——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

KIRÁLY PÉTER

Fullerének és származékaik NMR spektroszkópiás vizsgálata

témavezető Rohonczy János egyetemi docens Általános és Szervetlen Kémia tanszék



— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———
 — Természettudományi Kar ——
 — Budapest, 2004. —

Tartalomjegyzék

Bevezetés

I. Irodalmi áttekintés

- 1. Fullerének
- 2. Fullerén származékok
 - 2.1. Fullerének hidrogénezése és alkilezése
 - 2.2. Reakciók amino-csoportokkal
 - 2.3. Halogénezési reakciók
 - 2.4. Áthidalt szerkezetű klaszterek és fullerolok
 - 2.5. Egyéb fullerén-származékok

II. A kísérleti munka

- 1. Fullerol előállítása fullerénből
- 2. Az előállított fullerolok szililezése
- 3. Az NMR spektrumok felvétele
- III. Az NMR spektroszkópiás vizsgálatok
 - 1. Fullerén keverékek vizsgálata
 - 2. Fullerolok vizsgálata
 - 3. Szililezett fullerolok vizsgálata
- IV. Összefoglalás
- V. Köszönetnyilvánítás
- VI. Irodalomjegyzék

Bevezetés

A fullerének kémiája bár igen fiatal terület mégis nehéz olyan témát találni benne, amellyel még keveset foglalkoztak az elmúlt húsz év során. A preparatív munkát tekintve a mi célunk a rendelkezésünkre álló fullerén vízoldható fullerollá alakítása, majd annak szililezése. A termékeket javarészt NMR spektroszkópiával vizsgáljuk, de a fullerol-származékok mind jobb megismerése végett más szerkezetkutató módszereket is alkalmazni szándékozunk.

A fullerolok előállítására számos módszer ismert, azonban ritkaságnak számít az irodalomban az olyan szintézisút, amely szelektíven egységes termékhez vezet; sőt gyakran a bevitt hidroxil-csoportok számát sem adják meg. Ennek oka a preparatív és szerkezetigazolási nehézségeken túlmenően az is, hogy általában a fullerolokat arra alkalmazzák, hogy egy, a már kész fullerén-származékot vízoldhatóvá tegyenek például gyógyászati céllal. Ilyen, az MRI-hez kontrasztanyagként alkalmazható vizoldható endohedrális fullerolok esete, pl: Gd@C₈₂(OH)_x és a HIV proteáz inhibítorának bizonyult p,p'-bisz(2-aminoetil)-difenil-C₆₀ bisz(monoszukcinimid) származéka. Szililezett fullerolokat korábban nem állítottak elő.

I. Irodalmi áttekintés

1. Fullerének

A fullerének családját 1985 óta ismerjük Kroto, Smalley, Curl, O'Brian és Health Nature-ben publikált Buckminsterfullerene című cikkéből [1]. Az irodalomban azonban már egy évvel korábban is közöltek olyan tömegspektrumot [2], amelyen hatvanas és hetvenes tömegszámoknál csúcsok láthatók, de ezen cikk szerzői nem foglalkoztak a jelek értelmezésével. Tulajdonképpen ugyanazzal a módszerrel - grafit lézernyalábbal történő elpárologtatásával - állította elő mindkét kutatócsoport a fulleréneket. A tömegspektrum alapján a C_n képletű (n>30) molekulák közül csak a páros számú klaszterek stabilak. Kiugróan stabil a C_{60} és a C_{70} molekula, de egészen 100-ig megfigyelhetők a páros atomszámú számú molekulák. A 28<n<38 tartományban nincsen kimutatható molekula, 28 alatt pedig nem klaszter szerkezetű molekulákból képződnek.



1. ábra (a) A Buckminsterfullerene C₆₀ (b) a rögbilabda alakú C₇₀ molekulák szerkezete.

A szerkezet meghatározásának első kérdése a hihetetlenül nagy számú lehetséges vegyértékizomerek problémája volt. Az első kvalitatíve jól alkalmazható szabály, amellyel csökkenthetjük a számításba veendő izomerek számát, az úgynevezett ötszög-szabály (IPR=Isolatad Pentagon Rule), amely Krototól származik[3].

- 1. Csak páros számú szénatomból álló klasztert kell figyelembe venni.
- A molekulákat kizárólag ötszögekből és hatszögekből kell felépíteni. Legalább 12 ötszög kell, a hatszögek száma korlátlan.

 Különösen stabilak azon szerkezetek, melyekben az ötszögeknek nincsen közös oldaluk, vagyis minden ötszöget hatszögek vesznek körül. Az érintkező ötszögek számával arányosan csökken a molekula stabilitása.

Az első szabály könnyen belátható, ha elfogadjuk a klaszterek azon jellemzőit, miszerint minden szénatom három σ -kötést létesít és az atomonként megmaradó egy-egy elektron alkot hajlott π -kötéseket. Ugyanis ebben az esetben a klasztert alkotó élek száma másfélszerese a csúcsok számának. Mivel az élek száma nem lehet törtszám, ezért a klasztert alkotó csúcsok száma páros.

A második szabály Euler egyik tételéből indul ki, mely szerint csak hatszögek felhasználásával nem készíthető zárt térbeli poliéder. Ezért kellenek az ötszögek és hogy miért nem kell mást számításba venni, annak az az oka, hogy a kisebb, vagy nagyobb tagszámú gyűrűk energetikailag kedvezőtlenek. A kistagszámú gyűrűk[4] közismerten feszült szerkezetek, ezért nyilván nagyobb energiatartalmúak, a nagyobb gyűrűk közül pedig a hét szénatomot tartalmazó szerkezetek a kvantuumkémiai számítások szerint [5] lokális minimumot jelentenek, de egyik ilyen szerkezet sem alacsonyabb energiatartalmú az IPR-nak megfelelő szerkezetnél. A tizenkettő ötszög pedig az alábbi összefüggésekből jön ki. Az (1.) egyenlet a szabályos poliéderekre vonatkozó közismert matematikai összefüggés. A többi egyenlet úgy kapható, hogy megszámoljuk a bal oldalon látható mennyiségeket figyelembe véve a klaszter két sajátosságát.

1. Mivel csak öt- és hatszög található a klaszterben, ezért ezek számának összege megadja a lapok számát.

2. Minden szénatom három másikhoz kapcsolódik, ezért összeadva a klasztert alkotó minden szabályos öt- és hatszög csúcsainak számát, éppen háromszor számolunk minden csúcsot. Az élek számát is hasonlóképpen kaphatjuk, de ott csak kettővel kell osztani, hiszen egy él két sokszöghöz tartozik bármely térbeli poliéder esetén.

$$L+Cs=\acute{E}+2$$
 (1.)

$$\mathbf{L} = \mathbf{n}_{\mathbf{p}} + \mathbf{n}_{\mathbf{h}} \tag{2.}$$

$$Cs = (5*n_p + 6*n_h)/3$$
 (3.)

$$\dot{E} = (5*n_p + 6*n_h)/2$$
(4.)

L: lapok száma; Cs: csúcsok száma; É: élek száma; n_p: pentagonok száma; n_h: hexagonok száma

A (2.), (3.) és (4.) egyenleteket az (1.)-be behelyettesítve látható, hogy a hatszögek száma kiesik, ezért azt kapjuk, hogy az ötszögek számának éppen tizenkettőnek kell lennie.

A harmadik szabály oka nem ilyen szemléletes, de több közlemény is beszámol az irodalomban arról, hogy a nem izolált ötszöget tartalmazó szerkezetek energiája a kvantuumkémiai számítások szerint magasabb, mint az izolált ötszögeket tartalmazóké [4], [5], [6].

