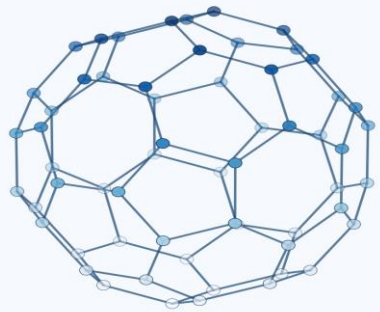
Д6. Фуллерендер: құрылымы, синтезі және негізгі қасиеттері

Құрылым → алу және тазарту → қасиеттер → қолданылу



Дәрістің мақсаты және оқу нәтижелері

Мақсат

Фуллерендердің молекулалық құрылымын, синтезін, физика-химиялық қасиеттерін және оларды зерттеу принциптерін жүйелі меңгеру.

Оқу нәтижесі 1

C_{60} мен C_{70} геометриясын және sp^2-көміртектің қисық беттегі ерекшелігін түсіндіру.

Оқу нәтижесі 2

Доға разряды, лазерлік буландыру, экстракция мен хроматографиялық тазарту кезеңдерін ажырату.

Оқу нәтижесі 3

Фуллерендердің электрон-акцепторлық, фотохимиялық және реакциялық қасиеттерін бағалау.

Дәріс жоспары

1. Фуллерендер туралы түсінік және ашылу тарихы
2. C_{60}, C_{70} және басқа фуллерендердің құрылымы
3. Синтездеу, бөліп алу және тазарту
4. Физикалық, электрондық және химиялық қасиеттері
5. Аналитикалық сипаттау, қолдану және қауіпсіздік

Фуллерендер ғылымының қалыптасуы

1985 – ашылуы

Kroto, Heath, O’Brien, Curl және Smalley лазермен буландырылған көміртектен ерекше тұрақты C_{60} кластерін анықтады.

1990 – макромөлшерде алу

Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos және Huffman фуллеренге бай күйе алып, C_{60}-ты бөліп алу мүмкіндігін көрсетті.

1990-жылдар – қарқынды зерттеу

C_{70}, фуллериттер, металмен допингтелген және функционалданған туындылар зерттеле бастады.

Дереккөз: Kroto et al., Nature 1985; Krätschmer et al., Nature 1990

Негізгі терминдер

Фуллерен

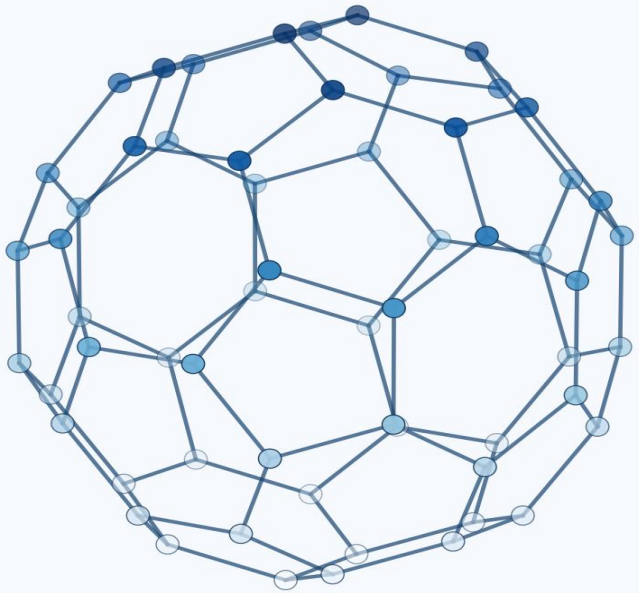
Көміртек атомдарынан құралған тұйық қуысты молекула; көміртектер үш көрші атоммен байланысқан қисық sp^2-тәрізді қаңқа түзеді.

Фуллерит

Фуллерен молекулаларынан құралатын қатты молекулалық кристалл. Молекулааралық әрекеттесу көбіне ван-дер-Ваальс табиғатты.

Дереккөз: Kroto et al., 1985; Krätschmer et al., 1990

C_{60} фуллеренінің атомдық торы



C_{60} – кесілген икосаэдрге сәйкес молекула.

- 60 төбе → 60 С атомы.
- 12 бесбұрыш және 20 алтыбұрыш.
- 90 С–С қабырғасы/байланысы.
- Әр көміртек 3 көрші атоммен байланысады.

Сурет: идеалдандырылған геометриялық модель, эксперименттік микрофото емес.

