

**ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ
ΤΟΥ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟΥ C₆₀**

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ Μ. ΡΟΥΜΠΕΛΑΚΗΣ

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2007**

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

1. Μιχαήλ Ορφανόπουλος (Επιβλέπων Καθηγητής)
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
2. Χαράλαμπος Κατερινόπουλος
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
3. Εμμανουήλ Στρατάκης
Αναπληρωτής Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
4. Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης
Επίκουρος Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
5. Νικόλαος Χανιωτάκης
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
6. Αθανάσιος Κουτσολέλος
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
7. Κοσμάς Πρασσίδης
Καθηγητής, University of Durham

Στην οικογένεια μου...

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, το οποίο πρώτα με δέχθηκε σα προπτυχιακό φοιτητή και στη συνέχεια μου εξασφάλισε όλη την υλικοτεχνική υποδομή αλλά και το κατάλληλο περιβάλλον για την εκπόνηση της παρούσας διατριβής. Επίσης, ευχαριστώ για τις υποτροφίες που μου παρείχαν, το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών, το Υπουργείο Παιδείας και την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ 2002 και ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ ΙΙ, 2005) καθώς και το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Μιχάλη Ορφανόπουλο για την επιστημονική καθοδήγηση, τη συμπαράσταση, την εμπιστοσύνη και την υπομονή που έδειξε στο πρόσωπο μου καθ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Πρωτίστως τον αισθάνομαι δίπλα μου σαν άνθρωπο και μετά σαν επιβλέποντα καθηγητή.

Ευχαριστώ τα μέλη της επταμελούς μου επιτροπής τους καθηγητές Χ. Κατερινόπουλο, Ν. Χανιωτάκη, Α. Κουτσολέλο και Κ. Πρασιδίδη που δέχτηκαν να κρίνουν την παρούσα διατριβή. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μανόλη Στρατάκη και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γιώργο Βασιλικογιαννάκη για τις εποικοδομητικές συζητήσεις και τις πολύτιμες συμβουλές τους. Πάντα επέδειχναν προθυμία να με βοηθήσουν σε οποιοδήποτε πρόβλημα προέκυπτε κατά την εκπόνηση της διδακτορικής μου διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές Koichi Komatsu και Yasujiro Murata του Πανεπιστημίου του Kyoto της Ιαπωνίας για την άψογη συνεργασία που είχαμε σε ένα μέρος των πειραμάτων της παρούσας διατριβής.

Ευχαριστώ τον καλό συνάδελφο, αλλά κυρίως πολύ καλό φίλο Δρα. Γιώργο Βουγιουκαλάκη για τις γνώσεις και την εμπειρία που μου μετέδωσε και τις ενδιαφέρουσες συζητήσεις μαζί του σε θέματα χημείας και όχι μόνο.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τους Δρα. Γιάννη Αγγελή, Δρα. Γιάννη Λυκάκη, Δρα. Μαρία Χατζημαρινάκη, Δρα. Μαρίζα Αλμπέρτη και το Δρα. Νίκο Χατζάκη για τη βοήθεια και το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας στα πρώτα μου βήματα στο εργαστήριο.

Ευχαριστώ τους στενούς μου φίλους και συναδέλφους Δρ. Δημήτρη Καλαϊτζάκη, Δρ. Κωστή Τσαγκαράκη, Δρ. Γιάννη Μπουρμπάκη, Δημήτρη Ξημεράκη, Παναγιώτη Σαράφη και Γιάννη Μαργαρό για το ευχάριστο κλίμα και τις ωραίες στιγμές που

μοιραστήκαμε. Ευχαριστώ, για τις ευχάριστες ώρες δουλειάς και την εποικοδομητική συνεργασία, τους Δρα. Γιώργο Τσικαλά, Δρα Μανόλη Ρουσάκη, Μανόλη Χατζάκη, Μανόλη Τζιράκη, Χρήστο Ράπτη, Μιχάλη Σμαραγδάκη, Στέλιο Λεστάκη και Πόπη Σοφού.

Ευχαριστώ το Δρα. Απόστολο Σπύρο για την εκπαίδευση που μου παρείχε στα φασματόμετρα NMR και τη διάθεση του να βοηθήσει στην επίλυση οποιουδήποτε προβλήματος είχα στα συγκεκριμένα πειράματα.

Ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου όλους τους φίλους και τις φίλες μου στο Ηράκλειο και στον Άγιο Νικόλαο. Ο καθένας συνέβαλε με τον τρόπο του στην αποπεράτωση της διδακτορικής μου διατριβής.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένειά μου, στους γονείς μου Μιχάλη και Μαρία και στις αδερφές μου Ανθή και Γιάννα. Η ηθική και οικονομική υποστήριξη που μου παρέχουν σε κάθε μου βήμα είναι καταλυτική. Η αγάπη τους αποτελεί το εφελτήριο σε ότι και αν κάνω στη ζωή μου.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Εμμανουήλ Μ. Ρουμπελάκης

Ημερομηνία/Τόπος Γέννησης: 8 Φεβρουαρίου 1980, Ιεράπετρα Κρήτης

ΣΠΟΥΔΕΣ

- 1997-2001 Πτυχίο Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, βαθμός επίδοσης “Άριστα” 8.75.
- 2000-2001 Εκπόνηση Διπλωματικής Εργασίας με θέμα: “Διερεύνηση του Μηχανισμού της Αντίδρασης Κυκλοπροπυλο Υποκατεστημένων Ολεφινών με τις Ηλεκτρονιόφιλες 1,2,4-Τριαζολινο-3,5-διόνες.” Επιβλέπων Καθηγητής: Μ. Ορφανόπουλος
- 2001-2004 Εκπόνηση Διατριβής Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην Οργανική Χημεία με θέμα: “Μελέτη του Μηχανισμού της Αντίδρασης της Τριαζολινοδιόνης (RTAD) με Αλκένια.” Επιβλέπων Καθηγητής: Μ. Ορφανόπουλος
- 2004-σήμερα Εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής στην Οργανική Χημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 2002 Βοηθός Διδασκαλίας στην Οργανική Χημεία II.
- 2002-2003 Βοηθός Διδασκαλίας εργαστηρίων Οργανικής Χημείας I και II.
- 2004 Βοηθός Διδασκαλίας στην Οργανική Χημεία I.

ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ-ΒΡΑΒΕΙΑ

- 1997 Βραβείο από το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (Ι.Κ.Υ.) για την πρώτη θέση εισαγωγής στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.
- 1997 Βραβείο από τις Μινωικές Γραμμές για την πρώτη θέση εισαγωγής στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.
- 1997-1998 Βραβείο Επίδοσης Προπτυχιακών Σπουδών Ι.Κ.Υ.
- 2001-2002 Υπότροφος του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.
- 2003 Βραβείο Επίδοσης Μεταπτυχιακών Σπουδών Ι.Κ.Υ.
- 2002-2005 Υπότροφος Ι.Κ.Υ. (Μετά από εθνικές εξετάσεις).

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- Ρουμπελάκης Μ. Μ., Αγγελής Γ., Ορφανόπουλος Μ., “Μελέτη του μηχανισμού της προσθήκης των τριαζολινοδίωνων (TADs) σε κυκλοπροπυλο υποκατεστημένες ολεφίνες.”
19^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Ηράκλειο Κρήτης, Νοέμβριος 2002.
- Roubelakis M. M., Hatzimarinaki, M., Tzanaki N., Orfanopoulos, M., “A Mechanistic Study of the Reaction Between Fullerene C₆₀ and Photochemically Generated Hydroxy-*o*-quinodimethane Derivatives.”
Reaction Mechanisms VII, Dublin, Ireland, July 2004.
- Orfanopoulos, M., Roubelakis M. M., Vougioukalakis, G. C., “Reactive Intermediates: The cyclopropyl Group as a Mechanistic Probe in the Ene Reaction of *N*-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione (PTAD) with Alkenes.”
Reaction Mechanisms VII, Dublin, Ireland, July 2004.
- Roubelakis M. M., Orfanopoulos, M., “Functionalization of Fullerene C₆₀ with Photochemically Generated Hydroxy-*o*-quinodimethane Derivatives. A Mechanistic Approach.”
10th ESOR, Rome, Italy, July 2005.
- Βουγιουκαλάκης, Γ. Χ., Ρουμπελάκης Μ. Μ., Ορφανόπουλος Μ., “Σύνθεση, απομόνωση και χαρακτηρισμός παραγώγων ανοικτού κλωβού του φουλερενίου C₆₀. Απομόνωση του πρώτου παραγώγου του C₆₀ χωρίς οργανικές ομάδες στο χείλος του ανοικτού δακτυλίου.”
20^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Πανεπιστημιούπολη Ιωαννίνων, Σεπτέμβριος 2005.
- Ρουμπελάκης Μ. Μ., Βουγιουκαλάκης, Γ. Χ., Ορφανόπουλος Μ., “Παράγωγα φουλερενίου ανοικτού κλωβού με 11-, 12- και 13-μελεις οπές. Χημικές μετατροπές των οργανικών υποκαταστατών στο χείλος των οπών.”
2^ο Ελληνικό Συμπόσιο Οργανικής Σύνθεσης, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Απρίλιος 2007.

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- Hatzimarinaki, M.; Roubelakis, M. M.; Orfanopoulos, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14182.
“Biradical Intermediate in the [2+2] Photocycloaddition of Dienes and Alkenes to [60]Fullerene”
- Roubelakis, M. M.; Vougioukalakis, G. C.; Angelis, Y. S.; Orfanopoulos, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 39.
“Solvent-Dependent Changes in the Ene Reaction of RTAD with Alkenes: The Cyclopropyl Group as a Mechanistic Probe”
- Roubelakis, M. M.; Vougioukalakis, G. C.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6526.
“Open-Cage Fullerene Derivatives Having 11-, 12- and 13-Membered-Ring Orifices: Chemical Transformations of the Organic Addends on the Rim of the Orifice”
- Roubelakis, M. M.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7042.
“Efficient Synthesis of Open-Cage Fullerene Derivatives Having 16-Membered-Ring Orifices”
- Roubelakis, M. M.; Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M. in preparation.
“A [4+2] Cycloaddition of Photoenols to Fullerene C₆₀. A Mechanistic Approach”
- Roubelakis, M. M.; Orfanopoulos, M. in preparation.
“Photochemical Attachment of Simple Aliphatic Alkenes to Aza[60]fullerene”

CURRICULUM VITAE

Manolis M. Roubelakis

Birth date/Birth place: 8 February 1980, Ierapetra, Crete, Greece

EDUCATION

- 1997-2001 B.Sc. in Chemistry (GPA: 8.75), Department of Chemistry, University of Crete.
- 2000-2001 Undergraduate Research Thesis entitled: "Mechanistic Studies on the Reaction Between Cyclopropyl Substituted Olefins and RTADs". Prof. M. Orfanopoulos, Advisor
- 2001-2004 Master's of Science degree in Organic Chemistry entitled: "Approaches to the Mechanism of the Addition of Electron Rich Alkenes with PTAD". Prof. M. Orfanopoulos, Advisor
- 2004-current Ph.D. Thesis in Organic Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete.

TEACHING EXPERIENCE

- 2002 Teaching assistant in Organic Chemistry II.
- 2002-2003 Laboratory exercises assistant in Organic Chemistry I, II.
- 2004 Teaching Assistant in Organic Chemistry I.

SCHOLARSHIPS-AWARDS

- 1997 Greek National Scholarships Foundation (I.K.Y.) Award (ranked 1st of all students who entered the Chemistry Department at the University of Crete).
- 1997 Minoan Lines Award (ranked 1st of all students who entered the Chemistry Department at the University of Crete).
- 1997-1998 Greek National Scholarships Foundation (I.K.Y.) Award for Academic Excellence.
- 2001-2002 Department of Chemistry, University of Crete Fellow.
- 2003 Greek National Scholarships Foundation (I.K.Y.) Award for Academic Excellence.

2002-2005 Greek National Scholarships Foundation (I.K.Y.) Fellow.

2002-2006 Research Fellowship "Iraklitos".

PARTICIPATION IN CONFERENCES

- Roubelakis M. M., Aggelis, Y. S., Orfanopoulos, M., "Mechanistic Studies on the Addition Reaction of TADs to Cyclopropyl Substituted Olefins."
19th Greek National Conference of Chemistry, Heraklion, Greece, November 2002.
- Roubelakis M. M., Hatzimarinaki, M., Tzanaki N., Orfanopoulos, M., "A Mechanistic Study of the Reaction Between Fullerene C₆₀ and Photochemically Generated Hydroxy-*o*-quinodimethane Derivatives."
Reaction Mechanisms VII, Dublin, Ireland, July 2004.
- Orfanopoulos, M., Roubelakis M. M., Vougioukalakis, G. C., "Reactive Intermediates: The cyclopropyl Group as a Mechanistic Probe in the Ene Reaction of *N*-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione (PTAD) with Alkenes."
Reaction Mechanisms VII, Dublin, Ireland, July 2004.
- Roubelakis M. M., Orfanopoulos, M., "Functionalization of Fullerene C₆₀ with Photochemically Generated Hydroxy-*o*-quinodimethane Derivatives. A Mechanistic Approach."
10th ESOR, Rome, Italy, July 2005.
- Vougioukalakis, G. C., Roubelakis M. M., Orfanopoulos, M., "Synthesis, Isolation and Characterization of Open-cage Fullerene Derivatives. Isolation of the First Adduct without any Organic Addends on the Rim of its Orifice."
20th Greek National Conference of Chemistry, Ioannina, Greece, September 2005.
- Roubelakis M. M., Vougioukalakis, G. C., Orfanopoulos, M., "Open-cage Fullerenes Having 11-, 12- and 13- membered-ring Orifices. Chemical Transformations of the Organic Addends on the Rim of the Orifice"
2nd Hellenic Symposium on Organic Synthesis, University of Athens, April 2007.

RESEARCH PUBLICATIONS

- Hatzimarinaki, M.; Roubelakis, M. M.; Orfanopoulos, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14182.
“Biradical Intermediate in the [2+2] Photocycloaddition of Dienes and Alkenes to [60]Fullerene”
- Roubelakis, M. M.; Vougioukalakis, G. C.; Angelis, Y. S.; Orfanopoulos, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 39.
“Solvent-Dependent Changes in the Ene Reaction of RTAD with Alkenes: The Cyclopropyl Group as a Mechanistic Probe”
- Roubelakis, M. M.; Vougioukalakis, G. C.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6526.
“Open-Cage Fullerene Derivatives Having 11-, 12- and 13-Membered-Ring Orifices: Chemical Transformations of the Organic Addends on the Rim of the Orifice”
- Roubelakis, M. M.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7042.
“Efficient Synthesis of Open-Cage Fullerene Derivatives Having 16-Membered-Ring Orifices”
- Roubelakis, M. M.; Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M. in preparation.
“A [4+2] Cycloaddition of Photoenols to Fullerene C₆₀. A Mechanistic Approach”
- Roubelakis, M. M.; Orfanopoulos, M. in preparation.
“Photochemical Attachment of Simple Aliphatic Alkenes to Aza[60]fullerene”

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα υπογραφών.....	ii
Ευχαριστίες.....	iv
Βιογραφικό σημείωμα στα Ελληνικά.....	vi
Βιογραφικό σημείωμα στα Αγγλικά.....	ix
Περιεχόμενα.....	xii
Περίληψη στα Ελληνικά.....	xv
Περίληψη στα Αγγλικά.....	xvii
Κατάλογος Πινάκων	xix
Κατάλογος Σχημάτων	xx

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εισαγωγή στη χημεία των φουλερενίων.....	1
Ανακάλυψη του C ₆₀	1
Παρασκευή, απομόνωση και χαρακτηρισμός των φουλερενίων C ₆₀ και C ₇₀	3
Δομικά χαρακτηριστικά και χημική δραστηριότητα του φουλερενίου C ₆₀	6
Χημικές Αντιδράσεις του C ₆₀	11
I. Αντιδράσεις αναγωγής.....	11
II. Αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης και προσθήκης μέσω ριζών.....	12
III. Οξειδώσεις και αντιδράσεις με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια.....	16
IV. Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης.....	18
Ενδοεδρικά Φουλερένια.....	22
Εισαγωγή στη θεωρία των ισοτοπικών φαινομένων.....	24
Κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα.....	24
Πρωτοταγές κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο H/D.....	24
Δευτεροταγές κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο H/D.....	25
I. α-Δευτεροταγή κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα.....	25
II. β-Δευτεροταγή κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα.....	26
III. Απομακρυσμένα δευτεροταγή κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα.....	27

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Μηχανιστικές μελέτες της φωτοχημικής αντίδρασης [4+2] κυκλοπροσθήκης του φουλερενίου C ₆₀ σε φωτοχημικά παραγόμενα <i>o</i> -κινोδιμεθάνια.....	28
--	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Σύνθεση απομόνωση και χαρακτηρισμός νέων παραγώγων ανοικτού κλωβού του φουλερενίου C ₆₀	44
A) Παράγωγα ανοικτού κλωβού του φουλερενίου με 11-, 12- και 13-μελεις δακτυλίους: Χημικοί μετασχηματισμοί των οργανικών υποκαταστατών στο χείλος των οπών.....	47
Σύνθεση, απομόνωση, χαρακτηρισμός και χημικοί μετασχηματισμοί του παραγώγου 8	47
Χημικοί μετασχηματισμοί στους οργανικούς υποκαταστάτες στο χείλος των οπών των παραγώγων 4 και 7 . Μια συγκριτική μελέτη.....	50
B) Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νέων Παραγώγων Ανοικτού Κλωβού του Φουλερενίου C ₆₀ με 16-μελεις Οπές στο Φουλερενικό Σκελετό.....	59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Εισαγωγή στη χημεία του αζαφουλερενίου (C ₅₉ N) ₂	70
Ετεροφουλερένια-Ιστορική αναδρομή.....	70
Σύνθεση και χαρακτηρισμός του αζαφουλερενίου (C ₅₉ N) ₂	71
Χημική δραστηριότητα του αζαφουλερενίου (C ₅₉ N) ₂	75
Μελέτη της αντίδρασης ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης φουρανίων από το ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου.....	81
Μελέτη της φωτοχημικής αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίου μεταξύ του ιμινιακού κατιόντος C ₅₉ N ⁺ και ηλεκτρονιακά πλούσιων αρενίων.....	85
Μελέτη της PET αντίδρασης μεταξύ του C ₅₉ N ⁺ και απλών αλκενίων.	
Παρασκευή νέων παραγώγων του αζαφουλερενίου.....	92

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όργανα, διατάξεις και γενικές πειραματικές τεχνικές.....	101
Γενικές συνθετικές μέθοδοι.....	102
Αναλυτικό πειραματικό μέρος.....	109

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	137
--------------------------	------------

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΦΑΣΜΑΤΑ NMR, FT-IR, UV-VIS.....	150
---	------------

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η οικογένεια των φουλερενίων αποτελείται από τέσσερις βασικές ομάδες μορίων: α) τα εξοεδρικά φουλερένια, β) τα ενδοεδρικά φουλερένια, γ) τα φουλερένια ανοικτού κλωβού και δ) τα ετεροφουλερένια. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή θα ασχοληθούμε με τρεις από αυτές τις ομάδες. Συγκεκριμένα:

Στο **Πρώτο Κεφάλαιο** πραγματοποιείται μια μηχανιστική προσέγγιση της [4+2] κυκλοπροσθήκης φωτοχημικά παραγόμενων, από *ο*-αλκυλο-βενζαλδεΐδες, *ο*-κινोδιμεθανίων στο C₆₀. Η αντίδραση αυτή έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς τα εξοεδρικά φουλερένια που παράγονται είναι αρκετά σταθερά και δεν υφίστανται αντίστροφη αντίδραση προς τα αντιδρώντα. Για τη μελέτη, λοιπόν, της αντίδρασης, συντέθηκαν κατάλληλα επισημασμένα με δευτέριο υποστρώματα και μετρήθηκαν τα H/D πρωτοταγή και *α*-δευτεροταγή ισοτοπικά φαινόμενα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ούτε το στάδιο της διάσπασης του δεσμού C-H(D), αλλά ούτε και της [4+2] κυκλοπροσθήκης καθορίζουν την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η εν λόγω αντίδραση. Αντίθετα, η περιστροφή του απλού δεσμού C_{aromatic}-C_{carbonyl} των *ο*-αλκυλο-βενζαλδεΐδων, η οποία στην τριπλά διεγερμένη κατάσταση των υποστρωμάτων αυτών γίνεται κατά δύο τάξεις μεγέθους πιο αργά από την απόσπαση ατόμου υδρογόνου, καθορίζει την ταχύτητα της φωτοκυκλοπροσθήκης των ενώσεων στο C₆₀. Τα σημαντικά αντίστροφα κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα που μετρήθηκαν σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις, εξηγούνται με βάση τη μεγαλύτερη στερεοχημική παρεμπόδιση που επιφέρουν σ' ένα μόριο οι C-H δεσμοί σε σχέση με τους βραχύτερους C-D δεσμούς (απομακρυσμένο στερεο-ισοτοπικό φαινόμενο).

Στο **Δεύτερο Κεφάλαιο** περιγράφεται η σύνθεση παραγώγων ανοικτού κλωβού του φουλερενίου C₆₀. Αρχικά, αναφερόμαστε στην απομόνωση παραγώγων που φέρουν ετεροάτομα θείου ανάμεσα στο άτομα του δακτυλίου τους. Στη συνέχεια, ακολουθεί μια σειρά μετασχηματισμών πάνω στις οπές των παραγώγων αυτών, υπό όξινες συνθήκες, που οδηγούν στη σύνδεση διαφόρων ομάδων πάνω στο φουλερενικό σκελετό. Στο δεύτερο μέρος του κεφαλαίου, αναφέρεται η σύνθεση 10 νέων παραγώγων ανοικτού κλωβού του C₆₀. Τα παράγωγα αυτά προέκυψαν ύστερα από την προσθήκη αρωματικών υδραζινών και υδραζονών σε φουλερενικά δικετονικά παράγωγα που έχουν *α,β*-ακόρεστες καρβονυλικές δομές. Οι αντιδράσεις αυτές, πραγματοποιήθηκαν με υψηλή τοποεκλεκτικότητα (μόνο ένα παράγωγο

σχηματίζεται) και σε αρκετά υψηλές αποδόσεις. Αποτέλεσμα των αντιδράσεων ήταν η επέκταση της οπής των αρχικών ανοικτών παραγώγων κατά 4 άτομα.

Στο **Τρίτο Κεφάλαιο** μελετάται η χημική δραστηριότητα του ετεροφουλερενίου αζα[60]φουλερενίου ($C_{59}N$)₂. Αρχικά, μελετήθηκε η θερμική αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης φουρανίων από το ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου. Για τα ελαφρύτερα φουράνια σχηματίστηκε αζαπαράγωγο ύστερα από υποκατάσταση στη θέση 2 του φουρανικού δακτυλίου. Αντίθετα, σε βαρύτερα φουράνια έλαβε χώρα πολυμερισμός των υποστρωμάτων χωρίς να σχηματιστεί κάποιο επιθυμητό προϊόν. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η αντίδραση φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίου (PET) ανάμεσα στο $C_{59}N^+$ και σε ηλεκτρονιακά πλούσια αρένια ή απλά αλκένια. Σε βενζυλοσιλάνια με υψηλά δυναμικά οξείδωσης η παραπάνω αντίδραση δε λαμβάνει χώρα. Από την άλλη σε βενζυλοσιλάνια ή στανάνια με χαμηλά δυναμικά οξείδωσης, η μεταφορά του ηλεκτρονίου στο $C_{59}N^+$ πραγματοποιείται εύκολα, αλλά όχι εκλεκτικά στο κομμάτι του ιμινιακού κατιόντος του φουλερενικού σκελετού, με αποτέλεσμα να μη σχηματίζονται τα επιθυμητά παράγωγα. Αρένια με δυναμικό οξείδωσης 1.5-1.7 V φαίνεται ότι είναι κατάλληλα υποστρώματα για την πραγματοποίηση της PET αντίδρασης. Απλά π-συστήματα όπως το τρι- και το τετρα-μεθυλο αιθυλένιο καθώς και το κυκλοεξένιο έδωσαν επίσης, την PET αντίδραση οδηγώντας σε καινούρια παράγωγα του αζαφουλερενίου. Να σημειώσουμε εδώ, ότι αυτό είναι και το πρώτο παράδειγμα δραστηριότητας αυτών των απλών αλκενίων με φουλερένια.

SUMMARY

The fullerene family consists of four basic groups: a) exohedral fullerenes, b) endohedral fullerenes, c) open-cage fullerenes and d) heterofullerenes. In the present thesis, three of the above categories have been studied. The principal findings are as follows:

In the **First Chapter**, the mechanism of the Diels-Alder [4+2] cycloaddition of photochemically generated photoenols to C_{60} was investigated. For this purpose, deuterium labelled *o*-alkyl benzaldehydes were synthesized and primary and *α*-secondary kinetic isotope effects were measured. These results indicate that neither the H or D abstraction step nor the [4+2] cycloaddition step determine the rate of the reaction. On the contrary, bond rotation over a substantial barrier around $C_{\text{aromatic}}-C_{\text{carbonyl}}$ bond in the triplet excited state of the starting material, is probably the rate determining step. The remarkable inverse isotope effects found in most of the cases can be attributed to the smaller effective size of the C–D bonds relative to the C–H bonds which induces weaker non-bonded interactions (remote steric isotope effect).

In the **Second Chapter** the synthesis of several cage-opened fullerenes is described. Firstly, novel derivatives bearing sulphur heteroatoms along the rim of their aperture have been isolated and subsequently, some chemical transformations of the organic addends, under acidic conditions, led to the attachment of various groups on the fullerene core. In the second part, we report the synthesis of ten new open-cage C_{60} derivatives having a 16-membered ring orifice. These compounds were formed after a regioselective addition reaction of an aromatic hydrazine or hydrazone to a diketone C_{60} derivative possessing α,β -unsaturated carbonyl structure. Adducts were isolated in moderate to high yields.

