



University of Athens  
Department of Chemistry

## Χημεία Υλικών (Οργανικά Υλικά)

**Γ. Βουγιουκαλάκης**

[vougiouk@chem.uoa.gr](mailto:vougiouk@chem.uoa.gr)

<http://users.uoa.gr/~vougiouk/>

*Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών  
Τμήμα Χημείας  
Εργαστήριο Οργανικής Χημείας*

## Δομή του Μαθήματος

### Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

- φουλερένια
- νανοσωλήνες άνθρακα
- γραφένιο
- νανοταινίες γραφενίου

συμμετρία, αρωματικότητα, φυσικοχημικές ιδιότητες, χημική δραστικότητα, σύνθεση, μέθοδοι παραγωγοποίησης, παράγωγα, χαρακτηρισμός, εφαρμογές

### νανοκουκίδες άνθρακα

σύνθεση, ιδιότητες, εφαρμογές

### Υπερμοριακή χημεία

- μοριακή αναγνώριση
- σύμπλοκα εγκλεισμού
- αλληλεπιδράσεις ξενιστού-ξενιζομένου μορίου
- οργανικά υλικά για μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών
- μοριακές μηχανές, νανοαντιδραστήρες, νανοδιακόπτες και άλλες σχετικές νανοδομές

### Βιβλιογραφία & Slides / Σημειώσεις

1. Hirsch, A.; Brettreich, M. *Fullerenes (Chemistry and Reactions)*; Wiley-VCH, Germany, 2005.
2. Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes (Science and Applications)*; CRC Press, USA, 2005.
3. Tiwari, A.; Syvajarvi, M. *Graphene Materials: Fundamentals and Emerging Applications*; Scrivener Publishing, USA, 2015.
4. Roubelakis, M. M.; Vougioukalakis, G. C. *Surgery at the Molecular Level: Synthesis and Modifications of Open Cage Fullerene Derivatives*; Eds.: D'Souza, F.; Kadish, K. M. *The Handbook of Carbon Nanomaterials*; World Scientific Publishing, USA, 2012.
5. Ariga, K.; Kunitake, T. *Supramolecular Chemistry - Fundamentals and Applications*; Springer, Germany, 2006.
6. Balzani, V. et al. *Artificial Molecular Motors and Machines: Design Principles and Prototype Systems*, Top. Curr. Chem. 2005, 262, 1-27.
7. Moonen, N. N. P. et al. *Towards a Rational Design of Molecular Switches and Sensors from their Basic Building Blocks*, Top. Curr. Chem. 2005, 262, 99-132.

**Οι εικόνες και τα σχήματα των διαφανειών έχουν ληφθεί από τις πηγές που αναφέρονται στην αρχή των σημειώσεων/διαφανειών του μαθήματος ή σε κάθε διαφάνεια χωριστά.**

**Το υλικό που περιέχεται στις διαφάνειες υπόκειται στους περιορισμούς περί πνευματικών δικαιωμάτων. Απαγορεύεται η αναδημοσίευση ή η αναπαραγωγή των διαφανειών στο σύνολο τους ή τμηματικά με οποιονδήποτε τρόπο, σύμφωνα με τη σχετική Ελληνική και διεθνή νομοθεσία.**

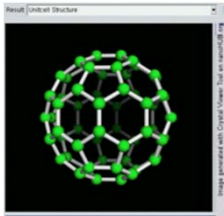
**Αλλοτροπικές Μορφές  
Άνθρακα: Φουλερένια**

## **Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα: Φουλερένια**

- Ανακάλυψη και Δομικά Χαρακτηριστικά
- Παρασκευή και Φυσικοχημικές Ιδιότητες
- Χημική Δραστικότητα - Μέθοδοι Παραγωγοποίησης
- Παράγωγα και Εφαρμογές

## Fullerenes: An Allotropic Form of Carbon

**ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΑ:** Το φαινόμενο κατά το οποίο ένα στοιχείο εμφανίζεται με διάφορες μορφές, οι οποίες διαφέρουν στους δεσμούς ή στη μοριακή δομή. Οι αλλοτροπικές μορφές έχουν διαφορετικές ιδιότητες.



Discovered Accidentally in 1985

1991: C<sub>60</sub> Molecule of the Year  
(Science Magazine)

The Nobel Prize in Chemistry 1996  
Robert F. Curl Jr., Sir Harold Kroto, Richard E. Smalley

The Nobel Prize in  
Chemistry 1996



Robert F.  
Curl Jr.

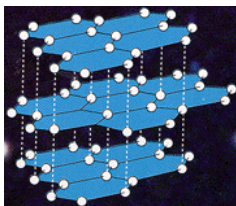


Sir Harold W.  
Kroto

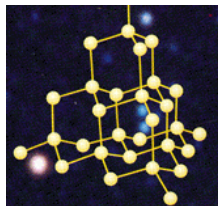


Richard E.  
Smalley

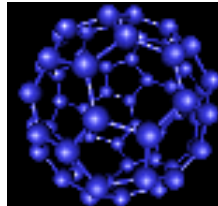
The Nobel Prize in Chemistry 1996 was awarded jointly to Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto and Richard E. Smalley "for their discovery of fullerenes".



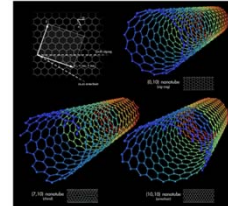
Graphite  
(Csp<sup>2</sup>)



Diamond  
(Csp<sup>3</sup>)



C<sub>60</sub>  
(Csp<sup>2.3</sup>)

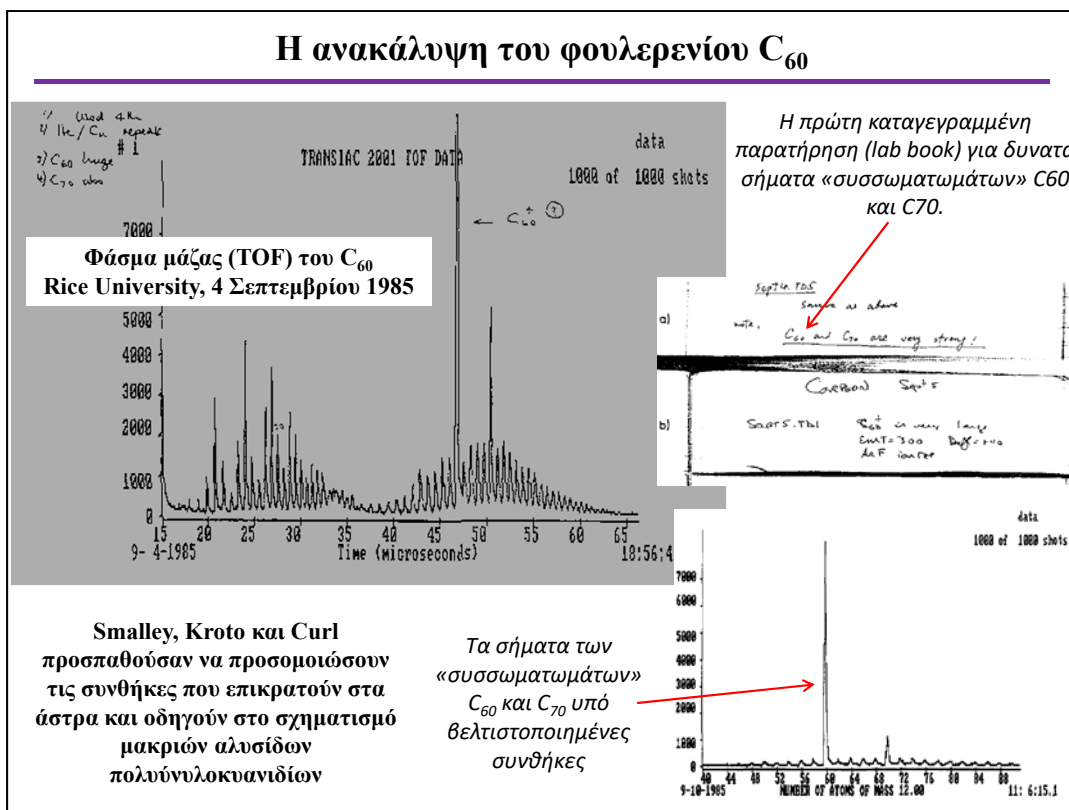


Nanotubes  
(Csp<sup>2</sup>)

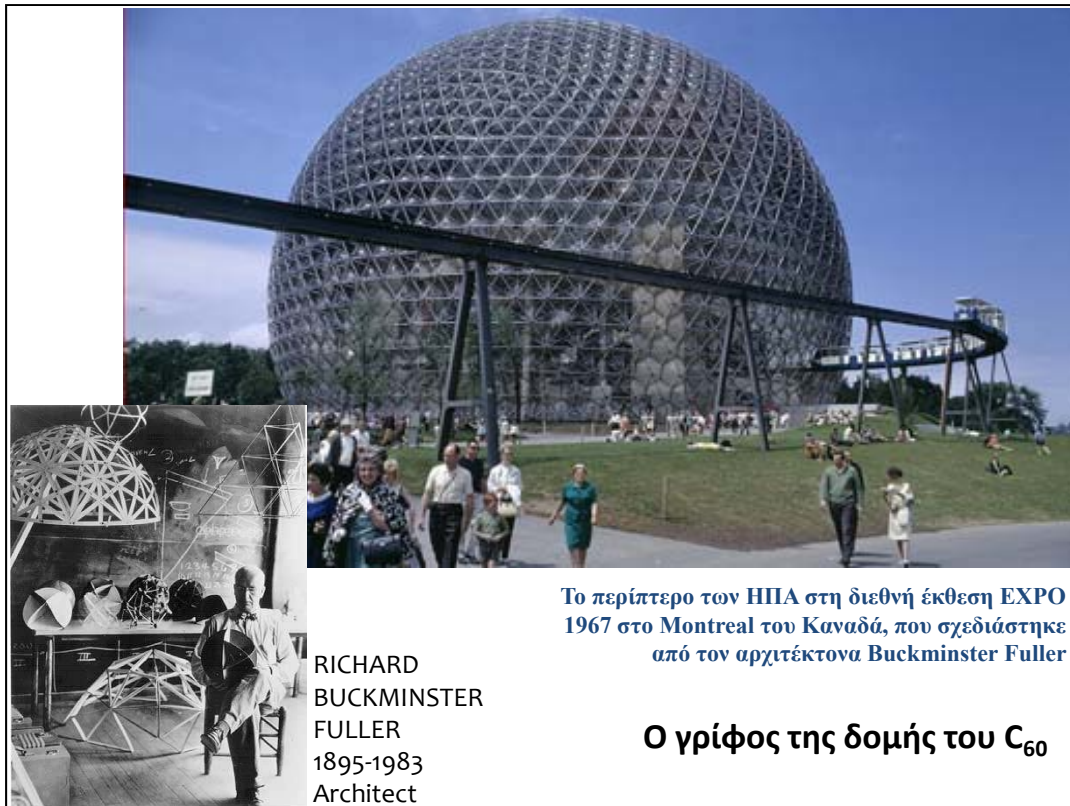
Τα φουλερένια αποτελούν μία από τις πολλές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα μαζί με τον γραφίτη, το διαμάντι, τους νανοσωλήνες άνθρακα, το γραφένιο, και τον άμορφο άνθρακα. Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα με τις εκτεταμένες δομές (διαμάντι, γραφίτης, γραφένιο, νανοσωλήνες άνθρακα), τα φουλερένια είναι διαλυτά σε διάφορους κοινούς οργανικούς διαλύτες, κάτι που καθιστά εφικτή τη μελέτη της χημικής τους δραστηριότητας. Όπως θα δούμε και παρακάτω, η σφαιρικότητα των φουλερενίων προκύπτει από την ύπαρξη πενταμελών δακτυλίων στη δομή τους (στο γραφίτη, το γραφένιο και τους νανοσωλήνες άνθρακα υπάρχουν μόνο εξαμελείς δακτύλιοι).

Η ουσιαστικά τυχαία ανακάλυψη των φουλερενίων, προσέφερε τη δυνατότητα επέκτασης της «χημικής αρχιτεκτονικής» από τη δισδιάστατη χημεία του βενζολίου, στον σχεδόν χωρίς περιορισμούς τρισδιάστατο χώρο. Για τους ερευνητές που εργάζονται στο πεδίο της χημείας των φουλερενίων, η ανακάλυψη απρόβλεπτων αλλά ταυτόχρονα εντυπωσιακών χημικών αντιδράσεων, δεν είναι ασυνήθιστο φαινόμενο. Ίσως ακόμα σημαντικότερο είναι το ότι η ανακάλυψη και η εκτεταμένη μελέτη των ιδιοτήτων των φουλερενίων και των παραγώγων τους οδήγησε, μεταξύ άλλων, στην άνθηση της έρευνας που σχετίζεται με τους νανοσωλήνες άνθρακα (ανακάλυψη: 1991), το γραφένιο (ανακάλυψη: 2004), και τις νανοταινίες γραφενίου.

## Η ανακάλυψη του φουλερενίου C<sub>60</sub>



Η ιστορία της ανακάλυψης του C<sub>60</sub> ξεκίνησε το 1985 στο Πανεπιστήμιο Rice από τους Smalley, Kroto και Curl οι οποίοι μελετούσαν το σχηματισμό συσσωματωμάτων άνθρακα κατά τη διάρκεια εξάχνωσης γραφίτη με laser (στην προσπάθεια να προσομοιώσουν τις συνθήκες που επικρατούν στα άστρα και οδηγούν στο σχηματισμό μακριών αλυσίδων πολύνυλοκυανιδίων). Στα πλαίσια της εν λόγω εργασίας, ανιχνεύθηκε με φασματοσκοπία μάζας μια κορυφή στα 720 amu (το μοριακό ιόν του C<sub>60</sub>). Η ένταση της κορυφής αυτής μεταβαλλόταν συναρτήσει των πειραματικών συνθηκών, ενώ σε συγκεκριμένες συνθήκες εμφανιζόταν ακόμα μια κορυφή στα 840 amu (το μοριακό ιόν του C<sub>70</sub>). Αυτή ήταν η πρώτη ένδειξη της ύπαρξης του μορίου C<sub>60</sub>, χωρίς ωστόσο να μπορούν ακόμα να προσδιορίσουν η δομή του. Η πρώτη φορά που σκέφτηκαν για μια πιθανή σφαιρική δομή ήταν στις 9 του Σεπτεμβρίου, 5 ημέρες μετά την πρώτη παρατήρηση του ιόντος του C<sub>60</sub>. Πίστευαν ότι αυτό ίσως να σχηματιζόταν κατά την εξάχνωση του γραφίτη, ο οποίος με κάποιον περίεργο τρόπο «τυλιγόταν» σε σφαίρες, καθιστώντας τη δομή σταθερή (παρατηρούσαν ότι το «συσσωμάτωμα» C<sub>60</sub> ήταν ιδιαίτερα σταθερό) μη έχοντας τελικά άτομα άνθρακα. Τότε είναι που ο Kroto ανακάλυψε από τη μνήμη του την κατασκευή του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller που είχε επισκεφτεί σε μία έκθεση στον Καναδά το 1967.



Το περίπτερο των ΗΠΑ στη διεθνή έκθεση EXPO 1967 στο Montreal του Καναδά, που σχεδιάστηκε από τον αρχιτέκτονα Buckminster Fuller

RICHARD  
BUCKMINSTER  
FULLER  
1895-1983  
Architect

**Ο γρίφος της δομής του C<sub>60</sub>**

Το σφαιρικής συμμετρίας κτίριο που είχε κατασκευάσει ο Fuller το 1967, με τη βοήθεια αρχιτεκτόνων και μηχανικών από το MIT, το οποίο χρησίμευσε ως περίπτερο της έκθεσης των ΗΠΑ στο Μόντρεαλ του Καναδά.



## Ο γρίφος της δομής του C<sub>60</sub>

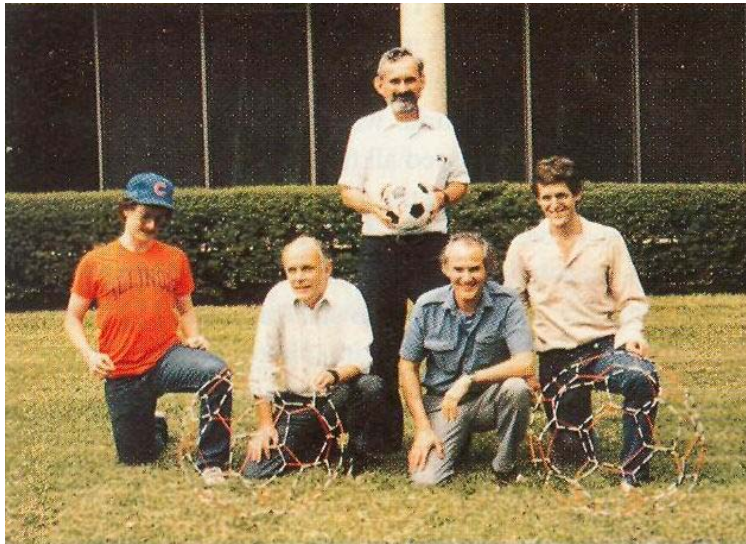


Kroto *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 111.



Επίσης, ο Kroto θυμήθηκε μία εικοσαεδρική δομή που είχε κατασκευάσει παίζοντας με τα παιδιά του πολλά χρόνια πριν από χαρτόκουτο και η οποία βρισκόταν ακόμα στο υπόγειο του σπιτιού του στην Αγγλία (αριστερή φωτογραφία). Για το «μόριο» C<sub>60</sub> αποφάσισαν ότι θα προτείνουν σφαιρική δομή κατά τη διάρκεια του φαγητού στο αγαπημένο τους Μεξικάνικο εστιατόριο, μία ημέρα πριν την προγραμματισμένη επιστροφή του Kroto στην Αγγλία. Το επόμενο πρωί, ο Curl τηλεφώνησε στον Kroto λέγοντας του ότι ο Smalley κατά τη διάρκεια της νύχτας είχε κατασκευάσει με χαρτί ένα μοντέλο αυτού που θα μπορούσε να είναι το «συσσωμάτωμα» C<sub>60</sub> αποτελούμενο από εξάγωνα και πεντάγωνα (δεξιά φωτογραφία). Ο Kroto αποφάσισε να καθυστερήσει την επιστροφή του στην Αγγλία κατά μία ημέρα, προκειμένου να γράψουν τη δημοσίευση. Την ίδια ημέρα, ένας μαθηματικός που είχαν ρωτήσει σχετικά με το «συσσωμάτωμα» των 60 ατόμων άνθρακα, τους τηλεφώνησε λέγοντας τους ότι πρόκειται για τη μικρογραφία μίας μπάλας ποδοσφαίρου!

## Η πρώτη δημοσίευση



11 Σεπτεμβρίου 1985,  
Rice University. Από  
αριστερά προς τα δεξιά:  
O'Brien, Smalley, Curl,  
Kroto και Heath

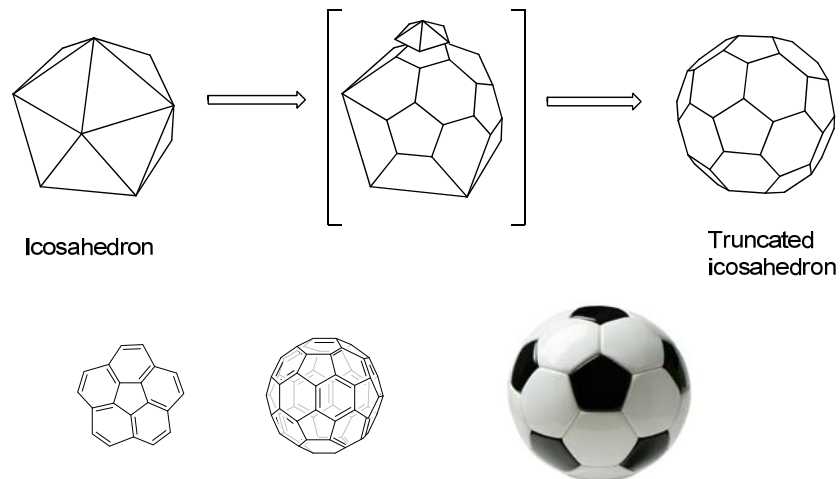
Kroto, H. W.; Heath, J.  
R.; O'Brien, S. C.; Curl,  
R. F.; Smalley, R. E.  
*Nature* **1985**, *318*, 162.

correctness of this conjecture. There may be a timely object lesson in the fact that exciting new and strategically important fields of chemistry and materials science have been discovered overnight due to fundamental research, much of which was unable to attract financial support,

Kroto *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 111.

Αμέσως, αγόρασαν μία μπάλα ποδοσφαίρου και έβγαλαν αυτή τη φωτογραφία λίγο πριν στείλουν την εργασία τους στο επιστημονικό περιοδικό *Nature*, στις 11 του Σεπτεμβρίου του 1985 (6 ημέρες μετά την πρώτη παρατήρηση του μοριακού ιόντος του C<sub>60</sub>) ονομάζοντας το προτεινόμενο μόριο (εφόσον δεν είχε αποδειχθεί η ακριβής δομή του) Buckminsterfullerene προς τιμήν του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller.

## Truncated Icosahedron (Κόλουρο Εικοσάεδρο)



A stable **truncated icosahedral structure of carbons** was first predicted by the Japanese physical organic chemist **Eiji Osawa**.

Osawa, E. *Kagaku (in Japanese)* 25, 854-863 (1970).