Дереккөз: Kroto et al., Nature 318, 162–163 (1985)

C_{60} құрылымының геометриялық дәлелі

Эйлер формуласы

Тұйық көпжақ үшін: V − E + F = 2.
C_{60} үшін: V = 60, E = 90, F = 32.
60 − 90 + 32 = 2.

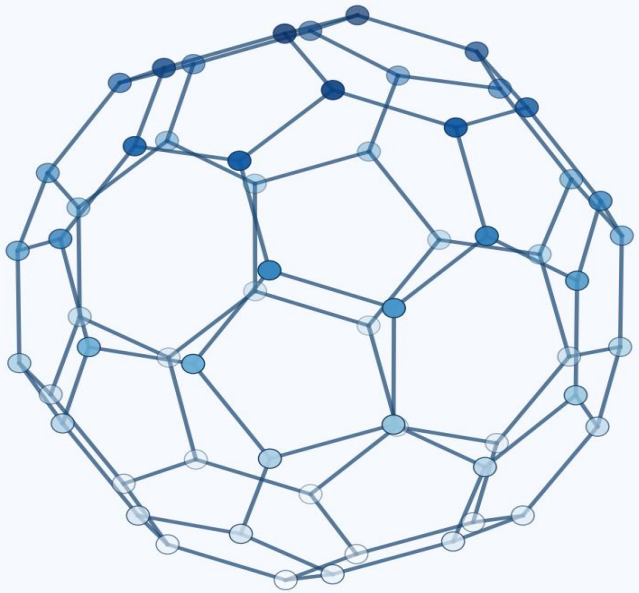
Бесбұрыштар саны

Үш валентті торға тек 5 және 6 мүшелі сақиналар кірсе, 12 бесбұрыш болуы қажет.

Қырларды санау

5 × 12 + 6 × 20 = 180; әр қыр екі бетке ортақ → E = 180 / 2 = 90.

C_{70}: жоғары фуллереннің мысалы



C_{70} молекуласы C_{60}-қа қарағанда ұзынша, пішіні регби добына ұқсас.

- 70 көміртек атомы.
- 12 бесбұрыш және 25 алтыбұрыш.
- Симметриясы C_{60}-тан төмен.

Сурет C_{60} торын созу арқылы жасалған ТЕК ПІШІНДІК СҰЛБА; C_{70}-тің нақты атомдық торы емес.

Дереккөз: Wragg et al., Nature 348, 623–624 (1990)

Көміртекті наноматериалдармен салыстыру

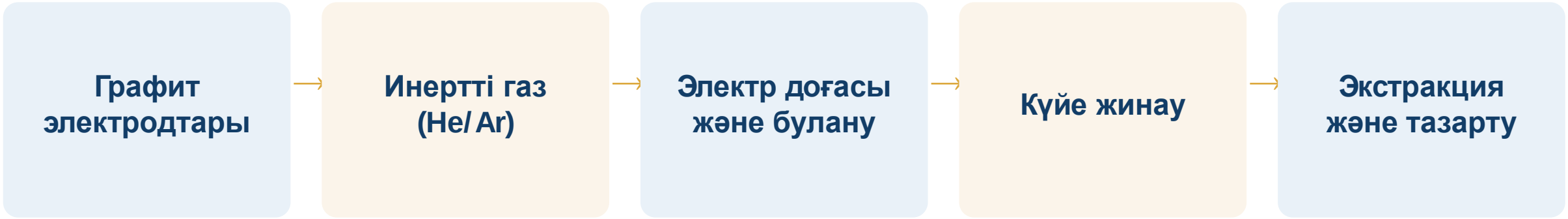
Материал	Геометрия	Негізгі ерекшелік
Графен	2D жазық қабат	π-электрондардың кең таралуы, жоғары қозғалғыштық
Нанотүтікше	1D цилиндр	Диаметр мен хиральдылыққа тәуелді қасиеттер
C_{60} фуллерені	0D тұйық қуысты молекула	Дискретті молекулалық деңгейлер; электрон қабылдау
Гидрофобты carbon black	3D агрегаттар	Құрылымданған бөлшектер жүйесі; беттік химия маңызды

Фуллерендерді синтездеудің негізгі бағыттары

- Графитті инертті газ атмосферасында электр доғасымен буландыру
- Графит нысанасын лазерлік импульспен буландыру
- Көміртек буының суынуы → кластерлену → C_{60}/C_{70} және басқа өнімдердің түзілуі
- Көміртекті күйеден еріткішпен экстракциялау
- C_{60} пен C_{70}-ті хроматография арқылы бөлу және кристалдандыру

Дереккөз: Krätschmer et al., Nature 1990

Электр доғасы арқылы алу: технологиялық сұлба



Маңызды: фуллерен шығымы, күйедегі үлесі және тазартылған C_{60} шығымы – үш бөлек көрсеткіш. Олар синтез режиміне тәуелді.