In the **Third Chapter** the chemical reactivity of aza[60]fullerene dimer $(C_{59}N)_2$ is studied. At first, thermal reaction of $(C_{59}N)_2$ with furan afforded the electrophilic aromatic substitution product at the 2-position of the furan ring from the azafullerenium cation $C_{59}N^+$. Next, the photo induced electron transfer (PET) reaction between $C_{59}N^+$ and electron rich aromatics as well as simple aliphatic alkenes was studied. Concerning benzylsilanes with high oxidation potentials (> 1.68 V) or benzylsilanes and benzylstannanes with low oxidation potentials (< 1.50 V), the PET reaction didn't proceed successfully. However, benzylsilanes with oxidation

potentials in the range of 1.5-1.7 V, appear suitable for the performance of this reaction. Finally, simple π -systems such as tri- and tetra-methyl ethylene as well as cyclohexene, underwent the PET reaction with $C_{59}N^+$ affording new azafullerene adducts. Here, we must note that these are the first examples of photochemical reactivity of such electron poor double bonds with fullerenes.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας	Τίτλος	Σελίδα
1	Ενδο- και διαμοριακά ισοτοπικά φαινόμενα.....	37
2	Αντίδραση των παραγώγων ανοικτού κλωβού 4 και 7 με στοιχειακό θείο.....	49
3	Προσθήκη των αρωματικών υδραζινών 31α-δ στα παράγωγα ανοικτού κλωβού 29 και 30	61
4	Προσθήκη της υδραζόνης της βενζοφαινόνης 34 στα παράγωγα ανοικτού κλωβού 29 και 30	62
5	Δυναμικά οξείδωσης των βενζυλοσιλανίων 60 και του βενζυλοσταννανίου 62	89

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα	Τίτλος	Σελίδα
1.	Οι δομές του κορανουλενίου και του φουλερενίου C_{60}	1
2.	Η πρώτη πειραματική απόδειξη της ύπαρξης των φουλερενίων C_{60} και C_{70}	2
3.	Πρωτόκολλο για την απομόνωση των φουλερενίων από την αιθάλη.....	4
4.	Δομές συντονισμού ενός $4n\pi$ πυροκυκλικού δακτυλίου.....	6
5.	Προϊόντα 1,2- και 1,4- προσθήκης στο C_{60}	7
6.	Ορθο, μετα και παρα διευθέτηση δύο πενταγώνων σε σχέση με ένα εξάγωνο.....	8
7.	sp^2 -Πυραμιδική δομή των ατόμων άνθρακα των φουλερενίων C_n	9
8.	Hückel μοριακά τροχιακά του C_{60}	10
9.	Μετατροπή του $4n\pi$ πυροκυκλικού δακτυλίου σε $(4n+2)\pi$ αρωματικό σύστημα.....	10
10.	Ηλεκτρονική διαμόρφωση του C_{60}^{-}	11
11.	Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις των C_{60}^{n-} , όπου $n = 2$ έως 6.....	12
12.	Κατανομή φορτίου και $spin$ στα ενδιάμεσα $t-BuC_{60}^{-}(A)$ και $t-BuC_{60}^{\bullet}(B)$	13
13.	1,2-Πυρηνόφιλη προσθήκη αντιδραστηρίων Grignard και οργανολιθικών ενώσεων στο C_{60}	13
14.	Ο μηχανισμός της αντίδρασης Bingel για την πυρηνόφιλη προσθήκη του βρωμο-μηλονικού αιθυλεστέρα στο C_{60}	14
15.	Πιθανά τοποϊσομερή του προϊόντος της διπλής προσθήκης του βρωμο-μηλονικού αιθυλεστέρα στο C_{60}	14
16.	Ισορροπία ανάμεσα στην ελεύθερη ρίζα RC_{60}^{\bullet} και το 1,4-διμερές $RC_{60}-C_{60}R$	15
17.	Αλλυλική και κυκλοπενταδιενυλική ρίζα του C_{60}	15
18.	Μη υδρογονομένα 1,2-προϊόντα προσθήκης δευτεροταγών διαμινών στο C_{60}	16
19.	Οξειδωση του C_{60} από το διμεθυλοδιοξिरάνιο.....	17

20.	Αντίδραση οσμυλίωσης του C ₆₀	17
21.	[4+2] Αντίδραση του C ₆₀ με ένα in situ παραγόμενο διένιο.....	19
22.	[3+2] Κυκλοπροσθήκη του C ₆₀ με διαζωαλκάνια.....	20
23.	1,3-Διπολική κυκλοπροσθήκη του C ₆₀ με θειοκαρβόνυλο υλίδια.....	20
24.	Θερμική [2+2] κυκλοπροσθήκη του βενζυνίου στο C ₆₀	20
25.	Η [2+2] φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του C ₆₀ στην N,N-διαιθυλο προπιναμίνη.....	21
26.	Φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη του β-μεθυλο-p-μεθοξυ- στυρενίου στο C ₆₀	21
27.	Φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη μιας άκυκλης ενόνης στο C ₆₀	22
28.	Ενδοεδρικό σύμπλοκο του φουλερενίου C ₆₀	22
29.	Η εκτός επιπέδου δόνηση κάμψης του δεσμού C-H(D).....	26
30.	Το υπερσυζυγιακό φαινόμενο.....	26
31.	Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του διενόφιλου βουτυνδικού διμεθυλεστέρα στην ο-μεθυλοβενζοφαινόνη.....	29
32.	Μηχανισμός φωτοενολοποίησης.....	30
33.	Φωτοχημική αντίδραση της ο-μεθυλοβενζοφαινόνης με το C ₆₀	31
34.	[4+2] Κυκλοπροσθήκη του C ₆₀ σε in situ παραγόμενες φωτοενόλες...31	
35.	Δευτεριωμένα και μη υποστρώματα για τη μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης προσθήκης του C ₆₀ σε in situ παραγόμενα ο-κινोδιμεθάνια.....	32
36.	Η σύνθεση των υποστρωμάτων 1-d ₃ και 2-d ₂	33
37.	Η σύνθεση του υποστρώματος 3-d ₀	33
38.	Φωτοκυκλοπροσθήκη ισομοριακού μίγματος 1-d ₀ /1-d ₃ στο C ₆₀	35
39.	Το ¹ H NMR φάσμα (500 MHz, CDCl ₃ /CS ₂) για το διαμοριακό συναγωνισμό 1-d ₀ /1-d ₃	36
40.	Ο μηχανισμός φωτοενολοποίησης για τη 2-μεθυλο-ακετοφαινόνη.....	38
41.	Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του 3-d ₃ στο C ₆₀	39
42.	Το προτεινόμενο ενεργειακό διάγραμμα για την αντίδραση προσθήκης του 3-d ₃ στο C ₆₀	41
43.	Απομακρυσμένο κινητικό στερεο-ισοτοπικό φαινόμενο.....	43
44.	Παράγωγα ανοικτού κλωβού του φουλερενίου C ₆₀	45
45.	Παράγωγα ανοικτού κλωβού του φουλερενίου C ₆₀ που διαθέτουν ένα άτομο θείου στα άτομα του δακτυλίου τους.....	46

46.	Αντίδραση του παραγώγου ανοικτού κλωβού 4 με στοιχειακό θειό παρουσία TDAE.....	48
47.	Αντίδραση σχηματισμού του ανοικτού παραγώγου 9	48
48.	Οι δομές του θειοαζα[60]φουλερενίου 10 , του καρβοκατιόντος 11 και του πλήρως αποπροστατευμένου παραγώγου 12	50
49.	Παράγωγα ανοικτού κλωβού του φουλερενίου C ₆₀ με 19-μελείς οπές.....	51
50.	Οι μοριακές δομές των παραγώγων 14 , 15α και 15β	52
51.	Μοριακές δομές των ισομερών παραγώγων 16α και 16β και του καρβοκατιόντος 17	55
52.	Η περιοχή του φάσματος ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) των παραγώγων 18α , 18β , από τα 5.5 έως τα 8.0 ppm.....	56
53.	Αντίδραση της N-MEM-κετολακτάμης του C ₆₀ 4 με ανισόλη.....	57
54.	Οι δομές των παραγώγων ανοικτού κλωβού 21 , 22 και 23	58
55.	Οι δομές της πλήρως αποπροστατευμένης N-MEM- κετολακτάμης (24) και του καρβοκατιόντος 25	58
56.	Τα παράγωγα ανοικτού κλωβού 26 , 27 και 28	59
57.	Η σύνθεση των παραγώγων ανοικτού κλωβού 29 και 30	60
58.	Φάσμα ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) του παραγώγου 33γ	63
59.	Χημική μετατόπιση σε υψηλότερα πεδία για τον άνθρακα C(2') πηγαίνοντας από το παράγωγο 30 στο 33γ	65
60.	Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση προσθήκης αρωματικών υδραζινών σε δικετονικά παράγωγα του C ₆₀	66
61.	Πυρηνόφιλη προσθήκη του αζώτου της αρωματικής υδραζίνης στον C(6).....	67
62.	Οι σχετικές ενέργειες των ενδιάμεσων ενολικών ιόντων I , II , III και IV βάσει B3LYP/3-21G υπολογισμών.....	67
63.	Δομή του προϊόντος ανοικτού κλωβού που προκύπτει από το ενδιάμεσο IV	68
64.	Το αζα[60]φουλερένιο 36 και το διμερές του 37	70
65.	Το πρώτο στάδιο της σύνθεσης του αζαφουλερενίου.....	71
66.	Το δεύτερο στάδιο της σύνθεσης του αζαφουλερενίου.....	72
67.	Τα δύο εναντιομερή του παραγώγου 4	72
68.	Το τελευταίο στάδιο της σύνθεσης του αζαφουλερενίου.....	73

69.	Η σύνθεση του αζαφουλερενίου σύμφωνα με τη μέθοδο του Hirsch...	74
70.	Πυροκυκλικός δακτύλιος του αζαφουλερενίου που φέρει το ετεροάτομο.....	75
71.	Η σύνθεση του υδροαζαφουλερενίου C ₅₉ HN.....	76
72.	Παγίδευση της ρίζας C ₅₉ N [•] από το διφαινυλομεθάνιο.....	77
73.	Οι αντιδράσεις του ιμινιακού κατιόντος του αζαφουλερενίου.....	78
74.	Αντίδραση του ιμινιακού κατιόντος C ₅₉ N ⁺ με τον ακετοξικό αιθυλεστέρα.....	79
75.	Χρήση εναλλακτικών οξειδωτικών αντιδραστηρίων για την μετατροπή της ρίζας του αζαφουλερενίου στο αντίστοιχο κατιόν.....	79
76.	Πολυποκατεστημένα παράγωγα του αζαφουλερενίου.....	80
77.	Η αντίδραση αυτοφωτοοξειδωσης του υδροαζαφουλερενίου 42	80
78.	Η σύνθεση των 2-αλκυλο-υποκατεστημένων φουρανίων.....	82
79.	Αντίδραση του (C ₅₉ N) ₂ με το φουράνιο παρουσία chloranil και φάσμα ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃ /CS ₂) του προϊόντος 48	83
80.	Τα φουράνια 49 και 50 και η δομή του παραγώγου 51	84
81.	Ιμινιακά κατιόντα και τα ετεροαρωματικά τους ανάλογα.....	85
82.	Πιθανές αντιδράσεις των ενδιάμεσων 54 και 55 κατά την φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ ιμινιακών κατιόντων και ουδέτερων δοτών ηλεκτρονίου.....	86
83.	PET αντιδράσεις ιμινιακών κατιόντων με ηλεκτρονιακά πλούσια αρένια και αλλυλο-υποκατεστημένες πυριτικές ενώσεις.....	87
84.	Αντίδραση φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίου ανάμεσα στο C ₅₉ N ⁺ και το βενζυλοτριμεθυλοσιλάνιο 60β	88
85.	Η σύνθεση των υποστρωμάτων 60 και 62	88
86.	Φάσμα ¹ H NMR (500 MHz, ακετόνη-d ₆ /CS ₂) του παραγώγου 61δ	90
87.	Φωτοχημικές αντιδράσεις προσθήκης ιμινιακών κατιόντων με ολεφίνες.....	92
88.	Τα αλκένια 64-72	93
89.	Φωτοχημική αντίδραση του υποστρώματος 64 με το ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου.....	94
90.	Φάσμα ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃ /CS ₂) των προϊόντων 73α και 73β	95
91.	Ο προτεινόμενος μηχανισμός της φωτοχημικής προσθήκης του	

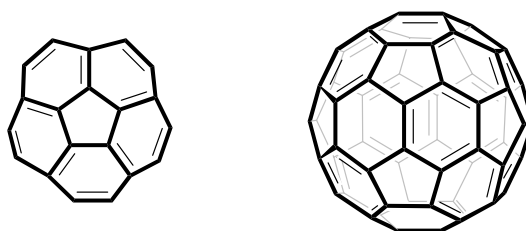
αλκενίου 64 στο $C_{59}N^+$	96
92. Τα ισομερή παράγωγα 73'α και 73'β	96
93. Δομές συντονισμού των αλληλικών ριζών των ενδιαμέσων IIα και IIβ	97
94. Οι μοριακές δομές των παραγώγων 74 , 75α και 75β	98
95. Φωτοχημική αντίδραση του κυκλοεξενίου με το ιμινιακό κατιόν $C_{59}N^+$	98
96. Ισομερή παράγωγα $C_{59}N$ -κυκλοοκτενίου.....	99
97. Οι μοριακές δομές των παραγώγων 77 και 78	99

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Α) ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΩΝ

1. Ανακάλυψη του C_{60}

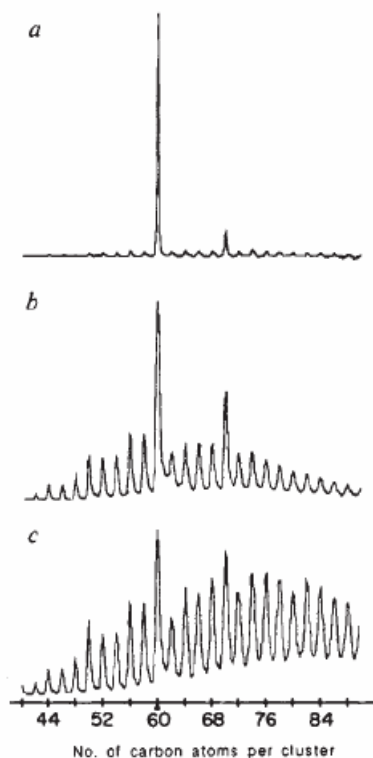
Τα φουλερένια, η τρίτη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους H. W. Kroto, R. F. Curl, J. R. Heath, S. C. O'Brien και R. E. Smalley.¹⁻³ Αναφορές στα μόρια αυτά υπήρχαν από διάφορους ερευνητές και πριν το 1985, όμως δεν είχε δοθεί ιδιαίτερη προσοχή λόγω του ότι αυτές στερούνταν πειραματικών δεδομένων. Το 1966 σε ένα άρθρο στο περιοδικό New Scientist ο David Jones αναφέρθηκε στην πιθανότητα σχηματισμού σφαιρικών μορίων μόνο από άτομα άνθρακα.⁴ Τα σφαιρικά αυτά μόρια θα μπορούσαν να σχηματιστούν στην αέρια φάση ύστερα από τη συμπύκνωση εξήντα ή περισσότερων ατόμων άνθρακα υπό κατάλληλες συνθήκες. Το 1970 πρώτος ο Eiji Osawa⁵ αναφέρθηκε στο μόριο του C_{60} και πρότεινε μια σφαιρική συμμετρική εικοσαεδρική δομή. Σκοπός του Osawa ήταν να ανακαλύψει νέα υπεραρωματικά π-συστήματα τριών διαστάσεων και έτσι παρατήρησε ότι το κορανουλένιο αποτελεί τμήμα μιας σφαίρας που μοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου (Σχήμα 1). Τρία χρόνια αργότερα οι Bochvar και Gal'pern⁶ δημοσίευσαν ένα θεωρητικό υπολογισμό Hückel για το C_{60} ενώ το 1981 και ο Davidson⁷ εφάρμοσε γενικούς θεωρητικούς υπολογισμούς σε μια σειρά συμμετρικών μορίων συμπεριλαμβανομένου και του C_{60} .



Σχήμα 1 : Οι δομές του κορανουλενίου και του φουλερενίου C_{60} .

Η ανίχνευση του φουλερενίου C_{60} -του περισσότερο άφθονου από τα φουλερένια- στην ουσία ήταν ένα τυχαίο γεγονός: αρχικά ο καθηγητής Rick Smalley στο πανεπιστήμιο του Rice μελετούσε το σχηματισμό συσσωματωμάτων κατά την

εξάχνωση φύλλων γραφίτη με ακτινοβολία laser.⁸ Παράλληλα, ξεκίνησε μια συνεργασία ανάμεσα στους καθηγητές Curl, Smalley (πανεπιστήμιο Rice) και Kroto (πανεπιστήμιο Sussex), καθώς και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Jim Heath και Sean O'Brien. Κατά τη διάρκεια πειραμάτων λοιπόν, ανιχνεύθηκε με φασματοσκοπία μάζας μια κορυφή στα 720 amu (το μοριακό ιόν του C₆₀).¹ Το είδος στο οποίο αντιστοιχούσε το μοριακό ιόν αυτό ήταν τόσο σταθερό που η συγκεκριμένη κορυφή ήταν πάντα παρούσα στα φάσματα μάζας ανεξάρτητα με τις πειραματικές συνθήκες. Μάλιστα, μεταβάλλοντας τις συνθήκες αυτές, η ένταση της κορυφής στα 720 amu αυξανόταν, ενώ παράλληλα εμφανιζόταν και μια δεύτερη κορυφή στα 840 amu (το μοριακό ιόν του C₇₀, Σχήμα 2). Με τον τρόπο λοιπόν αυτό, για πρώτη φορά ανιχνεύθηκε πειραματικά το μόριο του C₆₀ χωρίς ωστόσο να προσδιοριστεί η δομή του.



Σχήμα 2 : Η πρώτη πειραματική απόδειξη της ύπαρξης των φουλερενίων C₆₀ και C₇₀.

Οι τρεις καθηγητές δημοσίευσαν την ανακάλυψή τους αυτή στο περιοδικό *Nature* προτείνοντας μια σφαιρική δομή εικοσαεδρικής συμμετρίας για το φουλερένιο.¹ Απόρροια της δομής αυτής ήταν και η εξαιρετική σταθερότητα που επέδειξε το μόριο του C₆₀ κατά τα πειράματα εξάχνωσης του γραφίτη. Ανάμεσα σε διάφορα ονόματα

που σκέφτηκαν να δώσουν στο εν λόγω μόριο (όπως soccerene, ballene, spherene και carbosoccer) επέλεξαν το Buckminsterfullerene προς τιμή του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller, ο οποίος κατασκεύασε από το 1965 ως το 1967 το σφαιρικής συμμετρίας κτίριο που χρησιμοποιήθηκε ως περίπτερο έκθεσης των ΗΠΑ στο Μόντρεαλ του Καναδά.

Στα επόμενα πέντε χρόνια που ακολούθησαν η ερευνητική δραστηριότητα γύρω από τα φουλερένια ήταν μάλλον περιορισμένη και αφορούσε κυρίως θεωρητικές μελέτες για την ανεύρεση της θερμότητας σχηματισμού του C_{60} αλλά και την πρόβλεψη των φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών του. Ωστόσο, το καθοριστικό βήμα που σήμανε και την απαρχή ενός νέου και πολύ συναρπαστικού πεδίου έρευνας, του πεδίου των Φουλερενίων, για τις επιστήμες της Χημείας, της Φυσικής και των Υλικών πραγματοποιήθηκε στις αρχές της δεκαετίας του '90 όταν οι Krätschmer, Huffman, Lamb και Φωστηρόπουλος απομόνωσαν για πρώτη φορά C_{60} και προχώρησαν σε χαρακτηρισμό του με φασματοσκοπία υπερύθρου και περίθλαση ακτίνων X.⁹

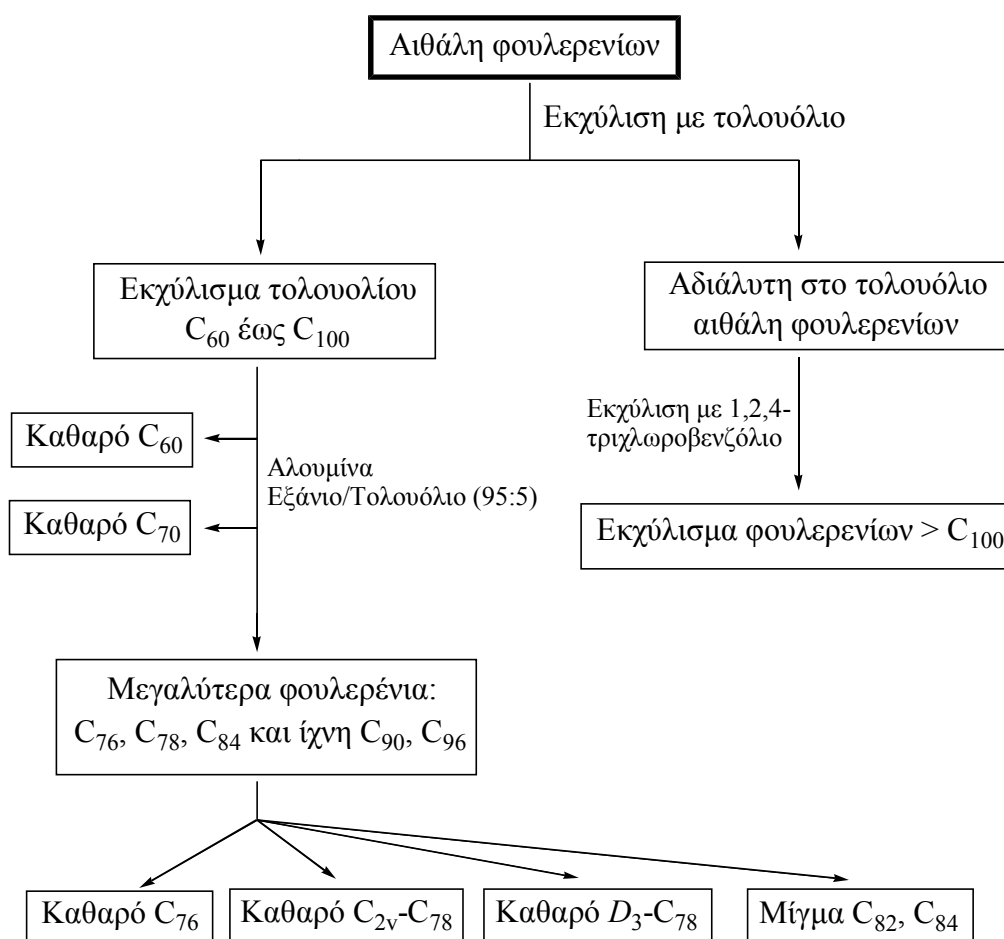
Το 1991, το C_{60} (Σχήμα 1) χαρακτηρίστηκε σαν το “μόριο της χρονιάς” από το περιοδικό Science και το 1996 οι Kroto, Curl και Smalley βραβεύτηκαν με το βραβείο Nobel για την ανακάλυψή τους αυτή.

2. Παρασκευή, απομόνωση και χαρακτηρισμός των φουλερενίων C_{60} και C_{70}

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η πρώτη τεχνική παρασκευής του C_{60} σε ποσότητες γραμμαρίων ανήκει στους Krätschmer, Huffman και Φωστηρόπουλο. Η τεχνική αυτή βασίστηκε στη θέρμανση ράβδων γραφίτη σε υψηλές θερμοκρασίες υπό ατμόσφαιρα He κατάλληλης πίεσης.¹⁰ Το προϊόν που προκύπτει αναφέρεται σαν αιθάλη (soot) και περιέχει 1% C_{60} , μεγαλύτερα φουλερένια (C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} , C_{90} , C_{96}), νανοσωλήνες άνθρακα και άμορφο άνθρακα. Στη συνέχεια τα φουλερένια απομονώνονται από την αιθάλη είτε με εξάχνωση,¹¹ είτε με συνεχείς εκχυλίσεις με τολουόλιο.^{11,12} Έτσι, το εκχύλισμα που προκύπτει περιέχει 80% C_{60} , 10% C_{70} και 10% μεγαλύτερα φουλερένια. Ο ποσοτικός διαχωρισμός του εκχυλίσματος στα επιμέρους φουλερένια πραγματοποιήθηκε το 1992 από τον Tour και τους συνεργάτες του.¹³ Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιείται χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης, με

στατική φάση μίγμα SiO_2 -ενεργού αλκαλικού άνθρακα και διαλύτη έκλυσης τολουόλιο.

Εναλλακτικά, ο διαχωρισμός των φουλερενίων από το εκχύλισμα της αιθάλης μπορεί να πραγματοποιηθεί με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) σε στατική φάση πήκτωμα πολυστυρενίου και κινητή φάση τολουόλιο.¹⁴ Επίσης, μια ποικιλία υλικών πληρώσεως όπως C_{18} -αντίστροφης φάσης,¹⁵ γ -κυκλοδεξτρίνη¹⁶ και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες,¹⁷ έχουν χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό των φουλερενίων τόσο σε αναλυτική, όσο και σε παρασκευαστική κλίμακα. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιείται σαν διαλύτης έκλυσης μίγμα διαλυτών τολουόλιο μαζί με κάποιο πολικό διαλύτη, όπως το ακετονιτρίλιο ή το διχλωρομεθάνιο. Ένα πλήρες πρωτόκολλο για την απομόνωση των φουλερενίων από την αιθάλη, αναπτύχθηκε από τον Diederich¹⁸ και παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3 : Πρωτόκολλο για την απομόνωση των φουλερενίων από την αιθάλη.

Στη συνέχεια έχουν αναφερθεί και άλλες μέθοδοι παρασκευής φουλερενίων σε μακροσκοπικές ποσότητες, βασιζόμενες στην εξάχνωση του άνθρακα. Συγκεκριμένα, μια τεχνική που αναπτύχθηκε από το Smalley¹⁹ εφαρμόζει εξάχνωση με ακίδες. Μια δεύτερη βασίζεται στην εστίαση του ηλιακού φωτός²⁰ και μια τρίτη έχει να κάνει με την άμεση θέρμανση του άνθρακα στους 2700 °C.²¹

Εκτός όμως από τις τεχνικές εξάχνωσης του άνθρακα, στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και δύο άλλες τεχνικές παρασκευής φουλερενίων που βασίζονται στην καύση του. Η πρώτη εφαρμόζει καύση του άνθρακα σε πίεση 20 Torr, με αναλογία άνθρακα:οξυγόνου = 0.995, με 10% Ar και θερμοκρασία φλόγας 1800 °C.²² Η αναλογία C₆₀:C₇₀ που παράγεται με αυτή τη μέθοδο ποικίλει από 0.26 έως 5.7 και είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που δίνουν οι τεχνικές της εξάχνωσης (0.02 έως 0.18). Η δεύτερη μέθοδος στηρίζεται στην πυρόλυση του ναφθαλενίου στους 1000 °C σε ατμόσφαιρα αργού.²³ Η απόδοση όμως εδώ είναι μικρή, καθώς παρατηρείται και ο σχηματισμός υδρογονωμένων φουλερενίων όπως το C₆₀H₃₆.

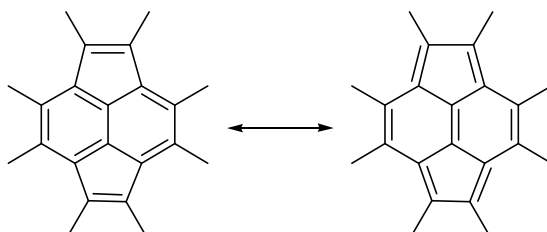
Οι δομές των φουλερενίων C₆₀ και C₇₀ επιβεβαιώθηκαν με ¹³C-NMR φασματοσκοπία.²⁴ Το ¹³C-NMR φάσμα του C₆₀ έχει μια μόνο κορυφή στα 143.2 ppm ενδεικτική της εικοσαεδρικής (I_h) συμμετρίας του μορίου. Το ¹³C-NMR φάσμα του C₇₀ εμφανίζει πέντε κορυφές στα 130.8 ppm (10 άτομα C), 144.4 ppm (20 άτομα C), 147.8 ppm (10 άτομα C), 148.3 ppm (20 άτομα C) και στα 150.8 ppm (10 άτομα C), ενδεικτικό της D_{5h} συμμετρίας του. Στη συνέχεια, οι δομές τόσο του C₆₀, όσο και του C₇₀, επιβεβαιώθηκαν και με κρυσταλλογραφικές μελέτες των συμπλόκων [(C₆H₅)₃P]₂Pt(*n*²-C₆₀),²⁵ C₆₀(OsO₄)(4-*tert*-βουτυλοπυριδίνη)₂²⁶ και [(*n*²-C₇₀)Ir(CO)Cl(PPh₃)₂].²⁷

Το C₆₀, λόγω της υψηλής του συμμετρίας, στο IR φάσμα του παρουσιάζει μόλις τέσσερις απορροφήσεις στους 527, 576.6, 1182.5 και 1429 κυματάριθμους (cm⁻¹). Από την άλλη, το IR φάσμα του C₇₀²⁸ αποτελείται από δώδεκα απορροφήσεις στους 458.2, 535.5, 565.7, 578, 642.4, 674.2, 795.1, 1087, 1133.2, 1414, 1430.7 και 1461 κυματάριθμους. Το φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) του C₆₀^{29,30} αποτελείται από ισχυρές απορροφήσεις στα 213, 257 και 329 nm με συντελεστές απορρόφησης ε_{max} = 135.000, 175.000 και 51.000 αντίστοιχα. Απορροφήσεις χαμηλότερης έντασης εμφανίζονται στα 500, 540, 570, 600 και 625 nm. Το φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) του C₇₀^{29,30} αποτελείται από έξι ισχυρές απορροφήσεις στα 214, 246, 331, 360, 378 και 468 nm, καθώς και από χαμηλότερης έντασης κορυφές στα 500, 600, 620, 645 και 665 nm.

3. Δομικά χαρακτηριστικά και χημική δραστηριότητα του φουλερενίου C₆₀

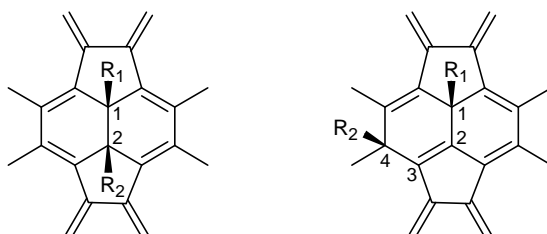
Κάθε φουλερένιο περιέχει $2(10+M)$ άτομα άνθρακα³¹ που αντιστοιχούν σε 12 πεντάγωνα και M εξάγωνα. Έτσι, το C₆₀ (M=20) αποτελείται από 20 εξαμελείς και 12 πενταμελείς δακτυλίους. Τόσο για ηλεκτρονικούς λόγους όσο και για λόγους περιορισμού των τάσεων η πιο σταθερή δομή των φουλερενίων είναι αυτή στην οποία όλα τα πεντάγωνα είναι απομονωμένα μεταξύ τους.³² Το μικρότερο φουλερένιο στο οποίο ισχύει ο κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων είναι το C₆₀. Πρόσφατα στη βιβλιογραφία, έχουν αναφερθεί παραδείγματα ενδοεδρικών συμπλόκων φουλερενίων (π.χ. Sc₃N@C₇₀, La@C₇₂, Tb₃N@C₈₄) στα οποία παραβιάζεται αυτός ο κανόνας.³³ Στα ενδοεδρικά σύμπλοκα των φουλερενίων θα αναφερθούμε λίγο παρακάτω στο κομμάτι αυτό της εισαγωγής, καθώς και στο δεύτερο κεφάλαιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Τέσσερις ιδιότητες της δομής του C₆₀ που καθορίζουν τη χημική συμπεριφορά του είναι:

α) Οι δεσμοί μεταξύ δύο εξαμελών δακτυλίων (6-6 δεσμοί) είναι μικρότεροι σε μήκος από τους δεσμούς μεταξύ ενός εξαμελούς και ενός πενταμελούς δακτυλίου (5-6 δεσμοί).³⁴ Το μήκος των 6-6 δεσμών είναι 1.38 Å ενώ το μήκος των 5-6 δεσμών είναι 1.45 Å. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το C₆₀ ενώ έχει 12500 πιθανές δομές συντονισμού Kekule, ωστόσο υιοθετεί τη σταθερότερη που είναι εκείνη, στην οποία όλοι οι διπλοί δεσμοί εντοπίζονται στις ενώσεις μεταξύ των εξαγώνων (6-6 διπλοί δεσμοί) και όλοι οι απλοί εντοπίζονται στις ενώσεις ανάμεσα σε πεντάγωνα και εξάγωνα (5-6 απλοί δεσμοί). Το C₆₀ μπορεί να θεωρηθεί σα μια σφαίρα που προέρχεται από τη συνένωση 8 4ηπ πυροκυκλικών δακτυλίων. Κάθε πυροκυκλικός δακτύλιος απαρτίζεται από δύο εξάγωνα με χαρακτήρα κυκλοεξα-1,3,5-τριενίου και δύο πεντάγωνα με χαρακτήρα [5]ραδιαλενίου (Σχήμα 4).



