

HEMIJSKI FAKULTET
UNIVERZITET U BEOGRADU

Aleksandra D. Mitrović

**FULERAPIROLIDINSKE DIJADE I TRIJADE:
SINTEZA, ISPITIVANJE ELEKTROHEMIJSKIH
OSOBINA I HIJERARHIJSKOG
SAMOUREĐIVANJA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Aleksandra D. Mitrović

**FULLEROPYRROLIDINE DYADS AND TRIADS:
SYNTHESIS, INVESTIGATION OF
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES AND
HIERARCHICAL SELF-ORGANIZATION**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2017.

KOMISIJA:

Mentor:

dr Veselin Maslak,
vanredni profesor Hemijskog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

dr Dragana R. Milić,
redovni profesor Hemijskog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

dr Radomir N. Saičić,
redovni profesor Hemijskog fakulteta
Univerziteta u Beogradu,
dopisni član SANU

Članovi
komisije:

dr Mira S. Bjelaković,
naučni savetnik IHTM-CH
Univerziteta u Beogradu

dr Dalibor Stanković,
Istraživač-saradnik Inovacionog centra
Hemijskog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija urađena je na Katedri za organsku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Najiskrenije se zahvaljujem svom mentoru Veselinu Maslaku na prenesenom znanju, korisnim savetima i podršci prilikom izrade i pisanja ovog rada.

Posebno se zahvaljujem Dragani Milić i Miri Bjelaković, na konstruktivnim sugestijama, razumevanju i podršci tokom izrade disertacije.

Zahvaljujem se profesoru Radomiru Saičiću što je prihvatio učešće u komisiji za ocenu i odbranu teze i pomogao mi korisnim savetima prilikom pisanja ovog rada.

Zahvaljujem se kolegama iz Centra za instrumentalnu analizu IHTM na urađenim spektralnim analizama, na strpljenju i ljubaznosti.

Daliboru Stankoviću, Andrijani Žekić, Milošu Milčiću, Jasmini Nikodinović-Runić i Milošu Filipoviću hvala na divnoj saradnji.

Dragim kolegama Mileni, Jeleni, Jovani, Jeleni, Radetu, Sanji, Aci, Andreju, Baki i Zorani hvala za druženje i smeh u laboratoriji 416.

Beskrajno hvala mojoj porodici i prijateljima na svemu što su učinili i što za mene čine.

Fuleropirolidinske dijade i trijade: sinteza, ispitivanje elektrohemijskih osobina i hijerarhijskog samouređivanja

Aleksandra D. Mitrović

Doktorska disertacija

Rezime

Polimerne solarne ćelije, kao izvor električne energije, poslednjih godina privlače mnogo pažnje zbog svoje ekološke prihvatljivosti, niske cene i fleksibilnosti. Novi organski prekursori, iskorišćeni za njihovu konstrukciju, značajno su poboljšali stepen efikasnosti konverzije sunčeve energije. Zbog visokog afiniteta prema elektronima, fullerenski derivati su postali neophodna i gotovo nezamenljiva komponenta u aktivnom sloju organskih solarnih ćelija. Pomenuti derivati koriste se kao elektron-akceptorska jedinica, koja prihvata elektrone od donorske komponente i tako osigurava razdvajanje šarži. Značajni nedostaci su im slaba rastvorljivost u organskim rastvaračima i slaba apsorpcija vidljive svetlosti. Veliki broj istraživanja odnosi se upravo na pokušaje da se elektronske i morfološke osobine fullerenskih derivata poboljšaju.

Tokom ovog rada sintetisane su i potpuno okarakterisane fuleropirolidinske dijade i trijade, čime se omogućava ispitivanje njihove primene u aktivnom sloju organskih solarnih ćelija. Dijade se sastoje od fuleropirolidinskog dela koji je alkil-mostovima različite dužine povezan sa imidom ftalne kiseline. Simetrične, elektroaktivne trijade izgrađene su od dve fuleropirolidinske podjedinice koje su, takođe preko alkil-mostova povezane sa centralnom diimidnom podjedinicom. Kao centralne elektron-aktivne jedinice izabrani su: diimid piromelitične kiseline (PMDI) i dimid tertaantracenske kiseline (TADI). Sinteza fullerenskih derivata značajno je unapređena upotrebom mikrotalasnog zračenja.

Ispitivanjem dijada i trijada utvrđeno je da njihove optoelektronske i morfološke karakteristike zavise od dužine mosta koji povezuje podjedinice. Na primeru dijada utvrđena je zavisnost drugog redukcionog potencijala od udaljenosti između elektron-akceptorskih podjedinica. Cikličnom voltametrijom pokazano je da elektron-akceptorske PMDI trijade, u procesu elektrohemijske redukcije, mogu da prime čak osam elektrona. Važno je napomenuti da su DFT proračuni na PBEPBE/6-311G(d,p) nivou teorije, pokazali sličnost HOMO-

LUMO energetske barijere trijada sa metil estrom [6,6]-fenil- C_{61} -buterne kiseline (PCBM), kao model jedinjenjem. U slučaju dijada, morfološkim ispitivanjima utvrđen je supramolekulski polimorfizam, dok se trijade na bakarnoj mreži samouređuju u vezikule (100–300 nm, TEM). Nanošenje istih uzoraka trijada na staklo rezultira većim agregatima (SEM, $>5 \mu\text{m}$).

Razumevanje „pakovanja” dijada i trijada na različitim čvrstim podlogama, kao i karakteristika procesa samouređivanja uopšteno, veoma je važno za podešavanje osobina i proizvodnju elektronskih/optičkih uređaja. Na osnovu konformacione analize, izveden je zaključak da dužina alkil mostova igra značajnu ulogu u π - π interakcijama aromatičnih komponenti i samim tim uslovljava i morforlogiju materijala. Dobijeni rezultati govore u prilog potencijalnoj primeni dijada i trijada kao elektron-akceptorskih komponenti u aktivnom sloju solarnih ćelija.

Ključne reči: fuleren C_{60} , dijade, trijade, mikrotalasi, ciklična voltometrija, SEM, TEM

Naučna oblast: Hemija.

Uža naučna oblast: Organska hemija.

UDK broj: 547.

Fulleropyrrolidine dyads and triads: synthesis, investigation of electrochemical properties and hierarchical self-organization

Aleksandra D. Mitrović

Doctoral dissertation

Abstract

Lately polymer solar cells have attracted much attention, as renewable energy resource due to being environmentally friendly, low cost and flexible. New organic precursors used in the solar cells construction have greatly enhanced energy power conversion efficiency. Because of its high electron affinity, fullerene derivatives become almost irreplaceable component in the active layer of the organic solar cells. These derivatives are used as an electron-accepting unit, which accepts electrons from the donor and ensures charge-separated states. The biggest drawbacks of C₆₀ derivatives are still poor solubility in typical organic solvents and low absorption in the red part of the visible spectrum. To this day, a considerable amount of research has been devoted to improving electronic and morphological characteristics of these derivatives.

During this work we synthesized and completely characterized fulleropyrrolidine dyads and triads, with the aim for them to become the component of organic solar cells. Dyads consist of fulleropyrrolidine part, which is through alkyl bridges of different length, connected to the phthalic acid imide. Symmetric electroactive triads were built from fulleropyrrolidine subunits, also through alkyl linker connected to the central unit. In first case the central unit was pyromellitic acid diimide (PMDI), while in the second case we used tetraantracene acid diimide (TADI). Synthetic protocols for fullerene derivatives were significantly improved by microwave irradiation.

Characterization of dyads and triads disclosed that their optoelectronic and morphological features were influenced by the length of the linker connecting the electron accepting subunits. Synthesized dyads have shown the dependence of the second reduction potentials from the distance of its subunits. Cyclic voltammetry measurements revealed that each of three electron-accepting PMDI triads could accommodate up to eight electrons. Computational studies performed on triads at PBEPBE/6-311G(d,p) level of theory, revealed that HOMO-LUMO energy gaps were similar to those of the model compound [6,6]-phenyl-

C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM). Shape-shifting and supramolecular polymorphism were observed for dyads during their self-assembly. Triads were found to assemble into vesicles and nanoparticles on the copper grid (100-300 nm, TEM), whereas they gave more sizeable aggregates after a deposition on the glass (SEM, >5 μm)

Understanding the „packing“ of dyads and triads on various solid substrates, as well as the assembly characteristics in general, is important for tuning the properties and fabrication of electronic/optical devices. On the basis of the results of conformational analysis, we deduced that different alkyl spacers ought to play a role in π - π interactions between the aromatic components to guide the packing and therefore morphology of the material. Obtained results speak in favour of the potential use of dyads and triads as electron-accepting components in the active layer of solar cells.

Keywords: Fullerene C₆₀, dyads, triads, microwave, cyclic voltammetry, SEM, TEM.

Scientific field: Chemistry

Field of Academic Expertise: Organic chemistry

UDC number: 547.

LISTA SKRAĆENICA:

Ac	acetil
AFM	mikroskopija atomskih sila
BBA	benzil-bromacetat
BHJ	heterogeni rasuti spojevi (bulk heterojunction)
Boc	<i>tert</i> -butiloksikarbonil
Bz	benzoil
d	dublet
DBU	1,8-Diazabiciklo[5.4.0]undec-7-en
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamid
DMSO	dimetil-sulfoksid
Et	etil
Fc	ferocen
IPA	izopropil
m	multiplet
Me	metil
NBF	<i>N</i> -benzil-ftalimid
NBS	<i>N</i> -bromsukcinimid
NP	nanočestica (nanoparticle)
NMF	<i>N</i> -metilfuleropirolidin
OPE	oligofeniletinilen (oligophenylethynylene)
OPV	oligofenilvinilen (oligophenylvinylene)
ODCB	1,2-dihlorbenzen
PCBM	metil-estar [6,6]-fenil-C ₆₁ -buterne kiseline
PCE	efikasnost konverzije energije (power conversion efficiency)
Ph	fenil

PMDI	piromelitični diimid
s	singlet
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija
s.t.	sobna temperatura
t	triplet
TBAPF ₆	tetrabutilamonijum-heksafluorofosfat
TEM	transmisiona elektronska mikroskopija
<i>t</i> -Bu	<i>terc</i> -butil
TEA	triethylamin
TFA	trifluorsirćetna kiselina
THF	tetrahidrofuran
TTF	tetratiafulvalen

1. Uvod	1
2. Opšti deo	2
2. 1. Fulereni.....	2
2.1.1. Dobijanje fulerena	3
2.1.2. Hemijska reaktivnost	4
2.1.2.1. Ciklopropanovanje: Bingel-ova reakcija	5
2.1.2.2. [4+2] Cikloadicija: Diels-Alder-ova reakcija	7
2.1.2.3. [3+2] Cikloadicija: Prato-ova reakcija.....	8
2.1.2.4. Višestruke adicije.....	10
2.1.3. Fotofizičke osobine.....	13
2.1.4. Elektrohemijske osobine.....	15
2.2. Organske solarne ćelije sa fullerenskom komponentom	17
2. 2.1. Rasuti heterogeni spojevi (<i>BHJ</i>).....	19
2.2.2. π -Donorsko-akceptorski spojevi	22
2.2.2.1. Oligofeniletinilenski spojevi.....	23
2.2.2.2. Oligofenilvinilenski spojevi.....	26
2.2.3. Supramolekulsko uređivanje fulerena u fotonaponskim ćelijama	29
2.2.3.1. Morfološke osobine fulerena C ₆₀ i fullerenskih derivata	29
2.2.3.2. Uticaj morfologije fulerena na efikasnost solarnih ćelija	35
3. Naši radovi	40
3.1. Fuleropirolidinske dijade	41
3.1.1. Sinteza	41
3.1.2. Elektrohemijske osobine.....	44
3.1.3. Supramolekulsko uređivanje fulleropirolidinskih dijada.....	47
3.2. Fuleropirolidinske trijade	51
3.2.1. Sinteza	52
3.2.2. Optoelektronske osobine trijada	54

3.2.3. DFT proračuni	58
3.2.4. Morfološka karakterizacija	62
3.2.5. Uticaj prostorne orijentacije fullerenskih sfera u trijadama	65
3.2.5.1. Sinteza.....	65
3.2.5.2. Elektrohemijaska i morfološka karakterizacija trijade 3-23	67
3.3. Uporedna analiza karakteristika dobijenih dijada i trijada.....	69
Eksperimentalni deo	74
4.1. Opšti postupak za sintezu mono zaštićenih diamina (3-2a-f)	75
4.2. Opšti postupak za sintezu benziloksi derivata (3-3a-f).....	77
4.3. Opšti postupak za sintezu kiselina (3-4a-f).....	79
4.4. Opšti postupak za sintezu Boc-zaštićenih aminoalkil fuleropirolidina (3-5a-f)	80
4.5. Opšti postupak za sintezu fuleropirolidinskih alkil-amonijum soli (3-6a-f).....	83
4.6. Opšti postupak za sintezu fuleropirolidin-ftalimid dijada 3-7a-f	87
4.7. Opšti postupak za sintezu fuleropirolidin-piromelitičnih trijada 3-12a-c	87
4.8. Sinteza prekursorsora antracenske trijade	88
4.9. Postupak za sintezu trijade 3-23	91
4.10. Ispitivanje elektrohemijaskih osobina sintetisanih dijada i trijada	92
4.11. Priprema uzoraka za skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM).....	92
5. Zaključak	93
6. Conclusion	94
7. Literatura	95

1. Uvod

Fuleren C_{60} je već decenijama najproučavanija gradivna jedinica organskih fotonaponskih uređaja. Struktura i oblik, kao i sferna distorzija konjugovanog π -sistema daju molekulu jedinstvene osobine, kao što su visok afinitet prema elektronima, niska energija reorganizacije i sposobnost prenošenja naelektrisanja. Uprkos brojnim interesantim karakteristikama fulerena, njegova primena u industriji je otežana, uglavnom zbog loše rastvorljivosti u organskim rastvaračima. Ovaj problem je donekle rešen kovalentim modifikacijama sfere, tako da su dobijeni derivati koji se mogu primenjivati u hemiji materijala. Derivati fulerena C_{60} smatraju se idealnim elektron-akceptorima u organskim solarnim ćelijama, u kojima se nalaze u kompozitnoj smeši sa elektron-donorskim polimerima. Efikasnost pomenutih fotonaponskih ćelija zavisi od fizičkih interakcija dveju komponenti, koja je uslovljena njihovim elektronskim osobinama kao i morfologijom kompozita. Elektronske i morfološke osobine fulerena mogu se fino podešavati izborom odgovarajućih strukturnih entiteta za modifikaciju jezgra. U cilju dobijanja adukata sa osobinama elektron-akceptora koji bi se mogli primenjivati u solarnim ćelijama, tokom ovog rada sintetisane su fulerenske dijade i trijade. Ispitane su njihove optičke i elektrohemijske osobine, kao i način samouređivanja.

Disertacija se sastoji iz tri dela: U *Opštem delu*, dat je kratak pregled hemijske reaktivnosti kao i fizičkih i elektrohemijskih osobina fulerena C_{60} . Detaljno su opisane reakcije dobijanja različitih derivata, kao i njihova primena u optoelektronici. Posebna pažnja posvećena je primeni fulerenskih derivata u aktivnim slojevima solarnih ćelija. Deo *Naši radovi* sadrži opis sintetičkih puteva korišćenih u sintezi elektroaktivnih dijada i trijada. Detaljno su opisane optičke, elektrohemijske i morfološke karakteristike dobijenih jedinjenja. U *Eksperimentalnom delu* opisane su sintetičke i analitičke procedure i nabrojane fizičke karakteristike sintetisanih jedinjenja. Sledi *Zaključak* na srpskom i engleskom jeziku i spisak korišćene *Literature*. Na kraju su dati *Spisak priloga, Prilozi* i *Biografija*.

2. Opšti deo

2.1. Fulereni

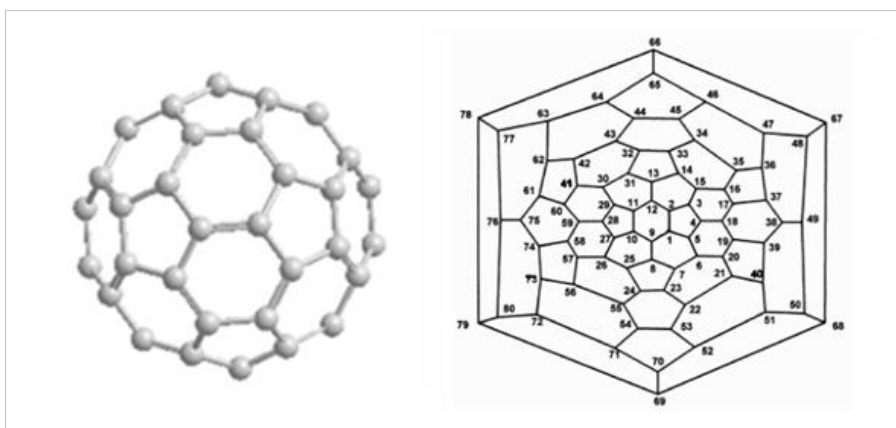
Fulereni su otkriveni 1985. godine u laboratorijskom eksperimentu, a za svoje otkriće naučnici *H.W. Kroto*, *R.F. Curl* i *R.E. Smalley* nagrađeni su Nobelovom nagradom za hemiju 1996. godine.^[1] Pored grafita i dijamanta, spadaju u najpoznatije molekulske forme ugljenika. Dok su pređašnji varijeteti čvrste strukture sa dvodimenzionalnim i trodimenzionalnim mrežama ugljenikovih atoma, fulereni su sferni, kavezasti molekulski alotropi ugljenika. Prvosintetisani, ujedno najstabilniji i najzastupljeniji fuleren C_{60} , ima oblik fudbalske lopte. Naziva se i *Buckminsterfullerene*, po arhitekti Buckminster Fuller-u, na čiju geodetsku kupolu podseća (*Slika 1*). Homologa serija fulerena nastavljena je otkrićem nižih i viših fulerena koji u svom sastavu sadrže od 28 do 100 ugljenikovih atoma. Njihovo otkriće dovelo je do prodora na polju ugljeničnih nanočestica, uključujući i otkriće nanocevi i grafena, fascinativnog 2D materijala.^[2]



Slika 1. Buckminster Fuller ispred geodetske kupole.

Fulereni se sastoje od spojenih (aneliranih) petouglova i šestouglova. Najstabilniji alotropi prate pravilo izolovanog petougla, prema kome su svi petouglovi su okruženi isključivo šestouglovima. Fuleren C_{60} se sastoji od 12 petouglova i 20 šestouglova raspoređenih prema pomenutom pravilu, tako da molekul ima geometriju (oblik) spljoštenog ikosaedra (I_h) (*Euler-ova formula*, *Descartes-ova*

teorema). Sačinjen je od ukupno 60 temena (C atomi) i 90 ivica (C-C veze) (Slika 2). Svi ugljenikovi atomi su hemijski ekvivalentni što se ogleda u ^{13}C NMR spektru, koji sadrži samo jedan signal na 143,2 ppm. Zbog izraženijeg π -karaktera, veze na spojevima dva šestougla [6,6] kraće su od veza na sastavu petougla i šestougla [5,6]. Parcijalni sp^2 -karakter molekulskih orbitala i njihova težnja ka promeni hibridizacije, utiče na to da se C_{60} ponaša više kao elektron-deficitarni poliolefin, nego kao aromatično jedinjenje.^[3]



Slika 2. Fuleren C_{60} , kugla/štapić model (levo), *Schlegel*-ov dijagram $I_h\text{-C}_{60}$ (desno).

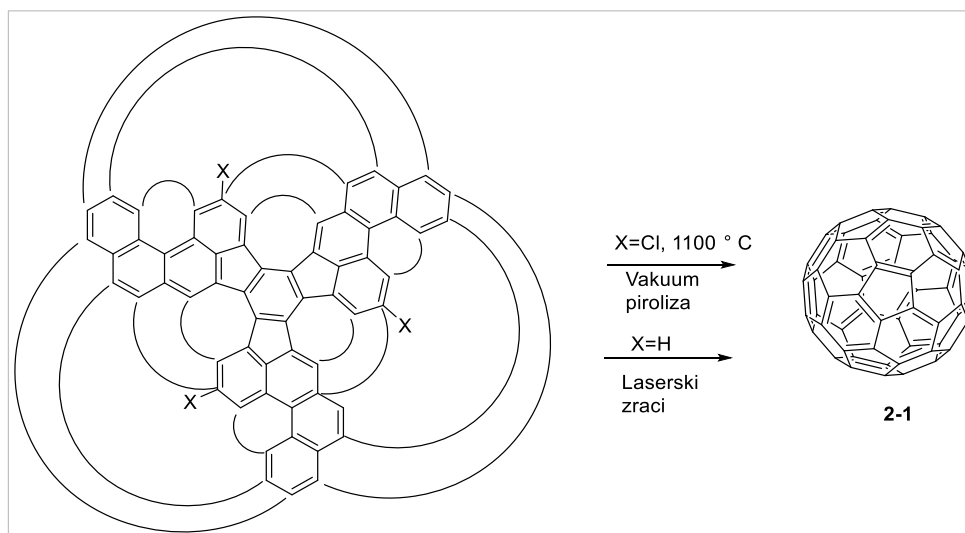
Premda je molekul fulerena C_{60} trodimenzionalne strukture, topologija fulerena je dvodimenzionalna, jer ugljenici formiraju mrežu na površini sfere i može se prikazati *Schlegel*-ovim dijagramom (Slika 2).

2.1.1. Dobijanje fulerena

Naučnici *D. Hufmann* i *W. Kraetschmer* su 1990. godine razvili metodu za proizvodnju makroskopskih količina fulerena.^[4] Postupak se sastojao u procesu isparavanja grafitnih elektroda u električnom luku uz zagrevanje, u atmosferi helijuma pri pritisku od 100-200 milibara i temperaturi od 2000 °C. Od ukupne mase rezultujuća čađa sadrži 10-15% različitih fulerena, pri čemu je maseni udeo C_{60} između 70% i 85%, dok je sadržaj C_{70} od 10% do 15%. Fulereni se zatim lako izoluju ekstrakcijom organskim rastvaračima i prečišćavaju hromatografijom.

J. B. Howard je sa saradnicima otkrio da sagorevanjem benzena u smeši kiseonika i argona nastaju fulereni C_{60} i C_{70} .^[5] Fabrika koja ovu metodu koristi izgrađena je u Japanu i predviđena je za proizvodnju fulerena na tonskoj skali. Fuleren

C_{60} je dobijen i metodama organske sinteze: pirolitičkom dehidrogenizacijom ili dehidrohalogenovanjem naftalena, koranulena i 7,10-bis(2,2'-dibromvinil)fluorantena. Pomenuti poliareni se izlažu fleš vakuum pirolizi na 1000°C ili laseru visoke energije, ali su prinosi fulerena u ovim reakcijama veoma niski, te nisu pogodne za proizvodnju C_{60} (Shema 1).^[6]



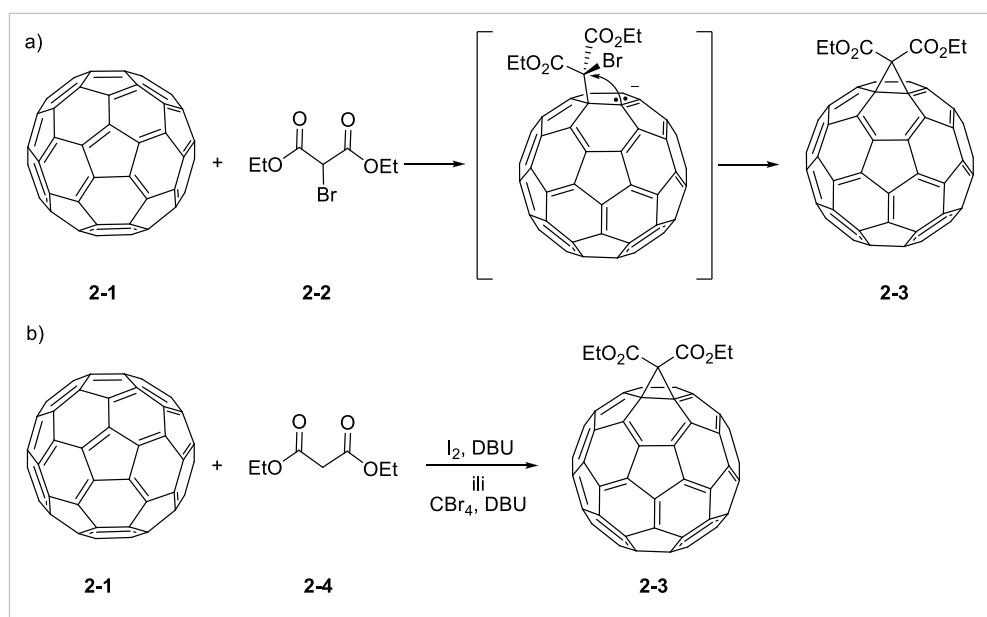
Shema 1. Dobijanje fulerena C_{60} pirolitičkim dehidrohalogenovanjem.

2.1.2. Hemijska reaktivnost

Jedinstvena 3D geometrija fulerena sa ugljeničnom sferom koja sadrži 30 ili više visoko reaktivnih dvostrukih veza, pruža mogućnost za primenu širokog dijapazona hemijskih reakcija. Konveksna površina, stroga geometrijska ograničenja, neobična hibridizacija između sp^2 i sp^3 , kao i jedinstvene fizičke, fotofizičke i elektrohemijske osobine, postavile su fulerene u fokus pažnje istraživača. Različiti tipovi derivata C_{60} koji u reakcijama nastaju mogu se svrstati u sledeće klase: a) fulerenske soli;^[7] b) egzoedarske adukte;^[8] c) fulerene sa otvorenim kavezom;^[9] d) kvazifulerene;^[10] e) heterofulerene;^[11] i f) endoedarske fulerene.^[12] Hemijska reaktivnost fulerena veoma je slična elektron-deficitarnim alkenima: C_{60} brzo reaguje sa nukleofilima i veoma je reaktivna 2π -komponenta u cikloadicijama. Najzastupljenije sintetičke transformacije, cikloadicione reakcije, opisane su u narednim poglavljima.

2.1.2.1. Ciklopropanovanje: Bingel-ova reakcija

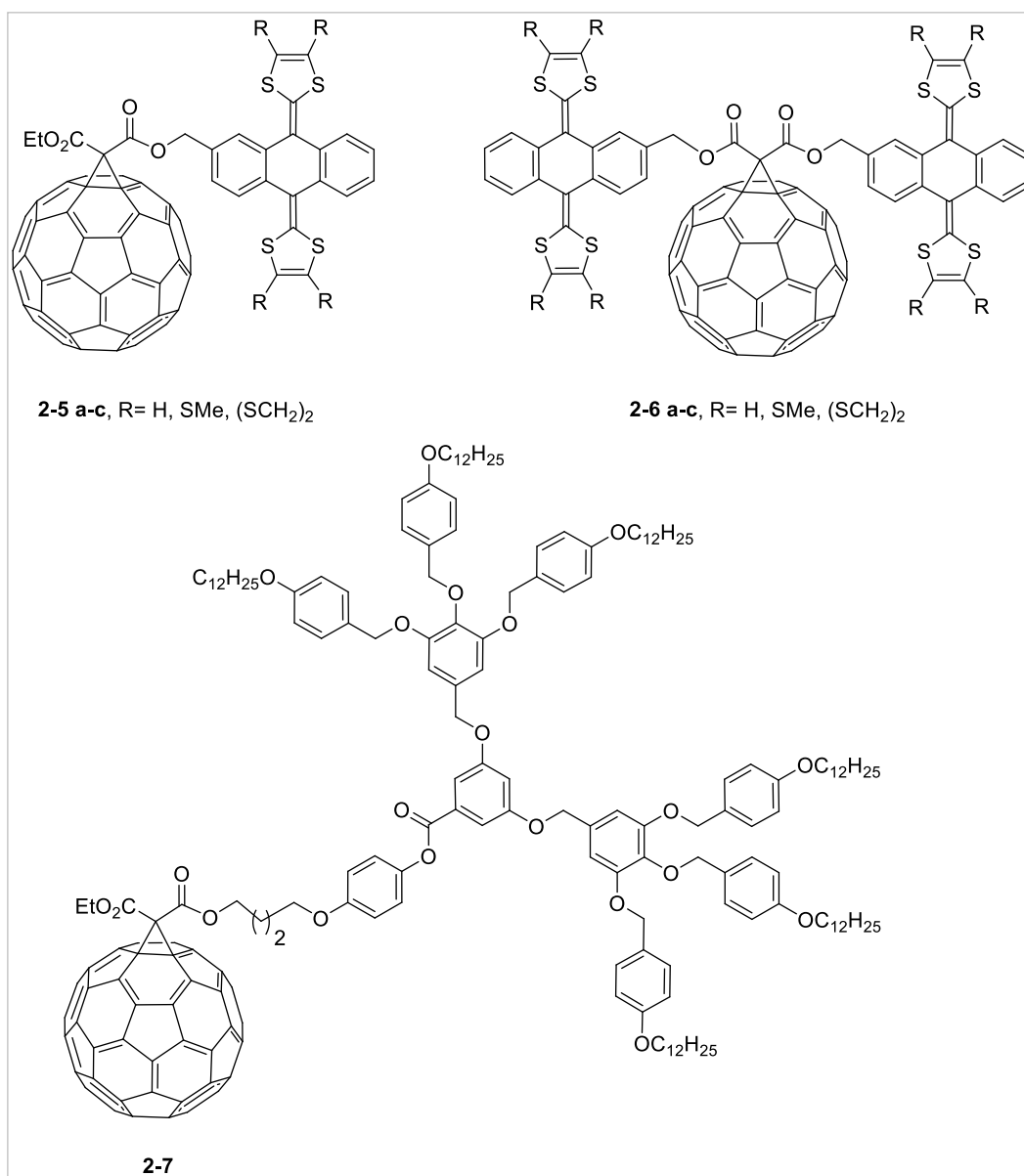
Bingel-ova procedura opisuje dobijanje metanofulerena, adiciono-eliminacionim mehanizmom, polazeći od fulerena i brommalonata u prisustvu baze (Shema 2).^[13] Rekcija započinje deprotonovanjem brommalonata (**2-2**), a zatim rezultujući α -halogenmalonatni anjon napada elektron-deficitarni fuleren. Poslednji korak je intramolekulska supstitucija nukleofilnim napadom anjona generisnog na fullerenskom jezgru, pri čemu se dobija ciklopropanovani produkt (**2-3**) (Shema 2a).



Shema 2. a) Mehanizam Bingel-ove reakcije, b) „One pot“ sinteza metanofulera Hirsch-Bingel-ovim cikopropanovanjem.

Značajno poboljšanje originalne procedure ostvareno je primenom nukleofilnog ciklopropanovanja sa halogenmalonatom, generisanim *in situ* pomoću joda ili ugljentetrabromida i 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en (DBU), kao baze (Shema 2b).^[14] U novije vreme, otkriven je efikasan katalitički sistem za ciklopropanovanje C₆₀, koji se sastoji od dimetil-sulfoksida (DMSO) i natrijum-karbonata. Različiti brommalonatni estri, bromovani β -keto-estri i druga aktivna metilenska jedinjenja supstituisana bromom reaguju sa C₆₀ u prisustvu DMSO i Na₂CO₃, dajući odgovarajuće metanofulere u odličnim prinosima, u odsustvu jake baze, čak i na temperaturi ispod nule.^[15]

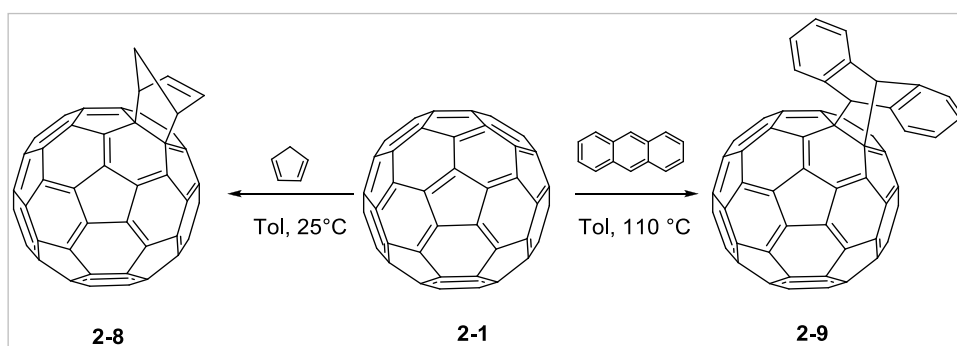
Bingel-ovim ciklopropanovanjem sintetisane su metanofuleren-TTF dijade **2-5a-c** i trijade **2-6a-c** (Slika 3), koje su omogućile ispitivanje fotoindukovanih procesa prenosa elektrona.^[16] Na isti način dobijene su i fuleren-bis(stiril)benzen dijade za izgradnju solarnih ćelija,^[17] kao i fulero-dendrimeri (**2-7**) pomoću kojih je ostvaren pomak na polju tečnih kristala.^[18] Zbog relativno blagih reakcionih uslova i visokih prinosa, *Bingel*-ova reakcija je jedna od najviše korišćenih metoda za modifikaciju fulerena u cilju dobijanja organskih materijala.^[19]



Slika 3. Derivati fulerena, dobijeni *Bingel*-ovom reakcijom, sa različitom primenom u hemiji materijala.2.1.2.2.

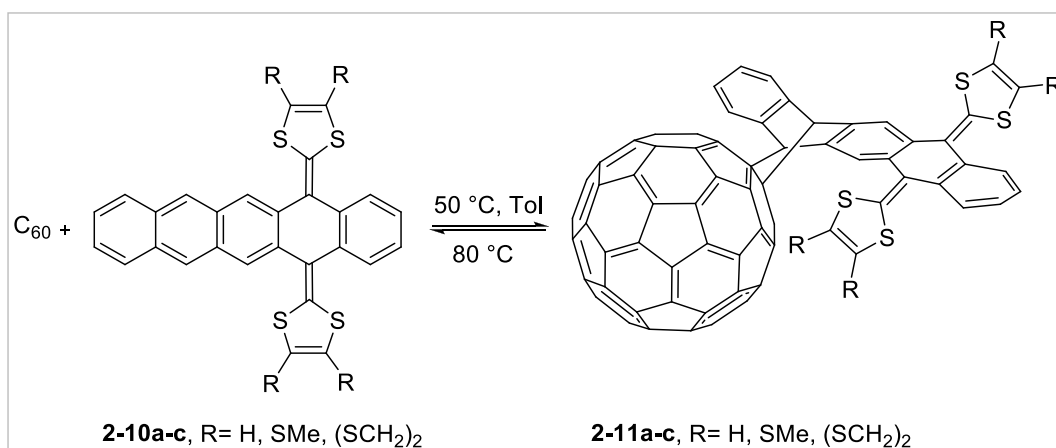
2.1.2.2. [4+2] Cikloadicija: Diels-Alder-ova reakcija

Kao što je već pomenuto, [6,6]-dvostruke veze fulerena C_{60} predstavljaju centre visoke reaktivnosti i lako stupaju u cikloadicione reakcije sa različitim dienima. Uslovi za formiranje cikloadukata zavise od reaktivnosti diena. Većina [4+2] adicija na C_{60} se dešava pod termičkim uslovima, ali su opisane i fotohemijske, kao i cikloadicije pod uslovima mikrotalasnog ozračivanja.^[20] Ekvimolarne količine ciklopentadiena i fulerena C_{60} reaguju čak i na sobnoj temperaturi dajući odgovarajući monoaddukt **2-8**, dok je za reakciju sa antracenom potreban višak diena u ključalom toluenu (*Shema 3*).



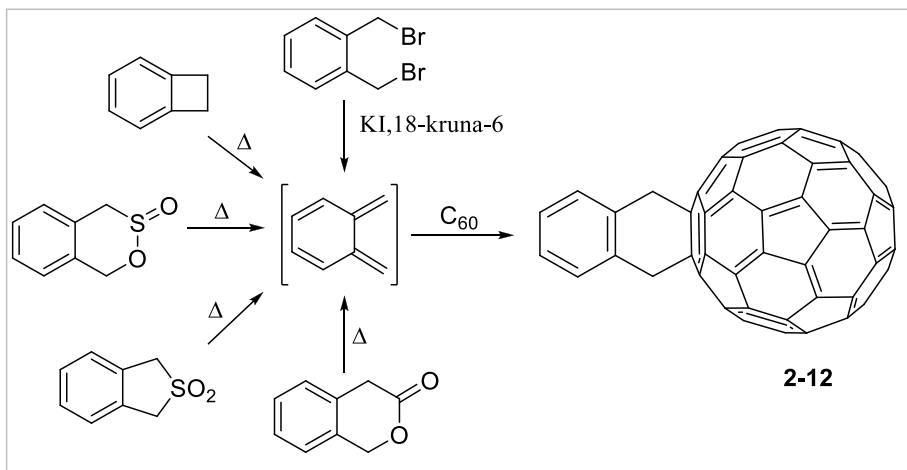
Shema 3. Dobijanje *Diels-Alder*-ovog cikličnog monoaddukta polazeći od fulerena C_{60} i ciklopentadiena (levo), antracena (desno).

Diels-Alder-ovom cikloadicijom derivata antracena, koji poseduju prošireni tetratiafulvalenski sistem **2-10a-c** na fuleren C_{60} , dobijeni su donorsko-akceptorski materijali **2-11a-c**, koji funkcionišu kao molekularni prekidači osetljivi na temperaturu (*Shema 4*).^[21]



Shema 4. Sinteza dijada **2-11a-c** zagrevanjem ekvimolarne smeše C_{60} i **2-10a-c**.

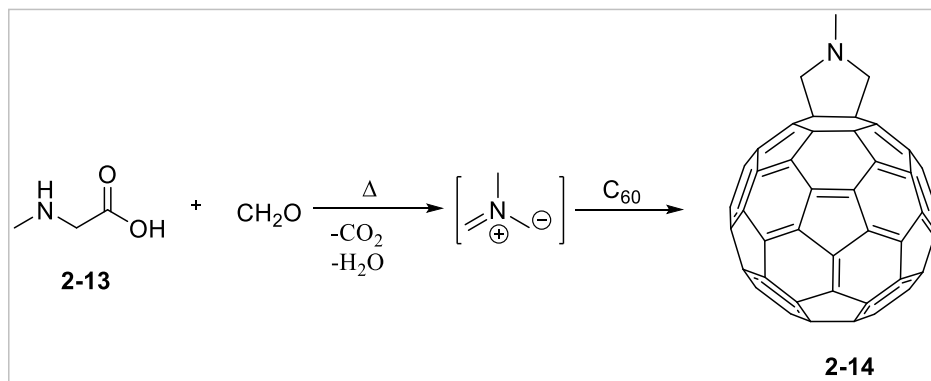
Najveći nedostatak prikazanih cikloadicionih reakcija je termička nestabilnost proizvoda i njihova podložnost dekompoziciji putem retro-cikloadicije. Pokazano je da ravnoteža između cikloadicije i retro-*Diels-Alder*-ove reakcije u nekim slučajevima uzrokuje sniženje prinosa.^[22] Nasuprot tome, reakcija C_{60} sa *in situ* generisanim orto-hinodimetilidenima vodi termički stabilnim proizvodima, zbog čega su postali veoma popularni dieni u cikloadicionim reakcijama (*Shema 5*).^[23]



Shema 5. Sintaza različitih metilidenskih prekursora za cikloadicione reakcije na C_{60} .

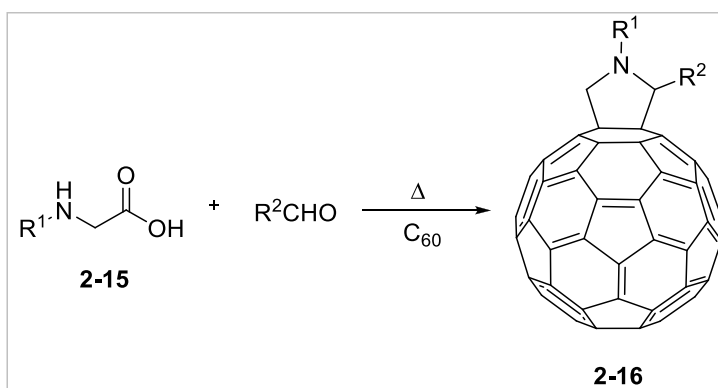
2.1.2.3. [3+2] Cikloadicija: Prato-ova reakcija

Fuleropirolidini spadaju u najproučavanije fullerenske derivate, sa primenom kako u hemiji materijala tako i u medicini.^[24] Prve fulleropirolidinske adukte sintetisali su *Prato* i *Maggiani* [3+2] cikloadicionom reakcijom, koja pripada 1,3-dipolarnim cikloadicijama.

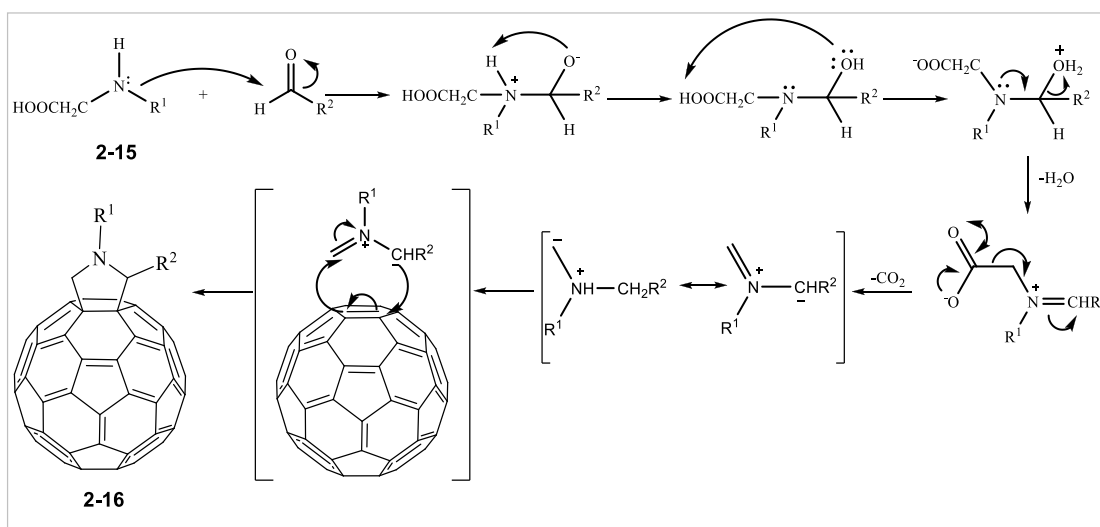


Shema 6. Sintaza N-metilfuleropirolidina.

Azometinilid se u reakciji generiše *in situ*, dekarboksilacijom iminijum soli nastale kondenzacijom aminokiseline i aldehida/ketona, a zatim se adira na fullerenu dajući fuleropirolidin.^[25] Reakcijom sarkozina **2-13** sa formaldehidom i C₆₀ dobijen je prvi [3+2] cikloadukt: *N*-metilfuleropirolidin **2-14**, što je prikazano na *Shemi 6*. Popularnost *Prato*-ove reakcije zasnovana je na činjenici da toleriše veoma širok dijapazon strukturnih jedinica i funkcionalnih grupa koje je moguće inkorporirati u dva položaja: na pirolidinskom prstenu i na amino kiselinom delu (*Shema 7*).^[26] Detaljan mehanizam ove cikloadicije prikazan je *Shemom 8*.

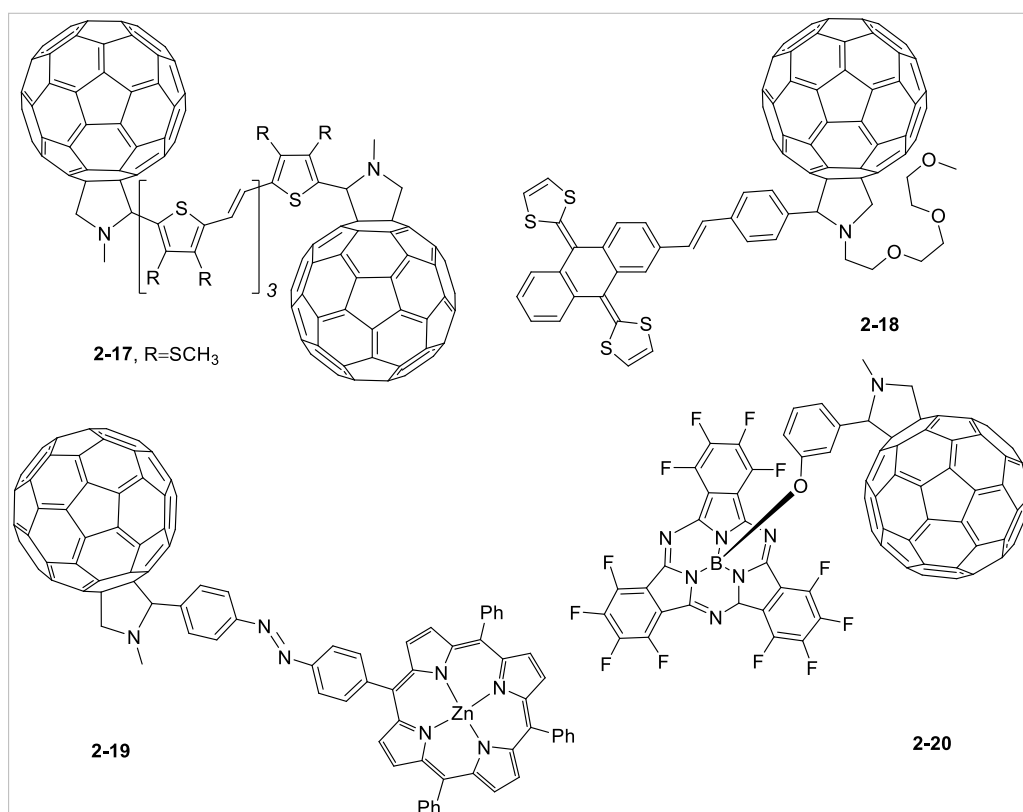


Shema 7. Mogućnosti za simultano uvođenje funkcionalnih grupa/supstituenata na fuleropirolidinu.



Shema 8. Detaljan mehanizam *Prato*-ove reakcije.

Veliki broj fulleropirolidinskih sistema sintetisan je *Prato*-ovom reakcijom, pomoću koje su različiti adendi kovalentno povezani sa fullerenskom sferom. Brojni derivati uključuju molekule kao što su konjugovani oligomeri (**2-17**),^[27] trifenilamini,^[28] tetratiafulvaleni (**2-18**),^[29] porfirin (**2-19**),^[30] perileni,^[31] subftalocijanini (**2-20**),^[32] i dendrimeri,^[33] a najznačajniji predstavnici su prikazani *Slikom 4*.

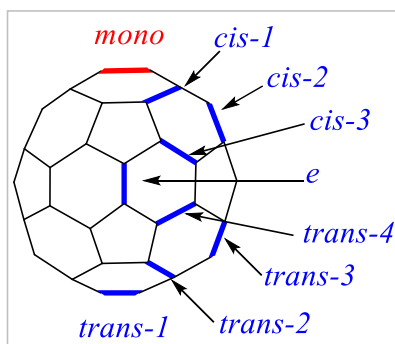


Slika 4. Pregled fulleropirolidinskih sistema sintetisanih *Prato*-ovom reakcijom.

