

ГРАФЕНИ - АРОМАТИЧНИ ЦИНОВИ

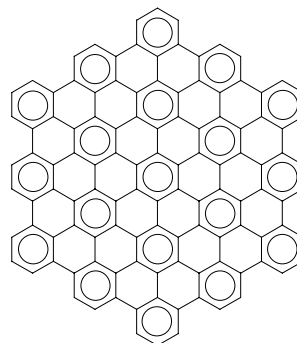
У најновије време синтетисани су бензеноидни угљоводоници огромних димензија. Ова једињења, која по многим својим физичко-хемијским особинама подсећају на графит, названи су графени. Због својих нестандардних особина, графени већ сада имају бројне примене, нарочито као материјали за специјалне намене у електроници. У овом чланку изложимо основне чињенице о графенима.

ПОЛИЦИКЛИЧНИ АРОМАТИЧНИ УГЉОВОДОНИЦИ

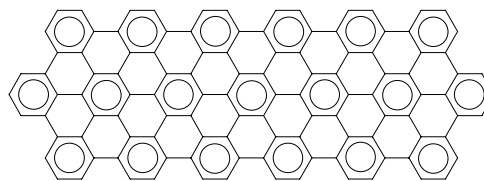
Полициклични ароматични угљоводоници (енглески: polycyclic aromatic hydrocarbons, уобичајена скраћеница, која се и код нас употребљава: ПАХ) су важна класа органских једињења и о њима се учи у оквиру сваког курса органске хемије. Њихови најпознатији представници су бензен (који, у ствари и није полицикличан), нафтален, антрацен, фенантрен, пирен, . . . Данас је познато око 1000 ових једињења, а број њихових могућих изомера је много већи.¹ Полициклични ароматични угљоводоници спадају међу најстабилнија органска једињења.² Њихово главно налазиште су катран и смола,³ пре свега катран каменог угља који се, као нуспроизвод при добивању кокса, производи у количинама које се мере милионима тона.

По хемијском саставу полициклични ароматични угљоводоници се састоје од кондензованих шесточланих (бензенских) прстенова. До недавно се сматрало⁴ да је њихово хемијско истраживање ограничено на једињења која имају до око 15 прстенова. Разлог за то су налазили у чињеници да су велики полициклични ароматични угљоводоници практично нерастворни у органским растварачима, што онемогућава њихово пречишћавање и хемијску карактеризацију, а посебно раздвајање изомера (којих има веома много).¹

Недавно су ови проблеми превазиђени заслугом немачког хемичара Клауса Милена (Klaus Müllen, 1947-). Он је открио хемијску реакцију (о којој говоримо касније) помоћу које се могу добити полициклични ароматични угљоводоници неслућено великих димензија, и то увек један, тачно одређени изомер. Поред тога, Милен је открио трик (о којем такође говоримо касније) помоћу којег се ова једињења преводе у лако растворљиви облик. За почетак, на сликама 1, 2 и 3 приказујемо формуле неколико највећих (до сада добивених) полицикличних ароматичних угљоводоника.

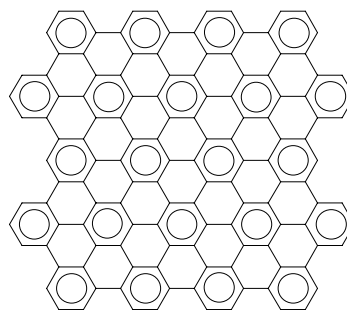


1

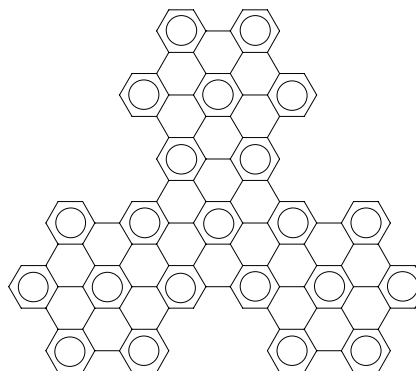


2

Слика 1. Два велика графена, оба са по 114 угљеникових атома: 1 = $C_{112}H_{30}$, 2 = $C_{112}H_{34}$.