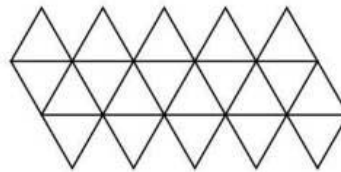
Η παλαιότερη αναφορά σε ένα πιθανό μόριο  $C_{60}$  εικοσαεδρικής δομής, καταγράφεται σε ένα άρθρο του E. Osawa που δημοσιεύθηκε το 1970. Συγκεκριμένα, ο Osawa είχε αναγνωρίσει ότι το κορανουλένιο αποτελεί τμήμα ενός υποθετικού σφαιρικού εικοσαεδρικού συστήματος τριών διαστάσεων (κόλουρο εικοσάεδρο), που μοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου. Ωστόσο, έπρεπε να περάσουν αρκετά χρόνια έως ότου ο συνδυασμός προηγμένης τεχνολογίας και κατάλληλων πειραματικών συνθηκών να οδηγήσει στην ανακάλυψη των φουλερενίων.

# Plato's Five Perfect Solids

427 to 347 BC



Icosahedron



12

Το εικοσάεδρο αποτελεί ένα από τα πέντε πλατωνικά στερεά. Πλατωνικό στερεό ονομάζεται ένα κυρτό κανονικό πολύεδρο, του οποίου όλες οι έδρες είναι ίσα κανονικά πολύγωνα και όλες οι πολυεδρικές γωνίες του είναι ίσες. Επομένως, όλες οι ακμές του είναι ίσα ευθύγραμμα τμήματα, καθώς επίσης και όλες οι επίπεδες γωνίες των εδρών του είναι ίσες. Υπάρχουν πέντε μόνο τέτοια πολύεδρα: το τετράεδρο, το οκτάεδρο, ο κύβος, το εικοσάεδρο και το δωδεκάεδρο (από αριστερά προς τα δεξιά).

## Φουλερένια έχουν Ανιχνευθεί και στο Διάστημα

---

### Abstract

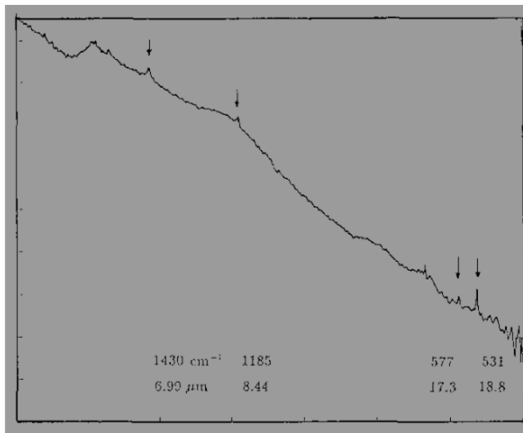
In recent decades, a number of molecules and diverse dust features have been identified by astronomical observations in various environments. Most of the dust that determines the physical and chemical characteristics of the interstellar medium is formed in the outflows of asymptotic giant branch stars and is further processed when these objects become planetary nebulae. We studied the environment of Tc 1, a peculiar planetary nebula whose infrared spectrum shows emission from cold and neutral C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>. The two molecules amount to a few percent of the available cosmic carbon in this region. This finding indicates that if the conditions are right, fullerenes can and do form efficiently in space.

---

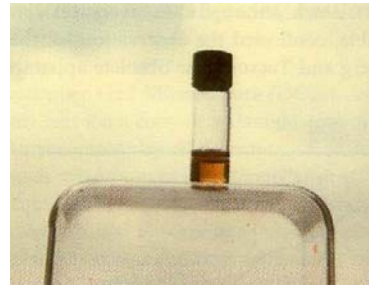
Cami, J.; Bernard-Salas, J.; Peeters, E.; Malek, S. E. (2010-09-02). "Detection of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in a Young Planetary Nebula". *Science*, **329** (5996): 1180–2.

nebula: νεφέλωμα

**Παρουσίαση των φασμάτων UV και IR του C<sub>60</sub> σε συνέδριο για τη διαστρική σκόνη:**  
 Krätschmer, W.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.  
 in *Dusty Objects in the Universe* (Eds.: Bussoletti,  
 E.; Vittone, A. A.), Kluwer, Dordrecht, 1990.

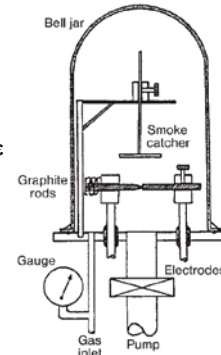


**Χαρακτηρισμός του C<sub>60</sub> με κρυσταλλογραφία ακτίνων X:** Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* 1990, 347, 354.

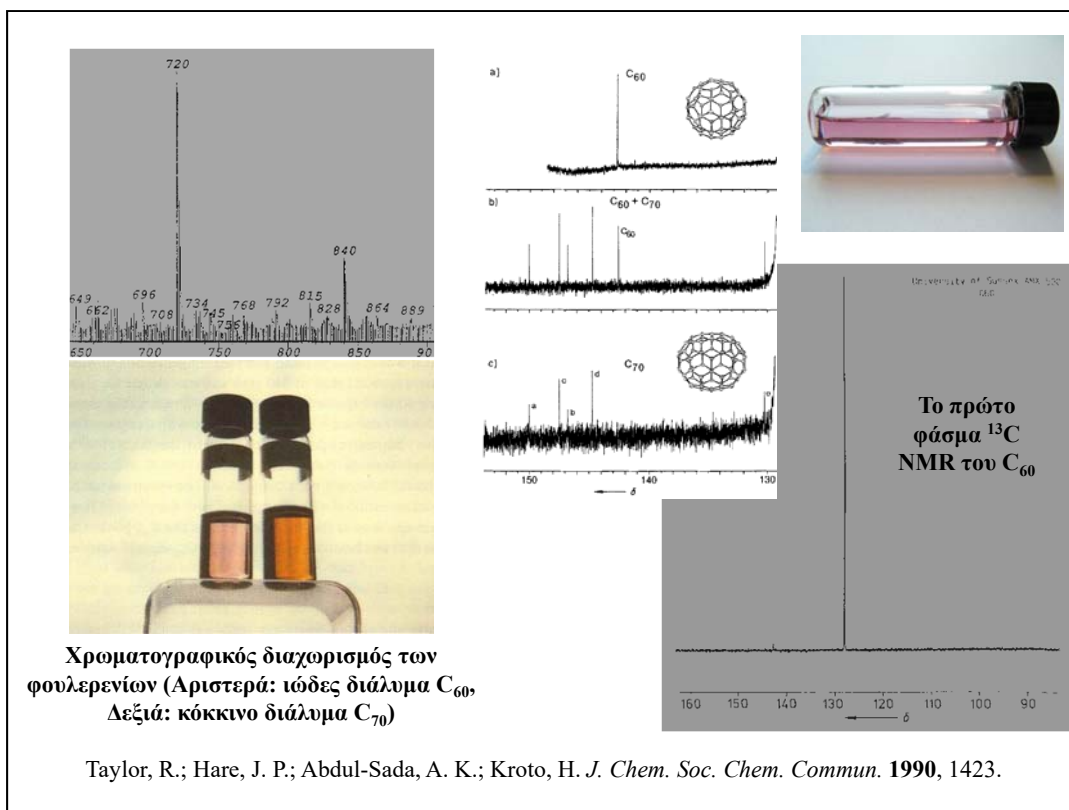


**Εκχύλιση των  
 φουλερενίων από την  
 αιθάλη (soot)**

**Η συσκευή που  
 χρησιμοποιήθηκε  
 αρχικά για την  
 παρασκευή των  
 φουλερενίων:**



Από το 1985 έως το 1990, η ερευνητική δραστηριότητα στο πεδίο των φουλερενίων ήταν μάλλον περιορισμένης έκτασης. Θεωρητικές κυρίως μελέτες, επικεντρώθηκαν στην ανεύρεση της θερμότητας σχηματισμού και τη πρόβλεψη φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών του C<sub>60</sub>. Ωστόσο, το 1990, οι Krätschmer, Lamb, Φωστηρόπουλος και Huffman δημοσίευσαν στο *Nature* την πρώτη απομόνωση και χαρακτηρισμό του C<sub>60</sub>, με φασματοσκοπία υπερύθρου και περίθλαση ακτίνων X. Προκειμένου να εκχυλίσουν το φουλερένιο από την αιθάλη χρησιμοποίησαν βενζόλιο, παίρνοντας ένα κοκκινωπό διάλυμα από το οποίο κατάφεραν να κρυσταλλώσουν σφαιρικά μόρια διαμέτρου 7.10 Å με απόσταση μεταξύ τους περίπου 3 Å. Λαμβάνοντας υπόψη και το πάχος του νέφους των ηλεκτρονίων που περιβάλλουν το φουλερένιο C<sub>60</sub>, η Van der Waals ακτίνα του υπολογίζεται σε 10,34 Å. Τα φάσματα υπερύθρου του C<sub>60</sub> αποτελούνται από τέσσερις γραμμές, ακριβώς όπως προβλέπεται από θεωρητικές μελέτες.

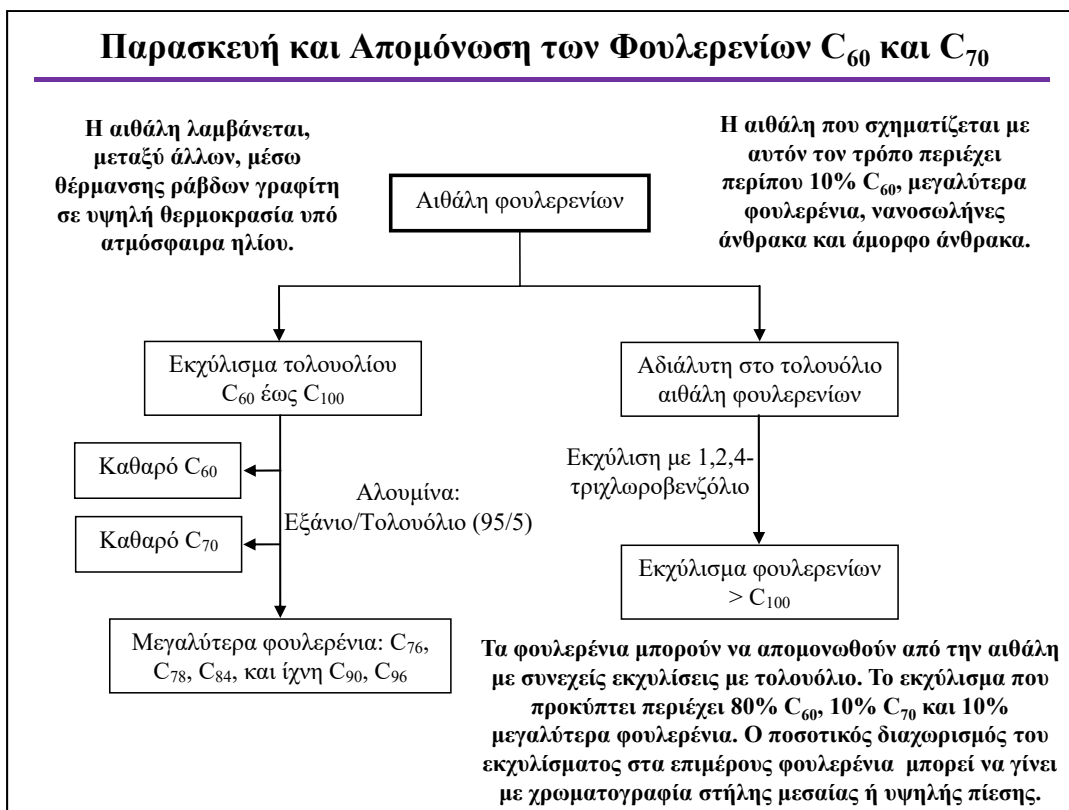


Ο χαρακτηρισμός του C<sub>60</sub> με φασματοσκοπία NMR, από τον Kroto και τους συνεργάτες του, ακολούθησε λίγο αργότερα (πρώτα το C<sub>60</sub> διαχωρίστηκε από το C<sub>70</sub> με χρωματογραφία στήλης σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Η μοναδική απορρόφηση στο φάσμα <sup>13</sup>C NMR του C<sub>60</sub>, στα 143.2 ppm, επιβεβαίωσε την εικοσαεδρική (I<sub>h</sub>) συμμετρία του μορίου. Το φουλερένιο C<sub>60</sub> είναι το πρώτο (μικρότερο) σταθερό φουλερένιο και το περισσότερο άφθονο στην αιθάλη. Το επόμενο σε μέγεθος (και αφθονία στη αιθάλη) σταθερό φουλερένιο είναι το C<sub>70</sub> και ακολουθούν τα C<sub>74</sub>, C<sub>76</sub>, κλπ. Το φάσμα <sup>13</sup>C NMR του C<sub>70</sub> εμφανίζει πέντε κορυφές στα 130.8 ppm (10 άτομα C), 144.4 ppm (20 άτομα C), 147.8 ppm (10 άτομα C), 148.3 ppm (20 άτομα C) και 150.8 ppm (10 άτομα C), ενδεικτικό της D<sub>5h</sub> συμμετρίας του.

Πάνω αριστερά παρουσιάζεται το φάσμα μάζας του εκχυλίσματος της αιθάλης από βενζόλιο, το οποίο περιέχει C<sub>60</sub> και C<sub>70</sub> (λόγος των δύο φουλερενίων στην αιθάλη: περίπου 85/15).

Στο φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) του C<sub>60</sub>, εμφανίζονται ισχυρές απορροφήσεις στα 213, 257 και 329 nm με συντελεστή απορρόφησης ε = 135.000, 175.000 και 51.000 αντίστοιχα. Απορροφήσεις χαμηλότερης έντασης εμφανίζονται στα 500, 540, 570, 600 και 625 nm. Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του C<sub>70</sub> αποτελείται από έξι ισχυρές απορροφήσεις στα 214, 246, 331, 360, 378 και 468 nm, καθώς και από χαμηλότερης έντασης στα 500, 600, 620, 645 και 665 nm.

## Παρασκευή και Απομόνωση των Φουλερενίων C<sub>60</sub> και C<sub>70</sub>

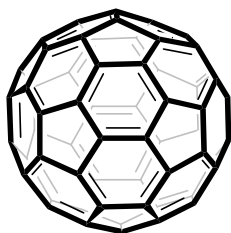


Από το 1991, το C<sub>60</sub> άρχισε να παρασκευάζεται σε ποσότητες γραμμαρίων και το ενδιαφέρον των επιστημόνων στους τομείς της χημείας, της φυσικής και της επιστήμης υλικών ήταν τεράστιο. Τα επόμενα δέκα χρόνια, ο αριθμός των δημοσιεύσεων αναφορικά με τα φουλερένια, σε όλα τα παραπάνω πεδία, αυξήθηκε εκθετικά. Η πρώτη τεχνική παρασκευής του C<sub>60</sub> σε ποσότητες γραμμαρίων αναπτύχθηκε από τους Krätschmer, Φωστηρόπουλο και Huffman. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, ράβδοι γραφίτη θερμαίνονται σε υψηλή θερμοκρασία υπό ατμόσφαιρα He. Το προϊόν που προκύπτει αναφέρεται ως αιθάλη (soot) και περιέχει 10% C<sub>60</sub>, φουλερένια μεγαλύτερης τάξης (C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>90</sub>, C<sub>96</sub>), νανοσωλήνες άνθρακα και άμορφο άνθρακα. Στη συνέχεια, τα φουλερένια απομονώνονται από την αιθάλη είτε με εξάχνωση, είτε με συνεχείς εκχυλίσεις με τολουόλιο. Το εκχύλισμα που προκύπτει περιέχει 80% C<sub>60</sub>, 10% C<sub>70</sub> και 10% μεγαλύτερα φουλερένια. Ο ποσοτικός διαχωρισμός του εκχυλίσματος στα επιμέρους φουλερένια πραγματοποιήθηκε το 1992 από τον Tour και τους συνεργάτες του. Σε αυτή την τεχνική, χρησιμοποιείται χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης, με στατική φάση μίγμα SiO<sub>2</sub>-ενεργού αλκαλικού άνθρακα και διαλύτη έκλουσης τολουόλιο. Μία άλλη μέθοδος διαχωρισμού των φουλερενίων, από το εκχύλισμα του soot, είναι η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) με στατική φάση πήκτωμα πολυστυρενίου και κινητή φάση τολουόλιο. Επίσης, μια ποικιλία υλικών πλήρωσης, όπως C<sub>18</sub>-αντίστροφης φάσης, γ-κυκλοδεξτρίνης και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, έχουν χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό των φουλερενίων τόσο σε αναλυτική, όσο και σε παρασκευαστική κλίμακα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, χρησιμοποιείται ως κινητή φάση ένα μίγμα τολουολίου με κάποιο πολικό διαλύτη, όπως το ακετονιτρίλιο ή το διχλωρομεθάνιο. Εδώ παρουσιάζεται το πλήρες πρωτόκολλο απομόνωσης των φουλερενίων από την αιθάλη, που αναπτύχθηκε από τον Diederich.

Σχετικά με το σχηματισμό των φουλερενίων, υπάρχουν δύο διαφορετικές θεωρίες. Αυτή που προτείνει τον bottom-up σχηματισμό τους (σχηματισμός βήμα-βήμα από άτομα άνθρακα) και αυτή που προτείνει τον top-down σχηματισμό τους από το «σπάσιμο» και «τύλιγμα» μεγαλύτερων δομών, όπως για παράδειγμα φύλων γραφενίου.



## Δομικά Χαρακτηριστικά και Χημική Δραστικότητα του C<sub>60</sub>



1) Εικοσαεδρική συμμετρία (I<sub>h</sub>).

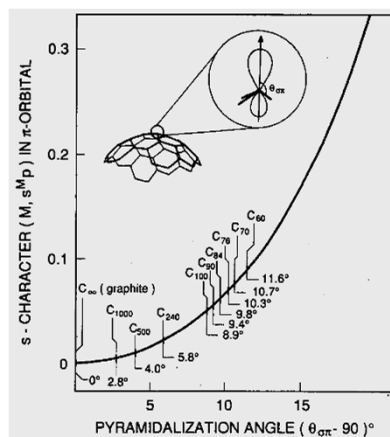
2) Αποτελείται από 20 εξαμελείς και 12 πενταμελείς δακτύλιους.

3) Οι 6-6 δεσμοί είναι βραχύτεροι από τους 5-6 δεσμούς. Οι διπλοί δεσμοί εντοπίζονται στην ένωση δύο εξαμελών δακτυλίων.

4) Απόκλιση των sp<sup>2</sup> υβριδισμένων ατόμων άνθρακα από την επιπεδότητα κατά 11.6° (ενέργεια τάσης: 80% της θερμότητας σχηματισμού & κινητήρια δύναμη των αντιδράσεων προσθήκης).

5) Ανάγεται εύκολα, λαμβάνοντας έως 6 ηλεκτρόνια, αλλά οξειδώνεται δύσκολα.

6) Συμπεριφέρεται στις αντιδράσεις του ως μια ηλεκτρονιακά φτωχή πολυουλεφίνη.



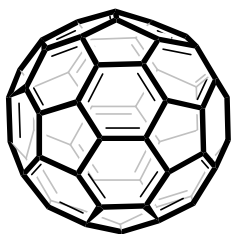
Τόσο για ηλεκτρονικούς λόγους, όσο και για τον περιορισμό των τάσεων, η πιο σταθερή δομή των φουλερενίων είναι αυτή στην οποία οι πενταμελείς δακτύλιοι είναι απομονωμένοι μεταξύ τους (κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων). Τα πεντάγωνα είναι απαραίτητα προκειμένου να κλείσει το δίκτυο των ατόμων C σε σφαίρα (μόνο εξαμελείς δακτύλιοι δε μπορούν να το επιτύχουν αυτό). Το C<sub>60</sub> είναι το μικρότερο σταθερό φουλερένιο που υπακούει στον κανόνα αυτό. Μεταξύ των 12.500 πιθανών δομών κατά Kekule, η δομή με τη χαμηλότερη ενέργεια είναι αυτή στην οποία οι διπλοί δεσμοί είναι εντοπισμένοι στις ενώσεις των εξαμελών δακτυλίων, ενώ οι απλοί δεσμοί εντοπίζονται στις ενώσεις ενός πενταμελούς και ενός εξαμελούς δακτυλίου. Συγκεκριμένα, το μήκος των 6-6 δεσμών είναι 1.38 Å, ενώ το μήκος των 5-6 δεσμών είναι 1.45 Å. Το C<sub>60</sub> συμπεριφέρεται, στις χημικές του αντιδράσεις, σα μία ηλεκτρονιακά φτωχή πολυουλεφίνη με εντοπισμένους διπλούς δεσμούς, δίνοντας αντιδράσεις προσθήκης στους 6-6 δεσμούς.

Ο αριθμός των επιτρεπτών ισομερών των φουλερενίων (κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων και εντοπισμός των διπλών δεσμών στους 6-6 δεσμούς) είναι: ένα για το C<sub>60</sub>, ένα για το C<sub>70</sub>, ένα για το C<sub>72</sub>, πέντε για το C<sub>78</sub>, 24 για το C<sub>84</sub> και 46 για το C<sub>90</sub>.

