

Gyémántfelületek szerves kémiája

MARKÓ László

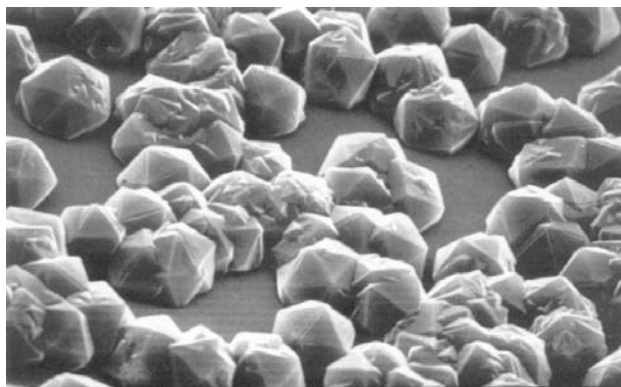
Veszprémi Egyetem

1. Bevezetés

Minden kémikus számára közzismert, hogy a gyémánt az elemi szén azon allotrop módosulata, amely egymáshoz kötődő, tetraéderesen orientált – szerves kémiai megfogalmazással élve sp^3 hibridállapotú – szénatomokból épül fel. A gyémánt a mindennapos kémiai behatásokkal szemben igen ellenálló, valamennyi ásvány közül a legkeményebb és a legnagyobb törésmutatójú. Ez utóbbinak köszönheti a tiszta gyémánt csillogását és kimagasló értékét mint drágakő. Kevésbé ismert, hogy valamennyi anyag közül a legjobb hővezető és egyben igen kis hőtágulási együtthatóval is rendelkezik, amelyek párosulva rendkívüli keménységével kiválóan alkalmasak teszik forgácsoló szerszámok hegyének kiképzésére, mivel nem melegszik túl és nem deformálódik. Erre a célra a természetes gyémántok nagy többségét is alkotó ún. ipari gyémántokat használják, amelyek szennyezéseket tartalmaznak és ennek folytán színesek és nem átlátszóak.

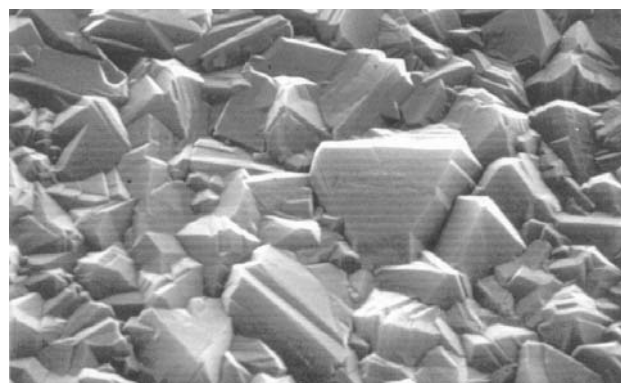
A természetes gyémánt ritka ásvány. Habár ma már számos lelőhelyét ismerik szerte a világon, de mindenhol igen nagy mennyiségű meddővel együtt fordul elő. Így pl. a gazdaságilag is hasznosítható kimberlitek gyémánttartalma 10^{-7} nagyságrendű. Ezért az ipari gyémánt jelentős részét (2001-ben már több, mint 100 tonnát¹) szintetikusán állítják elő igen nagy nyomáson és magas hőmérsékleten (50...150 kbar és 1500...3500 °C; ilyen körülmények között ugyanis a gyémánt a szén stabilis allotrop módosulata). Ezzel a már 1955-ben megvalósított, de nehéz technológiával, néhány mm nagyságú gyémánt kristályokat tudnak előállítani.

A nyolcvanas években sikerült kidolgozni a gyémánt szintézisének jóval könnyebben megoldható CVD (chemical vapor deposition) technológiáját. Az eljárás lényege, hogy kis nyomású (~20 Torr) és kevés (~1%) metánt tartalmazó hidrogént elektromos izzószállal (hot filament CVD – HFCVD²) vagy mikrohullámmal (microwave plasma assisted CVD – MPACVD³) mintegy 2400 °C-ra hevítenek fel és az így kialakuló – elsősorban hidrogénatomokból és metántörredék-gyökökből álló – plazmát egy néhány mm-en belül elhelyezett, 800...900 °C-os felületre irányítják. Ezen a felületen (amely leggyakrabban szilícium, volfrám vagy molibdén) előbb kialakul egy karbidréteg, majd erre rakódik rá és fokozatosan vastagodik a kb. 1 μ m nagyságú kristályokból álló gyémántréteg. Ennek az eljárásnak a nagynyomású technológiával szemben előnye az is, hogy a hidrogén-metán gázkeverékhez egyéb gázokat (pl. B_2H_6 , N_2) adagolva, bizonyos elemekkel tudatosan adalékolt gyémántkristályokat is elő lehet állítani. Az 1. és 2. ábrán a gyémántkristályok lerakódásának kezdeti szakaszáról, illetve a már összefüggő réteget alkotó gyémántbevonatról készült felvételek láthatók⁴.



1. Ábra. HFCVD technikával növesztett gyémántkristályok szilíciumfelületen (kezdeti állapot, részleges borítottság)

Ilyen hőmérsékleten és nyomáson szénhidrogénekből (így metánból is) elsősorban grafit formájában rakódna le a szén. A nagy feleslegben alkalmazott hidrogén szerepe éppen az, hogy a keletkező grafitos szerkezetű részeket állandóan lebontsa, mivel ez utóbbiak sokkal könnyebben hidrogéneződnek. A gyémántrészecskék tehát tulajdonképpen metastabilis állapotban vannak, de ha egyszer a gyémántrács-szerkezet kialakult, az megmarad és a felületével ütköző metil- vagy metilénygökök révén fokozatosan növekszik.



2. Ábra. HFCVD technikával növesztett gyémántréteg szilíciumfelületen (teljes borítottság)

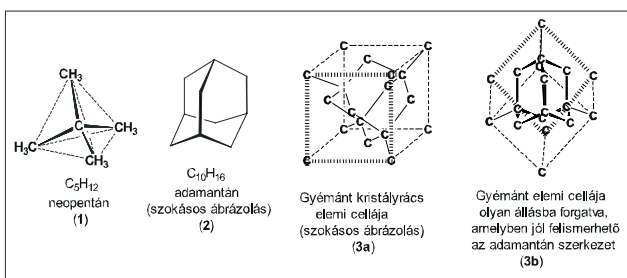
A gyémántszintézisnek ez a viszonylag egyszerű módszere tette lehetővé olyan gyémántrétegek reprodukálható előállítását, amelyek tömegükhöz képest nagy felülettel rendelkező apró gyémántkristályokból állnak és irányította

így rá a figyelmet ezen felületek szerkezetének és kémiájának vizsgálatára. Hamarosan nyilvánvalóvá vált, hogy ez a kémia a szerves kémia egy speciális területének is tekinthető és ebben az összefoglalásban ezt a témakört ilyen szempontból igyekszem áttekinteni.