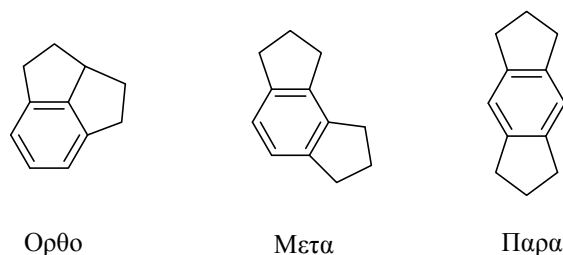
Σχήμα 4 : Δομές συντονισμού ενός 4ηπ πυροκυκλικού δακτυλίου.

β) Το C_{60} στις χημικές του αντιδράσεις συμπεριφέρεται σα μια ηλεκτρονιακά φτωχή πολυολεφίνη με εντοπισμένους διπλούς δεσμούς, δίνοντας αντιδράσεις προσθήκης στους 6-6 δεσμούς. Η τοποεκλεκτικότητα των αντιδράσεων αυτών κατευθύνεται από την τάση ελαχιστοποίησης των 6-5 διπλών δεσμών στο δίκτυο του φουλερενίου. Η 1,4-προσθήκη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία 5-6 διπλών δεσμών επιβαρύνοντας το σύστημα με 8.5 kcal/mol, πράγμα που δε συμβαίνει στην περίπτωση των 1,2 προσθηκών.³⁵ Επομένως, γενικά ευνοούνται οι 1,2 προσθήκες στους διπλούς δεσμούς, παρά την εμφάνιση εκλειπτικών 1,2 αλληλεπιδράσεων, εκτός από τις περιπτώσεις ογκωδών προστιθέμενων ομάδων όπου λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων έχουμε το σχηματισμό 1,4 προϊόντων προσθήκης με ταυτόχρονη εισαγωγή 5-6 διπλών δεσμών (Σχήμα 5).



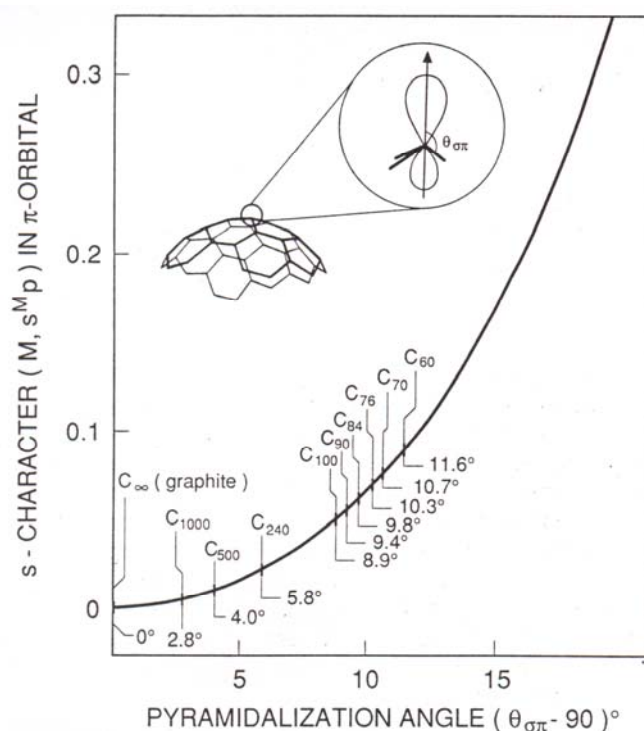
Σχήμα 5 : Προϊόντα 1,2- και 1,4- προσθήκης στο C_{60} .

Επειδή το C_{60} ικανοποιεί τόσο τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων όσο και τον κανόνα του εντοπισμού των διπλών δεσμών στους 6-6 δεσμούς, ευνοείται η μετα διευθέτηση δύο πενταγώνων σε σχέση με ένα εξάγωνο (Σχήμα 6).³⁶ Οι παραπάνω κανόνες, για σταθερά φουλερένια C_n , περιορίζουν τις τιμές του n στα 60, 70, 72, 76, 78, 84, 90 κτλ. Ο αριθμός των επιτρεπτών ισομερών για κάθε φουλερένιο είναι: ένα ισομερές για το C_{60} , ένα για το C_{70} , ένα για το C_{72} , πέντε για το C_{78} , 24 για το C_{84} και 46 για το C_{90} .³⁷



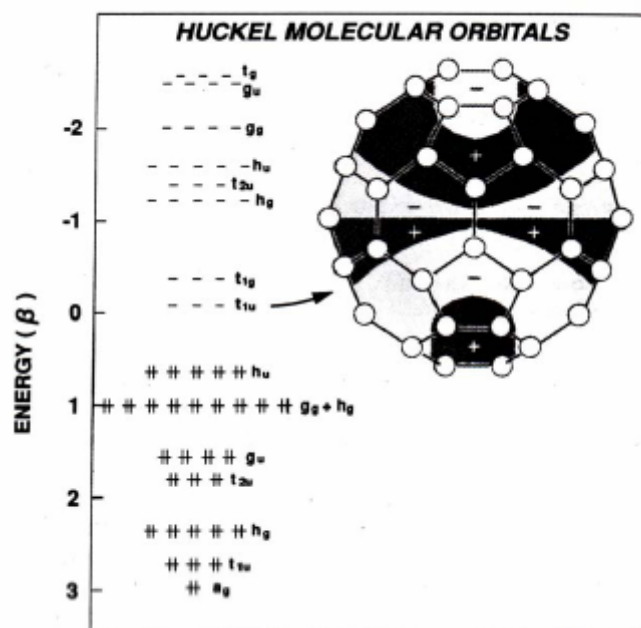
Σχήμα 6 : Ορθο, μετα και παρα διευθέτηση δύο πενταγώνων σε σχέση με ένα εξάγωνο.

γ) Λόγω της σφαιρικής δομής του C_{60} , οι διπλοί δεσμοί του αποκλίνουν από το επίπεδο κατά 11.6° ,³⁸ με αποτέλεσμα τα sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα να έχουν πυραμιδική δομή, προσφέροντας έτσι στο φουλερένιο ενέργεια τάσης που φθάνει το 80% της θερμότητας σχηματισμού του μορίου (Σχήμα 7).³⁹ Η κινητήρια δύναμη των αντιδράσεων προσθήκης στο φουλερένιο είναι η εξάλειψη αυτής της τάσης που συνοδεύεται από την αλλαγή του υβριδισμού των ατόμων άνθρακα από sp^2 σε sp^3 . Για το λόγο αυτό, οι αντιδράσεις προσθήκης στο C_{60} είναι εξώθερμες. Στην περίπτωση, όμως, πολλαπλής προσθήκης στο φουλερένιο, η ελάττωση της τάσης στους άνθρακες του φουλερενικού σκελετού ισοσταθμίζεται από την εμφάνιση μιας νέας τάσης που οφείλεται στις στερεοχημικές παρεμποδίσεις ανάμεσα στις γειτονικές ομάδες που προστίθενται στους άνθρακες του φουλερενίου. Ως αποτέλεσμα, η συνολική ενέργεια τάσης του φουλερενίου δεν μειώνεται. Επίσης, η αναγωγή του C_{60} μπορεί να θεωρηθεί σα μια ενεργειακά ευνοούμενη διαδικασία αφού πολλά καρβανιόντα προτιμούν την πυραμιδική γεωμετρία. Σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς,⁴⁰ για τα άτομα άνθρακα του C_{60} προκύπτει υβριδισμός $sp^{2.278}$.

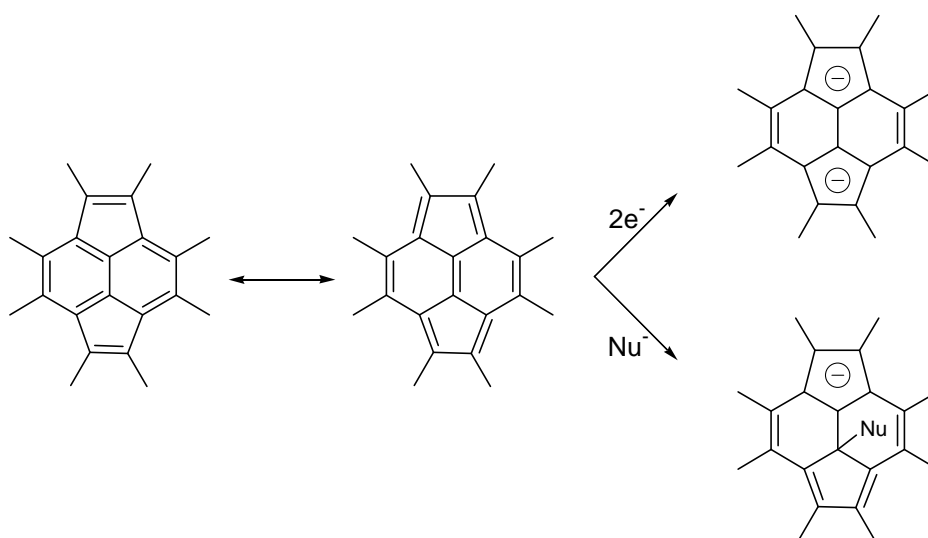


Σχήμα 7 : sp^2 -Πυραμιδική δομή των ατόμων άνθρακα των φουλερενίων C_n .

δ) Το C_{60} είναι ένα ηλεκτρονιόφιλο μόριο που μπορεί εύκολα να αναχθεί ενώ οξειδώνεται πολύ δύσκολα. Τα LUMO μοριακά τροχιακά του είναι χαμηλά ενεργειακά και τριπλά εκφυλισμένα οπότε μπορούν να δεχθούν έως και 6 ηλεκτρόνια πράγμα που έχει επιβεβαιωθεί και πειραματικά (Σχήμα 8).⁴¹ Μια άλλη προσέγγιση που ερμηνεύει την ικανότητα του C_{60} να δέχεται εύκολα ηλεκτρόνια έχει δοθεί από τον Wudl.⁴² Σύμφωνα με αυτή, κάθε πυροκυκλικός δακτύλιος του C_{60} αποτελεί ένα $4n\pi$ σύστημα που έχει την τάση να προσλάβει δύο ηλεκτρόνια ώστε να μετατραπεί σ' ένα σταθερό $(4n+2)\pi$ αρωματικό σύστημα (Σχήμα 9). Έτσι, το C_{60} αντιδρά με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια όπως αμίνες, αντιδραστήρια Grignard και οργανομεταλλικές ενώσεις.



Σχήμα 8 : Hückel μοριακά τροχιακά του C₆₀.



Σχήμα 9 : Μετατροπή του 4π πυροκυκλικού δακτυλίου σε (4n+2)π αρωματικό σύστημα.

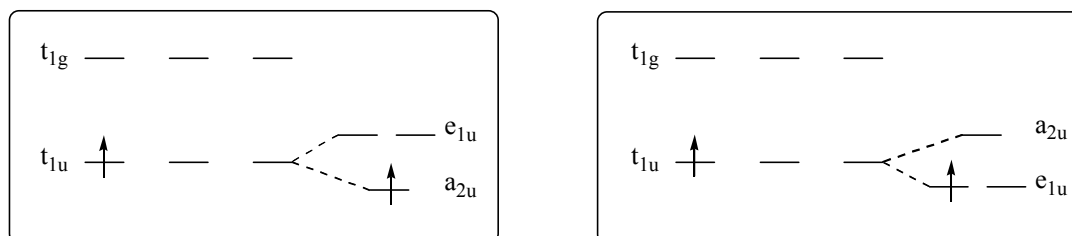
4. Χημικές Αντιδράσεις του C₆₀

I. Αντιδράσεις αναγωγής.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το C₆₀ αποτελεί ένα ισχυρά ηλεκτρονιόφιλο μόριο και ως εκ τούτου, δίνει αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων με ηλεκτροθετικά μέταλλα,^{42,43} οργανικούς δότες ηλεκτρονίων⁴⁴ και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις αναγωγής⁴⁵ σχηματίζοντας τα αντίστοιχα άλατα.⁴⁶ Το σημαντικό με τις αντιδράσεις αναγωγής του C₆₀ είναι ότι μερικά από τα άλατα που σχηματίζονται εμφανίζουν υπεραγώγιμες και σιδηρομαγνητικές ιδιότητες, ενώ αποτελούν και δραστικά ενδιάμεσα για περαιτέρω παραγοντοποίησή του με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια. Μελέτες κυκλικής βολταμετρίας⁴⁶ έχουν δείξει ότι το C₆₀ μπορεί σε έξι στάδια να προσλάβει αντιστρεπτά έως και έξι ηλεκτρόνια σχηματίζοντας το ανιόν C₆₀⁶⁻.

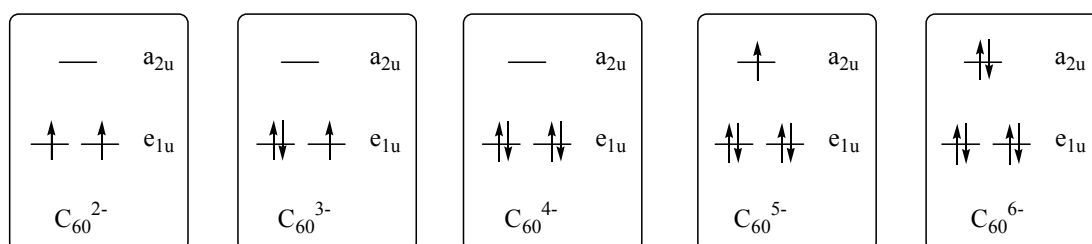
Καθένα από τα ανιόντα C₆₀ⁿ⁻ εμφανίζει χαρακτηριστικό φάσμα UV/VIS/NIR και ESR.⁴⁷ Σε αντίθεση με το ουδέτερο C₆₀ τα ανιόντα του εμφανίζουν έντονες απορροφήσεις στο NIR και η τιμή του λ_{max} εξαρτάται άμεσα από την τιμή του n.

Η τοποθέτηση ενός ηλεκτρονίου στο t_{1u} LUMO μοριακό τροχιακό του C₆₀ έχει ως αποτέλεσμα την άρση του τριπλού εκφυλισμού του και την παρατήρηση μιας NIR μετάβασης στα 1078 nm. Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στη συμμετρικά επιτρεπτή διέγερση t_{1u} → t_{1g} με ενέργεια περίπου 1 eV.⁴⁸ Για το μονοανιόν του C₆₀ έχει προταθεί μια Jahn-Teller παραμορφωμένη βασική κατάσταση, ώστε η ενέργεια του ηλεκτρονίου στο t_{1u} τροχιακό να είναι ελαττωμένη (Σχήμα 10).⁴⁹ Τέλος, για το κάθε ανιόν στην περιοχή του ορατού φάσματος παρατηρούνται και διαφορετικές απορροφήσεις με αποτέλεσμα καθένα από τα C₆₀ⁿ⁻ να εμφανίζει και διαφορετικό χρώμα.



Σχήμα 10 : Ηλεκτρονική διαμόρφωση του C₆₀⁻.

Το ESR φάσμα του C_{60}^{2-} εμφανίζει μια ευρεία κορυφή^{48,50} ($S = 1/2$) ενώ το C_{60}^{2-} , λόγω των δύο ασύζευκτων ηλεκτρονίων του, παρουσιάζει την υψηλότερη κατάσταση spin ($S = 1$) από τα υπόλοιπα ανιόντα. Σταδιακή πρόσληψη ηλεκτρονίων οδηγεί στη βασική κατάσταση του C_{60}^{3-} με $S = 1/2$, στο διαμαγνητικό C_{60}^{4-} ($S = 0$), στο C_{60}^{5-} με $S = 1/2$ και τέλος στο επίσης διαμαγνητικό C_{60}^{6-} (Σχήμα 11).



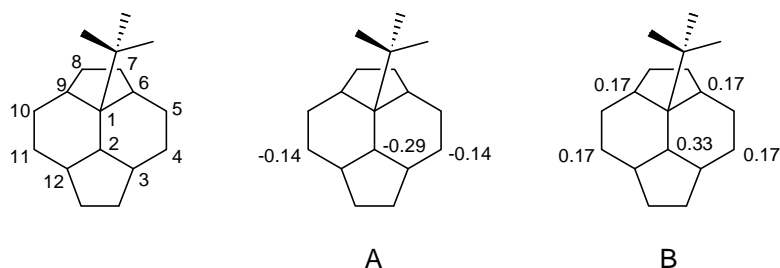
Σχήμα 11 : Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις των C_{60}^{n-} , όπου $n = 2$ έως 6.

Από τις αντιδράσεις αναγωγής των φουλερενίων ιδιαίτερα γνωστές είναι αυτές με ηλεκτροθετικά μέταλλα όπως τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες, προς το σχηματισμό των αντίστοιχων αλάτων. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται σε πολικούς διαλύτες όπως το ακετονιτρίλιο, το τετραϋδροφουράνιο και η αμμωνία. Σε αντίθεση με τα ουδέτερα φουλερένια, τα ανιόντα τους λόγω φορτίου που φέρουν, είναι διαλυτά σε αυτούς τους διαλύτες. Μάλιστα, η ανακάλυψη ότι τα άλατα αυτά των φουλερενίων εμφανίζουν υπεραγώγιμες ιδιότητες αποτελεί μέχρι σήμερα μια από τις σημαντικότερες ανακαλύψεις στο πεδίο των φουλερενίων.^{43a} Το K_3C_{60} είναι το πρώτο άλας του φουλερενίου στο οποίο παρατηρήθηκε υπεραγωγιμότητα σε $T_c = 19.3$ K. Στη συνέχεια ακολούθησε η σύνθεση ενός μεγάλου αριθμού απλών αλλά και μικτών αλάτων του φουλερενίου του τύπου $M^1_n M^2_m C_{60}$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$ με $n, m = 1$ έως 6), για τα οποία μελετήθηκαν η ιδιότητές τους στη στερεά κατάσταση.^{51,52}

II. Αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης και προσθήκης μέσω ριζών.

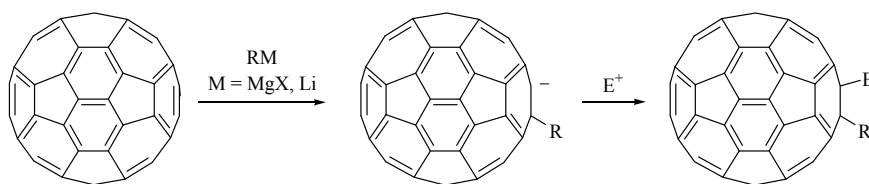
Το C_{60} σαν ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο εκτός από αντιδράσεις αναγωγής, αντιδρά με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια^{31,53} καθώς επίσης και με ρίζες.⁵⁴ Κατά το πρώτο στάδιο της προσθήκης του πυρηνόφιλου αντιδραστηρίου ή της ρίζας σχηματίζονται τα ενδιάμεσα RC_{60}^- ή RC_{60}^{\cdot} αντίστοιχα. Στη συνέχεια το ενδιάμεσο RC_{60}^- αντιδρά με ηλεκτρονιόφιλα E^+ , καρβοκατιόντα,⁵⁵ ή με ουδέτερα

ηλεκτρονιόφιλα όπως τα αλκυλαλογονίδια,⁵⁶ δίνοντας παράγωγα $R_1R_2C_{60}$. Κατά τις παραπάνω αντιδράσεις παρατηρείται ο σχηματισμός προϊόντων 1,2-,1,4- και σε μικρότερο ποσοστό 1,6-προσθήκης. Η πυκνότητα φορτίου του ενδιάμεσου RC_{60}^- είναι μεγαλύτερη στη θέση 2 και μικρότερη στις θέσεις 4 και 11. Στην περίπτωση του ενδιάμεσου RC_{60}^\bullet η πυκνότητα του spin εντοπίζεται κυρίως στη θέση 2 και λιγότερο στις θέσεις 4, 11, 6 και 9 (Σχήμα 12).



Σχήμα 12 : Κατανομή φορτίου και spin στα ενδιάμεσα $t\text{-BuC}_{60}^-$ (A) και $t\text{-BuC}_{60}^\bullet$ (B).

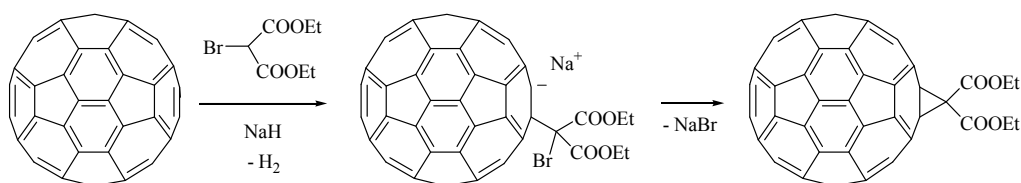
Χαρακτηριστικά παραδείγματα πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων που αντιδρούν με το φουλερένιο σχηματίζοντας 1,2-προϊόντα προσθήκης, είναι τα αντιδραστήρια Grignard και οι οργανολιθικές ενώσεις (Σχήμα 13).⁵⁷ Σε περιπτώσεις όπου οι 1,2-εκλειπτικές αλληλεπιδράσεις είναι έντονες, έχουμε το σχηματισμό και 1,4-προϊόντων προσθήκης.



Σχήμα 13 : 1,2-Πυρηνόφιλη προσθήκη αντιδραστηρίων Grignard και οργανολιθικών ενώσεων στο C_{60} .

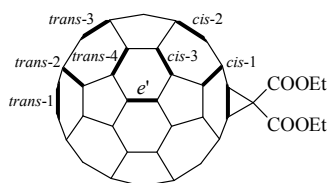
Τα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια που δημιουργούνται με αποπρωτονίωση α -αλογονοεστέρων και α -αλογονοκετονών από διάφορες βάσεις, αντιδρούν με το C_{60} αποδίδοντας κυκλοπροπανικά προϊόντα προσθήκης στους 6-6 διπλούς δεσμούς του C_{60} (Αντίδραση Bingel).⁵⁸ Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει στο πρώτο στάδιο την προσβολή του καρβανιόντος στον C-1 του C_{60} και στη συνέχεια την

πυρηνόφιλη υποκατάσταση του αλογόνου από τον C-2 (Σχήμα 14). Με τον ίδιο τρόπο πραγματοποιούνται και οι αντιδράσεις του C_{60} με τα φωσφονιακά υλίδια.⁵⁹



Σχήμα 14 : Ο μηχανισμός της αντίδρασης Bingel για την πυρηνόφιλη προσθήκη του βρωμο-μηλονικού αιθυλεστέρα στο C_{60} .

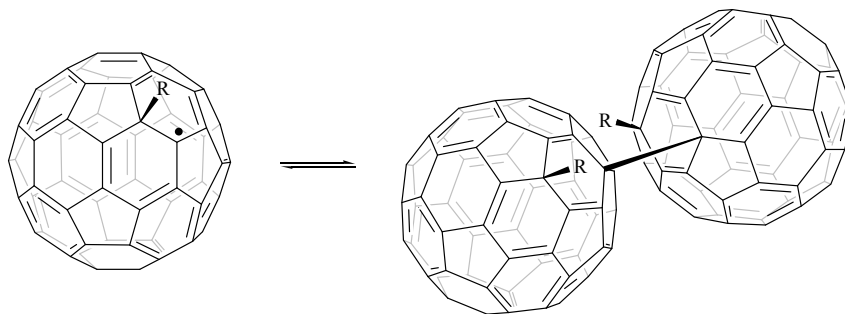
Από τη στιγμή που ένα μόριο του βρωμο-μηλονικού αιθυλεστέρα συνδέεται στο C_{60} , η εικοσαεδρική συμμετρία του φουλερενικού σκελετού παύει να υφίσταται. Έτσι, προσθήκη ενός δεύτερου μορίου του εστέρα μπορεί να οδηγήσει σε οκτώ διαφορετικά τοποϊσομερή $C_{60}(C(COOEt)_2)_2$. Η προσθήκη αυτή λαμβάνει χώρα πάλι σε κάποιο 6-6 διπλό δεσμό, εμφανίζοντας δε τοποεκλεκτικότητα ως προς τις θέσεις e' και $trans$ -3 (Σχήμα 15).⁶⁰



Σχήμα 15 : Πιθανά τοποϊσομερή του προϊόντος της διπλής προσθήκης του βρωμο-μηλονικού αιθυλεστέρα στο C_{60} .

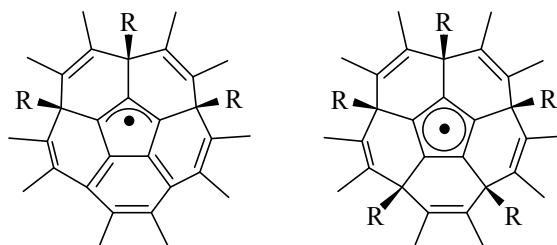
Η προσθήκη ριζών, όπως $R_3C\cdot$, $R_3Si\cdot$, $R_3Sn\cdot$ και $RS\cdot$, στο C_{60} έχει μελετηθεί εκτεταμένα. Τα προϊόντα προσθήκης $R_nC_{60}\cdot$ ($n = 1, 3, 5$)⁵⁴ ανιχνεύονται με φασματοσκοπία ESR, από την οποία αντλούνται πληροφορίες σχετικά με τη συμμετρία των ριζικών ενδιάμεσων καθώς και τον απεντοπισμό του ασύζευκτου ηλεκτρονίου σε αυτά. Για παράδειγμα η ρίζα $t-BuC_{60}\cdot$ έχει συμμετρία C_s και το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο απεντοπίζεται στους δύο γειτονικούς εξαμελείς δακτυλίους (Σχήμα 12).

Η ένταση των σημάτων ESR των αλκυλο ριζών $RC_{60}\cdot$ είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενη, καθώς αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της έντασης.^{54β,54γ} Αυτό εξηγείται αν λάβουμε υπ' όψιν την ισορροπία ανάμεσα στην ελεύθερη ρίζα και στο διαμαγνητικό 1,4-διμερές της, $RC_{60}C_{60}R$ (Σχήμα 16).



Σχήμα 16 : Ισορροπία ανάμεσα στην ελεύθερη ρίζα $RC_{60}\cdot$ και το 1,4-διμερές $RC_{60}-C_{60}R$.

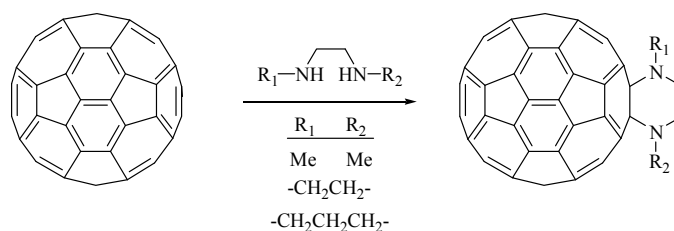
Όταν οι αντιδράσεις προσθήκης ριζών στο C_{60} πραγματοποιούνται με περίσσεια των πρόδρομων ενώσεων, τότε έχουμε το σχηματισμό προϊόντων πολλαπλής προσθήκης. Προκειμένου να προσδιοριστεί η δομή των προϊόντων αυτών, ESR μελέτες με τη χρήση επισημασμένων με ^{13}C σε βενζυλική θέση βενζυλικών ριζών, απέδειξαν το σχηματισμό αλλυλικών και κυκλοπενταδιενυλο ριζικών ενδιάμεσων.⁶¹ Τα ενδιάμεσα αυτά προκύπτουν από την προσβολή τριών και πέντε αντίστοιχα αλκυλο ριζών, σε παρα μεταξύ τους θέση ως προς τη δομική μονάδα του κορανουλενίου (Σχήμα 17).



Σχήμα 17 : Αλλυλική και κυκλοπενταδιενυλική ρίζα του C_{60} .

Ουδέτερα πυρηνόφιλα όπως οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες επίσης προστίθενται στο φουλερένιο μέσω ενός σταδιακού μηχανισμού.⁶² Στο πρώτο στάδιο,

ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από την αμίνη στο C_{60} και ακολουθεί σύζευξη των δύο ριζικών ιόντων προς το σχηματισμό ενός διπολικού ενδιάμεσου. Στη συνέχεια, η μεταφορά ενός πρωτονίου από το άζωτο στο φουλερένιο οδηγεί στο αμινοπαράγωγο. Λόγω της αστάθειας του δεσμού $C_{60}-N$, τα προϊόντα της υδρογονοαμίνωσης δεν είναι σταθερά μόρια. Ωστόσο, στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί παραδείγματα σταθερών μη υδρογονομένων αμινοπαραγώγων του C_{60} , όπως το προϊόν της 1,4-προσθήκης της μορφολίνης και της 1,2-προσθήκης των N,N' -διμεθυλαιθυλενοδιαμίνης, πιπεραζίνης και ομοπιπεραζίνης (Σχήμα 18).⁶³

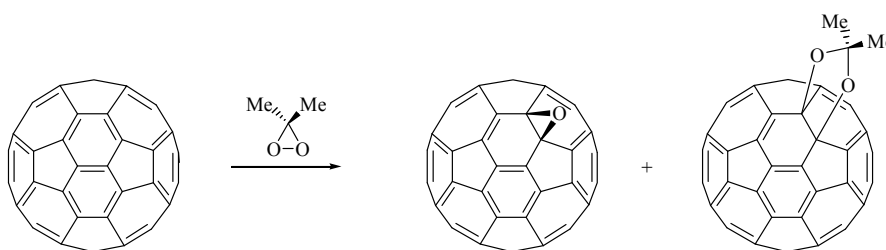


Σχήμα 18 : Μη υδρογονομένα 1,2-προϊόντα προσθήκης δευτεροταγών διαμινών στο C_{60} .

