

Részletes szakmai beszámoló a
Topokémiai reakciók kristályos fullerénekben és rokon szerkezetű anyagokban
című, T 046700 azonosítójú OTKA pályázat zárójelentéséhez

1. Eredeti célkitűzések

A pályázat keretén belül négy témakör kutatását terveztük: a C_{60} fotopolimerizációjának tanulmányozását, gazda-vendég típusú topokémiai jellegű reakciók megvalósítását fullerén kokristályokban, új fullerid polimerek szerkezetvizsgálatát valamint szén nanocsövek kémiai módosítását. Legfontosabb feladatunknak a C_{60} fotopolimerizációja során képződött oligomerek izolálását és szerkezetvizsgálatát tekintettük. Ezekről a kutatásokról egyrészt érdekes tulajdonságú új anyagok előállítását, másrészt az egyfázisú topokémiai reakciók jellegzetességeinek jobb megértését vártuk.

2. Módosítások

Munkánk során valamennyi fent megjelölt részterülettel foglalkoztunk, azonban nem mindig az eredeti terveknek megfelelő intenzitással. Több esetben módosítottuk a kutatási programot, bizonyos témák vizsgálatát felfüggesztettük, ugyanakkor más, időközben felmerült problémákkal is elkezdtünk foglalkozni. A módosítások okai túlnyomó részben munkánk alap kutatás jellegében rejlenek: a tervezett vizsgálatok eredményei előre nem becsülhetőek meg, így a további feladatok pontosan csak a kapott részeredmények ismeretében határozhatók meg.

Az eredeti tervektől való leglényegesebb eltérést a fullerén-kubán anyagcsalád felfedezése okozta. A pályázat első részében kísérletet tettünk C_{60} -kubán kokristály előállítására azzal a szándékkal, hogy a tervezett gazda-vendég típusú topokémiai reakciókhoz egy új modellanyagot keressünk. Már az első kísérletek megmutatták, hogy a molekulakristályok szokatlan dinamikai tulajdonságokkal rendelkező új családjának első tagját sikerült előállítanunk, amely várhatóan nagyobb nemzetközi érdeklődésre tarthat számot. A biztató kezdeti eredmények hatására kutatásainkat az új anyagcsalád kifejlesztésére koncentráltuk, a publikációk túlnyomó többsége is ebben a témakörben született. A fotopolimerizáció és a nanocsövek tanulmányozására így a tervezettnél kevesebb időt tudtunk fordítani. Eredeti célkitűzéseink azonban lényegesen nem változtak, ugyanis a fullerén-kubán kokristályok szokatlan dinamikai sajátosságai mellett topokémiai szempontból is érdekesnek bizonyultak.

3. Tudományos eredmények

(A zárójelentésben összefoglalt közlemények sorszámát a kapcsolódó témaköröknél szögletes zárójelben tüntettük fel.)

A C_{60} fotopolimerizációja [1, 2]: Folytattuk a fullerének fotopolimerizációjának korábbi OTKA pályázatokban megkezdett tanulmányozását. Az újabb részeredményeket bemutattuk az E-MRS 2004-es konferencián[2], majd az eddigi kutatások legfontosabb eredményeit egy összefoglaló közleményben jelentettük meg a J. Phys. Chem. B-ben[1]. Kutatásaink során a C_{60} fotopolimerizált módosulatát nagy mennyiségben állítottuk elő, az általunk korábban kidolgozott monomer-recirkulációs módszer segítségével. A fotopolimer oldható komponenseit oldószerrel extraháltuk, majd nagy nyomású folyadékkromatográfia (HPLC) segítségével tiszta formában is izoláltuk. A legnagyobb mennyiségben képződő (2+2) cikloaddícións dimer mellett trimereket és nyomnyi mennyiségben tetramereket sikerült HPLC-vel kimutatnunk. Képződési és bomlási

