

Лекция 4

Фуллерены:

свойства, применение

Термодинамика фуллеренов

Фуллерен – это электроотрицательная молекула, имеющая сродство к электрону 2.65 эВ и потенциал ионизации 7.61 эВ. Энергия связи, рассчитанная на один атом углерода в этой молекуле 7 эВ, а поляризумость близка к 80 \AA^3

При нормальных условиях фуллерены находятся в конденсированном состоянии и, обычно, имеют кристаллическую структуру.

Сродство к электрону — количество энергии, выделяющееся при присоединении электрона к атому, молекуле или радикалу. **Сродство к электрону** выражается обычно в электрон-вольтах. Значение величины **Сродства к электрону** важно для понимания природы химической связи и процессов образования отрицательных ионов.

Потенциал ионизации представляет собой наименьшую энергию, необходимую для удаления электрона от свободного атома в его низшем энергетическом (основном) состоянии на бесконечность.

Энергия связи – это энергия, необходимая для расщепления ядра на отдельные нуклоны.

Поляризумость – это способность атомов, ионов и молекул приобретать дипольный момент в электрическом поле.

Термодинамика фуллеренов

Фуллерен – это электроотрицательная молекула, имеющая сродство к электрону 2.65 эВ и потенциал ионизации 7.61 эВ. Энергия связи, рассчитанная на один атом углерода в этой молекуле 7 эВ, а поляризаемость близка к 80 \AA^3

При нормальных условиях фуллерены находятся в конденсированном состоянии и, обычно, имеют кристаллическую структуру.

Энергия сублимации C_{60} при $T=700 \text{ K}$ составляет 43.3 ккал моль $^{-1}$. Еще менее летучим оказывается фуллерен C_{70} , для которого теплота сублимации при $T=760 \text{ K}$ составляет 46 ккал моль $^{-1}$.

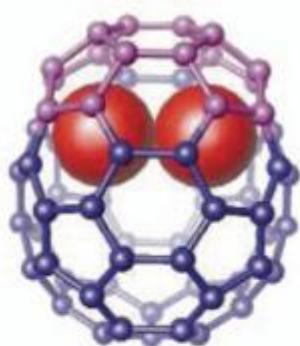
Высокая энергия связи атомов углерода в фуллеренах и свойства симметрии этих молекул определяют их **аномально высокую термическую стабильность**: C_{60} теряет свою структуру лишь при нагреве до температур выше 3000 К.

Энергия сублимации является той энергией, которую надо ввести в кристалл, чтобы перевести его в состояние свободных атомов или молекул.

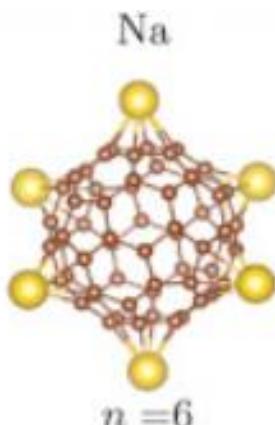
Свойства: химия

Плохо растворяются в типичных органических растворителях (намного лучше в ароматических, чем в алифатических), а лучшие растворители включают бензол и его производные, толуол и сероуглерод. Максимальная растворимость при 280 К не увеличивается с ростом температуры.

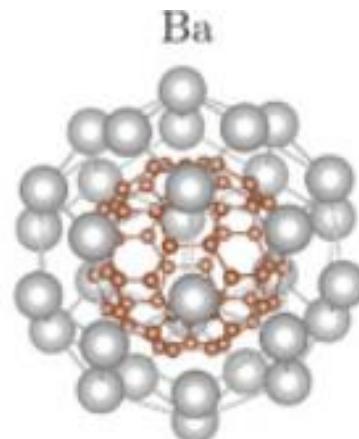
Фуллерены легко сольватируются/объединяются с молекулами растворителя с образованием стабильных комплексов. Несмотря на первоначально ожидаемую химическую неактивность C_{60} и его производных, оказалось, что фуллерены могут быть функционализированы. Основываясь на способе функционализации, он был разделен на экзо- и эндоэдральные формы фуллеренов и гетерофуллеренов.



Dunsch, Lothar, and Shangfeng Yang. "The Recent State of Endohedral Fullerene Research." *The Electrochemical Society Interface* (2006).