2.1.2.4. Višestruke adicije

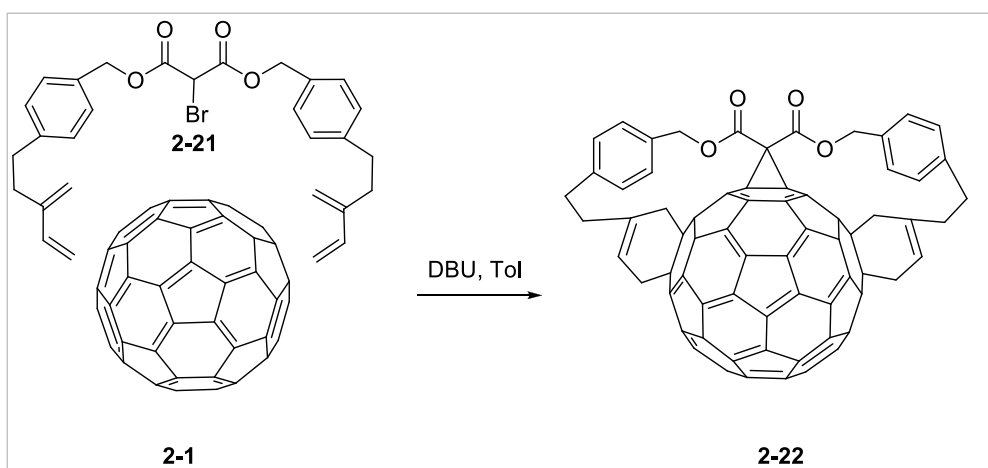
Nakon reakcije na prvoj dvostrukoj vezi fullerenskog jezgra, u molekulu zaostaju [6,6]-veze koje nisu identične i koje mogu biti reakcioni partneri u daljim reakcijama. Za drugi napad na [6,6]-vezu fullerenskog monoadukta, postoji osam pozicija kada su adendi identični, devet kada nisu, koje su različito favorizovane zbog energetskih, sternih i statističkih faktora (*Slika 5*). Stoga je moguće nastajanje osam regioizomernih bis-adukata, koji se teško razdvajaju. Raspodela proizvoda nije statistička, već je reaktivnost posledica preklapanja i simetrije reagujućih orbitala, pa se dobijaju različiti

regioadukti. U najvećem broju slučajeva nastajanje *e*- i *trans*-3 izomera je favorizovano, dok se *cis*-1 izomer retko formira zbog sterne krutosti sistema.



Slika 5. Relativne pozicije [6,6]- dvostrukih veza prema modelu A. Hirsch-a.

Geometrija nastalih fullerenskih adukata uslovljava njihove osobine, stoga i regioselektivna sinteza ima značajnu ulogu u pripremi savremenih fullerenskih materijala. Regiokontrola nastajanja bis-adukata postignuta je elegantnim procedurama koje je prvi prikazao *F. Diedrich*, a podrazumevaju korišćenje supstrata koji usmeravaju sintezu ka jednom regioizomeru. ^[14b, 34] Usmerena daljinska funkcionalizacija C_{60} omogućava sintezu fullerenskih adukata koje inače nije moguće dobiti uobičajenim termodinamički ili kinetički kontrolisanim reakcijama (*Shema 9*).



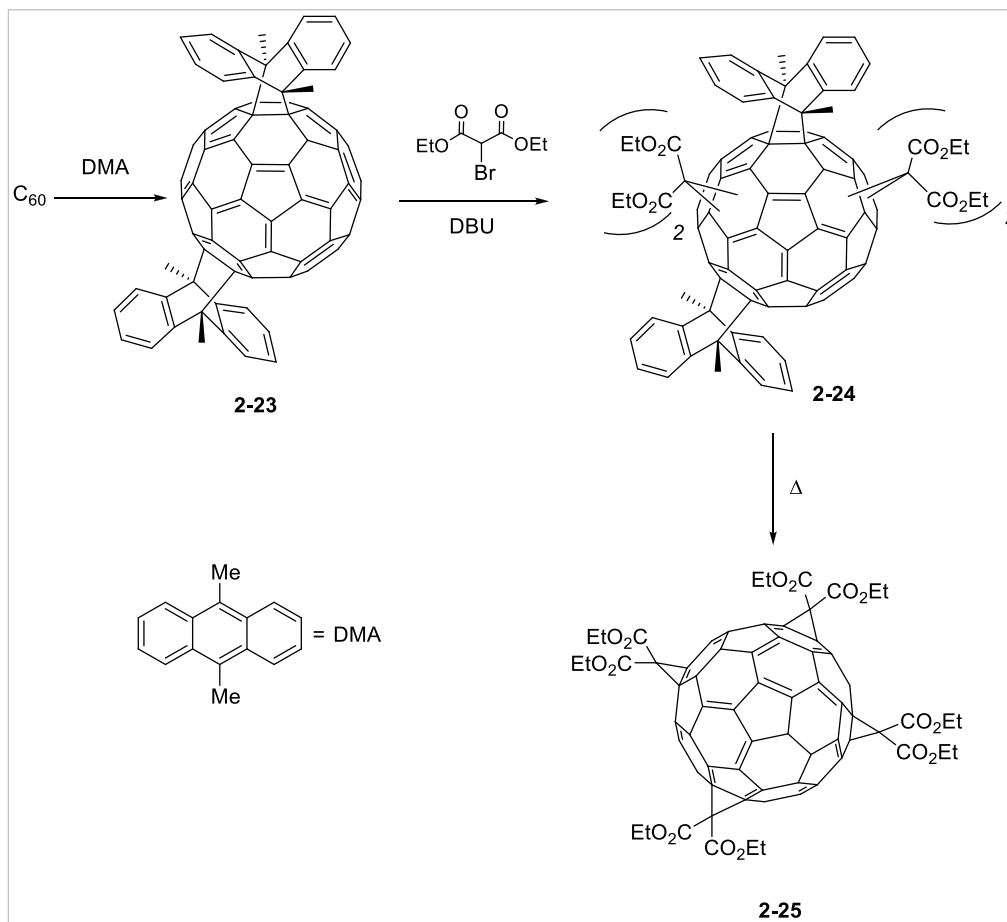
Shema 9. Dirigovana sinteza tris-adukata.

Prvi korak pomenutog protokola je *Bingel*-ova cikloadicija, odnosno "usidranje" adenada pomoću brommalonatne podjedinice **2-21**, na čijim

krajevima se nalaze dve reaktivne grupe. Kao rezultat sternog i konformacionog ograničenja koje "usidranje" nameće, u sledećem koraku 1,3-butadienske podstrukture se selektivno vezuju za fuleren u dva *ekvatorijalna* položaja. Intramolekulskom *Diels-Alder*-ovom cikloadicijom, pri visokom razblaženju dobija se predviđeni tris-adukt **2-22** u prinosu od 60% i sa potpunom regioselektivnošću. Nakon sinteze željenih viših adukata fulerena, supstrati koji su usmeravali adicije se mogu ukloniti.^[35]

A. *Hirsch* je sa saradnicima razvio pristup regioselektivne multiadicije dirigovane templatom, u kojem se regioselektivnost ostvaruje privremenim vezivanjem odgovarajućih supstrata.^[36] Tako se 9,10-dimetilantracen (DMA), koji ima ulogu templatata, reverzibilno vezuje za C_{60} i u daljem toku reakcije može da bude zamenjen malonatnim prekursorima, dovodeći do formiranja heksakis-adukata T_h simetrije.

Direktnom adicijom 8 ekvivalenata dietil-2-brommalonata na C_{60} , u prisustvu DBU, dobija se tetrakis-adukt **2-25** u prinosu od 14%. Primenom usmeravanja/dirigovanja templatom, prinos reakcije se uvećava do šest puta, a prečišćavanje se značajno olakšava. Termička nestabilnost antracenskih adukata fulerena omogućava sintezu ekvatorijalnog D_{2h} simetričnog tetrakis-adukta (**2-25**). Inicijalno se DMA adira na polove sfere, zatim se dobijeni cikloadukt **2-23** podvrgava reakciji sa dietil-brommalonatom u prisustvu DBU, a heksakis-adukt **2-24** se dobija u prinosu od 95%. Željeni proizvod **2-25** se dobija zagrevanjem intermedijera **2-24** u prinosu od 88% (*Shema 10*).



Shema 10. Sinteza tetrakis-adukta **2-25** dirigovana templatom po *sve-ekvatorijalnom* obrascu.

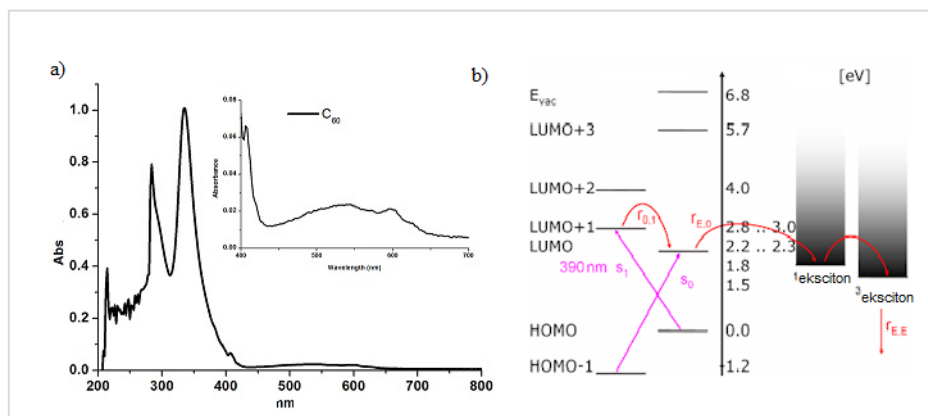
2.1.3. Fotofizičke osobine

UV/Vis spektar fulerena C_{60} produžava se iz ultraljubičastog regiona u blizak infracrveni, prekrivajući celu vidljivu oblast trakama niskog intenziteta (*Slika 6a*). Jake apsorpcione trake se javljaju između 200 i 350 nm i sadrže tri maksimuma na 211, 256 i 328 nm.^[37] Oni predstavljaju dozvoljene elektronske prelaze fulerena C_{60} iz HOMO u LUMO+1 iz HOMO-1 u LUMO energetski nivo. Spektralna regija između 350 i 430 nm sadrži trake slabijeg intenziteta generisane dozvoljenim elektronskim prelazima u LUMO nivo najniže energije iz viših orbitala. Preko 430 nm se primećuje serija vrlo slabih simetrijski zabranjenih singlet-singlet prelaza. Usled apsorpcije u vidljivom delu spektra rastvori fulerena C_{60} obojeni su ljubičastom bojom.

Analizom UV-Vis spektara mono- i poliadukata fulerena uočavaju se trake koje odgovaraju dozvoljenim $1T_{1u}-1A_g$ prelazima. Nalaze se između 200 i 410 nm i veoma malo su izmenjene u odnosu na nesupstituisani C_{60} , usled simetrijskih devijacija. Drugu regiju oko 430 nm karakteriše oštra traka čija asignacija još uvek nije sa sigurnošću izvršena, premda je ona prisutna u svim monoaduktima. Deo spektra između 600 i 710 nm obiluje trakama slabe apsorpcije koje su interpretirane kao vibracijski deo, koji pripada HOMO-LUMO elektronskim prelazima najniže energije. Najveći preturbacijski efekat kod supstituisanih fulerena se može videti iznad 380 nm i uzrokovan je promenom hibridizacije fulerenskih ugljenika iz sp^2 u sp^3 .

Nakon apsorpcije svetlosti, pobuđeni elektroni fulerena vraćaju se u osnovno stanje uz emitovanje elektromagnetnog zračenja. U procesu fluorescencije emituje se svetlost čija je talasna dužina veća od one upotrebljene za fotoekscitaciju. Razlaganje singletnog ekscitovanog stanja se dešava intersistemskim prelazima u ekscitovano tripletno stanje niže energije (*Slika 6b*).^[38] Posledica toga je veoma nizak kvantni prinos fluorescencije ($3,2 \times 10^{-4}$ u toluenu sa maksimumom, na 705 nm) na sobnoj temperaturi.^[38] Tripletno ekscitovano stanje fulerena C_{60} senzitivira formiranje singletnog kiseonika, populacije koja se može pratiti snimanjem emisije fosforescencije na 1268 nm^{-1} u rastvoru. U deoksigenovanom medijumu, tripletno ekscitovano stanje fulerena se pak deaktivira sporim neradijativnim raspadima, kao što su intersistemski prelazi, kvenčovanje, kao i triplet-triplet anihilacija nazad do singletnog osnovnog stanja (*Slika 6b*). U poređenju sa planarnim elektron akceptorima fuleren C_{60} , zbog niske reorganizacione energije, u elektron transfer procesima ubrzava razdvajanje šarži i usporava njihovu rekombinaciju.^[39] Jedan od mogućih mehanizama za to je i reverzibilna zasićujuća apsorpcija, koja je karakteristika materijala čija singletna i tripletna ekscitovana stanja apsorbuju jače nego osnovna.

Ekscitovana stanja fulerena C_{60} pokazuju jaču apsorpciju u vidljivom regionu, u odnosu na osnovna stanja. Ovaj efekat, u kombinaciji sa relativno dugoživućim ekscitovanim stanjima i efikasnim intersistemskim prelazima elektrona, omogućava



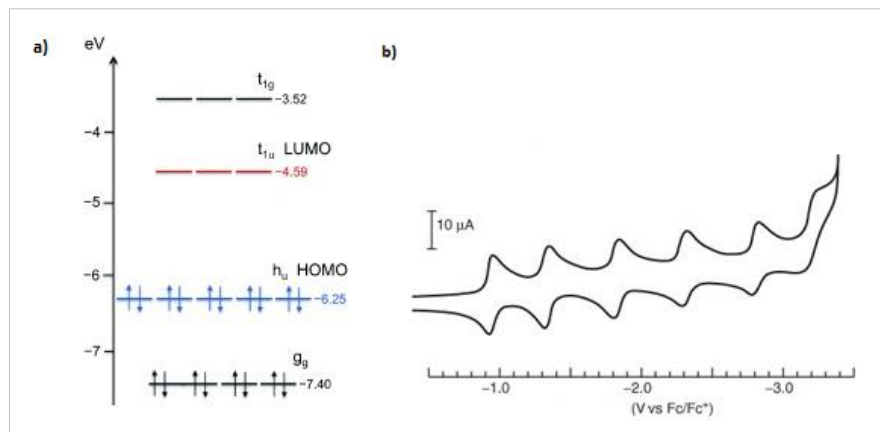
Slika 6. a) UV/Vis spektar C₆₀ u toluenu, **b)** Intersistemske prelazi ekscitovanih stanja C₆₀.

njihovu primenu kao optičkih prigušivača.^[40] Budući da C₆₀ poseduje visok afinitet prema elektronima, kovalentno vezivanje elektron-donorskih fragmenata za fuleren, ili njihovo jednostavno fizičko mešanje, dovodi do razvoja organskih fotonaponskih uređaja.^[41]

2.1.4. Elektrohemijske osobine

Fuleren C₆₀ sadrži 30 vezivnih molekulskih orbitala, sa ukupno 60 π elektrona. Kod ovog molekula potpuno je popunjena i petostruko degenerisana (h_u) najviša popunjena molekulska orbitala (*highest occupied molecular orbital*, HOMO), koja je energetski locirana za 1,5 do 2,0 eV niže od nevezivne, najniže nepopunjene molekulske orbitale (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) (Slika 7a). Pri redukciji C₆₀, elektron popunjava trostruko degenerisanu molekulsku orbitalu t_{1u} (LUMO) i postaje delokalizovan. Trostruka degeneracija orbitala, zajedno sa niskom energijom LUMO, omogućava da molekul bude veoma dobar akceptor elektrona, sposoban da reverzibilno primi do šest elektrona prilikom redukcije. Eksperimenti ciklične voltametrije potvrđuju tačnost teorijskih proračuna, detektujući šest pojedinačnih reverzibilnih redukcionih talasa koji odgovaraju postepenom formiranju odgovarajućih anjona.^[42] Na Slici 7b prikazan je ciklični voltamogram C₆₀, snimljen na niskoj temperaturi i uz pomoćni elektrolit TBAPF₆, u smeši acetonitril/ toluen 5:1. Jasno se uočava svih šest oksido-redukcionih koraka, dok su sve naelektrisane čestice, od mono- do heksaanjona stabilne, a reverzibilnost procesa potpuna.

Anodna transformacija fulerena je manje izražena, jer je njegov ireverzibilni jednoelektronski oksidacioni potencijal veoma visok (E_o OX=1,26 V u odnosu na Fc/Fc^+ , u trihloretanu) što znači da je potrebno jako oksidaciono sredstvo da bi se C_{60} oksidovao.



Slika 7. a) Molekulsko orbitalni dijagram fulerena C_{60} , **b)** Ciklični voltamogram fulerena C_{60} u smeši acetonitril/toluen sa $TBAPF_6$ kao pomoćnim elektrolitom, na -10 °C i pri brzini snimanja od 100 mV/s. Potencijal je izražen u odnosu na Fc/Fc^+ par.^[43]

Veliki afinitet prema elektronima omogućio je ulazak fulerena u svet materijala. Tako je razvoj donorsko-akceptorskih fotonaponskih uređaja zasnovanih na fulerenu C_{60} , gotovo pune dve decenije u fokusu mnogih istraživačkih grupa.^[44] Međutim, kovalentno vezivanje adenada na fulerensko jezgro u većini slučajeva vodi sniženju redukcionog potencijala. Sintetičke transformacije podrazumevaju zasićenje barem jedne dvostruke veze na fulerenu, usled čega se povećava energetska barijera između HOMO i LUMO orbitala, dok afinitet prema elektronima opada.^[45] Uprkos tome, sintetisano je nekoliko serija jedinjenja kod kojih je, vezivanjem elektron-akceptorskih grupa direktno za jezgro, zapravo olakšana redukcija viših u odnosu na niže adukte fulerena. Najčešće grupe adenada koje vode ovoj inverziji jesu katjonske grupe (fuleropirolidinske soli),^[46] aromatične grupe sa elektron-akceptorskim karakterom^[47] kao i atomi fluora.^[48]

2.2) Organske solarne ćelije sa fullerenskom komponentom

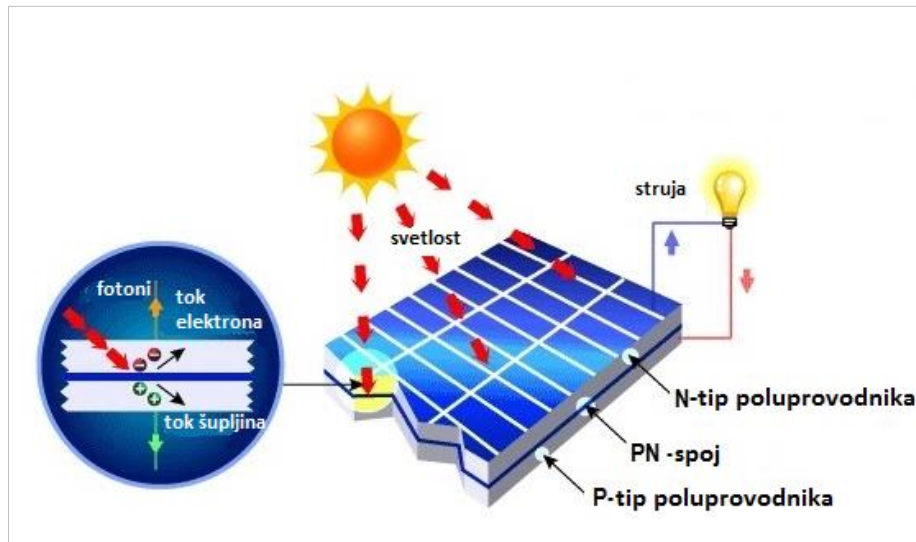
Više od 80% svetske energije se dobija iz fosilnih goriva, uz emisiju ugljen-dioksida. Ugalj, nafta i gas čine oko 82 % primarnih svetskih energenata. Prognoze su da će se u perspektivi potreba za energijom udvostručiti, dok će potreba za električnom energijom porasti čak četiri puta do 2050.^[49] Bez odlučne i isplanirane akcije upotrebe alternativnih izvora energije sa niskim sadržajem ugljenika, projektovani porast potrošnje će rezultirati porastom emisije CO₂ za oko 80%. Obnovljivim izvorima eneregije koji dolaze iz prirode smatraju se Sunce, vetar, plima i geotermalna energija. Za jedan sat na površinu zemlje stigne više energije nego što celokupna populacija može da iskoristi u toku jedne godine, ali solarna energija danas obezbeđuje samo 2,6 % električne energije u Evropi. Za konverziju sunčeve svetlosti u električnu energiju koriste se solarne ćelije koje funkcionišu na principu fotonaponskog efekta.

Fotonaponski efekat je konverzija svetlosne energije u električnu i prvi put je primećen 1839. godine od strane francuskog fizičara *Becquerel-a*.^[50] On je ustanovio da se struja generiše pri ozračivanju platinskih ploča prekrivenih srebro-hloridom, uronjenih u slabo provodni kiseo rastvor. Od tada je ovaj efekat široko proučavan i konstruisan veliki broj fotonaponskih.

Fotonaponske ćelije su napravljene od poluprovodnika kao što je silicijum, koji se trenutno najviše koristi. Kada svetlost, u formi fotona uđe u ćeliju, jedan deo se zadržava u poluprovodničkom materijalu, a energija zadržane svetlosti se potom transformiše u električnu. Svaki foton sa dovoljno energije oslobodiće tačno jedan elektron, sto će rezultirati i praznim mestom (šupljinom, *electron hole*) (*Slika 8*). Generisano električno polje primorava oslobođene elektrone da se kreću u određenom smeru. Kretanje elektrona je zapravo struja, i postavljanjem metalnih kontakata na vrh i dno fotonaponske ćelije, ona se može preusmeriti za spoljašnju upotrebu. Ovakav opis je vrlo pojednostavljen i daje uvid samo u fundamentalne procese na kojima se zasniva rad solarnih ćelija, dok se detaljna objašnjenja mogu naći u literaturi.^[51]

Postoje tri generacije solarnih ćelija. Prva je zasnovana na kristalnom silicijumu (cSi), druga na tankom filmu poluprovodnika nanešenih vakuum isparavanjem, a treća na aktivnim slojevima organskih, neorganskih i hibridnih poluprovodnika dobijenim iz

rastvora. Za sada se manje pažnje posvećuje razvoju organskih fotonaponskih uređaja, zbog uglavnom lošije efikasnosti i manje stabilnosti organskih jedinjenja. Primarna motivacija za upotrebu organskih poluprovodnika u fotonaponskim uređajima je mogućnost jednostavne, kontinuirane proizvodnje 3D štampom ili taloženjem iz rastvora.



Slika 8. Prikaz solarne ćelije.

Niska cena proizvodnje i male količine poluprovodnika koje su potrebne mogle bi da snize cenu modula na manje od 1€/Wp (*Watts peak*) i time ubzaju prihvatanje i upotrebu ovakvog načina generisanja električne struje. Organski poluprovodnici se smatraju održivim zamenama i zbog mogućnosti inkorporacije u fleksibilne uređaje male mase i umerene efikasnosti pod uslovima prigušene svetlosti.

Organske solarne ćelije pripadaju klasi takozvanih ekscitonskih fotonaponskih ćelija, koje karakteriše formiranje jako vezanih parova elektrona i šupljina, ekscitona, nakon ekscitacije svetlošću. Da bi se u ovakvim sistemima generisala struja, pomoću svetlosti odgovarajući donorsko-akceptorski par, kao i njihova arhitektura, moraju da budu adekvatno odabrani. Dva osnovna pristupa u izgradnji ovakvih uređaja su:

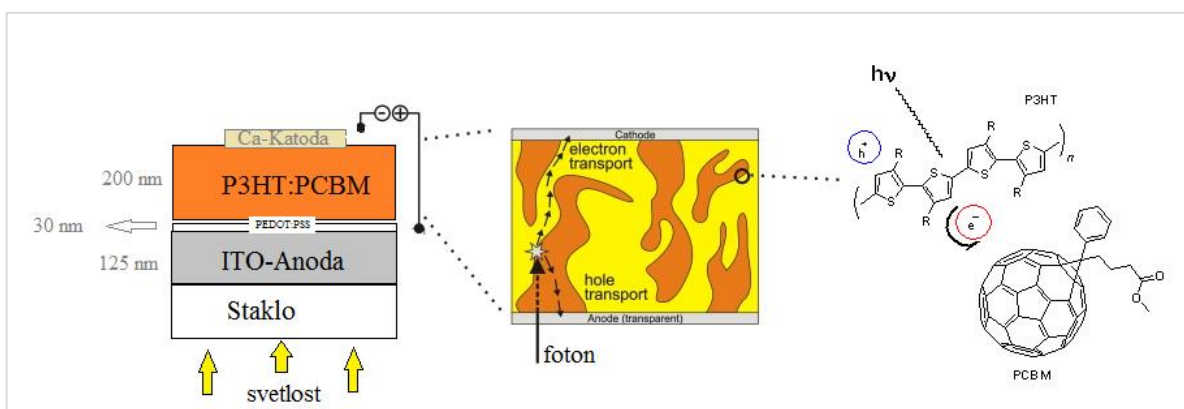
- rasuti heterogeni spojevi (*bulk heterojunction-BHJ*)- smeše organskih poluprovodnika *p*-tipa (kao donora) i *n*-tipa (kao akceptora).
- kovalentno povezane donorska (D) i akceptorska (A) komponenta – molekulske D-A dijade, trijade i polijade.

Visok afinitet prema elektronima i superiorna sposobnost fulerena da transportuje šaržu čini ih najboljim, trenutno dostupnim, akceptorskim organskim komponentama za izradu fotonaponskih uređaja.

2.2.1. Rasuti heterogeni spojevi (BHJ)

Osnovna arhitektura *BHJ* solarnih ćelija prikazana je na *Slici 9*, gde je aktivni sloj (donor-akceptor binarna, interpenetrirajuća smeša) smešten između dve različite elektrode. Fulereni rastvorni u organskim rastvaračima (DCM, ODCB) postali su nezamenljive akceptorske komponente u aktivnom sloju kompozitinih fotonaponskih uređaja.

U organskim solarnim ćelijama depozicija filmova se uobičajeno odvija na provodnoj elektrodi od indijum/kalaj oksida (indium tin oxide, *ITO*). Aktivni sloj se sastoji od elektron-bogatog organskog poluprovodnika, koji apsorbuje svetlost i generiše elektron-šupljina parove (ekscitone), i elektron-deficitarnog organskog materijala, koji razdvaja i transportuje negativno naelektrisanje. U stanju sa razdvojenim naelektrisanjima, elektronska šupljina (vakancija) se nalazi u HOMO orbitali donora, dok se odvojeni elektron nalazi u LUMO orbitali akceptora. Donorska komponenta postaje radikal-katjon, a akceptorska radikal-anjon. Vakancija se u procesu fotokonverzije prenosi prema *ITO* elektrodi, dok se elektron kreće ka kalcijumskoj (ili aluminijumskoj) elektrodi. Drugim rečima, nakon ekscitacije sunčevom svetlošću elektron se unutar uređaja kreće od *ITO* ka kalcijumskoj elektrodi, što za posledicu ima generisanje struje.



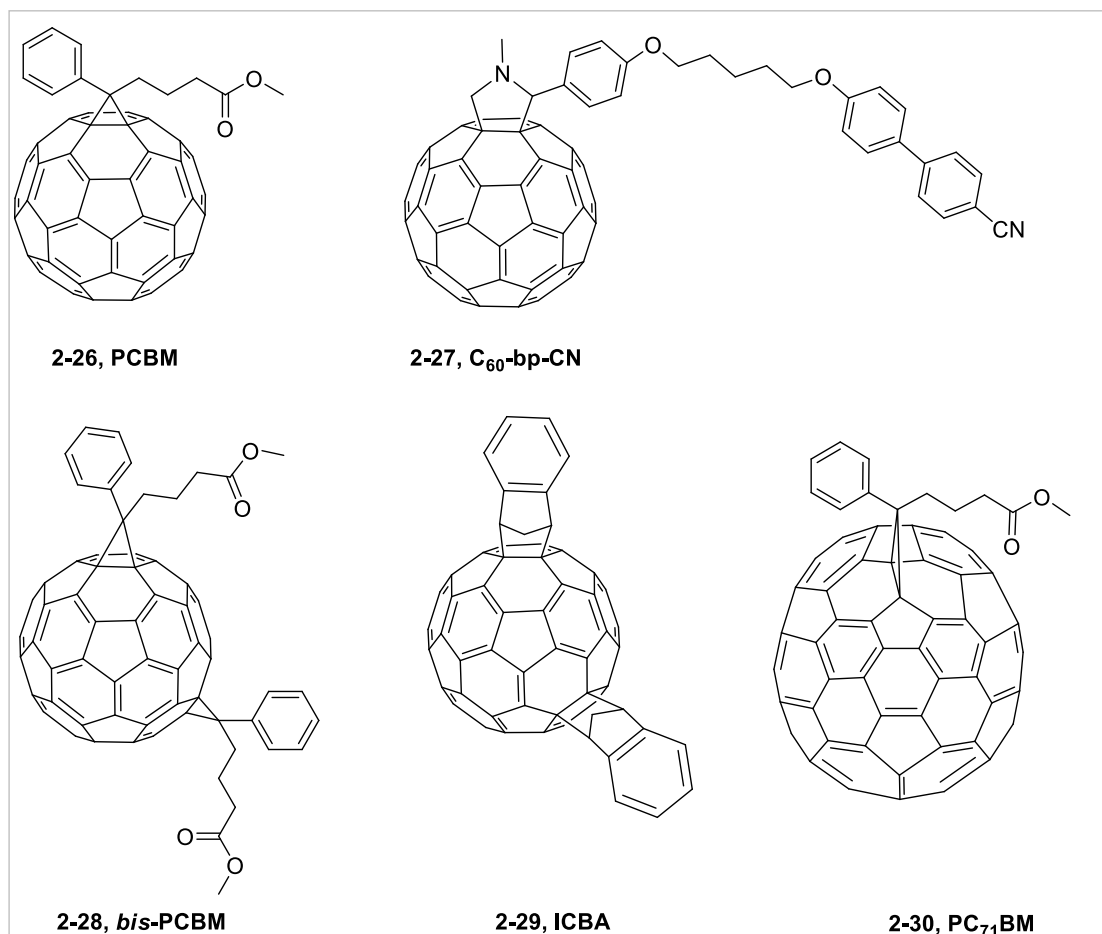
Slika 9. Osnovna struktura i princip rada rasutih heterogenih spojeva.

Donorsko-akceptorske interakcije su u konceptu rasutih heterogenih spojeva ostvarene preko velike površine mešanjem nezavisnih mreža organskih donora *p*-tipa i organskih akceptora *n*-tipa. Kratko nakon otkrivanja, fuleren C₆₀ postao je najčešće korišćeni elektron-akceptor u organskim fotonaponskim uređajima, zbog elektron deficitarnog kaveza i male energije reorganizacije, dok su konjugovani polimeri postali primarni elektron-donori *BHJ* ćelija. Najznačajniji nedostatak ovakvih ćelija je tendencija fulerena C₆₀ da se fazno odvajaju na makroskopskoj skali i time smanjuje efikasnost uređaja. Stoga su *Hummelen* i *Wudl* sintetisali su [metil-estar fenilmetanofulerenilbuterne kiseline* (PCBM) **2-26**].^[52] Ovaj derivat se odlikuje dobrom rastvorljivošću u većini organskih rastvarača, kao i veoma slabom apsorpcijom svetlosti u vidljivom regionu spektra, što za posledicu ima nizak doprinos fulerena u fotoekscitaciji. Elektron-donor, poli(3-heksiltiofen) (P3HT) i akceptor PCBM, se obično nalaze u smeši koja omogućava njihovu maksimalnu interakciju kako bi došlo do disocijacije ekscitona, na elektron i elektronsku šupljinu (*Slika 9*). Za efikasno dobijanje fotostruje materijali moraju da obezbede kontinuiran put elektrona.

Hemijski procesi koji se dešavaju u *BHJ* fotonaponskim uređajima i pretvaraju svetlosnu energiju u hemijsku su sledeći: 1) apsorpcija svetlosti (generisanje ekscitona), 2) difuzija ekscitona (nekoliko nanometara), 3) razdvajanje šarži i 4) transport šarži. Na tom putu različiti su molekularni i morfološki zahtevi kako bi fotoaktivni sloj omogućio visoke performanse organske solarne ćelije. Efektivna apsorpcija svetlosti i razdvajanje šarži zavise od molekulske strukture, rasporeda HOMO i LUMO nivoa donorskog i akceptorskog materijala. Međutim, apsorpcija zavisi i od morfoloških karakteristika spojeva, to jest akceptor/donor dodirne površine, debljine i fineće aktivnog sloja, dok se optimalan transport šarži oslanja na pokretljivost nosioca naelektrisanja i razvoj odgovarajuće nanomorfologije.^[53] Veliki broj polimera i akceptorskih derivata fulerena je sintetisan, a testirane su i mnogobrojne metode koje su imale za cilj poboljšanje apsorptivne moći polimera, kako bi se postiglo bolje poklapanje sa spektrom solarne radijacije. Takođe se mogu pronaći i interesantni primeri fulerenskih analoga koji se koriste umesto PCBM-a ili kao dodatak njemu (*Slika 10*).^[54]

Kako bi se prevazišao problem pomenute slabije apsorpcije PCBM, sintetisani su različiti derivati fulerena C₇₀.^[55] Derivat PC₇₁BM **2-30** koristi se u polimer:fuleren

solarnim ćelijama kako bi se apsorpcija proširila na oblast od 380 do 500 nm, a za iste ćelije je prijavljena efikasnost za 1% viša u odnosu na one sa PCBM-om.



Slika 10. Strukture fullerenskih elektron-akceptora u solarnim ćelijama: PCBM, PC₇₁BM, ICBA, C₆₀-bp-CN i bis-PCBM.

Varijacijom adenada na fullerenskom jezgru, utiče se ne samo na njihov afinitet prema elektronima, nego i na njihovu sposobnost da se samouređuju u smeši sa elektron-donorskim polimerom. U poređenju sa mono-PCBM **2-26**, bis-adukt **2-28** pokazuje veću akceptorsku moć, stoga se i on ugrađuje u solarne ćelije. Kako je efikasnost konverzije slična kao kod **2-26**, u široj upotrebi je jedinjenje čije je prečišćavanje lakše, odnosno monoadukt **2-26**. Nađeno je da, u smeši P3HT:fuleren, viši adukti poput tris-PCBM imaju progresivno smanjenje mobilnosti *n*-tipa u poređenju sa mono-aduktima.

* metil-4-(3'-fenilciklopropano[1,9](C₆₀-h)[5,6]fulerenil)butanoat

Ovo se može objasniti amorfnom prirodom viših adukata koja umanjuje sposobnost molekula da se sa polimerom agregiraju u provodnu *BHJ* mrežu.

Izračunato je da povećanje rastojanja između fullerenskih sfera za 1 Å, prouzrokuje smanjenje elektronskog transfera između dva jezgra za red veličine, indicirajući da je za efikasnost solarne ćelije važno da fullerenske sfere budu gusto pakovane.^[56] Iz istog razloga, utvrđeno je da solarne ćelije sastavljene od pojedinačnih regioizomernih bis-indenskih derivata (**2-29**) imaju bolje karakteristike nego one sastavljene od smeše regioizomernih ICBA (*Slika 10*).^[57]

Sintetisani derivat **2-27** (C₆₀-bp-CN) pokazuje odličnu rastvorljivost u organskim rastvaračima, dok cijano-bifenilni adend, kao mezogeni segment utiče na obrazovanje uređene lamelarne strukture aktivne sloja, pomerajući tako apsorpciju smeše P3HT:C₆₀-bp-CN ka crvenom delu spektra. Utvrđeno je da sposobnost samouređivanja utiče i na termičku stabilnost ćelije, pri čemu je dokazano da na temperaturi iznad 180 °C ona zadržava efikasnost.^[58]

Poslednjih godina, postignut je veliki napredak u razvoju organskih fotonaponskih uređaja. Povišenje efikasnosti ćelija, čak i do 10%, došlo je kao rezultat dubljeg razumevanja fundamentalnih principa na kojima se fotovoltaika zasniva. Težnja ka višoj efikasnosti pak mora da bude povezana sa naporima da se obezbedi dugotrajna stabilnost solarnih ćelija, kao i da se održi centralna vizija jeftinog pristupa efikasnoj, fleksibilnoj i lakoj platformi za konverziju svetlosti u struju.

2.2.2. π -Donorsko-akceptorski spojevi

Donorske i akceptorske komponente koje se koriste u izgradnji aktivnog sloja solarnih ćelija obično su nekompatibilne i imaju tendenciju da podležu nekontrolisanom makrofaznom odvajanju, smanjujući tako efektivnu dodirnu površinu. Kovalentno vezivanje C₆₀ za π -konjugovane sisteme nametnulo se kao logično rešenje problema.

Pored rešenja problema segregacije, hemijsko povezivanje D-A u potpunosti isključuje statistiku iz raspodele fulerena u polimernoj jedinici, što omogućava utvrđivanje direktne zavisnosti efikasnosti solarne ćelije od strukture. Ovo ujedno omogućava i fino podešavanje relevantnih parametara kao što su zastupljenost, udaljenost, relativna orijentacija kao i način povezivanja akceptorske i donorske

jedinice. Ovakve ćelije imitiraju proces fotosinteze, tako da u cilju formiranja dugoživućeg stanja sa razdvojenim naelektrisanjima, dolazi do prenosa elektrona između elektron-donorske hromofore i akceptora. U D-A dijadama transfer elektrona i transfer energije, dešavaju se između fotoekscitovane donorske jedinice i fulerena.

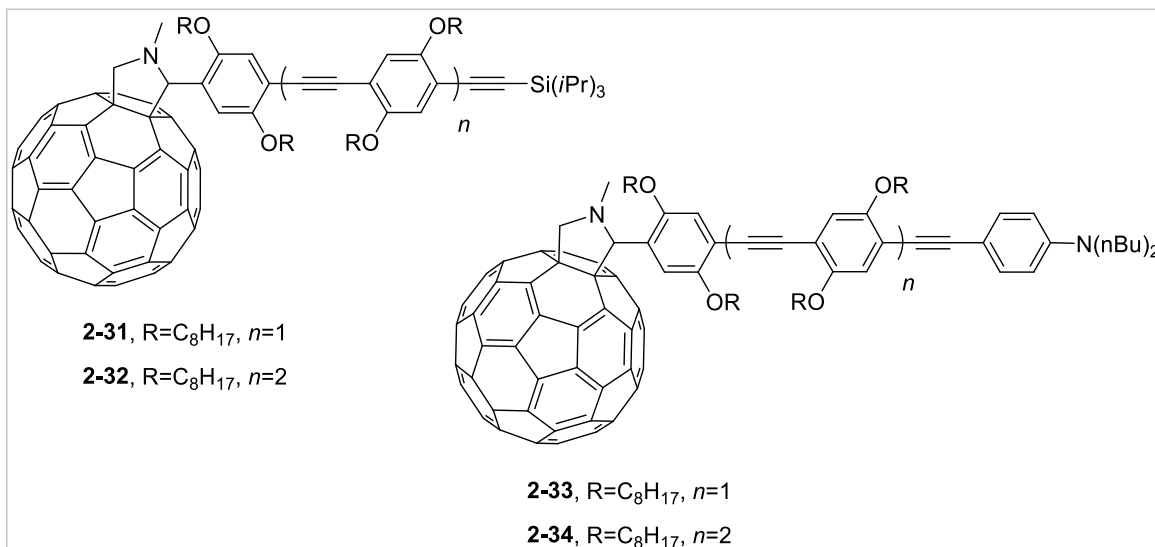
Iako je sintetisan veliki broj primera D-A spojeva, performanse ovakvih uređaja još uvek ne dostižu efikasnost prirodne fotosinteze, čak ni onu koju poseduju *BHJ* spojevi, gde se dešavaju isti fundamentalni procesi.^[59] Fotosinteza započinje ekscitacijom molekula hlorofila, a taj proces je praćen kaskadom elektron transfera i vodi razdvajanju šarži. Rani događaji imaju gotovo 100% kvantne efikasnosti, dok su procesi koji podrazumevaju gubljenje energije, kao što je rekombinacija šarži, svedeni na minimum tako što je elektron pomeren daleko od mesta nastanka.^[60] Do sada su dve različite elektron-donorske vrste uparene sa fulerenima: fotoaktivne i one neosetljive na svetlost. Najčešći predstavnici foto-neosetljivih donora su: a) tetratiafulvaleni (TTF), π -prošireni tetratiafulvaleni koji imaju sposobnost stabilizacije stanja razdvojenih šarži; b) feroceni, rutenoceni, organometalna "sendvič" jedinjenja sa niskim oksidacionim potencijalom.^[45b, 61] Fotoaktivni donori su najčešće:

- a) porfirini i ftalocijanini, heterociklični aromatični molekuli koji mogu da kompleksiraju metalne jone. Zbog svoje sposobnosti da apsorbuju svetlost u bliskom IR regionu, veoma često su isptivani kao donorska jedinica D-A spojeva, gde povezani sa fulrenom omogućavaju razdvajanje šarži, sa vremenom poluživota od ns do μ s.
- b) konjugovani oligomeri: monodisperzne jedinice koje se sa fulerenima mogu povezati na razne načine, dajući mrežu kovalentno povezanih D-A sistema. Kod njih je transport elektrona do odgovarajuće elektrode neometan i zagarantovan, budući da do makrosopske segregacije ne dolazi. Najproučavaniji, a ujedno i najznačajniji primeri oligomera su oligofenilvinilni (OPV), oligofeniletinilni (OPE) i oligotiofeni.^[62]

2.2.2.1. Oligofeniletinilenski spojevi

Oligofeniletinilni su kruti molekuli sa mnoštvom trostrukih veza, i smatraju se 1D nano štapićima sa slobodnorotirajućim benzenima oko molekulske ose. Njihovu upotrebu kao elektron-donorske komponente u D-A sistemima proučavao je J.

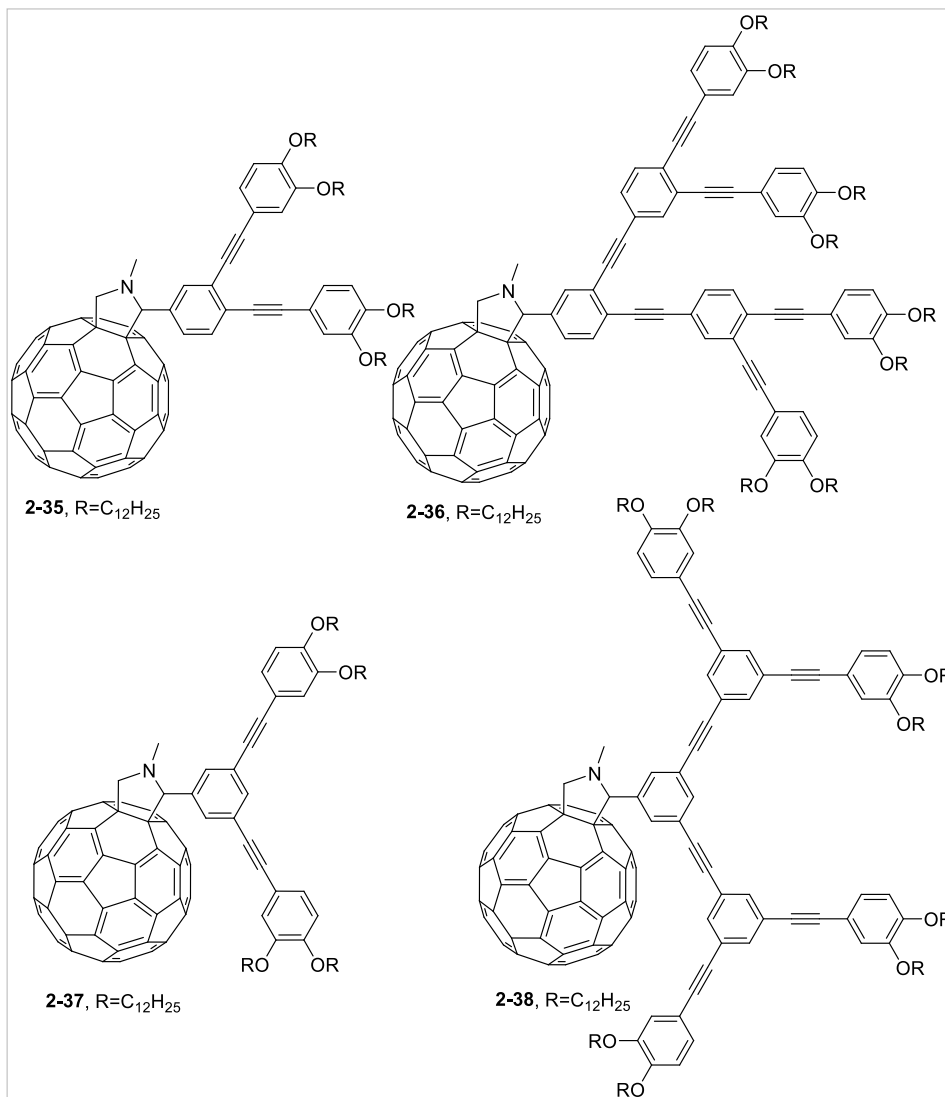
Nierengarten sa saradnicima. Većina studija rađena je na 2,5-dialkoksi supstituisanim polimernim derivatima fulleropirolidina (Slika 11).^[27a, 63]



Slika 11. Serija OPE-C₆₀ D-A dijada sa različitom dužinom oligomernih lanaca, kao i različitim terminalnim grupama.

Variranjem dužine bočnih lanaca u oligofeniletinilenima, kao i vrste terminalnih grupa (triizopropilsilan **2-31** i *N,N*-dibutilanilin **2-33**), i ispitivanjem njihovih karakteristika zaključeno je da terminalne grupe imaju veći uticaj na sposobnost donacije elektrona cele jedinice i da se pomoću njih brojne osobine donora mogu fino podešavati. Fotonaponske osobine jedinjenja prikazanih Slikom 11 ispitivane su monohromatskim ozračivanjem u uređajima napravljenim od filmova OPE-C₆₀ derivata smeštenih između ITO i aluminijumske elektrode. Najbolji rezultati dobijeni su sa dialkil-anilinskim grupama na kraju oligomera sa kraćim lancem (**2-33**).

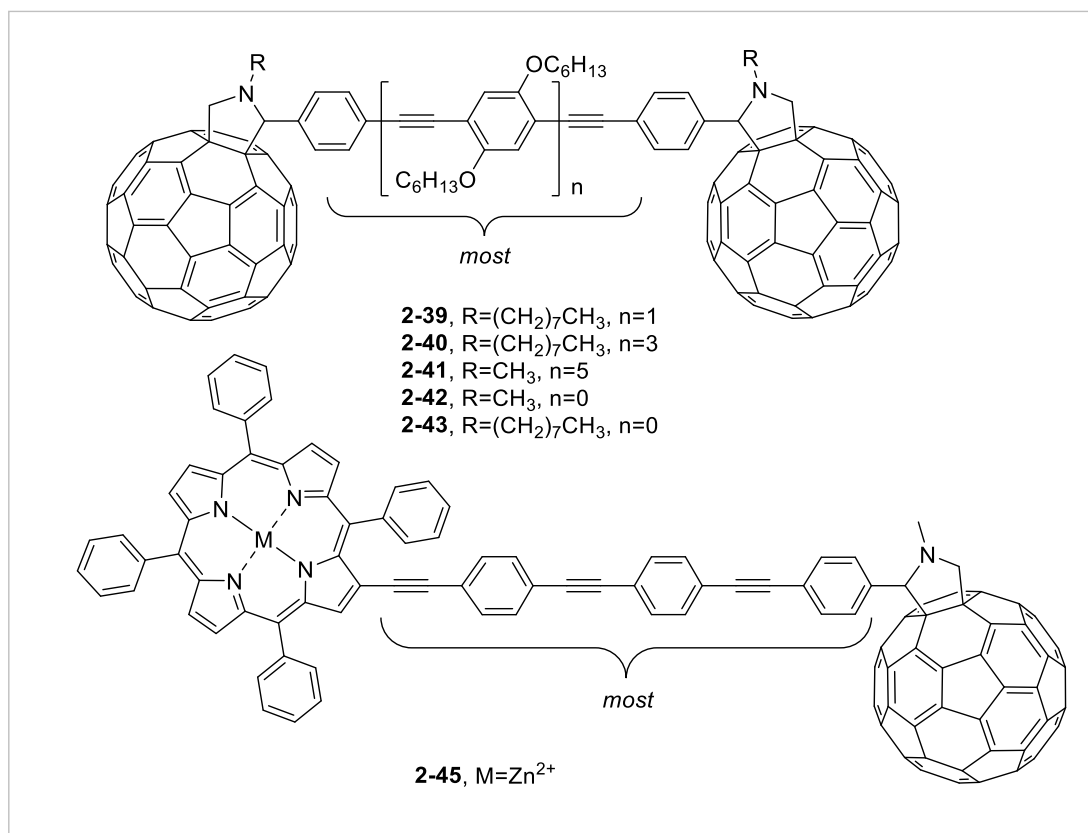
Takođe, proučavana su i dva seta izomernih dendrimerskih grana povezanih za C₆₀ preko pirolidinskog prstena. Ustanovljeno je da se dešava ultrabrzi transport energije sa OPE dendrona na fullerensku jedinicu, pri čemu su različiti izomeri pokazali i različitu sposobnost apsorpcije svetlosti (Slika 12)^[64].