2. Cikloalkánokból építjük fel gondolatban a gyémántkristályt

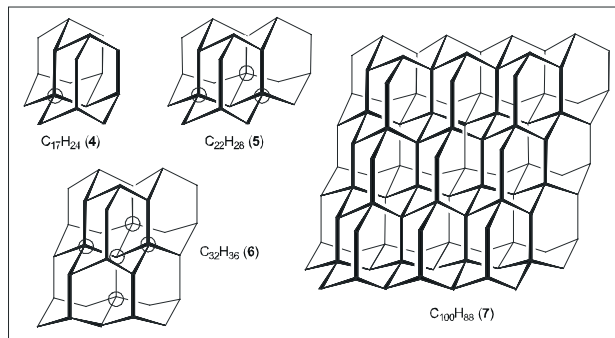
A gyémántrács olyan sp^3 szénatomokból épül fel, amelyek csak sp^3 szénatomokhoz kapcsolódnak. Az ilyen szénatomokat tartalmazó szerves vegyületek közül a legegyszerűbb a neopentán (2,2-dimetilpropán, 1), ez a molekula tehát szélsőségesen fogalmazva olyan ötszénatomos gyémántrészecskének is tekinthető, amelynek felületét hidrogénatomok borítják (a későbbiekben látni fogjuk, hogy a hidrogénatomokkal borított felülettel rendelkező gyémántkristályok kémiája a legjobban kidolgozott).

A gyémántrács szerkezetét sokkal jobban megközelítő – még mindig viszonylag egyszerű – szerves molekula a $C_{10}H_{16}$ összegképletű triciklusos adamantán (2), amely formailag három „kondenzált”, szék-konformációjú ciklohexán gyűrűből épül fel. A vegyület neve nem véletlenül utal a gyémántra, ezt a szerkezetet ugyanis a gyémántkristály elemi cellájában is felismerhetjük, különösen akkor, ha ennek szokásos ábrázolását (3a)⁵ megfelelő irányban elforgatjuk (3b). A gyémántkristály lapcentrált köbös elemi cellájában a kocka csúcsain, az oldalak átlóinak metszéspontjában, valamint a kocka váltakozó téryolcadainak közepén helyezkednek el a szénatomok (3. ábra). Ezen az ábrán mindkét ábrázolásmódnál feltüntettem az elemi cellában található C,C-kötéseket is, a 3b változatnál külön megvastagítva az adamantán szerkezetet kiadó kötések.



3. Ábra

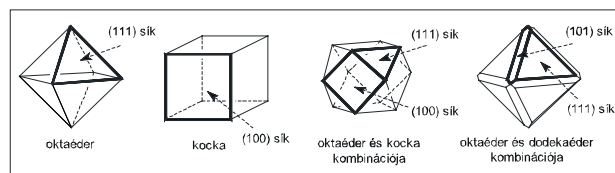
Az adamantánban ugyan még mindegyik szénatomhoz kapcsolódik egy vagy két hidrogénatom, de ezt a szerkezetgondolatban – szisztematikusan továbbépítve hamar eljutunk olyan policiklusos alifás szénhidrogénekhez, amelyek egyre több „gyémánthelyzetű”, vagyis csak szénatomokhoz kapcsolódó szénatomot tartalmaznak. A két adamantán váz összeillesztésével felépíthető $C_{17}H_{24}$ (4) molekulában már találunk egy ilyen szénatomot (körrel megjelölve), a három adamantán vázból álló $C_{22}H_{28}$ (5) három, a $C_{32}H_{36}$ (6) öt, a $C_{100}H_{88}$ (7) pedig már 39 ilyen szénatommal rendelkezik (a 4...7 szerkezetek csak szemléltetik a gyémántrács-szerkezet kondenzált ciklohexángyűrűk alapján lehetséges felépítését, ezeket a molekulákat eddig nem írták le). Mind a négy sokgyűrűs cikloalkánt a 4. ábra mutatja be.



4. Ábra. A kondenzált ciklohexángyűrűk számának növekedésével fokozatosan kialakul a csak sp^3 szénatomokból álló gyémántrács

3. Milyen szénatomokat találunk az ideális szerkezetű gyémántkristályok idegen atomoktól mentes felületén?

A természetes és szintetikus gyémántkristályok leggyakrabban oktaéder vagy kocka, esetleg dodekaéder alakúak, valamint a három szabályos test különböző kombinációit mutatják. Az 5. ábra mutat ezen formák közül néhányat⁶.



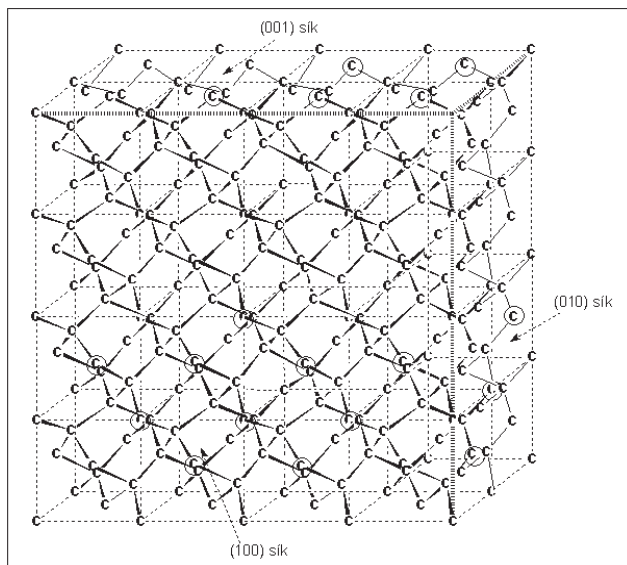
5. Ábra .Gyémánt kristályformák

Az ezeket a formákat határoló síkok Miller indexei általános jelöléssel {100} (kocka), {111} (oktaéder) és {110} (dodekaéder). Mivel azonban az utóbbiak felületének szerkezete az {100} és {111} síkokban található elemekből vegyesen épül fel, az {110} síkokkal részletesen nem foglalkozom.

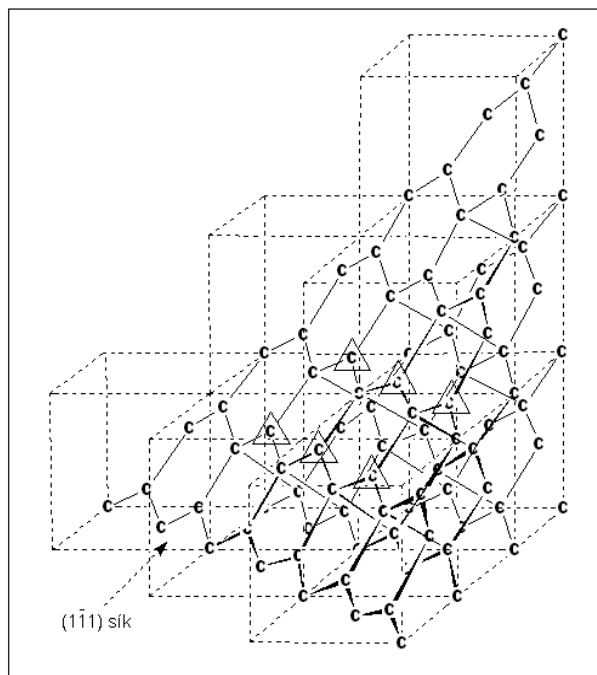
Az elemi cellák segítségével legegyszerűbben az ideális szerkezetű kocka alakú gyémántkristály {100} oldalai szerkeszthetők meg oly módon, hogy több elemi cellát illesztünk egymás mellé a tér három irányában. Egy így megszerkesztett felületrészletet mutat a 6. ábra.