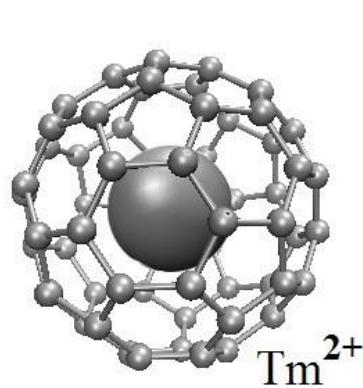
$n = 6$



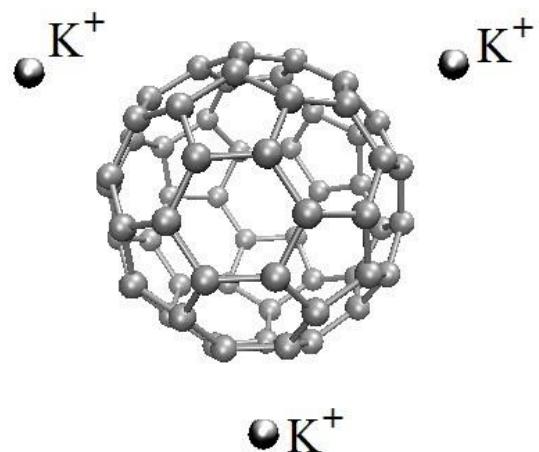
$n = 32$

Модифицированные фуллерены

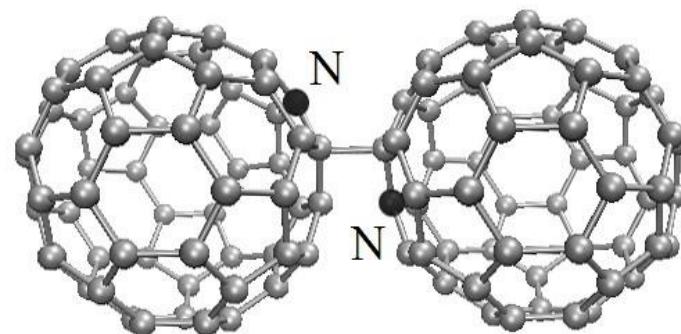
Ионы металлов могут быть использованы для **функционализации фуллерена** (т.е. изменения его свойств), формируя принципиально иную систему. Например, щелочные элементы (Na, K, Rb, Cs) являются стандартными донорами электронов, и большинство работ по легированию фуллеренов посвящено использованию этих металлов. Также распространенными методами улучшения свойств фуллеренов является добавление замещающих атомов или заключение атома другого элемента внутрь фуллерена.



