Д 7. Фуллерендердің химиялық реакциялары және функционализациясы

C_{60} · Bingel циклпропандауы · Prato циклқосылуы · туындылар

Дәрістің мақсаты және мазмұны

Мақсат

Фуллереннің реакциялық орталықтарын, негізгі химиялық түрленулерін және функционалданған туындылардың қасиеттерін ғылыми тұрғыдан түсіндіру.

1

C_{60} құрылымы мен реакциялық қабілеті

2

Негізгі қосылу және тотығу-тотықсыздану реакциялары

3

Bingel және Prato функционалдандыру жолдары

4

Синтез өнімдерін бөлу және талдау

5

Қолданылу, шектеулер және қауіпсіздік

Фуллерендердің химиялық белсенділігінің негізі

01 C_{60} — тұйық конъюгацияланған көміртек қаңқасы: 12 бесбұрыш, 20 алтыбұрыш және 60 көміртек атомы.

02 Қисық sp^2-бет π-электрондық жүйесінің сипатын және қосылу реакцияларына бейімділікті өзгертеді.

03 [6,6] байланыстары көптеген циклқосылу реакциялары үшін басты реакциялық аймақтардың бірі.

04 Функционалдық топ енгізу ерігіштікке, заряд тасымалына және молекулааралық әрекеттесуге әсер етеді.

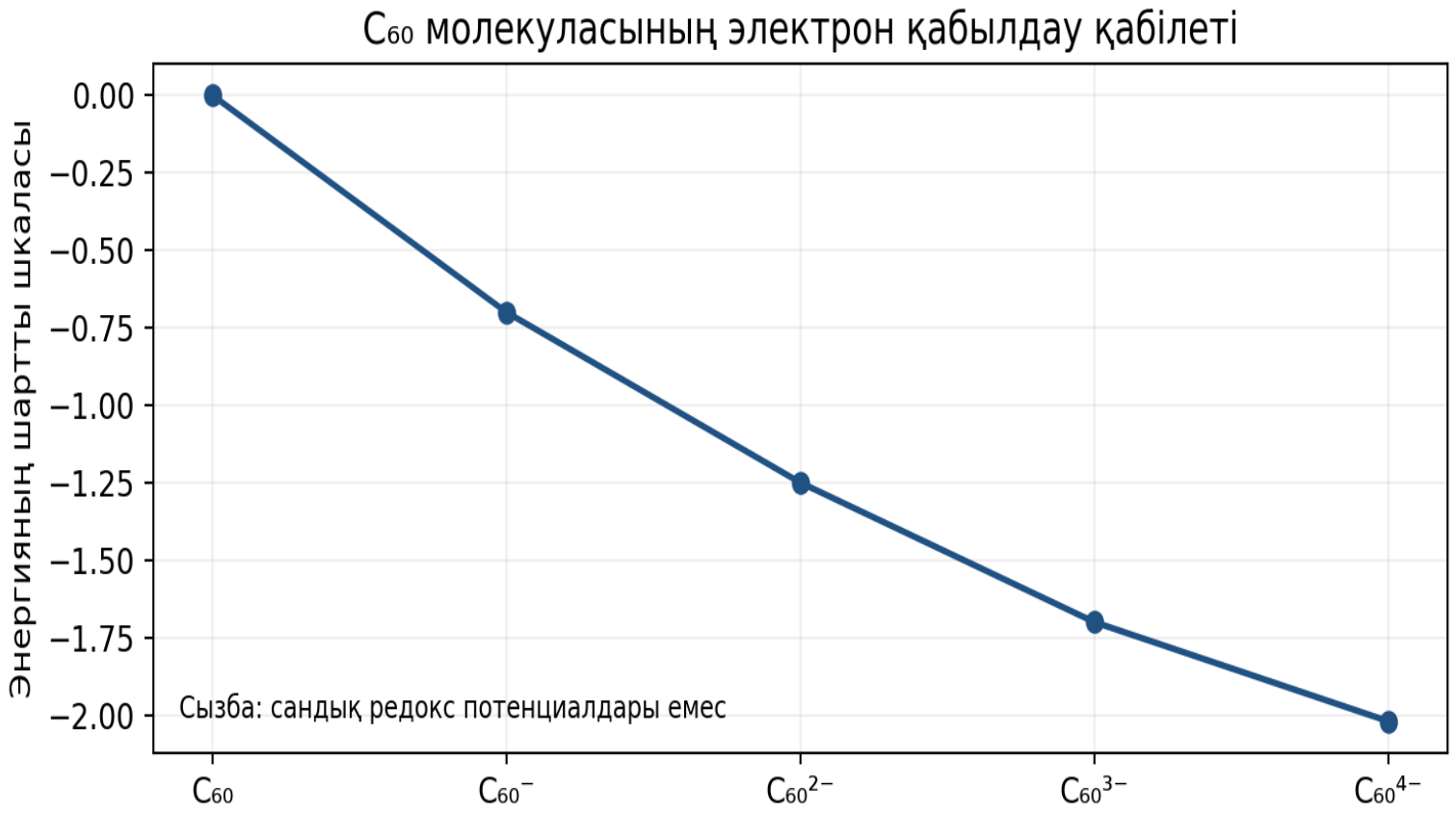
Kroto et al. (1985); Daniel et al. (2025)