Τα sp<sup>2</sup> υβριδισμένα άτομα άνθρακα του C<sub>60</sub> έχουν πυραμιδική δομή, προσφέροντας του ενέργεια τάσης που φθάνει το 80% της θερμότητας σχηματισμού του. Η κινητήρια δύναμη των αντιδράσεων προσθήκης του C<sub>60</sub>, προέρχεται από τη μείωση της τάσης του δικτύου του φουλερενίου, που συνοδεύει την αλλαγή του υβριδισμού των ατόμων άνθρακα από sp<sup>2</sup> σε sp<sup>3</sup>. Για το λόγο αυτό, οι αντιδράσεις προσθήκης του C<sub>60</sub> είναι εξώθερμες. Στην περίπτωση αντιδράσεων πολλαπλής προσθήκης στο C<sub>60</sub>, η παρουσία πολλών προστιθεμένων ομάδων εισάγει επιπλέον (στερεοχημική) τάση, οφειλόμενη στις στερεοχημικές απώσεις μεταξύ των γειτονικών ομάδων, με αποτέλεσμα η συνολική ενέργεια τάσης του φουλερενίου να μη μειώνεται. Η αναγωγή του C<sub>60</sub> μπορεί να θεωρηθεί ενεργειακά ευνοούμενη διαδικασία, εφόσον είναι γνωστό ότι τα καρβανιόντα υιοθετούν πυραμιδική γεωμετρία. Ο υβριδισμός που προκύπτει, από θεωρητικούς υπολογισμούς, για τα άτομα άνθρακα του C<sub>60</sub> είναι sp<sup>2.278</sup>

## Είναι Αρωματικά τα Φουλερένια?

Τα φουλερένια διαθέτουν ένα π συζυγιακό σύστημα που αποτελείται από εξαμελείς αρωματικούς δακτυλίους.



Η απόκλιση της δομής των φουλερενίων από την επιπεδότητα διαφοροποιεί τις φυσικοχημικές ιδιότητες και τη χημική συμπεριφορά τους σε σχέση με τις «συμβατικές» αρωματικές ενώσεις.

Με βάση κάποια κριτήρια αρωματικότητας (δομή, ενέργεια, δραστικότητα, μαγνητικές ιδιότητες) τα φουλερένια είναι αρωματικά, ενώ με βάση κάποια άλλα, όχι.

Τα φουλερένια δεν υφίστανται αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης. Αντί αυτού, δίνουν μια σειρά από αντιδράσεις προσθήκης, όπως οι ηλεκτρονιακά φτωχές ολεφίνες.

Οι μαγνητικές ιδιότητες και τα ηλεκτρονιακά ρεύματα των εξαμελών και πενταμελών δακτυλίων τους παραπέμπουν σε ένα συζυγιακό αρωματικό σύστημα. Ωστόσο, τα φουλερένια δε χαρακτηρίζονται από «υπεραρωματικότητα», δηλαδή τα π ηλεκτρόνια των εξαμελών δακτυλίων δεν απεντοπίζονται σε ολόκληρο τον φουλερενικό κλωβό.

Buchl, Hirsch *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1153.

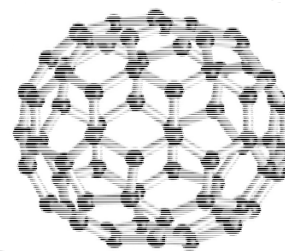
Η ερώτηση: είναι τα φουλερένια αρωματικά μόρια ή όχι, δεν είναι καθόλου απλό να απαντηθεί. Αυτό, καθώς αν και τα φουλερένια διαθέτουν ένα π συζυγιακό σύστημα που αποτελείται από εξαμελείς αρωματικούς δακτυλίους, η απόκλιση της δομής τους από την επιπεδότητα διαφοροποιεί σημαντικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες και τη χημική συμπεριφορά τους σε σχέση με τις «συμβατικές» αρωματικές ενώσεις. Συνεπώς, το ζήτημα της αρωματικότητας των φουλερενίων δε μπορεί να απαντηθεί με ένα απλό ναι ή όχι. Με βάση κάποια κριτήρια αρωματικότητας τα φουλερένια είναι αρωματικά, ενώ με βάση κάποια άλλα, όχι (κριτήρια αρωματικότητας: δομή, ενέργεια, δραστικότητα, μαγνητικές ιδιότητες). Για παράδειγμα, τα φουλερένια δεν υφίστανται αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης. Αντί αυτού, για λόγους μείωσης της τάσης που προέρχεται από την απόκλιση από την επιπεδότητα των ατόμων C, δίνουν μια σειρά από αντιδράσεις προσθήκης, όπως οι ηλεκτρονιακά φτωχές ολεφίνες. Από την άλλη, οι μαγνητικές ιδιότητες και τα ηλεκτρονιακά ρεύματα των εξαμελών και πενταμελών δακτυλίων τους παραπέμπουν σε ένα συζυγιακό αρωματικό σύστημα.

Euler's formula:  $2(10+M)$ . Each fullerene contains 12 pentagons and  $M$  hexagons ( $M \geq 2$ )

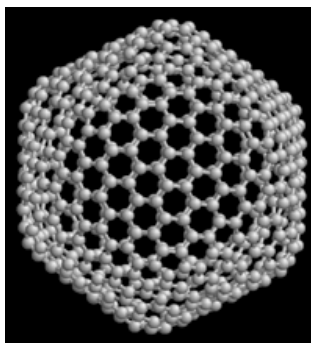


$C_{60}$

Συνέπεια του θεωρήματος του Euler: προκειμένου ένα δίκτυο  $2(10+M)$  σημείων αποτελούμενο από  $M$  εξάγωνα να κλείσει σε σφαίρα, απαιτούνται 12 πεντάγωνα με εξαίρεση το  $M=1$  (μόνο εξάγωνα δε μπορούν να το επιτύχουν).



$C_{70}$



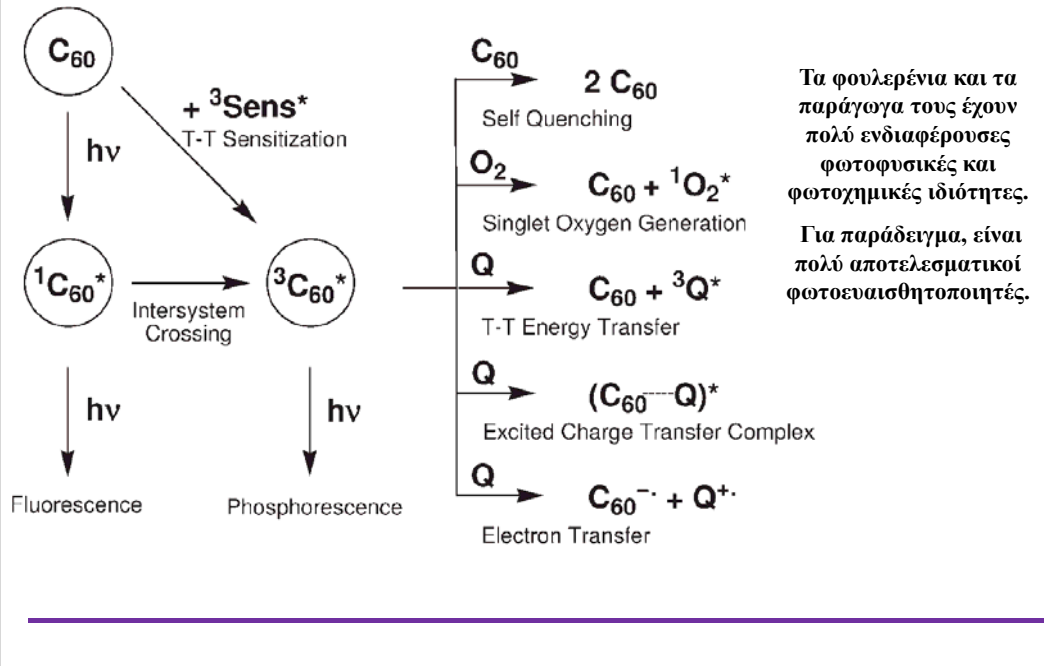
$C_{540}$

Κάθε φουλερένιο περιέχει  $2(10+M)$  άτομα άνθρακα που αντιστοιχούν σε 12 πεντάγωνα και  $M$  εξάγωνα. Σύμφωνα με τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων, τόσο για ηλεκτρονικούς λόγους, όσο και για τον περιορισμό των τάσεων, η πιο σταθερή δομή των φουλερενίων είναι αυτή στην οποία οι πενταμελείς δακτύλιοι είναι απομονωμένοι μεταξύ τους. Το  $C_{60}$  είναι το μικρότερο σταθερό φουλερένιο που υπακούει στον κανόνα αυτό. Φουλερενικές δομές οι οποίες δεν υπακούουν στον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων δεν είναι σταθερές.

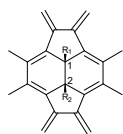
Το κατά IUPAC όνομα του φουλερενίου  $C_{60}$  είναι:

Hentriacontacyclo[29.29.0.0.2,14.03,12.04,59.05,10.06,58.07,55.08,53.09,21.011,20.013,18.015,30.016,28.017,25.019,24.022,52.023,50.026,49.027,47.029,45.032,44.033,60.034,57.035,43.036,56.037,41.038,54.039,51.040,48.042,46]hexaconta-1,3,5(10),6,8,11,13(18),14,16,19,21,23,25,27,29(45),30,32,(44),33,35(43),36,38(54),39(51),40(48),41,46,49,52,55,57,59-triacontaene. Για το λόγο αυτό, για τα φουλερένια και τα παράγωγα τους χρησιμοποιείται ένα απλούστερο σύστημα ονοματολογίας. Το φουλερένιο  $C_{60}$  ονομάζεται και:  $(C_{60}-I_h)[5,6]$ fullerene και το  $C_{70}$ :  $(C_{70}-D_{5h})[5,6]$ fullerene (δίδονται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα, η ομάδα συμμετρίας, και το μέγεθος των δακτυλίων που περιέχονται στις σφαιροειδείς ανθρακικές δομές).

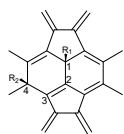
## Φωτοχημεία των Φουλερενίων



## Οι Αντιδράσεις του C<sub>60</sub> Περιληπτικά



Προϊόντα 1,2- και 1,4-προσθήκης στο μόριο του C<sub>60</sub>.

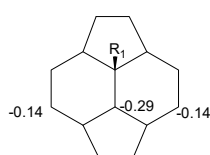


### 1) Αντιδράσεις αναγωγής

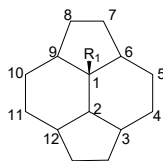
Δίνει αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων με ηλεκτροθετικά μέταλλα, οργανικούς δότες ηλεκτρονίων και ηλεκτροχημικές διεργασίες αναγωγής.

### 2) Αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης και προσθήκης μέσω ριζών

Αντιδρά με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια, όπως τα αντιδραστήρια Grignard και οι οργανολιθιακές ενώσεις, καθώς επίσης και με ελεύθερες ρίζες.



A: κατανομή φορτίου



B: κατανομή spin

### 3) Οξειδώσεις και αντιδράσεις με ηλεκτρονιόφιλα

Αντιδρά με οξυγόνο, σχηματίζοντας τα αντίστοιχα εποξειδία. Επιπλέον, έχουν απομονωθεί φθοριωμένα, χλωριωμένα και βρωμιωμένα παράγωγα του C<sub>60</sub>.

Οι αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνουν μέρος τα φουλερένια διέπονται από ένα πολύπλοκο συνδυασμό φαινομένων, όπως είναι η τάση αύξησης της αρωματικότητας, οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις και ο ηλεκτρονιόφιλος χαρακτήρας τους. Η τοποεκλεκτικότητα των αντιδράσεων του C<sub>60</sub> κατευθύνεται από την τάση ελαχιστοποίησης των 6-5 διπλών δεσμών στο δίκτυο του φουλερενίου. Η 1,4-προσθήκη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία δύο 5-6 διπλών δεσμών, επιβαρύνοντας το σύστημα με 8.5 kcal/mol, γεγονός που αποφεύγεται στην περίπτωση της 1,2-προσθήκης στο διπλό δεσμό. Συνεπώς, γενικά ευνοούνται οι 1,2-προσθήκες, αν φυσικά δεν προκύπτουν στερεοχημικές παρεμποδίσεις, όπως συμβαίνει στην περίπτωση ογκωδών υποκαταστατών.

Το C<sub>60</sub>, εξαιτίας του ηλεκτρονιόφιλου χαρακτήρα του, δίνει αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων με ηλεκτροθετικά μέταλλα, οργανικούς δότες ηλεκτρονίων, και ηλεκτροχημικές διεργασίες αναγωγής, σχηματίζοντας τα αντίστοιχα άλατα. Μερικά από τα άλατα αυτά παρουσιάζουν υπεραγωγίμες και σιδηρομαγνητικές ιδιότητες, ενώ αποτελούν δραστικά ενδιάμεσα στην περαιτέρω παραγωγή του C<sub>60</sub> με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια. Μελέτες κυκλικής βολταμετρίας απέδειξαν ότι το C<sub>60</sub> μπορεί να προσλάβει έως έξι ηλεκτρόνια, με την αντιστρεπτή μεταφορά ενός ηλεκτρονίου σε κάθε στάδιο. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αναγωγή των φουλερενίων με αλκάλια και αλκαλικές γαίες. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται σε πολικούς διαλύτες, όπως το ακετονιτρίλιο, το τετρυδροφουράνιο και η αμμωνία, στους οποίους, σε αντίθεση με το ουδέτερο C<sub>60</sub>, τα ανιόντα του είναι διαλυτά. Το πρώτο άλας για το οποίο παρατηρήθηκε υπεραγωγιμότητα (T<sub>c</sub> = 19.3 K) ήταν το K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>, ενώ στη συνέχεια ακολούθησαν και άλλα απλά και μικτά άλατα.

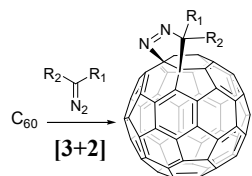
Το C<sub>60</sub> αντιδρά με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια, όπως τα αντιδραστήρια Grignard και οι

οργανολιθικές ενώσεις, καθώς επίσης και με ρίζες, δίνοντας πλήθος παραγώγων. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει το σχηματισμό των ενδιάμεσων  $R_1C_{60}^-$  ή  $R_1C_{60}^\bullet$ ; κατά την προσβολή του πυρηνόφιλου ή της ρίζας, αντίστοιχα. Το ενδιάμεσο  $R_1C_{60}^-$  αντιδρά στη συνέχεια με ηλεκτρονιόφιλα, σταθερά καρβοκατιόντα, ή ουδέτερα ηλεκτρονιόφιλα όπως αλκυλαλογονίδια, δίνοντας παράγωγα του τύπου  $C_{60}R_1R_2$ . Κατά τις παραπάνω αντιδράσεις παρατηρείται ο σχηματισμός 1,2-, 1,4- και λιγότερο 1,6- προϊόντων διπροσθήκης. Τα αντιδραστήρια Grignard, για παράδειγμα, δίνουν 1,2-προϊόντα προσθήκης, εκτός από τις περιπτώσεις όπου οι 1,2-στεreoχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών είναι έντονες, οπότε σχηματίζονται 1,4-προϊόντα προσθήκης. Η πυκνότητα φορτίου στο ενδιάμεσο  $R_1C_{60}^-$  είναι μεγαλύτερη στη θέση 2 και σημαντικά μικρότερη στις θέσεις 4 και 11. Στην περίπτωση του ενδιάμεσου  $R_1C_{60}^\bullet$  η πυκνότητα του spin εντοπίζεται κυρίως στη θέση 2 και λιγότερο στις θέσεις 4, 11, 6 και 9.

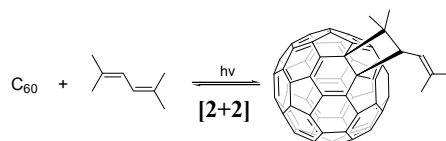
Τα φουλερένια αντιδρούν με το οξυγόνο σχηματίζοντας τα αντίστοιχα εποξειδία. Οξυγονωμένα φουλερένια  $C_{60}O_n$  και  $C_{70}O_n$  ανιχνεύονται στο μίγμα φουλερενίων που παράγεται με θερμική εξάχνωση του άνθρακα και ο σχηματισμός τους οφείλεται στην παρουσία μικρών ποσοτήτων οξυγόνου στον αντιδραστήρα παραγωγής. Μικρές ποσότητες εποξειδωμένων φουλερενίων βρίσκονται σε δείγματα φουλερενίων ακόμα και όταν αυτά προηγουμένως έχουν καθαριστεί από τα εποξειδία με χρωματογραφία HPLC, όπως επίσης και σε όλες τις εμπορικά διαθέσιμες ποσότητες φουλερενίων, ανεξαρτήτως της μεθόδου παραγωγής τους. Το εποξείδιο  $C_{60}O$ , που μπορεί να απομονωθεί από την αντίδραση του  $C_{60}$  με διμεθυλοδιοξिरάνιο, απομονώνεται με παρασκευαστική χρωματογραφία HPLC.

#### 4) Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης

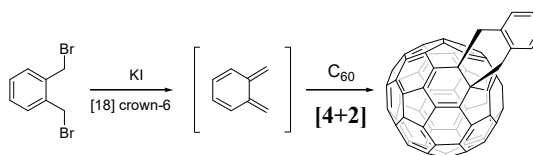
Οι αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης λαμβάνουν χώρα αποκλειστικά στους 6-6 δεσμούς του φουλερενίου. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί [8+2], [4+2], [3+2], [2+2] και [1+2] αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub>.



Shi, S.; Khemani, K. C.; Li, Q.; Wudl, F.  
*J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10656.



Vassilikogiannakis, G.; Chronakis, N.; Orfanopoulos, M.  
*J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9911.



Belik, P.; Gugel, A.; Kraus, A.; Spikerman, J.; Mullen, K.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 78.

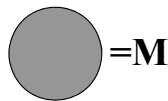
Οι αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης είναι από τις περισσότερο μελετημένες αντιδράσεις προσθήκης του C<sub>60</sub> και λαμβάνουν χώρα αποκλειστικά στους 6-6 δεσμούς του φουλερενίου. Οι δεσμοί αυτοί έχουν χαρακτήρα διενόφιλου, διπολαρόφιλου και ενόφιλου. Οι πιο συνήθεις αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης στις οποίες συμμετέχουν τα φουλερένια είναι οι [4+2], [3+2] και [2+2], ενώ στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί ακόμα [2+1] και [8+2]. Τα περισσότερα από τα εν λόγω παράγωγα είναι σταθερά, ενώ ορισμένες από αυτές τις αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης είναι αντιστρεπτές.

### 5) Ενδοεδρικά φουλερένια

Η σφαιρική δομή των φουλερενίων επιτρέπει τον εγκλωβισμό ατόμων, μορίων ή ιόντων στην εσωτερική τους κοιλότητα. Το σύμβολο @ υποδηλώνει ότι το άτομο που αναγράφεται πριν από το C<sub>60</sub> εντοπίζεται στο εσωτερικό του. Ο μηχανισμός ενσωμάτωσης δεν είναι γνωστός.



M@C<sub>60</sub>



M= La, Y, Sc, Eu,  
He, Ne

Roubelakis, Vougioukalakis\* *Handbook of Carbon Nano Materials* Volume 3, 2012, 233-294.

Τα ενδοεδρικά παράγωγα των φουλερενίων είναι μια εξαιρετικά ενδιαφέρουσα οικογένεια φουλερενικών παραγώγων. Η παρασκευή ενδοεδρικών συμπλόκων των μετάλλων πραγματοποιείται με laser εξάχνωση μικτής ράβδου γραφίτη-οξειδίου του μετάλλου, με εξάχνωση γραφίτη εμπλουτισμένου με οξείδια, ή με προσθήκη του μετάλλου απευθείας στο φουλερένιο σε συνθήκες πλάσματος υψηλής ενέργειας. Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί η παρασκευή ενδοεδρικών συμπλόκων των φουλερενίων με La, Y, Sc, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, και Er. Επίσης, στο εσωτερικό των φουλερενίων έχουν εγκλειστεί άτομα ευγενών αερίων (He, Ne, Ar, Kr, Xe) σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Με φασματοσκοπία <sup>3</sup>He NMR έχει παρατηρηθεί ότι ο πυρήνας του εγκλεισμένου στο C<sub>60</sub> και C<sub>70</sub> <sup>3</sup>He είναι προστατευμένος (μετατοπισμένος σε υψηλότερα πεδία) κατά 6 και 29 ppm αντίστοιχα σε σχέση με το ελεύθερο <sup>3</sup>He. Η ισχυρή αυτή προστασία οφείλεται στην ύπαρξη εντόνων διαμαγνητικών ρευμάτων, τα οποία είναι περισσότερο έντονα στην περίπτωση του C<sub>70</sub>. Ο μηχανισμός ενσωμάτωσης ατόμων ευγενών αερίων στην εσωτερική κοιλότητα των φουλερενίων δεν είναι γνωστός. Πιθανολογείται η προσωρινή διάνοιξη ενός, ή δύο δεσμών του φουλερενίου, με συνακόλουθη διείσδυση του ατόμου του ευγενούς αερίου στο εσωτερικό του φουλερενίου. Ωστόσο, οι φυσικοχημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των ενδοεδρικών παραγώγων των φουλερενίων παρουσιάζουν σημαντικά μειονεκτήματα, όπως οι πολύ χαμηλές αποδόσεις και ο εξαιρετικά δύσκολος και επίπονος καθαρισμός τους από τα μη ενδοεδρικά παράγωγα.



## Επιλεγμένα Παραδείγματα Αντιδράσεων του C<sub>60</sub>: Αντιδράσεις Αναγωγής

Το C<sub>60</sub> δίνει αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων με ηλεκτροθετικά μέταλλα, οργανικούς δότες ηλεκτρονίων και ηλεκτροχημικές διεργασίες αναγωγής. Τα ανιόντα των φουλεριδίων που προκύπτουν μπορούν να παραγωγοποιηθούν με ηλεκτρονιόφιλα. Επιπλέον, διάφορα ανιόντα φουλεριδίων παρουσιάζουν υπεραγωγίμες και σιδηρομαγνητικές ιδιότητες.