Дереккөз: Krätschmer et al., 1990

Экстракция және тазарту тізбегі

1. Күйе

Доға немесе лазер арқылы түзілген өнімде фуллерендермен қатар графитті және аморфты көміртек болады.

2. Еріткішпен бөліп алу

Толуол тәрізді органикалық еріткіштерде ерігіш фракция алынады; еріткіштің қауіптілігі мен қалдығы ескеріледі.

3. Бөлу

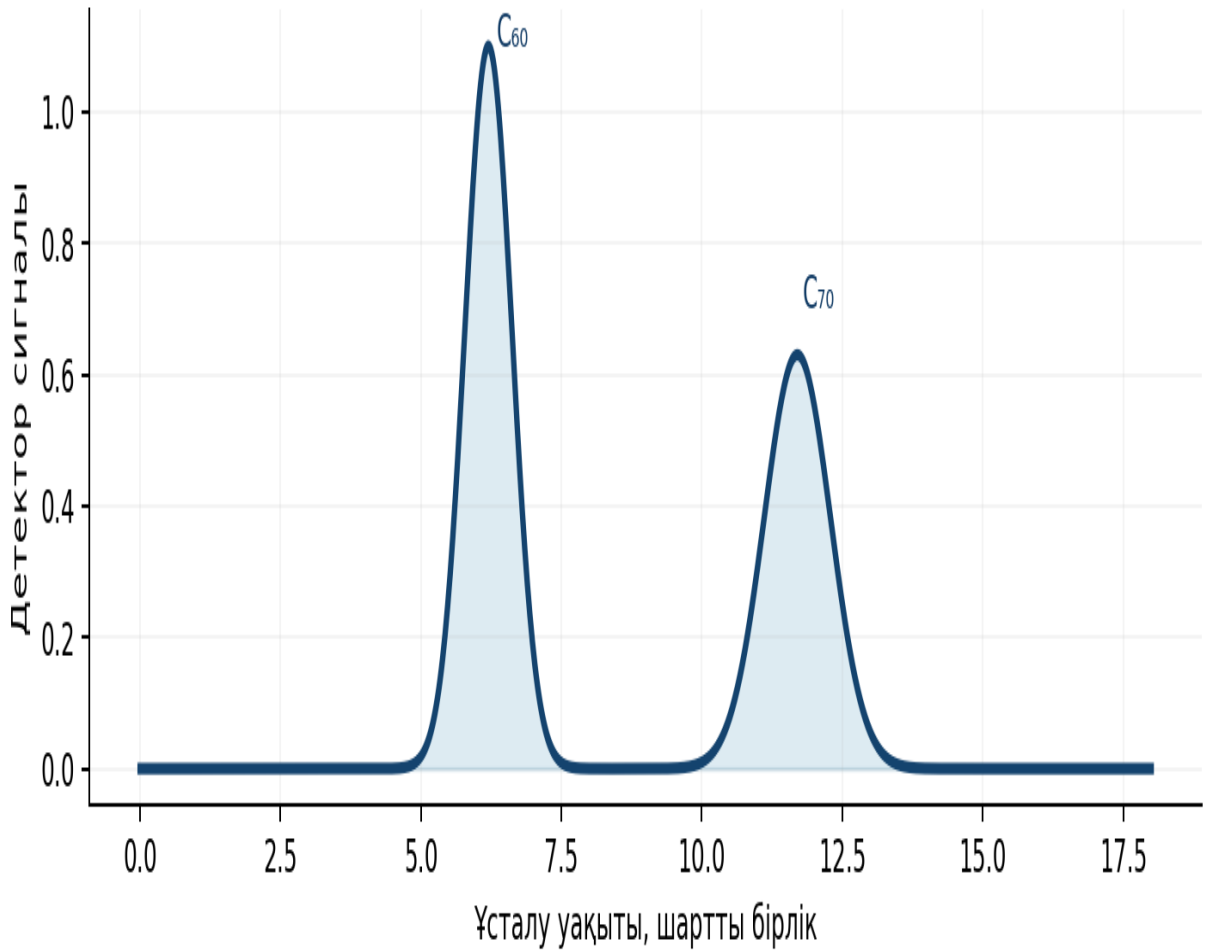
Колонкалық хроматография немесе HPLC C_{60}/C_{70} фракцияларын бөлуге мүмкіндік береді.