III. Οξειδώσεις και αντιδράσεις με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια.

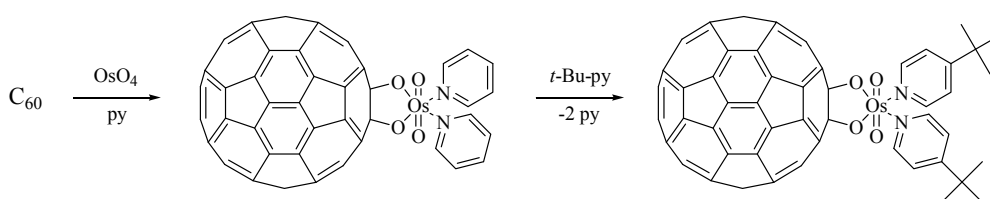
Αρκετές αντιδράσεις οξείδωσης και ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης των φουλερενίων έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία παρόλο που είναι γνωστό ότι η οξείδωσή τους γίνεται πολύ πιο δύσκολα από την αναγωγή τους. Οξυγονωμένα φουλερένια $C_{60}O_n$ και $C_{70}O_n$ έχουν ανιχνευτεί στο μίγμα φουλερενίων που προκύπτει από τη θερμική εξάχνωση του άνθρακα.⁶⁴ Ο σχηματισμός τους οφείλεται στην παρουσία μικροποσοτήτων οξυγόνου στον αντιδραστήρα παρασκευής. Το [6,6]-κλειστό ισομερές του $C_{60}O$ σχηματίζεται είτε με ακτινοβόληση διαλύματος C_{60} με μοριακό οξυγόνο σε βενζόλιο,⁶⁵ είτε με προσθήκη του διμεθυλοδιοξιρανίου στο C_{60} , οπότε μαζί με το εποξείδιο σχηματίζεται και ένα 1,3-διοξολανικό παράγωγο (Σχήμα 19).⁶⁶ Το διοξολάνιο είναι δευτερεύον προϊόν και δε διασπάται σε εποξείδιο και ακετόνη ούτε ύστερα από θέρμανση στους $110\text{ }^\circ\text{C}$ για 24 ώρες. Έχει προταθεί ότι τα δύο προϊόντα της οξείδωσης σχηματίζονται με δύο διαφορετικές μεταξύ τους πορείες. Το εποξείδιο απομονώνεται με παρασκευαστική χρωματογραφία HPLC, ενώ κατά την έκλυση του από στήλη χρωματογραφίας με στατική φάση αλουμίνα,

μετατρέπεται ποσοτικά σε C_{60} . Κάτω από διαφορετικές συνθήκες σχηματίζεται και το [5,6]-ανοικτό ισομερές του $C_{60}O$.⁶⁷



Σχήμα 19 : Οξειδωση του C_{60} από το διμεθυλοδιοξιδάνιο.

Η αντίδραση του C_{60} με το τετροξείδιο του οσμίου παρουσία πυριδίνης σχηματίζει τον οσμικό εστέρα που φαίνεται στο Σχήμα 20. Το παράγωγο αυτό λαμβάνεται σε υψηλές αποδόσεις, ενώ αποσυντίθεται όταν θερμανθεί υπό κενό. Η αντικατάσταση των δύο μορίων της πυριδίνης από δύο μόρια 4-*tert*-βουτυλοπυριδίνης οδηγεί στο σχηματισμό ενός νέου εστέρα, ο οποίος λόγω καλύτερης διαλυτότητας, σχηματίζει κρυστάλλους υψηλής ποιότητας.⁶⁸ Μάλιστα, ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός του παραγώγου αυτού του C_{60} ήταν και ο πρώτος που αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία. Όπως αποδεικνύεται από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα η προσθήκη του OsO_4 πραγματοποιείται αποκλειστικά στον 6-6 διπλό δεσμό.



Σχήμα 20 : Αντίδραση οσμυλίωσης του C_{60} .

Τέλος, με διάφορες μεθόδους έχουν συντεθεί και πολυαλογονωμένα παράγωγα του φουλερενίου $C_{60}X_n$ (X: F, Cl, Br): Η φθορίωση του C_{60} πραγματοποιείται είτε με κατεργασία του με XeF_2 , είτε με διαβίβαση αερίου F_2 υπό χαμηλή πίεση.⁶⁹ Το κύριο σχηματιζόμενο προϊόν είναι το $C_{60}F_{48}$. Η πολυχλωρίωση του C_{60} γίνεται είτε με διαβίβαση αερίου Cl_2 σε θερμοκρασίες από 250 έως 400 °C, είτε με κατεργασία του

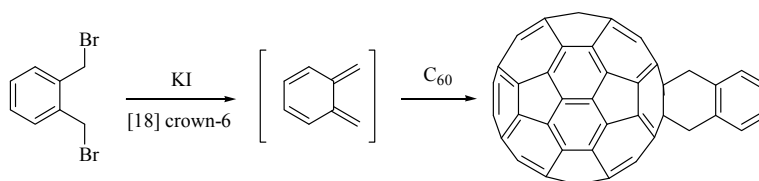
φουλερενίου με υγρό χλώριο στους $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$.⁷⁰ Το εξαχλωροφουλερένιο C_{60}Cl_6 παρασκευάζεται με προσθήκη περίσσειας ICl σε διάλυμα του C_{60} σε τολουόλιο ή βενζόλιο.^{70γ} Η αντίδραση του C_{60} με υγρό Br_2 αποδίδει το βρωμιωμένο παράγωγο $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$.^{71α} Όταν η αντίδραση γίνει σε διαλύτη CS_2 παράγεται το C_{60}Br_8 ^{71β} ενώ σε CCl_4 ή βενζόλιο σχηματίζεται το C_{60}Br_6 .^{70γ}

IV. Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης.

Οι αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης ανήκουν στη σπουδαιότερη κατηγορία αντιδράσεων του C_{60} . Το γεγονός αυτό οφείλεται στη σταθερότητα των προϊόντων που σχηματίζονται καθώς και στη δυνατότητα για περαιτέρω μετασχηματισμό της προστιθέμενης πλευρικής αλυσίδας. Οι κυκλοπροσθήκες λαμβάνουν χώρα αποκλειστικά στους 6-6 δεσμούς του φουλερενίου το οποίο δρα σαν διενόφιλο, διπολαρόφιλο ή ενόφιλο αντιδραστήριο. Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες κατηγορίες αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης στο φουλερένιο που είναι οι [4+2], [3+2] και [2+2] κυκλοπροσθήκες, αν και στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και [2+1]⁷² καθώς και [8+2]⁷³ κυκλοπροσθήκες.

[4+2] Κυκλοπροσθήκες

Μια από τις πιο συνήθεις αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης είναι η [4+2] προσθήκη ενός μεγάλου αριθμού συζυγιακών διενίων στο C_{60} . Τα διένια αντιδρούν με το C_{60} είτε απευθείας,⁷⁴ είτε μετά από την *in situ* παρασκευή τους.⁷⁵ Στις [4+2] κυκλοπροσθήκες ο 6-6 διπλός δεσμός συμπεριφέρεται σαν ένα διενόφιλο αντιδραστήριο. Σε μερικές περιπτώσεις ο σχηματισμός των προϊόντων είναι αντιστρεπτός. Σε άλλες περιπτώσεις τα προϊόντα που σχηματίζονται είναι πολύ σταθερά ώστε δεν ευνοείται η retro-Diels-Alder αντίδραση. Αυτό συμβαίνει για παράδειγμα κατά την αντίδραση παραγώγων των *o*-κινोδιμεθανίων με το C_{60} οπότε και προκύπτει ένας αρωματικός δακτύλιος (Σχήμα 21).⁷⁵

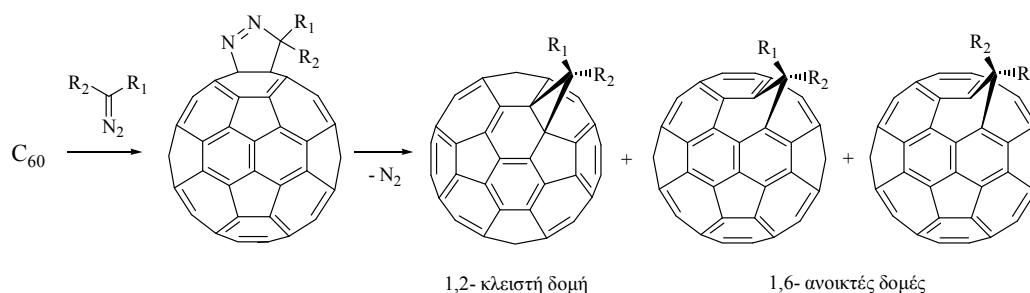


Σχήμα 21 : [4+2] Αντίδραση του C₆₀ με ένα in situ παραγόμενο διένιο.

Για τις [4+2] αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης του C₆₀ σε άκαμπτα *s-cis* διένια⁷⁶ καθώς και στα *trans,trans*- και *cis,trans*-2,4-εξαδιένια⁷⁷ έχει προταθεί ένας σύγχρονος μηχανισμός. Μάλιστα στην περίπτωση των άκαμπτων διενίων, μετρήσεις κινητικών ισοτοπικών φαινομένων και κατά Thornton ανάλυση των αποτελεσμάτων αυτών, συνηγορούν υπέρ της ύπαρξης μιας συμμετρικής μεταβατικής κατάστασης στο μοναδικό και καθορίζον για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο.

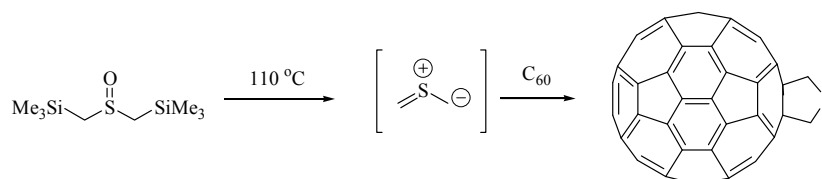
[3+2] Κυκλοπροσθήκες

Οι [3+2] κυκλοπροσθήκες του C₆₀ με 1,3-δίπολα όπως διαζωαλκάνια,⁷⁸ διαζωαμίδια⁷⁹ και διαζωεστέρες⁸⁰ οδηγούν στο σχηματισμό μεθανογεφυρωμένων φουλερενίων. Το πρώτο στάδιο αυτών των κυκλοπροσθηκών περιλαμβάνει την προσβολή του 6-6 διπλού δεσμού του C₆₀ από το 1,3-δίπολο προς το σχηματισμό του αντίστοιχου διυδροπυραζολίου. Θερμική ή φωτοχημική αποβολή του αζώτου κατά το δεύτερο στάδιο, οδηγεί στο σχηματισμό μιας κλειστής 1,2-γεφυρωμένης δομής και δύο ανοικτών 1,6-γεφυρωμένων δομών (Σχήμα 22). Δεν ευνοείται ενεργειακά ο σχηματισμός 1,2-ανοικτών και 1,6-κλειστών δομών γεφυρωμένων στερεοϊσομερών, γιατί αυτό θα εισήγαγε στο μόριο του φουλερενίου τρεις και δύο 5-6 διπλούς δεσμούς αντίστοιχα. Τα 1,2- και 1,6-στερεοϊσομερή βρίσκονται μεταξύ τους σε ισορροπία και έχει παρατηρηθεί πως με θέρμανση του μίγματος το 1,6-ισομερές ανοικτής δομής μετατρέπεται στο θερμοδυναμικά σταθερότερο 1,2-κλειστό ισομερές.



Σχήμα 22 : [3+2] Κυκλοπροσθήκη του C₆₀ με διαζωαλκάνια.

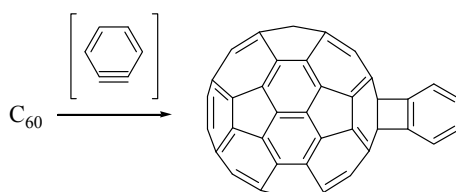
Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και άλλες [3+2] κυκλοπροσθήκες 1,3-διπύλων στο C₆₀ εκτός των διαζωενώσεων. Πρόσφατα, πραγματοποιήθηκε σύνθεση παραγώγων του φουλερενίου με ένα ενσωματωμένο δακτύλιο τετραϋδροθειοφαινίου, μέσω της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης του C₆₀ με θειοκαρβόνυλο υλίδια. Αυτά, αντιδρούν *in situ* με το C₆₀ μετά την παρασκευή τους από μία *sila-Pummerer* επαναδιευθέτηση του δις(τριμεθυλσιλυλμεθυλ)σουλφοξειδίου (Σχήμα 23).⁸¹



Σχήμα 23 : 1,3-Διπολική κυκλοπροσθήκη του C₆₀ με θειοκαρβόνυλο υλίδια.

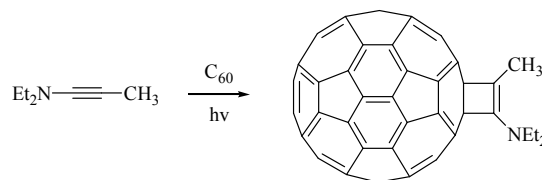
[2+2] Κυκλοπροσθήκες

Οι [2+2] κυκλοπροσθήκες του φουλερενίου με ακόρεστα υποστρώματα πραγματοποιούνται θερμικά ή φωτοχημικά. Η πρώτη [2+2] κυκλοπροσθήκη στο C₆₀ που έχει αναφερθεί είναι η θερμική κυκλοπροσθήκη του βενζυνίου.⁸²



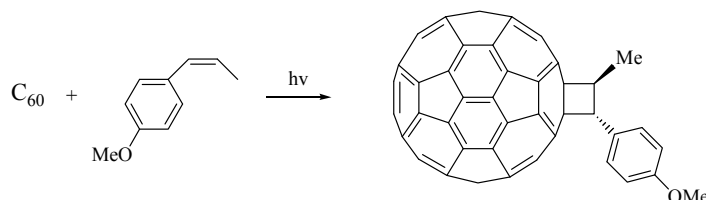
Σχήμα 24 : Θερμική [2+2] κυκλοπροσθήκη του βενζυνίου στο C₆₀.

Ηλεκτρονιακά πλούσια υποστρώματα, όπως τα τετρααλκοξυαιθυλένια⁸³ και οι ιναμίνες,^{83,84} δίνουν [2+2] φωτοχημικές κυκλοπροσθήκες με το C₆₀ σχηματίζοντας τα αντίστοιχα κυκλοβουτανικά παράγωγα (Σχήμα 25).



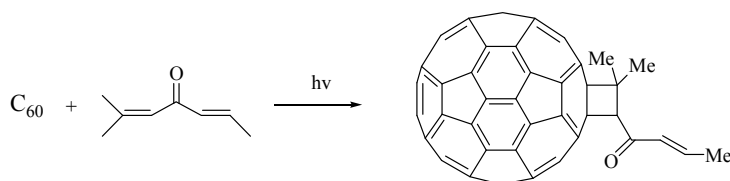
Σχήμα 25 : Η [2+2] φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του C₆₀ στην *N,N*-δισαιθυλοπροπιναμίνη.

Αργότερα, αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία [2+2] φωτοχημικές κυκλοπροσθήκες του C₆₀ και με τα ηλεκτρονιακά φτωχότερα αλκυλο-υποκατεστημένα 1,3-βουταδιένια⁸⁵ και (*p*-μεθοξυφαινυλο)αιθυλένια (Σχήμα 26).⁸⁶ Οι φωτοχημικές [2+2] κυκλοπροσθήκες των παραπάνω ακόρεστων υποστρωμάτων γίνονται μέσω της ηλεκτρονιόφιλης τριπλά διεγερμένης κατάστασης του C₆₀.



Σχήμα 26 : Φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη του β-μεθυλο-*p*-μεθοξυστυρενίου στο C₆₀.

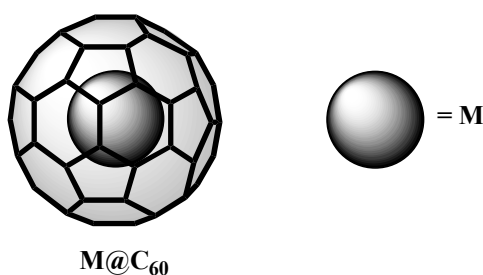
Επίσης, έχουν αναφερθεί [2+2] κυκλοπροσθήκες με κυκλικές⁸⁷ και άκυκλες ενόνες (Σχήμα 27).⁸⁸ Το τριπλά διεγερμένο φουλερένιο αποκλείστηκε σαν το δραστικό ενδιάμεσο για την πραγματοποίηση των παραπάνω προσθηκών, με βάση την παρατήρηση ότι οι αντιδράσεις αυτές δεν πραγματοποιούνται με ακτινοβολία στα 532 nm, μήκος κύματος όπου διεγείρεται μόνο το C₆₀. Ο μηχανισμός που έχει προταθεί, περιλαμβάνει την προσθήκη της τριπλά διεγερμένης κατάστασης της ενόνης στο C₆₀, που οδηγεί στο σχηματισμό ενός 1,4-δίριζου ενδιαμέσου.⁸⁸



Σχήμα 27 : Φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη μιας άκυκλης ενόνης στο C₆₀.

5. Ενδοεδρικά Φουλερένια

Στον κενό χώρο του εσωτερικού της σφαίρας των φουλερενίων μπορούν να εγκλωβιστούν άτομα, μικρά μόρια και ιόντα. Με τον τρόπο αυτό μια νέα κατηγορία φουλερενικών παραγώγων δημιουργείται, τα ενδοεδρικά φουλερένια. Τα παράγωγα αυτά συμβολίζονται ως M@C₆₀, όπου M είναι το εγκλωβισμένο μέσα στην κοιλότητα του C₆₀ είδος (Σχήμα 28).⁸⁹



Σχήμα 28 : Ενδοεδρικό σύμπλοκο του φουλερενίου C₆₀.

Η ποσοτική παρασκευή ενδοεδρικών συμπλόκων με μέταλλα πραγματοποιείται είτε με εξάχνωση μεικτής ράβδου γραφίτη-οξειδίου του μετάλλου με laser,⁸⁹ είτε με εξάχνωση γραφίτη εμπλουτισμένου με οξείδια^{89,90} ή καρβίδια των μετάλλων σε τόξο,⁹¹ είτε με προσθήκη του μετάλλου απευθείας στο φουλερένιο σε συνθήκες πλάσματος υψηλής ενέργειας.⁹² Στη βιβλιογραφία είναι γνωστά ενδοεδρικά σύμπλοκα φουλερενίων με La, Y, Sc, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho και Er. Επίσης, τα ενδοεδρικά σύμπλοκα M@C₈₂ (M = Sc, Y, La) παρουσιάζουν αξιοσημείωτη σταθερότητα, ενώ έχει αποδειχτεί με μελέτες ESR πως το μέταλλο βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση +3 ενώ το φουλερένιο εμφανίζεται σαν τριανιόν.⁹⁰

Εκτός από μέταλλα, άτομα ευγενών αερίων είναι επίσης δυνατό να εγκλωβιστούν στο εσωτερικό της σφαίρας του φουλερενίου. Η παρασκευή των ενδοεδρικών συμπλόκων των αερίων γίνεται κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης (3000 bar) και θερμοκρασίας (600 °C).⁹³ Ο μηχανισμός της ενσωμάτωσης των ατόμων των αερίων δεν είναι γνωστός. Εικάζεται ότι ένας ή δύο δεσμοί στο φουλερενικό σκελετό ανοίγουν προσωρινά, το άτομο εισέρχεται μέσα στη σφαίρα και στη συνέχεια οι δεσμοί ανασχηματίζονται.⁹⁴ Με φασματοσκοπία ³He NMR έχει παρατηρηθεί ότι ο πυρήνας του ³He στο εσωτερικό των C₆₀ και C₇₀ είναι προστατευμένος κατά 6 και 29 ppm αντίστοιχα σε σχέση με το ελεύθερο ³He.^{93a} Το φαινόμενο αυτό έχει να κάνει με την ύπαρξη ισχυρών διαμαγνητικών ρευμάτων στο εσωτερικό των φουλερενίων, που είναι πιο έντονα στην περίπτωση του C₇₀.

Β) ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΙΣΟΤΟΠΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ

Σύμφωνα με παλιότερες πεποιθήσεις ισότοπα του ίδιου χημικού στοιχείου μπορούσαν να θεωρηθούν χημικώς ισοδύναμα. Σήμερα όμως, έχουν αναφερθεί πάρα πολλές περιπτώσεις στις οποίες διαφορετικά ισότοπα του ίδιου στοιχείου εμφανίζουν διαφορετική χημική συμπεριφορά. Τα φαινόμενα αυτά καλούνται ισοτοπικά φαινόμενα και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα και τα ισοτοπικά φαινόμενα ισορροπίας.⁹⁵

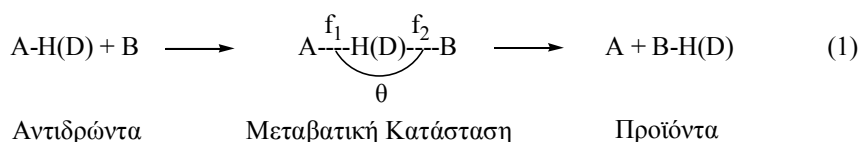
ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΙΣΟΤΟΠΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Η αντικατάσταση του ατόμου ενός στοιχείου από ένα ισότοπό του (ισοτοπική επισήμανση) επιφέρει τη μικρότερη δυνατή αλλαγή που μπορεί να υποστεί ένα μόριο. Στην οργανική χημεία η ισοτοπική επισήμανση στην πλειονότητα των περιπτώσεων αναφέρεται σε ισότοπα του στοιχείου του υδρογόνου. Δηλαδή άτομα υδρογόνου ^1H αντικαθίστανται από άτομα δευτερίου D (^2H). Οι λόγοι για τους οποίους προτιμάται το υδρογόνο είναι αφενός η παρουσία πολλών ατόμων υδρογόνου στα περισσότερα οργανικά μόρια και αφετέρου η μεγάλη διαφορά στη μάζα των δύο αυτών ισότοπων ($m_{\text{D}}/m_{\text{H}} = 2$). Για οποιοδήποτε άλλο στοιχείο, ο λόγος της μάζας του βαρύτερου προς το ελαφρύτερο ισότοπό του είναι μικρότερος του $m_{\text{D}}/m_{\text{H}}$.

Η ισοτοπική επισήμανση σε ένα μόριο μπορεί να οδηγήσει σε μετρήσιμες διαφορές ανάμεσα στις σταθερές ταχυτήτων κάποιας συγκεκριμένης αντίδρασης για το επισημασμένο και το μη επισημασμένο υπόστρωμα. Στην περίπτωση αυτή το ισοτοπικό φαινόμενο ονομάζεται διαμοριακό. Σε περίπτωση όπου έχουμε επισήμανση σε μια από τις δύο χημικά ισοδύναμες θέσεις ενός μορίου, τότε κάνουμε λόγο για ενδομοριακό ισοτοπικό φαινόμενο. Τα κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα διακρίνονται σε πρωτοταγή και δευτεροταγή.

Πρωτοταγές κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο H/D

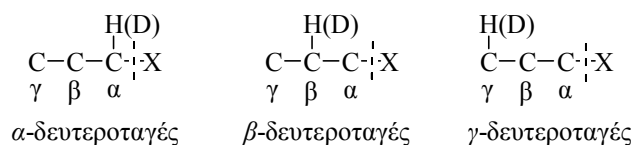
Πρωτοταγές κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο παρατηρείται σε αντιδράσεις όπου λαμβάνει χώρα διάσπαση του δεσμού C-H(D) (Εξίσωση 1):



Το πρωτοταγές κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο (k_H/k_D) για αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου ή δευτερίου που γίνονται μέσω μιας γραμμικής ($\theta = 180^\circ$), συμμετρικής ($f_1 = f_2$) μεταβατικής κατάστασης έχει θεωρητικά υπολογιστεί ίσο με 6.9 στους 25°C . Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις η τιμή του ισοτοπικού φαινομένου που μετράται πειραματικά είναι μικρότερη από αυτή που προβλέπει η θεωρία.

Δευτεροταγές κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο H/D

Σε αντίθεση με το πρωτοταγές, στο δευτεροταγές κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο δεν έχουμε διάσπαση του δεσμού C-H(D). Ανάλογα με τη θέση της επισήμανσης σε σχέση με το κέντρο της αντίδρασης, τα δευτεροταγή ισοτοπικά φαινόμενα διακρίνονται σε α , β , γ , ...:

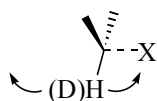


Σύμφωνα με τον Streitwieser⁹⁶ το μέγεθος των δευτεροταγών ισοτοπικών φαινομένων είναι σημαντικά μικρότερο από αυτό των πρωτοταγών και μετρούνται σε περιπτώσεις που συμβαίνει αλλαγή στον υβριδισμό ενός ατόμου άνθρακα που βρίσκεται κοντά στο ισότοπο.

I. α -Δευτεροταγή κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα

Κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης, ο υβριδισμός του άνθρακα που αποτελεί το κέντρο της αντίδρασης μεταβάλλεται από sp^3 στη βασική κατάσταση σε sp^2 στη μεταβατική ή αντίθετα από sp^2 στη βασική κατάσταση σε sp^3 στη μεταβατική. Πηγαίνοντας τώρα από το μη επισημασμένο στο επισημασμένο υπόστρωμα η διαφοροποίηση που παρατηρείται κατά την πραγματοποίηση αυτής της

μεταβολής, οφείλεται κυρίως στην εκτός επιπέδου δόνηση κάμψης του δεσμού C-H(D) (Σχήμα 29).⁹⁶

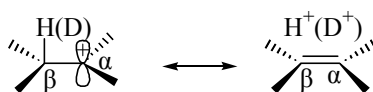


Σχήμα 29 : Η εκτός επιπέδου δόνηση κάμψης του δεσμού C-H(D).

Κατά τη μετάβαση από sp^3 σε sp^2 , η εκτός επιπέδου δόνηση κάμψης του δεσμού C-H(D) οδηγείται σε μια λιγότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένη μεταβατική κατάσταση, πράγμα που ευνοεί το μακρύτερο δεσμό C-H σε σχέση με τον C-D. Αυτό μεταφράζεται σε ένα κανονικό ισοτοπικό φαινόμενο ($(k_H/k_D)_{\alpha\text{-secondary}} > 1$). Στην αντίθετη περίπτωση, κατά τη μετάβαση δηλαδή από sp^2 σε sp^3 , η εκτός επιπέδου δόνηση κάμψης του δεσμού C-H(D) οδηγείται σε μια περισσότερο παρεμποδισμένη μεταβατική κατάσταση, πράγμα που ευνοεί το βραχύτερο δεσμό C-D σε σχέση με τον C-H. Αυτό μεταφράζεται σε ένα αντίστροφο ισοτοπικό φαινόμενο ($(k_H/k_D)_{\alpha\text{-secondary}} < 1$). Οι τιμές τόσο των κανονικών, όσο και των αντίστροφων α -δευτεροταγών ισοτοπικών φαινομένων κυμαίνονται ανάμεσα σε 5 και 15% ανά άτομο δευτερίου.

II. β -Δευτεροταγή κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα

Η προέλευση των β -δευτεροταγών κινητικών ισοτοπικών φαινομένων ($(k_H/k_D)_{\beta\text{-secondary}}$) αναφέρεται είτε στην ύπαρξη του υπερσυζυγιακού φαινομένου,⁹⁷ είτε στην ύπαρξη απωστικών μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.⁹⁸ Σύμφωνα με το υπερσυζυγιακό φαινόμενο, ένα καρβοκατιόν σταθεροποιείται υιοθετώντας δομές συντονισμού με την πιο σταθερή απ' αυτές να εντοπίζει το θετικό φορτίο στον C_α (Σχήμα 30), ενώ στις υπόλοιπες σχηματίζεται διπλός δεσμός ανάμεσα στον C_α και στον C_β με ταυτόχρονη διάσπαση του δεσμού C_β -H(D) και απελευθέρωση H^+ ή D^+ .



Σχήμα 30 : Το υπερσυζυγιακό φαινόμενο.

Λόγω της συμμετοχής των παραπάνω δομών συντονισμού ο δεσμός C_β-H(D) είναι πιο χαλαρός στη μεταβατική κατάσταση σε σχέση με τη βασική κατάσταση οδηγώντας σε ένα κανονικό ισοτοπικό φαινόμενο. Αυτό συμβαίνει γιατί η αλληλεπικάλυψη του κενού p τροχιακού γίνεται αποτελεσματικότερα με το μακρύτερο δεσμό C-H απ' ότι με το βραχύτερο C-D οπότε και το ενδιάμεσο καρβοκατιόν σταθεροποιείται καλύτερα από το C-H δεσμό. Τα συνήθη β-δευτεροταγή ισοτοπικά φαινόμενα έχουν τιμή περίπου 10% ανά δευτέριο.