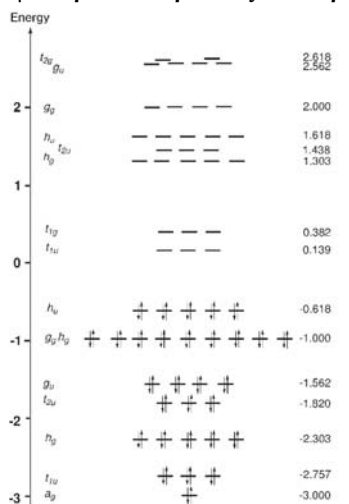


Figure 2.1 Schematic representation of the Hückel molecular orbital diagram for C<sub>60</sub>.

Το LUMO του C<sub>60</sub> έχει σχετικά χαμηλή ενέργεια και είναι τριπλά εκφυλισμένο. Επομένως το C<sub>60</sub> ανάγεται σχετικά εύκολα δίνοντας έως και το αντίστοιχο εξαανιόν.

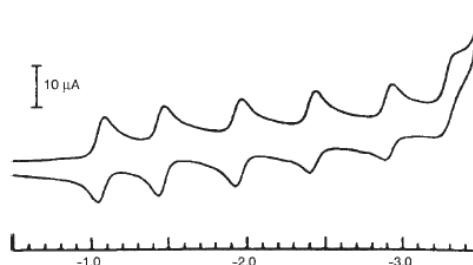


Figure 2.2 Cyclic voltammogram of C<sub>60</sub> in acetonitrile-toluene with TBAPF<sub>6</sub> as supporting electrolyte at -10 °C using CV at a 100 mV s<sup>-1</sup> scan rate (mV vs Fc/Fc<sup>+</sup>) [8].

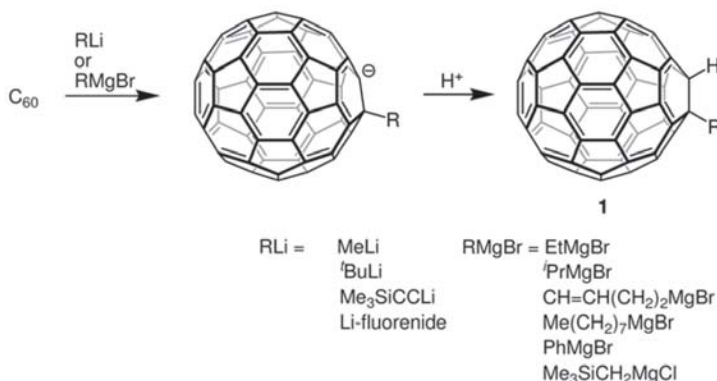
Hirsch, Brettreich *Fullerenes (Chemistry and Reactions)*; Wiley-VCH, Germany, 2005.

Η χημική δραστηριότητα των νανοσωλήνων άνθρακα και του γραφενίου παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με αυτή των φουλερενίων, αν και όπως είδαμε στην περίπτωση των φουλερενίων η απόκλιση των ατόμων C από την επιπεδότητα του προσδίδει αυξημένη δραστηριότητα. Εδώ, θα μελετήσουμε τις πιο σημαντικές χημικές αντιδράσεις των φουλερενίων. Πολλές από τις αντιδράσεις αυτές, έχουν εφαρμογή τόσο στους νανοσωλήνες άνθρακα όσο και στο γραφένιο και τα παράγωγα του.

Η παραγωγοποίηση του C<sub>60</sub> συνήθως μειώνει την ηλεκτρονική συγγένεια του ανθρακικού σκελετού.

## Αντιδράσεις Πυρηνόφιλης Προσθήκης

Το  $C_{60}$  αντιδρά με οργανολιθικές ενώσεις και αντιδραστήρια Grignard δίνοντας τα αντίστοιχα ανιόντα, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να αντιδράσουν με ηλεκτρονιόφιλα (πχ πρωτονίωση).

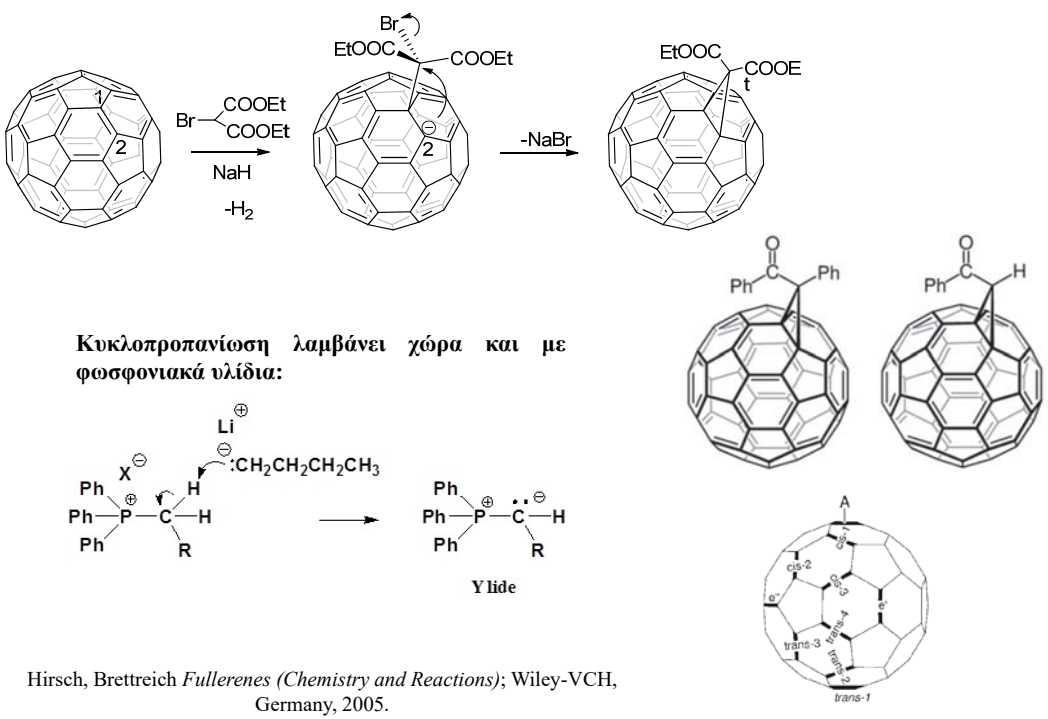


Hirsch, Brettreich *Fullerenes (Chemistry and Reactions)*; Wiley-VCH, Germany, 2005.

Στην περίπτωση χρήσης μεγάλης περίσσειας οργανολιθικών ενώσεων ή αντιδραστηρίων Grignard (η μεγάλη περίσσεια καθορίζεται από το πόσο ισχυρό πυρηνόφιλο χρησιμοποιείται κάθε φορά), μπορεί να σχηματιστούν πολυαλκυλιωμένα πολυανιονικά ενδιάμεσα (και τα αντίστοιχα παράγωγα). Όπως προαναφέρθηκε, κατά τις παραπάνω αντιδράσεις παρατηρείται ο σχηματισμός 1,2-, 1,4- και λιγότερο 1,6- προϊόντων διπροσθήκης. Τα αντιδραστήρια Grignard, για παράδειγμα, δίνουν 1,2-προϊόντα προσθήκης, εκτός από τις περιπτώσεις όπου οι 1,2-στεreoχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών είναι έντονες, οπότε σχηματίζονται 1,4-προϊόντα προσθήκης. Η πυκνότητα φορτίου στο ενδιάμεσο  $R_1C_{60}^-$  είναι μεγαλύτερη στη θέση 2 και σημαντικά μικρότερη στις θέσεις 4 και 11.

Όλες οι κατηγορίες αντιδράσεων πυρηνόφιλης προσθήκης στο  $C_{60}$  που θα δούμε εδώ έχουν χρησιμοποιηθεί προκειμένου να παρασκευασθούν υβριδικά πολυμερικά υλικά που φέρουν φουλερένια. Αυτές οι αντιδράσεις θα εξετασθούν στον τμήμα του μαθήματος που διδάσκεται από το Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας.

## Αντιδράσεις Πυρηνόφιλης Προσθήκης: Η Αντίδραση Bingel (Κυκλοπροπανίωση)



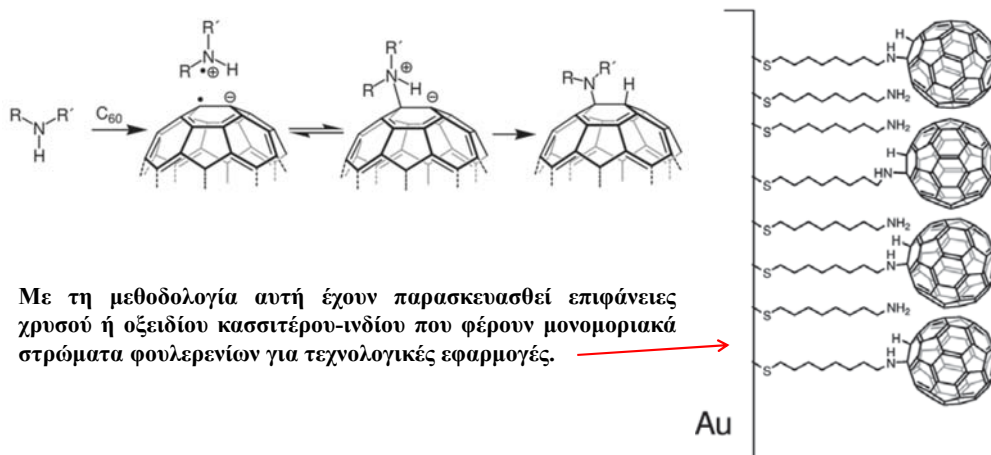
Οι αντιδράσεις του  $C_{60}$  με πυρηνόφιλα άτομα άνθρακα που σχηματίζονται με αποπρωτονίωση αλογονοεστέρων και  $\alpha$ -αλογονοκετονών με διάφορες βάσεις, οδηγούν στο σχηματισμό κυκλοπροπανικών προϊόντων στους 6-6 διπλούς δεσμούς του  $C_{60}$  (αντίδραση Bingel). Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει στο πρώτο στάδιο την προσβολή του καρβανιόντος στον C-1 του 6-6 δεσμού και στη συνέχεια την πυρηνόφιλη υποκατάσταση του αλογόνου από τον C-2 (ενδομοριακή πυρηνόφιλη υποκατάσταση). Με τον ίδιο τρόπο πραγματοποιούνται και οι αντιδράσεις του  $C_{60}$  με φωσφονιακά υλίδια. Υδρόλυση των παραπάνω δι(αιθοξυκαρβόνυλο)-μεθυλενικών παραγώγων παρέχει τα αντίστοιχα υδατοδιαλυτά φουλερενικά παράγωγα (παράγωγα του μηλονικού οξέως). Το ίδιο (υδρόλυση) μπορεί να γίνει και για τα αντίστοιχα προϊόντα πολυπροσθήκης.

Το προϊόν της διπλής προσθήκης  $C_{60}(C(COOEt)_2)_2$  προκύπτει από το μονοπαραίγωγο και μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οκτώ πιθανών τοποϊσομερών. Η δεύτερη προσθήκη πραγματοποιείται επίσης σε 6-6 δεσμό και είναι τοποεκλεκτική υπέρ του ισημερινού ( $e'$ ) και του *trans*-3 προϊόντος.

## Αντιδράσεις Πυρηνόφιλης Προσθήκης: Προσθήκη Αμινών

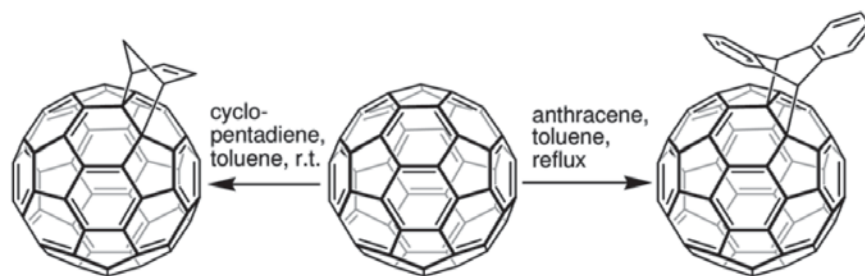
Οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλειφατικές αμίνες προστίθενται στα φουλερένια:

Προσθήκη τέτοιων αμινών σε διαλύματα του  $C_{60}$  οδηγεί αρχικά στα αντίστοιχα ανιοντικά ενδιάμεσα (πράσινο χρώμα), μέσω μιας αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίου και σύζευξης των δύο ριζών. Ενδομοριακή μεταφορά ενός πρωτονίου από την αμίνη στο φουλερενικό σκελετό δίνει τα τελικά προϊόντα.



Hirsch, Brettreich *Fullerenes (Chemistry and Reactions)*; Wiley-VCH, Germany, 2005.

## Αντιδράσεις Κυκλοπροσθήκης



Θέρμανση του παραγώγου του C<sub>60</sub> με το ανθρακένιο σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 120 °C, οδηγεί στην αντίστροφη Diels-Alder αντίδραση (retro-Diels-Alder). Η συγκεκριμένη αντίδραση κυκλοπροσθήκης είναι δηλαδή μια αντίδραση ισορροπίας, κάτι που εξηγεί και τις σχετικά χαμηλές αποδόσεις της.

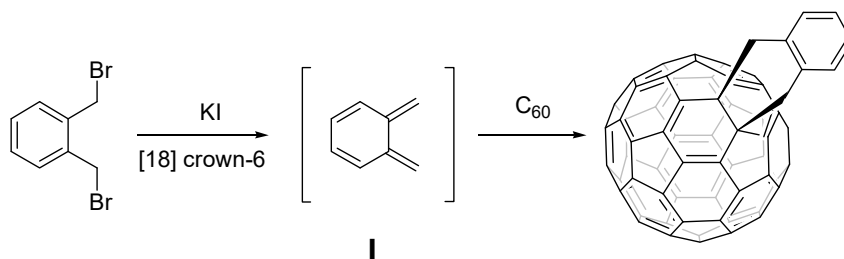
Hirsch, Brettreich *Fullerenes (Chemistry and Reactions)*; Wiley-VCH, Germany, 2005.

Σχεδόν οποιαδήποτε λειτουργική ομάδα επιθυμούμε μπορεί να προσδεθεί στο φουλερενικό σκελετό του C<sub>60</sub> μέσω μιας αντίδρασης κυκλοπροσθήκης. Όπως προαναφέρθηκε, οι αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης είναι από τις περισσότερο μελετημένες αντιδράσεις προσθήκης του C<sub>60</sub> και λαμβάνουν χώρα αποκλειστικά στους 6-6 δεσμούς του φουλερενίου. Στις αντιδράσεις αυτές, ο 6-6 διπλός δεσμός των φουλερενίων συμπεριφέρεται ως διενόφιλο αντιδραστήριο. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα προϊόντα που σχηματίζονται είναι πολύ σταθερά. Παρόλο που σε ορισμένες περιπτώσεις ο σχηματισμός των προϊόντων είναι αντιστρεπτός, αυτό μπορεί για συγκεκριμένες εφαρμογές να απεδείχθη ιδιαίτερα χρήσιμο.

Η [4+2] κυκλοπροσθήκη συζυγιακών διενίων είναι από τις περισσότερο συνηθισμένες αντιδράσεις του C<sub>60</sub>. Τα διένια αντιδρούν απευθείας με το C<sub>60</sub>, ή μετά από *in situ* παρασκευή τους. Η δραστηρότητα του C<sub>60</sub> ως διενόφιλο ομοιάζει αυτήν του N-φαινυλομαλεϊμιδίου. Οι συνθήκες της αντίδρασης κυκλοπροσθήκης ποικίλουν ανάλογα με τη δραστηρότητα του διενίου. Οι περισσότερες κυκλοπροσθήκες μπορούν να πραγματοποιηθούν θερμικά, αλλά έχουν αναφερθεί και πολλές φωτοχημικές αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης.

Όπως και με τις αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης στο C<sub>60</sub>, πολλές αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης έχουν χρησιμοποιηθεί προκειμένου να παρασκευασθούν υβριδικά πολυμερικά υλικά που φέρουν φουλερένια. Και αυτές οι αντιδράσεις θα εξεταστούν στον τμήμα του μαθήματος που διδάσκεται από το Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας.

## Αντιδράσεις [4 + 2] Κυκλοπροσθήκης



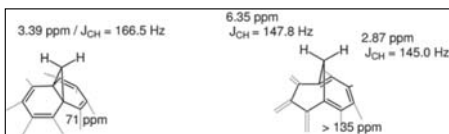
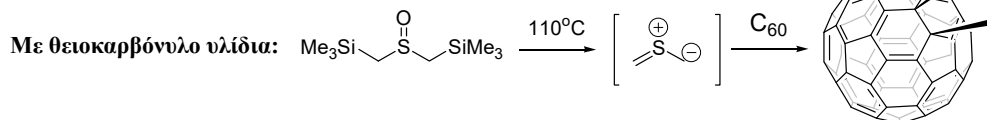
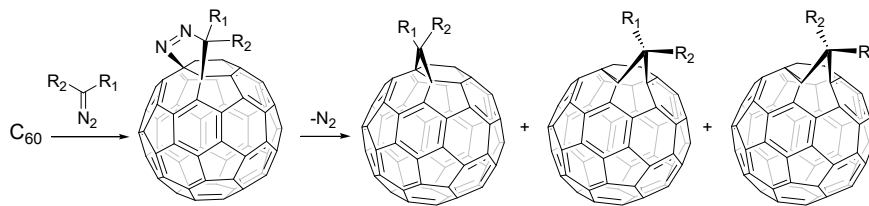
Όταν τα διένια είναι (μεταξύ άλλων) παράγωγα των ορθο-κινوديμεθανίων η *retro*-Diels-Alder αντίδραση δεν ευνοείται, καθώς θα προκαλούσε την καταστροφή του αρωματικού δακτυλίου του παραγώγου προς σχηματισμό ενός ασταθούς ενδιάμεσου.

Hirsch, Brettreich *Fullerenes (Chemistry and Reactions)*; Wiley-VCH, Germany, 2005.

Σε πολλές περιπτώσεις, τα προϊόντα κυκλοπροσθήκης που σχηματίζονται είναι ιδιαίτερος θερμικά σταθερά, όπως στο παρόν παράδειγμα (όταν τα διένια είναι παράγωγα των *ortho*-κινوديμεθανίων). Σε αυτή την περίπτωση, η *retro*-Diels-Alder αντίδραση δεν ευνοείται, καθώς θα προκαλούσε την καταστροφή του αρωματικού δακτυλίου του παραγώγου και τον σχηματισμό του ασταθούς ενδιάμεσου **I**.

Μηχανιστικές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί αναφορικά με την [4+2] αντίδραση κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> με γεωμετρικά ισομερή του 2,4-εξαδιενίου. Με βάση τη στερεοχημεία των προϊόντων των αντιδράσεων, προτάθηκε ότι η αντίδραση κυκλοπροσθήκης λαμβάνει χώρα με σύγχρονο μηχανισμό. Οι μετρήσεις κινητικών ισοτοπικών φαινομένων στις αντιδράσεις του C<sub>60</sub> με άκαμπτα *s-cis* διένια συνηγορούν υπέρ του σύγχρονου μηχανισμού επίσης.

### Αντιδράσεις [3 + 2] Κυκλοπροσθήκης: διαζωαλκάνια, διαζωαμίδια και διαζωεστέρες



Ο χαρακτηρισμός και η διάκριση μεταξύ των διαφόρων ισομερών μπορεί να γίνει με φασματοσκοπία NMR. Η χημική μετατόπιση των πρωτονίων πλησίον της σφαίρας του  $\text{C}_{60}$  εξαρτάται ισχυρά από το εάν αυτά βρίσκονται πάνω από 5-μελή ή 6-μελή δακτύλιο.

Στους 5-μελείς δακτυλίους του  $\text{C}_{60}$  υπάρχουν ισχυρά παραμαγνητικά ρεύματα δακτύλιου, ενώ στους 6-μελείς ήπια διαμαγνητικά ρεύματα δακτύλιου. Τα πρώτα αποπροστατεύουν σημαντικά τα πρωτόνια που βρίσκονται πάνω από 5-μελείς δακτυλίους ενώ τα δεύτερα προστατεύουν ασθενώς τα πρωτόνια που βρίσκονται πάνω από 6-μελείς δακτυλίους.

Hirsch, Brettreich *Fullerenes (Chemistry and Reactions)*; Wiley-VCH, Germany, 2005.

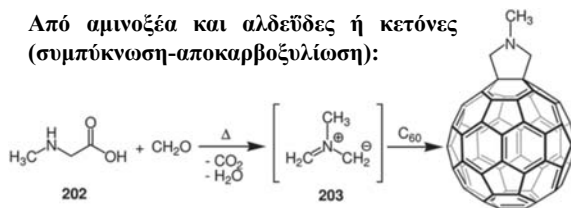
Οι [3+2] αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης του  $\text{C}_{60}$  με 1,3-δίπολα, όπως τα διαζωαλκάνια, διαζωαμίδια και διαζωεστέρες, οδηγούν στη σύνθεση μεθανογεφυρωμένων φουλερενίων. Στις αντιδράσεις αυτές το  $\text{C}_{60}$  δρα ως 1,3-διπολαρόφιλο. Στο πρώτο στάδιο, της [3+2] κυκλοπροσθήκης, έχουμε προσβολή του 6-6 διπλού δεσμού του  $\text{C}_{60}$  και σχηματισμό ενός δακτύλιου διϋδροπυραζολίου, που παρουσιάζει αρκετή σταθερότητα ώστε να μπορεί να απομονωθεί. Θερμική ή φωτοχημική αποβολή  $\text{N}_2$  οδηγεί στο σχηματισμό μίας κλειστής 1,2-γεφυρωμένης δομής και δυο ανοικτών 1,6-γεφυρωμένων δομών.