внедрение

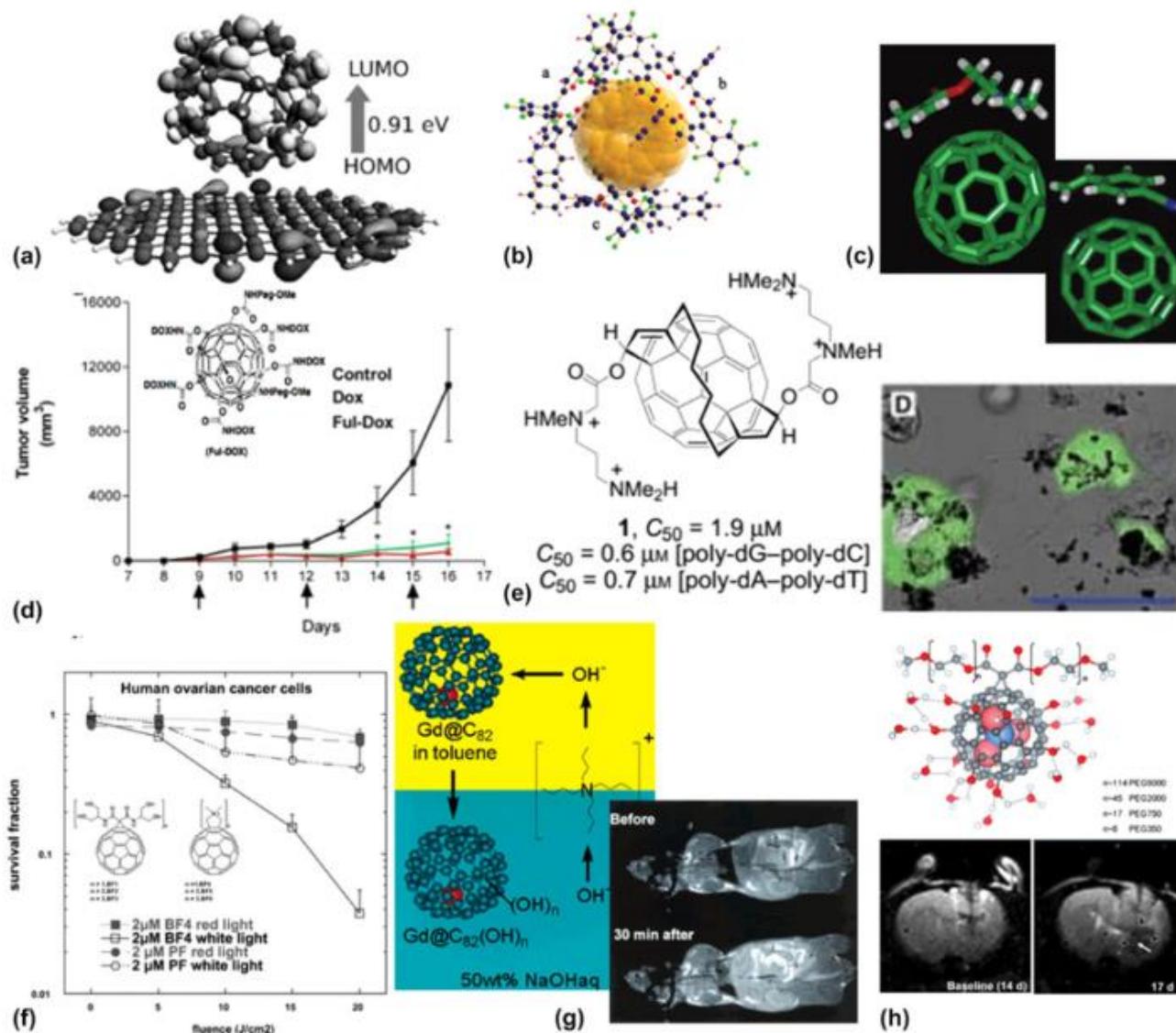


добавление



замещение

Модифицированные фуллерены



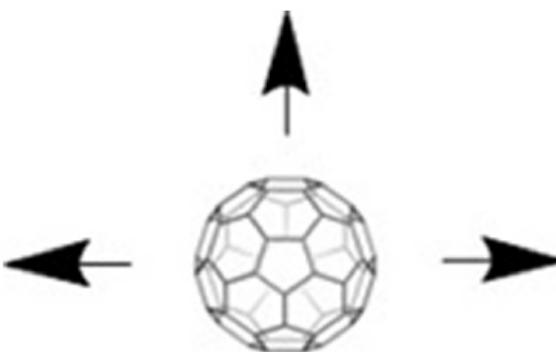
Применение фуллеренов

Physical properties

- Lubricating materials
- High-strength fibers
- Molecular membranes
- Thin layers and diamonds
- Abrasive materials
- Acoustic sensors
- Molecular containers

Physical and optical properties

- Acoustic sensors
- Semiconductors
- Non-linear optical devices
- Superconductors
- Electro-optical transducers
- High-energy batteries



