

Д.С. Улосевич, Е.М. Самойлович
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНА МЕТОДОМ ПРАТО
Научный руководитель: канд. мед. наук, доц. О.Н. Ринейская

Кафедра общей химии
Белорусский государственный медицинский университет, г. Минск
**Белорусский государственный университет, г. Минск*

D.S. Ulosevich, E.M. Samoilovich
FULLERENE FUNCTIONALIZATION BY THE PRATO METHOD

Tutors: PhD, associate professor O.N. Rineyskaya

Department of General Chemistry
Belarusian State Medical University, Minsk
Belarusian State University, Minsk

Резюме. Работа посвящена синтезу модифицированного фуллерена C₆₀ с использованием реакции Прато, направленный на создание биосовместимых наноматериалов для антиоксидантной терапии. В ходе исследования был получен пирролидинофуллерен путем взаимодействия фуллерена C₆₀, саркозина и параформальдегида в толуоле. Продукт реакции был очищен, после чего охарактеризован методами бумажной хроматографии и спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях. Полученные хроматографические данные хорошо согласуются с ожидаемыми физико-химическими свойствами пирролидинофуллерена и подтверждают успешное протекание реакции Прато. Спектроскопический анализ подтвердил успешное образование целевого соединения, а также выявил изменения в электронной структуре модифицированного фуллерена.

Ключевые слова: фуллерен C₆₀, реакция Прато, пирролидинофуллерен, спектроскопия, хроматография.

Resume. This paper presents the synthesis of modified C₆₀ fullerene using the Prato reaction, aimed at creating biocompatible nanomaterials for antioxidant therapy. During the study, pyrrolidinofullerene was obtained by reacting C₆₀ fullerene, sarcosine, and paraformaldehyde in toluene. The reaction product was purified and characterized by paper chromatography and spectroscopy in the ultraviolet and visible regions. The obtained chromatographic data are in good agreement with the expected physico-chemical properties of pyrrolidinofullerene and confirm the successful course of the Prato reaction. Spectroscopic analysis confirmed the successful formation of the target compound, and also revealed changes in the electronic structure of the modified fullerene.

Keywords: fullerene C₆₀, Prato reaction, pyrrolidinofullerene, spectroscopy, chromatography.

Актуальность. Развитие наноматериалов для биомедицинского применения является одним из приоритетных направлений современной науки. В этом контексте модифицированные производные C₆₀ представляют особый интерес благодаря их уникальным физико-химическим и биологическим свойствам. Фуллерены обладают хорошей антиоксидантной активностью, что делает их перспективными кандидатами для терапии заболеваний, связанных с окислительным стрессом, включая нейродегенеративные патологии, сердечно-сосудистые нарушения и онкологические процессы. Однако применение нативных форм ограничено их низкой растворимостью в водных средах и недостаточной биосовместимостью. Реакция Прато, позволяющая вводить функциональные группы в структуру фуллерена,

открывает возможности для создания производных материалов с заданными характеристиками.

Разработка новых методов модификации фуллеренов и изучение их свойств имеют фундаментальное и прикладное значение, способствуя прогрессу в области наномедицины и созданию инновационных терапевтических средств.

Цель: синтезировать пирролидинофуллерен путем модификации C_{60} с помощью реакции Прато, выделить и охарактеризовать продукт методами хроматографии и спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях.

Задачи:

1. Провести функционализацию фуллерена C_{60} с использованием реакции Прато.

2. Выделить и очистить пирролидинофуллерен от непрореагировавших компонентов.

3. Определить растворимость модифицированного фуллерена в различных растворителях для оценки его полярности.

4. Провести бумажную хроматографию и спектроскопический анализы (УФ и видимая области) для идентификации основного продукта реакции Прато.

Материалы и методы. Реакция Прато с участием C_{60} и саркозина была проведена в условиях, приводящих к формированию пирролидинового аддукта. В качестве исходных реагентов был использован фуллерен C_{60} , саркозин, параформальдегид и толуол. Реакция проводилась в круглодонной колбе кипячением с обратным холодильником смеси исходных веществ. C_{60} , саркозин и параформальдегид были взяты в мольном соотношении 1:2:5 соответственно. Рассчитанное количество фуллерена растворяли в толуоле, после чего к раствору добавляли саркозин и параформальдегид. Смесь кипятили на плитке в течение 2 часов. По завершении процесса реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и фильтровали для выделения выпавшего в осадок продукта [2]. Осадок промывали толуолом для очистки от непрореагировавшего фуллерена и 10%-м водным раствором соляной кислоты для избавления от саркозина и параформа. Продукт растворяли в ледяной уксусной кислоте. Идентификацию полученного продукта проводили хроматографическим и спектрофотометрическим методами [1].

