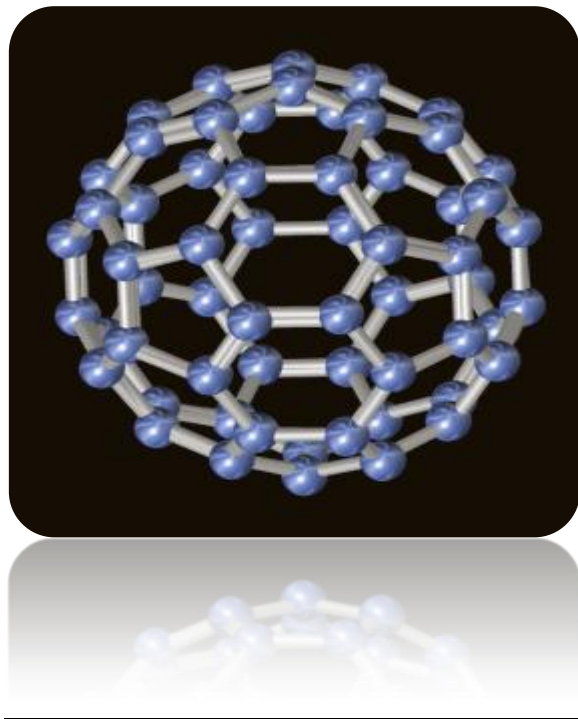




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ  
ΤΟΥ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟΥ

ΜΙΧΑΗΛ ΑΓΓΕΛΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Κ.ΚΟΡΔΑΤΟΣ, ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2014

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή κυρίου Κωνσταντίνου Κορδάτου.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στον καθηγητή κύριο Κωνσταντίνο Κορδάτο καθώς και στις υποψήφιες διδάκτορες Ελένη Χουντουλέση και Αφροδίτη Ντζιούννη για την εμπιστοσύνη τους, τις γνώσεις που μου μετέφεραν και τον πολύτιμο χρόνο τους που αφιέρωσαν έτσι ώστε να διεκπεραιωθεί επιτυχώς η παρούσα διπλωματική. Η συνεργασία μου μαζί τους ήταν για εμένα απόλυτα θετική, ευχάριστη και οι εμπειρίες που απέκτησα πολύτιμες.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης, όλο το υπόλοιπο προσωπικό του εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας για το λόγο ότι καθ' όλη την διάρκεια της παραμονής μου στο εργαστήριο έτυχα θετικής αντιμετώπισης και ο χρόνος περνούσε ευχάριστα.

Ολόψυχα ευχαριστώ τους γονείς μου, που σε αυτούς χρωστάω τα πάντα, για την υπομονή και την στήριξη τους σε όλη την διάρκεια των σπουδών και της ζωής μου. Τελειώνοντας θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην υπόλοιπη οικογένεια και στους φίλους μου που συμπαραστάθηκαν κατά την διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

## Table of Contents

1. Περίληψη-Εισαγωγή .....	5
2. Θεωρητικό μέρος .....	7
2.1. Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα .....	7
2.2. Ανακάλυψη των φουλερένιων .....	8
2.3. Εισαγωγή στη χημεία του φουλερένιου .....	10
2.3.1. Δομή, Ιδιότητες και Χημική Δραστικότητα του φουλερένιου $C_{60}$ .....	11
2.3.2. Γενικές Αρχές της Χημείας των Φουλερενίων .....	17
2.3.3. Φωτοφυσικές Ιδιότητες του $C_{60}$ .....	18
2.3.4. Διαλυτότητα .....	20
2.4. Παρασκευή, Απομόνωση και Χαρακτηρισμός των φουλερενίων $C_{60}$ και $C_{70}$ .....	22
2.5. Χημικές Αντιδράσεις του $C_{60}$ .....	24
2.5.1. Αντιδράσεις Κυκλοπροσθήκης .....	24
2.5.2. Αντιδράσεις Πυρηνόφιλης Προσθήκης και Προσθήκης μέσω Ριζών .....	28
2.5.3. Αντιδράσεις Αναγωγής .....	31
2.5.4. Οξειδώσεις και Αντιδράσεις με Ηλεκτρονιόφιλα Αντιδραστήρια .....	32
2.6. Ενδοεδρικά φουλερένια .....	34
2.7. Εφαρμογές των τροποποιημένων φουλερενίων .....	35
2.7.1. Φωτοβολταϊκά .....	36
2.7.2. Συστήματα μεταφοράς φορτίου .....	36
2.7.3. Οπτικές εφαρμογές .....	37
2.7.4. Κβαντικοί υπολογιστές .....	38
2.7.5. Ιατρικές και Βιοτεχνολογικές Εφαρμογές .....	38
2.8. Μειονεκτήματα και κινδύνι .....	40
3. Πειραματικό μέρος .....	41
3.1. Παρασκευή Α-αμινοξέος .....	41
3.1.1. Γενικά .....	41
3.1.2. Οργανολογία .....	42
3.1.3. Αντιδραστήρια .....	42
3.1.4. Πειραματική Διαδικασία .....	42
3.1.5. Αντιδράσεις παρασκευής .....	44
3.2. Συνθεση φουλεροπυρρολιδίνης .....	44

3.2.1. Γενικά.....	44
3.2.2.Πειραματική Διαδικασία.....	45
3.2.3.Αντιδράσεις σχηματισμού.....	45
3.3.Σύνθεση 2,5,7-Τρινιτροφλουορενόνης-4-καρβοξυλικού οξέος.....	46
3.3.1. Γενικά.....	46
3.3.2.Πειραματική διαδικασία.....	46
3.3.3.Αντιδράσεις σχηματισμού.....	47
3.4.Συνθεση τελικών προϊόντων.....	47
3.4.1.Συνθέση $C_{82}H_{21}N_5O_{10}$ .....	47
3.4.2.Συνθέση $C_{82}H_{24}N_2O_4$ .....	49
3.5.Χαρακτηρισμός προϊόντων.....	50
3.5.1.Φασματομετρία υπέρυθρου (IR).....	50
3.5.2. Φασματομετρία Μάζας (MS).....	51
3.5.3.Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	51
4.Αποτελέσματα.....	52
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	57

## 1.Περίληψη-Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός παραγώγων του φουλερένιου. Πιο συγκεκριμένα έχει πραγματοποιηθεί η σύνθεση και χαρακτηρισμός δύο παραγώγων του φουλερένιου:  $C_{82}H_{21}N_5O_{10}$  και  $C_{82}H_{24}N_2O_4$ . Αρχικά πραγματοποιήθηκε η παρασκευή του α-αμινοξέος το οποίο χρησιμοποιήθηκε μεταγενέστερα σε αντίδραση κυκλοπροσθήκης με το φουλερένιο. Στη συνέχεια μετά από αποκαρβοξυλίωση του α-αμινοξέος αντέδρασε με το φουλερένιο και μια αλδεύδη σε κάποιο οργανικό διαλύτη υπό θέρμανση (αντίδραση Prato), έχοντας σαν αποτέλεσμα τη σύνθεση της φουλεροπυρολιδίνης. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση της 2,5,7-τρίνιτροφλουορενόνης-4-καρβοξυλικό οξύ, όπου το προϊόν αυτό αντέδρασε με τη φουλεροπυρολιδίνη και σχηματίστηκε το παράγωγο  $C_{82}H_{21}N_5O_{10}$ . Για το σχηματισμό του δεύτερου παραγώγου  $C_{82}H_{24}N_2O_4$ , πραγματοποιήθηκε αντίδραση μεταξύ της φουλεροπυρολιδίνης και της φλουορενόνης-4-καρβοξυλικό οξύ. Στη συνέχεια τα δύο αυτά παράγωγα του φουλερένιου χαρακτηριστικά με υπέρυθρη φασματομετρία με μετασχηματισμό φουριέρ (FT-IR) και φασματομετρία μάζας.

### Abstract

The aim of this thesis was the synthesis and characterization of fullerene derivatives. More specifically has been the synthesis and characterization of two derivatives of fullerenes :  $C_{82}H_{21}N_5O_{10}$  and  $C_{82}H_{24}N_2O_4$ . Firstly held the preparation of alpha-amino acid which was used in subsequent cycloaddition reaction with the fullerene. Then after decarboxylation of alpha-amino acid is reacted with an aldehyde and fullerene in an organic solvent under heating (Prato's reaction), resulting the synthesis of fouteropyrolidinis. Then took place the synthesis of 2-5-7-trinitrofluorenone-4-carboxylic acid, where this product is reacted with fouteropyrolidini and formed the derivative,  $C_{82}H_{21}N_5O_{10}$ . For the formation of the

second derivative,  $C_{82}H_{24}N_2O_4$ , reaction took place between fulleropyrrolidines and fluorenone-4-carboxylic acid. Then these two derivatives of fullerene characteristic with mass spectrometry and FT-IR spectrometry.

## 2.Θεωρητικόμέρος

### 2.1.Αλλοτροπικέςμορφέςτουάνθρακα

Ο άνθρακας σταθεροποιείται σε διάφορες πολυατομικές δομές με διάφορες μοριακές διαμορφώσεις, που ονομάζονται αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.

Οι πιο γνωστές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι αυτές του γραφίτη και του αδάμαντα. Τα φουλερένια αποτελούν την τρίτη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα. Η ανακάλυψη των φουλερενίων, των νανοσωλήνων άνθρακα και άλλων δομών άνθρακα εκτόξευσε τον αριθμό των αλλοτροπικών μορφών άνθρακα. Κάθε ένα από τα μέλη της ομόλογης σειράς των φουλερενίων αποτελεί μια νέα αλλοτροπική μορφή άνθρακα.

Η ύπαρξη ενός στοιχείου σε στερεά κρυσταλλική κατάσταση σε τουλάχιστον δύο διακριτές μορφές που διαφέρουν μεταξύ τους στη χωρική διάταξη των ατόμων καλείται αλλοτροπισμός. Η έννοια του αλλοτροπισμού, η οποία έχει θερμοδυναμική βάση, με τρόπο που χρησιμοποιείται μοιάζει αδύνατη να περιγράψει με πρακτικό τρόπο την πληθώρα των χημικών μορφών που έχουν ανακαλυφθεί. Προτάθηκε ένα σχήμα από τους Heimann et al. ταξινόμησης των μορφών του άνθρακα όπου γίνεται η διάκριση των μορφών ανάλογα με τον τύπο των χημικών δεσμών ανάμεσα στα άτομα άνθρακα, δηλαδή ανάλογα με τον υβριδισμό των τροχιακών σθένους. Έτσι με βάση την ταξινόμηση αυτή, υπάρχουν τρεις θεμελιώδεις αλλοτροπικές μορφές, του γραφίτη, αδάμαντα και τα πολυίνα όπου έχουν τρεις τύπου υβριδισμού:  $sp^3$ ,  $sp^2$  και  $sp$ , αντίστοιχα.

Τα φουλερένια, τα οποία θεωρούνται ως ενδιάμεσες μορφές στο σύστημα ταξινόμησης αυτό, είναι εκ κατασκευής πεπερασμένων και συγκεκριμένων διαστάσεων δομές, σε αντίθεση με την περίπτωση του γραφίτη και του αδάμαντα, όπου το τρισδιάστατο πλέγμα θεωρητικά εκτείνεται στο άπειρο. Στην πράξη τα άτομα άνθρακα που βρίσκονται σε ακραίες θέσεις του πλέγματος φέρουν

ελεύθερους δεσμούς, οι οποίοι καλύπτονται συνήθως από άτομα υδρογόνου. Έτσι τα φουλερένια εκτός των διαφορών στη διάσταση είναι ακόμη μία αλλοτροπική μορφή του άνθρακα [1].

## 2.2. Ανακάλυψη των φουλερενίων

Ο σχηματισμός των φουλερενίων είχε προβλεφθεί σε μελέτες θεωρητικής φύσης, όμως δεν δόθηκε ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του ότι οι μελέτες αυτές στερούνταν σε πειραματικά δεδομένα.

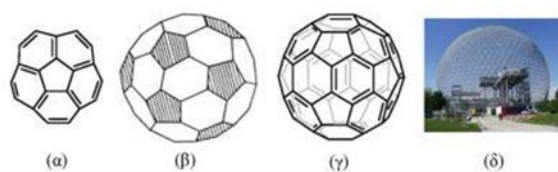
Αρχικά το 1966 ο David Jones διατύπωσε μία εικασία που έλεγε ότι αν μπορούσαν με κάποιο τρόπο να εισαγούμε στα εξάγωνα ενός φύλλου γραφίτη, πεντάγωνα, τότε θα προκαλείτο κάμψη του φύλλου του γραφίτη και θα σχηματίζονταν γιγάντιες κλειστές δομές άνθρακα, γνωστά σήμερα ως φουλερένια. Αρκετές ευρευνητικές ομάδες αναζητούσαν την ύπαρξη μη-επίπεδων δακτυλίων από την δεκαετία του 1960. Αρχικά οι Barth και Lawton πραγματοποίησαν τη σύνθεση του κοραννουλενίου ( $C_{20}H_{10}$ ), το οποίο αποτελείται από πένταμελείς και εξαμελείς δακτυλίους (Σχήμα 1α).

Κινούμενοι από την ομοιότητα της δομής του κοραννουλενίου με τμήμα μιας μπάλας ποδοσφαίρου, οι Osawa και Yoshida προέβλεψαν τον επόμενο χρόνο στο βιβλίο "Aromaticity" ότι διέθετε εικοσάεδρη συμμετρία ( $I_h$ ) όμοια με το σχήμα μίας μπάλας ποδοσφαίρου (Σχήμα 1β), προτείνοντας παράλληλα την, όπως αποδείχτηκε εκ των υστέρων λανθασμένη, εκτίμηση ότι θα είχε σουπεραρωματική συμπεριφορά [2].

Το 1973 στην Σοβιετική Ένωση, οι Bochvar και Gal'pern δημοσίευσαν ένα θεωρητικό υπολογισμό Huckel για τον  $C_{60}$  ο οποίος επαναλήφθηκε το 1981 στις Η.Π.Α από τους Davidson εφαρμόζοντας γενικούς θεωρητικούς υπολογισμούς σε μία σειρά συμμετρικών μορίων συμπεριλαμβανομένου και του  $C_{60}$  [3,4]. Αργότερα ο υπολογισμός Huckel επαναλήφθηκε από τον Hayment. Το 1984 από τους Rohlfig, Cox και Kaldon, οι οποίοι παρατήρησαν ότι κατά την εξάχνωση του γραφίτη με χρήση Laser, σχηματίζονται μεγάλα συσσωματώματα άνθρακα  $C_n$ , όπου  $n = 30-190$ , όπου αυτή ήταν και η πρώτη φασματοσκοπική απόδειξη της ύπαρξης του  $C_{60}$  και ανώτερων φουλερενίων [5]. Χρησιμοποιώντας time-of-flight φασματομετρία μάζας προσδιόρισαν την κατανομή μαζών και διαπίστωσαν ότι στην περιοχή μεγάλων συσσωμάτων άνθρακα ( $n > 30$ ) παράγονται ιόντα μόνο με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα, συμπεριλαμβανομένου του άνθρακα 60 και 70.



Η ανακάλυψη των φουλερενίων πραγματοποιήθηκε το 1985 και ήταν αποτέλεσμα συνδυασμένων πειραμάτων των Kroto, Smalley, Heath, O'Brien και Curl. Αρχικά ο καθηγητής Rick Smalley μελετούσε τον σχηματισμό συσσωματωμάτων κατά την εξάχνωση φύλλων γραφίτη με ακτινοβολία Laser [6] και στη συνέχεια με συνδυασμό των υπόλοιπων καθηγητών ανιχνεύθηκε με φασματοσκοπία μάζας μια κορυφή στα 720 amu (το μοριακό ιόν του  $C_{60}$ ), όπου στο είδος στο οποίο αντιστοιχούσε το μοριακό αυτό ιόν ήταν τόσο σταθερό που η συγκεκριμένη κορυφή ήταν πάντα παρούσα στα φάσματα μάζας ανεξάρτητα με τις πειραματικές συνθήκες. Έτσι χωρίς να προσδιοριστεί η δομή του ανιχνεύθηκε πειραματικά το μόριο του  $C_{60}$ . Αφού δημοσίευσαν την ανακάλυψη τους στο περιοδικό Nature, πρότειναν μια σφαιρική δομή εικοσαεδρικής συμμετρίας (Ih) για το φουλερένιο  $C_{60}$  (σχήμα 1γ) [7]. Στο μόριο αυτό οι κορυφές είναι άτομα άνθρακα και οι ακμές είναι δεσμοί σθένους τους και επίσης δεν υπάρχουν ελεύθερα σθένια όπου αυτό εξηγεί την μεγάλη χημική και φυσική σταθερότητα του.



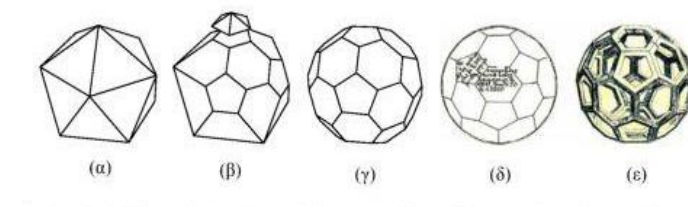
**Σχήμα 1 :** (α) Η δομή του κορανουλένιου, (β) η πρώτη δημοσιευμένη απεικόνιση του  $C_{60}$  (Osawa και Yoshida, 1971) [13], (γ) η δομή του φουλερένιου  $C_{60}$  και (δ) εκθετήριο των Η.Π.Α στην Expo 67, Μοντρεάλ

Το 1991, το  $C_{60}$  χαρακτηρίστηκε σαν «το μόριο της χρονιάς» από το περιοδικό Science. Επίσης, η ανακάλυψη των φουλερενίων οδήγησε στην απονομή του βραβείου Nobel Χημείας το 1996 στους τρεις κυριότερους ερευνητές Harold W. Kroto, Richard E. Smalley και Robert F. Curl. Το όνομα αυτής της νέας αλλοτροπικής μορφής του άνθρακα προέρχεται από τον αμερικανό αρχιτέκτονα και εφευρέτη Richard Buckminster Fuller. Τα έργα του Fuller βασίζονταν σε γεωδαιτικές δομές, οι οποίες υπακούουν στις ίδιες γεωμετρικές αρχές κατασκευής με τα φουλερένια.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1990 οι Kratschmer, Huffman, Lamb και Φωστηρόπουλος απομόνωσαν για πρώτη φορά το  $C_{60}$  και προχώρησαν στο χαρακτηρισμό του με φασματοσκοπία υπερύθρου και περίθλαση ακτίνων X το οποίο σήμανε την απαρχή ενός νέου και πολύ συναρπαστικού πεδίου έρευνας, το πεδίο των φουλερενίων, για της επιστήμης της χημείας, της φυσικής και των υλικών [8].

### 2.3.Εισαγωγή στη χημεία του φουλερενίου

Η ανακάλυψη των φουλερενίων άνοιξε ένα νέο και ευρύ πεδίο έρευνας στη φυσική, στην χημεία και στην επιστήμη υλικών, επιβεβαιώνοντας έτσι τον άνθρακα ως το πιο ευέλικτο στοιχείο της φύσης. Σε αυτήν την οικογένεια σφαιρικών μορίων άνθρακα, κάθε άτομο συναρμόζεται μέσω ομοιοπολικών  $sp^2$  δεσμών με τα τρία εγγύτερα άτομα άνθρακα. Τα πραγματικά σχήματα των φουλερενίων είναι πολύεδρα. Ο αριθμός  $N$  ατόμων άνθρακα ενός μορίου φουλερενίου ποικίλει από 20 έως μία αόριστα μεγάλη τιμή, πιθανότητα της τάξης μερικών χιλιάδων, αν και το κατά το πολύ σταθερότερο φουλερένιο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα ( $C_{60}$ ) διατεταγμένα σε κόλουροεικοσάεδρο (truncatedicosahedron) (σχήμα 1). Το ενλόγο πολύεδρο είναι ένα από τα 13 δυνατά ημι-κανονικά πολύεδρα (Αρχιμήδεια πολύεδρα ή στερεά) που ανακάλυψε ο Αρχιμήδης (287-212 π.Χ) και προκύπτει από την τομή 12 κορυφών ενός κανονικού εικοσαέδρου (ένα από τα πέντε κανονικά πολύεδρα, γνωστά και ως Πλατωνικά στερεά) με επίπεδο (σχήμα 2α,β). Ο όρος κόλουρο εικοσάεδρο εισήχθη πολύ αργότερα από τον Johannes Kepler (1571-1630), ενώ οι πρώτες γνωστές αναπαραστάσεις είχαν ήδη δοθεί από τους φημισμένους καλλιτέχνες της Αναγέννησης, Pierodella Francesca και Leonardo Da Vinci (σχήμα 2δ,ε). Μηχανικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι αυτό το πολύεδρο είναι αρκετά ανθεκτικό λόγω της ομοιόμορφης κατανομής των εντάσεων. Δεν είναι τυχαίο άλλωστε ότι και πιο ανθεκτικοί εχθροί του ανθρώπινου είδους, οι ιοί διαφόρων ασθενειών, έχουν οι περισσότεροι αυτήν ακριβώς τη δομή που τους καθιστά ανθεκτικούς στις επιθέσεις τόσο των λευκών αιμοσφαιρίων, που είναι οι φυσικοί «φρουροί» του οργανισμού μας, όσο και των αντιβιοτικών.