Slika 12. Dva seta izomernih OPE-C₆₀ D-A spojeva.

Dijade, trijade i polijade koje se sastoje od više donorskih i akceptorskih jedinica, omogućavaju seriju konsektivnih elektron-transfer procesa, što ih čini sličnijim prirodnoj fotosintezi. Dizajnirani su i sintetisani različiti tipovi donor-most-akceptor trijada (Slika 13), gde su OPE polimeri korišćeni kao most za elektronsku komunikaciju, zahvaljujući cilindričnoj simetriji acetilenskih jedinica, koja održava π -elektron konjugaciju pri bilo kojem stepenu rotacije.^[65] Povezivanje dveju C₆₀ jedinica preko OPE mosta **2-39** vodi ultrabrzom transferu energije ali veoma lošim performansama uređaja kod kojih je pomenuto jedinjenje aktivni sloj. Porfirin-OPE-fuleren sistemi **2-45** ispoljavaju promenljivu sposobnost elektron-transfera u zavisnosti od polarnosti medijuma; u polarnom medijumu vreme poluživota stanja sa razdvojenim

naelektrisanjima, može da dostigne i 700 ns, dok je u apolarnim rastvaračima transfer energije dominantan proces.

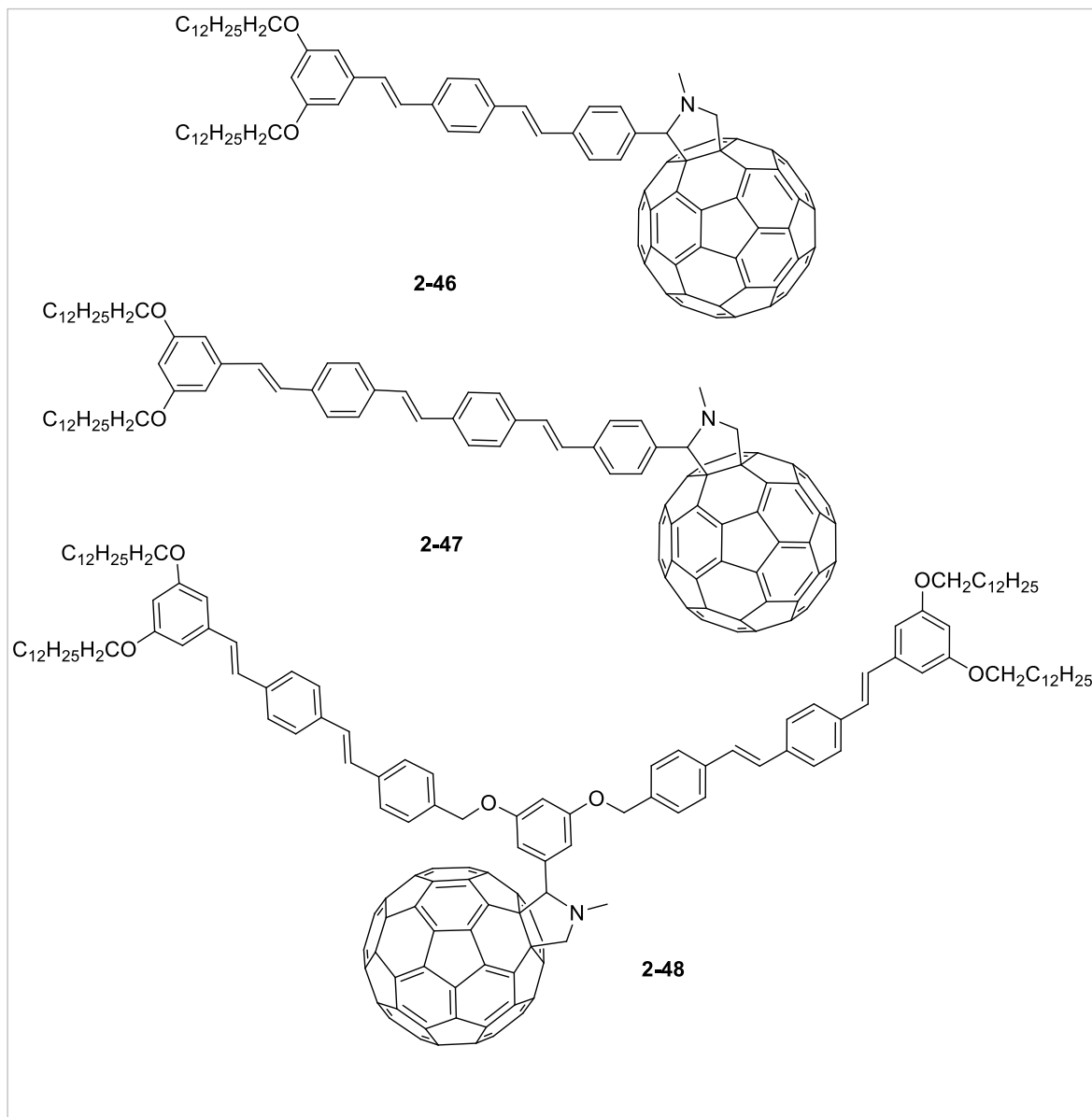


Slika 13. OPE kao most u elektronskoj komunikaciji između dva fuleropirrolidina, i između porfirina i akceptorske jedinice.

2.2.2.2. Oligofenilvinilenski spojevi

J. Nierengarten je sa saradnicima sintetisao i prve D-A spojeve sa oligofenilvinilenom kao elektroaktivnim mostom.^[66] Varirajući dužinu oligomera, kao i dužinu i učestalost bočnih lanaca, dobijene su prve OPV-dijade koje su upotrebljene za konstrukciju fotonaponskih uređaja (*Slika 14*). UV-Vis spektri derivata **2-46** i **2-47** predstavljaju prostu superpoziciju pojedinačnih spektara, indicirajući odsustvo interakcija između podjedinica u osnovnom stanju; nasuprot tome gašenje luminescencije π -konjugovanog lanca dokazuje pojavu intramolekulskih fotoindukovanih procesa. Struktura polimera direkto utiče na mobilnost nosioca šarži, a utvrđen je i trend rasta mobilnosti elektronskih šupljina sa povećanjem dužine OPV lanca. Ovakvo zapažanje može se pripisati boljoj stabilizaciji katjonskih vrsta

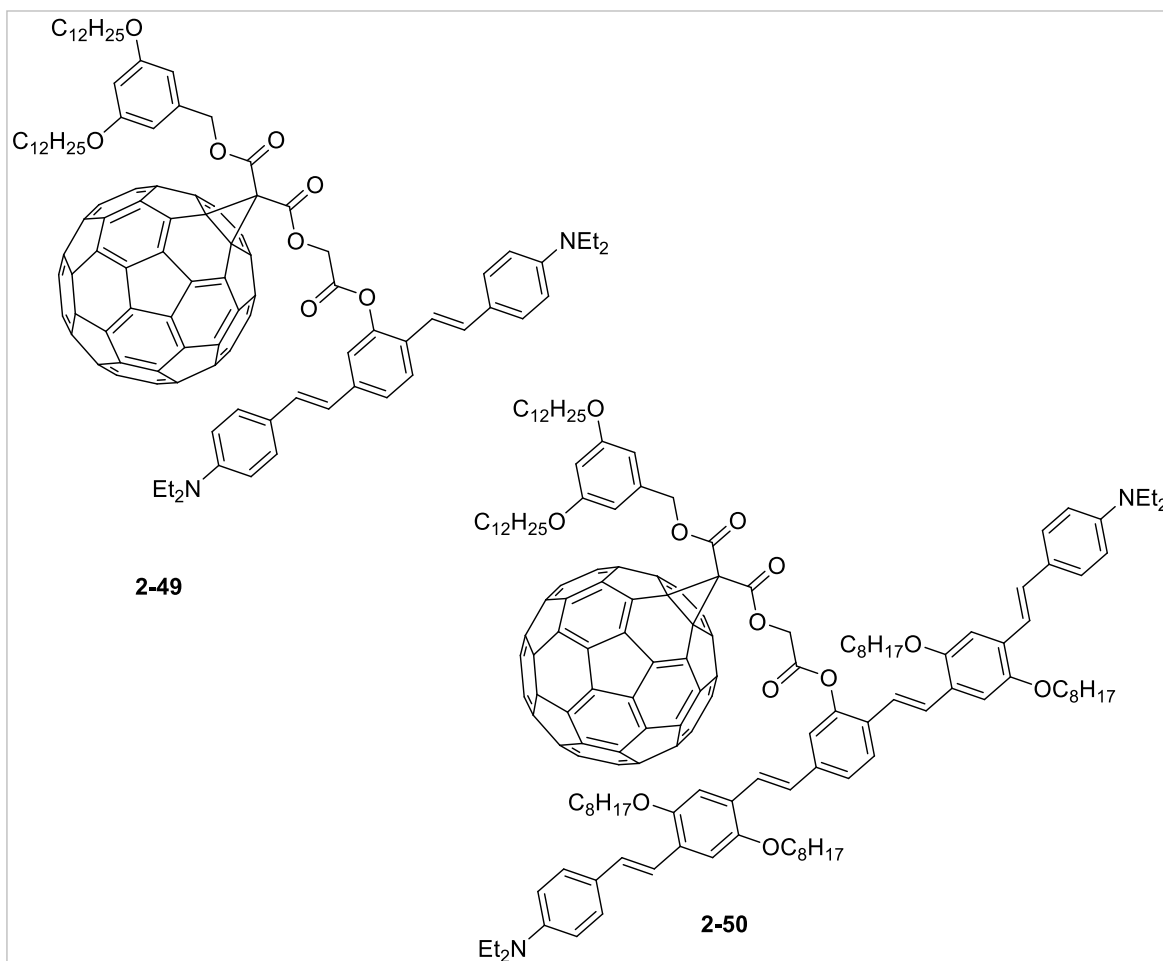
produžavanjem elektron-donorskog lanaca. U isto vreme, produžavanje konjugovanog polimera u svim derivatima snižava mobilnost *n*-tipa, pa su najniže performanse solarnih ćelija dobijene za derivate **2-48**.



Slika 14. Pregled prvih sintetisanih OPV dijada D-A. ^[66]

Fotofizičkom analizom različitih OPV-C₆₀ dijada (*Slika 15*), na čijim krajevima su dietil-amino grupe, otkriveno je postojanje stanja razdvojenih šarži bez obzira na polarost medijuma i to čak nekoliko nanosekundi. Ovakvi rezultati ukazuju da se energetski nivo stanja sa razdvojenim šaržama nalazi ispod tripletnog ekscitovanog

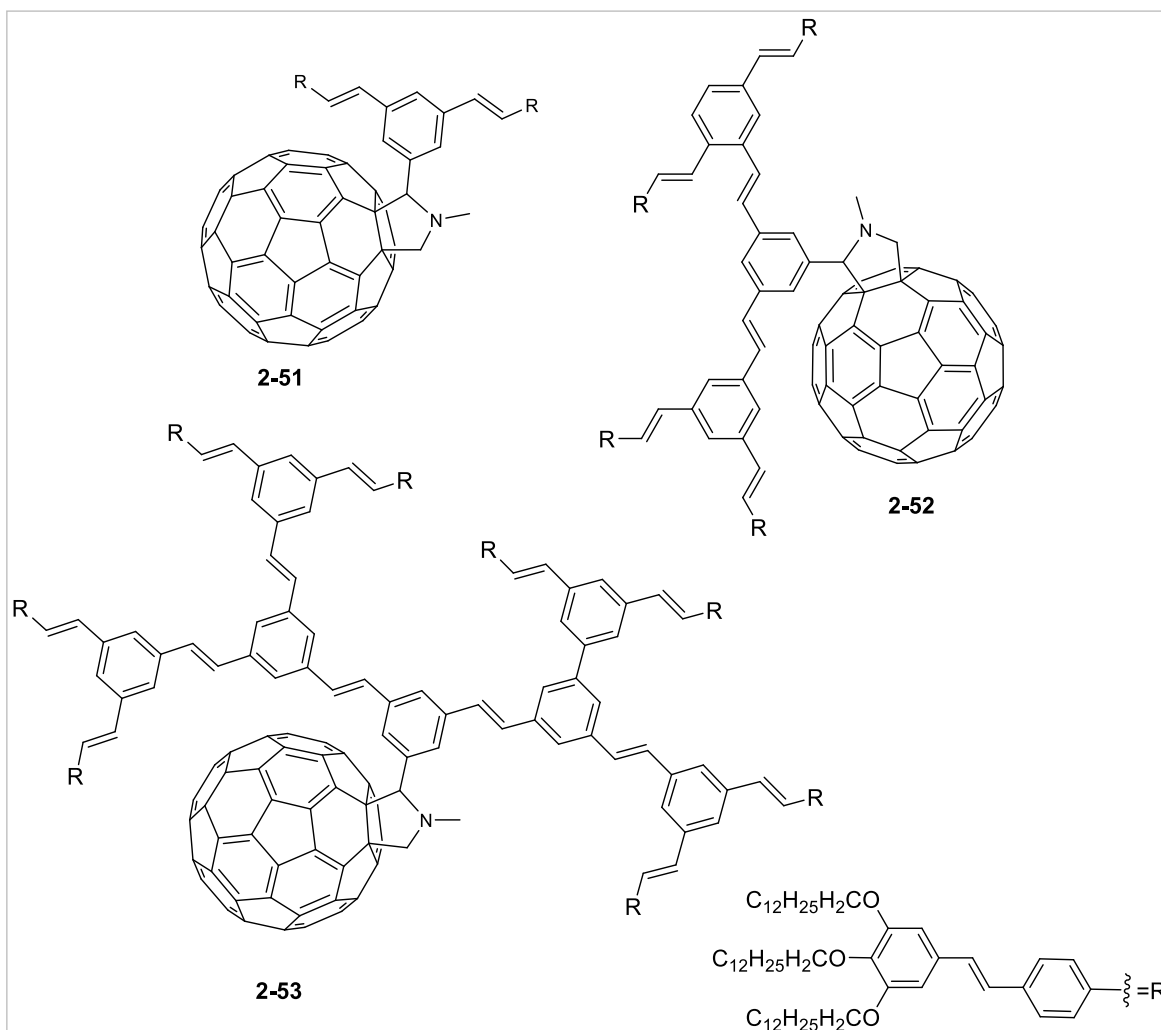
stanja fulerena u bilo kom rastvaraču i da OPE jedinica promoviše transfer elektrona nakon ekscitacije dijade.



Slika 15. OPV- C_{60} dijade na čijim krajevima se nalaze dietil-amino grupe.

Efikasna apsorpcija svetlosti fulerodendrimeru postignuta je funkcionalizacijom fulerenskog jezgra OPV dendronskim granama (Slika 16).^[67] Energija apsorbovana od strane OPV grana kanališe se ka centralnoj fulerenskoj jedinici imitiranjem fotosintetičkih procesa pri kojima molekuli, antene, apsorbuju energiju i usmeravaju elektrone ka određenom reakcionom centru. OPV-fulerodendrimeri kao što je **2-53** pokazuju do sada najbolje performanse u ćelijama zasnovanim na jednoj komponenti- C_{60} -oligomer sistemu, premda su još uvek znatno lošije u poređenju sa ćelijama koje se sastoje od smeše dve individualne komponente. Problemi kao što su loša rastvorljivost,

niska molekulska masa i nizak indeks poludisperznosti su i dalje zadatak za organske hemičare.



Slika 16. OPV fullerodenimeri kao molekularni uređaji za apsorpciju svetlosti.

2.2.3. Supramolekulsko uređivanje fulerena u fotonaponskim ćelijama

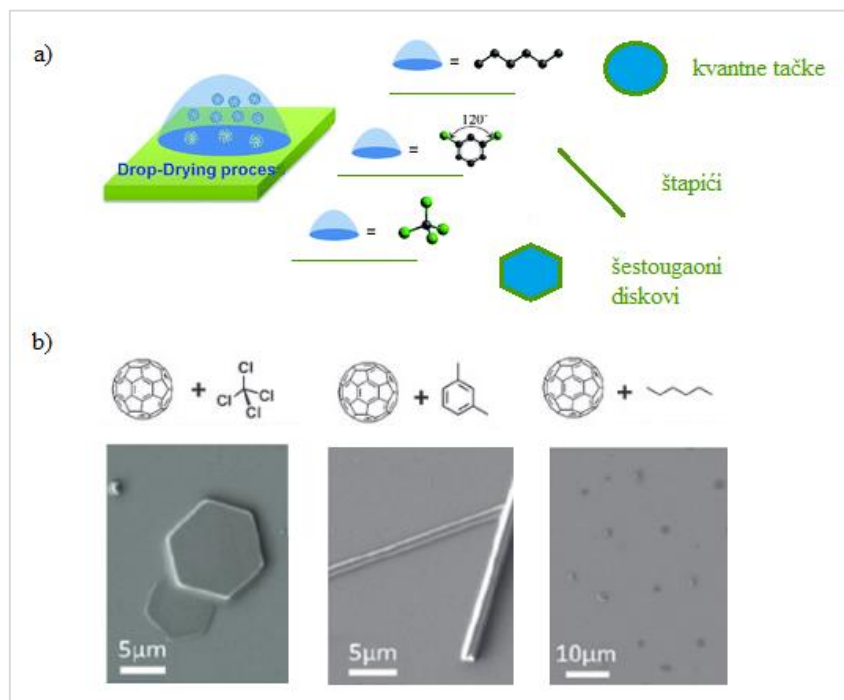
2.2.3.1. Morfološke osobine fulerena C_{60} i fulerenskih derivata

Fuleren (C_{60}), sa prečnikom od 7.1 Å, je jedan od najproučavanijih ugljeničnih nano-materijala sa izvanrednim redoks, optičkim i optoelektronskim osobinama. Stoga je i hijerarhijsko samouređivanje fulerena iskorišćeno za razvoj funkcionalnih nanostrukture. Niska energija reorganizacije, brži electron-transfer i sporija rekombinacija, u odnosu na planarne elektron-akceptore, kao i dobra mobilnost n -tipa,

doveli su do upotrebe C_{60} u naprednoj generaciji organskih elektronskih uređaja, kao što su tranzistori sa efektom polja (*field effect transistors*, FET) i solarne ćelije. Osnovno razumevanje intermolekulskog uređivanja fulerena na nano i makroskopskom nivou se nametnulo kao neophodno, usled važne uloge morfologije u performansama uređaja. U novije vreme, veliki broj publikacija posvećenih povezanosti supramolekulskih arhitektura i njihovoj primeni u organskim fotonaponskim uređajima, svedoči upravo o važnosti procesa samouređivanja fulerena i naprednijim uređajima koje ti procesi donose.^[68]

Monokristali fulerena C_{60} , različitih geometrijskih oblika, ispitivani su u hemiji materijala, jer se originalne električne i optičke osobine C_{60} mogu sistematski poboljšavati i menjati u zavisnosti od njihove morfologije.^[69] Osmišljeno je nekoliko metoda za jednostavno dobijanje pseudo 1D (*p1D*) i 2D (*p2D*) C_{60} kristalnih struktura. Dve reprezentativne strategije su: 1) sublimacija i 2) kristalizacija iz rastvora. U prvom slučaju se C_{60} , u obliku pare na povišenoj temperaturi, dovodi u regione sa nižom temperaturom gde kristališe u obliku nanodiskova.^[70] U slučaju kristalizacije iz rastvora, štapići i heksagonalne nanopločice se spontano formiraju na dodiru dveju faza (1,3-dihlorbenzen/etanol) u procesu koji se skraćeno naziva *LLIP (liquid–liquid interfacial precipitation)*.^[71] *LLIP* metoda samouređivanja molekula je veoma jednostavna za ekperimentalno izvođenje, ali ne pruža detaljnu mehanističku korelaciju između vrste upotrebljenih rastvarača za precipitaciju i rezultujućih struktura.^[72] Primenom ove metode omogućeno je uspostavljanje veze između geometrijske strukture rastvarača i finalnih samouređujućih struktura C_{60} .^[73] Nađeno je da strukture kao što su pseudo 2D diskovi, 1D žice i 0D tačke spontano nastaju isparavanjem rastvora fulerena C_{60} , u rastvaračima koji takođe poseduju određenu pseudo geometriju (*Slika 17a*).

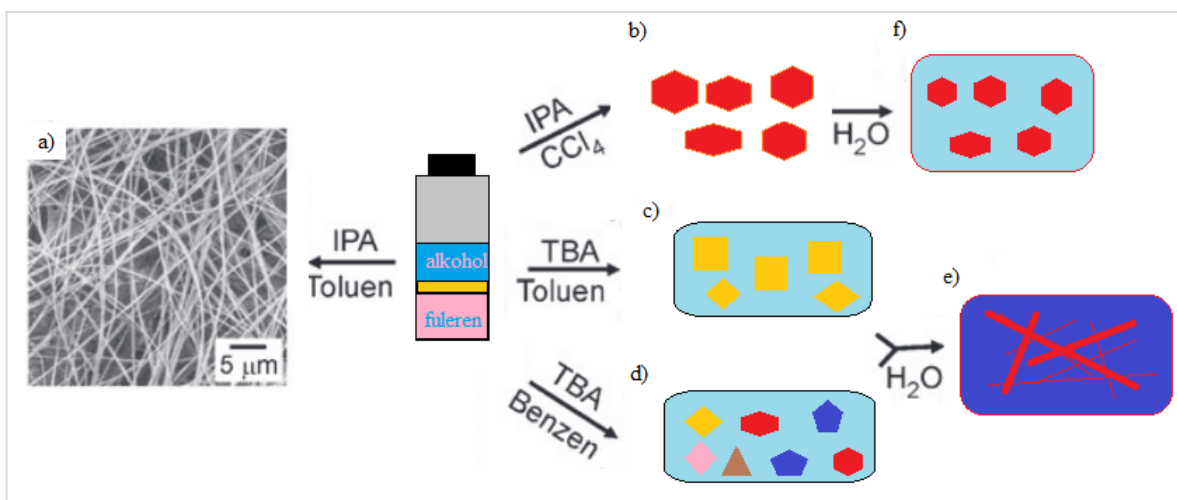
Pokazano je da rastvarači sa pseudo 3D molekulskom geometrijom, kao što je ugljen-tetrahlorid, utiču na molekule C_{60} da se uređuju u strukture oblika šestougaoonih diskova (*Slika 17b*). Planarniji rastvarači, poput benzena i heksana, uslovaljavaju pojavu žica, odnosno tačkastih struktura, redom (*Slika 17c, d*). Znanja prikupljena iz ovakvih i sličnih eksperimenata, omogućila su utvđivanje morfologije fulerenskih derivata kojima je C_{60} zamenjen u aktivnom sloju organskih solarnih ćelija.



Slika 17. a) Nastajanje $p2D$ (šestougaoni diskovi), $p1D$ (žice) i $p0D$ (tačke) fullerenskih struktura iz $p3D$, $p2D$, $p1D$ rastvora, redom; **b)** Morfolologije C_{60} stuktura dobijenih iz CCl_4 , m -ksilena i heksana, utvrđene elektronskom mikroskopijom.

Miyazawa je sa saradnicima 2002. godine okarakterisao nanovlakna C_{60} pripremljena *LLIP* metodom na dodiru faza izopropil-alkohola (IPA) i toluena. Sporo dodavanje IPA u rastvor C_{60} u toluenu rezultiralo je formiranjem vlaknasto-igličastih kristala sa submikronskim dijametrom i debljinom od 10 nm na dodiru dveju faza, nakon 24 časa (*Slika 18a*).^[74] Kada se sistem rastvarača promeni u IPA-benzen smešu dobijaju se nanoporozna vlakna. Šestougaone pločice unifomrne debljine, ali različitog dijametra, dobijene su iz sistema alkohol/ CCl_4 (*Slika 18b*). Zavisno od polarosti alkohola (ratvarača) dobijene su čestice različite veličine. Kada je u ekperimentima koršćen IPA, dijametar dobijenih šestougaonih pločica iznosio je 7,5 μm, dok je u slučaju metanola ta vrednost opala na 500 nm. Usled uzajamnog dejstva nekoliko odlučujućih faktora u procesu samouređivanja, dobijanje nano- i mikrostruktura sa predodređenom morfologijom predstavlja veliki izazov. Kontrola samouređivanja C_{60} ostvarena je primenom *LLIP* metode, u procesu formiranja dvodimenzionalnih šestougaonih, romboidnih kristala i jednodimenzionalnih štapića (*Slika 18*). Dodavanje IPA ili *terc*-butil alkohola (TBA) (6 mL) u zasićen rastvor C_{60} u benzenu, toluenu i CCl_4

(1 mL) rezultiralo je nastajanjem 2D kristala. Uniformni šestougaonici, rombovi i smeše poligona dobijeni su na dodiru faza IPA/ CCl_4 (Slika 18b), TBA/toluen (Slika 18c) i TBA/benzen (Slika 18d), redom. Izlaganjem dobijenih nanorombova, kao i poligona vodi, ostvarena je selektivna transformacija 2D pločica u 1D nanoštapiće (Slika 18e), dok nanošestougaonici nisu podlegli promeni oblika (Slika 18f).^[75]

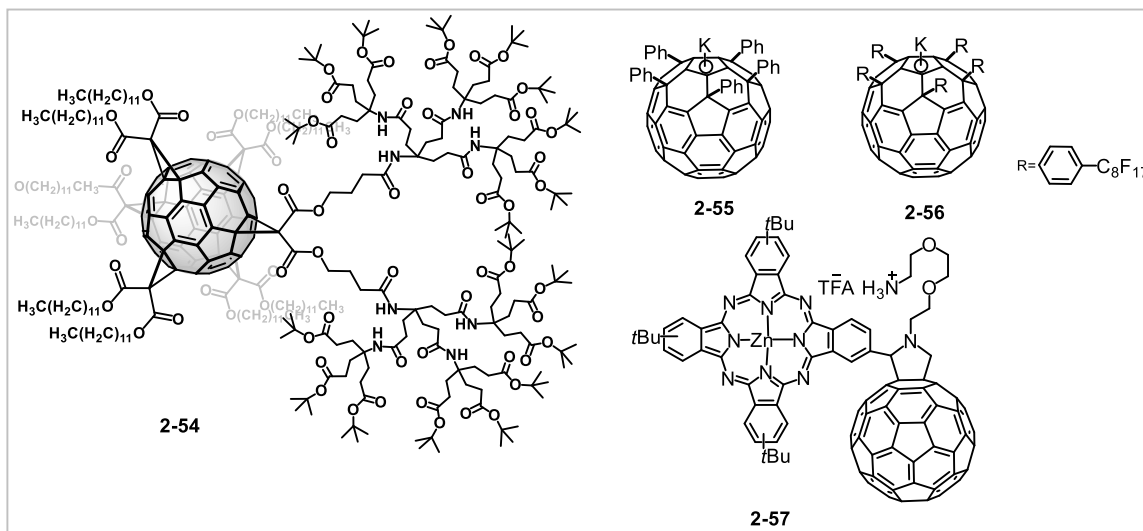


Slika 18. a) SEM slika nanoštapića; b), c), d) shematska reprezentacija selektivne precipitacije fullerenskih nanopločica, e) strukturalna transformacija 2D nanopločica u 1D nanoštapiće.

Jedna od najčešće korišćenih strategija u supramolekularnoj hemiji za izgradnju nanoarhitekture fullerenskih derivata je amfifilna molekulska organizacija. Ova metoda zasniva se na kontroli ravnoteže između dve vrste konkurentnih interakcija pravilnim odabirom hidrofilnih i hidrofobnih strukturalnih motiva, što omogućava formiranje micela, dvosloja i dalje vezikula. Prednost ovakvog pristupa je mogućnost da se u polarnom medijumu u potpunosti rastvori ekstremno hidrofobni C_{60} , i iskoristi sklonost amfifilnih fulerena ka formiranju hijerarhijski uređenih struktura.

Hirsch i *Nakamura* su brojnim ekperimentima demonstrirali agregaciono ponašanje amfifilnih C_{60} derivata (Slika 19.). Sfera funkcionalizovana sa pet parova dodecil lanaca i jednim parom poliamidnih dendrona (2-54), kao i kalijumove soli pentafenil-fulerena (2-55, 2-56), formiraju vezikule u vodenim uslovima. Donorsko-akceptorska dijada (2-57) se u polarnim rastvaračima uređuje u jednodimenzionalne

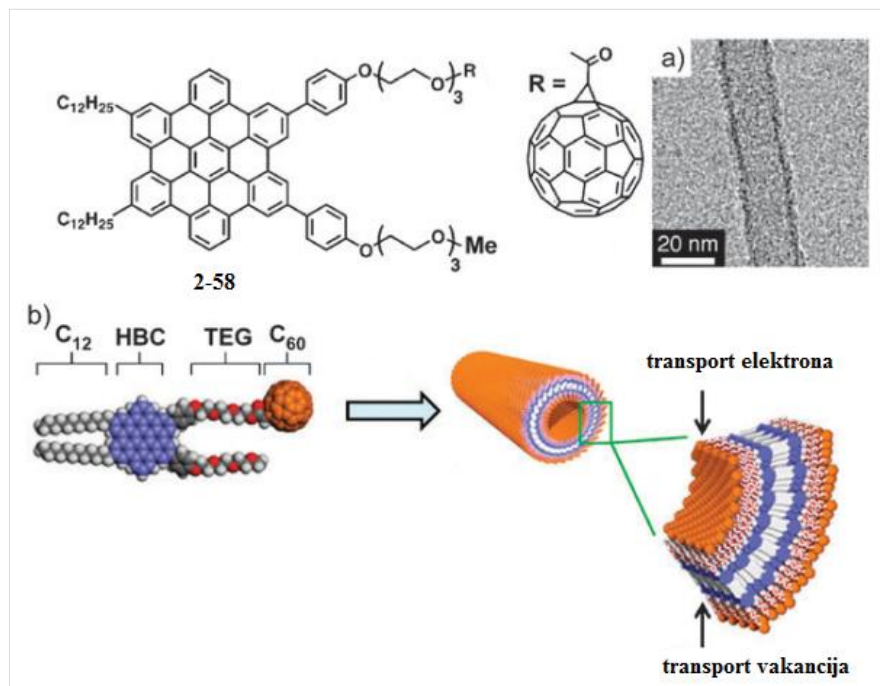
nanocevi. Kod ovakvih sistema dolazi do brzog transfera elektrona između podjedinica, sa vremenom poluživota šest redova veličine dužim u odnosu na monomere. Spektrofotometrijski je dokazano da upravo intramolekulske sile između ftalocijanina i C_{60} omogućavaju produženo vreme stanja sa razdvojenim šaržama.^[76]



Slika 19. Hemijska struktura fulerenskih amfifila; poliamidni globularni amfifil **2-54**,^[77] kalijumove soli pentafenil fulerena **2-55**^[78] i (*p*-(perfluoroktil)fenil) fulerena **2-56**,^[79] cink ftalocijanin- C_{60} dijada **2-57**.^[76]

Dijada **2-58**, koja se sastoji od C_{60} i amfifilnog heksabenzakoronena (HBC), formira koaksijalne nanocevi, sa molekulskim slojem fulerena unutar i na površini cevi (Slika 20). Ustanovljeno je da se molekuli međusobno uređuju tako da dobijena arhitektura poseduje ambipolarnu mobilnost šarže. Fulerenski sloj provodi negativno, a parafinski sloj zadržava pozitivno naelektrisanje, što znači da je konverzija fotona u struju u potpunosti uslovljena koaksijalnom konfiguracijom derivata **2-58**.^[80]

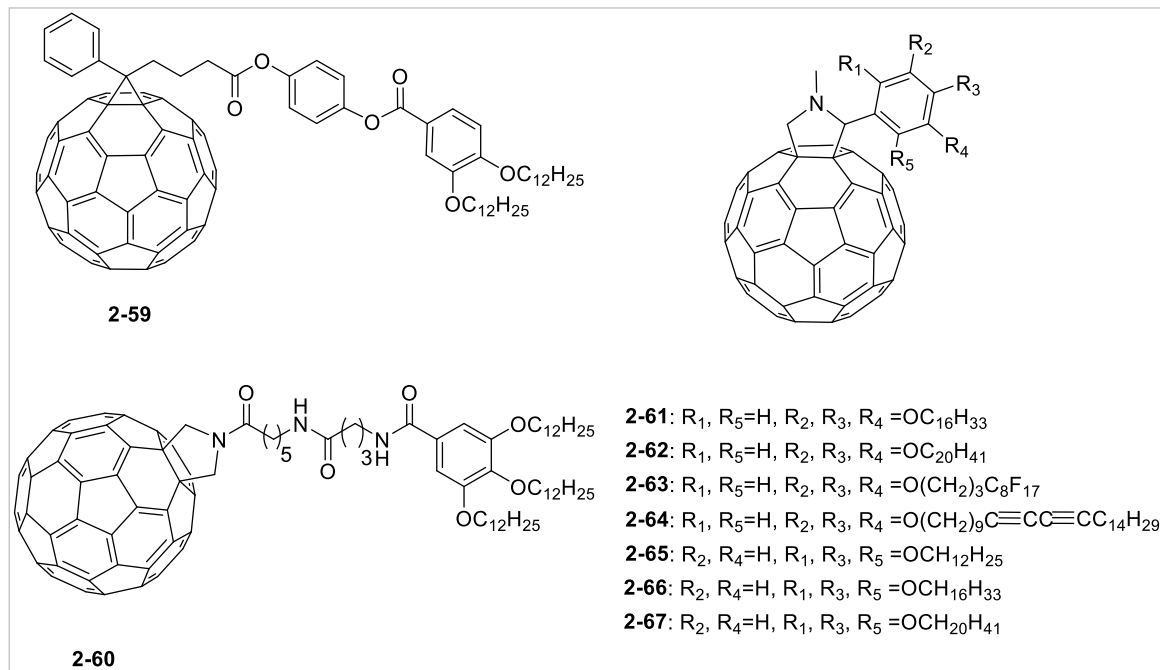
Osim konvencionalnih hidrofилno/hidrofobnih uređenja, kombinacija C_{60} (π - π) i alifatičnih lanaca (*van der Waals*) takođe omogućava kontrolu dimenzija i arhitekture supramolekulskih mekih materijala. Funkcionalizacija π -jezgara alkil nizovima je uobičajena strategija molekulskog dizajna, koja sistemu može doneti željenu dobru rastvorljivost u organskim rastvaračima.



Slika 20. a) TEM mikrografija nanotuba nastalih hijerahijskim uređivanjem jedinjenja **2-58** **b)** Prikaz strukture zida nanotuba, C₆₀ podjedinica je prikazana narandžastom, a HBC plavom bojom.

Štaviše, alkilovanjem π -sistema može se regulisati proces samouređivanja finim podešavanjem intramolekulskih sila, kako bi optimizovane strukture zatim ispoljavale određene funkcije. Iako su opšta pravila ustanovljena, sveobuhvatno razumevanje funkcije alkil nizova još uvek nedostaje, čineći trenutnu metodologiju specifičnom za određene sisteme.^[81]

U novije vreme, pažnju privlači familija alkilovanih-C₆₀ derivata, koja poseduje osobine mekih materijala kao što su organogelatori ili tečni kristali. Premda su obe podjedinice hidrofobne, njihova polarnost se razlikuje dovoljno da prouzrokuje jedinstvene i različite molekulske arhitekture. Ovakav π -alkilovani molekulske dizajn, tzv. *hidrofobna amfifilnost*, postao je popularan put ka različitim samouređujućim mezoskopnim objektima. Serija fuleropirolidina funkcionalizovanih alkoksifenil grupama formira visoko uređene mezofaze u odsustvu rastvarača, kao i različite supramolekulske arhitekture kontrolisanih dimenzija u prisustvu rastvarača (Slika 21).^[82]



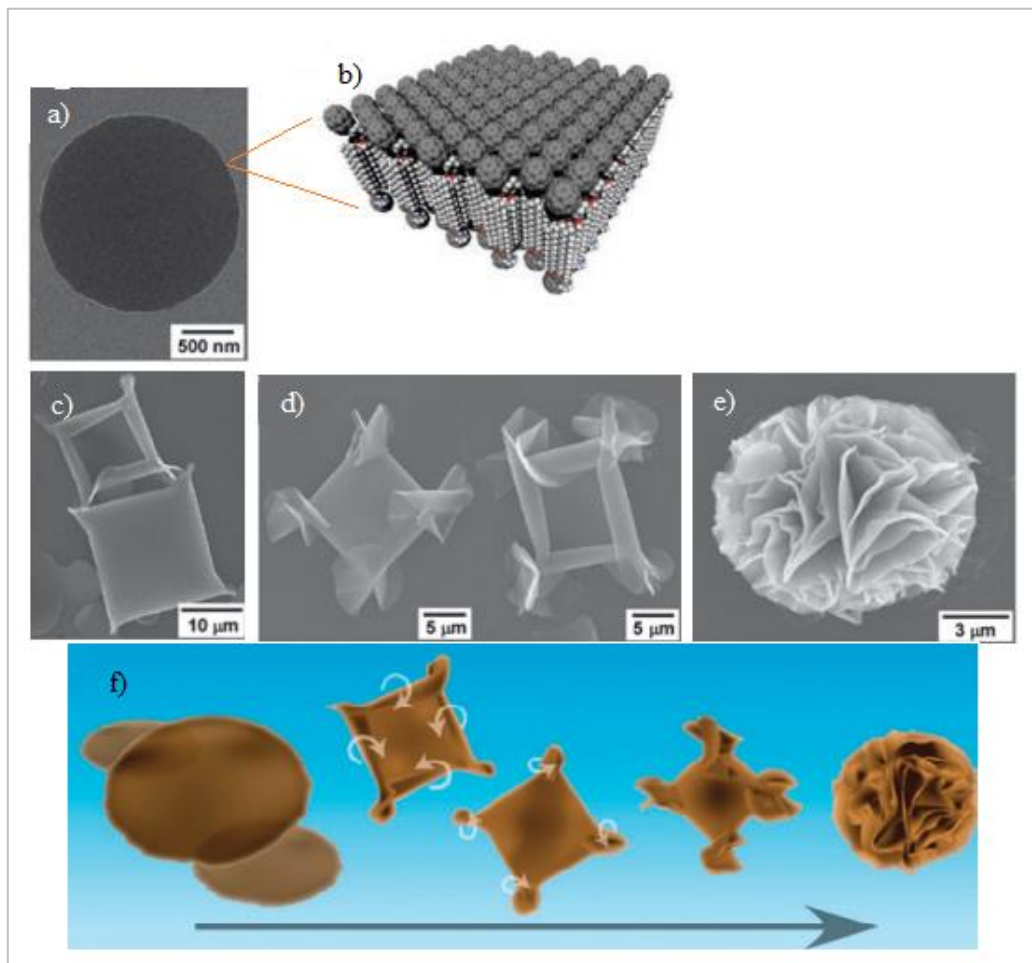
Slika 21. Hemijska struktura alkil-konjugovanih C_{60} derivata; dvostruko alkilovana metanofulerenska dijada **2-59**, organogelator 3,4,5-tris-(dodeciloksi)benzamid- C_{60} **2-60**, fuleropirolidin funkcionalizovan sa: 3,4,5-alkiloksifenil (**2-61** i **2-62**), semiperfluoroalkil (**2-63**), diaceten (**2-64**), i 2,4,6-alkiloksifenil groupama (**2-65** – **2-67**).

Proces samouređivanja, koji se odigrava nakon hlađenja rastvora derivata **2-61** u 1,4-dioksanu sa $60\text{ }^\circ\text{C}$ na $20\text{ }^\circ\text{C}$, odnosno $5\text{ }^\circ\text{C}$, rezultira transformacijom inicijalno formiranih dvoslojnih diskova debljine 4,4 nm u hijerarhijski uređene mikroskopske objekte nalik cvetovima (*Slika 21b, c, d*). Dobijeni mikrocvetovi su veličine od 3-10 mm i sastavljeni su od zgužvanih pločica ili ljuspastih nanostrukture, debljine nekoliko nanometara. Brzo hlađenje homogenog rastvora **2-61** u 1,4-dioksanu, sa $60\text{ }^\circ\text{C}$ na $5\text{ }^\circ\text{C}$ omogućava praćenje intermedijernih struktura koje nastaju u procesu samouređivanja. Uvijanje preformiranih diskova na ivicama rezultira energetski povoljnijim kvadratnim objektima, dok kontinuirano uvijanje za posledicu ima gužvanje, savijanje, istežanje diskova i na kraju formiranje mikrocvetova (*Slika 21g*).^[83]

2.2.3.2. Uticaj morfologije fulerena na efikasnost solarnih ćelija

Uvođenje koncepta heterogenih spojeva kao interpenetrirajuće mreže elektron-donorskih i elektron-akceptorskih domena, kako bi se razdvojili ekscitoni, značajno je

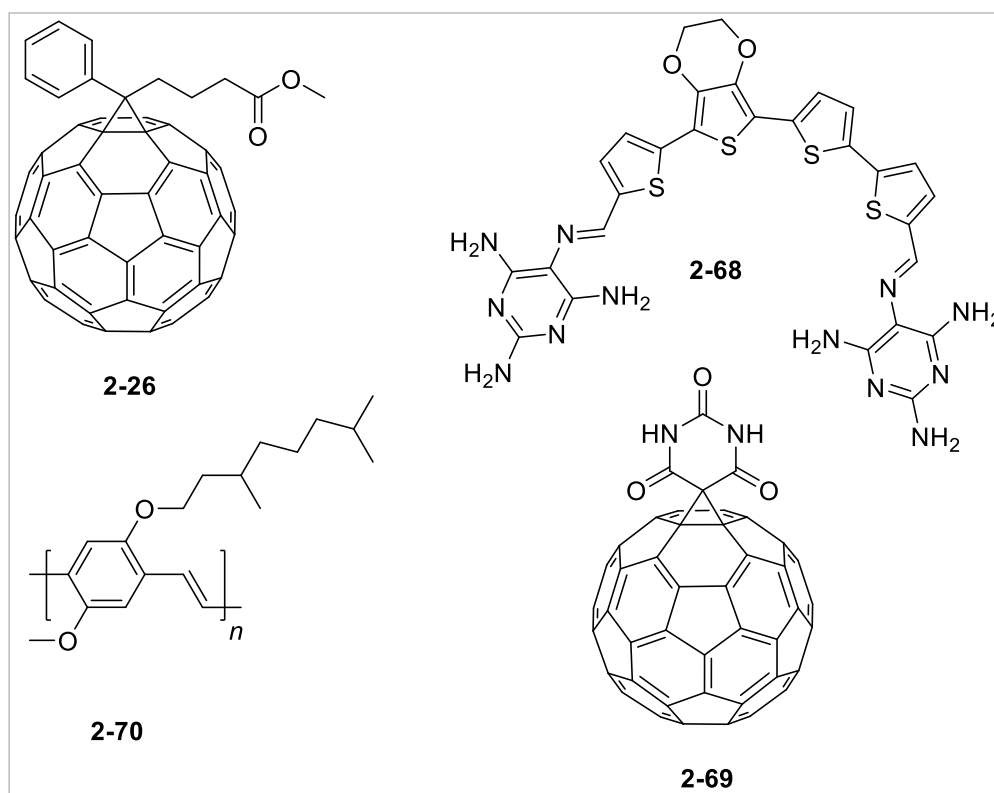
uticalo na poboljšanje efikasnosti konverzije solarne energije (*PCE*) u odnosu na dvoslojne uređaje sa limitiranom difuzijom ekscitona.



Slika 22. a) SEM slike diskova formiranih iz 1,4-dioksana, kao prekursora u formiranju cvetova b) Predloženi strukturalni model dvosloja sa isprepletanim alkil nizovima. c), SEM slike kvadratnih objekata savijenih na svakom ćošku, d) dalje uvijanje struktura i e) finalno uređenje cveta. f) Shematski prikaz mehanizma supramolekulskog uređivanja.

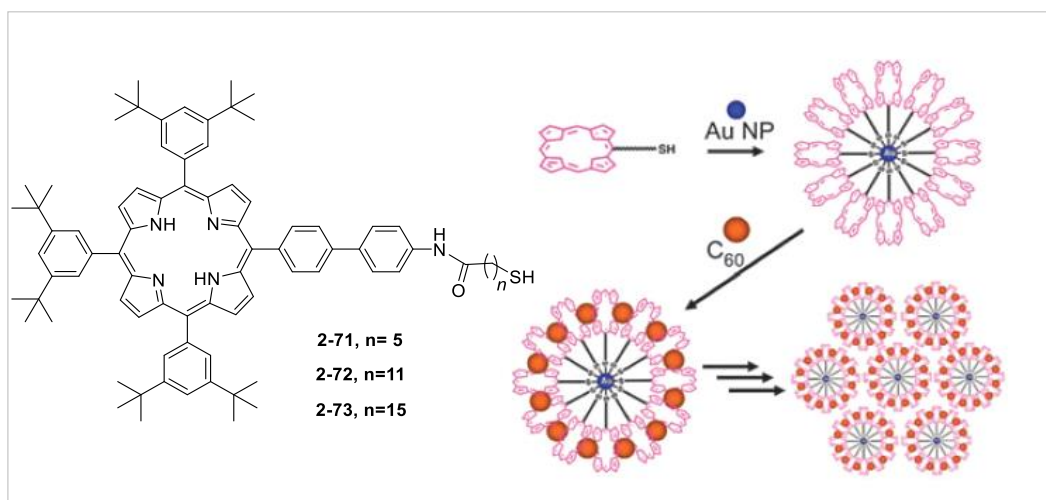
Morfologija nanomaterijala jedan je od glavnih faktora koji upravlja pomenutim performansama, budući da direktno utiče na procese kao što su razdvajanje šarži na dodiru dvaju domena i njihov transport do odgovarajućih elektroda. Najčešće metode koje se koriste za kontrolu oblika i veličine nanočestica su: variranje rastvarača iz kojih se derivati talože, upotreba aditiva, kao i izlaganje kristala povišenoj temperaturi.^[84] Smeše poli[2-metoksi-5-(30,70-dimetiloktiloksi)-1,4-fenilenvinilena] (MDMO-PPV) **2-70** i PCBM (**2-26**) (*Slika 23*) ispoljavaju veoma glatko površinsko uređenje pri niskom

masenom udelu PCBM. Kada se njegov udeo poveća na 50%, fazno razdvajanje omogućava nastajanje PCBM domena unutar donorskog matriksa. Fotonaponska ispitivanja različitih smeša omogućila su uspostavljanje korelacije između morfologije i performansi, i otkrila da je neophodni maseni udeo akceptora zapravo 80%, kako bi se rekombinacija šarži svela na minimum. Za istu smešu polimera i PCBM ispitivana je i razlika u performansama solarnih ćelija kada se akceptorski film dobija depozicijom iz toluena ili hlorbenzena. Filmovi dobijeni iz toluena se sastoje iz nanoklastera sa varijacijama u visini sloja za više od jednog reda veličine u odnosu na hlorbenzen.^[85] Nekvenčovana fotoekscitacija u toluenskim depozicijama vodi rezidualnoj fotoluminescenciji PCBM, indicirajući da se dešava izračujuća rekombinacija ekscitona, u većim klasterima, pre nego što oni stignu do dodirnih faza dva sloja. Nasuprot tome, u hlorbenznskim filmovima do ove pojave uopšte ne dolazi, što za posledicu ima višu efikasnost fotonaponskih uređaja.