4. Тазалықты тексеру

HPLC, масс-спектрометрия, UV–Vis, Raman және қажет жағдайда NMR/элементтік талдау қолданылады.

Дереккөз: Krätschmer et al., 1990

Фуллерендерді хроматографиялық талдау

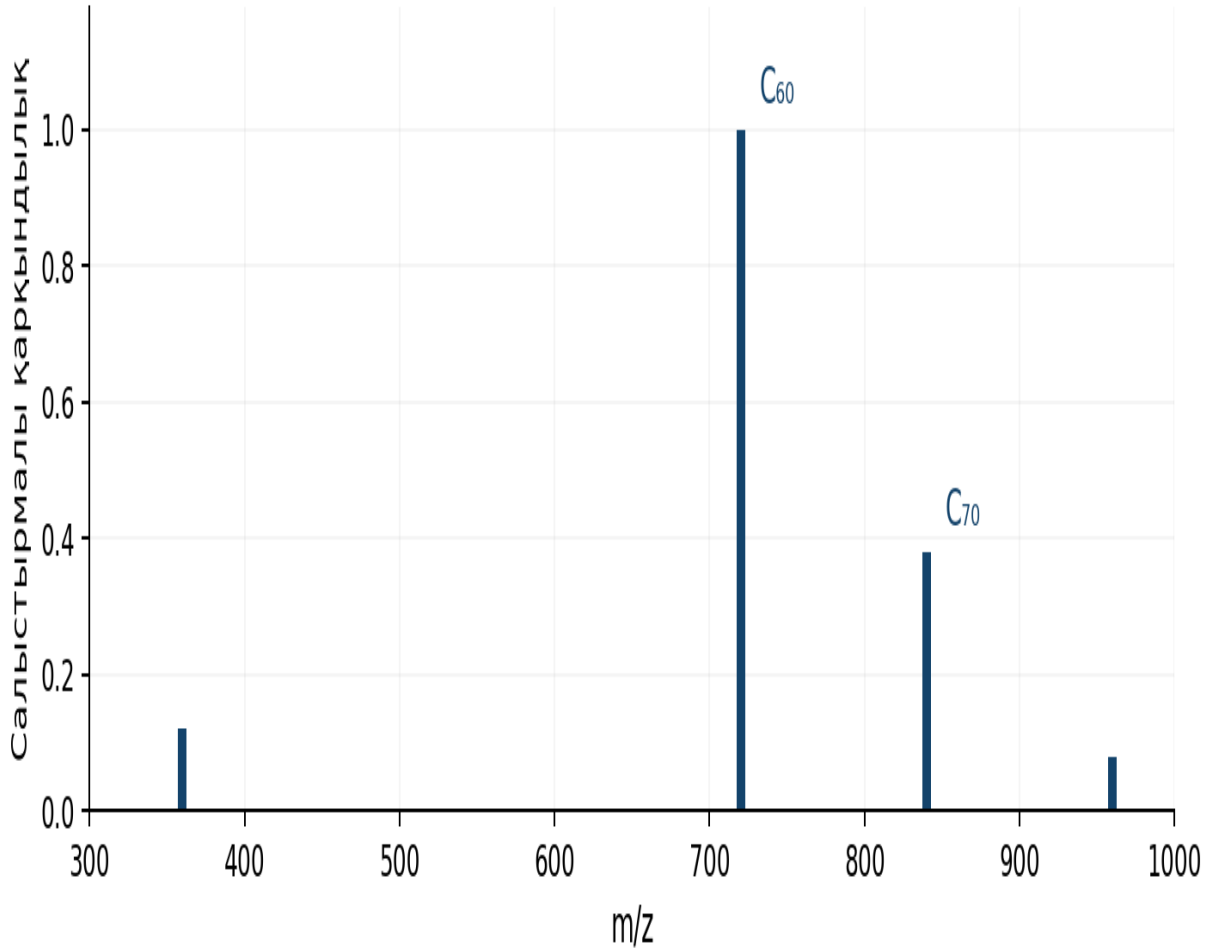


HPLC арқылы қоспа компоненттерін ұсталу уақыты мен детектор жауабы бойынша бөлуге болады.

Көрсетілген C_{60} және C_{70} шыңдары – тек әдістің логикасын түсіндіретін шартты хроматограмма.