A legkisebb klaszter, amely megfelel mindhárom követelménynek, a C_{60} a következő pedig a C_{70} . Ahhoz, hogy elkerüljük négy ötszög érintkezését legalább 28 atomra van szükségünk. Nagyobb szénatomszámú klaszterek ma már egészen a C_{960} -ig ismertek

[7]. A szénatomok számának növekedésével a lehetséges vegyértékizomerek száma rendkívül megnő. Az 1. táblázatban található néhány példa erre vonatkozóan.

Szénatomok száma	Vegyértékizomerek száma	Enantiomerek száma	IPR által megengedett szerkezetek száma
60	1812	3592	1
70	8149	16091	1
76	19151	38016	2
78	24109	47868	5
84	51592	102864	24

1. Táblázat Fullerén izomerek száma

Az első fullerén előállítási módszerek az anyagok izolálására nem voltak alkalmasak, ezért a grafit lézernyalábbal történő elpárologtatásakor keletkezett termékeket közvetlenül egy repülésiidő-tömegspektrométerbe (TOF-MS) vezették. A nagy áttörést Krätschmer kutatócsoportjának munkája hozta meg 1990-ben [8]. A módszer lényege, hogy hélium atmoszférában szén rudakat izzítanak, majd ívkisülést hoznak létre. Az így képződő koromból benzollal extrahálták a fulleréneket, amelyek így már grammnyi mennyiségben is előállíthatók. Egy másik módszer szerint ~200 torr hélium nyomású térben grafit elektródok között előidézett váltó- vagy egyenáramú ívkisüléssel szintén grammnyi mennyiségű fullerének nyerhetők.[9] Úgy vélik, hogy a fullerének előállításához kell egy minimális (~25 torr) hélium nyomást biztosítani és a nyomás emelése a nagyobb méretű klaszterek előállításának kedvez. [10]. A fullerének és a korom a reaktor vízzel hűtött falain csapódnak le mindkét módszer esetében, majd aromás oldószerekkel, általában toluollal, extrahálhatók a fullerének. A mai napig nem ismert olyan eljárás, amelyben a főtermék nem a C_{60} és C_{70} klaszter.

Meglepően hangzik talán, de fulleréneket a természetben is találtak, bár csupán ppmnyi mennyiségben. Először 1992-ben Oroszországban [11], majd két év múlva Új-Zélandon [12] és Kanadában [13] is.

2. Fullerén származékok



2. ábra A buckminsterfullerene reakciói

A szén klaszter szerkezetű allotróp módosulatai, vagyis a fullerének, tulajdonképpen egy szerves kémiai vegyületcsaládnak is tekinthetők. A 2. ábra sokféle reakciót mutat be. Ismerünk nukleofil és elektrofil addíciós reakciókat egyaránt, továbbá gyűrűképző és cikloaddíciós reakciókat is. A szilárd fázisú reakciók között sokat tanulmányozták az ún. "gazda - vendég" komplexek képződését, mint például a γ-ciklodextrinnel képzett vízoldható adduktokat [14, 15]. Ismeretesek olyan reakciók is, melyekben a fullerének polimerizálódnak.

2.1. Fullerének hidrogénezése és alkilezése

Kémiai, elektrokémiai és katalitikus eljárásokkal többféle származékot is készítettek már. A $C_{60}H_{18}$ és $C_{60}H_{36}$ molekulák Birch redukcióval állíthatók elő [16]. A Birch redukció lényege, hogy fém lítiumból és tercier-butil-alkoholból a reakcióelegyben képződő tercier-butil-lítiummal monoanionná alakíthatók a fullerének (C_{60} , C_{70}), amely könnyen

hidrogéneződik. A sok hidrogént tartalmazó vegyületeket általában gázfázisú katalitikus reakciókkal állítják elő [17]. Platina, palládium, nikkel vagy kobalt katalizátoron $C_{60}H_{36}$ -ot kaptak, míg ruthénium, ródium vagy irridium katalizátorral $C_{60}H_{18}$ keletkezett [18]. A különböző termékek képződését a fémek adszorpciós képességének különbségével magyarázták, mert a ruthénium, a ródium és az irridium kevésbé hajlamosak a fullerént adszorbeálni. Elektrokémiai úton $C_{60}H_{60}$ -hoz is eljuthatunk nagynyomású (~175 psi H₂) elektrokémiai cellát alkalmazva [20]. Munkaelektródnak 17% ezüstöt tartalmazó C_{60} -at használtak és a cella 30%-os KOH-oldatot tartalmazott. A $C_{60}H_x$ vegyületek oxigénre érzékenyek, idővel megváltozik az oldhatóságuk is. Másodlagos elemben alkalmazható a C_{60} -Ag elektród (15% C_{60} -nal), amellyel 92%-os hatásfokot értek el[19].

A semleges C₆₀ klaszter nem reagál elektrofil reagensekkel, ezért az alkilezés előtt a fullerént anionná redukálják, általában alkáli fémekkel, a Birch redukcióhoz hasonló módon. Így lehet a C₆₀-at metilezni például CH₃I-dal. Ekkor C₆₀(CH₃)_n összegképletű anyagot kapunk, ahol *n* legfeljebb 24 lehet, de készítettek már 6 vagy 8 metil-csoportot tartalmazó anyagot is. Nukleofil reagensekkel a protonált fullerének reagálnak, de sokkal nehezebb a C₆₀⁺ kation előállítása, mint az anionoké (C₆₀⁻ - C₆₀⁶⁻). Mágikus savakkal vagy XeF₂-vel reagáltatva a fullerének tationokhoz juthatunk[20]. Igen stabil C₆₀⁺/mágiku sav keveréket lehet előállítani FSO₃H-SbF₅ eleggyel [21]. Alkoholokból alkoxi– és aril-csoportok beépítésére használták ezt a módszert.

2.2. Reakciók amino-csoportokkal

Terminális amino-csoportot tartalmazó aromás és alifás vegyületek egyaránt könnyen addícionáltathatók a klaszterre. Ilyenkor az amino-csoport rendszerint két hatszög közös élét képező kettőskötésre addícionálódik. Több amino-csoportot tartalmazó vegyület esetén legalább két metilén-csoportnak kell elválasztania az amino-csoportokat ahhoz, hogy mindkét csoport addícionálódjon, egy gyűrűs szerkezetet kialakítva. Ilyen lehet például az etilén-diamin (NH₂CH₂CH₂NH₂) [22].



3. ábra Primer amino-csoportot tartalmazó vegyületek reakciója fullerénekkel

Amint az a 3. ábrán is jól látható, az amino-csoport két hatszög közös oldalát képező kötésre addícionálódik, tehát a nagyobb fullerénekkel is végbemegy a reakció, hiszen azokban még több ilyen kötés található. A reaktáns szerepét egy természetes aminosav vagy egy fehérje N-terminálisa is eljátszhatja.

2.3. Halogénezési reakciók

Igen sokféle halogénezett fullerén-származék ismert. A legreaktívabb halogénezőszer a fluor, még a $C_{60}F_{60}$ molekula is előállítható, köszönhetően a fluor kis térszögigényének [23]. A szerkezetet ¹⁹F-NMR spektrummal igazolták, egyetlen szingulett jelet kaptak A $C_{60}F_{36}$ molekulát is előállították [9] [24].

A közvetlen klórozáshoz 300-400 °C-os klórgázt kell átvezetni a fullerének felett és így $C_{60}Cl_{24}$ összegképletű anyag keletkezik, mivel a klóratomokból nem fér el több a Buckminsterfullerénhez kapcsolódva [25].