III. Απομακρυσμένα δευτεροταγή κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα

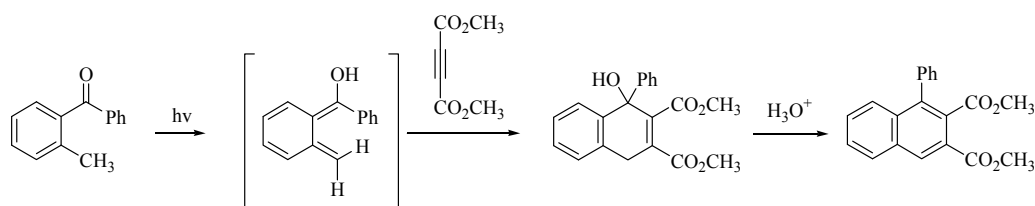
Η απομακρυσμένη ισοτοπική επισήμανση σε θέση γ ή και μακρύτερα από το κέντρο της αντίδρασης, έχει τις περισσότερες φορές ασήμαντη επίδραση στην ταχύτητα της αντίδρασης. Η κυριότερη εξαίρεση στον κανόνα αυτό είναι όταν η θέση της επισήμανσης είναι στερεοχημικά παρεμποδισμένη είτε στη βασική είτε στη μεταβατική κατάσταση.⁹⁹ Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται το λεγόμενο στερεο-ισοτοπικό φαινόμενο και οφείλεται στο μεγαλύτερο μήκος του δεσμού C-H από του δεσμού C-D.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

**ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ [4+2]
ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΟΥ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟΥ C₆₀ ΣΕ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΑ
ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΑ *o*-ΚΙΝΟΔΙΜΕΘΑΝΙΑ**

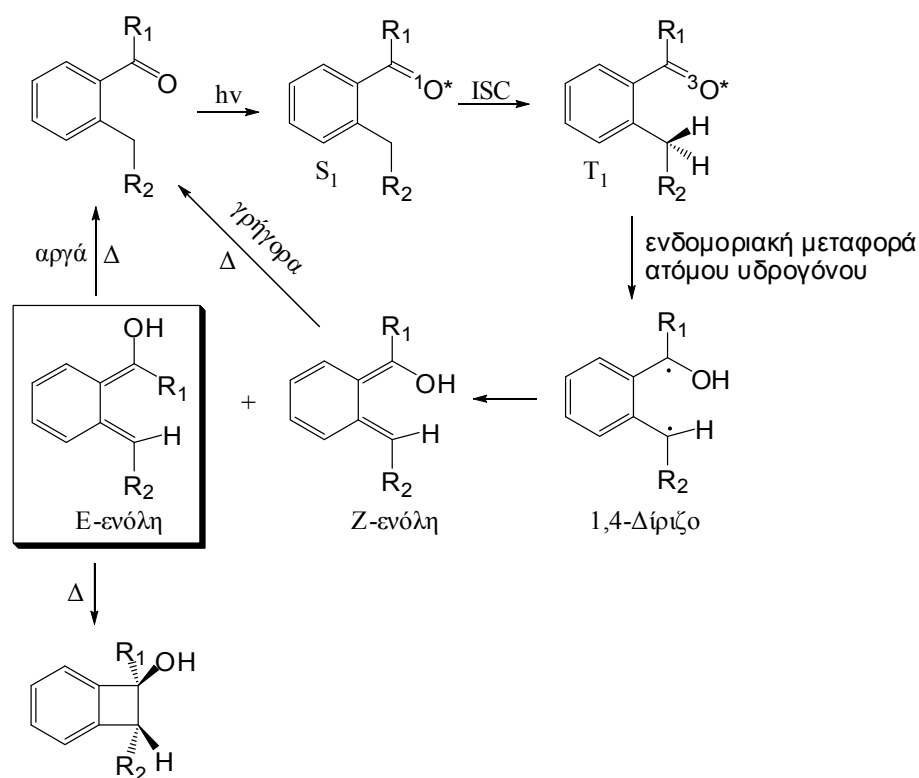
Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, ανάμεσα στις [4+2] κυκλοπροσθήκες στο φουλερένιο, οι αντιδράσεις προσθήκης *o*-κινोδιμεθανίων είναι από τις πιο σημαντικές επειδή παρέχουν θερμικά σταθερά προϊόντα που συνήθως δεν υφίστανται την αντίστροφη αντίδραση (retro-Diels-Alder).¹⁰⁰⁻¹⁰⁴ Η υψηλή αυτή σταθερότητα οφείλεται στο σχηματισμό ενός αρωματικού δακτυλίου στα προϊόντα. Τα *o*-κινοδιμεθάνια λαμβάνονται σα δραστικά ενδιάμεσα κυρίως από τη θερμόλυση των βενζοκυκλοβουτενίων,¹⁰⁰⁻¹⁰² την αποβολή SO₂ από σουλφολένια ή σουλτίνες και την 1,4 απόσπαση των 1,2-δις-(βρωμομεθυλο)βενζόλιο παραγώγων που προκαλείται από ιόντα ιωδίου.^{103,104} Τα παραπάνω πρόδρομα μόρια, όμως, δεν είναι πάντα εύκολα διαθέσιμα. Επίσης, ο σχηματισμός των *o*-κινοδιμεθανίων από βενζοκυκλοβουτένια απαιτεί μάλλον υψηλές θερμοκρασίες που μπορεί να οδηγήσουν σε ανεπιθύμητες δευτερεύουσες αντιδράσεις. Στις 1,4 αποσπάσεις ατόμων αλογόνου, που πραγματοποιούνται με επίδραση ιόντων ιωδίου σε *α,α'*-διαλογονίδια, κατάλληλοι καταλύτες μεταφοράς φάσης όπως ο 18-crown-6 είναι απαραίτητοι, εκτός από τις πηγές ανιόντων ιωδίου, γιατί το φουλερένιο είναι σχεδόν αδιάλυτο σε πολλούς πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως το DMF.

Το 1961 οι Yang και Rivas ανέφεραν μια διαφορετική μέθοδο παρασκευής *o*-κινοδιμεθανίων, με φωτοχημικό τρόπο.¹⁰⁵ Συγκεκριμένα ανέφεραν ότι η *o*-μεθυλοβενζοφαινόνη παρουσία ακτινοβολίας και του διενόφιλου βουτυνδικού διμεθυλεστέρα, δίνει το προϊόν προσθήκης που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, μέσω του αντίστοιχου *in situ* σχηματιζόμενου *α*-υδροξυ-*o*-κινοδιμεθανίου.



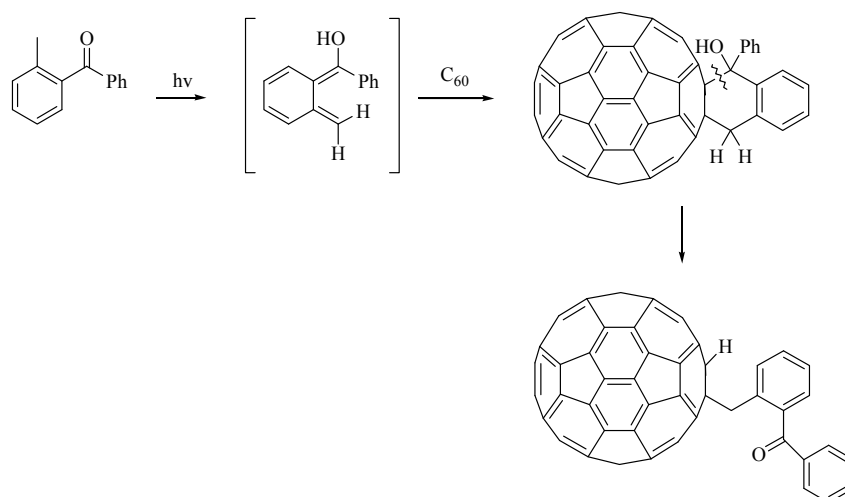
Σχήμα 31 : Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του διενόφιλου βουτυνδικού διμεθυλεστέρα στην *ο*-μεθυλοβενζοφαινόνη.

Σήμερα είναι πλέον γνωστό ότι η ακτινοβόληση *ο*-αλκυλο υποκατεστημένων αρωματικών καρβονυλοενώσεων στο υπεριώδες παρέχει μια κατηγορία δραστικών ενδιάμεσων, των *α*-υδροξυ-*ο*-κινोδιμεθανίων (ή φωτοενόλες), μέσω μιας διαδικασίας που καλείται φωτοενολοποίηση.¹⁰⁶ Ο μηχανισμός σχηματισμού των φωτοενόλων φαίνεται στο Σχήμα 32.¹⁰⁷⁻¹¹¹ Αρχικά η καρβονυλομάδα διεγείρεται στην απλή διεγερμένη της κατάσταση (S_1), που σχεδόν αμέσως μετατρέπεται στην τριπλή διεγερμένη της κατάσταση (T_1) με μια διασυστημική διασταύρωση (ISC). Στη συνέχεια, ενδομοριακή απόσπαση ενός γ -υδρογόνου της γειτονικής μεθυλομάδας από την καρβονυλομάδα στην T_1 κατάσταση, με χαρακτήρα $n-\pi^*$, οδηγεί στο σχηματισμό ενός 1,4-διρίζου τριπλής κατάστασης το οποίο τελικά μεταπίπτει στις *Z* και *E* ενόλες. Από τα δύο αυτά ισομερή, οι *Z* ενόλες έχουν πολύ μικρό χρόνο ζωής (~100 ns) και πολύ γρήγορα επανασχηματίζουν την αρχική καρβονυλική ένωση μέσω μιας 1,5 σιγματροπικής μετάθεσης. Αντίθετα, οι *E* ενόλες έχουν σημαντικά μεγαλύτερο χρόνο ζωής (δευτερόλεπτα) και από πειράματα παγίδευσης που έχουν γίνει έχει επιβεβαιωθεί και η στερεοχημεία τους.^{106β} Οι ενόλες αυτές είτε υφίστανται συν-στροφικό κλείσιμο δακτυλίου προς το σχηματισμό των βενζοκυκλοβουτενολών, είτε μπορούν να παγιδευτούν από πλήθος διενόφιλων παρέχοντας έτσι τα αντίστοιχα προϊόντα της [4+2] κυκλοπροσθήκης.



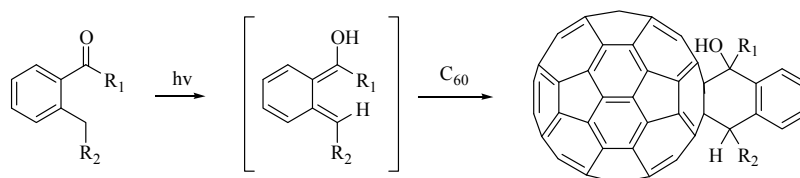
Σχήμα 32 : Μηχανισμός φωτοενολοποίησης.

Στη βιβλιογραφία το πρώτο παράδειγμα αντίδρασης του C_{60} με υδροξυ-*ο*-κινोδιμεθάνια αναφέρεται από τον Foote και τους συνεργάτες του, όπου θερμότητα της βενζοκυκλοβουτενόλης οδήγησε στο αντίστοιχο υδροξυ-*ο*-κινοδιμεθάνιο το οποίο με το C_{60} έδωσε το αντίστοιχο παράγωγο, που φέρει μια υδροξυλομάδα εξαιρετικά χρήσιμη για περαιτέρω δραστηριότητα.¹⁰² Το 1995, έγινε από τον Tomioka και τους συνεργάτες του, η πρώτη απόπειρα παραγοντοποίησης του φουλερενίου με το φωτοχημικά παραγόμενο υδροξυ-*ο*-κινοδιμεθάνιο από την ακτινοβόληση της *ο*-μεθυλοβενζοφαινόνης.¹¹² Αναπάντεχα, το αναμενόμενο παράγωγο ήταν τόσο ασταθές ώστε απομονώθηκε μόνο το μονοακυλιωμένο 1,2-διυδροφουλερένιο, ύστερα από τη σχάση του απ' ευθείας συνδεδεμένου με τη σφαίρα του φουλερενίου C-C δεσμού (Σχήμα 33).



Σχήμα 33 : Φωτοχημική αντίδραση της *o*-μεθυλοβενζοφαινόνης με το C₆₀.

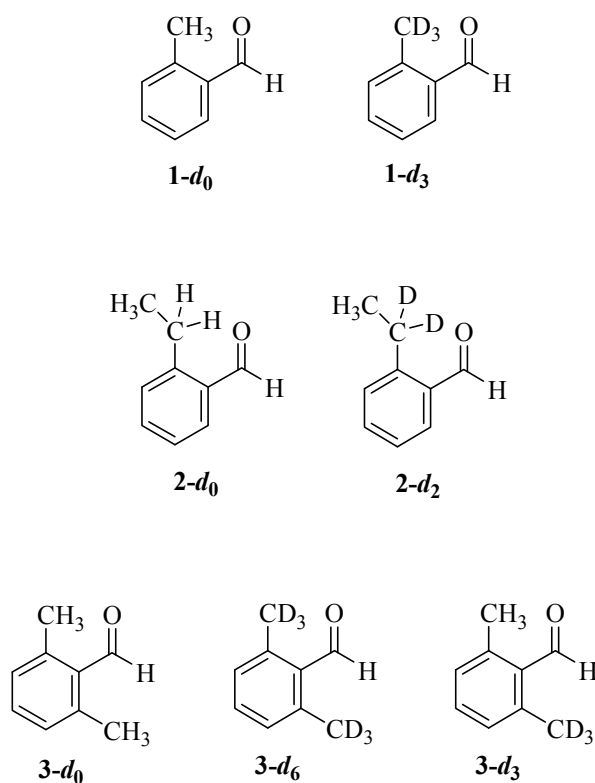
Στη συνέχεια, όμως, ο Nishimura¹¹³ και οι συνεργάτες του εξέτασαν μια σειρά από *o*-αλκυλο υποκατεστημένες αρωματικές καρβονυλοενώσεις οι οποίες έδωσαν αρκετά σταθερά παράγωγα του φουλερενίου (Σχήμα 34). Οι αντιδράσεις, λοιπόν, αυτές αποτελούν μια απλή και ευέλικτη μέθοδο για τη σύνθεση νέων παραγώγων του C₆₀. Τα παράγωγα αυτά διαθέτουν μια υδροξυλομάδα που παρέχει τη δυνατότητα για περαιτέρω χημικούς μετασχηματισμούς του μορίου.



Σχήμα 34 : [4+2] Κυκλοπροσθήκη του C₆₀ σε in situ παραγόμενες φωτοενόλες.

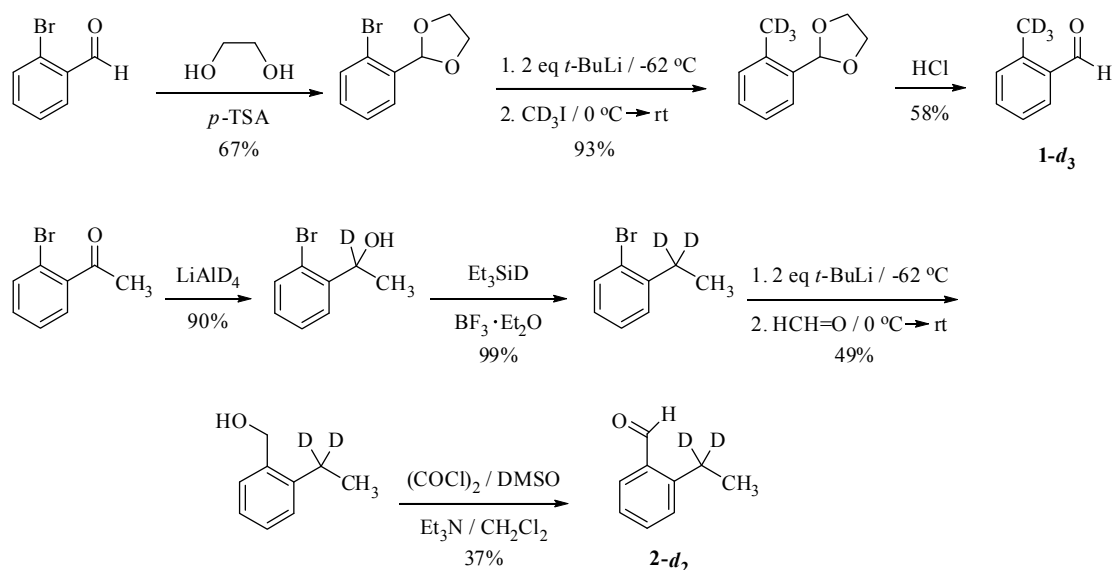
Παρά τη χρησιμότητά της παραπάνω αντίδρασης και την ευκολία με την οποία πραγματοποιείται, ο μηχανισμός της δεν έχει γίνει ακόμα γνωστός. Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε μια μηχανιστική μελέτη που στηρίχθηκε στη μέτρηση πρωτοταγών και δευτεροταγών κινητικών ισοτοπικών φαινομένων H/D. Για το λόγο αυτό προχωρήσαμε στη σύνθεση των κατάλληλα ισοτοπικά επισημασμένων υποστρωμάτων που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα. Εδώ, αξίζει να σημειώσουμε ότι η αντίδραση της φωτοενολοποίησης είναι γνωστή τόσο για *o*-αλκυλο-

υποκατεστημένες αρωματικές αλδεΐδες όσο και για κετόνες. Παρ' όλα αυτά, στην παρούσα μηχανιστική μελέτη επιλέχθηκαν σαν υποστρώματα μόνο αλδεΐδες αφού διαπιστώθηκε ότι αυτές κατά την αντίδραση με το C₆₀ προχωρούν γρηγορότερα και δίνουν καλύτερες αποδόσεις σε σχέση με τις αντίστοιχες κετόνες.



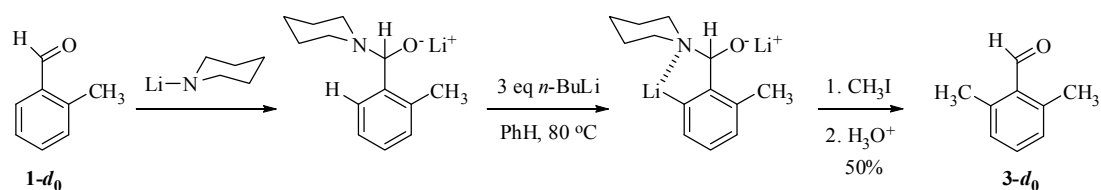
Σχήμα 35 : Δευτεριωμένα και μη υποστρώματα για τη μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης προσθήκης του C₆₀ σε in situ παραγόμενα *o*-κινوديμεθάνια.

Τα υποστρώματα **1-d₀** (*o*-τολουαλδεΐδη) και **2-d₀** (2-αιθυλοβενζαλδεΐδη) είναι εμπορικά διαθέσιμα. Η σύνθεση των υποστρωμάτων **1-d₃** και **2-d₂** παρουσιάζεται συνοπτικά στο Σχήμα 36:



Σχήμα 36 : Η σύνθεση των υποστρωμάτων $1-d_3$ και $2-d_2$.

Η σύνθεση του υποστρώματος $3-d_0$ έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία¹¹⁴ και παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα. Αρχικά, με επίδραση του μετά λιθίου άλατος της πιπεριδίνης στην *o*-τολουοβενζαλδεΰδη σχηματίζεται το αντίστοιχο α -αμινο-αλκοξείδιο. Στο ενδιάμεσο αυτό, αφενός είναι προστατευμένη η καρβonyλομάδα ώστε να μην υποστεί πυρηνόφιλη προσθήκη από το BuLi και αφετέρου ο δακτύλιος της πιπεριδίνης κατευθύνει την επιμετάλλωση που ακολουθεί στην 6-θέση του δακτυλίου λόγω συναρμογής του αζώτου με το κατιόν λιθίου του BuLi που κάνει την επιμετάλλωση. Τέλος, επίδραση του ηλεκτρονιόφιλου μεθυλοϊωδιδίου στο σχηματιζόμενο διανιόν, δίνει το τελικό προϊόν $3-d_0$ (2,6-διμεθυλο-βενζαλδεΰδη). Τα υποστρώματα $3-d_3$ και $3-d_6$ συνετέθησαν ακριβώς με τον ίδιο τρόπο, με συνολικές αποδόσεις αντίστοιχα 48% και 50%. Για το μεν $3-d_3$ στο τελευταίο βήμα χρησιμοποιήθηκε δευτεριομένο μεθυλοϊωδίδιο (CD_3I), ενώ για το $3-d_6$ ξεκινώντας από το $1-d_3$ ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια πορεία με αυτή του $3-d_3$.



Σχήμα 37 : Η σύνθεση του υποστρώματος $3-d_0$.

Σύμφωνα με το Σχήμα 34, η αντίδραση κυκλοπροσθήκης των *o*-αλκυλο-υποκατεστημένων αρωματικών καρβονυλοενώσεων στο C₆₀ φαίνεται να πραγματοποιείται σε δύο στάδια: πρώτα το στάδιο της ενολοποίησης, οπότε και παράγεται το ενδιάμεσο διένιο και στη συνέχεια το στάδιο της [4+2] κυκλοπροσθήκης του διενίου στο C₆₀. Στο μηχανισμό της ενολοποίησης αναφερθήκαμε παραπάνω. Σχετικά με το μηχανισμό της [4+2] κυκλοπροσθήκης διενίων στο C₆₀, όπως αναφέρθηκε και σε ένα τμήμα της εισαγωγής, είναι ήδη γνωστό από μετρήσεις κινητικών ισοτοπικών φαινομένων σε [4+2] κυκλοπροσθήκες άκαμπτων *s-cis* διενίων στο C₆₀,⁷⁶ ότι αυτές προχωρούν με σύγχρονο μηχανισμό μέσω μιας συμμετρικής μεταβατικής κατάστασης.

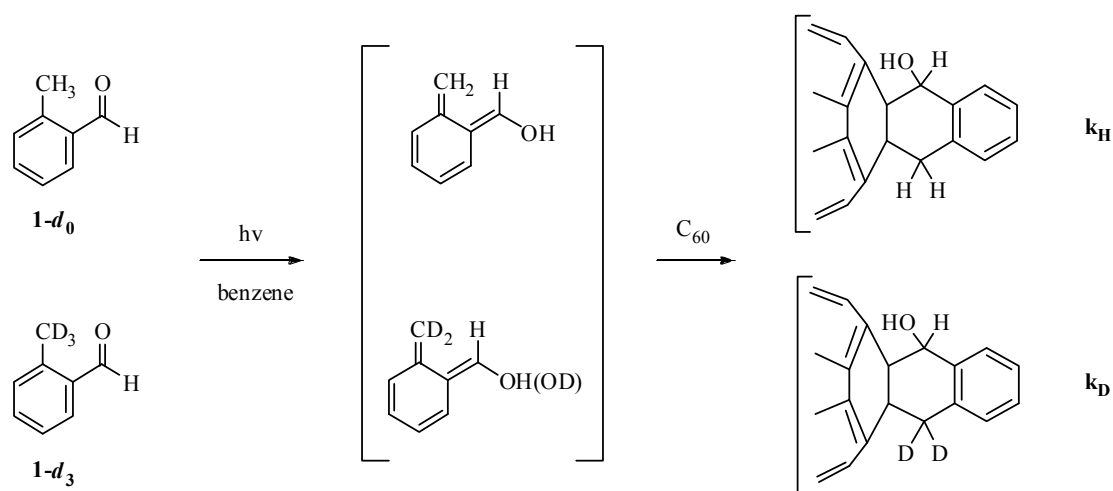
Ξεκινώντας λοιπόν τη μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης της κυκλοπροσθήκης, αρχικά μπορούμε να κάνουμε δύο υποθέσεις:

α) Στην περίπτωση που το καθορίζον για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο (r.d.s.) είναι το πρώτο (σχηματισμός φωτοενόλης), τότε για όλα τα υποστρώματα τόσο για τους διαμοριακούς όσο και για τους ενδομοριακούς συναγωνισμούς αναμένεται να μετρήσουμε ένα σημαντικό πρωτοταγές ισοτοπικό φαινόμενο ($k_H/k_D > 1$). Αυτό θα συμβεί γιατί κατά το πρώτο στάδιο, συμβαίνει η διάσπαση του δεσμού C-H(D) στη μεταβατική κατάσταση, οπότε σύμφωνα με τα όσα αναφέρθησαν νωρίτερα στην εισαγωγή για τα κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα, ευνοείται το ελαφρύτερο από τα ισότοπα.

β) Στην περίπτωση που το καθορίζον για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο είναι το δεύτερο, δηλαδή, το στάδιο κατά το οποίο στη μεταβατική κατάσταση έχουμε αλλαγή του υβριδισμού στα άτομα του άνθρακα που μετέχουν της κυκλοπροσθήκης από sp² σε sp³, τότε σε όλες τις περιπτώσεις αναμένεται να μετρήσουμε ένα αντίστροφο ή κοντά στη μονάδα α -δευτεροταγές ισοτοπικό φαινόμενο ($k_H/k_D \leq 1$).

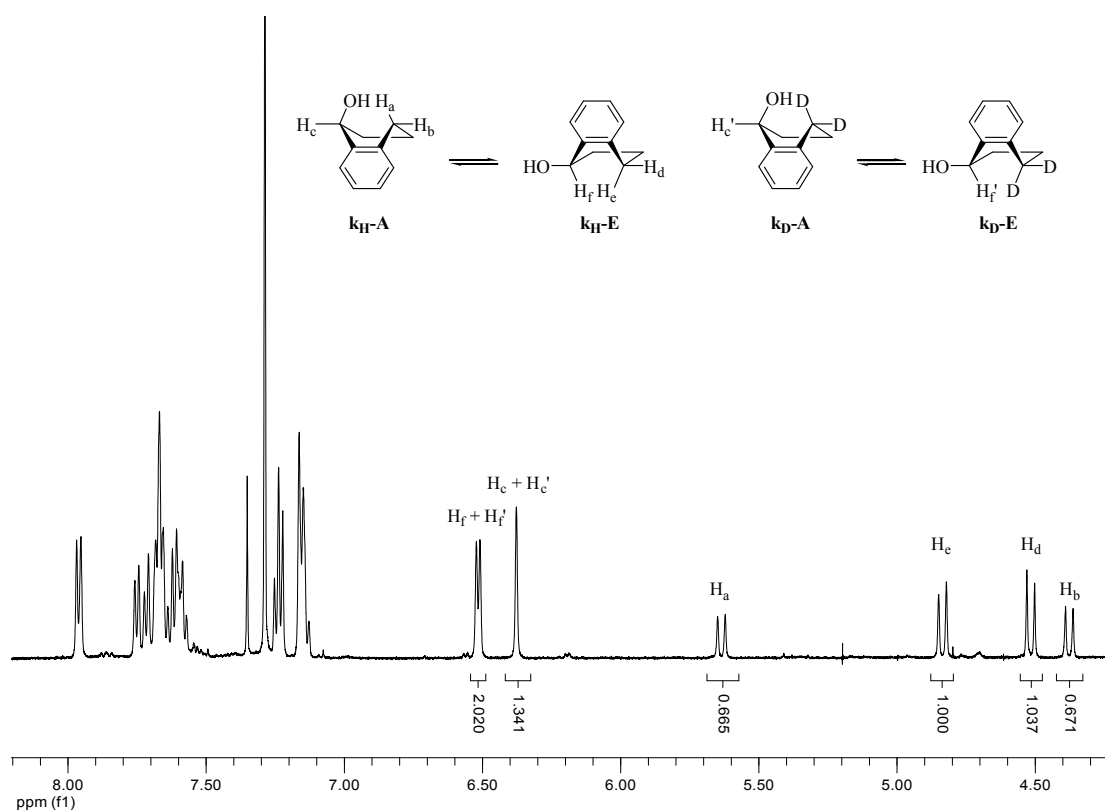
Ακτινοβόληση μίγματος φουλερενίου και 3-πλάσιας ή 5-πλάσιας περίσσειας υποστρώματος σε διαλύτη βενζόλιο οδήγησε στο σχηματισμό των αντίστοιχων προϊόντων κυκλοπροσθήκης. Η πορεία της αντίδρασης παρακολούθηθηκε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) και τα προκύπτοντα προϊόντα καθαρίστηκαν και απομονώθηκαν με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO₂). Ο υπολογισμός των ισοτοπικών φαινομένων έγινε με βάση τις ολοκληρώσεις των κατάλληλων κορυφών στο φάσμα ¹H NMR των **k_H** και **k_D** προϊόντων της κάθε αντίδρασης.

Στη συνέχεια, ενδεικτικά περιγράφεται πώς πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός του κινητικού ισοτοπικού φαινομένου για το διαμοριακό συναγωνισμό $1-d_0/1-d_3$: Η αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την ακτινοβόληση διαλύματος ισομοριακού μίγματος $1-d_0/1-d_3$ και C_{60} , καθώς και τα προϊόντα αυτής φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 38 : Φωτοκυκλοπροσθήκη ισομοριακού μίγματος $1-d_0/1-d_3$ στο C_{60} .

Στα προϊόντα της αντίδρασης k_H και k_D ο κυκλοεξενικός δακτύλιος υιοθετεί στο χώρο διαμόρφωση τύπου λουτήρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το κάθε προϊόν να αποτελείται από δύο διαμορφωμερή **A** και **E** ανάλογα αν η υδροξυλομάδα βρίσκεται σε ψευδοαξονική ή ψευδοισημερινή θέση αντίστοιχα (Σχήμα 39). Τα διαμορφωμερή αυτά (k_H -**A** και k_H -**E** ή k_D -**A** και k_D -**E**) είναι διακριτά μεταξύ τους στο φάσμα πρωτονίου NMR του μίγματος, όπου εμφανίζονται δύο ομάδες κορυφών, μια για το κάθε διαμορφωμερές (οι κορυφές των πρωτονίων για τα k_H -**A** και k_D -**A** καθώς και τα k_H -**E** και k_D -**E** συμπίπτουν, βλέπε Σχήμα 39). Η αναλογία **A/E** για το συγκεκριμένο υπόστρωμα με βάση τις ολοκληρώσεις των κορυφών στο φάσμα 1H NMR υπολογίζεται ίση με 4/6 και είναι σε συμφωνία με βιβλιογραφικές αναφορές.¹¹³



Σχήμα 39 : Το 1H NMR φάσμα (500 MHz, $CDCl_3/CS_2$) για το διαμοριακό συναγωνισμό $1-d_0/1-d_3$.