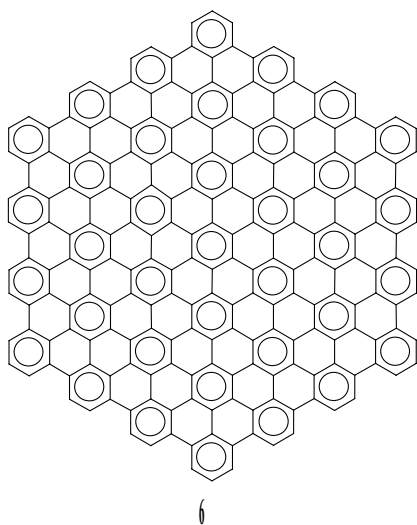
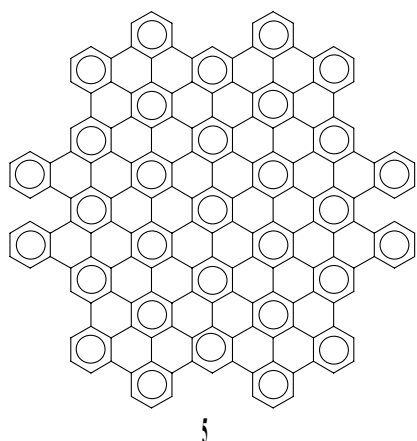


3



4

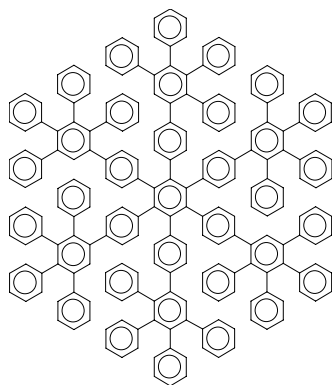
Слика 2. Два још већа графена, оба са по 132 угљеникових атома: 3 = $C_{132}H_{34}$, 4 = $C_{112}H_{42}$.



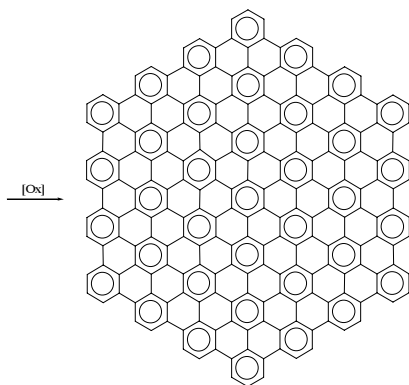
Слика 3. Два највећа до данас синтетизована графена: 5 = $C_{186}H_{46}$, 6 = $C_{222}H_{40}$. Ваља приметити да једињење 6 садржи само 1, 48% водоника, док је остало угљеник.

СИНТЕЗА ГРАФЕНА

Синтеза графена, коју је разрадио Милен са сарадницима,^{5,6} састоји се од две етапе. У првој се, стандардним методама органске синтезе, у неколико корака добивају полифенили, једињења која имају

