

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET



Jovana S. Ajdačić

**ADICIJA β -KETOESTARA NA FULEREN C₆₀:
SELEKTIVNO DOBIJANJE
METANOFULERENA I 2',3'-
DIHIDROFURANSKIH DERIVATA C₆₀**

doktorska disertacija

Beograd, 2025

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY



Jovana S. Ajdačić

**ADDITION OF β -KETO ESTERS TO
FULLERENE C₆₀: SELECTIVE FORMATION OF
METHANOFULLERENE AND 2',3'-
DIHYDROFURAN DERIVATIVES OF C₆₀**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025

Mentor:

Dr Veselin R. Maslak, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet

Članovi komisije:

Dr Dragana R. Milić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet

Dr Aleksandra D. Mitrović, docent
Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet

Dr Tatjana J. Kop, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu – Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Datum odbrane: __. __. 2025. godine

Zahvalnica

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

Najiskrenije se zahvaljujem svom mentoru, prof. dr Veselinu Maslaku, na prenesenom znanju, dragocnim savetima i nesebičnoj podršci tokom izrade i pisanja ovog rada. Njegovo iskustvo, strpljenje i posvećenost imali su važnu ulogu u mom naučnom usavršavanju i u ostvarivanju rezultata predstavljenih u ovoj disertaciji.

Posebno se zahvaljujem dr Aleksandri Mitrović na ukazanom poverenju i podršci, kao i na tome što je svojim angažovanjem omogućila da rezultati ovog rada budu predstavljeni na najbolji mogući način. Bez njenog doprinosa, oni ne bi dostigli ovakav stepen prepoznatljivosti u vrhu svetske naučne zajednice.

Zahvaljujem se prof. dr Dragani Milić i dr Tatjani Kop na konstruktivnim sugestijama, razumevanju i podršci tokom izrade disertacije.

Zahvaljujem se prof. dr Zorani Tokić-Vujošević na neizmernoj podršci i ohrabrenju tokom svih ovih godina. Njena energija i optimizam činili su sate provedene u laboratoriji lakšim, dok su njene ideje i pozitivan pristup dali značajan doprinos izradi ove disertacije.

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

Milošu Milčiću, Katarini Cvetanović, Vladislavu Jovanovu i Dušanu Veljkoviću hvala na divnoj saradnji.

Dragim kolegama Mileni, Ivani, Jeleni, Vojislavi i Diani zahvaljujem se na zajednički provedenom vremenu, prijateljstvu i neprocenjivom druženju tokom rada u laboratoriji. Hvala vam na podršci, smehu i dobroj energiji koji su učinili svakodnevni rad prijatnijim i ispunjenijim.

Beskrajno hvala mojoj porodici i prijateljima na svemu što su učinili i što svakodnevno čine za mene. Hvala vam na neizmernoj ljubavi, strpljenju i razumevanju tokom svih godina mog školovanja i rada. Vaša podrška, ohrabrenje i vera u mene bili su snaga koja me je vodila kroz svaki izazov i davala mi motivaciju da istrajem. Ova disertacija nije samo rezultat mog truda, već i vaše nesebične podrške i безусловne ljubavi.

Adicija β -ketoestara na fuleren C_{60} : selektivno dobijanje metanofularena i 2',3'-dihidrofuranskih derivata C_{60}

SAŽETAK

Perovskitne solarne ćelije (PSC) poslednjih godina privlače veliku pažnju kao perspektivan izvor električne energije zbog ekološke prihvatljivosti, niske cene proizvodnje i mogućnosti primene na fleksibilnim supstratima. Uvođenje novih organskih materijala u njihovu arhitekturu doprinelo je značajnom povećanju efikasnosti konverzije sunčeve energije. Fulerenski derivati, zahvaljujući visokom afinitetu prema elektronima, predstavljaju ključne i gotovo nezamenljive komponente u aktivnom sloju PSC. Oni se koriste kao elektron-akceptorske jedinice, koje prihvataju elektrone od donorskih komponenti i time omogućavaju efikasno razdvajanje fotoindukovanih šarži. Međutim, njihova primena je ograničena slabom rastvorljivošću u određenim organskim rastvaračima, kao i nedovoljnom apsorpcijom u oblasti vidljive svetlosti. Zbog toga je veliki broj istraživanja usmeren ka sintezi novih fullerenskih derivata u cilju unapređenja njihovih elektronskih i morfoloških osobina. Tokom ovog rada izvršena je selektivna sinteza i potpuna karakterizacija metanofularena i 2',3'-dihidrofuranskih derivata C_{60} dobijenih monoadicijom različitih β -ketoestara, kao i analognih difulerenskih derivata, sa ciljem ispitivanja njihove primene u aktivnim slojevima PSC. Elektrohemijska ispitivanja ukazala su na povoljan raspored HOMO-LUMO nivoa i efikasan prenos naelektrisanja, dok su analize tankih filmova pokazale formiranje glatkih površina bez agregacije. Pored toga, ispitivanja supramolekulskog uređivanja molekula [10]cikloparafenilena i difulerenskih derivata pokazala su formiranje kompleksa u različitim stehiometrijskim odnosima. Dobijeni rezultati doprinose boljem razumevanju hemije fulerena i ukazuju na perspektivu njihove primene kao elektron-akceptorske komponente u PSC.

Ključne reči: fuleren C_{60} , β -ketoestri, izohexidi, *Bingel-Hirsh*-ova reakcija, dihidrofuranski adukti, supramolekulska hemija, perovskitne solarne ćelije

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Organska hemija

Addition of β -keto esters to fullerene C₆₀: selective formation of methanofullerene and 2',3'-dihydrofuran derivatives of C₆₀

ABSTRACT

In recent years, perovskite solar cells (PSC) have attracted considerable attention as a promising source of electrical energy due to their environmental compatibility, low production cost, and potential for application on flexible substrates. The introduction of new organic materials into their architecture has significantly improved the efficiency of solar energy conversion. Owing to their high electron affinity, fullerene derivatives represent essential and almost irreplaceable components in the active layers of PSC. They act as electron acceptors, capturing electrons from donor components and thus enabling efficient separation of photoinduced charges. However, their application is limited by poor solubility in certain organic solvents and insufficient absorption in the visible region. For this reason, much research has been devoted to the synthesis of new fullerene derivatives with improved electronic and morphological properties. In this work, selective synthesis and full characterization of methanofullerenes and 2',3'-dihydrofuran derivatives of C₆₀, obtained by monoadduct formation with various β -ketoesters, as well as dumbbell-shaped molecules, were performed with the aim of examining their application in PSC active layers. Electrochemical studies revealed a favorable alignment of the HOMO-LUMO energy levels and efficient charge transfer, while thin-film analyses indicated the formation of smooth surfaces without aggregation. In addition, supramolecular investigations revealed the formation of complexes with different stoichiometries between [10]CPP and the dumbbell-shaped molecules. The results contribute to a better understanding of fullerene chemistry and confirm the potential of these derivatives as electron acceptors in perovskite solar cells.

Keywords: fullerene C₆₀, β -keto esters, isohexides, *Bingel-Hirsch* reaction, dihydrofuran adducts, supramolecular chemistry, perovskite solar cells

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Organic chemistry

Lista skraćenica

AC	naizmenična struja (<i>eng. alternating current</i>)
Ac	acetil
AFM	mikroskopija atomskih sila (<i>eng. Atomic Force Microscopy</i>)
BHT	2,6-di- <i>terc</i> -butil-4-metilfenol
Bu	butil
COSY	korelaciona spektroskopija (<i>eng. Correlation Spectroscopy</i>)
CPE	element konstante faze (<i>eng. Constant Phase Element</i>)
CPP	cikloparafenilen
CV	ciklična voltametrij
DBU	1,8-diazabiciklo[5.4.0]undec-7-en
DC	jednosmerna struja (<i>eng. direct current</i>)
DCC	<i>N,N'</i> -dicikloheksilkarbodiimid
DCU	dicikloheksilurea
DFT	teorija funkcionala gustine (<i>eng. Density Functional Theory</i>)
DI	dejonizovana
DMA	9,10- dimetil antracen
DMAP	4- dimetil aminopiridin
DMF	dimetil formamid
DMSO	dimetil -sulfoksid
EA	etil- acetat
ekv.	ekvivalent
EIS	elektrohemij
Et	etil
ETL	elektron transportni sloj (<i>eng. Electron Transport Layer</i>)
FA	formamidijum
Fc	ferocen
FD	derivati fullerana
FTO	kalaj-oksidi dopirani fluorom
FVP	fleš -vakuum piroliza
GCE	elektroda od staklastog ugljenika (<i>eng. Glassy Carbon Electrode</i>)
HMBC	heteronuklearno sprezanje kroz udaljene veze (<i>eng. Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>)
HOMO	najviša popunjena molekulska orbitala (<i>eng. Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HPLC	tečna hromatografija visokih performansi (<i>eng. High-Performance Liquid Chromatography</i>)
HRMS	masena spektrometrija visoke rezolucije (<i>eng. High-Resolution Mass Spectrometry</i>)
HSQC	heteronuklearno sprezanje kroz jednu vezu (<i>eng. Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>)
HTL	sloj za transport šupljina (<i>eng. Hole Transport Layer</i>)
IR	infracrvena spektroskopija (<i>eng. Infrared Spectroscopy</i>)
ITO	indijum-kalaj-oksidi
ITC	izotermalna titracijska kalorimetrija (<i>eng. Isothermal Titration Calorimetry</i>)
LUMO	najniža nepopunjena molekulska orbitala (<i>eng. Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MA	metilamonijum
Me	metil
min.	minut
NMR	nuklearna magnetna rezonanca
o-DCB	<i>orto</i> -dihlorbenzen
OPV	organske fotonaponske ćelije (<i>eng. Organic Photovoltaic cells</i>)

PAH	policiklični aromatični ugljovodonici (<i>eng.</i> Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)
PCE	efikasnost konverzije energije (<i>eng.</i> Power Conversion Efficiency)
PCDTBT	poli[N-9'-heptadekanil-2,7-karbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotiadiazol)
PCBM	metil estar [6,6]-fenil-C ₆₁ -buterne kiseline
PC₇₁BM	metil estar [6,6]-fenil-C ₇₁ -buterne kiseline
PEDOT	p oli(3,4- e tilendi o ksitiofen)
PE	p etroletar
Ph	fenil
PSC	perovskitna solarna ćelija (<i>eng.</i> Perovskite Solar Cell)
PSS	p olistirensulfonat
PTAA	p oli(t riaril a min)
PTB7-Th	[4,8-bis(5-(2-etilheksil)tiofen-2-il)-benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofen-ko-3-fluortieno[3,4-b]tiofen-2-karboksilat]
PTFE	p olitetrafluoretilen (teflon)
Py	piridin
s.t.	sobna temperatura
TBA	t etra b utilamonijum
<i>t</i>-Bu	terc - b util
TCE	transparentna provodljiva elektroda (<i>eng.</i> Transparent Conductive Electrode)
TGA	t ermogravimetrijska analiza
TEMPO	2,2,6,6- t etra m etil p iperidin-1-il- o ksil
THF	t etra h idro f uran
TLC	tankoslojna hromatografija (<i>eng.</i> Thin Layer Chromatography)
TTF	t etra t ia f ulvalen
UV-Vis	ultraljubičasto-vidljiva spektroskopija (<i>eng.</i> Ultraviolet–Visible Spectroscopy)

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Opšti deo	2
2.1. Fulereni	2
2.1.1. Dobijanje fulerena	3
2.1.2. Hemijska reaktivnost C ₆₀	4
2.1.2.1. [2+1] Cikloadicija: <i>Bingel</i> -ova reakcija ciklopropanovanja	6
2.1.2.2. [3+2] Cikloadicija: <i>Prato</i> -va reakcija	9
2.1.2.3. [4+2] Cikloadicija: <i>Diels-Alder</i> -ova reakcija	11
2.1.2.4. Višestruke cikloadicije	12
2.1.3. Rastvorljivost i fotofizičke osobine fulerena C ₆₀	14
2.1.4. Elektrohemijske osobine	16
2.2. Perovskitne solarne ćelije sa fullerenskom komponentom	18
2.3. Supramolekulski fullerenski sistemi za primenu u solarnim ćelijama	22
3. Naši radovi	25
3.1. Sintaza β-ketoestara	25
3.1.1. Sintaza etil-3-oksoalkanoata	26
3.1.2. Sintaza β-ketoestara sa različitim izoheksid-mononitratima kao alkoholnim komponentama	26
3.1.3. Sintaza <i>bis</i> (β-ketoestara)	28
3.2. Sintaza monoadukata C ₆₀	29
3.2.1. Metanofulereni	29
3.2.2. 2',3'-Dihidrofuranski derivati fulerena C ₆₀	31
3.3. Sintaza derivata fulerena u kojima su dva C ₆₀ jezgra povezana <i>bis</i> (β-ketoestarskim) mostom sa šećernom komponentom	34
3.4. Određivanje strukture monoadukata C ₆₀ na osnovu različitih spektara	36
3.4.1. Određivanje strukture na osnovu NMR spektara	36
3.4.2. Rastvorljivost	39
3.4.3. Optoelektronske osobine	40
3.5. DFT proračuni monoadukata C ₆₀	43
3.6. Ispitivanje osobina monoadukata C ₆₀ na tankom filmu	46
3.7. Karakteristike derivata koji sadrže dva jezgra C ₆₀ povezana <i>bis</i> (β-ketoestarskim) mostom sa šećernom komponentom utvrđene različitim metodama	51
3.7.1. Rastvorljivost	51
3.7.2. Elektrohemijske osobine	52
3.7.3. Termogravimetrijska analiza	52
3.8. Supramolekulsko uređivanje difulerenskih derivata i [10]cikloparafenilena ([10]CPP)	53
4. Eksperimentalni deo	60
4.1. Opšta procedura za sintezu β-hidroksiestara 6a–c <i>Reformatsky</i> -jevom reakcijom	61

4.2. Opšta procedura za sintezu β -ketoestara 2b–d <i>Collins</i> -ovom oksidacijom β -hidroksiestara .	62
4.3. Sinteza β -ketokiseline 9a	63
4.4. Opšta procedura za sintezu β -ketoestara sa različitim izoheksid-mononitratima 2e–g	64
4.5. Opšta procedura za sintezu <i>bis</i> (β -ketoestara) povezanih šećernom komponentnom 2h,i	66
4.6. Procedure za sintezu metanofulerena 3a–g	67
4.7. Procedure za sintezu 2',3'-dihidrofuranskih derivata fullerena C ₆₀ 4a–g	70
4.8. Opšta procedura za sintezu difulerenskih 2',3'-dihidrofuranskih derivata 23a,b	74
4.9. Opšta procedura za sintezu premošćenih difulerenskih derivata sa ciklopropanskim adendom 24a,b	75
4.10. Analiza 2D NMR spektara metanofulerena 3b i 2',3'-dihidrofuranskog derivata C ₆₀ 4b	77
4.11. Određivanje rastvorljivosti derivata fullerena u organskim rastvaračima.....	83
4.11.1. Postupak određivanja rastvorljivosti u hloroformu	83
4.11.2. Postupak određivanja rastvorljivosti u toluenu.....	85
4.12. Određivanje energije HOMO-LUMO razmaka (E _g) <i>Tauc</i> -ovom metodom	87
4.13. Proračuni elektronskih struktura derivata fullerena C ₆₀ 3a–d i 4a–d	88
4.14. Priprema uzoraka za ispitivanja na tankom sloju	89
4.15. Ispitivanje elektrohemijskih osobina materijala i interfejsa elektrohemijom impedansnom spektroskopijom	89
4.16. Ispitivanje elektrohemijskih osobina sintetisanih derivata fullerena C ₆₀ cikličnom voltametrijom	89
4.17. Ispitivanje termodinamičkih i kinetičkih parametara kompleksiranja izotermalnom titracijom.....	90
4.18. Ispitivanje kompleksiranja jedinjenja 24b i [10]CPP-a NMR titracijama	90
5. Zaključak	94
6. Literatura	95
Biografija	103

1. Uvod

Razvoj obnovljivih izvora energije važan je izazov savremenih istraživanja, pri čemu solarne ćelije zauzimaju posebno mesto kao uređaji sposobni da direktno konvertuju sunčevu energiju u električnu. Pored tradicionalnih silicijumskih sistema, poslednjih decenija intenzivno se razvijaju organske i perovskitne solarne ćelije, koje se ističu jednostavnom i ekonomičnom izradom, mogućnošću primene na fleksibilnim podlogama i prilagođavanjem elektronskih i optičkih osobina izborom odgovarajućih materijala.

Među brojnim jedinjenjima koja se koriste u dizajnu aktivnih slojeva, fullerena C_{60} zauzima istaknuto mesto zahvaljujući jedinstvenoj sfernoj strukturi, specifičnim hemijskim i elektronskim osobinama. Visok afinitet prema elektronima, niska energija reorganizacije i sposobnost efikasnog prenosa naelektrisanja čine ga gotovo idealnim elektron-akceptorom u fotonaponskim uređajima. Međutim, njegova primena ograničena je slabom rastvorljivošću u uobičajenim organskim rastvaračima (kao što su toluen, dihlormetan i hloroform) i nedovoljnom apsorpcijom vidljive svetlosti. Ovi nedostaci delimično su prevaziđeni kovalentnim i nekovalentnim modifikacijama, pri čemu su dobijeni derivati poboljšanih osobina.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bio je razvoj novih derivata fulerena C_{60} i ispitivanje njihovog potencijala kao elektron-akceptorske komponente perovskitnih solarnih ćelija. Postavljeni ciljevi rada obuhvatali su pronalaženje novih reakcionih uslova za selektivnu sintezu metanofulerena i 2',3'-dihidrofuranskih derivata C_{60} , razjašnjenje mehanizma njihovog nastanka, kao i proučavanje željenog potencijala primene kroz analizu optičkih, elektrohemijskih i morfoloških karakteristika.

Disertacija je podeljena na tri dela:

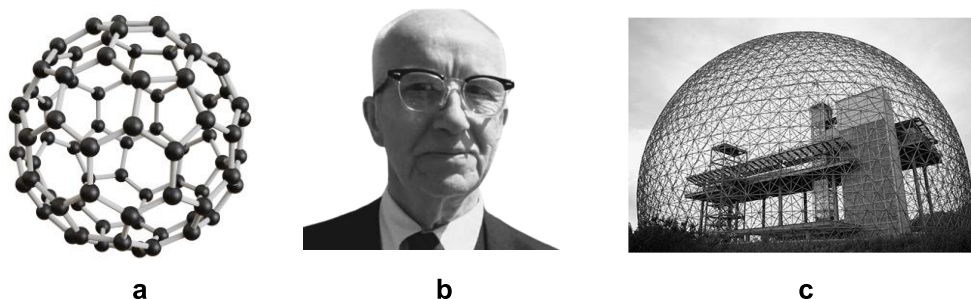
- ❖ **Opšti deo**, koji sadrži pregled hemijske reaktivnosti, fizičkih i elektrohemijskih osobina fulerena C_{60} . Detaljno su opisane reakcije dobijanja različitih derivata i njihova primena u optoelektronici, s posebnim naglaskom na ulogu fullerenskih derivata u aktivnim slojevima perovskitnih solarnih ćelija.
- ❖ **Naši radovi**, u kojima su opisani sintetički putevi korišćeni za selektivnu sintezu metanofulerena i 2',3'-dihidrofuranskih derivata C_{60} adicijom različitih β -ketoestara na C_{60} . Takođe, obuhvataju ispitivanja optičkih, elektrohemijskih i morfoloških karakteristika dobijenih jedinjenja, kao i objašnjenje mehanizama njihovog nastanka.
- ❖ **Eksperimentalni deo**, gde su detaljno opisani sintetički postupci, spektroskopske i spektrometrijske metode korišćene za određivanje strukture, kao i fizičke karakteristike sintetisanih jedinjenja.

Završni deo disertacije obuhvata **Zaključak** i **Spisak literature** koja je korišćena, nakon čega sledi **Prilog I**, u obliku CD-a sa spektrima svih sintetisanih jedinjenja, dijagramima i graficima koji prate rezultate opisane u glavnom delu disertacije.

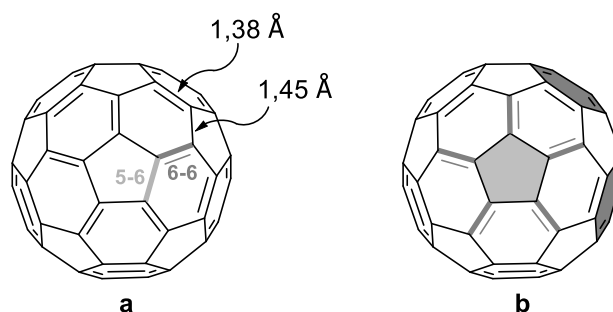
2. Opšti deo

2.1. Fulereni

Prvi fulereni, molekuli nalik kavezu sastavljeni od 60 atoma ugljenika (C_{60}) koji su povezani jednostrukim i dvostrukim vezama tako da formiraju šuplju sferu, otkriveni su 1985. godine. Za ovo otkriće naučnici *H.W. Kroto*, *R.F. Curl* i *R.E. Smalley* dobili su Nobelovu nagradu 1996. godine.^[1] Od tada, fulereni su prepoznati kao treći najstabilniji alotropski oblik ugljenika, posle dijamanta i grafita. Dijamant i grafit su čvrste strukture sa trodimenzionalnim i dvodimenzionalnim nizovima ugljenikovih atoma, dok fulereni predstavljaju sferne, kavezaste molekulске alotrope ugljenika.



Molekul C_{60} oblika fudbalske lopte dobio je naziv *Buckminsterfullerene* („buckyball”) u čast američkog arhitekta *R. Buckminster Fuller*-a, čija geodetska kupola podseća na fuleren (Slika 1).^[2] Najpoznatiji primer je kupola u Montrealu, danas poznata kao *Biosphère*, koja je postala arhitektonski simbol i vizuelna analogija rasporedu petočlanih i šestočlanih prstenova u fulerenu C_{60} . Ubrzo nakon otkrića C_{60} otkriveni su niži i viši članovi homologne serije fulerena, koji u svom sastavu sadrže od 28 do 100 ugljenikovih atoma. Najstabilniji među njima su molekuli C_{60} (ujedno i najzastupljeniji), kao i viši članovi C_{70} , C_{76} i C_{84} .^[3] Otkriće fulerena pokrenulo je nova istraživanja u oblasti nanonauke i nanotehnologije. Jedinstvena struktura i osobine fulerena dovele su do razvoja nanomaterijala, kao i otkrića ugljeničnih nanocevi, grafena i drugih 2D materijala.^[4]



Slika 2. (a) Dužine i vrste veza u fulerenu C_{60} , (b) 1,3,5-cikloheksatrienske i [5]radialenske substrukture C_{60} .

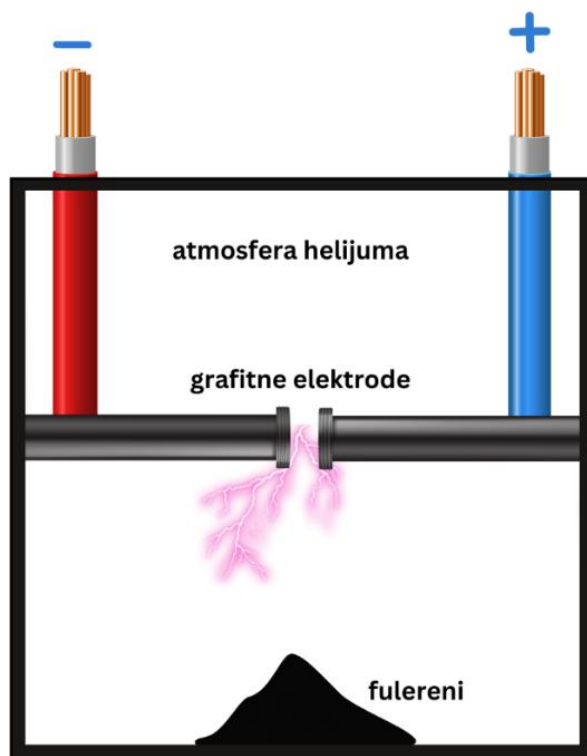
Strukturu molekula fulerena definišu kondenzovani petočlani i šestočlani prstenovi. Petočlani prstenovi, kojih nema u strukturi grafita, obezbeđuju zakrivljenost molekula fulerena. Prateći „pravilo izolovanog petougla” prema kome su petočlani okruženi isključivo šestočlanim prstenovima, fuleren C_{60} sačinjen je od 12 petočlanih i 20 šestočlanih prstenova tako da molekul ima oblik pravilnog zarubljenog ikosaedra (I_h). Ovakav međusobni raspored prstenova je idealan, jer nema dodatnog napona, što čini molekul C_{60} veoma stabilnim.^[5] Sferna struktura kaveza fulerena C_{60} sačinjena je od

60 temena (C atoma) i 90 ivica (C-C veza) i ima prečnik oko 7 Å. Određivanjem strukture molekula C_{60} rendgenskom difrakcijom otkriveno je postojanje dve različite vrste veza. Veze na spojevima dva šestočlana prstena [6,6] (1,38 Å) kraće su od veza na sastavu šestočlanog i petočlanog prstena [5,6] (1,45 Å) usled izraženijeg π -karaktera (Slika 2a).^{[6] [7]} Kao posledica toga, u *Kekulé*-ovoj strukturi C_{60} sa najnižom energijom dvostruke veze su postavljene na spojevima šestočlanih prstenova ([6,6]-dvostruke veze) i nema dvostrukih veza u petočlanim prstenovima, tako da svaki šestočlani pokazuje 1,3,5-cikloheksatrienski a svaki petočlani [5]radialenskih karakter (Slika 2b).

Otkrićem fulerena (1985. godine), molekul C_{60} je po prvi put identifikovan masenom spektrometrijom, pri čemu je zabeležen intenzivan pik na $m/z = 720$.^[11] Konačna potvrda strukture C_{60} došla je iz ^{13}C NMR spektra, koji sadrži samo jedan signal na 143,2 ppm, ukazujući da su svi ugljenikovi atomi u molekulu C_{60} hemijski ekvivalentni i sp^2 hibridizovani.^[8] Sferni raspored atoma ugljenika uslovljava slabije preklapanje p -orbitala dovodeći do smanjene delokalizacije π -elektrona i delimične promene hibridizacije. Parcijalni sp^3 -karakter molekulskih orbitala i težnja ka promeni hibridizacije čine da se C_{60} ponaša više kao elektron-deficitarni poliolefin, nego kao aromatično jedinjenje.^[9]

2.1.1. Dobijanje fulerena

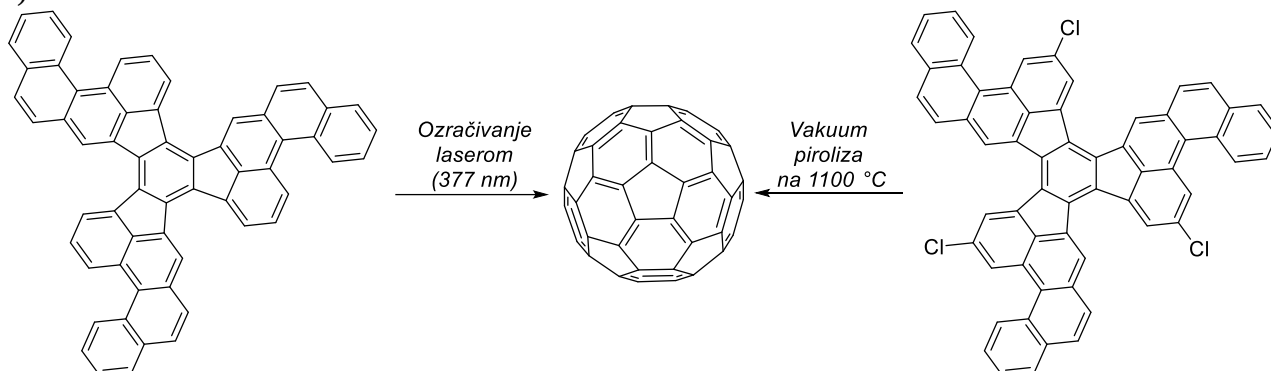
Pet godina nakon otkrića fulerena, 1990. godine fizičari *W. Kratschmer* i *D. Hufmann*^[10] razvili su prvu metodu za dobijanje C_{60} u preparativnim količinama koja obuhvata proces isparavanja grafitnih elektroda u atmosferi inertnog gasa (helijuma) pomoću električnog luka, uz zagrevanje na visokoj temperaturi i pritisku (Slika 3). Efikasnost ove metode je mala, prinosi su manji od 1% i neophodni su energični reakcioni uslovi (temperatura od 1300 °C i pritisak od 1 kbar).^[11] Primenom ove metode dobijene su značajne količine fulerena C_{60} i C_{70} , ali i male količine viših fulerena kao što je C_{84} .^[12] Međutim, zbog složenog i neselektivnog toka reakcije, nije moguće izolovati isključivo jednu vrstu fulerena niti specifičan izomer.^[13]



Slika 3. Shematski prikaz sinteze fulerena pomoću električnog luka.

Direktna sinteza fulerena razvijena je kao način za dobijanje novih homologa porodice fulerena, koji se ne mogu dobiti u dovoljnoj količini nekontrolisanim procesom isparavanja grafita. Polazni

materijali su policiklični aromatični ugljovodonici (PAH) koji već imaju potrebne ugljenične okvire. Takvi PAH molekuli se „umotaju” tako da formiraju fulerene pod uslovima fleš-vakuum pirolize (FVP) ili izlaganjem laseru visoke energije. Policiklični aromatični ugljovodonik koji se sastoji od 60 atoma ugljenika formira fuleren C_{60} kada je laserski ozračen na talasnoj dužini od 337 nm (Shema 1).^[14]

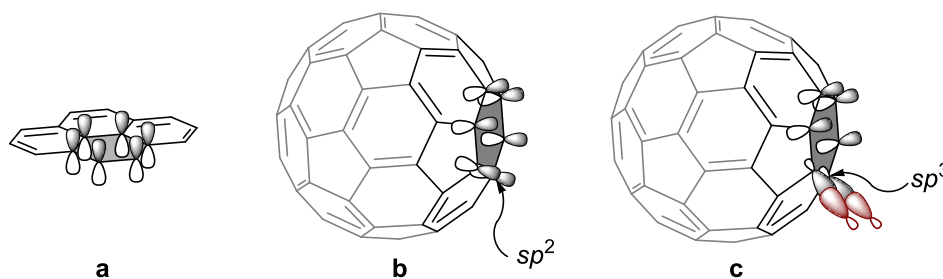


Shema 1. Hemijska sinteza fulerena C_{60} iz policikličnih aromatičnih ugljovodonika.

J. B. Howard i saradnici otkrili su da sagorevanjem benzena u smeši kiseonika i argona nastaju fulereni C_{60} i C_{70} .^[15] Ova metoda je od velikog značaja za industrijsko dobijanje fulerena.

2.1.2. Hemijska reaktivnost C_{60}

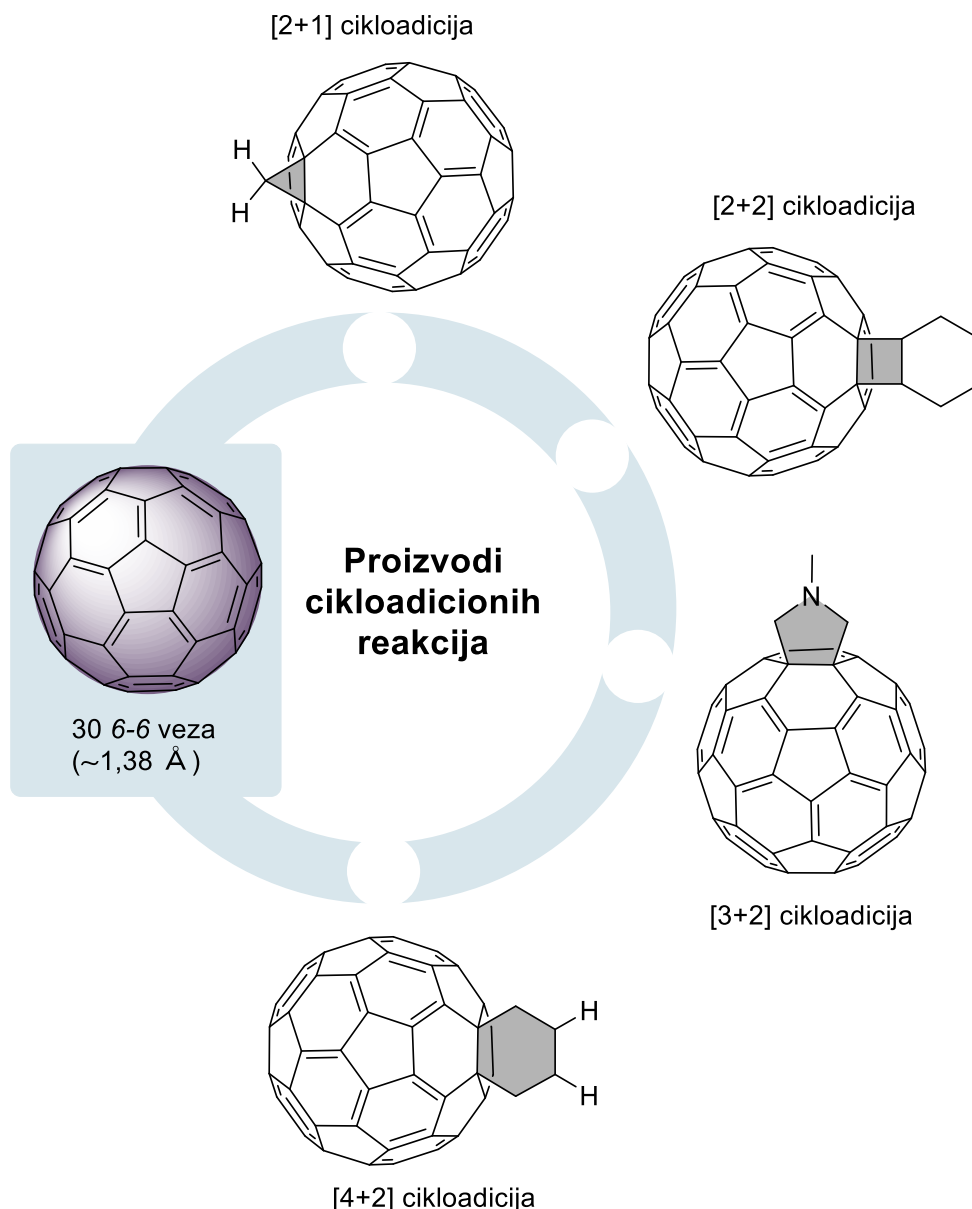
Do danas je sintetisan veliki broj derivata fulerena različitih osobina, sa potencijalnom primenom u oblastima kao što su elektronika, medicina, energetski sistemi i zaštita životne sredine.^[16] Većina hemijskih reakcija izvedena je na fulerenu C_{60} usled velike zastupljenosti C_{60} i njegove visoko simetrične strukture (I_h) sa dve različite vrste C-C veza, što obično dovodi do nastajanja jednog regioizomera. Sferna ugljenična struktura fulerena C_{60} i prisustvo lokalizovanih π -elektrona diktiraju njegovu hemijsku reaktivnost, koja je veoma slična elektron-deficitarnim alkenima. Napad nukleofila na sp^2 hibridizovane ugljenikove atome fulerena C_{60} odvija se mehanizmom 1,2-adicije. Ovaj proces olakšan je parcijalnim sp^3 -karakterom molekulskih orbitala i težnjom ka promeni hibridizacije. Tokom reakcije sp^2 -orbitale se potpuno prevode u sp^3 -orbitale i tetraedarski prostorni raspored, što dovodi do građenja σ -veze (Slika 4).



Slika 4. Shematski prikaz preklapanja p -orbitala jednog šestočlanog prstena kod: (a) planarnih poliaromatičnih jedinjenja, (b) fulerena C_{60} i (c) fulerena C_{60} sa tetraedarskim ugljenikovim atomom.

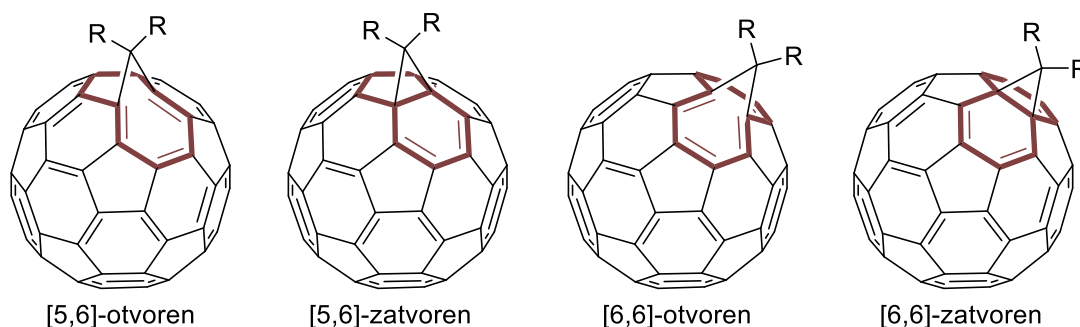
Fuleren C_{60} podleže širokom spektru hemijskih reakcija, među kojima su najznačajnije i najzastupljenije reakcije cikloadicije (Slika 5).

Primenom različitih reakcija dobijene su brojne klase derivata fulerena, koje se mogu svrstati u sledeće grupe: egzoaddukti^[17], endoaddukti^{[18] [19] [20]}, fulereni sa otvorenim kavezom^{[21] [22] [23] [24] [25]}, heterofulereni^{[26] [27]}, kvazifulereni^{[28] [29]} i soli fulerena^{[30] [31] [32] [33]}.



Slika 5. Cikloadicione metode funkcionalizacije fulerena C_{60} : [2+1] cikloadicija (*Bingel-Hirsch*-ova reakcija)^{[34] [35]}, [2+2] cikloadicija^[36], [3+2] cikloadicija (*Prato*-va reakcija)^[37] i [4+2] cikloadicija (*Diels-Alder*-ova reakcija)^[38].

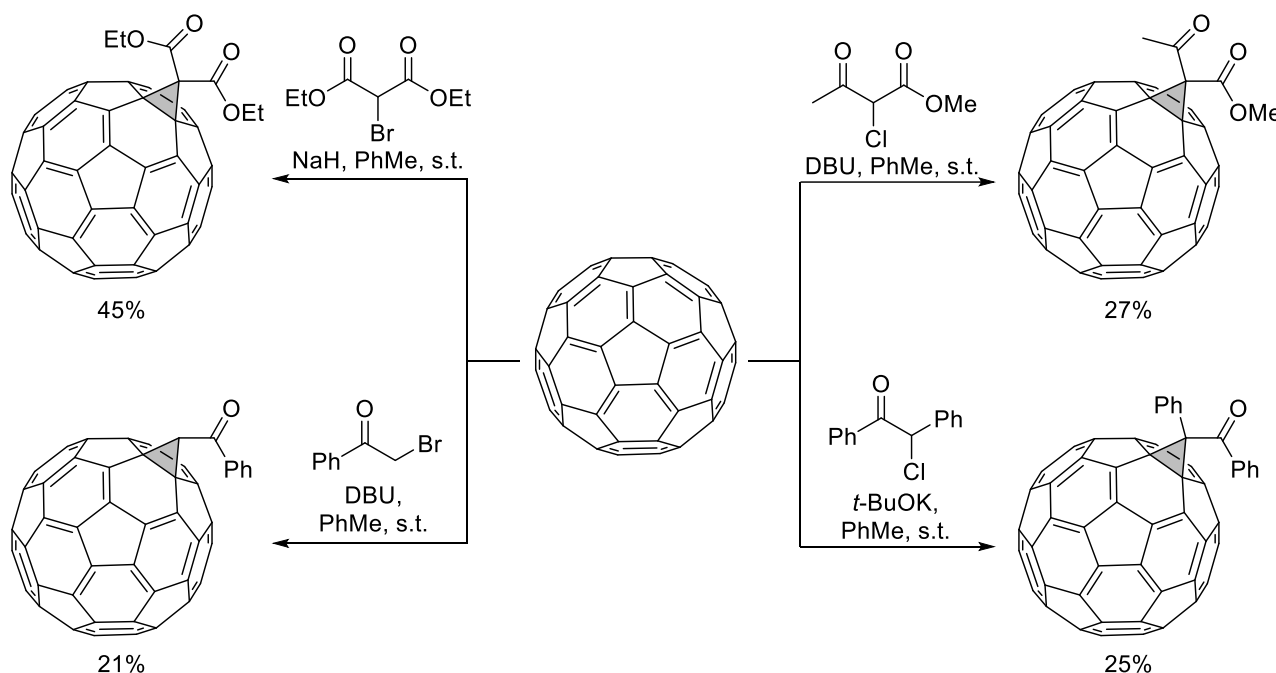
Kao reprezentativan primer reakcija cikloadicije ističe se ciklopropanovanje fulerena C_{60} . Monofunkcionalizacijom fulerena C_{60} u ovoj reakciji teorijski mogu nastati četiri različita izomera: [5,6]-otvoreni, [5,6]-zatvoreni, [6,6]-otvoreni i [6,6]-zatvoreni (Slika 6). Ipak, eksperimentalno su identifikovani samo [5,6]-otvoreni i [6,6]-zatvoreni izomeri. Priroda supstituenata nema uticaj na raspodelu izomera, već se ona objašnjava očuvanjem energetski povoljnih nivoa u izomerima.^{[39] [40]} Proračuni su pokazali da [6,6]-izomeri metanofulerena imaju zatvorenu transanularnu vezu (π -homoaromatična struktura), a [5,6]-izomeri otvorenu transanularnu vezu (σ -homoaromatična struktura). [6,6]-Izomeri su termodinamički stabilniji, pa u većini slučajeva inicijalno formirani [5,6]-otvoreni adukti spontano prelaze u stabilnije [6,6]-zatvorene forme.^[41] Reakcija se pretežno dešava na kraćim [6,6]-dvostrukim vezama koje se nalaze na spojevima dve šestougone strukture na površini fulerena.



Slika 6. Teorijski mogući izomeri metanofulerena.

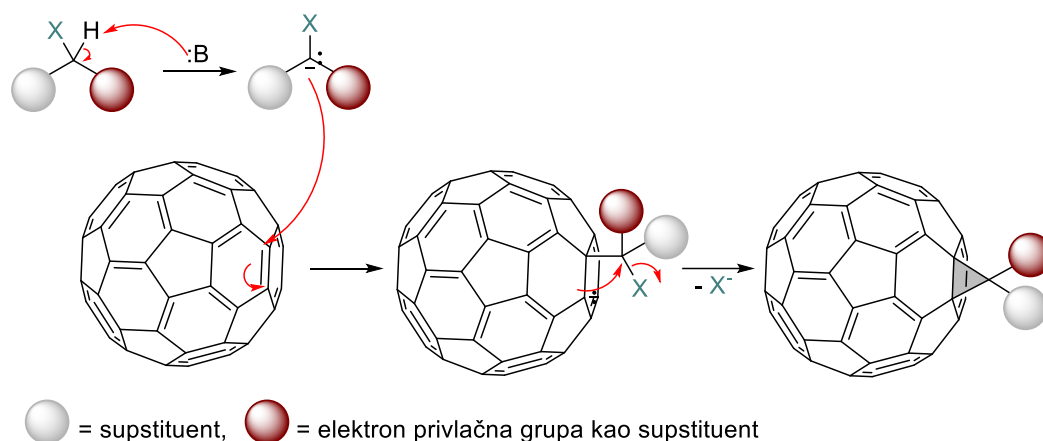
2.1.2.1. [2+1] Cikloadicija: *Bingel*-ova reakcija ciklopropanovanja

Najefikasniji način za sintezu metanofulerena je reakcija ciklopropanovanja fullerena C_{60} sa stabilizovanim α -halokarbanjonima, poznata kao *Bingel*-ova reakcija. Originalnu proceduru objavio je C. Bingel 1993. godine koristeći dietil-2-brommalonat i natrijum-hidrid ili DBU (1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en) kao bazu, na sobnoj temperaturi. Reakcija je uspešno izvedena sa metil-2-hloracetoacetatom, ω -bromacetofenonom i dezil-hloridom (2-hlor-1,2-difeniletanon) (Shema 2).^[34]



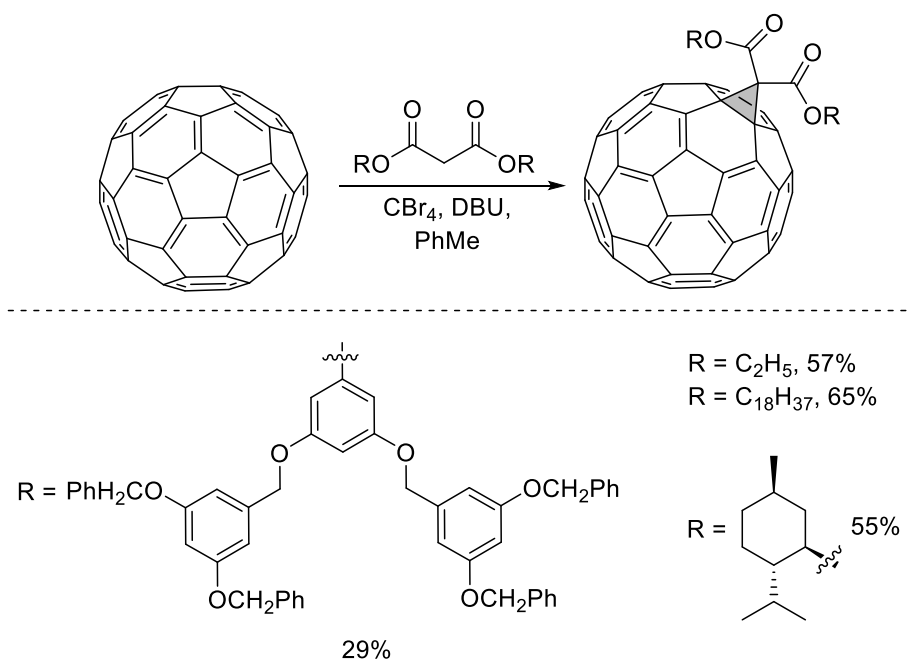
Shema 2. Sinteza metanofulerena *Bingel*-ovom reakcijom ciklopropanovanja.

Prema predloženom mehanizmu reakcija započinje deprotonovanjem halogenovanih derivata pomoću baze, pri čemu se generiše reaktivni nukleofil koji napada elektron-deficitarnu dvostruku vezu fullerena C_{60} . Nastali karbanjon zatim podleže intramolekularnoj S_N2 supstituciji atoma halogena što daje metanofuleren. Reakcija je brza i čista, dobija se isključivo [6,6]-zatvoreni izomer metanofulerena kao proizvod u dobrom prinosu (Shema 3).^[16]



Shema 3. Predloženi mehanizam *Bingel*-ove reakcije ciklopropanovanja.

X. Camps i A. Hirsh^[42] poboljšali su originalnu proceduru za dobijanje metanofulereana generisanjem reaktivnog nukleofila *in situ* pomoću joda ili ugljentetrabromida i DBU-a. Direktnom reakcijom C₆₀ sa malonatima u prisustvu CBr₄ i DBU-a dobijeni su monoaddukti u uporedivim ili čak višim prinosima od onih koji se postižu primenom originalne *Bingel*-ove procedure.

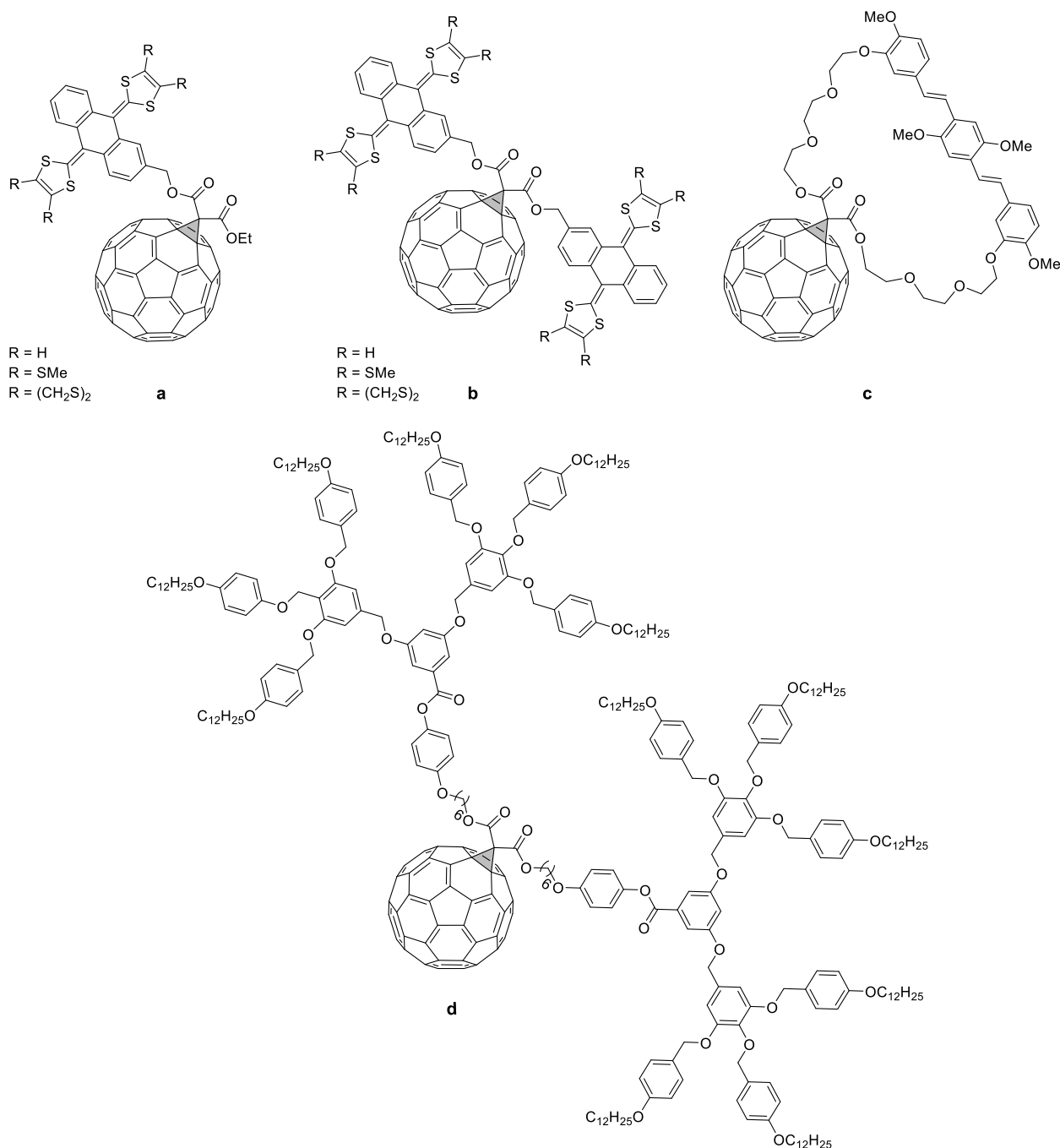


Shema 4. *Bingel-Hirsh*-ova reakcija sa različito supstituisanim malonatima.

Bingel-Hirsh-ov pristup proširen je na različito supstituisane malonate^[41] (Shema 4), a *Nierengarten* i saradnici uspešno su izveli reakciju i sa etil-acetoacetatom.^[43] Natrijum-karbonat (Na₂CO₃), kao baza umerene jačine i manje osetljiva na vlagu, u smeši rastvarača (dimetil-sulfoksid (DMSO) i hlorbenzen (PhCl)) iskorišćena je u *Bingel*-ovoj reakciji C₆₀ sa različitim aktivnim metilenskim jedinjenjima supstituisanim bromom (brommalonski estri, bromovani β-ketoestri, bromovani 1,3-diketoni i dr.) pri blagim reakcionim uslovima (temperaturi od 2 do 10 °C) kao efikasan katalitički sistem za sintezu metanofulereana.^[44]

Fulerenske dijade i trijade su posebne vrste derivata fulerena, koje nastaju kovalentnim vezivanjem fulerena C₆₀ (ili njegovih derivata) sa jednom, odnosno sa dve različite funkcionalne jedinice, najčešće hromoforama ili elektroaktivnim fragmentima. Zbog izražene elektron-akceptorske sposobnosti fulerena, ovakvi sistemi najčešće imaju donor-akceptor, donor-akceptor-donor ili donor-akceptor-akceptor arhitekturu, što ih čini pogodnim modelima za proučavanje fotoindukovanog

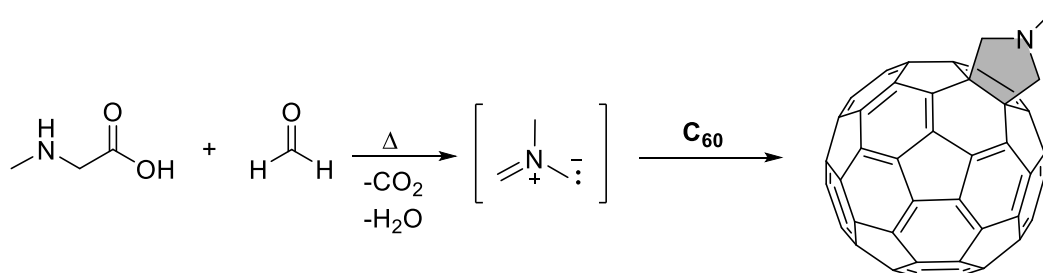
prenosa elektrona i procesa razdvajanja naelektrisanja. Sintezom metanofuleren-tetratifulvalenskih (TTF) dijada i trijada u reakciji *Bingel*-ovog ciklopropanovanja omogućeno je detaljno ispitivanje fotoindukovanih procesa prenosa elektrona.^[45] Na isti način dobijene su i simetrične fuleren-bis(stiril)benzenske dijade za proizvodnju organskih solarnih ćelija^[46], kao i metanofulero-dendrimeri, koji su doprineli razvoju oblasti tečnih kristala (Slika 7).^[47] Raznolika struktura malonata, blagi reakcioni uslovi i visoki prinosi značajno su doprineli širokoj primeni *Bingel*-ove reakcije u funkcionalizaciji fulerena, sa ciljem dobijanja materijala za organsku elektroniku.^{[48] [49]}



Slika 7. Derivati fulerena dobijeni *Bingel*-ovim ciklopropanovanjem: (a) metanofuleren-TTF dijada, (b) trijada; (c) simetrična fuleren-bis(stiril)benzenska dijada; (d) metanofulero-dendrimer sa različitom primenom u hemiji materijala.

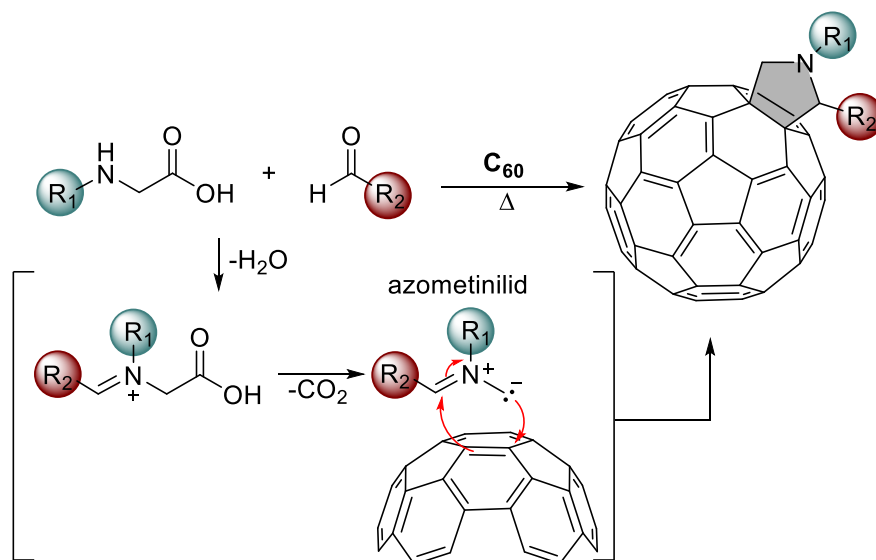
2.1.2.2. [3+2] Cikloadicija: *Prato*-va reakcija

Prato-va reakcija, poznata kao [3+2]-cikloadicija azometinskih ilida, važna je hemijska reakcija za dobijanje fulleropirolidina, značajnih derivata fulerena sa širokom primenom u hemiji materijala^[50]^[51], medicini i sintezi složenijih molekula^[52] ^[53]. Prve fulleropirolidinske adukte *Prato* i *Maggini* sintetisali su 1,3-dipolarnom cikloadicijom azometinskog ilida na fuleren C₆₀ (Shema 5).



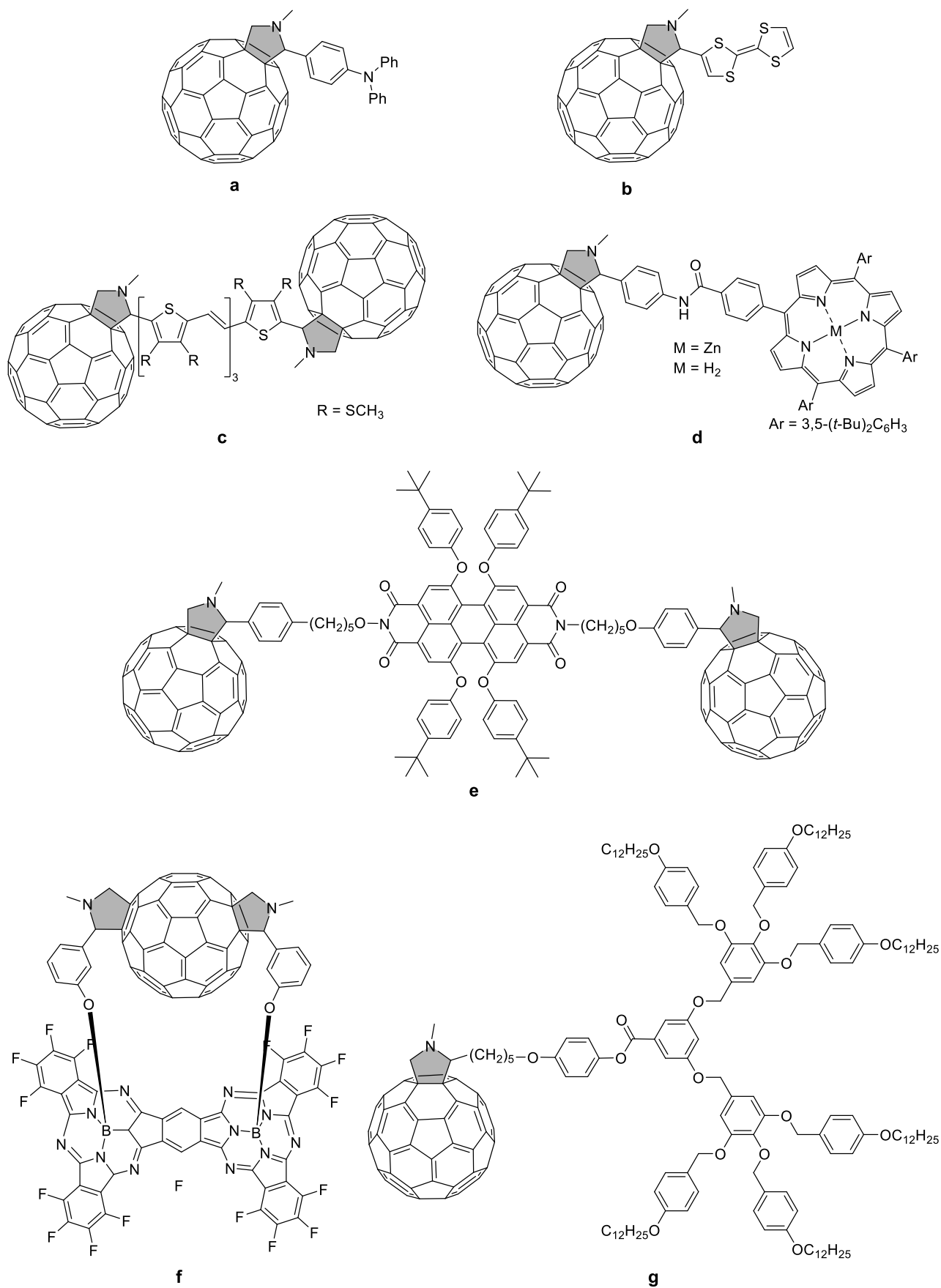
Shema 5. Sinteza *N*-metilfuleropirolidina.

Mehanizam *Prato*-ve reakcije prikazan je na shemi 6. Reaktivni intermedijer, azometinski ilid generiše se *in situ*, dekarboksilacijom iminijum-soli dobijene kondenzacijom aminokiseline i aldehida (ili ketona), a zatim se adira na C₆₀. Ovaj pristup toleriše širok spektar strukturnih jedinica i funkcionalnih grupa, omogućavajući dobijanje različito supstituisanih fulleropirolidina.^[54]



Shema 6. Mehanizam *Prato*-ve reakcije.

Primenom *Prato*-ve reakcije sintetisan je veliki broj fulleropirolidinskih sistema kovalentnim povezivanjem različitih supstituenata sa fullerenskom sferom. Među njima se izdvajaju derivati koji sadrže trifenilamin^[55], tetratifulvalen^[56] ^[57], konjugovane oligomere^[58] ^[59] ^[60], porfirine^[61] ^[62] ^[63], perilene^[64] ^[65] ^[66], subftalocijanine^[67] ^[68] i dendrimere^[69] ^[70] ^[71] (Slika 8).