Με βάση λοιπόν το παραπάνω φάσμα και λαμβάνοντας υπ' όψιν μόνο τις κορυφές για τα **E** διαμορφωμερή έχουμε:

$$k_H + k_D = H_f + H'_f = 2.02 \quad (2) \quad \text{και} \quad k_H = H_d = H_e = 1.00 \quad (3)$$

άρα από τις εξισώσεις (2) και (3) τελικά προκύπτει ότι $k_H/k_D = 0.98 \pm 0.04$. Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγουμε χρησιμοποιώντας τις τιμές των ολοκληρώσεων των κορυφών των **A** διαμορφωμερών. Στον πίνακα που ακολουθεί αναφέρονται οι τιμές των δια- και ενδομοριακών κινητικών ισοτοπικών φαινομένων που μετρήθηκαν με παρόμοιο τρόπο και για τα υπόλοιπα υποστρώματα του Σχήματος 35. Μάλιστα, στις υπόλοιπες των περιπτώσεων τα φάσματα 1H NMR των προϊόντων των αντιδράσεων είναι πολύ πιο απλουστευμένα από αυτό του Σχήματος 39 αφού για τα υπόλοιπα υποστρώματα ενοείται θερμοδυναμικά ο σχηματισμός μόνο ενός εκ των δύο διαμορφώσεων του κυκλοεξενικού δακτυλίου.

Πίνακας 1. Ενδο- και διαμοριακά ισοτοπικά φαινόμενα.

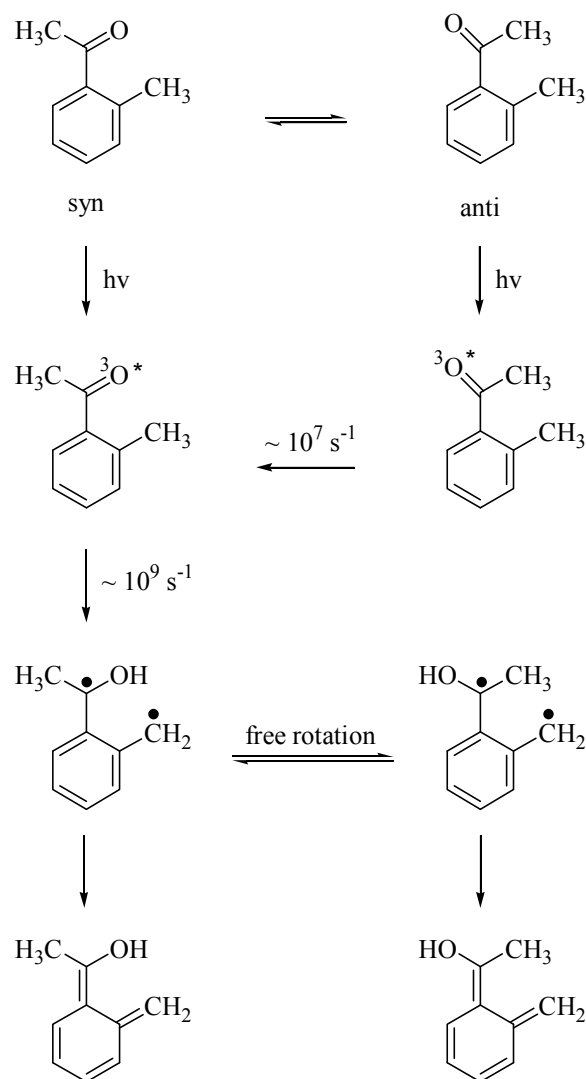
Υπόστρωμα	k_H/k_D
1-d_0/1-d_3	0.98 ± 0.04
2-d_0/2-d_2	0.80 ± 0.03
3-d_3	0.75 ± 0.03
3-d_0/3-d_6	0.70 ± 0.03

Από τον Πίνακα 1 παρατηρούμε ότι δε μετρήθηκε κάποιο κανονικό ισοτοπικό φαινόμενο ($k_H/k_D > 1$). Αυτό σημαίνει ότι κατά το καθορίζον την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο δε λαμβάνει χώρα διάσπαση δεσμού C-H(D). Έτσι, με βάση την υπόθεση (α) που κάναμε παραπάνω, το στάδιο της ενολοποίησης απορρίπτεται σαν το αργό στάδιο της αντίδρασης.

Τα αντίστροφα ισοτοπικά φαινόμενα που μετρήθηκαν στις περισσότερες των περιπτώσεων, σε μια πρώτη προσέγγιση, θα μπορούσαν να οδηγήσουν στο συμπέρασμα ότι το στάδιο της [4+2] κυκλοπροσθήκης είναι και το καθορίζον για την ταχύτητα της αντίδρασης [υπόθεση (β)]. Στην περίπτωση όμως αυτή, οι τιμές για τα ισοτοπικά φαινόμενα από τους διαμοριακούς συναγωνισμούς στα **1- d_0 /1- d_3** και **3- d_0 /3- d_6** καθώς και τον ενδομοριακό συναγωνισμό στο **3- d_3** υπόστρωμα θα ήταν παραπλήσιες. Φαίνεται λοιπόν, ότι κάποιος άλλος παράγοντας παίζει σημαντικότερο ρόλο στην ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η αντίδραση και καθορίζει την αναλογία των k_H και k_D προϊόντων αυτής.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ο μηχανισμός της φωτοενολοποίησης για τη 2-μεθυλο-ακετοφαινόνη όπως έχει προταθεί από τον Scaiano.¹¹⁰ Ο μηχανισμός αυτός είναι ο ίδιος με αυτόν που αναφέραμε στο γενικό Σχήμα 32, όμως, στο σημείο αυτό θα σταθούμε σε κάποιες σημαντικές λεπτομέρειες. Η 2-μεθυλο-ακετοφαινόνη στη βασική της κατάσταση βρίσκεται με τη μορφή των δύο διαμορφώσεων (ενεργειακά ελάχιστα) syn και anti οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους (Σχήμα 40). Κατά την ακτινοβόληση της 2-μεθυλο-ακετοφαινόνης παράγονται οι τριπλά διεγερμένες καταστάσεις των δύο αυτών διαμορφώσεων. Στη συνέχεια η syn διεγερμένη κατάσταση με ενδομοριακή μεταφορά ατόμου υδρογόνου σχηματίζει το αντίστοιχο δίριζο, ενώ αντίθετα, η anti διεγερμένη κατάσταση πρώτα υφίσταται μια

μη αντιστρεπτή περιστροφή δεσμού προς τη *syn* διαμόρφωση και στη συνέχεια απόσπαση ατόμου υδρογόνου. Ως αποτέλεσμα, το δίριζο σχηματίζεται πάντα σε *syn* διαμόρφωση αρχικά, όμως, το φράγμα περιστροφής δεσμού είναι τόσο χαμηλό ώστε σχηματίζονται και οι δύο ενόλες τελικά.



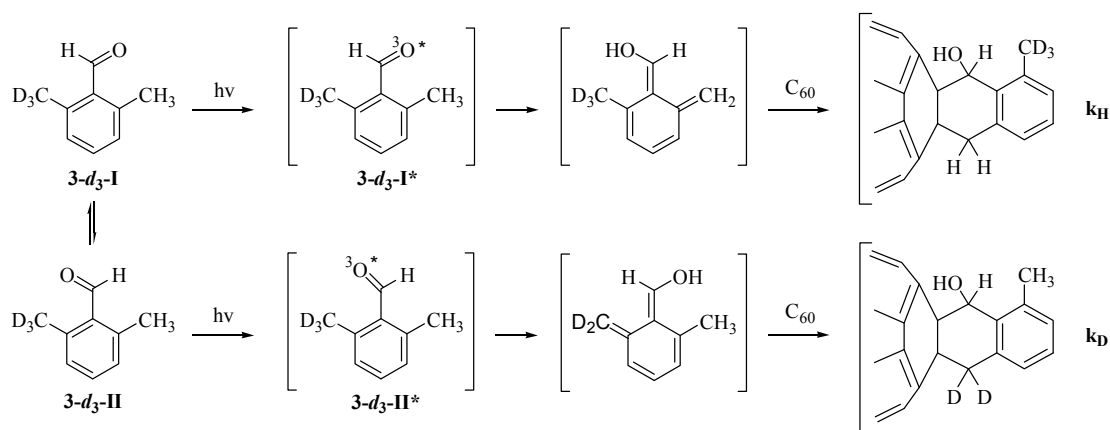
Σχήμα 40 : Ο μηχανισμός φωτοενολοποίησης για τη 2-μεθυλο-ακετοφαινόνη.

Ο Wagner και οι συνεργάτες του έχουν υπολογίσει σταθερές ταχύτητας τόσο για την απόσπαση υδρογόνου (k_e) όσο και για την περιστροφή γύρω από το δεσμό $C_{\text{aromatic}}-C_{\text{carbonyl}}$ (k_r) για διάφορες *o*-αλκυλο υποκατεστημένες φαινυλοκετόνες.^{107a} Έτσι, για την απόσπαση υδρογόνου οι σταθερές ταχύτητας έχουν τιμές της τάξης $k_e = \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$, ενώ η περιστροφή δεσμού γίνεται κατά δύο τάξεις μεγέθους πιο αργά ($k_r = \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$). Μάλιστα, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η περιστροφή αυτή είναι και το

καθορίζον στάδιο για την ταχύτητα της ενολοποίησης του αντι διαμορφωμερούς της 2-μεθυλο-ακετοφαινόνης.

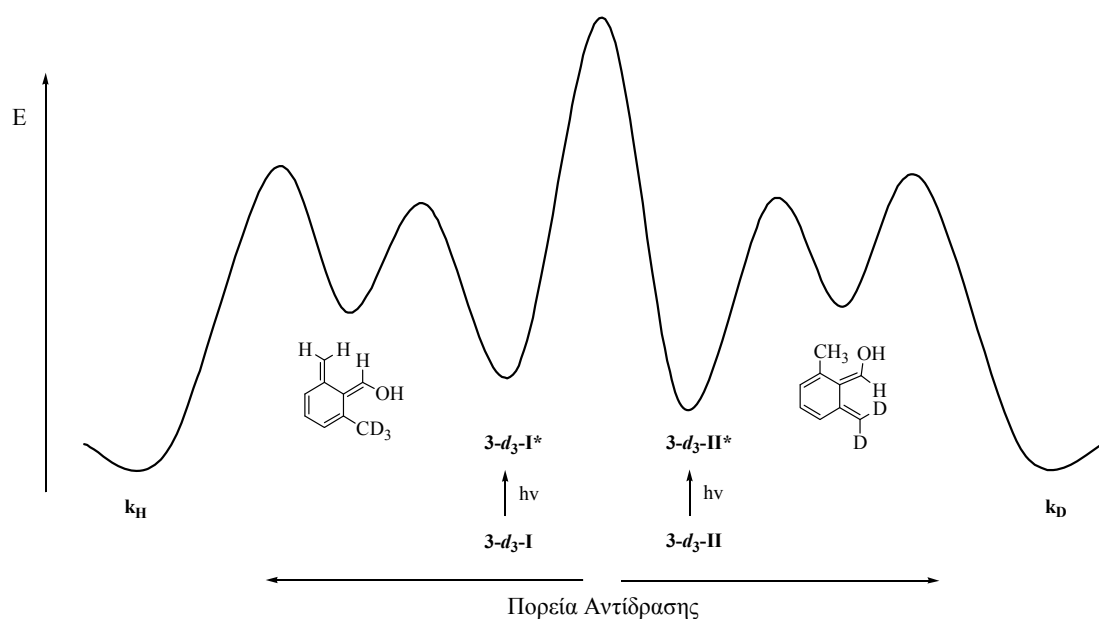
Η παρατήρηση αυτή, ότι δηλαδή στην τριπλά διεγερμένη κατάσταση των *o*-υποκατεστημένων καρβονυλικών υποστρωμάτων, η απόσπαση του υδρογόνου γίνεται αρκετά πιο γρήγορα από την περιστροφή γύρω από το δεσμό του αρωματικού με τον καρβονυλικό άνθρακα, φαίνεται ότι καθορίζει και την ταχύτητα της αντίδρασης την οποία μελετούμε μηχανιστικά, όπως και την αναλογία των προϊόντων k_H και k_D σε κάθε περίπτωση.

Ξεκινώντας από το υπόστρωμα **3-d₃**, η φωτοχημική κυκλοπροσθήκη που λαμβάνει χώρα στο C₆₀ μπορεί να παρουσιαστεί με ένα σχήμα αντίστοιχο του Σχήματος 40 (Σχήμα 41). Το **3-d₃** στη βασική του κατάσταση αποτελείται από τις δύο διαμορφώσεις **I** και **II** που φαίνονται στο Σχήμα 41 οι οποίες μεταξύ τους βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Πριν προχωρήσουμε πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων, οι δομές αυτές δεν είναι επίπεδες αλλά ο διπλός δεσμός του καρβονυλίου αποκλίνει από το επίπεδο του αρωματικού δακτυλίου. Στη μια διαμόρφωση (**3-d₃-I**) το οξυγόνο βρίσκεται προς τη μεριά της πρωτονιωμένης μεθυλομάδας ενώ στην άλλη προς τη μεριά της δευτεριωμένης (**3-d₃-II**). Στη βασική κατάσταση του **3-d₃** η αναλογία των δύο διαμορφώσεων είναι διαφορετική της μονάδας γιατί η διαμόρφωση **II** είναι σταθερότερη από την **I**. Αυτό οφείλεται στη μικρότερη στερεοχημική παρεμπόδιση που υφίσταται το οξυγόνο όταν βρίσκεται κοντά στην δευτεριωμένη μεθυλομάδα σε σχέση με την παρεμπόδιση που υφίσταται κοντά στην ογκωδέστερη πρωτονιωμένη. Έτσι, τα περισσότερα μόρια του **3-d₃** βρίσκονται στη **II** διαμόρφωση.



Σχήμα 41 : Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του **3-d₃** στο C₆₀.

Κατά την ακτινοβόληση του μίγματος της αντίδρασης, σχηματίζονται η τριπλά διεγερμένες καταστάσεις $3-d_3-I^*$ και $3-d_3-II^*$ και των δύο διαμορφώσεων και στη συνέχεια υφίστανται ενολοποίηση. Σύμφωνα με τα όσα αναφέραμε παραπάνω, η απόσπαση του ατόμου υδρογόνου στις $3-d_3-I^*$ και $3-d_3-II^*$ γίνεται τόσο γρήγορα ώστε καμιά αλληλομετατροπή (μέσω περιστροφής δεσμού) δεν προλαβαίνει να συμβεί μεταξύ τους. Η $3-d_3-I^*$ διαμόρφωση οδηγεί αποκλειστικά στο σχηματισμό του k_H προϊόντος ενώ η $3-d_3-II^*$ οδηγεί αποκλειστικά στο προϊόν k_D (Σχήμα 41). Επομένως, η αναλογία $3-d_3-I^*/3-d_3-II^*$ καθορίζει και την αναλογία των προϊόντων k_H/k_D . Ο λόγος $3-d_3-I^*/3-d_3-II^*$ είναι ανάλογος του λόγου $3-d_3-I/3-d_3-II$ της βασικής κατάστασης, μπορεί όμως να μην είναι ακριβώς ο ίδιος αφού εξαρτάται και από το πόσο αποτελεσματικά γίνεται η διασυστημική διασταύρωση (intersystem crossing) της απλής διεγερμένης κατάστασης προς την τριπλή διεγερμένη για κάθε διαμόρφωση. Πάντως, χωρίς να κάνουμε σημαντικό λάθος μπορούμε να δεχθούμε ότι ο λόγος $3-d_3-I/3-d_3-II$ στη βασική κατάσταση καθορίζει και το λόγο των προϊόντων k_H/k_D . Περιπτώσεις τέτοιες είναι γνωστές στη βιβλιογραφία ως μη Curtin-Hammett περιπτώσεις (non Curtin-Hammett case).¹¹⁵ Έτσι, με βάση το συμπέρασμα που εξήχθη στην προηγούμενη παράγραφο ότι η $3-d_3-II$ διαμόρφωση υπερτερεί της $3-d_3-I$, καταλήγουμε ότι και το προϊόν k_D σχηματίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό από το k_H . Με τον τρόπο αυτό εξηγείται το μεγάλο αντίστροφο ισοτοπικό φαινόμενο που υπολογίστηκε για την αντίδραση του $3-d_3$ με το C_{60} . Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται το προτεινόμενο ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης αυτής.



Σχήμα 42 : Το προτεινόμενο ενεργειακό διάγραμμα για την αντίδραση προσθήκης του **3-d₃** στο C₆₀.

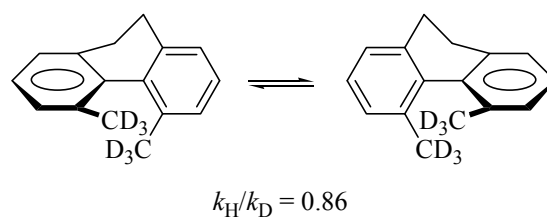
Στην περίπτωση του διαμοριακού συναγωνισμού **3-d₀/3-d₆** τώρα, η περιστροφή γύρω από το δεσμό του αρωματικού δακτυλίου με τον καρβονυλικό άνθρακα παίζει πάλι καθοριστικό ρόλο στην τιμή του λόγου k_H/k_D , και συνεπώς του ισοτοπικού φαινομένου k_H/k_D που υπολογίζεται, αυτή τη φορά όμως με λίγο διαφορετικό τρόπο.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων του οξυγόνου με τις μεθυλομάδες, ο διπλός δεσμός του καρβονυλίου είναι στραμμένος εκτός του επιπέδου του αρωματικού δακτυλίου. Μετά την ακτινοβολήση του μίγματος της αντίδρασης, ο δεσμός C_{aromatic}-C_{carbonyl} που περιστρέφεται, επιτρέπει στο οξυγόνο να πλησιάσει αρκετά κάποια μεθυλομάδα ώστε το κάθε μόριο να αποκτήσει την απαραίτητη γεωμετρία που θα επιτρέψει στην τριπλά διεγερμένη καρβονυλομάδα να αποσπάσει ένα γ-υδρογόνο. Το φράγμα περιστροφής του δεσμού αυτού στο **3-d₀** είναι μεγαλύτερο απ' ό τι στο **3-d₆** λόγω της μεγαλύτερης στερεοχημικής παρεμπόδισης που επιφέρουν τα έξι υδρογόνα σε σχέση με τα έξι δευτέρια. Έτσι, η περιστροφή στην περίπτωση του **3-d₆** γίνεται γρηγορότερα απ' ό τι στο **3-d₀**, οπότε τα μόρια του δευτεριομένου υποστρώματος αποκτούν πιο γρήγορα την κατάλληλη γεωμετρία για να δώσουν την αντίδραση απόσπασης. Δηλαδή, το δευτεριομένο υπόστρωμα αντιδρά πιο γρήγορα από το πρωτιομένο και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μέτρηση ενός αντίστροφου ισοτοπικού φαινομένου.

Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και για το διαμοριακό συναγωνισμό $2-d_0/2-d_2$. Εδώ αξίζει να αναφέρουμε ότι το υπόστρωμα **2** στη βασική του κατάσταση βρίσκεται κατά κύριο λόγο στην αντί διαμόρφωση που αναφέραμε παραπάνω για τη 2-μεθυλο-ακετοφαινόνη (Σχήμα 40). Η περιστροφή του $C_{\text{aromatic}}-C_{\text{carbonyl}}$ δεσμού, ομοίως με το υπόστρωμα **3**, γίνεται γρηγορότερα στο $2-d_2$ απ' ό τι στο $2-d_0$ και αυτό έχει ως συνέπεια το $2-d_2$ να αντιδρά πιο γρήγορα. Στην περίπτωση αυτή, εξαιτίας της υποκατάστασης μόνο στη μια ορθο θέση του δακτυλίου της βενζαλδεΐδης, η στερεοχημική παρεμπόδιση είναι μικρότερη και ως εκ τούτου και η διαφορά ανάμεσα στα φράγματα περιστροφής του δεσμού $C_{\text{aromatic}}-C_{\text{carbonyl}}$ στα $2-d_0$ και $2-d_2$ είναι μικρότερη απ' ό τι στην περίπτωση των $3-d_0$ και $3-d_6$. Για το λόγο αυτό και το ισοτοπικό φαινόμενο που μετρήθηκε είναι πιο κοντά στη μονάδα (0.8 σε σχέση με το 0.7 του $3-d_0/3-d_6$ συναγωνισμού).

Η παρατήρηση αυτή επαληθεύεται και από την τιμή του ισοτοπικού φαινομένου, σχεδόν μονάδα, που μετρήθηκε για το ζευγάρι $1-d_0$ και $1-d_3$. Εδώ, η στερεοχημική παρεμπόδιση είναι ακόμα πιο μικρή απ' ό τι στο **2**, με αποτέλεσμα η διαφοροποίηση στο φράγμα περιστροφής του $1-d_0$ που επιφέρει η ισοτοπική επισήμανση της ο-μεθυλομάδας με δευτέρια, να είναι ασήμαντη. Αυτό έχει ως συνέπεια τα $1-d_0$ και $1-d_3$ να αντιδρούν με την ίδια ταχύτητα.

Τα σημαντικά αντίστροφα κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα που μετρήθηκαν σε όλες σχεδόν τις παραπάνω περιπτώσεις, εξηγήθηκαν με βάση τη μεγαλύτερη στερεοχημική παρεμπόδιση που επιφέρουν σ' ένα μόριο οι C-H δεσμοί σε σχέση με τους βραχύτερους C-D δεσμούς. Τέτοιες περιπτώσεις απομακρυσμένων στερεο-ισοτοπικών φαινομένων δεν παρατηρούνται και τόσο συχνά. Ένα κλασικό παράδειγμα έχει αναφερθεί από το Mislow και τους συνεργάτες του.¹¹⁶ Παρατήρησαν ότι στερεοχημικά παρεμποδισμένα παράγωγα διφαινυλίων (Σχήμα 43), που ήταν δευτεριωμένα και στις δύο μεθυλομάδες, υφίστανται ρακεμοποίηση 1.16 φορές ταχύτερα από τα πρωτονιωμένα ανάλογα τους. Στο παράδειγμα αυτό, μετρήθηκε ένα αντίστροφο ισοτοπικό φαινόμενο της τάξης του 0.86.



Σχήμα 43 : Απομακρυσμένο κινητικό στερεο-ισοτοπικό φαινόμενο.

Συνοψίζοντας, η περιστροφή του απλού δεσμού $C_{\text{aromatic}}-C_{\text{carbonyl}}$ η οποία, στην τριπλά διεγερμένη κατάσταση των *o*-αλκυλο υποκατεστημένων καρβονυλικών ενώσεων, γίνεται κατά δύο τάξεις μεγέθους πιο αργά από την απόσπαση ατόμου υδρογόνου, καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκυκλοπροσθήκης των ενώσεων αυτών στο C_{60} . Τα στάδια της φωτοενολοποίησης και της [4+2] κυκλοπροσθήκης πραγματοποιούνται εξίσου γρήγορα και αποτελεσματικά. Αυτό άλλωστε μαρτυρά και ο ίδιος ο σχηματισμός των αντίστοιχων παραγώγων του φουλερενίου, αφού οι αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις παρουσία του C_{60} στο διάλυμα, το οποίο απορροφά ισχυρότερα τόσο στο UV όσο και στο ορατό, είναι πιο δύσκολο να απορροφήσουν ακτινοβολία και να διεγερθούν.¹¹³

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΑΝΟΙΚΤΟΥ ΚΛΩΒΟΥ ΤΟΥ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟΥ C₆₀

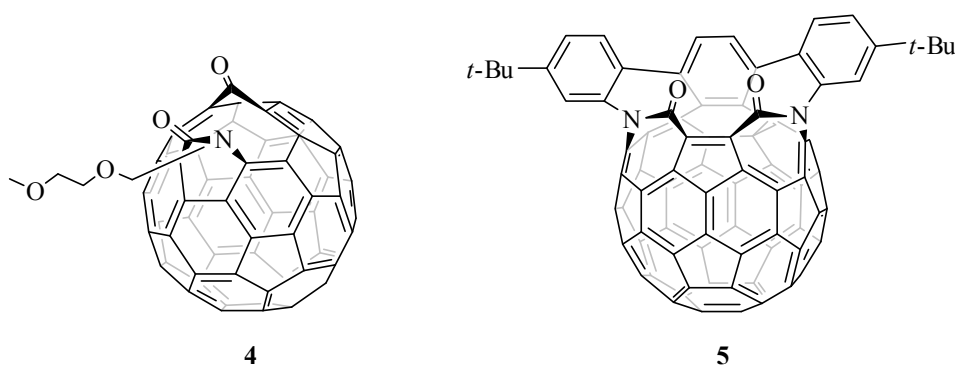
Στην εισαγωγή αναφέρθηκαν τα ενδοεδρικά σύμπλοκα των φουλερενίων και οι τρόποι ποσοτικής παρασκευής αυτών.⁸⁹⁻⁹³ Οι μέθοδοι αυτές, όμως, έχουν σημαντικά μειονεκτήματα όπως η δύσκολη απομόνωση και καθαρισμός των παραγόμενων ενδοεδρικών φουλερενίων από τα κενά φουλερένια, καθώς και οι πολύ μικρές αποδόσεις. Έχει αποδειχθεί ότι ένα στα 880.000 μόρια φουλερενίων που παράγονται με τη μέθοδο της εξάχνωσης σε τόξο περιέχει άτομο ευγενούς αερίου στο εσωτερικό του.¹¹⁷ Επίσης, οι μέθοδοι αυτές δεν ενδείκνυνται για την ενσωμάτωση μικρών μορίων ή μοριακών και ατομικών ιόντων στο εσωτερικό του φουλερενίου.

Για τους παραπάνω λόγους αναπτύχθηκε από το Rubin μια εναλλακτική μέθοδος παρασκευής ενδοεδρικών φουλερενίων που θα μπορούσε να περιγραφεί με τον όρο “μοριακή χειρουργική”.¹¹⁸ Η καινούρια αυτή τεχνική απαρτίζεται από τρία βήματα: α) δημιουργία μιας οπής στο σκελετό του φουλερενίου με κάποια χημική αντίδραση που προκαλεί σχάση ενός ή περισσοτέρων σ -δεσμών, οδηγώντας στο σχηματισμό των λεγόμενων παραγώγων ανοικτού κλωβού, β) διείδυση του επιθυμητού χημικού είδους στο εσωτερικό του φουλερενίου μέσω αυτή της οπής και τέλος, γ) επανασχηματισμός των διασπασμένων σ -δεσμών προς τη δημιουργία και πάλι του κλειστού φουλερενίου.

Τα παράγωγα ανοικτού κλωβού του φουλερενίου, απέκτησαν ιδιαίτερη σημασία και αποτέλεσαν συνθετικό στόχο πολλών ερευνητών αφού, σύμφωνα με την παραπάνω παράγραφο, αποτελούν ενδιάμεσα «κλειδιά» στη σύνθεση ενδοεδρικών συμπλόκων. Μέχρι σήμερα, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία η σύνθεση και απομόνωση ενός αρκετά μεγάλου αριθμού παραγώγων ανοικτού κλωβού του C₆₀.¹¹⁹ Επίσης, έχουν δημοσιευθεί πειράματα ενσωμάτωσης ατόμων και μορίων στα παράγωγα αυτά με αρκετά εντυπωσιακά αποτελέσματα.¹²⁰ Επιπλέον, εξαιτίας του γεγονότος ότι αυτές οι δομές του άνθρακα μπορούν να παγιδεύουν και να απελευθερώνουν μόρια αντιστρεπτά,¹²⁰ είναι πιθανή και η χρήση τους σαν μοριακές αποθήκες.

Το πρώτο παράγωγο ανοικτού κλωβού, η *N*-MEM-κετολακτάμη **4** που απεικονίζεται στο Σχήμα 44 (MEM = CH₃OCH₂CH₂OCH₂-), αναφέρθηκε από την ερευνητική ομάδα του Wudl το 1995.¹²¹ Η σύνθεση του παραγώγου αυτού από το κλειστό C₆₀ θα αναφερθεί με λεπτομέρεια στο επόμενο κεφάλαιο. Το παράγωγο **4** φέρει μια 11-μελή οπή. Όμως, ακόμα και ένα μικρό άτομο όπως το ήλιο, ήταν αδύνατο να περάσει μέσα από αυτή τη μικρή οπή σε θερμοκρασία 200 °C.¹²²

Η πρώτη επιτυχής απόπειρα εγκλωβισμού κάποιου ατόμου ή μορίου στο εσωτερικό της κοιλότητας ενός ανοικτού παραγώγου δημοσιεύτηκε το 2001 από τον Rubin και τους συνεργάτες του.¹¹⁸ Το διλακταμικό παράγωγο **5** που φαίνεται στο Σχήμα 44, το οποίο φέρει μια ελλειπτική 14-μελή οπή, ενσωμάτωσε επιτυχώς τόσο ένα άτομο ηλίου όσο και ένα μόριο υδρογόνου σε αποδόσεις 1.5% και 5% αντίστοιχα.