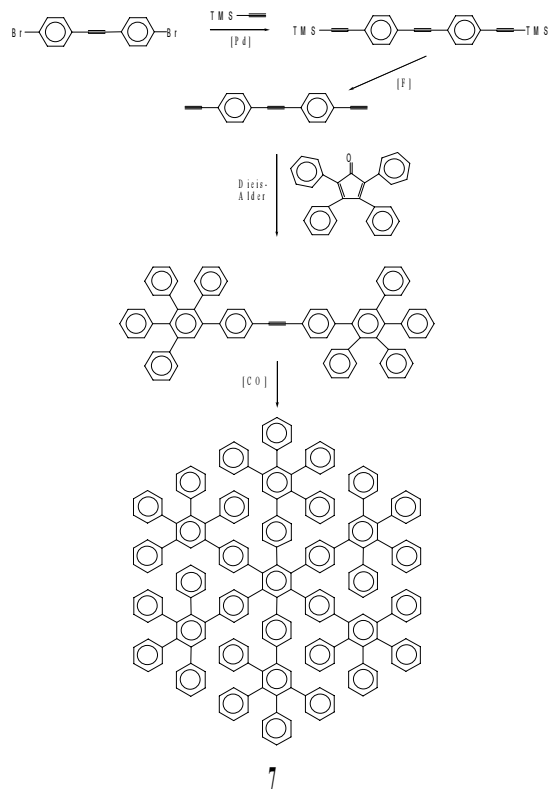


7



6

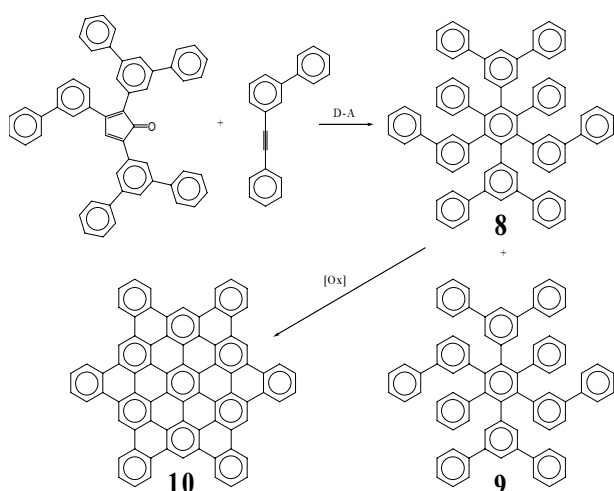
велики број бензенских прстенова међусобно повезаних једноструким угљеник-угљеник везама. Једна карактеристична реакција овог типа приказана је на слици 4а. Шесточлани прстенови у полифенилима (на пример, у полифенилу 7 приказаном на слици 4а) имају сложени просторни распоред и не леже у једној равни. У другој фази синтезе, полифенил се подвргава веома благој оксидацији. Милен је открио да када се као оксидационо средство употреби гвожђе(III)-хлорид, $FeCl_3$, онда се одговарајући полифенил у једној јединој реакцији преводи у графен. Добивање графена 6 из полифенила 7 приказано је на слици 4б. Ваља обратити пажњу на то да се из непланарних полифенила добивају графени чији молекули су готово савршено планарни, то јест сви њихови атоми леже у истој равни.



Слика 4а. Пример добивања графена. Прва фаза: стандардним поступцима синтетизује се полифенил 7.

←

Слика 4б. Пример добивања графена. Друга фаза: оксидацијом полифенила 7 у једном кораку и у високом приносу добива се графен 6. Као оксидационо средство користи се $FeCl_3$.



Слика 5. Пример добивања графена. У првој фази настаје смеша двају изомерних полифенила 8 и 9. У другој фази се оксидацијом смеше изомера добива јединствени продукт – графен 10.

Једну другачију, али у суштини веома сличну синтезу графена^{5,6} видимо на слици 5. За њу је карактеристично то да се из смеше неколико изомерних полифенила добива јединствени крајњи продукт. Читаоцима *Хемијског прегледа* препуштамо да сами просуде колика је то погодност за једну успешну и ефикасну синтезу.

РАСТВОРЉИВИ ГРАФИТ

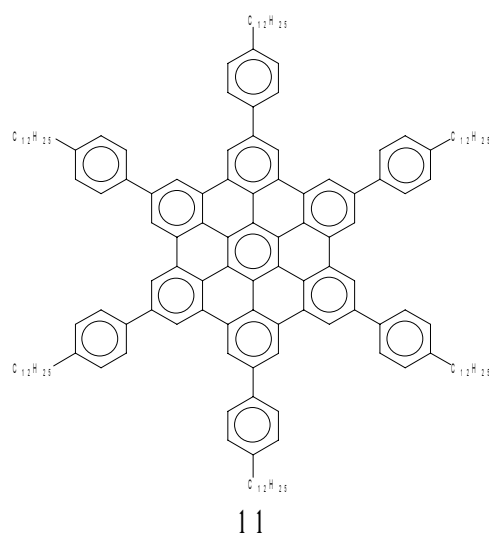
Милен је проблем слабе растворљивости графена решио на један инџениозни начин. Читаоцима ће се можда учинити да је то „очигледно” и „просто к’о пасуљ”, али чињеница је да се пре Милена тога нико није сетио. Идеја је следећа:^{5,6}