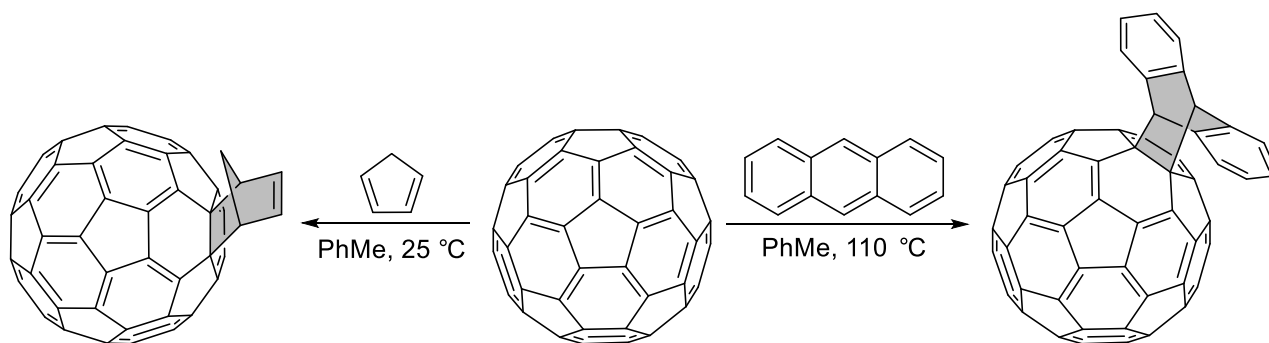


Slika 8. Fuleropirolidinski sistemi sa: (a) trifenilaminom, (b) tetratiafulvalenom, (c) konjugovanim politiofenima, (d) porfirinom, (e) perilenom, (f) subftalocijaninom i (g) dendrimerima, dobijeni *Prato*-vom reakcijom.

2.1.2.3. [4+2] Cikloadicija: *Diels-Alder*-ova reakcija

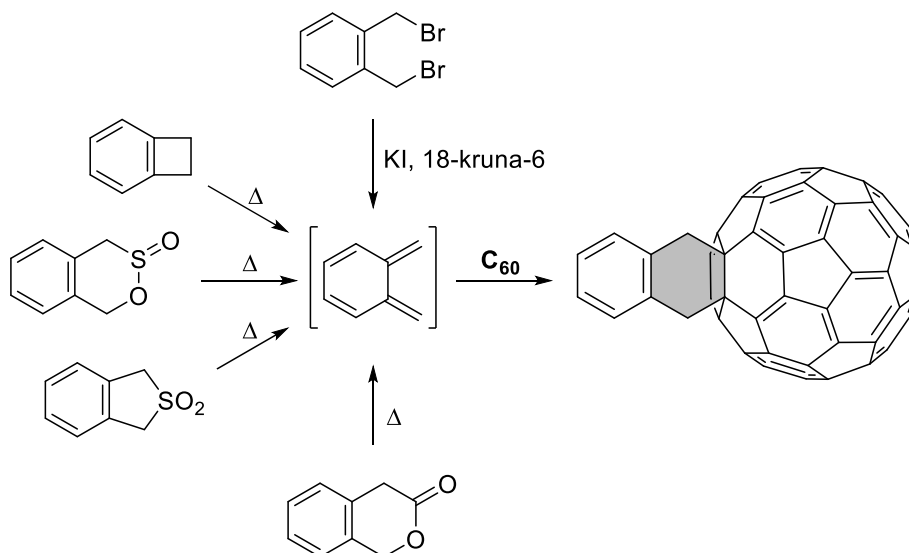
Fuleren C₆₀, kao elektron-deficitarni dienofil, podleže *Diels-Alder*-ovoj reakciji cikloadicije sa 1,3-dienima.^[72] Reakcija se odvija sa potpunom regioselektivnošću, pri čemu se dieni adiraju isključivo na [6,6]-dvostruku vezu fulerena, dok [5,6]-dvostruke veze ne učestvuju u reakciji. U zavisnosti od prirode i reaktivnosti upotrebljenog diena, [4+2] cikloadicija na C₆₀ može biti termička, fotohemijska ili potpomognuta mikrotalasnim zračenjem^{[73] [74]}.

Specifični uslovi sprovođenja ovih reakcija u velikoj meri zavise od strukture i reaktivnosti upotrebljenog diena, što se jasno uočava poređenjem reaktivnosti C₆₀ sa različitim dienima. Reakcija C₆₀ sa ciklopentadienom, u stehiometrijskom odnosu 1:1, odigrava se i na sobnoj temperaturi, dajući odgovarajući ciklični monoaddukt u prinosu od 74%. Nasuprot tome, reakcija C₆₀ sa antracenom zahteva upotrebu viška diena u ključalom toluenu, zbog smanjene reaktivnosti antracena i reverzibilnog karaktera *Diels-Alder*-ove reakcije, pri čemu povećana koncentracija diena pomera ravnotežu u pravcu formiranja fullerenskog adukta (Shema 7).^{[75] [76]}



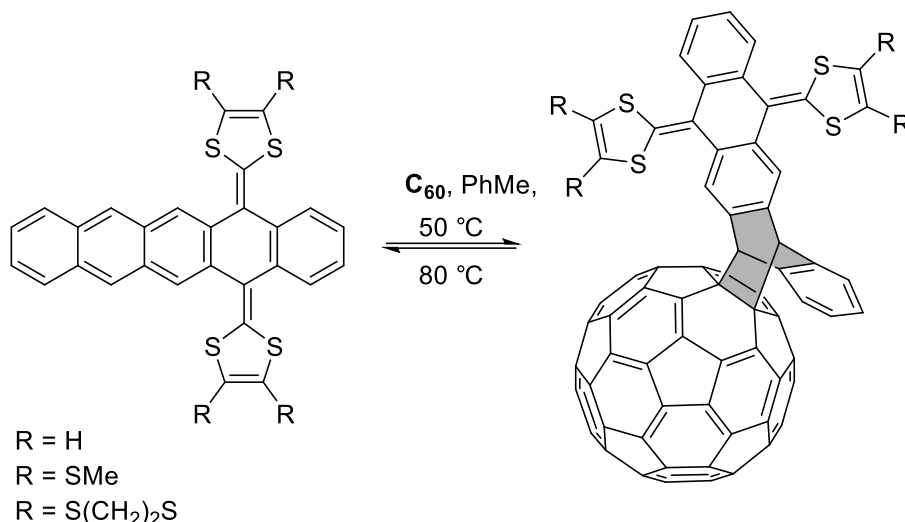
Shema 7. Reakcija [4+2] cikloadicije ciklopentadiena (levo) ili antracena (desno) na fuleren C₆₀.

Najveći nedostatak prikazanih reakcija cikloadicije je termička nestabilnost dobijenih proizvoda i podložnost razgradnji putem retro-*Diels-Alder*-ove reakcije. Prisustvo ravnoteže između cikloadicije i retro-*Diels-Alder*-ove reakcije može dovesti do smanjenja ukupnog prinosa reakcije.^[77] Nasuprot tome, reakcija C₆₀ sa *in situ* generisanim orto-hinondimetilidenima dovodi do formiranja termički stabilnih adukata, što ih čini posebno atraktivnim dienima za primenu u cikloadicionim reakcijama. Zahvaljujući svojoj reaktivnosti i stabilnosti, ovi intermedijeri postali su široko korišćeni u sintezi funkcionalizovanih fullerenskih derivata (Shema 8).^[78]



Shema 8. Sinteza različitih metilidenskih prekursora za cikloadicione reakcije na C₆₀.

Diels-Alder-ova cikloadicija derivata antracena, koji sadrže kondenzovane π -proširene TTF jedinice, na C_{60} dovodi do formiranja termički reverzibilnih donorsko-akceptorskih materijala. Ovi sistemi funkcionišu kao fluorescentni molekulski prekidači, pri čemu se njihova emisiona svojstva mogu kontrolisati promenom temperature, što im daje značajan potencijal za primenu u oblasti molekulske elektronike i optoelektronskih uređaja (Shema 9).^[79]

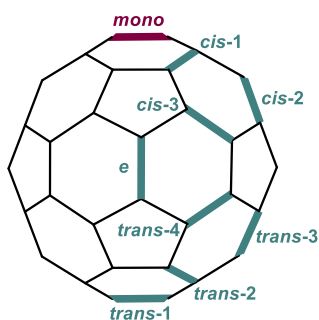


Shema 9. Sinteza TTF- C_{60} dijada primenom *Diels-Alder*-ove reakcije cikloadicije.

2.1.2.4. Višestruke cikloadicije

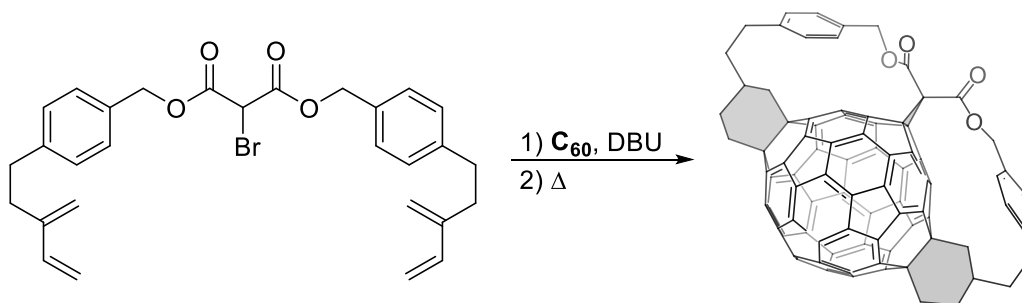
Višestruke cikloadicije predstavljaju efikasan pristup za uvođenje više istih ili različitih funkcionalnih grupa na fullerensko jezgro, omogućavajući istovremenu modifikaciju više reaktivnih mesta, čime se značajno povećavaju strukturna raznovrsnost i funkcionalna složenost dobijenih derivata. U zavisnosti od broja adiranih fragmenata, mogu se dobiti bis-, tris-, tetrakis- i viši adukti, koji nalaze primenu u dizajniranju organskih materijala na bazi fulerena, fotonaponskih sistema, nosilaca lekova i senzora.

Sinteza višestruko funkcionalizovanih fulerena otežana je zbog pojave velikog broja mogućih regioizomera, koji nastaju usled višestrukih adicija na međusono neekvivalentne [6,6]-dvostruke veze. Ovi izomeri često imaju vrlo slična fizičko-hemijska svojstva, što otežava njihovo izolovanje i karakterizaciju, a time i kontrolu nad osobinama krajnjeg produkta. Zbog toga je posebna pažnja usmerena na razumevanje mehanizama višestrukih cikloadicija, razvoj selektivnih strategija funkcionalizacije, kao i na pronalaženje metoda za efikasno razdvajanje i pouzdanu identifikaciju pojedinačnih izomera. Nakon prve cikloadicije na [6,6]-dvostruku vezu fullerenskog jezgra, u strukturi molekula zaostaje 29 preostalih [6,6]-veza koje više nisu ekvivalentne, već se grupišu u osam različitih pozicija za drugu adiciju: *cis*-1, *cis*-2, *cis*-3, *e*, *trans*-1, *trans*-2, *trans*-3 i *trans*-4 (Slika 9). Prilikom druge adicije na monoadukt može nastati osam regioizomera u slučaju uvođenja identičnog supstituenta, odnosno devet kada su supstituenti različiti. Ove pozicije nisu podjednako reaktivne, već su različito favorizovane u zavisnosti od energetske faktora, sternih prepreka i statističke verovatnoće. Kao rezultat toga, može doći do formiranja osam različitih regioizomernih bis-adukata, čije razdvajanje predstavlja značajan izazov. Važno je naglasiti da raspodela dobijenih izomera nije isključivo statistička, već je prvenstveno određena interakcijama i preklapanjem molekulskih orbitala, kao i simetrijom reagujućih komponenti. Upravo zbog toga, određeni regioizomeri nastaju u većem udelu u odnosu na druge. U reakciji ciklopropanovanja preferencijalno se formiraju *e*- i *trans*-3 izomeri, dok je formiranje *cis*-1 izomera izrazito nepovoljno, što se pripisuje sternom nagomilavanju i strukturnoj rigidnosti sistema.^[35]



Slika 9. Relativni raspored [6,6]-dvostrukih veza prikazan prema modelu koji je predložio A. Hirsch.

Geometrija fullerenskih adukata neposredno utiče na njihova elektronska, optička, redoks svojstva, kao i rastvorljivost i međumolekulske interakcije, zbog čega regioselektivna sinteza ima ključnu ulogu u dizajnu funkcionalnih materijala zasnovanih na C_{60} . Postizanje kontrole nad rasporedom funkcionalnih grupa na fullerenskom jezgru predstavlja jedan od glavnih izazova u ovoj oblasti. Regiokontrolisana sinteza bis-adukata uspešno je ostvarena zahvaljujući sofisticiranim sintetičkim strategijama koje je prvi razvio F. Diederich, a koje se zasnivaju na upotrebi reagensa i supstrata koji selektivno usmeravaju reakciju ka formiranju određenog regioizomera.^{[42] [80] [81]} Takva usmerena daljinska funkcionalizacija omogućava sintezu specifičnih fullerenskih derivata koji se ne mogu dobiti konvencionalnim termodinamičkim ili kinetički kontrolisanim putevima (Shema 10), otvarajući time prostor za dizajn struktura sa unapređenim ili ciljano podešenim osobinama.

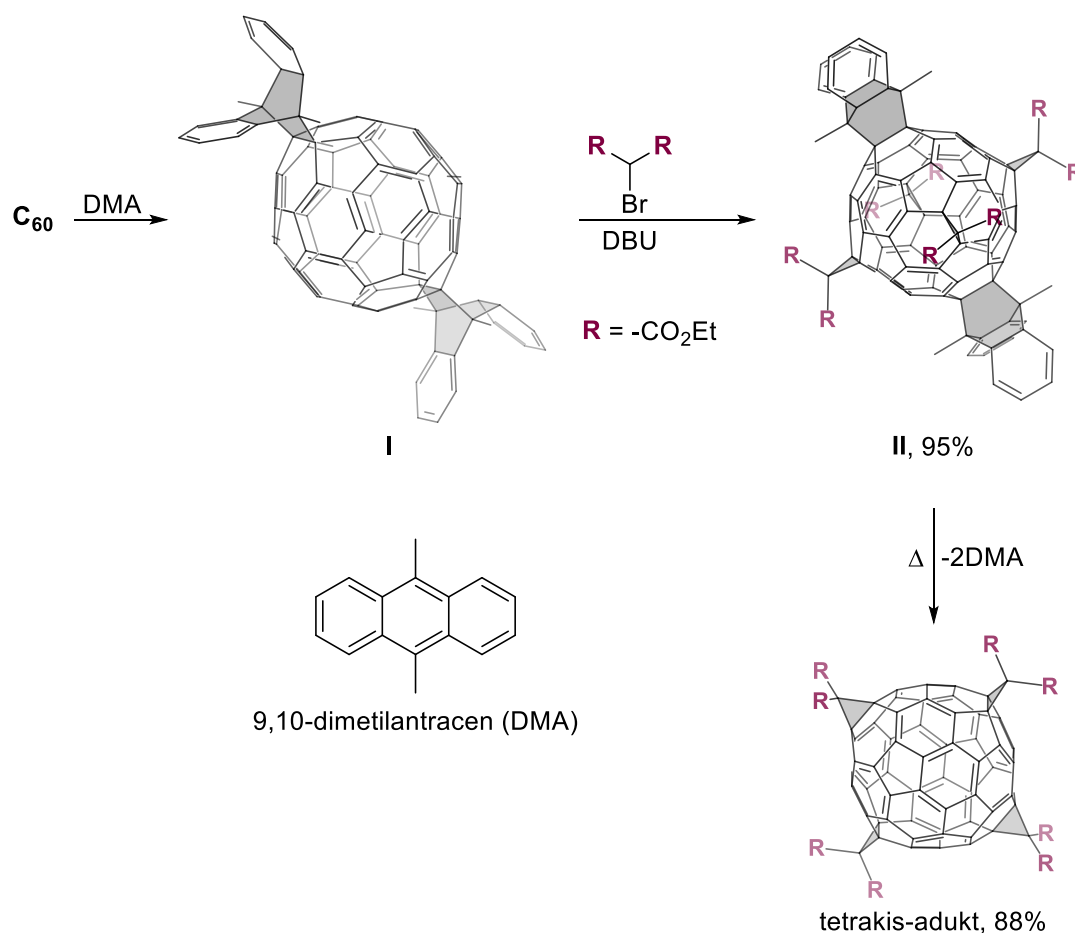


Shema 10. Dirigovana sinteza tris-adukta kombinacijom *Bingel*-ove i *Diels-Alder*-ove cikloadicije na C_{60} .

Prvi korak u okviru ovog protokola obuhvata *Bingel*-ovu cikloadiciju, kojom se adend kovalentno vezuje za jezgro C_{60} preko brommalonatne jedinice, koja na svojim terminalnim pozicijama sadrži dve reaktivne grupe. Ova početna funkcionalizacija uvodi izražena sterna i konformaciona ograničenja, čime se usmerava dalji tok reakcije. Kao rezultat toga, u sledećem koraku dolazi do selektivnog vezivanja 1,3-butadienskih podstruktura za C_{60} , isključivo u dva ekvatorijalna položaja. Intramolekulska *Diels-Alder*-ova cikloadicija, sprovedena u uslovima visokog razblaženja, dovela je do formiranja predviđenog tris-adukta, u prinosu od 60% i sa potpunom regioselektivnošću. U pojedinim slučajevima, supstrati koji usmeravaju adicije imaju isključivo pomoćnu funkciju, te se uklanjaju nakon uspešno sprovedene selektivne bis- ili višestruke adicije.^[82]

Hirsch i saradnici razvili su strategiju regioselektivne višestruke adicije usmerene pomoću templa, u kojoj se selektivnost postiže privremenim vezivanjem odgovarajućih supstrata za fullerensko jezgro.^[83] U ovom pristupu, najpre se privremeno adiraju dva molekula 9,10-dimetilantracena (DMA), čime se maskiraju dve [6,6]-dvostruke veze i usmerava dalja funkcionalizacija. Potom se uvode četiri malonatna supstituenta, nakon čega se uklanjaju DMA jedinice retro-*Diels-Alder*-ovom reakcijom i na oslobođena mesta uvode još dva malonata (ili alternativni fragmenti). Na taj način se omogućava kontrolisana funkcionalizacija i dobijanje heksakis-adukta sa T_h simetrijom.

Direktnom reakcijom C_{60} sa osam ekvivalenata dietil-2-brommalonata, u prisustvu DBU kao baze, dobija se tetrakis-adukt u prinosu od 14%. Ovakav prinos posledica je konkurentnog nastajanja metanofulereana različitog stepena funkcionalizacije i prostornog rasporeda (od mono- do heksakis-adukata, uključujući više regioizomera). Znatno efikasniji rezultat postiže se primenom funkcionalizacije vođene templatom, kojom se prinos reakcije može uvećati čak šest puta, uz istovremeno olakšano prečišćavanje proizvoda. Ključna prednost ovog postupka ogleda se u sposobnosti privremenih antracenskih adenada da se termički uklone, čime se omogućava sinteza D_{2h} simetričnog tetrakis-adukta sa precizno definisanim rasporedom funkcionalnih grupa u ekvatorijalnim položajima. U početnoj fazi sinteze, DMA se selektivno adira na aksijalne (polarne) pozicije fullerenskog jezgra, pri čemu nastaje intermedijerni cikloadukt **I**. Daljom reakcijom ovog međuprodukta **I** sa dietil-2-brommalonatom, u prisustvu DBU-a kao baze, dobija se heksakis-adukt **II** u visokom prinosu od 95%. U završnoj fazi, termičkom eliminacijom DMA jedinica iz strukture intermedijera **II**, formira se željeni tetrakis-adukt u prinosu od 88% (Shema 11).

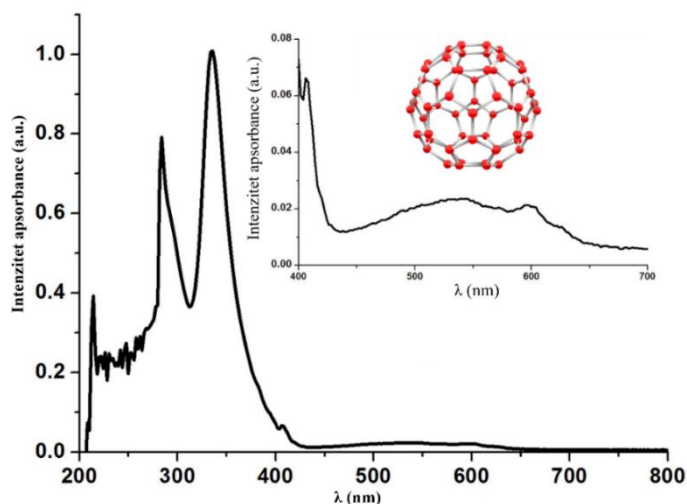


Shema 11. Sintaza tetrakis-adukta dirigovana templatom sa precizno definisanim rasporedom funkcionalnih grupa u ekvatorijalnim položajima.

2.1.3. Rastvorljivost i fotofizičke osobine fulerena C_{60}

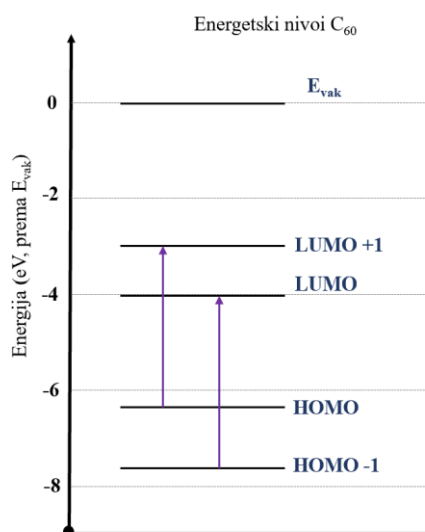
Specifična raspodela elektronske gustine i zakrivljenost površine molekula uslovljavaju jedinstvena fizičko-hemijska svojstva fulerena C_{60} , uključujući izrazitu hidrofobnost i ograničenu rastvorljivost u polarnim rastvaračima. C_{60} je praktično nerastvoran u vodi, acetonu i alkoholu; slabo je rastvoran u alkanima, ali pokazuje dobru rastvorljivost u nizu nepolarnih i aromatičnih rastvarača kao što su toluen, benzen, hlorbenzen, ugljen-disulfid i tetrahidrofuran (THF). Ruoff i saradnici su sistematski proučavali rastvorljivost čistog C_{60} na sobnoj temperaturi u 47 uobičajenih organskih rastvarača.

Njihovi rezultati pokazali su da je rastvorljivost C_{60} u *n*-heksanu $0,043 \text{ mg mL}^{-1}$, hloroformu $0,16 \text{ mg mL}^{-1}$, toluenu $2,8 \text{ mg mL}^{-1}$, dok je u ugljen-disulfidu bila $7,9 \text{ mg mL}^{-1}$.^[84]



Slika 10. UV-Vis spektar fulerena C_{60} u toluenu.^[85]

Fotofizičke osobine fulerena C_{60} detaljno su proučavane pomoću UV-Vis spektroskopije, koja otkriva specifičan raspored apsorpcionih traka proisteklih iz njegove visoko simetrične elektronske strukture (Slika 10). Spektar fulerena C_{60} karakterišu intenzivne trake u UV oblasti (oko 211, 256 i 328 nm)^[86], koje odgovaraju dozvoljenim elektronskim prelazima sa h_u orbitala (HOMO) na t_{1g} orbitalu (LUMO+1), kao i sa g_g orbitala (HOMO-1) na t_{1u} orbitalu (LUMO) (Slika 11). U oblasti 350–430 nm javljaju se umereno izražene apsorpcione trake koje potiču od dozvoljenih prelaza iz viših zauzetih orbitala u LUMO nivo najniže energije. Iznad 430 nm prisutne su veoma slabe apsorpcione trake, nastale kao posledica simetrijski zabranjenih singlet-singlet prelaza. Upravo zbog prisustva ovih slabih, ali kontinuiranih apsorpcionih traka u vidljivom delu spektra, rastvori C_{60} pokazuju karakterističnu ljubičastu boju. Ova svojstva apsorpcije čine C_{60} pogodnim materijalom za primenu u sistemima koji zahtevaju selektivnu interakciju sa svetlošću u UV i vidljivom spektralnom opsegu.



Slika 11. Ilustrativni prikaz grafika sa rasporedom energetskih nivoa za C_{60} (u odnosu na vakuum nivo, E_{vak}) sa naznačenim dozvoljenim prelazima.^[87] Vakuum nivo (E_{vak}) je referentni energetski nivo koji odgovara stanju elektrona beskonačno udaljenog od uticaja potencijala materijala, tj. potpuno slobodnog elektrona. Po konvenciji, E_{vak} se uzima kao referentna nula (0 eV).

UV-Vis spektroskopska analiza mono- i poliadukata fullerena C_{60} otkriva prisustvo karakterističnih apsorpcionih traka koje se mogu pripisati dozvoljenim elektronskim prelazima tipa ${}^1T_{1u} \rightarrow {}^1A_g$. Ove trake javljaju se u opsegu od 200 nm do 410 nm i u najvećem delu opsega (200–380 nm) zadržavaju raspored sličan onom kod nesupstituisanog C_{60} , što ukazuje na relativno očuvanje elektronske strukture fullerenskog jezgra uprkos uvođenju funkcionalnih grupa. Na talasnim dužinama preko 380 nm dolazi do odstupanja koja proizlaze iz narušavanja visoke I_h simetrije jezgra C_{60} , usled lokalne promene hibridizacije ugljenikovih atoma iz sp^2 u sp^3 tokom kovalentne funkcionalizacije. U spektrima monoadukata uočava se izražena i uska apsorpciona traka u oblasti oko 430 nm, čija tačna asignacija još uvek nije potvrđena, ali se njeno dosledno pojavljivanje povezuje sa strukturnim i elektronskim karakteristikama zajedničkim za ovu klasu derivata. Kod bis-adukata ona i dalje može biti prisutna, ali njen intenzitet slabi i postaje šira, pri čemu njen oblik zavisi od topologije adukta (*trans*-1, *trans*-2 i dr.). Kod tris-adukata traka više nije jasno izdvojena već prelazi u šire apsorpcione pojase u interval od 420 do 450 nm, dok se kod tetrakis- i naročito heksakis-adukata potpuno gubi, a spektar je bitno izmenjen sa intenzivnijim i bathohromno pomerenim apsorpcijama, što omogućava njihovo pouzdano razlikovanje od manje supstituisanih sistema. U oblasti između 600 i 710 nm uočavaju se trake vrlo niskog intenziteta, koje se interpretiraju kao elektronski prelazi najniže energije između HOMO i LUMO orbitala sa izraženom vibracionom strukturom. Iako slabo izražene, ove trake pružaju dragocene informacije o finoj elektronsko-vibracionoj strukturi ekscitovanih stanja supstituisanih fullerena, ukazujući na suptilne promene u raspodeli elektronske gustine izazvane funkcionalizacijom molekula.

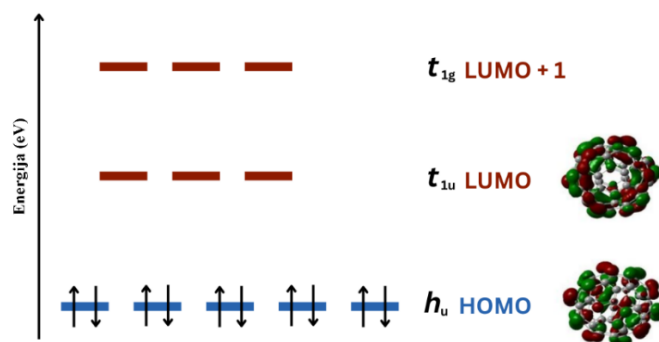
Nakon apsorpcije svetlosti, molekuli fullerena prelaze iz osnovnog (singletnog) u pobuđeno singletno stanje. Povratak elektrona u osnovno stanje može se odvijati emisijom elektromagnetnog zračenja u obliku fluorescencije. Tom prilikom emituje se svetlost veće talasne dužine u odnosu na upadno zračenje, usled delimičnog gubitka energije kroz vibracionu relaksaciju. Međutim, kod fullerena je fluorescencija izuzetno slaba, jer se singletno pobuđeno stanje veoma efikasno relaksira putem intersistemskog prelaza u tripletno pobuđeno stanje niže energije. Zbog toga je kvantni prinos fluorescencije C_{60} u toluenu na sobnoj temperaturi izuzetno nizak i iznosi svega $3,2 \cdot 10^{-4}$, sa maksimumom emisije na 705 nm.^[88] Za razliku od fluorescencije, tripletno pobuđeno stanje fullerena C_{60} karakteriše duži životni vek i izražena fotohemijska reaktivnost. Ovo stanje efikasno pobuđuje molekulski kiseonik, dovodeći do formiranja singletnog kiseonika (1O_2), čije se prisustvo može potvrditi detekcijom emisije fosforescencije na 1268 nm^{-1} u rastvoru. U deoksigenisanim uslovima, kada izostaje energetski prenos na kiseonik, tripletno pobuđeno stanje fullerena se deaktivira sporim neradijativnim procesima, uključujući intersistemski povratak ili prelaz elektrona u osnovno stanje, gašenje i triplet-triplet anihilaciju.^[89] U poređenju sa planarnim elektronskim akceptorima, fuleren C_{60} pokazuje povoljnije karakteristike u procesima prenosa elektrona. Niska reorganizaciona energija doprinosi bržem razdvajanju šarži i usporava njihovu rekombinaciju.^[90] Jedan od dodatnih mehanizama koji doprinosi ovom efektu jeste reverzibilna zasićujuća apsorpcija, karakteristična za materijale kod kojih ekscitovana singletna i tripletna stanja apsorbuju svetlost intenzivnije od osnovnog stanja.

Ekscitovana stanja fullerena C_{60} pokazuju izraženiju apsorpciju u vidljivom delu spektra u odnosu na osnovno stanje. U kombinaciji sa dugim životnim vekom ekscitovanih stanja i visokom efikasnošću intersistemskih prelaza, ovaj efekat omogućava primenu fullerena kao optičkog prigušivača svetlosti.^[91] Zahvaljujući visokom afinitetu prema elektronu, fuleren C_{60} se ponaša kao efikasan akceptor elektrona, dok kovalentno vezivanje ili supramolekulska interakcija sa elektron-donorskim fragmentima čini osnovu za dizajn organskih fotonaponskih uređaja.^[92]

2.1.4. Elektrohemijske osobine

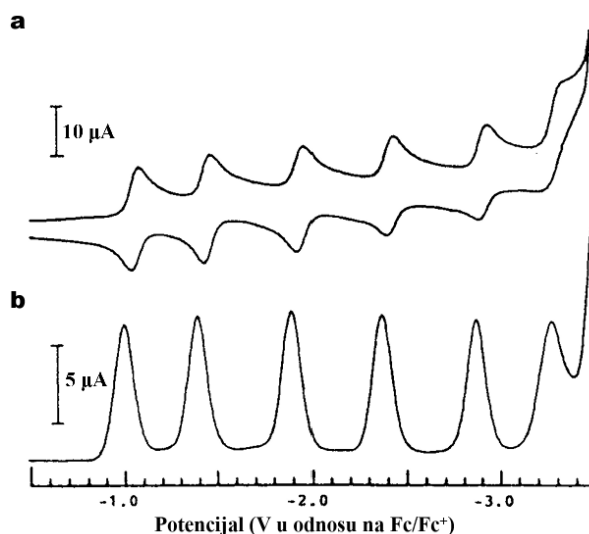
Zbog svoje sposobnosti da višestruko i potpuno reverzibilno prihvata elektrone, fuleren C_{60} zauzima posebno mesto među akceptorima elektrona. Njegova elektrohemijska reaktivnost proizlazi iz

specifične elektronske strukture π -sistema, formiranog međusobnim preklapanjem po jedne p -orbitale sa svakog od 60 ugljenikovih atoma, čime se generiše ukupno 30 vezivnih π -molekulskih orbitala koje sadrže 60 π -elektrona. Visoka ikosaedarska simetrija (I_h) fullerena C_{60} dovodi do izražene degeneracije orbitala: najviša popunjena molekulska orbitala (HOMO) je petostruko degenerisana (h_u), dok je najniža nepopunjena orbitala (LUMO) trostruko degenerisana (t_{1u}) (Slika 12).



Slika 12. Molekulsko-orbitalni dijagram fullerena C_{60} .

Niska energija LUMO orbitala i njihova degenerisanost omogućavaju fullerenu C_{60} da sukcesivno prihvati do šest elektrona u jasno definisanim, reverzibilnim redoks koracima, pri čemu se formiraju stabilne anjonske vrste, od mono- do heksaanjona (C_{60}^{n-} , $n = 1-6$), što je potvrđeno primenom ciklične voltametrije i komplementarnih elektrohemijskih tehnika. Svaku od ovih transformacija karakterišu jasno izraženi redukcionni talasi, što ukazuje na visok stepen hemijske i elektrohemijske stabilnosti rezultujućih anjonskih vrsta.^[93] Fuleren C_{60} ne poseduje potpunu delokalizaciju π -elektrona, kao što je to slučaj kod planarnog aromatičnog sistema, prisustvo petočlanih prstenova i zakrivljena geometrija dovode do prekida u kontinuitetu π -konjugacije.^[9] Ipak, dodatni elektroni koji se uvode tokom redukcije efikasno se raspoređuju unutar degenerisanih orbitala, čime doprinose ukupnoj stabilnosti molekula i njegovih redukovanih oblika. Uz visoku degeneraciju graničnih orbitala, elektronska struktura molekula C_{60} dodatno se karakteriše umereno širokim energetskim razmakom između HOMO i LUMO orbitala ($\sim 1,8$ eV), što značajno utiče na njegova redoks svojstva.^[94]



Slika 13. Voltamogrami fullerena C_{60} dobijeni: (a) cikličnom voltametrijom i (b) linearno skenirajućom voltametrijom u smeši acetonitril/toluen sa TBAPF₆ kao pomoćnim elektrolitom, na -10 °C i pri brzini snimanja od 100 mV s⁻¹, u inertnoj atmosferi. Potencijal je izražen u odnosu na Fc/Fc⁺ par.^[95]

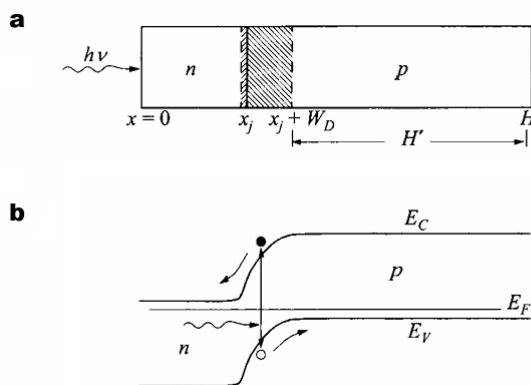
Elektrohemijske osobine fulerena C_{60} ispitane su cikličnom i linearno skenirajućom voltametrijom na niskoj temperaturi u prisustvu tetrabutilamonijum-heksafluorofosfata ($TBAPF_6$) kao pomoćnog elektrolita, u smeši acetonitrila i toluena u odnosu 5:1. Voltamogram dobijen linearno skenirajućom voltametrijom (Slika 13b) pokazuje šest sukcesivnih redukcioni talasa, dok voltagram dobijen cikličnom voltametrijom (Slika 13a) potvrđuje njihovu potpunu reverzibilnost kroz jasno uparene katodne i anodne pikove. Na osnovu dijagrama se jasno može zaključiti da svih šest sukcesivnih oksido-redukcionih koraka protiče uz generisanje stabilnih anjonskih vrsta, koje se odlikuju potpunom elektrohemijskom reverzibilnošću.^[95] Za razliku od izražene sposobnosti prihvatanja elektrona, fuleren C_{60} pokazuje ograničenu sklonost ka oksidaciji. Vrednost njegovog reverzibilnog jednoelektronskog oksidacionog potencijala od +1,26 V (u odnosu na Fc/Fc^+ u trihloretanu) ukazuje na postojanje visoke energetske barijere za ovaj proces, pa je za efikasnu oksidaciju C_{60} neophodna primena izrazito jakih oksidacionih sredstava.^[93]

Izraženi afinitet prema elektronima, hemijska stabilnost i povoljna elektrohemijska svojstva omogućili su široku primenu fulerena C_{60} u oblasti materijala, naročito kao ključne komponente u dizajnu donorsko-akceptorskih sistema za konverziju solarne energije u električnu^[96]. Tokom protekle tri decenije, razvoj organskih uređaja zasnovanih na upotrebi fulerena C_{60} je u fokusu brojnih istraživačkih grupa širom sveta.^[89] Međutim, efikasna primena C_{60} zahteva često kovalentnu modifikaciju jezgra C_{60} u cilju uvođenja različitih funkcionalnih grupa, što često dovodi do smanjenja redukcionog potencijala i sposobnost molekula da prihvati elektron. Dodatno, uvođenjem supstituenata dolazi do zasićenja dvostrukih veza jezgra C_{60} , što dovodi do povećanja vrednosti energije HOMO-LUMO razmaka.^[97] ^[98] Ipak, uprkos navedenom ograničenju, razvijene su serije derivata kod kojih je proces redukcije višestruko funkcionalizovanih adukata olakšan u odnosu na manje modifikovane derivate C_{60} , što je postignuto uvođenjem elektron-akceptorskih grupa direktno na fulerensko jezgro. Među njima posebno se izdvajaju katjonske grupe, kao što su fuleropirolidinske soli, koje značajno doprinose povećanju elektrofilnosti molekula.^[99] Takođe, široko se primenjuju aromatične grupe sa elektron-deficitarnim svojstvima, uključujući nitroarene i hinone, koje dodatno snižavaju energiju LUMO orbitala, čime olakšavaju redukcijske procese. Halogeni atomi, naročito fluor, kao i hlor i brom, često se koriste zbog svoje visoke elektronegativnosti i sposobnosti da stabilizuju dodatno negativno naelektrisanje. Uz to, perfluoroalkil i perfluoroaril grupe (poput $-CF_3$) omogućavaju dodatno fino podešavanje elektronskih karakteristika i povećanje hemijske stabilnosti funkcionalizovanih derivata C_{60} .^[100]

2.2. Perovskitne solarne ćelije sa fulerenskom komponentom

Nepovoljne klimatske promene su izražen svetski problem duži niz godina. U osnovi klimatskih promena nalazi se proizvodnja energije sagorevanjem fosilnih goriva (ugalj, nafta i gas). To dovodi do emisije gasova staklene bašte, koji izazivaju porast temperature i, posledično, neočekivane vremenske obrasce. Kako bi se udaljile od upotrebe fosilnih goriva, svetske ekonomije nastoje da povećaju korišćenje obnovljivih izvora energije kao što su: vetar, voda i Sunce. Sunce se može smatrati najobilnijim, ekološki čistim, bezbednim i besplatnim izvorom energije koji može omogućiti održiv ekonomski razvoj. Ipak, uprkos tom potencijalu, solarna energija i dalje ostaje nedovoljno iskorišćena.

Fotonaponski efekat prvi je otkrio francuski fizičar A. E. Becquerel 1839. godine, kada je pokazao da osvetljene elektrode mogu generisati električnu struju. Ovo otkriće postavilo je osnovu za proučavanje konverzije sunčeve svetlosti u električnu energiju.^[101] Nakon više decenija istraživanja, 1954. godine u *Bell Labs* laboratorijama u Sjedinjenim Američkim Državama izrađena je prva funkcionalna solarna ćelija zasnovana na silicijumu, sa efikasnošću konverzije energije od oko 6%. Time je započela era praktične primene fotonaponskih uređaja.^[102]



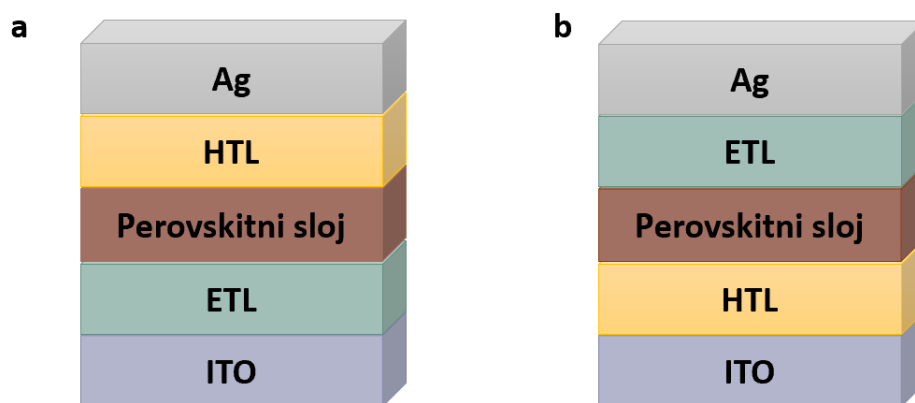
Slika 14. (a) Prikaz osnovne strukture silicijumske solarne ćelije, (b) prikaz energetskog dijagrama pojasa koji prikazuje generisani par elektron-šupljina.^[103]

Fotonaponske ćelije izrađuju se od poluprovodnih materijala, pri čemu silicijum zauzima vodeće mesto zahvaljujući svojim povoljnim elektronskim osobinama i širokoj dostupnosti. Osnovnu strukturu silicijumske solarne ćelije čine n- (negativan, većinski nosioci elektroni) i p-sloj (pozitivan, većinski nosioci šupljine) poluprovodnika (Slika 14a). Na granici između ova dva sloja dolazi do difuzije elektrona i šupljina, čime nastaje osiromašena oblast (W_D). Zbog viška pozitivnih jona u n-sloju i negativnih jona u p-sloju, nastaje razlika u električnom potencijalu. Ova razlika generiše električno polje usmereno od n- ka p-sloju, koje se zove ugrađeno polje (*eng.* built-in field) jer nastaje spontano i postoji čak i bez spoljašnjeg napona. Upravo to polje razdvaja generisane parove elektron-šupljina kada foton ($h\nu$) dospe na materijal, i omogućava da solarna ćelija proizvodi struju. Dakle, ukoliko foton poseduje dovoljnu energiju, može ekscitovati elektron iz valentne (E_V) u provodnu traku (E_C), pri čemu se formira par nosilaca naelektrisanja: slobodan elektron i šupljina (tzv. prazno mesto) (Slika 14b). Ovaj par čini osnovu procesa pretvaranja svetlosne energije u električnu. Ugrađeno električno polje, prisutno u osiromašenoj oblasti, razdvaja nosioce naelektrisanja: elektroni se usmeravaju ka n-sloju, a šupljine ka p-sloju, što stvara usmereno kretanje nosilaca naelektrisanja i omogućava generisanje električne struje. Tako generisana električna energija se pomoću metalnih kontakata na gornjoj i donjoj strani ćelije može sprovesti ka spoljašnjem kolu i praktično iskoristiti. Ovde je dat pojednostavljen prikaz osnovnih principa rada solarnih ćelija. Detaljnije razmatranje za ovu disertaciju nije od suštinskog značaja i može se naći u literaturi.^{[104] [105] [103]}

Tradicionalne solarne ćelije zasnovane na silicijumu efikasne su i imaju dobro razvijene metode proizvodnje, ali njihovi visoki troškovi materijala i velika masa ograničavaju njihovu široku primenu. Pored toga, silicijumske solarne ćelije pokazuju slabe performanse pri niskom osvetljenju, što stvara potrebu za alternativnim pristupima. Kako bi se zadovoljila potražnja za jeftinijim i lakšim solarnim panelima, istraživači su se okrenuli tankoslojnim solarnim ćelijama. Prvi korak u tom pravcu bila je izrada tankoslojnih silicijumskih solarnih ćelija, koje se ubrajaju u drugu generaciju solarnih ćelija. Iako je ovim pristupom potrošnja materijala bila smanjena, troškovi proizvodnje ostali su visoki, budući da je njihova izrada moguća jedino u uslovima visokog vakuuma, kao i kod konvencionalnih silicijumskih ćelija. Pored toga, i tankoslojne silicijumske ćelije pokazale su slabije performanse pri niskim nivoima osvetljenja. Savremena istraživanja usmerena su na treću generaciju solarnih ćelija, koju predstavljaju tankoslojne ćelije izrađene procesima iz rastvora. Upravo mogućnost nanošenja aktivnih slojeva iz rastvora čini ovu generaciju predvodnikom u razvoju jeftinih i laganih solarnih panela, jer je kompatibilna sa ekonomičnim tehnikama štampanja i izrade u ambijentalnim uslovima. Debljina nanosenih filmova kreće se reda veličine nekoliko stotina nanometara, čime se smanjuje količina utrošenog materijala i ukupna masa solarnog panela. Dodatno, nanošenje aktivnih slojeva iz rastvora omogućava i štampanje na fleksibilnim plastičnim supstratima, što dodatno smanjuje masu panela. Kao posledica, ovakvi solarni paneli mogu se čak montirati na savitljive površine.^[106] Među

njima, perovskitne solarne ćelije (PSC) privukle su najveću pažnju zahvaljujući svojoj izuzetnoj efikasnosti i raznovrsnosti primene.^[107]

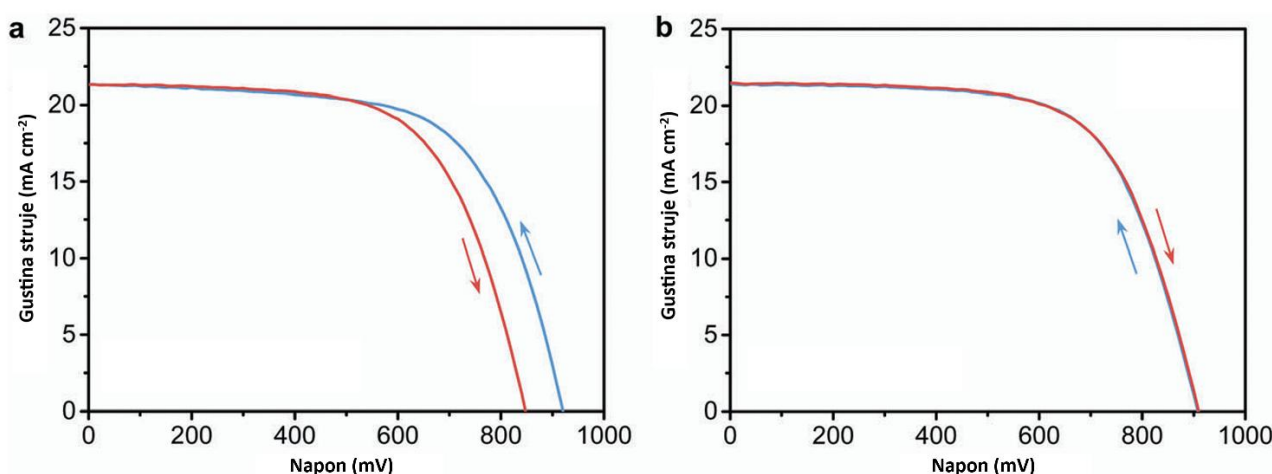
Hemijska formula perovskita, kao klase fotoaktivnih materijala, izražava se opštom formulom ABX_3 , gde A označava voluminozni organski katjon, najčešće metilamonijum (MA^+) ili formamidijum (FA^+), B predstavlja divalentni metalni katjon (obično Pb^{2+} ili Sn^{2+}), dok X označava halogenidni jon (Cl^- , Br^- ili I^-), ili njihovu kombinaciju. Perovskiti, zahvaljujući svojim podesivim optoelektronskim osobinama, predstavljaju jedinstvenu platformu za dizajniranje materijala prilagođenih optimalnom iskorišćavanju solarne energije. Niski troškovi njihove obrade, kompatibilnost sa fleksibilnim supstratima i potencijal za masovnu proizvodnju primenom tehnika štampanja svrstavaju ih među vodeće kandidate u razvoju laganih i ekonomičnih solarnih panela.^[108] Visoka efikasnost konverzije energije (PCE) ($\sim 26\%$)^[109] ^[110] perovskitnih solarnih ćelija proističe direktno iz njihove hemijske strukture^[111]. Tipični predstavnici treće generacije PSC uređaja jesu višeslojne strukture prikazane na slici 15. PSC je sastavljena od: (a) aktivnog sloja (u kojem se apsorbira svetlost i konvertuje u slobodne nosioce naelektrisanja – elektrone i šupljine), (b) transportnih slojeva koji usmeravaju elektrone (ETL) i šupljine (HTL) i (c) spoljašnjih elektroda, pri čemu prednja elektroda mora biti providna i provodljiva (TCE) kako bi svetlost mogla da prodre u solarnu ćeliju.^[107] Bilo je potrebno više od jedne decenije posvećenih istraživanja i iterativnih unapređenja da bi naučnici usavršili ovu strukturu i identifikovali jedinjenja koja omogućavaju optimalne performanse.^[112] Uobičajeni materijali koji se koriste kao HTL su polimeri poput poli(3,4-etilendioksitiofen) polistirensulfonata (PEDOT:PSS) i poli(triarilamina) (PTAA), kao i neorganska jedinjenja poput nikl(II)-oksida (NiO) i bakar-tiocijanata ($CuSCN$). Kao materijali za ETL najčešće se koriste derivati fulerena C_{60} (npr. metil ester [6,6]-fenil- C_{61} -buterne kiseline, PCBM) i metalni oksidi poput cink-oksida (ZnO) i kalaj(IV)-oksida (SnO_2)^[113] ^[114]. Sam perovskitni aktivni sloj obično je sastavljen od organsko-neorganskih hibridnih materijala, pri čemu je metilamonijum-olovo-jodid ($MAPbI_3$) najviše proučavan primer. Kao pozadinske elektrode koriste se metali poput srebra (Ag), aluminijuma (Al) ili zlata (Au), dok indijum-kalaj-oksidi (ITO), zahvaljujući odličnoj provodljivosti i transparentnosti, predstavlja najčešći izbor za transparentnu elektrodu.^[115]



Slika 15. Ilustrativni prikaz solarnih ćelija treće generacije u: (a) regularnoj i (b) inverznoj konfiguraciji.^[116] U regularnoj konfiguraciji ETL se deponuje na prednju transparentnu provodljivu elektrodu, dok se u inverznoj konfiguraciji na TCE direktno nanosi HTL.^[117]

Perovskitne solarne ćelije poseduju veliki potencijal za primenu u fotonaponskim uređajima^[118], ali postoji niz izazova koji i dalje ograničavaju njihovu komercijalizaciju i industrijsku proizvodnju na velikim površinama. Prvi problem odnosi se na upotrebu ITO i FTO kao prednjih TCE slojeva. Ovi materijali nisu pogodni za procesiranje iz rastvora i zahtevaju vakuumske uslove za deponovanje. Sintaza i obrada ITO i FTO čine najveći deo ukupnih troškova proizvodnje PSC, što proizilazi iz niske iskorišćenosti materijala, visoke cene indijuma, malog kapaciteta proizvodnje i velike potrošnje

električne energije.^[119] Najznačajniji problemi, poput stabilnosti i histereza, mogu se rešavati optimizacijom sloja za transport elektrona i njegovog interfejsa sa perovskitnim materijalom, gde su derivati fulerena (FD) pokazali značajan potencijal.^[120] Da bi obezbedili efikasne performanse, FD materijali moraju posedovati visoku pokretljivost elektrona, precizno usklađene energetske nivoe sa perovskitnim materijalima i sposobnost pasivacije površinskih defekata radi smanjenja rekombinacije naelektrisanja. Histerezis se manifestuje kroz zavisnost gustine struje od pravca skeniranja napona (Slika 16). On potiče od unutrašnjih dinamičkih procesa (jonska migracija, defekti, interfejsi) i otežava tačnu procenu efikasnosti i stabilnosti uređaja.^[121] Dugoročna stabilnost i prisustvo histereza direktna su posledica negativnog uticaja vlage i kiseonika iz atmosfere, kao i dejstva toplote, svetlosti i migracije jona na kvalitet perovskitnog materijala.^[122] Važan izazov predstavlja nedostatak optimizovanih procesa za izradu visokoefikasnih PSC u ambijentalnim uslovima. Trenutna proizvodnja ili fabrikacija solarnih ćelija pod strogo kontrolisanim uslovima (inertna atmosfera, regulisana temperatura itd.) može se obezbediti korišćenjem „glove-box”-a ili čiste sobe, što nije pogodno za njihovu industrijsku proizvodnju.^[123] Pored toga, od presudne je važnosti kompatibilnost sa procesima zasnovanim na rastvorima, što podrazumeva dovoljnu rastvorljivost materijala (najmanje 20 mg mL⁻¹ u odabranom rastvaraču).^[124]



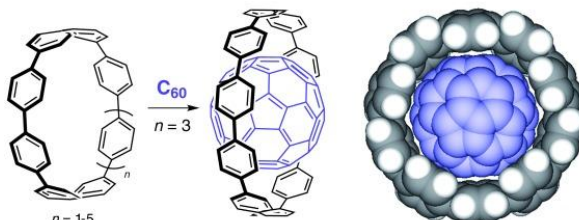
Slika 16. J-V krive PSC uređaja: (a) sa histerezisom (uočava se razlika između naponskog skeniranja u propusnom i zapornom smeru) i (b) bez histereza (idealni slučaj u kome nema razlike između naponskog skeniranja u propusnom i zapornom smeru), pri brzini skeniranja od 250 mV s⁻¹.^[125]

Najpoznatiji predstavnik, PCBM, i dalje je referentni materijal za ETL, ali poseduje ograničenja poput agregacije^[126], dimerizacije pod uticajem svetlosti i niske dielektrične konstante (~ 3), što može otežati razdvajanje nosilaca naelektrisanja.^[127] [128] [129] U poslednje vreme objavljuju se istraživanja koja uvode nove derivate fulerena sa visokim dielektričnim konstantama, sposobne da unaprede disocijaciju ekscitona, minimizuju energetske gubitke i značajno poboljšaju pokretljivost nosilaca.^[130] [131] Ovi rezultati ukazuju na potrebu interdisciplinarnog pristupa u dizajniranju novih derivata fulerena, koji će omogućiti razvoj efikasnijih i stabilnijih fotonaponskih uređaja.^[132] Ipak, uvođenje funkcionalnih grupa može smanjiti elektronsku provodljivost i fototermičku stabilnost, dok mehanizmi interakcije fulerena i perovskita još uvek nisu u potpunosti razjašnjeni.

Zahvaljujući mogućnosti hemijske modifikacije, fulereni ostaju jedni od najvažnijih materijala u PSC tehnologiji, a budući napredak u njihovom dizajnu očekuje se kroz kombinaciju hemijske sinteze i teorijskog modelovanja, sa ciljem postizanja veće efikasnosti, stabilnosti i održivosti perovskitnih solarnih ćelija.

2.3. Supramolekulski fullerenski sistemi za primenu u solarnim ćelijama

Supramolekulski pristupi u dizajnu novih materijala sve više dobijaju na značaju u oblasti konverzije solarne energije, zahvaljujući mogućnosti precizne kontrole međumolekulskih interakcija bez potrebe za kovalentnim modifikacijama. Fulereni, kao akceptori elektrona sa visokom mobilnošću elektrona i sposobnošću da formiraju stabilne supramolekulske komplekse, su važna komponenta u razvoju solarnih ćelija. Njihova integracija sa makrocikličnim jedinjenjima, poput cikloparafenilena (CPP) i srodnih struktura, omogućava stvaranje organizovanih supramolekulskih sistema sa poboljšanim svojstvima prenosa naelektrisanja, morfološkom stabilnošću i selektivnošću interakcije. Ovakvi sistemi pružaju nove mogućnosti za povećanje efikasnosti i dugotrajnosti organskih i hibridnih fotonaponskih uređaja.



Slika 17. Prikaz strukture cikloparafenilena i njegovog supramolekulskog kompleksa sa molekulom C_{60} .^[133]

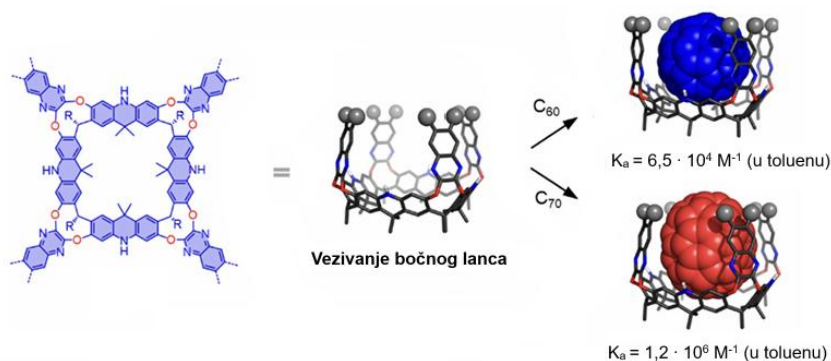
Posebno se izdvaja značaj selektivnog molekulskog prepoznavanja preko domaćin-gost interakcija, koje se zasnivaju na komplementarnosti oblika, veličine i raspodele naelektrisanja molekula. Makrociklični sistemi, poput krunskih etara, kaliksarena, ciklodekstrina^[134] i cikloparafenilena^[135]^[136], pokazali su se kao izuzetno efikasni domaćini za molekule sa konveksnim površinama, kao što su fulereni. Njihova karakteristična prstenasta struktura, obogaćena benzenovim jedinicama, omogućava ostvarivanje stabilnih i selektivnih međumolekulskih interakcija sa gostujućim molekulima, što ih čini posebno pogodnim za primenu u supramolekulskoj hemiji.

Prvi domaćin-gost kompleks između fulerena C_{60} i cikloparafenilena [10]CPP opisali su *Iwamoto* i saradnici, zahvaljujući idealnom odnosu veličina ovih molekula (Slika 17).^[133] Tretiranjem smeše različitih cikloparafenilena ([8]CPP, [9]CPP, [10]CPP, [11]CPP, [12]CPP) fulerenom C_{60} , ustanovili su da samo [10]CPP selektivno enkapsulira C_{60} , pri čemu se formira kompleks. Njegovo formiranje potvrđeno je spektroskopskim metodama: u 1H NMR spektru zabeleženo je pomeranje signala [10]CPP ka nižem polju ($\sim 0,054$ ppm), dok su u ^{13}C NMR spektru signali C_{60} pokazali pomeranje ka višem polju ($\sim 1,4$ ppm), uz pomeranje *ipso*-ugljenika [10]CPP ($\sim 0,3$ ppm).^[137] Ovi rezultati su ukazali na direktnu interakciju između šupljine [10]CPP i površine C_{60} , dok je masena spektrometrija u negativnom jonskom režimu potvrdila stehiometriju 1:1 detekcijom molekulskog pika na $m/z = 1481,316$. Time je nedvosmisleno dokazano da [10]CPP selektivno enkapsulira C_{60} , stvarajući najkraći poznati „nanoperla-fuleren” supramolekulski kompleks. Nakon toga, otkriveni su i drugi slični kompleksi, uključujući one sa C_{70} ^[138], $Li^+@C_{60}$ ^[139], kao i komplekse dva [10]CPP i difulerenskog bis(azafulereana) $(C_{59}N)_2$ ^[140], dva porfirin-[10]CPP konjugata i $(C_{60})_2$ dimera^[141], čime je potvrđena široka primenljivost [10]CPP sistema u supramolekulskoj hemiji fulerena.^{[142] [143] [144]}

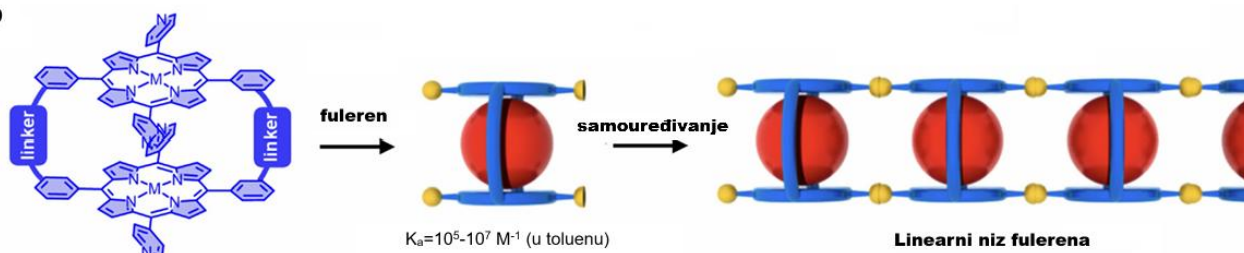
Sličan afinitet prema fulerenima (C_{60} i C_{70})^{[145] [146] [147] [148]} pokazali su i drugi makrociklični domaćini, uključujući [4]ciklo-2,8-hrizenilen^{[149] [150] [151]}, porfirinilenske nanoprstenove^[152] i [n]ciklodibenzopentalene^[153]. Ovi sistemi dostižu konstante vezivanja reda veličine 10^5 - 10^8 M^{-1} , zahvaljujući izraženim konkavno-konveksnim π - π interakcijama koje obezbeđuju stabilno i selektivno vezivanje fulerena (Slika 18).^{[154] [155]} Posebno je značajno što se ovakvi domaćin-gost kompleksi uspešno integrišu i u aktivne slojeve organskih fotonaponskih ćelija (OPV), gde doprinose

boljem razdvajanju ekscitona, efikasnijem transportu nosilaca i povećanoj morfološkoj stabilnosti, što vodi ka višoj efikasnosti i dugotrajnosti uređaja.

a

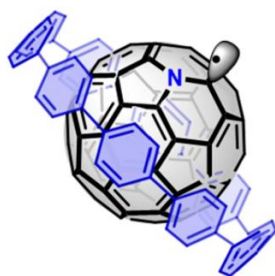


b



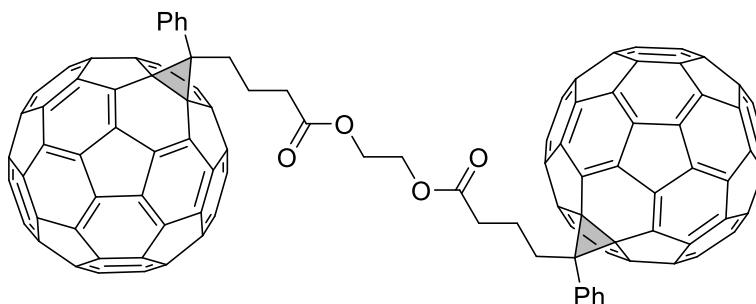
Slika 18. (a) Molekulski modeli megalo-kavitanda i odgovarajućih kompleksa sa C_{60} i C_{70} .^[156] (b) Formiranje linearnog niza fulerena u samouređujućoj porfirinskoj nanotubi.^[157]

Značaj fullerenskih radikala u konverziji i skladištenju energije naročito je istaknut u fotoindukovanim procesima prenosa naelektrisanja u donor-akceptor (D-A) sistemima zasnovanim na fulerenima. Ipak, ovi radikali su obično kratkotrajnog veka i nestabilni u prisustvu vazduha. Da bi prevazišli ovaj izazov, *Tagmatarchis* i saradnici razvili su supramolekulski pristup za stabilizaciju fullerenskih radikala.^[158] Kontinuiranim osvetljavanjem smeše $[10]CPP \supset (C_{59}N)_2 \subset [10]CPP$ u 1-hloronaftalenu generisan je visoko reaktivni azafulerenski radikal ($C_{59}N^{\cdot}$), koji je odmah bio zaštićen formiranjem stabilnog kompleksa $[10]CPP \supset C_{59}N^{\cdot}$ (Slika 19). Ovaj zaštitni efekat omogućava izuzetno dug životni vek $C_{59}N^{\cdot}$ radikala, što je od posebnog interesa za tehnologije kvantne obrade informacija^[159], jer sprečava njihovu dimerizaciju. Dodatno, *Tao, Du* i saradnici su unapredili efikasnost organskih solarnih ćelija uvođenjem $[9]CPP$ -a u aktivni sloj koji sadrži fuleren. Uvođenje $[9]CPP$ omogućilo je bolji prenos naelektrisanja između polimera PTB7-Th ([4,8-bis(5-(2-etilheksil)tiofen-2-il)-benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofen-ko-3-fluortieno[3,4-b]tiofen-2-karboksilat]) i $PC_{71}BM$ (metil ester [6,6]-fenil- C_{71} -buterne kiseline), kao i između molekula samog $PC_{71}BM$, zahvaljujući efikasnijim međumolekulskim π - π interakcijama. Kao rezultat, efikasnost konverzije sunčeve energije dostigla je oko 11%, što je približno 20% više u poređenju sa referentnim sistemom bez $[9]CPP$.^[160]



Slika 19. Stabilan kompleks $[10]CPP \supset C_{59}N^{\cdot}$ nastao interakcijom visoko reaktivnog azafulerenskog radikala ($C_{59}N^{\cdot}$) sa $[10]CPP$.