Результаты и их обсуждение. После проведения реакции был получен осадок коричневого цвета, не растворяющийся в толуоле и 10%-ом растворе соляной кислоты. Подходящими растворителями оказались ледяная уксусная и муравьиная кислоты. Снижение растворимости продукта в толуоле свидетельствует об увеличении полярности молекулы, а растворимость в указанных органических кислотах – об её основном характере, обусловленном наличием аминогруппы в структуре.

Результаты хроматографического исследования полученного пирролидинофуллерена продемонстрировали отличное от C_{60} поведение продукта реакции Прато в различных элюентных системах. Анализ подвижности соединения в системе гептан-ацетонитрил-хлороформ (2,5:1:0,05) показал значение $R_f \sim 0,7$, что указывает на промежуточную полярность синтезированного соединения по сравнению с исходными компонентами реакции. При использовании бинарной

системы гептан-ацетонитрил (2,5:1) наблюдалось некоторое снижение подвижности вещества ($R_f \sim 0,6$), что может быть связано с увеличением влияния полярных характеристик молекулы, обусловленных наличием пирролидинового фрагмента. Наибольшая подвижность соединения ($R_f \sim 0,8$) была зафиксирована в системе гептан-ацетонитрил-толуол (2,5:1:0,05), что объясняется улучшенной растворимостью модифицированного фуллерена в полярных растворителях (муравьиная и ледяная уксусная кислоты).

Наблюдаемые различия в подвижности соединения в различных элюентных системах отражают изменение полярности и сольватирующих характеристик молекулы в результате введения пирролидинового фрагмента. Особенно показательным является сравнение хроматографического поведения полученного соединения с характеристиками исходного фуллерена C_{60} , проявляющего нулевую подвижность.

Проведенный хроматографический анализ позволяет не только подтвердить факт протекания реакции, но и дает ценную информацию о свойствах полученного соединения, что важно для дальнейшего изучения его биологической активности и возможного практического применения.

Спектр поглощения неочищенного продукта в УФ и видимой областях демонстрирует сложный характер с несколькими максимумами. Наблюдаются выраженные пики при 252 и 264 нм, характерные для $\pi-\pi^*$ переходов в модифицированной системе сопряжения фуллеренового ядра. Полоса поглощения с плечами 280-300 нм и 340-360 нм свидетельствуют о наличии примесей исходных реагентов или побочных продуктов (Рис. 1).

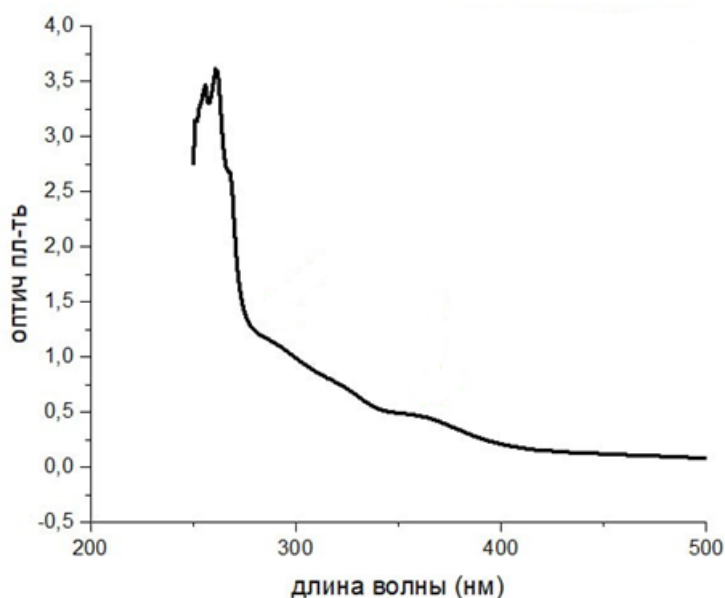


Рис. 1 – Спектр поглощения неочищенного продукта

Промывка осадка толуолом приводит к уменьшению плечей поглощения в диапазоне 280-310 нм и 340-360 нм. Данный факт свидетельствует о наличии непрореагировавшего фуллерена в осадке после проведения реакции, так как нативный фуллерен имеет максимумы поглощения при указанных длинах волн.