A 4. ábrán körrel megjelöltem azon szénatomok egy részét, amelyek {100} felületeken helyezkednek el és nincs mind a négy vegyértékük lekötve. Látható, hogy ezek a szénatomok két szabad vegyértékkel rendelkeznek.

Hasonlóan, de kissé bonyolultabb módon megszerkeszthetők az ideális szerkezetű gyémánt oktaéderek {111} felületei is. A 7. ábrán csak egy oktaédes felületnek mutatom be a szerkezetét – már két oldal megrajzolása esetén is igen nehezen átlátható ábrát kapnánk. Itt háromszögekkel jelöltem meg néhány, a felületen elhelyezkedő, szabad vegyértékkel rendelkező szénatomot. Látható, hogy ennél az oldalnál egyes szénatomok egy vegyértéküket nem használják fel.

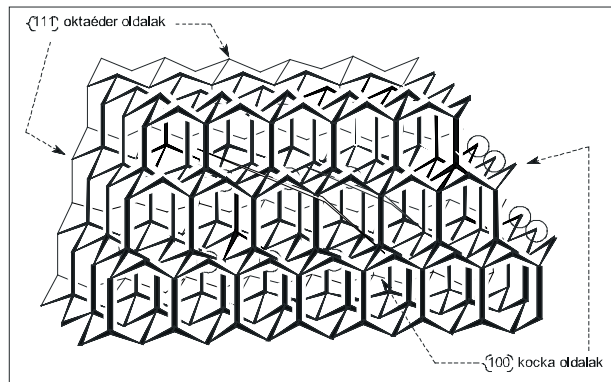


6. Ábra. {100} síkokkal határolt kockaalakú gyémántkristály részlete



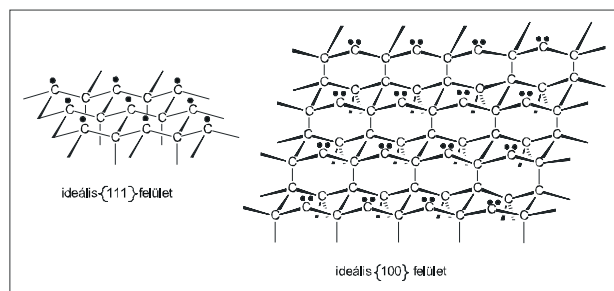
7. Ábra. {111} síkokkal határolt gyémánt oktaéder részlete.

A 6. és 7. ábra tehát azt mutatja, hogy az egész kristály ideális szerkezete esetén a gyémánt oktaéderek felületén egy-egy szabad vegyértékkel, a gyémánt kockák felületén pedig két-két szabad vegyértékkel rendelkező szénatomok találhatók – szabályos elrendeződésben. A rajzok zsúfoltsága miatt ez a szabályosság ezeken az ábrákon kissé nehezen ismerhető fel, jól látható viszont a 8. ábra (8) molekuláján, amelyen sok adamantán vázat illesztettem egymáshoz, és a 6. és 7. ÁBRÁN már alkalmazott módon megjelöltem a szabad vegyértékekkel rendelkező felületi atomok közül néhányat. Ezek alapján könnyen megadható, hogy ennek a 267 szénatomból álló, kb. $1,5 \times 2$ nm méretű (tehát már a kolloidok tartományába eső) „szuperadamantán”-nak – amelyet tulajdonképpen már apró ideális gyémántkristálynak tekinthetünk – melyek az {100} kocka és melyek az {111} oktaéder oldalai.



8. Ábra. Adamantán egységekből felépített gyémántkristály-modell {100} és {111} oldalakkal

A 8. ábra alapján most már szemléletesen is megszerkeszthetők a tökéletes gyémántkristályok idegen atomoktól mentes („tisztá”), ideális szerkezetű {100} és {111} lapjainak egyszerűsített ábrázolásai (9.ábra). Ezeken feltüntettem a csak három vagy két vegyértékkel a rácshoz kötődő szénatomokon lévő nem lekötött elektronokat („szabad vegyértékeket”) is. Szerveskémiai szempontból nézve tehát az ideális {100} és {111} lapokon tulajdonképpen alkilgyökökhöz, illetve karbénokhoz hasonló szerkezetek jelennek meg.



9. Ábra. A szabad vegyértékekkel rendelkező szénatomok a gyémántkristályok idegen atomoktól mentes, ideális szerkezetű {111} és {100} lapjain

4. Az idegen atomoktól mentes gyémántkristályok reális felülete

4.1. A természetes gyémántkristályok felülete

A természetes gyémántkristályok felülete érthető módon nem tiszta. Mivel ezen kívül a természetes gyémánt nagyrésze ipari minőségű, azaz a kristályrácsban is különböző szennyezéseket tartalmaz, tehát nem is egységes, felületére nézve csak néhány általános megállapítást lehet tenni.

Agyémántprimerelőfordulásának anyaközele leggyakrabban a vastartalmú kimberlit, amely nagy mélységeken, redukáló környezetben keletkezett és keskeny kúrtokban tört a felszínre. Olivintartalma miatt eredetileg kékes-zöldes színű, de a felszínhez közeli rétegekben megsárgul, mert az olivin vastartalma (Fe^{2+}) limonittá (Fe^{3+}) oxidálódik⁷.

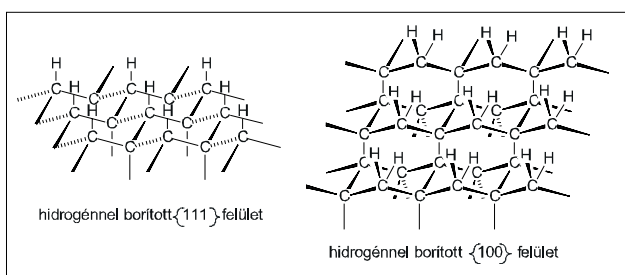
A nem oxidálódott kimberlitben található gyémántkristályok felülete hidrofób tulajdonságú, amit azzal magyaráznak,

hogy részben C–H, részben éteres C–O–C kötések zárják le a felületet⁸. Ezt a hidrofób jelleget a gyémántbányászatonál úgy hasznosítják, hogy a kimberlīt összezúzása után ciklonos ülepítéssel feldúsítják a meddónél nagyobb sűrűségű gyémántot, majd az így kapott vizes zagyot enyhe lejtésű zsíros lapokra vezetik, amelyeken a gyémántszemcsék megtapadnak⁹. (Más műszaki megoldások is vannak a gyémántok kiválasztására, ezek ismertetése azonban nem illik ezen összefoglalásba.)

