только в результате обратимого разрыва одной из связей C-C. Такой механизм образования комплекса получил название “оконного”. Считается, что если окажется на время разорванной связь между пяти и шестичленным кольцами, возникнет девятичленное кольцо, которое достаточно велико для того, чтобы через него “протиснулся” даже атом ксенона.



***Перспективы химии фуллеренов***

Нобелевский лауреат Г.Крото образно сравнил открытие фуллерена с открытием Колумбом Америки: “*Подобно тому как Земля 500 лет назад перестала казаться плоской, в наши дни внимание химиков привлечено к сферическому углероду*”. Другой химик, Ф.Дидрих, говоря о перспективах новой области химии, сказал: “*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*“.

В настоящее время, несмотря на ряд замечательных открытий в этой области химии и общее прояснение картины реакционной способности фуллеренов, ощущается недостаток глубоких и полных исследований, как практического характера, так и теоретических.

Интересным направлением обещает оказаться химия гетерофуллеренов, молекулы которых содержат атомы бора, серы, азота и других элементов вместо одного или нескольких углеродных атомов.

Исключительны перспективы получения эндоэдральных соединений: внутри молекул фуллеренов достаточно места, чтобы разместить там атом, ион или небольшую молекулу. Поэтому столь большое внимание привлекают реакции, в ходе которых сфера раскрывается, например, реакции гиперфторирования.

В будущем совершенно неожиданными могут оказаться открытия, связанные с высшими фуллеренами (Cn>84), так как в настоящее время эти вещества практически недоступны в заметных количествах. Если вспомнить, что для фуллерена-60 число изомеров вида C60XY исчисляется десятками, для высших фуллеренов их будет значительно больше.

В заключение перечислим некоторые возможные области применения фуллеренов и их производных в ближайшем будущем:

1. электронные и оптические устройства, основанные на применении фуллеренов или полимерных материалов на их основе,
2. фотоматериалы и материалы для преобразования электрической энергии в световую,
3. катализаторы,
4. лекарственные средства

Некоторые области применения пока остаются гипотетическими, ввиду недостаточности современного уровня знаний:

1. получение алмазов (в том числе тонких пленок),
2. источники тока,
3. молекулярные сита и устройства для аккумулирования газов,
4. материалы для нелинейной оптики (лазеры),
5. преобразователи солнечной энергии,
6. сверхпроводники.

Не стоит сомневаться в том, что будущее химии фуллеренов окажется значительно интереснее любых прогнозов о нем.