C_{60}-тың химиялық түрлену бағыттары

Циклқосылу	Нуклеофильдік қосылу	Радикалдық қосылу	Редокс түрлену
[2+1], [3+2], [4+2] типтері	Электрон тапшы π-жүйеге шабуыл	Сыртқы радикал топтардың бекітілуі	Тотықсыздану және тотығу

Ескерту: бір реакциялық жағдай бірнеше регио- және көпқосылу өнімдерін түзуі мүмкін.

Фуллерендердің электрон қабылдау қабілеті



Редокс жүйе

C_{60} электрон қабылдап, фуллерен аниондарын түзеді. Потенциал еріткішке, электролитке, температураға және туындының құрылымына тәуелді.

Lin & Matsuo (2018), DOI: 10.1039/C8CC05965A

Фуллерендерге тән циклқосылу реакциялары

[2+1] циклқосылу

C_{60} қаңқасында үшмүшелі сақина пайда болады. Bingel реакциясы — негізгі мысал.

[3+2] циклқосылу

Азометин илидтерімен әрекеттесіп, фуллеропирролидиндер түзіледі. Prato реакциясы.

[4+2] циклқосылу

Диендермен Diels–Alder типті әрекеттесу; орынбасарлар мен жағдайға тәуелді таңдамалылық.

Bingel реакциясы: циклпропандау

C_{60} + α-галогенмалонат + негіз → метанофуллерен

Белсенді метилен — α-галогенкарбонилді реагент

Карбанион түзілуі — Негіз әсері

[6,6] қосылу — C_{60} π-жүйесіне шабуыл

Сақина тұйықталуы — Циклпропан фрагменті

Bingel (1993), DOI: 10.1002/cber.19931260829

Bingel реакциясы: механизмдік логика

01 Негіз α-галогенкарбонилді қосылыстың белсенді метилен тобынан протонды бөледі.

02 Тұрақтанған карбанион C_{60} қос байланысының реакциялық аймағына нуклеофильдік қосылады.

03 Молекулаішілік орынбасу арқылы үшмүшелі сақина қалыптасады.

04 Нәтиже: тиісті функционалдық алмастырғышы бар метанофуллерен; реакцияның шығымы жағдайларға тәуелді.

Bingel (1993); RSC Advances (2019), DOI: 10.1039/C9RA04036F

Prato реакциясы: фуллеропирролидин түзілуі

C_{60} + азометин илиді → фуллеропирролидин

Аминқышқыл + карбонил	Илид түзілуі	C_{60}-қа [3+2] қосылу	Пирролидин сақинасы
Реагент жұбы	1,3-диполь	Фуллеренің π-жүйесі	N-құрамды аддукт

Maggini, Scorrano & Prato (1993), DOI: 10.1021/ja00074a056

Bingel және Prato жолдарын салыстыру

Көрсеткіш	Bingel	Prato
Негізгі аралық	Карбанион	Азометин илиді
Циклқосылу түрі	[2+1]	[3+2]
Өнім	Метанофуллерен	Фуллеропирролидин
Қолайлы модификация	Малонат туындылары	N-құрамды орынбасарлар
Синтез ерекшелігі	Негіз/галогенреагент	Диполь генерациясы

Гидрлеу және галогендеу

Гидрлеу

$C_{60}H_x$ типті гидрофуллерендер түзілуі мүмкін. Қосылған H саны мен байланысу үлгісі синтез шарттарына тәуелді; бір ғана тұрақты өнім күтілмейді.

Галогендеу

Фторланған және басқа галогенделген туындылар алынады. Қаңқа функционалданады, бірақ жоғары реакциялық жағдайда қоспа немесе ыдырау қаупі бар.

Гидроксилдену және суда диспергирленуі

Фуллеренолдар

$C_{60}(OH)_n$ түріндегі көпгидроксилді өнімдер (n — құрамы мен синтезіне тәуелді). Полярлық және судағы диспергирлену өзгеруі мүмкін.

Негізгі шектеу

«Суда ериді» деген тұжырымды тек нақты үлгімен және ерігіштік/коллоидтық тұрақтылық өлшемімен дәлелдеу қажет. Дисперсия шынайы молекулалық ерітінді болмауы мүмкін.