Az oxidálódott kimberlītben lévő gyémántkristályok felülete már nem hidrofób, hanem hidrofíl, ami arra mutat, hogy poláros (elsősorban –OH) csoportokat hordoz¹⁰.

4.2. A szintetikus gyémántkristályok felülete

A CVD technológia a nagy feleslegben jelenlévő hidrogén miatt mintegy automatikusan a gyémántkristály felületének hidrogénes borítottságát eredményezi. Az így előállított gyémántok felületén tehát a 9. ábrán látható „alkilgyökös” és „karbénés” szénatomok helyén CH, illetve CH₂ csoportokat találunk. Ezek a gyémánt mikrokristályok tehát – szerves kémiai szempontból – nagy molekulatömegű és nagy széntartalmú alkánoknak foghatók fel. (Itt visszautalok arra, a 2. fejezet elején tett megjegyzésre, miszerint a neopentán – elvben – egy ötszénatomos, hidrogénnel teljesen borított felületű gyémántrészeszkének is tekinthető.) Ennek megfelelően az ilyen gyémántkristályok hidrofóbok. A 10. ábra szemlélteti ezt a hidrogénnel borított („telített”) gyémántfelületet.

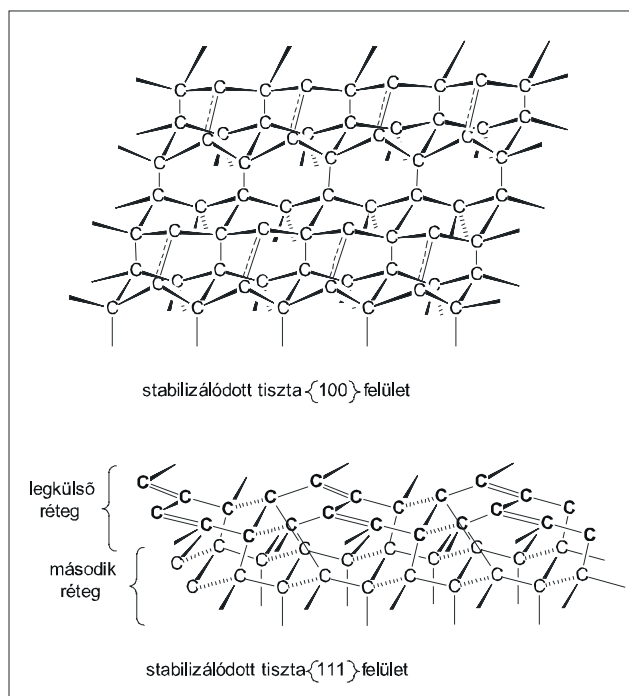


10. Ábra. CVD technológiával előállított szintetikus gyémántkristályok hidrogénnel borított felületei

Bár a gyémánt maga elektromos szigetelő, a hidrogénnel borított gyémántkristály felülete levegő jelenlétében p-típusú félvezetővé válik. Feltehetően a felületen adszorbeálódott vízmolekulák veszik fel azokat az elektronokat, amelyek a kristálynak a felületéhez közeli részeiből kiszakadnak^{11–13}. Itt említem meg, hogy a kb. 0,1% bórral adalékolt szintetikus gyémánt elektromos vezető és belőle kedvező tulajdonságú elektródok készíthetők (ezek kereskedelmi forgalomban is vannak¹⁴). A gyémánt elektrokémiai alkalmazásaival azonban részletesebben nem foglalkozom.

Magasabb hőmérsékletre (~1000 °C) hevítve a hidrogén eltávolítható a szintetikus gyémántkristályok felületéről, ami azonban egyben azzal is jár, hogy a felület átrendeződik. Ez a folyamat megfordítható: 800 °C-os atomos hidrogénnel (hidrogén plazmával) való kezeléssel visszaáll a hidrogénnel borított, szabályos gyémántrácsos felületi szerkezet¹⁵. A hidrogénatomok tehát stabilizálják a felület szabályos gyémántrács-szerkezetét.

A hidrogén eltávolítása után a gyémántfelület azért rendeződik át, mert az idegen atomoktól mentes ideális {111} lapokon minden második szénatom hasonló volna az alkilgyökös sp³ hibridállapotú, egy szabad elektronnal rendelkező szénatomjaihoz, az ideális {100} lapokon viszont – ritkásabb elrendezésben – sp² hibridizált, karbénés jellegű szénatomokat találunk. Ezeknek a szerkezeteknek megmaradása igen reakcióképes helyeket jelentene, és ezért a felület ehhez az energiadús állapothoz képest stabilizálódni igyekszik. Az ennek érdekében átrendeződött felületek szerkezetét – némileg egyszerűsítve – a 11. ábra szemlélteti.



11. Ábra. Gyémántkristályok reális tiszta felületei

Az {111} felületeken ún. Pandey-féle átrendeződés játszódik le^{16–18}, aminek következtében az „alkilgyök” típusú szénatomok megszűnnek és a legkülső réteget felváltva négyes koordinációjú, sp³ hibridizációjú és hármas koordinációjú, sp² hibridizációjú szénatomok alkotják. Az {100} felület „karbénés” jellegű szénatomjai között pedig olyan kölcsönhatás alakul ki (ezt az ábrán vegyes szaggatott/összefüggő vonalakkal tüntettem fel), aminek következtében két-két ilyen szénatom lényegesen közelebb kerül egymáshoz annál, mint ami a torzítatlan gyémántrács alapján számítható volna (254 pm): a kísérletileg mért érték 160 pm^{19,20}.

Ennek az utóbbi kölcsönhatásnak természetét kétféleképpen írhatjuk le. Az egyik megközelítés az, hogy egy igen gyenge és feszített C,C kettős kötésről van szó (a normális C,C kettős kötés hossza 134 pm). A másik értelmezés szerint a két szénatom között egy-egy elektron részvételével egy gyenge σ-kötés alakul ki (a normális C,C egyes kötés távolság 154 pm) és a fennmaradó egy-egy szabad elektron révén ennek az egységnek biradikális természete van. Erre a kérdésre a felületek kémiájának tárgyalásakor még visszatérek.

Ezek, a felületek stabilizálódását szolgáló átrendeződések, a felületi rétegek részleges grafitizálódásának is tekinthetők, de szabályos grafitréteg nem alakul ki.

A kristálysíkok találkozásánál (az éleknél és sarkoknál) a felület stabilizálódásának mechanizmusára legújabbán az igen kis, csak néhány száz szénatomból álló tiszta felületű gyémánt nanokristályokkal végzett kísérletek és számítások alapján lehetett következtetni. Ezek szerint az élek és sarkok környezetében hatos („benzoidális”) gyűrűk mellett ötös gyűrűk is kialakulnak. Ezeken a helyeken tehát a fullerénekéhez hasonló szerkezetek alakul ki és így szűnnek meg az instabilitást okozó „szabad vegyértékek”. Az ilyen részecskék belseje azonban – eltérően a fullerénekétől – nem üreges, hanem ott megmarad a klasszikus gyémántrács szerkezet²¹. Ilyen „nanogyémántok” a természetben meteoritokban találhatók, szintetikusán pedig nagy energiájú robbantással állíthatók elő.