Επίσης, έχει δημοσιευθεί η σύνθεση παραγώγων του φουλερενίου με ένα ενσωματωμένο δακτύλιο τετραϋδροθιοφαινίου, μέσω της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης του  $\text{C}_{60}$  με θειοκαρβόνυλο υλίδια. Τα θειοκαρβόνυλο υλίδια, αντιδρούν *in situ* με το  $\text{C}_{60}$ , μετά την παρασκευή τους από μία *sila-Pummerer* επαναδιευθέτηση του δις(τριμεθυλοσιλυλομεθυλο)σουλφοξειδίου.

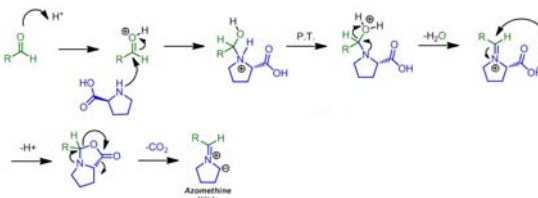
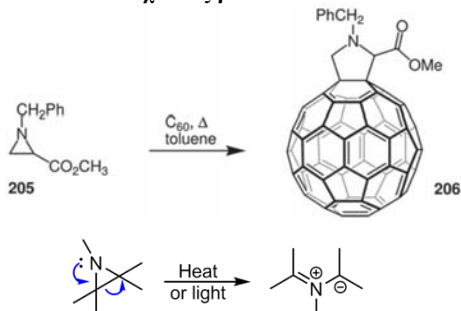
## Αντιδράσεις [3 + 2] Κυκλοπροσθήκης: αζομεθινικά υλίδια

Τα αζομεθινικά υλίδια είναι επίπεδα μόρια με χαρακτήρα 1,3-διπόλου. Αντίδραση τους με το C<sub>60</sub> οδηγεί στις αντίστοιχες φουλεροπυρολιδίνες.

Από αμινοξέα και αλδεΐδες ή κετόνες (συμπύκνωση-αποκαρβοξυλίωση):



Μέσω θερμικής ή φωτοχημικής διάσχισης των αντίστοιχων αζιριδίων:



Αυτού του είδους οι αντιδράσεις είναι από τις συχνότερα χρησιμοποιούμενες αντιδράσεις παραγωγοποίησης των φουλερενίων, όπως και των νανοσωλήνων άνθρακα και του γραφενίου.

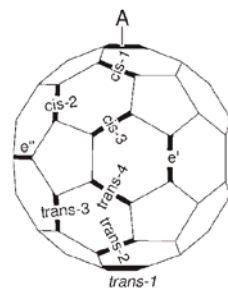
Hirsch, Brettreich *Fullerenes (Chemistry and Reactions)*; Wiley-VCH, Germany, 2005.



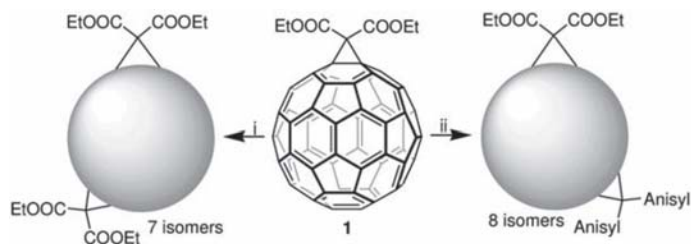
## Τοποχημεία Πολλαπλών Αντιδράσεων Προσθήκης στα Φουλερένια

Η σύνθεση φουλερενικών πολυπαραγώγων με στερεοχημικά ελεγχόμενο τρόπο (ώστε να λαμβάνονται τα επιθυμητά τοποϊσομερή) είναι ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα της εξωεδρικής χημικής δραστηριότητας των φουλερενίων. Κάποια φουλερενικά πολυπαραγώγα έχουν σημαντικό ρόλο στην επιστήμη των υλικών, ενώ κάποια άλλα παρουσιάζουν βιολογική δραστηριότητα. Επίσης, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των φουλερενικών πολυπαραγώγων εξαρτώνται άμεσα τόσο από το βαθμό πολυπροσθήκης όσο και από την τοποχημεία.

Μόνο το θερμοδυναμικά σταθερότερο (συμμετρικό) προϊόν πολυπροσθήκης αναμένεται από αντιστρεπτές αντιδράσεις. Από μη αντιστρεπτές αναμένεται μίγμα ισομερών.



ονοματολογία πολυπαραγώγων



Για δύο ίδιους, συμμετρικούς υποκαταστάτες, η  $e'$  και  $e''$  προσθήκη οδηγούν στο ίδιο προϊόν.

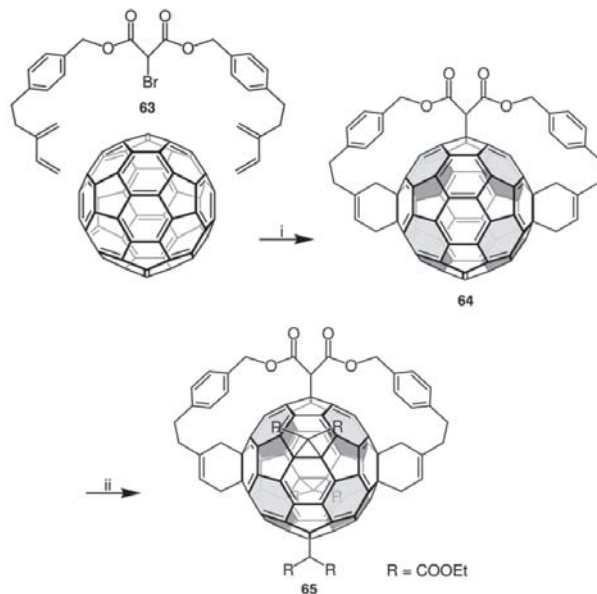
Hirsch, Brettreich *Fullerenes (Chemistry and Reactions)*; Wiley-VCH, Germany, 2005.

Η ονοματολογία γίνεται ακόμα πιο πολύπλοκη όταν έχουμε να κάνουμε με προϊόντα χειρόμορφων σχημάτων πολυπροσθήκης.

Κυρίως στερεοχημικοί και λιγότερο ηλεκτρονικοί παράγοντες καθορίζουν τη σχετική σταθερότητα των διαφόρων ισομερών.

## Τοπο- και Στερεο-Εκλεκτικές Αντιδράσεις (Πολυ)Προσθήκης

Οι αντίστροφες αντιδράσεις Bingel (retro-Bingel) και Diels-Alder (retro-Diels-Alder) κάνουν εφικτές στρατηγικές «προστασίας» και προσχεδιασμένα κατευθυνόμενης (πολυ)παραγωγοποίησης των φουλερενίων.



Scheme 10.14 Tether-mediated synthesis of trisadduct **64** and subsequent transformation into the [1:2:3]-hexakisadduct **65**. (i) DBU, toluene, room temp. 12 h, reflux 16 h; (ii) 10 equiv. diethyl bromomalonate, 10 equiv. DBU.

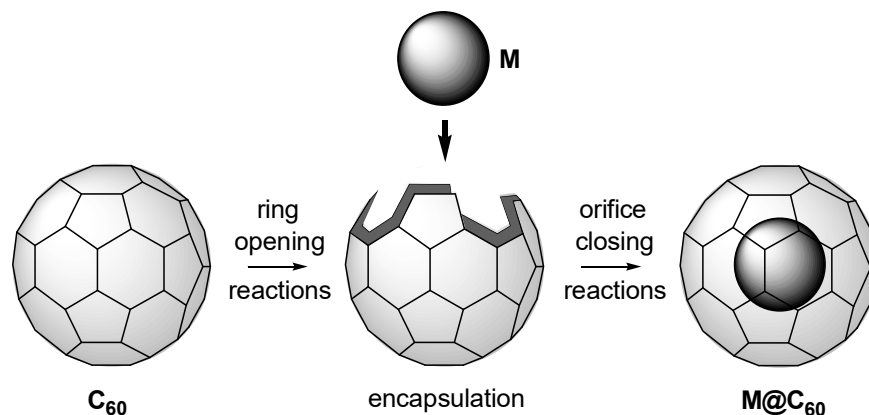
Hirsch, Brettreich *Fullerenes (Chemistry and Reactions)*; Wiley-VCH, Germany, 2005.

Η αντίστροφη αντίδραση Bingel (retro-Bingel) μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη απομάκρυνση των κυκλοπροπανικών ομάδων. Αυτό καθιστά την εν λόγω αντίδραση ιδιαίτερα χρήσιμη ως μεθοδολογία «προστασίας» και προσχεδιασμένα κατευθυνόμενης παραγωγοποίησης των φουλερενίων (μέσω στρατηγικής χρήσης «πατρών» - template - ή κατάλληλα προσδεμένων ομάδων - tethers). Το ίδιο μπορεί να γίνει και για συγκεκριμένες αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης.

## The “Molecular Surgery” Approach (Μοριακή Χειρουργική)

Disadvantages of the classic (physical) methods for the production of endohedral fullerenes:

- 1) Very low yields
- 2) Exhausting and tedious isolation and purification of the endohedral complexes
- 3) Require specially designed, expensive experimental setup

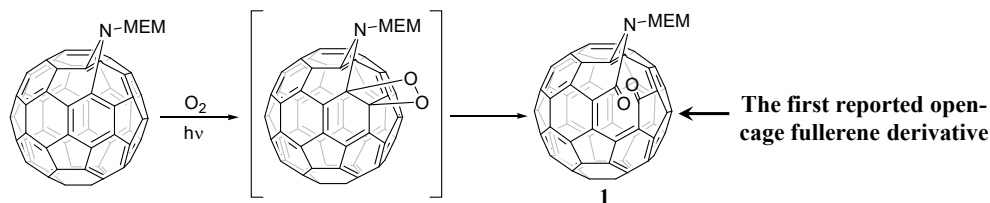


(a) Vougioukalakis, Roubelakis, Orfanopoulos *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 817.

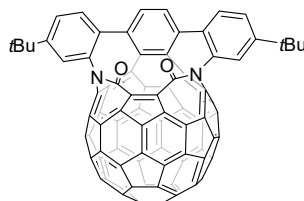
(b) Roubelakis, Vougioukalakis *Handbook of Carbon Nano Materials*, Volume 3, **2012**, 233-294.

Η δημιουργία και ακολούθως το κλείσιμο μιας οπής στην επιφάνεια του  $C_{60}$ , αφού πρώτα έχει εισέλθει το επιθυμητό άτομο, μόριο ή ιόν στο εσωτερικό του ανθρακικού σκελετού, μέθοδος γνωστή και ως «μοριακή χειρουργική», είναι εναλλακτική των φυσικοχημικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενδοεδρικών φουλερενίων. Οι μέθοδοι αυτές, οι οποίες αναφέρθηκαν νωρίτερα, δεν έχουν ικανοποιητικές αποδόσεις και απαιτούν ιδιαίτερα επίπονους και χρονοβόρους καθαρισμούς των παραγόμενων ενδοεδρικών φουλερενίων από τα μη ενδοεδρικά τους ανάλογα. Επιπλέον, απαιτούνται εξαιρετικά εξειδικευμένες πειραματικές διατάξεις, που δε διατίθενται σε οποιοδήποτε χημικό εργαστήριο.

## Synthesis of Open-Cage [60]fullerene Derivatives



Hummelen, Prato, Wudl *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7003.



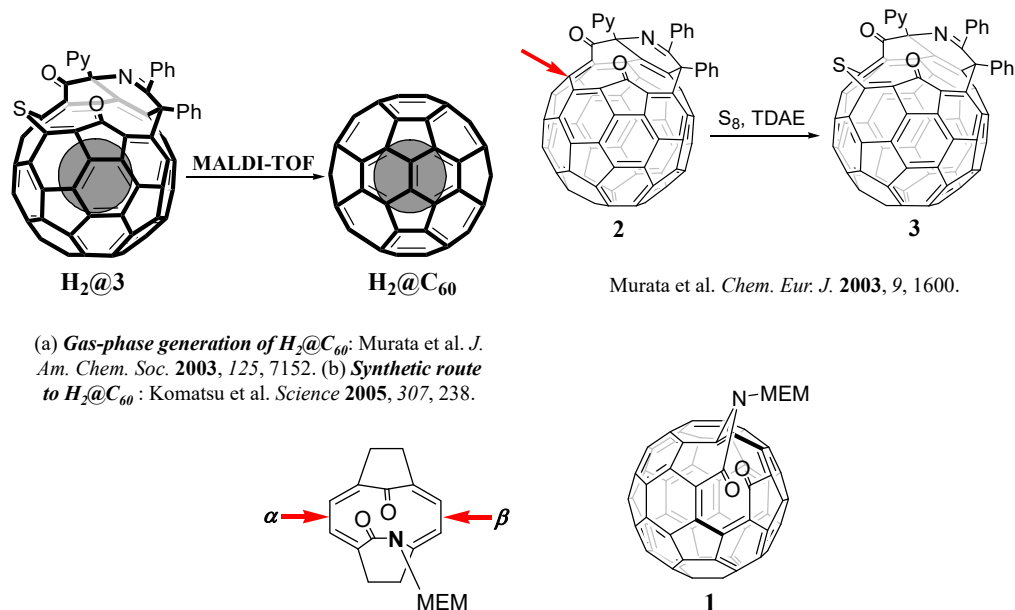
Rubin et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1453.

Η κετολακτάμη **1** απομονώθηκε από το Wudl και τους συνεργάτες του το 1995 και αποτελεί το πρώτο παράγωγο ανοικτού κλωβού του C<sub>60</sub> που αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία. Η C<sub>60</sub>-N-MEM-κετολακτάμη αυτή προκύπτει από την αντίδραση αυτοφωτοξειδωσης του [5,6]-αζαομοφουλερενίου, το οποίο παράγεται από την 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη του MEM-N<sub>3</sub> στο C<sub>60</sub> (MEM= CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), μέσω του αντιστοίχου ενδιάμεσου 1,2-διοξετανίου. Η εξήγηση που δόθηκε για την τοποεκλεκτικότητα στην αντίδραση σχηματισμού του **1**, στηρίχθηκε στον εναμινικό χαρακτήρα και τη συνακόλουθη πόλωση των γειτονικών στη N-MEM ομάδα [6,6] δεσμών. Δηλαδή, το συγκεκριμένο τμήμα του φουλερενικού σκελετού συμπεριφέρεται ως μια ηλεκτρονικά φτωχή εναμίνη.

Από τότε, ανεπτύχθησαν αρκετές συνθετικές πορείες, με στόχο την παρασκευή ανοικτών παραγώγων του C<sub>60</sub>, τα οποία θα φέρουν οπές αρκετά μεγάλες ώστε να επιτρέπουν την είσοδο μικρών ατόμων, μορίων ή ιόντων όπως H<sub>2</sub>O, He, Ne, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ή Li<sup>+</sup>.

Έξι χρόνια μετά την πρώτη δημοσίευση της ερευνητικής ομάδας του Wudl, στην κατεύθυνση της εφαρμογής της «μοριακής χειρουργικής» για τη σύνθεση ενδοεδρικών φουλερενίων, ο Rubin με τους συνεργάτες του παρασκεύασαν ένα παράγωγο ανοικτού κλωβού που διαθέτει ένα δεκατετραμελή δακτύλιο στον ανθρακικό σκελετό του C<sub>60</sub>. Αργότερα, υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας, επέτυχαν την εισαγωγή ατόμων He και μορίων H<sub>2</sub> στον κλωβό του C<sub>60</sub>, σε ποσοστά 1.5 και 5% αντίστοιχα.

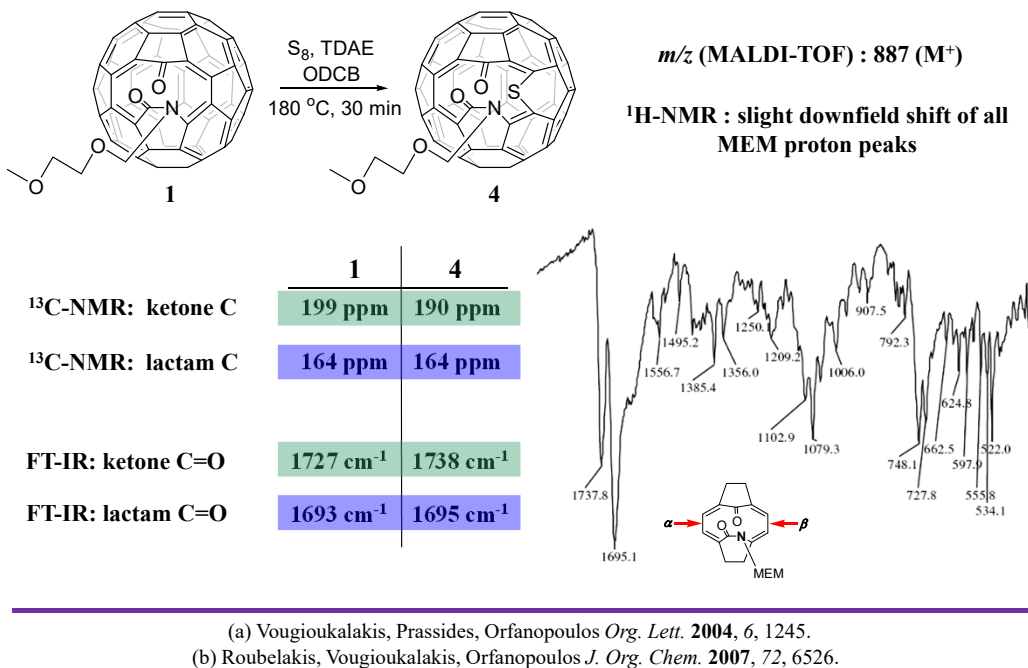
## Materialization of the “Molecular Surgery” Approach



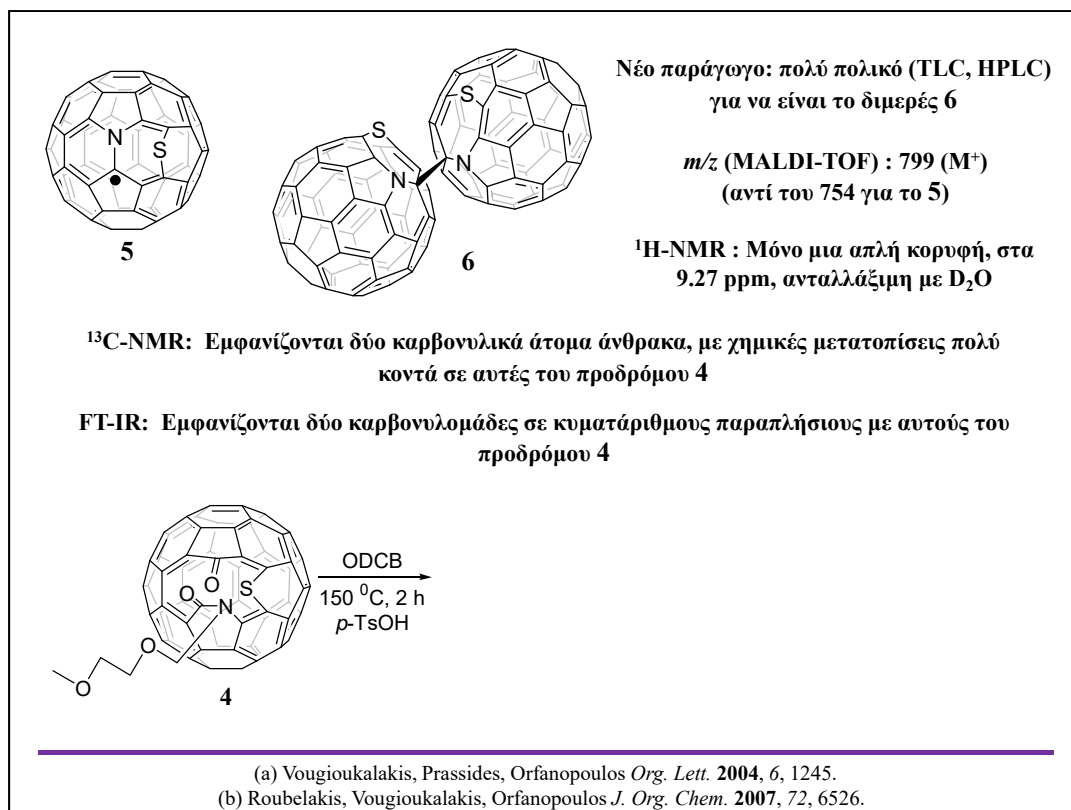
Το 2003, ο Komatsu και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν το παράγωγο ανοικτού κλωβού **3**, στο οποίο κατάφεραν να εισάγουν, υπό πίεση 800 atm  $\text{H}_2$  και θερμοκρασία 200 °C, μόρια υδρογόνου με απόδοση 100%. Αυτό το παράγωγο οδήγησε και στην επιβεβαίωση της θεωρίας της «μοριακής χειρουργικής», καθώς κατά τη διάρκεια πειραμάτων φασματοσκοπίας μάζας MALDI-TOF, σε δείγματα του  $\text{H}_2@3$ , απεδείχθη ο σχηματισμός ενδοεδρικού  $\text{H}_2@C_{60}$ , χωρίς ωστόσο να είναι γνωστός ο μηχανισμός με τον οποίο ξανακλείνει ο ανθρακικός σκελετός του  $C_{60}$  εγκλωβίζοντας το μόριο του  $\text{H}_2$ . 2 χρόνια αργότερα, ο Komatsu και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν μία συνθετική πορεία 4 βημάτων από το παράγωγο  $\text{H}_2@3$  προς το  $\text{H}_2@C_{60}$ .