A brómozási reakció már 20-55 °C között is lejátszódik oldatban. A képződő termék összetétele függ az alkalmazott oldószertől. Széndiszulfidban 24 óra alatt 80%-os, míg kloroformban csak 58%-os kitermeléssel juthatunk a $C_{60}Br_8$ molekulához. Benzolban 54%-ban, széntetrakloridban pedig 92%-ban keletkezik a $C_{60}Br_6$, amely benzolban melegítés hatására diszproporcionálódik $C_{60}Br_8$ -á és C_{60} -á [26] [25] [27]. Szilárd állapotban hevítésre mindegyik brómozott fullerén származék brómot veszít. A legstabilabb a cseppfolyós brómban keletkező narancssárga $C_{60}Br_{24}$ [28]. A halogénezett fullerén-származékokból szubsztitúciós reakciókkal sokféle szerves fullerén-származékhoz juthatunk. Aromás vegyületek Lewis sav katalizátor jelenlétében reagálnak a klórozott fullerénekkel. Így állították elő a $C_{60}(C_6H_5)_{22}$ molekulát is.

Interhalogénekkel való halogénezési reakciók is ismertek. A $C_{60}Cl_6$ molekula narancssárga kristályai C_{60} benzolos oldatából ICl-al kvatitatíve előállíthatók. [29] Gőzfázisban a jód-klórral és a jód-brómmal interkalációs vegyületeket ($C_{60}(IBr)_{2,6}$ és $C_{60}(ICl)_{3,2}$) képez a C_{60} . [30].



4. ábra A $C_{60}Br_6$ molekula szerkezete. A brómatomok az ötös gyűrűt alkotó valamely szénatomhoz kapcsolódnak egymástól lehetőleg távol

2.4. Áthidalt szerkezetű klaszterek és fullerolok

Az áthidalt szerkezetek közül a legegyszerűbb képviselői az oxirán gyűrűs származékok. A bonyolult szerves kémiai szintézisek első lépéseként szokás használni az oxirán gyűrű kiépítését. Kétféle szerkezet képzelhető el, melyek az 5. ábrán láthatók. Az egyik esetben a hídalkotó atom két hatszög közös oldalát képező szénatomhoz kapcsolódik, ilyen szerkezetű tipikusan a $C_{60}O$ molekula, a másik esetben pedig egy hatszög és egy ötszög közös oldalát képező szénatomhoz, amely a C70 molekulára jellemző szerkezet [31]. A C60 érdekessége, hogy a röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján pontosan olyan a kristályszerkezete sőt a rácsállandója is, mint a Bucsminsterfullerene esetében. A C₆₀ egyik érdekes tulajdonsága, hogy igen gyenge molekulakristályt képez, ezért a molekulák szabadabban forognak egy bizonyos T₀₁(~250 K) hőmérséklet felett szilárd állapotban, mint Ezeket a vizsgálatokat a ¹³C-NMR spektrum hőmérsékletfüggésének oldatban. tanulmányozásával végezte több kutatócsoport is [32, 32]. Mivel a rácsállandó egészen véletlenül azonos a C₆₀O esetén, ezért az alacsonyabb T_{01} hőmérséklet (~278 K) egyetlen oka az oxirán gyűrűben lévő oxigénatom térigénye. Az oxirángyűrűs vegyületek egyik előállítási módja a fullerének reakciója oxigénnel, amely UV-fény hatására végbemegy. Igen reaktív anyag keletkezik, amely könnyen fullerollá hidrolizálható. Ez az egyik lehetőség vízoldható fullerén-származékok előállítására.



5. ábra A kétféle oxirángyűrű szerkezete
(a) A C₆₀O és (b) a C₇₀O molekula szerkezete

Az áthidaló atom természetesen lehet szénatom is. Ilyen molekula például a difenilfulleroid $C_{61}(C_6H_5)_2$. Ha a fenil-gyűrűkön a para helyzetben $-CH_2CH_2NH(CO)CH_2CH_2COOH$ csoportok találhatók, akkor jutunk a 6. ábrán látható molekulához, ami a HIV proteáz inhibítorának bizonyult [35]. Ez volt az első fullerén-származék, amelynek talán lesz jövője a gyógyszeriparban. A fullerének ilyen jellegű felhasználását nem csupán az előállítás magas költségei akadályozzák, hanem az is, hogy a fullerének és származékai általában nagyon hidrofób molekulák. Két lehetőség kínálkozik arra, hogy vízoldhatóvá tegyünk egy fullerén-

származékot. Az egyik, hogy legalább 16 hidroxil-csoportot kapcsolunk a klaszterhez, a másik, hogy legalább 6 karboxil-csoportot. Mi az előbbi módszert alkalmaztuk, ezért a továbbiakban a fullerolok előállítására alkalmas módszereket tárgyaljuk.



6. ábra A p,p'-bisz(2-aminoetil)-difenil-C₆₀ bisz(monoszukcinimid) származéka

Amint azt a 2. ábrán is láthattuk, alapvetően kétféleképpen lehet fullerolokat előállítani. Az egyik eljárás szerint először halogénezzük a fullerént, majd a halogén szubsztituenseket hidroxil-csoportokra cseréljük. A másik lehetőség az, hogy közvetlenül a fullerént alakítjuk át fullerollá. Az irodalomban számtalan recepttel találkozhatunk fullerolok előállítására, de a legtöbb esetben a reakció oly kevéssé szelektív, hogy különböző számú hidroxil-csoportok kapcsolódnak a klaszterhez vagy a termék szerkezete nem tisztázott.

A halogénezéssel indító szintézisek közül az egyik legígéretesebb a halogénezési reakcióknál már említett $C_{60}Cl_6$ előállítása jód-klórral, majd lúgos hidrolízise $C_{60}(OH)_6$ -á [29]. Ez a reakcióút azért kedvező, mert a klórozás szelektív és kvantitatív is. Ehhez hasonló az az eljárás is, amely a cseppfolyós brómban történő brómozással készíti el a $C_{60}Br_{24}$ -et, majd ezt alakítja fullerollá [36]. Egy másik szintén szelektív reakció a vicinális diolok előállítására alkalmas[37]. A reakcióhoz kétszeres mennyiségű RuO₄-ot használtak, de csak 10% körüli kitermelést értek el a $C_{60}(OH)_2$ -re és a két $C_{70}(OH)_2$ izomerre is.

A közvetlen reakciók közül az egyik eljárás több cikkben is megtalálható. A benzolban feloldott fullerént vizes nártium-hidroxiddal alakították át fullerollá egy kvaternerammónium-hidroxid só és levegő jelenlétében. [38], [39], [40] Ezen eljárások során feltehetőleg a levegő oxigénjével jön létre egy igen reaktív intermedier a $C_{60}O$ molekula, amely ebben az erősen lúgos közegben azonnal hidrolizál. Egy másik cikk arról számol be, hogy előbb $C_{60}(OH)_x(O)_y$ összetételű anyagot állítottak elő, majd ezt könnyen fullerollá hidrolizálták[41].

Van továbbá még egy olyan lehetőség is, amely a fullerének hidroborálásával állít elő fullerolokat[42]. Egy kínai cikk beszámol egy egészen egyedi módszerről is[43]. Toluolban feloldották a fullerént, majd fém káliumot adtak hozzá és refluxoltatták. Így magas konverzióval nyertek K_nC_{60} összegképletű anyagot, amelyet veszteség nélkül fullerollá hidrolizálták. Bár a cikk szerint a termékről ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumok, FAB(gyors atom bombázásos) ionizációs módszerrel tömegspektrum, FT-IR és UV-VIS spektrumok készültek az anyag összegképletét mégis úgy adták meg, hogy $C_{60}(OH)_n$.