U savremenim istraživanjima organskih fotonaponskih ćelija, koje se izdvajaju kao isplativa alternativa konvencionalnim silicijumskim solarnim ćelijama, jedan od ključnih izazova ostaje postizanje dugoročne operative stabilnosti, posebno pri povišenim temperaturama. U cilju rešavanja ovog problema, razvijen je novi funkcionalizovani fullerenski dimer (Slika 20), koji je testiran kao aditiv u aktivnom sloju OPV uređaja baziranog na PCDTBT:PCBM heteroslojnim sistemima. Uvođenjem samo 20% ovog derivata u smešu, postignuto je ne samo blago poboljšanje efikasnosti pretvaranja energije, već i znatno unapređenje morfološke stabilnosti sistema tokom simuliranih radnih uslova. Optimalno doziranje ovog aditiva (~20%) dovodi do produženog radnog veka uređaja za približno 20%, pri čemu se dodatno naglašava potencijal ovakvog pristupa kao robusnog i pogodnog za praktičnu implementaciju, za razliku od ranije predloženih strategija zasnovanih na fotoindukovanoj oligomerizaciji fulerena.^[161]

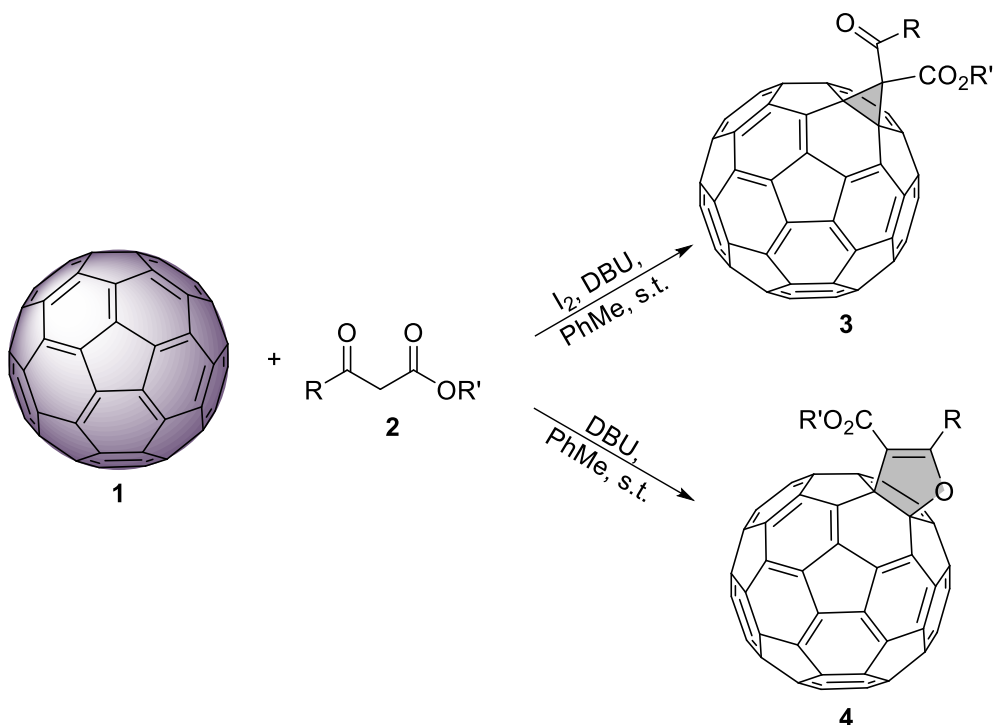


Slika 20. Struktura difulero-PCBM derivata (PCB)₂C₂.

Upotreba obnovljivih izvora u razvoju novih materijala nije samo poželjna, već postaje neophodan kriterijum savremene naučne i tehnološke prakse. Ona omogućava prelazak sa linearne, ekološki opterećujuće proizvodnje na održive, cirkularne procese, u kojima materijali nastaju iz prirodnih resursa i mogu se ponovo vratiti u biosferu bez trajnog narušavanja ekosistema. β-Ketoestri srednje dužine alkilnog niza predstavljaju važne sintone u organskoj hemiji i bioprekursore dostupne iz poli(hidroksialkanoata) (PHA), biorazgradivih polimera koje mikroorganizmi mogu sintetisati iz otpadnih sirovina. Takvo poreklo čini ih zanimljivim i održivim supstratima za funkcionalizaciju fullerenskog jezgra. Adicija β-ketoestara na C₆₀ može značajno uticati na rastvorljivost derivata u uobičajenim organskim rastvaračima, kao i na sposobnosti prihvatanja elektrona u odnosu na nefunkcionalizovani C₆₀. Dodatno, uvođenje izoheksidne jedinice u strukturu β-ketoestra predstavlja važnu strategiju u dizajnu novih derivata fulerena, jer ovaj rigidni i hiralni fragment omogućava prostornoj definisanosti molekula. Njihova zastupljenost u prirodi i mogućnost dobijanja iz obnovljivih sirovina (sorbitola) dodatno doprinose održivosti sinteze, dok specifična struktura izoheksida može pozitivno uticati na samouređivanje i efikasan transport elektrona u perovskitnim solarnim ćelijama.

3. Naši radovi

Cilj istraživanja ove doktorske disertacije bio je pronalaženje novih reakcionih uslova za postizanje selektivne sinteze ciklopropanskih **3** i 2',3'-dihidrofuranskih derivata C₆₀ **4** u reakciji fulerena C₆₀ **1** i različitih β-ketoestara **2** (Shema 12). Razvijeni su reakcioni uslovi za efikasno dobijanje 2',3'-dihidrofuranskih derivata C₆₀ **4** i ispitan njihov potencijal za primenu u elektroaktivnom sloju fotonaponskih uređaja. Dodatno, istraživanje je usmereno na detaljno proučavanje i razjašnjenje mehanizma nastanka ovih derivata.



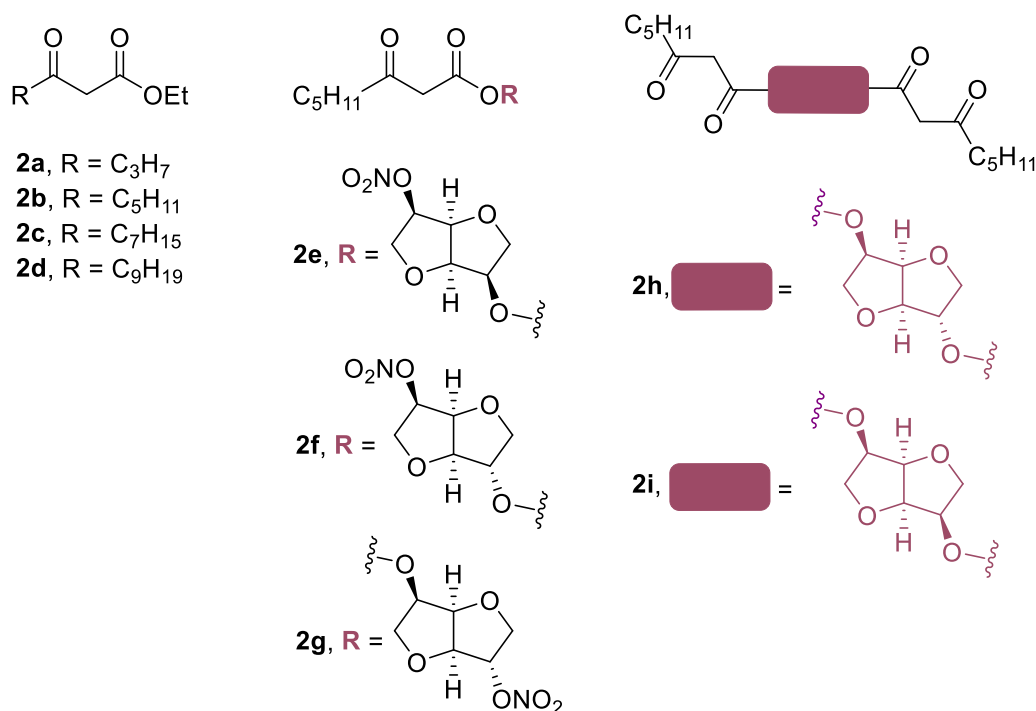
Shema 12. Selektivna sinteza ciklopropanskih **3** i 2',3'-dihidrofuranskih derivata C₆₀ **4** u reakciji fulerena C₆₀ **1** i različitih β-ketoestara.

3.1. Sintaza β-ketoestara

β-Ketoestri privlače veliku pažnju zahvaljujući prisustvu elektrofilnih i nukleofilnih reaktivnih mesta, što ih čini pogodnim intermedijerima za sintezu širokog spektra složenih prirodnih proizvoda.^{[162] [163]} Prisustvo keto-grupe u β-položaju u odnosu na estarsku funkcionalnu grupu uslovljava povećanu kiselost metilenskih protona smeštenih između karbonilnih grupa, čime se omogućava lako formiranje stabilnih enolata. U literaturi su opisani brojni postupci za dobijanje β-ketoestara, među kojima se ističu klasične metode poput *Claissen*-ove kondenzacije^{[164] [165]}, koja podrazumeva kondenzaciju estara u prisustvu jake baze, kao i modifikacije ovog postupka koje obezbeđuju bolju selektivnost i prinose. Takođe, razvijeni su i savremeniji pristupi zasnovani na katalitičkim procesima, uključujući reakcije uz upotrebu organometalnih reagensa, enzimskih katalizatora ili mikrotalasnog zračenja, čime se dodatno proširuju mogućnosti njihove sinteze i primene.^[166]

U okviru ovog istraživanja odabrana je kombinacija različitih sintetičkih strategija: a) *Reformatsky*-jeva reakcija–*Collins*-ova oksidacija i b) esterifikacija β-ketokiseline dobijene iz Meldrumove kiseline, u prisustvu *N,N'*-dicikloheksilkarbodiimida (DCC). Kompleksniji β-ketoestri efikasno se mogu sintetisati upravo esterifikacijom β-ketokiseline, pa je ova procedura odabrana za dobijanje estara β-ketokiseline i različitih izoheksida, uključujući izosorbid, izomanid i njihove mononitro-

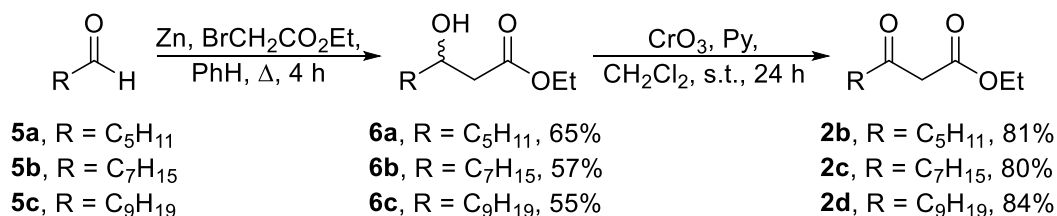
derivate. Za potrebe dobijanja željenih derivata fulerena C₆₀, pored komercijalno dostupnog etil-3-oksoheksanoata (**2a**) sintetisane su tri serije različitih β-ketoestara: etil-3-oksoalkanoati **2b–d**, β-ketoestri koji kao alkoholnu komponentu sadrže različite izoheksid (1,4:3,6-dianhidroheksitole)-mononitrate **2e–g** i bis(β-ketoestri) povezani izosorbidom ili izomanidom kao šećernim jedinicama **2h,i** (Slika 21).



Slika 21. Prikazane su strukture tri serije različitih β-ketoestara **2a–i**.

3.1.1. Sinteza etil-3-oksoalkanoata

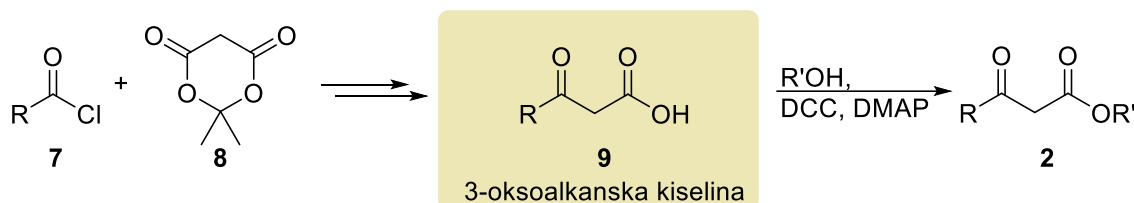
Etil-3-oksoalkanoati dobijeni su u dva reakciona koraka. Polazeći od komercijalno dostupnih alifatičnih aldehida **5a–c** i etil-2-bromacetata, u reakciji po *Reformatsky*-ju^[167] sintetisani su odgovarajući β-hidroksiestri **6a–c** u zadovoljavajućim prinosima. U narednom koraku, β-hidroksiestri su oksidovani u željene β-ketoestre **2b–d** korišćenjem *Collins*-ovog reagensa^[168] u dobrim prinosima (Shema 13).



Shema 13. Sinteza etil-3-oksoalkanoata **2b–d**.

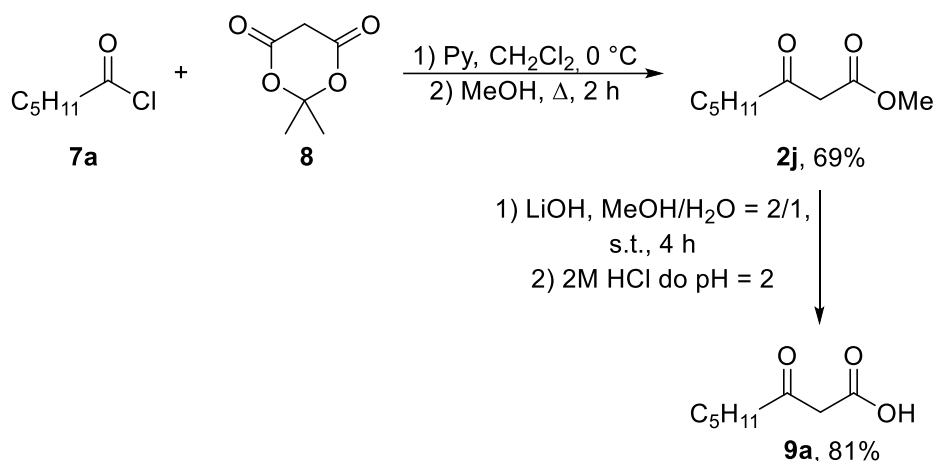
3.1.2. Sinteza β-ketoestara sa različitim izoheksid-mononitratima kao alkoholnim komponentama

Odabrana sintetska strategija za dobijanje kompleksnih β-ketoestara **2e–i** zasniva se na sintezi odgovarajuće β-ketokiseline, a zatim njenoj esterifikaciji. Ključni intermedijer u ovom procesu, 3-oksoalkanska kiselina **9**, ne može se dobiti direktnim postupkom zbog svoje nestabilnosti i sklonosti spontanoj dekarboksilaciji, što značajno otežava njeno izolovanje i čuvanje. Zbog toga se primenjuju alternativne višestepene sintetičke procedure koje omogućavaju dobijanje ovog jedinjenja u obliku pogodnom za dalju funkcionalizaciju (Shema 14).



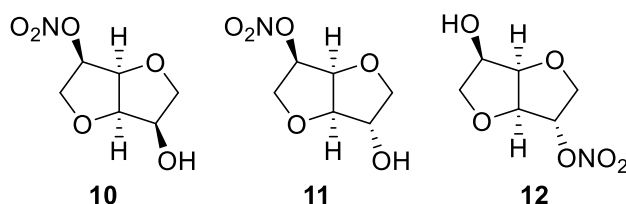
Shema 14. Dobijanje funkcionalizovanih β -ketoestara **2e–i**.

Sinteza željenih β -ketoestara sa šećernom komponentom planirana je izvođenjem reakcije između 3-oksooktanske kiseline (**9a**) i odgovarajućih izoheksid-mononitrata. Karboksilna kiselina **9a** dobijena je hidrolizom metil-3-oksooktanoata (**2j**) pomoću litijum-hidroksida u smeši voda/metanol. Prekursor **2j** sintetisan je reakcijom Meldrumove kiseline **8** i heksanoil-hlorida (**7a**) (Shema 15). Uprkos poznatoj sklonosti β -ketokiseline ka dekarboksilaciji, pažljivim zakišeljavanjem i obradom reakcione smeše uspešno je izolovana željena kiselina **9a** u dobrom prinosu od 81%.



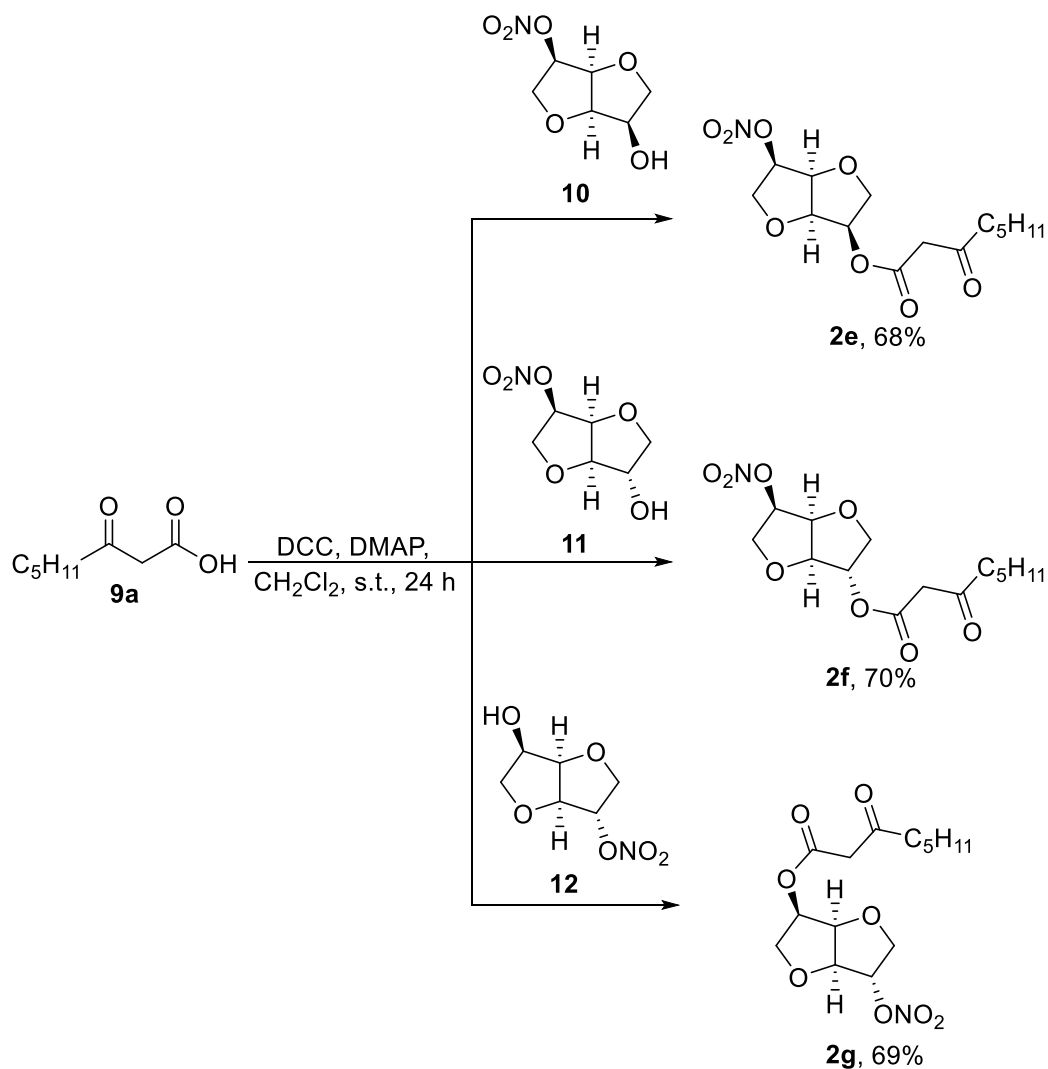
Shema 15. Sinteza 3-oksooktanske kiseline (**9a**).

Građenje estara planirano je uvođenjem različitih izoheksid-mononitrata **10–12** (Slika 22). Na taj način omogućeno je dobijanje serije β -ketoestara koji se razlikuju u strukturi šećerne jedinice i položaju nitro-grupe. Navedena jedinjenja, izomanid-mononitrat **10**, izosorbid-5-mononitrat **11** i izosorbid-2-mononitrat **12**, komercijalno su dostupna i korišćena bez dodatnih modifikacija.



Slika 22. Nitroestri izosorbida **10–12**.

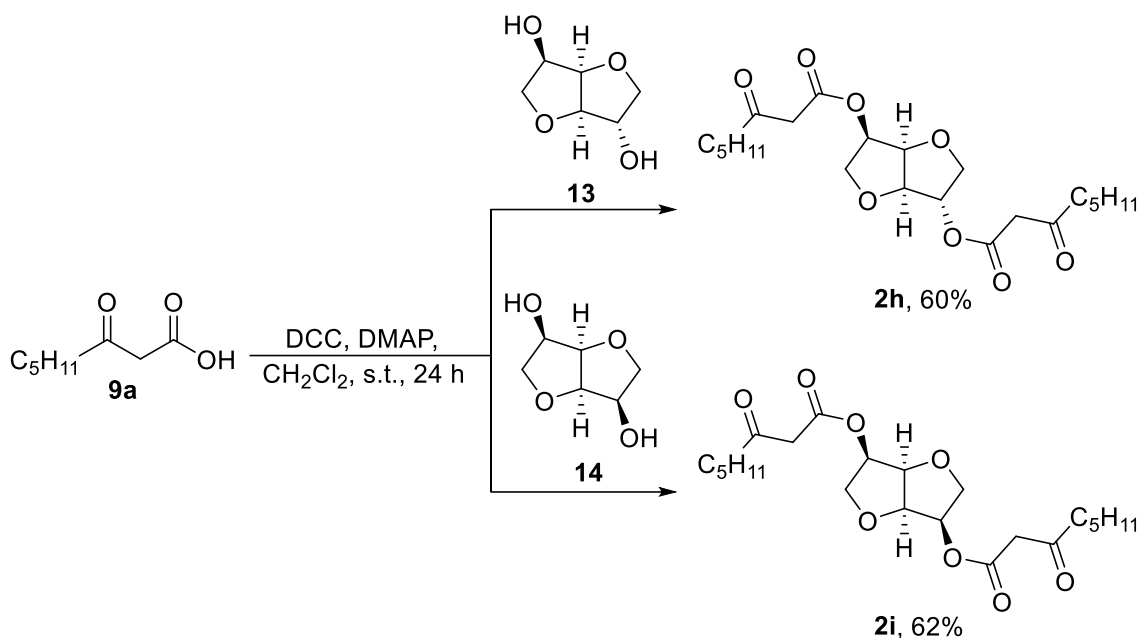
Na kraju, β -ketoestri izoheksid-mononitrata dobijeni su esterifikacijom prethodno sintetisane 3-oksooktanske kiseline (**9a**) sa izoheksid-mononitratima **10–12**. Reakcija je izvedena u prisustvu *N,N'*-dicikloheksilkarbodiimida i 4-dimetilaminopiridina (DMAP) u dihlormetanu, na sobnoj temperaturi (Shema 16). Željena jedinjenja **2e–g** izolovana su u zadovoljavajućim prinosima.



Shema 16. Sintaza β -ketoestara sa šećernom komponentom kao alkoholnom grupom **2e–g**.

3.1.3. Sintaza bis(β -ketoestara)

U želji da sintetišemo jedinjenja koja sadrže dve β -ketoestarske grupe, primenjena je ista sintetička strategija esterifikacije na šećere sa dve slobodne hidroksilne grupe. Na ovaj način, u jednom reakcionom koraku dobijeni su bis(β -ketoestri) povezani šećernom komponentom. Kao polazni materijali korišćeni su 3-oksooktanska kiselina (**9a**) i komercijalno dostupni šećeri izosorbid **13** i izomanid **14**. Reakcija formiranja estarskih veza izvedena je u prisustvu DCC-a i DMAP-a u dihlormetanu, na sobnoj temperaturi, uz primenu dva ekvivalenta kiseline **9a** (Shema 17). Željena jedinjenja, bis(β -ketoestri) **2h,i**, sintetisana su po prvi put i uspešno izolovana u zadovoljavajućim prinosima od 60% i 62%.

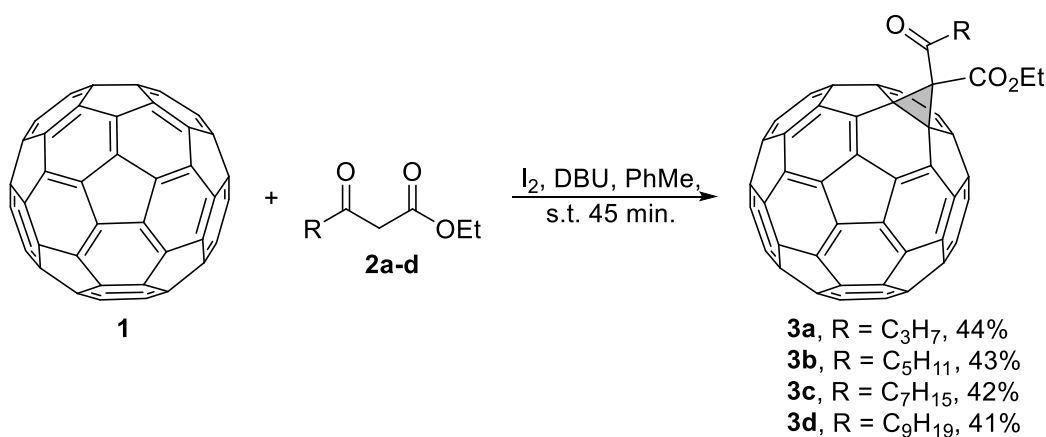


Shema 17. Sinteza *bis*(β-ketoestara) povezanih šećernom komponentom **2h,i**.

3.2. Sinteza monoadukata C₆₀

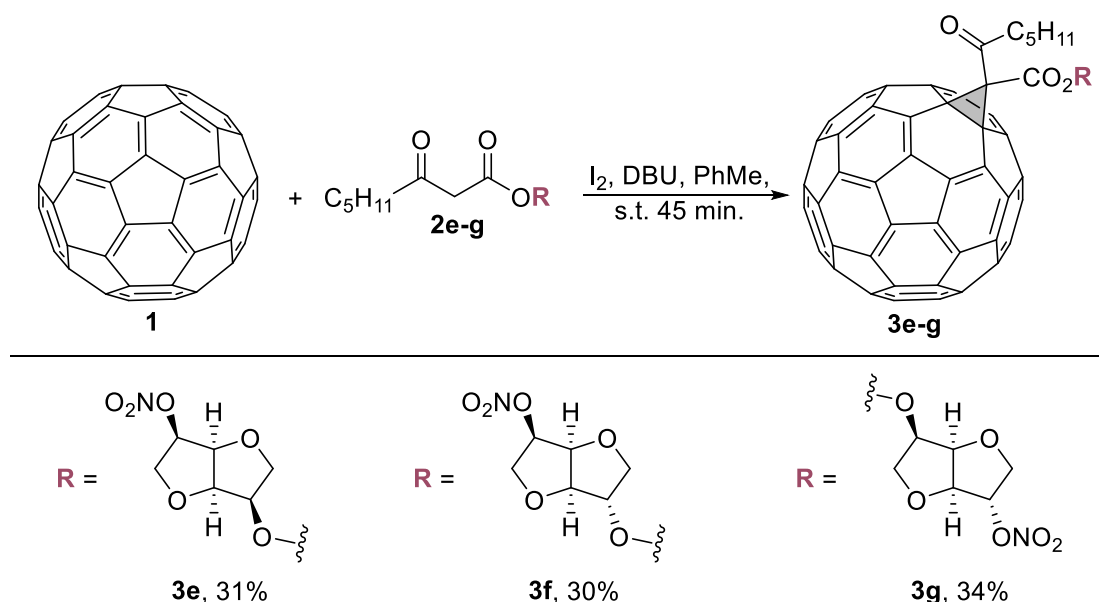
3.2.1. Metanofulereni

Dobijanje metanofulerena sprovedeno je reakcijom nukleofilne [2+1] cikloadicije, koja je istraživana kao jedan od najefikasnijih pristupa za sintezu ovih derivata. Najviše korišćeni reagensi su dialkil-malonati. Budući da su β-ketoestri manje korišćeni za ciklopropanovanje fullerena C₆₀, odlučili smo da ispitamo ciklopropanovanje C₆₀ različitim etil-3-oksoalkanoatima.



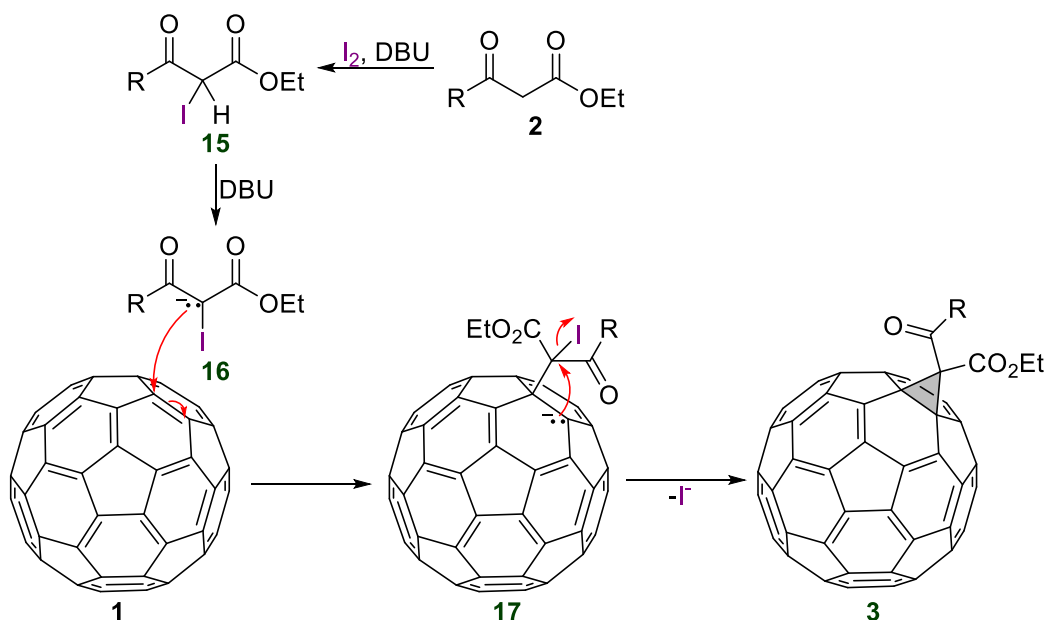
Shema 18. Sinteza metanofulerena **3a–d**.

Za funkcionalizaciju fullerena C₆₀ **1** korišćeni su komercijalno dostupni etil-3-oksoheksanoat (**2a**) i prethodno sintetisani etil-3-oksoalkanoati **2b–d**, koji se razlikuju u dužini alkilnog lanca. Upotrebom *Bingel-Hirsh*-ove metode, fuleren C₆₀ **1** je tretiran različitim etil-3-oksoalkanoatima **2a–d**, jodom i 1,8-diazabiciklo[5.4.0]undec-7-enom (DBU) u toluenu, na sobnoj temperaturi, tokom 45 minuta. Primenom blagih reakcionih uslova i kratkog trajanja reakcije, sintetisani su metanofulereni **3a–d** u prinosima od 41-44% (Shema 18).



Shema 19. Sintaza metanofulerena 3e–g.

Nakon uspešne sinteze i detaljne karakterizacije prve serije ciklopropanских derivata C_{60} , sa ciljem da se dobiju jedinjenja sa izmenjenim strukturnim karakteristikama i potencijalno novim funkcionalnim osobinama, istraživanje je prošireno na adicione reakcije sa β -ketoestrima koji sadrže šećernu komponentu **2e–g** (Shema 19). Primenom prethodno opisanih reakcionih uslova, fullerene C_{60} **1** je transformisan u odgovarajuće metanofulere **3e–g**, koji su izolovani u umerenim prinosima od 30–34%.

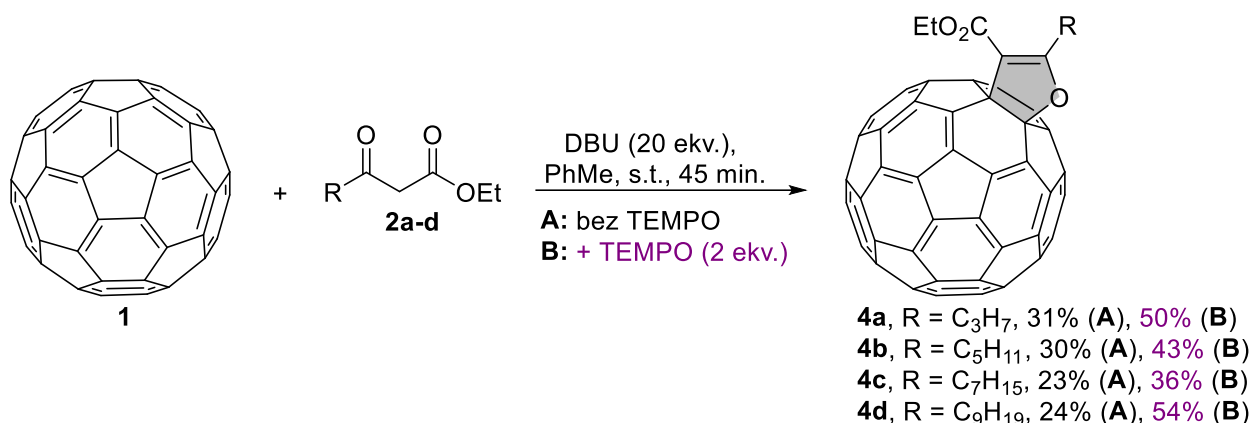


Slika 23. Predloženi mehanizam nastajanja metanofulerena 3.^[16]

Na osnovu eksperimentalnih rezultata i relevantnih literaturnih podataka^[16], predložen je mehanizam reakcije ciklopropanovanja prikazan na slici 23. Reakcija započinje halogenovanjem β -ketoestara **2** u baznim uslovima. Nastali α -halogenovani intermedijer **15** lako podleže deprotonovanju i nastaje enoladni anjon **16**, koji nukleofilno napada elektron-deficitarnu dvostruku vezu fulerena C_{60} **1**. Formirani karbanjon **17** na fullerenskom jezgru potom vrši intramolekulsku nukleofilnu supstituciju jodidnog jona, što dovodi do nastanka finalnog ciklopropanskog produkta **3**.

3.2.2. 2',3'-Dihidrofuranski derivati fullerena C₆₀

Specifičan raspored funkcionalnih grupa omogućava β -ketoestrima da ispoljavaju i nukleofilna i elektrofilna svojstva. Metilenska grupa, smeštena između keto i estarske grupe, poseduje izrazito kisele protone, čijim uklanjanjem nastaju stabilni enolati. Ovi enolati deluju kao jaki nukleofili i učestvuju u reakcijama alkilovanja, alkanoilovanja, *Michael*-ovih adicija i različitih kondenzacija. Istovremeno, karbonilni ugljenici keto- i estarske grupe zadržavaju svoj elektrofilni karakter, pa β -ketoestri lako stupaju u nukleofilne adicije i supstitucije. Upravo zbog ove ambifilne prirode, β -ketoestri mogu učestvovati u [3+2] cikloadicionim reakcijama sa alkenima, pri čemu nastaju supstituisani dihidrofurani.^{[169] [170]} Na sličan način u reakciji β -ketoestara sa fullerenom C₆₀ u prisustvu baze^[171] i prelaznih metala^{[172] [173] [174] [175]} kao katalizatora dobijeni su različiti 2',3'-dihidrofuranski derivati fullerena C₆₀. Takođe, u literaturi je poznato da se 2',3'-dihidrofuranski derivati C₆₀ mogu dobiti i u prisustvu samo piperidina kao baze.^[176]



Shema 20. Sinteza 2',3'-dihidrofuranskih derivata fullerena C₆₀ **4a–d**.

Prethodno opisana efikasna sinteza različitih metanofulereana u prisustvu joda i DBU-a kao baze navela nas je da u nastavku istraživanja ispitamo da li će doći do formiranja dihidrofuranskog prstena ukoliko se jod izostavi iz reakcionih uslova. Tretiranjem fullerena C₆₀ **1** β -ketoestrima **2a–d** u prisustvu DBU-a, u toluenu na sobnoj temperaturi, dobijeni su željeni 2',3'-dihidrofuranski derivati fullerena C₆₀ **4a–d** u prinosima 23-31% (Shema 20). Tok reakcije praćen je tankoslojnom hromatografijom (TLC), kao i vizuelno – promenom boje reakcione smeše iz purpurne u tamno smeđu. Iznenadjuće, reakcije su bile završene za svega 45 minuta, za razliku od sličnih postupaka iz literature, kod kojih reakciono vreme često premašuje 30 sati. Nakon završetka reakcije, smeša je procedena kroz sloj silika-gela radi uklanjanja viška DBU-a, nakon čega su proizvodi izolovani hromatografijom na koloni silika-gela. Važno je napomenuti da u slučaju koncentrovanja reakcione smeše bez prethodnog filtriranja, dolazi do formiranja nerastvorne polimerne mase, bez prisustva željenih proizvoda.

Imajući u vidu da su prinosi proizvoda **4a–d** bili značajno niži u odnosu na prinose odgovarajućih metanofulereana **3a–d** pristupili smo optimizaciji reakcionih uslova. Kao model-supstrat za optimizaciju odabran je etil-3-oksooktanoat (**2b**). Optimizacija je započeta variranjem količine dodate baze DBU u opsegu od 2,5 do 20 ekvivalenata, uz održavanje svih ostalih reakcionih parametara konstantnim. U prisustvu 2,5 ekvivalenata baze nije uočen nastanak željenog proizvoda (Tabela 1, primer 1), dok je postepeno povećanje količine baze, u rasponu od 5 do 20 ekvivalenata, rezultiralo sukcesivnim porastom prinosa jedinjenja **4b** sa početnih 3% do maksimalnih 30% (Tabela 1, primeri 2–5). U procesu oksidacije može učestvovati drugi molekul C₆₀ ili molekul kiseonika. Kako su reakcije izvođenje u atmosferi argona, zaključili smo da molekul fullerena više doprinosi oksidaciji. I zaista, kada smo koristili ekvimolarnu količinu u odnosu na fuleren (C₆₀/ β -ketoestar = 1 ekv./1 ekv.), prinos se smanjio sa 30% na 20% (Tabela 1, primer 6). S obzirom na indicije da je radikalski intermedijer uključen prilikom nastanka proizvoda, sproveli smo nekoliko kontrolnih oglada koristeći različite hvatače radikala koji inhibiraju radikalske reakcije. Kada smo upotreбили BHT i galvinoxil

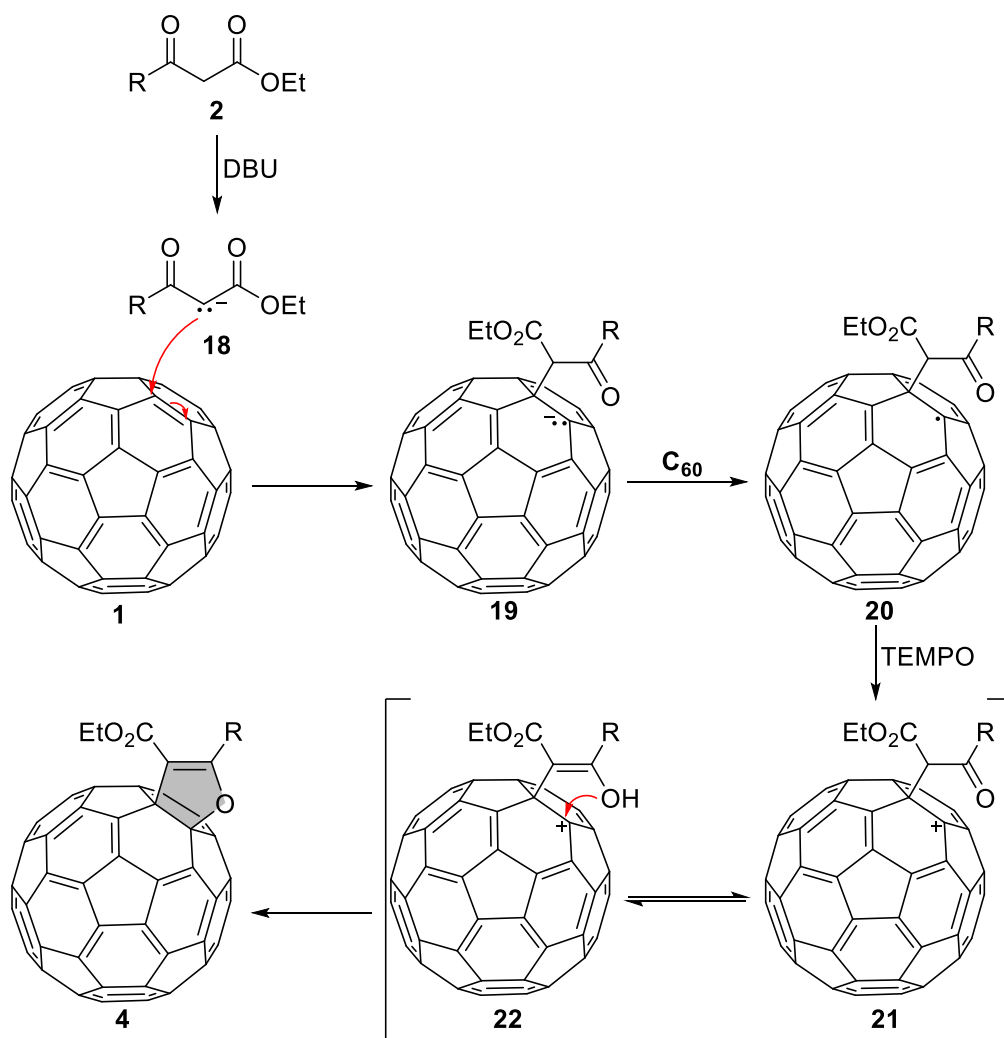
kao uobičajene hvatače radikala, reakcija je i dalje tekla, ali uz smanjen prinos željenog jedinjenja **4b** (Tabela 1, primeri 7-10). Međutim, kada smo koristili TEMPO kao inhibitor za radikalske reakcije dobili smo neočekivane rezultate. Umesto da reakcija bude inhibirana, proizvod cikloadicije **4b** dobijen je u većem prinosu (Tabela 1, primeri 11 i 12).

Tabela 1. Optimizacija reakcionih uslova^a

Primer	DBU (ekv.)	Aditiv (ekv.)	Prinos (%) ^b
1	2,5	/	<1
2	5	/	3
3	10	/	7
4	15	/	20
5	20	/	30
6	20	/	20 ^c
7	20	BHT (2)	21
8	20	BHT (5)	20
9	20	Galvinoxil (2)	20
10	20	Galvinoxil (5)	8
11	20	TEMPO (2)	43
12	20	TEMPO (5)	45

^aReakcioni uslovi: **1** (0,02 mmol), **2b** (0,013 mmol), PhMe (15 mL), argon. ^bIzolovani prinos obračunat na količinu dodatog β-ketoestra. ^c**1** (0,013 mmol), **2b** (0,013 mmol).

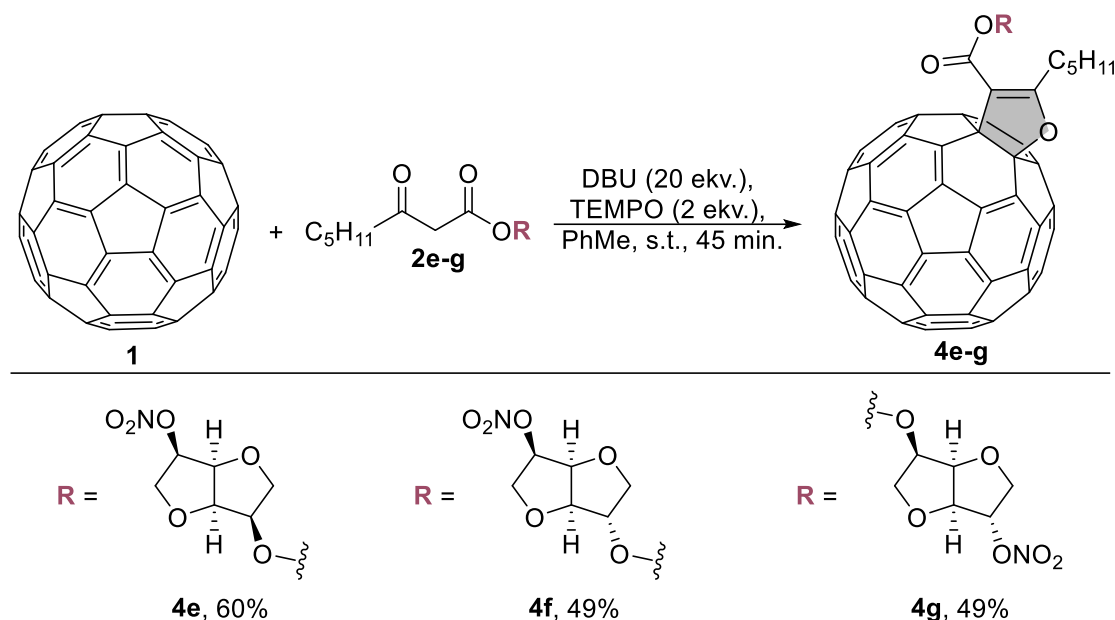
Mehanizam formiranja 2',3'-dihidrofuranskih derivata C₆₀ je istraživao, ali još uvek nije potpuno razjašnjen. Eksperimentalni podaci ukazuju na to da proces može uključivati oksidativnu cikloadiciju.^{[171] [172] [173] [175]} U ovoj transformaciji TEMPO može imati dvostruku ulogu: s jedne strane on hvata radikalske intermedijere i inhibira njihov dalji prenos, dok s druge može oksidovati radikal do odgovarajućeg katjona putem jedoelektronskog prenosa.^[177] Zahvaljujući toj sposobnosti, TEMPO je pogodan molekul za razjašnjavanje mehanizma reakcija u kojima se pretpostavlja prisustvo radikalskih intermedijera (Slika 24). U prisustvu DBU-a dolazi do deprotonovanja β-ketoestra **2** i nastaje enolatni anjon **18**, koji se adira na fullerenu C₆₀ **1**, pri čemu se formira anjon **19**. Anjon **19** prolazi kroz niz oksidacionih koraka i nastaje radikal **20**, koji podleže intramolekulskoj ciklizaciji uz apstrakciju vodonika, dajući finalni proizvod **4**. Kontrolni eksperimenti pokazali su da TEMPO u ovoj reakciji ima ulogu oksidacionog sredstva, pri čemu efikasno oksiduje radikal **20** do katjona **21**. Ovaj korak se pokazao ključnim za povećanje prinosa reakcije, jer dodatak TEMPO-a značajno poboljšava konverziju polaznih jedinjenja u željeni proizvod. Na osnovu podataka iz literature i navedenih eksperimentalnih rezultata (Tabela 1), predložili smo mehanizam transformacije koji uključuje nastajanje fuleren-skog katjona **21**, nakon čega dolazi do enolizacije **22** i intramolekulske nukleofilne adicije, što dovodi do zatvaranja dihidrofuranskog prstena i formiranja stabilnog proizvoda **4**.



Slika 24. Predloženi mehanizam nastajanja 2',3'-dihidrofuranskih derivata C₆₀ **4**.

Serijski istih etil-3-oksoalkanoata **2a–d** korišćena je za izvođenje [3+2] cikloadicije sa C₆₀ **1** pod optimizovanim reakcionim uslovima. Ovoga puta dobijeni su željeni 2',3'-dihidrofuranski derivati C₆₀ **4a–d** u znatno većim prinosima od 36-54% (Shema 20).

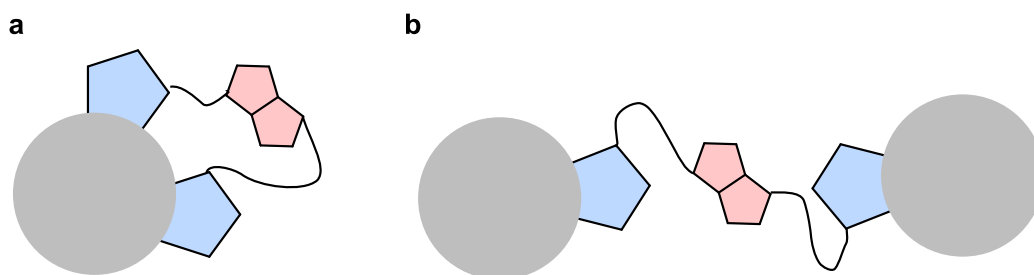
U cilju dobijanja visoko funkcionalizovanih derivata fullerena radi poboljšanja elektrohemijskih osobina i rastvorljivosti, kao i u slučaju dobijanja metanofullerena, istraživanja su proširena sa izoheksid-mononitratima **2e–g**. Cikloadicijom ovih β-ketoestara na fuleren C₆₀ **1** dobijeni su proizvodi **4e–g** u veoma dobirm prinosima (Shema 21).



Shema 21. Sintaza 2',3'-dihidrofuranski derivata fullerena C_{60} sa šećernom komponentom **4e-g**.

3.3. Sintaza derivata fullerena u kojima su dva C_{60} jezgra povezana *bis*(β -ketoestarskim) mostom sa šećernom komponentom

Nakon uspešne optimizacije reakcionih uslova za izvođenje selektivnih monoadiacija β -ketoestara na fuleren C_{60} , dalji tok istraživanja je bio usmeren na proučavanje dvostrukih adicija *bis*(β -ketoestara). Cilj ovog pristupa bio je sinteza premošćenih mono-fulerena (Slika 25a) ili odgovarajućih difulerenskih derivata u kojima su dva jezgra C_{60} povezana *bis*(β -ketoestarskim) mostom (Slika 25b). Ovakvi derivati privlače pažnju zbog svoje jedinstvene molekulske arhitekture i prisustva više dvostrukih veza raspoređenih u prostoru, što im može omogućiti specifične interakcije u supramolekulskim sistemima i potencijalnu primenu u oblasti novih funkcionalnih materijala.



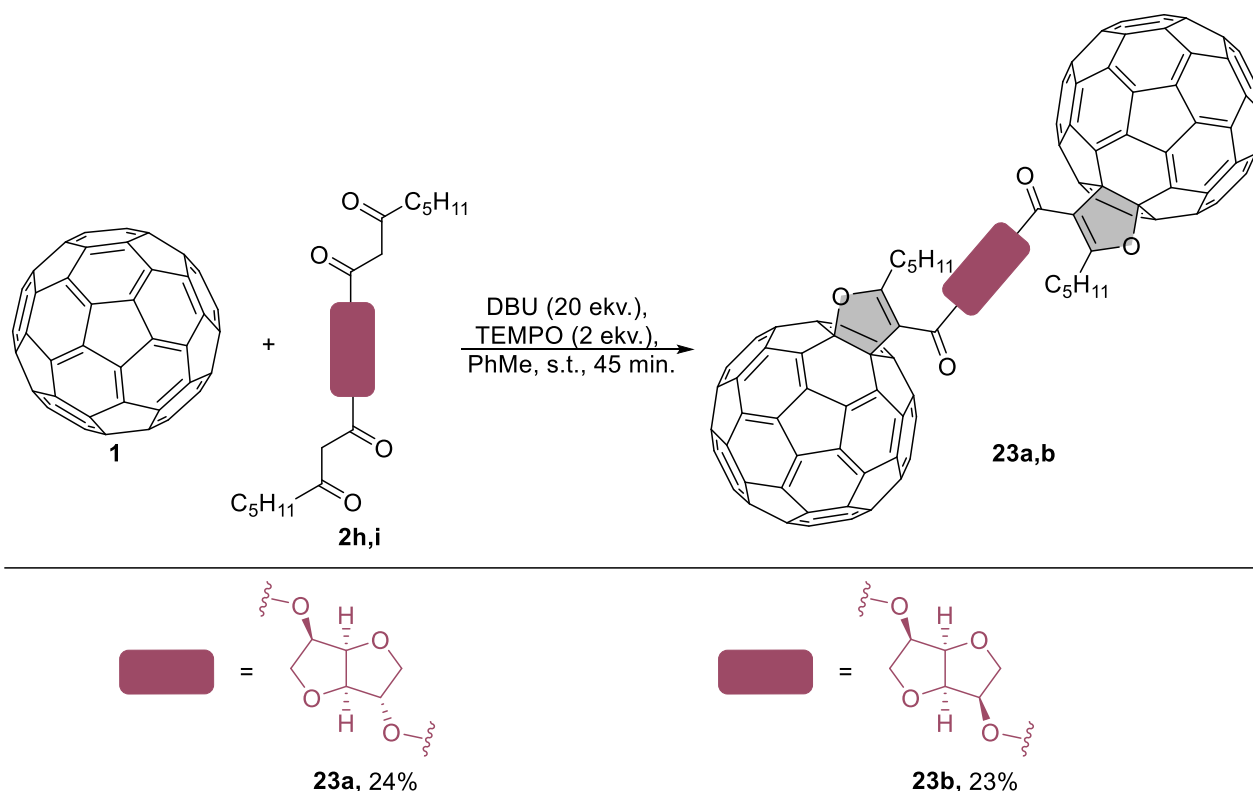
Slika 25. Ilustrativni prikaz proizvoda dvostruke adicije *bis*(β -ketoestara) na fuleren C_{60} : (a) premošćeni mono-fuleren C_{60} i (b) premošćeni difulerenski derivat.

U prvoj fazi istraživanja dvostrukih cikloadicija na C_{60} usmerili smo se na sintezu 2',3'-dihidrofuranskih derivata C_{60} adicijom *bis*(β -ketoestara) **2h,i** na C_{60} **1**. Očekivali smo da će reakcija sa *bis*(β -ketoestrom) koji sadrži izomanid kao šećernu komponentu dovesti do formiranja premošćenog mono-fulerena C_{60} usled cisoidne konfiguracije izomanida (Slika 25a), dok se u slučaju izosorbida kao šećerne komponente, zbog njegove transoidne konfiguracije očekivalo formiranje difulerenskog molekula (Slika 25b).

Tabela 2. Optimizacija reakcionih uslova^a


Primer	1 (ekv.)	DBU (ekv.)	TEMPO (ekv.)	Prinos (%) ^b
1	1,5	20	2	17
2	2,0	20	2	19
3	3,0	20	2	24
4	3,0	40	4	21
5	1,0	20	2	7
6	0,5	20	2	0

^aReakcioni uslovi: **2h** (0,00067 mmol), PhMe (15 mL), argon. ^bIzolovani prinos obračunat na količinu dodatog bis(β-ketoestra) **2h**.



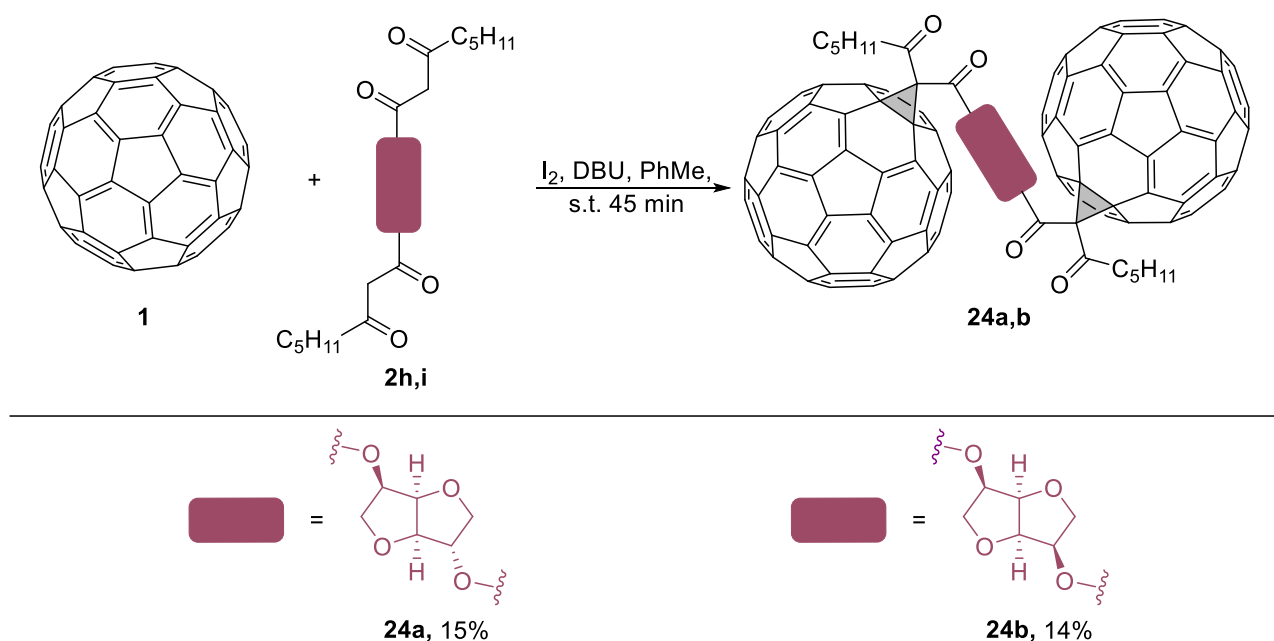
Shema 22. Sinteza difulerenskih 2',3'-dihidrofuranskih derivata u kojima su dva C₆₀ jezgra povezana šećernom komponentom **23a,b**.

Na ranije sintetisan bis(β-ketoestar) sa izosorbidom kao šećernom komponentom **2h** i fuleren C₆₀ **1** primenili smo prethodno opisane uslove za dobijanje monoaddukata [3+2] cikloadicijom i izolovan je difulerenski derivat **23a** u prinosu od 17% (Tabela 2, primer 1), pri čemu nije uočeno nastajanje premošćenog monofulerenskog derivata, kao ni proizvoda monoaddicije. Povećanje količine fulerena C₆₀ **1** sa 1,5 na 2 ekvivalenta dovelo je do povećanja prinosa jedinjenja **23a** za 2% (Tabela 2, primer 2). Daljim povećanjem količine fulerena C₆₀ **1** na 3 ekvivalenta, jedinjenje **23a** izolovano je u prinosu od 24% (Tabela 2, primer 3). Upotreba dvostruko veće količine DBU-a i TEMPO-a nije dovela do

daljeg povećanja prinosa (Tabela 2, primer 4). Na kraju, ispitan je i uticaj smanjenja količine fulerena C_{60} **1** na 1, odnosno 0,5 ekvivalenata. U prvom slučaju jedinjenje **23a** je izolovano u prinosu od samo 7%, dok pri upotrebi 0,5 ekvivalenata C_{60} **1** nije primećeno nastajanje željenog derivate **23a** (Tabela 2, primeri 5 i 6).