**Σχήμα 2:**(α)Εικοσάεδρο (αποτελείται από 20 ισόπλευρα τρίγωνα),(β)διάγραμμα <κοπής > τών κορυφών ενός εικοσάεδρου, (γ) κόλουρο εικοσάεδρο,(δ) το κόλουρο εικοσάεδρο σύμφωνα με τον Pierodella Francesca και (ε) τον LeonardodaVinci.

### 2.3.1. Δομή, Ιδιότητες και Χημική Δραστικότητα του φουλερενίου C<sub>60</sub>

Τα φουλερένια είναι κλειστές κοίλες δομές άνθρακα και αποτελούνται από ακριβώς 12 πεντάγωνα και  $n$  εξαγωνα ( $n \neq 1$ ) όπου οι πενταμελείς δακτύλιοι ευθύνονται για την εμφάνιση της καμπυλότητας.

Υπάρχουν δύο βασικές αρχές δόμησης των φουλερενίων :

- **Το θεώρημα του Euler:** για το κλείσιμο οποιουδήποτε σφαιρικού δικτύου που αποτελείται από  $n$  εξαγωνα ( $n \geq 2$ ), απαιτούνται 12 πεντάγωνα. Κάθε φουλερένιο περιέχει  $2(10+M)$  άτομα άνθρακα που αντιστοιχούν ακριβώς σε 12 πεντάγωνα και  $M$  εξαγωνα [9]. Θεωρητικά το μικρότερο φουλερένιο που μπορεί να προκύψει είναι το C<sub>20</sub>. Αυξάνοντας τον αριθμό των εξαγώνων, δηλαδή του μεγέθους των φουλερενίων αυξάνεται δραματικά και ο αριθμός των πιθανών ισομερών που μπορούν να υπάρξουν για κάθε φουλερένιο με απλή εναλλαγή της θέσης των πενταγώνων και των εξαγώνων. Για παράδειγμα, όταν  $M=0$  υπάρχει ένα μόνο ισομερές, ενώ για  $M=29$  τα πιθανά ισομερή ξεπερνούν τις 20000. Αυτός ο τεράστιος αριθμός πιθανών ισομερών μειώνεται δραματικά με την απαίτηση του κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων.
- **Ο κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων (Isolated Pentagon Rule-IPR)**  
Σύμφωνα με τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων οι σταθερότερες ισομερείς δομές των φουλερενίων είναι αυτές στις οποίες κάθε πεντάγωνο περιβάλλεται αποκλειστικά από εξαγωνα, δηλαδή δεν απαντώνται γειτονικά πεντάγωνα [10]. Τα μόρια που υπακούουν στον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων εμφανίζουν επίσης αυξημένη σφαιρικότητα και κατανέμουν ομοιόμορφα τις τάσεις σε όλο το μόριο [36]. Το μικρότερο φουλερένιο στο οποίο ισχύει ο κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων είναι το Ih-C<sub>60</sub> ( $M=20$ ) ή απλά C<sub>60</sub>. Το αμέσως επόμενο δυνατό μέλος των φουλερενίων που υπακούει στο IPR είναι το D<sub>5h</sub>-C<sub>70</sub>, το οποίο είναι και το δεύτερο σε αφθονία φουλερένιο. Η αποσταθεροποίηση που προκαλείται από τα γειτονικά πεντάγωνα οφείλεται:  
(α) σε συστήματα 8π-ηλεκτρονίων τύπου πενταλενίου και (β) στην αύξηση της ενέργειας τάσης, ως συνέπεια της αύξησης της γωνίας δεσμών.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι άνθρακες να πυραμιδοποιούνται λόγω σφαιρικού σχήματος του ακόρεστου δικτύου ανθράκων, έχοντας τις ακόλουθες συνέπειες:

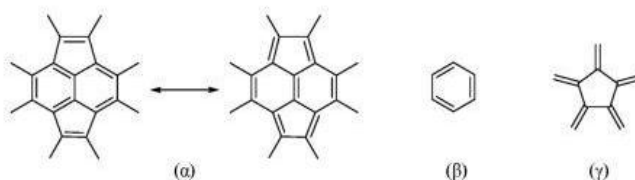
1. Η απόκλιση από την επίπεδη διάταξη εισάγει μεγάλη ενέργεια τάσης με αποτέλεσμα το  $C_{60}$  να είναι θερμοδυναμικά πολύ λιγότερο σταθερό από τον δισδιάστατο γραφίτη [10].
2. Τα άτομα άνθρακα του φουλερενίου που βρίσκονται σε συζυγία για να επιτύχουν την απόκλιση από την επίπεδη διάταξη πραγματοποιούν εκ νέου υβριδισμό των  $sp^2$  σ και π τροχιακών, καθώς καθαρός ρ χαρακτήρας των π τροχιακών είναι πιθανός μόνο σε απολύτως επίπεδες περιπτώσεις [11].

Ως γνωστό τα φουλερένια που παράγονται με την συνήθη μέθοδο εκκένωσης τόξου άνθρακα (arc-dischargesynthesis) υπακούουν στον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων. Επιπλέον, εξαιρέση τα φουλερένια που έχουν κατεργαστεί απευθείας με τη μέθοδο της «μοριακής χειρουργικής» (fullerenesurgery), η εξωεδρική χημική τροποποίηση δεν επηρεάζει τη συνδεσιμότητα του ανθρακικού δικτύου. Ισομερή φουλερένια που δεν υπακούουν στον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων έχουν παραχθεί μέσω κατάλληλων τροποποιημένου μορίου στο οποίο σταθεροποιείται η συνένωση πενταγώνων. Τέτοια παραδείγματα είναι αρκετά συχνά στα ενδοενδρικά μεταλλοφουλερένια (π.χ.  $Sc_3N@C_{70}$ ,  $La@C_{72}$ ,  $Tb_3N@C_{84}$ ,  $Ce_2@C_{72}$ ), όπου τα ενσωματωμένα άτομα μετάλλων πιθανότατα σταθεροποιούν τα τμήματα ενωμένων πενταγώνων στα οποία δεσμεύονται μέσω αλληλεπιδράσεων μεταφοράς φορτίου [12]. Πρόσφατα έχουν συντεθεί και εξωεδρικά μη-IPR παράγωγα φουλερενίων, συμπεριλαμβανομένων των  $C_{50}Cl_{10}$ ,  $C_{64}Cl_4$ ,  $C_{56}Cl_{10}$ ,  $C_{66}H_4$ ,  $C_{68}Cl_4$ ,  $C_{60}Cl_8$  και  $C_{60}Cl_2$ , μέσω μιας διαδικασίας εκκένωσης τόξου άνθρακα παρουσία κάποιων πρόσθετων όπως  $CCl_4$ ,  $Cl_2$  και  $CH_4$ .

Από μεθόδους NMR προσδιορίστηκε η διάμετρος του  $C_{60}$  και είναι  $7.10 \pm 0.07 \text{ \AA}$  και αν συνυπολογιστεί και το νέφος των π-ηλεκτρονίων των ατόμων άνθρακα, το μέγεθος του οποίου εκτιμάται σε  $3.35 \text{ \AA}$ , τότε η εξωτερική διάμετρος έχει μέγεθος  $10.34 \text{ \AA}$  [13]. Ο όγκος του μορίου εκτιμάται σε  $1.87 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$ . Τα ελεύθερα μόρια του  $C_{60}$  ενώνονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals και εξαιτίας αυτής της έλξης τα μόρια σχηματίζουν κρυστάλλους κυβικού εδροκεντρωμένου πλέγματος, που ονομάστηκαν φουλερίτες. Ο καθαρός φουλερίτης που αποτελείται μόνο από buckminsterfullerene είναι μονωτής.

Οι τρεις βασικές δομικές –ηλεκτρονιακές ιδιότητες του  $C_{60}$  που καθορίζουν τη χημική συμπεριφορά του είναι οι ακόλουθες [14,15]:

1. Μολονότι όλα τα 60 άτομα άνθρακα στο  $C_{60}$  είναι χημικά ισοδύναμα, υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη δεσμών: Οι μικρότερου μήκους «διπλοί» δεσμοί υπάρχουν στη συνένωση δύο εξαγώνων και οι μεγαλύτεροι μήκους απλοί δεσμοί στη συνένωση δύο εξαγώνων με ένα πεντάγωνο. Αυτό έχει αποδειχθεί από μία σειρά θεωρητικών και πειραματικών μελετών. Συνεπώς ανάμεσα στις 12500 πιθανές δομές Kekule, η χαμηλότερης ενέργειας δομή είναι εκείνη με όλους τους διπλούς δεσμούς εντοπισμένους στις ενώσεις των εξαμελών δακτυλίων και τους απλούς δεσμούς στη συνένωση ενός πενταμελούς με έναν εξαμελή δακτύλιο. Το  $C_{60}$  μπορεί να θεωρηθεί σαν μία σφαίρα που προέρχεται από τη συνένωση οκτώ 4ηπ συστημάτων πυρακυλενίου (προσμετρούνται μόνο τα ηλεκτρόνια που απεντοπίζονται στην περιφέρεια της ομάδας του παρακυλενίου). Κάθε ομάδα πυρακυλενίου απαρτίζεται από δύο εξάγωνα με χαρακτήρα κυκλοεξα-1,3,5-τριένιου και δύο πεντάγωνα με χαρακτήρα ραδιαλενίου (σχήμα 3).



**Σχήμα 3:**(α) Δομές συντονισμού ενός 4ηπ συστήματος παρακυλενίου, (β) δομή του κυκλοεξατριένιου (βενζολίου) και (γ) δομή [5] ραδιαλενίου [103].

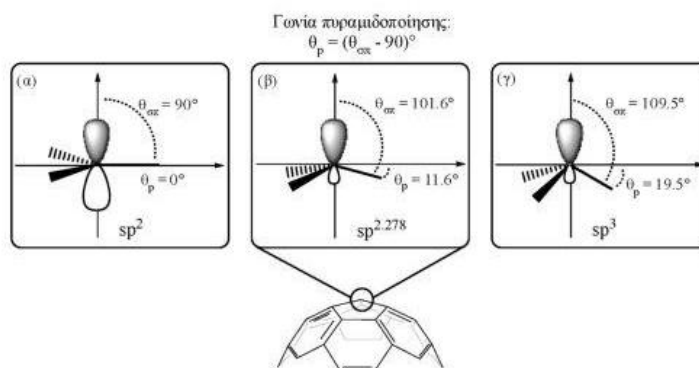
2. Επειδή το  $C_{60}$  ικανοποιεί τόσο τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων όσο και τον κανόνα του εντοπισμού των διπλών δεσμών στους [6,6]-δεσμούς, ευνοείται η μετά διευθέτηση δύο πενταγώνων σε σχέση με ένα εξάγωνο (σχήμα 4)[16]. Οι παραπάνω κανόνες, για σταθερά φουλερένια  $C_n$  περιορίζουν τις τιμές του  $n$  στα 60,70,72,76,78,84,90 κτλ. Ο αριθμός των επιτρεπτών ισομερών για κάθε φουλερένιο είναι ένα ισομερές για το  $C_{60}$ , ένα για το  $C_{70}$ , ένα για το  $C_{72}$ , πέντε για το  $C_{78}$ , 24 για το  $C_{84}$  και 46 για το  $C_{90}$ .



**Σχήμα 4 :** Όρθο,μέτακαι πάραδιεθέυτηση δύο πενταγώνων σε σχέση με ένα εξάγωνο[103].

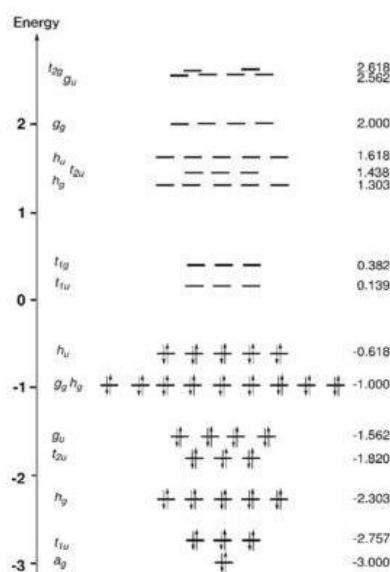
Λόγω του σφαιρικού σχήματος του  $C_{60}$ , οι διπλοί δεσμοί του αποκλίνουν από το επίπεδο κατά  $11.6^\circ$ , με αποτέλεσμα τα  $sp^2$  υβριδισμένα άτομα άνθρακα να έχουν πυραμιδική δομή. Η απόκλιση από την επίπεδη διάταξη εισάγει μεγάλη ενέργεια τάσης. Ο Haddon υπολόγισε ότι η ενέργεια τάσης στο  $C_{60}$  αποτελεί το 80% της συνολικής ενέργειας σχηματισμού του ( $\Delta H_f = 10.16\text{Kcal/mol}$  ανά άτομο C).

Τα συζυγικά άτομα άνθρακα του φουλερενίου για να επιτύχουν την απόκλιση από την επίπεδη διάταξη πραγματοποιούν εκ νέου υβριδισμό των  $sp^2$  σ- και π- τροχιακών, καθώς ο καθαρός p χαρακτήρας των π-τροχιακών είναι πιθανός μόνο σε αυστηρά επίπεδη γεωμετρία [17]. Σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς, για τα άτομα άνθρακα του  $C_{60}$  προκύπτει μέσος υβριδισμός  $sp^{2.278}$  με μερικό χαρακτήρα s-χαρακτήρα της τάξης του 0.085 ή 0.081. Η συνέπεια αυτών είναι τα π-τροχιακά να εκτείνονται πολύ περισσότερο προς την εξωτερική επιφάνεια παρά προς το εσωτερικό του  $C_{60}$ . Αναλυκότερα σε ένα  $sp^2$ -υβριδισμένο άτομο άνθρακα υπάρχουν τρία σ- και ένα π-τροχιακό. Η γωνία ανάμεσα σε κάθε ένα από τα σ-τροχιακά και το π-τροχιακό είναι  $90$  μοίρες (σχήμα 5α). Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η καμυλότητα της επιφάνειας του  $C_{60}$  επιφέρει πυραμιδοποίηση των τροχιακών.

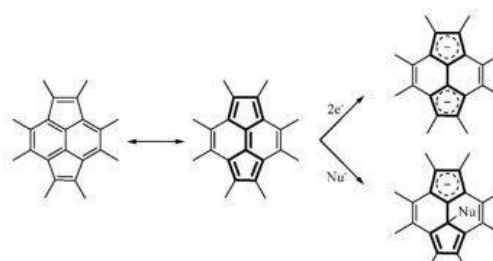


**Σχήμα 5:** Γωνίες πυραμιδοποίησης: (α) $sp^2$ -υβριδισμένου ατόμου άνθρακα,(β) ατόμου άνθρακα στην επιφάνεια του  $C_{60}$  και (γ) $sp^3$ -υβριδισμένου ατόμου άνθρακα [104].

3. Το  $C_{60}$  είναι ένα ηλεκτρονιόφιλο μόριο που μπορεί εύκολα να αναχθεί ενώ οξειδώνεται πολύ δύσκολα. Αυτό εξηγεί θεωρητικά από το διάγραμμα των μοριακών τροχιακών. Το κατώτερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό LUMO και το LUMO+1 είναι τριπλά εκφυλισμένα και σχετικά χαμηλής ενέργειας. Ως εκ τούτου, το  $C_{60}$  είναι ένα μάλλον ηλεκτραρνητικό μόριο που μπορεί να δεχθεί έως και 6 ηλεκτρόνια γεγονός που έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά. Το διάγραμμα Huckel των μοριακών τροχιακών του  $C_{60}$  φαίνεται στο σχήμα 6. Μια άλλη προσέγγιση που ερμηνεύει την ικανότητα του  $C_{60}$  να δέχεται εύκολα ηλεκτρόνια έχει δοθεί από τον Wudl [18]. Σύμφωνα με αυτή, κάθε μονάδα πυρακυλενίου του  $C_{60}$  αποτελεί ένα 4ηπ σύστημα (προσμετρούνται μόνο τα ηλεκτρόνια που απεντοπίζονται στην περιφέρεια της ομάδας του πυρακυλενίου) που έχει την τάση να προσλάβει δύο ηλεκτρόνια ώστε να μετατραπεί σε ένα σταθερό  $(4n+2)$ π αρωματικό σύστημα (σχήμα 7). Ετσι, όπως θα δεχθεί αναλυτικότερα παρακάτω, το  $C_{60}$  αντιδρά με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια όπως αμίνες, αντιδραστήρια Grignard και οργανομεταλλικές ενώσεις.



Σχήμα 6: Huckel μοριακά τροχιακά του  $C_{60}$  [19]



Σχήμα 7: Μετατροπή του 4ηπ συστήματος παρακυλενίου σε  $(4n+2)$ π αρωματικό σύστημα [105]

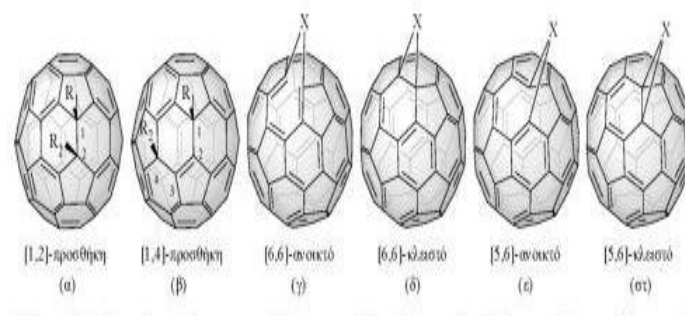
Με βάση τα πιο πάνω, μπορούν να εξαχθούν οι ακόλουθοι κανόνες για την δραστικότητα του C<sub>60</sub>.

Το C<sub>60</sub> στις χημικές του αντιδράσεις συμπεριφέρεται σαν μια ηλεκτρονικά φτωχή πολυολεφίνη με εντοπισμένους διπλούς δεσμούς. Ο κύριος τύπος χημικών αντιδράσεων στο C<sub>60</sub> είναι η προσθήκη στους [6,6]-διπλούς δεσμούς όπως πυρηνόφιλη προσθήκη, προσθήκη ριζών, κυκλοπροσθήκες και ο σχηματισμός n<sup>2</sup>-συμπλόκων με μέταλλα μετάπτωσης. Άλλα παραδείγματα αφορούν την υδροβορίωση, υδρογόνωση, αλογόνωση και το σχηματισμό συμπλόκων οξέων Lewis.

Η τοποεκλεκτικότητα των αντιδράσεων αυτών κατευθύνεται από την τάση ελαχιστοποίησης των [5,6]-διπλών δεσμών το δίκτυο του φουλερενίου. Η 1,4-προσθήκη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία [5,6]-διπλών δεσμών επιβαρύνοντας το σύστημα με 8.5 kcal/mol, πράγμα που δε συμβαίνει στη περίπτωση των 1,2-προσθήκων (σχήμα 8 α,β). Επομένως, γενικά ευνοούνται οι 1,2-προσθήκες στους διπλούς δεσμούς, παρά την εμφάνιση εκλειπτικών 1,2-αλληλεπιδράσεων, δίνοντας [6,6]-παράγωγα κλειστού δακτυλίου, με δύο sp<sup>3</sup> άτομα άνθρακα να βρίσκονται στο φουλερένιο. Εξάιρεση αποτελεί η προσθήκη ογκώδων ομάδων όπου λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων ευνοείται ο σχηματισμός 1,4-προϊόντων προσθήκης με ταυτόχρονη εισαγωγή [5,6]-διπλών δεσμών (σχήμα 8β). Σε μερικές περιπτώσεις ευνοείται και ο σχηματισμός ανοικτών [5,6]-γεφυρωμένων παραγώγων γνωστών ως φουλεροειδή, όπου όλα τα άτομα του φουλερενίου διατηρούν sp<sup>2</sup>-υβριδισμό (σχήμα 8ε). Στις περιπτώσεις αυτές η δομή του παραγώγου παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτή του C<sub>60</sub>. Γενικά, τα [5,6]-ανοικτά παράγωγα είναι από θερμοδυναμικής πλευράς πιο σταθερά από τα αντίστοιχα [5,6]-κλειστά παράγωγα αλλά λιγότερα σταθερά από τα αντίστοιχα [6,6]-κλειστά παράγωγα (σχήμα 9δ-στ). Σε κάποιες περιπτώσεις είναι δυνατό να συμβεί ισομερίωση από τις [5,6]-ανοικτές δομές στις [6,6]-κλειστές δομές (θερμικά, φωτοχημικά, ηλεκτροχημικά ή με κατάλυση από οξέα). Γενικά τα σταθερότερα «γεφυρωμένα» παράγωγα του C<sub>60</sub> που έχουν απομονωθεί έως σήμερα έχουν την [5,6]-ανοικτή ή την [6,6]-κλειστή δομή (σχήμα 8).