Slika 23. Struktura donora i akceptora koje se koriste u solarnim ćelijama; metanofuleren **2-26**, (*p*-fenilvinilen) polimer **2-70**, oligotiofen funkcionalizovan melaminom **2-68** i C₆₀ supstituisan barbituratom **2-69**.

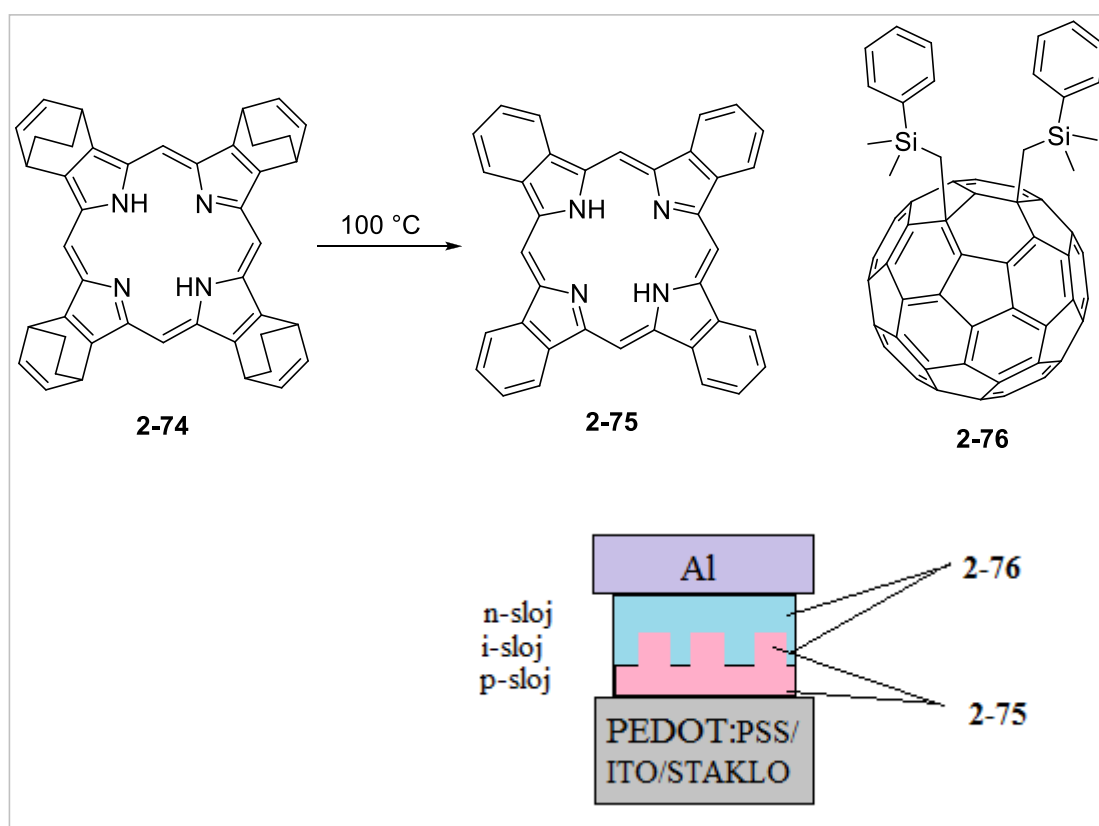
Osim prostog mešanja donorske i akceptorske komponente, komplementarne vodonične interakcije između pomenutih komponenti su takođe efikasno iskorišćene kao tehnika u razvoju D/A heterospojeva.^[86] U tom kontekstu primenjena je i komplementarnost melamina sa barbiturnom kiselinom.^[87] Fotonaponski odgovor oligotiofena **2-68** funkcionalizovanog melaminom, u kompozitu sa C₆₀, kao i sa barbituratnim derivatom fulerena **2-69**, ispitan je u odgovarajućim aktivnim filmslojevima (*Slika 23*). Inkorporacija **2-69** rezultirala je petostrukim povećanjem intenziteta fotostruje, u odnosu na ćeliju sa C₆₀. Ovakav rezultat se pripisuje visokom stepenu razdvajanja šarži, usled supramolekuskog uređivanja tiofenskih jedinica nakon mešanja sa derivatom **2-69** i gotovo idealne mešljivosti komponenti, usled njihovog molekuskog prepoznavanja. Na sličan način se ponaša i solarna ćelija koja se sastoji od klastera porfirina i fulerena. Monosloj porfirin alkil-tiolata, modifikovan nanočesticama zlata, u smeši toluen/acetonitril, sa C₆₀ formira komplekse tako da se dobijaju klasteri čija veličina zavisi od dužine alkil nizova na porfirinskoj podjedinici (*Slika 24*).^[88] Pokazalo se da variranje dužine lanaca utiče na efikasnost solarne ćelije, odnosno da se sa povećanjem dužine sa 11 C-atoma (**2-72**) na 15 (**2-73**), vrednost PCE povećava sa 0,61% na 1,5%.



Slika 24. Ilustracija kvaternarne organizacije sekundarnih struktura porfirin-alkantiolatom zaštićenog zlata (Au NP) u prisustvu C₆₀.

Organski fotonaponski uređaji, u čijoj osnovi se nalaze mali molekuli, imaju najveću detektovanu efikasnost od 5,2%. Takva ćelija je troslojna, *p-i-n* strukture,

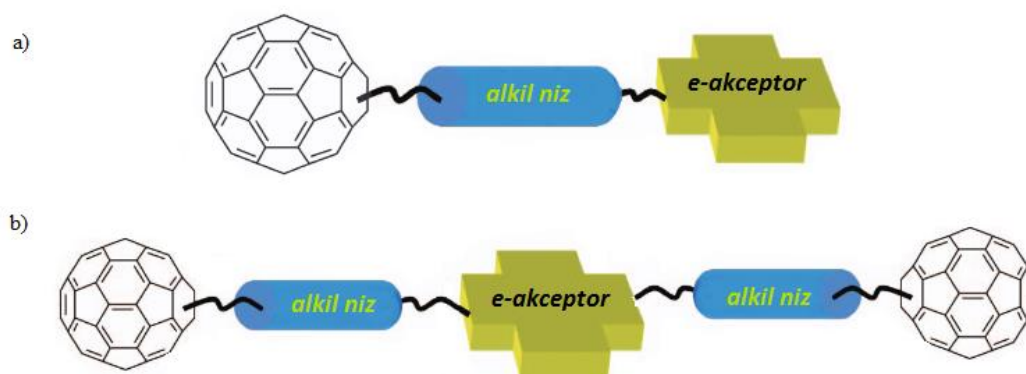
sastavljena od visoko kristalnog tetrabenzoporfirina (BP) (**2-75**) kao donora i bis(dimetilfenilsililmetil)fulerena (**2-76**) kao akceptora (Slika 25).^[89] Takozvani *i*-sloj jasno je definisan kristalnom strukturom koja se formira faznim razdvajanjem tokom termičke konverzije jedinjenja **2-74** u **2-75**, nakon taloženja celokupne D-A smeše iz rastvarača hloroform/hlorbenzen. Formirani *BHJ* spoj pokazuje povećanje efikasnosti sa 4,1% na 4,5% kada se temperatura procesa anelacije slojeva povisi na 180 °C. Poboljšanje performansi se može se pripisati kristalizaciji derivata **2-76** u *n*-sloju na 150 °C, dok je dalje unapređenje *PCE* do 5,2% ostvareno dodatkom aditiva 2,9-bis(naftalen-2-il)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (NBphen).



Slika 25. Donorski i akcpetorski materijal za troslojne organske fotonaponske uređaje; termička retro-*Diels-Alder*-ova reakcija konverzije prekursora **2-74** u donor **2-75**, bis-(dimetilfenilsililmetil)[60]fuleren **2-76** kao akceptor; struktura troslojne *p-i-n* ćelije.

3. Naši radovi

Opsežna proučavanja heterogenih rasutih spojeva (*BHJ*), u cilju pravilnog razumevanja elektronskih efekata kao i procesa samouređivanja u njima, dovela su do značajnog povećanja efikasnosti solarnih ćelija. U predhodnim poglavljima opisano je da se najefikasnije kompozitne ćelije sastoje od polimer:fuleren smeša.^[90] U takvim smešama polimer predstavlja donorsku, a fuleren elektron-akceptorsku komponentu. Kako njihova *PCE* ipak ne prelazi 5%, nameće se potreba za modifikacijom fulerena, tako da se dosegne i isplativost *BHJ* spojeva. Cilj ovog rada bili su dizajn, sinteza i ispitivanje novih, stabilnih i održivih akceptorskih sistema, sa potencijalnom primenom u aktivnim slojevima organskih fotonaponskih uređaja. Osmišljeno je da se fullerenska sfera kupluje sa malim organskim molekulima, koji mogu da prihvate elektrone, a koji su od glavnog elektron-akceptora (C_{60}) odvojeni alkil-nizom. Dizajnirane su dijade (A-A) i simetrične trijade (A-A'-A) koje se sastoje isključivo od elektron-privlačnih podjedinica (*Slika 26*). Pretpostavljeno je da elektron-akceptor u susedstvu C_{60} može izmeniti njegove elektronske i optičke osobine, tako da dobijeni derivati budu pogodniji za inkorporiranje u aktivni sloj kompozitnih solarnih ćelija.



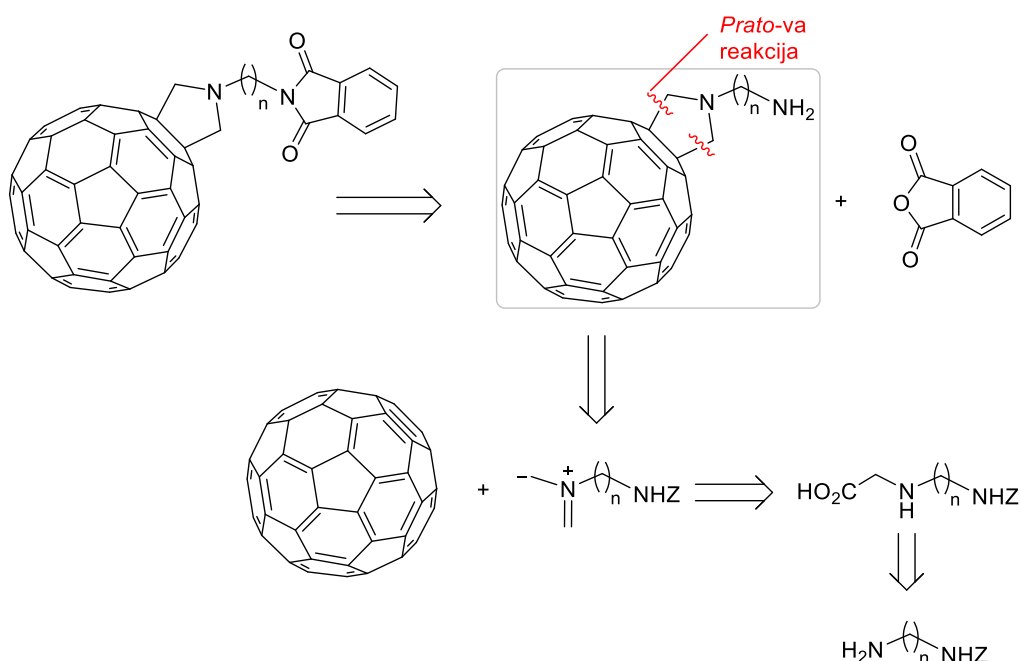
Slika 26. Opšti prikaz **a)** dijada i **b)** trijada, koje se sastoje od fulerena, elektroaktivne organske podjedinice i alkil-mosta.

Dijade se sastoje od fuleropirolidinske podjedinice koja je pomoću alkil-nizova povezana sa ftalimidnom jedinicom, dok su centralne jedinice u trijadama diimidi piromelitične i antracentetrakarbonsilne kiseline povezane sa dve sfere.

3.1. Fuleropirolidinske dijade

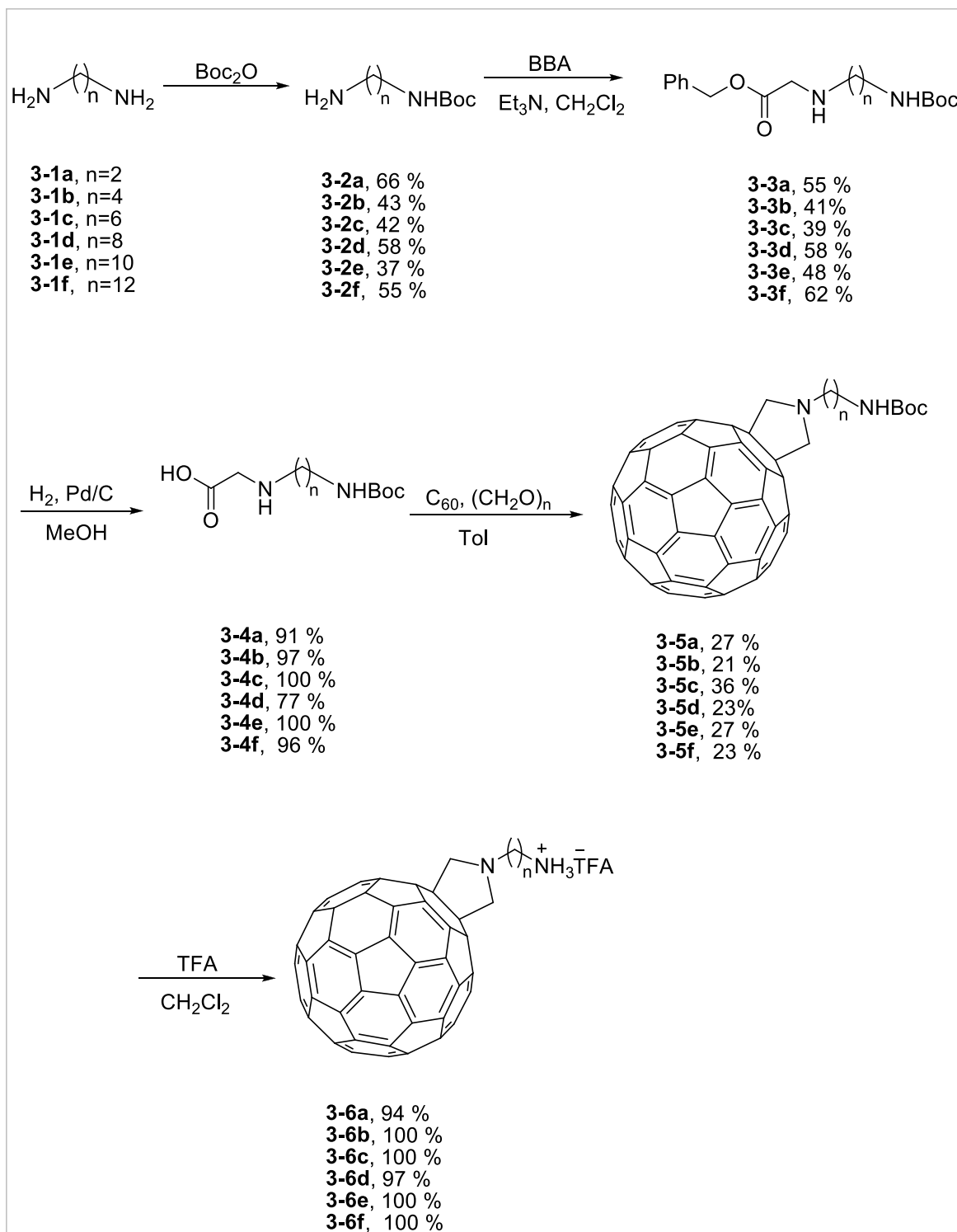
3.1.1. Sinteza

Anticipirano je da se pomenute imidne jedinice u dijadama i trijadama sintetišu reakcijom kuplovanja odgovarajućih fuleroamina i anhidrida dikiselina. Retrosintetički pristup dijadama prikazan je *Shemom 11*.



Shema 11. Retrosintetička analiza fuleropirolidinskih dijada.

Planirano je da ključni intermedijeri u sintezi, fuleroamini, budu sintetisani *Prato*-ovom reakcijom cikloadicije. Prekursori za tu reakciju su α -amino kiseline, fuleren i paraformaldehid. Kako su C₆₀ i paraformaldehid komercijalno dostupna jedinjenja, neophodno je bilo sintetisati samo α -amino kiseline. Postupna sinteza ovih jedinjenja prikazana je *Shemom 12*.



Shema 12. Sinteza glavnog prekursora fulleropirolidinske soli.

Prva faza u sintezi prekursora je selektivna zaštita jedne amino-grupe komercijalno dostupnih α,ω -alkandiamina **3-1a-f**.^[91] Reakcija je izvedena sporim

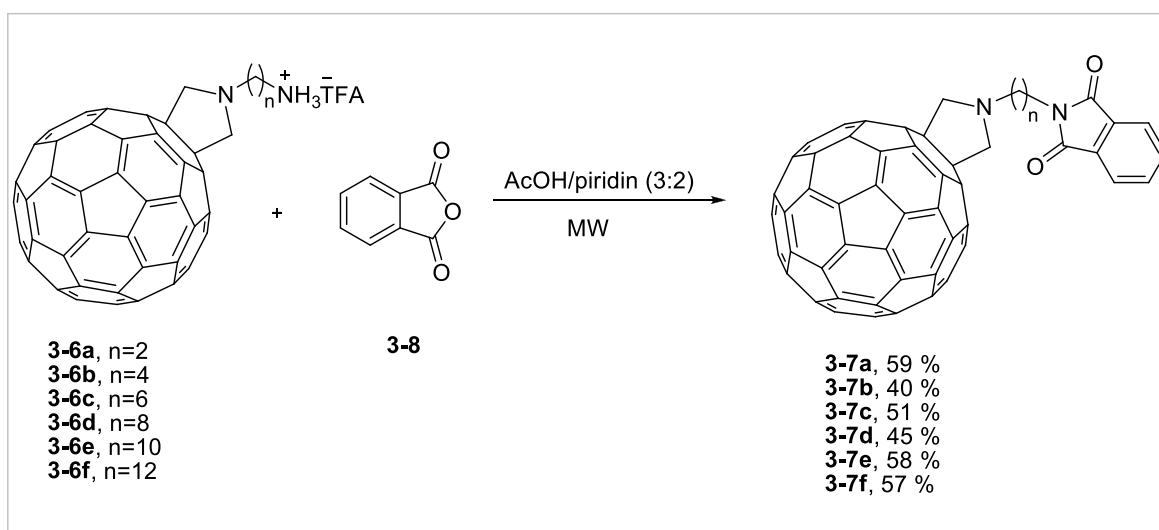
ukapavanjem rastvora di-*terc*-butildikarbonata u ohlađen rastvor diamina prisutnog u višku i dobijeni su monozaštićeni diamini **3-2a-f** u prinosima 37-66%.

U narednom koraku izvršeno je alkilovanje slobodne amino grupe derivata **3-2a-f**, pomoću benzil-bromacetata u prisustvu trietilamina kao baze.^[92] Dobijanje sporednih proizvoda donekle je sprečeno snižavanjem temperature i sporim ukapavanjem alkilujućeg sredstva. Nakon prečišćavanja dobijeni su odgovarajući benzil-estri *N*-alkilglicina **3-3a-f** u prinosima 39-62%. U trećoj fazi je reakcijom hidrogenolize izvršena selektivna deprotekcija **3-3a-f** karboksilatnih fragmenata i dobijene su α -aminokiseline. Deprotekcija je izvršena procesom katalitičke hidrogenolize, uz 10% paladijum na uglju kao katalizator i pri pritisku H₂ od 50 psi. Dobijene su amino kiseline **3-4a-f** u prinosima 77-100%, koje su bez daljeg prečišćavanja korišćene u narednom koraku.

Dobijene α -amino kiseline podvrgnute su uslovima klasične *Prato*-ove reakcije. Reakcijom paraformaldehida, fulerena C₆₀ i α -amino kiselina **3-4a-f** u ključalom toluenu dobijeni su Boc-zaštićeni aminoalkil-fuleropirolidini **3-5a-f**. U reakciji prvo dolazi do formiranja reaktivnih azometinskih intermedijera (*in situ*), koji zatim stupaju u reakciju sa fulerenom formirajući odgovarajuće proizvode *Prato*-ove reakcije. Jedinjenja **3-5a-f** su dobijena u prinosima od 21-36%. Niži prinos cikloadicije posledica je reaktivnosti nastalog proizvoda i nastajanja proizvoda višestruke adicije. Zbog toga je reakcija zaustavljena u trenutku kada supstrat nije u potpunosti izreagovao, ali je poliadicija minimizirana. Prilikom prečišćavanja uobičajeno je izolovano između 40 i 50% neizreagovanog C₆₀. U završnoj fazi ovog reakcionog puta, deprotekcijom *N*-Boc-zaštićenih *N*-(aminoalkil)-fuleropirolidina **3-5a-f** pomoću 2,2,2-trifluorsirćetne kiseline, u dihlormetanu, sintetisani su ključni intermedijeri, fuleropirolidinske amonijum-soli **3-6a-f**. Data jedinjenja dobijena su u obliku trifluoracetata, u gotovo kvantitativnim prinosima. Dobijeni proizvodi su korišćeni u sledećem koraku bez prečišćavanja.

Fuleropirolidin-ftalimidne dijade sintetisane su reakcijom odgovarajuće fuleroamonijum-soli **3-6a-f** i anhidrida ftalne kiseline **3-8** (*Shema 13*). Kao model jedinjenje za ispitivanje reakcionih uslova uzeta je so **3-6a**, sa dva C-atoma u alkil nizu. Reakcija je prvobitno izvođena konvencionalnim zagrevanjem suspenzije **3-6a** i

anhidrida ftalne kiseline u smeši AcOH/piridin (3/2). Željeni proizvod dobijen je u prinosu od 16%, nakon 4 h zagrevanja reakcione smeše na temperaturi od 120 °C. Uočeno je da produžavanje reakcionog vremena vodi još nižim prinosima, usled raspadanja polazne soli **3-5a**. U cilju skraćivanja reakcionog vremena kao i poboljšanja prinosa, istražena je primenljivost mikrotalasnog zračenja u reakciji kuplovanja. U literaturi je poznata upotreba mikrotalasnog zračenja u optimizaciji cikloadicionih reakcija na C₆₀, iako se u istom kontekstu kao ograničavajući faktor ističe retro-Prato-ova reakcija, koja se u slučaju fuleropirolidina dešava paralelno sa reakcijom njihove sinteze.^[93]



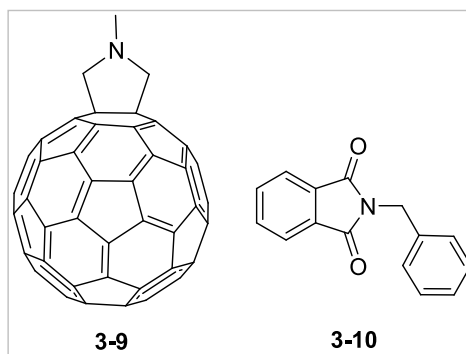
Shema 13. Sintaza fuleropirolidin-ftalimid dijada.

Optimizacijom uslova za ozračivanje reakcione smeše, retro-cikloadicija je u većoj meri ograničena i dobijeni su željeni proizvodi **3-7a-f** u dobrom prinosu. Kada se smeša fuleroamonijumske-soli **3-6a-f** i anhidrida ftalne kiseline ozračuje pulsom energije 300 W, tokom 30 minuta, odgovarajuće dijade se dobijaju u prinosu od 40-59%. Upotrebom mikrotalasa smanjena je količina neizreagovanog supstrata u reakcionoj smeši i postignut trostruko viši prinos u odnosu na konvencionalno zagrevanje, uz istovremeno skraćenje reakcionog vremena.

3.1.2. Elektrohemijske osobine

Novosintetisane dijade **3-7a-f** sastoje se od dve različite, premošćene, elektroaktivne jedinice: fuleropirolidinske i ftalimidne. U procesu elektrohemijske

redukcije obe jedinice mogu biti nosioci ukupnog redukcionog kapaciteta jedinjenja. Njihove elektrohemijske osobine proučavane su cikličnom voltametrijom (CV) u dimetil-formamidu (DMF) na sobnoj temperaturi, uz upotrebu $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ kao pomoćnog elektrolita.

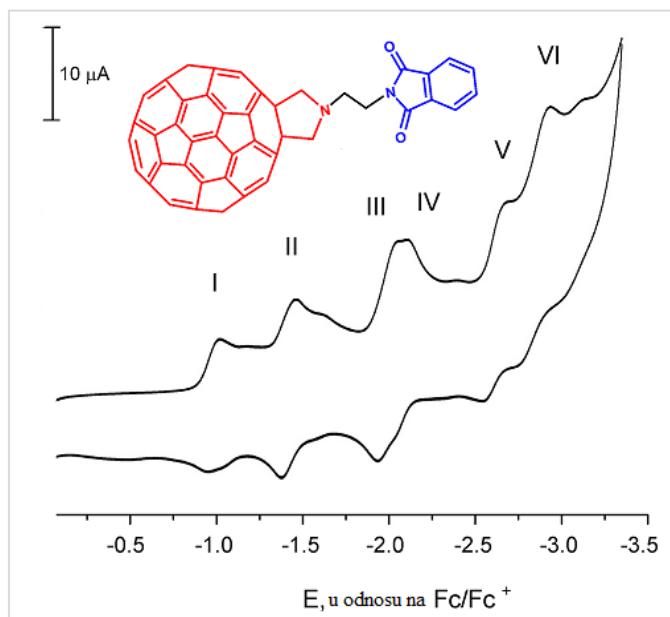


Slika 27. Model jedinjenja NMF i NBF.

Elektroda od staklastog ugljenika korišćena je kao radna, a ferocenski par Fc/Fc^+ kao interni standard.

Za sva jedinjenja dobijeni su voltamogrami sličnog oblika, sa razlikama u položaju drugog redukcionog potencijala. *Slika 28* prikazuje izgled voltametrijske krive za jedinjenje **3-7a**. Vrednosti polutalasnih potencijala očitane su sa CV krivih i date su u *Tabeli 1*. U svim slučajevima, uključujući model jedinjenja (*Slika 27.*) *N*-metilfuleropirolidin (NMF, **3-9**) i *N*-benzil-ftalimid (NBF, **3-10**) ispitivani rastvor je bio iste koncentracije, 1mM.

Na voltametrijskoj krivoj dijade **3-7a** uočava se šest redukcionih pikova koji su obeleženi rimskim brojevima (*Slika 28*). Voltamogrami model jedinjenja **3-8** i **3-9**, poslužili su za asignaciju polutalasnih potencijala u dijadama **3-7a-f**. Ispitivane dijade su pokazale četiri reverzibilna jednoelektronska procesa, koji potiču od fullerenske jedinice i to na položajima -1, -1,5, -2, -2,6 V (I, II, IV i V, *Slika 28*). Preostali redukциони pikovi na -2 i -2.6 V (III i VI, *Slika 28*) odgovaraju redukciji ftalimidne jedinice. Prvi jednoelektronski redukциони proces jedinjenja pripada prvoj redukciji fulerpirolidina.



Slika 28. CV kriva jedinjenja **3-7a** pri brzini skeniranja od 100 mVs^{-1} u DMF-u, koji sadrži $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ do koncentracije od 0,1M.

Kod svih derivata primećeno je pomeranje polutalasnih potencijala za 90-100 mV u odnosu na model NMF (Slika 28, Tabela 1). Naredni redukциони signal takođe predstavlja jednoelektronski proces lociran na fulerenskoj sferi, sa vrednostima polutalasnog potencijala blago pomerenim ka negativnijem potencijalu (od -1,5 do -1,6 V), sa najvećom promenom uočenom kod jedinjenja **3-7f**.

Tabela 1. Elektrohemijaska redukcija fuleropirolidin-ftalimid dijada **3-7a-f**.

Redukcioni potencijal (V) u odnosu na Fc/Fc ⁺						
Jedinjenje	$E_{1/2}(\text{I})$	$E_{1/2}(\text{II})$	$E_{1/2}(\text{III})$	$E_{1/2}(\text{IV})$	$E_{1/2}(\text{V})$	$E_{1/2}(\text{VI})$
3-7a	-1.02	-1.50	-2.02	-2.12	-2.66	-2.91
3-7b	-1.02	-1.53	-2.02	-2.10	-2.61	-2.92
3-7c	-1.01	-1.56	-1.99	-2.11	-2.62	-2.91
3-7d	-1.02	-1.58	-1.99	-2.07	-2.62	-2.87
3-7e	-1.00	-1.59	-1.99	-2.11	-2.61	-2.89
3-7f	-1.01	-1.62	-2.02	-2.10	-2.62	-2.92
NMF	-0.91	-1.41		-2.05	-2.76	
NBF			-2.02			-2.93

Gradijentno povećanje vrednosti drugog redukcionog potencijala, sa povećanjem dužine alkil niza, posledica je uticaja prostorne udaljenosti dve elektroaktivne jedinice, što sugeriše postojanje nekovalentnih interakcija fuleroidnog anjona i ftalimidne jedinice. Treći i četvrti redukциони pikovi se preklapaju i pripadaju prvoj redukciji ftalimida i trećoj redukciji fulerena (-2,02 V NBF, -2,05 V NMF). Peti i šesti po redu signalni odgovaraju četvrtoj redukciji fulerenske sfere i drugoj redukciji imida, redom.

Karakterizacija jedinjenja cikličnom voltametrijom ukazuje da su redukциони potencijali derivata **3-7a-f** pomereni ka negativnijim vrednostima, u odnosu na polazna jedinjenja. To je u skladu sa dosadašnjim studijama fuleropirolidinskih derivata i posledica je zasićenja dvostruke veze. Linearna veza koja postoji između redukcione struje i kvadratnog korena brzine snimanja između 0,01-1 Vs⁻¹ ukazuje da su elektrohemijski procesi predominantno kontrolisani difuzijom u celokupnom opsegu ispitivanih brzina snimanja.^[94] Razlika u potencijalu ΔE između oksidacionih i redukcionih talasa ostaje konstantna i prilikom povećanja brzine snimanja, što ukazuje na povratnost elektrohemijskih procesa.^[95]

Konačno, utvrđeno je da se kuplovanjem C₆₀ sfere sa elektron-akceptorom unapređuje kapacitet za prihvatanje elektrona u odnosu na pojedinačne komponente. Takođe, dužina mosta između dve podjedinice značajno utiče jedino na proces prevođenja fulerenskog radikal-anjona u monoanjon (II redukcija). Pokazalo se da što ftalimidni π -oblak biva udaljeniji, to se fuleropirolidinska jedinica teže redukuje. Ovakvo ponašanje direktno ukazuje na postojanje jačih π -interakcija kod derivata sa dužim alkil nizom, gde postoji veća mogućnost za približavanje ftalimidnog dela sferi. Analizom rezultata prikazanih u *Tabeli 1* zaključuje se da u ostalim procesima prihvatanje elektrona ne zavisi od međusobne prostorne orijentacije jezgara.

3.1.3. Supramolekulsko uređivanje fuleropirolidinskih dijada

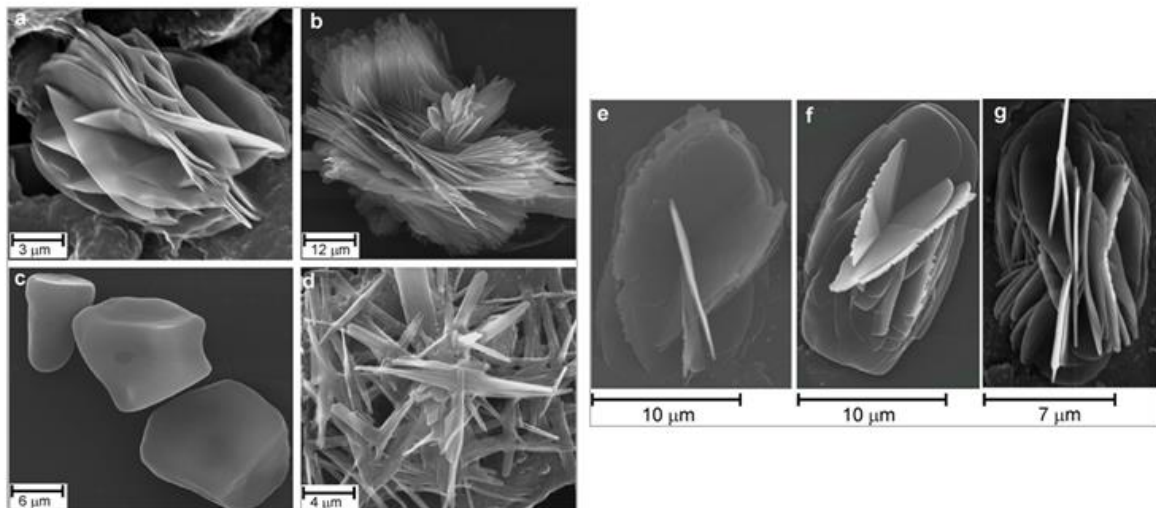
Već je napomenuto da molekuskno samouređivanje predstavlja perspektivan način za kontrolu proizvodnje novih materijala i njihovog ugrađivanja u hibridne uređaje sa potpuno novim svojstvima. Intenzivno se proučava formiranje različitih arhitektura, nastalih samouređivanjem fulerenskih derivata. Naime, do sada je pokazano da čak i jednostavni fulerenski derivati mogu davati najrazličitije arhitekture u

zavisnosti od rastvarača ili smeše rastvarača iz kojih se talože. Razlika u samouređivanju posledica je postojanja finog balansa uticaja različitih rastvarača, dok glavnu silu za obrazovanje zanimljivih arhitektura predstavljaju trodimenzionalne π - π *stacking* interakcije između fullerenskih sfera. Osim izbora rastvarača i π -interakcija između sfera, na konačni ishod procesa samouređivanja veoma utiču i funkcionalne grupe prisutne na površini fullerenske sfere, koje takodje mogu ostvarivati značajne nekovalentne interakcije.

Fuleropirolidin-ftalimidne dijade su jedinjenja stabilna pri ambijentalnim uslovima čuvanja i rastvorna u hloroformu, dihlormetanu, tetrahidrofuranu, toluenu i sličnim organskim rastvaračima (do 20 mg/mL). Kako većina fullerenskih derivata podleže agregaciji stajanjem u rastvaraču, pre morfoloških analiza pristupljeno je analizi agragacionih sposobnosti jedinjenja **3-7a-f**. Pomoću DOSY NMR analiza jedinjenja **3-7a-f** rastvorenih u CDCl_3 dobijeni su difuzioni koeficijenti, na osnovu kojih su izračunati njihovi hidrodinamički poluprečnici. Pri koncentraciji od 2 mM, hidrodinamički poluprečnici svih derivata variraju između 5,1 i 6,2 Å, što je indicacija da do spontane agregacije u rastvoru ne dolazi, budući da radijus fulerena C_{60} iznosi 5.003 Å. Nakon toga se moglo pristupiti proučavanju supramolekulskog uređivanja jedinjenja **3-7a-f**.

Prilikom morfoloških ispitivanja, jedinjenja su nanošena na čvrsti nosač (staklo ili Si mrežica) nakapavanjem na podlogu, a zatim ostavljena na vazduhu ili u atmosferi drugog rastvarača do formiranja dispergovanog filma (*drop-drying* metoda).

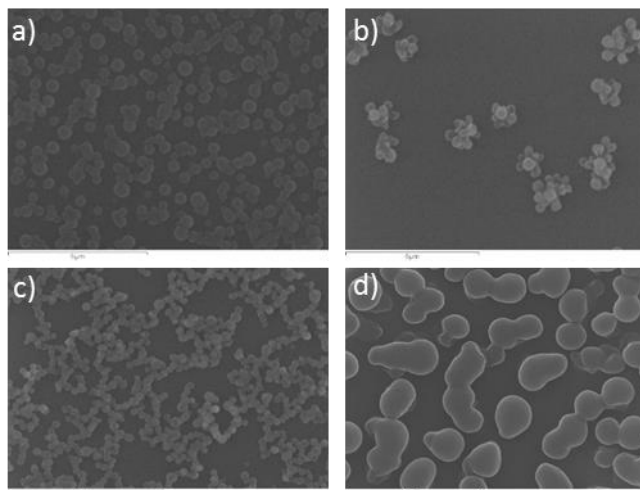
Kao rastvarači korišćeni su toluen, dioksan, metanol, kao i smeše toluen/dioksan (2:1), toluen/izopropanol (1:1 i 2:1) i hloroform/metanol (2:1). Uzorci su pripremani tako što 1 mg jedinjenja rastvaran u 1 mL rastvarača i tako dobijen rastvor zagrevan na 60 °C, u toku dva sata. Kada je korišćen dioksan, kao i smeše toluen/izopropanol, uzorak je postepeno hlađen do sobne temperature u toku 24 sata. Pojedini uzorci su tokom pripreme tretirani i ultrazvukom. Alikvoti rastvorenih jedinjenja (1-2 kapi) nanošeni su na različite podloge: staklene ili silicijumske pločice, koje su zatim smeštane u Petrijevu šolju, prethodno zasićenu parama toluena.



Slika 29. Mikrografije strukture jedinjenja **3-7a** dobijenih iz **a)** dioksana, **b)** toluen/IPA mi (1:1), **c)** toluen (brzo hlađenje), **d)** toluen (inkubacija na $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), **e–g)** toluen/IPA (2:1).

Laganim otparavanjem rastvarača u atmosferi toluena na sobnoj temperaturi dolazi do samouređivanja uzoraka u čvrste strukture, koje su nakon sušenja (24 sata) posmatrane skenirajućim elektronskim mikroskopom.

Promenom polarnosti rastvarača, menja se i uređenost mikrostrukture jedinjenja **3-7a**. Većina uočenih struktura ima oblik cvetova. Taloženjem dijada **3-7a** iz dioksana nastaju mikrocvetovi veličine od 20 do 30 μm , dok iz toluena nastaju štapičaste strukture. Kada se koriste polarni rastvarači, kao što je metanol, nastaju nanopločice ili sferni diskovi, a tek se ponegde uočavaju zečeci viših uređenja. Iz smeše toluen:izopropanol u odnosu 2:1 dobijaju se 3D-hijerarhijski uređene strukture. Pločice se, kao osnovni gradivni element, uređuju u mikrocvetove. Slike poluformiranih struktura obezbeđuju uvid u mehanizam njihovog formiranja. Prvi korak je nastajanje mikropločica (*Slika 29e*), koje pri sporom otparavanju rastvarača imaju tendenciju srastanja (*Slika 29f, g*), da bi konačno mikrometarske latice formirale oblik cveta veličine od 10-17 μm (*Slika 29g*). Povećavanje polarnosti smeše toluen:IPA na 1:1 takođe prouzrokuje uređenje mikrocvetova, ali sa primetno nižim stepenom hijerarhijskog samouređivanja. Može se zaključiti da prisustvo polarnije komponente u sistemu rastvarača iz kojih se dijada **3-7a** taloži, zaustavlja samouređivanje u fazi diskova, koji su i detektovani u metanolu.



Slika 30. SEM slike struktura dijada **3-7c** (a), **3-7d** (b), **3-7e** (c), **3-7f** (d) dobijenih iz smeša tol/dioksan (2/1), $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2/1) (za b i c) i metanola, redom.

Dijada **3-7b** sa dužim metilenskim nizom pokazuje slično ponašanje u procesu samouređivanja, kao i jedinjenje **3-7a**. Primećene su globularne strukture u obliku gustih mikropahuljica kada se rastvor **3-7b** u toluenu inkubira na $-20\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h pre SEM ispitivanja. Iz metanola se formiraju sfere, dok se iz smeše toluen:IPA 1:1 detektuju začeci mikrocvetova (*Prilog 2*).

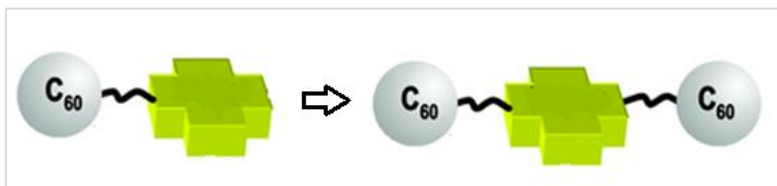
Dijade sa dužim alkil nizovima **3-7c-f** ($n=6-12$) pokazale su određenu konzistentnost u načinu samouređivanja. Sferni objekti dobijeni su isparavanjem različitih rastvarača, kao i smeša rastvarača (*Slika 30*). Derivat **3-7c**, sa mostom od šest metilenskih jedinica, uređuje se u nanosfere sa prosečnim prečnikom od 500 nm, kada se za precipitaciju koriste smeše hloroform/metanol (*Slika 30a*). Prema istoj eksperimentalnoj proceduri i dijade **3-7e** daju slična uređenja. Tako dobijene nanosfere manjeg prečnika i imaju tendenciju formiranja mreža od individualnih objekata, nalik na lavirint. Jedinjenje **3-7f**, sa najdužim alkil nizom se uređuje u mikrosfere ($1-1.5\text{ }\mu\text{m}$) koje imaju tendenciju agregacije u veće objekte (*Slika 30d*).

Predstavljeni proces samouređivanja posledica je uspostavljanja π - π interakcija između fullerenske sfere i ftalimidne jedinice, kao i *van der Waals*-ovih interakcija između alifatičnih lanaca, koji omogućavaju orijentisano vezivanje i rast mikropločica. Ovakva uređenja se često primećuju kod fullerenskih derivata.^[96] Ispitivane dijade **3-7a-b** su pokazale polimorfizam, koji se definiše kao sposobnost supstance da kristališe u

više različitih formi kristalnih struktura.^[97] U ovom slučaju polimorfizam je indukovano kako rastvaračem, tako i temperaturom, i može se zaključiti da ispitivana jedinjenja poseduju izražen afinitet ka hijerarhijskom supramolekulskom uređivanju. Međutim, poznato je da male promene u dužini alifatičnih lanaca uzrokuju velike promene u načinu samoorganizacije, odnosno u morfologiji fullerenskih derivata.^[98] U slučaju dijada, takođe je primećen uticaj strukture na njihovo supramolekulsko uređivanje. Jedinjenja sa dužim alkil nizom **3-7c-f**, pod ispitivanim eksperimentalnim uslovima, formiraju uglavnom nanosferne strukture. Promena spoljašnjih faktora u tom slučaju dovodi jedino do promene dimenzija, ne i osnovnog oblika nanosfera. Posmatrani trend najverovatnije je rezultat povećanog uticaja *van der Waals*-ovih interakcija povezanih sa alkil nizovima.

3.2. Fuleropirolidinske trijade

Analizom ukupnih podataka o osobinama akceptorskih dijada **3-7a-f** zaključeno je da su to jedinjenja stabilna pri ambijentalnim uslovima i dobro rastvorna u većini nepolarnih organskih rastvarača. Uočeno je da se rastvorljivost povećava, povećanjem dužine alkil mosta sa C2 na C6. Daljim produžavanjem niza do C12 rastvorljivost se smanjuje. Ovakvo ponašanje posledica je povećanja konformacione slobode alifatičnog niza u mostu, koja omogućava da između fullerenske sfere i ftalimidne jedinice uspostave nekovalentne interakcije, koje vode povišenoj solvofobnosti. Ovaj efekat zaslužan je i za teže uvođenje drugog elektrona u fullerenski sistem, i značajno povećanje II redukcionog potencijala kod jedinjenja **3-7d-f**. Kod istih jedinjenja drastično je smanjena i sposobnost samouređivanja na čvrstoj podlozi. Zaključeno je da se na morfološke i elektrohemijske osobine može uticati spoljašnjim faktorima, samo ukoliko dužina alkil mosta ne prelazi šest metilenskih jedinica. Kako bi se ispitala podesivost pomenutih osobina, ali i proširila molarna apsorptivnost i povećao redukcionu kapacitet dijada, osmišljene su fuleropirolidinske trijade. Jedan od načina da se to postigne bio je povezivanje dve fullerenske sfere preko elektroaktivne centralne jedinice (*Slika 31*).

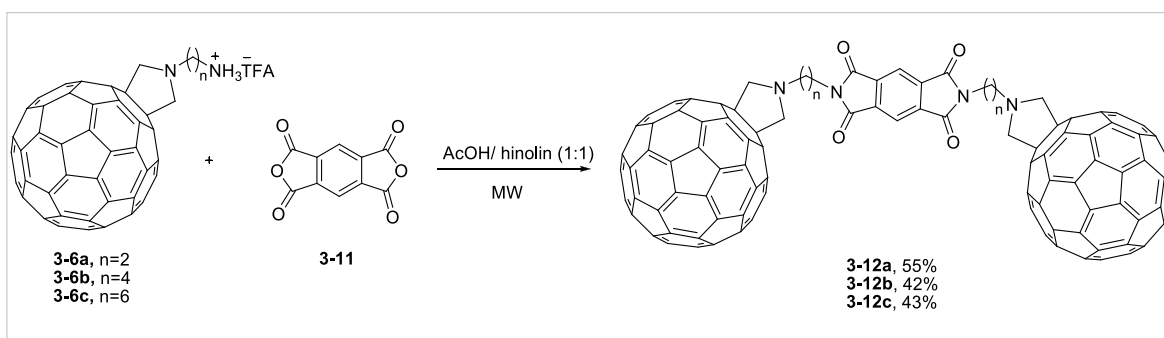


Slika 31.

Za centralnu jedinicu odabran je diimid piromelitične kiseline, koji je sa sferama povezan alkil nizovima dužine od dve do šest metilenskih jedinica. Sintaza i osnovne karakteristike trijada predstavljene su u narednim poglavljima.

3.2.1. Sintaza

Sintaza C₆₀-PMDI-C₆₀ trijada zasniva se na reakciji građenja imida piromelitične kiseline **3-12**. Opšti postupci za sintezu diimida piromelitične kiseline relativno su jednostavni i uglavnom zasnovani na kupovanju anhidrida piromelitičke kiseline sa primarnim aminima. Reakcije se izvode u jednom koraku u ključalom rastvaraču, pri čemu se odgovarajući proizvodi relativno lako izoluju sa visokim stepenom čistoće i u visokom prinosu (62-91%).^[99] Uobičajeni rastvarači koji se primenjuju u ovim reakcijama su alkoholi (*n*-butanol), karboksilne kiseline (sirćetna kiselina, propionska kiselina), smeše alkohol/voda (*n*-butanol/voda=1:1), imidazol ili hinolin sa i bez prisustva katalitičke količine Zn(OAc)₂ (10-30 mol %).^[100]

Shema 14. Sintaza simetričnih trijada **3-12a-c**.