A hidrogénnel borított gyémántfelület oxigénnel (300 °C felett²²), kénsav-salétromsav eleggyel vagy királyvízzel²³, valamint (amennyiben bórral adalékolt, tehát elektromosan vezető gyémántról van szó) anódikusan oxidálható. Ennek hatására a szabad vegyértékes helyeket éter típusú oxigénhidak és ketonos karbonilcsoportok foglalják el^{24,25}. Az ilyen gyémántkristályok ezen poláros csoportok folytán hidrofílek. Az oxidált gyémántfelület szigetelő és nem mutat félvezető tulajdonságokat.

A felületén oxidált gyémánt (a SiO₂-hoz hasonlóan) katalizátorhordozóként is használható: V₂O₅/O-dia katalizátorral etánt dehidrogéneztek, Co/O-dia katalizátorral pedig Fischer-Tropsch szintézist valósítottak meg²⁶.

5. Szerveskémiai reakciók a szintetikus gyémántkristályok felületén

Három különböző típusú – CVD technikával szintetikusán előállított – gyémántfelületen végrehajtott reakcióra fogok ismertetni néhány reprezentatív példát. Ez a három típus a hidrogénnel borított, az oxidált és az idegen atomoktól mentes felület.

5.1. Reakciók a hidrogénnel borított gyémántkristályok felületén

Érthető módon ez a legtöbbet vizsgált felület, egyrészt mivel a CVD technika közvetlenül ilyen kristályfelületet szolgáltat, másrészt ez a kémiai szempontból legegyszerűbb, hiszen csak C,H egyes kötéseket tartalmaz. Ezen C,H-kötések átlagos disszociációs energiája 402 kJ/mol²⁷, ami a különböző szerkezetű alkánoknál mérhető értékek (390...410 kJ/mol) tartományába esik.

a) Gyökös mechanizmusú reakciók

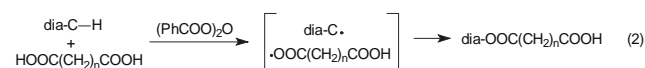
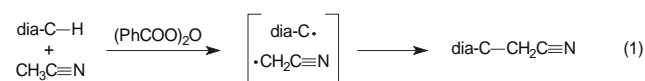
Elemi fluor már 0 °C alatti hőmérsékleten is minden hidrogént lecserél a gyémántfelületen és HF fejlődik. A hőmérséklet emelésével kis mennyiségben kis molekulatömegű perfluoroalkánok is keletkeznek, feltehetően az erősen hibás rács helyeken tudja a fluor a C,C-kötéseket is megtámadni. Ez a folyamat azonban egy idő után megáll és a stabilizálódott felület még 400-500 °C-on is inert marad az elemi fluorral

szemben (vö. a perfluoroalkánok nagy kémiai stabilitásával). Scanning elektronmikroszkópos felvételek szerint a fluorral kezelt gyémántkristályok alakjukra nézve gyakorlatilag sértetlenek maradnak^{28,29}. A fluorozott gyémántfelületre Li-alkilekkel, diaminokkal vagy aminosavakkal alkil-, aminoalkil-, illetve aminosav-csoportok vihetők fel³⁰.

Elemi klórral a reakció vagy ultraibolya fényel való besugárással szobahőmérsékleten, vagy termikusan 250 °C-on játszódik le. Az így kialakuló klórozott gyémántfelület az alkil-halogenidekhez hasonlóan mind vízzel³¹, mind pedig ammóniával³² reagál: az infravörös (DRIFT) spektrum –OH, illetve –NH₂ csoportokat mutat ki a felületen. Magasabb hőmérsékleten =NH (imino) csoportok alakulnak ki.

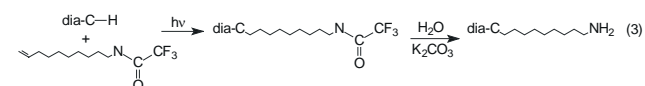
Elemi bróm a hidrogénnel borított gyémántfelülettel nem lép reakcióba. Ezért bizonyos esetekben szennyezések eltávolítására használják nem tökéletes minőségű gyémántkészreknél. Az így kapott „kezelt gyémántok” csökkent értékűek.³³

A gyémánt felületéről a hidrogénatomokat dibenzoil-peroxidral is le lehet szakítani. A dibenzoil-peroxid hatására a felületen keletkező gyökök inert oldószerekben (pl. toluol) csak a peroxidból keletkező gyökökkel reagálnak és a felületen IR spektroszkópiával karbonilcsoportok, valamint aromás C,H kötések mutathatók ki^{34,35}. Amennyiben a reakciót olyan vegyületek jelenlétében hajtják végre, amelyek a peroxid hatására maguk is könnyen veszítenek hidrogént, a felületi gyökök ezekkel tudnak reagálni és így különböző funkciós csoportok vihetők fel a felületre. Nitrilcsoport³⁶ vagy karboxilcsoport³⁷ felvitelére mutat be egy-egy példát az (1), illetve (2) reakcióegyenlet („dia” a gyémántkristályt szimbolizálja):

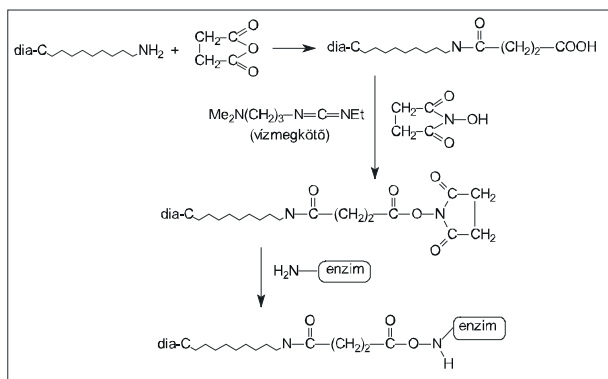


b) Fotokémiai reakciók

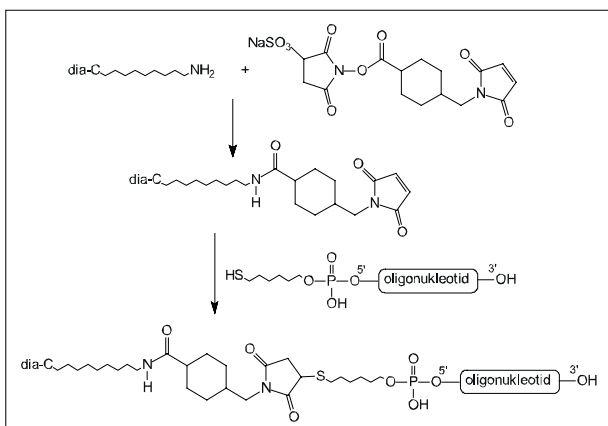
A C–H σ-kötés addíciója alkének C,C kettős kötésére szimmetria-tiltott folyamat, de ez a tiltás ultraibolya fényel történő besugárással (a π-kötés felszakítása révén) feloldható. Ezt a megoldást alkalmazzák arra, hogy hosszabb szénláncú ω-aminoalkil egységeket kapcsoljanak a hidrogénnel telített gyémánt felületéhez. Az erre alkalmazott reakciósorozatot a (3) egyenlet szemlélteti³⁸⁻⁴⁰.