Na osnovu prikazanih rezultata zaključili smo da povećanje količine C_{60} **1** u reakciji dvostruke [3+2] cikloadicije sa *bis*(β -ketoestrom) **2h** dovodi do povećanja prinosa jedinjenja **23a**, dok povećanje količine DBU-a i TEMPO-a ima minimalan uticaj. Međutim, i u reakciji dvostruke [3+2] cikloadicije *bis*(β -ketoestra) sa izomanidom kao šećernom komponentom **2i** i C_{60} **1**, primenom optimizovanih reakcionih uslova (Tabela 2), dobijen je difulerenski derivate **23b** u prinosu od 23% (Shema 22), dok očekivani premošćeni monofulernski derivat nije uočen.

Dodatno, primenom *Bingel-Hirsch*-ove procedure, sintetisani su metanofulereni **24a,b**, takođe difulerenskog tipa, reakcijom C_{60} **1** i *bis*(β -ketoestra) **2h,i**, u prisustvu joda i DBU-a, u toluenu na sobnoj temperaturi tokom 45 minuta. Željeni proizvodi izolovani su u prinosima od 15% i 14% (Shema 23).



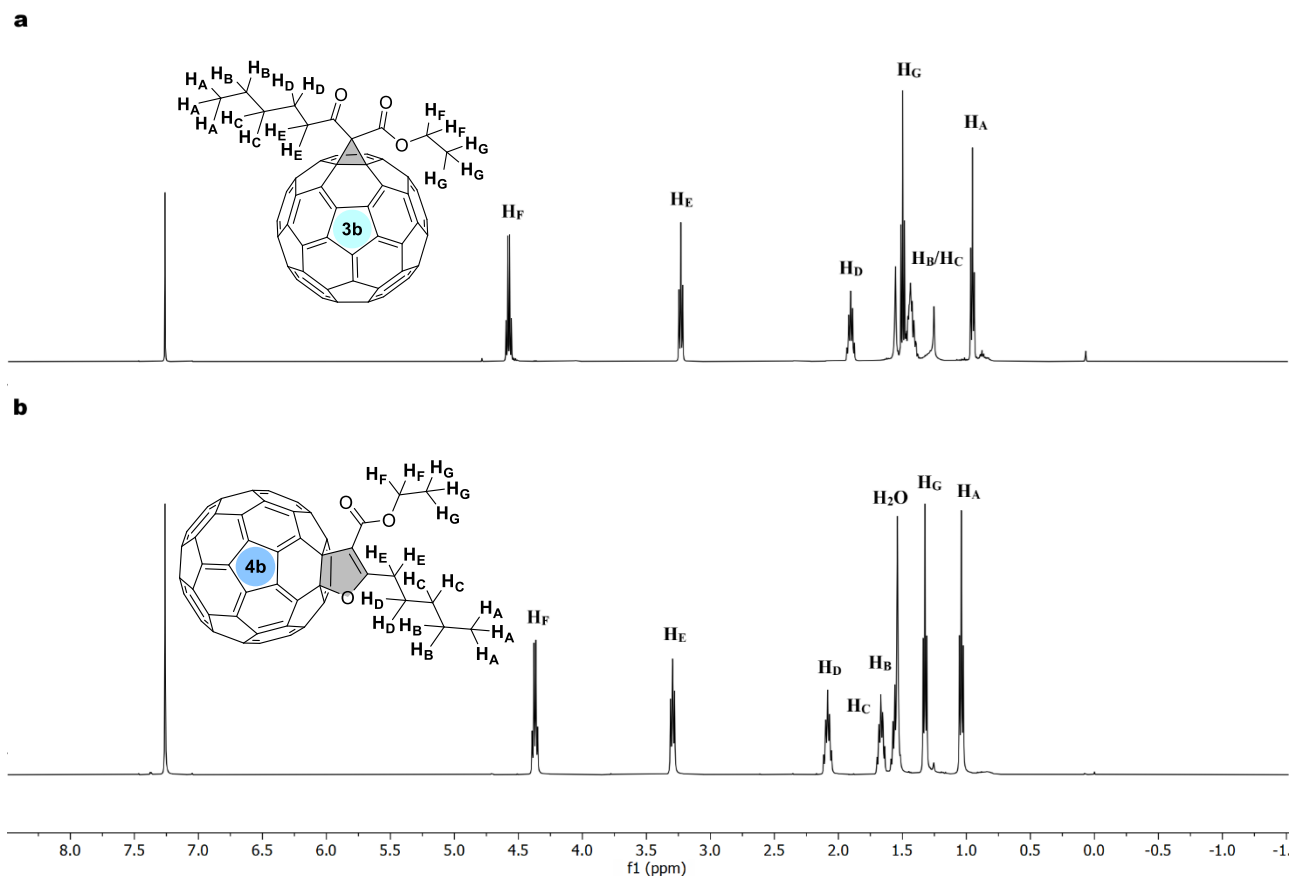
Shema 23. Sinteza difulerenskih derivata sa ciklopropanskim adendom u kojima su dva C_{60} jezgra povezana šećernom komponentom **24a,b**.

Difulerenski 2',3'-dihidrofuranski derivati C_{60} **23a,b** i analogni metanofulereni **24a,b**, premošćeni *bis*(β -ketoestarskim) mostom sa šećernom komponentom, sintetisani su po prvi put. Strukture ovih jedinjenja potvrđene su detaljnom spektroskopskom analizom (HRMS, 1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR i UV-Vis).

3.4. Određivanje strukture monoaddukata C_{60} na osnovu različitih spektara

3.4.1. Određivanje strukture na osnovu NMR spektara

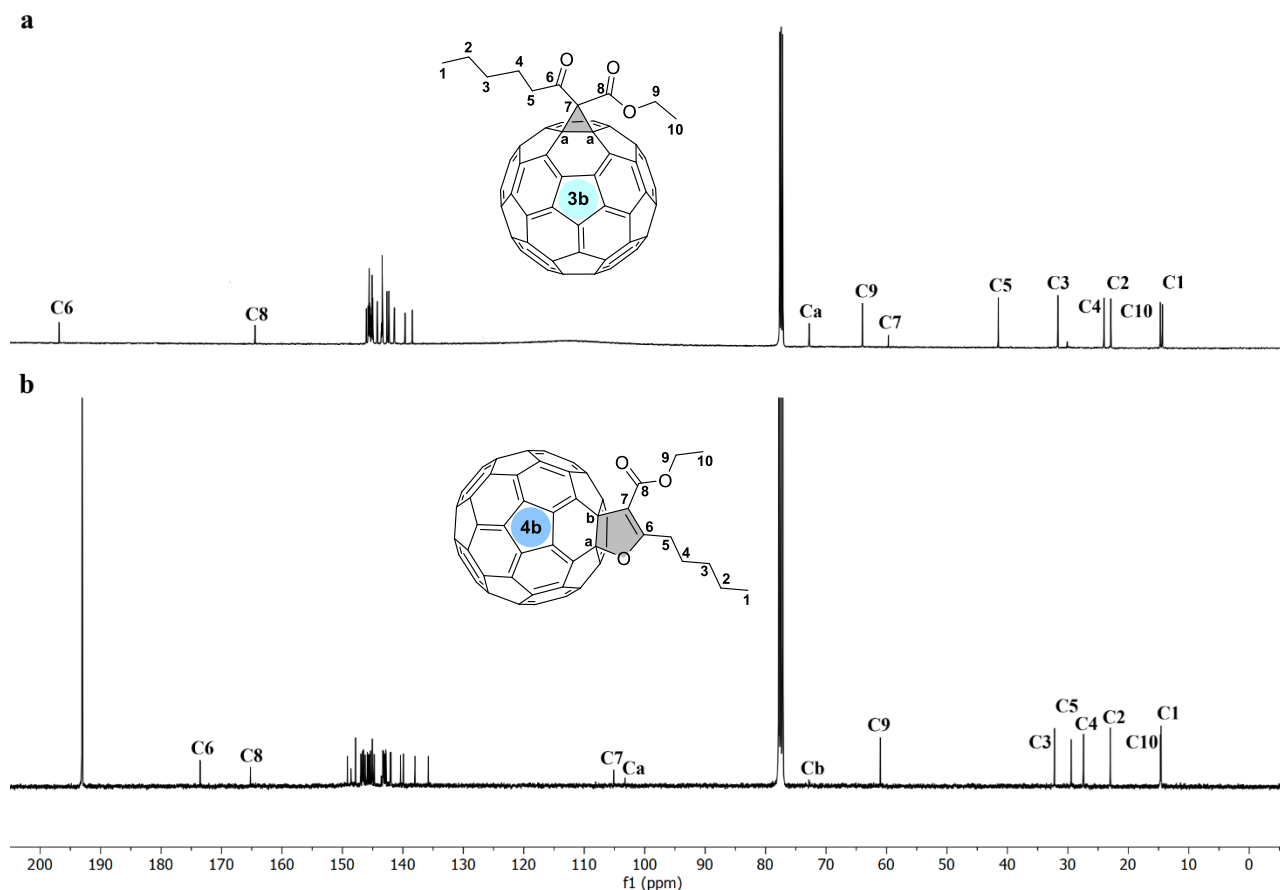
Metanofuleren **3b** i 2',3'-dihidrofuranski derivat C_{60} **4b** odabrani su kao reprezentativni primeri za prikaz određivanja strukture jedinjenja analizom 1D i 2D NMR spektara. Zbog velike sličnosti njihovih 1H NMR spektara, međusobna identifikacija nije bila moguća samo na osnovu ovih podataka. Za jednoznačnu asignaciju protona bilo je neophodno sprovesti analizu COSY (*Correlation Spectroscopy*) spektara, dok je za asignaciju ugljenikovih atoma, pored ^{13}C NMR sektara, bila potrebna i analiza HSQC (eng. *Heteronuclear Single Quantum Coherence*) i 1H - ^{13}C HMBC (eng. *Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) spektara.



Slika 26. Ilustrativna uporedna analiza ^1H NMR spektara: (a) metanofulerena **3b** i (b) 2',3'-dihidrofuranskog derivata C_{60} **4b**.

U ^1H NMR spektrima rastvora jedinjenja **3b** i **4b** (Slika 26) svi signali potiču od protona β -ketoestarskog dela molekula i nalaze se u intervalu 0,94–4,60 ppm. Kod jedinjenja **3b** zabeležena su dva tripleta na 0,95 i 1,50 ppm, koji odgovaraju protonima H_A i H_G vezanim za sp^3 -ugljenikove atome, pri čemu je viša vrednost pomeranja (1,50 ppm) posledica uticaja elektronegativnog atoma kiseonika u blizini H_G protona. Analogni signali kod jedinjenja (**4b**) uočeni su na 1,04 i 1,32 ppm. Multiplet jedinjenja **3b** u intervalu 1,47–1,40 ppm potiče od protona H_B i H_C sa sličnim hemijskim okruženjima, dok je kvintet na 1,91 ppm pripisan protonima H_D . Za razliku od toga, kod jedinjenja **4b** multiplet u opsegu 1,59–1,52 ppm odgovara protonima H_B i delimično je preklapljen sa rezidualnim signalom vode (1,54 ppm), multiplet na 1,70–1,64 ppm pripada protonima H_C , dok kvintet na 2,08 ppm odgovara protonima H_D . Na višim hemijskim pomeranjima u spektrima oba jedinjenja uočena su još po dva signala. Kod jedinjenja **3b** triplet na 3,23 ppm potiče od H_E protona u blizini karbonilne grupe, dok je kvartet na 4,58 ppm pripisan H_F protonima vezanim za kiseonik. U slučaju jedinjenja **4b**, triplet na 3,30 ppm pripisan je H_E protonima u blizini kiseonika iz dihidrofuranskog prstena, a kvartet na 4,37 ppm H_F protonima vezanim za ugljenik direktno povezan sa kiseonikom. Hemijska okruženja ovih protona objašnjavaju njihov položaj u spektru. Analizom COSY spektara jedinjenja **3b** i **4b** uočene su korelacije koje potvrđuju tačnost dodeljenih signala u ^1H NMR spektru (Poglavlje 4.10., slika 48). U COSY spektru jedinjenja **3b** uočena je korelacija između protona H_A (0,95 ppm) i regiona 1,47–1,40 ppm, što potvrđuje sprezanje sa protonima H_B . Takođe, signal H_D (1,91 ppm) pokazuje korelaciju sa istim regionom, što ukazuje na preklapanje signala H_B i H_C . Osim pomenutih korelacija, u COSY spektru se vidi i H_D – H_E korelacija, kao i sprezanje između H_G i H_F protona koji pripadaju etil grupi. COSY spektar jedinjenja **4b** pokazao je korelaciju između protona H_A (1,04 ppm) i regiona 1,59–1,52 ppm, što odgovara protonima H_B , kao i korelaciju istog regiona sa protonima H_C (1,70–1,64 ppm), čime je potvrđeno da se signal H_B nalazi

u pomenutom intervalu. Pored navedenih, uočene su i korelacije između protona H_C – H_D , H_D – H_E , kao i sprezanje između protona H_G i H_F karakteristično za etil grupu.



Slika 27. Ilustrativna uporedna analiza ^{13}C NMR spektara: (a) metanofulerena **3b** i (b) 2',3'-dihidrofuranskog derivata C_{60} **4b**.

U ^{13}C NMR spektrima rastvora jedinjenja **3b** i **4b** (Slika 27) signali atoma ugljenika potiču od β -ketoestarskog dela molekula i fullerenskog jezgra C_{60} i smešteni su između 14 ppm i 197 ppm. Zbog narušavanja simetrije fulerena C_{60} uvođenjem supstituenta teorijski očekivani broj različitih signala koji potiču od fullerenskog jezgra je 55 ($53\text{ }sp^2$ i $2\text{ }sp^3$), međutim eksperimentalno je to često manje, jer neki sp^2 signali ostaju degenerisani ili se preklapaju.^[178] U datom spektru jedinjenja **3b** mogu se uočiti 23 signala u oblasti od 146 ppm do 138 ppm koji potiču od sp^2 -hibridizovanih atoma ugljenika iz jezgra C_{60} , dok se signal na hemijskom pomeranju od 72,55 ppm može pripisati sp^3 -ugljenikovim atomima iz C_{60} . Na osnovu analize spektra jedinjenja **4b** mogu se uočiti 24 signala u oblasti od 149 ppm do 137 ppm koji potiču od sp^2 -hibridizovanih atoma ugljenika iz jezgra C_{60} . Ostale signale nije bilo moguće pripisati određenim ugljenikovim atomima samo na osnovu ^{13}C NMR spektra, pa smo za dalju analizu koristili HSQC i ^1H – ^{13}C HMBC spektre.

Analizom HSQC spektra jedinjenja **3b** identifikovane su korelacije između protona i ugljenikovih atoma za koje su oni direktno vezani (Poglavlje 4.10., slika 49). Na ovaj način izvršena je asignacija signala ugljenikovih atoma koji nisu kvaternerni, što je omogućilo pouzdano razlikovanje CH -, CH_2 - i CH_3 -grupa u strukturi jedinjenja. Signali ugljenikovih atoma **C5** i **C9** zabeleženi su na višim hemijskim pomeranjima, 41,3 i 63,7 ppm, usled prisustva elektronegativnih atoma kiseonika u njihovom okruženju. Atomi ugljenika **C2**, **C3** i **C4** imaju signale na 22,6 ppm, 31,4 ppm i 23,8 ppm, redom. Dalja asignacija izvršena je analizom HMBC spektra (Poglavlje 4.10., slika 50). Signal ugljenikovog atoma **C8** identifikovan je na 164,2 ppm na osnovu korelacije preko tri veze sa

protonom **H_F**. Iako korelacije kvaternernih ugljenikovih atoma **C6** i **C7** nisu uočene, na osnovu njihove prirode i strukturnog okruženja zaključeno je da sp^2 hibridizovani ugljenikov atom **C6** daje signal na najvišem hemijskom pomeranju (196,6 ppm), dok signal na 59,4 ppm odgovara sp^3 hibridizovanom atomu ugljenika **C7**. Konačno, na osnovu korelacije preko dve veze sa protonom **H_F** potvrđeno je da signal na 14,4 ppm pripada ugljenikovom atomu **C10**, dok je signal na 14,1 ppm asigniran ugljenikovom atomu **C1** (Poglavlje 4.10., slika 51).

Analizom HSQC spektra jedinjenja **4b** utvrđeno je da ugljenikov atom **C9** daje signal na višem hemijskom pomeranju (60,7 ppm) usled direktne veze sa elektronegativnim atom kiseonika, dok su signali ugljenikovih atoma **C2**, **C3**, **C4** i **C5** zabeleženi na 22,7 ppm, 31,9 ppm, 27,1 ppm i 29,1 ppm, redom. Takođe, na osnovu uočenih korelacija u HSQC spektru, signalima na 14,3 ppm i 14,4 ppm pripisani su ugljenikovi atomi **C1** i **C10** (Poglavlje 4.10., slika 52). Asignacija kvaternernih ugljenikovih atoma izvršena je analizom HMBC spektra (Poglavlje 4.10., slika 53). Signal atoma ugljenika **C8** nalazi se na 164,9 ppm, što je određeno na osnovu uočene korelacije sa **H_F** atomom preko tri veze. Signal na najvišem hemijskom pomeranju (173,2 ppm) pripisan je atomu ugljenika **C6** direktno vezanim za atom kiseonika što je potvrđeno korelacijama sa protonom **H_E** (preko dve veze) i protonom **H_b** (preko tri veze). Pored toga, signal ugljenikovog atoma na 104,8 ppm daje korelaciju sa protonom **H_E**, što omogućava asignaciju ugljenika **C7**. Korelacije sp^3 -hibridizovanih ugljenikovih atoma **Ca** i **Cb** nisu uočene u HMBC spektru, ali se na osnovu strukturnog okruženja može zaključiti da ugljenikov atom **Ca**, direktno vezan za kiseonik, daje signal na višem hemijskom pomeranju (102,9 ppm), dok signal na 72,5 ppm odgovara atomu ugljenika **Cb** (Poglavlje 4.10., slika 54).

Svi derivati fullerena sintetisani tokom ovog istraživanja predstavljaju nova jedinjenja, koja su nedvosmisleno okarakterisana primenom različitih spektroskopskih i spektrometrijskih metoda.

3.4.2. Rastvorljivost

Rastvorljivost fullerenskih adukata veoma je važan parametar kada se razmatra njihova potencijalna primena u različitim oblastima, posebno u hemiji materijala i nanotehnologiji. Hemijska struktura i priroda supstituenata vezanih za jezgro fullerena C_{60} imaju veliki uticaj na rastvorljivost adukata.

Metanofulereni **3a–d** i 2',3'-dihidrofuranski derivati C_{60} **4a–d**, dobijeni adicijom etil-3-oksoalkanoata **2a–d**, pokazali su dobru rastvorljivost u uobičajenim organskim rastvaračima kao što su toluen, dihlormetan i hloroform (približno 5-10 mg mL⁻¹). Rastvorljivost intenzivno obojenih derivata fullerena C_{60} nije bilo moguće direktno proceniti, pa su pripremljeni zasićeni rastvori jedinjenja u odgovarajućim organskim rastvaračima i njihov intenzitet apsorpcije meren pomoću UV-Vis spektroskopije, pri čemu je apsorbanca bila veća od 5,0. Kvantitativno određivanje koncentracije zasićenih rastvora pomoću UV-Vis zahteva primenu *Lambert-Beer*-ovog zakona. Razblaživanjem zasićenih rastvora postignute su koncentracije čija je apsorbanca ulazila u optimalan opseg od 0,1 do 1,0 (detaljan eksperimentalni postupak opisan je u poglavlju 4.11.1). Na ovaj način uspešno je određena rastvorljivost jedinjenja **3b** i **4b** u hloroformu i iznosila je 31,74 mg mL⁻¹, odnosno 8,15 mg mL⁻¹.

Uvođenjem šećerne komponente kao alkoholnog dela β-ketoestara i njenim kovalentnim vezivanjem za jezgro C_{60} dobijeni su derivati **3e–g** i **4e–g**, koji pokazuju znatno bolju rastvorljivost u pomenutim rastvaračima (toluenu, dihlorometanu, hloroformu), u opsegu od 40-60 mg mL⁻¹. Zbog izazova u preciznoj proceni rastvorljivosti ovako intenzivno obojenih jedinjenja, rastvorljivost jedinjenja **4g**, kao reprezentativnog predstavnika serije **4e–g** (koji se međusobno razlikuju samo u stereohemiji šećerne komponente)^[179], određena je UV-Vis spektroskopijom u toluenu i iznosi 60 mg mL⁻¹ (detaljan eksperimentalni postupak opisan je u poglavlju 4.11.2.).

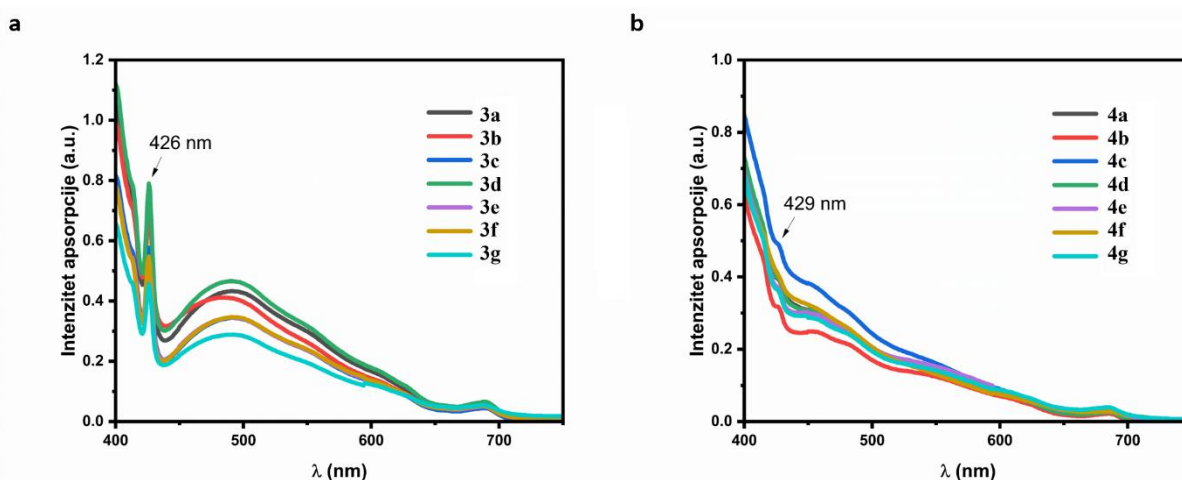
Značaj ove izuzetne rastvorljivosti 2',3'-dihidrofuranskih derivata C_{60} sa šećernom komponentom ogleda se u njihovom potencijalu za primenu i mogućnosti obrade u hemiji materijala. Ovo je naročito

važno imajući u vidu da rastvorljivost široko primenjivanog PCBM-a u toluenu ne prelazi 19 mg mL^{-1} [180]

3.4.3. Optoelektronske osobine

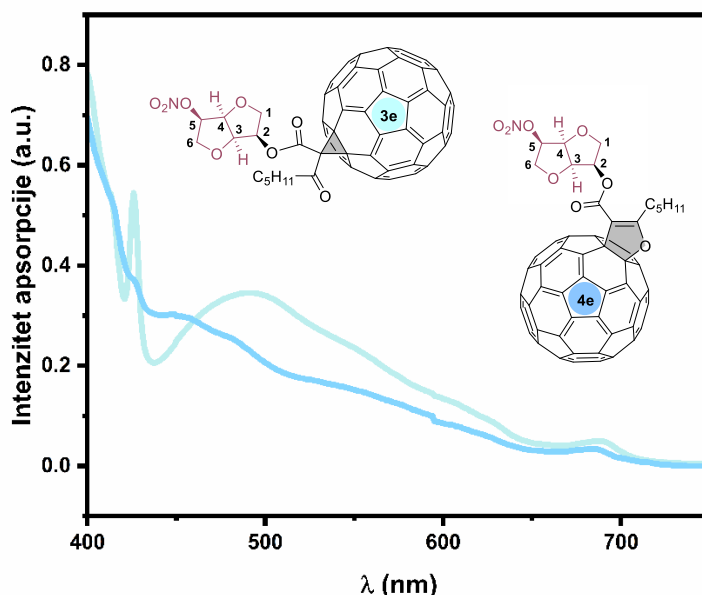
Apsorpcioni UV-Vis spektri derivata fulerena C_{60} specifični su i značajni za razumevanje njihovih optičkih svojstava. Spektri monoadukata **3a–g** i **4a–g** snimljeni su u hloroformu u opsegu talasnih dužina od 200 do 800 nm, na sobnoj temperaturi. Sva sintetisana jedinjenja pokazala su očekivane apsorpcione karakteristike, što je u skladu sa pretpostavljenom (i potvrđenom) strukturom.

Jedinjenja **3a–g** (metanofulereni), kao i **4a–g** (2',3'-dihidrofuranski derivati C_{60}), pokazuju apsorpcione trake karakteristične za odgovarajuće tipove adukata. U UV regionu (200–400 nm), prisutna je intenzivna apsorpcija koja potiče od elektronskih prelaza veće oscilatorne snage ($\pi-\pi^*$) unutar fulerenskog jezgra, sa dominantnim pikovima u regionu od oko 250–350 nm, sličnim onima kod nefunkcionalizovanog C_{60} .



Slika 28. UV-Vis apsorpcioni spektri: (a) metanofulerena **3a–g**, (b) 2',3'-dihidrofuranskih derivata fulerena C_{60} **4a–g** u hloroformu.

U vidljivoj oblasti spektra, metanofulereni **3a–g** pokazuju karakterističan oštar pik na 426 nm koji ukazuje na monosupstituciju fulerenskog jezgra C_{60} , kao i prošireni signal na 492 nm, uz slabu apsorpciju na 690 nm (Slika 28a). Za razliku od metanofulerena, 2',3'-dihidrofuranski derivati C_{60} **15a–g** pokazuju četiri proširena signala na 429, 457 i 483 nm, praćena slabom apsorpcijom na 687 nm (Slika 28b). U oba slučaja, izraženi apsorpcioni maksimumi na 426 nm (metanofulereni) i 429 nm (2',3'-dihidrofuranski derivati C_{60}) ukazuju na prisustvo [6,6]-funkcionalizovanog fulerenskog jezgra, što je u skladu sa literaturnim podacima.^[89] Prisutnost slabe apsorpcije na 690 nm kod metanofulerena, odnosno na 687 nm kod 2',3'-dihidrofuranskih derivata C_{60} , posledica je fluorescencije iz viših ekscitovanih stanja (Slika 29).



Slika 29. Uporedni UV-Vis apsorpcijski spektri metanofulereni **3e** i 2',3'-dihidrofuranskog derivata fulerena C₆₀ **4e** u hloroformu.

Fuleren C₆₀ je elektron-akceptor, koji može da primi do 6 elektrona. Funkcionalizacijom dolazi do narušavanja idealne simetrije molekula, što dovodi do finog podešavanja energetske nivoa HOMO-LUMO i pomeranja redoks potencijala. Na taj način, uvođenje elektron-donorskih ili elektron-akceptorskih supstituenata značajno utiče na stabilnost redukovanih vrsta i ukupno elektrohemijsko ponašanje fulerena. Imajući to u vidu, u cilju ispitivanja uticaja kovalentnog vezivanja β-ketoestara **2a–d** na elektrohemijsko ponašanje fulerenskog jezgra, analizirani su ciklični voltamogrami novosintetisanih monoaddukata **3a–d** i **4a–d**.

Tabela 3. Polutalasni redukcionni potencijali (V u odnosu na Fc/Fc⁺) C₆₀ **1**, **2b** i reprezentativnih jedinjenja **3b**, **3d**, **4b**, **4d**^a

Jedinjenje	$E_{1/2}^{\text{red1}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{red2}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{red3}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{red4}}$ (V)	LUMO ^b (eV)
1	-0,81	-1,27	-1,79	-2,39	-3,90
2b	-	-1,34	-	-	-
3b	-0,79	-1,27	-1,78	-2,04	-3,92
3d	-0,80	-1,30	-1,85	-2,04	-3,91
4b	-0,89	-1,27	-1,78	-	-3,82
4d	-0,87	-1,27	-1,84	-	-3,84

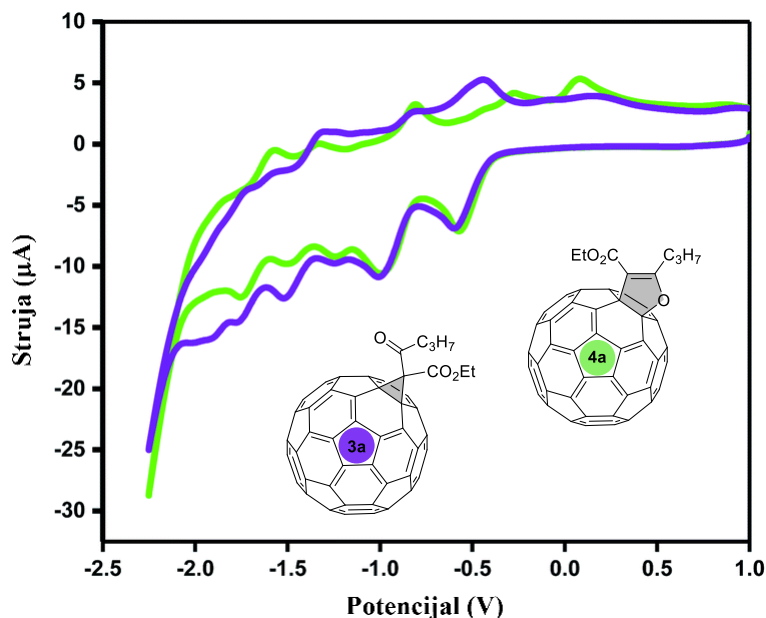
^aU svakom CV uočava se prisustvo proširenog pika na 1,25, koji ne potiče od uzorka. ^bLUMO energija izračunata korišćenjem jednačine: $E(\text{LUMO}) = -(E_{1/2}^{\text{red1}} + 4,80)$.^[181]

Merenja su izvedena sa rastvorima koncentracije 1 mg mL⁻¹, pripremljenim u smeši *orto*-dihlorbenzena i dimetilformamida (*o*-DCB/DMF) u zapreminskom odnosu 10:1, na sobnoj temperaturi, u inertoj atmosferi argona. Kao pomoćni elektrolit korišćen je tetrabutilamonijum-heksafluorofosfat (*n*Bu₄NPF₆) u koncentraciji od 0,1 M. Ferocen/ferocenijum (Fc/Fc⁺) redoks par korišćen je kao interni standard. Polutalasni potencijali ($E_{1/2}$) izračunati su na osnovu katodnih (E_k) i anodnih (E_a) potencijala, prema formuli $E_{1/2} = (E_k + E_a)/2$. Sve vrednosti potencijala korigovane su u odnosu na potencijal ferocena.

Vrednosti polutalasnih redukcionnih potencijala reprezentativnih proizvoda **3b**, **3d**, i **4b**, **4d**, kao i referentnih jedinjenja C₆₀ **1** i **2b** prikazane su u tabeli 3. Ispitivani proizvodi pokazali su slična

voltametrijska ponašanja u opsegu negativnih potencijala od 0 do -2,5 V u odnosu na Fc/Fc⁺ referentni sistem. Jedinjenje **2b** pokazuje jedan ireverzibilan redukcionni pik, dok su kod derivata **4b** i **4d** uočena tri redukciona pika. S druge strane, fullerenski derivati **3b**, **3d** i referentno jedinjenje C₆₀ **1** pokazuju četiri reverzibilna, difuzijom kontrolisana pika. Ipak, prva dva redukciona pika, koja potiču od produkata reakcije, pokazuju razlike u intenzitetu u odnosu na odgovarajuće oksidacione pikove, što može ukazivati na hemijske reakcije nakon prenosa naelektrisanja, koje vode do formiranja elektroaktivnih vrsta koje više ne učestvuju u reverzibilnim redoks procesima. Derivati **3b**, **3d** i **4b**, **4d** pokazuju vrednosti prvog redukcionog potencijala ($E_{1/2}^{\text{red1}}$) koje su uporedive sa nefunkcionalizovanim C₆₀, pri čemu derivati **3b** i **3d** ispoljavaju čak blago anodno pomeranje potencijala, što ukazuje na nešto olakšanu redukciju fullerenskog jezgra. Ovo je izuzetak u odnosu na poznatu tendenciju da derivatizacija C₆₀, naročito narušavanje njegove C_{2v} simetrije, vodi ka negativnijim potencijalima redukcije usled otežanog prihvatanja elektrona. Elektrohemijsko ponašanje obe serije derivata C₆₀ (metanofulereni i 2',3'-dihidrofuranski derivati) pokazuje suštinsku sličnost (Slika 30), sa manjim razlikama u položaju redukcionnih pikova, ali izraženijim razlikama u visini odgovarajućih oksidacionih signala. Ova razlika je naročito primetna kod prvog redukcionog procesa, što može ukazivati na potencijalne strukturne promene nakon inicijalne redukcije, naročito kod derivata poput **3a**.

Energija LUMO nivoa molekula može se odrediti na osnovu prvog redukcionog potencijala ($E_{1/2}^{\text{red1}}$) izmerenog cikličnom voltametrijom. Kako prva redukcija odgovara prihvatanju elektrona u najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu, potencijal prve redukcije direktno je povezan sa energijom LUMO orbitala. Tako su energije LUMO metanofulereni **3b** i **3d**, kao i 2',3'-dihidrofuranski derivati C₆₀ **4b** i **4d**, izračunate na osnovu polutalasnih potencijala prve redukcije ($E_{1/2}^{\text{red1}}$) primenom jednačine: $E(\text{LUMO}) = -(E_{1/2}^{\text{red1}} + 4,80) \text{ eV}$.^[181]



Slika 30. CV krive jedinjenja **3a** i **4a**.

Uticaj funkcionalizovanih β-ketoestara na elektrohemijska svojstva fullerenskog jezgra C₆₀ ispitan je cikličnom voltametrijom (CV). Merenja su sprovedena na rastvorima jedinjenja **3e–g** i **4e–g**, pripremljenim u smeši o-DCB/DMF u zapreminskom odnosu 100:1, uz dodatak 0,1 M nBu₄NPF₆ kao pomoćnog elektrolita, pri brzini skeniranja od 50 mV s⁻¹, na sobnoj temperaturi i u atmosferi argona. Kao referentna elektroda korišćena je Ag/AgCl elektroda, dok je elektroda od staklastog ugljenika (GCE) služila kao radna elektroda. Ferocen/ferocenijum redoks par dodavan je kao interni standard. Polutaladni potencijali ($E_{1/2}$) izračunati su na osnovu očitanih katodnih (E_k) i anodnih (E_a)

potencijala, prema formuli $E_{1/2} = (E_k + E_a)/2$. Sve izračunate vrednosti prilagođene su ferocenskoj skali za troelektrodni sistem. Pod identičnim eksperimentalnim uslovima ispitani su i rastvori referentnih jedinjenja C₆₀ **1** i PCBM. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 4.

Tabela 4. Polutalasni redukcionni potencijali (V u odnosu na Fc/Fc ⁺) C ₆₀ 1 , PCBM, jedinjenja 3e–g i 4e–g					
Jedinjenje	$E_{1/2}^{\text{red1}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{red2}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{red3}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{red4}}$ (V)	LUMO ^a (eV)
1	-1,14	-1,51	-1,98	-2,49	-3,66
3e	-1,12	-1,46	-1,93	-2,30	-3,68
3f	-1,11	-1,42	-2,02	-2,30	-3,69
3g	-1,12	-1,46	-1,93	-2,29	-3,68
4e	-1,14	-1,46	-1,94	-2,31	-3,66
4f	-1,12	-1,46	-1,92	-2,30	-3,68
4g	-1,15	-1,48	-1,94	-2,31	-3,65
PCBM	-1,24	-1,64	-1,81	-2,18	-3,56
^a LUMO energija izračunata korišćenjem jednačine $E(\text{LUMO}) = -(E_{1/2}^{\text{red1}} + 4,80)$. ^[181]					

U skladu sa prethodnim rezultatima, sintetisani derivati **3e–g** i **4e–g** pokazali su četiri jasno definisana, reverzibilna redukciona talasa, što je karakteristično za uzastopne jedoelektronske redukcije C₆₀ jezgra. Prvi redukcionni potencijali ($E_{1/2}^{\text{red1}}$) ovih jedinjenja uporedivi su sa vrednostima dobijenim za nederivatizovni C₆₀, pri čemu su u nekim slučajevima zabeležena blaga katodna pomeranja potencijala, što je u skladu sa poznatim efektima funkcionalizacije na elektrohemijaska svojstva fullerena.

Na osnovu eksperimentalno određenih polutalasnih potencijala prve redukcije ($E_{1/2}^{\text{red1}}$), izračunate su energije LUMO nivoa korišćenjem izraza: $E(\text{LUMO}) = -(E_{1/2}^{\text{red1}} + 4,80)$ eV.^[181] Dodatno, vrednosti energetske razlike između HOMO i LUMO (E_g) za jedinjenja **4b** i **4e–g**, kao i referentne komponente C₆₀ **1** i PCBM, određene su analizom *Tauc*-ovog dijagrama izvedenih iz UV-Vis apsorpcionih spektara u toluenu (opisano u poglavlju 4.12.).^{[182] [183] [184]} Na osnovu dobijenih E_g vrednosti, energije HOMO nivoa izračunate su pomoću relacije: $E(\text{HOMO}) = E(\text{LUMO}) - E_g$ (eV) (Tabela 5).

Tabela 5. Polutalasni redukcionni potencijali (V u odnosu na Fc/Fc ⁺) C ₆₀ 1 , PCBM i 2',3'-dihidrofuranskih derivata C ₆₀ 4b , 4e–g u rastvoru; ^a λ_{abs} je granična talasna dužina apsorpcije izračunata na osnovu određene vrednosti E_g					
Jedinjenje	$E_{1/2}^{\text{red1}}$ (V)	LUMO (eV) ^a	E_g (eV)	HOMO (eV)	λ_{abs} (nm)
1	-1,14	-3,66	1,70	-5,36	729
4b	-1,16	-3,64	1,76	-5,40	704
4e	-1,14	-3,66	1,77	-5,43	700
4f	-1,12	-3,68	1,75	-5,43	708
4g	-1,15	-3,65	1,77	-5,42	700
PCBM	-1,24	-3,56	1,73	-5,29	717
^a Mereno cikličnom voltametrijom (CV); LUMO energija izračunata korišćenjem jednačine $E(\text{LUMO}) = -(E_{1/2}^{\text{red1}} + 4,80)$ (eV) ^[181] .					

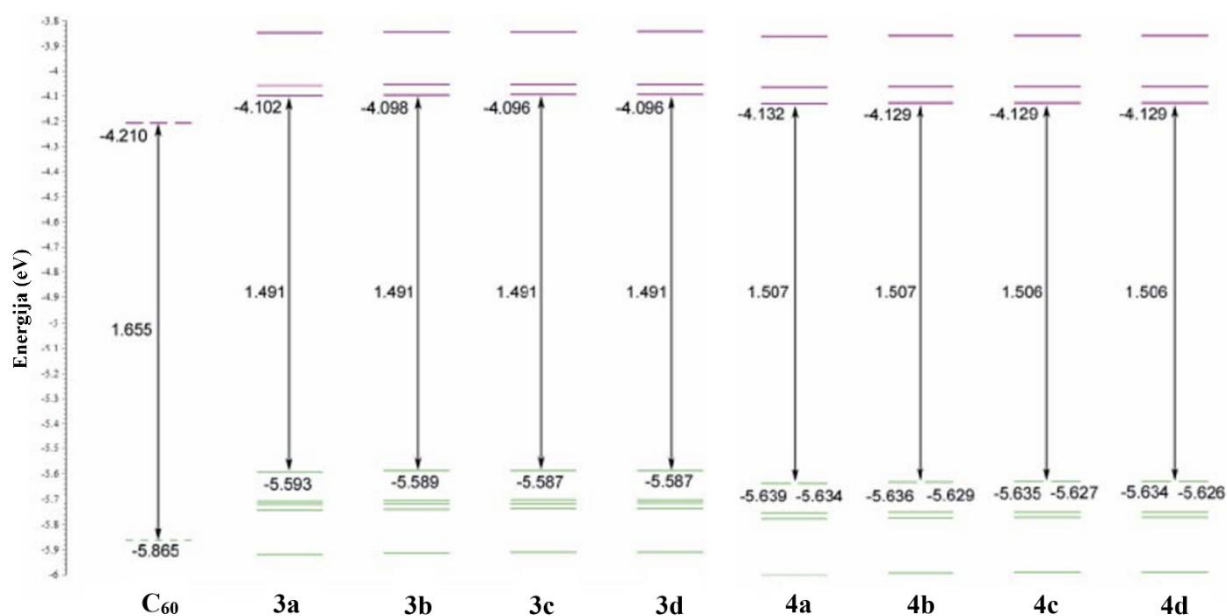
Izračunate vrednosti LUMO i HOMO nivoa za nove derivate pokazale su nešto više energije u poređenju sa PCBM-om, kao i veće vrednosti energetske razmaka E_g , što može biti od značaja za njihovu potencijalnu primenu u oblastima vezanim za elektroniku i fotonaponske materijale.

3.5. DFT proračuni monostrukture C₆₀

U cilju potpunijeg razumevanja hemijskih i elektrohemijskih svojstava ispitivanih jedinjenja, sprovedeni su kvantnohemijski proračuni zasnovani na teoriji funkcionala gustine (DFT) za

metanofulere **3a–d** i 2',3'-dihidrofuranske derivate C_{60} **4a–d**. Dobijeni rezultati ukazuju na to da su jedinjenja **4a–d** termodinamički stabilnija u poređenju sa odgovarajućim metanofulerenima **3a–d**, pri čemu su izračunate razlike u ukupnoj energiji u opsegu od 8,10 do 8,20 kcal mol⁻¹. Ova razlika u energiji može se pripisati prisustvu ciklopropanskog prstena u strukturama metanofulere **3a–d**, koji je pod većim naponom.

Detaljna analiza molekulskih orbitala omogućila je uvid u elektronsku strukturu ovih jedinjenja. Izračunate su energije najviših popunjenih i najnižih nepopunjenih molekulskih orbitala za sve predstavnike serija **3a–d** i **4a–d**, kao i odgovarajući HOMO-LUMO energetske razmace. Rezultati su prikazani grafički (Slika 31). Radi upoređenja, takođe su prikazane i energije petostruko degenerisanih HOMO i trostruko degenerisanih LUMO nivoa samog fulerena C_{60} **1**, izračunate korišćenjem identične DFT metode.

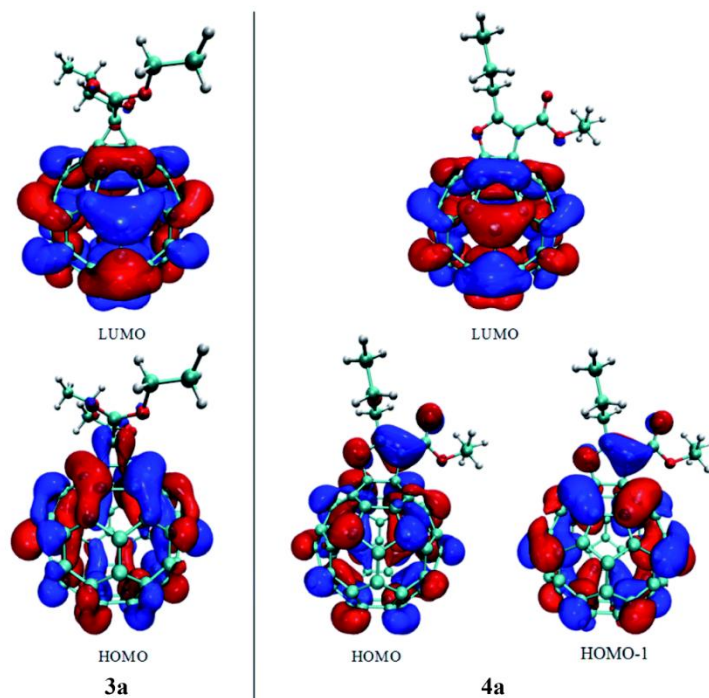


Slika 31. Energetski nivoi i HOMO-LUMO razmaci fulerena C_{60} **1**, metanofulere **3a–d** i 2',3'-dihidrofuranskih derivata C_{60} **4a–d** izračunati PBE/6-311G(d,p) metodom.

Analiza energetskih nivoa i distribucije graničnih orbitala pokazala je da veličina alkil-lanca vezanog za karbonilnu grupu ne utiče značajno na elektronsku strukturu ispitivanih jedinjenja, pa je dalja diskusija usmerena na predstavnike obe serije – metanofuleren **3a** i 2',3'-dihidrofuranski derivat C_{60} **4a**. Kod nefunkcionalizovanog fulerena C_{60} **1**, LUMO nivo karakteriše trostruka degenerisanost, koja je u slučaju jedinjenja **4a** narušena usled funkcionalizacije, dok je kod HOMO delimična degenerisanost očuvana. Naime, razlika u energijama između HOMO i HOMO-1 iznosi svega 0,005 eV, što ukazuje na skoro degenerisani par. U poređenju sa nefunkcionalizovanim C_{60} , energija HOMO nivoa u derivatu **4a** povećana je za približno 0,226 eV, dok je LUMO nivo podignut za oko 0,078 eV. Kao posledica toga, energetski razmak između HOMO i LUMO (E_g) smanjen je za 0,148 eV. Kod metanofulere **3a**, funkcionalizacija dovodi do potpunog gubitka degenerisanosti graničnih orbitala, pri čemu se beleži dodatno povećanje njihovih energija u odnosu na derivat **4a**. Kao rezultat, HOMO-LUMO razmak u jedinjenju **3a** dalje je smanjen i iznosi 1,491 eV.

Vizualizacija graničnih molekulskih orbitala za jedinjenja **3a** i **4a** prikazana je na slici 32. Za oba jedinjenja, LUMO orbitala pokazuje visok stepen lokalizacije na fullerenskom jezgru, što ukazuje da funkcionalizacija nije značajno uticala na strukturu najnižih nepopunjenih orbitala. Prema Becke-ovoj analizi sastava orbitala, udeo lokalizacije LUMO orbitala na fullerenskom fragmentu iznosi 99,70% za jedinjenje **3a** i 99,45% za **4a**, što potvrđuje minimalan doprinos funkcionalnih grupa u ovom elektronskom nivou. Nasuprot tome, gotovo degenerisane HOMO i HOMO-1 jedinjenja **4a** pokazuju

izraženu delokalizaciju elektronske gustine između fullerenskog jezgra i β -ketoestarskog fragmenta. Količinski udeo doprinosa β -ketoestarskog dela iznosi 17,0% za HOMO, odnosno 11,8% za HOMO-1. Kod jedinjenja **3a**, delokalizacija je znatno slabije izražena – svega 2,5% elektronske gustine HOMO nalazi se na β -ketoestarskom segmentu molekula. Pored toga, kao posledica funkcionalizacije C=C veze i narušavanja visoke simetrije nefunkcionalizovanog C₆₀, kod HOMO jedinjenja **3a** i **4a** uočena je čvorna ravan unutar fullerenskog fragmenta. Ova čvorna ravan orijentisana je normalno na ravan ciklopropanskog prstena (jedinjenja **3a**), odnosno 2,3-dihidrofuranskog prstena (jedinjenja **4a**), što dodatno potvrđuje promene u elektronskoj strukturi usled funkcionalizacije.

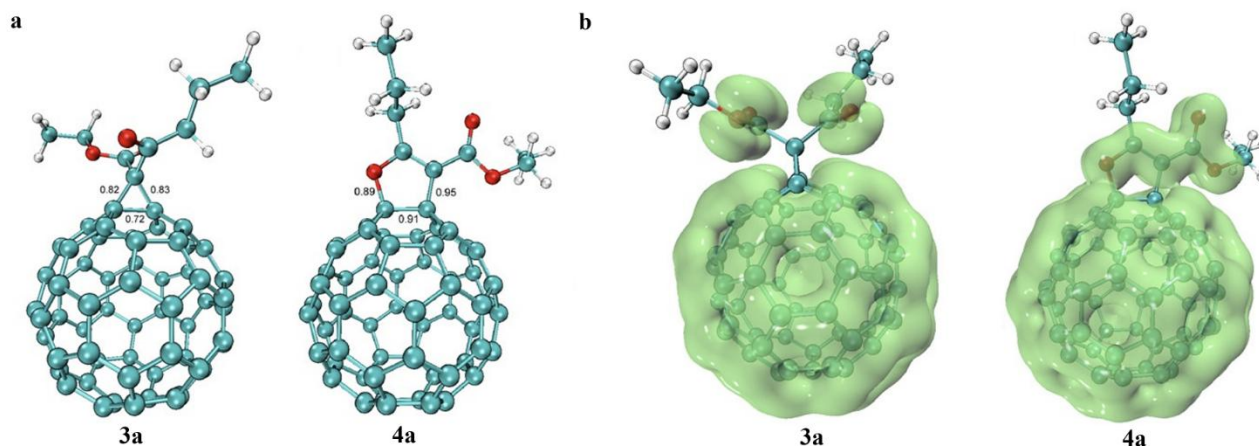


Slika 32. Vizualizacija graničnih molekulskih orbitala (HOMO i LUMO) jedinjenja **3a** i **4a**.

Uočena razlika u delokalizaciji HOMO između fullerenskog jezgra i β -ketoestarskog fragmenta kod metanofulereana i 2',3'-dihidrofuranskih derivata C₆₀ podstakla je dalje ispitivanje potencijalne π -elektronske rezonancije (delokalizacije) između ova dva segmenta molekula.

Sprovedena je Mayer-ova analiza reda veze^[185] korišćenjem talasne funkcije optimizovane PBE/PBE/6-311G(d,p) metodom, pri čemu su u proračun uključeni svi elektroni. Dobijeni rezultati ukazuju na to da sve ispitivane veze poseduju red veze manji od jedan, s tim da su veze u 2',3'-dihidrofuranskim derivatima C₆₀ nešto jače u poređenju sa odgovarajućim metanofulerenima (Slika 33a). Radi potpunijeg sagledavanja delokalizacije π -elektrona, primenjena je savremena metoda za identifikaciju π -orbitala i izdvajanje isključivo π -elektronske gustine u neplanarnim molekulskim sistemima.^[186] Ova procedura podrazumeva inicijalnu lokalizaciju svih zauzetih orbitala korišćenjem Pipek–Mezey algoritma^[187], zatim identifikuju orbitala π -simetrije, kao i eliminaciju svih σ -orbitala postavljanjem broja njihovih zauzetih stanja na nulu. Kao rezultat, dobijena je talasna funkcija zasnovana isključivo na π -elektronskom sistemu, koja je dalje korišćena u kvalitativnoj analizi. Na slici 33b prikazane su izopovršine ukupne π -elektronske gustine za jedinjenje **3a**, koje jasno ukazuju na postojanje tri prostorno razdvojena π -sistema. Ovakva raspodela elektronske gustine ukazuje na izostanak π -delokalizacije preko čitave molekulske strukture. Dodatno, iz rezultata je vidljivo da π -elektronska gustina nije prisutna na funkcionalizovanim sp^3 hibridizovanim atomima ugljenika u okviru fullerenskog jezgra, što dodatno potvrđuje lokalizovani karakter π -sistema. Nasuprot tome, kod 2',3'-dihidrofuranskog derivata C₆₀ **4a**, identifikovan je jedinstven i prostorno kontinuiran π -sistem, koji se prostire duž čitavog fullerenskog jezgra i β -ketoestarskog segmenta molekula. Ova proširena delokalizacija ostvaruje se pretežno kroz interakciju sp^2 hibridizovanih atoma ugljenika i p -orbitala

atoma kiseonika u okviru β -ketoestarskog dela molekula, što ukazuje na snažno međusobno preklapanje π -orbitala oba fragmenta. Uočena proširena π -delokalizacija može doprineti dodatnoj stabilizaciji molekula, kao i uticati na elektrohemijška i spektroskopska svojstva 2',3'-dihidrofuranskih derivata C_{60} .



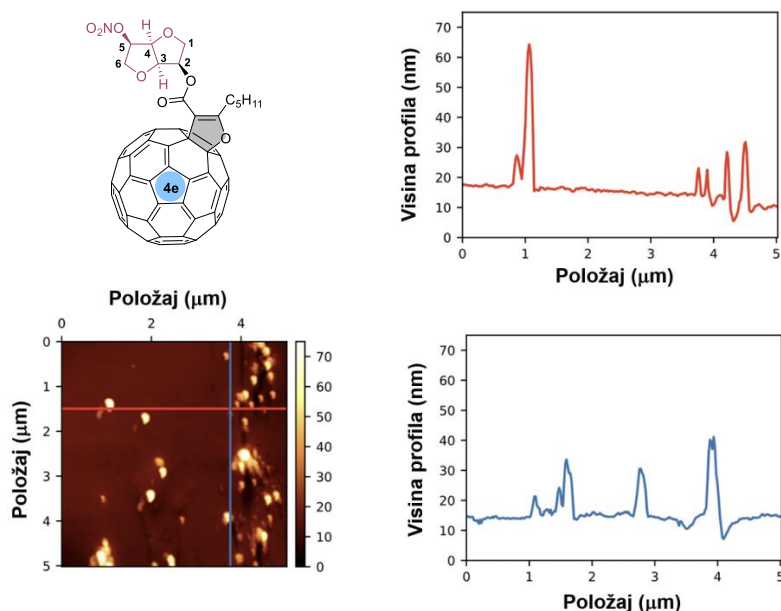
Slika 33. (a) Mayer-ovi redovi veze i (b) izopovršine ukupne π -elektronske gustine za jedinjenja 3a i 4a izračunati PBE/PBE/6-311G(d,p) metodom.

3.6. Ispitivanje osobina monoadukata C_{60} na tankom filmu

Sintetisani 2',3'-dihidrofuranski derivati C_{60} pokazali su dobru rastvorljivost u širokom spektru uobičajenih organskih rastvarača, što predstavlja ključnu osobinu za njihovu dalju primenu u oblasti perovskitnih solarnih ćelija^[116]. U skladu s tim, istraživanje je prošireno na pripremu tankih filmova, analizu površinskih karakteristika i ispitivanje elektrohemijskog ponašanja primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS).

Jedinjenja 4b, 4e–g i PCBM nanosena su na staklene podloge primenom standardne *spin-coating* tehnike u cilju procene kvaliteta formiranih tankih filmova. Uzorci su depozitovani pod strogo kontrolisanim i ponovljivim uslovima (detaljno opisano u poglavlju 4.14.), što je rezultiralo sličnim intenzitetima apsorpcije u UV-Vis spektrima i ukazalo na ujednačenu debljinu filmova postignutu definisanim parametrima procesa (Prilog 1, poglavlje 1.6.). Nakon ispiranja slojeva sa podloga, utvrđeno je da se količina materijala kretala u rasponu od 0,3 do 0,5 mg, što ukazuje na visok stepen ponovljivosti procesa nanošenja.

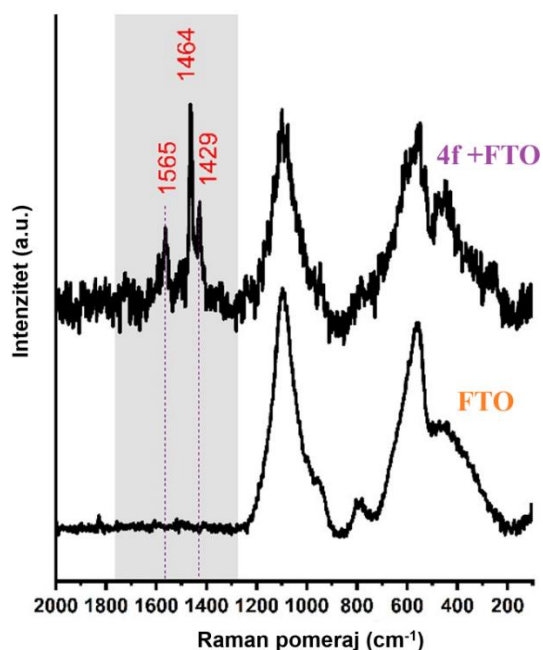
Morfološka analiza tankih filmova primenom mikroskopije atomskih sila (AFM) otkrila je specifične površinske karakteristike (Slika 34 i prilog 1, poglavlje 1.9.). Referentno jedinjenje 4b, koje ne sadrži šećernu jedinicu, formiralo je sferne agregate sa izraženim i pravilno raspoređenim morfološkim strukturama. Nasuprot tome, PCBM i jedinjenja 4e–g pokazala su relativno glatke površine, bez prisutnih agregata na molekulskom nivou. Smanjena površinska hrapavost sloja za transport elektrona može doprineti formiranju homogenog i stabilnog interfejsa između ETL-a i aktivnog sloja, što je od značaja za optimizaciju efikasnosti uređaja.



Slika 34. AFM mikrografija filma jedinjenja **4e** nanesenog na staklenu podlogu.

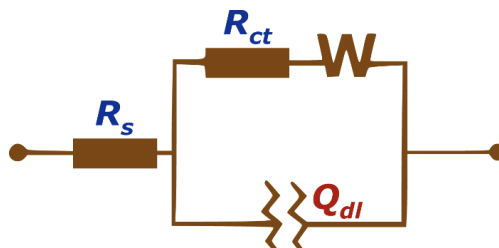
Nakon početne karakterizacije tankih filmova na staklenim podlogama, dalja ispitivanja 2',3'-dihidrofuranskih derivata C₆₀ sprovedena su na FTO supstratima (kalaj-oksidi dopiran fluorom). Izražena površinska hrapavost FTO-a predstavljala je izazov u identifikaciji molekulskog rasporeda filmova, što je posebno uočljivo na mikroskopskim snimcima.

Analizom *Raman*-skih spektara (Slika 35) utvrđeno je da, za razliku od ravnih staklenih podloga koje omogućavaju ravnomernu pokrivenost, FTO supstrati ne mogu da obezbede potpunu pokrivenost površine filmom. Umesto uniformne raspodele, karakteristični vibracioni signali C₆₀ derivata registrovani su pretežno u udubljenjima talasaste površine FTO sloja, što ukazuje na preferencijalnu akumulaciju materijala u nižim topografskim zonama supstrata.



Slika 35. *Raman*-ski spektar uzorka **4f** ($\lambda_{\text{max}} = 532 \text{ nm}$) sa karakterističnim trakama za C-C (1429 cm⁻¹), C=C (1464 cm⁻¹) i C=O (1565 cm⁻¹) vibracije.

S obzirom na nehomogenu prirodu FTO površine na mikroskopskom nivou, prenos naelektrisanja i kapacitivni odziv nisu uniformni, pa su sprovedena EIS merenja. Ova ispitivanja obuhvatila su kako čist FTO, tako i FTO supstrate sa deponovanjem C_{60} derivatima. Dobijeni podaci analizirani su primenom odgovarajućeg modela ekvivalentnog kola^[188] (Slika 36).



Slika 36. Ekvivalentno kolo korišćeno za analizu EIS podataka dobijenih sa čistog FTO-a i FTO uzoraka prekrivenih C_{60} derivatima.

Elementi ekvivalentnog kola uključuju: R_s – otpor ožičenja; R_{ct} – otpor prenosa naelektrisanja na interfejsu čvrsta podloga/elektrolit (dvoslojni interfejs); Q_{dl} – element konstante faze (CPE), koji modeluje kapacitivno ponašanje radnih elektroda. Ovaj element se koristi kao zamena za idealni kondenzator kada sistem pokazuje odstupanja od idealnog kapacitivnog odziva, pa se može interpretirati kao nesavršeni kondenzator. Impedansa CPE elementa definiše se sledećom relacijom:

$$Z_{CPE} = (j\omega)^{-n} C^{-1}$$

gde su: C – kapacitivnost idealnog kondenzatora; ω – ugaona frekvencija; j – kompleksan broj; n – empirijski parametar koji se kreće u opsegu od 0 do 1 i zavisi od prirode elektrode. Granične vrednosti parametra n imaju sledeće značenje: $n = 0$ – ponašanje CPE elementa odgovara čistom otporniku, a $n = 1$ – CPE se ponaša kao idealan kondenzator.

Na slici 36 prikazani su elementi ekvivalentnog kola korišćenog za analizu EIS podataka. Komponente R_{ct} i Q_{dl} odnose se na prenos naelektrisanja na interfejsu radna elektroda/elektrolit, pri čemu R_{ct} predstavlja otpor prenosa naelektrisanja, dok Q_{dl} modeluje kapacitivno ponašanje dvoslojnog interfejsa. Warburg-ova impedansa (W) opisuje difuziju elektroaktivne komponente u elektrolitu, u ovom slučaju $Fe^{3+/4+}(CN)_6$ redoks para. Otpor R_s obuhvata zbirni otpor svih dodatnih komponenti sistema, uključujući otpor kablova.

Parametri modela ekvivalentnog kola dobijeni numeričkim uklapanjem eksperimentalnih podataka prikazani su u tabeli 6.