Μια καλή ιδέα των τεχνικών χαρακτηρισμού που χρησιμοποιούνται και των δυσκολιών που προκύπτουν κατά τη σύνθεση και μελέτη πολύπλοκων φουλερενικών παραγώγων, δίνεται από την συνοπτική περιγραφή της παρακάτω ερευνητικής εργασίας: Από μία προσεκτική εξέταση της δομής της κετολακτάμης **1** προκύπτει η δομική ομοιότητα της με το ανοικτό παράγωγο του φουλερενίου **2**, το οποίο είναι πρόδρομο της ένωσης **3**. Η ομοιότητα αφορά την ύπαρξη μιας βουταδιενικής ομάδας, η οποία βρίσκεται σε συζυγία με δύο καρβονυλομάδες, με τη διαφορά ότι η κετολακτάμη **1** διαθέτει δύο τέτοιες βουταδιενικές ομάδες ( $\alpha$  και  $\beta$ ). Για το λόγο αυτό, εξετάστηκε το κατά πόσο η δομική ομοιότητα των **1** και **2** οδηγεί σε ανάλογη χημική δραστηριότητα, ως προς την αντίδραση του **2** με στοιχειακό θείο. Ένα πιθανό πρόβλημα, σε αυτή την περίπτωση, είναι η ύπαρξη δύο βουταδιενικών ομάδων και κατά συνέπεια δύο πιθανών τοποϊσομερών, τα οποία στην περίπτωση φουλερενικών παραγώγων είναι πολύ συχνά εξαιρετικά δύσκολο να διαχωριστούν.

## Open-Cage Fullerene Derivatives Bearing a 12-Membered Orifice on the C<sub>60</sub> Cage

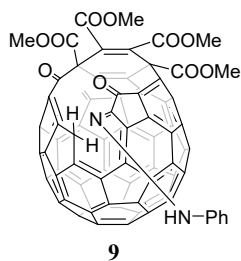
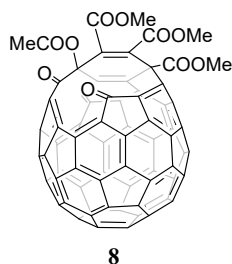


Η αντίδραση της C<sub>60</sub>-N-MEM-κετολακτάμης με στοιχειακό θείο έλαβε χώρα σε 1,2-διχλωροβενζόλιο (ODCB). Συγκεκριμένα, θέρμανση του **1** με 1 ισοδύναμο στοιχειακού θείου (S<sub>8</sub>) και 1 ισοδύναμο τετρακίς(διμεθυλαμινο)αιθυλενίου οδήγησε σε απομόνωση του **4** με απόδοση 72% (σημειώνεται, ότι η χρήση του τετρακίς(διμεθυλαμινο)αιθυλενίου είναι απαραίτητη, προκειμένου να επιτευχθεί η προσθήκη του ατόμου του θείου στον κεντρικό δεσμό C-C της βουταδιενικής ομάδας του **1**). Έχει προταθεί, ότι η ενεργοποίηση του **1** επιτυγχάνεται είτε με μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το τετρακίς(διμεθυλαμινο)αιθυλένιο, είτε με το σχηματισμό ενός χαλαρού ενδιάμεσου συμπλόκου. Πως όμως καταλήγουμε στη δομή **4**; Στο φάσμα μάζας (MALDI-TOF) του νέου ανοικτού παραγώγου του C<sub>60</sub>, παρουσιάζεται μια κορυφή σε *m/z* = 887, η οποία αντιστοιχεί στο 1/1 προϊόν προσθήκης του S στο **1**. Το φάσμα <sup>1</sup>H NMR του νέου παραγώγου είναι όμοιο με αυτό του προδρόμου **1**, με τη διαφορά ότι παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση όλων των κορυφών σε χαμηλότερα πεδία. Στο φάσμα <sup>13</sup>C NMR, το κετονικό άτομο άνθρακα του νέου παραγώγου μετατοπίζεται στα 190.2 ppm από τα 198.5 ppm στο πρόδρομο **1**. Αντίθετα, το λακταμικό άτομο άνθρακα δε μετατοπίζεται σημαντικά. Συγκεκριμένα, από τα 163.6 ppm για το **1**, μετατοπίζεται στα 163.5 ppm για το **4**. Στο φάσμα υπέρυθρου (FT-IR), το κετονικό καρβονύλιο του **4** απορροφά στους 1738 κυματάρια (cm<sup>-1</sup>), από τους 1727 cm<sup>-1</sup> στο πρόδρομο **1**. Και εδώ, το λακταμικό καρβονύλιο εμφανίζεται ουσιαστικά ανεπηρέαστο, μετατοπιζόμενο στα 1695 cm<sup>-1</sup>, από τα 1693 cm<sup>-1</sup> για το **1**. Το φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV-VIS) του προϊόντος **4** είναι ουσιαστικά όμοιο με αυτό του **1**, παρουσιάζοντας τα χαρακτηρισικά μέγιστα στα 256 και 320 nm. Με βάση τα φάσματα FT-IR και <sup>13</sup>C NMR, αποκλείεται το ενδεχόμενο η προσθήκη του ατόμου του θείου να λαμβάνει χώρα στον κεντρικό C-C δεσμό της αριστερής βουταδιενικής ομάδας, καθώς σε αυτήν την περίπτωση θα αναμέναμε οι μετατοπίσεις των ατόμων άνθρακα και των καρβονυλίων, στα φάσματα <sup>13</sup>C NMR και FT-IR αντίστοιχα, να ήταν παραπλήσιες για τα δύο καρβονύλια (κετονικό και λακταμικό). Συνεπώς, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη του ατόμου του θείου έλαβε χώρα στον κεντρικό C-C δεσμό της βουταδιενικής ομάδας β, δηλαδή πρόκειται για μία τοποεκλεκτική αντίδραση.



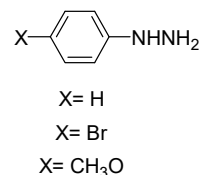
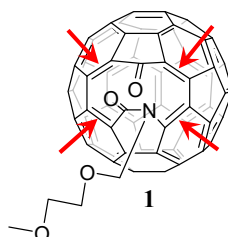
Στη συνέχεια, με βάση την πειραματική διαδικασία που εφαρμόζεται κατά τη σύνθεση του αζα[60]φουλερενίου (ο μηχανισμός παρασκευής του αζα[60]φουλερενίου αναλύεται παρακάτω), επιχειρήθηκε να αφαιρεθεί η *N*-MEM ομάδα, με στόχο την απομόνωση της θειοαζα[60]φουλερένυλο ρίζας **5**, ο διμερισμός της οποίας, αναμένονταν να οδηγήσει στο νέο διμερές του θειοαζα[60]φουλερενίου **6**. Προκειμένου να απομακρυνθεί η *N*-MEM ομάδα, το ανοικτό παράγωγο **4** θερμάνθηκε στους 150 °C σε απαερωμένο διαλύτη ODCB, υπό ατμόσφαιρα αργού και παρουσία περίσσειας του μονοϋδρίτη του *para*-τολουοσουλφονικού οξέος (*p*-TsOH). Η ουσία που απομονώθηκε, μετά το χρωματογραφικό καθαρισμό της, αποδείχθηκε ιδιαίτερα δυσδιάλυτη ακόμα και σε διθειάνθρακα ( $CS_2$  - εξαιρετικός διαλύτης για φουλερενικά παράγωγα), ενώ στο φάσμα μάζας της (MALDI-TOF) έδειξε μία κορυφή σε  $m/z = 799$ . Στο  $^1H$  NMR φάσμα του νέου παραγώγου εμφανίζεται μόνο μια απλή κορυφή στα 9.27 ppm. Επιπλέον, το πρωτόνιο που αντιστοιχεί σε αυτή την κορυφή ανταλλάσσεται με  $D_2O$ . Στο φάσμα  $^{13}C$  NMR, εμφανίζονται δύο απορροφήσεις που αντιστοιχούν σε καρβονυλικά άτομα άνθρακα, σε χημικές μετατοπίσεις πολύ κοντά σε αυτές του προδρόμου **4**. Συγκεκριμένα, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στο κετονικό άτομο άνθρακα του **4** εμφανίζεται στα 190.2 ppm, ενώ για το νέο παράγωγο στα 191.2 ppm. Η απορρόφηση του λακταμικού ατόμου άνθρακα βρίσκεται στα 163.5 ppm για το **4** και στα 161.7 ppm για το νέο παράγωγο. Περαιτέρω, ούτε από το FT-IR φάσμα του νέου παραγώγου διαπιστώθηκε κάποια σημαντική μεταβολή για τα δυο καρβονύλια, με το κετονικό να μετακινείται στα 1725  $cm^{-1}$ , από τα 1738  $cm^{-1}$  για το πρόδρομο **4** και το λακταμικό στα 1694  $cm^{-1}$  από τα 1695  $cm^{-1}$ . Τα παραπάνω φασματοσκοπικά δεδομένα οδηγούν στη δομή **7**. Το φουλερενικό παράγωγο **7** έχει ένα ανοικτό δωδεκαμελή δακτύλιο στον ανθρακικό σκελετό και αποτελεί το πρώτο παράγωγο του  $C_{60}$  χωρίς οργανικές ομάδες στο χείλος του δακτυλίου. Επιπλέον, συμπεραίνεται ότι η εισαγωγή του ατόμου του θείου στη σφαίρα του φουλερενίου διαφοροποιεί σημαντικά, άγνωστο πως, το μηχανισμό αποπροστασίας από την ομάδα MEM. Αξίζει τέλος να σημειώσουμε ότι, όπως ο Wudl και οι συνεργάτες του ανέφεραν στην πρώτη δημοσίευση σχετικά με παράγωγο ανοικτού κλωβού του  $C_{60}$ , η αφαίρεση των οργανικών ομάδων από το χείλος της οπής του ανοικτού παραγώγου **1** ήταν ο στόχος, που τελικά τους οδήγησε στην απομόνωση του αζα[60]φουλερενίου.

**Παράγωγα ανοικτού κλωβού, που φέρουν έναν ανοικτό δεκαπενταμελή δακτύλιο στον ανθρακικό σκελετό του C<sub>60</sub>**



Iwamatsu, S. -I.; Ono, F.; Murata, S.  
*Chem. Commun.* **2003**, 1268.

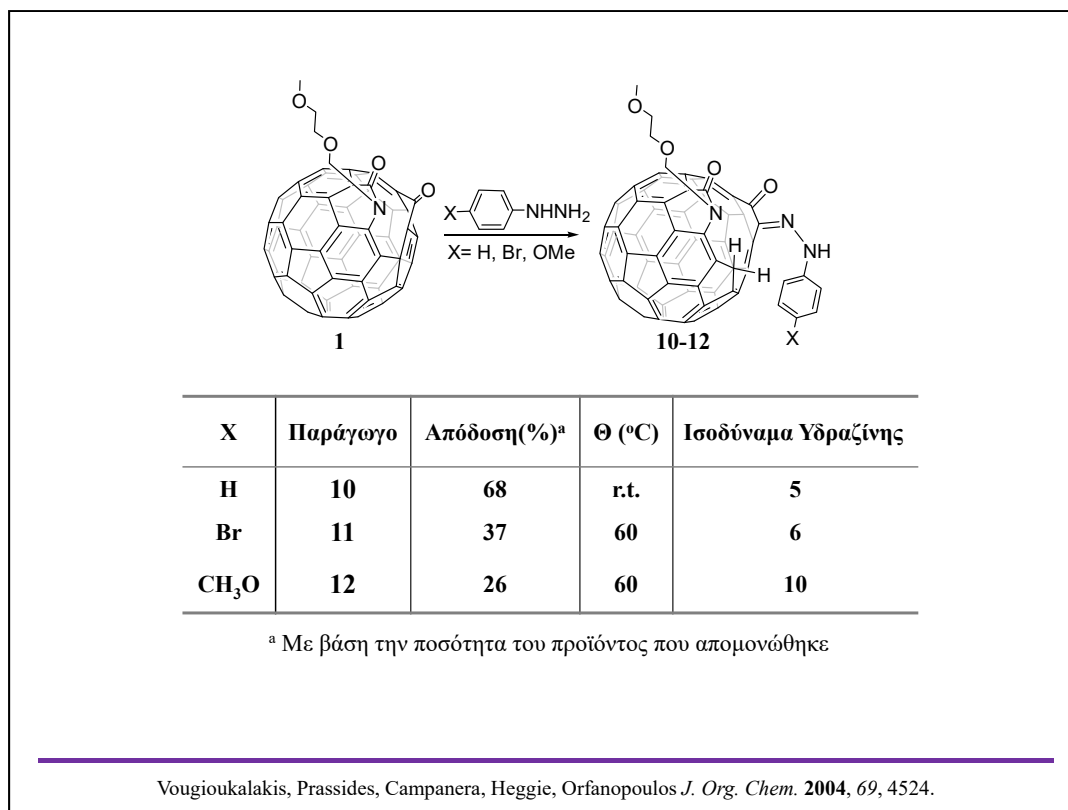
**Τέσσερις πιθανές θέσεις για αντίδραση με τις φαινυλδραζίνες**



Παρακάτω, αναλύεται μία ακόμα περίπτωση ερευνητικής εργασίας σχετικής με φουλερενικά παράγωγα ανοικτού κλωβού που καταδεικνύει τη δυσκολία χαρακτηρισμού των εν λόγω παραγώγων: Το 2003, αναφέρθηκε η τοποεκλεκτική αντίδραση μεταξύ της φαινυλδραζίνης και της  $\alpha,\beta$ -ακόρεστης δικαρβονυλικής δομής του φουλερενίου ανοικτού κλωβού **8**, η οποία οδήγησε στην απομόνωση του ανοικτού παραγώγου του φουλερενίου **9**. Η αντίδραση πραγματοποιείται με μεταφορά δύο ατόμων υδρογόνου από την υδραζίνη στον ανθρακικό σκελετό του φουλερενίου, που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μεθυλενικού ατόμου άνθρακα στο χείλος της οπής του παραγώγου ανοικτού κλωβού **9**. Ο μηχανισμός με τον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση, δεν έχει γίνει γνωστός έως σήμερα.

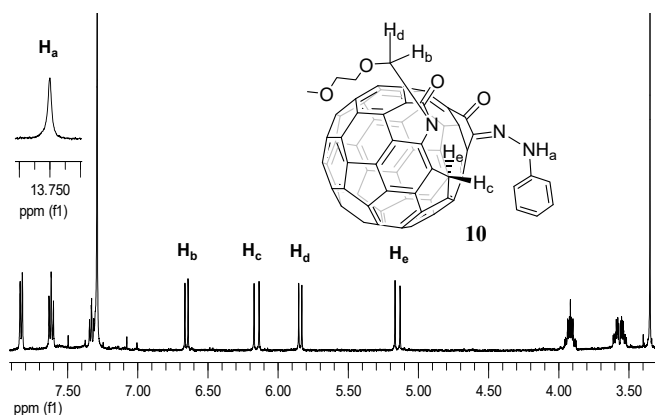
Σημειώνοντας την ομοιότητα της  $\alpha,\beta$ -ακόρεστης δικαρβονυλικής δομής του **8** με αυτή του ανοικτού παραγώγου **1**, το οποίο επίσης διαθέτει δύο βουταδιενικές ομάδες, διερευνήθηκε η δραστηριότητα του παραγώγου **1** έναντι τριών αρωματικών υδραζινών. Στην περίπτωση αυτή, ωστόσο, το φουλερενικό παράγωγο διαθέτει 4 διπλούς δεσμούς που μπορούν να σχαστούν, και κατά συνέπεια 4 πιθανά μονοπάργωγα και πολλά διαφορετικά πιθανά διπάργωγα.





Οι αντιδράσεις μεταξύ του φουλερενικού παραγώγου **1** και των αρωματικών υδραζινών πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη τολουόλιο, υπό ατμόσφαιρα αργού, χρησιμοποιώντας 5, 6 ή 10 ισοδύναμα της αντίστοιχης υποκατεστημένης φαινυλδραζίνης. Τα νέα παράγωγα ανοικτού κλωβού του C<sub>60</sub> που απομονώθηκαν (**10-12**) παρουσιάζονται στη διαφάνεια. Όπως αποδείχθηκε, η αντίδραση ήταν τοποεκλεκτική, καθώς σε κάθε περίπτωση σχηματίστηκε μόνο ένα (μονο)παράγωγο προσθήκης. Ωστόσο, η εύρεση του δεσμού που σχάζεται σε κάθε περίπτωση για να παραχθούν τα φουλερενικά αυτά παράγωγα (από τους 4 διπλούς δεσμούς που μπορούν να σχαστούν) ήταν όπως θα δούμε παρακάτω μια ιδιαίτερα επίπονη και χρονοβόρα διαδικασία. Τα ανοικτά παράγωγα **10-12** χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, πειράματα NOE -Nuclear Overhauser Effect- διαφοράς, όπως επίσης με συζευγμένα και επιλεκτικά αποσυζευγμένα πειράματα <sup>13</sup>C NMR), φασματοσκοπία μάζας (MALDI-TOF), φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR) και φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-VIS). Επιπλέον, για την περαιτέρω διευκρίνιση της δομής τους, διεξήχθησαν θεωρητικοί υπολογισμοί με το πακέτο Cerius<sup>2</sup> (έκδοση 4.2), με βάση τη μεθοδολογία της θεωρίας συναρτησιακού της πυκνότητας των ηλεκτρονίων.

## Χαρακτηρισμός των νέων παραγώγων ανοικτού κλωβού

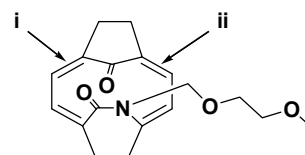


<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

*m/z* (MALDI-TOF) : 963 (M<sup>+</sup>)

Στο φάσμα <sup>13</sup>C-NMR το καρβονυλικό άτομο άνθρακα μετατοπίζεται από τα 198.5 ppm για το πρόδρομο **1**, στα 187.5 ppm για το **10**, ενώ η μετατόπιση του λακταμικού ατόμου είναι αμελητέα.

Στο FT-IR φάσμα του **10**, η λακταμική καρβonyλομάδα δεν έχει μετατοπιστεί. Αντίθετα, η κετονική καρβonyλομάδα μετατοπίζεται από τα 1727 cm<sup>-1</sup> για το **1**, στα 1672 cm<sup>-1</sup> για το **10**.

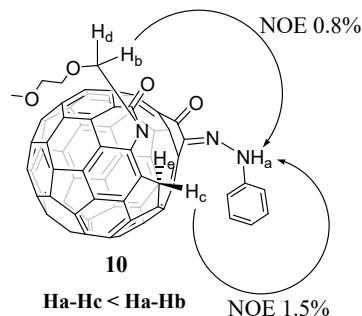
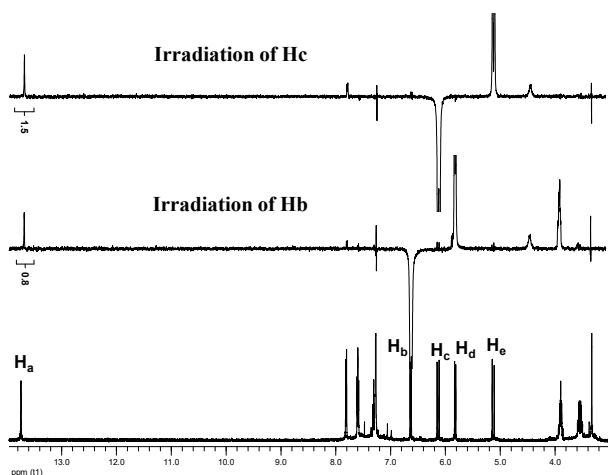


Vougioukalakis, Prassides, Campanera, Heggie, Orfanopoulos *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4524.

Τα φάσματα μάζας των νέων παραγώγων ανοικτού κλωβού έδειξαν τα μοριακά ιόντα των 1/1 προϊόντων προσθήκης του **1** με τις αντίστοιχες αρωματικές υδραζίνες σε *m/z* = 963, 1042 και 993 αντίστοιχα. Τα διαλύματα των **10-12** σε όλους τους κοινούς διαλύτες είναι χρώματος καφέ και τα UV-VIS φάσματα τους διαθέτουν χαρακτηριστικές απορροφήσεις στα 257, 325, 395 και 558 nm. Στη διαφάνεια παρουσιάζεται το φάσμα <sup>1</sup>H NMR του παραγώγου **10**, ως ένα αντιπροσωπευτικό πρωτονιακό φάσμα των νέων παραγώγων ανοικτού κλωβού. Οι δύο διπλές κορυφές στα 5.15 και 6.15 ppm αντιστοιχούν στα δύο μεθυλενικά πρωτόνια, που βρίσκονται συνδεδεμένα στο άτομο άνθρακα του ανθρακικού σκελετού του C<sub>60</sub>, ενώ η απλή κορυφή στα 13.74 ppm, η οποία εξαφανίζεται με προσθήκη D<sub>2</sub>O, στο ανταλλάξιμο NH πρωτόνιο του τμήματος της φαινυλδραζίνης. Τέλος, το AB σύστημα στα 5.82 και 6.63 ppm αντιστοιχεί στα δυο διαστερεοτοπικά *N*-μεθυλενικά πρωτόνια H<sub>b</sub> και H<sub>d</sub>. Στα φάσματα <sup>13</sup>C NMR, η απορρόφηση του κετονικού ατόμου άνθρακα μετατοπίζεται από τα 198.5 ppm, για το πρόδρομο **1**, στην περιοχή των 188 ppm για τα ανοικτά παράγωγα **10-12**. Η μετατόπιση του λακταμικού ατόμου άνθρακα είναι αμελητέα, με τους άνθρακες τόσο του **1** όσο και των **10-12**, να απορροφούν στη περιοχή των 163 ppm.