Ωστόσο, υπάρχουν και μερικές περιπτώσεις στις οποίες έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός [6,6]-ανοικτών δομών σε παράγωγα του C<sub>60</sub> (σχήμα 8γ).





**Σχήμα 8:** Πιθανά προϊόντα προσθήκης στο  $C_{60}$ : **(α)**προιόν 1,2-προσθήκης, **(β)** προιόν 1,4-προσθήκης, **(γ)** [6,6]-ανοικτά, **(δ)**-[6,6]-κλειστά, **(ε)**[5,6]-ανοικτά και **(στ)**[5,6]-κλειστά ισομερή [105].

Η κινητήρια δύναμη των αντιδράσεων προσθήκης στο φουλερένιο είναι η εξάλειψη της τάσης στο κλωβό του φουλερενίου που συνοδεύεται από την αλλαγή του υβριδισμού των ατόμων άνθρακα από  $sp^2$  σε  $sp^3$ . Για το λόγο αυτό, οι περισσότερες αντιδράσεις προσθήκης στο  $C_{60}$  είναι εξώθερες.

Στην περίπτωση όμως πολλαπλής προσθήκης στο φουλερένιο, η ελάτωση της τάσης στους άνθρακες του φουλερενικού σκελετού ισοσταθμίζεται από την εμφάνιση μιας νέας τάσης που οφείλεται στις στερεοχημικές παρεμποδίσεις ανάμεσα στις γειτονικές ομάδες που προστίθενται στους άνθρακες του φουλερενίου ή την εμφάνιση επίπεδων δακτυλίων κυκλοεξανίου. Ως αποτέλεσμα, η συνολική ενέργεια τάσης του φουλερενίου δεν μειώνεται. Επίσης, η αναγωγή του  $C_{60}$  μπορεί να θεωρηθεί σαν μια ενεργειακά ευνοούμενη διαδικασία αφού πολλά καρβανιόντα προτιμούν την πυραμιδική γεωμετρία.

### 2.3.2. Γενικές Αρχές της Χημείας των Φουλερενίων

Αναφορικά με τη χημεία του  $C_{60}$  μπορούν να σκιαγραφηθούν κάποιες γενικές αρχές :

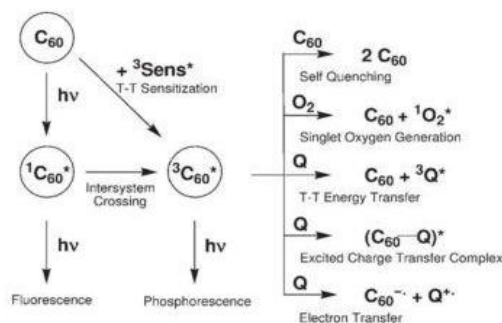
1. Το  $C_{60}$  συμπεριφέρεται σαν ένα πτωχό ηλεκτρονικά πολύ-αλκένιο, με εντοπισμένους διπλούς δεσμούς, και όχι σαν αρωματικός υδρογονάνθρακας.
2. Η σημαντικότερη κινητήρια δύναμη για την προσθήκη στα φουλερένια είναι η εκτόνωση της τάσης που δημιουργείται λόγω του πυραμιδισμού των ατόμων άνθρακα, η οποία οδηγεί σε αλλαγή του υβριδισμού των ανθράκων της επιφάνειας που αντιδρούν από  $sp^2$  σε  $sp^3$ , κάτι που ανιχνεύεται άμεσα από τη φασματοσκοπία  $^{13}C$  NMR.

3. Λόγω του s χαρακτήρα των π-τροχιακών που προκαλείται λόγω του πυραμιδισμού και τη συνακόλουθη άπωση ανάμεσα στα ζεύγη ηλεκτρονίων σθένους (επανυβριδισμός), το C<sub>60</sub> είναι σχετικά ηλεκτραρνητικό μόριο, με εύκολη πρόσβαση σε αντιδράσεις αναγωγής και νουκλεόφιλης προσθήκης.
4. Η τοποεκλεκτικότητα των αντιδράσεων προσθήκης κατευθύνεται από την αποφυγή σχηματισμού [5,6]-διπλών δεσμών καθώς κάτι τέτοιο συνοδεύεται από ενεργειακό κόστος 8.5 kcal/mol.
5. Η συμπλοκοποίηση με μέταλλα μετάπτωσης είναι η<sup>2</sup>-τύπου αλλά όχι η<sup>5</sup>-τύπου ή η<sup>6</sup>-τύπου.
6. Λόγω του πυραμιδισμού των ατόμων άνθρακα και του άκαμπτου σκελετού του C<sub>60</sub>, η εξωτερική κυρτή επιφάνεια του μορίου είναι πολύ δραστική ως προς τις αντιδράσεις προσθήκης και συγχρόνως η εσωτερική κοίλη επιφάνεια είναι αδρανής (χημικός κλωβός Faraday).
7. Δις-υποκατάσταση στο C<sub>60</sub>, ακόμη κι όταν συμβαίνει σε [6,6]-διπλούς δεσμούς μόνο, είναι μια περίπλοκη υπόθεση καθώς υπάρχουν 8 πιθανές θέσεις υποκατάστασης.

### 2.3.3. Φωτοφυσικές Ιδιότητες του C<sub>60</sub>

Το C<sub>60</sub> παρουσιάζει ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες που το καθιστούν ενδιαφέρον ως δομικό στοιχείο για εφαρμογές παρασκευής φωτοσυνθετικών κεραιών ή μοντέλων κέντρων αντίδρασης. Η αλληλεπίδραση του C<sub>60</sub> με ορατή ή υπεριώδη ακτινοβολία οδηγεί στη διέγερση του μορίου από την θεμελιώδη κατάσταση στη διεγερμένη απλή κατάσταση. Λόγω του μικρού χρόνου ζωής της, γρήγορα η διεγερμένη απλή κατάσταση του C<sub>60</sub> μεταπίπτει με υψηλή απόδοση στην ενεργειακά χαμηλότερη διεγερμένη τριπλή κατάσταση μέσω διεργασίας ενδοσυστηματικής διασταύρωσης. Οι κβαντικές αποδόσεις της διεργασίας είναι πολύ υψηλές. Υπενθυμίζεται ότι ως singlet (απλή, S) χαρακτηρίζεται η ηλεκτρονιακή στάθμη ενέργειας ενός μορίου στην οποία το συνολικό spin είναι μηδέν, δηλαδή τα ζεύγη των ηλεκτρονίων έχουν όλα αντιπαράλληλο spin. Όταν το συνολικό spin είναι ίσο με ένα, η ενεργειακή στάθμη χαρακτηρίζεται ως τριπλή (triplet, T). Οι τριπλές ενεργειακές καταστάσεις βρίσκονται χαμηλότερα ενεργειακά από τις αντίστοιχες απλές.

Οι διεγερμένες τριπλές καταστάσεις του C<sub>60</sub> υφίστανται διεργασίες αποδιέγερσης μέσω διαφόρων διεργασιών όπως μεταφορά ηλεκτρονίου, αλληλεπίδραση με το μοριακό οξυγόνο παράγοντας μοριακό οξυγόνο απλής κατάστασης (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), μεταφορά ενέργειας triplet-triplet, κλπ. Συνοπτικά οι τρόποι αποδιέγερσης του διεγερμένου C<sub>60</sub> δίνονται στο Σχήμα 9 .



Σχήμα 9:Φωτοφυσικές διεργασίες διέγερσης και αποδιέγερσης του C<sub>60</sub>[104].

Το εικοσαεδρικής συμμετρίας μόριο του C<sub>60</sub> δίνει μόνο ένα σήμα στο φάσμα <sup>13</sup>C NMR σε δ=143.2 ppm, όπως άλλωστε είναι αναμενόμενο λόγω της απόλυτης χημικής ισοδυναμίας των ανθράκων στο C<sub>60</sub>. Αναφορικά με το φάσμα δόνησης του C<sub>60</sub>, σε αυτό διακρίνονται τέσσερις κορυφές οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις υψηλής συμμετρίας, t<sub>1u</sub>. Παρατηρούνται δε σε ν%= 527, 577, 1183, 1429 cm<sup>-1</sup>. Πολλά ατομικά και μοριακά χημικά είδη βρέθηκε πως μπορούν να παρεμβληθούν στα μεγάλα κενά που σχηματίζονται ανάμεσα στο κρυσταλλικό πλέγμα των φουλερενίων, με ή χωρίς μεταφορά φορτίου. Τα στερεά φουλερένια συμπεριφέρονται σαν «μοριακά σφουγγάρια» τα οποία παγιδεύουν στο κρυσταλλικό τους πλέγμα σχεδόν όλα τα άτομα ή τα μόρια που έρχονται σε επαφή μαζί τους παρέχοντας μια σειρά από μοριακά μίγματα. Η μεταφορά φορτίου προς τα φουλερένια οδηγεί στο σχηματισμό αλάτων ή συμπλόκων δότη-δέκτη. Τα φουλερένια έχουν αρκετά σταθερή δομή και ως αποτέλεσμα μπορούν να συμμετάσχουν σε διάφορες χημικές αντιδράσεις χωρίς να καταστρέφεται η δομή τους. Στις αντιδράσεις αυτές υφίστανται παραγοντοποίηση βάση των ιδιοτήτων τους που προσομοιάζουν αυτές των πολυαλκενίων. Οι πρώτες μελέτες περίθλασης ακτίνων-Χ έδειξαν ότι σε θερμοκρασία δωματίου το C<sub>60</sub> σε κρυσταλλική μορφή αποτελείται από σφαιροειδή μόρια διαμέτρου 7.1 Å, που σχηματίζουν ένα τυχαίο μίγμα ανάμεσα στα κρυσταλλικά πλέγματα εξαγωνικό πυκνότητας συσσώρευσης (hexagonal close-packed, hcp) και κυβικό εδροκεντρωμένο (face-centered cubic, fcc)[37]. Προσεκτική όμως απομάκρυνση των μορίων διαλύτη με εξαχνωση έδειξε, ότι το σύστημα κρυστάλλωσης για το στερεό φουλερένιο είναι κυβικό εδροκεντρωμένο.

### 2.3.4. Διαλυτότητα

Η διαλυτότητα των φουλερενίων είναι γνωστή για πάνω από 150 γνωστούς διαλύτες, αριθμός που είναι πιθανώς ο υψηλότερος από κάθε άλλη χημική ουσία. Στους διαλύτες περιλαμβάνονται από εξεζητημένοι και ιδιαίτερος τοξικοί διαλύτες μέχρι συνήθεις διαλύτες κοινής εργαστηριακής χρήσης, όπως το τολουόλιο, το 1,2-διμεθυλβενζόλιο και το 1,2-διχλωροβενζόλιο. Απαραίτητη πληροφορία για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των μιγμάτων κατά την παρασκευή των φουλερενίων και κατά την επεξεργασία των μιγμάτων αντιδρώντων- προϊόντων μετά από χημική αντίδραση είναι η γνώση της διαλυτότητας του C<sub>60</sub>. Ο καθαρισμός και η απομόνωση των φουλερενίων βασίζεται σε χρωματογραφικές μεθόδους, στις οποίες καθοριστικό ρόλο ως προς το διαχωρισμό παίζει το σύστημα διαλυτών που χρησιμοποιείται. Ακόμη, καθώς η χημική τροποποίηση των φουλερενίων γίνεται τις περισσότερες φορές σε διάλυμα είναι κρίσιμο να γίνει η σωστή επιλογή του συστήματος που να επιτρέπει τη διαλυτοποίηση του C<sub>60</sub>. Η διαλυτότητα του C<sub>60</sub> σε διάφορους διαλύτες παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Διαλυτότητα του C<sub>60</sub> σε διάφορους διαλύτες σε θερμοκρασία δωματίου [38](T=298K)

Διαλύτης	Γραμμομοριακό Κλάσμα (x10 <sup>4</sup> )	Molarity (mol·L <sup>-1</sup> )
<b>ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ</b>		
Βενζόλιο	2.11	2.36
Τολουόλιο	4.14	3.89
1,2-διμεθυλβενζόλιο	14.7	12.1
1,2,4-τριμεθυλβενζόλιο	33.5	24.9
Τετραλίνη	30.1	22.2
1,2-διχλωροβενζόλιο	42.0	37.5
1,3-διχλωροβενζόλιο	3.80	3.33
<b>ΑΛΚΑΝΙΑ</b>		
n-πεντάνιο	0.008	0.007
n-εξάνιο	0.078	0.060
2-μεθυλπεντάνιο	0.032	0.026
3-μεθυλπεντάνιο	0.045	0.035
<b>ΑΛΟΓΟΝΟΑΛΚΑΝΙΑ</b>		

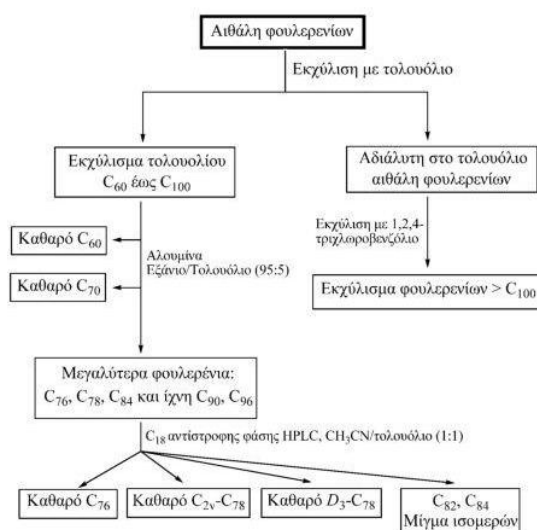
Διχλωρομεθάνιο	0.23	0.36
Τριχλωρομεθάνιο	0.17	0.22
<b>ΑΛΚΟΟΛΕΣ</b>		
Μεθανόλη	0.00002	0.000046
Αιθανόλη	0.001	0.0014
1-προπανόλη	0.004	0.0057
1-βουτανόλη	0.012	0.013
1-οκτανόλη	0.102	0.065
<b>ΑΛΛΟΙ ΠΟΛΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ</b>		
Ακετόνη	0.001	0.001
Ακετονιτρίλιο	0.000	0.000
N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο	0.029	0.038
Νερό	$3.2 * 10^{-23}$	$1.8 * 10^{-21}$
<b>ΑΛΛΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ</b>		
Διθειάνθρακας	6.60	11.0
Τετραϋδροφουράνιο	0.07	0.08
Πυριδίνη	1.00	1.24
Πυπεριδίνη	72.0	74

Το C<sub>60</sub> είναι μη διαλυτό σε πολικά συστήματα και σε οργανικούς διαλύτες που φέρουν δεσμούς-H, όπως η ακετόνη, η μεθανόλη και το τετραϋδροφουράνιο. Είναι ελάχιστα διαλυτό στα αλκάνια, με τη διαλυτότητα να παρουσιάζει αύξηση με τον αριθμό των ατόμων του αλκανίου. Στους αρωματικούς διαλύτες και τον διθειάνθρακα παρατηρούνται μέτριες τιμές διαλυτότητας. Η διαλυτότητα αυξάνεται από το τολουόλιο προς το τριμεθυλβενζόλιο με την αύξηση του αριθμού των μέθυλο-υποκαταστατών. Αντίθετα εμφανίζει μεγάλη αύξηση η τιμή της διαλυτότητας με τη χρήση ναφθαλενίων. Παρ' όλα αυτά παρουσιάζονται ακόμη ορισμένες ανεξήγητες τάσεις, όπως η μεγάλη διαφορά στη διαλυτότητα των φουλερενίων στα διάφορα ισομερή θέσης, όπως το 1,2- και το 1,3-διμεθυλβενζόλιο, το 1,2- και το 1,3-διχλωροβενζόλιο και το 1,3,5- και το 1,2,4-τριμεθυλβενζόλιο.

Η διαλυτότητα του C<sub>60</sub> στο νερό είναι μηδενική. Καθώς το νερό αποτελεί διαλύτη για ένα μεγάλο αριθμό συστημάτων στη φύση πλήθος ερευνητικών προσπαθειών έγιναν προς την κατεύθυνση της διαλυτοποίησής του C<sub>60</sub> σε υδατικά συστήματα κυρίως για να διερευνηθούν οι εφαρμογές του σε βιολογικές διεργασίες. Το C<sub>60</sub> εμφανίζει κάποιες ιδιαιτερότητες σχετικά με την εξάρτηση της διαλυτότητας από τη θερμοκρασία. Έτσι, παρουσιάζεται μια ανώμαλη μείωση της διαλυτότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός πολύ ασυνήθιστο για τους μη-ηλεκτρολύτες, καθώς επίσης διαπιστώνεται η ύπαρξη θερμοκρασιών μέγιστης διαλυτότητας.

## 2.4. Παρασκευή, Απομόνωση και Χαρακτηρισμός των φουλερενίων C<sub>60</sub> και C<sub>70</sub>

Το 1990 αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους Kratschmer, Φωστηρόπουλος και Huffman μια τεχνική παρασκευής του C<sub>60</sub> η οποία βασίστηκε στην θέρμανση ράβδων γραφίτη σε υψηλές θερμοκρασίες υπό ατμόσφαιρα He κατάλληλης πίεσης [20]. Το προϊόν που προέκυψε από την τεχνική αυτή ήταν η αιθάλη (soot) (10% φουλερένια, ανώτερα φουλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα και άμορφο άνθρακα), όπου απομονώθηκαν τα φουλερένια με εξάχνωση ή με εκχυλίσματα με τολουόλιο (80% φουλερένια, 10% ανώτερα φουλερένια) [21,22]. Το 1992 πραγματοποιήθηκε ποσοτικός διαχωρισμός του εκχυλίσματος με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης, με στατική φάση μίγμα SiO<sub>2</sub>-ενεργού άνθρακα και διαλύτη έκλουσης τολουόλιο. Ο διαχωρισμός των φουλερενίων από το εκχύλισμα της αιθάλης μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) σε στατική φάση πήκτωμα πολυστυρενίου και κινητή φάση τολουολίου [23]. Επίσης, μία ποικιλία υλικών πληρώσεως όπως C<sub>18</sub>-αντίστροφης φάσης [24,25] και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες [26], έχουν χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό των φουλερενίων τόσο σε αναλυτική, όσο και σε παρασκευαστική κλίμακα, όπου ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι μίγμα διαλυτών αποτελούμενο από τολουόλιο μαζί με κάποιο πολικό διαλύτη, όπως το ακετονιτρίλιο ή το διχλωρομεθάνιο. Το πλήρες πρωτόκολλο απομόνωσης των φουλερενίων από την αιθάλη, που αναπτύχθηκε από τον Diederich [38] παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.



Σχήμα 10: Πρωτόκολλο για το διαχωρισμό και την απομόνωση των φουλερενίων από την αιθάλη [103].

Το 2005 δημοσιεύτηκε μία μέθοδος απομόνωσης του C<sub>60</sub> από μίγμα φουλερενίων με βάση την επιλεκτική συμπλοκοποίηση του C<sub>70</sub> και ανώτερων φουλερενίων με 1,8-diazabicyclo σε 1,2,3 -τριμεθύλο βενζόλιο. Έτσι από 3,3 kg μίγματος φουλερενίων απομονώθηκαν 1,35kg καθαρού φουλερενίου. Μία άλλη μέθοδος διαχωρισμού βασίζεται στο ότι το C<sub>60</sub>, αλλά όχι το C<sub>70</sub>, σχηματίζει ένα υδατοδιαλυτό σύμπλοκο με τη β-κυκλοδεξτρίνη (β-CD), σε αναλογία β-CD/ C<sub>60</sub> 2:1. Έτσι ένα παράγωγο β-κυκλοδεξτρίνης ακινητοποιήθηκε σε κολλοειδή νανοσωματίδια χρυσού μέσω δεσμών S-Au. Η ένωση β-CD/Au που προκύπτει είναι αρκετά σταθερή και διαλυτή στο νερό και μπορεί να εκχυλίσει το C<sub>60</sub> από το αδιάλυτο μίγμα μετά από βρασμό αρκετών ημερών. Το C<sub>70</sub> απομακρύνεται με φιλτράρισμα, ενώ το C<sub>60</sub> ελευθερώνεται από την β-CD/Au προσθέτοντας αδαμαντόλη η οποία δεσμεύεται ισχυρότερα από το C<sub>60</sub> στην κυκλοδεξτρίνη [27].

Επίσης έχουν αναφερθεί και άλλες μέθοδοι παρασκευής φουλερενίων, όπως: 1) Μέθοδοι που βασίζονται στην εξάχνωση του άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, μια τεχνική που εφαρμόζει εξάχνωση με ακίδες, μια δεύτερη που βασίζεται στην εστίαση του ηλιακού φωτός και μία τρίτη που έχει να κάνει με την άμεση θέρμανση του άνθρακα στους 2700 [28]. 2) Μέθοδοι που βασίζονται στην καύση του άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, μια τεχνική που εφαρμόζει καύση του άνθρακα σε πίεση 20 Torr, με αναλογία άνθρακα:οξυγόνου=0.995, με 10% Ar και θερμοκρασία φλόγας 1800 °C [28] και μία άλλη τεχνική που στηρίζεται στην πυρόλυση του ναφθαλενίου στους 1000 °C σε ατμόσφαιρα αργού [29].