Sintaza željenih simetričnih fuleropirolidinskih diimida piromelitične kiseline (**3-12a-c**) izvršena je reakcijom odgovarajućih alkil-amonijumovih soli **3-6a-c** sa dianhidridom piromelitične kiseline (PMAA) (Shema 14).

U procesu optimizacije reakcionih uslova za datu reakciju, najpre je ispitana reakcija amonijumove soli *N*-(2-aminoetil)fuleropirolidina **3-6a** i dianhidrida piromelitične kiseline **3-11** u sirćetnoj kiselini, kao rastvaraču, u toku 24-časovnog zagrevanja na temperaturi ključanja rastvarača (*Tabela 2*). Proizvod **3-12a** dobijen je u veoma niskom prinosu (18%). U nameri da se prinos u reakciji poboljša, u prvom redu menjani su reakcioni medijumi u kojima je izvođena reakcija. Korišćeni su sledeći rastvarači i sistemi rastvarača: sirćetna kiselina; hinolin u prisustvu katalitičke količine Zn(OAc)₂; sirćetna kiselina:piridin=3:2; sirćetna kiselina:hinolin=1:1. Reakcije su izvođene zagrevanjem reaktanata u različitim rastvaračima na povišenoj temperaturi (130 °C) u toku 24 h (*Tabela 2*). Primetili smo da se reakcija sa našim jedinjenjima u većini rastvarača odigrava sa značajno nižim prinosima u odnosu na prinose reakcija sa drugim primarnim aminima.³⁴ Pretpostavili smo da u slučaju fulleropirolidinskih alkil-amonijumovih soli glavni problem predstavlja loša rastvorljivost u većini rastvarača, kao i sklonost ka raspadanju prilikom zagrevanja na višim temperaturama, u toku dužeg vremenskog perioda. Pored promene reakcionog medijuma, u cilju skraćivanja reakcionih vremena reakcije su izvođene i u uslovima mikrotalasnog ozračivanja. Sve reakcije uz mikrotalaso ozračivanje izvođene su u toku 30 min, sa primenjenom snagom od 300 W i unutrašnjom temperaturom od 130 °C.

Primetili smo da u slučaju trijada, upotreba mikrotalasnog ozračivanja u svim ispitivanim sistemima omogućava dobijanje željenog proizvoda u višim prinosima, u odnosu na uobičajeno zagrevanje reakcione smeše (*Tabela 2*). Osim toga, neophodno je napomenuti da smo zagrevanjem pomoću mikrotalasa postigli ne samo postizanje viših prinosa, već i višestruko smanjenje vremena neophodnog za reakciju.

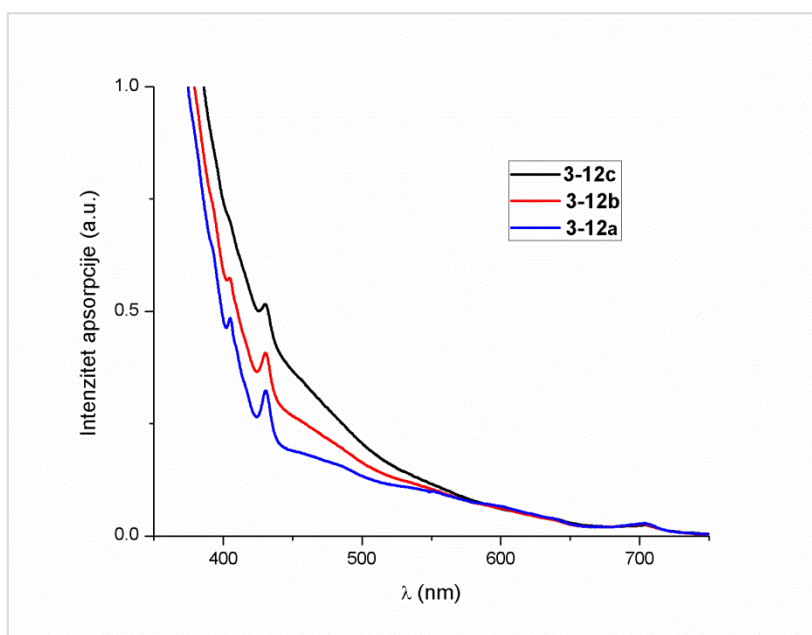
Tabla 2. Optimizacija reakcionih uslova za sintezu **3-12a**

Uslovi	Prinos % ^a	Prinos % ^b
1. AcOH	18	25
2. Hinolin, ZnOAc	3 ^c	34 ^c
3. AcOH/Pir (3/2)	29	34
4. AcOH/ Hinolin (1/1)	15	55
^a Refluks, 24 h. ^b Mikrotalaso ozračivanje, 30 min, ^c 130 °C		

Na osnovu rezultata navedenih u *Tabeli 2* može se zaključiti da se najviši prinosi u reakciji fuleropirolidin-etil-amonijumove soli **3-6a** i dianhidrida piromelitične kiseline dobijaju upotrebom smeše sirćetna kiselina/hinolin (1/1) i mikrotalasnog ozračivanja tokom pola sata sa primenjenim pulsom od 300 W i unutrašnjom temperaturom od 130 °C, što predstavlja optimalne reakcione uslove koji su korišćeni u daljem radu (*Shema 14*). Ovi reakcioni uslovi obezbedili su dobijanje tri željena proizvoda **3-12a**, **3-12b**, **3-12c** u prinosu od 55%, 43% i 42%, redom.

3.2.2. Optoelektronske osobine trijada

Sva sintetisana jedinjenja dala su očekivane apsorpcione i emisione spektre. UV-Vis spektri trijada **3-12a-c** snimani su u CHCl₃, u spektralnom rasponu od 300 do 800 nm, na sobnoj temperaturi.

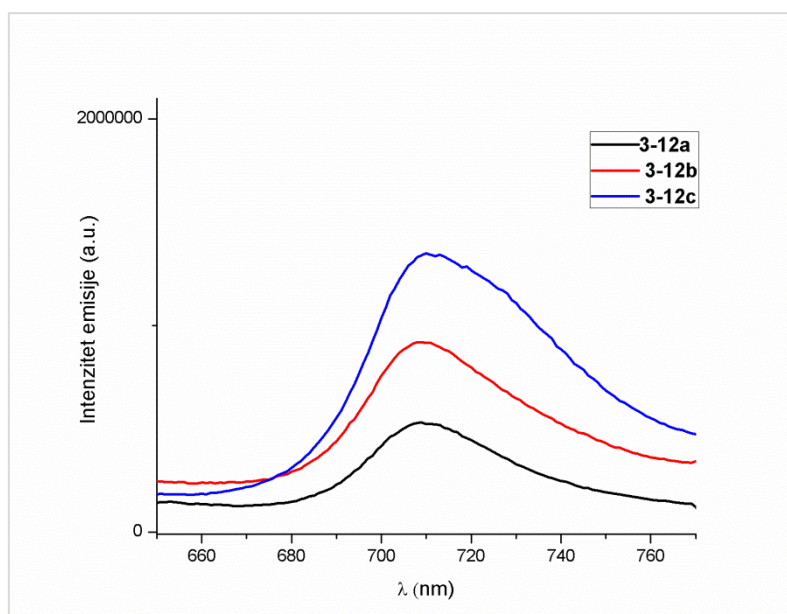


Slika 32. UV-VIS spektri trijada **3-12a-c**.

Optička apsorpcija identična je za sva ispitivana jedinjenja i karakteristična za fuleropirolidinske derivate. UV regionom od 300 do 400 nm dominira jaka apsorpcija koja odgovara elektronskim prelazima veće oscilatorne snage iz osnovnog u ekscitovano stanje, analogno fulerenu C₆₀. U vidljivoj spektralnoj oblasti javlja se signal na 430 nm praćen slabom apsorpcijom na 700 nm (*Slika 32*). Prisustvo signala na 430 nm definitivna je potvrda prisustva [6,6]-

funcionalizovanog fullerenskog derivata.^[39a] UV-Vis spektri trijada **3-12a-c** predstavljaju prostu superpoziciju spektralnih komponenti koje odgovaraju fulleropirolidinu i imidu piromelitičke kiseline.

Emisioni spektri jedinjenja **3-12a-c** (400-850 nm, *Slika 33.*) snimljeni su nakon ekscitacije jedinjenja, rastvorenih u hloroformu, svetlošću talasne dužine 400 nm. Dobijeni spektri su u veoma dobroj korelaciji sa apsorpcionim spektrima istih jedinjenja. Emisione trake za prelaze $*0 \rightarrow 0$ (λ_{\max} , 709 nm) se veoma malo razlikuju od odgovarajućih apsorpcionih $0 \rightarrow *0$ traka (λ_{\max} , 704 nm) na taj način obezbeđujući dokaze o odsustvu rekombinacije šarži između dve hromofore.



Slika 33. Emisioni spektri jedinjenja **3-12a-c**, snimljeni u CHCl_3 pri koncentraciji od 50 μmol .

Elektrohemijske osobine jedinjenja **3-12a-c** ispitivane su cikličnom voltametrijom u smeši rastvarača *o*-dihlobenzen i DMF u zapreminskom odnosu 2:1. Kako bismo razjasnili procese elektrohemijske redukcije, CV krive snimljene su i za strukturno slična, referentna jedinjenja: *N,N*-diheksildiimid piromelitičke kiseline **3-13** (DHPMDI) i *N*-metilfulleropirolidin **3-8** (NMF).

Tabela 3. Hemijska redukcija fuleropirolidin-ftalimid trijada **3-12a-c**.

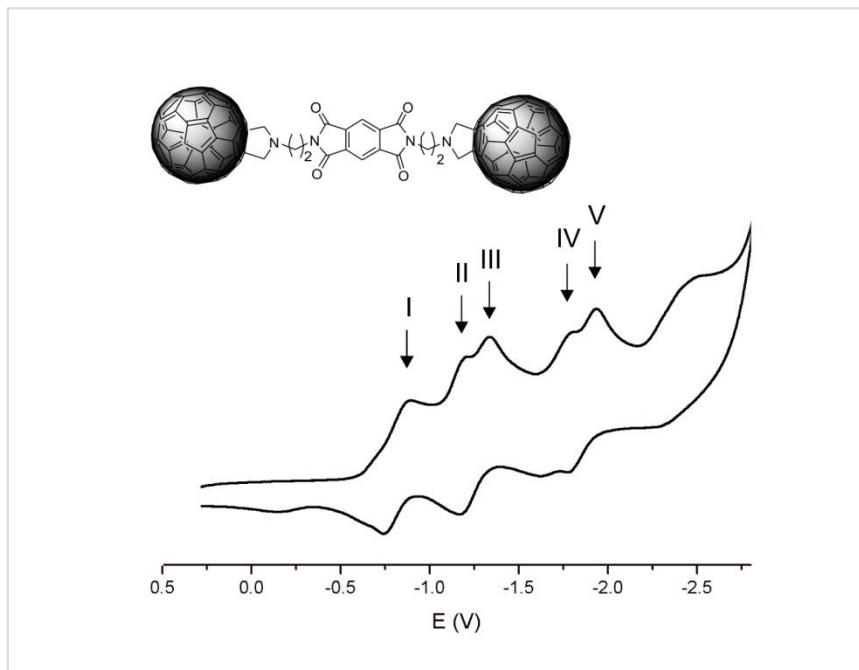
polutalasnici potencijali u odnosu na Fc/Fc+ (V)						
Jedinjenje	$E_{1/2}(I)$	$E_{1/2}(II)$	$E_{1/2}(III)$	$E_{1/2}(IV)$	$E_{1/2}(V)$	$E_{1/2}(VI)$
C₆₀	-0.69	-1.18	-	-1.69	-	-2.28
3-12a	-0.81	-1.16	-1.27	-1.69	-1.86	
3-12b	-0.81	-1.13	-1.22	-1.74	-1.83	
3-12c	-0.79	-1.15	-1.27	-	-1.86 ^a	
NMF	-0.81	-	-1.28	-1.72	-1.92	
DHPMDI	-	-1.10	-	-1.81	-	

^a Proširen signal.

Vrednosti polutalasnog potencijala za jedinjenja date su u *Tabeli 3*. U rasponu potencijala od 0 do -2.8 V uočava se pet kvazi-reverzibilnih redukcija za jedinjenja **3-12a** i **3-12b**, dok jedinjenje **3-12c** pokazuje četiri redukciona signala. Zbog jednostavnosti, CV krive za jedinjenja **3-12b-c**, kao i referentna jedinjenja izostavljena su sa *Slike 34*.

Kao što je prikazano *Tabelom 3*, polutalasnici potencijali povezani su sa prvom redukcijom fulerena katodno su pomereni za 100-120 mV u odnosu na nefunkcionalizovani C₆₀. Svakako očekivano smanjenje afiniteta prema elektronima kod fuleropirolidina dešava se takođe zbog gubitka π -konjugacije.^[101] U drugom redukcionom procesu, jedan elektron prihvata PMDI jedinica pri potencijalu od -1,16 V za **3-12a** (-1,13 V za **3-12b**, -1,15 V za **3-12c**). U poređenju sa referentnim diimidom, DHPMDI čija se prva redukcija dešava na -1.10 V povišena vrednost potencijala ukazuje da je došlo do povećanja elektronske gustine na elektron-siromašnom organskom adendnu. Treća vrednost $E_{1/2}$ se može pripisati fulerenskoj sferi, zbog dobre korelacije sa drugim redukcionim signalom referentnog jedinjenja NMF (-1.28 V, *Tabela 3*). Kako redukcija odmiče ka negativnijem potencijalu, pripisivanje redukcionih signala samo na osnovu poređenja sa model jedinjenjima postaje komplikovanije i manje očigledno. Signali obeleženi rimskim brojevima IV i V pripadaju drugoj redukciji

PMDI i trećoj redukciji C₆₀, redom. U slučaju trijade **3-12c** poslednja dva redukciona signala nisu razdvojena uprkos promenama eksperimentalnih uslova snimanja.



Slika 34. Ciklični voltamogram (CV) jedinjenja **3-12a** pri brzini skeniranja od 50 mV s⁻¹ u smeši ODCB:DMF = 2:1, uz nBu₄NPF₆ kao pomoćni elektrolit.

Primećeno gradijentno širenje redukcionih talasa može se pripisati produžavanju alkil nizova, odnosno povećanju fleksibilnosti koja prouzrokuje smanjenje konstante brzine koja karakteriše procese na površini elektrode.

U skladu sa redukcijama sličnih simetričnih C₆₀-dimera, kao i trijada,^{[102],[103]} svaki od signala koji pripadaju redukciji fulerena **3-12a-c** predstavlja istovremeno prihvatanje dva elektrona, po jednog za svaku sferu. Stoga su i odgovarajuće vrednosti struje više od onih koje odgovaraju redukcionim jednoelektronskim procesima vezanim za PMDI.

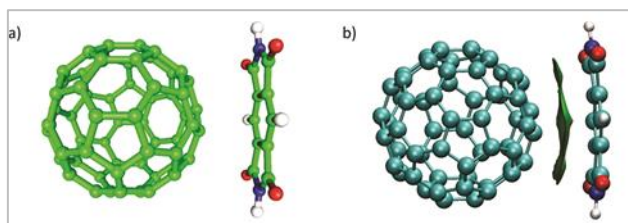
Ciklični voltamogrami trijada (*Slika 34*) pokazuju da obe jedinice, C₆₀ i PMDI, prihvataju elektrone nezavisno. Produžavanje alkil niza sa dve metilenske grupe na četiri (ili šest) ne utiče značajno na elektrohemijske osobine jedinjenja, izuzev kod jedinjenja **3-12c** gde povećana fleksibilnost alkil nizova najverovatnije prouzrokuje lošu rezoluciju redukcionih signala. Kako je

prikazano *Tabelom 3*, simetrične trijade **3-12a-c** pokazuju veoma značajan elektrohemijski odgovor, a sposobnost prihvatanja čak osam elektrona naglašava mogućnost njihovog korišćenja u polimernim solarnim ćelijama.

3.2.3. DFT proračuni

Wudl je sa saradnicima ispitivao promene elektronskih osobina spirofluorenilmetanofulereana kad se planarni fluorenil adend nalazi normalno u odnosu na C₆₀ sferu.^[104] Zaključeno je da je topološki raspored njihovih interakcija kroz prostor odgovoran za smanjenje prvog redukcionog potencijala derivata ispod vrednosti samog C₆₀. Ovakav zaključak podstakao nas je da ispitamo moguće konkavno/konveksne π - π aromatične interakcije između C₆₀ i PMDI elektron akceptorskih jedinica jedinjenja **3-12a-c**, kao i da li njihov prostorni raspored ima merljiv efekat na elektronske i morfološke osobine trijada.

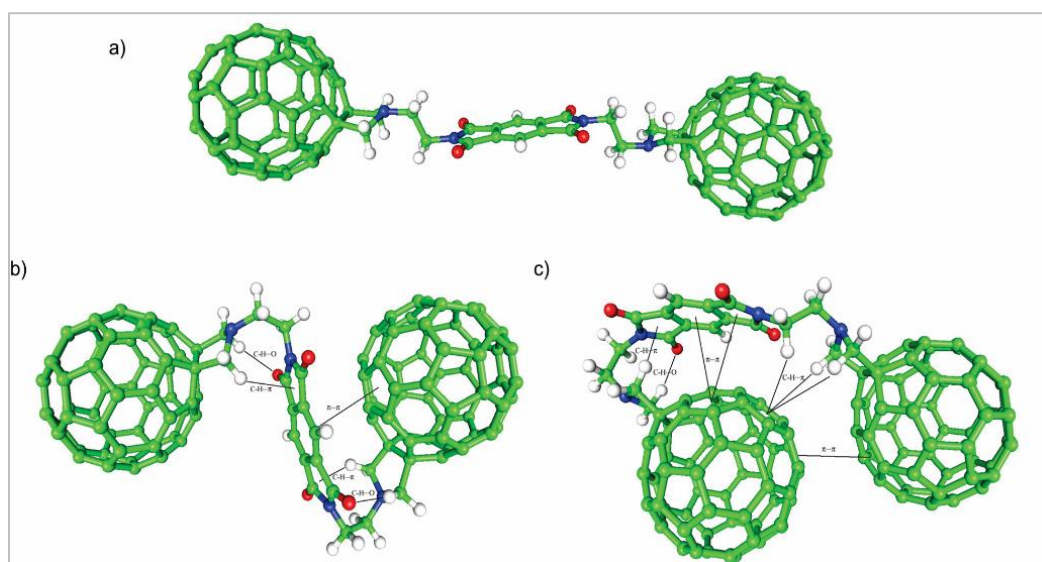
Koristeći diimid pirometitičke kiseline kao model jedinjenje, aromatične π - π interakcije su ispitivane kompjutrskom B97-D/TZVP metodom. U optimizovanoj geometriji fuleren-PMDI kompleksa (*Slika 35a*) diimidna jedinica usvaja konkavnu geometriju, sa 8,0° devijacije od planarnosti. Savijanje molekula PMDI omogućava



Slika 35. a) Optimizovana geometrija kompleksa fuleren-PMDI, b) NCI indeks vizualizacije, zelenom bojom označeno je polje interakcija.

veću komplementarnost površina između jedinica i shodno tome jače π - π interakcije. Izračunata energija kompleksiranja iznosi 9,76 kcal/mol što je relativno niska vrednost i samo polovina vrednosti kompleksacije fulerena sa koranulenom (17,03 kcal/mol) ili sumanenom (18,47 kcal/mol), molekulima koji važe za konkavne domačine fulerena.

Dobijeni rezultati ipak upućuju na mogućnost uspostavljanja pomenutih nekovalentnih interakcija u jedinjenjima **3-12a-c**, posebno u polarnim nearomatičnim rastvaračima. Priroda ovih interakcija dalje je proučavana upotrebom indeksa za vizualizaciju nekovalentnih interakcija (NCI).^[105] NCI indeks, izračunat za fuleren-PMDI kompleks (*Slika 35b*) otkriva veliku površinu slabih,



Slika 36. Mapa nekovalentnih interakcija u jedinjenju **3-12a**.

privlačnih π – π kontakata kao primarnog izvora interakcija između ova dva molekula.

Konformaciona potraga za stabilnim konformerima jedinjenja **3-12a** proizvela je tri klastera konformera (*Slika 36*). U prvom klasteru (*Slika 36a*) fulerenske jedinice su maksimalno udaljene od centralne, a intramolekulske π – π interakcije se ne ostvaruju. Kod konformera drugog klastera (*Slika 36c*) jedna fulerenska ruka je savijena ka PMDI adendu, dok su u trećoj grupi obe sfere nalaze orijentisane ka diimidu (*Slika 36b*). Po jedna od reprezentativnih struktura je dodatno optimizovana i dobijene su odgovarajuće strukture izduženih, polusavijenih i savijenih konformera.

Procena potencijalne energije za sva tri konformera jedinjenja **3-12a**, u toluenu, urađena je pomoću B3LYP/6-311G(d,p) nivoa teorije. Izračunato je da je najstabilniji polusavijeni konformer, dok su savijeni i izduženi, manje stabini za 1,1 kcal/mol i 4,1 kcal/mol, redom. Potrebno je naglasiti da entropijski faktori

nisu bili uključeni u analizu i da bi entropija možda, značajno izmenila stabilnost konformera, naročito u rastvaraču.

Drugi deo računarskih ispitivanja bio je fokusiran na razumevanje elektronskih osobina jedinjenja **3-12a** (Tabela 4). HOMO-LUMO energetske barijere izračunate su za sve dobijene konformere, a rezultati su upoređeni sa podacima za C₆₀, kao i PCBM i prikazani Tabelom 4. Može se videti da su HOMO-LUMO energetske razmace za sve konformere niži za 0,34-0,52 eV u poređenju sa C₆₀. Istovremeno, energije HOMO (0,29 – 0,45 eV) i LUMO (0,08 – 0,05 eV) orbitala negativnije su za sve konformere **3-12a** i njihove vrednosti su bliske onima za PCBM akceptor.

Tabela 4. Poređenje energije HOMO, LUMO orbitala i HOMO-LUMO razmaka konformera jedinjenja **3-12a** sa istim parametrima za C₆₀ i PCBM.

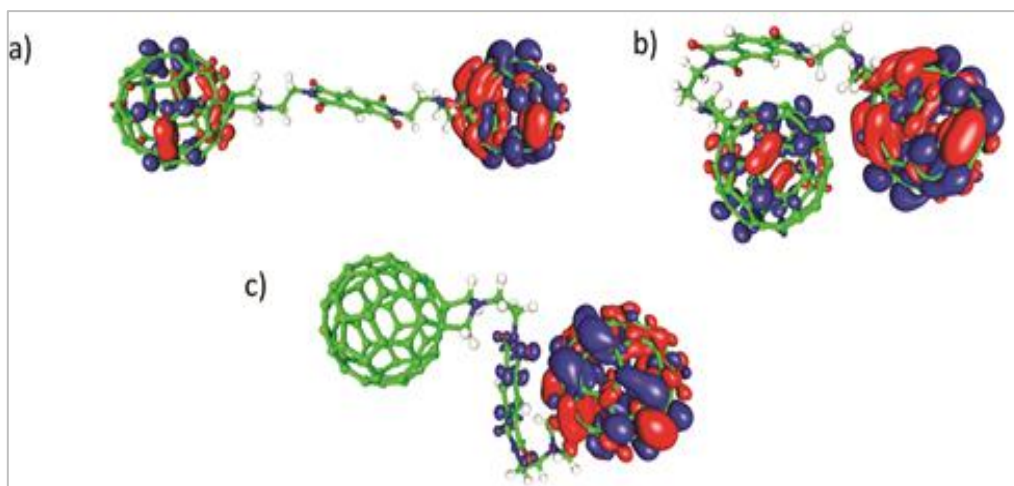
Jedinjenje	Parametri	PBEPBE/6-311G(d,p) ^a
C ₆₀	HOMO/eV	-5,867
	LUMO/eV	-4,181
	E _{gap} /eV	1,686
PCBM	HOMO/eV	-5,522
	LUMO/eV	-4,006
	E _{gap} /eV	1,516
3-12a	HOMO/eV	-5,575 ^b , -5,447 ^c , -5,417 ^d
	LUMO/eV	-4,234 ^b , -4,238 ^c , -4,257 ^d
	E _{gap} /eV	1,341 ^b , 1,209 ^c , 1,16 ^d

^aCitirani iz ref. ^[106]; ^bizduženi konformer, ^cpolusavijeni konformer, ^dsavijeni konformer

Svi konformeri **3-12a** poseduju LUMO orbitale više energije kao i redukovanu širinu zabranjenosti trake (*bandgap*) u odnosu na PCBM, što je veoma važno za poboljšanje napona otvorenog kola *Voc*, kao i za kapacitet apsorpcije akceptorske komponente *BHJ* solarnih ćelija.^[107]

Dalja istraživanja elektron-akceptorskih osobina jedinjenja **3-12a** orjentisana su na opisivanje karakteristika pobuđenog stanja. TD-DFT proračuni predviđaju da se energetske prelazi dešavaju na energijama od 1,881, 1,860 i 1,873 eV za produženi, polusavijeni i savijeni konformer, redom. Mape elektronskih gustina za prvo pobuđeno stanje, kao i osnovno stanje, prikazane su *Slikom 37*. U slučaju izduženog i polusavijenog konformera ne uočava se transfer šarže između fullerenske i PMDI jedinice što ukazuje na oslabljen potencijal jedinjenja za optoelektronski *n*-tip materijala; ekscitacija je lokalizovana na fullerenskoj sferi (*Slika 37a* i *37b*). Zbog povoljnog prekapanja orbitala, transfera elektrona sa fulerena na PMDI jedinicu dešava se kod savijenog tipa konformera (*Slika 37c*).

Slično su pokazali i proračuni *Fukui*-jeve funkcije i *Muliken*-ove funkcije (*Prilog 3*) gde je fullerenska jedinica najverovatnije meta nukleofilnog napada, dok je kod radikalnih monoanjonskih formi jedinjenja **3-12a** od 75% do 90% dodatne elektronske gustine nalazi se na fullerenskim jezgrima.



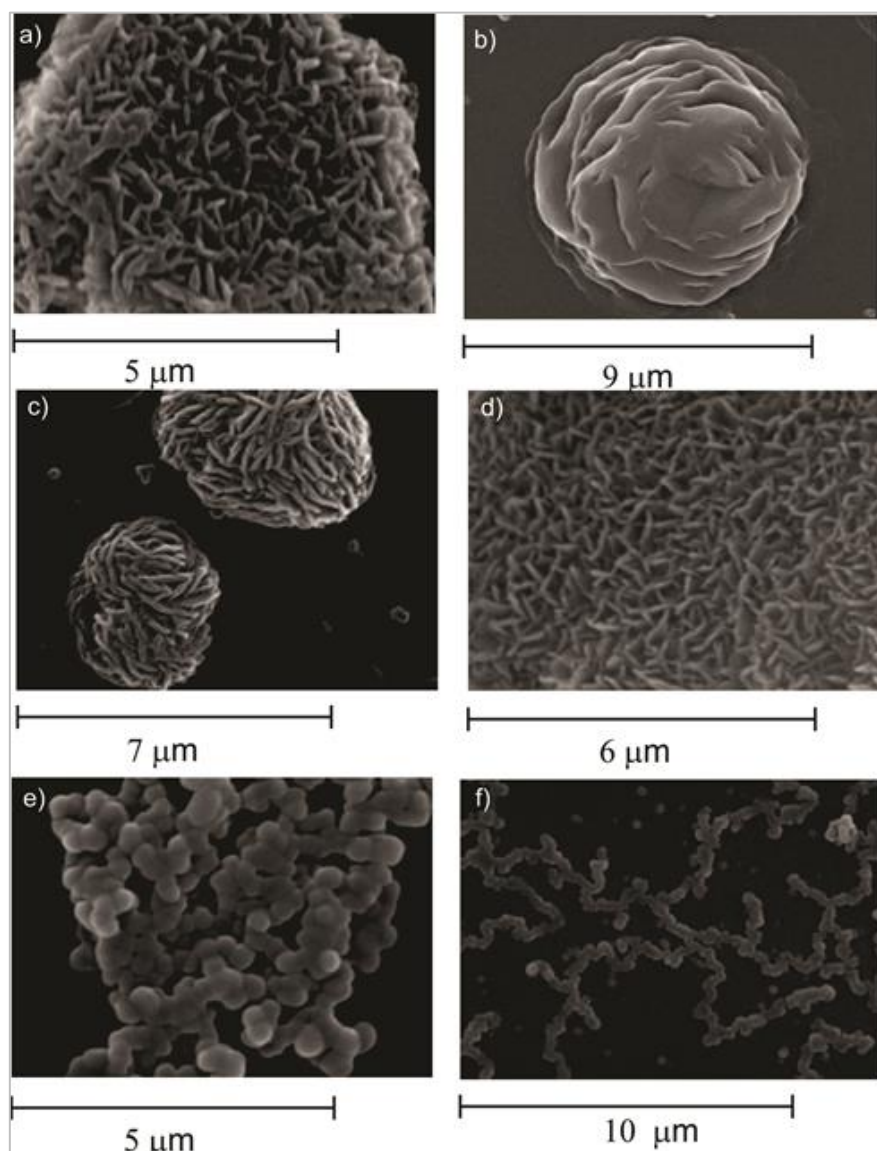
Slika 37. Mape razlike elektronske gustine prvog pobuđenog i osnovnog stanja: **a)** izduženih, **b)** polusavijenih i **c)** savijenih konformera **3-12a**. Plavom bojom označena su polja sa povećanom elektronskom gustinom u ekscitovanom stanju u odnosu na osnovno stanje. Crvenom bojom predstavljena su polja sa smanjenom elektronskom gustinom.

3.2.4. Morfološka karakterizacija

Supramolekulska uređivanje jedinjenja **3-12a-c** je ispitivano skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), kao i transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM). Uzorci su pripremljeni *drop-drying* metodom, slično ranijim postupcima za proučavanje morfologije fulerena. Agregacija fulerenskih derivata se pokazala kao efikasan pristup izvanrednim arhitekturama kao što su: 1D vlakna, 2D ploče, 3D sfere i objekti poput cvetova.^[81, 96a, 108]

Kako bismo utvrdili uticaj polarnosti medijuma na process samouređivanja **3-12a-c**, korišćeni su sledeći rastvarači: toluen, *o*-dihlorobenzen (ODCB), hloroform kao i njihove 2:1 smeše sa 1,4-dioksanom i *izo*-propanolom. Svi uzorci su pre SEM/TEM snimanja pripremljeni na isti način: jedinjenja **3-12a-c** (1 mg) rastvorena su u 1mL rastvarača, a zatim je po jedna kap rastvora nanošena na staklene pločice (SEM). U atmosferi toluena, na sobnoj temperaturi uzorci su isparavni u toku 48 sati. Za TEM merenja, 0,25 mM rastvori su deponovani na bakarnu mrežu i sušeni u toku dva dana, pri ambijentalnim uslovima.

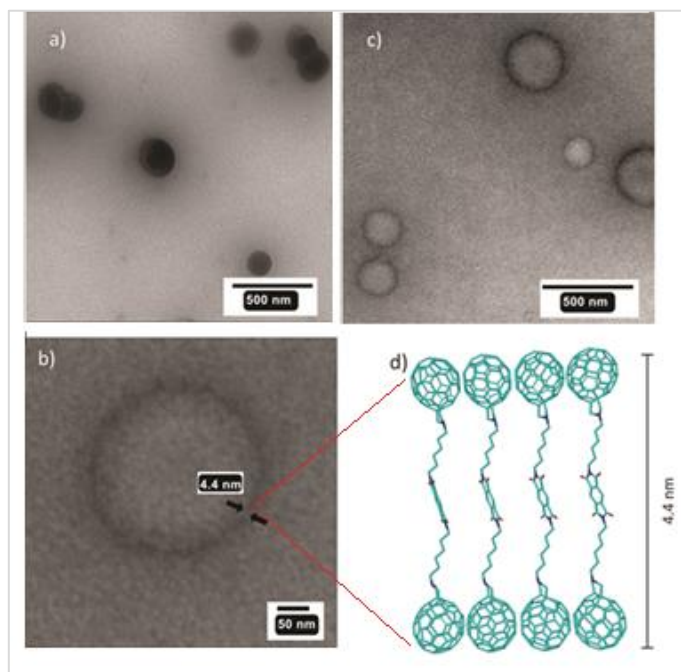
Kao što je prikazano *Slikom 38* jedinjenje **3-12a** se u smeši toluen/dioksan (2/1) uređuje u mikrometarske pločice koje se sastoje od nanometarskih, elipsoidnih diskova, grupisanih u zvezdaste oblike (*Slika 38a*). Pod istim uslovima u slučaju trijada **3-12b** nanodiskovi se organizuju u manje sferne objekte, nalik na klupko (*Slika 38c*). Kada se derivati procesuiraju iz smeše toluen/IPA (2/1) **3-12a** daje trodimenzionalne strukture mikrocvetova (*Slika 38b*), dok se **3-12b** uređuje u pločice koje su identične onim koje trijada **3-12a** daje iz smeše toluen/dioksan (2/1) (*Slika 38d*). Iz smeše CHCl₃/IPA (2:1) trijada **3-12c** se taloži u obliku mikrometarskih klastera, dok iz smeše CHCl₃/dioksan (2:1) grupisanjem manjih sfera nastaju lanci, sa različitim grananjem (*Slika 38e, f*). U drugačijim smešama rastvarača, trijade se samouređuju u različite arhitekture koje su predstavljene u *Prilogu 4*, dok su *Slikom 38* prikazani samo primeri trodimenzionalnog hijerarhijskog uređivanja.



Slika 38. SEM slike mikrostruktura jedinjenja **3-12a** dobijene iz rastvora **a)** toluen/dioksan (2/1), **b)** toluen/IPA (2/1), **3-12b** iz **c)** toluen/dioksan (2/1), **d)** toluen/IPA (2/1) i **3-12c** iz **e)** CHCl_3 /IPA (2/1) **f)** CHCl_3 /dioksan.

Različiti načini supramolekulskog uređenja u smeši toluen/dioksan (2/1) **3-12a-c** detektovani su i TEM merenjima (*Slika 39*). Trijade **3-12a** i **3-12b** se uređuju u nanodiskove, kao osnovne agregacione strukture (*Slika 39a, c*), dok je u slučaju jedinjenja **3-12c** detektovano prisustvo viših struktura, kao što su dvoslojne vezikule (*Slika 39b*). Dimenzije vezikula su generalno uniformne, sa prečnicima između 200 i 300 nm. Bližim sagledavanjem pojedinačnih vezikula

(HR TEM) procenjeno je da debljina membrane iznosi 4,4 nm, što odgovara dužini izduženog konformera za **3-12c** (Slika 39d).



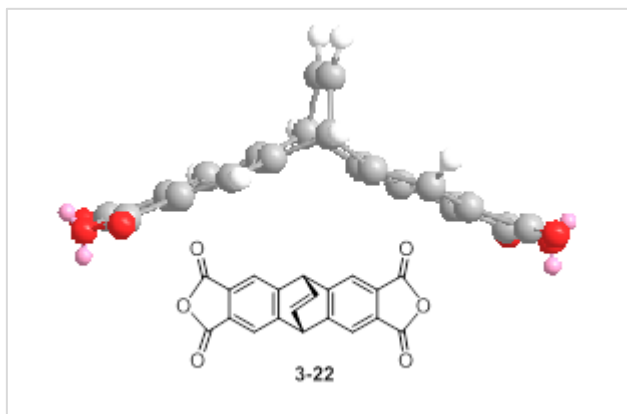
Slika 39. TEM slike nanostrukture iz rastvora (~ 0.25 mM) jedinjenja **a) 3-12a** i **c) 3-12c** toluen/dioksan (2:1), na bakarnoj mreži bez bojenja uranil-acetatom **b)** dijametar vezikule **3-12c**, **d)** izračunata dužina izduženog konformera **3-12c**.

Može se zaključiti da jedinjenja **3-12a-c** imaju tendenciju da se organizuju u nano-i mikrostrukture. Slično dijadama, strukture sa dve, odnosno četiri metilenske jedinice u mostu pokazuju polimorfizam indukovano rastvaračem. Spoljašni faktori kao što su temperatura ili ultrazvučna stimulacija, nemaju bitnog uticaja na proces uređivanja. Uticaj ambijentalnih faktora postaje manje izražen kako raste dužina alkil nizova. Ova pojava je najizraženija u slučaju izduženog konformera **3-12c**, sa heksil nizom, čija je dužina konzistentna sa debljinom membrane u vezikulama. To dalje implicira da jednoslojna struktura vezikula nastaje uspostavljanjem π - π (C_{60}/C_{60} , PMDI/PMDI) i *van der Waals*-ovih (CH_2/CH_2) interakcija. Zbog postojećih nekovalentnih interakcija, veliki broj C_{60} sfera biva izložen spoljašnjoj sredini, na površini vezikule, kreirajući aktivna mesta pogodna za dalje uređivanje. Upravo takva mesta omogućavaju fuleren-fuleren interakcije između različitih vezikula, usmeravajući hijerarhijsko samouređivanje koje je utvrđeno

SEM merenjima. Pretpostavljamo da kod jedinjenja **3-12a** i **3-12b** sa kraćim alkil lancima, dolazi do ostvarivanja slabijih nekovalentih kontakata sa manjom solvofobnom sklonošću, što vodi formiranju različitih struktura i omogućava kontrolu uređivanja.

3.2.5. Uticaj prostorne orijentacije fullerenskih sfera u trijadama

Proučavanja morfoloških osobina dijada i trijada, kao i DFT proračuni, pokazali su da se π - π interakcije ostvaruju između fullerenskih sfera, kao i između aromatičnih delova imida. Od topološkog rasporeda jedinica zavisi i lakoća redukcije, odnosno sposobnost jedinjenja da stabilizuje primljene elektrone. Kako bi ispitali da li onemogućavanje pomenutih interakcija izaziva promene u ponašanju ovih molekula, dizajnirana je nova centralna jedinica za trijade. Sintetisan je anhidrid tetraantracenske kiseline **3-22**, koji je poslužio kao platforma za novu diimidnu, elektroaktivnu jedinicu. Njegova geometrija (prikazana *Slikom 40*) omogućila je sintezu trijade u kojoj su C_{60} sfere usmerene ka endo strani molekula, na taj način ograničavajući mogućnost za ostvarivanje *stacking* interakcija.



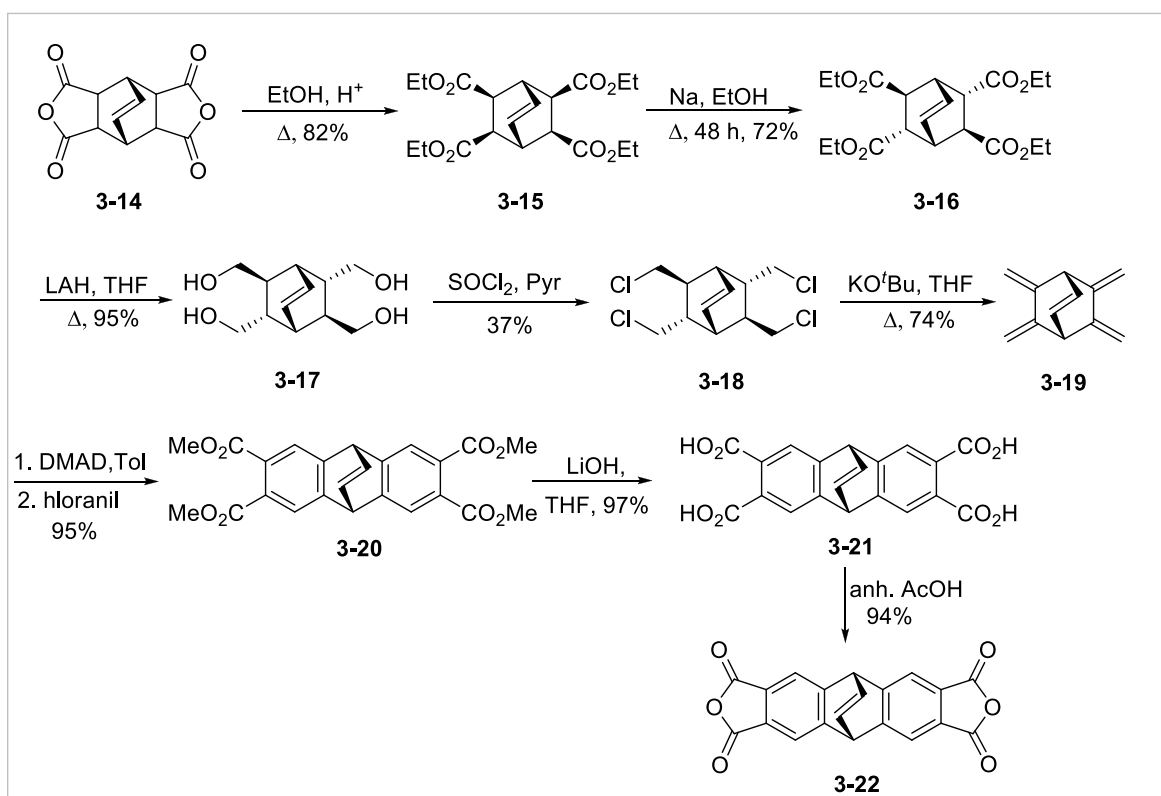
Slika 40.

3.2.5.1. Sinteza

Ključni intermedijer u sintezi antracenske trijade je anhidrid 9,10-dihidrotetraantracenske kiseline, čija je sinteza prikazana *Shemom 15*.

Sinteza platforme **3-22** (*Shema 15*) započeta je iz premošćenog bicikličnog anhidrida, sa dvostrukom vezom u mostu. Reakcijom esterifikacije bis-anhidrida **3-14** u etanolu, u prisustvu katalitičkih količina kiseline, dobijen je *exo*-2,3,5,6-

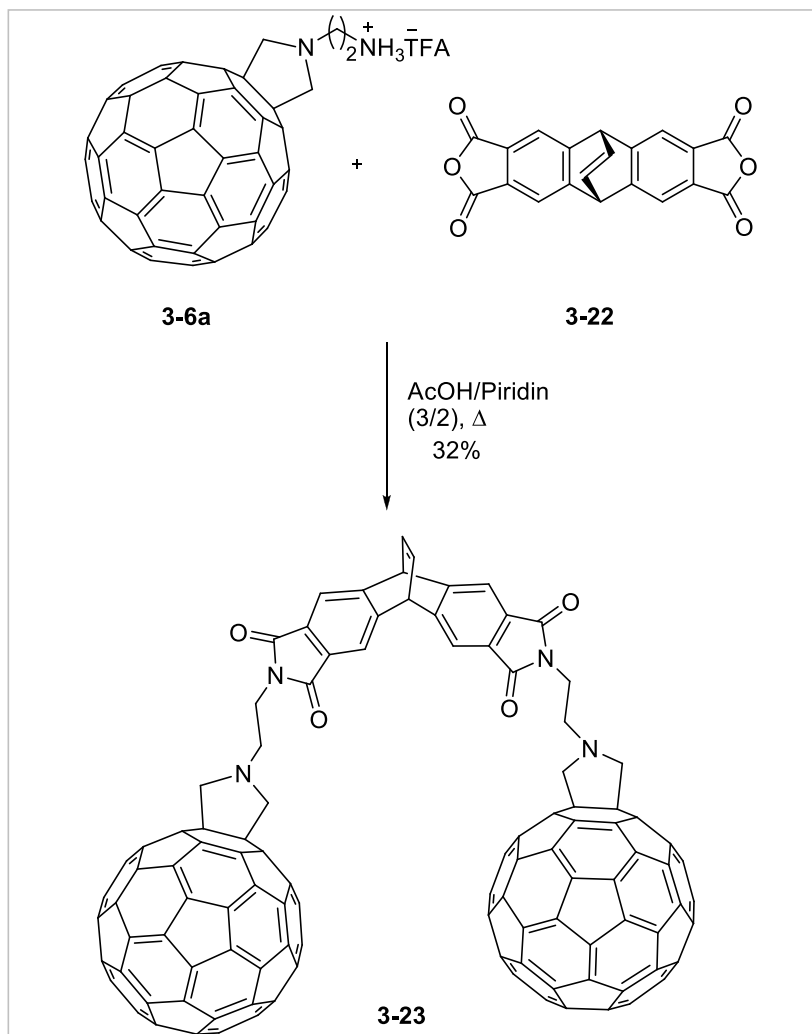
tetrakis(etoksikarbonil)biciklo[2.2.2]okt-7-en (**3-15**) u prinosu od 82%. Dobijeni *exo*-tetraestar je pomoću natrijum-etoksida izomerizovan u *trans* stereoizomer **3-16**. Nakon toga su estarske grupe redukovane pomoću litijum-aluminijumhidrida (LAH) do *trans*-tetraola (**3-17**). Tretiranjem alkohola tionil-hloridom u suvom piridinu, dobijen je tetrahlorid **3-18**, koji je u obliku kristala izolovan u prinosu od 37%. Četvorostrukim dehidrohlorovanjem **3-18** pomoću ^tBuOK u tetrahidrofuranu dobijen je pentaen **3-19**. Ovo jedinjenje je zatim podvrgnuto *Diels-Alder*-ovoj reakciji sa dimetilacetilendikarboksilatom (DMAD) u toluenu, uz zagrevanje. Zbog nestabilnosti, cikloadukt nije izolovan već je odmah podvgnut aromatizaciji pomoću hloranila. Dobijen je aromatični dibenzo-produkt **3-20** u prinosu od 95%. Sintetisani tetraestar **3-20**, preveden je u tetrakiselinu **3-21**, baznom hidrolizom vodenom suspenzijom litijum-hidroksida u tetrahidrofuranu, uz zagrevanje.



Shema 15. Sinteza anhidrida tetraantracenske kiseline.

Naredni korak u sintezi bio je dobijanje ključnog prekursora, odnosno dianhidrida **3-22**. Dato jedinjenje dobijeno je zagrevanjem tetrakiseline **3-21** u anhidridu

sirćetne kiseline tokom 24 h. Zbog veoma niske hidrolitičke stabilnosti, dianhidrid je pripreman neposredno pre upotrebe i u sledećem koraku korišćen bez prečišćavanja. Zagrevanjem suspenzije **3-6a** i bis-anhidrida **3-22** u smeši AcOH/piridin (3/2) tokom dva sata, dobijeno je jedinjenje **3-23** u prinosu od 32 % (*Shema 16*).

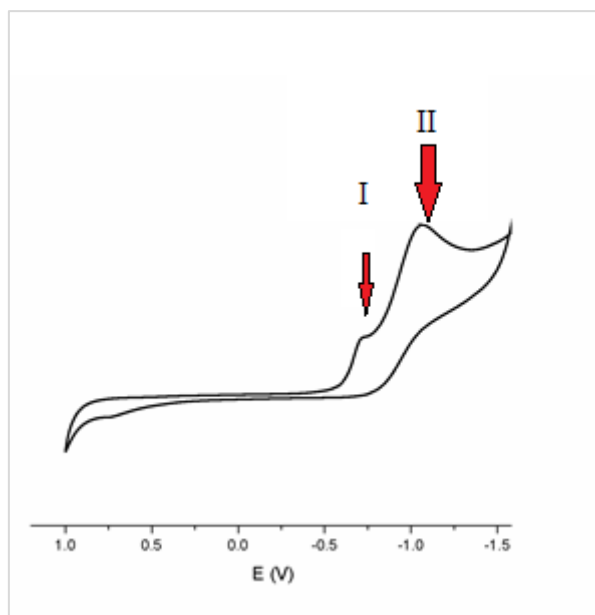


Shema 16. Sinteza trijade **3-23**.