Карбоксилдену және әрі қарай конъюгация

Фуллерен аддукті	–COOH тобы	Белсендіру	Амидтік байланыс
Bingel/басқа жол	Гидролиз немесе синтез	Мысалы EDC/NHS	Аминқұрамды молекула

Қолданылуы: полимерге бекіту, биоконъюгация, гибридті материалдар алу; әр соңғы өнім міндетті түрде құрылымдық талдаумен дәлелденеді.

Бірқосылу және көпқосылу өнімдері



Таңдамалылық мәселесі

Әрекеттесу дәрежесі өскен сайын позициялық изомерлер мен әртүрлі қосылу дәрежесіндегі өнімдердің қоспасы пайда болуы ықтимал. Хроматографиялық тазарту қажет болуы мүмкін.

Көпқосылу кезіндегі құрылымдық бақылау

01 Моноаддукт: бір функционалдандыру оқиғасы; сипаттамасы көбіне салыстырмалы түрде жеңілірек.

02 Бисаддукт: функционалдық топтардың бір-біріне қатысты орналасуына қарай көптеген региоизомерлер болуы мүмкін.

03 Көпаддукт: ерігіштік, электрондық қасиет және молекулалық симметрия айтарлықтай өзгеруі мүмкін.

04 Құрылымды анықтау үшін MS, NMR, UV–Vis, FTIR және қажет болса рентгенқұрылымдық талдау бірге қолданылады.

Радикалдық және нуклеофильдік қосылу

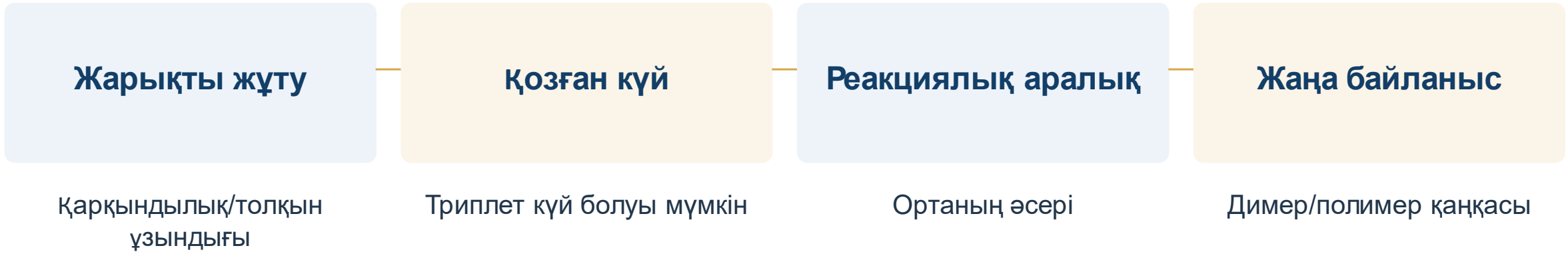
Радикалдық бағыт

Жүйе радикалдарды ұстап қалуы немесе радикал қосылу арқылы ковалентті аддукт түзуі мүмкін. Қорытындыға реагенттің табиғаты мен орта жағдайы әсер етеді.

Нуклеофильдік бағыт

Фуллереннің электрон тапшы аймақтарына нуклеофильдік шабуыл орын алады; нақты механизм реагент пен еріткіштің әсеріне тәуелді.

Фотохимиялық реакциялар және фотодимерлену



Қатты C_{60} фотополимерленуі үшін [2+2] циклқосылу механизмі ұсынылған; барлық орта үшін бір механизм деп жалпылауға болмайды.

Zhou et al. (1993), DOI: 10.1016/0009-2614(93)87069-F

Функционалдануды қандай талдау әдістері растайды?

MALDI/ESI-MS

Молекула массасы және қосылу дәрежесі

$^{1}H/^{13}C$ NMR

Жаңа топтар, симметрия, изомерлер

FTIR

C=O, O–H, C–N сияқты топтар

UV–Vis

Электрондық өтулердің өзгеруі

HPLC

Моно-/көпаддукттарды бөлу

CV / электрохимия

Тотығу-тотықсыздану мінезі

UV–Vis арқылы реакция барысын бақылау



Талдаудың қағидасы

Функционалдану конъюгация мен симметрияны өзгертіп, спектр пішінін өзгертеді. Сәйкестендіру үшін эталон/әдеби дерек және басқа спектроскопиялық әдістер қажет.

Функционалданудың қасиеттерге әсері

Ерігіштік / дисперсия

Полярлық топтар немесе ұзын органикалық тізбектер белгілі ортада тұрақтылықты арттыруы мүмкін.