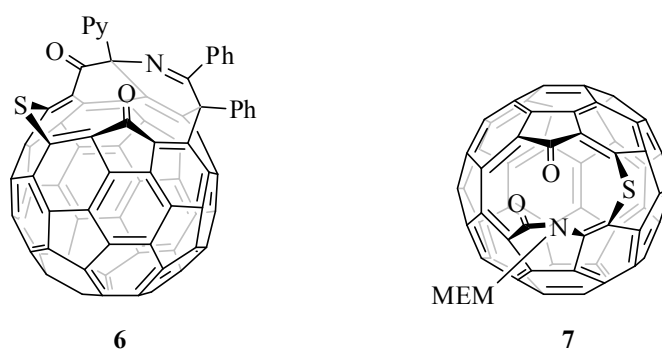
Σχήμα 44 : Παράγωγα ανοικτού κλωβού του φουλερενίου C₆₀.

Ακόμα πιο εντυπωσιακά ήταν τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν λίγο αργότερα από τον καθηγητή Komatsu και τους συνεργάτες του, οι οποίοι συνέθεσαν το παράγωγο ανοικτού κλωβού **6** (Σχήμα 45), το οποίο διαθέτει ένα 13-μελή δακτύλιο.^{123α} Το κυκλικό σχήμα της οπής στο παράγωγο **6**, επέτρεψε για πρώτη φορά, 100% ενσωμάτωση μοριακού υδρογόνου, υπό πίεση 800 atm H₂ και θερμοκρασία 200 °C.^{123β} Στη συνέχεια, κατά τη διάρκεια πειραμάτων φασματοσκοπίας μάζας MALDI-TOF σε δείγματα του H₂@**6**, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός του ενδοεδρικού συμπλόκου H₂@C₆₀ στην αέρια φάση, το οποίο προφανώς προήλθε από κλείσιμο του ανθρακικού σκελετού του H₂@**6**.^{123β} Λίγο αργότερα μάλιστα, δημοσιεύτηκε από την ίδια ερευνητική ομάδα μια σειρά τεσσάρων χημικών βημάτων όπου, πράγματι,

επιτεύχθηκε η πλήρης αποκατάσταση του φουλερενικού σκελετού ξεκινώντας από το ανοικτό παράγωγο $H_2@6$.^{123γ,123δ} Η συγκεκριμένη δουλειά αποτελεί, μέχρι σήμερα, το σημαντικότερο επίτευγμα όσον αφορά τη μέθοδο της μοριακής χειρουργικής. Με τον τρόπο αυτό, από άδειο C_{60} συντέθηκε $H_2@C_{60}$ με τη βοήθεια μιας ακολουθίας γνωστών αντιδράσεων οργανικής σύνθεσης. Η συνολική απόδοση όλης της διαδικασίας ήταν 9%. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η μέθοδος της μοριακής χειρουργικής θα μπορούσε στο μέλλον να είναι εφαρμόσιμη για την παρασκευή διαφορετικών ειδών ενδοεδρικών συμπλόκων φουλερενίων.

Πρόσφατα, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του Komatsu,^{123α} πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο η εισαγωγή ενός ατόμου θείου στο δακτύλιο του παραγώγου **4** που αναφέρθηκε παραπάνω. Έτσι, ένα καινούριο παράγωγο ανοικτού κλωβού απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε (**7**, Σχήμα 45).¹²⁴

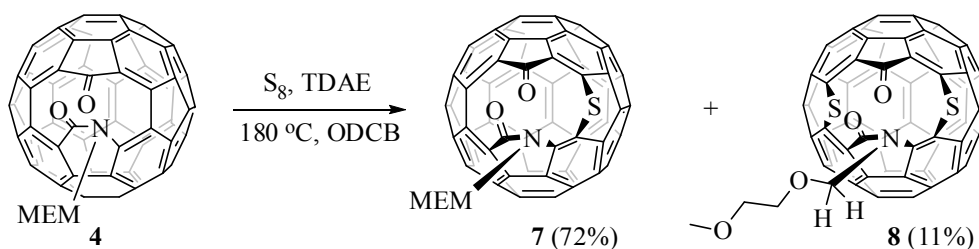
Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής παρουσιάζεται παρακάτω η απομόνωση, για πρώτη φορά, του παραγώγου ανοικτού κλωβού του φουλερενίου **8** (Σχήμα 46), το οποίο διαθέτει δύο άτομα θείου στο δακτύλιο του.¹²⁵ Επίσης, στη συνέχεια θα αναφερθούν διάφοροι χημικοί μετασχηματισμοί των οργανικών υποκαταστατών στο χείλος των οπών διαφόρων ανοικτών παραγώγων του C_{60} .¹²⁵ Στο δεύτερο κομμάτι αυτού του κεφαλαίου αναφέρεται η σύνθεση δέκα νέων παραγώγων με 16-μελείς οπές πάνω στο φουλερενικό σκελετό.



Σχήμα 45 : Παράγωγα ανοικτού κλωβού του φουλερενίου C_{60} που διαθέτουν ένα άτομο θείου στα άτομα του δακτυλίου τους.

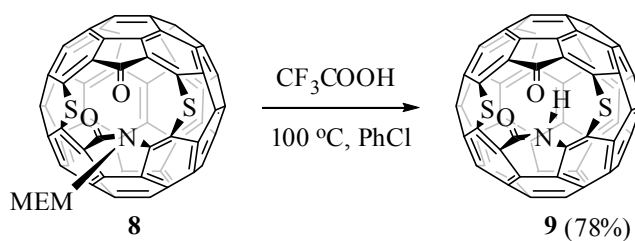
A) Παράγωγα Ανοικτού Κλωβού του Φουλερενίου με 11-, 12- και 13-μελεις Δακτυλίους: Χημικοί Μετασχηματισμοί των Οργανικών Υποκαταστατών στο Χείλος των Οπών.

Σύνθεση, απομόνωση, χαρακτηρισμός και χημικοί μετασχηματισμοί του παραγώγου 8: Θέρμανση του παραγώγου **4** στους 180 °C μαζί με οκτώ ισοδύναμα S₈ σε διαλύτη 1,2-διχλωροβενζόλιο (ODCB) για 40 λεπτά, υπό την παρουσία ενός ισοδυνάμου τετρακίς(διμεθυλαμινο)αιθυλενίου (TDAE), οδήγησε στο σχηματισμό των παραγώγων **7** και **8** σε αποδόσεις 72% και 11% αντίστοιχα (βασίζόμενοι στις ποσότητες των στερεών που απομονώθηκαν, Σχήμα 46). Το παράγωγο **7** έχει ήδη αναφερθεί και χαρακτηριστεί πλήρως.¹²⁴ Το μοριακό ιόν του **8** στο φάσμα μάζας του (MALDI-TOF) εμφάνισε μια κορυφή σε *m/z* 920, η οποία φανερώνει ότι δύο άτομα θείου έχουν ενσωματωθεί στο χείλος της οπής του **4**. Βασίζόμενοι και στα φασματοσκοπικά δεδομένα από πειράματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (¹H και ¹³C NMR), η προτεινόμενη δομή για το παράγωγο **8** απεικονίζεται στο Σχήμα 46. Καθένα άτομο θείου έχει εισέλθει στον κεντρικό απλό δεσμό C-C της κάθε μιας από τις δύο βουταδιενικές ομάδες του αρχικού αντιδρώντος **4**. Το φάσμα ¹H NMR του παραγώγου **8** είναι σχεδόν πανομοιότυπο με αυτό του πρόδρομου μορίου **4**, αν εξαιρέσουμε μια μικρή χημική μετατόπιση σε υψηλότερα πεδία των δύο διπλών κορυφών που αντιστοιχούν στα πρωτόνια του άνθρακα που συνδέεται με το άζωτο. Στο φάσμα ¹³C NMR, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στον καρβονυλικό άνθρακα μετατοπίστηκε από τα 198.5 ppm (στο αρχικό αντιδρών **4**) στα 183.8 ppm (στο καινούριο παράγωγο **8**), ενώ η μετατόπιση στην απορρόφηση του λακταμικού άνθρακα ήταν αμελητέα (από τα 163.6 στα 163.1 ppm). Αντίθετα, στο φάσμα FT-IR του **8**, η κορυφή που αντιστοιχεί στο λακταμικό άνθρακα εμφανίζεται μετατοπισμένη στους 1680 cm⁻¹ από τους 1693 cm⁻¹ που ήταν στο φάσμα FT-IR του **4**, ενώ η κορυφή του καρβονυλικού άνθρακα πρακτικά μένει ανεπηρέαστη αφού παρατηρείται στους 1724 cm⁻¹ σε σχέση με τους 1727 cm⁻¹ που εμφανιζόταν στο αντιδρών μόριο. Τέλος, το φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV-vis) του καινούριου παραγώγου σε χλωροφόρμιο, εμφανίζει δύο μέγιστες απορροφήσεις στα 251 και 320 nm. Οι αντίστοιχες απορροφήσεις στο φάσμα UV-vis του **4** βρίσκονται στα 260 και 328 nm αντίστοιχα.



Σχήμα 46 : Αντίδραση του παραγώγου ανοικτού κλωβού **4** με στοιχειακό θείο παρουσία TDAE.

Επίδραση χιλίων ισοδυνάμων τριφθορο-οξικού οξέος (βλέπε παρακάτω) στο παράγωγο **8**, σε διαλύτη χλωροβενζόλιο στους 100 °C για 40 min, οδήγησε στο σχηματισμό του ανοικτού παραγώγου **9** (Σχήμα 47), το οποίο δε φέρει καθόλου οργανικές ομάδες στο χείλος του δακτυλίου του. Το νέο αυτό παράγωγο απομονώθηκε σε 78% απόδοση. Η διαλυτότητα του δε, βρέθηκε εξαιρετικά φτωχή ακόμα και σε διαλύτη 1,2-διχλωροβενζόλιο. Το μοριακό ιόν του παραγώγου **9** έδωσε κορυφή, όπως αναμενόταν, σε m/z 831 στο MALDI-TOF φάσμα μάζας του. Στο φάσμα ^1H NMR του σε δευτεριωμένο 1,2-διχλωρο-βενζόλιο ($\text{ODCB-}d_4$), υπάρχει μόνο μια απλή κορυφή στα 9.48 ppm, η οποία εξαφανίζεται με την προσθήκη D_2O , που αντιστοιχεί στο ανταλλάξιμο N-H πρωτόνιο.



Σχήμα 47 : Αντίδραση σχηματισμού του ανοικτού παραγώγου **9**.

Στη συνέχεια προσπαθήσαμε να βελτιώσουμε την απόδοση σχηματισμού του παραγώγου **8**, αυξάνοντας τόσο τα ισοδύναμα θείου όσο και τα ισοδύναμα του TDAE που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση. Στον Πίνακα 2 συνοψίζονται τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων. Από τον πίνακα αυτό είναι ξεκάθαρο ότι η αναλογία των παραγώγων **7/8** παρέμεινε ανεπηρέαστη ακόμα και ύστερα από την

επίδραση 100 ισοδυνάμων στοιχειακού θείου σε διάλυμα του **4**, για 2 ώρες. Επίσης, πραγματοποιήσαμε την αντίδραση εισαγωγής του θείου ξεκινώντας αυτή τη φορά από το παράγωγο **7** αντί του **4**, όμως και πάλι η αναλογία **7/8** ήταν η ίδια, με το παράγωγο **7** να είναι το κύριο προϊόν της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι μεταβολές στις συγκεντρώσεις του θείου και του TDAE δεν επηρεάζουν τις αποδόσεις σχηματισμού των παραγώγων **7** και **8**.

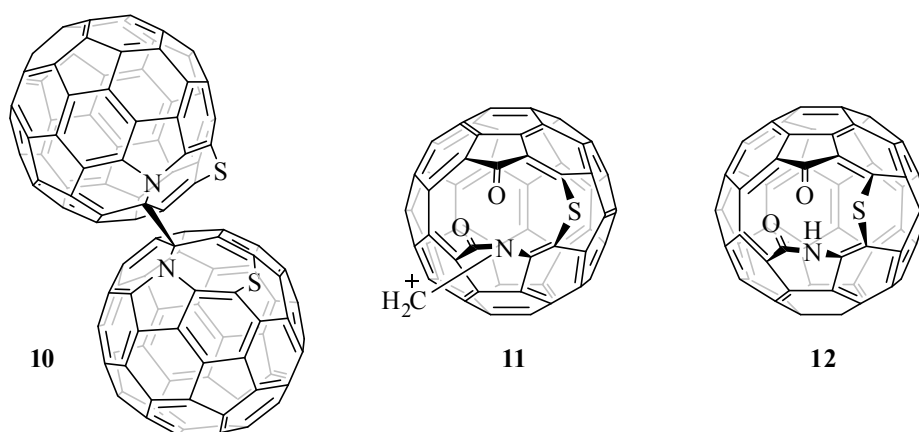
Πίνακας 2. Αντίδραση των παραγώγων ανοικτού κλωβού **4** και **7** με στοιχειακό θείο.

Αρχική Ουσία	Ισοδύναμα Θείου (S ₈)	Ισοδύναμα TDAE	Χρόνος αντίδρασης (min)	7/8
4	2	2	40	6.5/1 ^α
4	4	4	120	
4	8	8	120	
4	50	4	60	~6.5/1 ^β
4	100	4	120	
7	4	4	40	

^α Με βάση την ποσότητα των προϊόντων που απομονώθηκαν. ^β Με βάση τις ολοκληρώσεις των κορυφών των προϊόντων στο HPLC γράφημα που καταγράφηκε στο τέλος της αντίδρασης.

Προκειμένου να επιβεβαιώσουμε την ανάγκη της παρουσίας του TDAE για την πραγματοποίηση της εισαγωγής των ατόμων θείου ανάμεσα στα άτομα του χείλους της οπής των παραγώγων ανοικτού κλωβού, οι πειραματικές συνθήκες που αναφέρθηκαν παραπάνω επαναλήφθηκαν αυτή τη φορά χωρίς την προσθήκη TDAE. Μετά από τέσσερις ώρες βρασμού της *N*-MEM-κετολακτάμης **4** στους 180 °C, δεν ανιχνεύτηκε ο σχηματισμός κανενός προϊόντος. Αντίθετα, όταν στο διάλυμα της αντίδρασης προστέθηκε ένα ισοδύναμο TDAE, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός των προϊόντων **7** και **8** σύμφωνα με τα όσα έχουμε αναφέρει παραπάνω.

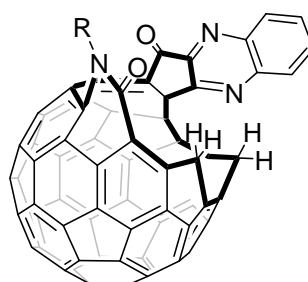
Χημικοί μετασχηματισμοί στους οργανικούς υποκαταστάτες στο χείλος των οπών των παραγώγων **4** και **7**. Μια συγκριτική μελέτη: Σε παλιότερα πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο είχε επιχειρηθεί για πρώτη φορά η σύνθεση του διμερούς του θειοαζα[60]φουλερενίου **10**, που φαίνεται στο Σχήμα 48, από την S-κετολακτάμη **7**, μέσω του ενδιάμεσου καρβοκατιόντος **11** (Σχήμα 48). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια που έχει εφαρμοστεί με επιτυχία κατά τη σύνθεση του διμερούς του αζα[60]φουλερενίου από την N-MEM-κετολακτάμη **4** (στην εισαγωγή του επόμενου κεφαλαίου γίνεται λεπτομερής αναφορά στη σύνθεση του αζαφουλερενίου ξεκινώντας από C₆₀ καθώς και στους μηχανισμούς των αντιδράσεων).¹²⁶ Παρ' όλα αυτά, αντί για το επιθυμητό προϊόν **10**, απομονώθηκε το παράγωγο **12** (Σχήμα 48), το οποίο προέκυψε ύστερα από την πλήρη απομάκρυνση της MEM προστατευτικής ομάδας από το φουλερενικό σκελετό.¹²⁴



Σχήμα 48 : Οι δομές του θειοαζα[60]φουλερενίου **10**, του καρβοκατιόντος **11** και του πλήρως αποπροστατευμένου παραγώγου **12**.

Λόγω των εξαιρετικά βίαιων συνθηκών της αντίδρασης (θέρμανση στους 150 °C παρουσία περίσσειας ισχυρού οξέος), υποθέσαμε πως ηπιότερες συνθήκες αποπροστασίας θα μπορούσαν ίσως να οδηγήσουν σε μερική απομάκρυνση της MEM ομάδας και στο διμερές **10**. Τέτοιες συνθήκες αναφέρθηκαν πρόσφατα από τον Iwamatsu¹²⁷ και τους συνεργάτες του, οι οποίοι συνέθεσαν το παράγωγο ανοικτού κλωβού **13a** (Σχήμα 49), και στη συνέχεια προχώρησαν σε μια σταδιακή απομάκρυνση της MEM ομάδας με επίδραση τριφθορο-οξικού οξέος σε θερμοκρασία

δωματίου και σε διαλύτη τολουόλιο. Κάτω από τις συνθήκες αυτές σχηματίστηκαν τα δύο νέα παράγωγα **13β** και **13γ** που επίσης φαίνονται στο Σχήμα 49.



13α-γ

13α: R = MEM

13β: R = CH₂OH

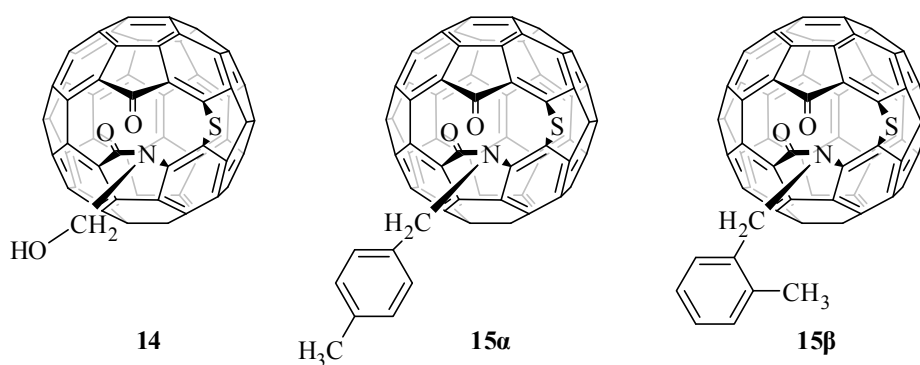
13γ: R = H

Σχήμα 49 : Παράγωγα ανοικτού κλωβού του φουλερενίου C₆₀ με 19-μελείς οπές.

Ακολουθώντας, εφαρμόζοντας την πειραματική διαδικασία του Iwamatsu, το παράγωγο **7** επεξεργάστηκε με 600 ισοδύναμα τριφθορο-οξικού οξέος τόσο σε τολουόλιο όσο και σε χλωροβενζόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου. Η πρόοδος των αντιδράσεων παρακολούθηθηκε με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) αλλά και με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC). Ύστερα από τρεις μέρες ανάδευσης και οι δύο μέθοδοι έδειξαν ότι το αρχικό αντιδρών είχε παραμείνει ανέπαφο. Έτσι, προχωρήσαμε σε αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης στους 60 °C, οπότε, ύστερα από 24 ώρες ανάδευσης, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός, σε μικρό ποσοστό, μιας νέας ουσίας στο μίγμα της αντίδρασης στο τολουόλιο. Τελικά και οι δύο αντιδράσεις διατηρήθηκαν υπό ανάδευση στους 60 °C για δύο ακόμα μέρες.

Στη συνέχεια, οι αντιδράσεις ελέγχθησαν με HPLC. Για την αντίδραση σε τολουόλιο, εκτός της κορυφής που αντιστοιχεί στο αρχικό αντιδραστήριο **7**, δύο καινούριες κορυφές εμφανίστηκαν σε μεγαλύτερους χρόνους κατακράτησης από το **7**, άρα αντιστοιχούν λιγότερο πολικές ουσίες απ' αυτό. Τα σχετικά ποσοστά των τριών παραγώγων, όπως προκύπτουν από το εμβαδόν των αντίστοιχων κορυφών τους στο HPLC γράφημα, είναι 43% για την *N*-MEM-S-κετολακτάμη **7**, 30% για το πρώτο παράγωγο και 27% για το δεύτερο. Με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης σε στατική φάση silica gel (SiO₂), κατέστη δυνατή η απομόνωση και ο χαρακτηρισμός

των δύο νέων παραγώγων. Το πρώτο παράγωγο, με χρόνο κατακράτησης στο HPLC πολύ κοντά σε αυτόν του πρόδρομου μορίου **7**, ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία ^1H NMR στο ήδη γνωστό παράγωγο **12**. Για το δεύτερο παράγωγο, βασιζόμενοι στη δημοσιευμένη δουλειά του Iwamatsu που αναφέρθηκε παραπάνω,¹²⁷ αρχικά πιστεύαμε ότι επρόκειτο για το παράγωγο ανοικτού κλωβού **14** του Σχήματος 50 το οποίο φέρει μια υδροξυλομάδα. Παρ' όλα αυτά όμως, με τη βοήθεια πειραμάτων πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^1H NMR, ^{13}C NMR, HMQC, ^1H - ^1H COSY, και ^{13}C DEPT), καθώς των φασματοσκοπιών μάζας, υπερύθρου και υπεριώδους-ορατού (MS-MALDI, FT-IR, UV-vis) καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι το νέο αυτό παράγωγο είναι ένα μίγμα των ισομερών **15a** και **15b** που φαίνονται στο Σχήμα 50. Η αναλογία των δύο ισομερών προϊόντων βρέθηκε 66/34 αντίστοιχα, με βάση τις ολοκληρώσεις των κορυφών στο ^1H NMR του μίγματος. Τα προϊόντα αυτά προέκυψαν από την αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης του δακτυλίου του τολουολίου (διαλύτης της αντίδρασης) από το καρβοκατιόν **11** που σχηματίζεται ως ενδιάμεσο της αντίδρασης. Η υποκατάσταση πραγματοποιείται κυρίως στις θέσεις *para* και *ortho* του αρωματικού δακτυλίου, ενώ ανιχνεύθηκαν και ίχνη του *meta* ισομερούς στο φάσμα ^1H NMR του μίγματος.



Σχήμα 50 : Οι μοριακές δομές των παραγώγων **14**, **15a** και **15b**.

Η αντίδραση στο χλωροβενζόλιο, μετά από τρεις μέρες θέρμανσης στους 60 °C, οδήγησε στο σχηματισμό αποκλειστικά και μόνο του παραγώγου **12**, το οποίο ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία ^1H NMR. Σε μια προσπάθεια να ελαττώσουμε το χρόνο της συγκεκριμένης αντίδρασης, *N*-MEM-S-κετολακτάμη **7** μαζί με 600 ισοδύναμα τριφθορο-οξικό οξύ διαλύθηκαν σε χλωροβενζόλιο και το μίγμα

θερμάνθηκε στους 100 °C. Το παράγωγο **12** σχηματίστηκε και πάλι αποκλειστικά, αυτή τη φορά ύστερα από μόλις τρεις ώρες. Μάλιστα, απομονώθηκε σε καθαρή μορφή σε απόδοση 90%. Οι πειραματικές συνθήκες αυτές αποδείχτηκαν λοιπόν, πιο αποτελεσματικές για την παρασκευή του **12** σε σχέση με τις ήδη γνωστές στη βιβλιογραφία (θέρμανση του **7** σε ODCB στους 150 °C παρουσία περίσσειας *p*-τολουοσουλφονικού οξέος),¹²⁴ εξαιτίας της υψηλότερης απόδοσης απομόνωσης (90% έναντι 58%).

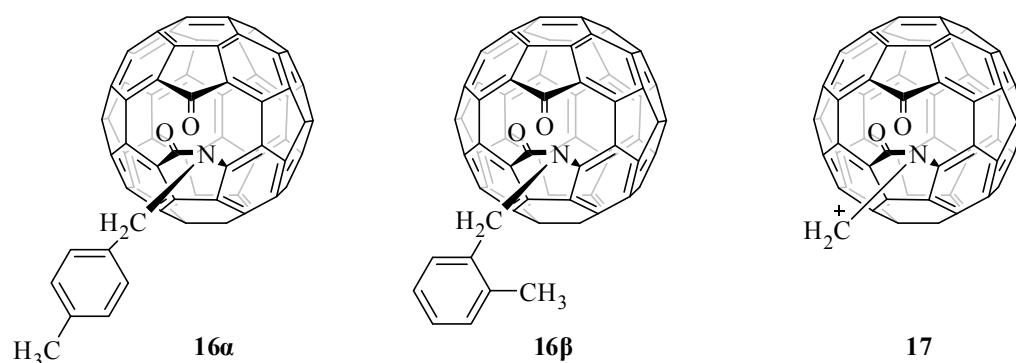
Πρέπει επίσης να σημειώσουμε ότι όταν η *N*-MEM-S-κετολακτάμη **7** θερμάνθηκε σε τολουόλιο στους 60 °C απουσία τριφθορο-οξικού οξέος, παρέμεινε αδρανής μετά από τέσσερις μέρες. Στη συνέχεια, με στόχο να ερευνήσουμε την επίδραση της τιμής του pK_a του χρησιμοποιούμενου οξέος στην απομάκρυνση της MEM ομάδας, αντικαταστήσαμε το τριφθορο-οξικό οξύ στην αντίδραση με ένα λιγότερο ισχυρό οξύ όπως το οξικό. Μετά από 18 ώρες θέρμανσης στους 100 °C, δεν πραγματοποιήθηκε καμιά αντίδραση ούτε σε τολουόλιο ούτε σε χλωροβενζόλιο. Επομένως, η χρήση ισχυρών οξέων όπως το τριφθορο-οξικό και το *p*-τολουοσουλφονικό καθίσταται αναγκαία προκειμένου να λάβει χώρα η απομάκρυνση της MEM ομάδας στα συγκεκριμένα παράγωγα. Τέλος, επιχειρήσαμε να επαναλάβουμε την πειραματική διαδικασία που είχε εφαρμοστεί παλιότερα¹²⁴ για την αποπροστασία του **7** αλλά κάνοντας τις συνθήκες λίγο πιο ήπιες. Έτσι, το παράγωγο **7** επεξεργάστηκε ξανά με *p*-τολουοσουλφονικό οξύ αλλά στους 60 °C αντί στους 150 °C, στην περίπτωση που η μείωση αυτή στη θερμοκρασία οδηγήσει τελικά στο σχηματισμό του επιθυμητού διμερούς **10**. Δυστυχώς, το παράγωγο **12** ήταν και πάλι το μοναδικό προϊόν της αντίδρασης.

Κατόπιν, ελαττώσαμε τα ισοδύναμα του τριφθορο-οξικού οξέος της αντίδρασης σε 50, 100 και 300 σε διαλύματα της *N*-MEM-S-κετολακτάμης **7** σε τολουόλιο. Τα διαλύματα αυτά θερμάνθηκαν στους 60 °C για τρεις μέρες, όμως, κανένα από αυτά δεν οδήγησε στο σχηματισμό των επιθυμητών και αναμενόμενων προϊόντων **10**, **12** ή **15**, καθώς μόνο το αρχικό αντιδραστήριο ήταν παρόν στα διαλύματα. Συνεπώς, τουλάχιστον 600 ισοδύναμα τριφθορο-οξικού οξέος είναι απαραίτητα προκειμένου να πραγματοποιηθεί αντίδραση.

Η επόμενη προσπάθεια, ήταν να βελτιστοποιήσουμε τις συνθήκες της αντίδρασης, ώστε να απομονώσουμε το νέο παράγωγο **15** σε μεγαλύτερη απόδοση μειώνοντας παράλληλα και το χρόνο αντίδρασης. Έτσι, το παράγωγο **7** θερμάνθηκε σε τολουόλιο στους 100 °C παρουσία 600 ισοδυνάμων τριφθορο-οξικού οξέος. Η αντίδραση, όπως

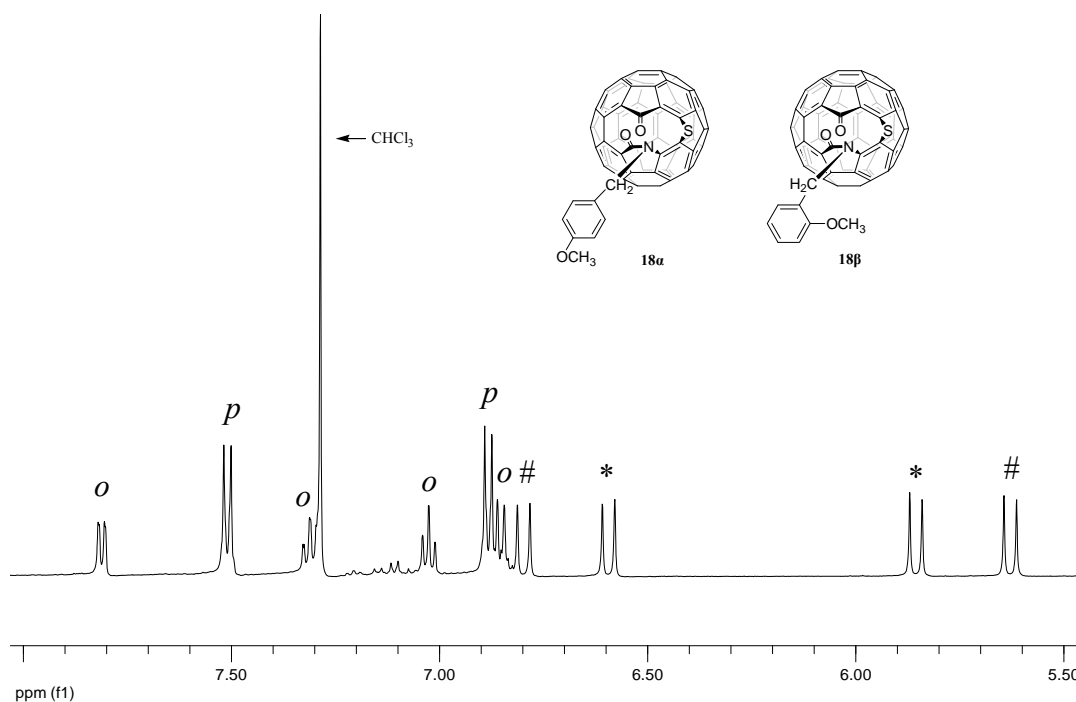
έδειξε η HPLC ανάλυση στο μίγμα, ολοκληρώθηκε σε 19 ώρες. Το αρχικό αντιδραστήριο καταναλώθηκε σχεδόν πλήρως δίνοντας τα προϊόντα **12** και **15** σε αναλογία 2 προς 3. Στην προσπάθειά μας να ελαττώσουμε ακόμα περισσότερο το χρόνο της αντίδρασης, τοποθετήσαμε την S-κετολακτάμη **7** σε αυτόκλειστο δοχείο μαζί με τολουόλιο και 1000 ισοδύναμα τριφθορο-οξικού οξέος. Η θερμοκρασία της αντίδρασης ρυθμίστηκε στους 150 °C. Αυτή τη φορά, χρειάστηκε χρόνος μιας ώρας και σαράντα λεπτών μέχρι το τέλος της αντίδρασης και τα προϊόντα **12** και **15** σχηματίστηκαν και πάλι σε αναλογία 2 προς 3.

