

ЭНДОЭДРАЛЬНЫЕ ФУЛЛЕРЕНЫ

Л. Н. СИДОРОВ, И. Н. ИОФФЕ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ENDOHEDRAL FULLERENES

L. N. SIDOROV, I. N. IOFFE

An interesting class of fullerene derivatives, the endohedral fullerenes, is discussed. The methods of their synthesis and purification, peculiarities of structure and properties, and possible application areas are described.

Рассмотрен интересный класс производных фуллеренов – эндоэдральные фуллерены. Описаны способы их получения и очистки, особенности их строения и свойств, возможные области применения.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что молекулы фуллеренов [1] представляют собой состоящие только из атомов углерода многогранники с пяти- и шестиугольными гранями. Наиболее известным из этих соединений является фуллерен C_{60} , молекула которого имеет форму усеченного икосаэдра. Одним из уникальных свойств молекул фуллеренов является способность заключать внутри своего углеродного каркаса атомы и молекулы. Получающиеся таким образом соединения называют эндоэдральными в отличие от экзоэдральных производных фуллеренов, в которых не входящие в углеродный каркас атомы находятся снаружи. Перспективы использования этой способности для создания молекулярных контейнеров или особой реакционной среды выглядят весьма заманчиво. В действительности дело обстоит не так просто, поскольку необходимо научиться управлять внедрением эндоэдральных групп внутрь молекул фуллеренов, а кроме того, процессы замыкания и размыкания углеродного каркаса фуллеренов достаточно сложно реализовать такими мягкими методами органического синтеза, которые не затронули бы содержимого контейнера. Возможно, развитию подобных идей в будущем поможет развитие химии гетерофуллеренов, то есть фуллеренов, в которых часть атомов углерода, входящих в углеродный каркас, замещена атомами других элементов, образующих более слабые связи со своими соседями. Среди таких соединений уже достаточно хорошо известны азафуллерены, например $(C_{59}N)_2$. В настоящее время основным аспектом исследования эндоэдральных соединений фуллеренов является изучение их свойств с точки зрения возможного применения в различных областях в качестве перспективных материалов.

Говоря о видах эндоэдральных фуллеренов, следует вначале упомянуть особый случай – многостенные фуллерены и нанотрубки. Подобные соединения, в которых несколько молекул фуллеренов или нанотрубок находятся одна внутри другой, можно легко обнаружить с помощью трансмиссионной электронной спектроскопии среди продуктов синтеза фуллеренов. Поскольку даже среди обычных нанотрубок, которые часто рассматриваются в качестве перспективных материалов для

www.issep.rssi.ru

микроэлектроники, по данным теоретических расчетов встречаются обладающие как металлическими, так и полупроводниковыми свойствами, электронные характеристики многостенных нанотрубок могут оказаться особенно интересными.

Среди соединений, которые обычно относят к эндоэдральным фуллеренам, выделяются две основные группы. Первая из них – эндоэдральные металлофуллерены, содержащие внутри углеродного каркаса один или более атомов металла. К настоящему времени известно немало таких соединений с более чем двумя десятками различных атомов металлов, относящихся к различным группам Периодической системы. Найдется немного спектральных и структурных методов, которые не были бы задействованы в исследовании этих соединений. Ко второй, значительно меньшей группе относятся эндоэдральные соединения фуллеренов с атомами инертных газов и азота. Эти соединения менее интересны, чем металлофуллерены, поскольку взаимодействие между эндоэдральным атомом и углеродным каркасом незначительно и получающиеся соединения не обладают новыми специфическими свойствами.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ, ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ИХ ЭНДОЭДРАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

Впервые металлофуллерены были обнаружены в университете Райс (Rice University) в 1985 году, вскоре после открытия фуллеренов. При лазерном испарении графита, пропитанного хлоридом лантана, в газовой фазе были зарегистрированы частицы состава LaC_{60} , LaC_{76} и др. Тогда еще было невозможно строго доказать их эндоэдральное строение. Тем не менее было сделано предположение, что их стабильное существование в газовой фазе подразумевает чрезвычайно крепкую связь атома лантана с углеродным каркасом, являясь косвенным доказательством того, что молекула C_{60} действительно имеет форму замкнутого многогранника, внутри которого может находиться атом металла.