3.2.5.2. Elektrohemijaska i morfološka karakterizacija trijade 3-23

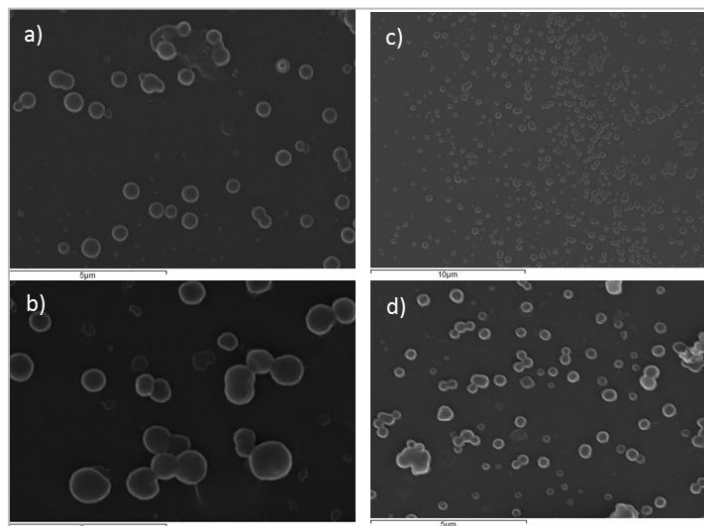
Elektrohemijske osobine jedinjenja ispitivane su cikličnom voltametrijom 1 mM rastvora u smeši CHCl_3/DMF (5:1), uz dodatak pomoćnog elektrolita TBA-HFP (0,1 mM) i uz ferocen/ferocenil par (Fc/Fc^+) kao interni standard.

CV kriva za **3-23** pokazuje samo dva redukciona signala i to prvi na $-0,72$ V, a drugi na $-1,07$ V (Slika 41). Prvi pripada fuleropirolidinu, dok drugi najverovatnije objedinjuje prvu redukciju diimida i drugu redukciju fulerena. Međutim, kriva takođe prikazuje ireverzibilnost redukcionih procesa. Kada molekul prihvati elektron dolazi do nepovratne promene njegove strukture. Na osnovu eksperimenta ciklične voltametrije, može se pretpostaviti da trijada **3-23** nije pogodna za ulogu akceptora u solarnim ćelijama.



Slika 41. CV kriva jedinjenja **3-23** pri brzini skeniranja od 100 mVs^{-1} u smeši $\text{CHCl}_3:\text{DMF}=5:1$, koja sadrži $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ do koncentracije od $0,1\text{M}$.

Samourediva svojstva sintetisane trijade ispitana su SEM-om. Kao i u prethodnim eksperimentima, jedinjenje **3-23** rastvoreno je u odgovarajućim rastvaračima, tako da se dobiju razblaženi rastvori masene koncentracije 1 mg/mL , a zatim je kap takvih rastvora naneta na staklene pločice. Staklene pločice su smeštene u Petrijevu šolju i podvrgnute procesu laganog isparavanja rastvarača u atmosferi toluena tokom 48 h, na sobnoj temperaturi. Korišćena je serija rastvarača i sistema rastvarača sa razlikom u dielektričnim konstantama: toluen, hloroform i njihove smeše sa izopropanolom u odnosu 2:1.



Slika 42. SEM mikrografije jedinjenja **3-23** dobijene iz **a) i b)** CHCl_3 , **c)** smeše CHCl_3/Tol (2/1), **d)** smeše CHCl_3/IPA (2/1).

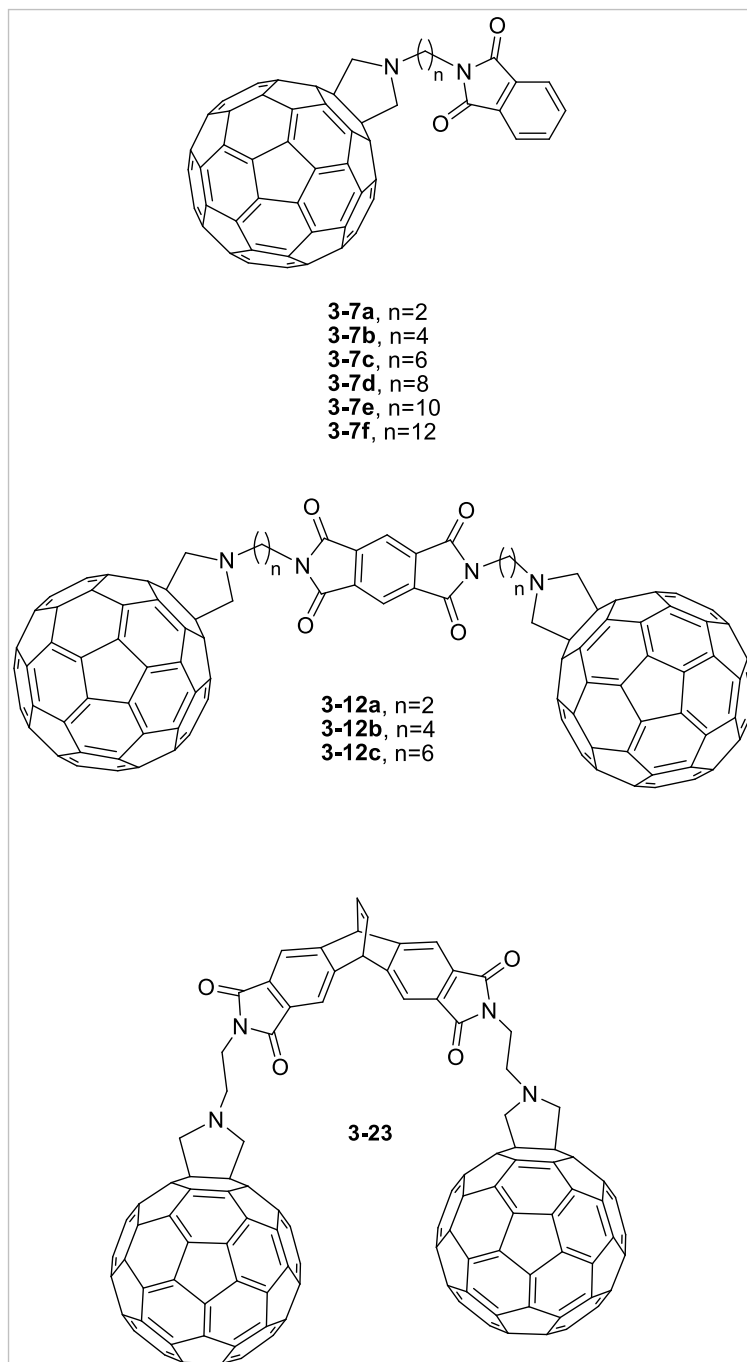
Analizom dobijenih SEM mikrografa utvrđeno je da trijada obrazuje mikro/nanosfere ili diskove, koji inače predstavljaju elementarne podjedinice za obrazovanje složenijih supramolekulskih struktura (Slika 42). Jedinjenje **3-23** pokazuje sklonost ka samouređivanju samo do kružnih oblika mikrometarske ili nanometarske veličine. Iz smeše hloroform/toluen (2/1) nastaju čestice uniformne veličine (300-500 nm), dok je u ostalim rastvaračima distribucija neravnomerna. Za razliku od prethodno opisanog ponašanja trijada **3-12a-c**, u slučaju trijade **3-23** nije primećeno hijerarhijsko uređivanje u složenije arhitekture. Strategija hemijske modifikacije centralne jedinice, u potpunosti je potisnula mogućnost finog podešavanja procesa samouređivanja samo promenom ambijentalnih uslova. Ispostavilo se da je postizanje ravnoteže sistema i snižavanje energije uređivanjem u više strukture prilikom *drop-drying* procesa, onemogućeno prethodno uvedenim ograničenjima u samoj strukturi molekula.

3.3. Uporedna analiza karakteristika dobijenih dijada i trijada

Napori većine istraživača u oblasti primene fullerenskih akceptora u aktivnom sloju solarnih ćelija usmereni su ka poboljšanju njihovih optoelektronskih i morfoloških karakteristika. U tu svrhu, sintetisani su različiti fullerenski derivati, koji zapravo samo predstavljaju modifikacije PCBM-a (**2-26**), dobijene variranjem supstituenata na

aromatičnom prstenu^[109] ili zamenom prstena drugim grupama.^[110] U okviru ovog rada osmišljen je nov pristup aktuelnoj problematici, koji ne podrazumeva izmenu metanofulerena, već upotrebu fuleropirolidina koji su modifikovani organskim elektron-akceptorima. Kombinovanje podjedinica u akceptor-donor ili akceptor-akceptor sisteme, uobičajeno je za molekulske žice ili π -donor-akceptorske spojeve, ali do sada nije ispitivano u slučaju kompozitnih, heterogenih spojeva. Sintetisane fuleropirolidinske dijade i trijade su pokazale kompatibilne osobine onim detektovanim kod PCBM akceptora, kao što su rastvorljivost, visok afinitet prema elektronima i apsorptivnost. Naročito je važna mogućnost relativno lake optimizacije morfologije, odabirom prostorne udaljenosti podjedinica ili jednostavnim odabirom rastvarača. U daljem tekstu dato je kratko poređenje karakteristika sintetisanih jedinjenja.

Rastvorljivost u organskim rastvaračima je neophodan uslov za jedinjenja koja pretenduju da budu deo tehnologije tankog filma solarnih ćelija. Već je napomenuto da je u slučaju dijada rastvorljivost zadovoljavajuća i da raste sa povećanjem broja metilenskih jedinica u mostu (do $n=6$), a zatim opada. Dodavanje još jedne C_{60} jedinice, u trijadama, prouzrokuje veliki porast solvofobnosti. U okviru ovog istraživanja sintetisane su i trijade sa dužim alkil mostovima ($n=8-12 CH_2$) koje zbog loše rastvorljivosti, nije bilo moguće identifikovati spektroskopskim metodama i koje nisu dalje ispitivane (*Slika 43.*). Slično ponašanje utvrđeno je i pri sintezi antraceniil-trijada, koje su pokazale najlošiju rastvorljivost i kod kojih su osnovni podaci dobijeni samo za jedinjenje **3-23**, sa najkraćim alifatičnim nizom. Za sve fulerenske dijade i trijade karakteristični su jaki apsorpcioni maksimumi u opsegu od 300 do 400 nm, koji su nespecifični za određeni tip derivata fulerena. Vidljivi deo apsorpcionog spektra predstavlja dokaz [6,6]-tipa adicije na fulerenskom jezgru, dok molarni ekstinkcioni koeficijenti dijada i trijada pokazuju vrlo slične vrednosti. Na osnovu toga se može zaključiti da uvođenje još jedne fulerenske sfere nije dovelo do očekivane promene molarne apsorptivnosti. U osnovnim stanjima kod jedinjenja **3-7a-f** i **3-12a-c**, kao ni u ekscitovanim stanjima kod trijada, nije uočena interakcija između akceptorskih komponenti.



Slika 43.

Ovakvi podaci sugeriraju da optičke osobine sintetisanih jedinjenja pogoduju njihovoj upotrebi u aktivnom sloju solarnih ćelija, odnosno da se prilikom apsorpcije svetlosti u osnovnim, kao i u pobuđenim stanjima, energija sistema ne troši na sporedne procese.

Prilikom elektrohemijske redukcije akceptorski sistemi se u rastvoru redukuju u stabilne anjonske vrste, jednoelektronskim ili dvoelektronskim procesima. Budući da su ciklični voltamogrami snimani pod različitim uslovima, zbog različite rastvorljivosti jedinjenja, nisu moguća direktna poređenja položaja polutalasnih potencijala podjedinica u dijadama i trijadama. Međutim, ono što jeste uporedivo je njihov kapacitet za prihvatanje elektrona. Dijade **3-7a-f** prilikom redukcije prihvataju šest elektrona, dok trijade **3-12a-c** mogu da stabilizuju ukupno osam elektrona. Izuzetak predstavlja jedinjenje **3-23** koje najverovatnije prihvata samo četiri elektrona, iako se to ne može tačno utvrditi. Mogućnost prihvatanja osam elektrona predstavlja značajno unapređenje kapaciteta, u odnosu na postojeće fullerenske akceptore. PCBM kao najčešće korišćeni model, može da primi samo tri elektrona.^[111] DFT izračunavanja energetskog položaja HOMO i LUMO orbitala za jedinjenje **3-12a**, pokazala su da je energija LUMO orbitale u proseku za oko 0,3 eV viša, nego ona izračunata za PCBM. Što je energija LUMO orbitale viša to je prelazak pobuđenih elektrona, iz LUMO* orbitale donora u LUMO orbitalu akceptora, lakši. Uzimajući u obzir i elektron-akceptorski kapacitet, može se zaključiti da su elektrohemijske karakteristike trijada značajno poboljšane, u odnosu na jedinjenja koja se trenutno koriste u ispitivanjima organskih solarnih ćelija.

Taloženjem sintetisanih jedinjenja iz rastvora različite polarnosti, utvrđena su određena pravila prema kojima bi se njihova buduća morfologija u tankom filmu mogla predvideti. Dijade **3-7a-c**, kao i trijade **3-12a-b** pokazuju polimorfizam uzrokovan spoljašnjim faktorima, gradeći cvetove, štapiće, kao i različite sferne, pahuljaste i igličaste strukture. Uvođenjem dodatnih metilenskih jedinica kod jedinjenja **3-7d-f** i **3-12c** njihova struktura preuzima primat u kontroli procesa samouređivanja, a menjanjem eksperimentalnih uslova se ne postiže promena supramolekulskog uređenja. Slična pojava uočena je i kod antraceni-trijade **3-23**. Usmeravanjem C₆₀ sfera ka jednoj strani molekula, ograničavanjem konformacione slobode, dobija se samo jedna vrsta sekundarnog hijerarhijskog uređenja u vidu vezikula. Ukoliko postoji mogućnost da se između podjedinica hibridnog sistema ostvare intermolekulski privlačni π - π kontakti, onda se jedinjenja uređuju u lamelarne strukture. Međutim, kada je topološki raspored jedinica takav da se pre ostvaruju intramolekulske interakcije, onda je uređenje moguće kontrolisati spoljašnjim faktorima. Ovakvi rezultati su vrlo ohrabrujući, u svetlu

tehnologije tankog filma, budući da se njegova morfologija može jednostavno kontrolisati, izborom odgovarajuće strukture ili odgovarajućeg rastvarača za taloženje.

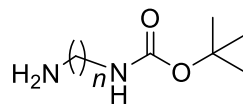
4. Eksperimentalni deo

Opšte napomene

Reagensi i hemikalije: Svi polazni diaminoalkani upotrebljeni u sintezi supstrata dobijeni su od Sigma Aldrich-a i korišćeni su bez dodatnog prečišćavanja. Svi rastvarači korišćeni u sintezama su sveže predestilovani.^[112] Reagensi korišćeni u sintezama dobijeni od Sigma Aldrich-a i Merck-a, korišćeni su bez dodatne obrade. Svi rastvarači korišćeni u eksperimentima ciklične voltometrije i u pripremi uzoraka za SEM su rastvarači HPLC čistoće, čuvani nad sitima od 3Å. Neposredno pre upotrebe degasirani su pod vakuumom. Za pripremu uzoraka za snimanje UV/Vis spektara korišćen je toluen HPLC čistoće. Za hromatografiju na tankom sloju (HTS) korišćen je silika-gel GH254, Merck, a za vakuum hromatografiju silika-gel (12-26 mesh), ICN.

Aparati: IR spektri (ATR) snimani su na spektrofotometru PERKIN-ELMER FT-IR 1725X. Vrednosti su date kao talasni brojevi, izraženi u cm^{-1} . UV spektri jedinjenja snimani su na spektrofotometru *GBC-Cintra 40*. ^1H NMR spektri snimani su na spektrometrima VARIAN GEMINI-200 na 200 MHz i BRUKER AVANCE 500 MHz na 500 MHz, dok su ^{13}C NMR spektri snimani na istim spektrometrima na 50 MHz, odnosno 125 MHz, redom, u deuterisanim rastvaračima uz TMS kao interni standard, a u slučaju fulerena uz dodatak CS_2 . Hemijska pomeranja izražena su u ppm (δ) jedinicama, a konstante kuplovanja (J) u Hz. 2D NMR spektri snimljeni su na spektrometru BRUKER AVANCE 500 MHz. HRMS spektri snimani su na AGILENT 6210 LCESI-MS TOF spektrometru, dok su MALDI spektri prikupljeni pomoću AXIMA Confidence, MALDI TOF, Shimadzu. Sva elektrohemijska merenja izvršena su na elektrohemijskom radnom uređaju model CHI760b (CH Instruments, Austrin, Texas, SAD). Korišćen je troelektrodni sistem: elektroda od staklastog ugljenika ili borom dopovanog dijamanta kao radna elektroda, Ag/Ag⁺ kao referentna (srebrna žica u kontaktu sa 0,01 M AgNO₃ i 0,10 M TBAP u acetonitrilu) i platinska žica kao pomoćna elektroda. Radna ćelija je bila zapremine 5 cm³. Skenirajuća elektronska mikroskopija vršena je na JEOL JSM-840A mikroskopu (sa naponom ubrzanja 30kV) uz prethodno naparavanje uzorka zlatom u uređaju JFC 110. Za reakcije sa mikrotalasnim ozračivanjem korišćen je reaktor Milestone MultiSynth. Tačke topljenja čvrstih supstanci određene su na aparatima Electrothermal i Kofler hotstage i nisu korigovane.

4.1. Opšti postupak za sintezu mono zaštićenih diamina 3-2a-f



3-2a-f

U rastvor diamina **3-1a-f** (0,06 mol) u hloroformu (150 mL), tokom sat vremena ukapavan je rastvor di-*tert*-butil dikarbonata (2,2 g; 0,01 mol) u hloroformu (50 mL) na sobnoj temperaturi. Reakciona smeša je mešana preko noći, nakon čega je rastvarač uparen. Karbamati **3-2a-f** dobijeni su u obliku žutog ulja, nakon hromatografije na koloni SiO₂, eluiranjem smešom CHCl₃/MeOH različite polarnosti, u prinosu od 37 do 66%.

4.1.1. *tert*-Butil-2-aminoetilkarbamat (3-2a, n=2)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz diamina **3-1a** (3,6 g; 4 mL): Eluiranjem smešom CHCl₃/MeOH (9:1) dobijeno je 1,9 g (66%); ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ= 5.12, (bs, 1H); 3.10 (q, *J*=7.0 Hz, 2H); 2.72 (t, *J*=6.4 Hz, 2H); 1.59 (s, 2H); 1.37 (s, 9H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ= 156.3 (C); 79.2 (C); 42.9 (CH₂); 41.6 (CH₂); 28.3 (3CH₃). Dobijeni spektri su u saglasnosti sa literaturnim.^[113]

4.1.2. *tert*-Butil-4-aminobutilkarbamat (3-2b, n=4)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz diamina **3-1b** (5,3 g; 6,1 mL): Eluiranjem smešom CHCl₃/MeOH (9:1) dobijeno je 1,1 g (43%); IR (ATR): 3365, 2934, 2858, 1686, 1526, 1280, 1251, 1173, 780 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ= 5,09 (bs, 1H); 3,13 (m, 2H); 2,71 (t, 2H, *J*=6,2); 1,60-1,44 (m, 13H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ=155,9 (C); 78,6 (C); 41,4 (CH₂); 40,1 (CH₂); 33,4 (CH₂); 28,1 (3CH₃); 27,2 (CH₂); HRMS: *m/z* izračunato za [C₉H₂₀N₂O₂+H]⁺ 189,1597, nađeno 189,1596;

4.1.3. *tert*-Butil-6-aminoheksilkarbamat (3-2c, n=6)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz diamina **3-1c** (6,9 g): Eluiranjem smešom CHCl₃/MeOH (8:2) dobijeno je 1,1g (42%); IR (ATR): 3344, 2934, 2868, 1690, 1525, 1276, 1254, 1172, 751 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ =4,90 (s, 1H); 3,11-3,07 (m, 2H); 2,69 (t, 2H, *J*=7); 1,56-1,33 (m, 17H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ= 155,9 (C); 78,7 (C); 41,3 (CH₂); 40,2 (CH₂); 32,4 (CH₂); 29,8 (CH₂); 28,2 (3CH₃);

26,3 (CH₂); 26,2 (CH₂); HRMS: m/z izračunato za [C₁₁H₂₄N₂O₂+H]⁺ 217,1910, nađeno 217,1912;

4.1.4. *terc*-Butil-8-aminooktilkarbamat (3-2d, n=8)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz diamina **3-1d** (8,5 g): Eluiranjem smešom CHCl₃/MeOH (8:2) dobijeno je 1,3 g (58%); IR (ATR): 3367, 2924, 2853, 1688, 1523, 1249, 1172, 807 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ= 4,51 (bs, 1H); 3,09 (q, 2H, *J*=6,2); 2,68 (t, 2H, *J*=4,6); 1,51-1,36 (m, 6H); 1,44 (s, 9H); 1,36-1,20 (m, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ= 156,0 (C); 79,1 (C); 42,1 (CH₂); 40,6 (CH₂); 33,6 (CH₂); 29,9 (CH₂); 29,3 (CH₂); 29,2 (CH₂); 28,4 (3CH₃); 26,7 (CH₂); 26,6 (CH₂); HRMS: m/z izračunato za [C₁₃H₂₈N₂O₂+H]⁺ 245,2223, nađeno 245,2224;

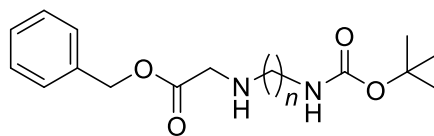
4.1.5. *terc*-Butil-10-aminodecilkarbamat (3-2e, n=10)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz diamina **3-2e** (10,3 g): Eluiranjem smešom CH₂Cl₂/MeOH (9:1) dobijeno je 1,2 g (37%); IR (ATR): 3367, 2924, 2854, 1690, 1524, 1283, 1249, 1175, 782 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ=4,65 (bs, 1H); 3,09 (q, 2H, *J*=6,2); 2,7 (t, 2H, *J*=6,8); 1,55-1,44 (m, 13H); 1,32-1,12 (m, 12H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ=155,9 (C); 78,8 (C); 41,7 (CH₂); 40,5 (CH₂); 29,9 (CH₂); 29,4 (2CH₂); 29,3 (CH₂); 29,2 (CH₂); 29,1 (CH₂); 28,3 (3CH₃); 26,7 (CH₂); 26,6 (CH₂); HRMS: m/z izračunato za [C₁₅H₃₂N₂O₂+H]⁺ 273,2536, nađeno 273,2546;

4.1.6. *terc*-Butil-12-aminododecilkarbamat (3-2f, n=12)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz diamina **3-2f** (12 g): Eluiranjem smešom CHCl₃/MeOH (8:2) dobijeno je 2,0 g (55%); IR (ATR): 3362, 2922, 2853, 1689, 1524, 1281, 1248, 1173, 722 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ=4,64 (bs, 1H); 3,10 (q, 2H, *J*=6,2); 2,68 (t, 2H, *J*=6,6); 1,55-1,38 (m, 12H); 1,33-1,23 (m, 17H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ=155,9 (C); 78,8 (C); 42,1 (CH₂); 40,5 (CH₂); 33,6 (CH₂); 29,9 (2CH₂); 29,4 (2CH₂); 29,3 (2CH₂); 29,1 (CH₂); 28,3 (3CH₃); 26,8 (CH₂); 26,7 (CH₂); HRMS: m/z izračunato za [C₁₇H₃₆N₂O₂+H]⁺ 301,2849, nađeno 301,2863;

4.2. Opšti postupak za sintezu benziloksi derivata (3-3a-f)



3-3a-f

U rastvor karbamata **3-2a-f** (2 mmol) i Et₃N (0,61 g, 0,83 mL, 6 mmol) u suvom CH₂Cl₂ (8 mL) na 0 °C, u toku jednog sata, ukapavan je prethodno pripremljen rastvor benzil-bromoacetata (0,37 g, 0,25 mL, 1,6 mmol) u suvom CH₂Cl₂ (2 mL). Reakciona smeša je mešana narednih 30 sati na sobnoj temperaturi. Organska faza je zatim isprana vodom (2 x 10 mL), zasićenim rastvorom NaCl (2 x 10 mL) i osušena iznad anh. Mg₂SO₄. Nakon toga rastvarač je uparen, a zaostali proizvod prečišćen hromatografijom na koloni. Eluiranjem smešom Tol/EtOAc dobijeni su proizvodi **3-3a-f** (39-62%) u vidu žutog ulja.

4.2.1. Benzil-2-(2-(terc-butoksikarbonilamino)etilamino)acetat (3-3a, n=2)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz karbamata **3-2a** (0,32 g): Eluiranjem smešom Tol/EtOAc (1:1) dobijeno je 271,0 mg (55%); ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ= 7,36 (s, 5H); 5,17 (s, 2H); 5,02 (bs, 2H); 3,45 (s, 2H); 3,19 (t, 2H, *J*=6,0 Hz); 2,74 (t, *J*=6,0 Hz, 2H); 1,44 (s, 9H); ¹³C (CDCl₃, 50 MHz): δ= 172,4 (C); 156,0 (C); 135,5 (C); 128,6 (2CH); 128,4 (3CH); 79,1 (C); 66,7 (CH₂); 50,4 (CH₂); 48,7 (CH₂); 40,1 (CH₂); 28,3 (3CH₃). Dobijeni spektri su u saglasnosti sa literaturnim.^[114]

4.2.2. Benzil-2-(4-(terc-butoksikarbonilamino)butilamino)acetat (3-3b, n=4)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz karbamata **3-2b** (0,38 g): Eluiranjem smešom Tol/EtOAc (1:1) dobijeno je 229,9 mg (41%); IR (ATR): 3338, 2933, 1740, 1704, 1521, 1174, 748 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ=7,36 (s, 5H); 5,16 (s, 2H); 4,70 (bs, 1H); 3,44 (s, 2H); 3,12-3,09 (m, 2H); 2,64-2,58 (m, 2H); 1,56-1,47 (m, 13H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ=172,4 (C); 155,9 (C); 135,5 (C); 128,6 (2CH); 128,3 (3CH); 78,6 (C); 66,5 (CH₂); 50,8 (CH₂); 49,0 (CH₂); 40,3 (CH₂); 28,3 (3CH₃); 27,6 (CH₂); 27,2 (CH₂); HRMS: *m/z* izračunato za [C₁₈H₂₈N₂O₄+H]⁺ 337,2122, nađeno 337,2131; Dobijeni spektri su u saglasnosti sa literaturnim.^[115]

4.2.6. Benzil-2-(12-(terc-butoksikarbonilamino)dodecilamino)acetat (3-3f, n=12)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz karbamata **3-2f** (0,6 g): Eluiranjem smešom Tol/EtOAc (6:4) dobijeno je 445,0 mg (62%); IR (ATR): 3353, 2923, 2855,

1731, 1521, 1177, 745 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta=7,36$ (s, 5H); 5,17 (s, 2H); 4,53 (bs, 1H); 3,45 (s, 2H); 3,09 (q, 2H, $J=6,2$); 2,59 (t, 2H, $J=7,2$); 1,60-1,44 (m, 13H); 1,33-1,14 (m, 16H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta=172,5$ (C); 160,0(C); 135,6 (C); 128,6 (2CH); 128,3 (3CH); 78,9 (C); 66,4 (CH_2); 50,9 (CH_2); 49,6 (CH_2); 40,6 (CH_2); 30,0 (CH_2); 29,5 (2 CH_2); 29,4 (2 CH_2); 29,2 (2 CH_2); 28,4 (3 CH_3); 27,1 (CH_2); 26,7 (CH_2); HRMS: m/z calcd for $[\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}]^+$ 449,3374, nađeno 449,3369;

4.2.3. Benzil-2-(6-(terc-butoksikarbonilamino)heksilamino)acetat (3-3c, n=6)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz karbamata **3-2c** (0,4 g): Eluiranjem smešom Tol/EtOAc (1:1) dobijeno je 235,9 mg (39%); IR (ATR): 3343, 2931, 2859,1740, 1707, 1523, 1173, 755 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta=7,34$ (s, 5H); 5,15 (s, 2H), 4,85 (bs, 1H); 3,43 (s, 2H); 3,09-3,06 (m, 2H); 2,58 (t, 2H, $J=6,8$); 1,54-1,34 (m, 17H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta=171,9$ (C); 155,5 (C); 135,1 (C); 128,1 (2CH); 127,9 (3CH); 78,3 (C); 65,9 (CH_2); 50,4 (CH_2); 48,9 (CH_2); 39,9 (CH_2); 29,4 (CH_2); 27,9 (3 CH_3); 26,3 (CH_2); 26,1 (CH_2); HRMS: m/z izračunato za $[\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}]^+$ 365,2435, nađeno 365,2445; Dobijeni spektri su u saglasnosti sa literaturnim.^[116]

4.2.4. Benzil-2-(8-(terc-butoksikarbonilamino)oktilamino)acetat (3-3d, n=8)

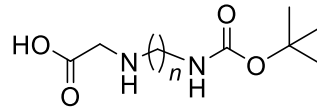
Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz karbamata **3-2d** (0,49 g): Eluiranjem smešom Tol/EtOAc (6:4) dobijeno je 364,0 mg (58%); IR (ATR): 3357, 2930, 2859, 1741, 1689, 1172, 737 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta=7,36$ (s, 5H); 5,17 (s, 2H); 3,45 (s, 2H); 3,14-3,04 (m, 2H); 2,59 (t, 2H, $J=7$); 1,56-1,26 (m, 22H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta=172,5$ (C); 155,9 (C); 135,6 (C); 128,6 (2CH); 128,3 (3CH); 78,9 (C); 66,4 (CH_2); 50,9 (CH_2); 49,5 (CH_2); 40,5 (CH_2); 30,0 (CH_2); 29,3 (CH_2); 29,1 (CH_2); 28,3 (3 CH_3); 27,0 (CH_2); 26,6 (CH_2); HRMS: m/z izračunato za $[\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}]^+$ 393,2748, nađeno 393,2753;

4.2.5. Benzil-2-(10-(terc-butoksikarbonilamino)decilamino)acetat (3-3e, n=10)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz karbamata **3-2e** (0,5 g): Eluiranjem smešom Tol/EtOAc (6:4) dobijeno je 286,2 mg (48%); IR (ATR): 3340, 2927, 2854, 1712, 1518, 1174, 735 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta=7,36$ (s, 5H); 5,17 (s, 2H); 4,52 (bs, 1H); 3,46 (s, 2H); 3,09 (q, 2H, $J=6,2$); 2,59 (t, 2H, $J=6,6$); 1,60-1,44 (m, 13H); 1,33-1,15 (m, 12H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta=172,5$ (C); 168,7(C); 135,6 (C); 128,6 (2CH); 128,4 (3CH); 78,3 (C); 66,5 (CH_2); 50,9 (CH_2); 49,6 (CH_2); 40,6

(CH₂); 30,0 (CH₂); 29,4 (2CH₂); 29,2 (2CH₂); 28,4 (3CH₃); 27,1 (CH₂); 26,7 (CH₂); HRMS: *m/z* izračunato za [C₂₄H₄₀N₂O₄+H]⁺ 421,3061, nađeno 421,3043;

4.3. Opšti postupak za sintezu kiselina (3-4a-f)



3-4a-f

U rastvor estera **3-3a-f** (0.8 mmol) u metanolu (20 mL) dodat je katalizator Pd/C (20 mg, 10 mol %) i dobijena suspenzija hidrogenizovana 4 h pod pritiskom od 50 psi H₂, na sobnoj temperaturi. Po završetku reakcije, suspenzija je procedena, a rastvarač uparen. Nakon uparavanja zaostale su kiseline **3-4a-f** (77-100%) u vidu belog praha, koje su bez prečišćavanja korišćene u sledećem reakcionom koraku.

4.3.1. 2-(2-(*tert*-butoksikarbonilamino)etilamino)sirćetna kiselina (3-4a, n=2)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz benziloksi derivata **3-2a** (0,25 g) i dobijeno je 174,5 mg (91%); Dobijeni spektri su u saglasnosti sa literaturnim.^[114]

¹H NMR (D₂O, 200 MHz): δ= 3,69 (2H); 3,47 (t, *J*=5,9, 2H); 3,23 (t, *J*=6,5, 2H); 1,48 (s, 9H).

4.3.2. 2-(4-(*tert*-butoksikarbonilamino)butilamino)sirćetna kiselina (3-4b, n=4)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz benziloksi derivata **3-2b** (0,27 g) i dobijeno je 191,1 mg (97%); t.t. 173,0-177,4 °C; IR(ATR): 3368, 2979, 2867, 1690, 1636, 1387, 1177 cm⁻¹; ¹H NMR (CD₃OD, 200 MHz): δ=3,50 (s, 2H); 3,10-2,88 (m, 4H); 1,79-1,68 (m, 2H); 1,60-1,31 (m, 11H); ¹³C NMR (CD₃OD, 50 MHz): δ=171,2 (C); 158,5 (C); 79,9 (C); 50,6 (CH₂); 48,2 (CH₂); 40,5 (CH₂); 28,8 (3CH₃); 28,0 (CH₂); 24,5 (CH₂); HRMS: *m/z* izračunato za [C₁₁H₂₂N₂O₄+H]⁺ 247,1652, nađeno 247,1653;

4.3.3. 2-(6-(*tert*-butoksikarbonilamino)heksilamino)sirćetna kiselina (3-4c, n=6)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz benziloksi derivata **3-2c** (0,29 g) i dobijeno je 220 mg (100%); t.t. 169,7-173,1 °C; IR (ATR): 3371, 2978, 2861, 1690, 1617, 1389, 1176 cm⁻¹; ¹H NMR (CD₃OD, 200 MHz): δ= 3,47 (s, 2H); 3,05-2,87 (m, 4H); 1,72-1,61 (m, 3H); 1,54-1,30 (m, 14H); ¹³C NMR (D₂O, 50 MHz): δ=170,9 (C); 158,5 (C); 79,8 (C); 50,6 (CH₂); (CH₂); 41,1 (CH₂); 30,7 (CH₂); 28,8 (3CH₃); 27,3 (CH₂); 27,1 (CH₂); HRMS: *m/z* izračunato za [C₁₃H₂₆N₂O₄+H]⁺ 275,1965, nađeno 275,1969;

4.3.4. 2-(8-(terc-butoksikarbonilamino)oktilamino)sirćetna kiselina (3-4d, n=8)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz benziloksi derivata **3-2d** (0,31 g) i dobijeno je 186,1 mg (77%); t.t. 119,5-121,7 °C; IR (ATR): 3362, 2978, 2856, 1689, 1596, 1386, 1176 cm^{-1} ; ^1H NMR (CD_3OD , 200 MHz): $\delta=3,59$ (s, 2H); 3,08-2,99 (m, 4H); 1,80-1,54 (m, 4H); 1,42 (s, 9H); 1,39-1,28 (m, 8H); ^{13}C NMR (D_2O , 50 MHz): $\delta=174,2$ (C); 161,3 (C); 79,0 (C); 56,8 (CH_2); 51,9 (CH_2); 50,2 (CH_2); 30,8 (CH_2); 30,4 (CH_2); 28,5 (CH_2); 28,3 (3 CH_3); 28,2 (CH_2); 21,8 (CH_2); 17,7 (CH_2); HRMS: m/z izračunato za $[\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}]^+$ 303,2278, nađeno 303,2275;

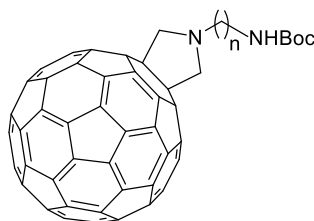
4.3.5. 2-(10-(terc-butoksikarbonilamino)decilamino)sirćetna kiselina (3-4e, n=10)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz benziloksi derivata **3-2e** (0,34 g) i dobijeno je 242,0 mg (100%); t.t. 120,3-123,5 °C; IR (ATR): 3380, 2924, 2854, 1691, 1564, 1370, 1176 cm^{-1} ; ^1H NMR (D_2O , 500 MHz): $\delta= 3,59$ (s, 2H); 3,01-2,95 (m, 4H); 1,73-1,64 (m, 2H); 1,41-1,31 (m, 23H); ^{13}C NMR (D_2O , 125 MHz): $\delta= 170,9$ (C); 158,7 (C); 79,9 (C); 50,7 (CH_2); 42,5 (CH_2); 41,1 (CH_2); 31,1 (CH_2); 30,7 (CH_2); 30,6 (CH_2); 30,5 (CH_2); 30,3 (CH_2); 28,9 (3 CH_3); 27,9 (CH_2); 27,7 (CH_2); 27,4 (CH_2); HRMS: m/z izračunato za $[\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}]^+$ 331,2591, nađeno 331,2606;

4.3.6. 2-(12-(terc-butoksikarbonilamino)dodecilamino)sirćetna kiselina (3-4f, n=12)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz benziloksi derivata **3-2f** (0,36 g) i dobijeno je 275,2 mg (96%); t.t. 164,5-167,3 °C ; IR (ATR): 3380, 2920, 2852, 172, 1691, 1382, 1174 cm^{-1} ; ^1H NMR (CD_3OD , 200 MHz): $\delta= 3,46$ (s, 2H); 3,04-2,93 (m, 4H); 1,74-1,64 (m, 3H); 1,42-1,30 (m, 26H); ^{13}C NMR (CD_3OD , 50 MHz): $\delta= 170,7$ (C); 168,9 (C); 79,7 (C); 50,6 (CH_2); 41,3 (CH_2); 30,9 (CH_2); 30,7 (CH_2); 30,5 (CH_2); 30,2 (CH_2); 28,9 (3 CH_3); 27,8 (CH_2); 27,5 (CH_2); 27,2 (CH_2); HRMS: m/z izračunato za $[\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}]^+$ 359.2904, nađeno 359,2918;

4.4. Opšti postupak za sintezu Boc-zaštićenih aminoalkil fuleropirolidina (3-5a-f)



3-5a-f

Suspenzija C₆₀ (**2-1**) (72 mg, 1 mmol), odgovarajuće kiseline **3-4a-f** (0,1 mmol) i paraformaldehida (15 mg, 0,5 mmol) refluktovana je u toluenu (100 mL) tokom 45 min. Po završetku reakcije smeša je ohlađena, rastvarač uparen, a ostatak prečišćen na koloni SiO₂. Gradijentnim eluiranjem Tol→Tol/EtOAc (9/1) izolovani su proizvodi **3-5a-f**, koji su zatim precipitovani metanolom iz koncentrovanog rastvora CH₂Cl₂/CS₂, u prinosima od 21-36%.

4.4.1. Boc-zaštićeni aminoetil fuleropirolidin (3-5a, n=2)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz kiseline **3-4a** (22 mg) i dobijeno je 24,5 mg (27%); Dobijeni spektri su u saglasnosti sa literaturnim.^[117] UV-VIS (C₆H₁₂): λ_{\max} (nm): 272, 327, 427; IR (ATR): 3355, 2980, 2790, 1705, 1510, 1120, 770, 525, 475 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 5,25 (bs, 1H); 4,45 (s, 4H); 3,67 (m, 2H); 3,24 (t, 2H, $J=5,9$ Hz); 1,49 (s, 9H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 154,8 (C); 149,1 (C_f(12)); 147,3 (C_f(17)); 146,3 (C_f(7)); 146,1 (C_f(11)); 146,0 (C_f(16)); 145,7 (C_f(5)); 145,5 (C_f(9)); 145,3 (C_f(15)); 144,6 (C_f(8)); 143,1 (C_f(6)); 142,7 (C_f(14)); 142,2 (C_f(4)); 141,9 (C_f(12,13)); 140,2 (C_f(10)); 136,3 (C_f(3)); 70,7 (2C); 67,9 (2CH₂); 66,0 (CH₂); 54,4 (CH₂); 28,6 (3CH₃);

4.4.2. Boc-zaštićeni aminobutil fuleropirolidin (3-5b, n=4)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz kiseline **3-4b** (25 mg) i dobijeno je 19,5 mg (21%); UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{\max} (nm): 253, 309, 320, 431; IR (ATR): 3440, 2927, 2777, 1708, 1428, 1166, 526 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 4,88 (bs, 1H); 4,41 (s, 4H); 3,34-3,25 (m, 2H); 3,11 (t, 2H, $J=7$); 1,98 (quintet, 2H, $J=7$); 1,85 (quintet, 2H, $J=7$); 1,45 (s, 9H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 155,8 (C); 154,8 (C_f(12)); 147,2 (C_f(17)); 146,2 (C_f(7)); 146,0 (C_f(11)); 145,9 (C_f(16)); 145,6 (C_f(5)); 145,3 (C_f(9)); 144,5 (C_f(15)); 143,0 (C_f(8)); 142,6 (C_f(6)); 142,2 (C_f(14)); 141,9 (C_f(4)); 141,8 (C_f(12,13)); 140,8 (C_f(10)); 136,2 (C_f(3)); 78,9 (C); 70,5 (2C); 67,8 (2CH₂); 54,3 (CH₂); 40,5 (CH₂); 28,4 (3CH₃); 28,0 (CH₂); 26,2 (CH₂); HRMS: m/z izračunato za [C₇₁H₂₂N₂O₂+H]⁺ 935,1754, nađeno 935,1785.

4.4.3. Boc-zaštićeni aminoheksil fuleropirolidin (3-5c, n=6)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz kiseline **3-4c** (27 mg) i dobijeno je 34,7 mg (36%); UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{\max} (nm): 252, 308, 322, 432; IR (ATR): 3442, 2928, 2775, 1688, 1428, 1166, 526. cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ =4,55 (bs, 1H); 4,39 (s, 4H); 3,19-3,18 (m, 2H); 3,07 (t, 2H, $J=7.5$); 1,95 (quintet, 2H); 1,68-1,58 (m, 4H); 1,54-1,49 (m, 11H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ =155,7 (C); 154,9 (C_f(12));

147,2 (C_f(17)); 146,1 (C_f(7)); 146,0 (C_f(11)); 145,9 (C_f(16)); 145,6 (C_f(5)); 145,3 (C_f(9)); 144,5 (C_f(15)); 142,9 (C_f(8)); 142,5 (C_f(6)); 142,1 (C_f(14)); 141,9 (C_f(4)); 141,8 (C_f(12,13)); 140,1 (C_f(10)); 136,1 (C_f(3)); 78,8 (C); 70,5 (2C); 67,9 (2CH₂); 54,9 (CH₂); 40,6 (CH₂); 30,2 (CH₂); 28,8 (CH₂); 28,4 (3CH₃); 27,4 (CH₂); 26,8 (CH₂); HRMS: *m/z* izračunato za [C₇₃H₂₈N₂O₂+H]⁺ 963,2067, nađeno 963,2066;

4.4.4. Boc-zaštićeni aminoktil fulleropirolidin (3-5d, n=8)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz kiseline **3-4d** (30 mg) i dobijeno je 22,8 mg (23%); UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (nm): 253, 308, 320, 430; IR (ATR): 3446, 2928, 2796, 1703, 1513, 1171, 737 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ=4,44 (bs, 1H); 4,39 (s, 4H); 3,14-3,10 (m, 2H); 3,08-3,05 (m, 2H); 1,96-1,90 (m, 2H); 1,65-1,59 (m, 2H); 1,53-1,43 (m, 11H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ=155,5 (C); 154,9 (C_f(12)); 147,1 (C_f(17)); 146,1 (C_f(7)); 146,0 (C_f(11)); 145,5 C_f(16)); 145,3 (C_f(5)); 145,2 (C_f(9)); 144,4 (C_f(15)); 143,0 (C_f(8)); 142,5 (C_f(6)); 142,1 (C_f(14)); 141,9 (C_f(4)); 141,8 (C_f(12,13)); 140,0 (C_f(10)); 136,1 (C_f(3)); 78,9 (C); 70,5 (2C); 67,9 (2CH₂); 55,0 (CH₂); 40,6 (CH₂); 30,21 (CH₂); 29,7 (CH₂); 29,4 (CH₂); 28,9 (CH₂); 28,3 (3CH₃); 27,7 (CH₂); 26,9 (CH₂); HRMS: *m/z* izračunato za [C₇₅H₃₂N₂O₂+H]⁺ 991,2380, nađeno 991,2386;

4.4.5. Boc-zaštićeni aminodecil fulleropirolidin (3-5e, n=10)

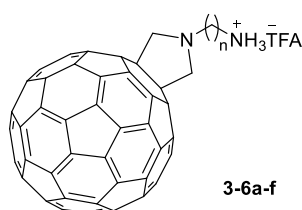
Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz kiseline **3-4e** (33 mg) i dobijeno je 27,5 mg (27%); UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (nm): 253, 309, 321, 430; IR (ATR): 3446, 2928, 2855, 1703, 1513, 1171, 737 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ=4,72 (bs, 1H); 4,41(s, 4H); 3,12-3,04 (m, 2H); 2,02-1,87 (m, 2H); 1,57-1,13 (m, 24H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ=155,9 (C); 155,0 (C_f(12)); 147,3 (C_f(17)); 146,2 (C_f(7)); 146,0 (C_f(11)); 145,7 (C_f(16)); 145,4 (C_f(5)); 145,3 (C_f(9)); 144,6 (C_f(15)); 143,1 (C_f(8)); 142,6 (C_f(6)); 142,3 (C_f(14)); 142,1 (C_f(4)); 141,9 (C_f(12,13)); 140,1 (C_f(10)); 136,2 (C_f(3)); 78,9 (C); 70,5 (2C); 68,0 (2CH₂); 55,3 (CH₂); 40,6 (CH₂); 30,1 (2CH₂); 29,6 (2CH₂); 29,3 (CH₂); 28,9 (CH₂); 28,4 (3CH₃); 27,7 (CH₂); 26,8 (CH₂); MALDI/TOF: *m/z* izračunato za [C₇₇H₃₆N₂O₂+H]⁺ 1021,2873, nađeno 1021,2882;

4.4.6. Boc-zaštićeni aminododecil fulleropirolidin (3-5f, n=12)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz kiseline **3-4f** (36 mg) i dobijeno je 24,1 mg (23%); UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (nm): 254, 310, 322, 432; IR (ATR): 3448, 3366, 2927, 1741, 1464, 1174 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ= 4,39 (s, 4H); 3,09-3,05 (s, 2H); 1,96-1,90 (m, 2H); 1,64-1,90 (s, 2H); 1,49-1,30 (s, 25H); ¹³C NMR

(CDCl₃, 125 MHz): δ =155,1 (C_f(12)); 147,3 (C_f(17)); 146,3 (C_f(7)); 146,1 (C_f(11)); 146,0 (C_f(16)); 145,7 (C_f(5)); 145,5 (C_f(9)); 144,6 (C_f(15)); 143,1 (C_f(8)); 142,7 (C_f(6)); 142,3 (C_f(14)); 142,1 (C_f(4)); 141,9 (C_f(12,13)); 140,2 (C_f(10)); 136,3 (C_f(3)); 70,7 (2C); 68,1 (2CH₂); 55,2 (CH₂); 40,7 (CH₂); 30,4 (CH₂); 29,9 (4CH₂); 29,6 (2CH₂); 29,1 (CH₂); 28,4 (3CH₃); 27,9 (CH₂); 27,0 (CH₂); HRMS: m/z izračunato za [C₇₉H₄₀N₂O₂+H]⁺ 1049,2482, nađeno 1049,2488;

4.5. Opšti postupak za sintezu fulleropirolidinskih alkil-amonijum soli (3-6a-f)



Rastvoru jedinjenja **3-5a-f** (0,02 mmol) u CH₂Cl₂ (0,2 mL) dodata je TFA (0,4 mL) i reakcija je mešana na sobnoj temperaturi u toku 2 h. Rastvarači su nakon toga upareni, a višak trifluorsirćetne kiseline uklonjen je azeotropnom destilacijom sa toluenom. Zaostale su soli **3-6a-f** u vidu braon praha, u gotovo kvantitativnom prinosu.