Электрондық құрылым

Электрон-акцепторлық қабілет пен редокс потенциалдары орынбасарларға тәуелді өзгереді.

Фотохимиялық мінез

Жарық жұту, қозған күйдің өмір сүру уақыты және заряд бөлу тиімділігі өзгеруі мүмкін.

Биологиялық әрекеттесу

Доза, агрегаттану, тазалық, беткі топтар және сынақ жүйесі маңызды.

Функционалданған фуллерендердің қолданылуы

01 Органикалық фотоэлектроника: электрон-акцептор компоненттер және заряд тасымалдау жүйелері.

02 Молекулалық электроника және фотосенсибилизаторлық жүйелер: нақты туынды құрылымына тәуелді.

03 Материалтану: полимерлік және көміртекті гибридтер, беттік модификация және композиттер.

04 Биомедициналық зерттеулер: дәрі жеткізу, фотоактивті жүйелер; клиникалық тиімділік жеке дәлелдеуді қажет етеді.

Daniel et al. (2025), DOI: 10.1002/asia.202401800

Қауіпсіздік және реакция өнімдерінің тазалығы

01 Наноматериал аэрозольдерін болдырмау; тартпа шкаф және тиісті жеке қорғаныс құралдары.

02 Синтезде қолданылатын органикалық еріткіштер мен реагенттердің SDS құжаттарын сақтау.

03 Биологиялық зерттеу үшін қалдық реагент, катализатор және еріткіш мөлшерін бақылау.

04 Түпкілікті өнімнің құрылымы, тазалығы, агрегаттануы және партияаралық қайталануы бағалануы тиіс.

Есептеу мысалы: функционалдану дәрежесі

$$M(C_{60}) \approx 720.66 \text{ г/моль}$$

Тек стехиометриялық оқу есебі: C_{60} қаңқасына бір қосымша фрагмент жалғанады.

Берілгені

Өнім мен бастапқы C_{60} қаңқасы массаларының айырмасы 160.0 г/моль болса, қосылған фрагмент массасы ≈160.0 г/моль.

Түсіндірме

m/z айырмасы функционалдану нұсқасын ұсынуға көмектеседі, бірақ құрылымды толық анықтамайды; иондану мен аддукт түрін ескеру қажет.

Бақылау сұрақтары

01 C_{60}-тың реакциялық қабілетін қандай құрылымдық ерекшеліктер анықтайды?

02 Bingel және Prato реакцияларының басты механизмдік айырмашылығы қандай?

03 Моноаддукттар мен көпаддукттар үшін региоизомерия неге маңызды?

04 Функционалданған фуллерен құрылымын қандай тәуелсіз әдістермен растайды?

05 Фуллеренолдың суда диспергирленуі мен ерігіштігін қалай ажыратуға болады?

Қорытынды

01 Фуллерендердің қисық π-конъюгацияланған қаңқасы әртүрлі қосылу реакцияларына мүмкіндік береді.

02 Bingel ([2+1]) және Prato ([3+2]) — C_{60} функционалдандырудың негізгі синтетикалық жолдары.

03 Реакцияның таңдамалылығы және көпаддукт/изомер қоспалары синтездегі басты міндеттердің бірі.

04 Қасиеттерді түсіндіру үшін нақты өнімнің құрылымы, тазалығы және дисперсия жағдайлары тексеріледі.

Ғылыми әдебиеттер (I)

1. Bingel C. Cyclopropanierung von Fullerenen. Chem. Ber. 1993, 126, 1957–1959. DOI: 10.1002/cber.19931260829

2. Maggini M., Scorrano G., Prato M. Addition of azomethine ylides to C₆₀. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 9798–9799. DOI: 10.1021/ja00074a056

3. Nucleophilic cyclopropanation of [60]fullerene by addition–elimination. RSC Adv. 2019. DOI: 10.1039/C9RA04036F

4. Zhou P. et al. Reaction mechanism for photopolymerization of solid fullerene C₆₀. Chem. Phys. Lett. 1993. DOI: 10.1016/0009-2614(93)87069-F

Ғылыми әдебиеттер (II)

5. Lin H.-S., Matsuo Y. Functionalization of [60]fullerene through fullerene cation intermediates. Chem. Commun. 2018, 54, 11244–11259. DOI: 10.1039/C8CC05965A

6. Daniel G. B., Nachimuthu K., Nallasivam J. L. Functionalization of [C_{60}]-Fullerene: A Recent Update. Chem. Asian J. 2025, 20, e202401800. DOI: 10.1002/asia.202401800

7. Herranz M. A., Cox C. T., Echegoyen L. Retrocyclopropanation reactions of fullerenes. J. Org. Chem. 2003, 68, 5009–5012. DOI: 10.1021/jo034102u