reakcióik, valamint kromatográfiás paramétereik alapján három különböző szerkezetű cikloaddíciós trimert sikerült azonosítanunk. Az oligomerek mellett az oldhatatlan fotopolimer szerkezetét is tanulmányoztuk, ez utóbbit Röntgen-diffrakcióval. A lapcentrált köbös rács összehúzódását, valamint a képződött oligomerek mennyiségi eloszlását egy topokémiai modell segítségével egységesen sikerült megmagyaráznunk: A geometriai feltételek csak lineáris, vagy síkalkatú oligomerek képződését teszik lehetővé a kristály háromszöges és négyzetes alrácsein. Az egymást metsző síkokon versengő polimerizációs folyamatok miatt csak kis méretű oligomerek képződhetnek. A rács összehúzódásának mértéke arányos a cikloaddíciós kötések számával.

A pályázat további részében kísérleteket tettünk a trimerek nagyobb mennyiségben történő izolálására. A háromszög trimert sikerült oldhatatlan fotopolimer részleges hőbontásával is előállítanunk. A hőbontás körülményeinek optimalizálásával a kitermelést kb. 3%-ra tudtuk növelni. Ezen a témán egy diplomamunkás jelenleg is dolgozik, publikálható eredmények a közeljövőben várhatók.

Fullerén-kubán kokristályok [5, 6, 8-10, 13-15, 18, 19, 21, 23-25]: Legjelentősebb eredményünk a molekulakristályok egy új családjának, az általunk rotor-sztátor fázisoknak nevezett fullerén-kubán származékok felfedezése: C_{60} és kubán együttes kristályosításával új heteromolekuláris kristályt sikerült előállítanunk. Szerkezetvizsgálatokkal kimutattuk, hogy a kubán molekulák csak úgy tudtak beépülni a C_{60} kristályrácsába, hogy azt jelentős mértékben szétfeszítették, tehát az előzetes várakozásainkkal ellentétben nem gazda-vendég típusú kokristály képződött. A kristály jellegzetes tulajdonsága az, hogy a fullerének szabadon forognak az őket egymástól elválasztó, álló kubánok által alkott "molekuláris csapágyban". Innen adódott az elnevezés és ez a szerkezeti sajátosság felelős a szokatlan dinamikáért, ami szilárdtestfizikai szempontból az új anyagcsalád legfőbb érdekessége. A másik figyelemre méltó sajátosság abból adódik, hogy a kubán hőbomlása a kokristályokban is végbemegy, miközben a bomlástermék alternáló kopolimert képez a fullerén molekulákkal. Az egyfázisú topokémiai reakció során a kristályok eredeti formájukat megtartják. Első eredményeinket a Nature Materials közölte, amely címlapjául is a mi anyagaink szerkezetének illusztrációját választotta[5]. A biztató kezdeti eredmények hatására intenzív kutatásokba kezdtünk, amelyek az új anyagcsalád kifejlesztésére, a rotor-sztátor fázisok szerkezetvizsgálatára valamint a kopolimerizáció megértésére irányultak.

Kimutattuk, hogy hasonló szerkezetű kristályok más fullerénekből és néhány kubánszármazékból is képződhetnek. Rövid időn belül öt különböző kémiai összetételű kokristályt, nevezetesen a $C_{60}C_8H_8$, a $C_{70}C_8H_8$, a $C_{76}C_8H_8$, a $C_{84}C_8H_8$ valamint a $C_{60}C_8H_6(C_2H)_2$ anyagokat sikerült előállítanunk[13]. Mind az öt anyagnak létezik legalább egy rotor-sztátor fázisa, egy orientációsan rendezett és egy polimerizált módosulata. A rotor-sztátor fázisok mellett eddig két orientációsan rendezett és két polimer fázis előzetes szerkezetvizsgálatát végeztük el Röntgen-diffrakciós módszerrel.