Optical properties

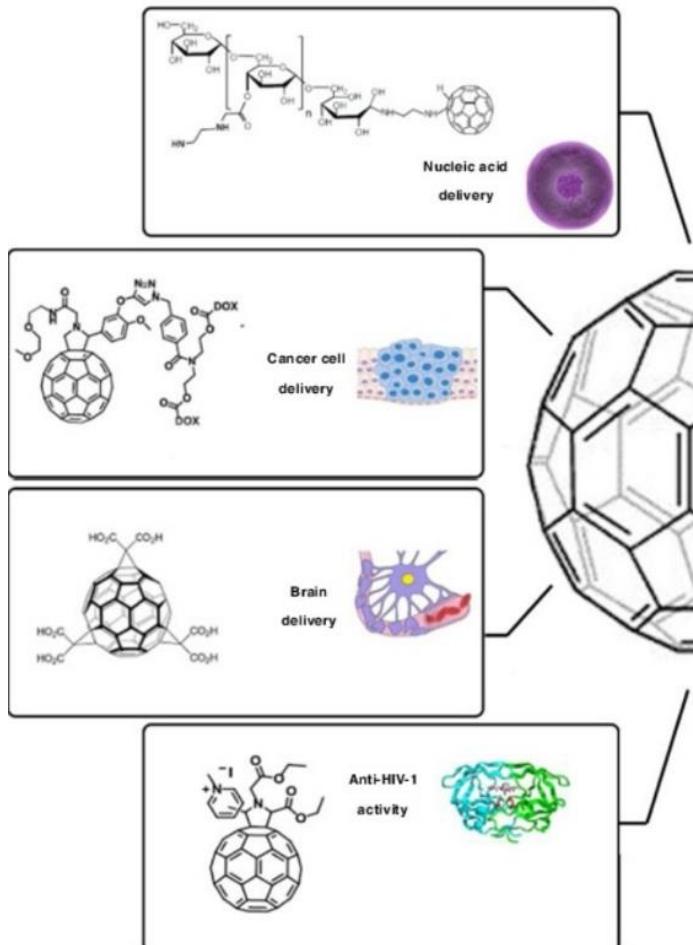
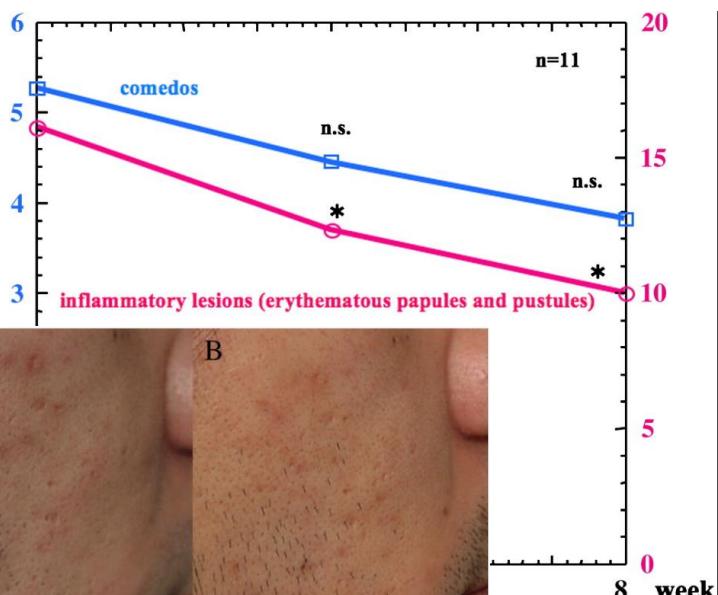
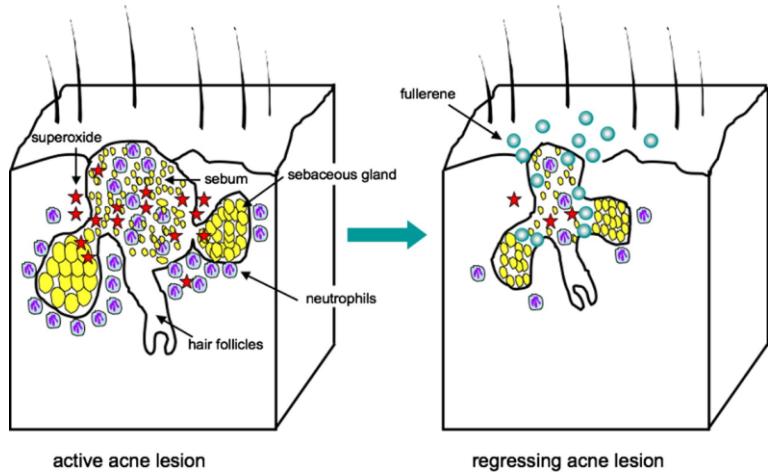
- Molecular containers
- Catalysts
- Organic reagents
- Photosensitizers
- Pharmaceutical preparations
- High-energy batteries

Figure 8 The physicochemical properties of fullerenes.