2.5. Egyéb fullerén-származékok [19]

Számtalan más fullerén-származék ismert még az említetteken kívül, hiszen az első olyan szénatom után, amit a klaszterhez kapcsoltak, tulajdonképpen az összes szerves vegyületcsaládnak lehet és nagyrészt már van is olyan tagja, melyben a tankönyvi –R-csoport nem metil-csoport, hanem egy fullerén klaszter. Azonban néhány származékot még megemlítenék a felsorolás szintjén. Ilyenek a γ -ciklodextrinnel képzett C₆₀ komplexek, a szupravezető tulajdonsággal rendelkező alkálifém-fulleridek, melyek interkalációs vegyületek, a fullerént tartalmazó polimerek és a szabad gyököket tartalmazó fullerének.

A fullerén klaszterek mérete lehetővé teszi azt is, hogy a periódusos rendszer bármely elemét elhelyezhetjük benne, mert a C_{60} klaszter belsejében egy kb. 4 Å átmérőjű, gömb fér el, amint a 7. ábrán látható. A klaitkába zárt részecskék teljesen elszigetelve vannak a környezettől, hiszen a fullerének hatszögei is túl kicsiny méretűek, ahhoz, hogy áthatoljon rajtuk valami hétköznapi körülmények között [44]. Ebből egyúttal az is következik, hogy nem lehet utólag előállítani ilyen származékot. Ehelyett a klaszter képződése során már jelen kell lennie a fémnek valamilyen formában.



7. ábra A C₆₀ molekula és a benne található 4 Å átmérőjű üreg

II. A kísérleti munka

1. Fullerol előállítása fullerénből [38]

44.5 mg fullerén keveréket mértünk be. A keverék ¹³C-NMR spektruma (2. spektrum) alapján 1:1 arányban tartalmazott C₆₀ és C₇₀ molekulákat és nyomokban nagyobb tagszámú klasztert is. A fekete port 60 ml benzolban feloldottuk intenzív kevertetés közben. A teljes feloldódás (kb. 1 óra) után hozzáadtunk 2 g NaOH 2 ml vizes oldatát, amelyhez fázistranszfer-katalizátorként 0,2 ml 10%-os tetrametil-ammónium-hidroxid oldatot is hozzáadtunk. A benzolos fázis sötét barna, majdnem fekete színű volt, míg a vizes fázis színtelen volt. Egy órás kevertetés után a mindkét fázis sötét ibolya színűvé vált. Négy óra elteltével a benzolos oldat a várakozásnak megfelelően elszíntelenedett, mert a képződött fullerol nem oldódik benzolban. Sötétbarna lett a vizes fázis és sötétbarna csapadék is vált ki, mert a 2 ml vizes oldat hamar telített lett a képződött fullerolra nézve. Hat órás reakcióidő leteltével leöntöttük a benzol nagyját, a maradékot pedig csökkentett nyomáson elpárologtattuk a vizes fázisról. Hozzáadtunk még 10 ml vizet az anyaghoz és egy éjszakán át kevertettük. Így a csapadék nagy része feloldódott. Még 20 ml vízzel az összes fullerolt feloldottuk. Az immár világosbarna oldatból a maradék csapadékot szűréssel eltávolítottuk, majd az oldatot 5 ml-re koncentráltuk. Így egy nagyon lúgos, tömény fullerol oldatunk van.

A recept szerint a nátrium-hidroxid felesleg eltávolítható, ha a tömény fullerol oldathoz tízszeres mennyiségű metanolt adva a fullerol kicsapódik. A csapadékot szűrés után vízben feloldjuk, majd újra kicsapjuk metanollal. Az eljárást négyszer elvégeztük, azonban a fullerol-oldat még így is nagyon lúgos volt. A csapadék tömege több, mint háromszorosa volt a teljes konverziónál várható tömegnek, tehát igen sok nátrium-hidroxidot tartalmazott. Mivel az NMR-spektroszkópiás vizsgálatok számára nem kedvező, ha a mintában nagy az ionerősség, ezért nem lett volna jó megoldás az sem, ha az oldatot savval semlegesítjük. Ezért egy kationcserélővel a nátrium-ionokat lecseréltem és így egy semleges oldatot kaptam, melyből a fullerol már ~200-szoros metanolfelesleggel sem csapódott ki. Ezután az oldatot csökkentett nyomáson szárazra pároltam. A bepárlás folyamán az oldat látványosan egyre sötétebb barna színű lett és szilárd anyag csak egészen a bepárlás legvégén jelent meg a lombikban. Tehát van még egy ok arra, hogy a minta ne legyen lúgos, mert ezek szerint a

fullerol sokkal jobbal oldódik semleges közegben, mint lúgos közegben, ami a spektrumok felvételi idejét jelentősen csökkenti.

2. Az előállított fullerolok szililezése

Mivel az irodalomban mindeddig nem található recept a fullerolok szililezésére, ezért egy olyan reaktív szililezőszert kerestünk, amelyből nem képződik olyan melléktermék, amely a klaszterrel reagál. A bisz-trimetil-szilil-trifluor-acetamidot (BSTFA) választottuk. Zárt edényben kb. 12 mg fullerolra 0,3 ml BSTFA-t pipettáztunk. Először csak 60 °C-on kevertettük egy órán át. A fullerol láthatóan nem oldódott a szililezőszerben, ezért egy sötétbarna szuszpenzió volt. Hozzáadtunk a reakcióelegyhez pár csepp trifluor-ecetsavat, ami segíti a BSTFA-val való szililezést [45]. Másnapra sem láttunk semmi változást, ezért 0,3 ml acetonitrilt adtunk a reakcióelegyhez. Az acetonitrilről készített ¹H-NMR spektrumon (8. ábra) nem látható vízszennyezés jele, de a zajszinthez képest kb. 50 szeres intenzitásúak az acetonitril szatelit jelei, melyek nagysága 0,5% intenzításúak az acatonitrilhez képest. Vagyis a használt acetonitril víztartalma biztosan kisebb, mint 0,001% a spektrum jel/zaj viszonyának figyelembe vételével. Mielőtt használtuk volna az acetonitrilt pár csepp BSTFA-val kevertettük 60 °C-on, hogy biztosan vízmentes legyen. Egy-két napig 95-100 °C között kevertettük a reakcióelegyet. Végül az összes acetonitrilt és BSTFA-t elpárologtattuk. Újra 0,3 ml BSTFA-t, 0,3 ml acetonitrilt és pár csepp trifluor-ecetsavat adtunk a még valószínűleg elreagálatlan fullerolhoz. Egy napig kevertettük kb. 100 °C-on, aminek eredményeként egy sötétbarna oldatot és egy kevés fekete csapadékot kaptunk. Az acetonitrilt csökkentett nyomáson elpárologtattuk, majd motorvákuumban szobahőmérsékleten szárazra pároltuk a szililezett fullerolt. Deutero-acetonitrilben vizsgáltuk a kapott terméket.



8. ábra ¹H-NMR spektrum acetonitril (CDCl₃-ban)

3. Az NMR spektrumok felvétele

Az NMR spektrumok nagy része az ELTE NMR laboratóriumában Bruker DRX 500 és Bruker Avance 250 spektrométeren készültek. Néhány spektrum az EGIS gyógyszergyár Szerkezetkutatási Osztályának jóvoltából, az ottani Varian Unity Inova 500-as spektrométeren készült.

A fullerének NMR spektroszkópiás vizsgálata során három olyan tényező nehezíti a méréseket, melyek csak részben vagy egyáltalán nem küszöbölhetők ki.

Az első probléma a rossz oldhatóság. A 2. táblázatban feltüntettük néhány oldószerben a C_{60} oldhatóságát. Látható, hogy a fullerének legjobb oldószerei is csak viszonylag híg oldat készítését teszik lehetővé, ami lényegesen megnöveli a felvételek idejét.