Tabela 6. Vrednosti parametara modela dobijene uklapanjem EIS podataka					
Uzorak	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	W $s^{1/2}/\Omega$	Q_{dl} (s^N/Ω)E-06	n
FTO	21,2	41,0	0,028	4,60	0,942
4b	24,7	19,1	0,007	9,97	1,000
4e	27,1	36,7	0,024	6,36	1,000
4f	49,9	34,1	0,020	7,95	0,996
4g	48,7	35,9	0,025	4,62	1,000
PCBM	32,9	42,4	0,021	9,87	0,922

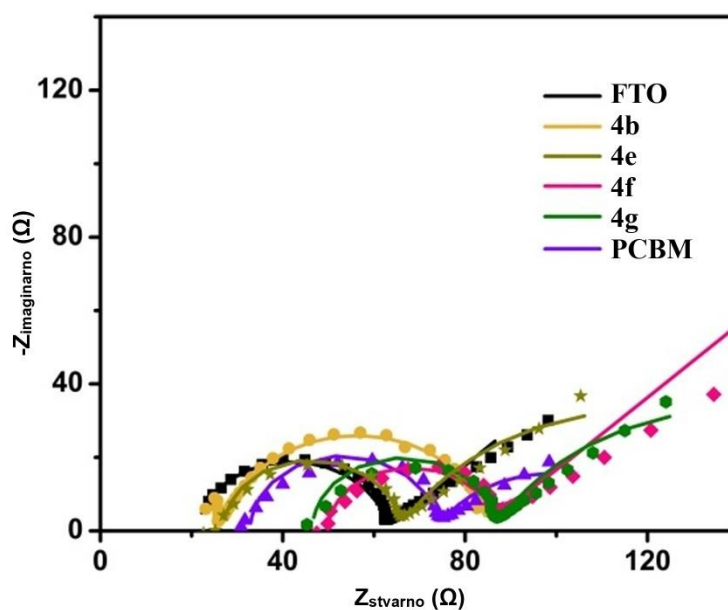
Utvrđeno je da je vrednost R_s (otpor rastvora) slična kod svih uzoraka, što se može pripisati eksperimentalnoj postavci i uslovima merenja. Nyquist-ovi dijagrami prikazuju polukružne karakteristike koje odražavaju procese prenosa naelektrisanja na interfejsu za sve ispitivane uzorke (Slika 37).

Iz podataka prikazanih u tabeli 6 može se uočiti da uzorci **4e–g**, koji sadrže šećerne komponente, imaju uporedive vrednosti otpora prenosa naelektrisanja na interfejsu elektroda/elektrolit, i to 36,7 Ω , 34,1 Ω i 35,9 Ω , redom. Ove vrednosti su niže u odnosu na one zabeležene za čist FTO i PCBM

uzorak (41,0 Ω i 42,4 Ω), što ukazuje na poboljšan prenos naelektrisanja na površinama koje sadrže šećerne komponente. Derivat 2',3'-dihidrofurana C₆₀ **4b** pokazao je najnižu vrednost otpora prenosa naelektrisanja (R_{ct}) od 19,1 Ω , što ističe njegov izražen potencijal kao materijala za elektron-transportni sloj u perovskitnim solarnim ćelijama.

Elektrohemijska impedansna spektroskopija je takođe ukazala na prisustvo procesa difuzije, što je jasno vidljivo kao linija pod uglom od 45° na *Nyquist*-ovom dijagramu za sve ispitivane uzorke (Slika 37). Ovaj fenomen proizilazi iz brzog prenosa naelektrisanja i formiranja prostora u blizini površine elektrode u kome je koncentracija aktivnih čestica značajno smanjena u odnosu na ostatak rastvora (regiona iscrpljenosti). Takvo stanje nastaje usled koncentracionog gradijenta Fe^{3+/4+}(CN)₆ redoks para. Svi uzorci pokazali su slične vrednosti *Warburg*-ove impedanse, što sugerise konzistentno ponašanje elektroaktivnih vrsta u elektrolitu, pri čemu je najmanja vrednost zabeležena za uzorak **4b**.

Vrednosti Q_{dl} , koje predstavljaju prečnike polukrugova prenosa naelektrisanja, ukazuju na to da količina nanesenog materijala može da varira, ali ostaje približno ista za sve uzorke. Vrednost n bila je blizu 1 za uzorke **4b** i **4e–g**, što sugerise da oni poseduju osobine idealnog kondenzatora.

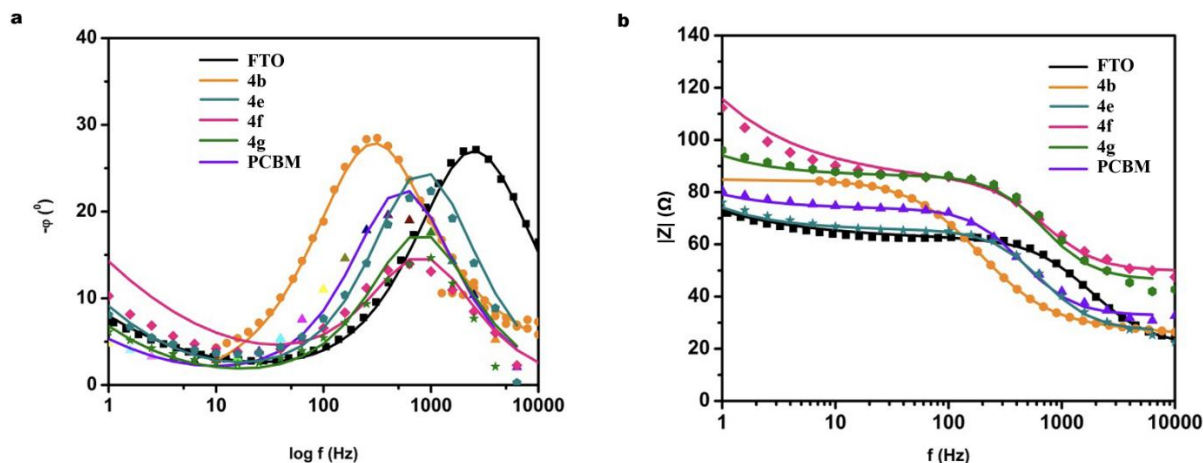


Slika 37. *Nyquist*-ov dijagram dobijen uklapanjem eksperimentalnih podataka sa modelom ekvivalentnog kola, koji je prikazan na slici 36. Simboli predstavljaju eksperimentalne rezultate, dok linije označavaju rezultate dobijene uklapanjem modela.

Bode-ovi dijagrami dobijeni merenjem uzoraka prikazani su na slici 38. Za određivanje životnog veka elektrona (τ), korišćena je pozicija maksimuma u faznom *Bode*-ovom dijagramu, prema izrazu: $\tau = 1/2\pi f_{max}$, gde f_{max} predstavlja frekvenciju pri kojoj fazni ugao impedanse dostiže maksimum.^[189] Dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 7. Vrednosti životnog veka elektrona za uzorke **4e–g** su uporedive, dok je uzorak **4b** pokazao značajno višu vrednost ovog parametra. To ukazuje na sporiji proces rekombinacije nosilaca naelektrisanja, čime se dodatno potvrđuje potencijal ovog uzorka kao efikasnog ETL materijala.

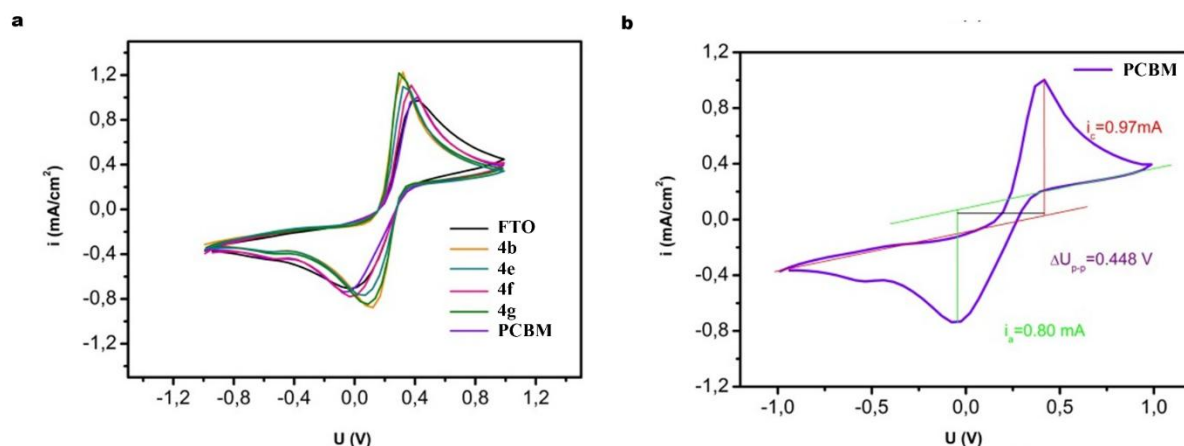
Tabela 7. Životni vek elektrona u uzorcima						
Uzorak	FTO	4b	4e	4f	4g	PCBM
τ (ms)	0,06	0,54	0,18	0,21	0,20	0,28

Na *Bode*-ovom dijagramu magnitude impedanse (Slika 38b) uočava se blagi pomak maksimuma ka nižim frekvencijama kod uzoraka **4e–g**, a naročito kod uzorka **4b**, u poređenju sa referentnim FTO slojem. Ovaj pomak može ukazivati na efikasniji prenos naelektrisanja i smanjenje otpora u sloju, što je u skladu sa prethodnim zapažanjima iz *Nyquist*-ovog dijagrama.



Slika 38. EIS dijagrami dobijeni uklapanjem eksperimentalnih rezultata sa ekvivalentnim kolom: (a) fazni dijagrami; (b) dijagrami magnitude impedanse (*Bode*-ovi dijagrami). Merenja su sprovedena u vodenom rastvoru koji sadrži neorganski elektrolit: $K_3[Fe(CN)_6]$ ($5 \cdot 10^{-4}$ M), $K_4[Fe(CN)_6]$ ($5 \cdot 10^{-4}$ M) i KCl (0,1 M). Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, dok pune linije predstavljaju rezultate dobijene uklapanjem podataka sa modelom ekvivalentnog kola prikazanim na slici 36.

Dodatne informacije o provodljivosti filmova dobijene su analizom CV filmova korišćenjem molekulske probe na elektrodama prekrivenim tankim filmovima (Slika 39). U ovom eksperimentu, kao molekulska proba korišćen je kalijum fero/fericijanid, zbog njegove reverzibilne jednoelektronske redoks reakcije, što ga čini pogodnim za ispitivanje efikasnosti prenosa naelektrisanja kroz sloj. Dobijeni voltamogrami prikazani su na slici 39a.



Slika 39. (a) Ciklični voltamogrami uzoraka **4b**, **4e–g** i PCBM na FTO elektrodi; (b) prikaz razlike potencijala između anodnog i katodnog vrha za PCBM uzorak.

Tabela 8. Vrednosti razlike između anodnog i katodnog potencijala (ΔU_{p-p}) za ispitivane uzorke

Uzorak	FTO	4b	4e	4f	4g	PCBM
ΔU_{p-p} (V)	0,409	0,216	0,379	0,397	0,380	0,448

Za kvantitativnu procenu provodljivosti, određena je razlika između anodnog i katodnog potencijala (ΔU_{p-p}) za svaki uzorak. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 8, dok je primer merenja ilustrovan na slici 40b. Najniža vrednost ΔU_{p-p} izmerena je za uzorak **4b** i iznosi 0,216 V, što ukazuje na njegovu najveću elektrohemijску osetljivost u poređenju sa ostalim uzorcima. Za referentni FTO uzorak, ΔU_{p-p} iznosila je 0,403 V. Uzorci **4e–g** takođe su pokazali nešto niže vrednosti (0,379 V, 0,397 V i 0,380 V, redom), što ukazuje na poboljšan prenos naelektrisanja u odnosu na čisti FTO.

T. Kirchartz i saradnici uspešno su primenili derivate fullerena kao slojeve za transport elektrona, sa HOMO-LUMO energetskim razmakom od 1,72 eV, što je omogućilo postizanje napona otvorenog kola većeg od 1,35 V i povećanje efikasnosti konverzije energije do 18,9 %.^[190] Na osnovu toga, naši uzorci, sa sličnim HOMO-LUMO energetskim razmacima (~1,7 eV), mogu se smatrati perspektivnim kandidatima za primenu u solarnim ćelijama. Svi ispitani uzorci, naročito jedinjenje **4b**, pokazali su niže vrednosti otpora prenosa naelektrisanja i razlike potencijala između anodnog i katodnog vrha u poređenju sa referentnim PCBM uzorkom.

Ovi rezultati ukazuju na potencijal ispitivanih jedinjenja da poboljšaju karakteristike prenosa naelektrisanja u perovskitnim solarnim ćelijama. Pored toga, AFM analizom je utvrđena niska hrapavost na ravnim površinama, što dodatno potvrđuje njihovu pogodnost za primenu u elektron-transportnim slojevima. Ispitani derivati fullerena pokazuju obećavajuće karakteristike koje otvaraju nove mogućnosti za dalja istraživanja i optimizaciju, doprinoseći razvoju naprednih tehnologija u oblasti obnovljivih izvora energije.

3.7. Karakteristike derivata koji sadrže dva jezgra C_{60} povezana *bis*(β -ketoesterskim) mostom sa šećernom komponentom utvrđene različitim metodama

3.7.1. Rastvorljivost

Rastvorljivost derivate **23a,b** i **24a,b**, koji u svojoj strukturi sadrže dva fullerenska jezgra C_{60} povezana *bis*(β -ketoesterskim) mostom sa šećernom komponentom, predstavlja značajnu fizičko-hemijску osobinu. U kombinaciji sa elektrohemijским karakteristikama, ona direktno određuje potencijalnu primenu ovih jedinjenja u hemiji materijala i organskoj elektronici. U literaturi se rastvorljivost difulerenskih derivata (molekula sa dva C_{60} jezgra povezana različitim mostovima) često navodi kao glavno ograničenje njihove šire primene. Još u prvim radovima devedesetih godina pokazano je da *bis*-(C_{60}) derivati imaju lošiju rastvorljivost u odnosu na monoadekte, što je posledica povećane površine fullerenskog skeleta i izraženih međumolekulskih interakcija.^[191] Naknadna istraživanja pokazala su da se ovaj problem može prevazići uvođenjem polarnih ili voluminoznih supstituenata, kao što su šećerne jedinice, dugi alkilni lanci, oligo(etilen-oksa) segmenti^{[192] [193]}, čime se poboljšava kompatibilnost sa rastvaračima i omogućava efikasna obrada u rastvoru. Uvođenjem šećernih jedinica kao mostova između fullerenskih jezgara C_{60} sintetisani derivati pokazali su rastvorljivost u uobičajenim organskim rastvaračima, kao što su toluen, dihlormetan i hloroform, u opsegu od približno 2 mg mL⁻¹ do 5 mg mL⁻¹, što ih čini pogodnim za dalju obradu i primenu u savremenim tehnologijama.

Rastvorljivost jedinjenja **23b**, koji je korišćen kao reprezentativni primer, precizno je određena UV-Vis spektroskopijom i iznosila je 2,8 mg mL⁻¹ u toluenu, što je uporedivo sa rastvorljivošću nefunkcionalizovanog C_{60} (detaljan opis eksperimentalne procedure dat je u poglavlju 4.11.2). Uprkos uvođenju šećerne komponente, rastvorljivost derivata **23b** bila je značajno niža u poređenju sa monoadektima. Prisustvo dodatnog fullerenskog jezgra C_{60} povećava molekulsku masu i složenost strukture, što dovodi do smanjenja rastvorljivosti. Ipak, derivat **23b** zadržao je rastvorljivost koja je uporediva sa nefunkcionalizovanim C_{60} što je posebno važno za dalju obradu i primenu u oblastima poput organske elektronike, jer olakšava formiranje tankih slojeva i omogućava bolju kontrolu tokom obrade materijala.

3.7.2. Elektrohemijske osobine

Elektrohemijska svojstva čistog C₆₀ **1** i derivata **23a,b** i **24a,b**, koji sadrže dva fullerenska jezgra C₆₀ povezana *bis*(β -ketoesterskim) mostom, detaljno su ispitana cikličnom voltametrijom na sobnoj temperaturi. Kao pomoćni elektrolit korišćen je tetrabutilamonijum-heksafluorofosfat (0,1 M), dok je smeša *o*-dihlorbenzen/dimetilformamid (100:1, v/v) služila kao rastvarač. Rezultati dobijeni iz CV merenja prikazani su u tabeli 9. Svi ispitivani derivati **23a,b** i **24a,b** pokazali su četiri jasno definisana, reverzibilna redukciona talasa, koji odgovaraju sukcesivnim redukcijama C₆₀ kaveza. U skladu sa redukcijama sličnih simetričnih C₆₀-dimera^[194], svaki od signala koji pripadaju redukciji derivata fulerena **23a,b** i **24a,b** predstavlja istovremeno prihvatanje dva elektrona, po jednog za svaku sferu. Stoga su i odgovarajuće vrednosti struje više od onih koje odgovaraju redukcionim jednoelektronskim procesima funkcionalizovanih monoadukata **3e-g** i **4e-g**. Vrednosti prvih redukcionih potencijala ($E_{1/2}^{red1}$) bile su vrlo slične onima za nefunkcionalizovani C₆₀. Opšte je poznato da narušavanje idealne C_{2v} simetrije C₆₀ otežava prihvatanje elektrona i dovodi do pomeranja redukcionih potencijala ka negativnijim vrednostima. U skladu s tim, oba tipa molekula sa dva fullerenska jezgra C₆₀ **23a,b** i **24a,b** pokazala su iste ili blago katodno pomerene vrednosti potencijala za prvu redukciju, što potvrđuje navedeno pravilo.^[195]

Tabela 9. Polutalasi redukcionih potencijala (V u odnosu na Fc/Fc⁺) C₆₀ **1**, jedinjenja **23a,b** i **24a,b**^a

Jedinjenje	$E_{1/2}^{red1}$ (V)	$E_{1/2}^{red2}$ (V)	$E_{1/2}^{red3}$ (V)	$E_{1/2}^{red4}$ (V)
1	-1,14	-1,51	-1,98	-2,49
23a	-1,14	-1,45	-1,91	-2,30
23b	-1,14	-1,45	-1,91	-2,29
24a	-1,17	-1,43	-2,00	-2,32
24b	-1,14	-1,47	-1,94	-2,36

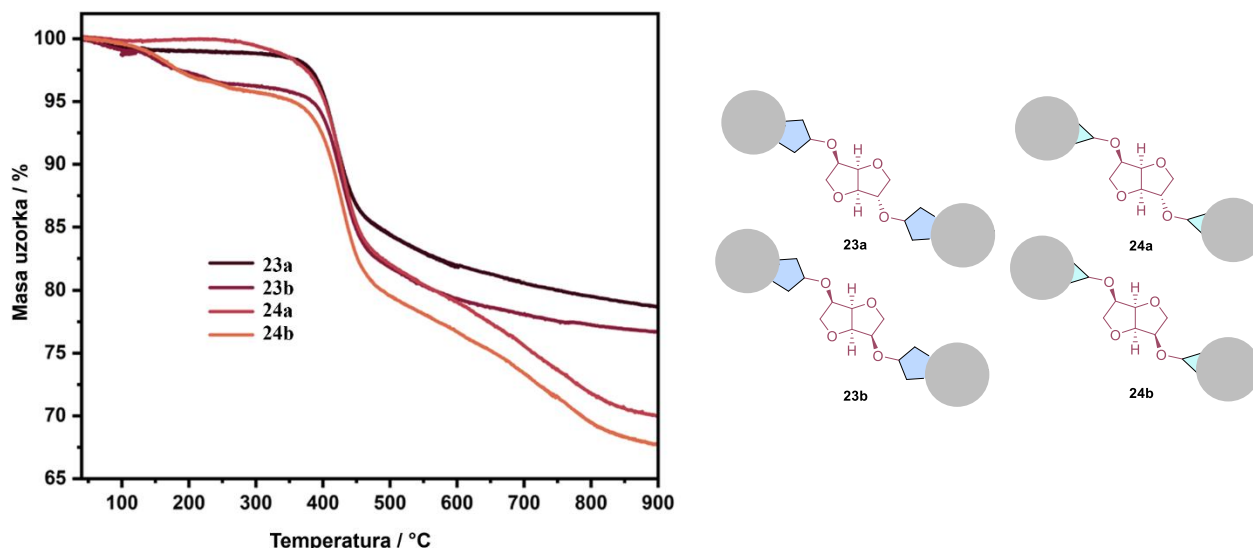
^aMereno cikličnom voltametrijom (CV)

Pored toga, svi ispitivani derivati pokazali su stabilnost prema oksidaciji, što je važna karakteristika za dalju primenu u elektronskim uređajima. Ovi nalazi sugerišu da derivati **23a,b** i **24a,b** pokazuju suštinski isto elektrohemijsko ponašanje, što je od posebnog značaja za razmatranje njihove uloge u razvoju novih tehnologija.

3.7.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je ključna metoda za određivanje temperature na kojoj materijal počinje da se razgrađuje ili gubi masu. Ovaj parametar je od velike važnosti za primene u kojima materijali moraju da izdrže visoke temperature, poput elektronike, energetskih uređaja (npr. solarnih ćelija), katalizatora i drugih industrijskih procesa. S obzirom na to da stabilnost pri visokim temperaturama može uticati na performanse uređaja i životni vek proizvoda, TGA pruža važne informacije za dizajn i primenu materijala u širokom spektru tehnologija.

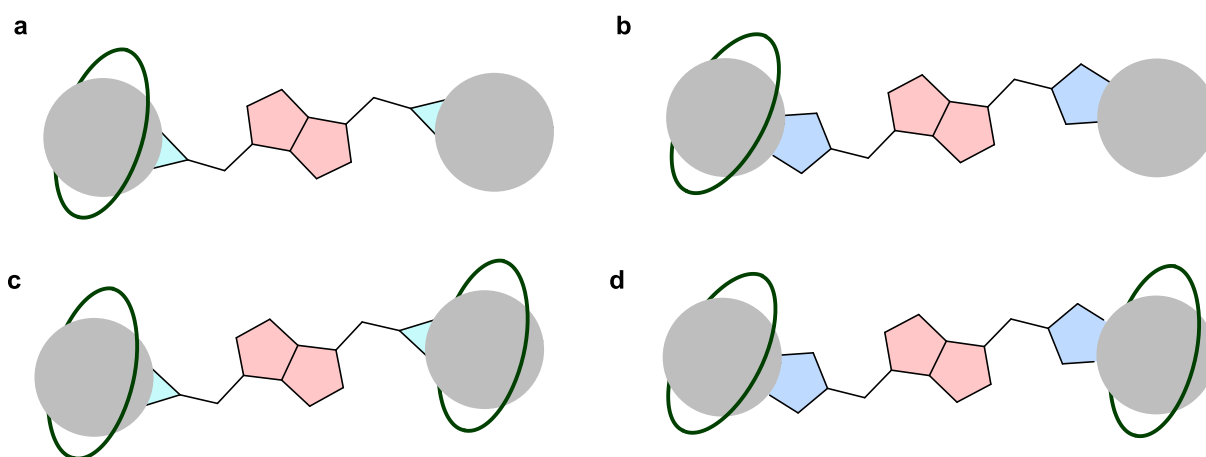
Iako nisu uočene značajne razlike u elektrohemijskom ponašanju novosintetisanih jedinjenja sa dva fullerenska jezgra C₆₀, primećene su varijacije u termičkoj stabilnosti, koja zavisi od mosta koji povezuje fullerenska jezgra. TGA analiza četiri ispitivana derivata **23a,b** i **23a,b** pokazala je da jedinjenja sa izomanidnim mostom **23b** i **24b** mogu da izdrže temperature do 200 °C, dok derivati premošćeni izosorbidnim segmentom **23a** i **24a** pokazuju veću stabilnost, sa otpornošću do 400 °C u inertnim uslovima (Slika 40). Zanimljivo je da sintetička strategija (*Bingel-Hirsch*-ova reakcija u poređenju sa [3+2] cikloadicijom *bis*(β -ketoestera)) ima zanemarljiv uticaj na termičku stabilnost, ali značajno utiče na ukupni gubitak mase. S druge strane, šećerna komponenta u strukturi ovih derivata ima presudnu ulogu u određivanju njihove termičke stabilnosti, pri čemu su derivati sa izosorbidom **23a** i **24a** pokazali veću otpornost na visoke temperature.



Slika 40. TGA profili za četiri difulerenska derivata **23a,b** i **24a,b**.

3.8. Supramolekulsko uređivanje difulerenskih derivata i [10]cikloparafenilena ([10]CPP)

Nakon efikasne sinteze, utvrđivanja strukture i osobina difulerenskih premošćenih derivata **23a,b** i **24a,b** odlučili smo da ispitamo i njihovo ponašanje u prisustvu elektron-donorskog ugljениčnog nano-prstena, koji poseduje komplementarne elektronske i strukturne osobine. Cilj je bio da se utvrdi da li će doći do efikasnog građenja supramolekulskih 1:1 i 2:1 kompleksa ugljениčnog nano-prstena i difulerenskih molekula, kao i da se ispita uticaj prirode mosta i tipa prstena kojim je derivatizovano fullerensko jezgro C₆₀ (Slika 41). Za određivanje termodinamičkih i kinetičkih parametara kompleksiranja korišćena je izotermalna titraciona kalorimetrija (ITC), dok su eksperimenti titracije pomoću NMR-a pružili dodatne informacije o stehiometriji vezivanja.



Slika 41. Ilustrativni prikaz supramolekulskog uređivanja: (a) i (b) 1:1 kompleksi ([10]CPP⊃difulerenski derivati); (c) i (d) 2:1 kompleksi ([10]CPP)₂⊃difulerenski derivati).

U literaturi je poznato da derivati C₆₀ formiraju stabilne komplekse sa [10]cikloparafenilenom ([10]CPP)^{[133] [196]}, zbog čega je ovaj molekul izabran kao odgovarajući elektron-donorski partner u našim istraživanjima. Uticaj prirode mosta u difulerenskim molekulima **23a,b** i **24a,b** na formiranje kompleksa sa [10]CPP-om ispitan je tehnikom izotermalne titracione kalorimetrije u *o*-dihlorbenzenu kao rastvaraču. Posebna prednost ITC metode ogleda se u mogućnosti izvođenja titracija u oba smera, što omogućava precizniju analizu interakcija (Poglavlje 4.17.).^[197] Naime, difulerenski molekul može se sukcesivno dodavati u rastvor [10]CPP ([difulerenski molekul]→[10]CPP), dok je, s druge strane,

moguće izvoditi i titracije u obrnutom smeru, ubrizgavanjem ugljeničnog nano-prstena u derivat fulerena ([10]CPP→[difulerenski molekul]). Analiza titracija u oba smera, korišćenjem modela nezavisnih mesta vezivanja, jasno je pokazala stehiometriju (n) procesa kompleksiranja. Na osnovu toga sprovedena je globalna analiza podataka, pri čemu su rezultati titracija u oba smera istovremeno uklopljeni u odgovarajuće stehiometrijske modele vezivanja i određene su ukupne konstante vezivanja i termodinamički parametri procesa.^[197] S obzirom na činjenicu da difulerenski molekuli poseduju dva mesta vezivanja, očekivano je formiranje, pored 1:1 kompleksa ([10]CPP⊃difulerenski molekul) (Slika 41a,b), i 2:1 kompleksa (([10]CPP)₂⊃difulerenski molekul) (Slika 41c,d). Ovo implicira da se za prvu titraciju ([difulerenski molekul]→[10]CPP) očekuje stehiometrija n = 0,5, dok se za obrnutu titraciju ([10]CPP→[difulerenski molekul]) očekuje stehiometrija n = 2.

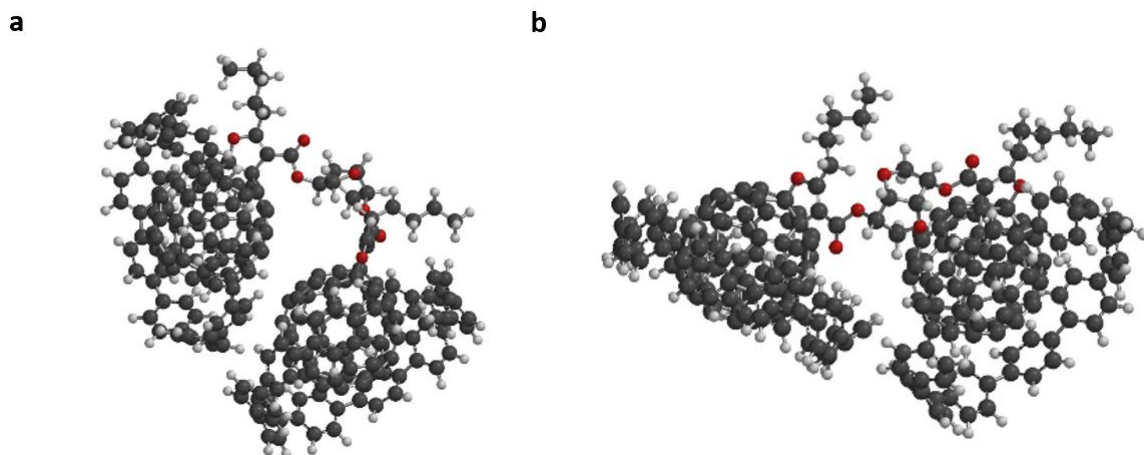
Poređenjem rezultata kompleksiranja difulerenskih molekula **23a,b** i **24a,b** sa [10]CPP-om uočava se da difulerenski 2',3'-dihidrofuranski derivati **23a,b** pokazuju ponašanje koje se u potpunosti uklapa u prethodno opisane trendove (Slika 41b,d). Konkretno, za jedinjenje **23a**, utvrđene vrednosti stehiometrijskog koeficijenta n iznose 0,475 (za smer [difulerenski molekul]→[10]CPP) i 1,83 (za smer [10]CPP→[difulerenski molekul]). Slično tome, za jedinjenje **23b**, vrednosti n iznose 0,487 (za smer [difulerenski molekul]→[10]CPP) i 2,32 (za smer [10]CPP→[difulerenski molekul]). Ovi rezultati jasno ukazuju na formiranje 2:1 kompleksa tipa ([10]CPP)₂⊃**23a** ili ([10]CPP)₂⊃**23b**, u kojem dva [10]CPP-ska prstena okružuju difulerenski molekul, pored postojanja 1:1 kompleksa. Shodno tome, za globalnu analizu titracija u oba smera, primenjen je odgovarajući model vezivanja 1:2 (za smer [difulerenski molekul]→[10]CPP) u kombinaciji sa modelom 2:1 (za smer [10]CPP→[difulerenski molekul]) (Prilog 1, poglavlje 1.10.). Na osnovu ovih analiza, određene su konačne konstante vezivanja i termodinamički parametri, koji su sumirani u tabeli 10.

Tabela 10. Rezultati globalne analize primenom modela vezivanja 1:2 i 2:1, izvedene iz ITC titracija u oba smera, koji daju konačne konstante afiniteta vezivanja i termodinamičke parametre za formiranje kompleksa četiri različita difulerenska molekula sa [10]CPP-om				
Difulerenski molekul	K_a [M ⁻¹]	ΔH [kcal mol ⁻¹]	ΔG [kcal mol ⁻¹]	ΔS [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]
23a	$K_1 = (1,28 \pm 0,08) \cdot 10^6$	$\Delta H_1 = -5,28 \pm 0,07$	$\Delta G_1 = -8,33$	$\Delta S_1 = 10,2$
	$K_2 = (1,26 \pm 0,11) \cdot 10^5$	$\Delta H_2 = -4,92 \pm 0,19$	$\Delta G_2 = -6,95$	$\Delta S_2 = 6,83$
23b	$K_1 = (1,49 \pm 0,11) \cdot 10^5$	$\Delta H_1 = -5,95 \pm 0,03$	$\Delta G_1 = -7,06$	$\Delta S_1 = 3,71$
	$K_2 = (7,83 \pm 0,60) \cdot 10^4$	$\Delta H_2 = -5,46 \pm 0,03$	$\Delta G_2 = -6,67$	$\Delta S_2 = 4,07$
24a	$K_1 = (6,86 \pm 0,24) \cdot 10^5$	$\Delta H_1 = -8,21 \pm 0,12$	$\Delta G_1 = -7,96$	$\Delta S_1 = -8,60^a$
	$K_2 = (1,58 \pm 0,10) \cdot 10^4$	$\Delta H_2 = -9,78 \pm 0,17$	$\Delta G_2 = -5,72$	$\Delta S_2 = -13,6^a$
24b	$K_1 = (3,47 \pm 0,24) \cdot 10^5$	$\Delta H_1 = -6,63 \pm 0,11$	$\Delta G_1 = -7,55$	$\Delta S_1 = 3,11$
	$K_2 = (1,71 \pm 0,23) \cdot 10^4$	$\Delta H_2 = -4,12 \pm 0,29$	$\Delta G_2 = -5,77$	$\Delta S_2 = 5,54$

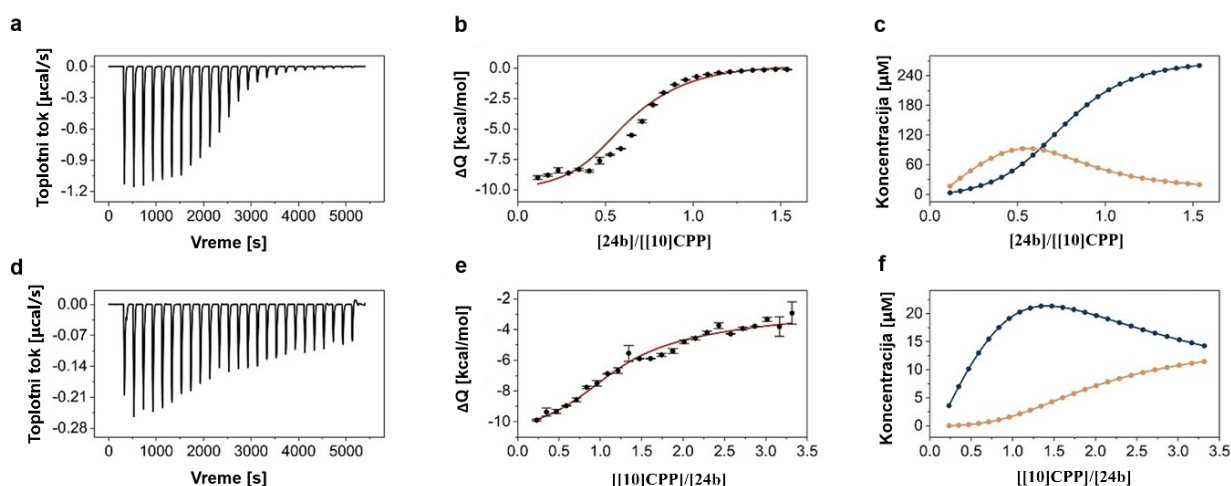
^aZbog većih odstupanja od primenjenog modela prilagođavanja u poređenju sa eksperimentalnim vrednostima za jedinjenje **24a** (Prilog I, poglavlje 1.10.), greške u određivanju entalpijskih i entropijskih parametara bile su prilično velike. Stoga su predloženi alternativni modeli vezivanja. Ipak, i pored različitih predznaka, apsolutne vrednosti entropijskog doprinosa (cal mol⁻¹) su gotovo zanemarljive u odnosu na entalpijski doprinos (kcal mol⁻¹).

Za difulerenske derivate **23a,b**, dobijene konstante vezivanja kreću se u opsegu od $7,83 \cdot 10^4$ M⁻¹ do $1,28 \cdot 10^6$ M⁻¹, što se dobro slaže sa afinitetima vezivanja ranije ispitanih difulerenski molekula^[197] i monoadukata C₆₀ sa malonil-estarskim adendom.^[198] Posebno, kod derivata **23a**, konstante vezivanja i entropijski doprinosi su nešto veći u poređenju sa derivatom **23b**, što se može dovesti u vezu sa razlikama u njihovoj geometriji. Poluempirijski (PM6) proračuni dodatno potvrđuju ovaj zaključak, ukazujući na to da derivat **23a** poseduje nešto povoljniji raspoloživi prostor za vezivanje dva molekula [10]CPP-a u poređenju sa **23b** (Slika 42). Izgled dobijenih ITC krivih jasno ukazuje na distribuciju vrsta tokom titracija sa difulerenskim derivatima **23a,b**. Kada se u ćeliji ITC instrumenta nalazi rastvor [10]CPP-a, a rastvor difulerenskog derivata sukcesivno ukapava tj. kada se [10]CPP titruje difulerenskim derivatom, u uslovima viška difulerenskog derivata na kraju titracije dominantno se formira 1:1 kompleks, što potvrđuje brzo dostizanje platoa (ravnoteže) u signalima toplotnih

promena. Naspurot tome, kada se u ćeliji ITC instrumenta nalazi rastvor difulerenskog derivata, a rastvor [10]CPP-a se sukcesivno dodaje, tj. kada se difulerenski derivat titruje [10]CPP-om, kalorimetrijske krive pokazuju dvostepenu promenu toplote (Prilog I, poglavlje 1.10.), što ukazuje na sukcesivno vezivanje dva molekula [10]CPP-a. U ovim uslovima dominantno nastaju 2:1 kompleksi tipa $([10]CPP)_2 \supset 23a$ i $([10]CPP)_2 \supset 23b$, budući da se sva dostupna vezivna mesta na molekulima mogu potpuno zasiti sa [10]CPP-om.



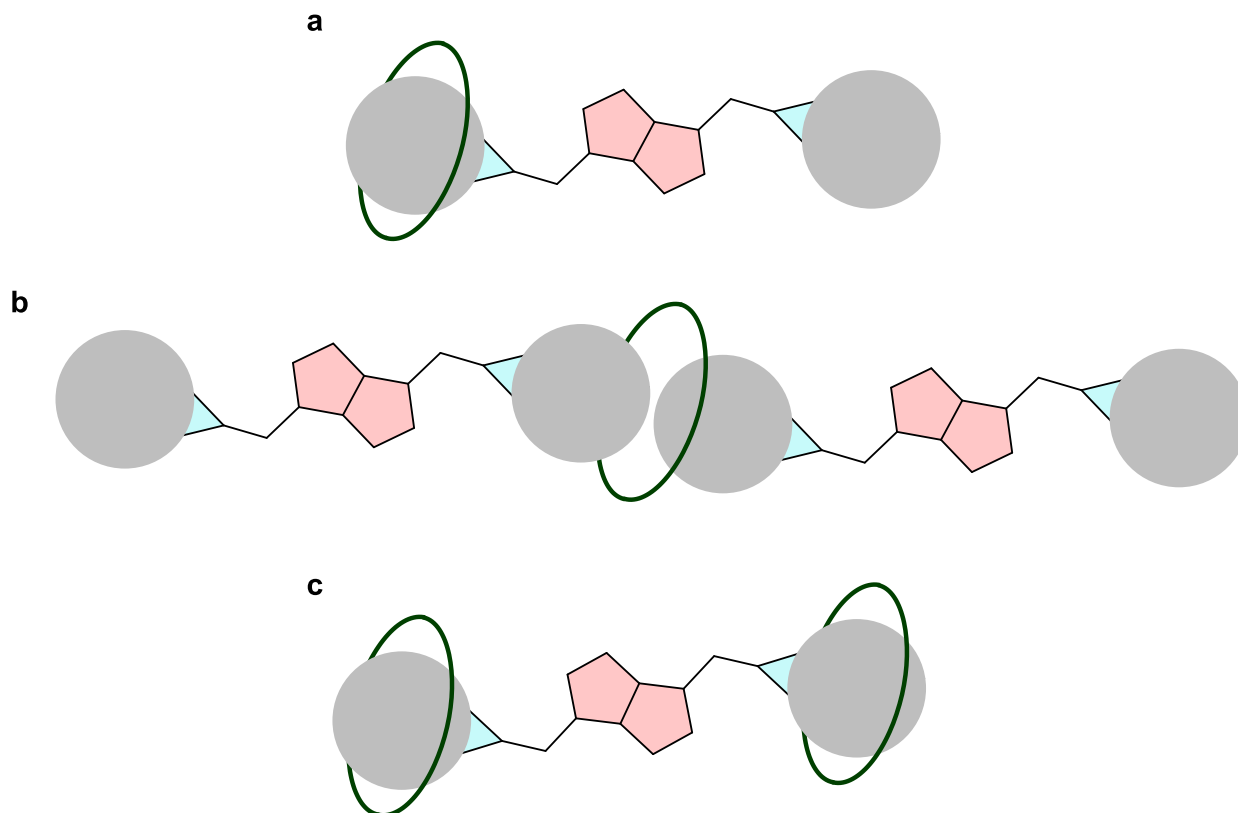
Slika 42. Strukture 2:1 kompleksa: (a) $([10]CPP)_2 \supset 23a$ i (b) $([10]CPP)_2 \supset 23b$, izračunate poluempirijskom metodom (PM6) korišćenjem softverskog paketa Spartan'16.



Slika 43. Primeri ITC podataka globalne analize titracija u *o*-DCB u dva različita smera: $24b \rightarrow [10]CPP$ (a–c) i $[10]CPP \rightarrow 24b$ (d–f). Eksperimentalni termogrami (a, d), krive prilagođavanja (crvena) korišćenjem 1:2 (b) i 2:1 (e) modela vezivanja iz AFFINImeter softvera, kao i raspodela vrsta $[10]CPP \supset 24b$ (plava) i $([10]CPP)_2 \supset 24b$ (narandžasta) (c, f).

Suprotno tome, derivati metanofulereana **24a,b** pokazuju različito ponašanje, jer analiza zasnovana na modelu nezavisnih mesta u oba smera ne otkriva jasnu 2:1 stehiometriju ($[10]CPP$: $[difulerenski\ molekul]$). Umesto očekivane vrednosti stehiometrije ($n = 0,5$), u slučaju kada se [10]CPP titruje difulerenskim derivatom, dobijene su vrednosti $n = 0,625$ za jedinjenje **24a** i $n = 0,704$ za jedinjenje **24b**. Slično tome, u eksperimentima u kojima je difulerenski derivat titrovao [10]CPP-om, dobijene vrednosti su značajno odstupale od očekivanih $n = 2$. Za jedinjenje **24a** određena je vrednost $n = 1,40$, dok je za jedinjenje **24b** iznosila $n = 1,21$ (Prilog 1, poglavlje 1.10.). Reprezentativni termogrami za titracije difulerenskog derivata **24b** u oba smera, zajedno sa odgovarajućim krivama prilagođavanja i raspodelom vrsta iz globalne analize prikazani su na slici 43. Ipak, globalna analiza za difulerenske derivate **24a,b** (Prilog 1, poglavlje 1.10.) pokazala je da su konstante vezivanja istog reda veličine

kao kod jedinjenja **23b** (Tabela 10). Međutim, i pored prihvatljivih rezultata ove analize, jasno je da dodatni procesi doprinose promenama u stehiometriji koje su uočene tokom titracija [10]CPP-a sa difulerenskim derivatima **24a,b**. Budući da dobijene stehiometrijske vrednosti nisu bile u potpunosti saglasne sa definisanim modelima vezivanja (npr. 1:1 [10]CPP:[difulerenski molekuli]), pokušana je primena alternativnih modela (Slika 44a). Međutim, ona je rezultirala slabijim uklapanjem podataka u poređenju sa modelima 1:2 ([10]CPP:[difulerenski molekuli]₂) i 2:1([10]CPP)₂:[difulerenski molekuli]) (Slika 44b,c). Ovi rezultati ukazali su na kompleksniju prirodu interakcija kod premošćenih difulerenskih derivata sa ciklopropanskim adendom, što je zahtevalo dodatna ispitivanja.



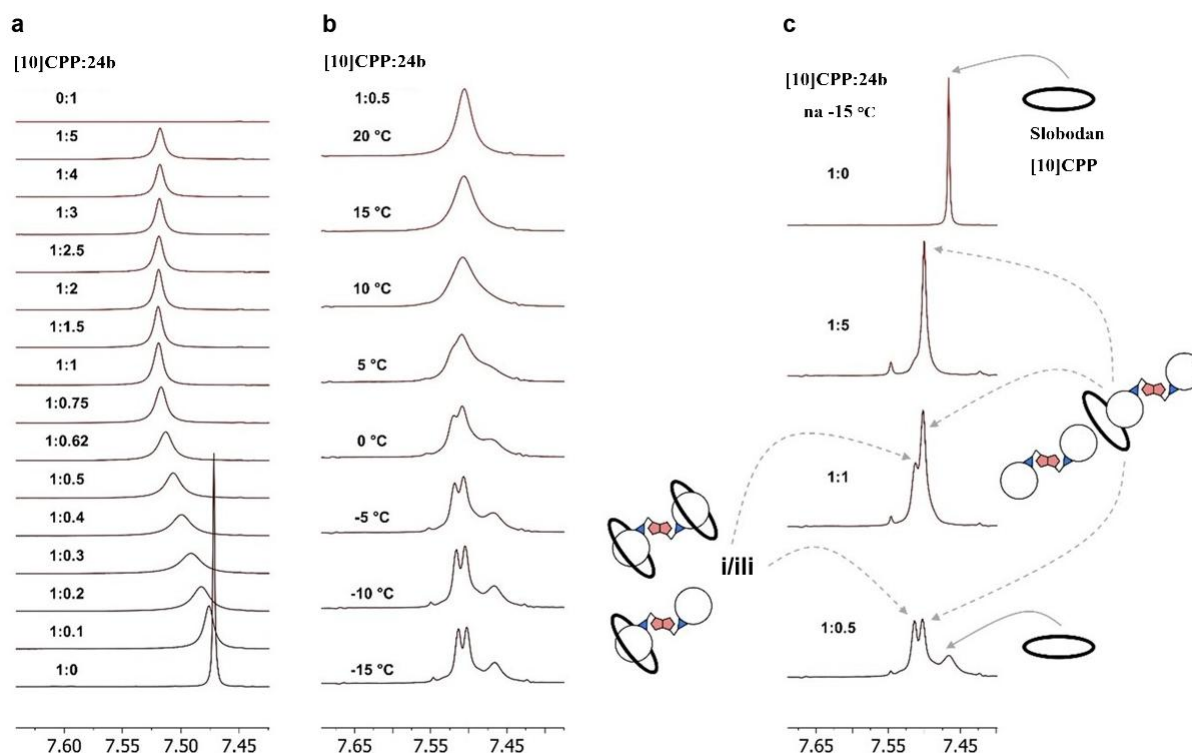
Slika 44. Ilustrativni prikaz mogućeg supramolekulskog uređivanja premošćenih difulerenskih derivata sa ciklopropanskim adendom **24a,b** i [10]CPP-a: (a) 1:1 kompleks ([10]CPP⊃difulerenski derivati), (b) 1:2 kompleks ([10]CPP⊃(difulerenski derivati)₂) i (c) 2:1 kompleks (([10]CPP)₂⊃difulerenski derivati).

Detaljna analiza NMR spektara omogućila je uvid u prirodu interakcija između premošćenog difulerenskog derivata sa ciklopropanskim adendom **24b** i [10]cikloparafenilenom. Poseban akcenat stavljen je na promene u hemijskim pomeranjima i razdvajanje signala, koje pružaju informacije o dinamici i stehiometriji kompleksiranja. Dobijeni NMR spektri slobodnih komponenti, premošćenog difulerenskog derivata sa ciklopropanskim adendom **24b** i molekula [10]CPP-a, pokazali su jasno razdvojene i dobro definisane signale. Kod [10]CPP-a to su karakteristični signali protona iz aromatičnih prstenova, dok su kod difulerenskog derivata **24b** jasno uočeni signali protona iz bis(β-ketoestarskog) mosta. Pri formiranju kompleksa došlo je do pomeranja tih signala i njihovog delimičnog širenja, što je ukazalo na interakciju i dinamičku ravnotežu između slobodnih i vezanih vrsta. U cilju detaljnijeg razumevanja ponašanja premošćenog difulerenskog derivata sa ciklopropanskim adendom **24b** u interakciji sa [10]CPP-om, izvedene su NMR titracije u oba smera (Slika 45a i poglavlje 4.18.), budući da je ovaj difulerenski molekul pokazao najveća odstupanja od očekivanih stehiometrijskih vrednosti. Iako NMR titracije omogućavaju ispitivanje pri znatno većim stehiometrijskim odnosima komponentata u poređenju sa ITC merenjima, gde su koncentracije

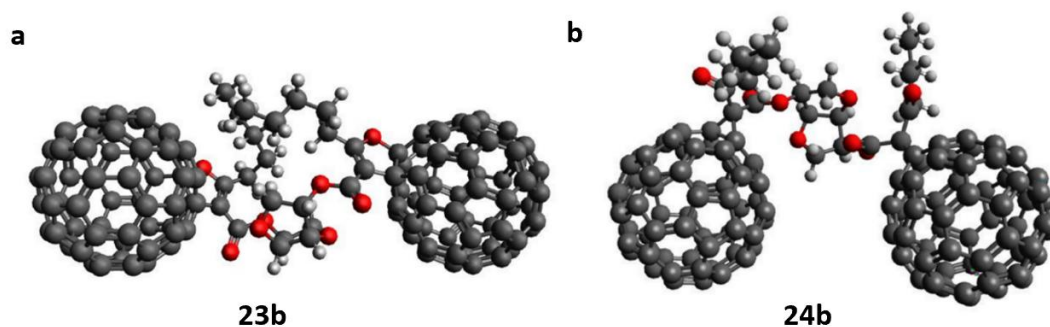
ograničene rastvorljivosti i osetljivošću instrumenta, promene u hemijskim pomeranjima nisu se mogle uklopiti u jednostavne modele vezivanja.

Da bi smo detaljnije razjasnili složenost sistema, NMR spektri su snimljeni na različitim temperaturama (Slika 45b), čime su dobijene značajne informacije o dinamici i interakcijama unutar kompleksa. U okviru ovog istraživanja prvi niz temperaturnih eksperimenata sproveden je na uzorku sa stehiometrijskim odnosom $[10]\text{CPP}:\mathbf{24b} = 1:0,5$. Dobijeni NMR spektri pokazali su jasno razlaganje signala protona iz $[10]\text{CPP}$ -a na signale koji potiču od slobodnog i od kompleksiranog oblika, koje postaje uočljivo na temperaturi od 0°C . Ovaj fenomen je u skladu sa očekivanjima, s obzirom na to da kompleksiranje uzrokuje stvaranje dva različita hemijska okruženja za protone $[10]\text{CPP}$ -a: oni koji su orijentisani ka mostnoj jedinici difulerenskog molekula $\mathbf{24b}$ i oni koji su usmereni u suprotnom pravcu.^[199] Dalja analiza eksperimentalnih podataka (Slika 45c) otkrila je da odnos intenziteta ovih signala varira sa povećanjem koncentracije difulerenskog molekula $\mathbf{24b}$, što ukazuje na formiranje dodatnih vrsta kompleksa u rastvoru. Osim najjednostavnijih 1:1 ($[10]\text{CPP} \rightarrow \mathbf{24b}$) i 2:1 ($([10]\text{CPP})_2 \rightarrow \mathbf{24b}$) kompleksa, moguće je formiranje i 1:2 ($[10]\text{CPP} \rightarrow (\mathbf{24b})_2$) kompleksa ili linearnih oligomera, čime se dodatno komplikuje stehiometrijski sastav sistema. Uočen je i treći signal na oko 7,47 ppm, koji se može pripisati slobodnom $[10]\text{CPP}$ -u. Potpuni nestanak ovog signala pri većim koncentracijama difulerenskog molekula $\mathbf{24b}$ jasno ukazuje na to da se slobodni $[10]\text{CPP}$ gotovo u potpunosti ugrađuje u formirane komplekse.

Promene u podeli i odnosima intenziteta signala u analiziranim smešama ukazale su na kompleksnu prirodu sistema, gde se tokom titracija formiraju brojni kompleksi sa različitim stehiometrijskim odnosima. Ovakva složenost objašnjava zašto ni ITC podaci, kao ni NMR podaci, nisu mogli biti adekvatno interpretirani putem jednostavnih modela vezivanja.



Slika 45. (a) Deo ^1H NMR (600 MHz) spektra titracije $\mathbf{24b} \rightarrow [10]\text{CPP}$ u $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ na kome je prikazan signal protona iz $[10]\text{CPP}$ -a. (b) Temperaturno zavisni ^1H NMR (600 MHz) spektar smeše $[10]\text{CPP}:\mathbf{24b}$ u odnosu 1:0,5. (c) Uporedni ^1H NMR (600 MHz) spektri na -15°C koji ilustruju razlaganje signala protona iz $[10]\text{CPP}$ -a u zavisnosti od sastava smeše, uključujući i signal slobodnog $[10]\text{CPP}$ -a.



Slika 46. Optimizovane geometrije: (a) jedinjenja **23b** i (b) jedinjenja **24b**.

Pored toga, izvršena je optimizacija geometrije korišćenjem BLYP funkcionala, unapređenog Grimme-ovom korekcijom za disperziju (D3), uz primenu 6–31G** osnovnog skupa za difulerenske derivate sa izomanidnim mostovima **23b** i **24b**. Dobijeni DFT proračuni su pokazali da, u slučaju difulerenskog molekula **24b**, dva jezgra C₆₀ zauzimaju veoma blizak položaj, čime se značajno ograničava slobodan pristup molekula [10]CPP-a. Nasuprot tome, kod rigidnog difulerenskog derivata **23b**, C₆₀ jedinice imaju maksimalnu udaljenost (Slika 46).

Formiranje linearnih oligomera ukazalo je na njihov značajan potencijal za primenu u aktivnom sloju solarnih ćelija u rasutom stanju. Ovaj pristup omogućava precizniju kontrolu morfologije i faznog razdvajanja, kao i bolju međusobnu povezanost komponenti i proširen donor-akceptor interfejs. Zajednički uticaj ovih faktora dovodi do efikasnijeg generisanja, transporta i prikupljanja naelektrisanja, što se direktno odražava na unapređenje performansi organskih fotonaponskih ćelija.^[161] Pored toga, eksperimentalno potvrđena termička i oksidativna stabilnost ovih difulerenskih molekula dodatno ističe njihov potencijal za primenu u ovakvim uređajima.

4. Ekperimentalni deo

IR spektri (ATR) snimani su na spektrofotometru Perkin-Elmer-FT-IR 1725X, pri čemu su vrednosti izražene kao talasni brojevi (ν) u cm^{-1} . UV-Vis spektri jedinjenja u rastvoru određeni su simanjem na spektrofotometru COLO NOVEL4S UV-Vis, dok su UV-Vis spektri tankih filmova dobijeni na spektrofotometru Thermo Scientific Evolution 60 UV-Vis. ^1H i ^{13}C NMR spektri, kao i homonuklearni 2D (DQF-COSY i NOESY) i heteronuklearni 2D ^1H - ^{13}C (HSQC, HMBC) eksperimenti snimani su na spektrometrima Bruker Ultrashield Avance III (^1H na 500 MHz i ^{13}C na 125 MHz) i Bruker Ascend 400 (400 MHz) (^1H na 400 MHz i ^{13}C na 100 MHz), u deuterisanom hloroformu kao rastvaraču uz tetrametilsilan (TMS) kao interni standard. Za potrebe simanja NMR spektara određenih derivata fullerena, radi poboljšanja rastvorljivosti, dodavane su male količine CS_2 . Hemijska pomeranja (δ) izražena su u ppm, dok su konstantne kuplovanja (J) date u Hz. Multipliciteti signala označeni su standardnim skraćenicama (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quin = quintet, sex = sextet, m = multiplet, itd.). Maseni spektri visoke rezolucije dobijeni su korišćenjem spektrometara Agilent 6210 LC ESI-MS TOF i LTQ Orbitrap XL. Elementalni sastav jedinjenja određivan je na analizatoru Elementar C, H, N, O, S Vario EL III. Elektrohemijska merenja obavljena su na uređaju METROHM Autolab PGSTAT128N, koristeći troelektrodni sistem: elektroda od staklastog ugljenika kao radna elektroda, Ag/AgCl kao referentna elektroda i platinska žica kao pomoćna elektroda. Termogravimetrijske analize (TGA) vršene su na instrumentu PerkinElmer Pyris 1 TGA pod konstantnim protokom azota (20 mL min^{-1}). Merenja su uključivala prvobitno držanje uzorka tačno na 25°C , bez promene temperature, tokom 1 min, kako bi se sistem termički stabilizovao i registrovalo ponašanje na toj temperaturi. Nakon toga je počelo kontinuirano zagrevanje brzinom od 10 K min^{-1} . Mikroskopija atomskih sila (AFM) realizovana je na mikroskopu NT-MTD, NTEGRA, u režimu tapkanja. Priprema tankih filmova za karakterizaciju izvođena je korišćenjem Laurell VS-650MZ-23NPP centrifuge. Merenja elektrohemijske impedansne spektroskopije (ESI) sprovedena su na Ivium Vertex potencijostatu sa analizatorom impedanse. Za obradu i analizu dobijenih podataka korišćen je softver IviumSoft. Merenja su vršena sa pomerajem jednosmerne struje (DC) od 0,22 V u stanju otvorenog kola i naponom naizmenične struje (AC) jačine 50 mA, u opsegu fреквенција od 0,1 do 10000 Hz. Pre svakog merenja, sistem je pročišćen azotom u trajanju od 15 minuta, a postavljeno je vreme za uspostavljanje ravnoteže od 60 sekundi. Sva uklapanja EIS podataka izvođena su sa chi faktorom od 10^{-3} , što ukazuje na dobru podudarnost eksperimentalnih rezultata sa izabranim ekvivalentnim elektrohemijskim modelom. Titracioni eksperimenti sprovedeni su korišćenjem Nano ITC kalorimetra za male zapremine (TA Instruments). NMR spektri titracija zabeleženi su na spektrometru BRUKER Avance 600 (^1H : 600 MHz), a hemijska pomeranja data su u ppm i prikazana u odnosu na interni standard TMS. Proračuni bazirani na teoriji funkcionala gustine (DFT) sprovedeni su korišćenjem softverskog paketa Gaussian 09^[200]. Optimizacija geometrije difulerenskih derivata realizovana je korišćenjem BLYP funkcionala uz Grimme-ovu korekciju za disperziju (D3) i osnovni skup 6-31G**. Optimizovane geometrije vizualizovane su pomoću programa Avogadro.

β -Ketoestar **2a** nabavljen je od kompanije Sigma Aldrich-a i korišćen bez dodatnog prečišćavanja. Fuleren C_{60} **1** i PCBM kupljeni su od kompanije Merck. Svi ostali reagensi i rastvarači kupljeni su od komercijalno dostupnih izvora i korišćeni su bez dodatne obrade. Svi rastvarači korišćeni u eksperimentima ciklične volatetrije bili su HPLC čistoće. Za pripremu uzoraka za UV-Vis spektroskopiju korišćeni su hloroform i toluen HPLC čistoće. Hromatografska razdvajanja na tankom sloju (TLC) izvođena su na pločicama silika-gela 60 F₂₅₄ (Merck), dok je za vakuum-hromatografiju korišćen silika-gel granulacije 0,018-0,032 mm.

4.1. Opšta procedura za sintezu β -hidroksiestara **6a–c** Reformatsky-jevom reakcijom

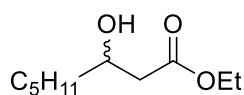
Suspenzija aktiviranog cinka u prahu (1,4 g, 21 mmol, 1,05 ekv.) u suvom benzenu (7 mL) zagrejana je da ključa u uljanom kupatilu na 80 °C tokom 10 minuta, u atmosferi argona. Smeša aldehida **5** (20 mmol, 1 ekv.) i etil-bromacetata (3,5 g, 21 mmol, 1,05 ekv.) u suvom benzenu (40 mL) dodata je ukapavanjem u suspenziju tokom 1 sata. Nakon završenog ukapavanja, reakciona smeša ostavljena je da se meša još 1 sat na 80 °C, a zatim ohlađena na 0 °C. Reakcija je prekinuta dodatkom 1M rastvora HCl (1 mL), a zatim ekstrahovana dietil-etrom (3 × 25 mL). Kombinovani organski slojevi osušeni su iznad anhidrovanog Na₂SO₄ i rastvarači uklonjeni pod sniženim pritiskom. Sirovi proizvod prečišćen je vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela.

Sinteza željenih β -hidroksiestara **6a–c** izvedena je prema proceduri koja je opisana u literaturi.^[167]

Priprema aktiviranog cinka u prahu

U erlenmajer od 500 mL, koji sadrži 2% rastvor HCl (100 mL), dodat je cink u prahu (16 g) uz kontinuirano mešanje. Mešanje je nastavljeno dok površina cinka nije postala sjajna (oko 5 minuta). Zatim je vodeni rastvor dekantovan, a cink u prahu ispran destilovanom vodom (4 × 200 mL) dekantovanjem. Aktivirani cink u prahu prebačen je na Büchner-ov levak sa destilovanom vodom (200 mL) i potom ispran redom: etanolom (50 mL), acetonom (100 mL) i suvim dietil-etrom (50 mL). Ceđenje i ispiranje obavljani su brzo kako bi aktivirani cink bio što kraće izložen vazduhu. Nakon toga, cink je osušen pod visokim vakuumom i odmah korišćen. Dobijeno je 13,5 g aktiviranog cinka u prahu.

Etil-3-hidroksioktanoat (**6a**)



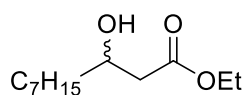
Primenom opšte procedure, polazeći od heksanala (**5a**) (2,0 g, 2,4 mL, 20 mmol), nakon prečišćavanja vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela korišćenjem eluenta PE/EtOAc = 95/5 i PE/EtOAc = 9/1, dobijeno je jedinjenje **6a** (2,41 g, 64%) u obliku bezbojnog ulja.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 4,17 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 4,03–3,97 (m, 1H), 2,97 (bs, 1H), 2,50 (dd, J_1 = 16,4 Hz, J_2 = 3,1 Hz, 1H), 2,40 (dd, J_1 = 16,4 Hz, J_2 = 9,1 Hz, 1H), 1,56–1,25 (m, 11H), 0,89 (t, J = 6,9 Hz, 3H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 172,8; 67,7; 60,3; 41,0; 36,1; 31,3; 24,8; 22,2; 13,8; 13,6 ppm.