Способ получения макроколичеств эндоэдральных металлофуллеренов был предложен в 1991 году. Он аналогичен предложенному годом ранее методу получения самих фуллеренов и состоит в испарении в дуговом разряде в атмосфере инертного газа графитовых стержней со вставками из труднолетучих соединений соответствующего металла (оксиды лантаноидов, карбиды щелочных металлов). При этом получается сажа, содержащая смесь самих фуллеренов и их металлопроизводных, требующая их экстракции и дальнейшего хроматографического разделения. В результате изучения продуктов синтеза металлофуллеренов получено еще одно косвенное доказательство их эндоэдральной при-

роды. Было замечено, что при выдержке образцов на воздухе содержание металлофуллеренов в них со временем уменьшается до определенного предела, впоследствии практически не изменяясь. Это явление было объяснено разложением присутствующих в образце эндоэдральных, внешнесферных молекул металлофуллеренов под действием кислорода воздуха и паров воды.

Как оказалось, синтез эндоэдральных металлофуллеренов приводит совсем к другому распределению продуктов по массе углеродного каркаса, чем у пустых фуллеренов. Напомним, что при синтезе фуллеренов с наибольшим выходом образуются соединения C_{60} и C_{70} , а доля высших фуллеренов, среди которых преобладают C_{84} и C_{76} , составляет около одного процента. Однако среди монометаллофуллеренов с наибольшим выходом, как правило, образуется соединение состава M@C_{82} и с меньшими выходами – близкие к нему по числу атомов углерода в молекуле. Среди диметаллофуллеренов в наибольших количествах образуются производные C_{80} , C_{84} , C_{74} или C_{82} в зависимости от того, атомы какого металла заключены внутри молекулы. Известен также триметаллофуллерен $\text{Sc}_3\text{@C}_{82}$. Таким образом очевидно, что механизм образования эндоэдральных фуллеренов отличается от механизма образования пустых фуллеренов. Можно предположить, что атом металла играет роль своеобразной матрицы, на которой происходит сборка углеродного каркаса, структура которого вполне может отличаться от структуры пустых фуллеренов с тем же числом атомов углерода. Стоит, однако, заметить, что в процессе экстракции образующихся металлофуллеренов из сажи происходит потеря некоторых из них (например, производных C_{60}) в результате полимеризации и взаимодействия с растворителем. Впоследствии их можно выделить из образующегося нерастворимого полимеризованного остатка посредством обратимого электрохимического процесса.

Что касается эндоэдральных молекул со щелочными металлами (Li, Na, K), то их можно также получить посредством бомбардировки фуллереновых пленок быстрыми ионами этих металлов (так называемой ионной имплантацией), способными начиная с определенной энергии (от нескольких до нескольких десятков электрон-вольт в зависимости от размера иона) проникать внутрь фуллеренов. Таким же образом можно получать эндоэдральные молекулы с атомами инертных газов. Этот способ малоприменим для получения макроколичеств эндоэдральных фуллеренов, скорее он пригоден для исследования энергетического барьера прохождения иона сквозь углеродный каркас и энергий связи углерод–углерод в самих фуллеренах, поскольку, как предполагается, процесс внедрения иона внутрь молекулы фуллерена включает в себя разрыв некоторых связей в углеродном каркасе и образование

окна, через которое и проходит ион. Эндоэдральные фуллерены с атомами инертных газов можно получать и более простым способом – проводя синтез фуллеренов в атмосфере соответствующего инертного газа. При этом атомы инертного газа попадают внутрь некоторой небольшой доли образующихся молекул фуллеренов. Кроме того, при определенной температуре, зависящей от их размера, они способны проникать через углеродный каркас, приходя в равновесие с внешней средой. Это дает еще один способ получения подобных соединений – выдерживание фуллеренов при соответствующей температуре под определенным давлением инертного газа с последующим охлаждением.