Основной максимум поглощения сохраняется в области 255-268 нм, что свидетельствует о наличии целевого продукта реакции Прато. Полоса в области 300-400 нм становится менее выраженной, а поглощение в видимой области (400-500 нм) значительно уменьшается, что подтверждает эффективность очистки от примесей (Рис. 2).

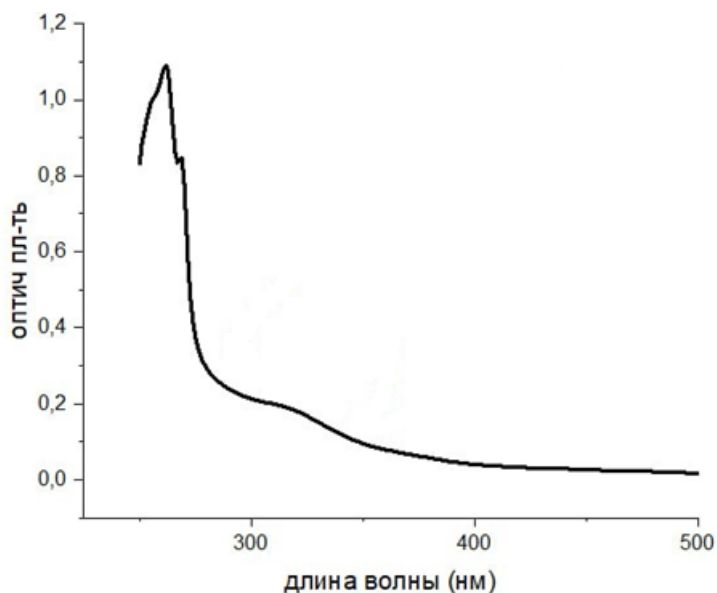


Рис. 2 – Спектр поглощения очищенного продукта

Сохранение положения основного максимума поглощения (252-268 нм) до и после очистки свидетельствует о том, что химическая структура нового вещества остается постоянной. При этом изменения в области длин волн свыше 300 нм отражают удаление сопутствующих веществ, имеющих различные хромофорные системы.

Полученные спектры поглощения сочетаются с литературными данными для аналогичных производных фуллерена и подтверждают успешное протекание реакции Прато с образованием целевого пирролидинофуллерена [3].

Результаты исследования хроматографии в совокупности со спектроскопическими данными свидетельствуют об образовании нового вещества – пирролидинофуллерена

Выводы:

1. Был проведен синтез модифицированного C_{60} с N-метилпирролидиновым фрагментом с использованием реакции Прато.
2. Спектроскопические (УФ и видимая области) и хроматографические методы подтвердили образование пирролидинофуллерена.
3. Полученное производное обладает улучшенной растворимостью в полярных средах, что открывает перспективы его использования в биомедицинских приложениях, таких как целевая доставка лекарственных средств, антиоксидантная терапия или лечение заболеваний, связанных с окислительным стрессом.

4. Результаты работы подчеркивают потенциал реакции Прато для создания новых производных фуллерена с заданными свойствами, что может быть полезно для дальнейших исследований в области наномедицины и материаловедения.

Литература

1. Callaghan, J. Linear and Nonlinear Optical Properties of Fullerenes and Some Metal Derivatives / J. Callaghan, D. N. Weldon, F. Z. Henari [et al.] // Springer Ser. Solid-State Sci. – 1993. – Vol. 117. – P. 885–887.
2. Prato, M. Fulleropyrrolidines: A Family of Full-Fledged Fullerene Derivatives / M. Prato, M. Maggini // ChemInform. – 2010. – Vol. 41, No. 52. – P. [указать страницы]. – DOI: 10.1002/chin.201052238.
3. Jimenez Gomez, M. A. Synthesis by Prato Reaction and In Situ Ultraviolet Characterization of Several Fulleropyrrolidine Derivatives / M. A. Jimenez Gomez [et al.] // Int. J. Green Nanotechnol. Mater. Sci. Eng. – 2009. – Vol. 1, No. 1. – P. 43–51. – DOI: 10.1080/19430840903055078.