Mivel a jelenlévő magok számával egyenesen arányos az NMR vonalak intenzitása, ugyanakkor az intenzitás az összeadott spektrumok számának (ns) csak négyzetgyökével arányos, ezért kétszer töményebb oldatból 2^(1/2) = 4 vagyis negyedannyi idő alatt lesz ugyanolyan minőségű a spektrum. Ráadásul a legjobb oldószerek spektroszkópiai szempontból nem megfelelőek, mert azok aromásak, amelyek ugyanabban a tartományban adnak jelet a ¹³C-NMR spektrumban, mint a fullerének. Ezen jelek asszignálása sem lenne megfelelő a spektrumok értelmezéséhez, hiszen nagyságrendekkel intenzívebb jelekről van

szó. Tulajdonképpen ¹³C-ban szegényített naftalin-származékok lennének az ideális oldószerek. Szerencsére azonban van egy viszonylag jó oldószere is a fulleréneknek, ami egészen más tartományban ad jelet: a szén-diszulfid (~192 ppm, a jel pontos helye függ a hozzáadott deutero-kloroform mennyiségétől).

A hosszú mérési idejű ¹³C-NMR spektrumokat a deutérium lock biztosítása végett CS₂:CDCl₃ elegyben (~4:1 arányban) vettük fel. Az előállított fullerol esetén ez nem volt olyan nagy probléma miután megfigyeltük, hogy vízben, semleges közegben nagyon jól oldódik, de a D₂O-ban felvett spektrumokban a savanyú protonok jeleinek megfigyelése problémás. Ehhez DMSO-d₆-ban lett volna jó spektrumot felvenni, azonban a fullerol minimálisan sem oldódik a dimetil-szulfoxidban. A szililezett származékkal megint probléma volt, hiszen ilyen anyagot még nem készítettek, ezért az oldhatósága sem ismert. Mi azt vártuk, hogy deutero-kloroformban fel tudjuk oldani, de teljesen színtelen maradt a rápipettázott CDCl₃. Ennek ellenére felvettünk egy ¹H-NMR spektrumot, ami alapján azt mondhatjuk, hogy kb. 1%-os oldatot sikerült készíteni, ami nem alkalmas ¹³C-NMR spektrum felvételére. Mivel a preparáció során láttuk, hogy acetonitriben oldódik az anyag, ezért acetonitril-d₃-at használtunk a továbbiakban. Az oldhatósággal kapcsolatban érdemes még megjegyezni, hogy a fullerének és származékaik oldhatósága gyakran a hőmérséklet emelkedésével csökken. Ezt az oldhatóságcsökkenést mi is tapasztaltuk, amikor a tömény és viszkózus fullerol-oldatot 310 K-en próbáltuk mérni, de ezen a hőmérsékleten az anyag egy része már kivált az oldatból.

Oldószer	Oldhatóság (mg/ml) 295 K-en
szén-diszulfid	7,9
benzol	1,7
toluol	2,8
xilolok	5,2
klór-benzol	7,0
1,2-diklór-benzol	27,0
1,2,4-triklór-benzol	8,5

1-metil-naftalin	33,0	
1-fenil-naftalin	50,0	
1-klór-naftalin	51,0	

2. Táblázat A C₆₀ legjobb oldószerei [46]

A második probléma a relaxációs idő. Jellemzően lassú a fullerének T_1 relaxációs idéje [47]. Ezen relaxáció gyorsító anyagok hozzáadása valamelyest segít, de még így sem számíthatunk 4 másodpercnél rövidebb T_1 -re. Mi króm-acetil-acetonátot használtunk relaxáció gyorsítónak. Ennek következtében kiszélesednek a jelek. Mivel a relaxáció gyorsító hatása koncentrációjának is függvénye, ezért mindig telített oldatot készítettünk.

A harmadik probléma az, hogy a fullerénekben nincsenek hidrogének. Ez azt jelenti minden speciális pulzusszekvenciát félre kell tenni, hiszen nincsen a molekulában NOE-t vagy polarizációtranszfert kihasználható ¹H-¹³C kölcsönhatás. A szilárd fázisú mérések esetén szintén nagyon hiányzik a hidrogének jelenléte, mert így nem tudunk cross-polarizációt alkalmazni. Természetesen ezen problémák egy része nem kerülhető meg, így az ésszerűtlenül elnyúló mérési idő elkerülése végett el kellett fogadnunk a szerényebb spektrum minőséget.

A spektrumok felvételekor kalibrált pulzusokat használtunk. Az ¹H-pulzusokat minden esetben a mérni kívánt mintában lévő valamely anyag jelére kalibráltuk, ami a HSQC mérések során elengedhetetlen. A fullerének vizsgálata során a ¹³C-pulzust a CS₂ 192 ppm-es jelére kalibráltuk. A szililezett fullerolokról készült spektrumokhoz a kalibráció a deutero-acetonitril oldószer 118,67 ppm-es szingulet jelére történt. A relaxációs szünet és az alkalmazott pulzushossz megválasztására a spektrumok minősége rendkívül érzékeny. Az ideális értékek megválasztásához ismerni kell a vegyületek T₁-relaxációs idejét, aminek megmérése lényegesen több időt igényel, mint egy spektrum felvétele. Mi megmértük a C₆₀ T₁-relaxációs idejét, hogy meghatározzuk az alkalmazott króm-acetil-acetonát hatását, majd ennek ismeretében optimalizáltuk a fullerolok és a szililezett-fullerolok vizsgálatához a spektrumok felvételi körülményeit. A felvázolt nehézségek miatt minden alkalommal telített oldatot készítettünk a mintákból, ami a fullerének esetén a 2. táblázatban megadott 7,9 mg/ml-es koncentrációnál kissé alacsonyabb értéket jelent a hozzáadott deutero-kloroform miatt.

III. Az NMR spektroszkópiás vizsgálatok

1. Fullerén keverékek vizsgálata

Kétféle fullerén-elegy állt rendelkezésünkre. Az első mintából csak spektrumok készültek, melyek szerint az anyag kb. 1:1 arányú C_{60} : C_{70} keverék. Mivel a korábbi tömegspektroszkópiás vizsgálatok szerint nagyobb tagszámú fullerének is vannak a mintában, ezért készítettünk egy nagyon jó jel/zaj viszonyú oldat spektrumot (9. ábra), amely alapján azt mondhatjuk, hogy a nekünk adott minta nem tartalmaz nagyobb tagszámú fulleréneket mérhető mennyiségben. A spektrumon két oldószertől származó vonalak láthatók. 192 ppm-nél egy szingulett a CS₂-tól, 77 ppm körül a három azonos intenzitású jel a CDCl3-tól származik. Ezen kívül TMS is van a mintában, amire a spektrumot kalibráltuk. Mivel a fullerénekben egyetlen olyan szénatom sincsen, amelynek hidrogén szomszédja van, ezért protonlecsatolás nélkül vettük fel a spektrumot, aminek következtében a TMS 0,000 ppm-nél található jele kvartett felhasadást szenved. További hat szingulett található.

Az irodalmi kémiai eltolódás értékek és az intenzitások aránya alapján egyértelmű, hogy 143.2 ppm-nél a C_{60} egyetlen vonala található a másik öt vonal pedig 150.6 ppm(1), 148.0 ppm (2), 147.4 ppm(1), 145.3 ppm(2) és 130.8 ppm(1) a C_{70} molekulától származik. A már említett koncentrációproblémát szilárdfázisú méréssel megpróbáltuk kiküszöbölni, de jóval szélesebb vonalakat és rosszabb felbontású spektrumot kaptunk (10. ábra).