Τα φουλερένια επίσης απαντώνται στη φύση στην κοινή ανθρακική αιθάλη, στο πλούσιο σε άνθρακα ορυκτό shungite και στο ορυκτό fulgurite [30,31]. Η παρουσία των φουλερενίων στα ορυκτά αυτά δεν αποτελεί, εντούτοις, γενικό κανόνα για την ύπαρξη φουλερενίων σε ορυκτά αλλά μάλλον οφείλεται σε τοπικής έκτασης φαινόμενα. Τα υψηλά ποσά ενέργειας που απαιτούνται κατά το σχηματισμό τους ανταποκρίνονται σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές που απαντώνται κατά την πτώση κεραυνών. Σε συνδυασμό με την υψηλή περιεκτικότητα των πετρωμάτων σε άνθρακα φαίνεται πως οδήγησαν στο σχηματισμό φουλερενίων στις περιοχές από όπου ελήφθησαν τα δείγματα. Έχει επίσης αναφερθεί ότι κοινά ανθρακικά υλικά, όπως η βενζίνη και ο λιθάνθρακας, μπορούν να αποτελέσουν πρώτες ύλες για την παραγωγή φουλερενίων [32,33]. Η εύκολη και ευρείας κλίμακας παρασκευή φουλερενίων μέσω της εξάχνωσης του γραφίτη ή της καύσης υδρογονανθράκων αποτελεί την αδιαμφισβήτητη και πιο αποδοτική μέθοδο παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων φουλερενίων.

Οι δομές των φουλερενίων C<sub>60</sub> και C<sub>70</sub> επιβεβαιώθηκαν <sup>13</sup>C-NMR φασματομετρία [39,40,41]. Το φάσμα του C<sub>60</sub> έχει μόνο μία κορυφή στα 143.2 ppm ενδεικτική της εικοσαεδρικής ή συμμετρίας του μορίου ενώ το C<sub>70</sub> εμφανίζει 5 κορυφές στα

130.8ppm (10 άτομα C),144.4ppm(20 άτομα C),147.8ppm(10 άτομα C),148.3ppm(20 άτομα C), 150.8ppm(10 άτομα C) ενδεικτικό της  $D_{5h}$  συμμετρίας του.

Επίσης επιβεβαιώθηκαν οι δομές τους και με κρυσταλλογραφικές μελέτες των συμπλόκων  $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(n^2-C_{60})$ ,  $C_{60}(O_5O_4)(4\text{-tert-βουτυλοπυριδίνη})_2$  και  $[(n^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$  [42,43]. Στο IR φάσμα το  $C_{60}$  παρουσιάζει λόγω της υψηλής του συμμετρίας τέσσερις απορροφήσεις στους 527, 576.6, 1182.5 και 1429 κυματαριθμούς  $cm^{-1}$  ενώ το φάσμα IR του  $C_{70}$  παρουσιάζει 12 απορροφήσεις. Το φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) του  $C_{60}$  αποτελείται από ισχυρές απορροφήσεις στα 213, 257, 329 nm και απορρόφησεις χαμηλότερης έντασης (500, 540, 570, 600 και 625 nm) ενώ το φάσμα του  $C_{70}$  αποτελείται από έξι ισχυρές απορροφήσεις και από χαμηλότερης έντασης κορυφές (500, 600, 620, 645 και 655 nm) [44,45].

## 2.5.Χημικές Αντιδράσεις του $C_{60}$

Η σύνθεση εξωεδρικά τροποποιημένων παραγώγων του  $C_{60}$  αποτελεί πρόκληση για την σύγχρονη συνθετική χημεία καθώς με αυτό τον τρόπο υπάρχει η δυνατότητα συνδυασμού των ιδιοτήτων του  $C_{60}$  με αυτές άλλων χαρακτηριστικών ομάδων ή ενώσεων. Αντίθετα, η ενδοεδρική τροποποίηση του  $C_{60}$  ευνοείται λόγω της αδράνειας του εσωτερικού του κλωβού. Αυτό οφείλεται στο ότι τα p τροχιακά του φουλερένιου εκτείνονται πολύ περισσότερο προς το εξωτερικό του μορίου παρά προς το εσωτερικό, επιτρέποντας έτσι καλύτερη επικάλυψη με τα αντίστοιχα τροχιακά της εισερχόμενης ομάδας. Επιπλέον, ο σχηματισμός ομοιοπολικών δεσμών στο εσωτερικό του κλωβού του  $C_{60}$  συνοδεύεται από μεγάλη αύξηση των τάσεων στο μόριο, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει κατά την εξωεδρική τροποποίηση. Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες κατηγορίες αντιδράσεων εξωεδρικής χημικής τροποποίησης του  $C_{60}$ .

### 2.5.1.Αντιδράσεις Κυκλοπροσθήκης

Οι αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης αποτελούν μία από τις πλέον χρησιμοποιούμενες μεθόδους χημικής τροποποίησης των φουλερενίων. Λαμβάνουν χώρα αποκλειστικά στους [6,6]-διπλούς δεσμούς και το  $C_{60}$  δρα σαν διενόφιλο, διπολαρόφιλο ή ενόφιλο αντιδραστήριο.

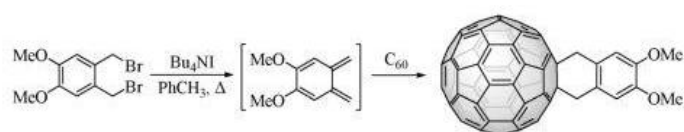
Οι κυριότερες αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης στο φουλερένιο είναι:

1. Οι [4+2] κυκλοπροσθήκες, όμοια με τις αντιδράσεις Diels-Alder και Hetero-Diels-Alder όπου το  $C_{60}$  δρα ως διενόφιλο.
2. Οι [3+2] κυκλοπροσθήκες με 1,3-δίπολα.



3. Οι θερμικές ή φωτοχημικές [2+2] κυκλοπροσθήκες.
4. Οι [2+1] και [8+2] κυκλοπροσθήκες.

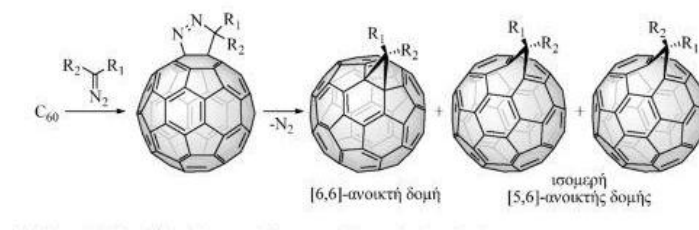
Η πιο συνηθισμένη αντίδραση κυκλοπροσθήκης είναι η [4+2] προσθήκη ενός μεγάλου αριθμού συζυγιακών διενίων στο C<sub>60</sub> (σχήμα 11). Τα διένια (π.χ υποκατεστημένα βουταδιένια) αντιδρούν με το C<sub>60</sub> είτε απευθείας, είτε μετά από την *in situ* παρασκευή τους [46,47]. Στις [4+2] κυκλοπροσθήκες ο [6,6]-διπλός δεσμός συμπεριφέρεται σαν ένα ηλεκτρονιόφιλο 2π ηλεκτρονίων (διενόφιλο). Ωστόσο υπάρχουν δύο περιπτώσεις όπου μια διενική ομάδα σε φουλερενικό σκελετό δρα ως πυρηνόφιλο 4π ηλεκτρονίων (ενόφιλο) [48]. Τέτοιες αντιδράσεις έχει προταθεί ότι προχωρούν μέσω σταδιακού [49] ή σύγχρονου [50] μηχανισμού που εξαρτάται από την ηλεκτρονική δομή των διενίων. Σε μερικές περιπτώσεις, όπως η αντίδραση του C<sub>60</sub> με ανθρακένια ή το κυκλοπενταδιένιο, ο σχηματισμός των προϊόντων είναι αντιστρεπτός. Σε άλλες περιπτώσεις τα προϊόντα που σχηματίζονται είναι πολύ σταθερά ώστε δεν ευνοείται η *retro*-Diels-Alder αντίδραση, όπως συμβαίνει κατά την αντίδραση παραγώγων των ο-κινодиμεθανίων με το C<sub>60</sub> οπότε και προκύπτει ένας αρωματικός δακτύλιος.



**Σχήμα 11 :** [4+2] αντίδραση κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> με *in situ* παραγόμενο διένιο [105].

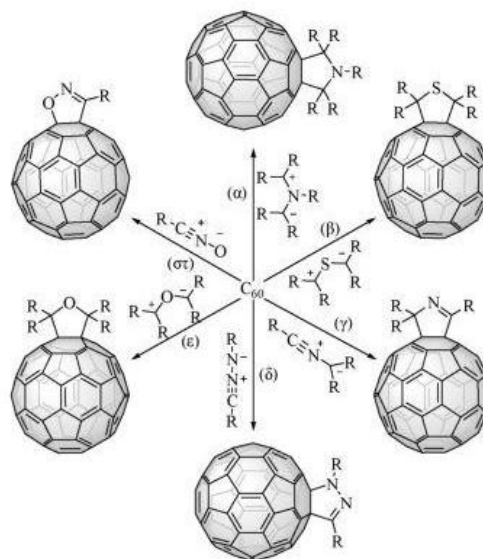
Οι θερμικές [3+2] κυκλοπροσθήκες διαζω-ενώσεων (π.χ διαζωαλκάνια, διαζωαμίδια και διαζωεστέρες) ή αζιδίων με το C<sub>60</sub> οδηγεί στο σχηματισμό φουλεροπυραζολίων ή φουλεροτριαζολινών, αντίστοιχα (σχήμα 12). Θερμόλυση αυτών των προϊόντων μετά την αποβολή N<sub>2</sub> δίνει ως κινητικά προϊόντα τα αντίστοιχα ανοικτά [5,6]-γεφυρωμένα μεθανο-ιμινοφουλερένια, διατηρώντας ανέπαφο το σύστημα 60-π ηλεκτρονίων του αρχικού C<sub>60</sub> [51]. Οι αντίστοιχες κλειστές [6,6]-γεφυρωμένες δομές με 58-π ηλεκτρόνια σχηματίζονται μόνο σε πολύ μικρές ποσότητες. Ωστόσο, εάν οι υποκαταστάτες στη μεθανό- ή ιμινο-γέφυρα περιέχουν τουλάχιστον έναν υποκαταστάτη όπως η φαινυλό- ή η αλκοξυαρθόνηλο- ομάδα που σταθεροποιεί ριζικά ενδιάμεσα, λαμβάνει εύκολα χώρα η θερμική επαναδιευθέτηση από το [5,6]-γεφυρωμένο στο θερμοδυναμικά σταθερότερο [6,6]-γεφυρωμένο ισομερές του C<sub>60</sub> που σε μερικές περιπτώσεις είναι ποσοτική. Η φωτοχημική αποβολή N<sub>2</sub> οδηγεί κυρίως σε [6,6]-προϊόντα. Ο αποκλειστικός σχηματισμός ανοικτών [5,6]-γεφυρωμένων και κλειστών [6,6]-γεφυρωμένων ισομερών είναι συνέπεια της αρχής ελαχιστοποίησης των [5,6]-διπλών δεσμών. Ο σχηματισμός [6,6]-ανοικτών και

[5,6]-κλειστών δομών γεφυρωμένων στερεοισομερών,θα εισήγαγε στο μόριο του φουλερενίου τρεις και δύο[5,6]-διπλούς δεσμούς αντίστοιχα.



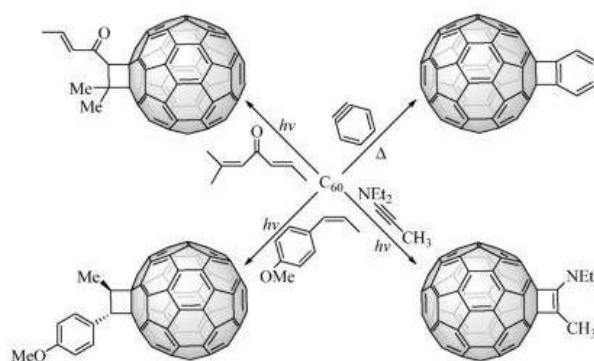
**Σχήμα 12:** [3+2] κυκλοπροσθήκη του  $C_{60}$  με διαζωαλκάνια [105].

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και άλλες [3+2] κυκλοπροσθήκες 1,3-διπύλων στο  $C_{60}$  ετκός των διαζωενώσεων και αζιδίων. Τέτοια παραδείγματα αποτελούν 1,3-διπολικές κυκλοπροσθήκες του  $C_{60}$  με: (α) αζωμεθινικά υλίδια, (β) θειοκαρβόνυλο υλίδια, (γ) υλίδια νιτριλίου, (δ) νιτριλιμίνες, (ε) καρβονυλό υλίδια και (στ) νιτριλοξειδία (σχήμα 13)]. Μεταξύ όλων αυτών των αντιδράσεων, η [2+3] κυκλοπροσθήκη με αζωμεθινικά υλίδια είναι πλέον πρακτική μέθοδος για την χημική τροποποίηση του  $C_{60}$  [52].



Σχήμα 13 : Αντιδράσεις [3+2] κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> με 1,3-δίπολα [105].

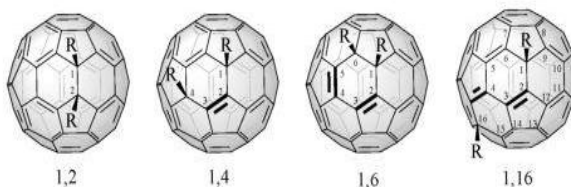
Οι [2+2] κυκλοπροσθήκες του φουλερένιου με ακόρεστα υποστρώματα πραγματοποιούνται θερμικά ή φωτοχημικά. Η πρώτη [2+2] κυκλοπροσθήκη στο C<sub>60</sub> που έχει αναφερθεί είναι η θερμική κυκλοπροσθήκη του βενζύνιου (σχήμα 14) [53]. Ηλεκτρονιακά πλούσια υποστρώματα, όπως τα τετραλκοξυαιθυλένια και οι ιναμίνες [54], δίνουν [2+2] φωτοχημικές κυκλοπροσθήκες με το C<sub>60</sub> σχηματίζοντας τα αντιστοίχα κυκλοβουτανικά παράγωγα. Οι φωτοχημικές [2+2] κυκλοπροσθήκες των παραπάνω ακόρεστων υποστρωμάτων γίνονται μέσω της ηλεκτρονιόφιλης τριπλά διεγερμένης κατάστασης του C<sub>60</sub>. Επίσης, έχουν αναφερθεί [2+2] κυκλοπροσθήκες με κυκλικές [55] και άκυκλες [56] ενόνες. Το τριπλά διεγερμένο φουλερένιο αποκλείστηκε σαν το δραστικό ενδιάμεσο για την πραγματοποίηση των παραπάνω προσθήκων, βασιζόμενοι στην παρατήρηση ότι οι αντιδράσεις αυτές δεν πραγματοποιούνται με ακτινοβολή στα 532 nm (μήκος κύματος όπου διεγείρεται μόνο το C<sub>60</sub>). Ο μηχανισμός που έχει προταθεί, περιλαμβάνει την προσθήκη της τριπλά διεγερμένης κατάστασης της ενόνης στο C<sub>60</sub>, που οδηγεί στο σχηματισμό ενός 1,4-δίριζου ενδιάμεσου [56].



Σχήμα 14 : [2+2] κυκλοπροσθήκες του φουλερένιου με ακόρεστα υποστρώματα [105].

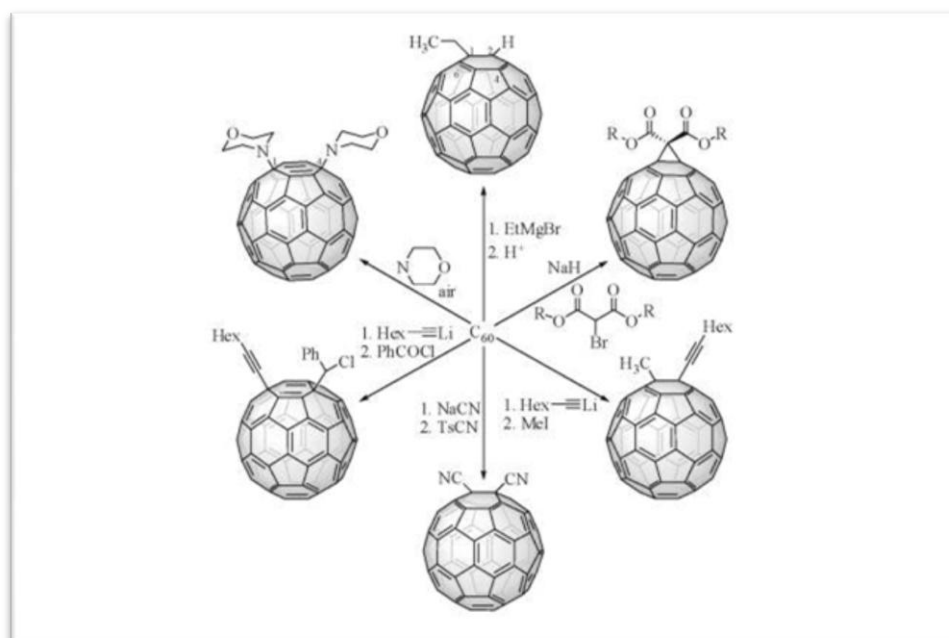
### 2.5.2. Αντιδράσεις Πυρηνόφιλης Προσθήκης και Προσθήκης μέσω Ριζών

Πυρηνόφιλα αντιδραστήρια και ελεύθερες ρίζες προστίθενται πολύ γρήγορα στους ηλεκτρονιόφιλους [6,6]-διπλούς δεσμούς του ηλεκτρονικά φτωχού  $C_{60}$  [57]. Αυτές οι αντιδράσεις είναι από τις πρώτες που έχουν μελετηθεί στην χημεία των φουλερενίων. Στην περίπτωση πυρηνόφιλης προσθήκης, το αρχικά σχηματιζόμενο ενδιάμεσο ανιόν ( $NuC_{60}^{n-}$ ) μπορεί να σταθεροποιηθεί: (α) με την προσθήκη ενός ηλεκτρονιόφιλου  $E^+$  (π.χ.  $H^+$ ) ή καρβοκατιόντος, αποδίδοντας υποκατεστημένα διυδρο-φουλερένια  $C_{60}ENU$  ή πολυυδροφουλερένια  $C_{60}(ENU)_n$ , με προσθήκη ουδέτερων ηλεκτρονιόφιλων  $E-X$ , όπως αλκυαλογονίδια, παρέχοντας  $C_{60}ENU$  ή  $C_{60}(ENU)_n$ , (γ) με μία αντίδραση  $S_Ni$  ή αντίδραση εσωτερικής προσθήκης, δίνοντας μευανοφουλερένια και κυκλοεξανοφουλερένια, αντίστοιχα (το ίδιο το πυρηνόφιλο περιέχει μια αποχωρούσα ομάδα, μηχανισμός προσθήκης / απόσπασης) και (δ) με οξείδωση (από τον αέρα) δίνοντας για παράδειγμα,  $C_{60}ENU_2$  [57, 58]. Αν και ένας μεγάλος αριθμός ισομερών  $C_{60}ENU$  είναι πιθανός, προτιμάται η 1,2-προσθήκη. Η πυκνότητα φορτίου στο αρχικά σχηματιζόμενο προϊόν  $NuC_{60}^-$  είναι μεγαλύτερη στη θέση 2 και μικρότερη στη θέση 4. Μόνο σε περιπτώσεις όπου η εισαγωγή υποκαταστάτων στο  $C_{60}$  συνοδεύεται από εισαγωγή στρεοχημικών παρεμποδισμών, μπορεί να λάβει χώρα εναλλακτικά ή αποκλειστικά, 1,4-προσθήκη ή 1,6-προσθήκη (στις θέσεις 1 και 16). Η προσθήκη είναι θερμοδυναμικά σταθερότερη αφού αντιπροσωπεύει τη μόνη δομή Kekule που δεν περιλαμβάνει διπλό δεσμό σε πενταμελή δακτύλιο. Στις περιπτώσεις των 1,4-, 1,6- και 1,16- παραγώγων, η δομή Kekule ελάχιστης ενέργειας περιλαμβάνει ένα ή δύο διπλούς δεσμούς σε πενταμελείς δακτύλιους στο  $C_{60}$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 15. Ακόμη, στα 1,2-διυδρο[59]φουλερένια η εναλλαγή στα μήκη δεσμών ανάμεσα στους [6,6]-δεσμούς και στους [5,6]-δεσμούς διατηρείται πλήρως (σημαντικές διαφοροποιήσεις στο μήκος του δεσμού παρατηρούνται μόνο στη άμεση γειτονία των εισερχόμενων υποκαταστάτων) [61], γεγονός που βεβαιώνει ότι τα 1,2-διυδροφουλερένια είναι ελάχιστα διαφοροποιημένα μόρια από το ίδιο το  $C_{60}$ .