Главной проблемой выделения металлофуллеренов из образующихся при синтезе смесей пустых и эндоэдральных молекул было низкое содержание эндоэдральных фуллеренов в этих смесях. Вначале эту проблему пытались решить экстракцией и многостадийным хроматографическим разделением с использованием ароматических растворителей, таких, как толуол, обычно применяющийся при разделении самих фуллеренов. Малая эффективность этого метода подтолкнула исследователей к использованию полярности молекул эндоэдральных металлофуллеренов. В качестве экстрагентов и элюентов были успешно применены ароматические амины, пиридин и анилин. Эти растворители оказались особенно эффективными при выделении эндоэдральных металлопроизводных C_{60} , для чего и используются в настоящее время. Для выделения более стабильных металлофуллеренов в последние годы активно применяют такие полярные органические растворители, как диметилформамид (ДМФА), позволяющий селективно экстрагировать эндоэдральные молекулы. Для последующего хроматографического разделения полученных продуктов в этом случае используют обычные ароматические растворители (толуол). С их же помощью производят выделение эндоэдральных молекул

с атомами благородных газов. Отметим, что в результате хроматографического разделения эндоэдральных металлофуллеренов нередко обнаруживается их сложный изомерный состав. Следует напомнить, что для фуллеренов существует множество возможных изомерных структур, наиболее стабильные из которых удовлетворяют так называемому правилу изолированных пятиугольников, то есть не содержат соседствующих пятиугольных граней. Некоторые из подобных структур могут оказаться весьма близкими по своей стабильности и, таким образом, могут параллельно образовываться при синтезе как фуллеренов, так и металлофуллеренов. Многие из хроматографически наблюдаемых изомеров эндоэдральных металлофуллеренов еще не выделены в достаточных для исследования количествах.

В заключение упомянем некоторые новые соединения в семействе эндоэдральных фуллеренов. Относительно недавно при проведении синтеза металлофуллеренов в присутствии азота были получены соединения вида $M_3N@C_n$, в которых внутри углеродного каркаса находится кластер M_3N . Такие соединения были получены со скандием и некоторыми лантаноидами, среди них есть молекулы, содержащие атомы металла двух видов. Другим интересным примером нового класса металлофуллеренов является наблюдавшийся пока только в виде иона в газовой фазе гетерометаллофуллерен $La_2@C_{79}N^+$, в котором атом азота замещает один из атомов углерода в каркасе, полученный бомбардировкой быстрыми атомами аддукта $La_2@C_{80}$ и бензилазида. Вообще в будущем следует, вероятно, ожидать появления смешанных классов производных фуллеренов, сочетающих наличие эндо-, экзо- и гетерозаместителей. Структуры некоторых из упомянутых соединений представлены на рис. 1.

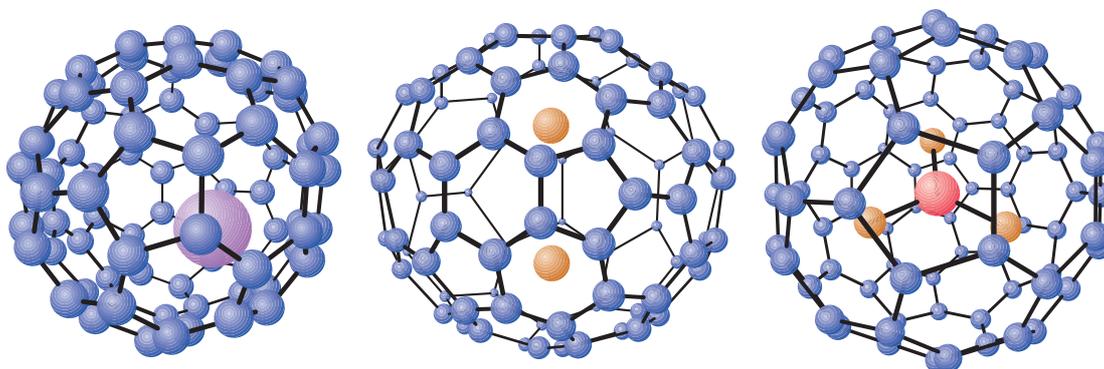


Рис. 1. Структуры соединений $La@C_{82}$, $Sc_2@C_{82}$ и $Sc_3N@C_{80}$ (последний приведен с разрешения журнала "Nature" (www.nature.com))

ЭЛЕКТРОННАЯ И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Эндоэдральные металлофуллерены привлекли внимание химиков-теоретиков еще до того, как были получены в макроколичествах. Первое квантово-химическое исследование модельной молекулы La@C_{60} , в которой атом лантана был помещен в центр масс, было проведено в 1988 году. Расчеты показали существенное взаимодействие между $5d$ -орбиталями атома лантана и π -системой углеродного каркаса, приводящее, в частности, к повышению сродства к электрону относительно самой молекулы C_{60} на несколько десятых электрон-вольт. Вообще теоретические работы, посвященные структуре эндоэдральных металлофуллеренов, зачастую опережали эксперимент, давая обычно правильные предсказания.