9. ábra Az első fullerén minta (KS4-226)¹³C-NMR spektruma



A második minta (jele: full-a33aki) egy részét szén-diszulfid – deutero-kloroform oldószerelegyben feloldottuk és króm-acetil-acetonátot adtunk hozzá. Belső standardként TMS-t használtunk, majd megmértük az így elkészített oldatban a C_{60} spin-rács relaxációs idejét. A két dimenziós spektrum a 11. ábrán látható.



11. ábra T1-relaxációs idő mérése a második minta(full-a33aki) CS2:CDCl3 oldószerelegyben

A négy napos mérés jel/zaj viszonya sajnos nem elegendő ahhoz, hogy a C_{70} -re is kiszámítsuk a spin-rács relaxációs időt, de feltehetőleg egy ilyen tömény relaxációgyorsítós oldatban közel ugyanaz az érték. A C_{60} -vonalát használva exponenciális görbét illesztettünk, amiből azt kaptuk, hogy T_1 =4,185 s. Mivel relaxációs szünetnek 5* T_1 -et érdemes használni (ha 90°-os pulzust használunk), ezért hogy semmiképpen se vigyük telítésbe a jelet, de lehetőleg optimális körülmények között mérhessünk d1=20-21s –os relaxációs szüneteket alkalmaztunk a továbbiakban.

Ezen előkísérletek után az Egis gyógyszergyár Szerkezetkutató Osztályán 500 MHz-es Varian NMR spektrométeren készült egy három napos mérés. A spektrum a 12. ábrán látható.



A pulzus hosszának kalibrálása a széndiszulfid vonalára történt, majd ezzel a 90°-os pulzussal, protonlecsatolás nélkül 21 s-os relaxációs szünettel mértünk. Az optimális pulzusnak és szünetnek köszönhetően nagyjából ugyanolyan minőségű spektrum készült, mint az első mintáról, azonban ezen a spektrumon egyértelműen felfedezhetők valamilyen nagyobb

fullerénklaszter vonalai. A spektrum jel/zaj viszonya ugyan kiváló a C_{60} és a C_{70} vonalaira nézve, de sajnos a nagyobb fullerének egyre több vonalat adnak és a koncentrációjuk is kisebb. Ez az oka annak, hogy ezen spektrum alapján nem mondható meg, hogy milyen klasztertől származnak ezek a kisintenzitású vonalak, de az egyértelmű, hogy a fulleréneknek megfelelő tartományban vannak [48], [49]. Éppen ezért a közeljövőben tervezzük valamilyen módszerrel elválasztani a nagyobb tagszámú fulleréneket a kisebbektől, hogy nagyobb koncentrációban vizsgálhassuk őket, ha sikerül megfelelő mennyiséget kinyerni a fullerénkeverékből.

2. Fullerolok vizsgálata

Az előállított fullerolt D₂O-ban vizsgáltuk, ezért belső standardet kellett hozzá adnunk (a CDCl₃-ban van TMS) és mi DSS-t (3-(trimetilszilil)-propánszulfonsav nátriumsója) használtunk. Felvettük a DSS ¹H-NMR és ¹³C-NMR spektrumait relaxációgyorsítóval és anélkül is (13-16. ábrák). A spektrumokon nagyon jól látszik a relaxációgyorsító jelszélesség növelő hatása is.



13. ábra ¹H-NMR spektrum DSS(D₂O-ban)



15. ábra ¹H-NMR spektrum DSS+relax.gy.(D₂O-ban)



14. ábra ¹³C-NMR spektrum DSS(D₂O-ban)



16. ábra ¹³C-NMR spektrum DSS+relax.gy. (D₂O-ban)

A 17. ábrán látható az előállított fullerol ¹H-NMR spektruma D₂O-ban. A minta DSS-t és relaxációgyorsító króm-acetil-acetonátot is tartalmaz. A gyors protoncsere folyamatok miatt 4,8 ppm körüli nagy vízjel alatt vannak a fullerol hidroxil-csoportjainak a jelei. Annyi azonban látható, hogy ezen jel relatív intenzitása jelentősen megnőtt a DSS mintákhoz képest, de savanyú protonokról lévén szó a spektrum integrálásával nem állapítható meg, hogy hány hidroxil-csoportot tartalmaz a fullerol. Igen kis intenzitással multiplicitást mutató vonalak figyelhetők meg a C-H jelek tartományában (~ 0-5 ppm). Ezek azt jelzik, hogy kis mértékben mellékreakcióként a hidroxilezés mellett vízaddíció is lejátszódhatott. Az a tény, hogy a 19. és 20. ábrán látható ¹³C-NMR spektrumokon nem asszignálhatók C-H jelek, szintén arra utal, hogy a preparáció során alkalmazott igen erősen lúgos közegben csak nagyon kismértékben mehetett végbe vízaddíció. Az anyag ¹H-¹³C-HSQC spektrumában már megjelennek a C-H jelek. A 18. ábrán látható bonyolult spektrum asszignációja nem végezhető el, de megállapítható, hogy a kérdéses hidrogének 60 - 80 ppm közötti eltolódású szénatomokhoz kapcsolódnak. Mivel az irodalomi adatok és saját vizsgálati eredményeink alapján tudjuk, hogy a fullerolok C-OH szén-jelei 60 - 100 ppm között találhatók, ezért várható, hogy a velük szomszédos C-H-k szén-jelei 60 - 80 ppm között jelentkeznek. Ezen mellékreakció további, részletes vizsgálatát későbbre tervezzük.



17. ábra A fullerol ¹H-NMR spektruma D₂O-ban DSS referenciával(*)



18. ábra A fullerol 1H-13C-HSQC spektruma D₂O-ban DSS referenciával(*)

A 19. ábrán látható a a fullerolról készült, eddig legjobb minőségű ¹³C-NMR spektrum. Az irodalmi adatok alapján a fullerolok C-OH jelei kb. ~90-65 ppm között várhatók, hiszen olyan tercier szénatomokról van szó, melyek mindegyikének az $\alpha,\beta,\gamma...$ szomszédos szénatomjai is mind tercier szénatomok és ezen kívül egy nagy elektronegativitású oxigénatom kapcsolódik hozzájuk. Konkrétan a C₆₀(OH)₂₄ molekulára 77.7 ppm –es kémiai eltolódást írnak le [50]. Azért érdemes figyelni ezen molekulára, mert ennél több hidroxil-csoport nem helyezhető el a C₆₀ molekulára, ha el akarjuk kerülni, hogy vicinális helyzetű hidroxil-csoportok legyenek. Az általunk alkalmazott recept alapján arra számíthatunk, hogy közel az elméletileg elérhető maximumhoz, nagyszámú hidroxil-csoport kapcsolódik a klaszterhez. A DSS ¹³C-NMR spektruma alapján látható, hogy 0,0; 17; 21 és 57 ppm-nél a DSS vonalait tartalmazza a spektrum, de ezen kívül több kisintenzitású vonal látható a fullerol C-OH –nak megfelelő tartományában. A részletes spektrumasszignáció még várat magára, ráadásul a minta C₇₀-et is tartalmaz, ezért ez is további vizsgálatokat igényel. Azt azonban biztosan állíthatjuk a ¹³C-NMR spektrum alapján, hogy sikerült fullerolt

előállítanunk, ezért megpróbáltuk szililezni abban a reményben, hogy a bevitt trimetil-szililcsoportok révén a funkciós csoportok helyei könnyebben azonosíthatók lesznek.