A rotor-sztátor sajátosságok vizsgálata a pályázat során elsősorban a szerkezetek felderítésére irányult[10]. Az eddig megismert kristályszerkezetek nagy szimmetriájúak, többségük lapcentrált köbös, vagy szoros illeszkedésű hexagonális, de romboéderes, és tetragonális rácsokat is sikerült azonosítanunk. Az egyes szerkezetek összehasonlításával kimutattuk, hogy az összes hasonló anyag felépíthető három szupramolekuláris egységből, vagy ezek torzult módosulataiból. Ezek az egységek a fullerénnel oktaéderesen koordinált kubán (a), valamint a kubánokkal oktaéderesen (b), vagy trigonális prizmatikusan (c) koordinált fullerén. Legáltalánosabb építő egység a fullerénnel oktaéderesen koordinált kubán, ez valamennyi eddig megismert szerkezetben megtalálható. A szerkezetet a komplementer felületek egymáshoz

való szoros illeszkedése, azaz a molekuláris alakfelismerés stabilizálja. Az egyensúlyi helyzetükből kimozdított gömbszerű fullerén molekulák rápréselődnek a konkáv felszínű kubánra, ezáltal annak pozícióját és orientációját rögzítik. Mivel a kubán és a fullerének felületén az atomok elrendezése egymással nem kommenzurábilis, az illeszkedés atomi szinten már nem valósul meg, így a fullerének szinte akadály nélkül tudnak forogni akár a (b), akár a (c) típusú molekuláris csapágyban. A könnyű forgás azt eredményezi, hogy az orientációs rendeződés alacsonyabb hőmérsékleten következik be. Vizsgálataink szerint a C_{60} -kubán orientációs fázisátalakulása 140K-en következik be, ez a legalacsonyabb átalakulási hőmérséklet az összes fullerénszármazék esetében.

A komplementer molekuláris felületek illeszkedése, valamint a komponensek nagy szimmetriája hatékony kristálytervezést tesz lehetővé az anyagcsaládon belül: az újabb tagok rácsállandója néhány pikométeres pontossággal becsülhető. A molekulaméretek alapján megszerkesztettük a rendszer fázisdiagramját, amelyre igen jól illeszkednek az eddig megismert anyagok[13]. A kisebb méretű fullerének kubánnal rotor-sztátor jellegű, míg a nagyobbak feltehetően gazda-vendég típusú fázisokat alkotnak. A két anyagcsalád fázishatára olyan méretű fullerének esetében várható, amelyek lapcentrált köbös rácsába a rács szétfeszítése nélkül be tud illeszkedni a kubán.

Kimutattuk, hogy mindkét komponens szimmetriája jelentősen módosítja a rotor-sztátor fázisok szerkezetét, és feltehetően dinamikai tulajdonságait is. A D_2 szimmetriájú királis C_{76} molekulák racém elegyet alkotnak. Feltehetően az egyes enantiomerek a $C_{76}C_8H_8$ kristályrácsában elkülönült síkokba rendeződnek, ez okozza az ideálistól eltérő tengelyarányú, szoros illeszkedésű hexagonális rács kialakulását. Leglátványosabb a C_{70} molekulák gömbszimmetriától való eltéréseinek hatása. A D_{5d} szimmetriájú, prolát alakú C_{70} molekulák magas hőmérsékleten kubánnal lapcentrált köbös rotor-sztátor fázist alkotnak. A hőmérséklet csökkenésével azonban, 390K alatt tetragonális rotor-sztátor fázis alakul ki, amelyben a C_{70} molekulák részlegesen rendezett, összetett mozgást végeznek: hossz tengelyük körül forognak, miközben az a kristálytani c irány körül 40 fokos nyílásszögű kúp palástján precesszál. Az összetett forgás során megvalósul a szomszédos molekulák maximális illeszkedése. A sztátor molekulák szimmetriájának csökkenése is hasonló hatást eredményez. Ha a kubánt 1,4-dietinilkubánnal helyettesítjük, az C_{60} -nal romboédes szerkezetű rotor-sztátor fázist képez. Ennek kristályában az összes acetilén csoport egymással párhuzamosan áll. A nagy méretű acetilén csoportok tovább tágítják a rácsot. A kubán egységek továbbra sem tudnak forogni, azonban az acetilén tengelyek körül nagy amplitudójú librációs mozgást végezhetnek.