4.5.1. Fulleropirolidinska amonijumva so (3-6a, n=2)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz fulleropirolidina **3-5a** (18,1 mg) i dobijeno je 17,0 mg (94%); Dobijeni spektri su u saglasnosti sa literaturnim.^[118] UV-VIS (MeOH): λ_{\max} (nm): 255, 326, 431; IR (ATR): 2948, 1675, 1615, 788, 726, 527 cm⁻¹;

4.5.2. Fulleropirolidinska amonijumva so (3-6b, n=4)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz fulleropirolidina **3-5b** (18,7 mg) i dobijeno je 19,0 mg (100%); UV-VIS (MeOH): λ_{\max} (nm): 254, 308, 320, 431; IR (ATR): 2946, 1675, 1200, 798, 722, 525 cm⁻¹; HRMS: m/z izračunato za [C₆₆H₁₄N₂+H]⁺ 835,1230, nađeno 835,1228;

4.5.3. Fulleropirolidinska amonijumva so (3-6c, n=6)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz fulleropirolidina **3-5c** (19,2 mg) i dobijeno je 19,5 mg (100%); UV-VIS (MeOH): λ_{\max} (nm): 254, 309, 322, 430; IR (ATR): 2915, 1668, 1167, 794, 725, 523 cm⁻¹; HRMS: m/z izračunato za [C₆₈H₁₈N₂+H]⁺ 863,1543, nađeno 863,1527;

4.5.4. Fuleropiroolidinska amonijumva so (3-6d, n=8)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz fuleropiroolidina **3-5d** (19,8 mg) i dobijeno je 15,5 mg (97%); UV-VIS (MeOH): λ_{\max} (nm): 252, 306, 321, 431; IR (ATR): 2926, 1666, 1180, 798, 720, 522 cm^{-1} ; HRMS: m/z izračunato za $[\text{C}_{70}\text{H}_{22}\text{N}_2+\text{H}]^+$ 891,1856, nađeno 891,1851;

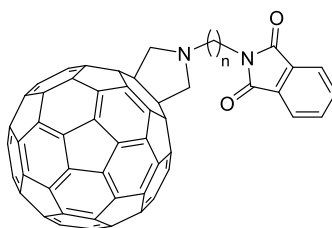
4.5.5. Fuleropiroolidinska amonijumva so (3-6e, n=10)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz fuleropiroolidina **3-5e** (20,4 mg) i dobijeno je 20,7 mg (100%); UV-VIS (MeOH): λ_{\max} (nm): 254, 309, 320, 432; IR (ATR): 2928, 1673, 1137, 796, 721, 523 cm^{-1} ; HRMS: m/z izračunato za $[\text{C}_{72}\text{H}_{26}\text{N}_2+\text{H}]^+$ 919,2169, nađeno 919,2129;

4.5.6. Fuleropiroolidinska amonijumva so (3-6f, n=12)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz fuleropiroolidina **3-5f** (20,9 mg) i dobijeno je 21,2 mg (100%); UV-VIS (MeOH): λ_{\max} (nm): 253, 308, 322, 432; IR (ATR): 2923, 1683, 1181, 557 cm^{-1} HRMS: m/z izračunato za $[\text{C}_{74}\text{H}_{30}\text{N}_2+\text{H}]^+$ 947,2482 nađeno 947,2483;

4.6. Opšti postupak za sintezu fuleropiroolidin-ftalimid dijada 3-7a-f



3-7a-f

Suspencija **3-6a-f** (0.015 mmol) i anhidrida ftalne kiseline (2,2 mg, 0.015 mmol) u smeši AcOH/Pyr, 3:2 (1 mL) ozračivana je 30 minuta u mikrotalasnom reaktoru, sa unutrašnjom temperaturom od 130 °C i primenjenim pulsom snage 300W. Azeotropnom destilacijom sa toluenom, dobijena reakciona smeša je uparena do suva. Čvrsti proizvod je prečišćen hromatografijom na koloni silka-gela, uz upotrebu smeše Tol/EtOAc (9/1) kao eluenta. Naknadnom precipitacijom iz visoko koncentrovanog rastvora $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ pomoću metanola, dobijeni su proizvodi **3-7a-c** u vidu braon praha u prinosima od 40 do 59%.

4.6.1. Dijada (3-7a, n=2)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz soli **3-6a** (12,1 mg) i dobijeno je 8.3 mg (59%); UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm): 254, 308, 320, 431, 704; IR(ATR): 3464,

2926, 1711, 1391, 717 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta=7,89-7,87$ (m, 2H); 7,73-7,71 (m, 2H); 4,48 (s, 4H); 4,27 (t, 2H, $J=6$); 3,47 (t, 2H, $J=6$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): $\delta=168,5$ (2C); 154,7 ($\text{C}_f(12)$); 147,2 ($\text{C}_f(17)$); 146,2 ($\text{C}_f(7)$); 146,1 ($\text{C}_f(11)$); 146,0 ($\text{C}_f(16)$); 145,3 ($\text{C}_f(5)$); 145,2 ($\text{C}_f(9)$); 144,5 ($\text{C}_f(15)$); 143,0 ($\text{C}_f(8)$); 142,5 ($\text{C}_f(6)$); 142,1 ($\text{C}_f(14)$); 142,0 ($\text{C}_f(4)$); 141,8 ($\text{C}_f(12,13)$); 140,0 ($\text{C}_f(10)$); 136,1 ($\text{C}_f(3)$); 133,9 (2C); 132,3 (2CH); 123,4 (2CH); 70,6 (2C); 67,8 (2 CH_2); 50,9 (CH_2); 36,6 (CH_2); HRMS: m/z izračunato za $[\text{C}_{72}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}]^+$ 937,0971, nađeno 937, 0993;

4.6.2. Dijada (3-7b, n=4)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz soli **3-6b** (12,5 mg) i dobijeno je 5,8 mg (40%); UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm): 253, 309, 321, 430, 703; IR (ATR): 3453, 2927, 2854, 1710, 1395, 710 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta=7,88-7,82$ (m, 2H); 7,75-7,69 (m, 2H); 4,38 (s, 4H); 3,88 (t, 2H, $J=6$); 3,13 (t, 2H, $J=6$); 2,08-1,94 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta=163,5$ (2C); 154,8 ($\text{C}_f(12)$); 146,1 ($\text{C}_f(11)$); 145,9 ($\text{C}_f(16)$); 145,3 ($\text{C}_f(5)$); 145,1 ($\text{C}_f(9)$); 144,4 ($\text{C}_f(15)$); 143,0 ($\text{C}_f(8)$); 142,5 ($\text{C}_f(6)$); 142,1 ($\text{C}_f(14)$); 141,9 ($\text{C}_f(4)$); 141,7 ($\text{C}_f(12,13)$); 140,0 ($\text{C}_f(10)$); 136,1 ($\text{C}_f(3)$); 133,7 (2C); 132,1 (2CH); 123,0 (2CH); 70,4 (2C); 67,7 (2 CH_2); 54,1 (CH_2); 37,6 (CH_2); 26,6 (CH_2); 26,0 (CH_2); HRMS: m/z izračunato za $[\text{C}_{74}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}]^+$ 965,1284, nađeno 965,1285;

4.6.3. Dijada (3-7c, n=6)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz soli **3-6c** (12,9 mg) i dobijeno je 7,5 mg (51%); UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm): 253, 308, 320, 430, 703; IR (ATR): 3442, 2928, 2852, 1688, 1521, 718 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta=7,87-7,81$ (m, 2H); 7,76-7,69 (m, 2H); 4,39 (s, 2H); 3,77 (t, 2H, $J=7,2$); 3,08 (t, 2H, $J=7,2$); 1,95-1,46 (m, 12H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta=167,8$ (2C); 155,1 ($\text{C}_f(12)$); 147,3 ($\text{C}_f(17)$); 146,2 ($\text{C}_f(7)$); 146,0 ($\text{C}_f(11)$); 145,4 ($\text{C}_f(16)$); 145,2 ($\text{C}_f(5)$); 145,1 ($\text{C}_f(9)$); 144,5 ($\text{C}_f(15)$); 143,0 ($\text{C}_f(8)$); 142,5 ($\text{C}_f(6)$); 142,2 ($\text{C}_f(14)$); 142,0 ($\text{C}_f(4)$); 141,8 ($\text{C}_f(12,13)$); 140,1 ($\text{C}_f(10)$); 136,2 ($\text{C}_f(3)$); 133,8 (2C); 132,1 (2CH); 123,2 (2CH); 70,6 (2C); 67,9 (2 CH_2); 54,9 (CH_2); 37,9 (CH_2); 28,6 (2 CH_2); 27,2 (CH_2); 26,8 (CH_2); HRMS: m/z izračunato za $[\text{C}_{76}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}]^+$ 993,1597, nađeno 993,1593;

4.6.4. Dijada (3-7d, n=8)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz soli **3-6d** (13,4 mg) i dobijeno je 6,9 mg (45%); UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm): 254, 310, 322, 432, 704; IR (ATR): 3457, 2925, 2851, 1711, 1393, 717 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta=7,86-7,79$ (m, 2H);

7,74-7,66 (m, 2H); 4,39 (s, 4H); 3,71 (t, 2H, $J=7,6$); 3,06 (t, 2H, $J=7,6$); 2,03-1,86 (2H); 1,80-1,39 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta=168,3$ (2C); 155,1 ($\text{C}_f(12)$); 147,2 ($\text{C}_f(17)$); 146,2 ($\text{C}_f(7)$); 146,1 ($\text{C}_f(11)$); 145,9 ($\text{C}_f(16)$); 145,6 ($\text{C}_f(5)$); 145,3 ($\text{C}_f(9)$); 145,2 ($\text{C}_f(15)$); 144,5 ($\text{C}_f(8)$); 142,5 ($\text{C}_f(6)$); 142,2 ($\text{C}_f(14)$); 142,0 ($\text{C}_f(4)$); 141,8 ($\text{C}_f(12,13)$); 140,1 ($\text{C}_f(10)$); 136,2 ($\text{C}_f(3)$); 133,8 (2C); 132,2 (2CH); 123,1 (2CH); 70,6 (2C); 67,9 (2CH₂); 55,1 (CH₂); 37,9 (CH₂); 29,5 (2CH₂); 29,2 (2CH₂); 28,8 (CH₂); 28,6 (CH₂); 27,6 (CH₂); 26,8 (CH₂); HRMS: m/z izračunato za $[\text{C}_{78}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}]^+$ 1021,1910, nađeno 1021,1912;

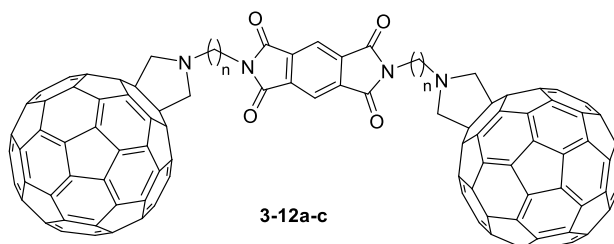
4.6.5. Dijada (3-7e, n=10)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz soli **3-6e** (13,8 mg) i dobijeno je 9,1 mg (58%); UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm): 252, 308, 322, 432, 704; IR (ATR): 3464, 2926, 2851, 1711, 1394, 718 ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta=7,86$ -7,75 (m, 2H); 7,72-7,68 (m, 2H); 4,40 (s, 4H); 3,69 (t, 2H, $J=7,5$); 3,07 (t, 2H, $J=7,5$); 2,01-1,86 (m, 2H); 1,72-1,24 (m, 14H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta=168,3$ (2C); 155,1 ($\text{C}_f(12)$); 147,2 ($\text{C}_f(17)$); 146,2 ($\text{C}_f(7)$); 146,1 ($\text{C}_f(11)$); 146,0 ($\text{C}_f(16)$); 145,4 ($\text{C}_f(5)$); 145,3 ($\text{C}_f(9)$); 145,2 ($\text{C}_f(15)$); 144,5 ($\text{C}_f(8)$); 142,5 ($\text{C}_f(6)$); 142,2 ($\text{C}_f(14)$); 142,0 ($\text{C}_f(4)$); 141,8 ($\text{C}_f(12,13)$); 140,1 ($\text{C}_f(10)$); 136,2 ($\text{C}_f(3)$); 133,8 (2C); 132,2 (2CH); 123,1 (2CH); 70,6 (2C); 67,9 (2CH₂); 55,1 (CH₂); 38,0 (CH₂); 29,6 (CH₂); 29,5 (CH₂); 29,2 (2CH₂); 28,9 (CH₂); 28,6 (CH₂); 27,0 (CH₂); 26,9 (CH₂); HRMS: m/z izračunato za $[\text{C}_{80}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}]^+$ 1049,2223, nađeno 1049,2234;

4.6.6. Dijada (3-7f, n=12)

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz soli **3-6f** (14,2 mg) i dobijeno je 9,2 mg (57%); UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm): 253, 309, 320, 431, 703; IR(ATR): 3662, 2926, 2855, 1688, 1386, 720 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta=7,85$ -7,83 (m, 2H); 7,71-7,69 (m, 2H); 4,41 (s, 4H); 3,68 (t, 2H, $J=7,4$); 3,08 (t, 2H, $J=7,4$); 1,98-1,92 (2H); 1,69-1,59 (m, 4H); 1,51-1,45 (2H); 1,45-1,32 (12H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): $\delta=168,5$ (2C); 155,2 ($\text{C}_f(12)$); 147,3 ($\text{C}_f(17)$); 146,2 ($\text{C}_f(7)$); 146,1 ($\text{C}_f(11)$); 146,0 ($\text{C}_f(16)$); 145,7 ($\text{C}_f(5)$); 145,4 ($\text{C}_f(9)$); 145,3 ($\text{C}_f(15)$); 144,6 ($\text{C}_f(8)$); 142,6 ($\text{C}_f(6)$); 142,3 ($\text{C}_f(14)$); 142,1 ($\text{C}_f(4)$); 141,9 ($\text{C}_f(12,13)$); 140,1 ($\text{C}_f(10)$); 136,2 ($\text{C}_f(3)$); 133,8 (2C); 132,2 (2CH); 123,1 (2CH); 70,7 (2C); 68,0 (2CH₂); 55,2 (CH₂); 38,1 (CH₂); 29,6 (3CH₂); 29,5 (CH₂); 29,2 (2CH₂); 28,8 (CH₂); 28,6 (CH₂); 27,7 (CH₂); 26,9 (CH₂); HRMS: m/z izračunato za $[\text{C}_{82}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}]^+$ 1077,2536, nađeno 1077,2550.

4.7. Opšti postupak za sintezu fulleropiroolidin-piromelitičnih trijada 3-12a-c



Suspencija **3-6a-c** (0,01 mmol) i anhidrida piromelitične kiseline (1,1 mg, 0.005 mmol) u smeši AcOH/hinolin (1:1) (1,2 mL) ozračivana je u mikrotalasnom reaktoru 30 min, na temperaturi od 130 °C i primenjenom pulsu od 300 W. Proizvod je precipitovan dodatkom metanola u reakcionu smešu, a nakon centrifugiranja je prečišćen vakuum hromatografijom, koristeći smešu Tol-EtOAc (9/1) kao eluent. Ponovnom precipitacijom proizvoda pomoću metanola, iz koncentrovanog rastvora u CHCl₃, dobijene su trijade **3-12a-c** u vidu braon praha, sa prinosom od 42-55%.

4.7.1. Trijada 3-12a

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz soli **3-6a** (8 mg) i dobijeno je 5 mg (55%); UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} = 405, 430, 704; IR(ATR): 2930, 1719, 1370, 1093, 760, 481 cm⁻¹; ¹H (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,37 (s, 2H); 4,48 (s, 4H); 4,47 (s, 4H), 4,34-4,28 (m, 2H), 3,50-3,44 (m, 2H); ¹³C (CDCl₃, 125 MHz): δ = 166,2 (4C); 154,8 (C_F-12); 147,5 (C_F-17); 146,4 (C_F-7); 146,1 (C_F-11); 145,6 (C_F-16); 145,5 (C_F-5); 144,7 (C_F-9); 143,3 (C_F-15); 142,8 (C_F-8); 142,2 (C_F-6); 142,1 (C_F-14); 142,0 (C_F-4); 141,8 (C_F-12,13); 141,1 (C_F-10); 140,3 (C_F-3); 138,8 (4C), 136,2 (4C); 118,9 (2CH); 70,8 (4C); 67,5 (4CH₂); 37,5 (2CH₂); 33,8 (2CH₂); MALDI/TOF: m/z izračunato za [C₁₃₈H₁₈N₄O₄+H]⁺ 1796, nađeno 1796;

4.7.2. Trijada 3-12b

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz soli **3-6b** (8,3 mg) i dobijeno je 4.0 mg (42%); UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} = 405, 430, 704; IR (ATR): 2925, 1719, 1368, 1118, 728, 526 cm⁻¹; ¹H (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,24 (s, 2H); 4,36 (s, 8H); 3,94 (t, 4H, $J=6,5$); 3,13 (t, 4H, $J=7,5$); 2,12-2,07 (m, 4H); 1,99-1,94 (m, 4H); ¹³C (CDCl₃, 125 MHz): δ = 165,6 (4C); 154,5 (C_F-12); 147,0 (C_F-17); 146,0 (C_F-7); 145,8 (C_F-11); 145,7 (C_F-16); 145,4 (C_F-5); 145,2 (C_F-9); 145,0 (C_F-15); 144,3 (C_F-8); 142,9 (C_F-6); 142,4 (C_F-14); 142,0 (C_F-4); 141,8 (C_F-12,13); 141,7 (C_F-10); 140,0 (C_F-3); 137,0 (4C); 136,0 (4C);

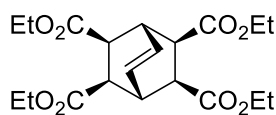
118,0 (2CH); 70,3 (4C); 67,7 (4CH₂); 53,8 (2CH₂); 38,3 (2CH₂); 26,4 (2CH₂); 26,1 (2CH₂); MALDI/TOF: *m/z* izračunato za [C₁₄₂H₂₆N₄O₄+H]⁺ 1853, nađeno 1853;

4.7.3. Trijada 3-12c

Jedinjenje je sintetisano prema opštem postupku iz soli **3-6ac** (8,6 mg) i dobijeno je 4.2 mg (43%); IR (ATR): 2933, 1721, 1365, 1118, 731, 525 cm⁻¹; UV/VIS (CHCl₃): λ_{max}= 405, 430, 704; ¹H (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,21 (s, 2H); 4,37 (s, 8H); 3,79 (t, 4H, *J*=7); 3,07(t, 4H, *J*=7.5); 1,96-1,90 (m, 4H); 1,86-1,79 (m, 4H); 1,74-1,68 (m, 4H); 1,58-1,52 (m, 4H); ¹³C (CDCl₃, 125 MHz): δ= 165,6 (4C); 154,7 (C_F-12); 147,0 (C_F-17); 146,0 (C_F-7); 145,8 (C_F-11); 145,8 (C_F-16); 145,4 (C_F-5); 145,2 (C_F-9); 145,0 (C_F-15); 144,3 (C_F-8); 142,9 (C_F-6); 142,4 (C_F-14); 142,0 (C_F-4); 141,8 (C_F-12,13); 141,7 (C_F-10); 140,0 (C_F-3); 137,0 (4C); 136,0 (4C); 117,8 (2CH); 70,4 (4C); 67,7 (4CH₂); 54,6 (2CH₂); 38,4 (2CH₂); 28,7 (2CH₂); 28,5 (2CH₂); 27,1 (2CH₂); 26,8 (2CH₂); MALDI/TOF: *m/z* izračunato za [C₁₄₆H₃₄N₄O₄+H]⁺ 1909, nađeno 1909;

4.8. Sinteza prekursorsora antracenske trijade

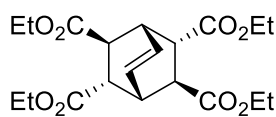
4.8.1. (1*R*,2*R*,3*S*,4*R*,5*R*,6*S*)-tetraetil biciklo[2.2.2]okt-7-en-2,3,5,6-tetrakarboksilat (3-15)



U suspenziju anhidrida **3-14** (11g; 44,3 mmol) u EtOH (100 mL) dodata je koncentrovana sumporna kiselina (0,3 mL). Reakciona smeša je zagrevana da ključa u toku 48 h nakon čega je rastvarač uparen, a ostatak rastvoren u CH₂Cl₂. Organski sloj je zatim ispran zasićenim rastvorom NaHCO₃ i vodom. Nakon uparavanja proizvod **3-15** je dobijen u prinosu od 14,7 g (82%), kao beli prah.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 6,46–6,33 (m, 2H), 4,19–3,94 (m, 8H), 3,39–3,25 (m, 2H), 3,04 (m, 4H), 1,22 (t, *J* = 7,1 Hz, 12H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ 171,7, 130,6, 60,7, 46,5, 35,5, 14,0. HRMS: *m/z* izračunato za [C₂₀H₂₉O₈+H]⁺ 397,1859, nađeno 397,1860.

4.8.2. (1*R*,2*S*,3*S*,4*R*,5*S*,6*S*)-tetraetil biciklo[2.2.2]okt-7-en-2,3,5,6-tetrakarboksilat (3-16)

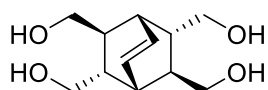


U suvi etanol (50 mL) je pod argonom dodat natrijum (10 mg; 0,4 mmol). Nakon što je celokupna količina Na rastvorena, u reakcionu smešu je dodat izomer **3-15** (1 g; 2,5 mmol) i smeša

zagrevana da ključa u toku 24h. Rastvarač je zatim uparen, a čvrsti ostatak rastvoren u hloroformu (50 mL). Hloroformski sloj je potom ispran vodom (2x50 mL), osušen iznad anh. Na₂SO₄ i uparen do suva, pri čemu je dobijeno 720 mg (72%) proizvoda **3-16** u vidu žutog ulja. Jedinjenje **3-16** je u sledećem koraku korišćeno bez prečišćavanja.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ= 6,40–5,97 (m, 2H), 4,30–3,86 (m, 8H), 3,50 (dt, *J* = 5,1; 2,9 Hz, 2H), 3,16 (dt, *J* = 8,8; 4,4 Hz, 2H), 2,93 (dd, *J* = 5,8, 2,9 Hz, 2H), 1,32–1,19 (m, 12H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ= 173,4, 172,3, 133,0, 61,1, 61,0, 60,9, 45,3, 40,8, 35,3, 14,2, 14,1; HRMS: *m/z* izračunato za [C₂₀H₂₉O₈+Na]⁺ 419,1676, nađeno 419,1672.

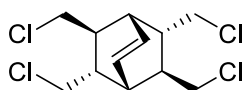
4.8.3. (1*R*,2*S*,3*S*,4*R*,7*S*,8*S*)-biciklo[2.2.2]okt-5-en-2,3,7,8-tetraoltetrametanol (**3-17**)



U suspenziju litijum-aluminijum hidrida (5,8 g; 16 mmol) u suvom THF-u (150 mL) ukapan je rastvor **3-16** (3,8 g; 9,6 mmol) u suvom THF-u (50 mL) na 0 °C, pod argonom. Reakciona smeša je zatim refluktovana u toku 48 h. Reakcija je nakon hlađenja, prekinuta dodatkom zasićenog rastvora Na₂SO₄. Dobijeni beli precipitat je odvojen ceđenjem reakcione smeše kroz sloj silika-gela, nakon čega je filtrat uparen. Zaostao je proizvod **3-17** (2,1 g, 95%) u vidu žutog viskoznog ulja, koje stajanjem kristališe. Dobijeni proizvod je dalje korišćen bez prečišćavanja.

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ= 6,35–6,32 (m, 2H), 3,69–3,35 (m, 4H), 3,34–3,25 (m, 4H), 2,66–3,64 (m, 4H), 1,54–1,50 (m, 2H); 1,23–1,17 (m, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ= 135,1, 66,9, 63,3, 44,3, 37,9, 33,6;

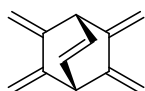
4.8.4. 5,6,7,8-Tetrakis(hlorometil)biciklo[2.2.2]-2-okten (**3-18**)



U rastvor jedinjenja **3-17** (2 g; 8,7 mmol) u piridinu (3,28 g; 26,9 mmol) na 0 °C, ukapan je SOCl₂ (2,45 g; 31,3 mmol), nakon čega je reakciona smeša zagrejana na 80 °C. Zatim je dodat drugi alikvot SOCl₂ (3,7g; 46,98 mmol) i reakciona smeša zagrevana još dva sata na istoj temperaturi. Smeša je zatim neutralisana sa 100 mL destilovane vode, dodat je metilen-hlorid, a organski sloj ispran sa NaHCO₃ i vodom. Posle sušenja organskog ekstrakta iznad anhidrovanog Na₂SO₄, rastvarač je uparen, a zaostalo ulje je prečišćeno vakuum hromatografijom na koloni silika-gela uz eluent: PE/Aceton=8/2. Nakon prekrizalizacije dobijeno je 970 mg (37%) čistog proizvoda **3-18** u obliku belog praha (t.t. 111 °C).

IR (cm⁻¹): ν 3061, 2903, 1442, 1302, 1232, 918, 854, 723, 624; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6,34 (m, 2H), 2,23-3,86 (m, 4H), 1,72 (m, 2H), 1,52 (m, 4H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 133,6, 48,5, 45,3, 45,1 39,4, 35,0; GC-MS: *m/z* izračunato za [C₁₂H₁₆Cl₄]⁺ 302,07, nađeno 302,00.

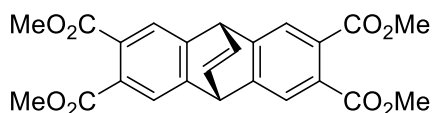
4.8.5. 5,6,7,8-Tetrametilenbiciklo[2.2.2]-2-okten (3-19)



U suspenziju ^tBuOK (5,44 g; 48,45 mmol) u 50ml THF-a pod inertnom atmosferom, dodat je **3-18** (970 mg; 3,23 mmol) i reakciona smeša je mešana preko noći. Nakon toga proizvod je ekstrahovan heptanom (150 mL), a organski sloj ispran vodom (3 x 50 mL). Posle sušenja iznad anhidrovanog Na₂SO₄ rastvarač je uparen, a sirovi proizvod prečišćen vakuum hromatografijom na koloni silika-gela (eluent:heksan). Dobijeno je 370 mg (74%) čistog proizvoda **3-19** u obliku belog filma.

IR (cm⁻¹): ν 2921, 1700, 1044, 756, 673; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6,36 (m, 2H), 5,24 (s, 4H), 4,94 (s, 4H), 3,86 (t, *J*=3,5 Hz, 2H) ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 143,4, 131,5, 103,3 52,3; GC-MS: *m/z* izračunato za [C₁₂H₁₂]⁺ 156,09, nađeno 156,10.

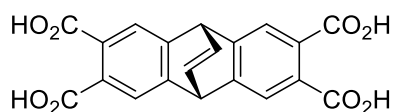
4.8.6. Tetrametil-9,10-dihidro-9,10-etenooantracen-2,3,6,7-tetrakarbonsilat (3-20)



U rastvor tetrametilidena **3-19** (160 mg; 1 mmol) u toluenu (6,3 mL) pod atmosferom argona, dodat je dimetil-acetilendikarboksilat (DMAD) (430 mg; 360 μ L; 3,5 mmol) i smeša je zagrevana na 50 °C u toku 4 h. Nakon toga je dodat hloranil (1 g; 3,9 mmol) i temperatura reakcione smeše podignuta na 130 °C. Reakcija je ostavljena da se meša preko noći, zatim je rastvarač uparen, a čvrsti ostatak prečišćen vakuum hromatografijom (eluent: PE/DCM=8/2, DCM, Et₂O). Poizvod je pekristalisan iz smeše rastvarača PE/DCM (8/2). Dobijeno je 420 mg (95%) čistog proizvoda **3-20** u obliku belog praha (t.t. 170 °C).

IR (cm⁻¹): ν 2953, 1727, 1615, 1571, 1436, 1282, 970; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =7,5 (s, 4H); 6,86 (t, *J*=5, 2H); 5,19 (t, *J*=5, 2H); 3,72 (s, 12H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ =167,4, 147,8, 138,0, 128,7, 123,2, 52,2, 50,1; GC-MS: *m/z* izračunato za [C₁₂H₁₂]⁺ 156,09, nađeno 156,1.

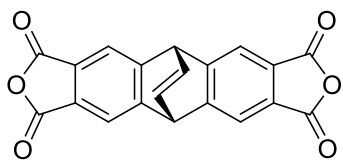
4.8.7. 9,10-Dihidro-9,10-etenoantracen-2,3,6,7-tetrakarbonsilna kiselina (3-21)



U rastvor tetraestra **3-20** (380 mg; 0,87 mmol) u THF-u (15 mL) dodata je suspenzija LiOH (1,5 g; 34,7 mmol) u vodi (15 mL), zatim je smeša refluktovana preko noći. Rastvarač je potom uparen, a iz vodenog rastvora proizvod je staložen dodatkom 5% HCl. Talog je centrifugiran i ponovo precipitovan pomoću petrol-etra iz metanola. Dobijeno je 320 mg (97%) čiste tetrakiseline **3-21** u obliku belog praha (t.t. > 300 °C).

IR (cm⁻¹): ν 3415, 2975, 1689, 1570, 1287, 1479, 1425; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 13,07 (s, 4H), 7,69 (s, 4H), 7,08 (t, *J*=5, 2H), 5,60 (t, *J*=5, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 170,4, 149,9, 140,8, 131,9, 125,4, 15,3.

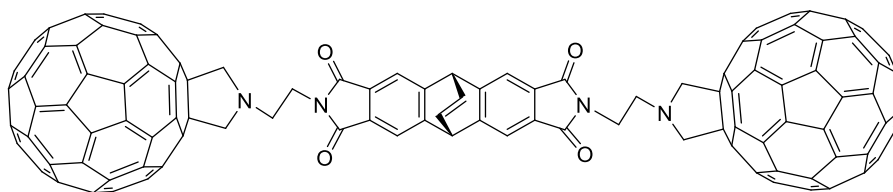
4.8.8. 5,11-Dihidro-5,11-etenoantra[2,3-c:6,7-c']difuran-1,3,7,9-tetraon (3-22)



Rastvor tetrakiseline **3-21** (10 mg; 0,026 mmol) u Ac₂O (2 mL) zagrevan je na tmeperaturi refluktovanja u toku 24 h. Reakciona smeša je potom ohlađena, rastvarač je uparen i dobijeni proizvod **3-22** osušen na visokom vakuumu, pri čemu je dobijeno 6,1 mg (94%) proizvoda. Zbog hidrolitičke nestabilnosti anhidrid je u narednom koraku korišćen bez prečišćavanja.

IR (cm⁻¹): ν 3099, 1792, 1664, 1421, 1156, 1126, ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8,06 (s, 4H), 7,22 – 7,18 (m, 2H), 6,09 – 5,88 (m, 2H).

4. 9. Postupak za sintezu trijade 3-23



Suspenzija **3-5a** (9,6 mg; 0,01 mmol) i anhidrida tetraantracenske kiseline (1,7 mg; 0,0045 mmol) u smeši AcOH/piridin (3:2) (1,1 mL) zagrevana je da ključa u toku 2 h, nakon čega su rastvarači upareni. Proizvod je prečišćen vakuum hromatografijom uz smešu CHCl₃-MeOH (98/2) kao eluent. Precipitacijom proizvoda pomoću metanola, iz koncentrovanog rastvora u CHCl₃, dobijena je trijada **3-23** (2,1 mg, 32%) u vidu braon praha.

IR (cm⁻¹): ν 2920, 1711, 1390, 1093, 732, 673; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7,67 (s, 4H), 6,96 – 6,93 (m, 2H), 5,40 (dd, *J* = 3,9, 3,3 Hz, 2H), 4,40 (s, 8H), 4,22 – 4,17 (m,

4H), 3,46 – 3,42 (m, 4H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 161,0 (4C); 154,6 ($\text{C}_{\text{F-12}}$); 146,2 ($\text{C}_{\text{F-17}}$); 146,0 ($\text{C}_{\text{F-7}}$); 145,9 ($\text{C}_{\text{F-11}}$, 16); 145,3($\text{C}_{\text{F-5}}$); 145,2 ($\text{C}_{\text{F-9}}$, 15); 144,4 ($\text{C}_{\text{F-8}}$); 143,0 ($\text{C}_{\text{F-6}}$); 142,9 ($\text{C}_{\text{F-14}}$); 142,6, 142,0 ($\text{C}_{\text{F-4}}$); 141,9 ($\text{C}_{\text{F-12,13}}$); 141,7 ($\text{C}_{\text{F-10}}$); 140,1($\text{C}_{\text{F-3}}$); 136,1 (2CH); 130,5(4C); 128,3(4CH); 70,5 (4C); 66,9 (4 CH_2); 58, 6 (2 CH_2); 29,9 (2 CH_2);

4.10. Ispitivanje elektrohemijskih osobina sintetisanih dijada i trijada cikličnom voltametrijom

Ciklični voltamogrami snimljeni su pri različitim brzinama skeniranja (brzinama promene potencijala sa vremenom) kako bi se ispitalo njihovo elektrohemijsko ponašanje. Ispitane su tri vrste rastvarača: DMF (za dijade) i smeše ODCB:DMF (2/1), CHCl_3 :DMF (5/1) (za trijade). Rastvarači su pre upotrebe degasirani pod vakuumom. Napravljeni su rastvori ispitivanih fulero-derivata koncentracija 1 mM u navedenim rastvaračima koji su sadržali pomoćni elektrolit TBA-HFP u koncentraciji od 0,1 mM.

4.11. Priprema uzoraka za skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM)

4.11.1. Priprema uzoraka dijada

U svakom setu eksperimenta, pripremani su 1 mM rastvori dijada u rastvaračima: toluenu, dioksanu, metanolu, i smešama CHCl_3 /MeOH (2/1), toluen/dioksan, toluen/izopropanol (1:1) kao i toluen/izopropanol (2:1), tako što je 1 mg supstance rastvoreno u 1 mL rastvarača. Uzorci su pripremani na različitim temperaturama, 0°C, sobnoj temperaturi i uz zagrevanje (60 °C), kao i uz rastvaranje potpomognuto ultrazvukom. Dobijeni rastvori nanošeni su na silicijumsku podlogu. Nakon toga smešteni su u Petrijevu šolju i izlagani su atmosferi toluena na sobnoj tempertauri u toku 24 sata, tokom kojih je rastvarač lagano isparavao. Nagrađene čvrste mikrostrukture na podlozi izložene su parama zlata, nakon čega su analizirane skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM).

4.11.2. Priprema uzoraka trijada

Zbog slabije rastvorljivosti trijada korišćeni su nešto nepolarniji rastvarači za pripremu uzoraka. Uzorci su rastvarani u toluenu, hloroformu, ODCB-u i smešama toluen/dioksan (2:1), toluen/izopropanol (2:1), hloroform/dioksan (2/1), hloroform/izopropanol (2:1), kao i ODCB/dioksan (2/1), ODCB/izopropanol (2:1). Tako pripremljeni rastvori koncentracije 1 mg/mL nanošeni su na staklenu podlogu, smešteni su u Petrijevu šolju i izlagani su parama toluena na sobnoj tempertauri u toku 24 sata. Po uparavanju rastvarača i izlaganju čvrstog uzorka parama zlata, nagrađene supramolekulske strukture posmatrane su skenirajućim elektronskim mikroskopom.

5. Zaključak

U ovom radu sintetisane su fullerenske dijade i trijade, a zatim su ispitane njihove elektrohemijske i morfološke osobine. Elektronske osobine proučavane su apsorpcionom i emisionom spektroskopijom, DFT proračunima i cikličnom voltametrijom, dok je supramolekulsko uređivanje potvrđeno SEM i TEM metodama.

U cilju ispitivanja sinteze elektroaktivnih dijada, kao i simetričnih trijada tokom ovog rada sintetisano je šest ključnih intermedijera, *N*-(aminoalkil)-fuleropirolidinskih soli **3-6a-f**, sa alifatičnim nizovima dužine od dva do dvanaest C-atoma. Na supstratu **3-6a** određeni su optimalni reakcioni uslovi, kojima su zatim u oba slučaja podvrgnuti i preostali. Kuplovanjem *N*-(aminoalkil)-fuleropirolidina **3-6a-f** sa anhidridom ftalne kiseline dobijeno je šest dijada **3-7a-f** u prinosu od 40-59%. Sintetisane su i simetrične trijade **3-12a-c**, reakcijom fuleroamina **3-6a-c** sa komercijalno dostupnim anhidridom pirolmelitične kiseline u prinosu od 42-55%. Ozračivanjem reakcionih smeša mikrotalasima, postignuto je poboljšanje prinosa, kao i skraćanje reakcionog vremena. U cilju izmene strukture centralne jedinice sintetisan je anhidrid 9,10-dihidroantracenske kiseline **3-22** i podvrgnut reakciji sa **3-6a** tako da je dobijena trijada **3-23** u prinosu od 32%.

Ispitivanjem morfoloških osobina, skenirajućom elektronskom mikroskopijom, utvrđeno je da sva jedinjenja podležu supramolekulskom samouređenju. Niži nivoi uređenja, uglavnom u obliku mikropločica, se dalje uređuju u hijerarhijski organizovane agregate. Orijentisan rast pločica u viša, sekundarna i tercijarna uređenja zavisi od strukture jedinjenja, ali i od upotrebljenog rastvarača.

Ispitivanjem elektrohemijskih osobina cikličnom voltametrijom utvrđeno je da se funkcionalizacijom fulerena C₆₀ zadržavaju njegove elektron-akceptorske sposobnosti. Zaključeno je da ove osobine vrlo malo zavise od dužine mosta između podjedinica kao i da je elektron-akceptorski kapacitet dijada i trijada dva do tri puta veći u poređenju sa najviše korišćenim PCBM-om.

U okviru ove doktorske teze uspešno je razvijen nov pristup potencijalnim elektron-akceptorima u organskim solarnim ćelijama. Sintetisane su hibridne platforme, koje se sastoje od kovalento povezanih akceptorskih molekula. Povezivanjem fuleropirolidina sa malim, aromatičnim imidima dobijene su dijade i trijade. Njihove elektronske osobine značajno su unapređene u odnosu na postojeća jedinjenja, a ostvaren je i veliki doprinos na polju hijerarhijskog uređivanja fulerena i formiranja biblioteke njihovih supramolekulskih struktura.

6. Conclusion

During this work we synthesized fullerene dyads and triads and examined their electrochemical and morphological properties in detail. Their electronic features were investigated by absorption and emission spectroscopy, DFT calculations as well and cyclic voltammetry, while their supramolecular self-organization was confirmed with SEM and TEM methods.

Six key intermediates, *N*-(aminoalkyl)-fulleropyrrolidine salts **3-6a-f** with aliphatic chains lengths from two to twelve C-atoms, were synthesized with the aim to develop the synthesis of an electroactive dyads and triads. All substrates underwent the same reaction conditions, previously optimized for **3-6a** substrate. Coupling reactions of corresponding fulleropyrrolidine salts **3-6a-f** with phthalic acid anhydride afforded six dyads **3-7a-f** in moderate yields (40-59%). Reaction of salts **3-6a-c** with pyromellitic acid anhydride afforded symmetrical triads in 42-55% yields. Microwave irradiation of the reaction mixtures, resulted in higher yields and shortening of the reaction time. In order to change the structure of the central unit 9,10-dihydro anthracene acid anhydride **3-22** was synthesized and subjected to the reaction with **3-6a** to obtain the corresponding triad **3-23**, in 32 % yield.

Detailed examination of the morphological properties by the scanning electron microscopy revealed that all compounds undergo supramolecular self-assembly. Lower levels of ordering, microplates mostly, further coalesce to form hierarchically ordered aggregates. An oriented microplate growth into higher secondary and tertiary self-aggregates is determined by: a) the structure of the compound and b) the type of solvent used in the *drop-dying* process.

Investigation of the electrochemical properties by cyclic voltammetry revealed that functionalization of C₆₀ fullerene preserves its electron-accepting features. It was concluded that these properties vary very little with the change of the aliphatic linker length, between the subunits. It was shown that electron-accepting capacity of dyads and triads is two to threefold higher than the one obtained for PCMB.

In this doctoral thesis we successfully developed a new approach to potential electron-acceptors in organic solar cells. Hybrid platforms consisting of covalently linked accepting molecules were synthesized. Combining fulleropyrrolidine with small aromatic imides afforded dyads and triads. Their electronic characteristics were significantly improved, compared to the existing compounds and a great contribution was made to the morphology field of fullerene derivatives.

7. Literatura

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- [2] W.-B. Zhang, X. Yu, C.-L. Wang, H.-J. Sun, I. F. Hsieh, Y. Li, X.-H. Dong, K. Yue, R. Van Horn, S. Z. D. Cheng, *Macromolecules*, **2014**, *47*, 1221-1239.
- [3] R. C. Haddon, *Science*, **1993**, *261*, 1545-1550.
- [4] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354-358.
- [5] H. Richter, A. Fonseca, J. M. Gilles, J. B. Nagy, P. A. Thiry, R. Rozenberg, E. de Hoffmann, H. Pasch, *Carbon*, **1996**, *34*, 317-326.
- [6] a) J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovskiy, A. L. Lafleur, M. E. Johnson, *Nature*, **1991**, *352*, 139-141; b) L. Laska, J. Krasa, L. Juha, V. Hamplova, L. Soukup, *Carbon*, **1996**, *34*, 363-368.
- [7] a) M. Ricco, D. Pontiroli, M. Mazzani, F. Gianferrari, M. Pagliari, A. Goffredi, M. Brunelli, G. Zandomenighi, B. H. Meier, T. Shiroka, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 2064-2068; b) D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *New Journal of Chemistry*, **2013**, *37*, 2521-2527.
- [8] Y. Nakamura, S.-I. Kato, *The Chemical Record*, **2011**, *11*, 77-94.
- [9] G. C. Vougioukalakis, M. M. Roubelakis, M. Orfanopoulos, *Chemical Society Reviews*, **2010**, *39*, 817-844.
- [10] D.-L. Chen, W. Q. Tian, J.-K. Feng, C.-C. Sun, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, **2007**, *8*, 1029-1036.
- [11] a) P. W. Dunk, A. Rodríguez-Forteza, N. K. Kaiser, H. Shinohara, J. M. Poblet, H. W. Kroto, *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, *52*, 315-319; b) M. D. Tzirakis, M. Orfanopoulos, *Chemical reviews*, **2013**, *113*, 5262-5321.
- [12] H. Okada, T. Komuro, T. Sakai, Y. Matsuo, Y. Ono, K. Omote, K. Yokoo, K. Kawachi, Y. Kasama, S. Ono, R. Hatakeyama, T. Kaneko, H. Tobita, *RSC Advances*, **2012**, *2*, 10624-10631.
- [13] C. Bingel, *Chemische Berichte*, **1993**, *126*, 1957-1959.
- [14] a) X. Camps, A. Hirsch, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions, 1* **1997**, 1595-1596; b) F. Diederich, R. Kessinger, *Accounts of Chemical Research*, **1999**, *32*, 537-545.
- [15] B. Jin, J. Shen, R. Peng, C. Chen, Q. Zhang, X. Wang, S. Chu, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2015**, *54*, 2879-2885.
- [16] S. Gonzalez, N. Martin, D. M. Guldi, *The Journal of Organic Chemistry*, **2003**, *68*, 779-791.

- [17] N. Camaioni, G. Fabbrini, E. Menna, M. Maggini, G. Ridolfi, A. Zanelli, *New Journal of Chemistry*, **2006**, *30*, 335-342.
- [18] N. Maringa, J. Lenoble, B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux, *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, *18*, 1524-1534.
- [19] a) D. E. Williams, E. A. Dolgoplova, D. C. Godfrey, E. D. Ermolaeva, P. J. Pellechia, A. B. Greytak, M. D. Smith, S. M. Avdoshenko, A. A. Popov, N. B. Shustova, *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, *55*, 9070-9074; b) H. S. Lee, S. C. Yoon, J. Lim, M. Lee, C. Lee, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2008**, *492*, 293/[657]-302/[666].
- [20] P. Hudhomme, *Comptes Rendus Chimie*, **2006**, *9*, 881-891.
- [21] M. A. Herranz, N. Martin, J. Ramey, D. M. Guldi, *Chemical Communications*, **2002**, 2968-2969.
- [22] K. Komatsu, Y. Murata, N. Sugita, K. i. Takeuchi, T. S. M. Wan, *Tetrahedron Letters*, **1993**, *34*, 8473-8476.
- [23] a) J. L. Segura, N. Martín, *Chemical reviews*, **1999**, *99*, 3199-3246; b) B. Grosch, C. N. Orlebar, E. Herdtweck, M. Kaneda, T. Wada, Y. Inoue, T. Bach, *Chemistry – A European Journal*, **2004**, *10*, 2179-2189.
- [24] a) D. M. Guldi, B. M. Illescas, C. M. Atienza, M. Wielopolskia, N. Martin, *Chemical Society Reviews*, **2009**, *38*, 1587–1597; b) R. Bakry, R. M. Vallant, M. Najam-ul-Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C. W. Huck, G. K. Bonn, *International Journal of Nanomedicine*, **2007**, *2*, 639-649.
- [25] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *Journal of the American Chemical Society*, **1993**, *115*, 9798-9799.
- [26] A. Mateo-Alonso, C. Sooambar, M. Prato, *Organic & biomolecular chemistry*, **2006**, *4*, 1629-1637.
- [27] a) T. Gu, J.-F. Nierengarten, *Tetrahedron Letters*, **2001**, *42*, 3175-3178; b) J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, S.-G. Liu, L. Echegoyen, F. Barigelletti, N. Armaroli, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, *122*, 7467-7479; c) C. Martineau, P. Blanchard, D. Rondeau, J. Delaunay, J. Roncali, *Advanced Materials*, **2002**, *14*, 283-287.
- [28] T.-T. Wang, H.-P. Zeng, *Chinese Journal of Chemistry*, **2006**, *24*, 224-230.
- [29] a) N. Martin, L. Sanchez, M. A. Herranz, D. M. Guldi, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2000**, *104*, 4648-4657; b) M. C. Diaz, M. A. Herranz, B. M. Illescas, N. Martín, N. Godbert, M. R. Bryce, C. Luo, A. Swartz, G. Anderson, D. M. Guldi, *The Journal of Organic Chemistry*, **2003**, *68*, 7711-7721; c) F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, J. Ramey, D. M. Guldi, *Chemistry – A European Journal*, **2005**, *11*, 4819-4834.
- [30] a) H. Imahori, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, *104*, 2099-2108; b) H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *Journal of the*

- American Chemical Society*, **2001**, *123*, 100-110; c) D. I. Schuster, K. Li, D. M. Guldi, A. Palkar, L. Echegoyen, C. Stanisky, R. J. Cross, M. Niemi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, *129*, 15973-15982.
- [31] J. Baffreau, L. Ordroneau, S. Leroy-Lhez, P. Hudhomme, *The Journal of Organic Chemistry*, **2008**, *73*, 6142-6147.
- [32] D. Gonzalez-Rodriguez, T. Torres, D. M. Guldi, J. Rivera, M. A. Herranz, L. Echegoyen, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, *126*, 6301-6313.
- [33] a) S. Campidelli, J. Lenoble, J. Barbera, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, R. Deschenaux, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 7915-7925; b) S. Campidelli, E. Vazquez, D. Milic, M. Prato, J. Barbera, D. M. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, R. Deschenaux, *Journal of Materials Chemistry*, **2004**, *14*, 1266-1272; c) T. Chuard, R. Deschenaux, *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, *12*, 1944-1951.
- [34] F. Diederich, C. Thilgen, *Science*, **1996**, *271*, 317-324.
- [35] C. Thilgen, F. Diederich, *Comptes Rendus Chimie*, **2006**, *9*, 868-880.
- [36] I. Lamparth, C. Maichle-Mossmeyer, A. Hirsch, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1995**, *34*, 1607-1609.
- [37] J. W. Arbogast, A. P. Darmanyan, C. S. Foote, F. N. Diederich, R. L. Whetten, Y. Rubin, M. M. Alvarez, S. J. Anz, *The Journal of Physical Chemistry*, **1991**, *95*, 11-12.
- [38] Y.-P. Sun, P. Wang, N. B. Hamilton *Journal of the American Chemical Society*, **1993**, *115*, 6378-6381.
- [39] a) M. Prato, D. M. Guldi, *Accounts of Chemical Research*, **2000**, *33*, 695-703; b) I. Hiroshi, H. Kiyoshi, A. Tsuyoshi, A. Masanori, T. Seiji, O. Tadashi, S. Masahiro, S. Yoshiteru, *Chemical Physics Letters*, **1996**, *263*, 545-550.
- [40] L. W. Tutt, A. Kost, *Nature*, **1992**, *356*, 225-226.
- [41] G. Brusatin, R. Signorini, *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, *12*, 1964-1977.
- [42] G. Diao, L. Li, Z. Zhang, *Talanta*, **1996**, *43*, 1633-1637.
- [43] L. E. Echegoyen, M. Angeles Herranz, L. Echegoyen, in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**.
- [44] D. M. Guldi, *Chemical Communaction*, **2000**, 321-327.
- [45] a) L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Accounts of Chemical Research*, **1998**, *31*, 593-601; b) M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandona, G. Farnia, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5221-5234.
- [46] M. Prato, T. Da Ros, M. Carano, P. Ceroni, F. Paolucci, S. Roffia, *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, *120*, 11645-11648.
- [47] B. M. Illescas, N. Martin, *Comptes Rendus Chimie*, **2006**, *9*, 1038-1050.
- [48] R. Taylor, *Chemistry – A European Journal*, **2001**, *7*, 4074-4084.