19. ábra A fullerol ¹³C-NMR spektruma D₂O-ban (250 MHz-es Bruker NMR; ELTE; 1 éjszaka)

Ugyanerről a mintáról készítettünk egy ¹³C-NMR spektrumot (20. ábra) az Egisben is az 500 MHz-es Varian NMR spektrométeren, de azon csak a legintenzívebb 65,3 ppm-nél lévő vonal látszik annak ellenére, hogy tulajdonképpen jobb a jel/zaj viszonya az 500 MHz-es készülékkel készült spektrumnak. Feltehetőleg azért ilyen szép a kisebb készüléken mért spektrum, mert jobban eltaláltuk a megfelelő pulzushosszt és relaxációs szünetet. Mivel az ideális pulzus és relaxációs szünet függ a T₁-relaxációs időtől, ezért ezt egy relaxációs idő méréssel lehetne optimalizálni, de ahhoz, hogy egy ilyen gyenge jelre elvégezzünk egy ilyen mérést gyakorlatilag nincsen lehetőség (körülbelül 160-200 nap kellene egy ilyen méréshez).



20. ábra A fullerol ¹³C-NMR spektruma D₂O-ban (500 MHz-es Varian NMR; EGIS; 2 nap)

3. Szililezett fullerolok vizsgálata

A fullerol szililezése a fentiek szerint BSTFA-val (21. ábra) történt.



21. ábra A transz-BSTFA és a cisz-BSTFA szerkezete

A szililezett fullerolt eredetileg CDCl₃-ban szerettük volna vizsgálni, de a 22. ábrán látható ¹H-NMR spektruma alapján ez nem lehetséges, mert az anyag jelei a TMS jel szatelitjeinek nagyságrendjében van, vagyis az oldat kb. 1%-os, ami a ¹³C-NMR spektrum felvételét a már eddig is sokat vázolt relaxációs problémák miatt ellehetetleníti. Mivel a preparátum készítése során nyilvánvalóvá vált, hogy acetonitrilben oldódik az anyag és az irodalomból nem ismerünk oldhatósági adatokat, hiszen még nem szililezték a fullerolokat, ezért deutero-acetonitrilben vizsgáltuk meg az anyagot.



22. ábra Szililezett fullerol ¹H-NMR spektruma CDCl₃-ban

A 23. ábrán látható a szililezett fullerol acetonitril-d₃-ban felvett ¹H-NMR spektruma. Mivel ebben a mintában nincsen se TMS se DSS, ezért 2,225 ppm-nél látható széles oldószerjel alatti tartományban lévő jelek az anyagtól származnak. Relaxáció gyorsítót tartalmaz a minta, de az nem jelenik meg a spektrumokban, amint azt a 14-17. ábrák kapcsán is megjegyeztük.



23. ábra Szililezett fullerol ¹H-NMR spektruma d₃-acetonitrilben

Nehéz volna ezen spektrum alapján megbizonyosodni a termék szerkezetéről, de a 0 ppm körüli intenzív és kiszélesedő jel trimetil-szilil-csoportok jelenlétére utal. Figyelembe kell azonban venni a preparátumban előforduló egyéb anyagokat is. A szililezőszer maradékára gondolva ¹⁹F-NMR spektrumokat készítettünk külső kalibrációval. A szililezett fullerol-minta fluor-tartalmú szennyezőinek ¹⁹F-NMR spektruma a 24. ábrán látható. Ez a spektrum egyetlen szingulettet tartalmaz -77.4 ppm-nél, ami trifluor-ecetsav nyomoktól származik. A trifluor-ecetsav ¹⁹F-NMR spektruma is CDCl₃-ban éppen ugyanekkora eltolódásnál tartalmaz egyetlen szingulet jelet. A 25. ábra a BSTFA szililezőszer ¹⁹F-NMR spektrumát tartalmazza száraz CDCl₃-ban, ami a cisz-transz izomereknek megfelelően két szingulett CF₃ jelet mutat – 72.5 ppm-nél és –76.8 ppm-nél.

 D_2O -val összerázva a BSTFA-nak egy részét elhidrolizáltuk. A hidrolizátum CDCl₃ban felvett spektruma a 26. ábrán látható. A BSTFA –72.468 ppm és –76.851 ppm-es jelei mellett kis intenzitású új szingulet jelent meg –76.823 ppm-nél. Ez várhatóan a hidrolízis során képződő trifluor-acetamidtól származik.



24. ábra A szililezett fullerolt tartalmazó minta ¹⁹F-NMR spektruma



25. ábra BSTFA ¹⁹F-NMR spektruma száraz CDCl₃-ban



26. ábra BSTFA $^{19}\mbox{F-NMR}$ spektruma $\mbox{CDCl}_3\mbox{-ban}$ $D_2\mbox{O-val}$ összerázva

A széles trimetil-szilil ¹H-NMR jelek valódiságát egy ¹H-¹³C-HSQC spektrum felvételével igazoltuk. A ¹³C-NMR spektrum nem tartalmazna használható információt a trimetil-szilil-csoportokra vonatkozóan, mert a deutero-acetonitril perdeutero-metil jele éppen elfedi ezen jeleket. A 27. ábrán látható HSQC spektumon azonban jól láthatóan elkülönül az oldószertől származó jel - ami az ¹H-NMR dimenzióban 2 ppm körül található - a trimetil-szilil-csoportoktól származó ¹H- és ¹³C-NMR-ben egyaránt 0 ppm körül található jeltől. A kémiai eltolódások alapján, kijelenthetjük, hogy ezen jelek valóban a trimetil-szilil-csoportoktól származnak. Mivel a ¹⁹F-NMR spektrumokkal bizonyítottuk, hogy a vizsgált minta nem tartalmazza a szililezőszert nyomokban sem, ezért ezen trimetil-szilil-csoportok minden bizonnyal a klaszterhez kapcsolódnak.



27. ábra Szililezett fullerol ¹H-¹³C-HSQC spektruma

IV. Összefoglalás

A dolgozat irodalmi áttekintést nyújt a fullerének szerkezetéről, alapvető származékaikról. Ezen témákhoz kapcsolódóan végeztük kísérleti munkánkat. Fullerénkeverékeket ¹³C-NMR módszerrel vizsgáltunk oldat és szilárd fázisban. A fulleréneket vízoldható fullerolokká alakítottuk, majd szililezéssel származékoltuk. Az előállított fullerolokat és szililszármazékaikat ¹H-NMR és ¹³C-NMR módszerrel vizsgáltuk, jellemeztük. Megmértük a C₆₀ spin-rács relaxációs idejét széndiszulfid/deuterokloroform oldószerelegyben.

Az előállított fullerolok a ¹³C-NMR spektrum alapján több különböző kémiai környezetben tartalmaznak hidroxil-csoportokat, ezért várhatóan ugyanez igaz a szilil-származékokra is. A teljes szerkezetanalízist rendkívül megnehezíti az, hogy a kiindulási anyagunk C_{60}/C_{70} keverék, ezért tervezzük az új vegyületek pontosabb megismerésének érdekében, hogy tiszta fullerénekkel is elvégezzük a keverékre már vizsgált reakciót.

V. Köszönetnyilvánítás

Rohonczy Jánosnak a témavezetésért.

Mohai Ilonának (KKKI) a rendelkezésünkre bocsátott fullerénmintákért.

Kövesdi Istvánnak és Dancsó Andrásnak (EGIS) számos NMR mérésre nyújtott lehetőségért.

Szalay Rolandnak, Mörtl Máriának, Kolos Zsuzsának a preparatív munkához kapcsolódó segítségért és hasznos tanácsokért.

Kürti Jenőnek hasznos tanácsaiért.