Komplex analitikai és szerkezetvizsgáló módszerekkel kimutattuk, hogy melegítés hatására a kubán, valamint a dietinilkubán unimolekuláris izomerizációja a fullerénnel alkotott kokristályokban is végbemegy[9]. A bomlástermékek a kristályrácsban elreagálnak a szomszédos fullerén molekulákkal, miközben eddig még fel nem derített molekulaszervezetű, alternáló kopolimerek képződnek. A polimerizáció első szakaszában a rácsállandó gyakorlatilag nem változik, ami azt valószínűsíti, hogy a folyamat a monomer fázis kristályrácsán zajló, egyfázisú topokémiai reakció. A polimerizáció végén a kristályossági fok erősen lecsökken, ennek ellenére az eredeti egykristályok jellegzetességei, mint Pl. a fényes, sík felületek és szabályos kristályforma megmaradnak. Feltételezésünk szerint a kopolimerizáció eredményeként több egymást átszövő, de egymással kovalens kapcsolatban nem lévő perkolációs hálózat jön létre. A képződött kopolimerek hőstabilitása szokatlanul nagy, enyhe termikus bomlás 700K körül következik be. Meglepő módon, a gyakorlatilag tiszta szénből álló bomlástermék is megőrzi az eredeti kristályok külső formáját.

Nemzetközi együttműködések keretében kimutattuk, hogy a fullerén-kubán kristályok polimerizációja nyomás hatására[14], vagy fotokémia[18] úton is bekövetkezik. Az így képződött polimerek hasonlítanak a termikus módszerrel előállítottakhoz, pontos szerkezetük ezeknek sem ismert.

Szén nanocsövek kémiai módosítása [3, 17]: A szén nanocsövek funkcionálizálása, a fotopolimerizáció tanulmányozásához hasonlóan, korábbi OTKA-pályázatokban megkezdett munkánk folytatása volt. A redukzív körülmények között végzett funkcionálizálását a korábbi hidrogénezésről kiterjesztettük az alkilezésre és arilezésre. Szisztematikus vizsgálatokkal több funkcionálizált származékot sikerült előállítanunk. Az előzetes eredményeket bemutattuk az E-MRS 2004-es konferencián[3], majd a további kutatások eredményeit egy részletes közleményben foglaltuk össze a JNN nemzetközi folyóiratban[17]. Munkánk során a szén nanocsövek redukzív funkcionálizálásának két módszerét dolgoztuk ki: (i) a Birch-redukció módosításával folyékony ammóniában, valamint (ii) Na-naftaliniddal tetrahidrofuránban redukáltuk a nanocsöveket, majd a képződött karbanion komplexeket alkil- illetve arilhalogenidekkel bontottuk. A képződött származékok kémiai összetételét és hőstabilitását termogravimetriás-tömegspektrometriás analízissel (TG-MS) határoztuk meg. Tanulmányoztuk a funkciós csoportok hatását a nanocsövek jellegzetes Raman-csúcsaira, majd a TG-MS és a Raman-spektroszkópiai adatok összevetésével meghatároztunk egy félkvantitatív összefüggést a kémiai összetétel és a Raman D-csúcs intenzitása között.

A funkcionálizálás mellett kísérletet tettünk szupramolekuláris nanocső komplexek előállítására azzal a céllal, hogy a nanocsövek oldhatóságát növelni tudjuk. Bízható előkísérleteket folytattunk általunk előállított ionos folyadékokkal, valamint molekuláris alakfelismerésre képes szerves anyagokkal. Nagyobb stabilitású komplexeket sikerült előállítanunk különféle felületaktív szerves sókkal. Ezen kísérletek várhatóan az elkövetkező OTKA-pályázatokban a szén nanocsövek elektroforézissel történő szétválasztásánál fognak hasznosulni.

A fullerén-kubán témakör megindulása után sikerült nanocsövek belsejébe alternáló C_{60} -kubán láncokat beépítenünk, majd ezeken megvalósítani a vendég-vendég típusú kopolimerizációs reakciót. A képződött anyag szerkezetvizsgálata csak lassan halad, így ennek a munkának az eredménye is a következő pályázat során várható.