Az így aminoalkil-csoportokkal borított gyémántfelülethez biológiai szempontból fontos molekulákat, mint pl. proteinek (enzimeket), oligonukleotidokat lehet hozzákötöni. A proteineknel alkalmas funkciós csoport ehhez a lizin aminosav szabad aminocsoportja, az oligonukleotideknél pedig az 5' terminuson lévő foszforsavhoz kapcsolnak megfelelő funkciós (pl. tiol vagy amino) csoporttal rendelkező alkiláncot. Ezeket a lehetőségeket – egy-egy reprezentatív példán – a 12., illetve a 13. ÁBRÁN látható reakcióegyenletek szemléltetik.



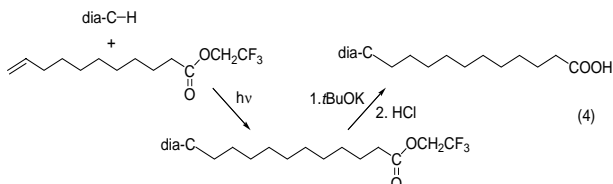
12. Ábra. Enzim rögzítése kovalens kötésekkel a gyémántkristály felületén⁴⁰



13. Ábra. Oligonukleotid rögzítése kovalens kötésekkel a gyémántkristály felületén^{38,39}

Szilíciumfelületre párologtatott szintetikus gyémánt nanokristály-rétegek felületét a fenti módszerekkel módosítva szelektív és kémiaiailag stabilis bioszenzorokat sikerült előállítani.

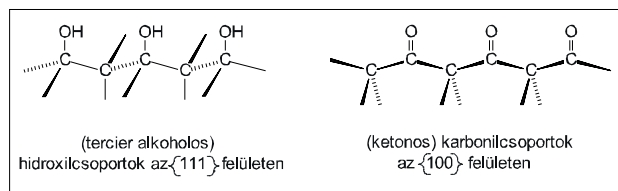
Bonyolultabb szerves molekulák kapcsolhatók a gyémántkristály felületéhez megfelelően felvitt karboxilcsoportok segítségével is. A megfelelő felület kialakítása érdekében az aminoszoportok esetében alkalmazott módszerhez hasonlóan UV besugárzás mellett reagáltatnak hosszabb szénláncú – láncvégi kettős kötést tartalmazó – karbonsavésztereket, majd elszappanosítást követő savanyítással szabadítják fel a karboxilcsoportokat⁴¹. Ezt a reakciósorozatot mutatja be a (4) reakcióegyenlet.



A (3) és (4) reakcióegyenletekben, valamint a 12. és 13. ábrákon egyaránt szembetűnnek a reaktánsok hosszú alkiláncai. Ezek azt a célt szolgálják, hogy a felület és a nagy biomolekula között megfelelő távolságot biztosítsanak és ezáltal csökkentsék a zsúfoltságot (ún. spacerek).

5.2. Reakciók az oxidált gyémántkristályok felületén

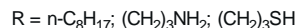
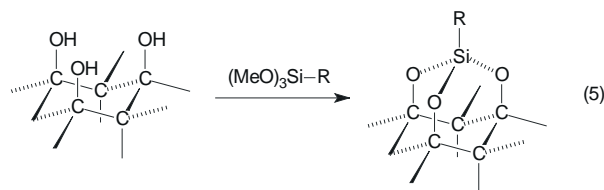
Az oxidált gyémántkristályok felületén (ketonos) karboxilcsoportok és (tercier alkoholos) hidroxilcsoportok találhatóak (14. ábra).



14. Ábra. Hidroxil- és karboxilcsoportok az oxidált gyémántkristályok felületén

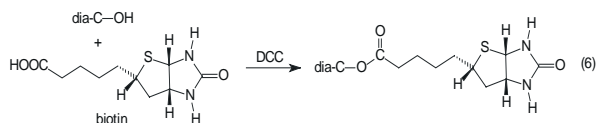
Akarboxilcsoportok többsége LiAlH_4 -tal hidroxilcsoportokká redukálható⁴², ezeknek a felületi karboxilcsoportoknak a reakcióképessége azonban kisebb, mint a szerves ketonoké általában (sztérikus okok?).

A hidroxilcsoportok a szerves alkoholokéhoz hasonló reakciókba vihetők. Így pl. különböző szerkezetű trimetoxiszilánokkal reagáltatva olyan szilicezett felület alakítható ki, amelyen amino-, tiol- vagy alkilcsoportok találhatóak²³ (lásd (5) reakcióegyenlet).



Az így felvitt amino- vagy tiolcsoportokhoz különböző szerves molekulák kapcsolhatók, az oktil-trimetoxiszilánnal kezelt (eredetileg hidrofíll) felület viszont hidrofóbbá válik.

A hidroxilcsoportok észterezhetők is. Példa erre a biotinnal végrehajtott reakció⁴³ (6. egyenlet; DCC = diciklohexil-karbodiimid).



A biotin számos fehérjével (enzimmel) létesít stabilis kapcsolatot és ennek révén a biotinnal borított felületű gyémánt ugyancsak bioszenzorok kialakítására alkalmas.

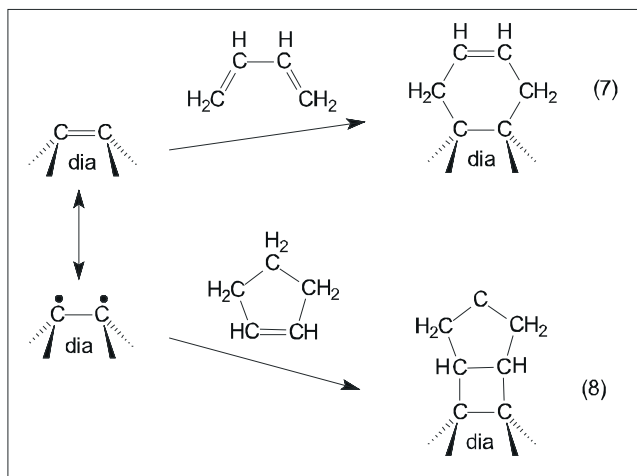
5.3. Reakciók a tiszta gyémántkristályok felületén

A víz mind a hidrogénnel borított, mind pedig a tiszta („csupaszz”) gyémánt felületén adszorbeálódik, amint azt XPS és HREELS mérések mutatják. Ez a víz azonban a hidrogénnel borított felületről melegítés hatására ($< 300^\circ\text{C}$) teljesen deszorbeálódik, vagyis csak fiziszorpcióról van szó. Ezzel ellentétben a tiszta gyémánt felületéről a víz 300°C -on sem távolítható el és a HREELS spektrum $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{OH}$ és $\text{C}-\text{H}$ jelenlétét mutatja ki. Ezen a felületen tehát kemiszorpció játszódik le, ami a víz O,H-kötéseinek disszociációjával jár⁴⁴.