Нақты талдау үшін стандарттар, калибрлеу және шыңды растау қажет.

Масс-спектрометрия: молекулалық массалар



С атомының салыстырмалы массасын ≈12 деп алсақ:

$M(C_{60}) \approx 60 \times 12 = 720$ г/моль.
$M(C_{70}) \approx 70 \times 12 = 840$ г/моль.

Бір зарядты молекулалық ион үшін $m/z \approx 720$ немесе 840.

График – шартты оқу сұлбасы, нақты масс-спектр емес.

C_{60} физикалық қасиеттерінің негізі

Молекулалық құрылым

Жеке C_{60} тұйық sp^2-құрылымды молекула; кристаллдағы молекулааралық байланыс әлсіздеу.

Ерігіштік

Суда ерігіштігі өте төмен; кейбір органикалық еріткіштерде ериді. Ерігіштік еріткішке және температураға тәуелді.

Оптикалық қасиеттер

Электрондық ауысулар UV–Vis жұтылу спектрінде көрінеді; спектр еріткішке және агрегацияға әсерленуі мүмкін.

Электрлік қасиеттер

Электрон қабылдай алатын молекулалық жартылай өткізгіш ретінде қарастырылады; қатты фазада тасымал кристал сапасына тәуелді.

Химиялық байланыс және реакцияға қабілеттілік

Қисық π-жүйе

Қисайған көміртек қаңқасы графеннен өзгеше: π-орбитальдардың бағдарлануы өзгеріп, кейбір қос байланыстар қосылу реакцияларына қатысады.

Функционалдану

Гидрогендеу, галогендеу, циклқосылу және басқа қосылу реакциялары арқылы ерігіштік, беттік өзара әрекеттесу, электрондық қасиеттер өзгеруі мүмкін.

Электрондық және фотохимиялық қасиеттер

Электрон-акцептор

C_{60} және бірқатар туындылары электрон қабылдайды; осы қасиет органикалық күн элементтерінде пайдаланылған.

Қозған күйлер

Жарықты жұту электрондық қозуға әкеледі; энергияны беру мен заряд ажырауы ортаға тәуелді.

Туындының әсері

Қосылған функционалдық топтар молекулааралық жинақталуды, ерігіштікті және электрон тасымалын өзгерте алады.

Дереккөз: Liu & Troisi, Adv. Mater. 2013; Wetzelaer & Blom, 2021

Фуллерендерді сипаттау әдістері

Әдіс	Нені анықтайды	Ескерту
HPLC	Қоспадағы фракциялар және тазалық	Стандарт/детектор жауабына тәуелді
MS	Молекулалық ион массасы	Иондау шарттарын ескеру
UV–Vis	Электрондық жұтылу	Еріткіш пен концентрация әсер етеді
Raman / FTIR	Тербелістік сипаттамалар	Спектрлік салыстыру қажет
XRD / NMR	Кристалл қапталуы / құрылым	Үлгі түрі мен тазалыққа тәуелді

Фуллерен туындыларын алу не үшін қажет?

Таза C_{60}-тың шектеулері

Суда ерімеуі, агрегация, кейбір технологияларда өңдеудің қиындығы және ерітінділік процеске бейімдеудің қажеттілігі.

Модификация мақсаттары

Полярлы топтар қосу → дисперстілік/ерігіштік; функционалдық топ арқылы селективті әрекеттесу; донор–акцепторлық және фотохимиялық сипаттарды реттеу.

Дереккөз: Biswas et al., ChemMedChem 2023

Фуллерендердің негізгі қолданылу бағыттары

Органикалық электроника

PCBM сияқты туындылар фотоэлектрлік элементтерде электрон қабылдағыш ретінде пайдаланылды; балама non-fullerene acceptor жүйелері де бар.

Сенсорлар мен фотоматериалдар

Оптикалық және заряд тасымалдау қасиеттері зерттелуде; өнімге айналдыру нақты құрылғы нәтижелеріне тәуелді.

Биомедицина

Суда еритін туындылар, дәрі тасымалы мен фотодинамикалық терапия зерттелуде; клиникалық тиімділік автоматты түрде дәлелденбейді.

Композиттер

Материал матрицасына қосылған фуллерендер құрылым мен электрлік/оптикалық қасиеттерге ықпал етуі мүмкін.