Fullerid sók és polimerek [4, 11, 16, 22]: A fullerid sók és polimerek közül a Na_2C_{60} és a Mg_xC_{60} rendszert tanulmányoztuk szélesebb hazai és nemzetközi együttműködések keretében. Komplex spektroszkópiai és diffrakciós módszerek eredményeként megállapítottuk, hogy a Na_2C_{60} szobahőmérsékleten nanofázisos szerkezetű: C_{60} -ra és több Na tartalmú fázisra, köztük Na_3C_{60} -ra szegregálódott[4, 11]. A hőmérséklet emelésével a Na ionok diffúziója megszünteti a fázisszegregációt, 460K felett kialakul a sztöchiometriai összetételnek megfelelő homogén fázis.

A Mg_xC_{60} rendszerben $x=5$ sztöchiometriánál egyfázisú polimer képződik. A polimer fázis hőstabilitása szokatlanul nagy, 800K hőmérsékleten még nem bomlik el. 200K-nél magasabb hőmérsékleteken fémes, ez alatt pedig félvezető[16, 22]. A polimer két dimenziós síkhálót alkot, a kötések atomi szintű szerkezetét még nem sikerült meghatározni.

4. További kutatási program

A fent ismertetett kutatási témákat egyrészt nem tudtuk teljes mértékben befejezni, másrészt a munka során új problémák vetődtek fel. Ezeket a lehetőségeknek megfelelően az elkövetkező pályázatok során szeretnénk megoldani.

A fullerén-kubán rendszerek kutatása az eddig végzett intenzív munkák ellenére csak a kezdeti szakaszban tart. Nagyon keveset tudunk a rotor-sztátor fázisok dinamikájáról, valamint a kopolimer szerkezetéről. Ezeket a jelenleg már beindult K 72954 sz. OTKA pályázat keretében szeretnénk megoldani. A fullerén fotooligomerek tanulmányozását abból a célból is folytatjuk, hogy megpróbáljuk őket rotor-sztátor, vagy ahhoz hasonló szerkezetű fázisokba beépíteni.

A nanocsövek szupramolekuláris komplexeinek tanulmányozását szintén folytatni szeretnénk. Ennek aktualitását az adja, hogy a közelmúltban a szakirodalomban megjelentek az első beszámolók a nanocsövek elektroforézissel történő szétválasztásáról. Hasonló munkáink jelenleg előkísérleti szakaszban vannak. A nanocső-fullerén-kubán rendszer vizsgálata pedig mindkét fő témánkhöz egyaránt kapcsolódik, ettől elsősorban a kopolimerizáció jobb megértését várjuk.

5. Résztvevők, együttműködő partnerek

A pályázatban két vezető kutató és három doktorandusz vett részt. A pályázat indulásakor a munkaidő ráfordítást még nem kellett megadni, ezért a zárójelentésben megadott összes ráfordítás (6.0) csak becslést jelent.

A doktoranduszok közül Kovács Éva doktori munkájának túlnyomó részét jelen pályázathoz kapcsolódó kutatásokból készítette, de Klupp Gyöngyi és Borondics Ferenc dolgozatában is több fejezet alapját a fenti kutatások képezik. Időközben mindhárom doktorandusz summa cum laude minősítéssel megszerezte a Ph. D. fokozatot.

Eredményeink megszületéséhez jelen pályázaton kívül más pályázatok is hozzájárultak. Munkánk során több OTKA témával is szorosan együttműködtünk, közleményeink ezen együttműködések eredményei, amit a cikkeken feltüntetett témaszámok is jeleznek.

A fullerén-kubán témát kezdetben teljesen hazai együttműködések keretében végeztük, de kutatásainkat fokozatosan nemzetközi együttműködésekkel is kiegészítettük. Jelenleg egy spanyol, egy svéd, egy francia, egy belga, két német és egy észti kutatócsoporttal dolgozunk együtt.

6. Publikációs adatok

A pályázat eredményeit közreadó közleményekre a zárójelentés elkészítéséig összesen 34 független szakirodalmi hivatkozás történt.

Budapest, 2008. augusztus 31.

Dr. Pekker Sándor
témavezető