Квантово-химические исследования эндоэдральных металлофуллеренов, содержащих атомы металлов третьей группы (Sc , Y) и лантаноидов, показали, что, во-первых, атомы металла значительно смещены от центра молекулы, а во-вторых, наблюдается значительный перенос заряда с атомов металла на углеродный каркас, в результате чего первый приобретает заряд от $+2$ до $+3$ как в случае моно-, так и в случае ди- и триметаллофуллеренов. При этом потенциал ионизации эндоэдральной молекулы относительно соответствующего пустого фуллерена значительно снижается, а вот сродство эндоэдральной молекулы к электрону, несмотря на отрицательный заряд на углеродном каркасе, оказывается даже несколько выше, чем у пустой.

Первые подтверждения этих предсказаний были получены при электрохимических исследованиях эндоэдральных металлофуллеренов. Их окислительные и

восстановительные потенциалы продемонстрировали, что эти молекулы легче отдают и охотнее принимают электрон, чем сами фуллерены. Это было обнаружено и в наших масс-спектральных исследованиях. Наличие заряда на атомах металла было косвенно подтверждено методом ЭПР [2], по данным которого предполагаемые термы электронных состояний соответствовали не атомам, а ионам металлов, а позднее и методом фотоэлектронной спектроскопии [3], с помощью которого было показано, что в молекулах эндоэдральных фуллеренов высшие занятые молекулярные орбитали имеют более высокую энергию, чем аналогичные орбитали пустых фуллеренов. Позднее по мере совершенствования процессов выделения и очистки эндоэдральных молекул появились и прямые доказательства справедливости теоретических предсказаний.

Эти доказательства связаны главным образом с методом прецизионного рентгеноструктурного анализа [4]. Рентгеноструктурный анализ поликристаллических образцов был проведен для эндоэдральных фуллеренов Y@C_{82} , $\text{Sc}_2\text{@C}_{84}$, Sc@C_{82} и $\text{Sc}_3\text{@C}_{82}$. Построенные на основе этих результатов карты распределения электронной плотности в исследованных молекулах ясно продемонстрировали смещение атомов металла от центра молекулы и наличие на них заряда порядка $+2$, $+3$. Сечения карт электронной плотности для скандиевых эндоэдральных фуллеренов приведены на рис. 2. Схожие данные о расстояниях между атомом металла и ближайшими к нему атомами углерода в эндоэдральном фуллерене были получены для некоторых молекул методом EXAFS [5].

Поскольку распределение продуктов синтеза эндоэдральных фуллеренов по числу атомов углерода в молекуле существенно отличалось от аналогичного

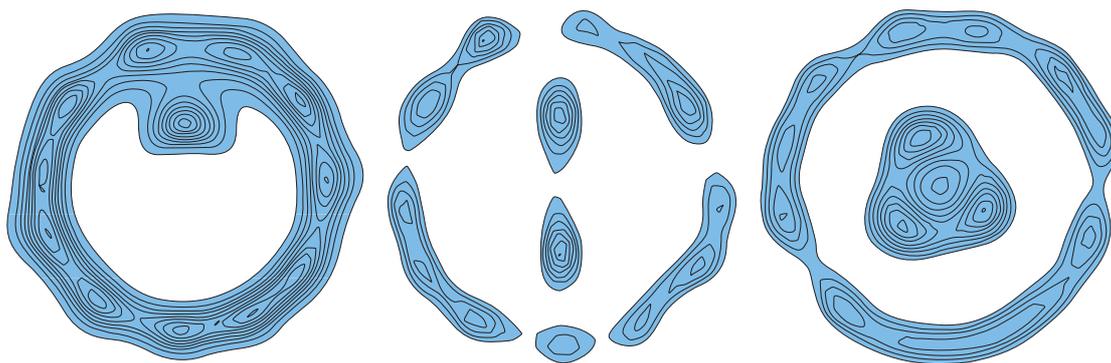


Рис. 2. Распределение электронной плотности в экваториальных сечениях молекул Sc@C_{82} , $\text{Sc}_2\text{@C}_{84}$ и $\text{Sc}_3\text{@C}_{82}$. Отчетливо видны области, отвечающие атомам металла, находящимся внутри углеродного каркаса. Приведены линии объемной плотности заряда от $0,3 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ($1,0$ для $\text{Sc}_2\text{@C}_{84}$) с интервалом $0,3 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Меньшей электронной плотности отвечают линии, находящиеся на большем удалении от центров атомов. Приведено с разрешения Американского физического общества и издательства "Эльзевир"