Érdekesebbek ennél a folyamatnál a gyémánt {100} lapjain lejátszódó alkén és dién reakciók. Mint azt már a 3. fejezet végén említettem, ezen a kristálylapon a karbénés jellegű szénatomok viszonylag közel vannak egymáshoz és ezért kölcsönhatás alakul ki közöttük. Ez a kölcsönhatás vagy mint egy igen gyenge és feszített C,C kettős kötés, vagy pedig mint egy gyenge σ -kötés és egy biradikális kombinációja írható le.

Végeztek kísérleteket CVD gyémántokkal arra vonatkozóan, hogy ez a C,C „másfél” kötés miként viselkedik diének és alkénnel szemben. A klasszikus szerves kémiából tudjuk, hogy a C,C kettős kötés diénnel [4+2]-es cikloaddíció (Diels-Alder) reakciót ad. Ugyanakkor a [2+2] cikloaddíciós reakció egy másik C,C kettős kötéssel termikus körülmények között szimmetria-tiltott folyamat, de UV besugárzás hatására – amely a π kötés egyik elektronját a π^* lazító orbitálra emeli fel, vagyis tulajdonképpen egy biradikális hoz létre – megvalósítható.

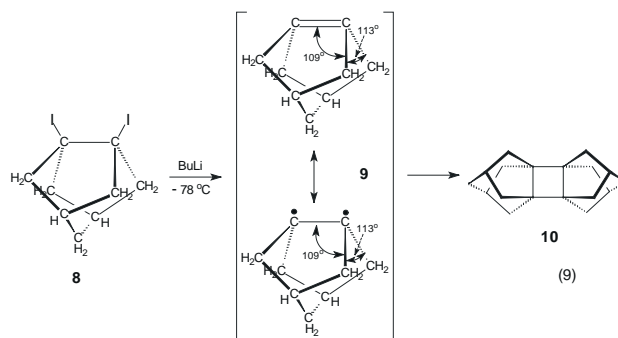
A kísérletek szerint a butadién könnyen reagál a gyémánt {100} felületével és az infravörös spektrum szerint sp^3 hibridizációs CH_2 csoportok alakulnak ki, ami a szabályos [4+2] cikloaddíciós reakciót, vagyis a két karbénés szénatom közötti kölcsönhatás „szabályos” σ, π kettős kötés jellegét bizonyítja (7. reakcióegyenlet). Ciklopenténnel is lejátszódik az addíció, ennek a reakciónak hozama azonban jóval kisebb. Mivel a megkötött ciklopentén 300 °C-on sem távozik a felületről, ennek ellenére egyértelműen kémiai és nem fizikai „adszorpcióról” van szó, vagyis ugyanennek a kölcsönhatásnak σ -kötés + biradikális jellege mellett szolgáltat bizonyítékot^{45,46} (8. reakcióegyenlet). Elméleti számítások szerint az etén reakciója az {100} felülettel szintén a biradikális mechanizmus szerint játszódik le⁴⁷.



15. Ábra. A gyémánt reakciója butadiénnel és ciklopenténnel az {100} felületen

Ismét a klasszikus szerves kémiából véve az analógiát, a gyémánt {100} lapjain lévő karbénés szénatomok közötti kölcsönhatás kettős természetét mezomer határformákkal is ábrázolhatjuk, amint azt a 15. ÁBRÁN is tettem. Ehhez még azt kell hozzáfűzni, hogy az előbbieken ismertetett kísérletek eredményei szerint a tényleges elektronszerkezet ebben az esetben feltehetően a kettőskötéses elrendeződéshez áll közelebb.

A gyémánt {100} felületéhez legközelebb álló szerves kémiai molekuláris analógiát a (9) triciklusos nonénben (triciklo[3.3.1.0^{3,7}]non-3(7)-én, C_9H_{12}) találhatnánk meg. Mivel azonban ebben a vegyületben a C,C kettős kötéssel összekapcsolt szénatomok gyakorlatilag tetraédres vegyértékszögekre kényszerülnek, a „gyűrűfeszültség” olyan nagy, hogy a vegyület nem stabilis. Az alább ábrázolt szerkezet (9) is csak elméleti számítások eredménye⁴⁸. A megfelelő dijudszármazékból (8) a jódot BuLi-mal -78 °C-on elvonva a várt (9) helyett [2+2] cikloaddíció révén azonnal a dimer (10) ciklobutánszármazék keletkezik⁴⁹ (9. reakcióegyenlet):



Ez a szerkezetileg analóg szénhidrogén molekula tehát – szemben az {100} gyémántfelülettel – elsősorban biradikális elektronszerkezetűnek tekinthető.

6. Összefoglalás

Az előző fejezetekben összefoglalt kísérleti tapasztalatok alapján egyértelműen megállapíthatjuk, hogy a szilárd kristályos gyémánt felületének kémiája igencsak eltér más kristályos anyagok felületének kémiájától. A különbség lényege ugyanaz, mint ami a szénvegyületek kémiájától a szeretlen vegyületek többségének kémiájától oly markánsan megkülönbözteti: ez a kémia a kovalens kötések kémiája.

A gyémánt szilárd – de akár makromolekulárisnak is nevezhető – mivolta természetesen eredményez bizonyos eltéréseket a klasszikus molekuláris szerves kémiához képest, ezek az eltérések azonban kevésbé minőségiek, inkább csak mennyiségiek. Bizonyosra vehető, hogy a nagy felülettel rendelkező, apró szintetikus gyémántok ma már viszonylag könnyű elérhetősége ennek a kutatási területnek erőteljes fellendülését fogja magával hozni és gyakorlati alkalmazásai a mindennapjainkba is utat találnak maguknak.

Hivatkozások

1. [http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/diamond_\(industrial\)/diamond_\(industrial\)_table06.html](http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/diamond_(industrial)/diamond_(industrial)_table06.html)
2. Matsumoto, S.; Sato, Y.; Tsutsumi, M.; Setaka, M. *J. Mater. Sci.* **1982**, *17*, 3106-3112.
3. Kamo, N.; Sato, Y.; Matsumoto, S.; Setaka, N. *J. Cryst. Growth* **1983**, *62*, 642-644.
4. <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/gustavothesis/chapter2.htm>
5. Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. *Az elemek kémiája*, Nemzeti Tankönyvkiadó: Budapest, **1999**.