Η μεταβολή στο χημικό περιβάλλον του κετονικού καρβonyλίου επιβεβαιώθηκε και από τα φάσματα FT-IR των **10-12**, με την απορρόφηση C=O να μετατοπίζεται από τα 1727 cm<sup>-1</sup>, για το **1**, στην περιοχή των 1670 cm<sup>-1</sup> για τα ανοικτά παράγωγα **10-12**, στην περιοχή δηλαδή του λακταμικού καρβonyλίου, το οποίο ουσιαστικά δε μετατοπίζεται. Οι παραπάνω παρατηρήσεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο διπλός δεσμός του προδρόμου **1**, στον οποίο γίνεται η προσθήκη των αρωματικών υδραζινών, είναι ένας εκ των διπλών δεσμών (i) ή (ii) που βρίσκονται σε συζυγία με την κετονική ομάδα.

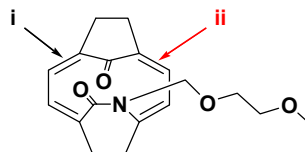
## NOE Difference Experiments and Theoretical Calculations



For all conformers coming from the cleavage of bond i :  $H_a-H_c > H_a-H_b$ . This is in contrast with DNOE experiments.

### Rationalization of the observed NOEs:

Theoretical Calculations with the Open Force Field program in the Cerius<sup>2</sup> package. The most stable conformers were reoptimized using the Density Functional Theory methodology in the AIMPRO program.

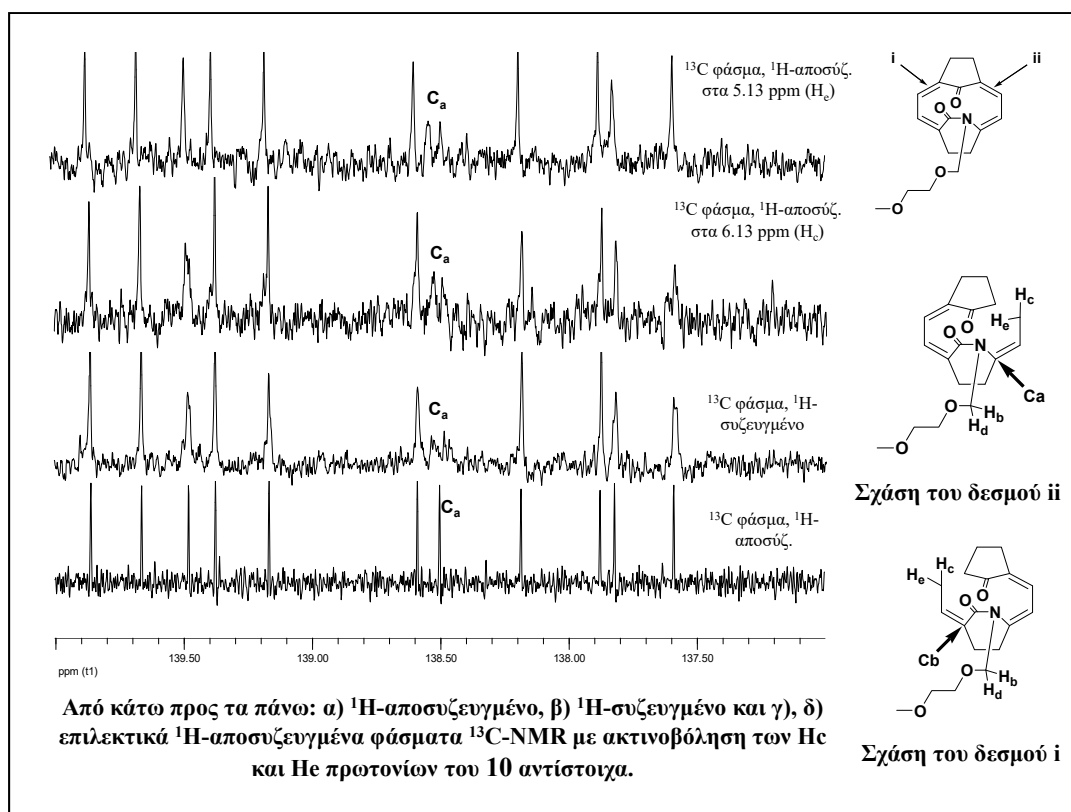


Vougioukalakis, Prassides, Campanera, Heggie, Orfanopoulos *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4524.

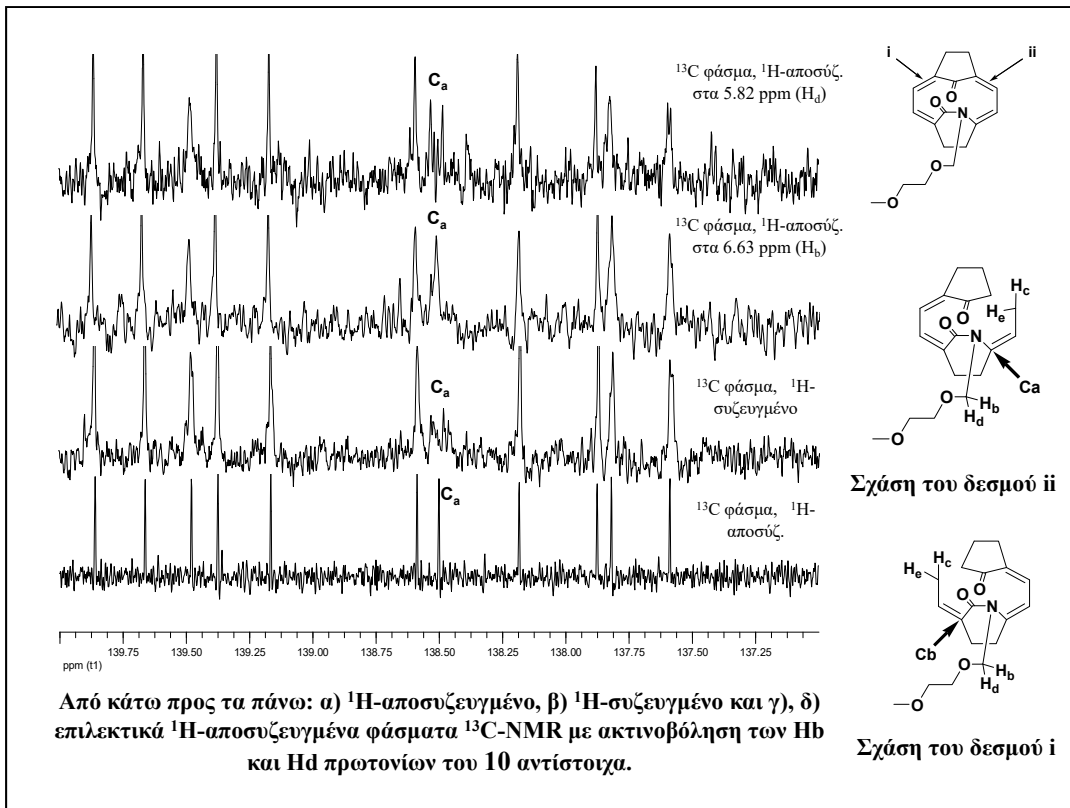
Η ενίσχυση της απορρόφησης του πρωτονίου  $H_a$ , που μετρήθηκε στα πειράματα NOE διαφοράς, κατά την ακτινοβολήση του πρωτονίου  $H_c$ , βρέθηκε σχεδόν διπλάσια από εκείνη που μετρήθηκε κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης του πρωτονίου  $H_b$  (1.5 και 0.8 % αντίστοιχα). Επιπλέον, οι ενισχύσεις NOE που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια των αντίστροφων ακτινοβολήσεων, παρατήρηση δηλαδή των  $H_b$  και  $H_c$  κατά την ακτινοβολήση του  $H_a$ , ήταν ουσιαστικά οι ίδιες, ενώ και στις αντίστοιχες μετρήσεις για τα **11** και **12** η ενίσχυση του μεθυλενικού πρωτονίου στον ανθρακικό σκελετό του  $C_{60}$  βρέθηκε διπλάσια αυτής για το *N*-μεθυλενικό, κατά την ακτινοβολήση του NH. Αυτό σημαίνει ότι το  $H_a$  είναι πλησιέστερα στο  $H_c$  από ότι στο  $H_b$ , αλλά τι μας δείχνει αυτό για τη δομή του **10**; Στη διαφάνεια παρουσιάζονται ενδεικτικά τα φάσματα NOE διαφοράς, για την ενίσχυση της απορρόφησης που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο  $H_a$  κατά την ακτινοβολήση των  $H_b$  και  $H_c$ . Σημειώνεται ότι τα πρωτόνια  $H_b$  και  $H_d$  είναι διαστεροτοπικά, καθώς η περιστροφή γύρω από την ομάδα *N-CH<sub>2</sub>-O* είναι απαγορευμένη για στερεοχημικούς λόγους.

Προκειμένου να βρεθούν τα πιθανά διαμορφωμερή του ανοικτού παραγώγου **16** και να ερμηνευθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων από τα πειράματα NOE διαφοράς, πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί με το πρόγραμμα ανοικτού δυναμικού πεδίου (Open Force Field) του πακέτου Cerius<sup>2</sup> (έκδοση 4.2). Στη συνέχεια, τα σταθερότερα διαμορφωμερή επαναβελτιστοποιήθηκαν, με βάση τη μεθοδολογία της θεωρίας συναρτησιακού της πυκνότητας των ηλεκτρονίων (Density Functional Theory), με το πρόγραμμα AIMPRO. Με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς, προκύπτει ότι από το μεγάλο αριθμό διαμορφωμερών του **10**, σταθερότερα (0-10 kcal/mol) είναι εκείνα για τα οποία το πρωτόνιο  $H_a$  βρίσκεται πλησιέστερα στο  $H_c$  από ότι στο  $H_b$  πρωτόνιο. Οι αποστάσεις  $H_a-H_c$  και  $H_a-H_b$  για το σταθερότερο διαμορφωμερές του **10**, είναι 2.56 και 3.64 Å αντίστοιχα. Σε αντιδιαστολή, για όλα τα διαμορφωμερή του ισομερούς που αντιστοιχεί στην αντίδραση προσθήκης στο δεσμό (i), η απόσταση  $H_a-H_c$  είναι μεγαλύτερη της  $H_a-H_b$ , κάτι που δε συμφωνεί με τις μετρήσεις των πειραμάτων διαφοράς NOE.

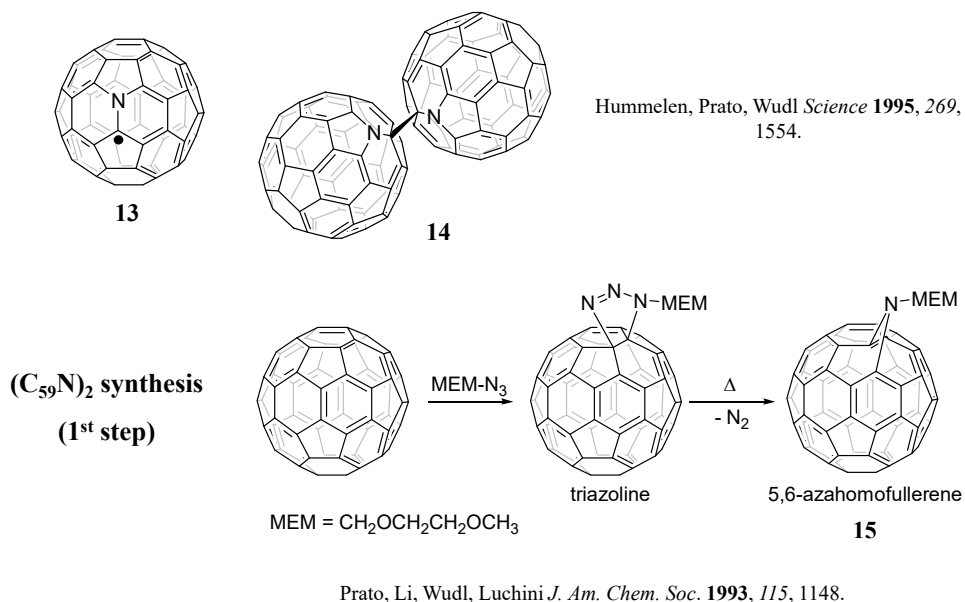
Εν συντομία, το φαινόμενο NOE (Nuclear Overhauser Effect) στη φασματοσκοπία NMR στηρίζεται στη μεταφορά πληροφορίας (spin) που αφορά πυρήνες μέσω χώρου και όχι μέσω δεσμών. Δηλαδή μας δίνει πληροφορίες για την απόσταση πυρήνων στον τρισδιάστατο χώρο και κατά συνέπεια την τρισδιάστατη δομή του μορίου (μετά από πολλά πειράματα NOE διαφοράς – ή ενός δισδιάστατου πειράματος NOESY – και συσχέτιση της πληροφορίας που εξάγεται με πληροφορίες σχετικές με τη σύνδεση των ατόμων – από άλλα πειράματα NMR). Όσο μεγαλύτερο (ολοκλήρωση) είναι το NOE φαινόμενο (ενίσχυση) που καταγράφεται μεταξύ δύο πυρήνων (ακτινοβολήση του ενός και παρατήρηση του άλλου) τόσο πλησιέστερα βρίσκονται οι πυρήνες αυτοί μεταξύ τους.



Η προσθήκη στο διπλό δεσμό (ii), τεκμηριώνεται επίσης από τη σύγκριση των <sup>1</sup>H-αποσυζευγμένων φασμάτων <sup>13</sup>C NMR με <sup>1</sup>H-συζευγμένα και επιλεκτικά <sup>1</sup>H-αποσυζευγμένα (ακτινοβολώντας στη συχνότητα συντονισμού ενός πρωτονίου κάθε φορά) φάσματα <sup>13</sup>C NMR. Αναλυτικότερα, το άτομο του άνθρακα που αντιστοιχεί στην κορυφή στα 138.4 ppm (C<sub>a</sub>) είναι συζευγμένο τόσο με τα πρωτόνια H<sub>b</sub> και H<sub>d</sub>, όσο και με τα H<sub>c</sub> και H<sub>e</sub>. Αυτό φαίνεται καθαρά στην απλοποίηση της απορρόφησης που αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο άτομο άνθρακα, στα επιλεκτικά <sup>1</sup>H-αποσυζευγμένα φάσματα <sup>13</sup>C NMR, όταν ακτινοβολούνται τα πρωτόνια H<sub>b</sub>, H<sub>d</sub>, H<sub>c</sub> και H<sub>e</sub> (παρούσα και επόμενη διαφάνεια). Λαμβάνοντας υπ' όψιν το γεγονός ότι σύζευξη μεταξύ ενός πυρήνα <sup>13</sup>C και ενός πυρήνα <sup>1</sup>H μπορεί να παρατηρηθεί μόνο για άτομα C τα οποία βρίσκονται όχι περισσότερους από τρεις δεσμούς μακριά από ένα συγκεκριμένο άτομο υδρογόνου, οι δομές **10-12** είναι οι μόνες πιθανές. Σε αντίθετη περίπτωση, όπου δηλαδή η αντίδραση προσθήκης θα είχε υποθετικά λάβει χώρα στο δεσμό (i), τα πρωτόνια H<sub>b</sub> και H<sub>d</sub> θα βρισκόταν σε απόσταση τεσσάρων δεσμών από το άτομο του άνθρακα C<sub>b</sub> και δε θα παρατηρούσαμε σύζευξη C<sub>b</sub>-H<sub>b</sub> και C<sub>b</sub>-H<sub>d</sub>. Αδιαμφισβήτητα συμπεράσματα για τη δομή των **10-12** θα μπορούσαν να εξαχθούν κυρίως από κρυσταλλογραφική ανάλυση. Ωστόσο, η απομόνωση ενός μονοκρυστάλλου που θα έδινε αυτή τη δυνατότητα δεν κατέστη δυνατή.

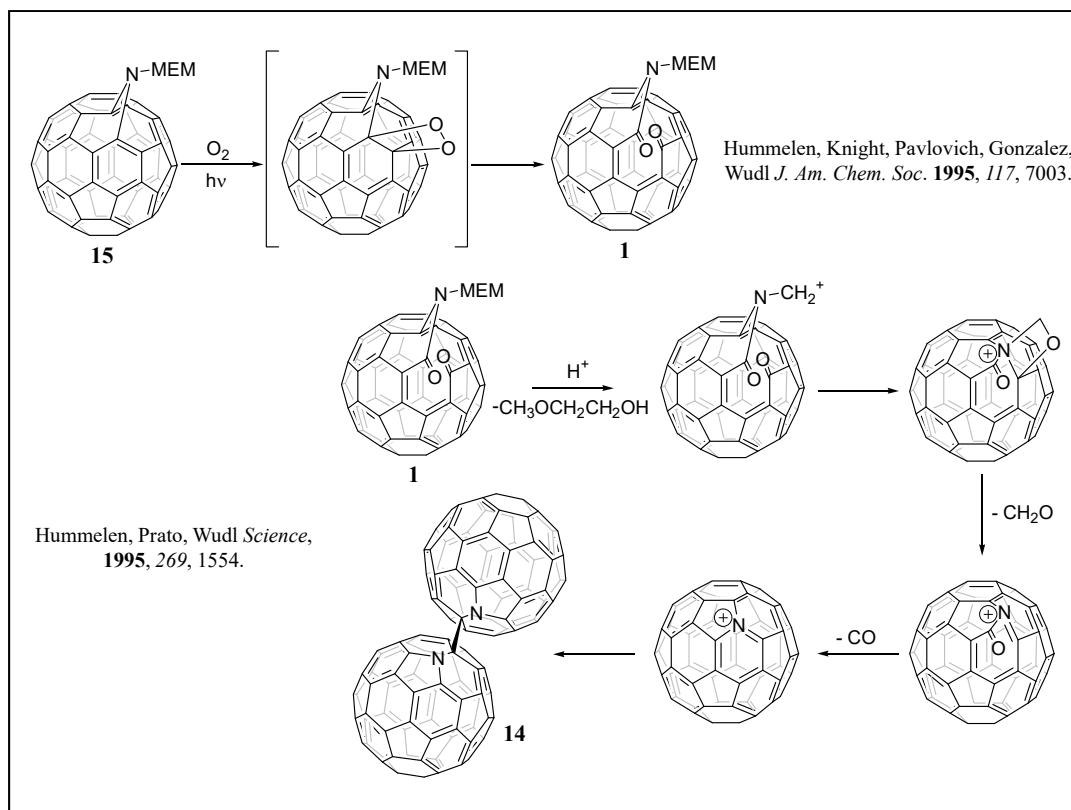


## Aza[60]fullerene: Synthesis and Chemical Reactivity



Τα ετεροφουλερένια αποτελούν την τρίτη θεμελιώδη ομάδα των παραγοντοποιημένων φουλερενίων, μαζί με τα εξωεδρικά και τα ενδοεδρικά παράγωγα του C<sub>60</sub>. Ωστόσο, οι γνώσεις που αφορούν τη χημική τους δραστηριότητα και τις μεθόδους παραγωγοποίησής τους είναι μάλλον περιορισμένες. Στα ετεροφουλερένια, ένα ή περισσότερα άτομα του ανθρακικού σκελετού έχουν αντικατασταθεί από ετεροάτομα όπως άζωτο, βόριο, πυρίτιο, ή ακόμη από μέταλλα όπως αρσενικό ή γερμάνιο. Στην περίπτωση των τρισθενών αζώτου και βορίου, η αντικατάσταση περιττού αριθμού ατόμων άνθρακα οδηγεί σε ρίζες οι οποίες διμερίζονται. Το 1995 οι ερευνητικές ομάδες των Hirsch και Mattay βρήκαν με φασματομετρία μάζας, ότι συγκεκριμένα επιμινοφουλερένια και αζαομοφουλερένια αποτελούν πρόδρομα μόρια των ιμινιακών κατιόντων C<sub>59</sub>N<sup>+</sup> και C<sub>69</sub>N<sup>+</sup>. Βασιζόμενοι σε αυτήν την παρατήρηση, οι ομάδες των Wudl και Hirsch, συνέθεσαν και απομόνωσαν τα αζαφουλερένια C<sub>59</sub>N και C<sub>69</sub>N με τη μορφή των διμερών τους (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> και (C<sub>69</sub>N)<sub>2</sub>. Τόσο η μέθοδος του Wudl, όσο και η εναλλακτική μέθοδος που δημοσιεύθηκε από τον Hirsch, επιτρέπουν τη σύνθεση του αζαφουλερενίου σε επαρκείς ποσότητες για το χαρακτηρισμό και την εξέταση της χημικής του δραστηριότητας. Μέχρι σήμερα, το αζαφουλερένιο είναι το μοναδικό ετεροφουλερένιο που μπορεί να απομονωθεί σε καθαρή μορφή και να μελετηθεί επαρκώς. Το αζαφουλερένιο δεν είναι εμπορικά διαθέσιμο, αλλά συντίθεται από το φουλερένιο C<sub>60</sub> μέσω μιας διαδικασίας τριών σταδίων. Σημειώνεται ότι ο κεντρικός δεσμός C-C στο αζαφουλερένιο έχει σχετικά μεγάλο μήκος και είναι σχετικά ασθενής, με ενέργεια δεσμού που υπολογίζεται περίπου στα 18 kcal/mol.