Σχήμα 15: Θέσεις προσθήκης του  $C_{60}$  [105].

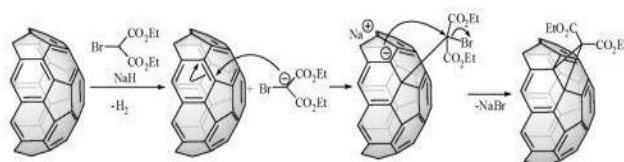
Χαρακτηριστικά παραδείγματα πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων που αντιδρούν με το φουλερένιο σχηματίζοντας 1,2 –προϊόντα προσθήκης,είναι τα αντιδραστήρια Grignard και οι οργανολιθικές ενώσεις [62], καθώς και οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες (σχήμα 16) [63]. Τα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια που δημιουργούνται με αποπρωτονίωση α-αλογονοεστέρων και α-αλογονοκετονών από διάφορες βάσεις, αντιδρούν με το C<sub>60</sub> σχηματίζοντας κυκλοπροπανικά προϊόντα προσθήκης στους [6,6]-διπλούς δεσμούς του C<sub>60</sub> (αντίδραση Bingel) (σχήμα 16) [64].



Σχήμα 16 : Χαρακτηριστικά παραδείγματα πυρηνόφιλης προσθήκης στο C<sub>60</sub>[105].

Η αντίδραση περιλαμβάνει δύο στάδια: αρχικά λαμβάνει χώρα πυρηνόφιλη προσθήκη ανιόντων α-αλογονοεστέρων ή α-αλογονοκετόνων πάνω στο φουλερένιο και στην συνέχεια υποκατάσταση του αλογόνου προς σχηματισμό του αντίστοιχου μεθανοφουλερενίου μέσω μηχανισμού ενδομοριακής πυρηνόφιλης υποκατάστασης (S<sub>N</sub>i) παρουσία κάποιας βάσης (σχήμα 17). Πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βάσεις καθώς δίνουν προϊόντα προσθήκης στο C<sub>60</sub>. Με τον ίδιο τρόπο πραγματοποιούνται και οι αντιδράσεις του C<sub>60</sub> με σιλυλο-κετεν-ακετάλες, σιλυλο-κετεν-θειοακετάλες και σιλυλο-

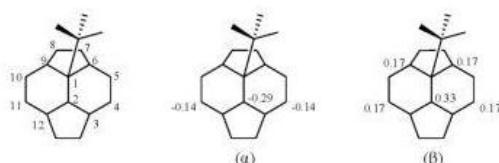
ενολαιθέρες, φωσφονιακά υλίδια, υλίδια του θείου και άλλων πρόδρομων μη-μηλονικών καρβανιόντων τα οποία διαθέτουν όξινα προϊόντα [65,66].



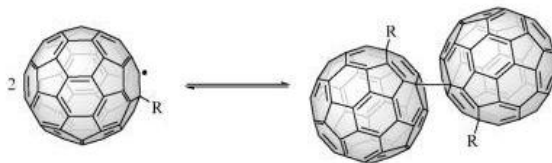
**Σχήμα 17:** Μηχανισμός της αντίδρασης Bingel κατά την πυρηνόφιλη προσθήκης του βρωμό-μηλονικού αιθυλεστέρα στο C<sub>60</sub> [105].

Η προσθήκη ριζών όπως,  $R_3C^-$ ,  $R_3C_i^-$ ,  $R_3S_n^-$  και  $RS^-$ , οι οποίες παράγονται χημικά, φωτοχημικά ή θερμικά, οδηγεί επίσης σε υποκατεστημένα διϋδρο- ή πολυϋδρο-φουλερένια με την ίδια προτίμηση στον τύπο προσθήκης (π.χ 1,2-προσθήκη) στο C<sub>60</sub>. Όσον αφορά τον τύπο προσθήκης στο C<sub>60</sub>, η πυρηνόφιλη προσθήκη και η προσθήκη μέσω ριζών είναι στενά συνδεδεμένες μεταξύ τους και σε αρκετές περιπτώσεις είναι δύσκολο να διακριθεί ποιος από τους δύο μηχανισμούς υπερισχύει. Για παράδειγμα το πρώτο στάδιο της αντίδρασης του C<sub>60</sub> με αμίνες είναι η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από την αμίνη στο φουλερένιο. Τα τελικά προϊόντα (αμινοφουλερένια) σχηματίζονται μέσω μίας πολύπλοκης αλληλουχίας σταδίων, τα οποία στις περισσότερες περιπτώσεις είναι άγνωστα και πιθανότατα περιλαμβάνουν ριζική αναδιάταξη, αποπρωτονίωση και οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Η πυκνότητα φορτίου ή spin των πρωταρχικών προϊόντων  $RC_{60}^-$  ή  $RC_{60}$  που σχηματίζονται από πυρηνόφιλη ή ριζική προσθήκη, αντίστοιχα είναι μεγαλύτερη στην θέση 2 και μικρότερη στην θέση 4, 11, 6 και 9 (σχήμα 18) [67]. Τα προϊόντα προσθήκης  $R_nC_{60}$  (n=1,3,5) ανιχνεύονται με φασματοσκοπία ESR, από την οποία αντλούνται πληροφορίες σχετικά με την συμμετρία των ριζικών ενδιάμεσων καθώς και τον απεντοπισμό του ασύζευκτου ηλεκτρονίου σε αυτά (σχήμα 19).

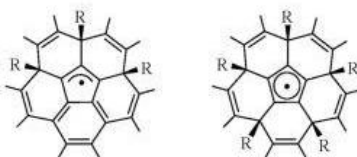


**Σχήμα 18:** Κατανομή (α) φορτίου και (β) spin στα ενδιάμεσα  $t\text{-BuC}_{60}^-$  και  $t\text{-BuC}_{60}^+$  αντίστοιχα [105].



**Σχήμα 19:** Ισορροπία ανάμεσα στην ελεύθερη ρίζα  $RC_{60}$  και το 1,4-διμερές  $RC_{60}^{\cdot}C_{60}R$  [105].

Όταν οι αντιδράσεις προσθήκης ριζών στο  $C_{60}$  πραγματοποιούνται με περίσσεια των πρόδρομων ενώσεων, τότε έχουμε το σχηματισμό προϊόντων πολλαπλής προσθήκης. Προκειμένου να προσδιοριστεί η δομή των προϊόντων αυτών, πραγματοποιήθηκαν ESR μελέτες με την χρήση επισημασμένων με  $^{13}\text{C}$  σε βενζυλική θέση βενζυλικων ριζών, οι οποίες απέδειξαν το σχηματισμό αλλυλικών και κυκλοπενταδιενυλο ριζικών ενδιάμεσων [68]. Τα ενδιάμεσα αυτά προκύπτουν από την προσθήκη τριών ή πέντε άλκυλο ριζών, σε τρεις ή πέντε γειτονικούς διπλούς δεσμούς στη δομική μονάδα του [5] ραδιαλενίου, αντίστοιχα (σχήμα 20).



**Σχήμα 20:** Αλλυλική και κυκλοπενταδιενυλική ρίζα του  $C_{60}$  [105].

### 2.5.3. Αντιδράσεις Αναγωγής

Εφόσον το  $C_{60}$  αποτελεί ένα ισχυρά ηλεκτρονιόφιλο μόριο και ως εκ τούτου, δίνει αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων με ηλεκτροθετικά μέταλλα, οργανικούς δότες ηλεκτρονίων και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις αναγωγής σχηματίζοντας τα αντίστοιχα άλατα [69]. Το σημαντικό με τις αντιδράσεις αναγωγής του  $C_{60}$  είναι ότι μερικά από τα άλατα που σχηματίζονται εμφανίζουν υπεραγώγιμες και σιδηρομαγνητικές ιδιότητες, ενώ αποτελούν και δραστικά ενδιάμεσα για περαιτέρω χημική

τροποποίηση του με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια. Μελέτες κυκλικής βολταμετρίας έχουν δείξει ότι  $C_{60}$  μπορεί σε έξι στάδια να προσλάβει αντιστρεπτά έως και έξι ηλεκτρόνια σχηματίζοντας το ανιόν  $C_{60}^{6-}$  [70].

Από τις αντιδράσεις αναγωγής των φουλερενίων ιδιαίτερα γνωστές είναι αυτές με ηλεκτροθετικά μέταλλα όπως αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες προς το σχηματισμό των αντίστοιχων αλάτων. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται σε πολικούς διαλύτες, όπως το ακετονιτρίλιο, το τετραύδροφουράνιο και η αμμωνία. Σε αντίθεση με τα ουδέτερα φουλερένια, τα ανιόντα τους λόγω του φορτίου που φέρουν, είναι διαλυτά σε αυτούς τους διαλύτες. Μάλιστα, η ανακάλυψη ότι τα άλατα αυτά των φουλερενίων εμφανίζουν υπεραγωγίμες ιδιότητες αποτελεί μέχρι και σήμερα μια από τις σημαντικότερες ανακαλύψεις στο πεδίο των φουλερενίων [71].

Το  $K_3C_{60}$  είναι το πρώτο άλας του φουλερενίου στο οποίο παρατηρήθηκε υπεραγωγιμότητα σε  $T_c = 19.3K$ . Στην συνέχεια ακολούθησε η σύνθεση ενός μεγάλου αριθμού απλών αλλά και μικτών αλάτων του φουλερενίου του τύπου  $M^1_n M^2_m C_{60}$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$  με  $n, m = 1$  έως 6), για τα οποία μελετήθηκαν οι ιδιότητες τους στη στερεά κατάσταση. Το  $C_{53}C_{60}$  εμφανίζει υπεραγωγιμότητα στους 38K, η υψηλότερη  $T_c$  που έχει βρεθεί μέχρι σήμερα για μοριακό υλικό.

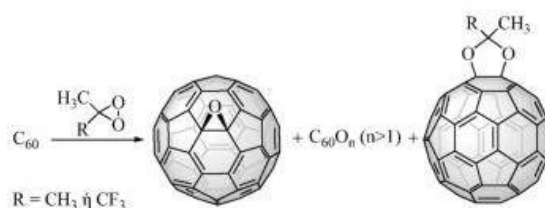
#### 2.5.4. Οξειδώσεις και Αντιδράσεις με Ηλεκτρονιόφιλα Αντιδραστήρια

Αν και η αναγωγή των φουλερενίων είναι πολύ πιο εύκολη από την οξείδωση τους, έχουν αναφερθεί αρκετές περιπτώσεις οξειδωτικής τροποποίησης των φουλερενίων καθώς και ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στο  $C_{60}$  [72]. Οξυγονωμένα φουλερένια  $C_{60}O_n$  έχουν βρεθεί στο μίγμα φουλερενίων που παράγεται κατά εξάχνωση του γραφίτη. Ο σχηματισμός αυτών των οξειδίων οφείλεται στην παρουσία μικρής ποσότητας μοριακού οξυγόνου στον αντιδραστήρα παρασκευής. Μίγματα  $C_{60}O_n$  ( $n \leq 5$ ) μπορούν επίσης να παραχθούν μέσω ηλεκτροχημικής οξείδωσης του  $C_{60}$  ή μέσω φωτόλυσης του ακατέργαστου εκχυλίσματος φουλερενίων. Πιο δραστικές συνθήκες, όπως η ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία σε εξάνιο ή η θερμάνση παρουσία οξυγόνου [73], οδηγούν σε εκτεταμένη οξυγόνωση ή θραυσμάτωση του  $C_{60}$  [74].

Το [6,6]-κλειστό ισομερές του  $C_{60}$  σχηματίζεται είτε με ακτινοβολία διαλύματος  $C_{60}$  με μοριακό οξυγόνο σε βενζόλιο, είτε με προσθήκη του διμεθυλοδιοξιρανίου στο  $C_{60}$ , οπότε μαζί με το εποξείδιο σχηματίζεται και ένα 1,3-διοξολανικό παράγωγο (σχήμα 21). Αντίθετα, όταν χρησιμοποιηθεί το δραστικότερο μεθυλ(τριφθορομεθυλ)διοξιράνιο, σε πιο ήπιες συνθήκες, αυξάνεται η απόδοση του  $C_{60}O$  ενώ δεν σχηματίζεται το 1,3-διοξολανικό παράγωγο (σχήμα 20) [75]. Το διοξολάνιο είναι δευτερεύον προϊόν και δε διασπάται σε εποξείδιο και ακετόνη ούτε έπειτα από θέρμανση στους 110 °C για 24 ώρες. Έχει προταθεί ότι τα δύο

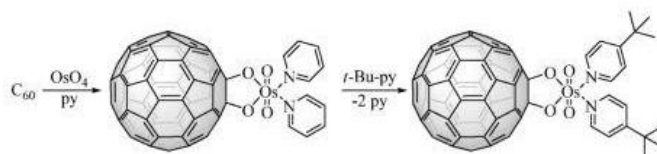


προϊόντα της οξειδωσης σχηματίζονται με δύο διαφορετικές μεταξύ τους πορείες. Το εποξείδιο απομονώνεται με παρασκευαστική χρωματογραφία HPLC, ενώ κατά την έκλυση του από την στήλη χρωματιγραφίας με στατική φάση αλουμίνα, μετατρέπεται ποσοτικά σε C<sub>60</sub>O. Κάτω από διαφορετικές συνθήκες σχηματίζεται και το [5,6]-ανοικτό ισομερές του C<sub>60</sub>O.



**Σχήμα 21:** Οξείδωση του C<sub>60</sub> από το διμεθυλδιοξιδιάνιο ή το μεθυλ(τριφθορομεθυλ)-διοξιδιάνιο [105].

Η αντίδραση του C<sub>60</sub> με το τετροξείδιο του οσμίου παρουσία πυριδίνης σχηματίζει τον οσμικό εστέρα που φαίνεται στο Σχήμα 22. Το παράγωγο αυτό λαμβάνεται σε υψηλές αποδόσεις, ενώ αποσυντίθεται όταν θερμανθεί υπό κενό. Η αντικατάσταση των δύο μορίων της πυριδίνης από δυο μόρια 4-tert-βουτυλο-πυριδίνης οδηγεί στο σχηματισμό ενός νέου εστέρα, ο οποίος λόγω καλύτερης διαλυτότητας σχηματίζει κρυστάλλους υψηλής ποιότητας.



**Σχήμα 22 :** Αντίδραση οσμυλίωσης του C<sub>60</sub> [105].

Η οξείδωση του C<sub>60</sub> σε C<sub>60</sub><sup>-</sup> μπορεί να επιτευχθεί μέσω φωτοεπαγώμενης μεταφοράς ηλεκτρονίου (Photoinduced Electron Transfer, PET). Σε αυτήν την περίπτωση ένα ηλεκτρόνιο από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση του C<sub>60</sub> (<sup>3</sup>C<sub>60</sub><sup>\*</sup>), μεταφέρεται σε έναν ισχυρό δέκτη ηλεκτρονίων όπως p-chloranil, p-βενζοκινόνη, τετρακυανο-p-κινודιμεθάνιο (TCNQ) ή τετρακυανο-αιθυλένιο (TCNE), με την χρήση κάποιας πρόσθετης βοηθητικής ένωσης όπως το Sc(OTf)<sub>3</sub> ή τριφθορομεθανοσουλφονικό οξύ. Επιπλέον, πολυαλογονωμένα παράγωγα του

φουλερενίου  $C_{60}X_n$  ( $X=F, Cl, Br$ ) έχουν συντεθεί με διαφορές μεθόδους. Η φθορίωση του  $C_{60}$  πραγματοποιείται με κατεργασία του με  $XeF_2$ , είτε με διαβίβαση αερίου  $F_2$  υπό χαμηλή πίεση [76]. Το κύριο σχηματιζόμενο προϊόν είναι το  $C_{60}F_{48}$ . Η πολυχλωρίωση του  $C_{60}$  γίνεται είτε με διαβίβαση αερίου  $Cl_2$  σε θερμοκρασίες από 250 έως 400 °C, είτε με κατεργασία του  $C_{60}$  με υγρό χλώριο στους -35°C. Η σταθερότητα των αλογονωμένων φουλερενίων είναι όμοια με αυτή των οργανικών αλογονιδίων, δηλαδή ακολουθεί τη σειρά: βρώμο < χλώριο < φθόρο-φουλερένια [77]. Τα αλογονωμένα φουλερένια είναι πολύ δραστηκότερα από τα αντίστοιχα αλογονοαλκάνια και είναι ευαίσθητα σε πυρηνόφιλη υποκατάσταση από την υγρασία της ατμόσφαιρας, ιδιαίτερα παρουσία και κάποιου άλλου διαλύτη.

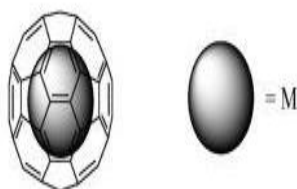
Η αντίδραση των φουλερενίων με το οξύ κατά  $LewisBH_3$ , έχει χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση υδρογονωμένων φουλερενίων [78]. Επιπλέον και άλλα οξέα κατά  $Lewis$  όπως  $AlBr_3, TiCl_4, SnCl_4$  και  $FeCl_3$ , έχουν αντιδράσει με το  $C_{60}$ .

Όταν αυτές οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε  $CS_2$  καθιζάνουν σύμπλοκα φουλερενίου-οξέων  $Lewis$ . Η κατεργασία του  $C_{60}$  σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες με οξέα  $Lewis$ , όπως  $AlCl_3, AlBr_3, FeBr_3, FeCl_3, GaCl_3$  ή  $SbCl_5$  οδηγεί στη φουλερενίωση αρωματικών ενώσεων. Σε αυτήν την περίπτωση, το οξύ  $Lewis$  δρά σαν καταλύτης και αυξάνει την ηλεκτροφιλικότητα του φουλερενίου  $C_{60}$ .

## 2.6. Ενδοεδρικά φουλερένια

Η σφαιρική δομή των φουλερενίων επιτρέπει των εγκλωβισμών ατόμων στην εσωτερική του κοιλότητα. Έχει παρατηρηθεί με φασματοσκοπία μάζας T.O.F (Timeofflight) ο σχηματισμός του ενδοεδρικού συμπλόκου του λανθανίου με το  $C_{60}$  κατά την εξάχνωση με laser γραφίτη εμπλουτισμένου με  $LaCl_3$  [79]. Το σύμβολο @ υποδηλώνει ότι το άτομο που αναγράφεται πριν από αυτό εντοπίζεται στο εσωτερικό του φουλερενίου. Για παράδειγμα το ενδροεδρικό φουλερένιο  $M@C_{60}$  περιέχει στο εσωτερικό του το μέταλλο  $M$  (σχήμα 23). Η ποσοτική παρασκευή ενδροεδρικών συμπλόκων των μετάλλων πραγματοποιείται είτε με εξάχνωση μεικτής ράβδου γραφίτη εμπλουτισμένου με οξείδια [80] ή καρβίδια των μετάλλων σε τόξο [81]. Έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία η παρασκευή ενδροεδρικών φουλερενίων με  $La, Y, Sc, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$  και  $Er$ . Τα ενδροεδρικά σύμπλοκα  $M@C_{82}$  ( $M= Sc, La, Y$ ) παρουσιάζουν αξιωσημείωτη σταθερότητα, ενώ έχει αποδειχθεί με μελέτες με ESR ότι το μέταλλο βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση +3 και το φουλερένιο εμφανίζεται σαν τριανιόν. Άτομα ευγενών αερίων μπορούν επίσης να εγκλωβιστούν στην εσωτερική κοιλότητα των φουλερενίων. Η παρασκευή ενδροεδρικών συμπλόκων των ευγενών αερίων λαμβάνει χώρα σε συνθηκές υψηλής πίεσης (3000bar) και θερμοκρασίες (600 °C) [82]. Είναι πιθανή η προσωρινή διάνοιξη ενός ή δύο δεσμών του φουλερενίου και κατόπιν διεύδυση

του ατόμου στο εσωτερικό του φουλερενίου. Μετά την απομόνωση του φουλερενίου  $C_{60}$  σε μακροσκοπική ποσότητα υπήρξε μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον όσον αφορά στις ασυνήθιστες ιδιότητες του και τις πιθανές εφαρμογές του [83,84]. Οι προτεινόμενες εφαρμογές περιλαμβάνουν υλικά υψηλής αντοχής, οπτικές και ηλεκτρονικές συσκευές, φωτοκύτταρα, καταλύτες, ημιαγώγιμα και υπεραγώγιμα υλικά, ημιπερατές μεμβράνες, νανοσωλήνες κ.λ.π. Απαιτείται όμως επιπλέον έρευνα και ανάπτυξη νέων μεθόδων, ώστε οι δυνατότητες της νέας τάξης μορίων να γίνουν προσιτές και ίσως χρήσιμες στην σύγχρονη τεχνολογία.



Σχήμα 23 : Ενδοεδρικό φουλερένιο  $M@C_{60}[103]$  .