Note: Data from Kadish and Ruoff.⁵³

Медицина

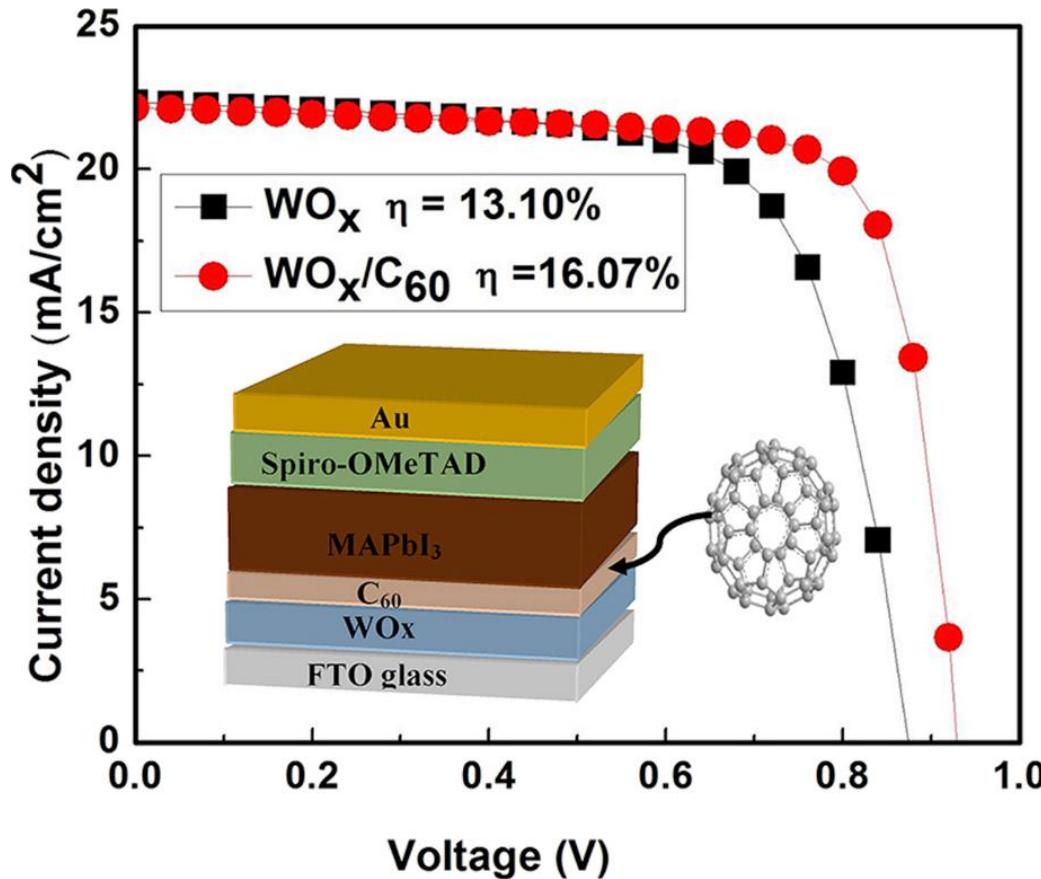
Improvement of acne by topical fullerene



Drug Discovery Today
Volume 24, Issue 3, March 2019, Pages 898-905

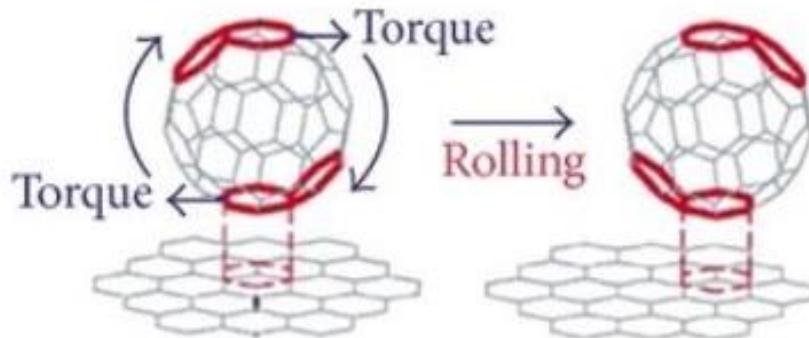
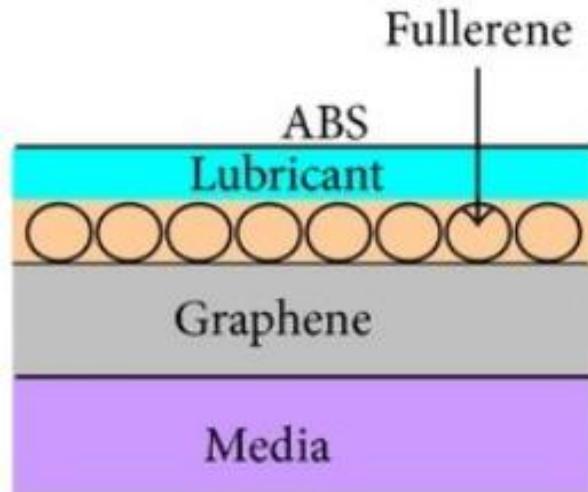
Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine
Volume 7, Issue 2, April 2011, Pages 238-241