распределения для пустых фуллеренов, встал вопрос о том, одинакова ли топология углеродного каркаса для основных изомеров пустого и эндоэдрального фуллере-на с данным числом атомов углерода. Ответ на этот вопрос дали в первую очередь упомянутые выше результаты рентгеноструктурного анализа. Было обнаружено, что в случае $Sc@C_{82}$ углеродный каркас имеет иную симметрию, нежели в молекуле C_{82} , а в молекуле $Sc_2@C_{84}$ наблюдается тот же углеродный каркас, что и в одном из основных изомеров C_{84} . Стоит отметить, что и эти результаты были сначала предсказаны теоретически, подтверждая таким образом хорошую применимость методов квантовой химии к исследованию фуллеренов и их производных.

Еще одним полезным структурным методом, позволяющим делать предположения о симметрии молекул как пустых, так и эндоэдральных фуллеренов, стал метод ЯМР [6]. Изучение температурной зависимости формы линий ЯМР на ядрах эндоэдральных атомов металлов позволило сделать вывод об их быстрых перегруппировках внутри углеродного каркаса при температурах выше $150^\circ C$, что значительно упрощает анализ спектров ЯМР ^{13}C эндоэдральных фуллеренов. Поскольку симметрия движений атомов металла должна, вероятно, отвечать симметрии углеродного каркаса, то сохраняется магнитная эквивалентность тех ядер углерода, которые были бы эквивалентны в углеродном каркасе самом по себе. Спектры ЯМР получены для многих эндоэдральных молекул. Данные ЯМР ^{13}C для молекулы $Sc_2@C_{84}$, например, согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Значительно более интересны результаты ЯМР-исследования молекулы $La_2@C_{80}$. Теоретические исследования предсказывали для этой молекулы икосаэдрическую симметрию углеродного каркаса. Изомер фуллере-на C_{80} такой симметрии при синтезе пустых фуллеренов не образуется из-за меньшей, чем у других изомеров, энергетической стабильности, однако он может быть стабилизирован переносом шести электронов на его дважды занятую, четырехкратно вырожденную высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО), которая станет таким образом полностью заселенной. Это могут обеспечить два атома лантана, отдающие по три электрона углеродному каркасу. Данные ЯМР, показавшие образование икосаэдрического изомера $La_2@C_{80}$, подтвердили правильность подобных рассуждений. Икосаэдрическую симметрию каркаса имеют по данным ЯМР и упомянутые в предыдущем разделе молекулы $M_3N@C_{80}$.

Эндоэдральные соединения с атомами инертных газов также изучали теоретически и методом ЯМР. Было показано, что на структуру углеродного каркаса практически свободно перемещающиеся внутри него

атомы благородных газов существенного влияния не оказывают.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Химия фуллеренов является достаточно разработанной областью, интересующиеся ею могут обратиться к обзорам [7, 8]. Что касается эндоэдральных фуллеренов, то в связи тем, что они менее доступны, их химические свойства изучены мало. Химические свойства эндоэдральных фуллеренов, заключающих в себе атомы инертных газов, видимо, не отличаются от свойств пустых фуллеренов. Иная картина должна наблюдаться в случае полярных молекул металлофуллеренов, в которых строение граничных орбиталей совсем иное, нежели в самих фуллеренах, а на атомах углерода, наиболее приближенных к атомам металла, наблюдается заметный отрицательный заряд, то есть эти атомы становятся нуклеофильными. Повторим, однако, что органической химии эндоэдральных металлофуллеренов еще практически не существует, поэтому пока трудно говорить о влиянии этих различий.

Наиболее заметным химическим свойством эндоэдральных металлофуллеренов, отличающим их от пустых фуллеренов, является высокая способность к полимеризации. Эта способность объясняется тем, что в случае нахождения внутри углеродного каркаса атома с нечетным зарядом ядра молекулы металлофуллеренов представляют собой радикалы. В других случаях образуются молекулы с замкнутой электронной оболочкой, но малой разностью энергий высшей занятой (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО) молекулярной орбиталей, то есть низкой энергией возбуждения в реакционноспособное бирадикальное состояние. Проблема полимеризации металлофуллеренов существенно затрудняет их исследования на молекулярном уровне.