## 2.7. Εφαρμογές των τροποποιημένων φουλερενίων

Ο συνδυασμός των μοναδικών δομικών, φυσικοχημικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των φουλερενίων σε συνδυασμό με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των ομάδων που προστίθενται κατά τη χημική τροποποίηση τους μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων υλικών με τεράστια δυναμική σε ευρέως διαδεδομένες και εντυπωσιακές τεχνολογικές και βιολογικές εφαρμογές. Έχει παρασκευαστεί πλήθος οργανοφουλερενικών υλικών με ευαίωτες προοπτικές αναφορικά με εφαρμογές στη νανοτεχνολογία και τη βιοτεχνολογία, όπως σε ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές συσκευές, φωτοβολταϊκά, LEDs (light emitting diodes), θερμοτροπικούς υγρούς κρυστάλλους, αισθητήρες, μέσα αποθήκευσης της πληροφορίας, καθώς και στη φωτοδιάσπαση του DNA, στην παρεμπόδιση της HIV πρωτεΐσης, της φωτοδυναμική θεραπεία του καρκίνου και την πυρηνική

ιατρική. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν κάποια παραδείγματα μεθανοφουλερενίων με ενδιαφέρον σε εφαρμογές.

### 2.7.1.Φωτοβολταϊκά

Η υψηλή ηλεκτρονική συγγένεια των φουλερενίων οδήγησε στο σχηματισμό συμπλόκων μεταφοράς φορτίου με ασθενείς δότες, όπως συζυγιακά πολυμερή, χρήσιμα σε εφαρμογές φωτοβολταϊκών. Πράγματι, η παρασκευή τέτοιων συστημάτων επιβεβαίωσε την αρχική εκτίμηση και έδειξε επιπρόσθετα ότι κατά τη φωτοδιέγερση των σύνθετων υλικών –όταν και τα συστατικά του σύνθετου υλικού, φουλερένια και συζυγιακά πολυμερή είναι καλύτεροι δέκτες και δότες ηλεκτρονίων, αντίστοιχα- η μεταφορά ηλεκτρονίων γίνεται πολύ πιο αποτελεσματικά. Η χρήση τους για την παρασκευή φωτοδιόδων επεκτάθηκε σύντομα από τη χρήση C<sub>60</sub> στην ενσωμάτωση μεθανοφουλερενίων και άλλων παραγώγων. Τα παράγωγα του C<sub>60</sub> παρέκαμπταν εμπόδια γεωμετρικής φύσης και έδωσαν φωτοδιόδους με βελτιωμένες φωτοαποδόσεις [85,86]. Πρόσφατα, ο σχεδιασμός και η σύνθεση ηλιακών κελιών με σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες οδήγησε σε υλικά, όπου η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα δύο συστατικά, δότη και δέκτη ηλεκτρονίων, πραγματοποιείται σε όλη τη μάζα της συσκευής ενισχύοντας ακόμη περισσότερο το κύκλωμα του φωτοπαραγόμενου ρεύματος. Τα υλικά αυτά (“bulkheterojunction” συστήματα) αποτελούνται από ένα σκελετό συζυγιακού πολυμερούς (δότη ηλεκτρονίων) που φέρει άμεσα συνδεδεμένες ομοιοπολικά μέσω grafting ή tethering τις μονάδες των φουλερενικών παραγώγων που λειτουργούν ως δέκτες των ηλεκτρονίων[87,88].

### 2.7.2.Συστήματα μεταφοράς φορτίου

Τα φουλερένια όπως προαναφέρθηκε είναι πολύ καλοί δέκτες ηλεκτρονίων. Τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά είναι η χαμηλή ενέργεια επανοργάνωσης (reorganization) και η επιτάχυνση του διαχωρισμού του φωτοεπαγόμενου φορτίου που παρουσιάζουν σε διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων. Οι νέες προσδοκώμενες εφαρμογές περιλαμβάνουν συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα, και η μίμηση της φυσικής φωτοσύνθεσης[89,90]. Οι διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων μπορούν να ρυθμιστούν μέσω της ομοιοπολικής σύνδεσης δότη και δέκτη που έχουν ενσωματωμένες μονάδες φουλερενίων. Επιπρόσθετα, δίνεται η δυνατότητα στα συστήματα αυτά να μειώσουν την έκταση και την ταχύτητα ανασυνδυασμού του φορτίου (chargerecombination) ρυθμίζοντας κατάλληλα την απόσταση ή τη χωρική διάταξη της μονάδας του δότη από τη μονάδα του δέκτη χρησιμοποιώντας ανάλογα ευλύγιστες ή άκαμπτες ομάδες υδρογονανθρακικών αλυσίδων ή ακόμη και

στεροειδή ως γέφυρες, διατηρώντας ταυτόχρονα υψηλό βαθμό στο διαχωρισμό του φορτίου[91].

Έχουν παρασκευαστεί αρκετά υλικά αποτελούμενα από υβριδικά συστήματα δότη-δέκτη ηλεκτρονίων χρησιμοποιώντας οργανοφουλερένια που συντέθηκαν μέσω της αντίδρασης κυκλοπροπανίωσης Bingel. Η πλειοψηφία αυτών των υβριδικών συστημάτων διαθέτει ως μονάδα δέκτη ηλεκτρονίων πάντοτε το φουλερενικό κλωβό, ενώ το ρόλο του δότη παίρνουν χημικές οντότητες όπως πορφυρίνες, τετραθειαφουλβαλένια, φερροκένια, κινόνες ή αρωματικές ενώσεις πλούσιες σε ηλεκτρόνια που απορροφούν στην περιοχή του ορατού[92]. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον ερευνητικά ως προς τις τεχνολογικές εφαρμογές παρουσιάζουν α) η παρασκευή και διευθέτηση οξειδοαναγωγικώς ενεργών δομικών μονάδων στις οποίες να μπορεί να πραγματοποιηθεί μεταφορά ηλεκτρονίων σε περισσότερα από ένα βήματα, β) ο σχεδιασμός υπερμοριακών συστημάτων με χρωμοφόρα που δεν είναι συνδεδεμένα ομοιοπολικά και γ) η ενίσχυση της ιδιότητας του υβριδικού υλικού ως ηλεκτρονιακού δέκτη[93].

### 2.7.3. Οπτικές εφαρμογές

Το απεντοπισμένο π-σύστημα ηλεκτρονίων του φουλερενίου παίζει σημαντικό ρόλο στην ύπαρξη των ασυνήθιστων φωτοφυσικών ιδιοτήτων του. Το φάσμα απορρόφησης του  $C_{60}$  εμφανίζει ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους και πολύ ασθενή στην περιοχή του ορατού. Τα μονο-υποκατεστημένα φουλερένια έχουν διαφοροποιημένο φάσμα ειδικά στην περιοχή του ορατού, όπου η απορρόφηση φθάνει μέχρι την περιοχή του εγγύς υπεριώδους, σε αντίθεση με το  $C_{60}$  το οποίο δεν εμφανίζει αυτήν την απορρόφηση.

Ο οπτικός περιορισμός (optical limiting) είναι εξ ορισμού ένα μη-γραμμικό οπτικό φαινόμενο που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της οπτικής απορρόφησης με την αύξηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Λόγω του γεγονότος ότι η φωτοδιηγεμένη τριπλή κατάσταση του  $C_{60}$  μπορεί να απορροφά ακτινοβολία πιο αποτελεσματικά από τη θεμελιώδη, καθώς αυξάνεται η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας δεν αυξάνεται γραμμικά [94]. Ακόμη, το φάσμα απορρόφησης των μονο-υποκατεστημένων φουλερενίων διευρύνεται προς το εγγύς υπεριώδες ενώ η συμμετρία των τροποποιημένων υλικών είναι μικρότερη, σε σχέση με το μη υποκατεστημένο  $C_{60}$ . Λόγω των παραπάνω γεγονότων τα τροποποιημένα φουλερένια δημιουργούν την προσδοκία για τη χρήση τους σε εφαρμογές οπτικού περιορισμού[95].

Τα τροποποιημένα παράγωγα του  $C_{60}$  που φέρουν ομάδες πυριτίου μπορούν, γενικά, να διασπαρθούν ομογενώς σε γυάλινα υποστρώματα μέσω ομοιοπολικής σύνδεσής τους στο οξειδικό πλέγμα του γυαλιού, αποτρέποντας τη συσσωμάτωση των φουλερενίων παράγοντας κατ' αυτόν τον τρόπο υλικά ικανά για χρήσεις οπτικού περιορισμού[96].

#### 2.7.4. Κβαντικοί υπολογιστές

Η θεωρία της κβαντικής πληροφορίας έχει παρουσιάσει μεγάλη πρόοδο τα τελευταία χρόνια. Αποτέλεσμα είναι η ένταση των προσπαθειών για την εύρεση πρακτικών εφαρμογών που θα επιτρέψουν τη δημιουργία κβαντικών υπολογιστών. Η προσπάθεια για εύρεση τέτοιων εφαρμογών απευθύνεται κυρίως στους τομείς της νανοτεχνολογίας και αφορούν το μοριακό σχεδιασμό και την κατασκευή τέτοιων συσκευών. Αρχικά είχε δοθεί έμφαση στη χρήση νανοσωλήνων άνθρακα για τις εφαρμογές αυτές. Πρόσφατα, το ενδιαφέρον προσέλκυσε ενδοεδρικά φουλερένια που περιέχουν άζωτο ή φωσφόρο στο φουλερενικό κλωβό. Παρά το γεγονός ότι πρόκειται για δύο πολύ δραστικά στοιχεία ο εγκλωβισμός εντός του φουλερενικού κλωβού τα καθιστά αδρανή ως προς την εσωτερική επιφάνεια του  $C_{60}$ . Το spin των ηλεκτρονίων των εγκλωβισμένων ατόμων μπορεί να παίζει το ρόλο της κβαντικής πληροφορίας, με αντιστοίχιση των καταστάσεων «άνω» και «κάτω» του spin στις στοιχειώδεις κβαντικές καταστάσεις-πληροφορίες «0» και «1».

Έχουν παρασκευαστεί αρκετά σταθερά διμερή του  $C_{60}$  που φέρουν ένα εγκλωβισμένο άτομο N και είναι του τύπου  $N@(C_{60})_2$ [97]. Κατ' αυτόν τον τρόπο μπορούν να σχεδιαστούν μοριακές διευθετήσεις καλά απομονωμένων spin χρησιμοποιώντας αυτού του είδους ενδοεδρικά φουλερένια. Χρησιμοποιώντας ως αρχικά αντιδραστήρια καθαρά ενδοεδρικά φουλερένια είναι δυνατό να προκύψουν διμερή διπλά ενδοεδρικών φουλερενίων με μακριές ενδιάμεσες αλυσίδες. Σε αυτήν την περίπτωση τα ενδοεδρικά φουλερένια θα είναι του ίδιου τύπου.

#### 2.7.5. Ιατρικές και Βιοτεχνολογικές Εφαρμογές

Μεθανοφουλερενικά παράγωγα έχουν παρασκευαστεί και χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε ένα πλήθος ιατρικών και βιοτεχνολογικών εφαρμογών, όπως η φωτοδιάσπαση του DNA, η παρεμπόδιση της HIV πρωτεάσης, νευροπροστασία και απόπτωση (apoptosis). Ακόμη, η ιδιότητα του  $C_{60}$  να λειτουργεί ως φωτοευαισθητοποιητής για την παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης κατά την απόσβεση της τριπλής διηγευμένης κατάστασης του, δίνει τη δυνατότητα για χρήση του  $C_{60}$  ή των παραγώγων του σε αντικαρκινικές εφαρμογές [98]. Στο σχεδιασμό παραγώγων υποψήφιων για χρήση σε τέτοιου είδους εφαρμογές πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα εξής: α) η εισαγωγή των ομάδων τροποποίησης πρέπει να τοποθετείται σε συγκεκριμένες θέσεις του κλωβού, ώστε να είναι δυνατή η δημιουργία ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ή δεσμών υδρογόνου με τα αμινοξέα στόχους, και β) να ενσωματώνονται στο φουλερένιο πολικές ομάδες προκειμένου να καθίσταται το οργανοφουλερενικό υλικό υδατοδιαλυτό.

Η δυνατότητα συμμετοχής του  $C_{60}$  σε βιολογικές και ιατρικού ενδιαφέροντος εφαρμογές αποτέλεσε κίνητρο για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη παραγώγων συμβατών με βιολογικά περιβάλλοντα. Η αναζήτηση τρόπων για να χρησιμοποιηθούν οι ξεχωριστές ιδιότητες του  $C_{60}$  σε διαλύτες με μεγάλη

πολικότητα και ιδιαίτερα στο νερό, οδήγησε σε μια σειρά από προσπάθειες για την παρασκευή υδατοδιαλυτών παραγώγων[99]. Η ομοιοπολική σύνδεση οργανικών τμημάτων στους διπλούς δεσμούς που συνδέουν δύο εξαμελείς δακτυλίους στο μόριο του  $C_{60}$  παρείχε προϊόντα με ελκυστικά χαρακτηριστικά από πολύ υδατοδιαλυτά παράγωγα μέχρι και παράγωγα ικανά για στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων[100]. Η χαμηλή διαλυτότητα των φουλερενίων αποτελεί το μεγαλύτερο μειονέκτημα για την ανάπτυξη ιατρικών εφαρμογών τους. Κατ' αρχήν, το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με την εισαγωγή πολικών πλευρικών αλυσίδων[101] ή με τη σύνθεση θετικά φορτισμένων παραγώγων του  $C_{60}$ , [102] τρόποι που ενισχύουν την πολικότητα, τη διαλυτότητα και τη συνάφεια με τις βιολογικές μεμβράνες. Το περισσότερο υδατοδιαλυτό παράγωγο του φουλερενίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο κυκλοπροπανίωσης και ήταν ένα δενδριμερές του  $C_{60}$  που έφερε 18 υδροξυλομάδες. Σε άλλες αναφορές σχετικά με τη σύνδεση των οργανοφουλερενικών υλικών σε υποδοχείς και την παρεμπόδιση ενζυμικής δράσης, βρέθηκε ότι μονομηλονικά παράγωγα του  $C_{60}$  απενεργοποιούν εκλεκτικά τη νευρωνική συνθάση του οξειδίου του αζώτου με τρόπο που να αποτρέπεται από την ταυτόχρονη παρουσία της δισμουτάσης του σουπεροξειδίου και καταλάσης.

Επίσης ενδοεδρικά μεθανοφουλερένια έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετα για την ενίσχυση της αντίθεσης σε εφαρμογές μαγνητικής τομογραφίας. Σε αυτές τις εφαρμογές χρησιμοποιούνται χηλικά σύμπλοκα του γαδολινίου. Η χρήση ενδοεδρικών φουλερενίων αποτρέπει την τοξική δράση του  $Gd^{3+}$  καθώς το κρατά μακριά από το περιβάλλον των ιστών και βιομορίων, εντός του αδρανούς φουλερενικού κλωβού χωρίς να παρεμποδίζει τη λειτουργία του στη μαγνητική τομογραφία. Παράλληλα είναι δυνατή η εισαγωγή περισσότερων του ενός ατόμων  $Gd$  ενισχύοντας τη δράση του. Το κύριο πρόβλημα για την εφαρμογή των ενδοεδρικών  $Gd@C_{60}$  είναι η χαμηλή διαλυτότητα στα πολικά συστήματα των κυττάρων.

Αποτελεσματική τροποποίηση με τις κατάλληλες ομάδες καθιστούν το σύστημα διαλυτό σε πολικούς διαλύτες. Τροποποίηση μέσω της αντίδρασης Bingel παρείχε ένα προϊόν που περιείχε δέκα μηλονυλο-ομάδες,  $Gd@C_{60}[C(COONa)_2]_{10}$ . Το παράγωγο αυτό παρουσίασε την ίδια αποτελεσματικότητα με αυτή του εμπορικά διαθέσιμου χηλικού συμπλόκου του γαδολινίου ως προς τη μαγνητική απεικόνιση, διαθέτοντας τα πλεονεκτήματα που αναφέρθηκαν πιο πάνω.

## 2.8.Μειονεκτήματα και κινδύνοι

Τα νανοσωματίδια ως νέα υλικά με πληθώρα δυνατοτήτων εφαρμογής, εκτός των προαναφερθέντων βιολογικών και θεραπευτικών, προκαλούν ανησυχία στην παγκόσμια κοινή γνώμη, ως προς τις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον, στην εργασιακή υγιεινή αλλά και στην ανθρώπινη υγεία γενικότερα. Καταρχήν η μεγάλη τους επιφάνεια πιθανόν να καθιστά τα νανουλικά περισσότερο εύφλεκτα.

Απο την άλλη το μικροσκοπικό τους μέγεθος επιτρέπει να εισχωρούν παντού και φυσικά στο ανθρώπινο σώμα με άγνωστες προς το παρόν συνέπειες. Πιθανοί μηχανισμοί τοξικότητας δεν έχουν ακόμη διερευνηθεί. Η τοξική δράση των φουλερένιων έχει διαπιστωθεί ότι μειώνεται με την προσθήκη στα μόρια λειτουργικών ομάδων, ενώ εξαρτάται επίσης από το μέγεθος τους και άλλους παράγοντες που επηρεάζουν τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά. Περαιτέρω έρευνα για την ασφάλεια των νανουλικών αποτελεί προϋπόθεση για την ευρύτερη εφαρμογή τους τόσο στην θεραπευτική, όσο και στην τεχνολογία της καθημερινής ζωής γενικότερα.



### 3.Πειραματικό μέρος

#### 3.1.Παρασκευή Α-αμινοξέος

##### 3.1.1. Γενικά

Σκοπός του πειράματος ήταν η παρασκευή του α-αμινοξέος ,

$\text{Boc-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-COOH}$ , ώστε να χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης με φουλερένιο. Για το σκοπό αυτό η όλη διαδικασία ξεκίνησε με την διαμίνη 2,2 αιθυλενοδιοξυλ-δαιθυλαμίνη ( $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ). Αρχικά πραγματοποιήθηκε η προστασία της μιας αμινομάδας της διαμίνης με προσθήκη του αντιδραστηρίου  $\text{Boc}_2\text{O}$ , δι t-βουτυλοοξαλικός εστέρας ( $(\text{CH}_3)_3\text{COCOCOOC}(\text{CH}_3)_3$ ). Στη συνέχεια, η μη προστατευμένη αμινομάδα αντέδρασε με οξικό βενζυλοβρωμίδιο και το προϊόν υδρογνώθηκε προς σχηματισμό του α-αμινοξέος.

### 3.1.2 Οργανολογία

- Σφαιρική φιάλη 100ml
- Λουτρό λαδιού
- Θερμαντική πλάκα με μαγνητική ανάδευση
- Ψηκτήρας
- Αποστακτήρας με αντλία κενού (Rotavap)
- Αποστακτική στήλη
- Φιάλη εκχύλισης

### 3.1.3.Αντιδραστήρια

- Διαμίνη
- Διοξάνη
- Boc<sub>2</sub>O
- Διχλωρομεθάνιο
- Άνυδρο θειϊκό νάτριο
- Οξικός αιθυλεστέρας
- Οξικό βενζυλοβρωμίδιο
- Διαιθυλαιθέρας
- Πετρελαϊκός αιθέρας
- Silica gel
- Μεθανόλη

### 3.1.4.Πειραματική Διαδικασία

Διάλυμα διαμίνης (20gr)  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$  σε 46mL διοξάνης τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη (250mL) και αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Ποσότητα Boc<sub>2</sub>O (3,72g) διαλυμένη, επίσης σε 46mL διοξάνης, προστέθηκε σταδιακά στο παραπάνω διάλυμα σε διάρκεια 2 ωρών. Το παραπάνω πείραμα διάρκησε συνολικά μία μέρα.

Μετά το πέρας της αντίδρασης παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από άχρωμο σε λευκό. Το διάλυμα οδηγήθηκε σε συσκευή εξάτμισης με περιστρεφόμενη φιάλη (rotary evaporator) για την απομάκρυνση του διαλύτη διοξάνη.

Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, το υλικό που παρέμεινε στη φιάλη εκχυλίστηκε με μίγμα αποσταγμένου νερού και διχλωμεθάνιου. Λήφθηκαν δείγματα από τις δύο φάσεις που σχηματίστηκαν (πολική και οργανική) για ανάλυση με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (Thin Film Liquid Chromatography, TLC). Στην οργανική φάση προστέθηκε άνυδρο θειικό νάτριο για απομάκρυνση της όποιας υγρασίας περιεχόταν στο διάλυμα και στην συνέχεια διηθήθηκε. Το διήθημα οδηγήθηκε σε συσκευή εξάτμισης με περιστρεφόμενη φιάλη για την απομάκρυνση του διαλύτη διχλωρομεθάνιο.

Το υλικό που παρέμεινε στη φιάλη μετά την απόσταξη εκχυλίστηκε αρχικά με μίγμα αποσταγμένου νερού και διχλωρομεθάνιου και κατόπιν με οξικό αιθυλεστέρα.