- [49] W.-H. World Energy Technology Outlook – 2050, European Commission, <http://www.europa.eu/research/energy/>.
- [50] A. W. Copeland, O. D. Black, A. B. Garrett, *Chemical reviews*, **1942**, *31*, 177-226.
- [51] aM. A. Green, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **2002**, *14*, 11-17; bM. A. Green, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2007**, *18*, 15-19; cM. A. Green, S. P. Bremner, *Nature Materials*, **2017**, *16*, 23-34.
- [52] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *The Journal of Organic Chemistry*, **1995**, *60*, 532-538.
- [53] P. Hudhomme, J. Cousseau, in *Fullerenes: Principles and Applications (2)*, The Royal Society of Chemistry, **2012**, pp. 416-461.
- [54] a) M. Lenes, S. W. Shelton, A. B. Sieval, D. F. Kronholm, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, *Advanced Functional Materials*, **2009**, *19*, 3002-3007; b) M. Lenes, G.-J. A. H. Wetzelaer, F. B. Kooistra, S. C. Veenstra, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, *Advanced Materials*, **2008**, *20*, 2116-2119; c) Y. He, H.-Y. Chen, J. Hou, Y. Li, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 1377-1382; d) Y. He, J. You, L. Dou, C.-C. Chen, E. Richard, K. C. Cha, Y. Wu, G. Li, Y. Yang, *Chemical Communications*, **2012**, *48*, 7616-7618.
- [55] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angewandte Chemie International Edition*, **2003**, *42*, 3371-3375.
- [56] N. C. Miller, S. Sweetnam, E. T. Hoke, R. Gysel, C. E. Miller, J. A. Bartelt, X. Xie, M. F. Toney, M. D. McGehee, *Nano Letters*, **2012**, *12*, 1566-1570.
- [57] R. C. I. MacKenzie, J. M. Frost, J. Nelson, *The Journal of Chemical Physics*, **2010**, *132*, 064904.
- [58] P. Wang, K. Yao, L. Chen, Y. Chen, F. Li, H. Wang, S. Yu, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2012**, *97*, 34-42.
- [59] a) G. Bottari, G. de la Torre, D. M. Guldi, T. Torres, *Chemical Reviews*, **2010**, *110*, 6768-6816; b) J. L. Segura, N. Martin, D. M. Guldi, *Chemical Society Reviews*, **2005**, *34*, 31-47.
- [60] M. Iwaki, S. Kumazaki, K. Yoshihara, T. Erabi, S. Itoh, *The Journal of Physical Chemistry*, **1996**, *100*, 10802-10809.
- [61] a) J. J. Oviedo, P. de la Cruz, J. Garín, J. Orduna, F. Langa, *Tetrahedron Letters*, **2005**, *46*, 4781-4784; b) D. M. Lyons, J. Mohanraj, G. Accorsi, N. Armaroli, P. D. W. Boyd, *New Journal of Chemistry*, **2011**, *35*, 632-639.
- [62] M. Fujitsuka, O. Ito, T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2000**, *104*, 4876-4881.
- [63] a) T. Gu, D. Tsamouras, C. Melzer, V. Krasnikov, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, G. Hadziioannou, J.-F. Nierengarten, *Physical Chemistry Chemical Physics*,

- 2002**, 3, 124-127; b) J.-F. Nierengarten, T. Gu, G. Hadziioannou, D. Tsamouras, V. Krasnikov, *Helvetica Chimica Acta*, **2004**, 87, 2948-2966; c) C. Atienza, B. Insuasty, C. Seoane, N. Martin, J. Ramey, G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 15, 124-132.
- [64] J. N. Clifford, A. Gégout, S. Zhang, R. Pereira de Freitas, M. Urbani, M. Holler, P. Ceroni, J.-F. Nierengarten, N. Armaroli, *European Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 2007, 5899-5908.
- [65] D. M. Guldi, B. M. Illescas, C. M. Atienza, M. Wielopolski, N. Martin, *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38, 1587-1597.
- [66] J.-F. Nierengarten, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Chemical Communications*, **1999**, 617-618.
- [67] J. Roncali, *Chemical Society Reviews*, **2005**, 34, 483.
- [68] T. Hasobe, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, 12, 44-57.
- [69] P. R. Somani, S. P. Somani, M. Umeno, *Applied Physics Letters*, **2007**, 91, 173503.
- [70] H. S. Shin, S. M. Yoon, Q. Tang, B. Chon, T. Joo, H. C. Choi, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47, 693-696.
- [71] M. Yao, B. M. Andersson, P. Stenmark, B. Sundqvist, B. Liu, T. Wagberg, *Carbon*, **2009**, 47, 1181-1188.
- [72] a) S. Zheng, M. Xu, X. Lu, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2015**, 7, 20285-20291; b) L. Wang, B. Liu, S. Yu, M. Yao, D. Liu, Y. Hou, T. Cui, G. Zou, B. Sundqvist, H. You, D. Zhang, D. Ma, *Chemistry of Materials*, **2006**, 18, 4190-4194.
- [73] C. Park, H. J. Song, H. C. Choi, *Chemical Communication*, **2009**, 4803-4805.
- [74] K. Miyazawa, *Science and Technology of Advanced Materials*, **2015**, 16, 013502.
- [75] M. Sathish, K. i. Miyazawa, J. P. Hill, K. Ariga, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 6372-6373.
- [76] D. M. Guldi, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, V. Georgakilas, M. Prato, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 5811-5813.
- [77] R. Partha, M. Lackey, A. Hirsch, S. W. Casscells, J. L. Conyers, *Journal of Nanobiotechnology*, **2007**, 5, 6.
- [78] S. Zhou, C. Burger, B. Chu, M. Sawamura, N. Nagahama, M. Toganoh, U. E. Hackler, H. Isobe, E. Nakamura, *Science*, **2001**, 291, 1944-1947.
- [79] T. Homma, K. Harano, H. Isobe, E. Nakamura, *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 49, 1665-1668.
- [80] Y. Yamamoto, G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Minari, K. Tsukagoshi, T. Aida, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2009**, 106, 21051-21056.
- [81] T. Nakanishi, *Chemical Communication*, **2010**, 46, 3425-3436.

- [82] T. Nakanishi, W. Schmitt, T. Michinobu, D. G. Kurth, K. Ariga, *Chemical Communications*, **2005**, 5982-5984.
- [83] T. Nakanishi, K. Ariga, T. Michinobu, K. Yoshida, H. Takahashi, T. Teranishi, H. Mohwald, D. G. Kurth, *Small*, **2007**, *3*, 2019-2023.
- [84] a) A. J. Moulé, K. Meerholz, *Advanced Functional Materials*, **2009**, *19*, 3028-3036; b) J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, *130*, 3619-3623.
- [85] H. P. Gommans, M. Kemerink, J. M. Kramer, R. A. J. Janssen, *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 122104.
- [86] J. Lv, H. Liu, Y. Li, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. *80*, **2008**, p. 639.
- [87] C.-H. Huang, N. D. McClenaghan, A. Kuhn, J. W. Hofstraat, D. M. Bassani, *Organic Letters* **2005**, *7*, 3409-3412.
- [88] T. Hasobe, H. Imahori, P. V. Kamat, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, A. Fujimoto, T. Hirakawa, S. Fukuzumi, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 1216-1228.
- [89] Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, E. Nakamura, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16048-16050.
- [90] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, *47*, 58-77.
- [91] C. Dardonville, C. Fernandez-Fernandez, S.-L. Gibbons, G. J. Ryan, N. Jagerovic, A. M. Gabilondo, J. J. Meana, L. F. Callado, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2006**, *14*, 6570-6580.
- [92] B. Ding, Q. Guan, J. P. Walsh, J. S. Boswell, T. W. Winter, E. S. Winter, S. S. Boyd, C. Li, P. B. Savage, *Journal of Medicinal Chemistry*, **2002**, *45*, 663-669.
- [93] a) I. Guryanov, F. M. Toma, A. M. Lopez, M. Carraro, T. Da Ros, G. Angelini, E. D'Aurizio, A. Fontana, M. Maggini, M. Prato, M. Bonchio, *Chemistry – A European Journal*, **2009**, *15*, 12837-12845; b) S. Filippone, M. I. Barroso, A. Martin-Domenech, S. Osuna, M. Sola, N. Martin, *Chemistry – A European Journal*, **2008**, *14*, 5198-5206.
- [94] A.J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons. Inc. New York, **2001**.
- [95] a) J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, John Wiley and Sons. Inc. New York, **2000**; b) H. Lund, O. Hammerich, *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc. New York, **2001**.
- [96] a) T. Nakanishi, K. Ariga, T. Michinobu, K. Yoshida, H. Takahashi, T. Teranishi, H. Mohwald, D. G. Kurth, *Small*, **2007**, *3*, 2019–2023; b) Y. Xiao, M. Zhang, F.-X. Wang, G.-B. Pan, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 1933-1935.
- [97] J. Bernstein, R. J. Davey, J.-O. Henck, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1999**, *38*, 3440-3461.

- [98] H. Li, J. Choi, T. Nakanishi, *Langmuir*, **2013**, *29*, 5394-5406.
- [99] a) N. Barooah, J. B. Baruah, *Journal of Molecular Structure*, **2008**, *872*, 205-211; b) A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chemische Berichte*, **1982**, *115*, 2927-2934.
- [100] C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *The Journal of Organic Chemistry*, **2011**, *76*, 2386-2407.
- [101] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Akasaba, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *Journal of the American Chemical Society*, **1994**, *116*, 1359-1363.
- [102] P. Timmerman, L. E. Witschel, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helvetica Chimica Acta*, **1996**, *79*, 6-20.
- [103] T. W. Chamberlain, E. S. Davies, A. N. Khlobystov, N. R. Champness, *Chemistry – A European Journal*, **2011**, *17*, 3759 – 3767.
- [104] a) M. Eiermann, R. Haddon, B. Knigh, Q. Li, M. Maggini, N. Martin, T. Ohno, M. Prato, T. Suzuki, F. Wudl, *Angewandte Chemie International Edition in English*. **1995**, *34*, 1591-1594; b) T. Ohno, N. Martin, B. Knigh, F. Wudl, T. Suzuki, H. Yu, *The Journal of Organic Chemistry*, **1996**, *61*, 1306-1309.
- [105] L. Laaksonen, *Journal of Molecular Graphics*, **1992**, *10*, 33-34.
- [106] X. Zhang, X.-D. Li, L.-X. Ma, B. Zhang, *RSC Advances*, **2014**, *4*, 60342-60348.
- [107] J. W. Ryan, Y. Matsuo, *Scientific Reports*, **2015**, *5*, 1-5.
- [108] a) F. T. Edelmann, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1999**, *38*, 1381-1387; b) N. Martin, *Chemical Communication*, **2006**, 2093-2104; c) E.-Y. Zhang, C.-R. Wang, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2009**, *14*, 148-156; d) N. Zhou, F. Erika, Merschrod S., Y. Zhao, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 14154-14155.
- [109] F. B. Kooistra, J. Knol, F. Kastenbergh, L. M. Popescu, W. J. H. Verhees, J. M. Kroon, J. C. Hummelen, *Organic Letters*, **2007**, *9*, 551-554.
- [110] H. Zhao, X. Guo, H. Tian, C. Li, Z. Xie, Y. Geng, F. Wang, *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, *20*, 3092-3097.
- [111] Y. He, Y. Li, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, *13*, 1970-1983.
- [112] D. D. Perrin, W. L. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., **1988**.
- [113] M. A. Cinelli, B. Cordero, T. S. Dexheimer, Y. Pommier, M. Cushman, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2009**, *17*, 7145-7155.
- [114] K. Kordatos, T. Da Ros, S. Bosi, E. Vasquez, M. Bergamin, C. Cusan, F. Pellarini, V. Tomberli, B. Baiti, D. Pantarotto, V. Georgakilas, G. Spalluto, M. Prato, *The Journal of Organic Chemistry*, **2001**, *66*, 4915-4920.
- [115] T.-A. Tran, R.-H. Mattern, B. A. Morgan, J. E. Taylor, M. Goodman, *Journal of Peptide Research*, **1999**, *53*, 134-145.
- [116] A. Unciti-Broceta, F. Diezmann, C. Y. Ou-Yang, M. A. Fara, M. Bradley, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2009**, *17*, 959-966.

- [117] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *Journal of the American Chemical Society*, **1993**, *115*, 9798-9799.
- [118] F. Pellarini, D. Pantarotto, T. Da Ros, A. Giangaspero, A. Tossi, M. Prato, *Organic Letters*, **2001**, *3*, 1845-1848.

Spisak priloga

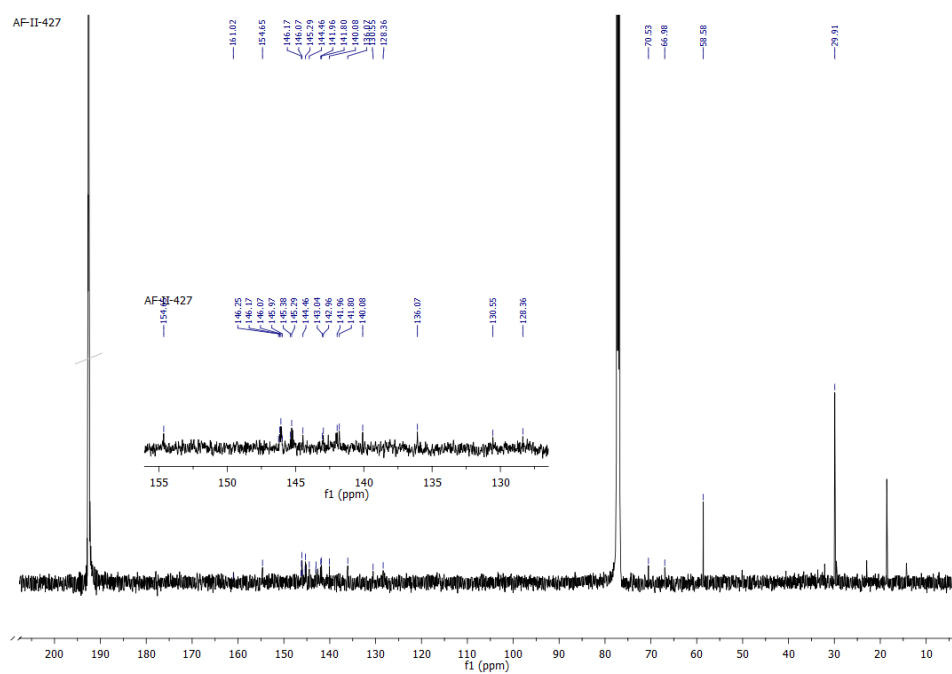
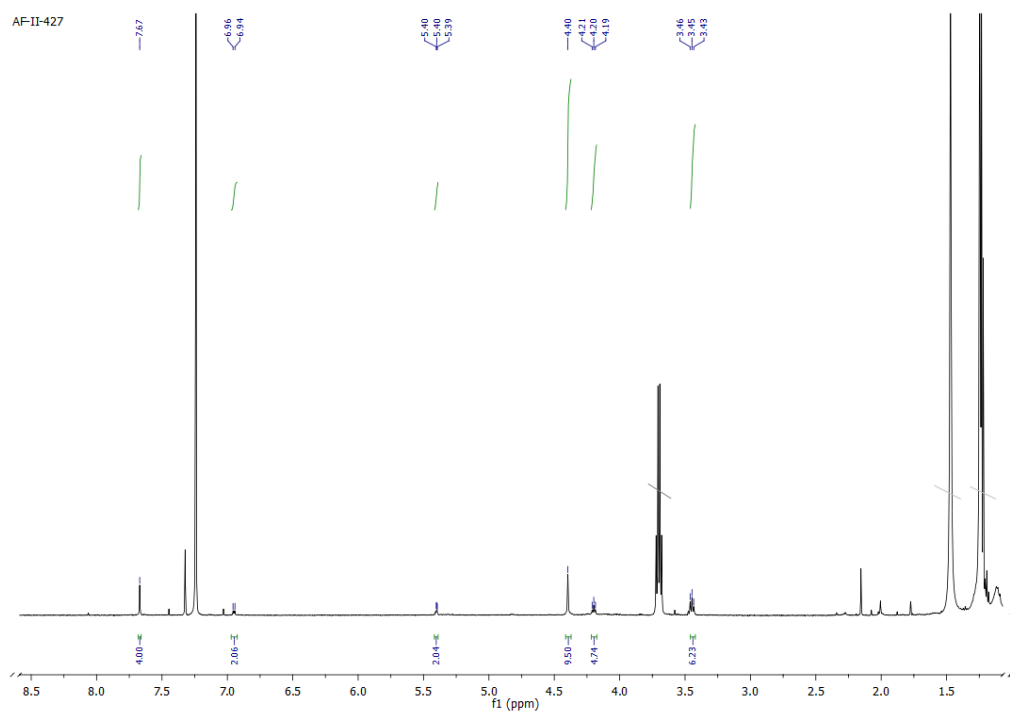
Prilog 1. NMR spektri jedinjenja **3-23**.

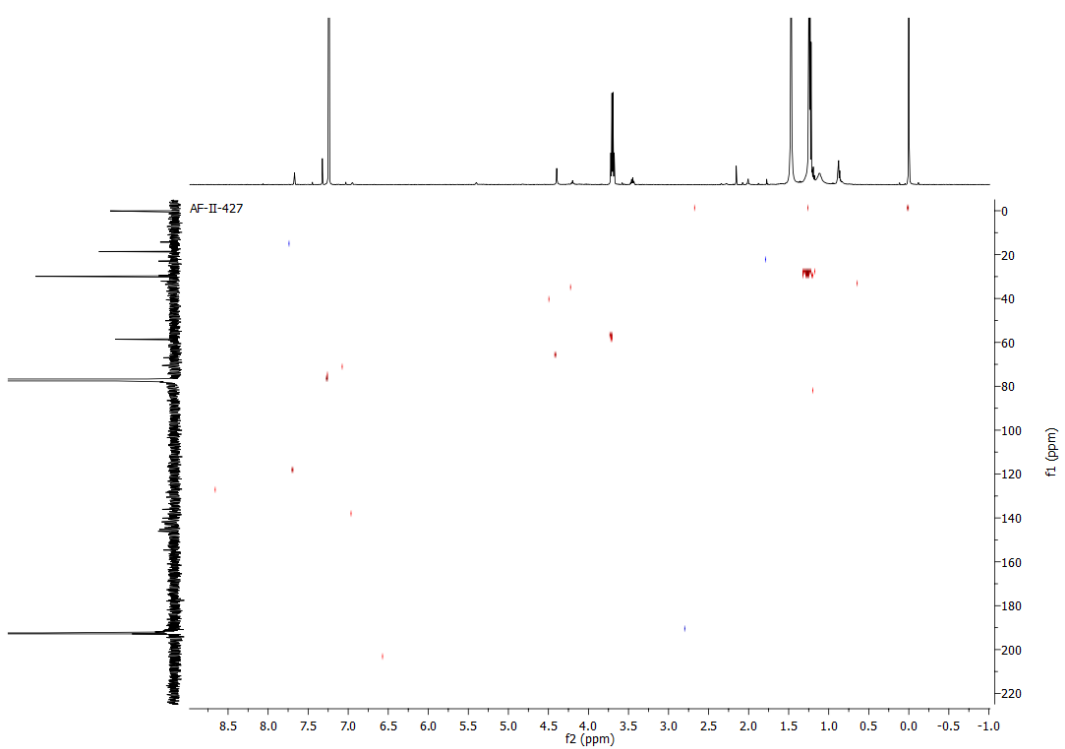
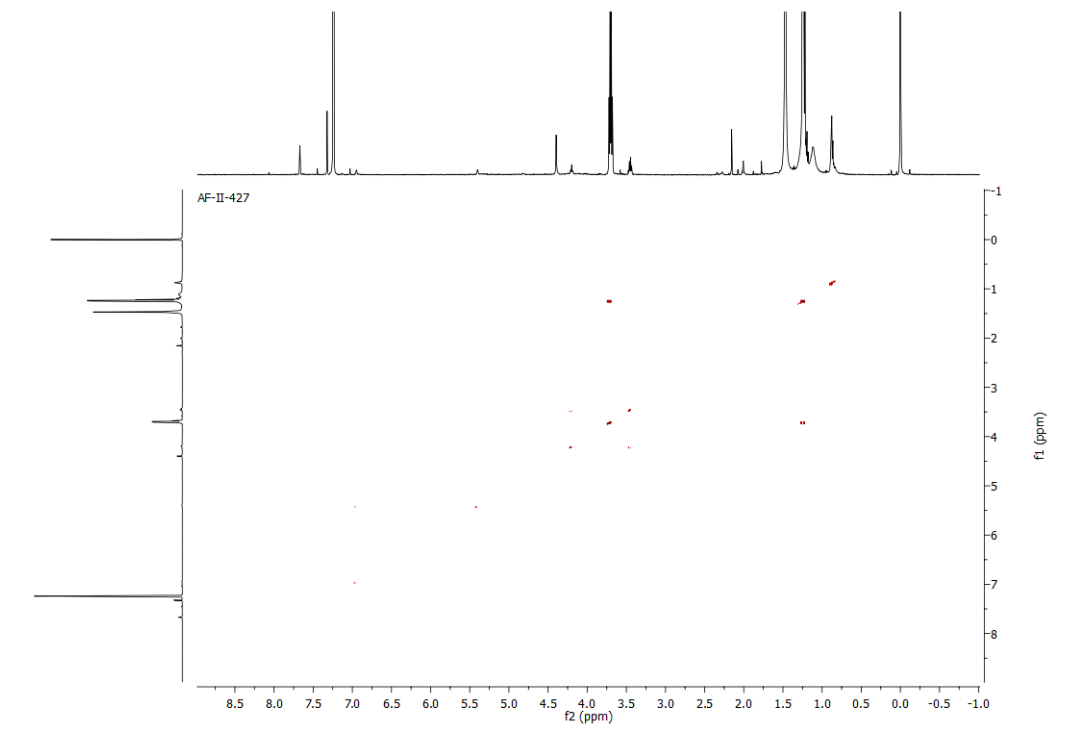
Prilog 2. Slike P1-P4-SEM mikrografije struktura dijada **3-7a-f**.

Prilog 3. Slika P5-*Fukui*-jeva funkcija predstavljena za konformere jedinjenja **3-12a**.

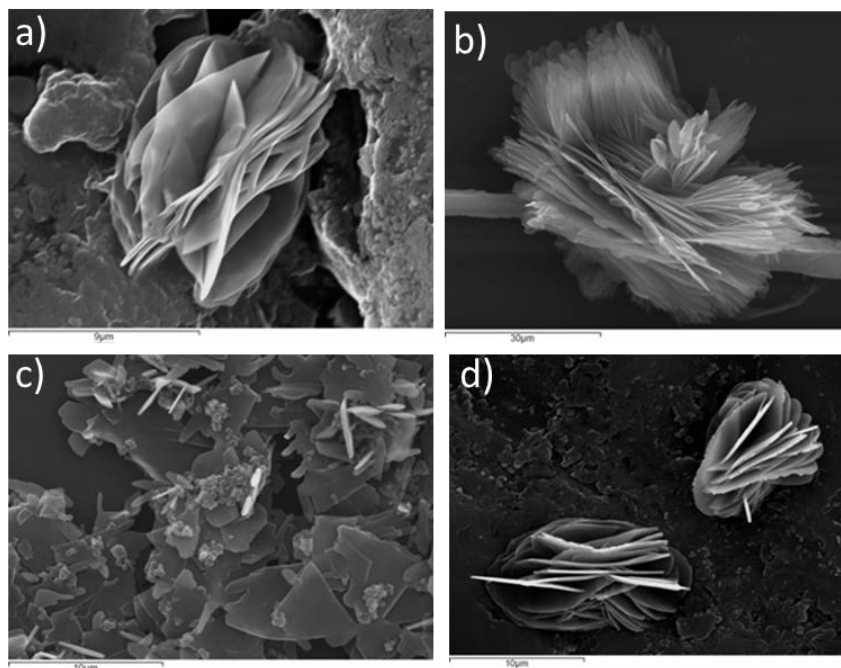
Prilog 4. Slike P6-P10-SEM mikrografije struktura trijada **3-12a-c**.

Prilog 1. NMR spektri jedinjenja 3-23.

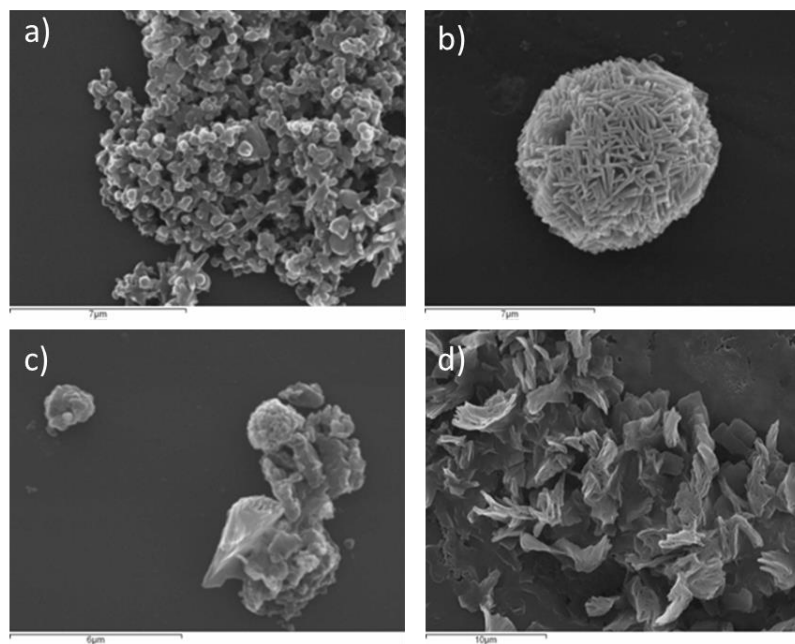




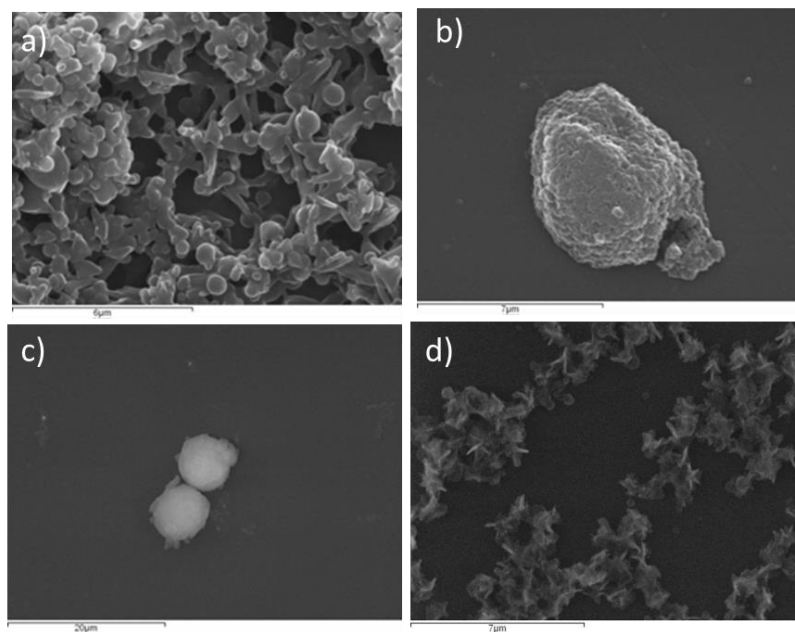
Prilog 2. Slike P1-P4-SEM mikrografije struktura dijada 3-7a-f.



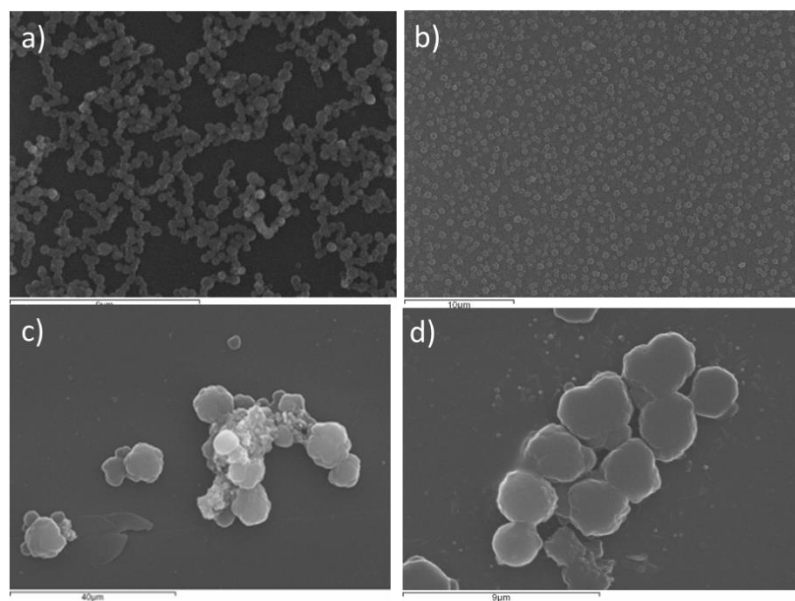
Slika P1. SEM slike struktura jedinjenja **3-7a** dobijene iz **a)** dioksana (60°C tokom 2h, 24 s.t.), **b)** smeše toluen/IPA (1/1), **c)** MeOH, **d)** smeše toluen/IPA (2/1), 10 min UZ.



Slika P2. SEM slike struktura jedinjenja **3-7b** dobijene iz **a)** MeOH, **b)** Tol (60 °C tokom 2 h, 12 h na 4 °C), **c)** smeše toluen/IPA (2/1), 20 min UZ, **d)** toluena.

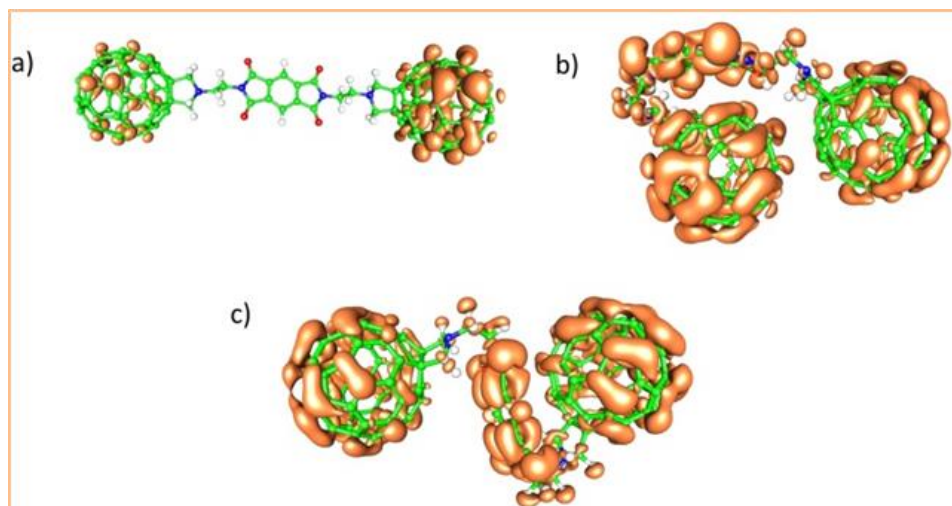


Slika P3. SEM slike jedinjenja **3-7c** dobijene iz a) MeOH, b) smeše toluen/IPA (2/1), 20 min UZ, slike jedinjenja **3-7d** iz c) MeOH, d) smeše CHCl₃/MeOH (2/1).



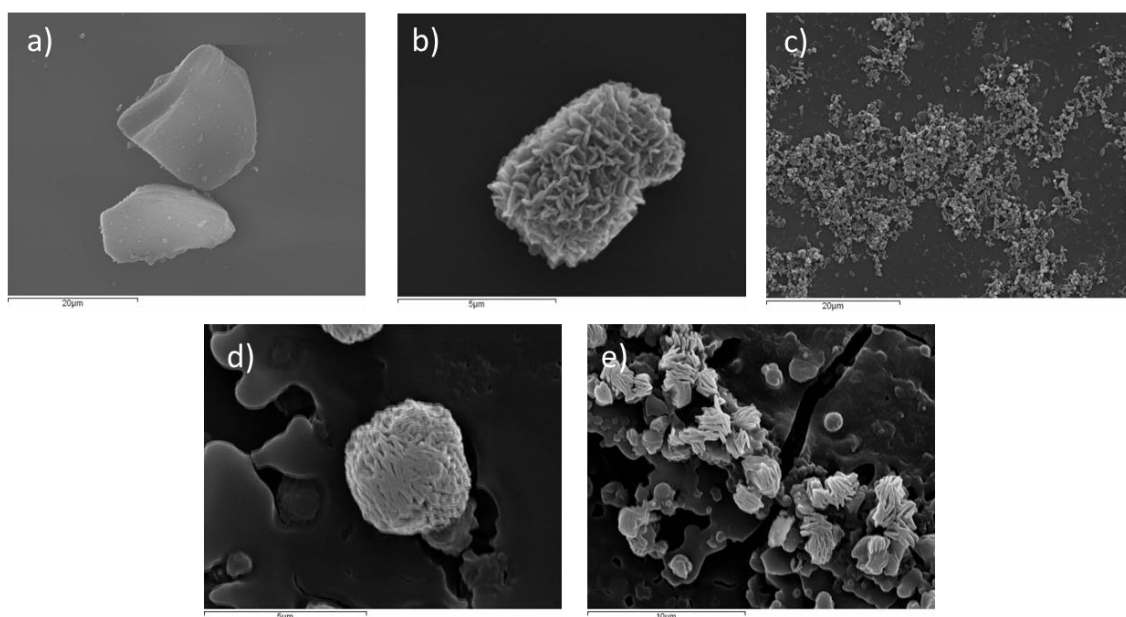
Slika P4. SEM slike struktura jedinjenja **3-7e** dobijene iz a) MeOH, b) smeše CHCl₃/MeOH (2/1); slike jedinjenja **3-7f** iz c) Tol, d) smeše toluen/dioksan (2/1).

Prilog 3. Slika P5-Fuki-jeva funkcija predstavljena za konformere jedinjenja 3-12a.

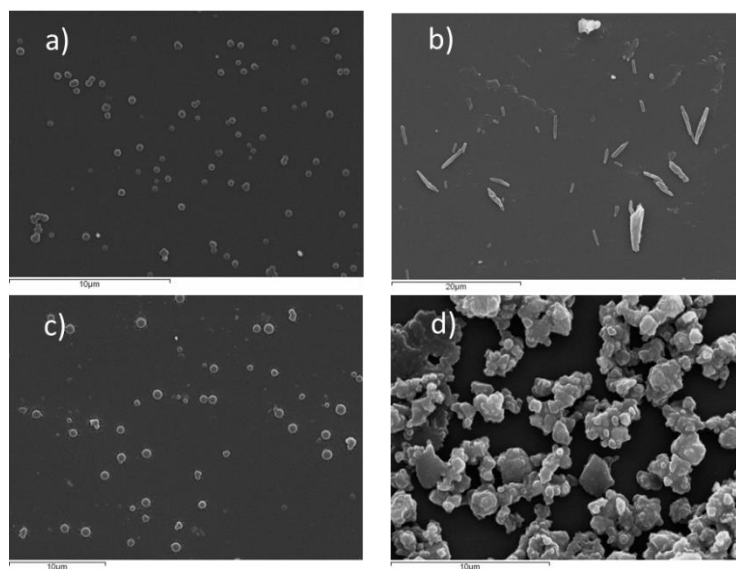


Slika P5. Izračunata *Fukui*-jeva funkcija za **a)** izdužene, **b)** polusavijene i **c)** savijene konformere jedinjenja **3-12a**. Narandžastom bojom predstavljeni su elektrofilni delovi molekula.

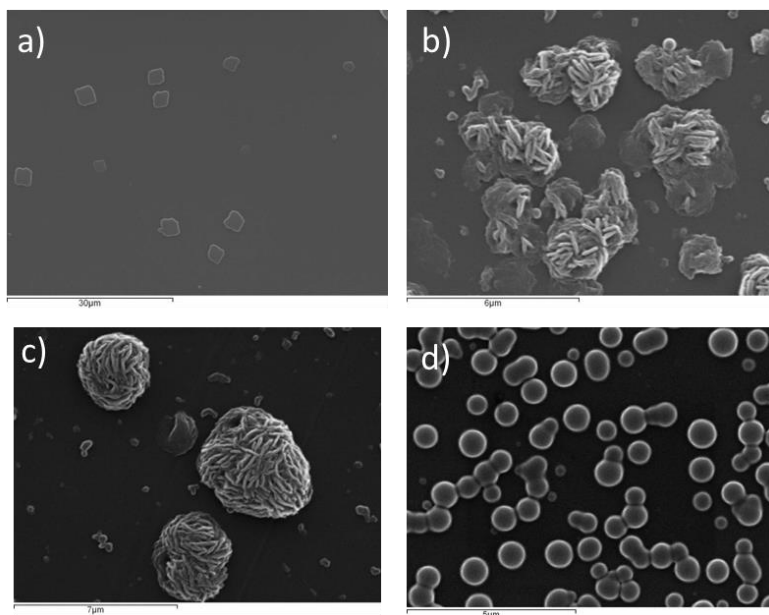
Prilog 4. Slike P6-P10-SEM mikrografije struktura trijada 3-12a-c.



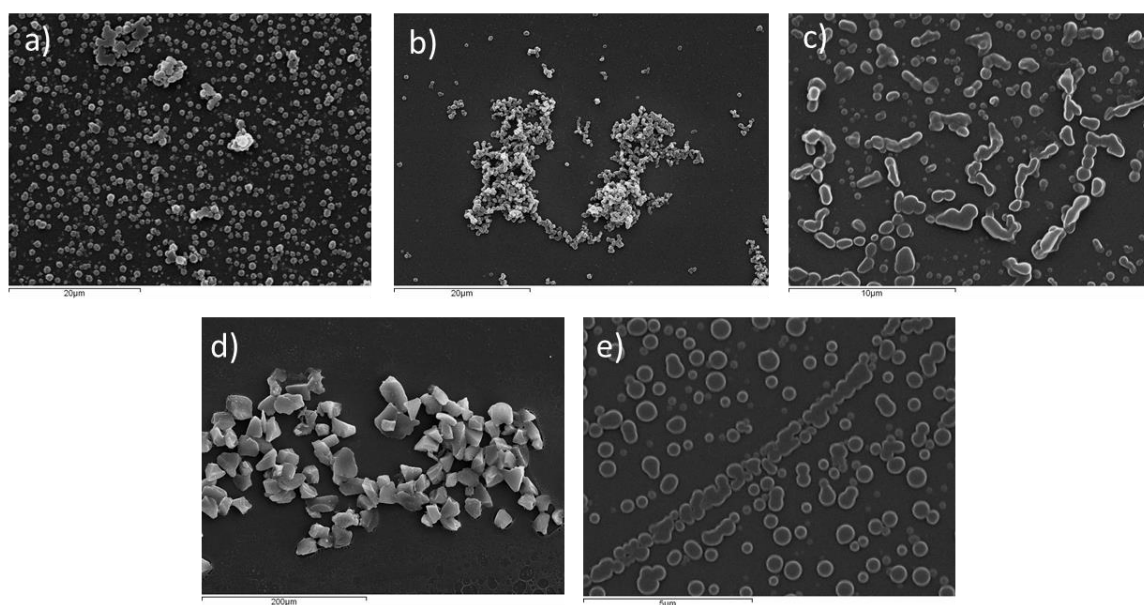
Slika P6. SEM slike struktura jedinjenja **3-12a** pripremljene iz: **a)** Tol (2h zagrevanje na 60 °C, zatim hlađenje na -18 °C), **b)** smeše Tol/dioksan (2/1), **c)** smeše CHCl_3 /IPA (2/1), **d)** CHCl_3 , **e)** smeše CHCl_3 /dioksan (2/1).



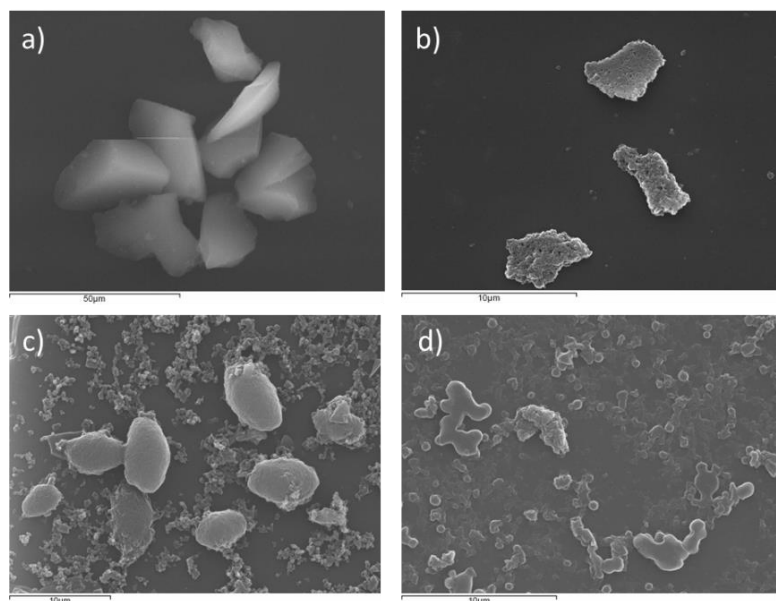
Slika P7. SEM slike struktura jedinjenja **3-12a** pripremljene iz: **a)** DCM, **b)** ODCB, **c)** smeše DCM/THF (2/1), **d)** smeše ODCB/dioksan (2/1).



Slika P8. SEM slike struktura jedinjenja **3-12b** pripremljene iz: **a)** toluena (2h zagrevanje na 60 °C, zatim hlađenje na -18 °C), **b) c)** smeše toluen/dioksan (2/1) na s.t, **d)** ODCB.



Slika P9. SEM slike struktura jedinjenja **3-12b** pripremljene iz smeša: **a)** CHCl_3 /IPA (2/1), **(b)** CHCl_3 /dioksan (2/1), **c)** Tol/dioksan (2/1), **d)** ODCB/IPA (2/1), i **e)** toluena.



Slika P10. SEM slike struktura jedinjenja **3-12c** pripremljene iz smeša: **a)** $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2/1), **b)** Tol/dioksan (2/1), **c)** Tol/IPA (2/1), uz ultrazvuk, **d)** Tol/IPA (2/1), na 4 °C.

Biografija

Aleksandra Mitrović rođena je 19. februara 1986. godine u Bijelom Polju, Republika Crna Gora. Osnovnu školu i Gimnaziju završila je u Bijelom Polju. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, smer diplomirani hemičar je upisala 2004. godine. Diplomirala je 14. jula 2010. godine sa prosečnom ocenom 9,07 i ocenom 10 na diplomskom radu.

Od septembra 2010. do januara 2011. godine zaposlena je kao istraživač pripravnik u Inovacionom centru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Od januara 2011. do septembra 2011. godine zaposlena je kao istraživač saradnik u Inovacionom centru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Od 21.09.2011. godine do danas zaposlena je kao asistent pri Katedri za organsku hemiju na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Od 2010. godine angažovana je na domaćem fundamentalnom projektu, *Dizajn, sinteza i ispitivanje nanomolekulskih mašina na bazi fulerena* (br. 172002), koji finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, a kojim rukovodi dr Dragana Milić.

U periodu jun-avgust 2012. godine, boravila je u laboratoriji prof. Andreasa Hirša, Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg, Nemačka, kao korisnik stipendije DAAD fondacije.

Kandidatkinja je držala eksperimentalne i teorijske vežbe iz obaveznih predmeta Organska hemija 1, Organska hemija 2, Organska hemija 1 i Organska hemija 2 za biohemičare, Organska hemija 3, kao i iz izbornih predmeta Osnovi supramolekulske hemije i nanohemije, Odabrane oblasti supramolekulske hemije i nanohemije.

Radovi proistekli iz ove teze

1. A. Mitrović, N. Todorović, A. Žekić, D. Stanković, D. Milić and V. Maslak, *European Journal of Organic Chemistry*, 2013, **2013**, 2188-2193. (M21)
2. A. Mitrović, J. Stevanović, M. Milčić, A. Žekić, D. Stanković, S. Chen, J. D. Badjić, D. Milić, V. Maslak, *RSC Advances*, 2015, **5**, 88241-88248. (M21)

Naučna saopštenja proistekla iz ove teze

1. Aleksandra Femić, Nina Todorović, Andrijana Žekić, Dalibor Stanković, Dragana Milić, Veselin Maslak,: "Fulleropyrrolidine-phthalimide dyad: electrochemistry and hierarchical self-organization" - *The Summer School "Supramolecular Chemistry: Experimental and Theoretical Methods for Investigations"*, Sofia, Bulgaria, May 21-23, **2012**, Book of Abstracts, 24.
2. A. Femić, N. Todorović, A. Žekić, D. Stanković, D. Milić, V. Maslak: Design, synthesis, electrochemistry and hierarchical self-otganization of phthaloyl-fulleropyrrolidines, *50. Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd 14-15. Jun **2012**.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Александра Д. Митровић

Број индекса ДХ16/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

``Фулеропиролидинске дијаде и тријаде: синеза, испитивање електрохемијских особина и хијерархијског самоуређивања``

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 8.5.2017.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Александра Д. Митровић

Број индекса ДХ16/2010

Студијски програм Доктор хемијских наука

Наслов рада **Фулеропиролидинске дијаде и тријаде:синеза, испитивање електрохемијских особина и хијерархијског самоуређивања**

Ментор др Веселин Маслак, ванредни професор Хемијског факултета, Универзитета у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 8.5.2017.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

``Фулеропиролидинске дијаде и тријаде: синеза, испитивање електрохемијских особина и хијерархијског самоуређивања``

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис докторанда

У Београду, 8.5.2017.

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.