В одной из немногих работ, посвященных сравнению реакционной способности эндоэдральных моно- и диметаллофуллеренов, содержащих скандий и лантан, и пустых фуллеренов, были исследованы реакции присоединения к ним по двойной связи дисилиранов и дигермиранов, пример которых представлен в обзоре [8]. Также была изучена представленная на рис. 3 реакция присоединения к $La@C_{82}$ дифенилдиазометана, приводящая к образованию трехчленного углеродного цикла (подробнее о реакциях циклоприсоединения см. [7, 9]).

Исследования показали, что подобные реакции присоединения успешно протекают по фотоактивационному механизму как в случае пустых, так и эндоэдральных фуллеренов. Однако пустые фуллерены при термоактивации в реакцию не вступают, в то время как

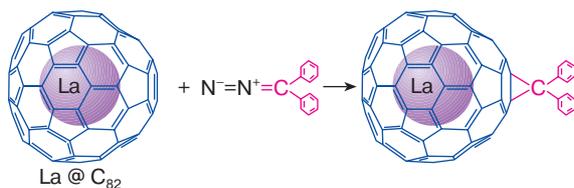


Рис. 3. Схема реакции La@C_{82} с дифенилдиазометаном

с участием многих металлофуллеренов подобные реакции протекают успешно. Это связывают с тем, что в металлофуллеренах нижняя вакантная молекулярная орбиталь, зачастую являющаяся полузаполненной, лежит ниже по энергии, чем в пустых фуллеренах, что облегчает инициирующую реакцию перенос на эту орбиталь электрона с присоединяющейся молекулы. Таким образом, можно заключить, что эндоэдральные металлофуллерены могут вступать в те же типы органических реакций, например циклоприсоединения, что и пустые фуллерены, и быть в этих реакциях активнее, чем последние.

Известны успешные попытки получения неорганических производных металлофуллеренов. Так, в реакции соединения Pr@C_{82} с азотной кислотой в CCl_4 при небольшом нагревании были получены продукты окисления металлофуллерена состава $\text{Pr@C}_{82}\text{O}_m(\text{OH})_n$ с m и n около 10. Нагреванием на воздухе растворов металлофуллеренов в ароматических растворителях в присутствии концентрированной щелочи и катализатора межфазного переноса были получены гидроксипроизводные соединений Ho@C_{82} , $\text{Ho}_2@\text{C}_{82}$ и $\text{Ho}_2@\text{C}_{84}$ общей формулы $\text{Ho}_x@\text{C}_y(\text{OH})_n$. Эти реакции были перенесены на металлофуллерены с пустых фуллеренов. Есть данные о том, что аналогично пустым фуллеренам металлофуллерены вступают в реакции фторирования фторидами переходных металлов с образованием смесей полифторированных продуктов. Как видно, и неорганические реакции металлофуллеренов близки к подобным реакциям самих фуллеренов.

ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Оговоримся сразу, что стоимость эндоэдральных металлофуллеренов в настоящее время слишком высока для того, чтобы ожидать их широкого применения. Но надежды на то, что фуллерены и их производные будут востребованы после удешевления технологии их производства, сохраняются. Вероятно, для этого нужно будет найти такую область их применения, где была бы необходима совокупность их особых свойств, а не какое-то отдельное свойство. И эндоэдральные фуллерены, несмотря на свою меньшую доступность, находят

ся, возможно, даже в более выгодном положении, чем сами фуллерены, благодаря наличию в них защищенного от химических воздействий эндоэдрального атома. Последний может проявлять, например, парамагнитные свойства, что позволяет исследовать магнитно-резонансными методами ту среду, в которой находится эндоэдральная молекула.

Достаточно давно делаются попытки найти применение фуллеренам и их производным в качестве функциональных материалов. Вначале были надежды на проявление металлофуллеренами в твердой фазе сверхпроводимости, обнаруженной к тому времени в образцах фуллеренов, допированных внедряющимися в межмолекулярные пустоты атомами щелочных металлов. Впоследствии выяснилось, что эндоэдральные металлофуллерены являются рядовыми полупроводниками и применение их только в этом качестве нецелесообразно. Это же относится к возможному использованию металлофуллеренов в катализе, или для создания каких-либо молекулярных рецепторов или фотоэлементов на основе комплексов с переносом заряда, или в каких-либо других областях, где обычно пытаются найти применение фуллеренам и их производным.