Λήφθηκαν δείγματα από τις δύο φάσεις που σχηματίστηκαν (πολική και οργανική) για ανάλυση TLC. Στην οργανική φάση προστέθηκε άνυδρο θειικό νάτριο για απομάκρυνση της όποιας υγρασίας περιεχόταν στο διάλυμα και στην συνέχεια διηθήθηκε. Το προϊόν αποστάχθηκε, ώστε να απομακρυνθεί ο οξικός αιθυλεστέρας. Η μάζα του υπολλέματος ήταν συνολικά από τις αποστάξεις  $m=6,94\text{g}$ .

Στο παραπάνω υλικό προστέθηκε άμεσα οξικό βενζυλοβρωμίδιο και στην συνέχεια αναδεύτηκε σε θερμοκρασία  $0^{\circ}\text{C}$ . Όταν επιτεύχθηκε η επιθυμητή θερμοκρασία του διαλύματος, προστέθηκε σε αυτό ποσότητα διαιθυλεθέρα σε διάρκεια μίας ώρας. Η συνολική διάρκεια ανάδευσης ήταν περίπου 26 ώρες. Στην συνέχεια το διάλυμα οδηγήθηκε σε συσκευή εξάτμισης με περιστρεφόμενη φιάλη για την απομάκρυνση του διαλύτη διοξάνη. Το υπόλειμα φυλάχθηκε στο ψυγείο.

Για την απομόνωση του προϊόντος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της χρωματογραφίας στήλης. Η χρωματογραφική στήλη πληρώθηκε κατά 30-40% με σκόνη silicagel. Χρησιμοποιήθηκε διαλύτης ο οποίος αποτελείται κατά 30% από πετρελαϊκό αιθέρα και κατά 70% από οξικό αιθυλεστέρα. Αφού απομακρύνθηκε από την στήλη η οποία ποσότητα αέρα με την βοήθεια του διαλύτη, προστέθηκε σε αυτή το μίγμα της αντίδρασης ελαφρώς διαλυμένο στον παραπάνω διαλύτη. Όταν όλο το δείγμα εισήλθε στο υλικό πλήρωσης της στήλης τότε προστέθηκε και ο διαλύτης σε αυτή. Λήφθηκαν δείγματα και αναλύθηκαν με TLC. Η πιο πάνω διαδικασία έγινε και με αναλογίες διαλύτη: 100% οξικό αιθυλεστέρα, 90% οξικό αιθυλεστέρα – 10% ισοπροπανόλη και με 80% οξικό αιθυλεστέρα- 20% ισοπροπανόλη. Μετά την λήψη δειγμάτων από όλες της αναλογίες και με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης με TLC, είχε απομακρυνθεί

το λιγότερο πολικό τμήμα και πλέον στην στήλη προστέθηκε καθαρός οξικός αιθυλεστέρας. Τα δείγματα με το επιθυμητό προϊόν συλλέχθηκαν και οδηγήκαν σε συσκευή εξάτμισης με περιστρεφόμενη φιάλη για την απομάκρυνση του διαλύτη οξικού αιθυλεστέρα. Η μάζα της φιάλης ήταν 110,23g και η τελική μάζα της φιάλης βρέθηκε 112,03g. Έτσι η μάζα του καθαρού προϊόντος ήταν 1,74g.

### 3.1.5. Αντιδράσεις παρασκευής

## 3.2. Συνθεση φουλεροπυρρολιδίνης

### 3.2.1. Γενικά

Μια από τις σημαντικότερες αντιδράσεις, που έχει εφαρμοστεί σε μεγάλο βαθμό από πολλούς επιστήμονες, είναι η αντίδραση Prato, κατά την οποία το φουλερένιο αντιδρά με ένα α-αμινοξύ και μια αλδεύδη σε κάποιο οργανικό διαλύτη, κάτω από θέρμανση. Πρόκειται για μία 1,3 κυκλοπροσθήκη υλιδίου του αζωμεθινίου πάνω σε ένα από τους διπλούς δεσμούς του C<sub>60</sub>, η οποία επιτρέπει την ταυτόχρονη εισαγωγή δύο ομάδων πάνω στη σφαίρα του φουλερενίου σε ένα στάδιο αντίδρασης. Οι ενώσεις που παρασκευάζονται ονομάζονται φουλεροπυρρολιδίνες.

### 3.2.2. Πειραματική Διαδικασία

Σε διάλυμα φουλερενίων (500mg) σε τολουόλιο (300mL) προστίθεται α-αμινοξύ (200mg) και παραφορμαλδεύδη (100mg). Το διάλυμα θερμαίνεται υπό ανάδευση για μία ώρα στους 110 °C. Μετά το πέρας της αντίδρασης παρατηρείται αλλαγή χρώματος του διαλύματος. Ακολουθεί συμπύκνωση με απόσταξη και το μείγμα προϊόντων οδηγείται για διαχωρισμό με στήλη χρωματογραφίας. Χρησιμοποιήθηκε διαλύτης ο οποίος αποτελείται κατά (α) 100% τολουόλιο και (β) 90% τολουόλιο και 10% EtOAc ή C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Κατόπιν, παραλήφθηκε το προϊόν και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε απόσταξη για να φύγει ο διαλύτης (τολουόλιο). Το καφέ προϊόν διαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο και στο προκύπτον διάλυμα προστέθηκε μεθανόλη, με αποτέλεσμα να σχηματιστεί ίζημα. Η μάζα της φουλεροπυρρολιδίνης ήταν m<sub>φ</sub> = 0,15g, με μοριακό βάρος M<sub>w</sub>=995,03g/mole και n=0,15/995=0,15mmol.

Στη συνέχεια διάλυμα 0,15mmol φουλεροπυρρολιδίνης με 3mL διχλωρομεθάνιο (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) και 3mL CF<sub>3</sub>COOH αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 3 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης, ο διαλύτης και το οξύ σε περίσσεια απομακρύνθηκαν υπό κενό. Το στερεό υπόλειμμα εκπλύθηκε με τολουόλιο προκειμένου να απομακρυνθεί κάθε ίχνος ακαθαρσιών του υλικού έναρξης και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ξήρανση υπό κενό. Το καινούργιο αυτό παράγωγο του φουλερενίου είχε m= 100mg με M<sub>w</sub>=1122.96g/mmol.

### 3.2.3. Αντιδράσεις σχηματισμού

### 3.3.Σύνθεση 2,5,7-Τρινιτροφλουορενόνης-4-καρβοξυλικού οξέος

#### 3.3.1.Γενικά

#### 3.3.2.Πειραματική διαδικασία

Αναμείχθηκαν 0,5g φλουορενόνη-4-καρβοξυλικού οξέος με 4mL θειικού οξέος. Το αρχικό χρώμα του μίγματος ήταν έντονο κόκκινο. Στη συνέχεια στο πίο πάνω διάλυμα προστέθηκαν μέσω χοάνης σε χρόνο 10 λεπτών ένα μίγμα (85 °C) από 9mL νιτρικού οξέος και 4mL θειικού οξέος. Στη συνέχεια στο πιο πάνω διάλυμα προστέθηκε μέσω χοάνης μέσα σε 4,5 ώρες ένα μίγμα από 6,2 mL νιτρικού οξέος και 5,5mL θειικού οξέος. Αφού ψυχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, η αντίδραση συνεχίστηκε να αναδεύεται για 12 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης προστέθηκε πάγος και πραγματοποιήθηκε διήθηση. Στη συνέχεια το ίζημα εκπλύθηκε με διάλυμα  $\text{NaHCO}_3$  (1,5g  $\text{NaHCO}_3$  σε 30mL νερού και συλλέχτηκε το κίτρινο τελικό στερεό. Ακολούθως πραγματοποιήθηκε ξήρανση του προϊόντος στους 80 °C υπό κενό σε πυριατήριο για 12 ώρες. Αυτό απέδωσε  $m = 0,25\text{g}$  4,5,7-τρινιτροφλουορενόνη-4-καρβοξυλικού οξέος.

### 3.3.3. Αντιδράσεις σχηματισμού

## 3.4. Συνθεση τελικών προϊόντων

### 3.4.1. Συνθήκη C<sub>82</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>10</sub>

#### 3.4.1.1. Πειραματική διαδικασία

Ενα διάλυμα από 4,5,7-τρινιτροφλουορενόνη-4-καρβοξυλικού οξέος (16,8mg, 0,047mmol), EDC (23,55mg, 0,088mmol) και HOBt (13,58 mg, 0,088mmol) αναδεύτηκε με DMF (2,93 mL) σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά. Το διάλυμα αυτό προστέθηκε αργά σε ένα μίγμα από το παράγωγο του φουλερενίου (50 mg, 0,044 mmol) και  $\text{Net}_3$  (16,21μL, 0,14 mmol) με DMF (2,96 mL). Η αντίδραση αυτή αναδεύτηκε για 12 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το πέρας της αντίδρασης, ο διαλύτης εξατμίστηκε μέσω ελατωμένης πίεσης και πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με νερό και DMF. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση με διαιθυλαιθέρα για την απομάκρυνση διαφόρων ακαθαρσιών και εξάτμιση του διαλύτη. Σύλλεκτηκε το τελικό προϊόν, m=0,015g.

### *3.4.1.2 Αντιδράσεις παρασκευής*

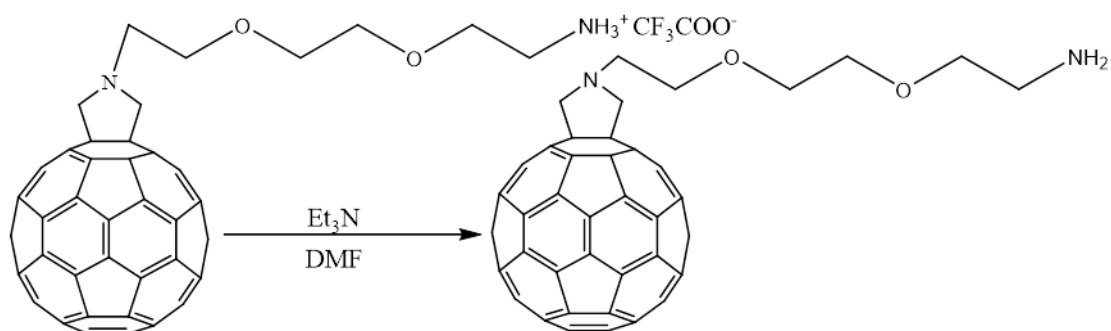


### 3.4.2.Συνθήκη C<sub>82</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### 3.4.2.1.Πειραματική διαδικασία

Ενα διάλυμα από φλουορενόνη-4-καρβοξυλικού οξέος (16,8 mg, 0,047 mmol), EDC (23,55 mg, 0,088 mmol) και HOBt (13,58 mg, 0,088 mmol) αναδεύτηκε με DMF (2,93 mL) σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά. Το διάλυμα αυτό προστέθηκε αργά σε ένα μίγμα από το παράγωγο του φουλερενίου (50 mg, 0,044 mmol) και Ne<sub>3</sub> (16,21 mL, 0,14 mmol) με DMF (2,96 mL). Η αντίδραση αναδεύτηκε για 12 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το πέρας της αντίδρασης, ο διαλύτης εξατμίστηκε μέσω ελαττωμένης πίεσης και πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με νερό και DMF. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση με διαιθυλαιθέρα για την απομάκρυνση διαφόρων ακαθαρσιών εξάτμιση του διαλύτη. Σύλλεκτηκε το τελικό προϊόν, m=1,07g

### 3.4.2.2 Αντιδράσεις παρασκευής



## 3.5.Χαρακτηρισμός προϊόντων

### 3.5.1.Φασματομετρία υπέρυθρου (IR)

Η υπέρυθη φασματομετρία είναι οπτική μέθοδος ανάλυσης και στηρίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Η υπέρυθη φασματομετρία διερευνά τις μοριακές δονήσεις (τάσεις και κάμψης) και όχι τις ηλεκτρονιακές διεγέρσεις και μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη δομή της ουσίας. Απαραίτητη είναι η ύπαρξη μεταβολής στο μέγεθος και τη διεύθυνση της διπολικής ροπής του δεσμού. Έτσι διακρίνονται οι ενώσεις σε ενεργές και ανενεργές στο IR. Σε ένα τυπικό φάσμα υπέρυθρης φασματομετρίας διακρίνουμε δύο περιοχές, αυτή των χαρακτηριστικών ομάδων 4.000-1.400 cm<sup>-1</sup> όπου οι ζώνες απορρόφησης οφείλονται στη δόνηση ομάδων και στην περιοχή 1.400-600 cm<sup>-1</sup> όπου οι απορροφήσεις σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου τού μορίου και η περιοχή αυτή αποτελεί το «δακτυλικό αποτύπωμα» της κάθε ένωσης.

Ετσι στα δύο τελικά προϊόντα  $C_{82}H_{21}N_5O_{10}$  και  $C_{82}H_{24}N_2O_4$  μέσω φασματομετρίας υπερύθρου πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση των πιο πάνω. Η ταυτοποίηση των ενώσεων έγινε με σύγκριση του φάσματος των ουσιών με φάσματα πρότυπων ουσιών, με την τοποθέτηση του ενός πάνω στο άλλο αντίστοιχα, όπου δύο ουσίες θεωρούνται ταυτόσημες, εάν τα φάσματα υπερύθρου τους συμφωνούν στα χαρακτηριστικά τους, δηλαδή στη θέση, τη μορφή και τη σχετική ένταση των ζωνών απορρόφησης [106].

### 3.5.2. Φασματομετρία Μάζας (MS)

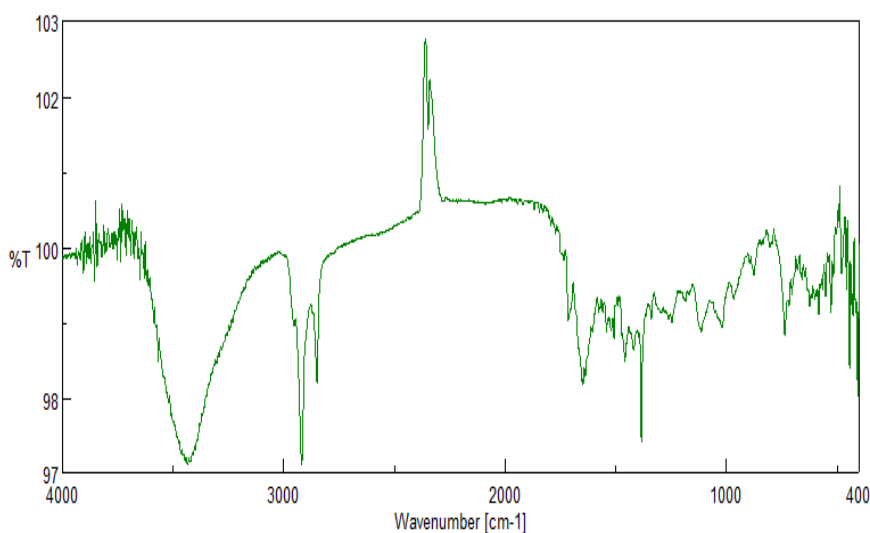
Η φασματομετρία μάζας είναι η μέθοδος με την οποία τα μόρια μιας ουσίας αφού μετατραπούν σε αέρια ιόντα μετά από ιονισμό, διαχωρίζονται με βάση το λόγο  $m/q$  (μάζα προς φορτίο του κάθε ιόντος) και καταγράφονται. Η όλη διαδικασία γίνεται σε χαμηλή πίεση (περίπου 1nb) ώστε να αποφεύγονται οι διαμοριακές αντιδράσεις. Η φασματομετρία μάζας έχει πολλές εφαρμογές λόγω της δυνατότητας να ανιχνεύσει ταχύτατα μικρή ποσότητα δείγματος (nanogram). Σε συνεργασία με τον υπολογιστή δίνει την δυνατότητα να ταυτοποιηθούν ενώσεις κάθε κατηγορίας και να μελετηθούν οι δομές διαφόρων μορίων [106].

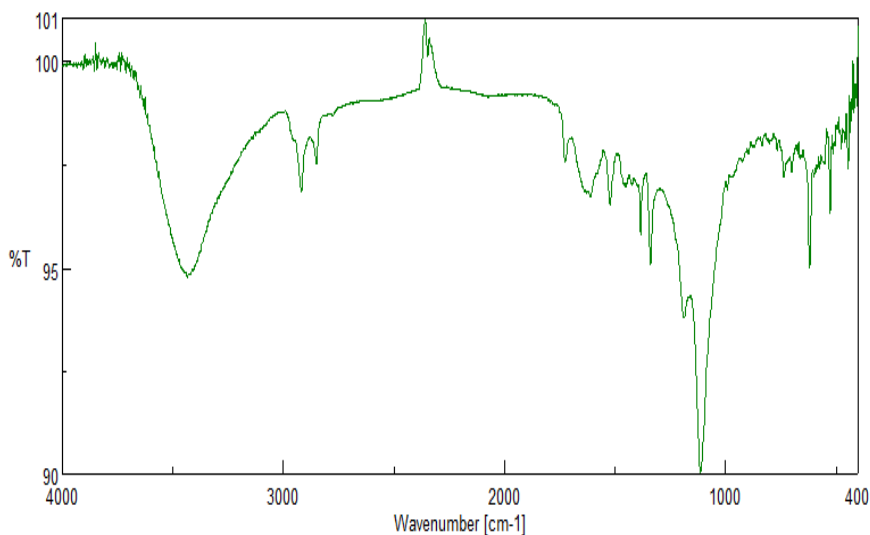
### 3.5.3. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) παρέχει πληροφορίες για το χημικό «περιβάλλον» των πυρήνων των ατόμων στα μόρια των χημικών ενώσεων. Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός είναι μια μορφή φασματοσκοπίας απορρόφησης όπου, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, το δείγμα απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε συχνότητες χαρακτηριστικές για αυτό. Η απορρόφηση είναι συνάρτηση του παρατηρούμενου πυρήνα. Ένα φάσμα NMR είναι ένα διάγραμμα των κορυφών απορρόφησης σε συνάρτηση με την συχνότητα [106].

#### 4.Αποτελέσματα-Συμπεράσματα

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας και τα φάσματα υπερώθρου των δύο τελικών προϊόν-παράγωγα του φουλερενίου ,  $C_{82}H_{21}N_5O_{10}$  και  $C_{82}H_{24}N_2O_4$  .Συγκρίνοντας τα δύο πιο κάτω διαγράμματα FT-IR παρατηρούμε την εμφάνιση δύο κορυφών απορρόφησης οπού οφείλεται στην εμφάνιση των νιτροόμαδων ,  $1550\text{ cm}^{-1}$  και  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Επίσης και στα δύο διαγράμματα είναι εμφανής ο αμινοδεσμος στα  $3400\text{ cm}^{-1}$ .





Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας των δύο τελικών προϊόν-παράγωγα του φουλερενίου,  $C_{82}H_{21}N_5O_{10}$  και  $C_{82}H_{24}N_2O_4$ . Το πρώτο φάσμα είναι το φάσμα μάζας του  $C_{82}H_{21}N_5O_{10}$  και το δεύτερο φάσμα είναι του  $C_{82}H_{24}N_2O_4$ . Το μοριακό βάρος του  $C_{82}H_{21}N_5O_{10}$

είναι:  $82 \cdot 12.011 + 21 \cdot 1.0079 + 10 \cdot 16 + 5 \cdot 14.007 = 1236.10$ . Το μοριακό βάρος του  $C_{82}H_{24}N_2O_4$  είναι:  $82 \cdot 12.011 + 24 \cdot 1.0079 + 4 \cdot 16 + 2 \cdot 14.007 = 1101.10$ . Με βάση τα δύο πιο κάτω φάσματα παρατηρούμε ότι δεν μπορεί να γίνει ταυτοποίηση των δύο προϊόντων. Όμως παρατηρούμε κάτι άλλο. Όσον αφορά το  $C_{82}H_{21}N_5O_{10}$  και σύμφωνα με το πιο κάτω:

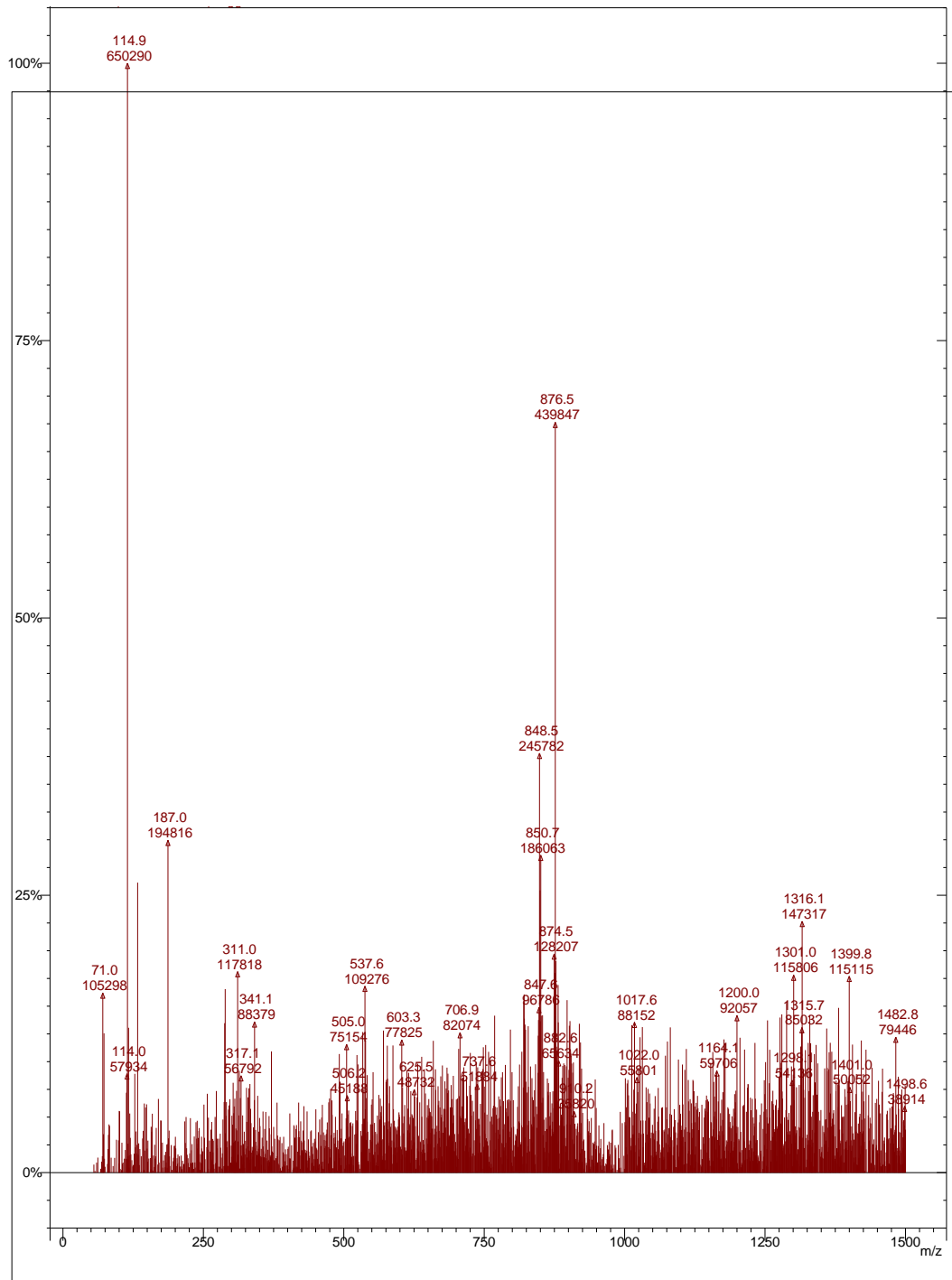
Η χημική φόρμουλα του πιο πάνω είναι:  $C_{14}H_7N_4O_8^+$  με exactmass: 359.03

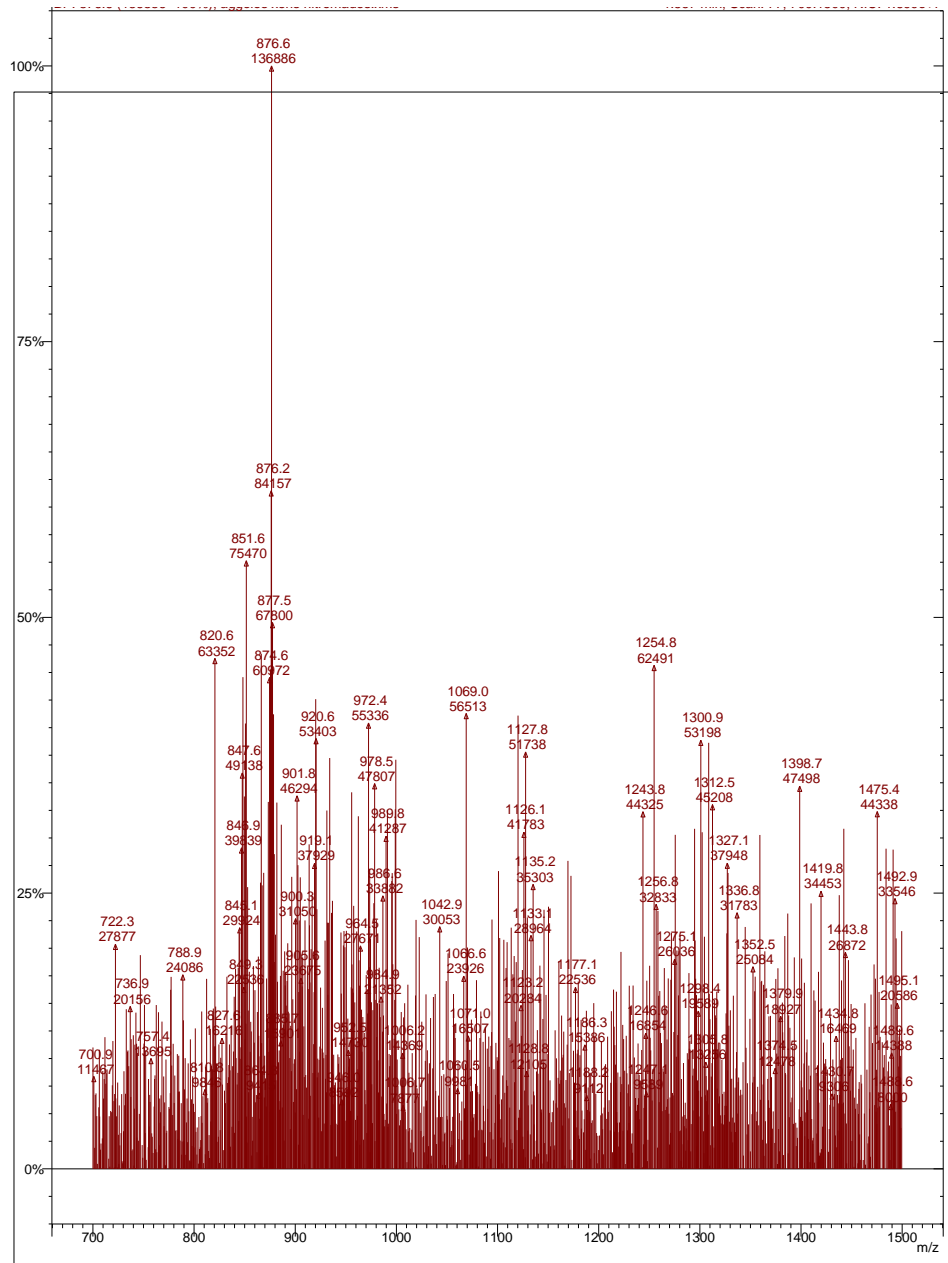
Στο φάσμα μάζας εμφανίζεται η κορύφη στα 876.5. Εάν προσθέσουμε τα δύο αυτά:  $359.03 + 876.5 = 1235.53$  το οποίο είναι πολύ κοντά στο μοριακό βάρος 1236.10. Ωστόσο υπάρχει μεγάλη αβαιότητα στο κατά πόσο αυτό που συνέβηκε θα μπορούσε να ισχύει.

Όσον αφορά το  $C_{82}H_{24}N_2O_4$  και σύμφωνα με το πίο κάτω :

Η χημική φόρμουλα του πίο πάνω είναι :  $C_{14}H_{10}NO_2^+$  με exactmass : 224,07

Στο φάσμα μάζας εμφανίζεται η κορύφη στα 876.5 .Εαν προσθέσουμε τα δύο αυτά :  $224,07+876,5=1100,57$  το όποιο είναι πολύ κοντά στο μοριακό βάρος 1101,10.Ωστοσο υπάρχει μεγάλη αβαιότητα στο κατά πόσο αυτό που συνέβηκε θα μπορούσε να ισχύει .







## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Heimann, R.B.; Evsyukov, S.E.; Koga, Y. *Carbon***1997** 35 1654-1658
2. Yoshida, Z.; Osawa, E. *Aromaticity***1971**, 174.
3. Bochvar, D. *Proc. Acad. Sci. USSR*, **1973**, 209, 239.
4. Davidson, R.A. *Theor. Chim. Acta***1981**, 58, 193.
5. Rohlfing, E.A.; Cox, D.M.; Klardor, A.J. *Chem. Phys***1984**, 81, 3322.
6. Dietz, T.G.; Duncan, M.A.; Powers, D.E.; Smalley, R.E.J. *Chem. Phys***1981**, 74, 6511.
7. Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. *Nature* **1985**, 318, 62.
8. Kratschmer, W.; Lamb, L.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D.R. *Nature***1990**, 347, 354.
9. Schmalz, G. T.; Seitz, W.; Klein, D.; Hite, E. G. *Chem. Phys. Lett.***1986**, 130, 203.
10. Beckhaus, H.-D.; Rüchardt, C.; Kao, M.; Diederich, F.; Foote, C.S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992** 31 63-64.
11. Haddon, R.C. *Science***1993** 261 1545-1550.
12. Tan, Y.-Z.; Xie, S.-Y.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Nature Chem.***2009**, 1, 450.
13. Dresselhaus, M. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes Academic Press San Diego*, **1996**.
14. Hirsch, A. *The Chemistry of the Fullerenes, Thieme, New York*. **1994**.
15. Hirsh, A.J. *Phys. Chem. Solids***1997**, 58, 1729.
16. Taylor, R. *Chem. Soc. Perkin Trans* **1992**, 3.
17. Haddon, R. *Science***1993**, 261, 1545.
18. Wudl, F. *Acc. Chem. Res.***1992**, 25, 157.
19. Hirsch, A.; Brettreich, M. *Fullerenes, Chemistry and Reactions Wiley-VCH, Weinheim*, 2005.
20. Kratscher, W.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D.R. *Chem. Phys. Lett.***1990**, 170, 167.
21. Yeretzyan, C.; Wiley, J.B.; Holzer, K.; Su, T.; Nguyen, R.B.; Kaner, R.B.; Whetten, R.L.J. *Phys. Chem.***1993**, 97, 10097.
22. (a) Ajie, H.; Alvarez, M.; Anz, S.J.; Beck, R.D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, F.; Huffman, D.R.; Kratsch, W.; Rubin, Y.; Schriver, K.E.; Sensharma, D.; Whetten, R.L.J. *Phys. Chem.***1990**, 94, 8630. (b) Parker, D.H.; Chatterjee, K.; Wurz, P.; Lykke, K.R.; Pellin, M.J.; Stock, L.M.; Hemminger, J. *Carbon* **1992**, 30, 29.
23. (a) Meier, S.M.; Seleque, J.P.J. *Org. Chem.* **1992**, 57, 1924. (b) Gugel, A.; Becker, M.; Hammel, D.; Mindach, L.; Rader, J.; Simon, T.; Wagner, M.; Mullen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.***1992**, 31, 646
24. Diederich, F.; Whetten, R.L.; Thilgen, C.; Ettl, R.; Chao, I.; Alvarez, M.M. *Science***1991**, 254, 1768.
25. *Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1640. (b) Ettl, R.; Chao, I.; Diederich, F.; Whetten, R.L. in *Buckminsterfullerenes* Billups, W.E. Ciufolini, Eds.; VCH, Weinheim, **1993**, 59.
26. Kimata, K.; Hosoya, K.; Araki, T.; Tanaka, M.J. *Org. Chem.* **1993**, 58, 282.
27. Liu, Y.; Yang, Y.W.; Chen, Y. *Chem. Commun.***2005**, 33, 4208.
28. Peters, G.; Jansen, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.***1992**, 31, 223
29. (a) Howard, J. B.; Mckinnin, J. T.; Makarovskiy, Y.; Lafleur, A.; Johnson, M. E. *Nature***1991**, 352, 139. (b) Howard, J. B.; Mckinnin, J. T.; Johnson, M. E.; Makarovskiy, Y.; Lafleur, A.J. *Phys. Chem.***1992**, 96, 6657. (c) Howard, J.B.; Lafleur, A.; Makarovskiy, Y.;

- Mita, S.; Pope, C. J.; Yadav, T. K. *Carbon***1992**,30,1183. (d) Pope, C. J.; Marr, J. B.; Howard, J. B.J. *Phys. Chem.* **1993**,354,728.
30. Taylon, R.; Lang, G. J.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *Nature***1993**,354,728.(a) Rubin, Y. *Chem. Eur.J.***1997**,3,1009. (b) Rubin, Y., Parker, T.C.; Pastor, S. J.; Jalisatgi, S.; Bouille, C.; Wilkins, C.L. *Angew. Chem.,Int.Ed.Engl.***1998**,37,1226. (c) Tobe, Y.; Nakanishi, H.; Sonoda, M.; Wakabayashi, T.; Achiba, Y.*Chem.Commun.***1999**,1625.
31. Mckinnon, J. T.; Bell, W.L.; Barkley, R. M. *Combust. Flame***1992**,88,102.
32. Buseck, P.R.; Tspursky, S. J.; Hettich, R. *Science***1992**,257,215.
33. Ebbesen, T.W.; Hiura, H.; Hedenquist, J.W.; de Ronde, C.E.J.; Andersen, A.; Often, M.; Melezhik, V.A.; Buseck, P.R.; Tspursky, S. *Science***1995** 268 1634-1635.
35. Yoshida, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.***1992** 31 L505-L507.
36. Hirsch, A.; Brettreich, M. *Fullerenes, Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim,**2005**.
37. Hawkins, J.M. *Acc. Chem. Res.***1992**,25,150
38. Korobov, M.V.; Smith, A.L. "Solubility of the Fullerenes" in *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*, Kadish, K.M.; Ruoff, R.S. Eds.; Wiley-Interscience: New York, **2000**, pp. 53-89.
39. Taylor, R.; Hare, J.P.; Abdul Sada, A.K.; Kroto, H.W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.***1990**,1423.
40. Kratscher, W.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D.R. *Chem. Phys. Lett.***1990**,170,167
41. (a) Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.***1991**,113,1051. (b) Johnson, R. D.; Meijer, G.; Salem, J. R.; Bethune, D.S. *J. Am. Chem. Soc.***1991**,113,3619. (c) Diederich, F.; Whetten, R. L. *Acc. Chem. Res.***1992**,25,119.
42. Fagan, P.J.; Calabrese, J.C.; Malone, B. *Acc. Chem. Res.***1992**,25,134.
43. Balch, A. L.; Catalano, V. J.; Lee, J. W.; Olmstead, M.M.; Parkin, S. R. *J. Am. Chem. Soc.***1991**,113,8953.
44. Manalova, N. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**,1725.
45. Geckler, K. *Am. Chem. Soc.* **1993**,115,3850.
46. Krautler, B. *Helv. Chim. Acta.* **1993**,76,1626.
47. (a) Bidell, W. *Organomet. Chem.* **1998**, 562,115. (b) Effenberger, F. *Synthesis***1998**, 1372.
48. (a) Schick, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.***1999**,38,2360. (b) Yao, J. *Chem. Commun.***2009**,401.
49. Mikami, K. *Am. Chem. Soc.***2000**,122,2236.
50. Chronakis, N.; Orfanopoulos, M. *Org. Lett.* **2001**, 3, 545.
51. Pang, L.S.K.; Vassallo, A.M.; Wilson, M.A. *Nature* **1991**,252,480.
52. Prato, M. *Acc. Chem. Res.* **1998**,31,519.
53. (a) Tsuda, M. *Chem. Lett.***1992**,2333. (b) Hoke, S. *Org. Chem.***1992**,57,5069.
54. Zhang, X. *Org. Chem.***1996**,61,5456.
55. (a) Wilson, S.; Kaprinidis, N. *Am. Chem. Soc.***1993**,115,8495. (b) Wilson, S. *Org. Chem.***1993**,56,6548.
56. Vasilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. *Org. Chem.***1999**,64,3392.

57. Hirsch, A. *Top. Curr. Chem.* **1999**, 199,1.
58. Schick, G. *Chem. Soc. Commun.* **1995**, 2023.
59. Ganapathi, P. *Org. Chem.* **1995**, 60, 2954.
60. Hirsch, A. *Synthesis*. 1995, 895.
61. Djojo, F. *Chem. Enr. J.* **1996**, 2, 1537.
62. (a) Fagan, P. *Aim. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9697. (b) Anderson, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1366.
63. (a) Hirsch, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1309. (b) Kampe, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1174.
64. Bingel, C. *Chem. Ber.* 1993, 126, 1957.
65. (a) Fagan, P. *Aim. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9697. (b) Anderson, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1366.
66. Benito, A. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1085.
67. Hirsch, A. *The Chemistry of the Fullerenes, Thieme, New York.* **1994**.
68. Krusic, P. *Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6274. (b) Krusic, P. *Science* **1991**, 254, 1183.
69. Fhou, F. *Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 11004.
70. Dubois, D.; Kadish, K. *Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7773.
71. (a) Hebard, A. *Nature* **1991**, 350, 600. (b) Tanigaki, K. *Nature* **1992**, 356, 419.
72. Hirsch, A.; Brettreich, M. *Fullerenes, Chemistry and Reactions, Wiley-VCH, Weinheim*, 2005.
73. Diederich, F. *Science* **1991**, 252, 548.
74. (a) Taylor, R. *Nature* **1991**, 351, 277. (b) Creegan, K. *Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1103.
75. Fusco, C. *Org. Chem.* **1999**, 64, 8363.
76. Taylor, R. *Chem. Eur. J.* **2001**, 19, 4075.
77. Taylor, R. *The Chemistry of Fullerenes, World Scientific Singapore*, **1995**.
78. Henderson, C. *Science* **1993**, 259, 1885.
79. (a) Beckhaus, H. *Angew. Chem.* **1992**, 104, 69. (b) Beckhaus, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 63.
80. (a) Haddon, R. *Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2837. (b) Haddon, R. *Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1676, (c) Haddon, R. *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 243.
81. Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 157.
82. Matsuzawa, N.; Dixon, D. A.; Fukunaga, T. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 7594.
83. Prato, M. *Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8479.
84. Janssen, R.; Hummelen, J. C.; Wudl, F. *Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 544.
85. Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, Y.; Wilkins, C. L. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 532-538.
  
86. Yu, G. G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, 270, 1789-1791.
87. Cravino, A.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1931-1943.
88. Wang, Y.; Suna, A.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5627-5638.
  
89. Imahori, H.; Sakata, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2445-2457.
90. Guldi, D. M. *Chem. Commun.* **2000**, 321-327.
91. Guldi, D. M.; Luo, C.; Prato, M.; Troisi, A.; Zerbetto, F.; Scheloske, M.; Diethyl, E.;

- Bauer, W.; Hirsch, A. J. *Am. Chem. Soc.* **2001** 123 9166-9167.
92. Prato, M. J. *Mater. Chem.* **1997** 7 1097-1109.
93. Fukuzumi, S.; Imahori, H.; Yamada, Y.; El-Khouly, M.E.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Guldi, D.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001** 123 2571-2575.
94. Tutt, L.W.; Kost, A. *Nature* **1992** 356 225-226.
95. Brusatin, G.; Signorini, R. *J. Mater. Chem.* **2002** 12 1964-1977.
96. Maggini, M.; DeFaveri, C.; Scorrano, G.; Prato, M.; Brusatin, G.; Guglielmi, M.; Meneghetti, M.; Signorini, R.; Bozio, R. *Chem. Eur. J.* **1999** 5 2501-2510.
97. Goedde, G.; Waiblinger, M.; Jakes, P.; Weiden, N.; Dinse, K.-P.; Weidinger, A. *Chem. Phys. Lett.* **2001** 334 12-17.
98. Heymann, D.; Bachilo, S. M.; Weisman, R. B.; Cataldo, F.; Fokkens, R. H.; Nibbering, N. M. M.; Vis, R. D.; Chibante, L. P. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11473-11479.
99. Prato, M.; Maggini, M. *Acc. Chem. Res.* **1998** 31 519-526.
100. Prato, M. J. *Mater. Chem.* **1997** 7 1097-1109.
101. Tomberli, V.; DaRos, T.; Bosi, S.; Prato, M. *Carbon* **2000** 38 1551-1555.
102. Bosi, S.; DaRos, T.; Castellano, S.; Banfi, E.; Prato, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000** 10 1043-1045.
103. Μαρία Χατζημαρινάκη ,Διδακτορική διατριβή ,Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης : *Μελέτη του μηχανισμού κυκλοπροσθήκης του φουλερενίου C<sub>60</sub> με αλκένια* ,**2002**.
104. Ευαγγέλου Νταράρα , Διδακτορική διατριβή ,Πανεπιστήμιο Πατρών , Χημικός : *Φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων σε οξειδικούς φορείς φουλερενίων* , Ιανουάριος **2008** .
105. Μανώλης Δ,Τζιράκης , Διδακτορική Διατριβή , Τμήμα Χημείας,Πανεπιστήμιο Κρήτης : *Νέες φωτοχημικές αντιδράσεις ελεύθερων ριζών για την παραγοντοποίηση του φουλερενίου C<sub>60</sub>* , Ηράκλειο **2009** .
106. Μ.Όξενκιουν, Α.Παππά , *Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης* ,Αθήνα 2009 .