Το πρώτο βήμα στη σύνθεση του αζα[60]φουλερενίου **14**, σύμφωνα με τη μέθοδο του Wudl, περιλαμβάνει την 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη του μεθοξυαιθοξυμεθυλοαζιδίου (MEM-N<sub>3</sub>) στο C<sub>60</sub>. Το κύριο προϊόν, μετά τη θερμική αποβολή N<sub>2</sub>, (σταθερό κάτω από τους 60 °C) είναι το [5,6]-αζαομοφουλερένιο ανοικτού δακτυλίου **15**.



Στο επόμενο στάδιο, το **15** αυτοφωτοξειδώνεται, μέσω του ενδιάμεσου 1,2-διοξετανίου, οδηγώντας αποκλειστικά στη C<sub>60</sub>-N-MEM-κετολακτάμη **1**. Η εξήγηση που δόθηκε για αυτήν τη μη αναμενόμενη τοποεκλεκτικότητα, στηρίχθηκε στον εναμινικό χαρακτήρα και τη συνακόλουθη πόλωση των γειτονικών στη N-MEM ομάδα [6,6] δεσμών. Δηλαδή, το συγκεκριμένο τμήμα του παραγώγου **15** συμπεριφέρεται ως μια ηλεκτρονικά φτωχή εναμίνη. Αξίζει να σημειωθεί, ότι η κετολακτάμη **1** είναι χειρόμορφο μόριο και κατά συνέπεια απομονώνεται ως ρακεμικό μίγμα των δύο εναντιομερών, τα οποία μπορούν να διαχωριστούν με παρασκευαστικό HPLC σε στήλη με χειρόμορφη στατική φάση.

Επιπλέον, όπως προαναφέρθηκε, το **1** αποτέλεσε το πρώτο παράγωγο του [60]φουλερενίου που διαθέτει έναν ανοικτό δακτύλιο πάνω στον ανθρακικό σκελετό.

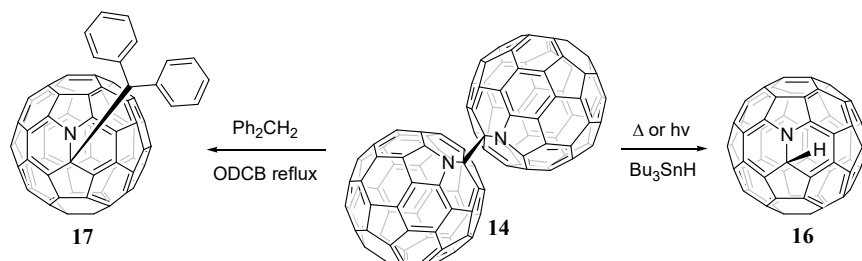
Τελικά, η κετολακτάμη **1** οδηγεί στο σχηματισμό του διμερούς του αζα[60]φουλερενίου, **14**, κατά την αντίδραση της με περίσσεια *p*-τολουοσουλφονικού οξέως υπό ατμόσφαιρα αργού σε διαλύτη 1,2-διχλωροβενζόλιο (ODCB). Ο μηχανισμός που έχει προταθεί για το σχηματισμό του **14** αρχικά περιλαμβάνει την απόσπαση ενός μορίου 2-μεθοξυαιθανόλης. Στη συνέχεια, με κυκλοποίηση (1,3-οξαζετιδινικό ενδιάμεσο) και διαδοχική απόσπαση ενός μορίου φορμαλδεΐδης και ενός μορίου μονοξειδίου του άνθρακα, προκύπτει το μινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου. Το τελευταίο, αναγόμενο είτε από το νερό, που περιέχεται στο *p*-τολουοσουλφονικό οξύ (*p*-TsOH), είτε από τη 2-μεθοξυαιθανόλη, οδηγεί στη ρίζα C<sub>59</sub>N• που διμερίζεται προς (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>.

Παρόλο που η σωστή [6,6]-κλειστή δομή για το διμερές του αζαφουλερενίου **14** είχε προβλεφθεί με βάση DFT θεωρητικούς υπολογισμούς, η πειραματική απόδειξη, που στηρίχθηκε στο φάσμα <sup>13</sup>C NMR, άργησε αρκετά. Αυτό συνέβη εξαιτίας του ιδιαίτερα μεγάλου χρόνου αποδιέγερσης του sp<sup>3</sup> άνθρακα, του οποίου το σήμα μπορεί να καταγραφεί για χρόνους καθυστέρησης τουλάχιστον 16 s, σε αντιδιαστολή με τα

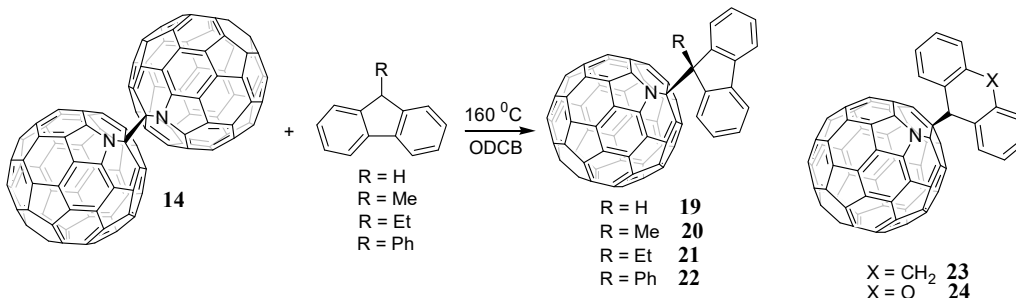
περισσότερα παράγωγα του C<sub>60</sub>, για τα οποία αρκούν χρόνοι της τάξης των 6-8 s. Το φάσμα <sup>13</sup>C NMR του (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>, το οποίο διαθέτει 30 απορροφήσεις στην περιοχή 124 έως 157 ppm και μία απορρόφηση στα 90.4 ppm για τον sp<sup>3</sup> άνθρακα μέσω του οποίου συνδέονται οι δύο σφαίρες, είναι ενδεικτικό για τη C<sub>2h</sub> συμμετρία του. Επιπλέον, τα δύο άτομα αζώτου βρίσκονται σε *trans* διαμόρφωση, η οποία ελαχιστοποιεί τις ηλεκτροστατικές απώσεις. Σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς, η ενέργεια του διαμοριακού δεσμού στο διμερές **14**, είναι της τάξης των 18 kcal/mol. Θερμική ή φωτοχημική διάσπαση του δεσμού αυτού μπορεί να οδηγήσει στην *in situ* δημιουργία της ρίζας του αζαφουλερενίου (μονομερές).



## Radical Functionalization of (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>



(a) Keshavarz et al. *Nature* **1996**, 383, 147. (b) Bellavia-Lund et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2946.

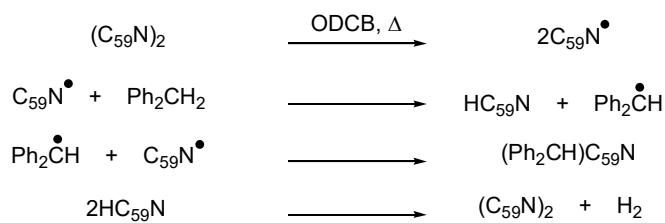
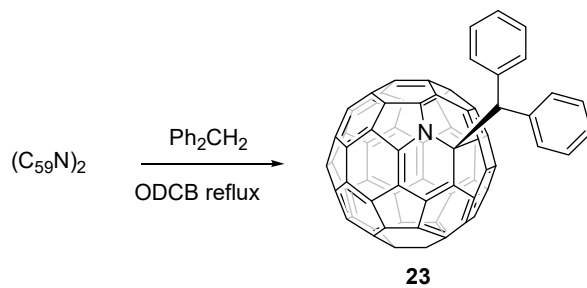


(a) Vougioukalakis, Orfanopoulos *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 8649.  
(b) Vougioukalakis, Roubelakis, Orfanopoulos *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 4124.

Ο σημαντικότερος ίσως λόγος για τον περιορισμένο αριθμό δημοσιευμένων μεθόδων παραγωγοποίησης του αζα[60]φουλερενίου, είναι η διμερής φύση με την οποία απομονώνεται. Αυτό σημαίνει ότι όλες οι τυπικές αντιδράσεις των φουλερενίων μπορούν να συμβούν και στις δύο σφαίρες του διμερούς, με αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλου αριθμού, δύσκολα απομονώσιμων ισομερών. Το πρόβλημα μπορεί να λυθεί μερικώς, με τη χρήση μονομερών παραγώγων του αζαφουλερενίου, αλλά και σε αυτήν την περίπτωση η παραγωγοποίηση δίνει περισσότερο πολύπλοκα μίγματα από ότι για το C<sub>60</sub>, μιας και τα μονομερή του αζαφουλερενίου ανήκουν σε ομάδα χαμηλότερης συμμετρίας (C<sub>s</sub>) από αυτή του C<sub>60</sub> (I<sub>h</sub>). Το γεγονός αυτό οδηγεί σε 16 πιθανά ισομερή, για μία μόνο προσθήκη σε κάποιο διπλό [6,6] δεσμό, εκ των οποίων μόνο τα τρία διαθέτουν C<sub>s</sub> συμμετρία, ενώ όλα τα υπόλοιπα είναι μη συμμετρικά.

Οι αντιδράσεις μέσω ριζών αποτελούν την πρώτη κατηγορία αντιδράσεων στις οποίες βρέθηκε ότι λαμβάνει μέρος το αζα[60]φουλερένιο. Η ρίζα του αζαφουλερενίου (μονομερές) μπορεί να παραχθεί και να αντιδράσει περαιτέρω, με θερμική ή φωτοχημική διάσπαση του διμερούς **14**. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται το υδροαζα[60]φουλερένιο (**16**), το οποίο αποτελεί το απλούστερο παράγωγο του αζα[60]φουλερενίου, κατά την αντίδραση παγίδευσης της ελεύθερης ρίζας του αζαφουλερενίου με υδρίδιο του τριβουτυλοκασιτέρου. Επιπλέον, το αζα[60]φουλερένιο μπορεί να παραγωγοποιηθεί θερμαίνοντας το διμερές **14** σε διαλύτη ODCB παρουσία διφαινυλομεθανίου, παραγώγων των φλουορενίων, ξανθένιο, ή 9,10-διυδροανθρακένιο, απομονώνοντας έτσι τα αντίστοιχα μονοπαράγωγα.

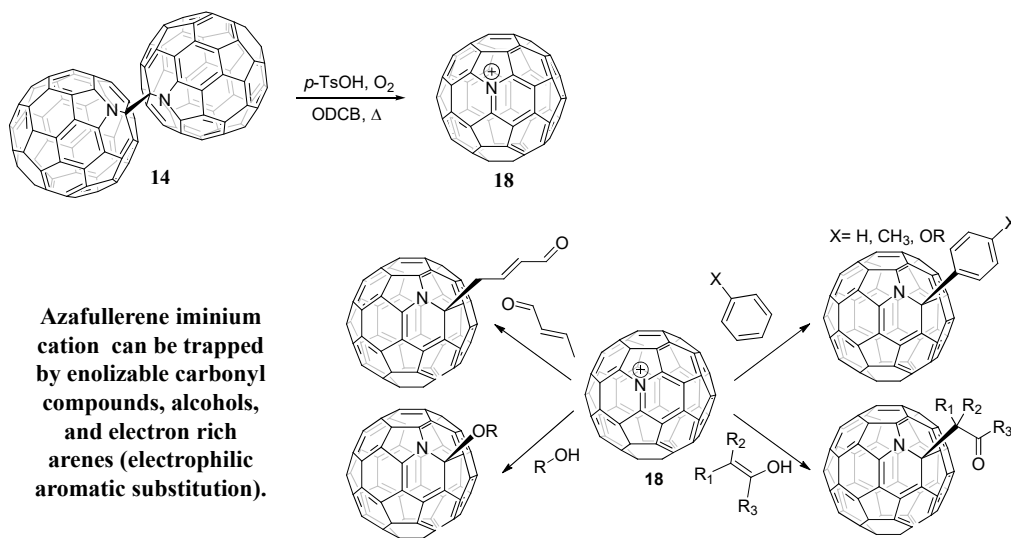
## Radical Functionalization of $(C_{59}N)_2$



Bellavia-Lund et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2946.

Ο μηχανισμός που έχει προταθεί για την μέσω ελευθέρων ριζών παραγωγή του αζαφουλερενίου με διφαινυλομεθάνιο, τα παραγωγα των φλουορενίων, το ξανθένιο, και το 9,10-διυδροανθρακένιο, παρουσιάζεται στη διαφάνεια.

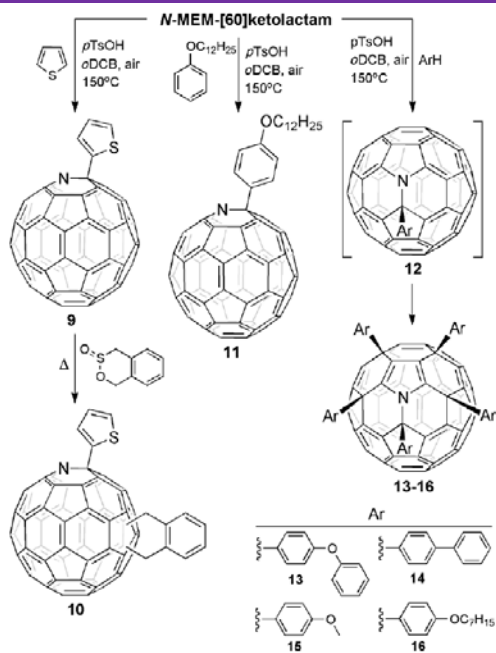
## Trapping of the azafullerene iminium cation $C_{59}N^+$



- a) Nuber, Hirsch *Chem. Commun.* **1998**, 405. b) Hauke, Hirsch, Liu, Echegoyen, Swartz, Luo, Guldi *ChemPhysChem* **2002**, 3, 195. c) Hauke, Swartz, Guldi, Hirsch *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2088. d) Hauke, Hirsch *Tetrahedron* **2001**, 57, 3697. e) Vougioukalakis, Chronakis, Orfanopoulos *Org. Lett.* **2003**, 5, 4603-4606.

Η σημαντικότερη ίσως κατηγορία αντιδράσεων του αζαφουλερενίου, περιλαμβάνει την αντίδραση του ιμινιακού κατιόντος του φουλερενίου **18**, με διάφορα πυρηνόφιλα μόρια. Ο σχηματισμός του ιμινιακού κατιόντος, το οποίο είναι ισηλεκτρονιακό του  $C_{60}$ , πραγματοποιείται με θέρμανση του διμερούς **14**, σε διαλύτη ODCB, με περίσσεια *p*-TsOH παρουσία οξυγόνου. Το παραπάνω κατιόν σχηματίζεται κατά την αντίδραση οξειδωσης της ενδιάμεσης ρίζας του αζαφουλερενίου από το οξυγόνο, ενώ ο ρόλος του *p*-TsOH δεν έχει διευκρινιστεί, αλλά εικάζεται ότι είναι απαραίτητο προκειμένου να παγιδεύει τις δραστικές μορφές οξυγόνου που παράγονται. Το ιμινιακό κατιόν έχει αποδειχθεί ότι αντιδρά με ηλεκτρονιακά πλούσια αρένια, ενολοποιήσιμες καρβονυλικές ενώσεις και αλκοόλες.

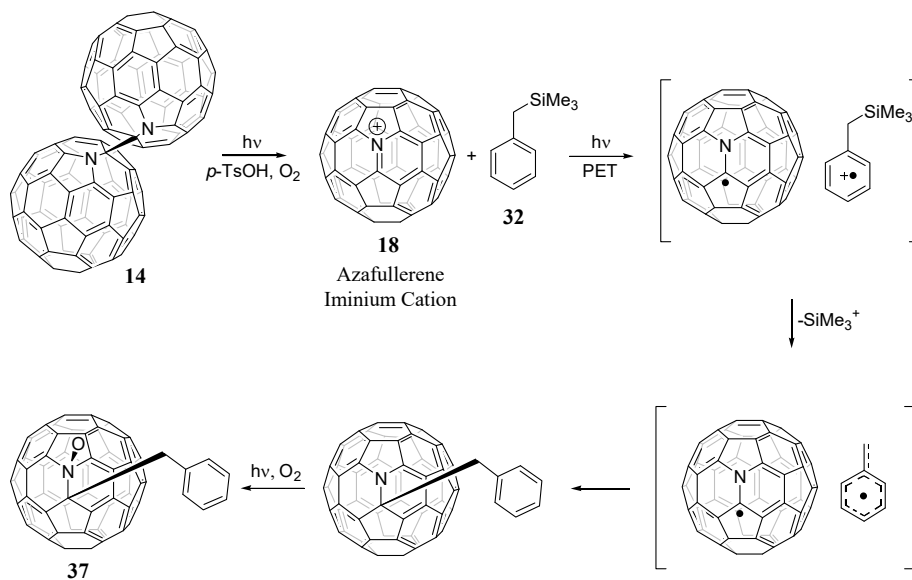
## Trapping of the azafullerene iminium cation $C_{59}N^+$



Το ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου μπορεί επίσης να παγιδευτεί κατά την αντίδραση της  $C_{60}$ -*N*-MEM-κετολακτάμης με  $p\text{-TsOH}$  παρουσία οξυγόνου. Αυτό οδηγεί στην απομόνωση παραγώγων του αζαφουλερενίου *in situ* χωρίς να είναι απαραίτητη η απομόνωση του διμερούς  $(C_{59}N)_2$ .

Rotas, Tagmatarchis *Chem. Eur. J.* 2015, in press.

## Photoinduced Electron Transfer (PET) Reactivity of $C_{59}N^+$



Vougioukalakis, Orfanopoulos *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15956.

Μία άλλη στρατηγική παραγωγοποίησης του αζαφουλερενίου, στηρίζεται στις αντιδράσεις φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίων (PET) μεταξύ του ιμινιακού κατιόντος του αζαφουλερενίου και ηλεκτρονιακά πλούσιων αρενίων.

Γενικά, οι αντιδράσεις φωτοεπαγόμενης αναγωγής των ιμινιακών κατιόντων από ουδέτερους δότες ηλεκτρονίων οδηγούν στη δημιουργία σταθεροποιημένων  $\alpha$ -άμινο ριζών, οι οποίες στη συνέχεια μπορούν να πάρουν μέρος σε τυπικές αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, όπως για παράδειγμα στη δημιουργία δεσμών C-C. Όταν η ρίζα του αζα[60]φουλερενίου,  $C_{59}N^+$  παράγεται φωτοχημικά παρουσία οξυγόνου και περίσσειας  $p$ -TsOH, οξειδώνεται στο ιμινιακό κατιόν  $C_{59}N^+$ . Αυτό, παρουσία ενός ηλεκτρονιακά πλούσιου αρενίου (**32**) μπορεί να υποστεί μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το **32** στο  $C_{59}N^+$ , που οδηγεί στο σχηματισμό της ρίζας  $C_{59}N^+$  και της κατιοντικής ρίζας του **32**. Στη συνέχεια, η κατιονική ρίζα του βενζυλοτριμεθυλο σιλανίου υφίσταται αποσιλυλίωση προς τη βενζυλική ρίζα, η οποία συζεύγνυται με τη ρίζα του αζα[60]φουλερενίου. Ταυτόχρονα, η παρουσία οξυγόνου, το οποίο υπενθυμίζεται ότι είναι απαραίτητο προκειμένου η ρίζα  $C_{59}N^+$  να οξειδωθεί σε  $C_{59}N^+$  στο πρώτο βήμα της αντίδρασης, οδηγεί στην αυτοφωτοοξειδωση του παραγώγου του αζαφουλερενίου, προς σχηματισμό του **37**.

## (Πιθανές) Εφαρμογές των Φουλερενίων και των Παραγώγων τους

---

- Μεταλλοφουλερένια: σκιαγραφικά μαγνητικής τομογραφίας (MRI) και ακτίνων X
- Φουλερένιο C<sub>60</sub> ως αντιοξειδωτικό: 100 φορές ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση από την βιταμίνη E
  - Χρήση σε ηλεκτρονικές και οπτο-ηλεκτρονικές εφαρμογές (π.χ. οργανικά φωτοβολταϊκά)
  - Υλικά με υπεραγωγίμες ιδιότητες
- Χρήση ως φωτοευαίσθητοποιητές (χημικοί μετασχηματισμοί και φωτοδυναμική θεραπεία)

2001: Ανάπτυξη fuel cell βασισμένου σε φουλερένια από τη Sony

2003: Συνεργασία της C Sixty (Houston) με τη φαρμακευτική εταιρία Merck & Co για ανάπτυξη φαρμάκων με βάση τα φουλερένια



Τιμή του C<sub>60</sub> στο εμπόριο: \$0,3-\$360/g ανάλογα με την καθαρότητα και την ποσότητα

---

(a) Wudl *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1959. (b) Bosi, Da Ros, Spalluto, Prato *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, 38, 913. (c) Lalwani, Sitharaman *NanoLIFE* **2013**, 3, 1342003

## **Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα: Φουλερένια**

- Ανακάλυψη και Δομικά Χαρακτηριστικά
- Παρασκευή και Φυσικοχημικές Ιδιότητες
- Χημική Δραστικότητα - Μέθοδοι Παραγωγοποίησης
- Παράγωγα και Εφαρμογές