Dobijeni spektri su u skladu sa podacima iz literature.^{[201] [202]}

Etil-3-hidroksidekanoat (**6b**)



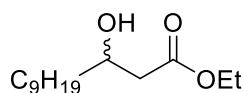
Primenom opšte procedure, polazeći od oktanala (**5b**) (2,6 g, 3,2 mL, 20 mmol), nakon prečišćavanja vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela korišćenjem eluenta PE/EtOAc = 95/5 i PE/EtOAc = 9/1, dobijeno je jedinjenje **6b** (2,47 g, 57%) u obliku bezbojnog ulja.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 4,17 (q, J = 7,2 Hz, 2H), 4,02–3,97 (m, 1H), 2,50 (dd, J_1 = 16,4 Hz, J_2 = 3,1 Hz, 1H), 2,40 (dd, J_1 = 16,4 Hz, J_2 = 9,1 Hz, 1H), 1,56–1,23 (m, 15H), 0,88 (t, J = 7,0 Hz, 3H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 172,8; 67,7; 60,3; 41,0; 36,1; 31,4; 29,1; 28,8; 25,1; 22,3; 13,8; 13,7 ppm.

Dobijeni spektri su u skladu sa podacima iz literature.^{[201] [202]}

Etil-3-hidroksidodekanoat (**6c**)



Primenom opšte procedure, polazeći od dekanala (**5c**) (3,1 g, 3,7 mL, 20 mmol), nakon prečišćavanja vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela korišćenjem eluenta PE/EtOAc = 95/5 i PE/EtOAc = 9/1, dobijeno je jedinjenje **6c** (2,69 g, 55%) u obliku bezbojnog ulja.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 4,17 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 4,03–3,96 (m, 1H), 2,95 (bs, 1H), 2,50 (dd, *J*₁ = 16,4 Hz, *J*₂ = 3,1 Hz, 1H), 2,40 (dd, *J*₁ = 16,4 Hz, *J*₂ = 9,1 Hz, 1H), 1,55–1,22 (m, 19H), 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 173,1; 68,0; 60,6; 41,3; 36,5; 31,9; 29,5; 29,3; 25,4; 22,6; 14,2; 14,1 ppm.

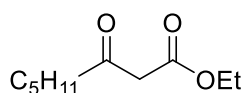
Dobijeni spektri su u skladu sa podacima iz literature.^{[201] [202]}

4.2. Opšta procedura za sintezu β-ketoestara **2b–d** Collins-ovom oksidacijom β-hidroksiestara

Collins-ov reagens (piridin-hromtrioksidni kompleks) pripremljen je ukapavanjem piridina (0,9 mL, 12 mmol, 12 ekv.) u suspenziju hrom (VI)-oksida (600 mg, 6 mmol, 6 ekv.) u dihlormetanu (CH₂Cl₂) (15 mL) i ostavljen da se meša na sobnoj temperaturi tokom 30 minuta, u atmosferi argona. Rastvor β-hidroksiestra **6a–c** (1 mmol, 1 ekv.) u CH₂Cl₂ (1,5 mL) ukapan je u suspenziju i reakciona smeša je ostavljena da se meša na sobnoj temperaturi tokom 24 sata. Reakciona smeša je razblažena dodatkom dietil-etra (10 mL), proceđena kroz sloj silika-gela, a ostatak nerastvornih jedinjenja hroma(III) ispran dietil-etrom (3 × 10 mL). Kombinovani organski slojevi su osušeni iznad anhidrovanog Na₂SO₄ i rastvarači uklonjeni pod sniženim pritiskom. Sirovi proizvod prečišćen je vakuum-hromatografijom na stubu SiO₂.

Sinteza željenih β-ketoestara **2b–d** izvedena je prema proceduri koja je opisana u literaturi.^[168]

Etil-3-oksooktanoat (**2b**)



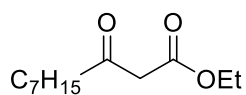
Primenom opšte procedure, polazeći od β-hidroksiestra **6a** (188,3 mg, 1 mmol), nakon prečišćavanja vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela korišćenjem eluenta PE/EtOAc = 8/2, dobijeno je jedinjenje **2b** (150,8 mg, 81%) kao smeša keto i enolnog oblika u odnosu 7:1, u obliku bezbojnog ulja.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) (*keto*): δ 4,19 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 3,42 (s, 2H), 2,52 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H), 1,62–1,56 (m, 2H), 1,33–1,26 (m, 4H), 1,27 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H), 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃) (*keto*): δ 203,1; 167,4; 61,4; 49,5; 43,1; 31,3; 23,3; 22,5; 14,2; 14,0 ppm.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) (*enol*): δ 12,09 (bs, 1H), 4,96 (s, 1H), 4,19 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 2,18 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 1,62–1,56 (m, 2H), 1,33–1,26 (m, 4H), 1,27 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H), 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃) (*enol*): δ 181,4; 171,2; 89,1; 60,0; 35,2; 27,6; 26,0; 22,7; 14,4; 14,0 ppm.

Dobijeni spektri su u skladu sa podacima iz literature.^[203]

Etil-3-oksodekanoat (2c)



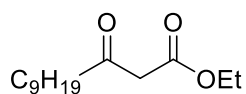
Primenom opšte procedure, polazeći od β -hidroksiestra **6b** (216,3 mg, 1 mmol), nakon prečišćavanja vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela korišćenjem eluenta PE/EtOAc = 8/2, dobijeno je jedinjenje **2c** (154,3 mg, 80%) kao smeša keto i enolnog oblika u odnosu 9:1, u obliku bezbojnog ulja.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (*keto*): δ 4,19 (q, J = 7,2 Hz, 2H), 3,43 (s, 2H), 2,53 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 1,64–1,54 (m, 2H), 1,36–1,19 (m, 11H), 0,87 (t, J = 6,8 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) (*keto*): δ 203,2; 167,4; 61,5; 49,5; 43,2; 31,8; 29,2; 29,1; 23,6; 22,7; 14,3; 14,2 ppm.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (*enol*): δ 12,10 (bs, 1H), 4,97 (s, 1H), 4,19 (q, J = 7,2 Hz, 2H), 2,18 (t, J = 7,6 Hz, 2H), 1,64–1,54 (m, 2H), 1,36–1,19 (m, 11H), 0,87 (t, J = 6,8 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) (*enol*): δ 183,5; 167,4; 61,5; 49,5; 43,2; 31,8; 29,2; 29,1; 26,4; 22,7; 14,3; 14,2 ppm.

Dobijeni spektri su u skladu sa podacima iz literature.^{[204] [205]}

Etil-3-oksododekanoat (2d)



Primenom opšte procedure, polazeći od β -hidroksiestra **6c** (244,4 mg, 1 mmol), nakon prečišćavanja vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela korišćenjem eluenta PE/EtOAc = 8/2, dobijeno je jedinjenje **2d** (163,4 mg, 84%) kao smeša keto i enolnog oblika u odnosu 12:1, u obliku bezbojnog ulja.

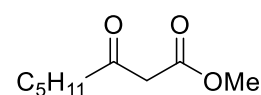
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) (*keto*): δ 4,19 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 3,42 (s, 2H), 2,52 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 1,63–1,53 (m, 2H), 1,33–1,20 (m, 15H), 0,87 (t, J = 6,7 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃) (*keto*): δ 203,1; 167,4; 61,5; 49,5; 43,2; 32,0; 29,5 (2C); 29,4; 29,2; 23,6; 22,8; 14,4; 14,2 ppm.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) (*enol*): δ 4,96 (bs, 1H), 4,19 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 3,42 (s, 2H), 2,18 (t, J = 7,6 Hz, 2H), 1,63–1,53 (m, 2H), 1,33–1,20 (m, 15H), 0,87 (t, J = 6,7 Hz, 3H) ppm. **¹³C NMR** (125 MHz, CDCl₃) (*enol*): δ 179,2; 170,6; 89,10; 60,03; 35,2; 32,0; 29,5 (2C); 29,4; 29,2; 26,4; 22,8; 14,4; 14,2 ppm.

Dobijeni spektri su u skladu sa podacima iz literature.^{[204] [205]}

4.3. Sintaza β -ketokiseline **9a**

Metil-3-oksooktanoat (2j)^[203]



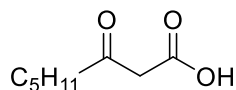
U rastvor *Meldrum*-ove kiseline **8** (5,4 g, 40 mmol, 1 ekv.) u suvom CH₂Cl₂ (50 mL) pripremljen na 0 °C, dodati su piridin (6,4 mL, 80 mmol, 1 ekv.) u kapima tokom 20 minuta i heksanoil-hlorid (**7a**) (5,2 mL, 40 mmol, 1 ekv.). Reakciona smeša je ostavljena da se meša tokom 2 sata na 0 °C, a zatim još 1 sat na sobnoj temperaturi, u atmosferi argona. Dodatkom CH₂Cl₂ (40 mL) reakciona smeša je razblažena, nakon toga je izlivena u smešu leda i 2M rastvorom HCl (50 mL) i ostavljena da se meša tokom 10 minuta. Faze su razdvojene i organska faza je isprana 2M rastvorom HCl (80 mL) i zasićenim vodenim rastvorom NaCl (80 mL), a zatim osušena iznad anhidrovanog MgSO₄. Rastvarač je uklonjen pod sniženim pritiskom, a sirovi proizvod rastvoren u metanolu (140 mL) i zagrevan da ključa tokom 5 sati uz mešanje, u atmosferi argona. Reakciona smeša je ohlađena do sobne temperature i rastvarač je uklonjen pod sniženim pritiskom. Sirovi proizvod prečišćen je vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela, korišćenjem eluenta PE/EtOAc = 8/2. Dobijen je metil-3-oksooktanoat (**2j**) (4,76 g, 69%) kao smeša keto i enolnog oblika u odnosu 7:1, u obliku bezbojnog ulja.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (*keto*): 3,71 (s, 3H), 3,42 (s, 2H), 2,50 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H), 1,61–1,54 (m, 2H), 1,34–1,20 (m, 4H), 0,87 (t, *J* = 7,9 Hz, 3H) ppm.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (*enol*): δ 12,00 (bs, 1H), 4,96 (s, 1H), 3,70 (s, 3H), 2,17 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 1,61–1,54 (m, 2H), 1,34–1,20 (m, 4H), 0,87 (t, *J* = 7,9 Hz, 3H) ppm.

Dobijeni spektri su u skladu sa podacima iz literature.^[206]

3-oksooktanska kiselina (**9a**)



U rastvor metil 3-oksooktanoata (**2j**) (1,5 g, 9 mmol, 1 ekv.) u smeši rastvarača metanol/voda (2/1) (90 mL) dodat je litijum-hidroksid (862 mg, 36 mmol, 4 ekv.). Reakciona smeša je ostavljena da se mesa tokom 24 sata na sobnoj temperaturi, nakon čega su rastvarači uklonjeni pod sniženim pritiskom. Tok reakcije praćen je TLC-om, kao eluent korišćena je smeša PE/EtOAc = 8/2. Vodeni sloj je zatim zakišljen pomoću koncentrovane HCl do pH 2, uz hlađenje. Čista kiselina izolovana je ekstrakcijom vodenog sloja etil-acetatom (3 × 30 mL). Organski slojevi su spojeni, isprani zasićenim vodenim rastvorom NaCl i osušeni iznad anhidrovanog Na₂SO₄. Rastvarač je uklonjen pod sniženim pritiskom. Dobijena je 3-oksooktanska kiselina (**9a**) (1,15 g, 81%) kao smeša keto i enolnog oblika u odnosu 2:1, u obliku belih kristala.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (*keto*): 3,51 (s, 2H), 2,56 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H), 1,66–1,53 (m, 2H), 1,38–1,23 (m, 4H), 0,92–0,86 (m, 3H) ppm.

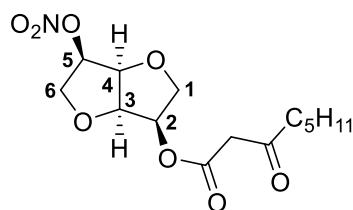
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (*enol*): 11,82 (bs, 1H), 5,03 (s, H), 3,45 (s, 2H), 2,41 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H), 2,22 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H), 1,66–1,53 (m, 2H), 1,38–1,23 (m, 4H), 0,92–0,86 (m, 3H) ppm.

Dobijeni spektri su u skladu sa podacima iz literature.^[207]

4.4. Opšta procedura za sintezu β-ketoestara sa različitim izoheksid-mononitratima **2e–g**

N,N'-Dicikloheksilkarbodiimid (780 mg, 3,78 mmol, 1,5 ekv.) i 4-dimetilaminopiridin (43 mg, 0,35 mmol) dodati su u rastvor 3-oksooktanske kiseline (**9a**) (400 mg, 2,52 mmol, 1 ekv.) u CH₂Cl₂ (50 mL) i reakciona smeša je ostavljena da se meša tokom 5 minuta na 0 °C. Nakon toga, dodat je izoheksid-mononitrat **10–12** (482 mg, 2,52 mmol, 1 ekv.) i reakciona smeša je ostavljena da se meša još 24 sata na sobnoj temperaturi. Rastvarač je uklonjen pod sniženim pritiskom, a ostatak je rastvoren u etil-acetatu (50 mL) i ceđenjem na Büchner-ovom levku uklonjena je dicikloheksilurea (DCU). Filtrat je koncentrovan, a sirovi proizvod je prečišćen vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela.

(3*R*,3*aR*,6*R*,6*aS*)-6-(nitrooksi)heksahidrofuro[3,2-*b*]furan-3-il 3-oksooktanoat (**2e**)



Primenom opšte procedure, polazeći od izomanid-mononitrata **10** (482 mg, 2,52 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela korišćenjem eluenta PE/EtOAc = 7/3, dobijeno je jedinjenje **2e** (568 mg, 68%) u obliku bezbojnog ulja.

$[\alpha]_{589}^{20} = 163^\circ$.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 11,79 (bs, 1H enol-OH), 5,34–5,29 (m, C5-1H), 5,14–5,07 (m, C2-1H), 5,06 (s, 1H enol), 4,86 (t, *J* = 5,5 Hz, C4-1H), 4,72 (t, *J* = 5,3 Hz, C3-1H), 4,12 (dd, *J*₁ = 9,2 Hz, *J*₂ = 6,8 Hz, C1-1H), 4,04–3,95 (m, C6-2H), 3,82 (t, *J* = 8,6 Hz, C1-1H), 3,50 (s, 2H), 2,54 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H), 2,20 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H enol), 1,63–1,55 (m, 2H), 1,36–1,21 (m, 4H), 0,88 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 202,3 (keto) i 180,7 (enol); 171,8 (enol) i 166,7 (keto); 88,3 (enol); 81,19 (enol) i 81,15 (keto); 81,02 (keto) i 81,00 (enol); 80,6; 73,8 (keto) i 72,6 (enol); 70,2; 69,63

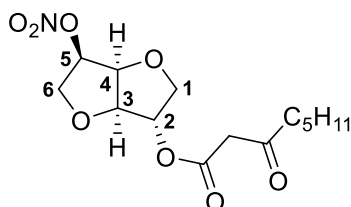
(enol) i 69,55 (keto); 49,0 (keto); 43,1 (keto) i 35,2 (enol); 31,32 (enol) i 31,27 (keto); 26,0 (enol) i 23,2 (keto); 22,51 (keto) i 22,47 (enol); 14,03 (enol) i 14,01 (keto) ppm.

IR (ATR): ν 2958, 2933, 2872, 1749, 1717, 1644, 1283, 1046, 856 cm^{-1} .

Elem. Anal. (izračunato): C 50,75; H 6,39; N 4,23%.

Elem. Anal. (nađeno): C 51,15; H 6,63; N 4,42%.

(3*S*,3*aR*,6*R*,6*aS*)-6-(nitrooksi)heksahidrofuro[3,2-*b*]furan-3-il 3-oksooktanoat (**2f**)



Primenom opšte procedure, polazeći od 5-izosorbid-mononitrata **11** (482 mg, 2,52 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela korišćenjem eluenta PE/EtOAc = 7/3, dobijeno je jedinjenje **2f** (584 mg, 70%) u obliku belih kristala.

t.t. 39,9-42,6 °C.

$[\alpha]_{589}^{20} = 180^\circ$.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 11,84 (bs, 1H enol-OH), 5,35 (td, $J_1 = 5,35$ Hz, $J_2 = 2,8$ Hz, C5-1H), 5,28 (d, $J = 2,8$ Hz, C2-1H), 4,98 (s, 1H enol), 4,97 (t, $J = 5,2$ Hz, C4-1H), 4,53 (d, $J = 4,9$ Hz, C3-1H), 4,07–3,98 (m, C1-2H, C6-1H), 3,91 (dd, $J_1 = 11,3$ Hz, $J_2 = 5,5$ Hz, C6-1H), 3,47 (d (ABq), $J = 10,3$ Hz, 2H), 2,49 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 2,19 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H enol), 1,63–1,54 (m, 2H), 1,35–1,23 (m, 4H), 0,89 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H) ppm.

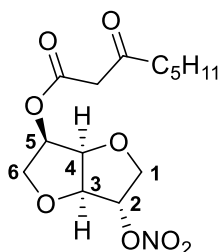
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 202,6 (keto) i 180,8 (enol); 170,8 (enol) i 166,5 (keto); 88,5 (enol); 86,9 (enol) i 86,6 (keto); 81,7; 81,4; 78,2; 73,7 (enol) i 73,4 (keto); 69,5 (keto) i 69,4 (enol); 49,0 (keto); 43,3 (keto) i 35,2 (enol); 31,33 (enol) i 31,27 (keto); 26,0 (enol) i 23,2 (keto); 22,5; 14,0 ppm.

IR (ATR): ν 2958, 2934, 2874, 1750, 1716, 1644, 1283, 1099, 854 cm^{-1} .

Elem. Anal. (izračunato): C 50,75; H 6,39; N 4,23%.

Elem. Anal. (nađeno): C 50,88; H 6,39; N 4,25%.

(3*R*,3*aR*,6*S*,6*aS*)-6-(nitrooksi)heksahidrofuro[3,2-*b*]furan-3-il 3-oksooktanoat (**2g**)



Primenom opšte procedure, polazeći od 2-izosorbid-mononitrata **12** (482 mg, 2,52 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela korišćenjem eluenta PE/EtOAc = 7/3, dobijeno je jedinjenje **2g** (576 mg, 69%) u obliku bezbojnog ulja.

$[\alpha]_{589}^{20} = 87^\circ$.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 11,82 (bs, 1H enol-OH), 5,36 (d, $J = 2,6$ Hz, C2-1H), 5,25–5,20 (m, C5-1H), 5,05 (s, 1H enol), 4,86 (dd, $J_1 = 5,2$ Hz, $J_2 = 5,1$ Hz, C4-1H), 4,60 (d, $J = 5,0$ Hz, 1H enol), 4,58 (d, $J = 5,0$ Hz, C3-1H), 4,13–4,04 (m, C1-2H), 3,98 (dd, $J_1 = 10,2$ Hz, $J_2 = 5,9$ Hz, C6-1H), 3,87 (dd, $J_1 = 10,2$ Hz, $J_2 = 4,9$ Hz, C6-1H), 3,50 (d (ABq), $J = 4,9$ Hz, 2H), 2,55 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 2,52 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H enol), 1,62–1,56 (m, 2H), 1,35–1,24 (m, 4H), 0,88 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 202,4 (keto) i 180,7 (enol); 169,3 (enol) i 166,6 (keto); 88,3 (enol); 86,1; 84,6; 81,3 (enol) i 80,9 (keto); 74,5 (keto) i 73,2 (enol); 71,8 (enol) i 71,7 (keto); 70,80 (enol) i 70,76 (keto); 49,0 (keto); 43,1 (keto) i 35,3 (enol); 31,34 (enol) i 31,28 (keto); 26,0 (enol) i 23,2 (keto); 22,51 (keto) i 22,47 (enol); 14,0 ppm.

IR (ATR): ν 3647, 2957, 2933, 2872, 1749, 1716, 1642, 1276, 1097, 856 cm^{-1} .

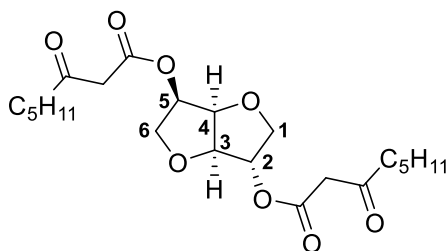
Elem. Anal. (izračunato): C 50,75; H 6,39; N 4,23%.

Elem. Anal. (nađeno): C 50,48; H 6,63; N 4,25%.

4.5. Opšta procedura za sintezu bis(β -ketoestara) povezanih šećernom komponentnom **2h,i**

N,N'-Diciikloheksilkarbodiimid (1,18 g, 5,7 mmol, 3 ekv.) i 4-dimetilaminopiridin (61 mg, 0,5 mmol) dodati su u rastvor 3-oksooktanske kiseline (**9a**) (600 mg, 3,8 mmol, 2 ekv.) u CH_2Cl_2 (40 mL) i smeša je ostavljena da se meša tokom 5 minuta na 0 °C. Nakon toga, dodat je izohexsid (1,4:3,6-dianhidroheksitol) **13** ili **14** (278 mg, 1,9 mmol, 1 ekv.) i reakciona smeša je ostavljena da se meša još 24 sata na sobnoj temperaturi. Rastvarač je uklonjen pod sniženim pritiskom, a ostatak je rastvoren u etil-acetatu (40 mL) i ceđenjem na Büchner-ovom levku uklonjena je dicikloheksilurea. Filtrat je koncentrovan, a sirovi proizvod je prečišćen vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela.

(3*R*,3*aR*,6*S*,6*aR*)-heksahidrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diil bis(3-oksooktanoat) (**2h**)



Primenom opšte procedure, polazeći od izosorbida **13** (278 mg, 1,9 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela korišćenjem eluenta PE/EtOAc = 6/4, dobijeno je jedinjenje **2h** (486 mg, 60%) u obliku belih kristala.

t.t. 32,8-34,0 °C.

$[\alpha]_{589}^{20} = 59^\circ$.

¹H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 11,86 (bs, 1H enol-OH), 11,85 (bs, 1H enol-OH), 5,26 (d, $J = 2,9$ Hz, C2-1H), 5,22–5,16 (m, C5-1H), 5,06 (s, 1H enol), 4,98 (s, 1H enol), 4,87–4,81 (m, C4-1H), 4,54 (d, $J = 4,6$ Hz, 1H enol), 4,52 (d, $J = 4,5$ Hz, C3-1H), 4,02–3,92 (m, C1-2H, C6-1H), 3,83 (dd, $J_1 = 10,0$ Hz, $J_2 = 5,1$ Hz, C6-1H), 3,49 (s, 2H), 3,45 (s, 2H), 2,55 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 2,49 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 2,22–2,17 (m, 4H enol), 1,63–1,55 (m, 4H), 1,35–1,24 (m, 8H), 0,89 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H) ppm.

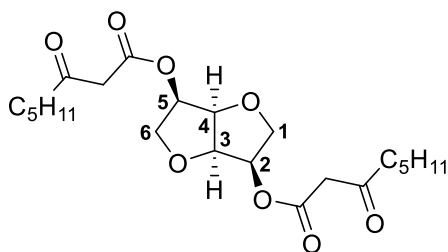
¹³C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 202,5 (keto); 202,4 (keto) i 180,6 (enol); 180,4 (enol); 172,0 (enol); 171,8 (enol) i 166,7 (keto); 166,5 (keto); 88,6 i 88,4 (enol); 86,3 (enol) i 86,0 (keto); 81,2 (enol) i 80,8 (keto); 79,0 (enol) i 78,8 (keto); 74,9 (keto) i 73,6 (enol); 73,5 i 73,4 (enol) i 73,3 (keto), 70,5 (keto) i 70,4 (enol); 49,1 (keto); 43,3 i 43,1 (keto) i 35,3 (enol), 31,4 (enol) i 31,31 i 31,30 (keto); 26,04 i 26,02 (enol) i 23,3 (keto); 22,53 (keto) i 22,49 (enol); 14,0 ppm.

IR (ATR): ν 3623, 2957, 2933, 2871, 1749, 1717, 1651, 1316, 1232, 1156, 1095 cm^{-1} .

Elem. Anal. (izračunato): C 61,95; H 8,04%.

Elem. Anal. (nađeno): C 61,78; H 7,82%.

(3*R*,3*aR*,6*R*,6*aR*)-heksahidrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diil bis(3-oksooktanoat) (**2i**)



Primenom opšte procedure, polazeći od izomanida **14** (278 mg, 1,9 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela korišćenjem eluenta PE/EtOAc = 6/4, dobijeno je jedinjenje **2i** (503 mg, 62%) u obliku belih kristala.

$[\alpha]_{589}^{20} = 178^\circ$.

¹H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 11,82 (bs, 1H enol-OH), 11,81 (bs, 1H enol-OH), 5,19–5,09 (m, C5-1H, C2-1H), 5,07 (s, 2H enol), 4,73–4,66 (m, C4-1H, C3-1H), 4,07–4,00 (m, C6-1H, C1-1H), 3,83 (dd, $J_1 = 9,5$ Hz, $J_2 = 6,3$ Hz, C6-1H, C1-1H enol), 3,77 (dd, $J_1 = 9,4$ Hz, $J_2 = 6,9$ Hz, C6-1H, C1-1H), 3,49 (s, 4H), 2,54 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H), 2,19 (t, $J = 7,6$ Hz, 4H enol), 1,62–1,52 (m, 4H), 1,34–1,22 (m, 8H), 0,87 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 202,4 (keto); 180,43 i 180,36 (enol); 172,0 i 171,9 (enol); 166,7 (keto); 88,40 i 88,37 (enol); 80,8 (enol) i 80,4 (keto); 74,6 (enol) i 74,5 (keto); 73,2 (enol); 70,6 (enol)

i 70,4 (keto); 49,0 (keto); 43,0 (keto) i 35,2 (enol); 31,30 (enol) i 31,26 (keto); 26,0 (enol) i 23,2 (keto); 22,49 (keto) i 22,46 (enol); 14,0 ppm.

IR (ATR): ν 2956, 2932, 2869, 1747, 1716, 1650, 1316, 1233, 1154, 1057 cm^{-1} .

Elem. Anal. (izračunato): C 61,95; H 8,04%.

Elem. Anal. (nađeno): C 61,89; H 7,89%.

4.6. Procedure za sintezu metanofulerena **3a–g**

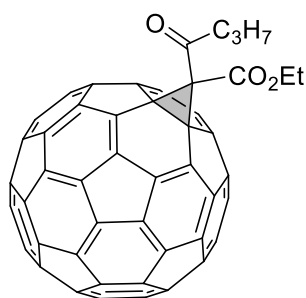
Opšta procedura A

DBU (5 μL , 0,032 mmol, 2,5 ekv.) je dodat u rastvor C_{60} **1** (15 mg, 0,02 mmol, 1,5 ekv.), β -ketoestra **2a–d** (0,013 mmol, 1 ekv.) i joda (5,1 mg, 0,02 mmol, 1,5 ekv.) u toluenu (15 mL). Reakciona smeša je ostavljena da se meša tokom 45 minuta na sobnoj temperaturi, u atmosferi argona. Kada je reakcija završena (praćeno tankoslojnom hromatografijom u čistom toluenu kao eluentu), reakciona smeša je proceđena kroz sloj silika-gela (2 g) pod sniženim pritiskom, koji je zatim ispran toluenom (30 mL). Rastvarač je uklonjen pod sniženim pritiskom. Sirovi proizvod je prečišćen vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela.

Opšta procedura B

DBU (3 μL , 0,02 mmol, 1,5 ekv.) je dodat u rastvor C_{60} **1** (15 mg, 0,02 mmol, 1,5 ekv.), β -ketoestra **2e–g** (0,013 mmol, 1 ekv.) i joda (5,1 mg, 0,02 mmol, 1,5 ekv.) u toluenu (15 mL). Reakciona smeša je ostavljena da se meša tokom 45 minuta na sobnoj temperaturi, u atmosferi argona. Kada je reakcija završena (praćeno tankoslojnom hromatografijom u čistom toluenu kao eluentu), reakciona smeša je proceđena kroz sloj silika-gela (2 g) pod sniženim pritiskom, koji je zatim ispran toluenom (30 mL). Rastvarač je uklonjen pod sniženim pritiskom. Sirovi proizvod je prečišćen vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela.

Jedinjenje **3a**



Primenom opšte procedure A, polazeći od β -ketoestra **2a** (2,0 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela u gradijentu polazeći od čistog petroletra do PE/PhMe = 7/3, dobijeno je jedinjenje **3a** (5,0 mg, 44%) u obliku čvrste supstance braon boje.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 4,58 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 3,22 (t, J = 7,2 Hz, 2H), 1,94 (sex, J = 7,3 Hz, 2H), 1,50 (t, J = 7,1 Hz, 3H), 1,10 (t, J = 7,4 Hz, 3H) ppm.

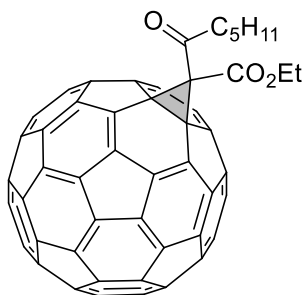
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 196,4; 164,2; 145,80; 145,48; 145,39; 145,36; 145,32 (2C); 145,27; 145,17; 144,97; 144,86 (3C); 144,71; 144,70; 144,00; 143,98; 143,30; 143,25; 143,17 (3C); 143,10; 142,36; 142,05; 141,16; 141,12; 139,40; 138,20; 72,52 (2C, $\text{sp}^3\text{-C}$ iz C_{60}); 63,7; 59,4; 43,2; 17,6; 14,4; 13,9 ppm.

IR (ATR): ν 2955, 2919, 1713, 1535, 1456, 1428, 1231, 1182, 579, 523 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3): λ 426, 492, 690 nm (ϵ = 2117, 1266, 152 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

HRMS m/z izračunato za $\text{C}_{68}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Na}^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 899,0679; nađeno, 899,0681.

Jedinjenje 3b



Primenom opšte procedure A, polazeći od β -ketoestra **2b** (2,4 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela u gradijentu polazeći od čistog petroletra do PE/PhMe = 7/3, dobijeno je jedinjenje **3b** (5,0 mg, 43%) u obliku čvrste supstance braon boje.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 4,58 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 3,23 (t, J = 7,3 Hz, 2H), 1,91 (quin, J = 7,3 Hz, 2H), 1,50 (t, J = 7,1 Hz, 3H), 1,47–1,40 (m, 4H), 0,95 (t, J = 7,0 Hz, 3H) ppm.

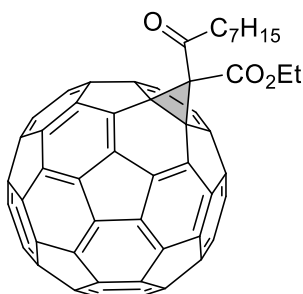
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 196,6; 164,2; 145,81; 145,49; 145,40; 145,37; 145,33 (2C); 145,27; 145,17; 144,97; 144,86 (3C); 144,71; 144,70; 144,00; 143,98; 143,31; 143,25; 143,17 (3C); 143,11; 142,37; 142,05; 141,17; 141,12; 139,39; 138,20; 72,55 (2C, sp^3 -C iz C_{60}); 63,7; 59,4; 41,3; 31,4; 23,8; 22,6; 14,4; 14,1 ppm.

IR (ATR): ν 2915, 2852, 1716, 1538, 1456, 1427, 1226, 1180, 579, 523 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3): λ 426, 492, 690 nm (ϵ = 2201, 1300, 198 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

HRMS m/z izračunato za $\text{C}_{70}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 927,0992; nađeno, 927,0977.

Jedinjenje 3c



Primenom opšte procedure A, polazeći od β -ketoestra **2c** (2,8 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela u gradijentu polazeći od čistog petroletra do PE/PhMe = 7/3, dobijeno je jedinjenje **3c** (5,1 mg, 42%) u obliku čvrste supstance braon boje.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 4,58 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 3,23 (t, J = 7,3 Hz, 2H), 1,90 (quin, J = 7,5 Hz, 2H), 1,50 (t, J = 7,1 Hz, 3H), 1,48–1,43 (m, 2H), 1,42–1,37 (m, 2H), 1,35–1,30 (m, 4H), 0,90 (t, J = 6,9 Hz, 3H) ppm.

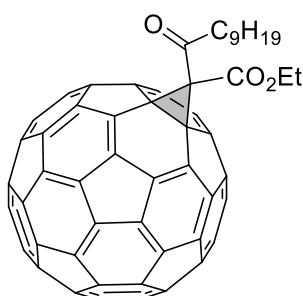
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 196,6; 164,2; 145,81; 145,48; 145,39; 145,36; 145,32 (2C); 145,27; 145,17; 144,97; 144,86 (3C); 144,71; 144,69; 144,00; 143,98; 143,30; 143,25; 143,16 (3C); 143,10; 142,36; 142,05; 141,16; 141,11; 139,38; 138,20; 72,55 (2C, sp^3 -C iz C_{60}); 63,7; 59,4; 41,3; 31,8; 29,2; 24,1; 22,8; 14,4; 14,3 ppm.

IR (ATR): ν 2916, 2732, 1718, 1537, 1457, 1430, 1227, 1182, 582, 524 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3): λ 426, 492, 690 nm (ϵ = 2186, 1303, 170 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

HRMS m/z izračunato za $\text{C}_{72}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Na}^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 955,1305; nađeno, 955,1316.

Jedinjenje 3d



Primenom opšte procedure A, polazeći od β -ketoestra **2d** (3,2 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela u gradijentu polazeći od čistog petroletra do PE/PhMe = 7/3, dobijeno je jedinjenje **3d** (5,1 mg, 41%) u obliku čvrste supstance braon boje.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 4,57 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 3,23 (t, J = 7,3 Hz, 2H), 1,90 (quin, J = 7,4 Hz, 2H), 1,50 (t, J = 7,1 Hz, 3H), 1,48–1,42 (m, 2H), 1,41–1,35 (m, 2H), 1,34–1,25 (m, 8H), 0,89 (t, J = 6,8 Hz, 3H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 196,6; 164,2; 145,81; 145,48; 145,39; 145,36; 145,32 (2C); 145,26; 145,17; 144,97; 144,86 (3C); 144,70 (2C); 143,99; 143,98; 143,30; 143,25; 143,16 (3C); 143,10;

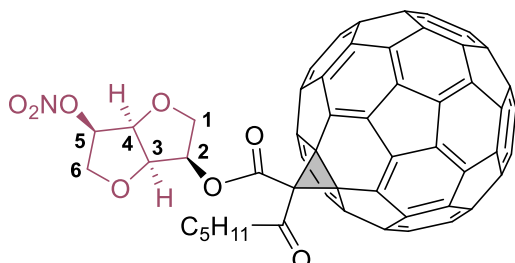
142,36; 142,05; 141,16; 141,11; 139,38; 138,20; 72,55 (sp^3 -C iz C_{60}); 63,7; 59,4; 41,3; 32,0; 29,61; 29,57; 29,4; 29,3; 24,1; 22,8; 14,4; 14,3 ppm.

IR (ATR): ν 2920, 2849, 2733, 2679, 1722, 1539, 1459, 1428, 1229, 1182, 582, 525 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl₃): λ 426, 492, 690 nm (ϵ = 2182, 1287, 180 $dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$).

HRMS m/z izračunato za $C_{74}H_{24}O_3Na^+$ [$M + Na$] $^+$: 983,1618; nađeno, 983,1614.

Jedinjenje 3e



Primenom opšte procedure B, polazeći od β -ketoestra **2e** (4,3 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela korišćenjem eluenata PhMe i PhMe/EtOAc = 98/2, dobijeno je jedinjenje **3e** (4,2 mg, 31%) u obliku čvrste supstance braon boje.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 5,44–5,34 (m, C5-1H,

C2-1H), 5,04–4,95 (m, C4-1H, C3-1H), 4,30 (dd, J_1 = 9,4 Hz, J_2 = 6,8 Hz, C1-1H), 4,15–4,03 (m, C6-2H, C1-1H), 3,31 (m, 2H), 1,95–1,85 (m, 2H), 1,50–1,37 (m, 4H), 0,96 (t, J = 7,0 Hz, 3H) ppm.

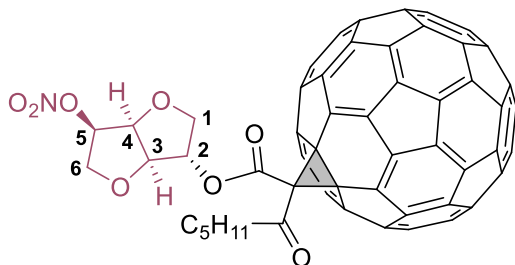
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 196,1; 163,6; 146,0; 145,44 (2C); 145,39; 145,36; 145,34; 145,2; 145,24; 145,18; 145,03; 145,01; 144,9; 144,82; 144,75; 144,7; 144,03; 144,0; 143,98; 143,32; 143,27; 143,22; 143,17; 143,15; 142,4; 142,3; 142,10; 142,0; 141,23; 141,20; 141,17; 139,5; 139,4; 138,2; 138,1; 81,5; 80,9; 80,5; 75,7; 72,8 (sp^3 -C iz C_{60}); 72,3 (sp^3 -C iz C_{60}); 71,8; 70,4; 69,7; 59,1; 41,2; 31,4; 23,6; 22,7; 14,1 ppm.

IR (ATR): ν 2957, 2924, 2854, 1727, 1645, 1462, 1281, 1232, 1185, 1114, 1043, 852, 738, 528 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl₃): λ 426, 492, 690 nm (ϵ = 2763, 1557, 182 $dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$).

HRMS (HESI) m/z izračunato za $C_{74}H_{19}O_8N^+$ [M] $^+$: 1049,11107; nađeno, 1049,11621.

Jedinjenje 3f



Primenom opšte procedure B, polazeći od β -ketoestra **2f** (4,3 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela korišćenjem eluenata PhMe i PhMe/EtOAc = 98/2, dobijeno je jedinjenje **3f** (4,1 mg, 30%) u obliku čvrste supstance braon boje.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 5,61 (d, J = 2,9 Hz, C2-1H), 5,42 (td, J_1 = 5,5 Hz, J_2 = 2,6 Hz, C5-1H), 5,08 (t, J

= 5,3 Hz, C4-1H), 4,71 (d, J = 5,0 Hz, C3-1H), 4,28 (d, J = 11,3 Hz, C1-1H), 4,17 (dd, J_1 = 11,3 Hz, J_2 = 3,1 Hz, C1-1H), 4,11 (dd, J_1 = 11,4 Hz, J_2 = 2,5 Hz, C6-1H), 3,98 (dd, J_1 = 11,4 Hz, J_2 = 5,5 Hz, C6-1H), 3,21 (t, J = 7,3 Hz, 2H), 1,89 (quin, J = 7,3 Hz, 2H), 1,46–1,39 (m, 4H), 0,95 (t, J = 7,0 Hz, 3H) ppm.

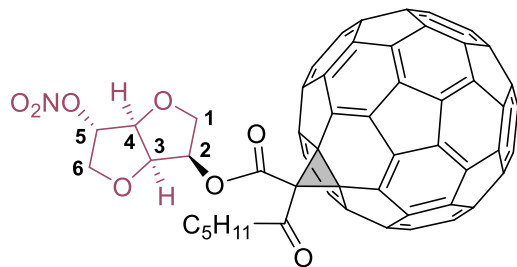
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 196,0; 163,6; 145,6; 145,50; 145,47; 145,46; 145,4; 145,34; 145,29; 145,13; 145,06; 144,89; 144,86; 144,81; 144,76; 144,70; 144,65; 144,02; 143,99; 143,4; 143,3; 143,23; 143,17; 142,4; 142,04; 141,98; 141,2; 139,3; 138,4; 138,3; 86,4; 82,0; 81,2; 80,3; 73,4; 72,16 (sp^3 -C iz C_{60}); 72,13 (sp^3 -C iz C_{60}); 69,8; 58,6; 41,5; 31,4; 23,8; 22,6; 14,1 ppm.

IR (ATR): ν 2954, 2926, 2859, 1752, 1725, 1645, 1541, 1460, 1280, 1229, 1184, 1100, 970, 848, 740, 528 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl₃): λ 426, 492, 690 nm (ϵ = 2584, 1463, 95 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹).

HRMS (HESI) m/z izračunato za C₇₄H₁₉O₈N⁺ [M]⁺: 1049,11107; nađeno, 1049,11597.

Jedinjenje 3g



Primenom opšte procedure B, polazeći od β -ketoestra **2g** (4,3 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela korišćenjem eluenta PhMe i PhMe/EtOAc = 98/2, dobijeno je jedinjenje **3g** (4,6 mg, 34%) u obliku čvrste supstance braon boje.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 5,57–5,52 (m, C5-1H), 5,46 (d, J = 3,4 Hz, C2-1H), 5,10 (t, J = 5,4 Hz, C4-1H), 4,67 (d, J = 5,0 Hz, C3-1H), 4,21 (dd, J_1 = 11,4 Hz, J_2 = 3,7 Hz, C1-1H), 4,16 (d, J = 11,4 Hz, C1-1H), 4,14–4,07 (m, C6-2H), 3,37–3,24 (m, 2H), 1,93–1,85 (m, 2H), 1,48–1,39 (m, 4H), 0,95 (t, J = 7,1 Hz, 3H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 196,2; 163,4; 145,8; 145,5 (2C); 145,43; 145,39; 145,3 (2C); 145,23; 145,19; 145,03; 144,96; 144,9; 144,84; 144,79; 144,7; 144,04; 144,00; 143,98; 143,34; 143,30; 143,24; 143,21; 143,16; 142,4; 142,11; 142,06; 142,0; 141,3; 141,23; 141,19; 139,32; 139,27; 138,2; 138,1; 86,0; 85,0; 81,1; 76,4; 72,4 (sp^3 -C iz C₆₀); 72,2 (sp^3 -C iz C₆₀); 71,8; 71,1; 59,2; 41,1; 31,4; 23,6; 22,6; 14,1 ppm.

IR (ATR): ν 2953, 2926, 2866, 1751, 1726, 1643, 1540, 1460, 1270, 1229, 1183, 1097, 968, 849, 736, 527 cm⁻¹.

UV-Vis (CHCl₃): λ 426, 492, 690 nm (ϵ = 2668, 1555, 147 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹).

HRMS (HESI) m/z izračunato za C₇₄H₁₉O₈N⁺ [M]⁺: 1049,11107; nađeno, 1049,11597.

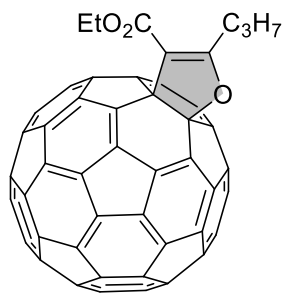
4.7. Procedure za sintezu 2',3'-dihidrofuranskih derivata fulerena C₆₀ **4a–g**

Opšta procedura A

DBU (40 μ L, 0,26 mmol, 20 ekv.) je dodat u rastvor C₆₀ **1** (15 mg, 0,02 mmol, 1,5 ekv.), β -ketoestra **2a–d** (0,013 mmol, 1 ekv.) u toluenu (15 mL). Reakciona smeša je ostavljena da se meša tokom 45 minuta na sobnoj temperaturi, u atmosferi argona. Kada je reakcija završena (praćeno tankoslojnom hromatografijom u čistom toluenu kao eluentu), reakciona smeša je proceđena kroz sloj silika-gela (2 g) pod sniženim pritiskom, koji je zatim ispran toluenom (30 mL). Rastvarač je uklonjen pod sniženim pritiskom. Sirovi proizvod je prečišćen vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela.

Opšta procedura B

DBU (40 μ L, 0,26 mmol, 20 ekv.) je dodat u rastvor C₆₀ **1** (15 mg, 0,02 mmol, 1,5 ekv.), β -ketoestra **2a–g** (0,013 mmol, 1 ekv.) i TEMPO-a (4,1 mg, 0,026 mmol, 2 ekv.) u toluenu (15 mL). Reakciona smeša je ostavljena da se meša tokom 45 minuta na sobnoj temperaturi, u atmosferi argona. Kada je reakcija završena (praćeno tankoslojnom hromatografijom u čistom toluenu kao eluentu), reakciona smeša je proceđena kroz sloj silika-gela (2 g) pod sniženim pritiskom, koji je zatim ispran toluenom (30 mL). Rastvarač je uklonjen pod sniženim pritiskom. Sirovi proizvod je prečišćen vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela.

Jedinjenje **4a**

Primenom opšte procedure A, polazeći od β -ketoestra **2a** (2,0 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela u gradijentu polazeći od čistog petroletra do PE/PhMe = 7/3, dobijeno je jedinjenje **4a** (3,5 mg, 31%) u obliku čvrste supstance braon boje.

Primenom opšte procedure B, polazeći od β -ketoestra **2a** (2,0 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela u gradijentu polazeći od čistog petroletra do PE/PhMe = 7/3, dobijeno je jedinjenje **4a** (5,7 mg, 50%) u obliku čvrste supstance braon boje.

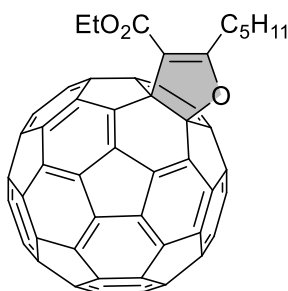
^1H NMR (500MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$): δ 4,35 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 3,31–3,28 (t, J = 7,3 Hz, 2H), 2,16–2,08 (sex, J = 7,4 Hz, 2H), 1,33 (t, J = 7,0 Hz, 3H), 1,32 (t, J = 7,3 Hz, 3H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$): δ 172,6; 164,2; 148,7; 147,4; 146,5; 146,2 (2C); 146,0 (2C); 145,7; 145,4; 145,2; 145,0; 144,8; 144,5 (2C); 144,2; 143,1; 142,8 (2C); 142,7; 142,6; 142,5; 142,3; 141,6; 141,5; 139,9; 139,4; 137,4; 135,2; 104,8; 103,0 (sp^3 -C iz C_{60}); 71,6 (sp^3 -C iz C_{60}); 60,5; 30,8; 21,0; 14,4; 14,2 ppm.

IR (ATR): ν 2920, 2851, 1698, 1628, 1536, 1455, 1310, 1124, 1084, 797, 526 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3): λ 429, 457, 483, 687 nm (ϵ = 3780, 3000, 2450, 300 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

HRMS m/z izračunato za $\text{C}_{68}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Na}^+$ [$M + \text{Na}$] $^+$: 899,0679; nađeno: 899,0683.

Jedinjenje **4b**

Primenom opšte procedure A, polazeći od β -ketoestra **2b** (2,4 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela u gradijentu polazeći od čistog petroletra do PE/PhMe = 7/3, dobijeno je jedinjenje **4b** (3,5 mg, 30%) u obliku čvrste supstance braon boje.

Primenom opšte procedure B, polazeći od β -ketoestra **2b** (2,4 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela u gradijentu polazeći od čistog petroletra do PE/PhMe = 7/3, dobijeno je jedinjenje **4b** (5,0 mg, 43%) u obliku čvrste supstance braon boje.

^1H NMR (500 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$): δ 4,37 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 3,30 (t, J = 7,7 Hz, 2H), 2,08 (quin, J = 7,6 Hz, 2H), 1,70–1,64 (m, 2H), 1,59–1,52 (m, 2H), 1,32 (t, J = 7,1 Hz, 3H), 1,04 (t, J = 7,3 Hz, 3H) ppm.

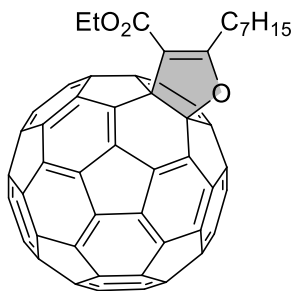
^{13}C NMR (100 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$): δ 173,2; 164,9; 148,8; 147,5; 146,7; 146,4; 146,3; 146,2 (2C); 145,9 (2C); 145,6; 145,4; 145,2; 145,0; 144,7; 144,4; 143,0 (2C); 142,9; 142,8; 142,6; 142,5 (2C); 141,8; 141,7; 140,1; 139,6; 137,7; 135,5; 104,8; 102,9 (sp^3 -C iz C_{60}); 72,5 (sp^3 -C iz C_{60}); 60,7; 31,9; 29,1; 27,1; 22,7; 14,4; 14,3 ppm.

IR (ATR): ν 2951, 2868, 2729, 1700, 1630, 1539, 1457, 1310, 1124, 1084, 797, 526 cm^{-1} ;

UV-Vis (CHCl_3): λ 429, 457, 483, 687 nm (ϵ = 3344, 2756, 2344, 233 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

HRMS m/z izračunato za $\text{C}_{70}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}^+$ [$M + \text{Na}$] $^+$: 927,0992; nađeno: 927,1000.

Jedinjenje 4c



Primenom opšte procedure A, polazeći od β -ketoestra **2c** (2,8 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela u gradijentu polazeći od čistog petroletra do PE/PhMe = 7/3, dobijeno je jedinjenje **4c** (2,8 mg, 23%) u obliku čvrste supstance braon boje.

Primenom opšte procedure B, polazeći od β -ketoestra **2c** (2,8 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela u gradijentu polazeći od čistog petroletra do PE/PhMe = 7/3, dobijeno je jedinjenje **4c** (4,4 mg, 36%) u obliku čvrste supstance braon boje.

^1H NMR (500 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$): δ 4,36 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 3,30 (t, J = 7,6 Hz, 2H), 2,11–2,05 (quin, J = 7,6 Hz, 2H), 1,72–1,66 (quin, J = 7,5 Hz, 2H), 1,55–1,51 (m, 2H), 1,43–1,41 (m, 4H), 1,33 (t, J = 7,1 Hz, 3H), 0,96 (t, J = 6,8 Hz, 3H) ppm.

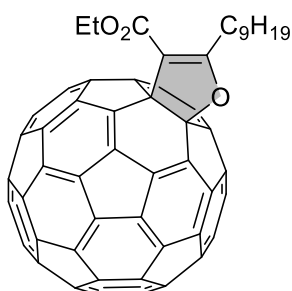
^{13}C NMR (100 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$): δ 173,1; 164,6; 148,7; 147,4; 146,5; 146,3; 146,2; 146,1; 146,0; 145,8; 145,5; 145,3; 145,1; 144,9; 144,6 (2C); 144,3; 142,9; 142,8 (2C); 142,6; 142,5; 142,4 (2C); 141,6 (2C); 140,0; 139,5; 137,5; 135,4; 104,6; 102,8 (sp^3 -C iz C_{60}); 72,4 (sp^3 -C iz C_{60}); 60,6; 32,0; 29,7; 29,3; 29,1; 27,4; 23,0; 14,4 (2C) ppm.

IR (ATR): ν 1921, 2850, 1701, 1632, 1541, 1460, 1305, 1125, 1085, 795 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3): λ 429, 457, 483, 687 nm (ϵ = 3541, 2782, 2248, 188 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

HRMS m/z izračunato za $\text{C}_{72}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Na}^+$ [$M + \text{Na}$] $^+$: 955,1305; nađeno: 955,1301.

Jedinjenje 4d



Primenom opšte procedure A, polazeći od β -ketoestra **2d** (3,2 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela u gradijentu polazeći od čistog petroletra do PE/PhMe = 7/3, dobijeno je jedinjenje **4d** (3,0 mg, 24%) u obliku čvrste supstance braon boje.

Primenom opšte procedure B, polazeći od β -ketoestra **2d** (3,2 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela u gradijentu polazeći od čistog petroletra do PE/PhMe = 7/3, dobijeno je jedinjenje **4d** (6,8 mg, 54%) u obliku čvrste supstance braon boje.

^1H NMR (500 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$): δ 4,37 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 3,30 (t, J = 7,7 Hz, 2H), 2,07 (quin, J = 7,6 Hz, 2H), 1,68 (quin, J = 7,5 Hz, 2H), 1,55–1,49 (m, 2H), 1,45–1,31 (m, 11H), 0,90 (t, J = 6,8 Hz, 3H) ppm.

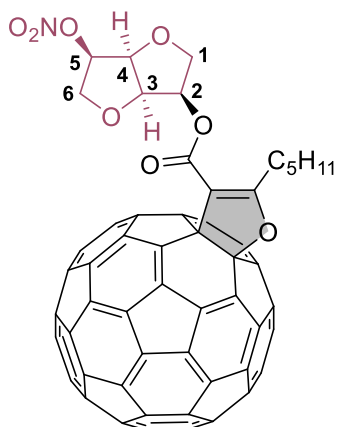
^{13}C NMR (100 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$): δ 173,3; 165,0; 148,87; 148,29; 147,55; 146,69; 146,42; 146,36; 146,24; 146,18; 145,92; 145,60; 145,41; 145,24; 145,05; 144,75; 144,45; 143,00; 142,97; 142,90; 142,77; 142,66; 142,53; 142,48; 141,79; 141,70; 140,08; 139,62; 137,71; 135,50; 104,8; 102,95 (sp^3 -C iz C_{60}); 72,56 (sp^3 -C iz C_{60}); 60,7; 32,1; 29,72; 29,67; 29,6; 29,5; 29,2; 27,4; 22,9; 14,4; 14,3 ppm.

IR (ATR): ν 2951, 2926, 2866, 2730, 1700, 1630, 1539, 1458, 1309, 1123, 1084, 795, 525 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3): λ 429, 457, 483, 687 nm (ϵ = 3445, 2745, 2264, 227 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

HRMS m/z izračunato za $\text{C}_{74}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Na}^+$ [$M + \text{Na}$] $^+$: 983,1618; nađeno: 983,1618.

Jedinjenje 4e



Primenom opšte procedure B, polazeći od β -ketoestra **2e** (4,3 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela korišćenjem eluenata PE, PE/PhMe = 7/3, PE/PhMe = 5/5 i PhMe, dobijeno je jedinjenje **4e** (8,2 mg, 60%) u obliku čvrste supstance braon boje.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 5,37–5,29 (m, C5-1H, C2-1H), 4,91 (t, J = 5,3 Hz, C4-1H), 4,79 (t, J = 5,2 Hz, C3-1H), 4,19 (dd, J_1 = 8,7 Hz, J_2 = 7,1 Hz, C1-1H), 4,00 (dd, J_1 = 10,8 Hz, J_2 = 6,0 Hz, C6-1H), 3,91 (dd, J_1 = 10,8 Hz, J_2 = 4,3 Hz, C6-1H), 3,79 (t, J = 8,8 Hz, C1-1H), 3,31 (dd, J_1 = 8,5 Hz, J_2 = 6,6 Hz, 2H), 2,14–2,04 (m, 2H), 1,70–1,63 (m, 2H), 1,60–1,48 (m, 2H), 1,04 (t, J = 7,3 Hz, 3H) ppm.

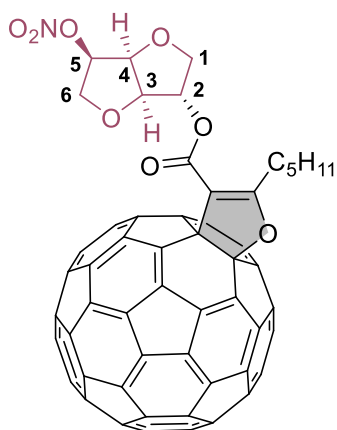
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 175,0; 164,1; 148,5; 148,4; 148,3; 147,6; 147,4; 147,3; 146,7; 146,45; 146,38; 146,3; 146,2; 145,9; 145,65; 145,61; 145,4; 145,3; 144,98; 144,96; 144,8; 144,7; 144,5; 144,44; 144,43; 143,0; 142,9; 142,71; 142,68; 142,52; 142,48; 141,9; 141,8; 141,68; 141,66; 141,6; 140,1; 139,72; 139,67; 139,62; 139,57; 137,7; 135,6; 135,5; 104,2; 103,4 (sp^3 -C iz C_{60}); 81,42; 81,35; 80,8; 73,3; 71,9 (sp^3 -C iz C_{60}); 70,0; 69,5; 32,0; 29,4; 27,2; 22,7; 14,3 ppm.

IR (ATR): ν 2956, 2927, 2867, 1706, 1644, 1462, 1430, 1280, 1130, 1044, 974, 852, 738, 528 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3): λ 429, 457, 483, 687 nm (ϵ = 2172, 1772, 1444, 128 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

HRMS (ESI) m/z izračunato za $\text{C}_{74}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N}^+ [\text{M}]^+$: 1049,11107; nađeno, 1049,11653.

Jedinjenje 4f



Primenom opšte procedure B, polazeći od β -ketoestra **2f** (4,3 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela korišćenjem eluenata PE, PE/PhMe = 7/3, PE/PhMe = 5/5 i PhMe, dobijeno je jedinjenje **4f** (6,7 mg, 49%) u obliku čvrste supstance braon boje.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 5,54–5,50 (m, C2-1H), 5,34–5,29 (m, C5-1H), 4,75 (t, J = 5,1 Hz, C4-1H), 4,52 (d, J = 4,2 Hz, C3-1H), 4,15–4,10 (m, C1-1H), 4,07–4,00 (m, C1-1H, C6-1H), 3,88 (dd, J_1 = 11,2 Hz, J_2 = 5,5 Hz, C6-1H), 3,28 (t, J = 6,5 Hz, 2H), 2,07 (quin, J = 7,2 Hz, 2H), 1,66 (quin, J = 7,3 Hz, 2H), 1,59–1,52 (m, 2H), 1,04 (t, J = 7,1 Hz, 3H) ppm.

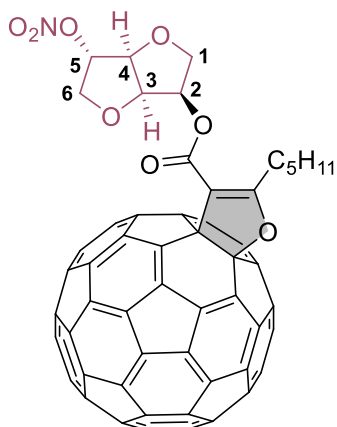
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 175,2; 163,6; 148,4; 148,32; 148,31; 147,6; 147,2; 147,1; 146,7; 146,45; 146,41; 146,3; 146,2; 145,8; 145,7; 145,6; 145,44; 145,41; 145,28; 145,26; 144,9 (2C); 144,7; 144,5; 144,41; 144,36; 143,0; 142,9; 142,7 (2C); 142,65; 142,60; 142,5; 141,8; 141,7; 141,64; 141,62; 140,1; 139,54; 139,46; 137,7; 137,6; 135,61; 135,59; 104,3; 103,4 (sp^3 -C iz C_{60}); 86,7; 81,9; 81,4; 77,4; 73,8; 72,0 (sp^3 -C iz C_{60}); 69,5; 31,9; 29,3; 27,1; 22,7; 14,3 ppm.

IR (ATR): ν 2956, 2929, 2869, 1706, 1644, 1542, 1460, 1280, 1123, 1101, 975, 848, 739, 528 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3): λ 429, 457, 483, 687 nm (ϵ = 2186, 1754, 1424, 130 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

HRMS (ESI) m/z izračunato za $\text{C}_{74}\text{H}_{19}\text{NO}_8\text{Na}^+ [\text{M} + \text{Na}]^+$: 1072,1003; nađeno, 1072,0996.

Jedinjenje 4g



Primenom opšte procedure B, polazeći od β -ketoestra **2g** (4,3 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela korišćenjem eluenata PE, PE/PhMe = 7/3, PE/PhMe = 5/5 i PhMe, dobijeno je jedinjenje **4g** (6,7 mg, 49%) u obliku čvrste supstance braon boje.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 5,40 (dd, $J_1 = 11,8$ Hz, $J_2 = 6,2$ Hz, **C5-1H**), 5,31 (d, $J = 3,7$ Hz, **C2-1H**), 4,93 (t, $J = 5,0$ Hz, **C4-1H**), 4,62 (d, $J = 4,6$ Hz, **C3-1H**), 4,06 (m, 2H), 3,96 (dd, $J_1 = 11,4$ Hz, $J_2 = 4,0$ Hz, **C1-1H**), 3,75 (dd, $J_1 = 9,6$ Hz, $J_2 = 6,2$ Hz, **C6-1H**), 3,39–3,27 (m, 2H), 2,13–2,05 (m, 2H), 1,70–1,64 (m, 2H), 1,59–1,51 (m, 2H), 1,04 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 175,1; 164,0; 148,50; 148,48; 148,3; 147,6; 147,5; 147,3; 146,7; 146,5; 146,4; 146,3; 146,2; 145,9; 145,6; 145,5; 145,4 (2C); 145,3 (2C); 145,0; 144,9; 144,7; 144,5 (3C); 143,03; 142,95; 142,8; 142,7; 142,62; 142,55; 142,5; 141,8; 141,77; 141,7 (2C); 140,1; 139,6; 139,4; 137,7 (2C); 135,7; 135,6; 104,2; 103,4 (sp^3 -C iz C_{60}); 86,3; 84,6; 81,1; 74,0; 72,1 (sp^3 -C iz C_{60}); 71,5; 70,3; 31,9; 29,3; 27,1; 22,7; 14,3 ppm.

IR (ATR): ν 2954, 2927, 2867, 1707, 1641, 1541, 1461, 1273, 1128, 1087, 971, 848, 746, 528 cm^{-1} .