VI. Irodalomjegyzék

- [1] H.W.Kroto, R.E.Smalley, R.F.Curl, S.C. O'Brian, J.R. Health, Nature, 318 162. (1985)
- [2] E.A.Rohlfing, D.M.Cox, A.Kaldor, J.Chem. Phys., 81 3322. (1984)
- [3] H.W.Kroto, Nature, 329 529. (1987)
- [4] Fowler P. W., Heine T., Manolopoulos D. E., Mitchell D., Orlandi G., Schmidt R., Seifert G., Zerbetto F., *Journal of Physical Chemistry*, **100**(17), 6984-91. (1996)
- [5] Fowler PW, Heine T, Mitchell D, Orlandi G, Schmidt R, Seifert G, Zerbetto F., *Journal* of the Chemical Society-Faraday Transactions **92(12)** 2203-2210. (1996)
- [6] Austin, S. J.; Fowler, P. W.; Orlandi, G.; Manolopoulos, D. E.; Zerbetto, F., *Chemical Physics Letters*, 226(1-2), 219-25. (1994)
- [7] P.W.Fowler, D.E. Manolopous, R.P. Ryan. Carbon, 30 1235. (1992)
- [8] W. Krätschmer, L.D. Lamb, D.R. Huffman, Nature, 347 354. (1990)
- [9] R.E.Smalley, R.F.Curl, S.C. O'Brian, R.E.Haufler, J.J.Conceicao, L.P.F. Chibante,
 Y.Chai, N.E.Byrene, S.Flanagan, M.M.Haley, C.Pan, Z.Xiao, W.E.Billups,
 M.A.Ciufolini, R.H.Hauge, J.L.Margrave, L.J.Wilson, *J.Phys.Chem.*, 94 8634. (1990)
- [10] L.D.lamb, D.R.Huffman, J.Phys.Chem.Solids, 54 1635. (1993)
- [11] P.R. Busek, S.J. Tsipursky, R. Hettich, Science, 257 215. (1992)
- [12] D. Heymann, L.P.F. Chibante, R.R. Brooks, W.S. Wolbach, R.E. Smalley, *Science*, 265 645. (1994)
- [13] L. Becker, J.L. Bada, R.E. Winans, J.E.Hunt, T.E. Bunch, B.M. French, Science, 265 642. (1994)
- [14] Koichi Komatsu, Koichi Fujiwara, Yasujiro Murata and Tibor Braun, J.Chem.Soc.Perkin Trans.1, (20) 2963–2966. (1999)
- [15] Jean-François Eckert, Declan Byrne, Jean-François Nicoud, Laurence Oswald, Jean-François Nierengarten, Munenori Numata, Atsushi Ikeda, Seiji Shinkai and Nicola Armaroli, New J. Chem., 24 749-758. (2000)
- [16] R.F.Curl, R.E. Smalley J. Phys. Chem., 94, 8634. (1990)
- [17] D. Koruga, S. Hameroff, J. Withers, R. Loutfy, and M.Sundareshan. *Fullerene C₆₀-History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology.* North-Holland, Amsterdam (1993) 318.old.

- [18] Osaki, Toshihiko; Hamada, Tomoki; Tai, Yutaka., Catalytic hydrogenation of C_{60} on transition metals., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **78(2)** 217-223. (2003)
- [19] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes (1996)
- [20] K.O.Christe, W.W.Wilson, Fluorine Division (1992)
- [21] G.P. Miller, C.S. Hsu, L.Y. Chieng, H. Thomann, M. Bernardo, *Chem. & Eng. News*, 69 17. (1991)
- [22] F.Wudl, A.Hirsh, K.C. Khemani, *Fullerenes: Synthesis, Propeties and Chemistry of Large Carbon Clusters* (Amer. Chem.Soc. 1992) 161.old.
- [23] J.H.Holloway, E.G.Hope, R.Taylor, G.J.Langley, A.G.Avent, T.J.Dennis, J.P.Hare,D.R.M.Walton, H.W.Kroto, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 14 966. (1991)
- [24] H.Selig, C.Lifshitz, T.Peres, J.E.Fischer, A.R.McGhie, W.J. Romanow, J.P. McCauley, Jr. és A.B.Smith, J.Am.Chem.Soc., 113 5475. (1991)
- [25] G.A.Olah, I.Bucsi, c.Lambert, R.Aniszfeld, N.J. Trivedi, D.K.Sensharma és G.K.S. Prakash, J.Am.Chem.Soc., 113 9385. (1991)
- [26] P.R.Birkett, P.B.Hitchcock, H.W.kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton, *Nature* 357 479.(1992)
- [27] F.N.Tebbe, J.Am.Chem.Soc., 113 9900-9901. (1991)
- [28] F.N. Tebbe, R.L.Harlow, D.B.Chase, D.L.Thorn, G.C. Campbell, Jr., J.C. Calabrese, N.Herron, R.J.Young, E.Wasserman, *Science*, **256** 822. (1992)
- [29] P.R.Birkett, A.G.Avent, A.D.Darwish, H.W.Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 15 1230-2. (1993)
- [30] Scharff, Peter, Carta-Abelmann, Loredana., Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals, 310 131-136. (1998)
- [31] R.Taylor, D.R.M.Walton, Nature, 363 685. (1993)
- [32] C.S.Yannoni, R.D.Johnson, G.Meijer, D.S.Bethune, J.R.Salem, *J.Phys.Chem.*, 95 9. (1991)
- [33] K.Mizoguchi, Y.Maniva, K.Kume, Mater.Sci., B19 146. (1993)
- [34] R.Tycko, G.Dabbagh, R.M. Fleming, R.C. Haddon, A.V.Makhija, S.M.Zahurak, *Phys.Rev.Lett.*, 67 1886. (1991)
- [35] S.H. Friedman, D.L.DeCamp., J.Am. Chem. Soc., 115 6506. (1993)
- [36] *Acta Periodica Technologica*, **32** 91-112. (2001)
- [37] Mark S. Meier, Jaroslaw Kiegiel, Organic Letters, 3(11) 1717-1719. (2001)

- [38] Li Jing, Takeuchi Atsuo, Ozawa Masaki, Li Xinhai, Saigo Kazuhiko, Kitazawa Koichi, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 23 1784-5. (1993)
- [39] Transactions of the Materials Research Society of Japan, 14B 1185-7. (1994)
- [40] Kitazawa Koichi, Araki Toshishige, Kokai Tokkyo Koho 4.old. (1995)
- [41] Journal of Central South University of Technology, 6(1) 35-36. (1999)
- [42] N.S.Schneider, A.D.Darwish, H.W. Kroto, R.Taylor, D.R.M.Walton, J.Chem.Soc., Chem. Commun., (4) 463-4. (1994)
- [43] Sun Da Yong, Liu Zi Yang, Guo Xing Hua, She Yi Min, Zhou Yu, Liu Hu Ying, Chinese Chemical Letters, 7(5) 431-432. (1996)
- [44] László Forró, László Mihály, Rep. Prog. Phys., 64 649-699. (2001)
- [45] Gert van Look, Fluka Chemie A.G. Svájc (1995)
- [46] R.S.Ruoff, D.S.Tse, R.Malhotra, D.C.Lorents, J.Phys.Chem., 97 3379. (1993)
- [47] Chun-Ru Wang, Toshiki Sugai, Tsutomu Kai, Tetsuo Tomiyama and Hisanori Shinohara, J.Chem.Soc. Chem. Commun., 7 557–558. (2000)
- [48] Hennrich F., Spektroskopie an Fullerenen, Fullerendimeren und Kohlenstoffnanoröhren Doktori disszertáció, Universität Karlsruhe (2000)
- [49] Guangyu Sun, Kertész Miklós, New J. Chem., 24 741-743. (2000)
- [50] Aleksandar Djordjevic, Mirjana Vojinovic-Miloradov, Nadezda Petranovic, Aleksandar Devecerski, Gordana Bogdanovic, Jasna Adamov, *Archive of Oncology*, 5(3) 139-41.
 (1997)