Уз незнатне измене у синтези графена, узимајући за полазне реактанте једињења са одговарајућим бочним групама, постиже се да и добивени графен има бочне групе. То могу бити дугачки угљоводонични ланци (као у једињењу 11 на слици 6) или метокси групе (као у једињењу 12) или било који други супституент.

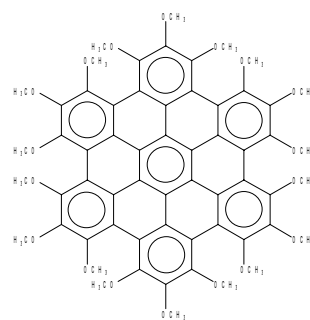
Захваљујући својим бочним групама, супституисани графени постају лако растворљиви у органским растварачима. Тада је с њима много лакше радити. Илуструјмо то на једном једноставном примеру.

Ако се разблажени раствор неког графена (на пример, у етру) нанесе на неки предмет, па се растварач испари, можемо добити екстремно танке фолије чије електричне особине подсећају на графит.

Графени, као и графит, имају лако покретљиве електроне (такозване пи-електроне) који узрокују њихове карактеристичне електричне особине. Међутим, уместо да су прави проводници, графени су полупроводници. Управо ово њихово својство је драгоценост у електротехници (на пример, за добивање транзистора). Наиме полупроводничке особине



11



12

Графени са бочним групама. Захваљујући овим супституентима графени постају лако растворљиви у органским растварачима (на пример, 11 се раствара у етру, а 12 у алкохолу). Постоје графени који се растварају и у води. Овакви раствори имају многе, пре свега електричне, особине сличне графиту па су названи „*течни графити*” или „*растворљиви графити*”.

графена зависе од величине и облика ароматичног језгра, као и од природе његових бочних група. Све ове структурне детаље хемичар може подешавати по жељи.

Супституисани графени, познати под именом „растворљиви *графити*” или „течни *графити*” постали су високо цењени материјали у електротехници. Писци овог чланка сматрају да се они данас увелико користе у разним уређајима „високе технологије”, пре свега тамо где светлост и електрицитет међусобно интерагују (фотоћелије, соларне ћелије, светлосни сензори, светлеће диоде, фотокопирање у боји, . . .). Конкретније о овим применама није лако сазнати јер оне по правилу представљају индустријску тајну. У опширним, недавно објављеним прегледним чланцима^{5,6} о техничким применама графена постоји само нејасни наговештаји.

Abstract

GRAPHENES – AROMATIC GIANTS

Ivan Gutman, Boris Furtula, Katarina Marković

Faculty of Science Kragujevac, Serbia

Graphenes are very large polycyclic aromatic molecules. Such compounds have been recently synthesized and found to possess interesting physico-chemical, especially optoelectronic, properties. The main chemical facts on graphenes are outlined.

ЛИТЕРАТУРА

- E. Gutman, M. Fege, A. Jensen, I. Gutman, Broj benzenoidnih ugljovodonika, *Hem. Pregled* 43 (2002) 105.
- I. Gutman, S. J. Cyvin, Introduction to the Theory of Benzeneoid Hydrocarbons, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- J. R. Kershaw, The chemical composition of coal-tar pitch, *Polyc. Arom. Comp.* 3 (1993) 185.
- J. C. Fetzer, W. R. Biggs, A review of the large polycyclic aromatic hydrocarbons, *Polyc. Arom. Comp.* 4 (1994) 3.
- M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, Big is beautiful – “Aromaticity” revisited from the viewpoint of macromolecular and supramolecular benzene chemistry, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1267.
- J. Wu, A. Pisula, K. Müllen, Graphenes as potential material for electronics, *Chem. Rev.* 107 (2007) 718.