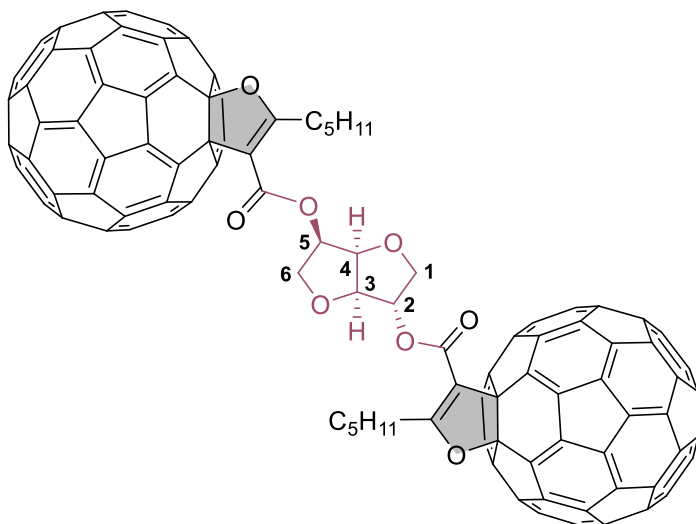
UV-Vis (CHCl_3): λ 429, 457, 483, 687 nm ($\epsilon = 1955, 1624, 1376, 150 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

HRMS (ESI) m/z izračunato za $\text{C}_{74}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N}^+$ [M] $^+$: 1049,11107; nađeno, 1049,11542.

 4.8. Opšta procedura za sintezu difulerenskih 2',3'-dihidrofuranskih derivata **23a,b**

DBU (40 μL , 0,26 mmol, 20 ekv.) je dodat u rastvor C_{60} **1** (30 mg, 0,042 mmol, 3 ekv.), bis(β -ketoestar) **2h,i** (5,5 mg, 0,013 mmol, 1 ekv.) i TEMPO-a (4,1 mg, 0,026 mmol, 2 ekv.) u toluenu (30 mL). Reakciona smeša je ostavljena da se meša tokom 45 minuta na sobnoj temperaturi, u atmosferi argona. Kada je reakcija završena (praćeno tankoslojnom hromatografijom u čistom toluenu kao eluentu), reakciona smeša je proceđena kroz sloj silika-gela (4 g) pod sniženim pritiskom, koji je zatim ispran toluenom (60 mL). Rastvarač je uklonjen pod sniženim pritiskom. Siropi proizvod je prečišćen vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela.

Jedinjenje 23a



Primenom opšte procedure, polazeći od bis(β -ketoestra) **2h** (5,5 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela korišćenjem eluenata PE, PhMe/PE = 7/3 i PhMe, dobijeno je jedinjenje **23a** (5,8 mg, 24%) u obliku čvrste supstance braon boje.

^1H NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$): δ 5,42 (d, $J = 2,9$ Hz, **C2-1H**), 5,30 (dd, $J_1 = 11,9$ Hz, $J_2 = 6,2$ Hz, **C5-1H**), 4,63 (t, $J = 4,7$ Hz, **C4-1H**), 4,54 (d, $J = 4,2$ Hz, **C3-1H**), 4,03 (dd, $J_1 = 9,3$ Hz, $J_2 = 6,7$ Hz, **C6-1H**), 3,95 (d, $J = 10,7$ Hz, **C1-1H**), 3,82 (dd, $J_1 = 10,6$ Hz, $J_2 = 3,4$ Hz, **C1-1H**), 3,67 (dd, $J_1 = 9,3$ Hz,

$J_2 = 6,6$ Hz, **C6-1H**), 3,36–3,26 (m, 4H), 2,06 (quin, $J = 7,5$ Hz, 4H), 1,69–1,62 (m, 4H), 1,56–1,51 (m, 4H), 1,05–1,01 (m, 6H) ppm.

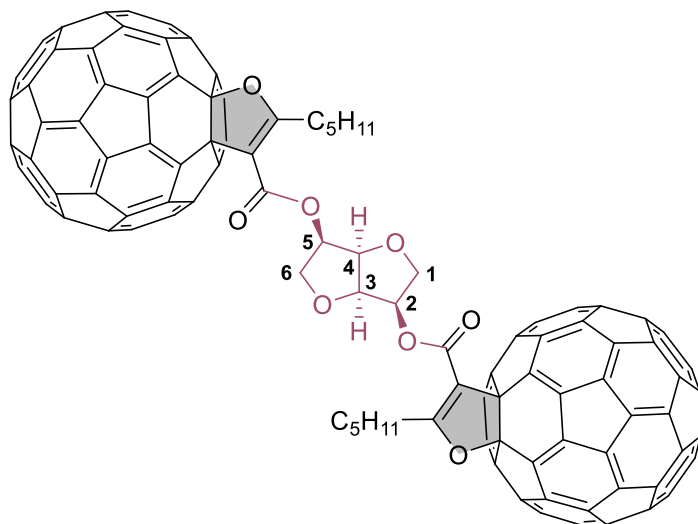
^{13}C NMR (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$): δ 175,1; 174,8; 164,0; 163,5; 148,5; 148,4; 148,3; 148,2; 147,5; 147,1; 146,6; 146,4; 146,3; 146,21; 146,15; 145,8; 145,6; 145,4; 145,2; 144,9; 144,7; 144,4; 142,94; 142,88; 142,65; 142,61; 142,5; 141,8; 141,6; 140,0; 139,50; 139,47; 139,4; 137,6; 135,5; 104,3; 104,2; 103,3 ($\text{sp}^3\text{-C}$ iz C_{60}); 103,2 ($\text{sp}^3\text{-C}$ iz C_{60}); 86,0; 81,0; 78,4; 74,5; 73,4; 72,1 ($\text{sp}^3\text{-C}$ iz C_{60}); 72,0 ($\text{sp}^3\text{-C}$ iz C_{60}); 70,0; 31,9; 29,2; 27,0; 22,7; 14,3 ppm.

IR (ATR): ν 2950, 2924, 2865, 1705, 1627, 1427, 1307, 1172, 1124, 1081, 974, 946, 796, 526 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3): λ 429, 457, 483, 687 nm ($\epsilon = 7296, 5874, 4848, 839 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

HRMS (MALDI) m/z izračunato za $\text{C}_{142}\text{H}_{31}\text{O}_8^+$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 1864,2047; nađeno, 1864,758.

Jedinjenje 23b



Primenom opšte procedure, polazeći od *bis*(β -ketoestra) **2i** (5,5 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela korišćenjem eluenta PE, PhMe/PE = 7/3 i PhMe, dobijeno je jedinjenje **23b** (5,5 mg, 23%) u obliku čvrste supstance braon boje.

^1H NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$): δ 5,33–5,27 (m, C2-1H, C5-1H), 4,83–4,78 (m, C4-1H, C3-1H), 4,04 (dd, $J_1 = 8,8 \text{ Hz}$, $J_2 = 7,2 \text{ Hz}$, C6-1H, C1-1H), 3,46 (t, $J = 8,5 \text{ Hz}$, C1-1H, C6-1H), 3,38–3,22 (m, 4H), 2,05 (quin, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 4H), 1,67–1,61 (m, 4H), 1,56–1,51 (m, 4H), 1,02 (t, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 6H)

ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$): δ 175,0; 163,9; 148,5; 148,4; 148,2; 147,6; 147,5; 147,2; 146,6; 146,4; 146,2; 146,1; 145,83; 145,80; 145,6; 145,5; 145,4; 145,2; 144,93; 144,90; 144,7; 144,6; 144,5; 144,4; 143,0; 142,93; 142,87; 142,71; 142,65; 142,56; 142,49; 142,47; 142,44; 141,8; 141,7; 141,6; 140,1; 139,4; 139,2; 137,7; 137,6; 135,5; 104,2; 103,2 ($\text{sp}^3\text{-C}$ iz C_{60}); 80,5; 74,4; 73,4; 72,0 ($\text{sp}^3\text{-C}$ iz C_{60}); 69,9; 31,9; 29,2; 27,1; 22,7; 14,3 ppm.

IR (ATR): ν 2949, 2920, 2865, 1704, 1626, 1426, 1323, 1173, 1125, 1082, 974, 946, 795, 526 cm^{-1} .

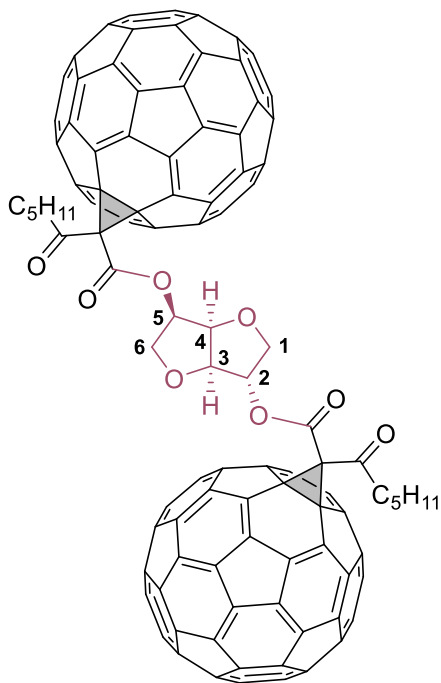
UV-Vis (CHCl_3): λ 429, 457, 483, 687 nm ($\epsilon = 8756, 6642, 5224, 821 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

HRMS (APCI) m/z izračunato za $\text{C}_{142}\text{H}_{31}\text{O}_8^+$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 1864,2047; nađeno, 1864,1929.

4.9. Opšta procedura za sintezu premošćenih difulerenskih derivata sa ciklopropanskim adendom **24a,b**

DBU (6 μL , 0,04 mmol, 3 ekv.) je dodat u rastvor C_{60} **1** (30 mg, 0,042 mmol, 3 ekv.), *bis*(β -ketoestar) **2h,i** (5,5 mg, 0,013 mmol, 1 ekv.) i jod (10,1 mg, 0,04 mmol, 3 ekv.) u toluenu (30 mL). Reakciona smeša je ostavljena da se meša tokom 45 minuta na sobnoj temperaturi, u atmosferi argona. Kada je reakcija završena (praćeno tankoslojnom hromatografijom u čistom toluenu kao eluentu), reakciona smeša je proceđena kroz sloj silika-gela (4 g) pod sniženim pritiskom, koji je zatim ispran toluenom (60 mL). Rastvarač je uklonjen pod sniženim pritiskom. Sirovi proizvod je prečišćen vakuum-hromatografijom na koloni silika-gela.

Jedinjenje 24a



Primenom opšte procedure, polazeći od *bis*(β -ketoestra) **2h** (5,5 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela u gradijentu polazeći od čistog petroletra do PE/PhMe = 7/3, dobijeno je jedinjenje **24a** (3,6 mg, 15%) u obliku čvrste supstance braon boje.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 5,67 (s, **C2-1H**), 5,60–5,55 (m, **C5-1H**), 5,16 (t, $J = 5,3$ Hz, **C4-1H**), 4,79 (d, $J = 4,9$ Hz, **C3-1H**), 4,24–4,09 (m, **C6-2H**, **C1-2H**), 3,38–3,27 (m, 2H), 3,23 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H), 1,97–1,83 (m, 4H), 1,48–1,36 (m, 8H), 0,99–0,91 (m, 6H) ppm.

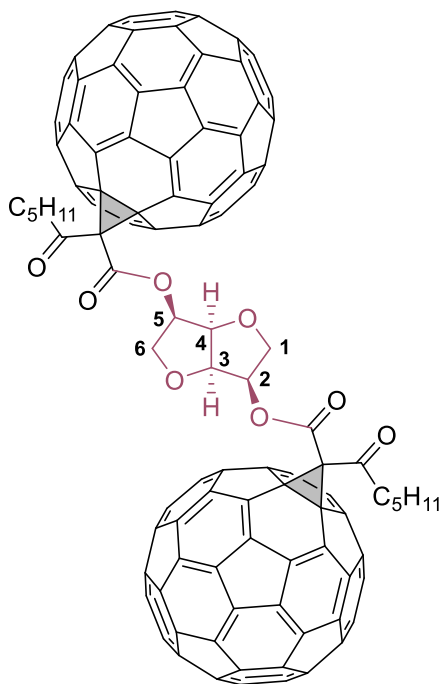
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 196,1; 196,0; 163,7; 163,4; 145,5; 145,42; 145,40; 145,37; 145,05; 145,02; 144,90; 144,88; 144,85; 144,83; 144,77; 144,02; 143,99; 143,34; 143,28; 143,22; 143,19; 143,1; 142,4; 142,1; 142,0; 141,9; 141,2; 139,4; 139,14; 139,06; 138,4; 138,2; 86,2; 81,3; 80,6; 76,6; 73,3; 73,0 ($\text{sp}^3\text{-C}$ iz C_{60}); 72,4 ($\text{sp}^3\text{-C}$ iz C_{60}); 72,24 ($\text{sp}^3\text{-C}$ iz C_{60}); 72,19 ($\text{sp}^3\text{-C}$ iz C_{60}); 71,23; 59,2; 58,8; 41,5; 41,2; 31,5; 31,4; 23,8; 23,7; 22,7 (2C); 14,2; 14,1 ppm.

IR (ATR): ν 2949, 2921, 2853, 1723, 1225, 1178, 1094, 754, 525 cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3): λ 426, 492, 690 nm ($\epsilon = 7052, 4832, 205 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

HRMS (MALDI) m/z izračunato za $\text{C}_{142}\text{H}_{31}\text{O}_8^+$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 1864,2047; nađeno, 1864,822.

Jedinjenje 24b



Primenom opšte procedure, polazeći od *bis*(β -ketoestra) **2i** (5,5 mg, 0,013 mmol), nakon vakuum-hromatografije na koloni silika-gela u gradijentu polazeći od čistog petroletra do PE/PhMe = 7/3, dobijeno je jedinjenje **24b** (3,4 mg, 14%) u obliku čvrste supstance braon boje.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 5,51–5,44 (m, **C5-1H**, **C2-1H**), 5,08 (d, $J = 4,3$ Hz, **C4-1H**, **C3-1H**), 4,26 (dd, $J_1 = 9,6$ Hz, $J_2 = 6,6$ Hz, **C6-1H**, **C1-1H**), 4,09 (dd, $J_1 = 9,6$ Hz, $J_2 = 7,0$ Hz, **C6-1H**, **C1-1H**), 3,41–3,26 (m, 4H), 1,98–1,86 (m, 4H), 1,52–1,38 (m, 8H), 0,95 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H) ppm.

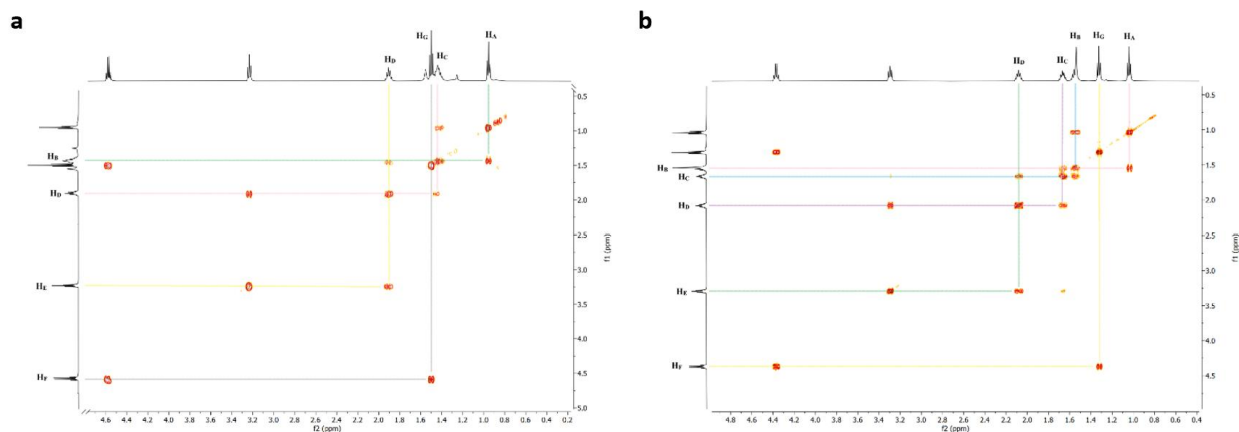
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 196,0; 163,8; 145,8; 145,43; 145,38; 145,3; 145,2; 145,1; 145,0; 144,9; 144,84; 144,79; 144,7; 144,0; 143,34; 143,28; 143,23; 143,19; 143,16; 142,40; 142,37; 142,1; 142,02; 142,00; 141,25; 141,19; 139,24; 139,1; 138,4; 138,3; 80,6; 76,4; 72,42 ($\text{sp}^3\text{-C}$ iz C_{60}); 72,37 ($\text{sp}^3\text{-C}$ iz C_{60}); 70,6; 59,2; 41,2; 31,5; 23,6; 22,7; 14,2 ppm.

IR (ATR): ν 2952, 2926, 2861, 1725, 1228, 1182, 905, 730, 526 cm^{-1} .

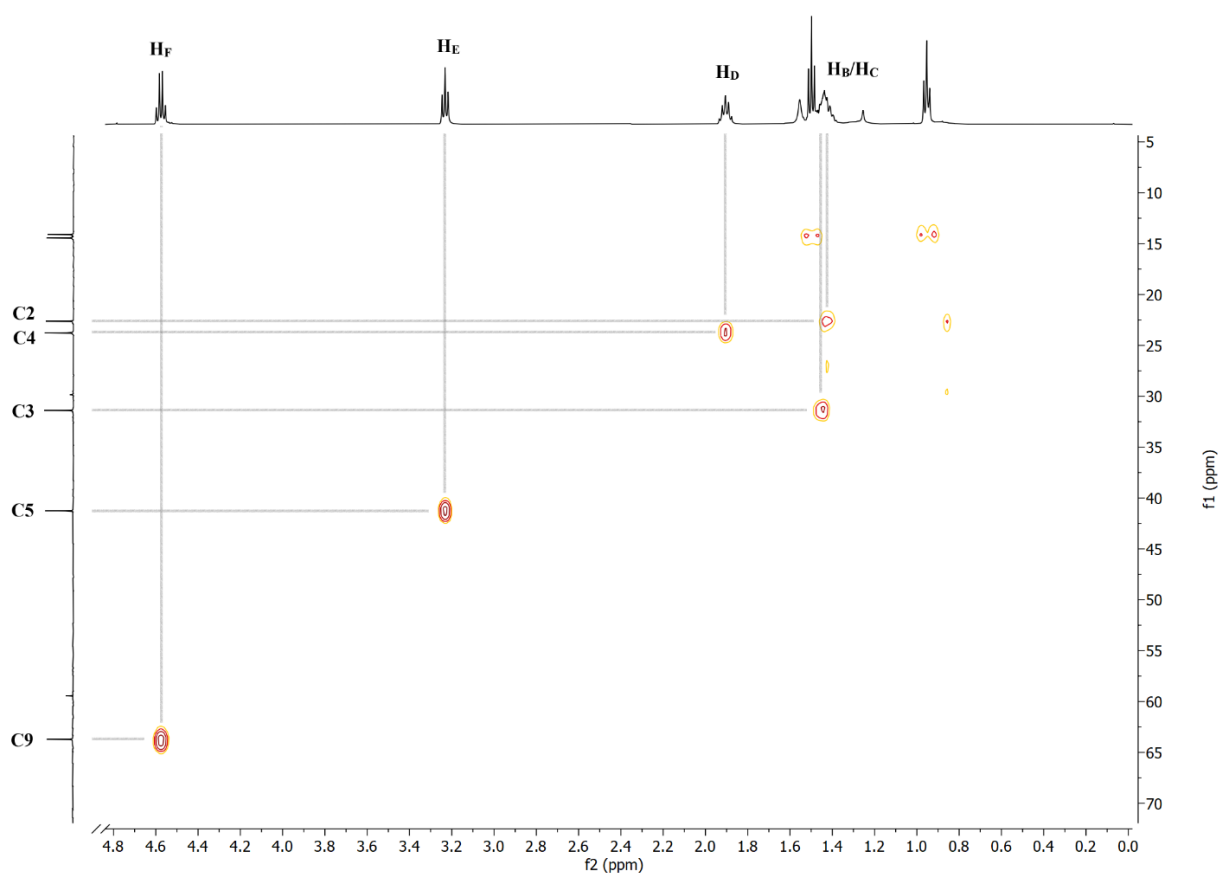
cm^{-1} .

UV-Vis (CHCl_3): λ 426, 492, 690 nm ($\epsilon = 8392, 4918, 513 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

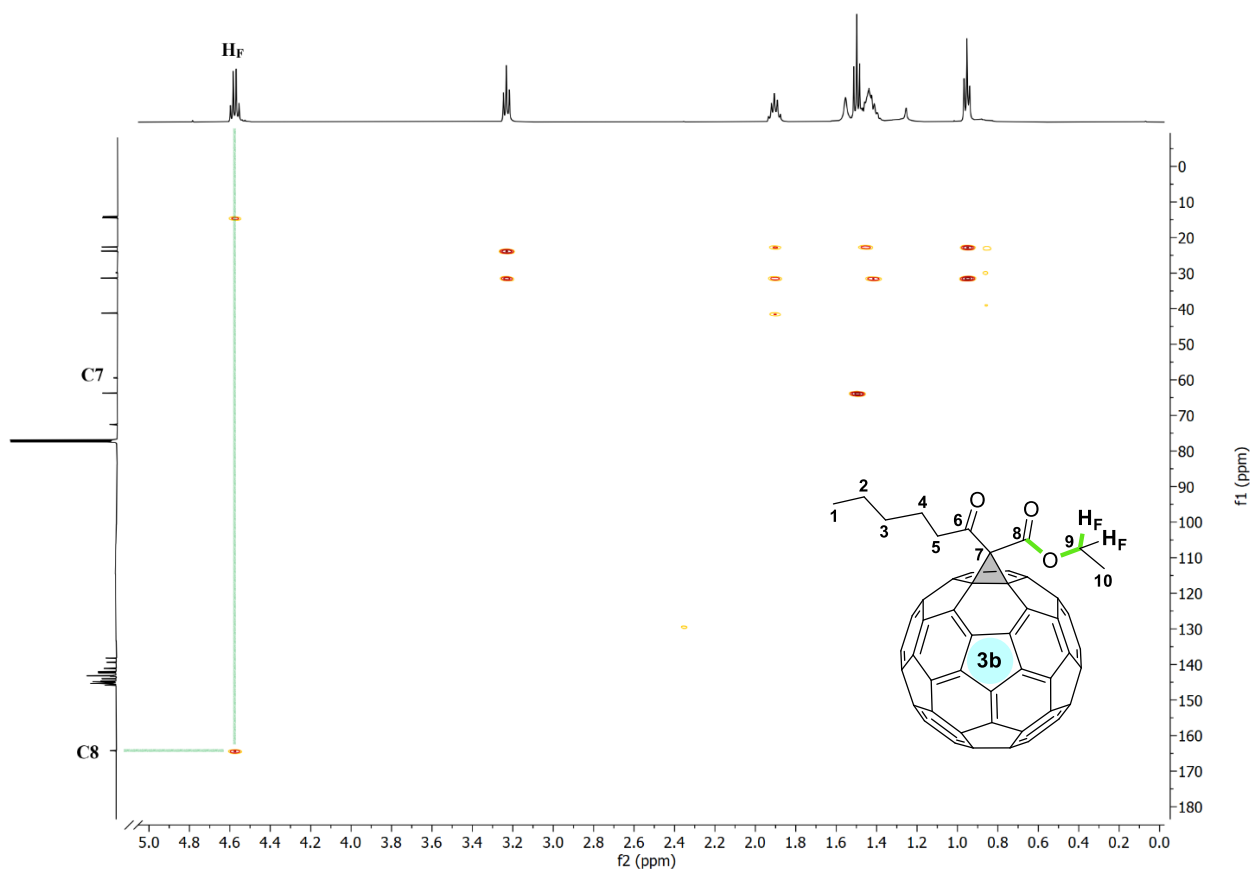
HRMS (APCI) m/z izračunato za $\text{C}_{142}\text{H}_{31}\text{O}_8^+$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 1864,2047; nađeno, 1864,1958.

4.10. Analiza 2D NMR spektara metanofulerena **3b** i 2',3'-dihidrofuranskog derivata C₆₀ **4b**

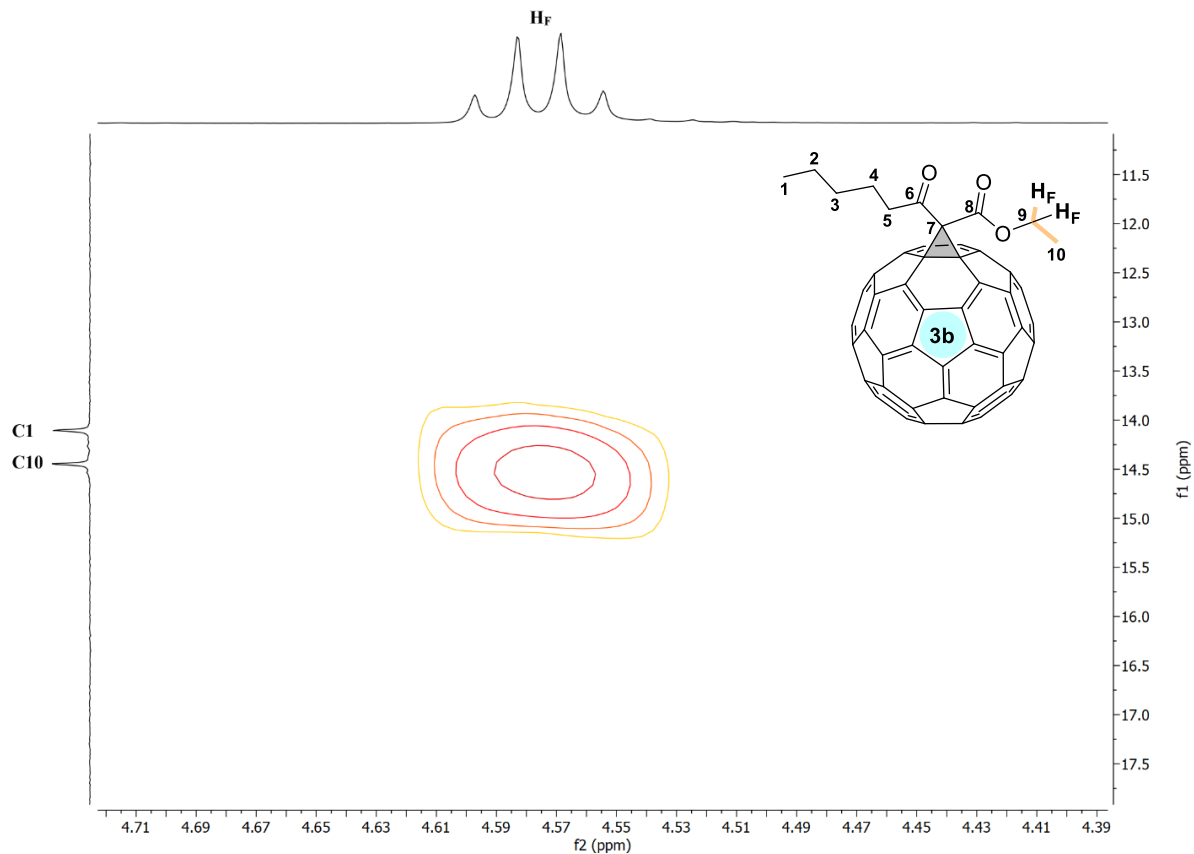
Slika 47. Ilustrativna uporedna analiza COSY spektara: (a) metanofulerena **3b** i (b) 2',3'-dihidrofuranskog derivata C₆₀ **4b**.



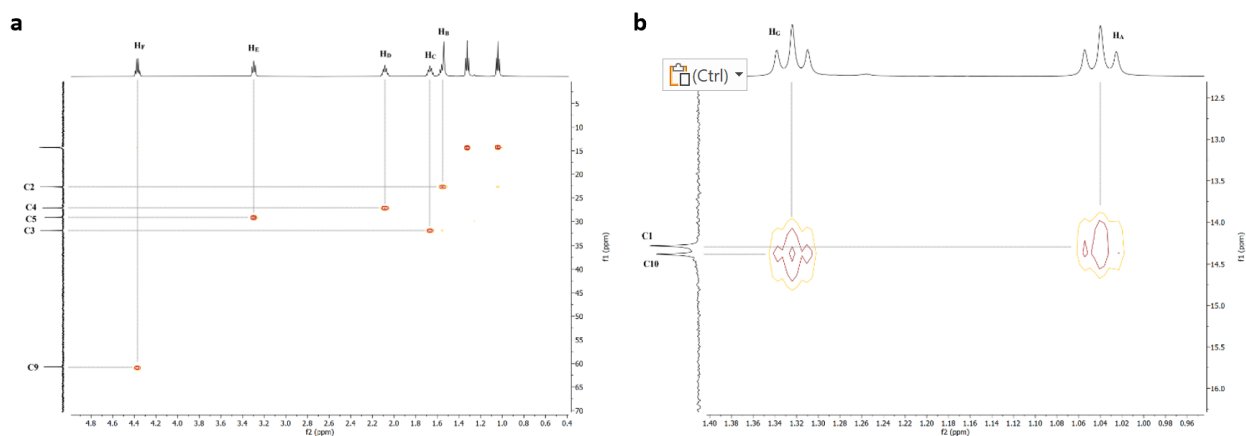
Slika 48. Ilustrativna analiza HSQC spektra jedinjenja **3b**.



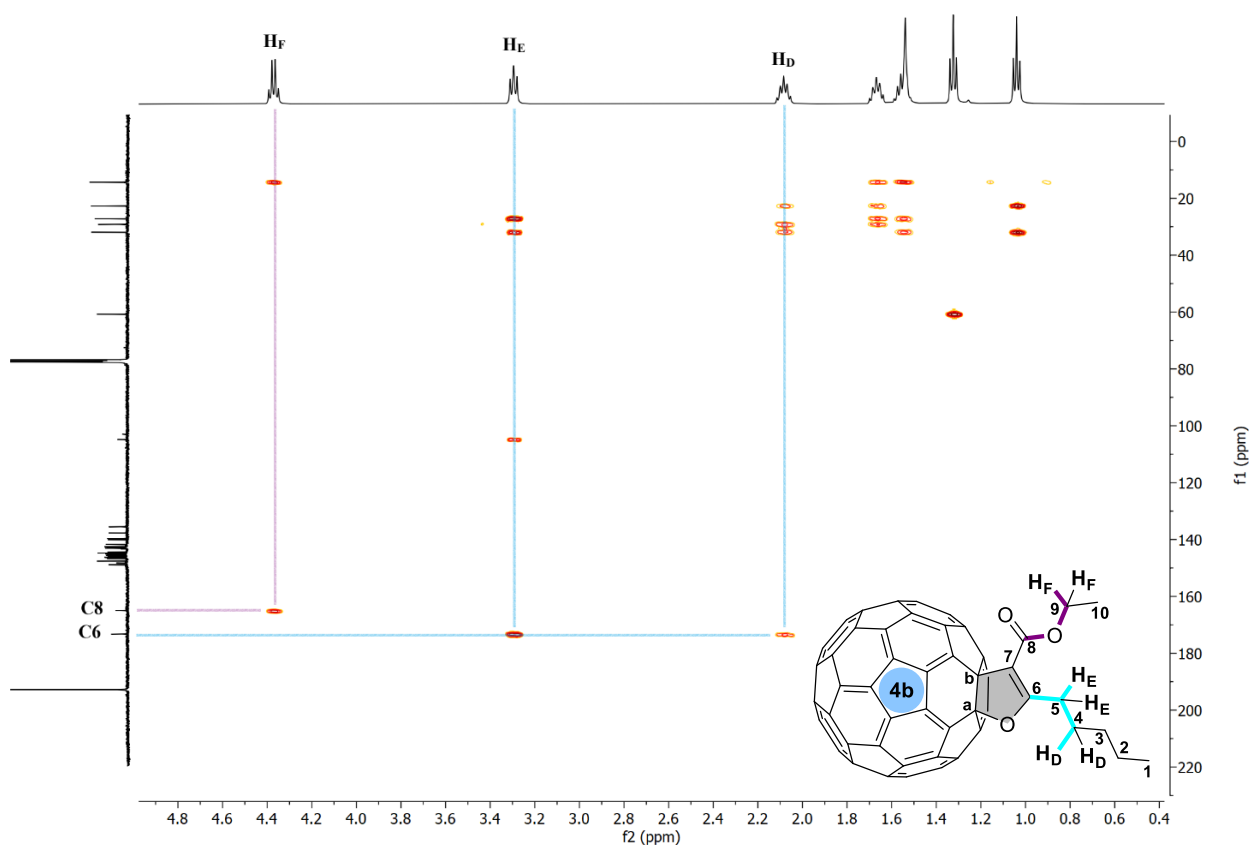
Slika 49. Ilustrativna analiza ^1H - ^{13}C HMBC spektra jedinjenja **3b**.



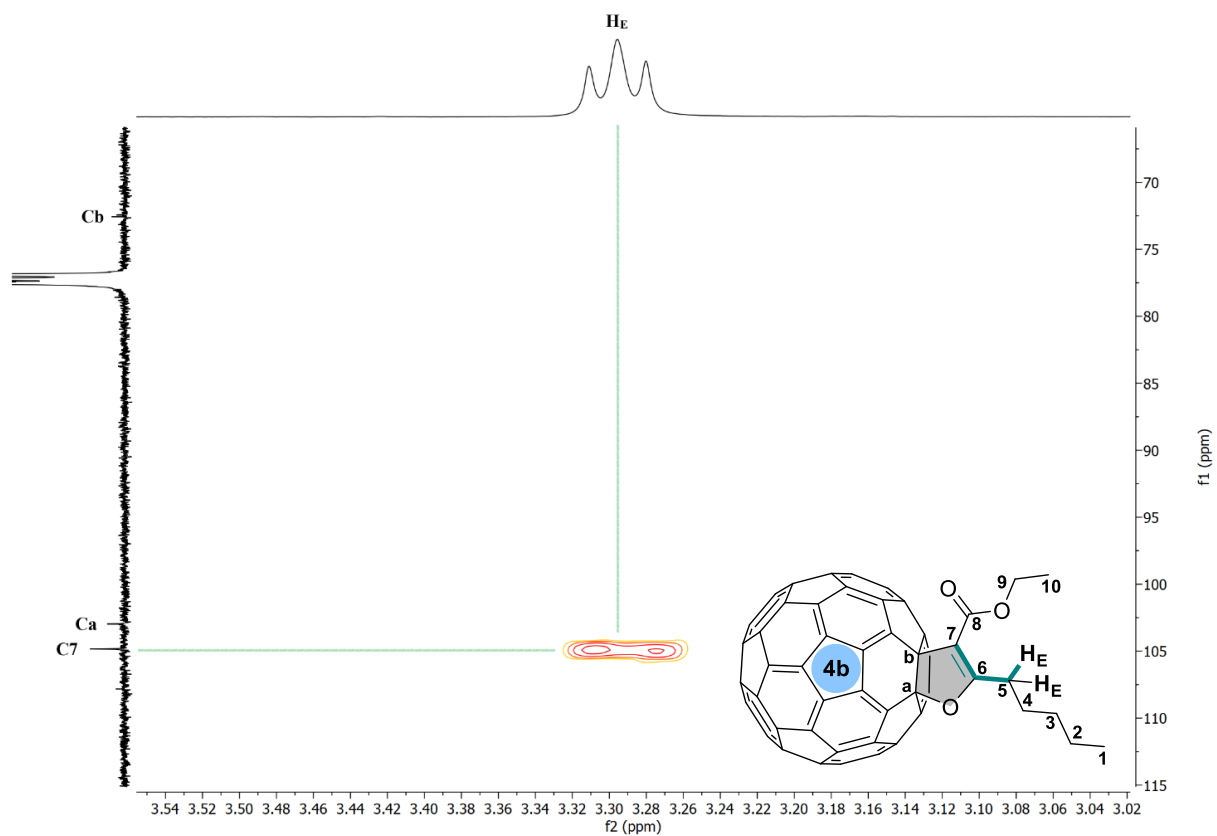
Slika 50. Ilustrativni prikaz asignacije atoma ugljenika **C10** na osnovu korelacije **C10**-**H_F** u ^1H - ^{13}C HMBC spektru jedinjenja **3b**.



Slika 51. Ilustrativni prikaz HSQC spektra: (a) jedinjenja **4b** i (b) asignacije ugljenikovih atoma **C1** i **C10** na osnovu korelacija sa odgovarajućim protonima **H_A** i **H_G** u HSQC spektru.



Slika 52. Ilustrativna analiza ^1H - ^{13}C HMBC spektra jedinjenja **4b**.

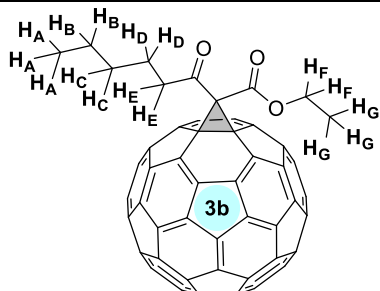


Slika 53. Ilustrativni prikaz asignacije atoma ugljenika **C7** na osnovu korelacije **C7–H_E** u ^1H – ^{13}C HMBC spektru jedinjenja **4b**.

Asignacija atoma vodonika i ugljenika jedinjenja 3b

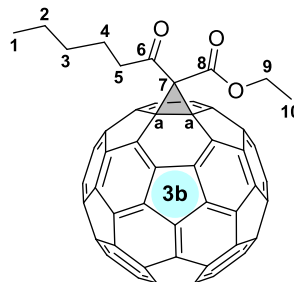
Na osnovu svih analiziranih spektara, asignirani su atomi vodonika (Tabela 11) i ugljenika (Tabela 12) u strukturi jedinjenja **3b**. Signale koje daju sp^2 -C atomi iz jezgra C_{60} nije bilo moguće precizno pripisati, usled njihovog međusobnog preklapanja i visoke molekulske simetrije. Nasuprot tome, dva sp^3 -C atoma iz istog jezgra C_{60} daju jedan, zajednički signal.

Tabela 11. Asignacija atoma vodonika



Atom	Signal [ppm]
HA	0,95 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H)
HB/ HC	1,47–1,40 (m, 4H)
HD	1,91 (quin, $J = 7,3$ Hz, 2H)
HE	3,23 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H)
HF	4,58 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H)
HG	1,50 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H)

Tabela 12. Asignacija atoma ugljenika

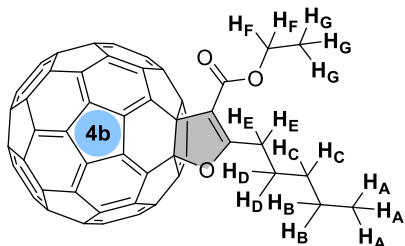


Atom	Signal [ppm]
C1	14,1
C2	22,6
C3	31,4
C4	23,8
C5	41,3
C6	196,6
C7	59,4
C8	164,2
C9	63,7
C10	14,4
sp^2-C iz C_{60}	145,81 145,49 145,40 145,37 145,33 (2C) 145,27 145,17 144,97 144,86 (3C) 144,71 144,70 144,00 143,98 143,31 143,25 143,17 (3C) 143,11 142,37 142,05 141,17 141,12 139,39 138,20
sp^3-Ca iz C_{60}	72,55 (2C)

Asignacija atoma vodonika i ugljenika jedinjenja **4b**

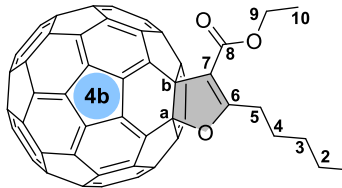
Na osnovu svih analiziranih spektara, asignirani su atomi vodonika (Tabela 13) i ugljenika (Tabela 14) u strukturi jedinjenja **4b**. Signale koje daju sp^2 -C atomi iz jezgra C_{60} nije bilo moguće precizno pripisati, usled njihovog međusobnog preklapanja i visoke molekulske simetrije.

Tabela 13. Asignacija atoma vodonika



Atom	Signal [ppm]
HA	1,04 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H)
HB/ H₂O	1,59–1,52 (m, 4H)
HC	1,70–1,64 (m, 2H)
HD	2,08 (quin, $J = 7,6$ Hz, 2H)
HE	3,30 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H)
HF	4,37 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H)
HG	1,32 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H)

Tabela 14. Asignacija atoma ugljenika



Atom	Signal [ppm]
C1	14,3
C2	22,7
C3	31,9
C4	27,1
C5	29,1
C6	173,2
C7	104,8
C8	164,9
C9	60,7
C10	14,4
sp^2-C iz C_{60}	148,8 147,5 146,7 146,4 146,3 146,2 (2C) 145,9 (2C) 145,6 145,4 145,2 145,0 144,7 144,4 143,0 (2C) 142,9 142,8 142,6 142,5 (2C) 141,8 141,7 140,1 139,6 137,7 135,5
sp^3-Ca iz C_{60}	102,9
sp^3-Cb iz C_{60}	72,5

4.11. Određivanje rastvorljivosti derivata fullerena u organskim rastvaračima

Za određivanje rastvorljivosti derivata C₆₀ korišćena je UV-Vis spektroskopija, jer ova jedinjenja poseduju karakteristične apsorpcione pojaseve u UV-Vis oblasti sa poznatim molarnim apsorptivnim koeficijentima. Primena *Lambert-Beer*-ovog zakona omogućila je kvantitativno određivanje koncentracije zasićenih rastvora, dok visoka osetljivost metode obezbeđuje pouzdana merenja čak i pri veoma niskim koncentracijama tipičnim za fulerene. Pored toga, jednostavnost izvođenja, nereaktivnost i brzina analize čine UV-Vis spektroskopiju metodom izbora za ovu vrstu ispitivanja.^[208]

Zasićeni rastvori ispitivanih derivata C₆₀ pripremljeni su dodavanjem derivata **3b**, **4b**, **4g** ili **23b** u odgovarajući rastvarač (hloroform ili toluen) tako da se nisu u potpunosti rastvorili mešanjem uz sonikaciju (10 min.), a zatim pomoću magnetne mešalice na sobnoj temperaturi 24 h, u mraku. Nakon uspostavljanja ravnoteže, nerastvoreni višak jedinjenja smo uklonili filtracijom kroz PTFE membranu (0,2 µm), čime je dobijen bistri supernatant koji je korišćen kao zasićeni rastvor za dalja UV-Vis merenja. Vrednosti apsorbanci zasićenih rastvora ispitivanih jedinjenja bile su preko 5.

Apsorbance rastvora metanofullerena **3b** merene su na 426 nm, dok su za rastvore 2',3'-dihidrofuranskih derivata C₆₀ **4b**, **4g** i difulerenskog 2',3'-dihidrofuranskog derivata **23b** merenja sprovedena na 429 nm. Izabrane talasne dužine odgovaraju položaju najintenzivnijih i najoštrijih apsorpcionih maksimuma u vidljivom delu spektra, čime je obezbeđena najveća tačnost i osetljivost pri određivanju rastvorljivosti.

4.11.1. Postupak određivanja rastvorljivosti u hlороformu

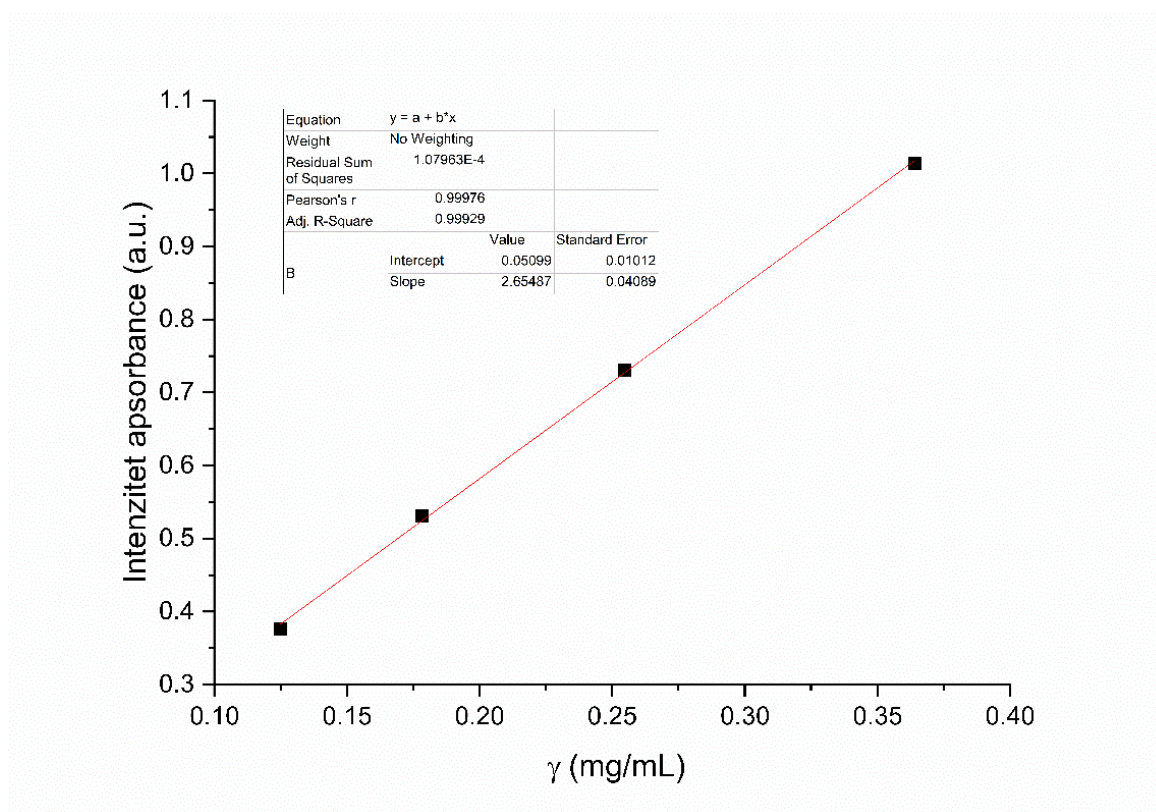
Rastvorljivost jedinjenja **3b** i **4b** određena je pomoću UV-Vis spektroskopije na sledeći način: pripremljena je standardna serija rastvora od četiri ili šest različitih koncentracija, kao i zasićeni rastvor. Snimljeni su UV-Vis spektri svih uzoraka, a obrađeni podaci su prikazani grafikom zavisnosti intenziteta apsorbance (A) od masene koncentracije (γ). Standardni rastvori su napravljeni tako da imaju intenzitet apsorbance u intervalu od 0,3 do 1,0, dok zasićeni rastvor mora biti razblažen kako bi njegov intenzitet apsorbance bio u pomenutom opsegu.

Jedinjenje 3b

Priprema početnog rastvora γ₀: Odmereno je 2,6 mg jedinjenja **3b** i rastvoreno u 2 mL hlороforma, zatim je rastvor prenesen u normalni sud i dopunjen hlороforom do zapremine od 5 mL. Intenzitet apsorbance početnog rastvora γ₀ bio je izvan navedenog opsega (0,3–1,0).

Priprema serije standardnih rastvora: Rastvor γ₁ je pripremljen razblaživanjem 3,5 mL rastvora γ₀ do 5 mL u normalnom sudu (5 mL) dodatkom hlороforma, a svaki naredni rastvor pripremljen je na isti način, razblaživanjem prethodnog rastvora.

Tabela 15. Koncentracije (γ) i odgovarajuće apsorbancije (A ^{426nm}) standardnih rastvora.		
Standardni rastvor	γ (mg mL ⁻¹)	A ^{426nm}
1	0,3640	1,014
2	0,2548	0,731
3	0,1784	0,531
4	0,1249	0,376



Slika 54. Grafik zavisnosti intenziteta apsorbance (a.u.) od masene koncentracije (mg mL^{-1}) za jedinjenje **3b**.

Priprema ispitivanog rastvora: Zasićeni rastvor je centrifugiran, supernatant je izdvojen i razblažen. Odmereno je 80 μL supernatanta i razblaženo dodatkom hloroforma do 10 mL u normalnom sudu (10 mL) kako bi se dobio rastvor na koji smo mogli da primenimo *Lambert-Beer*-ov zakon za određivanje koncentracije, jer je zasićeni rastvor jako obojen. Tako dobijeni rastvor imao je intenzitet apsorbance 0,725 i njegova masena koncentracija bila je $0,2539 \text{ mg mL}^{-1}$.

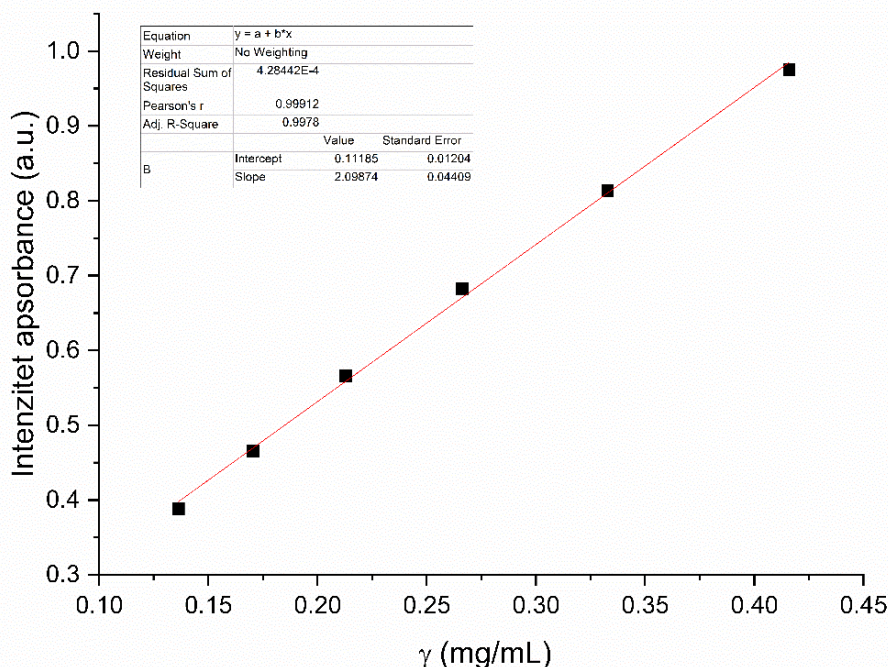
Određeno je da je rastvorljivost jedinjenja **3b** u hloroformu $31,74 \text{ mg mL}^{-1}$.

Jedinjenje **4b**

Priprema početnog rastvora γ_0 : Odmereno je 2,6 mg jedinjenja **4b** i rastvoreno u 2 mL hloroforma, zatim je rastvor prenesen u normalni sud i dopunjen hloroformom do zapremine od 5 mL. Intenzitet apsorbance početnog rastvora γ_0 bio je izvan navedenog opsega (0,3–1,0).

Priprema serije standardnih rastvora: Rastvor γ_1 pripremljen je razblaživanjem 4 mL rastvora γ_0 do 5 mL u normalnom sudu (5 mL) dodatkom hloroforma, a svaki naredni rastvor pripremljen je na isti način, razblaživanjem prethodnog rastvora.

Tabela 16. Koncentracije (γ) i odgovarajuće apsorbancije ($A^{429\text{nm}}$) standardnih rastvora.		
Standardni rastvor	$\gamma \text{ (mg mL}^{-1}\text{)}$	$A^{429\text{nm}}$
1	0,4160	0,975
2	0,3328	0,814
3	0,2662	0,683
4	0,2130	0,566
5	0,1704	0,466
6	0,1363	0,388



Slika 55. Grafik zavisnosti intenziteta apsorbance (a.u.) od masene koncentracije (mg mL^{-1}) za jedinjenje **4b**.

Priprema ispitivanog rastvora: Zasićeni rastvor je centrifugiran, supernatant je uzet i razblažen. Odmereno je 300 μL supernatanta i razblaženo dodatkom hloroforma do 10 mL u normalnom sudu (10 mL) kako bi se dobio rastvor na koji smo mogli da primenimo *Lambert-Beer*-ov zakon za određivanje koncentracije, jer je zasićeni rastvor jako obojen. Tako dobijeni rastvor imao je intenzitet apsorbance 0,625 i njegova masena koncentracija bila je $0,2445 \text{ mg mL}^{-1}$.

Određeno je da je rastvorljivost jedinjenja **4b** u hloroformu $8,15 \text{ mg mL}^{-1}$.

4.11.2. Postupak određivanja rastvorljivosti u toluenu

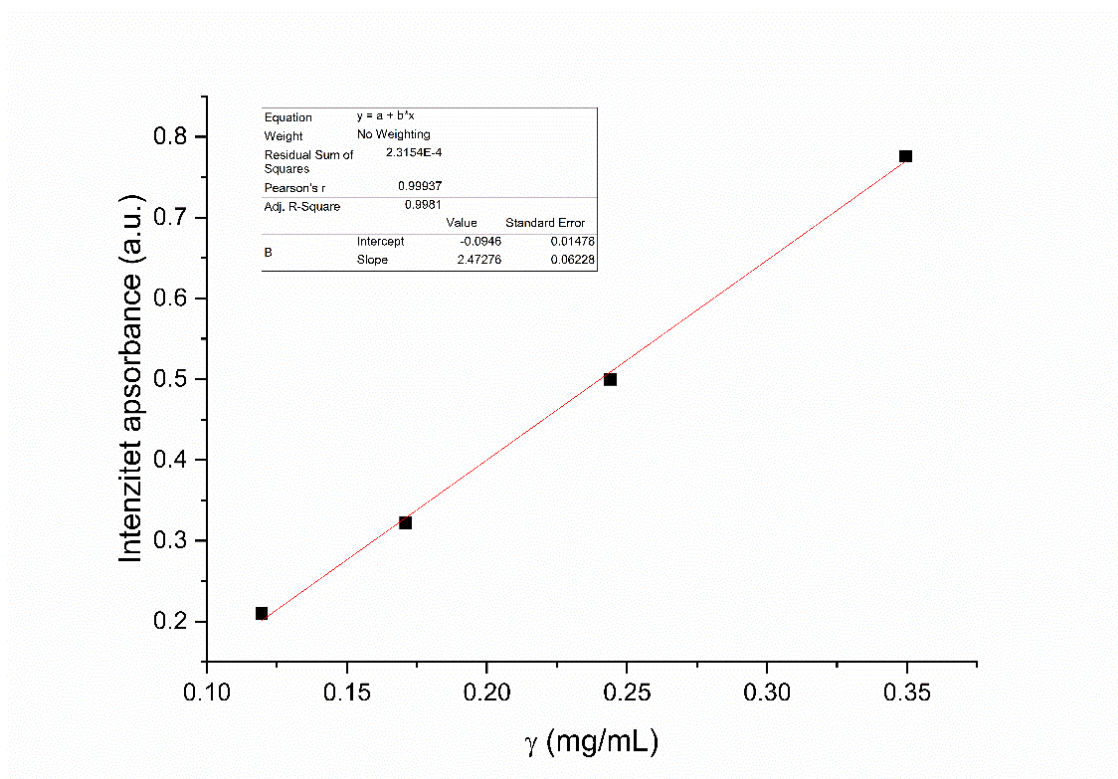
Rastvorljivost jedinjenja **4g** i **23b** određena je pomoću UV-Vis spektroskopije na sledeći način: pripremljena je standardna serija rastvora od četiri različite koncentracije i zasićeni rastvor. Snimljeni su UV-Vis spektri svih uzoraka, a obrađeni podaci su prikazani grafikom zavisnosti intenziteta apsorbancije (A) od masene koncentracije (γ). Standardni rastvori su napravljeni tako da imaju intenzitet apsorbance u intervalu od 0,1 do 0,8, dok zasićeni rastvor mora biti razblažen kako bi njegov intenzitet apsorbance bio u pomenutom opsegu.

Jedinjenje **4g**

Priprema početnog rastvora γ_0 : Odmereno je 2,5 mg jedinjenja **4g** i rastvoreno u 2 mL toluena, zatim je rastvor prenesen u normalni sud i dopunjen toluenom do zapremine od 5 mL. Intenzitet apsorbance početnog rastvora γ_0 bio je izvan navedenog opsega (0,1–0,8).

Priprema serije standardnih rastvora: Rastvor γ_1 pripremljen je razblaživanjem 3,5 mL rastvora γ_0 do 5 mL u normalnom sudu (5 mL) dodatkom toluena, a svaki naredni rastvor pripremljen je na isti način, razblaživanjem prethodnog rastvora.

Tabela 17. Koncentracije (γ) i odgovarajuće apsorbancije ($A^{429\text{nm}}$) standardnih rastvora.		
Standardni rastvor	γ (mg mL ⁻¹)	$A^{429\text{nm}}$
1	0,3496	0,776
2	0,2440	0,500
3	0,1710	0,322
4	0,1196	0,210



Slika 56. Grafik zavisnosti intenziteta apsorbance (a.u.) od masene koncentracije (mg mL⁻¹) za jedinjenje **4g**.

Priprema ispitivanog rastvora: Zasićeni rastvor je centrifugiran, supernatant je izdvojen i razblažen. Odmereno je 25 μL supernatanta i razblaženo dodatkom toluena do 10 mL u normalnom sudu (10 mL) kako bi se dobio rastvor na koji smo mogli da primenimo *Lambert-Beer*-ov zakon za određivanje koncentracije, jer je zasićeni rastvor jako obojen. Tako dobijeni rastvor imao je intenzitet apsorbance 0,281 i njegova masena koncentracija bila je 0,15 mg mL⁻¹.

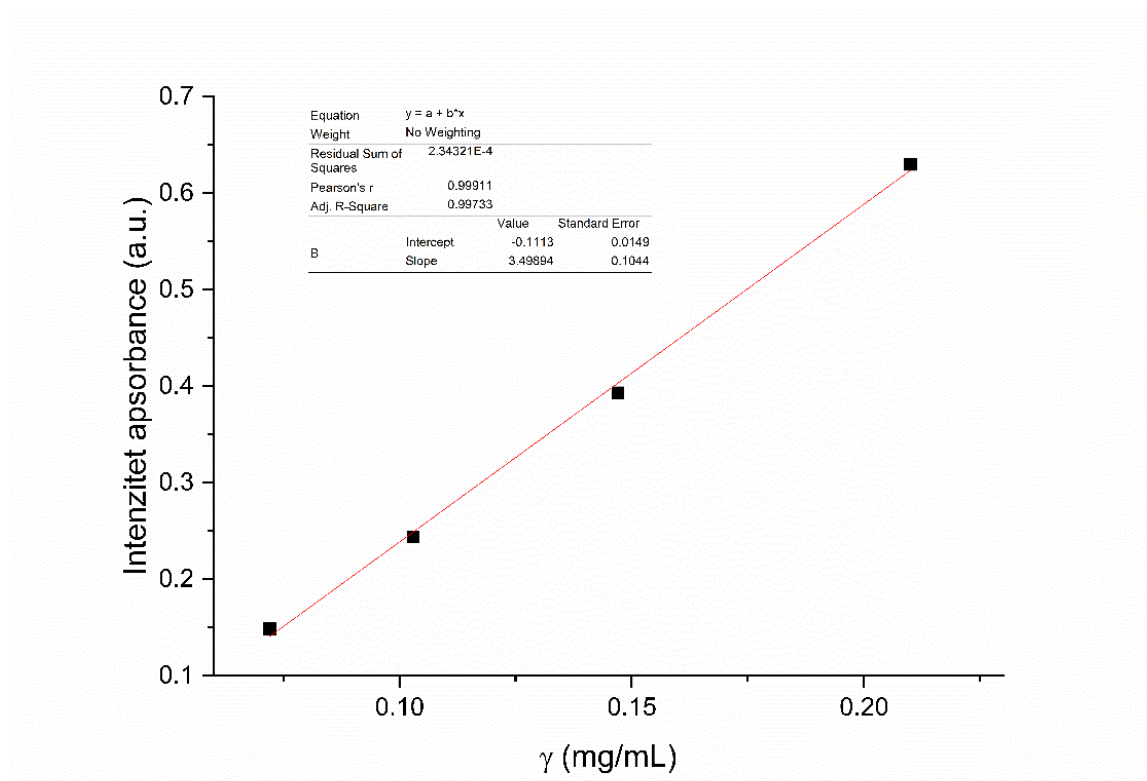
Određeno je da je rastvorljivost jedinjenja **4g** u toluenu 60 mg mL⁻¹.

Jedinjenje **23b**

Priprema početnog rastvora γ_0 : Odmereno je 1,5 mg jedinjenja **23b** i rastvoreno u 2 mL toluena, zatim je rastvor prenet u normalni sud i dopunjen toluenom do zapremine od 5 mL. Intenzitet apsorbance početnog rastvora γ_0 bio je izvan navedenog opsega (0,1–0,8).

Priprema serije standardnih rastvora: Rastvor γ_1 pripremljen je razblaživanjem 3,5 mL rastvora γ_0 do 5 mL u normalnom sudu (5 mL) dodatkom toluena, a svaki naredni rastvor pripremljen je na isti način, razblaživanjem prethodnog rastvora.

Tabela 18. Koncentracije (γ) i odgovarajuće apsorbancije ($A^{429\text{nm}}$) standardnih rastvora.		
Standardni rastvor	γ (mg mL ⁻¹)	$A^{429\text{nm}}$
1	0,2100	0,630
2	0,1470	0,393
3	0,1029	0,244
4	0,0720	0,149



Slika 57. Grafik zavisnosti intenziteta apsorbance (a.u.) od masene koncentracije (mg mL⁻¹) za jedinjenje **23b**.