6. www.mse.arizona.edu/classes/mse222/1997_diamond/habit.htm
7. <http://en.wikipedia.org/wiki/Kimberlite>
8. Evans, S. *Surface Properties of Diamonds in Field*, J. E. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press, NY, **1992**, pp. 181-214.
9. <http://www.earthsci.org/mindep/diamond/orepro.html>
10. Shergold, H. L.; Hartley, C. J. *J. Miner. Process.* **1982**, *9*, 219-233.
11. Maier, F.; Riedel, M.; Mantel, B.; Ristein, J.; Ley, L. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 3472-3475.
12. Williams, O. A.; Jackman, R. B. *Semicond. Sci. Technol.* **2003**, *18*, S34-S40.
13. Ristein, J.; Riedel, M.; Ley, L. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, E315-E321.
14. http://windsor-ltd.co.uk/products/sensors/sensor_boronpage.asp
15. Wadawski, B. J.; Pierce, D. T.; Swanson, N.; Colotta, R. J. *J. Vacuum Sci. Techn.* **1982**, *21*, 368-370.
16. Pandey, K. C. *Phys. Rev. B* **1982**, *25*, 4338-4341.
17. Petukhov, A. V.; Passerone, D.; Ercolessi, F.; Tosatti, E.; Fasolino, A. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 10590-10593.
18. <http://tph.tuwien.ac.at/~kern/diss/node18.html>
19. Alfonso, D.; Drabold, D.; Ulloa, S. *J. Phys. - Condensed Matter* **1996**, *8*, 641-647.
20. Walch, S. P.; Goddard, W. A.; Cagin, T., www.foresight.org/Conferences/MNT6/Papers/Walch/index.html
21. Raty, J. Y.; Galli, G.; Bostedt, C.; van Buuren, T. W.; Terminello, T. *J. Phys. Rev. Lett.* **2003**, Art. No. 037401.
22. Ando, T.; Yamamoto, K.; Ishii, M.; Kamo, M.; Sato, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3635-3640.
23. Tsubota, T.; Ida, S.; Hirabayashi, O.; Nagaoka, S.; Nagayama, S.; Nagata, M.; Matsumoto, Y. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2002**, *110*, 904-910.
24. Zheng, J. C.; Xie, X. N.; Wee, A. T. S.; Loh, K. P. *Diamond Rel. Mater.* **2001**, *10*, 500-505.
25. John, P.; Polwart, N.; Troupe, C. E.; Wilson, J. I. B. *Diamond Rel. Mater.* **2002**, *11*, 861-866.
26. Susuki, T.; Takeda, K.; Honsho, T.; Ikenaga, N., <http://icc2004.catalyse.cnrs.fr/CDROM/P1-438.pdf>
27. Gutman, D. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *23*, 375-380.
28. Ando, T.; Yamamoto, K.; Sato, Y.; Kamo, M.; Matsuzawa, M.; Takamatsu, Y.; Kawasaki, S.; Okino, F.; Tonhara, H. *Diamond Rel. Mater.* **1996**, *5*, 1021-1025.
29. Kealey, C. P.; Klapötke, T. M.; McComb, D. W.; Robertson, M. I.; Winfield, J. M. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 879-886.
30. Liu, Y.; Gu, Z. N.; Margrave, J. L.; Khabeshesku, V. N. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3924-3930.
31. Ando, T.; Nishitani, G.; Rawles, R. E.; Yamamoto, K.; Kamo, M.; Sato, Y. *Diamond Rel. Mater.* **1996**, *5*, 1136-1142.
32. Sotowa, K.; Amamoto, T.; Sobana, A.; Kusakabe, K.; Imato, T. *Diamond Rel. Mater.* **2004**, *13*, 145-150.
33. www.diamondtutorials.com/articles/diamonds.tutorials/127/Treated_Diamonds.html
34. Tsubota, T.; Hirabayashi, O.; Ida, S.; Nagaoka, S.; Nagata, M.; Matsumoto, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 806-811.
35. Ida, S.; Tsubota, T.; Hirabayashi, O.; Nagata, M.; Matsumoto, Y.; Fujishima, A. *Diamond Rel. Mater.* **2003**, *12*, 601-605.
36. Tsubota, T.; Ida, S.; Hirabayashi, O.; Nagaoka, S.; Nagata, M.; Matsumoto, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3881-3886.
37. Ida, S.; Tsubota, T.; Tanii, S.; Nagata, M.; Matsumoto, Y. *Langmuir* **2003**, *19*, 9693-9698.
38. Yang, W. S.; Auciello, O.; Butler, J. E.; Cai, W.; Carlisle, J. A.; Gerbi, J.; Gruen, D. M.; Knickerbocker, T.; Lasseter, T. L.; Russell, J. N.; Smith, L. N.; Hamers, R. J. *Nature Materials* **2002**, *1*, 253-257.
39. Knickerbocker, T.; Strother, T.; Schwartz, M. P.; Russell, J. N.; Butler, J.; Smith, L. M.; Hamers, R. J. *Langmuir* **2003**, *19*, 1938-1942.
40. Härtl, A.; Schmich, E.; Garrido, J. A.; Hernando, J.; Catharino, S. C. R.; Walter, S.; Feulner, P.; Kromke, A.; Steinmüller, D.; Stutzmann, M. *Nature Materials* **2002**, *3*, 736-742.
41. Strother, T.; Knickerbocker, T.; Russell, J. N.; Butler, J. E.; Smith, L. M.; Hamers, R. J. *Langmuir* **2002**, *18*, 968-971.
42. Ida, S.; Tsubota, T.; Nagata, M.; Matsumoto, Y.; Uehara, M.; Hojo, J. *Hyomen Gijutsu* **2003**, *54*, 764.
43. Delabouglise, D.; Marcus, B.; Mermoux, M.; Bouvier, P.; Chane-Tune, J.; Petit, J. P.; Mailley, P.; Livache, T. *Chem. Commun.* **2003**, 2698-2699.
44. Laikhtman, A.; Lafosse, A.; Le Coat, Y.; Azria, R.; Hoffman, A. *Surface Sci.* **2004**, *551*, 99-105.
45. Russell, J. N.; Butler, J. E.; Wang, G. T.; Bent, S. F.; Hovis, J. S.; Hamers, R. J.; D'Evelyn, M. P. *Mater. Chem. Phys.* **2001**, *72*, 147-151.
46. D'Evelyn, M. P.; Russell, J. N.; Butler, J. E.; Wang, G. T.; Bent, S. F.; Hovis, J. S.; Hamer, R. J.: www.crd.ge.com/cooltechnologies/pdf/2001crd004.pdf
47. Lu, X.; Zhu, M. P.; Wang, X. L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7359-7362.
48. Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4710-4718.
49. Renzoni, G. E.; Yin, T. K.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7121-7122.

Organic chemistry of diamond surfaces

Diamond is the hardest natural material, has the highest thermal conductivity, is transparent over a very wide wavelength range, is one of the least compressible and is inert to most chemical reagents at room temperature. With these remarkable properties, diamond has sometimes been referred to as „the best natural material”. Unfortunately, natural diamond is a very rare mineral and its high pressure-high temperature synthesis is a very difficult technology. Diamond is therefore a very expensive material and this has made it very difficult to exploit its favourable properties. The chemical vapour deposition technique of diamond synthesis

– developed in the 1980s and 90s – has opened a relatively simple, reproducible and cheap way to prepare microcrystalline diamond layers. These diamond layers have a relatively large surface/mass ratio and this fact has initiated an intensive research to elucidate the chemistry of diamond surfaces.

The experimental results show, that the chemistry of diamond surfaces can be regarded as a special field of organic chemistry. The paper gives an overview of the characteristic reactions observed on pure, on hydrogen-covered and on oxidized diamond surfaces. According to experience, these reactions follow the rules of molecular organic chemistry with only minor deviations.