Дереккөз: Mumyatov & Troshin, 2023; Biswas et al., 2023

Органикалық фотоэлемент: электрон беру сұлбасы

Донор (жарық жұтатын полимер)

Жарық → қозу → электрон/кемтік жұбы

Донор / акцептор шекарасында заряд ажырауы

Фуллерен туындысы (акцептор)

Электронды қабылдау және тасымалдау

Мысал: $PC_{61}BM$; нәтижелер құрылғы архитектурасына тәуелді.

Дереккөз: Wetzelaer & Blom, J. Mater. Chem. C (2021)

Қауіпсіздік және экологиялық бағалау

- Фуллерендер мен туындыларының әсері бөлшек өлшеміне, функционалдануына, дозасына және еріткішке тәуелді.
- Нанобөлшекті/ұнтақты шаң түрінде таратуға жол бермеу; жабық жұмыс, желдеткіш шкаф және тиісті ЖҚҚ пайдалану.
- Органикалық еріткіштерге арналған жану, уыттылық және қалдықтарды басқару талаптарын сақтау.
- Биомедициналық қолдану үшін жасушалық, токсикологиялық және биотаралу деректері жеке дәлелденуі тиіс.

Дереккөз: Biswas et al., ChemMedChem 2023

Есептеу мысалы: C_{60} мөлшерін табу

Берілгені

Тазартылған C_{60} массасы m = 0,360 г.
Молярлық масса M ≈ 720 г/моль.

Формула

n = m / M.
n = 0,360 / 720 = 0,000500 моль = 0,500 ммоль.

Молекула саны

$N = n \cdot N_a \approx 0{,}000500 \times 6{,}022 \times 10^{23} \approx 3{,}01 \times 10^{20}$ молекула.

Эксперименттік есепке қойылатын талаптар

Синтез туралы

Электрод түрі, атмосфера, ток/қуат, жұмыс уақыты, жиналған күйе массасы, қайталаным саны.

Тазарту туралы

Еріткіш, экстракция шарттары, бөліну режимі, тазартылған фракция массасы, тазалықты растау.

Өлшеу туралы

Аспап моделі, өлшеу параметрлері, калибрлеу, спектр/хроматограмма, белгісіздік.

Нәтижелер туралы

Шығымның нақты базасы, ± ауытқу, қайта өндірілуі және химиялық құрам бойынша дәлелдеме.

Қорытынды: негізгі ғылыми тұжырымдар

- Фуллерендер – көміртектің тұйық қуысты молекулалық құрылымдары; C_{60} ең белгілі өкілі.
- C_{60} геометриясында 12 бесбұрыш, 20 алтыбұрыш және 60 көміртек атомы бар.
- Жоғары температурада көміртекті буландыру және кейінгі экстракция/тазарту – классикалық алу жолы.
- Электрон-акцепторлық және фотохимиялық қасиеттер көптеген қолданбаларға негіз болады.
- Тазалық, еріткіш, функционалдану және қауіпсіздік – қолданудың шешуші факторлары.

Өзіндік бақылау сұрақтары

1. Неліктен C_{60} молекуласында дәл 12 бесбұрыш бар?
2. Фуллерен мен фуллериттің айырмашылығы қандай?
3. Доға разрядынан кейін қандай тазарту кезеңдері қажет?
4. HPLC және MS бір-бірін қалай толықтырады?
5. Фуллерен туындысының ерігіштігі мен электрондық қасиеттері неге өзгереді?

Пайдаланылған ғылыми әдебиеттер

1. Kroto H.W. et al. C_{60}: Buckminsterfullerene. Nature 318, 162–163 (1985). doi:10.1038/318162a0

2. Krätschmer W. et al. Solid C_{60}: a new form of carbon. Nature 347, 354–358 (1990). doi:10.1038/347354a0

3. Wragg J.L. et al. Scanning tunnelling microscopy of solid C_{60}/C_{70}. Nature 348, 623–624 (1990). doi:10.1038/348623a0

4. Liu T., Troisi A. What makes fullerene acceptors special... Adv. Mater. (2013). doi:10.1002/adma.201203486

5. Wetzelaer G.-J.A.H., Blom P.W.M. Electron and hole transport in solution-processed fullerenes. J. Mater. Chem. C (2021). doi:10.1039/D1TC90228H

6. Mumyatov A.V., Troshin P.A. Fullerene derivatives... Energies 16, 1924 (2023). doi:10.3390/en16041924

7. Biswas R. et al. Water-Soluble Fullerene Monoderivatives for Biomedical Applications. ChemMedChem 18 (2023). doi:10.1002/cmdc.202300296