Существуют, однако, такие направления, применение в которых эндоэдральных фуллеренов достаточно реально. Чрезвычайно перспективными областями применения фуллеренов и их производных являются биология и медицина. Фуллерены способны достаточно легко проникать сквозь различные биологические мембраны, что позволяло бы использовать их в качестве меток или индикаторов в медико-биологических исследованиях. Главным барьером на пути медико-биологического применения фуллеренов и их производных являлась их водонерастворимость. Теперь же, когда разработаны методы получения эндоэдральных гидроксифуллеренов, эта проблема решена и дело лишь за доступностью эндоэдральных соединений. Эндоэдральные металлофуллерены, содержащие внутри углеродного каркаса парамагнитные атомы металлов, могут предоставить исследователям более широкие возможности, связанные с привлечением магнитно-резонансных методов. Наиболее очевидна возможность использования металлофуллеренов в биологических исследованиях в качестве спиновых меток [10]. Кроме того, парамагнитные атомы, как известно, существенно снижают времена релаксации соседствующих с ними протонов. Благодаря этому комплексы, в которых подобные атомы координируют группу, способную к быстрому обмену протоном с окружающими тканями (гидроксил или молекулу воды), нашли применение в магнитно-резонансной томографии, поскольку снижение времени релаксации дает возможность получать более четкие изображения. Для применения внутри

человеческого организма необходима высокая устойчивость таких соединений. Этим требованиям в полной мере отвечают эндоэдральные гидроксифулленены. Существует также возможность использования эндоэдральных соединений с радиоактивными нуклидами металлов в качестве радиопрепаратов. Такие соединения были получены при облучении гольмиевых эндоэдральных фуллеренов потоком нейтронов, что привело к образованию внутри углеродного каркаса нуклидов ^{166}Ho .

Интересное применение в химии было найдено гелиевым эндоэдральным фуллеренам. Обнаружено, что химические модификации молекулы влияют на величину химического сдвига в спектрах ЯМР на ядрах ^3He . При этом эндоэдральный атом гелия не влияет на реакционную способность молекулы и химические свойства соединений C_n и $\text{He}@C_n$ практически идентичны. Таким образом, наблюдение динамики этих спектров может стать удобным методом наблюдения за ходом реакций с участием фуллеренов. Возможно также использование величины химического сдвига в спектрах ^3He ЯМР для изучения структуры продуктов этих реакций в тех случаях, когда другие методы не дают однозначных результатов (в случае образования смесей продуктов, их нестойкости при разделении). В качестве примера подобного применения соединения $\text{He}@C_{60}$ можно привести изучение структуры молекул $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ и $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ посредством сравнения экспериментальной и расчетной величин химического сдвига, в результате чего была предсказана структура образовавшихся в наибольшем количестве изомеров этих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотухин И.В. Фуллерит – новая форма углерода // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 2. С. 51–56.
2. Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н. Электронный парамагнитный резонанс // Там же. 1997. № 9. С. 91–99.
3. Вовна В.И. Фотоэлектронная спектроскопия молекул // Там же. 1999. № 1. С. 86–91.
4. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высш. шк., 1982.
5. Ведринский Р.В. EXAFS-спектроскопия – новый метод структурного анализа // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 5. С. 79–84.
6. Воронков В.К. Ядерный магнитный резонанс // Там же. № 10. С. 70–75.
7. Юровская М.А. Методы получения производных фуллеренов // Там же. 2000. Т. 6, № 5. С. 26–30.
8. Сидоров Л.Н., Макеев Ю.А. Химия фуллеренов // Там же. С. 21–25.
9. Костиков Р.Р. Принципы органического синтеза // Там же. 1999. № 1. С. 19–27.
10. Тихонов А.Н. Спиновые метки // Там же. 1998. № 1. С. 8–15.

Рецензент статьи М.А. Юровская

* * *

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 290 статей и одной монографии.

Илья Нафтольевич Иоффе, аспирант кафедры физической химии химического факультета МГУ. Область научных интересов – эндоэдральные соединения фуллеренов, термохимия реакций в газовой фазе. Автор девяти статей.