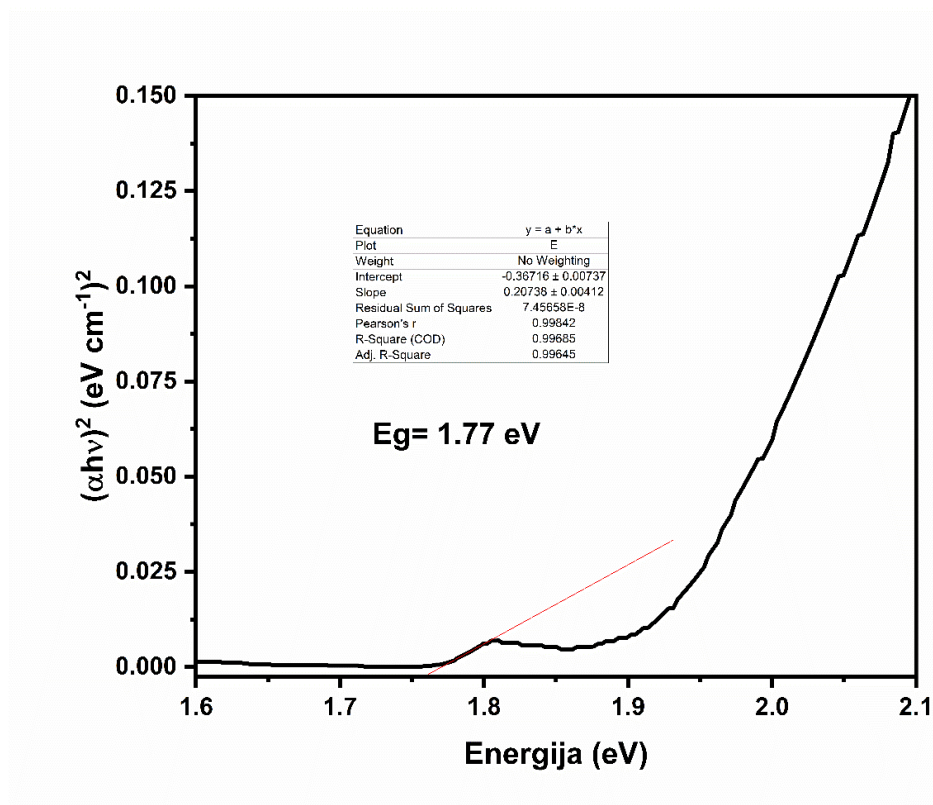
Priprema ispitivanog rastvora: Zasićeni rastvor je centrifugiran, supernatant je izdvojen i razblažen. Odmereno je 500 μL supernatanta i razblaženo dodatkom toluena do 10 mL u normalnom sudu (10 mL) kako bi se dobio rastvor na koji smo mogli da primenimo *Lambert-Beer*-ov zakon za određivanje koncentracije, jer je zasićeni rastvor jako obojen. Tako dobijeni rastvor imao je intenzitet apsorbance 0,378 i njegova masena koncentracija bila je 0,14 mg mL⁻¹.

Određeno je da je rastvorljivost jedinjenja **23b** u toluenu 2,8 mg mL⁻¹.

4.12. Određivanje energije HOMO-LUMO razmaka (E_g) *Tauc*-ovom metodom

Energija HOMO-LUMO razmaka (E_g) ispitivanih materijala **4b**, **4e–g**, **C₆₀ 1**, PCBM određena je primenom *Tauc*-ove metode (Poglavlje 3.4.3., tabela 5), koja se zasniva na analizi zavisnosti koeficijenta apsorpcije (α) od energije fotona ($h\nu$). Koeficijent apsorpcije (α) izračunat je na osnovu eksperimentalno dobijenih UV-Vis apsorpcionih spektara u toluenu, korišćenjem relacije $\alpha = 2,303A/d$, gde je A apsorbancia, a d dužina putanje svetlosti kroz uzorak (1 cm). *Tauc*-ova relacija povezuje apsorpciju sa energijom fotona prema izrazu $(\alpha h\nu)^\gamma = A(h\nu - E_g)$, gde A predstavlja konstantu proporcionalnosti, dok eksponent γ zavisi od prirode elektronskog prelaza: $\gamma = 1/2$ za direktne dozvoljene prelaze, $\gamma = 2$ za indirektno dozvoljene prelaze. Vrednost E_g za fuleren **C₆₀** i njegove derivate obično se definiše na osnovu direktnih prelaza, odnosno kao razlika između LUMO i HOMO

nivoa. Ipak, u ovom radu je, zbog boljeg uklapanja eksperimentalnih podataka, za određivanju E_g uzeta vrednost $\gamma = 2$ i konstruisan grafik zavisnosti $(\alpha h\nu)^2$ od energije fotona ($h\nu$). Vrednost E_g dobijena je ekstrapolacijom linearnog dela krive na osu energija (Slika 58 i prilog 1, poglavlje 1.5.).^{[182] [183] [184]}



Slika 58. Određivanje energije HOMO-LUMO razmaka (E_g) iz apsorpcionih podataka jedinjenja **4g** u toluenu korišćenjem *Tauc*-ove metode.

4.13. Proračuni elektronskih struktura derivata fullerena C_{60} **3a–d** i **4a–d**

Prateći utemeljenu proceduru za proračune elektronskih struktura derivata fullerena, optimizacija geometrije^{[209] [210] [211]} za sintetisane metanofulere **3a–d** i 2',3'-dihidrofuranske derivate fullerena C_{60} **4a–d** izvršena je korišćenjem PBE (*Perdew-Burke-Ernzerhof*) funkcionala za razmenu i korelaciju elektrona^[212]. Kao bazni skup primenjen je 6-311G(d,p), koji pruža pouzdanu aproksimaciju elektronske gustine za složene sisteme poput derivata fullerena. Svi kvantnohemijski proračuni realizovani su pomoću softverskog paketa Gaussian 09^[200]. Radi uštede računarskog vremena, geometrija alkil-lanaca podešena je u najstabilniju cik-cak konformaciju, dok dodatna konformaciona pretraga mogućih varijanti alkil-lanaca nije sprovedena. Elektronska svojstva ispitivanih jedinjenja, uključujući analizu sastava *Becke*-ovih orbitala^[213] i određivanje *Mayer*-ovog reda veze^[185], analizirana su na osnovu talasnih funkcija izračunatih na PBE/PBE/6-311G(d,p) nivou teorije, korišćenjem softvera Multiwfn (verzija 3.6)^[214].

Tabela 19. Apsolutne i relativne energije metanofulerena **3a–d** i 2',3'-dihidrofuranskih derivata **C₆₀ 4a–d**

Jedinjenje	Apsolutna energija (a.u.) ^a	Relativna energija (kcal mol ⁻¹)
3a	-2821,242162	8,10
4a	-2821,255063	0,00
3b	-2899,775084	8,13
4b	-2899,788036	0,00
3c	-2978,307885	8,16
4c	-2978,320892	0,00
3d	-3056,840681	8,20
4d	-3056,853742	0,00

^aEnergije elektrona izračunate metodom PBEPBE/6-311G(d,p)

4.14. Priprema uzoraka za ispitivanja na tankom sloju

Priprema uzoraka za *spin-coating* (premazivanje rotacijom) sprovedena je na sledeći način. Sve staklene podloge prethodno su podvrgnute višestepenom procesu čišćenja. Najpre je izvršena ultrazvučna obrada u deterdžentu tokom 15 minuta, nakon čega su supstrati temeljno isprani dejonizovanom (DI) vodom i osušeni strujom azota (N₂). Nakon toga sledila je ultrazvučna obrada u izopropanolu u trajanju od 2 minuta, ponovno sušenje u struji azota, pa uranjanje u aceton na 2 minuta, nakon čega je usledilo još jedno sušenje azotom. Posle ovih tretmana, supstrati su isprani etanolom, osušeni azotom i na kraju izloženi UV-ozon tretmanu u trajanju od 18 minuta.

U našem istraživanju, za nanošenje sloja korišćena je metoda *spin-coating*-a. Rastvor derivata fulerena u toluenu pripreman je dan ranije u koncentraciji od 4 mg mL⁻¹. Rastvor je ostavljan da se meša na grejnoj ploči na 45 °C tokom 5 sati i 15 minuta pre samog nanošenja. Za veće staklene pločice (supstrate) dimenzija 2 × 2 cm², korišćeno je 150 µL rastvora, što je bilo dovoljno da se prekrije cela površina, dok je za staklene supstrate dimenzija 2 × 1 cm² korišćeno 80 µL. *Spin-coating* je izvođen u jednom koraku, pri brzini od 3000 obrtaja u minuti (rpm) tokom 30 sekundi za svaki uzorak. Nakon toga, uzorci su ostavljani da se suše na grejnoj ploči na 45 °C u trajanju od 1 minuta i bili su spremni za dalja ispitivanja.

4.15. Ispitivanje elektrohemijskih osobina materijala i interfejsa elektrohemijom impedansnom spektroskopijom

Impedansa je merena primenom napona naizmenične struje (AC) sa pomerajem jednosmerne struje (DC) na elektrohemijsku ćeliju, pri čemu je ispitivani materijal služio kao radna elektroda. Struja koja je prolazila kroz ćeliju potom je merena. Dobijeni rezultati su zatim analizirani pomoću ekvivalentnih električnih kola, koja su se sastojala od različitih električnih elemenata i predstavljala materijale i međupovršine elektrohemijske ćelije koja je ispitivana. Na ovaj način iz eksperimentalnih spektara mogli su se izdvojiti fizički značajni parametri i dobiti uvid u mehanizme prenosa naelektrisanja i međupovršinske procese u ispitivanoj ćeliji. Za EIS merenja, elektrohemijska ćelija je sastavljena korišćenjem vodenog rastvora koji je sadržao: 5·10⁻⁴ mol dm⁻³ K₃[Fe(CN)₆], 5·10⁻⁴ mol dm⁻³ K₄[Fe(CN)₆] i 0,1 mol dm⁻³ KCl kao elektrolit. Pomoćna (kontra) elektroda bila je platinska mrežica.

4.16. Ispitivanje elektrohemijskih osobina sintetisanih derivata fulerena C₆₀ cikličnom voltametrijom

Ciklična voltametrija sintetisanih derivata fulerena u rastvoru sprovedena je na sobnoj temperaturi, u atmosferi argona. Tetrabutilamonijum-heksafluorofosfat, u koncentraciji od 0,1 M, korišćen je kao pomoćni elektrolit. Kao rastvarač korišćena je smeša o-dihlorbenzena i dimetilformamida u zapreminskom odnosu 10:1 ili 100:1. Referentna elektroda bila je Ag/AgCl, dok je elektroda od staklastog ugljenika korišćena kao radna elektroda. Brzina skeniranja bila je 50 mV s⁻¹.

Ispitivanje tankog filma sintetisanih jedinjenja na FTO podlozi sprovedeno je takođe korišćenjem CV eksperimenata. Elektrolit koji je korišćen za ovu vrstu CV eksperimenata bio je vodeni rastvor koji

je sadržao $5 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³ K₃[Fe(CN)₆], $5 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³ K₄[Fe(CN)₆] i 0,1 mol dm⁻³ KCl. Voltametrijsko skeniranje je obuhvatalo opseg od -1 do 1 V. U ovom eksperimentu, uzorci u obliku tankih filmova na FTO podlozi bili su povezani kao radna elektroda, platinasta mrežica je korišćena kao pomoćna (kontra) elektroda, dok je referentna elektroda bila Ag/AgCl. Sva merenja su izvedena u inertnoj atmosferi, prođuvavanjem struje azota kroz sistem, u trajanju od 10 minuta.

4.17. Ispitivanje termodinamičkih i kinetičkih parametara kompleksiranja izotermalnom titracionom kalorimetrijom

U svakoj od titracija, 25 injekcija od 0,97 μL (difulerenski molekul → [10]CPP) ili 1,95 μL ([10]CPP → difulerenski molekul) dodavano je iz kompjuterski kontrolisanog mikrošprica od 50 μL u odgovarajuće rastvore u mernoj ćeliji, sa intervalom od 200 sekundi između injekcija i brzinom mešanja od 350 rpm. Svi ITC eksperimenti izvođeni su na temperaturi od 25 °C. Prva merenja nisu uzimana u obzir kako bi se eliminisao efekat difuzije titranta kroz vrh šprica tokom procesa izjednačavanja. Promena toplote koja je pratila dodavanje gosta u rastvarač oduzeta je iz sirovih rezultata pomoću softvera AFFINImeter, koristeći parametar prilagođavanja Q_{dil} [cal mol⁻¹]. Korišćene koncentracije difulerenski molekula bile su 3,5 mM u špricu i 0,035 mM u mernoj ćeliji. Za [10]CPP, koncentracija je uvek bila 0,35 mM u špricu i u mernoj ćeliji. Svaki eksperiment je izveden duplo, a eksperimentalni podaci su uklopljeni u teorijsku titracionu krivu pomoću softvera AFFINImeter, pri čemu su ΔH (promena entalpije u kcal mol⁻¹), K_a (konstanta asocijacije u M⁻¹) i n (stehiometrija) korišćeni kao podesivi parametri.

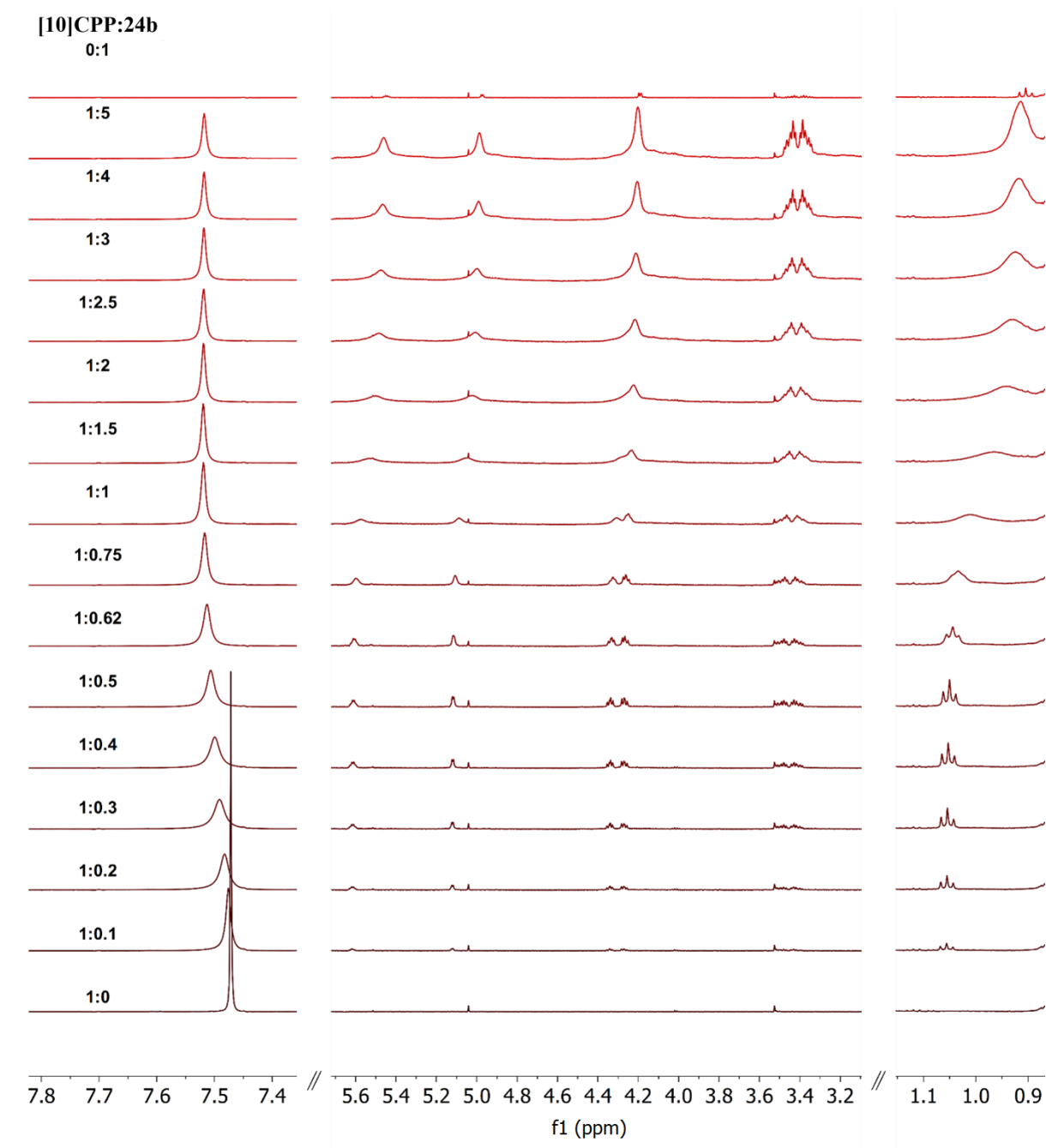
Termodinamički parametri su izračunati pomoću jednačine:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \cdot \ln K_a$$

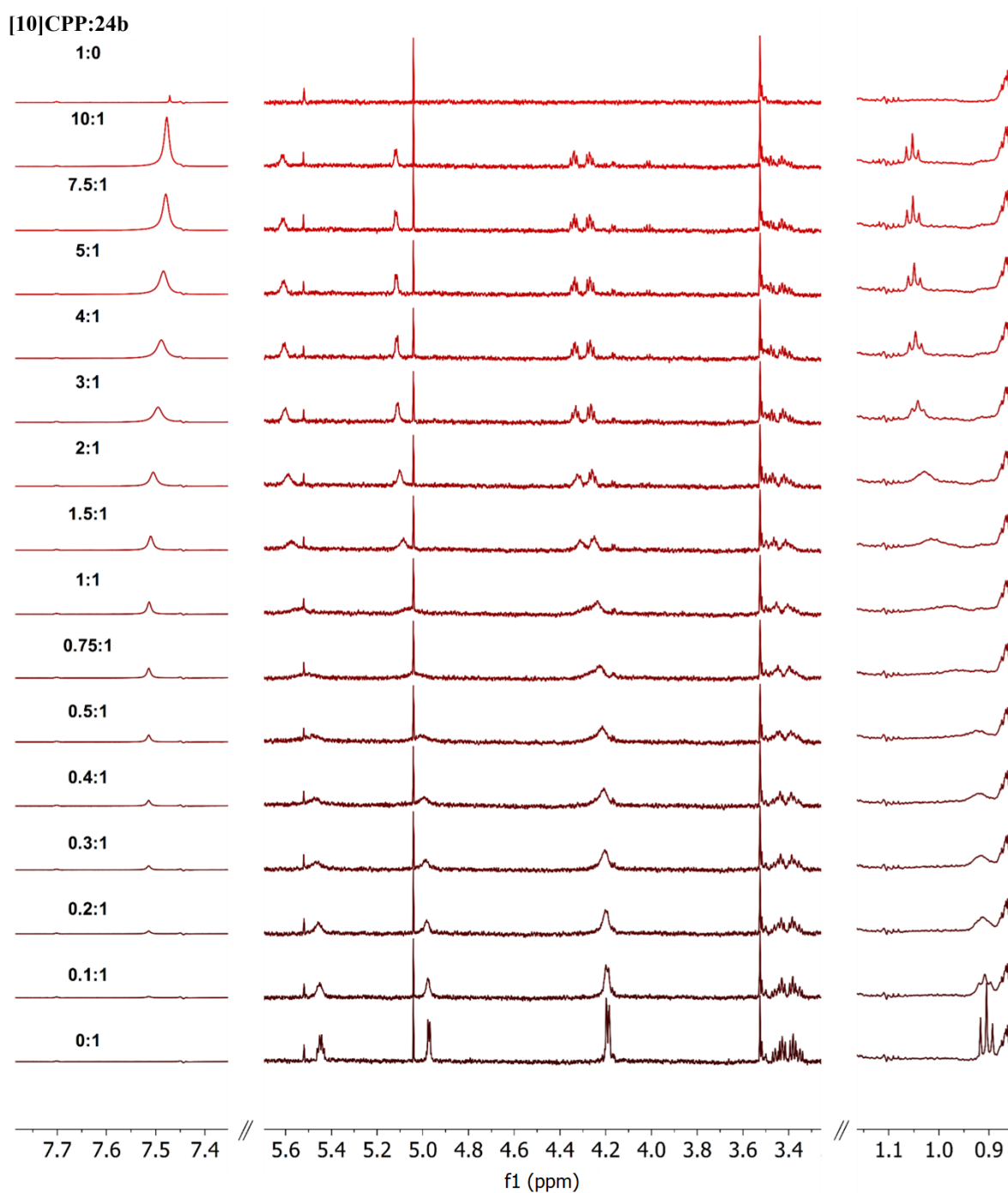
ΔG : promena slobodne energije; ΔH : promena entalpije; ΔS : promena entropije; T : apsolutna temperatura; R : univerzalna gasna konstanta.

4.18. Ispitivanje kompleksiranja jedinjenja **24b** i [10]CPP-a NMR titracijama

NMR titracije izvođene su dodavanjem rastvora [10]CPP-a u porcijama u rastvor difulerenskog molekula **24b**, ili obrnuto, pri čemu su odgovarajuće koncentracije date u podnaslovima slika 60 i 61. NMR spektri titracija zabeleženi su na spektrometru BRUKER Avance 600 (¹H: 600 MHz), a hemijska pomeranja data su u ppm i prikazana u odnosu na interni standard TMS.



Slika 59. ^1H NMR spektar (600 MHz, $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$, sobna temperatura) titracije **24b** $\rightarrow$ [10]CPP sa koncentracijama $C(\text{24b}) = 0,00\text{--}1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ i $C([\text{10}]\text{CPP}) = 2,33\text{--}3,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, koji prikazuje pomeranja kao i proširenje signala [10]CPP-a (oko 7,5 ppm) i signala jedinjenja **24b** (u opsegu od 0,9 do 5,6 ppm).



Slika 60. ^1H NMR spektri (600 MHz, $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$, sobna temperatura) titracije $[10]\text{CPP} \rightarrow 24\text{b}$ sa koncentracijama $C([10]\text{CPP}) = 0,0\text{--}1,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ i $C(24\text{b}) = 1,75\text{--}3,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, koji prikazuju hemijska pomeranja kao i proširenje signala $[10]\text{CPP}$ -a (oko 7,5 ppm) i signala jedinjenja 24b (u opsegu od 0,9 do 5,6 ppm).

5. Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije sintetisano je i potpuno okarakterisano 18 novih derivata C_{60} , metanofulerena i 2',3'-dihidrofuranskih derivata C_{60} . Ispitana je njihova rastvorljivost u organskim rastvaračima, a zatim i njihove optoelektronske osobine. Elektronske osobine proučavane su apsorpcionom spektroskopijom, DFT proračunima i cikličnom voltametrijom. Nanošenjem tankih filmova sintetisanih monostrukturnih na odgovarajuće supstrate analizirane su površinske karakteristike i ispitano je elektrohemijsko ponašanje primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije. Formiranje supramolekulskih kompleksa između difulerenskih molekula i [10]cikloparafenilena potvrđeno je izotermalnom titracionom kalorimetrijom, dok su eksperimenti titracije pomoću NMR-a pružili dodatne informacije o stehiometriji vezivanja.

U cilju postizanja selektivne sinteze metanofulerena i 2',3'-dihidrofuranskih derivata C_{60} adicijom β -ketoestara na fuleren C_{60} , tokom ovog rada sintetisano je osam različitih β -ketoestara. Prvu seriju činili su komercijalno dostupan etil-3-oksoheksanoat (**2a**) i etil-3-oksoalkanoati sa alifatičnim nizovima od pet, sedam i devet C-atoma **2b–d**, drugu seriju β -ketoestri koji kao alkoholnu komponentu sadrže različite izohexsid (1,4:3,6-dianhidrohexitol)-mononitrate **2e–g**, a treću seriju *bis*(β -ketoestri) povezani izosorbidom ili izomanidom kao šećernim jedinicama **2h,i**. *Bingel-Hirsch*-ovom reakcijom β -ketoestara **2a–g** na fuleren C_{60} dobijeno je sedam metanofulerena **3a–g** u prinosima od 30-44%, dok su u reakciji C_{60} sa *bis*(β -ketoestrima) **2h,i** dobijena dva premošćena difulerenska derivata sa ciklopropanskim adendima **24a,b** u prinosima od 15% i 14%. Za optimizaciju reakcionih uslova i proučavanje mehanizma nastanka 2',3'-dihidrofuranskih derivata C_{60} korišćen je etil-3-oksooktanoat (**2b**). Dodatkom TEMPO-a (2 ekv.) postignuto je povećanje prinosa, pa je [3+2] cikloadicijom β -ketoestara **2a–g** na C_{60} dobijeno sedam 2',3'-dihidrofuranskih derivata C_{60} **4a–g** u prinosima od 36-60%. *Bis*(β -ketoestar) **2h** upotrebljen je za optimizaciju reakcionih uslova za dobijanje difulerenskih 2',3'-dihidrofuranskih derivata. Sintetisana su dva difulerenska 2',3'-dihidrofuranska derivata **23a,b** u prinosima od 24% i 23%.

Svi sintetisani derivati C_{60} pokazali su značajno bolju rastvorljivost u organskim rastvaračima, u odnosu na fuleren C_{60} . Ispitivanje elektrohemijskih osobina rastvora derivata C_{60} cikličnom voltametrijom utvrđeno je da se funkcionalizacijom fullerena C_{60} zadržavaju njegove elektron-akceptorske sposobnosti. Zaključeno je da ove osobine vrlo malo zavise od prirode prstena koji je direktno vezan za jezgro C_{60} . Elektrohemijska i spektroskopska ispitivanja ponašanja 2',3'-dihidrofuranskih derivata C_{60} na tankom filmu ukazala su na povoljan raspored HOMO-LUMO nivoa, nisku hrapavost površina i poboljšane osobine prenosa naelektrisanja. Takođe, ispitivanja supramolekulskog uređivanja difulerenskih derivata sa [10]cikloparafenilenom pokazala su građenje stabilnih supramolekulskih kompleksa u različitim stehiometrijskim odnosima. Difulerenski 2',3'-dihidrofuranski derivati **23a,b** grade komplekse 1:1 ([10]CPP $\rightarrow$ difulerenski molekuli) i 2:1 (([10]CPP) $_2$ $\rightarrow$ difulerenski molekuli), dok je kod premošćenih difulerenskih derivata sa ciklopropanskim adendima **24a,b** moguće formiranje i 1:2 ([10]CPP $\rightarrow$ (difulerenski molekuli) $_2$) kompleksa ili linearnih oligomera.

U okviru ove doktorske disertacije uspešno je razvijen nov pristup potencijalnim elektron-akceptorima za perovskitne solarne ćelije. Razvijeni su novi reakcioni uslovi za selektivnu sintezu strukturno izomernih derivata C_{60} , koji se sastoje od kovalentno povezanih elektron-akceptorskih supstrata. Na taj način sintetisani su i difulerenski derivati sa šećernim komponentama kao mostovima, čije elektronske osobine nisu narušene u poređenju sa nefunkcionalizovanim C_{60} . Dobijeni rezultati pružaju značajan doprinos fundamentalnoj hemiji fullerena i njenoj primeni u oblasti organske elektronike i supramolekulske hemije, a ujedno otvaraju mogućnosti za dalje modifikacije u pravcu dizajna novih materijala.

6. Literatura

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162-163.
- [2] P. Bhakta, B. Barthunia, *Journal of Indian Academy of Oral Medicine and Radiology* **2020**, 32, 159 - 163.
- [3] A. Hirsch, *Fullerenes and Related Structures*, Springer Berlin Heidelberg, **1998**.
- [4] Y.-C. Lin, R. Torsi, R. Younas, C. L. Hinkle, A. F. Rigosi, H. M. Hill, K. Zhang, S. Huang, C. E. Shuck, C. Chen, Y.-H. Lin, D. Maldonado-Lopez, J. L. Mendoza-Cortes, J. Ferrier, S. Kar, N. Nayir, S. Rajabpour, A. C. T. van Duin, X. Liu, D. Jariwala, J. Jiang, J. Shi, W. Mortelmans, R. Jaramillo, J. M. J. Lopes, R. Engel-Herbert, A. Trofe, T. Ignatova, S. H. Lee, Z. Mao, L. Damian, Y. Wang, M. A. Steves, K. L. Knappenberger, Jr., Z. Wang, S. Law, G. Bepete, D. Zhou, J.-X. Lin, M. S. Scheurer, J. Li, P. Wang, G. Yu, S. Wu, D. Akinwande, J. M. Redwing, M. Terrones, J. A. Robinson, *ACS Nano* **2023**, 17, 9694-9747.
- [5] A. Hirsch, M. Brettreich, **2005**.
- [6] S. Thakral, R. Mehta, *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences* **2006**, 68.
- [7] V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, *Chemical Reviews* **2015**, 115, 4744-4822.
- [8] H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Kraetschmer, Y. Rubin, et al., *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 8630-8633.
- [9] R. C. Haddon, *Science* **1993**, 261, 1545-1550.
- [10] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354-358.
- [11] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chemical Physics Letters* **1990**, 170, 167-170.
- [12] T. J. S. Dennis, T. Kai, K. Asato, T. Tomiyama, H. Shinohara, T. Yoshida, Y. Kobayashi, H. Ishiwatari, Y. Miyake, K. Kikuchi, Y. Achiba, *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, 103, 8747-8752.
- [13] M. Mojica, J. A. Alonso, F. Méndez, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2013**, 26, 526-539.
- [14] M. M. Boorum, Y. V. Vasil'ev, T. Drewello, L. T. Scott, *Science* **2001**, 294, 828-831.
- [15] 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.
- [16] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes: Chemistry and Reactions*, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [17] Y. Nakamura, S.-I. Kato, *The Chemical Record* **2011**, 11, 77-94.
- [18] 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.
- [19] D. M. Bobrowska, M. E. Plonska-Brzezinska, in *Synthesis and Applications of Nanocarbons*, **2020**, pp. 25-62.
- [20] S. Bloodworth, R. J. Whitby, *Communications Chemistry* **2022**, 5, 121.
- [21] G. C. Vougioukalakis, M. M. Roubelakis, M. Orfanopoulos, *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 817-844.
- [22] Y. Li, N. Lou, D. Xu, C. Pan, X. Lu, L. Gan, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57, 14144-14148.
- [23] Z. Liu, R. Gao, Z. Liu, Z. Xia, X. Liu, J. Ming, X. Wang, J. Su, L. Gan, *European Journal of Organic Chemistry* **2021**, 2021, 5694-5701.
- [24] S. Sun, Z. Liu, F. Colombo, R. Gao, Y. Yu, Y. Qiu, J. Su, L. Gan, *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, 61, e202212090.
- [25] R. Gao, Z. Liu, Z. Liu, J. Su, L. Gan, *Journal of the American Chemical Society* **2023**, 145, 18022-18028.

- [26] P. W. Dunk, A. Rodríguez-Forte, N. K. Kaiser, H. Shinohara, J. M. Poblet, H. W. Kroto, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 315-319.
- [27] M. D. Tzirakis, M. Orfanopoulos, *Chemical Reviews* **2013**, 113, 5262-5321.
- [28] D.-L. Chen, W. Q. Tian, J.-K. Feng, C.-C. Sun, *ChemPhysChem* **2007**, 8, 1029-1036.
- [29] L. Hou, X. Cui, B. Guan, S. Wang, R. Li, Y. Liu, D. Zhu, J. Zheng, *Nature* **2022**, 606, 507-510.
- [30] M. Riccò, 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.
- [31] D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, S. V. Simonov, E. I. Yudanov, S. S. Khasanov, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 9136-9144.
- [32] C. Wang, X. Yu, L. Fan, W. Ge, B. Fan, Q. Huang, R. Peng, B. Jin, *Carbon* **2023**, 215, 118398.
- [33] P. Giri, S. Barath V, S. Dhurua, S. Maity, R. Gazi, M. Jana, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2024**, 26, 9317-9328.
- [34] C. Bingel, *Chemische Berichte* **1993**, 126, 1957-1959.
- [35] A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, 33, 437-438.
- [36] S. H. Hoke, II, J. Molstad, D. Dilettato, M. J. Jay, D. Carlson, B. Kahr, R. G. Cooks, *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, 57, 5069-5071.
- [37] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 9798-9799.
- [38] P. A. Liddell, J. P. Sumida, A. N. Macpherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochemistry and Photobiology* **1994**, 60, 537-541.
- [39] F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chemical Society Reviews* **1994**, 23, 243-255.
- [40] K. Raghavachari, C. Sosa, *Chemical Physics Letters* **1993**, 209, 223-228.
- [41] Y. N. Biglova, A. G. Mustafin, *RSC Advances* **2019**, 9, 22428-22498.
- [42] X. Camps, A. Hirsch, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1997**, 1595-1596.
- [43] J.-F. Nierengarten, D. Felder, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, 2747-2750.
- [44] B. Jin, J. Shen, R. Peng, C. Chen, Q. Zhang, X. Wang, S. Chu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, 54, 2879-2885.
- [45] S. González, N. Martín, D. M. Guldi, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, 68, 779-791.
- [46] N. Camaioni, G. Fabbrini, E. Menna, M. Maggini, G. Ridolfi, A. Zanelli, *New Journal of Chemistry* **2006**, 30, 335-342.
- [47] N. Maringa, J. Lenoble, B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, 1524-1534.
- [48] 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.
- [49] H. S. Lee, S. C. Yoon, J. Lim, M. Lee, C. Lee, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2008**, 492, 293/[657]-302/[666].
- [50] D. M. Guldi, B. M. Illescas, C. M. Atienza, M. Wielopolski, N. Martín, *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 1587-1597.
- [51] Q. Yuan, D. Han, S. Yi, D. Zhou, L. Feng, *Organic Electronics* **2020**, 77, 105492.
- [52] R. Bakry, R. M. Vallant, M. Najam-ul-Haq, M. Rainer, Z. Szabó, C. W. Huck, G. K. Bonn, *International Journal of Nanomedicine* **2007**, 2, 639 - 649.
- [53] E. I. Pochkaeva, N. E. Podolsky, D. N. Zakusilo, A. V. Petrov, N. A. Charykov, T. D. Vlasov, A. V. Penkova, L. V. Vasina, I. V. Murin, V. V. Sharoyko, K. N. Semenov, *Progress in Solid State Chemistry* **2020**, 57, 100255.
- [54] M. Prato, M. Maggini, *Accounts of Chemical Research* **1998**, 31, 519-526.
- [55] T.-T. Wang, H.-P. Zeng, *Chinese Journal of Chemistry* **2006**, 24, 224-230.

- [56] N. Martín, L. Sánchez, M. A. Herranz, D. M. Guldi, *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 4648-4657.
- [57] F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, J. Ramey, D. M. Guldi, *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 4819-4834.
- [58] 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.
- [59] T. Gu, J.-F. Nierengarten, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 3175-3178.
- [60] C. Martineau, P. Blanchard, D. Rondeau, J. Delaunay, J. Roncali, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 283-287.
- [61] H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J Am Chem Soc* **2001**, *123*, 100-110.
- [62] 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.
- [63] H. Imahori, S. Fukuzumi, *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 525-536.
- [64] J. Baffreau, L. Ordroneau, S. Leroy-Lhez, P. Hudhomme, *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 6142-6147.
- [65] R. El-Berjawi, P. Hudhomme, *Dyes and Pigments* **2018**, *159*, 551-556.
- [66] A. Diacon, O. Krupka, P. Hudhomme, *Molecules* **2022**, *27*, 6522.
- [67] D. González-Rodríguez, T. Torres, D. M. Guldi, J. Rivera, M. Á. Herranz, L. Echegoyen, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6301-6313.
- [68] R. S. Iglesias, C. G. Claessens, G. M. A. Rahman, M. A. Herranz, D. M. Guldi, T. Torres, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 12396-12404.
- [69] T. Chuard, R. Deschenaux, *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 1944-1951.
- [70] S. Campidelli, E. Vázquez, D. Milic, M. Prato, J. Barberá, D. M. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, R. Deschenaux, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 1266-1272.
- [71] J. Lenoble, N. Maringa, S. Campidelli, B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux, *Organic Letters* **2006**, *8*, 1851-1854.
- [72] B. Kräutler, J. Maynollo, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5033-5042.
- [73] F. Langa, P. de la Cruz, A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz, E. Díez-Barra, *Contemporary Organic Synthesis* **1997**, *4*, 373-386.
- [74] F. Langa, P. de la Cruz, E. Espíldora, J. J. García, M. C. Pérez, A. de la Hoz, *Carbon* **2000**, *38*, 1641-1646.
- [75] M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 1296-1298.
- [76] J. A. Schlueter, J. M. Seaman, S. Taha, H. Cohen, K. R. Lykke, H. H. Wang, J. M. Williams, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 972-974.
- [77] K. Komatsu, Y. Murata, N. Sugita, K. i. Takeuchi, T. S. M. Wan, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 8473-8476.
- [78] P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, V. Enkelmann, G. Frank, K. Müllen, *Advanced Materials* **1993**, *5*, 854-856.
- [79] M. a. A. Herranz, N. Martín, J. Ramey, D. M. Guldi, *Chemical Communications* **2002**, 2968-2969.
- [80] F. Diederich, R. Kessinger, *Accounts of Chemical Research* **1999**, *32*, 537-545.
- [81] F. Diederich, C. Thilgen, *Science* **1996**, *271*, 317-324.
- [82] C. Thilgen, F. Diederich, *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9*, 868-880.
- [83] I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 1607-1609.
- [84] R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 3379-3383.
- [85] J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, *Chemical Physics Letters* **2013**, *589*, 57-60.

- [86] 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.
- [87] T. Fujita, Y. Noguchi, T. Hoshi, *Materials (Basel)* **2020**, 13.
- [88] Y. P. Sun, P. Wang, N. B. Hamilton, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 6378-6381.
- [89] D. M. Guldi, M. Prato, *Acc Chem Res* **2000**, 33, 695-703.
- [90] I. Hiroshi, H. Kiyoshi, A. Tsuyoshi, A. Masanori, T. Seiji, O. Tadashi, S. Masahiro, S. Yoshiteru, *Chemical Physics Letters* **1996**, 263, 545-550.
- [91] L. W. Tutt, A. Kost, *Nature* **1992**, 356, 225-226.
- [92] G. Brusatin, R. Signorini, *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, 1964-1977.
- [93] C. A. Reed, R. D. Bolskar, *Chem Rev* **2000**, 100, 1075-1120.
- [94] K. Sohlberg, M. E. Foster, *RSC Adv* **2020**, 10, 36887-36896.
- [95] Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 3978-3980.
- [96] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nature Photonics* **2012**, 6, 153-161.
- [97] L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Accounts of Chemical Research* **1998**, 31, 593-601.
- [98] M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandona, G. Farnia, *Tetrahedron* **1996**, 52, 5221-5234.
- [99] B. M. Illescas, N. Martín, *Comptes Rendus Chimie* **2006**, 9, 1038-1050.
- [100] O. V. Boltalina, A. A. Popov, I. V. Kuvychko, N. B. Shustova, S. H. Strauss, *Chemical Reviews* **2015**, 115, 1051-1105.
- [101] A. W. Copeland, O. D. Black, A. B. Garrett, *Chemical Reviews* **1942**, 31, 177-226.
- [102] A. Goetzberger, J. Luther, G. Willeke, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2002**, 74, 1-11.
- [103] S. M. Sze, K. K. Ng, in *Physics of Semiconductor Devices*, **2006**, pp. 663-742.
- [104] M. A. Green, S. P. Bremner, *Nature Materials* **2017**, 16, 23-34.
- [105] A. Machín, F. Márquez, *Materials* **2024**, 17, 1165.
- [106] S. Mondal, A. S. Manna, D. K. Maiti, in *Nano Tools and Devices for Enhanced Renewable Energy* (Eds.: S. Devasahayam, C. M. Hussain), Elsevier, **2021**, pp. 429-446.
- [107] J. Y. Kim, J. W. Lee, H. S. Jung, H. Shin, N. G. Park, *Chem Rev* **2020**, 120, 7867-7918.
- [108] M. A. Green, E. D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, X. Hao, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2023**, 31, 651-663.
- [109] J. Zhou, L. Tan, Y. Liu, H. Li, X. Liu, M. Li, S. Wang, Y. Zhang, C. Jiang, R. Hua, W. Tress, S. Meloni, C. Yi, *Joule* **2024**, 8, 1691-1706.
- [110] G. Qu, L. Zhang, Y. Qiao, S. Gong, Y. Ding, Y. Tao, S. Cai, X.-Y. Chang, Q. Chen, P. Xie, J. Feng, C. Gao, G. Li, H. Xiao, F. Wang, H. Hu, J. Yang, S. Chen, A. K. Y. Jen, X. Chen, Z.-X. Xu, *Nature Communications* **2025**, 16, 86.
- [111] J. Park, J. Kim, H.-S. Yun, M. J. Paik, E. Noh, H. J. Mun, M. G. Kim, T. J. Shin, S. I. Seok, *Nature* **2023**, 616, 724-730.
- [112] X. Zhang, S. Wu, H. Zhang, A. K. Y. Jen, Y. Zhan, J. Chu, *Nature Photonics* **2024**, 18, 1243-1253.
- [113] L. Lin, T. W. Jones, T. C.-J. Yang, N. W. Duffy, J. Li, L. Zhao, B. Chi, X. Wang, G. J. Wilson, *Advanced Functional Materials* **2021**, 31, 2008300.
- [114] S. S. Shin, S. J. Lee, S. I. Seok, *Advanced Functional Materials* **2019**, 29, 1900455.
- [115] H. S. Jung, G. S. Han, N.-G. Park, M. J. Ko, *Joule* **2019**, 3, 1850-1880.
- [116] Y. Zhang, S. Zhang, W. Dai, S. Yang, *Journal of Materials Chemistry A* **2025**, 13, 19046-19072.
- [117] W. Zhang, X. Guo, Z. Cui, H. Yuan, Y. Li, W. Li, X. Li, J. Fang, *Adv Mater* **2024**, 36, e2311025.
- [118] J. Han, K. Park, S. Tan, Y. Vaynzof, J. Xue, E. W.-G. Diau, M. G. Bawendi, J.-W. Lee, I. Jeon, *Nature Reviews Methods Primers* **2025**, 5, 3.
- [119] N.-G. Park, M. Grätzel, T. Miyasaka, K. Zhu, K. Emery, *Nature Energy* **2016**, 1, 16152.

- [120] F. Zhang, K. Zhu, *Advanced Energy Materials* **2020**, *10*, 1902579.
- [121] M. Minbashi, E. Yazdani, *Scientific Reports* **2022**, *12*, 14916.
- [122] D. Wang, M. Wright, N. K. Elumalai, A. Uddin, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2016**, *147*, 255-275.
- [123] M. Shahbazi, H. Wang, *Solar Energy* **2016**, *123*, 74-87.
- [124] K. Wojciechowski, T. Leijtens, S. Siprova, C. Schlueter, M. T. Hörantner, J. T. Wang, C. Z. Li, A. K. Jen, T. L. Lee, H. J. Snaith, *J Phys Chem Lett* **2015**, *6*, 2399-2405.
- [125] Y. Rong, Y. Hu, S. Ravishankar, H. Liu, X. Hou, Y. Sheng, A. Mei, Q. Wang, D. Li, M. Xu, J. Bisquert, H. Han, *Energy & Environmental Science* **2017**, *10*, 2383-2391.
- [126] S. Pont, J. R. Durrant, J. T. Cabral, *Advanced Energy Materials* **2019**, *9*, 1803948.
- [127] 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.
- [128] M. Kuik, L. J. A. Koster, G. A. H. Wetzelaer, P. W. M. Blom, *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 256805.
- [129] O. Armbruster, C. Lungenschmied, S. Bauer, *Physical Review B* **2012**, *86*, 235201.
- [130] B. Zou, A. Liang, P. Ding, J. Yao, X. Zeng, H. Li, R. Ma, C. Li, W. Wu, D. Chen, M. Qammar, H. Yu, J. Yi, L. Guo, S. H. Pun, J. E. Halpert, G. Li, Z. Kan, H. Yan, *Angew Chem Int Ed Engl* **2025**, *64*, e202415332.
- [131] H. Fang, Q. Chen, Y. Lin, X. Xu, J. Wang, M. Li, C. Xiao, C. R. McNeill, Z. Tang, Z. Lu, W. Li, *Angewandte Chemie International Edition* **2025**, *64*, e202417951.
- [132] H. Wang, Z. Zhang, C. Zhang, Y. Yao, K. Wang, *Journal of Materials Chemistry A* **2024**, *12*, 22442-22457.
- [133] T. Iwamoto, Y. Watanabe, T. Sadahiro, T. Haino, S. Yamago, *Angew Chem Int Ed Engl* **2011**, *50*, 8342-8344.
- [134] A. Ikeda, M. Ishikawa, R. Aono, J.-i. Kikuchi, M. Akiyama, W. Shinoda, *The Journal of Organic Chemistry* **2013**, *78*, 2534-2541.
- [135] Z. Liu, S. K. M. Nalluri, J. F. Stoddart, *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 2459-2478.
- [136] S. Wang, X. Li, X. Zhang, P. Huang, P. Fang, J. Wang, S. Yang, K. Wu, P. Du, *Chemical Science* **2021**, *12*, 10506-10513.
- [137] T. Haino, M. Yanase, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 3739-3742.
- [138] T. Iwamoto, Y. Watanabe, H. Takaya, T. Haino, N. Yasuda, S. Yamago, *Chemistry* **2013**, *19*, 14061-14068.
- [139] H. Ueno, T. Nishihara, Y. Segawa, K. Itami, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 3707-3711.
- [140] J. Rio, S. Beeck, G. Rotas, S. Ahles, D. Jacquemin, N. Tagmatarchis, C. Ewels, H. A. Wegner, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 6930-6934.
- [141] Y. Xu, B. Wang, R. Kaur, M. B. Minameyer, M. Bothe, T. Drewello, D. M. Guldi, M. von Delius, *Angew Chem Int Ed Engl* **2018**, *57*, 11549-11553.
- [142] J. Volkmann, D. Kohrs, H. A. Wegner, *Chemistry – A European Journal* **2023**, *29*, e202300268.
- [143] T. A. Schaub, A. Zieleniewska, R. Kaur, M. Minameyer, W. Yang, C. M. Schüßlbauer, L. Zhang, M. Freiberger, L. N. Zakharov, T. Drewello, P. O. Dral, D. M. Guldi, R. Jasti, *Chemistry – A European Journal* **2023**, *29*, e202300668.
- [144] F. Bernt, H. A. Wegner, *Chemistry – A European Journal* **2023**, *29*, e202301001.
- [145] T. Maulbetsch, P. Frech, M. Scheele, K. W. Törnroos, D. Kunz, *Chemistry – A European Journal* **2023**, *29*, e202302104.
- [146] L. Chai, Y.-Y. Ju, J.-F. Xing, X.-H. Ma, X.-J. Zhao, Y.-Z. Tan, *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61*, e202210268.
- [147] L. Mao, M. Zhou, Y.-F. Niu, X.-L. Zhao, X. Shi, *Organic Chemistry Frontiers* **2021**, *8*, 4678-4684.
- [148] S.-i. Kawano, M. Nakaya, M. Saitow, A. Ishiguro, T. Yanai, J. Onoe, K. Tanaka, *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144*, 6749-6758.

- [149] H. Isobe, S. Hitosugi, T. Yamasaki, R. Iizuka, *Chemical Science* **2013**, 4, 1293-1297.
- [150] T. Matsuno, S. Sato, R. Iizuka, H. Isobe, *Chemical Science* **2015**, 6, 909-916.
- [151] S. Sato, T. Yamasaki, H. Isobe, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2014**, 111, 8374-8379.
- [152] Y. Xu, S. Gsänger, M. B. Minameyer, I. Imaz, D. MasPOCH, O. Shyshov, F. Schwer, X. Ribas, T. Drewello, B. Meyer, M. von Delius, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 141, 18500-18507.
- [153] J. S. Wössner, D. Wassy, A. Weber, M. Bovenkerk, M. Hermann, M. Schmidt, B. Esser, *Journal of the American Chemical Society* **2021**, 143, 12244-12252.
- [154] J.-H. Tang, Y. Li, Q. Wu, Z. Wang, S. Hou, K. Tang, Y. Sun, H. Wang, H. Wang, C. Lu, X. Wang, X. Li, D. Wang, J. Yao, C. J. Lambert, N. Tao, Y.-W. Zhong, P. J. Stang, *Nature Communications* **2019**, 10, 4599.
- [155] Z. L. Sinclair, N. L. Bell, J. R. Bame, D.-L. Long, L. Cronin, *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, 62, e202214203.
- [156] J. Pfeuffer-Rooschütz, S. Heim, A. Prescimone, K. Tiefenbacher, *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, 61, e202209885.
- [157] K.-i. Sakaguchi, T. Kamimura, H. Uno, S. Mori, S. Ozako, H. Nobukuni, M. Ishida, F. Tani, *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, 79, 2980-2992.
- [158] A. Stergiou, J. Rio, J. H. Griwatz, D. Arçon, H. A. Wegner, C. P. Ewels, N. Tagmatarchis, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 58, 17745-17750.
- [159] Y. Tanuma, A. Stergiou, A. Bužan Bobnar, M. Gaboardi, J. Rio, J. Volkmann, H. A. Wegner, N. Tagmatarchis, C. P. Ewels, D. Arçon, *Nanoscale* **2021**, 13, 19946-19955.
- [160] Y. Tang, J. Li, P. Du, H. Zhang, C. Zheng, H. Lin, X. Du, S. Tao, *Organic Electronics* **2020**, 83, 105747.
- [161] B. C. Schroeder, Z. Li, M. A. Brady, G. C. Faria, R. S. Ashraf, C. J. Takacs, J. S. Cowart, D. T. Duong, K. H. Chiu, C.-H. Tan, J. T. Cabral, A. Salleo, M. L. Chabiny, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 12870-12875.
- [162] J. Otera, *Chemical Reviews* **1993**, 93, 1449-1470.
- [163] R. J. Clemens, J. A. Hyatt, *The Journal of Organic Chemistry* **1985**, 50, 2431-2435.
- [164] L. Claisen, A. Claparède, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1881**, 14, 2460-2468.
- [165] L. Claisen, O. Lowman, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1887**, 20, 651-654.
- [166] G. B. D. Rao, B. Anjaneyulu, M. P. Kaushik, M. R. Prasad, *ChemistrySelect* **2021**, 6, 11060-11075.
- [167] Y.-S. Hon, C.-H. Hsieh, Y.-W. Liu, *Tetrahedron* **2005**, 61, 2713-2723.
- [168] J. C. Collins, W. W. Hess, F. J. Frank, *Tetrahedron Letters* **1968**, 9, 3363-3366.
- [169] R. Çalışkan, B. Alabaş, *Tetrahedron* **2019**, 75, 130572.
- [170] E. I. Heiba, R. M. Dessau, P. G. Rodewald, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 96, 7977-7981.
- [171] T.-H. Zhang, G.-W. Wang, P. Lu, Y.-J. Li, R.-F. Peng, Y.-C. Liu, Y. Murata, K. Komatsu, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2004**, 2, 1698-1702.
- [172] S. Xia, T.-X. Liu, P. Zhang, J. Ma, Q. Liu, N. Ma, Z. Zhang, G. Zhang, *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, 83, 862-870.
- [173] Y.-T. Yan, W. Gao, B. Jin, D.-S. Shan, R.-F. Peng, S.-J. Chu, *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, 83, 672-683.
- [174] C. Li, D. Zhang, X. Zhang, S. Wu, X. Gao, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2004**, 2, 3464-3469.
- [175] H.-L. Yang, L.-J. Xu, W.-Z. Li, T. Sun, B.-R. Duan, S. Chen, X. Gao, *RSC Advances* **2020**, 10, 24549-24554.
- [176] M. Ohno, A. Yashiro, S. Eguchi, *Chemical Communications* **1996**, 291-292.
- [177] Q. Liang, Y. Xia, C. Zhu, B. Sun, *Organic Letters* **2025**, 27, 5560-5565.

- [178] A. R. Tulyabaev, A. R. Tuktarov, L. M. Khalilov, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2014**, 52, 3-9.
- [179] J. Jakšić, I. Solymosi, A. Hirsch, M. E. Pérez-Ojeda, A. Mitrović, V. Maslak, *Chemistry* **2023**, 29, e202301061.
- [180] C. I. Wang, C. C. Hua, *J Phys Chem B* **2015**, 119, 14496-14504.
- [181] A. R. Tuktarov, N. M. Chobanov, Y. H. Budnikova, Y. B. Dudkina, U. M. Dzhemilev, *The Journal of Organic Chemistry* **2019**, 84, 16333-16337.
- [182] K. Kutlu, P. Kavak, E. A. Parlak, A. E. Saatci, F. P. Gökdemir, U. D. Menda, O. Özdemir, *AIP Conference Proceedings* **2013**, 1569, 283-287.
- [183] T. E. Saraswati, U. H. Setiawan, M. R. Ihsan, I. Isnaeni, Y. Herbani, *Open Chemistry* **2019**, 17, 1198-1212.
- [184] I. Gutiérrez-González, B. Molina-Brito, A. W. Götz, F. L. Castillo-Alvarado, J. I. Rodríguez, *Chemical Physics Letters* **2014**, 612, 234-239.
- [185] I. Mayer, *Chemical Physics Letters* **1983**, 97, 270-274.
- [186] T. Lu, Q. Chen, *Theoretical Chemistry Accounts* **2020**, 139, 25.
- [187] J. Pipek, P. G. Mezey, *The Journal of Chemical Physics* **1989**, 90, 4916-4926.
- [188] P. Topolovsek, F. Lamberti, T. Gatti, A. Cito, J. M. Ball, E. Menna, C. Gadermaier, A. Petrozza, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 5, 11882-11893.
- [189] M. H. Elbakkay, W. M. A. El Rouby, A. Mariño-López, A. Sousa-Castillo, V. Salgueiriño, S. I. El-Dek, A. A. Farghali, M. A. Correa-Duarte, P. Millet, *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, 46, 31216-31227.
- [190] Z. Liu, J. Siekmann, B. Klingebiel, U. Rau, T. Kirchartz, *Advanced Energy Materials* **2021**, 11, 2003386.
- [191] J. L. Segura, N. Martín, *Chemical Society Reviews* **2000**, 29, 13-25.
- [192] S. Erten-Ela, C. Villegas, J. L. Delgado, N. Martín, *New Journal of Chemistry* **2015**, 39, 1477-1482.
- [193] J. L. Segura, E. M. Priego, N. Martín, C. Luo, D. M. Guldi, *Organic Letters* **2000**, 2, 4021-4024.
- [194] P. Timmerman, L. E. Witschel, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helvetica Chimica Acta* **1996**, 79, 6-20.
- [195] M. Binsabt, A. Alazemi, H. Al-Matar, A. Balch, M. Shalaby, *New Journal of Chemistry* **2022**, 46, 6663.
- [196] M. Freiburger, M. B. Minameyer, I. Solymosi, S. Frühwald, M. Krug, Y. Xu, A. Hirsch, T. Clark, D. M. Guldi, M. von Delius, K. Amsharov, A. Görling, M. E. Pérez-Ojeda, T. Drewello, *Chemistry – A European Journal* **2023**, 29, e202203734.
- [197] I. Solymosi, J. Sabin, H. Maid, L. Friedrich, E. Nuin, M. E. Pérez-Ojeda, A. Hirsch, *Organic Materials* **2022**, 4, 73-85.
- [198] D. Kohrs, J. Volkmann, H. A. Wegner, *European Journal of Organic Chemistry* **2023**, 26, e202300575.
- [199] Y. Xu, R. Kaur, B. Wang, M. B. Minameyer, S. Gsänger, B. Meyer, T. Drewello, D. M. Guldi, M. von Delius, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, 140, 13413-13420.
- [200] M. J. Frisch, G. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. Sonnenberg, M. Hada, D. Fox, **2009**.
- [201] M. Sailer, K. I. Dubicki, J. L. Sorensen, *Synthesis* **2015**, 47, 79-82.
- [202] J. Jaksic, S. Ostojic, D. Micic, Z. Tokic Vujosevic, J. Milovanovic, R. Karkalic, K. E. O'Connor, S. T. Kenny, W. Casey, J. Nikodinovic-Runic, V. Maslak, *International Journal of Energy Research* **2020**, 44, 1294-1302.
- [203] J. T. Hodgkinson, W. R. J. D. Galloway, M. Casoli, H. Keane, X. Su, G. P. C. Salmond, M. Welch, D. R. Spring, *Tetrahedron Letters* **2011**, 52, 3291-3294.
- [204] E. Balducci, E. Attolino, M. Taddei, *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, 2011, 311-318.

- [205] V. T. H. Nguyen, E. Bellur, B. Appel, P. Langer, *Synthesis* **2006**, 2006, 2865-2872.
- [206] C. Mordant, P. Dünkelfmann, V. Ratovelomanana-Vidal, J.-P. Genet, *Chemical Communications* **2004**, 1296-1297.
- [207] A. C. Giddens, L. Nielsen, H. I. Boshoff, D. Tasdemir, R. Perozzo, M. Kaiser, F. Wang, J. C. Sacchettini, B. R. Copp, *Tetrahedron* **2008**, 64, 1242-1249.
- [208] A. Törpe, D. J. Belton, *Analytical Sciences* **2015**, 31, 125-130.
- [209] X. Zhang, X.-D. Li, L.-X. Ma, B. Zhang, *RSC Advances* **2014**, 4, 60342-60348.
- [210] X. Yong, J. P. and Zhang, *Materials Technology* **2013**, 28, 40-64.
- [211] H. Wang, Y. He, Y. Li, H. Su, *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, 116, 255-262.
- [212] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys Rev Lett* **1996**, 77, 3865-3868.
- [213] A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **1988**, 88, 2547-2553.
- [214] T. Lu, F. Chen, *Journal of Computational Chemistry* **2012**, 33, 580-592.

Biografija

Jovana Ajdačić (rođ. Jakšić) je rođena 12. septembra 1993. godine u Kosovskoj Mitrovici, gde je završila osnovnu i srednju školu. Osnovne akademske studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemija, upisala je školske 2012/13. godine. Diplomirala je na Katedri za organsku hemiju 2016. godine, sa prosečnom ocenom 8,84 na osnovnim studijama i ocenom 10 na završnom radu. Iste godine upisala je master akademske studije na Katedri za organsku hemiju, koje je završila 2017. godine sa prosečnom ocenom 9,75 i ocenom 10 na završnom radu. Doktorske akademske studije na Katedri za organsku hemiju, Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2017/18. godine.

Od maja 2018. do aprila 2021. godine bila je zaposlena kao istraživač-pripravnik na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, a od 08.04.2021. godine kao istraživač-saradnik.

Paralelno sa naučno-istraživačkim radom, bila je uključena u izvođenje vežbi na Katedri za organsku hemiju Hemijskog fakulteta iz predmeta: Organska hemija 1 i 2 za studente studijskog programa Biohemija, Osnovi supramolekulske hemije i nanohemije za studente studijskog programa Hemija, Hemija životne sredine i Nastava hemije, Odabrane oblasti supramolekulske hemije i nanohemije za studente master akademskih studija studijskog programa Hemija i integrisanih osnovnih i master akademskih studija studijskog programa Nastava hemije, kao i u izvođenje vežbi iz predmeta Organska hemija za studente Biološkog fakulteta.

Objavljeni radovi koji čine deo disertacije

Jovana Ajdačić je koautor šest naučnih radova (dva rada objavljena u vodećim međunarodnim časopisima (M21a+), dva rada objavljena u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), dva rada objavljena u istaknutim međunarodnim časopisima (M22)) i tri saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampana u izvodu, od toga deo ove teze čine:

M21a+ – Rad objavljen u vodećem međunarodnom časopisu

1. Wu, J.; Zhang, J.; Wang, L.; Jakšić, J.; Barabash, A.; Veljković, D.; Bornschlegl, A. J.; Jovanov, V.; Lahn, L.; Kasian, O.; Pérez-Ojeda, M. E.; Götz, K.; Unruh, T.; Li, C.; Peng, Z.; Wang, Y.; Hauch, J. A.; Deng, L.-L.; Maslak, V.; Mitrović, A.; Li, G.; Brabec, C. J. Diastereomeric Fullerene Composite Engineering for Enhanced Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 35, 32045–32053. <https://doi.org/10.1021/jacs.5c10340>

M21 – Rad objavljen u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. Jakšić, J.; Solymosi, I.; Hirsch, A.; Pérez-Ojeda, M. E.; Mitrović, A.; Maslak, V. Sugar-Bridged Fullerene Dumbbells and Their Interaction with the [10]Cycloparaphenylene Nanoring. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202301061. <https://doi.org/10.1002/chem.202301061>

2. Jakšić, J.; Milinković, E.; Cvetanović, K.; Tokić-Vujošević, Z.; Jovanov, V.; Mitrović, A.; Maslak, V. Exploring fullerene derivatives for optoelectronic applications: synthesis and characterization study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, *26*, 517–523. <https://doi.org/10.1039/D1RA03944J>

M22 – Rad objavljen u istaknutom međunarodnom časopisu

1. Jakšić, J.; Mitrović, A.; Tokić-Vujošević, Z.; Milčić, M.; Maslak, V. Selective formation of dihydrofuran fused [60] fullerene derivatives by TEMPO mediated [3 + 2] cycloaddition of medium chain β -keto esters to C₆₀. *RSC Advances* **2021**, *11*, 29426–29432. <https://doi.org/10.1039/d1ra03944j>



Изјава о ауторству

Име и презиме аутора **Јована Ајдачић**

Број индекса **ДХ01/2017**

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Адиција β-кетостара на фулерен C₆₀: селективно добијање метанофулерена и 2',3'-дихидрофуранских деривата C₆₀”

- 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 аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора **Јована Ајдачић**

Број индекса **ДХ01/2017**

Студијски програм **Хемија**

Наслов рада **Адиција β -кетоестара на фулерен C_{60} : селективно добијање метанофулерена и 2',3'-дихидрофуранских деривата C_{60}**

Ментор **др Веселин Маслак, редовни професор Универзитета у Београду – Хемијског факултета**

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 аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

„Адиција β -кетостара на фулерен C_{60} : селективно добијање метанофулерена и 2',3'-дихидрофуранских деривата C_{60} ”

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум 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 аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство** – Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.