Солнечные ячейки



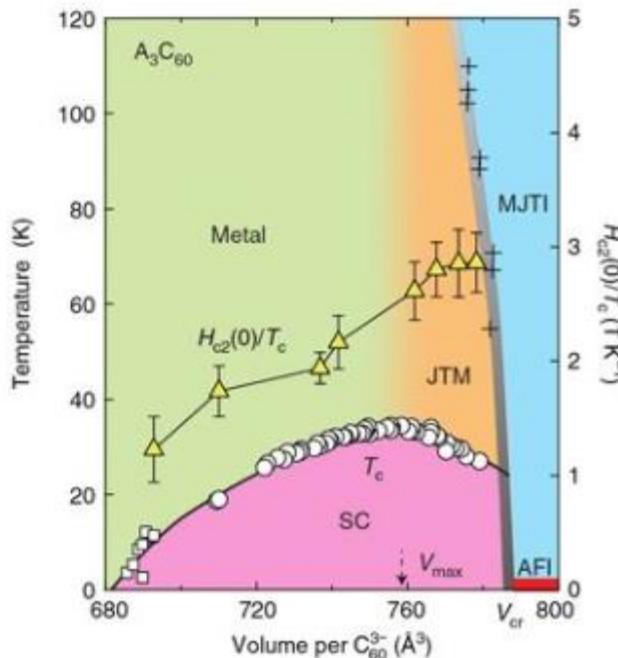
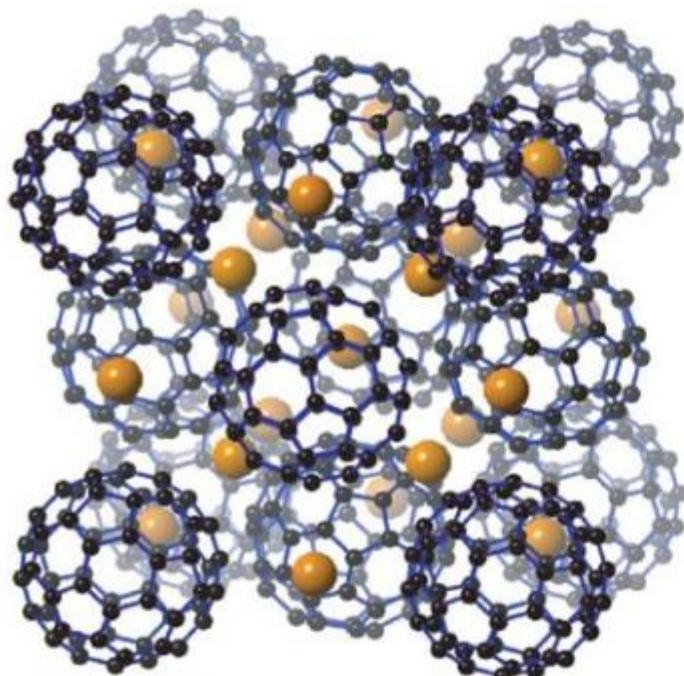
Ячейки с фуллеренами C_{60} демонстрируют увеличение эффективности преобразования энергии на 16,07%. Значительно улучшенная эффективность устройства на основе C_{60} происходит от улучшенной экстракции электронов, транспорта и уменьшенной рекомбинации заряда на границе раздела C_{60} и перовскита.

Смазывающее вещество



Движение фуллерена на графене может обеспечить дополнительную смазку.

Сверхпроводники



Alkali-doped fullerenes (at left) and diagram (right) showing the phase transition between superconductivity (pink dome) and a three-dimensional Mott insulator (blue region), as shown by the yellow diamonds.

Сверхпроводимость - электрический ток, который проходит через проводник без какого-либо сопротивления - является важной областью исследований в физике. Но обычные сверхпроводники имеют ограниченное применение, потому что они работают только при очень низких температурах.

Литература

1. А.В. Елецкий. Б.М. Смирнов. Фуллерены // УФН. – 1993. – Т. 163. – Вып. 2. – С. 33-60.
2. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. Фуллерены и структуры углерода // УФН. – 1995. – Т. 165. – Вып. 9. – С. 977-1009.
3. Баимова Ю.А., Мулюков Р.Р. Графен, нанотрубки и другие углеродные структуры. М.: РАН – 2018.
4. Ю.А. Баимова, Р.Р. Мулюков. Углеродные наноматериалы: учебное пособие - Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. - 160 с.
5. <https://www.dovepress.com/nanotechnology-from-quantum-mechanical-calculations-up-to-drug-deliver-peer-reviewed-fulltext-article-IJN>

The End