Στη συνέχεια, παρόμοιες αντιδράσεις σε τολουόλιο και γλωροβενζόλιο πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας την N-MEM-κετολακτάμη **4** σαν αρχικό αντιδραστήριο, προκειμένου να μελετηθεί η αντίστοιχη συμπεριφορά του συγκεκριμένου παραγώγου κάτω από τις ίδιες συνθήκες αποπροστασίας. Αρχικά, επίδραση 600 ισοδυνάμων τριφθορο-οξικού οξέος στους 60 °C, δεν επέφερε καμιά μεταβολή, σε κανένα από τους δύο διαλύτες, ύστερα από τρεις μέρες θέρμανσης. Προσπαθώντας να κάνουμε τις συνθήκες πιο δραστικές, η αντίδραση σε διαλύτη τολουόλιο πραγματοποιήθηκε ξανά αυτή τη φορά στους 100 °C. Ύστερα από θέρμανση δώδεκα ωρών, HPLC ανάλυση σε δείγμα από την αντίδραση, έδειξε ότι ένα νέο παράγωγο έχει σχηματιστεί. Το παράγωγο αυτό απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε με όλες τις μεθόδους χαρακτηρισμού που έχουν αναφερθεί και παραπάνω. Βρέθηκε ότι αποτελείται από μίγμα των δύο ισομερών **16a** και **16β** που φαίνονται στο Σχήμα 51, τα οποία, κατά αναλογία των **15a** και **15β**, προέκυψαν από την ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση του δακτυλίου του τολουολίου από το καρβοκατιόν **17** στις θέσεις *para* και *ortho* αντίστοιχα (**16a/16β** \approx 3/2, ίχνη του *meta* ισομερούς είναι και πάλι παρόντα στο μίγμα). Όταν η θερμοκρασία της αντίδρασης αυξήθηκε στους 150 °C και τα ισοδύναμα του οξέος στα 1000, ο σχηματισμός των παραγώγων **16a** και **16β** ολοκληρώθηκε σε πέντε ώρες.



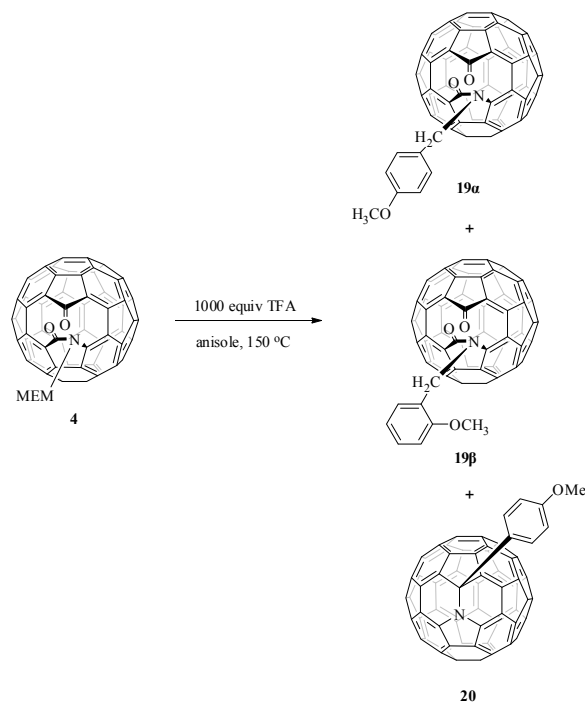
Σχήμα 51 : Μοριακές δομές των ισομερών παραγώγων **16a** και **16b** και του καρβοκατιόντος **17**.

Ακολουθώς, αλλάξαμε το διαλύτη της αντίδρασης από τολουόλιο σε ανισόλη σε μια προσπάθεια να επεκτείνουμε τους παραπάνω μετασχηματισμούς και σε άλλους αρωματικούς δακτυλίους. Ο δακτύλιος της ανισόλης καθώς είναι ηλεκτρονικά πιο πλούσιος από του τολουολίου αναμενόταν να δώσει τόσο μικρότερους χρόνους αντίδρασης όσο και βελτιωμένες αποδόσεις. Έτσι, οι ίδιες συνθήκες αποπροστασίας εφαρμόστηκαν σε ανισόλη για τα παράγωγα **7** και **4**. Θέρμανση του **7** στους 150 °C για μια ώρα και σαράντα λεπτά παρουσία 1000 ισοδυνάμων τριφθορο-οξικού οξέος, παρείχε ποσοτικά τα αναμενόμενα παράγωγα **18a** και **18b** (Σχήμα 52). Σε αυτή την περίπτωση, το *μετα* ισομερές δε σχηματίστηκε καθόλου. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η περιοχή από τα 5.5 μέχρι τα 8.0 ppm του φάσματος πρωτονίου NMR για το μίγμα των **18a**, **18b** (ολόκληρο το φάσμα βρίσκεται στο παράρτημα στο τέλος της παρούσας διατριβής). Δύο AB συστήματα φανερώνουν την ύπαρξη δύο μεθυλενικών ανθράκων, ενώ στην αρωματική περιοχή του φάσματος φαίνονται καθαρά οι κορυφές των αρωματικών πρωτονίων που αντιστοιχούν στο *ορθο* και στο *παρα* ισομερές. Η αναλογία των δύο προϊόντων όπως προκύπτει από τις ολοκληρώσεις των κορυφών είναι 1/1.



Σχήμα 52 : Η περιοχή του φάσματος ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) των παραγώγων **18a**, **18b**, από τα 5.5 έως τα 8.0 ppm. (*o*: αρωματικά πρωτόνια του *ορθο* ισομερούς· *p*: αρωματικά πρωτόνια του *παρα* ισομερούς· *: μεθυλενικά πρωτόνια του *ορθο* ισομερούς· #: μεθυλενικά πρωτόνια του *παρα* ισομερούς).

Η *N*-MEM-κετολακτάμη **4** από την άλλη, ύστερα από έντεκα ώρες θέρμανσης στους 150 °C, έδωσε τα αντίστοιχα προϊόντα **19a** και **19b** (1/1 αναλογία) σε 48% απόδοση, μαζί με ένα τρίτο παράγωγο, το παράγωγο κλειστού κλωβού **20**, το οποίο σχηματίστηκε σε απόδοση 20% (Σχήμα 53). Ο σχηματισμός του τελευταίου παραγώγου από την *N*-MEM-κετολακτάμη **4** έχει αναφερθεί και παλιότερα στη βιβλιογραφία¹²⁸ κάτω από ελαφρώς διαφοροποιημένες πειραματικές συνθήκες (αντίδραση του **4** με ανισόλη σε μίγμα ανισόλης/ODCB (3/5) υπό βρασμό, παρουσία 50 ισοδυνάμων *p*-τολουοσουλφονικού οξέος). Το προϊόν αυτό είναι το αποτέλεσμα πάλι μιας αντίδρασης ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης στο δακτύλιο της ανισόλης, αλλά αυτή τη φορά από ένα καρβοκατιόν κλειστού κλωβού. Στο μηχανισμό με τον οποίο επανασχηματίζεται κλειστός ο φουλερενικός σκελετός από ένα ανοικτό παράγωγο θα αναφερθούμε εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο.

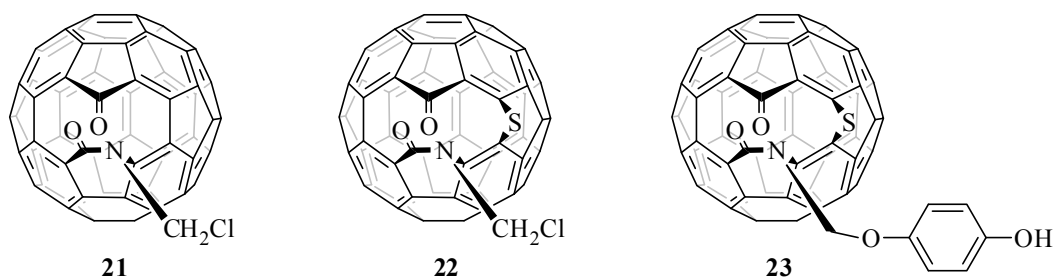


Σχήμα 53 : Αντίδραση της *N*-MEM-κετολακτάμης του C₆₀ **4** με ανισόλη.

Για την *N*-MEM-κετολακτάμη **4** είναι ήδη γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι με επίδραση περίσσειας TiCl₄ σε διαλύτη ODCB σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζει την *N*-χλωρομεθυλο-κετολακτάμη **21** του Σχήματος 54, ύστερα από μερική απομάκρυνση της *N*-MEM προστατευτικής ομάδας.¹²⁶ Κατά συνέπεια, το παράγωγο **7** επεξεργάστηκε με πέντε ισοδύναμα TiCl₄ σε ODCB και σε θερμοκρασία δωματίου οπότε, ύστερα από δύο ώρες χρόνο αντίδρασης, σχηματίστηκε η αντίστοιχη *N*-χλωρομεθυλο-*S*-κετολακτάμη **22** (Σχήμα 54), σε απόδοση 66%. Το νέο αυτό παράγωγο χαρακτηρίστηκε πλήρως με πειράματα ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹H-¹H COSY, HMQC και ¹³C DEPT, καθώς και με φασματοσκοπίες μάζας (MS-MALDI), υπερύθρου (FT-IR) και υπεριώδους ορατού (UV-vis). Αύξηση των ισοδυνάμων TiCl₄ καθώς και του χρόνου αντίδρασης, οδήγησε σε μείωση της απόδοσης σχηματισμού του χλωριδίου **22** σε 40% με ταυτόχρονο σχηματισμό του πλήρως αποπροστατευμένου παραγώγου **12** σε 28% απόδοση.

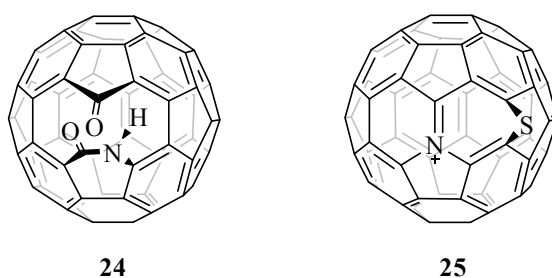
Τέλος, επιχειρήσαμε να παγιδεύσουμε το καρβοκατιόν **11** με υδροκινόνη, σύμφωνα με, ήδη γνωστή, παρόμοια δραστηριότητα για την *N*-MEM-κετολακτάμη **4**.¹²⁹ Όμως, όταν η *N*-MEM-*S*-κετολακτάμη **7** θερμάνθηκε μέχρι βρασμού σε διάλυμα ODCB παρουσία περίσσειας *p*-τολουοσουλφονικού οξέος και υδροκινόνης, στο προκύπτον διάλυμα μόνο ίχνη από τον επιθυμητό αιθέρα της υδροκινόνης **23** (Σχήμα

54) ανιχνεύθηκαν. Το μοναδικό προϊόν της αντίδρασης ήταν και πάλι το παράγωγο **12**, το οποίο απομονώθηκε σε απόδοση 50%.



Σχήμα 54 : Οι δομές των παραγώγων ανοικτού κλωβού **21**, **22** και **23**.

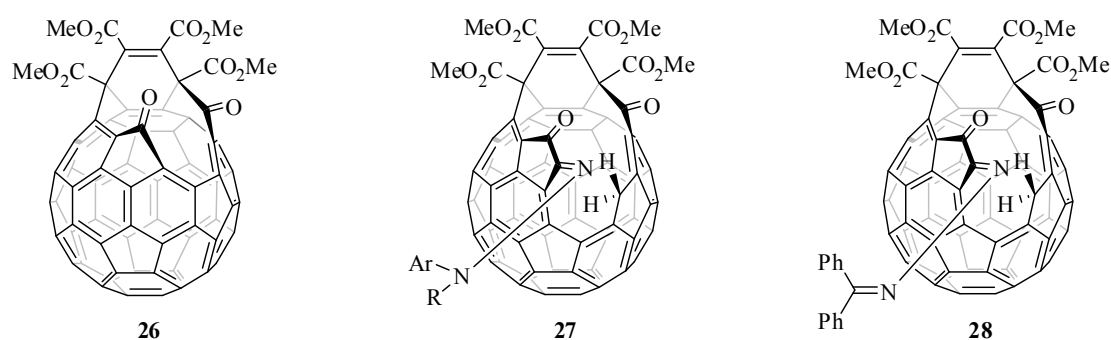
Όπως είδαμε από τα παραπάνω πειράματα, η *N*-MEM-κετολακτάμη **4** στάθηκε αδύνατο να μετατραπεί στο πλήρως αποπροστατευμένο παράγωγο **24** (Σχήμα 55), κάτω από τις συνθήκες που εφαρμόστηκαν. Από την άλλη, η *N*-MEM-S-κετολακτάμη **7**, στις περισσότερες των περιπτώσεων εύκολα μετατράπηκε στο παράγωγο **12**. Για λόγους στεreoχημείας τους οποίους θα συζητήσουμε στο επόμενο κεφάλαιο, το ενδιάμεσο *N*-μεθυλο καρβοκατιόν **17** μπορεί να μετατραπεί σ' ένα κλειστό καρβοκατιόν. Στην περίπτωση του καρβοκατιόντος **11**, η εισαγωγή ενός ατόμου θείου στο δακτύλιο του φουλερενικού σκελετού, αλλάζει τα στεreoχημικά δεδομένα μεταβάλλοντας τη διάταξη ορισμένων ομάδων του μορίου στο χώρο, και έτσι «φράζει» ο δρόμος προς ένα αντίστοιχο κλειστό καρβοκατιόν **25** (Σχήμα 55). Με αυτό τον τρόπο εξηγείται και η αποτυχία μας να συνθέσουμε το διμερές του θειοαζα[60]φουλερενίου **10** το οποίο θα προερχόταν από το ενδιάμεσο καρβοκατιόν **25** (βλέπε και επόμενο κεφάλαιο). Στην περίπτωση του **11** ευνοείται ο σχηματισμός του πλήρως αποπροστατευμένου παραγώγου **12**.



Σχήμα 55 : Οι δομές της πλήρως αποπροστατευμένης *N*-MEM-κετολακτάμης (**24**) και του καρβοκατιόντος **25**.

B) Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νέων Παραγώγων Ανοικτού Κλωβού του Φουλερενίου C₆₀ με 16-μελεις Οπές στο Φουλερενικό Σκελετό.

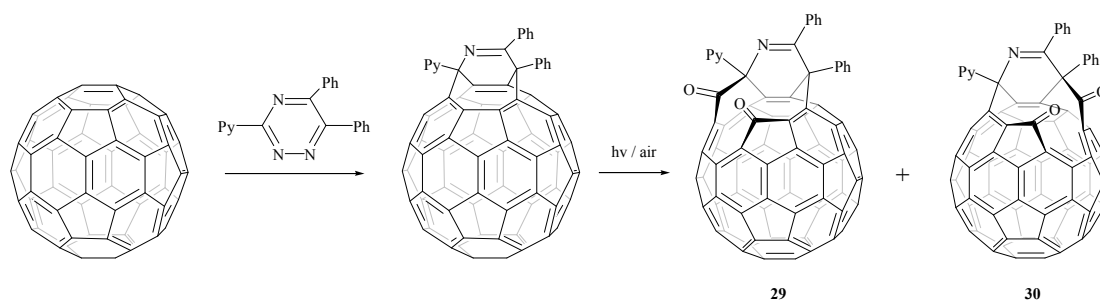
Πρόσφατα αναφέρθηκε από την ερευνητική ομάδα του Iwamatsu μια τοποεκλεκτική αντίδραση προσθήκης ανάμεσα σε μια σειρά αρωματικών υδραζινών και το δικετονικό παράγωγο ανοικτού κλωβού του C₆₀ **26** (Σχήμα 56).¹³⁰ Η αντίδραση αυτή προχωρά με τη μεταφορά δύο ατόμων υδρογόνου από την υδραζίνη στον ανθρακικό σκελετό του φουλερενίου, σχηματίζοντας το παράγωγο ανοικτού κλωβού **27** (Σχήμα 56). Το παράγωγο αυτό διαθέτει ένα μεθυλενικό άνθρακα στο χείλος της οπής του. Επίσης, η χρησιμότητα αυτής της αντίδρασης έχει να κάνει με την επέκταση της οπής ενός ανοικτού παραγώγου του C₆₀ κατά τέσσερα άτομα. Δηλαδή η 12-μελής οπή του **26** μετατράπηκε σε 16-μελή στο **27**. Η παραπάνω μεθοδολογία εφαρμόστηκε με επιτυχία στο εργαστήριο για την *N*-MEM-κετολακτάμη **4** οδηγώντας σε παράγωγα ανοικτού κλωβού με 15-μελείς οπές.¹³¹ Λίγο αργότερα, η ίδια ερευνητική ομάδα ανέφερε μια παρόμοια αντίδραση προσθήκης ανάμεσα στο παράγωγο **26** και την υδραζόνη της βενζοφαινόνης, που οδήγησε στο ανοικτό παράγωγο του φουλερενίου **28** που φαίνεται στο Σχήμα 56.¹³²



Σχήμα 56 : Τα παράγωγα ανοικτού κλωβού **26**, **27** και **28**.

Η α,β -ακόρεστη δικαρβονυλική δομή του **26** ομοιάζει με αυτή των ισομερών παραγώγων **29** και **30** (Σχήμα 57), τα οποία επίσης διαθέτουν 12-μελείς δακτυλίους. Τα ανοικτά αυτά παράγωγα έχουν συντεθεί από την ερευνητική ομάδα του καθηγητή Komatsu ακολουθώντας την πορεία που φαίνεται στο Σχήμα 57.^{123a} Μάλιστα, το

παράγωγο **29** αποτελεί το πρόδρομο μόριο της ένωσης **6** που αναφέρθηκε παραπάνω.^{123α}

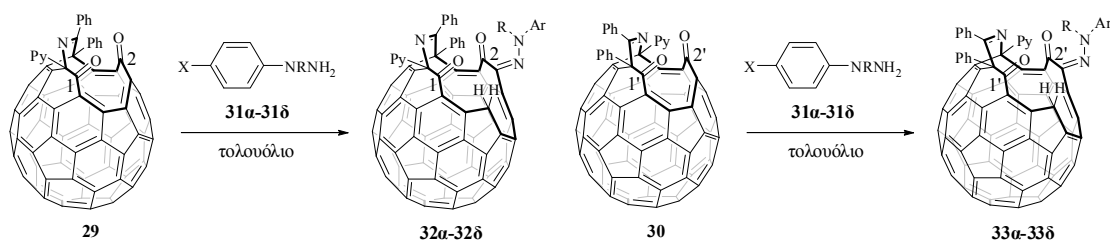


Σχήμα 57 : Η σύνθεση των παραγώγων ανοικτού κλωβού **29** και **30**.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, μελετήθηκε η δραστηριότητα των παραγώγων αυτών με τη φαινυλοϋδραζίνη (**31α**), την *p*-Br- φαινυλοϋδραζίνη (**31β**), την *p*-MeO- φαινυλοϋδραζίνη (**31γ**) και τη διφαινυλοϋδραζίνη (**31δ**) καθώς και με την υδραζόνη της βενζοφαινόνης **34**. Από τις αντιδράσεις αυτές προέκυψαν τα δέκα νέα παράγωγα ανοικτού κλωβού **32α-δ**, **33α-δ** και **35α,β** (Πίνακες 3 και 4), τα οποία διαθέτουν 16-μελείς οπές πάνω στο φουλερενικό σκελετό.¹³³

Οι αρωματικές υδραζίνες **31α-δ** είναι όλες εμπορικά διαθέσιμες. Οι συνθήκες των αντιδράσεων, καθώς και οι αποδόσεις στις οποίες απομονώθηκαν τα νέα παράγωγα συνοψίζονται στον Πίνακα 3. Οι αντιδράσεις με τα ισομερή παράγωγα **29** (σειρές 1-4) και **30** (σειρές 5-8) πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη τολουόλιο υπό ατμόσφαιρα αργού, οδηγώντας στα ανοικτά παράγωγα **32** και **33**, αντίστοιχα. Στον Πίνακα 3 αξίζει να σημειώσουμε τις εξαιρετικά υψηλές αποδόσεις, που παρατηρήθηκαν σε ορισμένες αντιδράσεις (σειρές 5 και 8) οι οποίες έφτασαν σε σχεδόν ποσοτικό σχηματισμό του αντίστοιχου προϊόντος, πράγμα όχι και τόσο σύνηθες για αντιδράσεις φουλερενίων ανοικτού κλωβού.

Πίνακας 3. Προσθήκη των αρωματικών υδραζινών **31α-δ** στα παράγωγα ανοικτού κλωβού **29** και **30**.

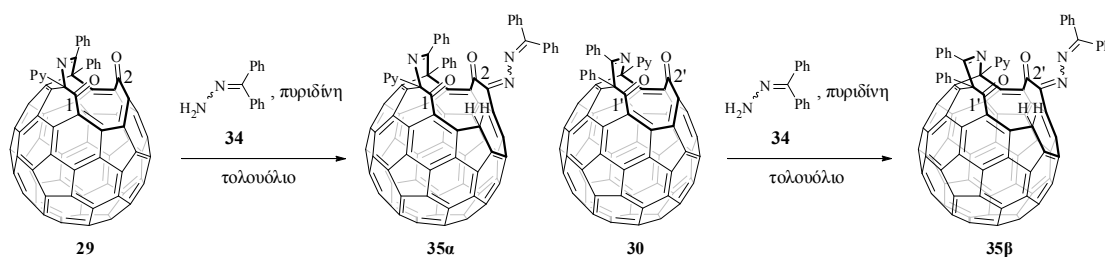


A/A	Υδραζίνη			Θ (°C)	Χρόνος αντίδρασης (h)	Ισοδύναμα υδραζίνης	Προϊόν-Απόδοση (%) ^α
		X	R				
1	31α	H	H	r.t.	2	5	32α - 70%
2 ^β	31β	Br	H	60	4	6	32β - 55%
3 ^β	31γ	CH ₃ O	H	60	9	10	32γ - 53%
4	31δ	H	Ph	60	9	5	32δ - 85%
5	31α	H	H	r.t.	2	5	33α - >99%
6 ^β	31β	Br	H	60	4	6	33β - 68%
7 ^β	31γ	CH ₃ O	H	60	7	10	33γ - 79%
8	31δ	H	Ph	60	7	5	33δ - 93%

^α Με βάση την ποσότητα του προϊόντος που απομονώθηκε. ^β 2 ισοδύναμα πυριδίνης ως προς την αντίστοιχη υδραζίνη προστέθηκαν.

Οι αντιδράσεις προσθήκης της υδραζόνης της βενζοφαινόνης **34** με τα παράγωγα **29** και **30** πραγματοποιήθηκαν σε τολουόλιο στους 100 °C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Όλα τα καινούρια παράγωγα **32**, **33** και **35** ταυτοποιήθηκαν με πειράματα φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (¹H NMR, ¹³C NMR, ¹H-¹H COSY, 2D-HMQC και DEPT135), όπως επίσης και με φασματοσκοπίες μάζας (MALDI-TOF), υπέρυθρου (FT-IR), και υπεριώδους-ορατού (UV-vis). Η υψηλή τοποεκλεκτικότητα των αντιδράσεων αυτών πιστοποιήθηκε από τα φάσματα ¹H NMR των προϊόντων, όπου φαινόταν καθαρά η παρουσία ενός και μόνο παραγώγου.

Πίνακας 4. Προσθήκη της υδραζόνης της βενζοφαινόνης **34** στα παράγωγα ανοικτού κλωβού **29** και **30**.



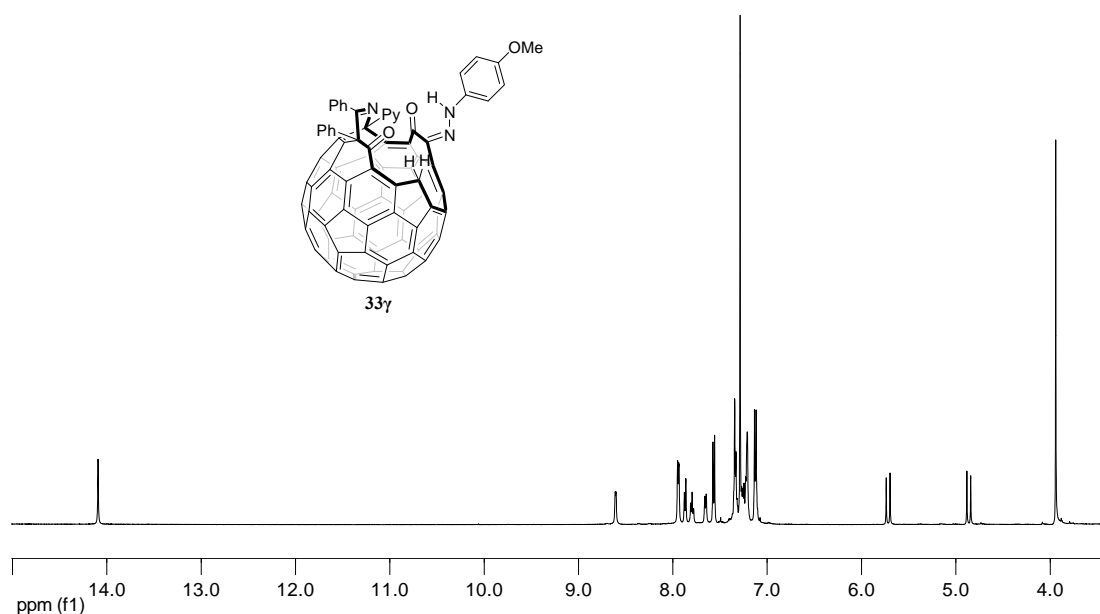
Παράγωγα ανοικτού κλωβού	Θ (°C)	Χρόνος αντίδρασης (h)	Ισοδύναμα υδραζόνης ^α	Προϊόν	Απόδοση (%) ^β
29	100	18	5	35α	46
30	100	18	5	35β	59

^α 2 ισοδύναμα πυριδίνης ως προς την υδραζόνη προστέθηκαν. ^β Με βάση την ποσότητα του προϊόντος που απομονώθηκε.

Τα φάσματα μάζας των νέων παραγώγων έδειξαν τα μοριακά ιόντα των 1/1 προϊόντων προσθήκης των αρωματικών υδραζινών και υδραζονών στα παράγωγα **29** και **30**. Τα διαλύματα όλων των προϊόντων σε χλωροφόρμιο είναι καφέ, ενώ τα UV-vis φάσματά τους εμφανίζουν ισχυρές απορροφήσεις στα 256 και 325 nm, αλλά και κάποιες με μικρότερη ένταση στην περιοχή του ορατού (περίπου στα 436 και 540 nm).

Το φάσμα ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) του παραγώγου **33γ** παρουσιάζεται στο Σχήμα 58 σαν ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα των πρωτονιακών φασμάτων των νέων παραγώγων ανοικτού κλωβού **32** και **33**. Ένα ζευγάρι διπλών κορυφών, η κάθε μια από τις οποίες αντιστοιχεί σε ένα πρωτόνιο, εμφανίζεται στα 5.71 και στα 4.86 ppm. Η σταθερά σύζευξης *J* των διπλών αυτών είναι 20 Hz, μια τυπική τιμή για geminal πρωτόνια που, στη συγκεκριμένη περίπτωση, βρίσκονται στον μεθυλενικό άνθρακα του ανθρακικού σκελετού του C₆₀. Μια απλή κορυφή 14.09 ppm η οποία εξαφανίζεται μετά από προσθήκη D₂O, αντιστοιχεί στο ανταλλάξιμο NH πρωτόνιο των υδραζινών. Μάλιστα, το πρωτόνιο αυτό εμφανίζεται σε τόσο χαμηλά πεδία αφενός λόγω του ότι είναι συνδεδεμένο με το ηλεκτραρνητικό άτομο του αζώτου και αφετέρου λόγω της ύπαρξης δεσμού υδρογόνου ανάμεσα σε αυτό και στο οξυγόνο

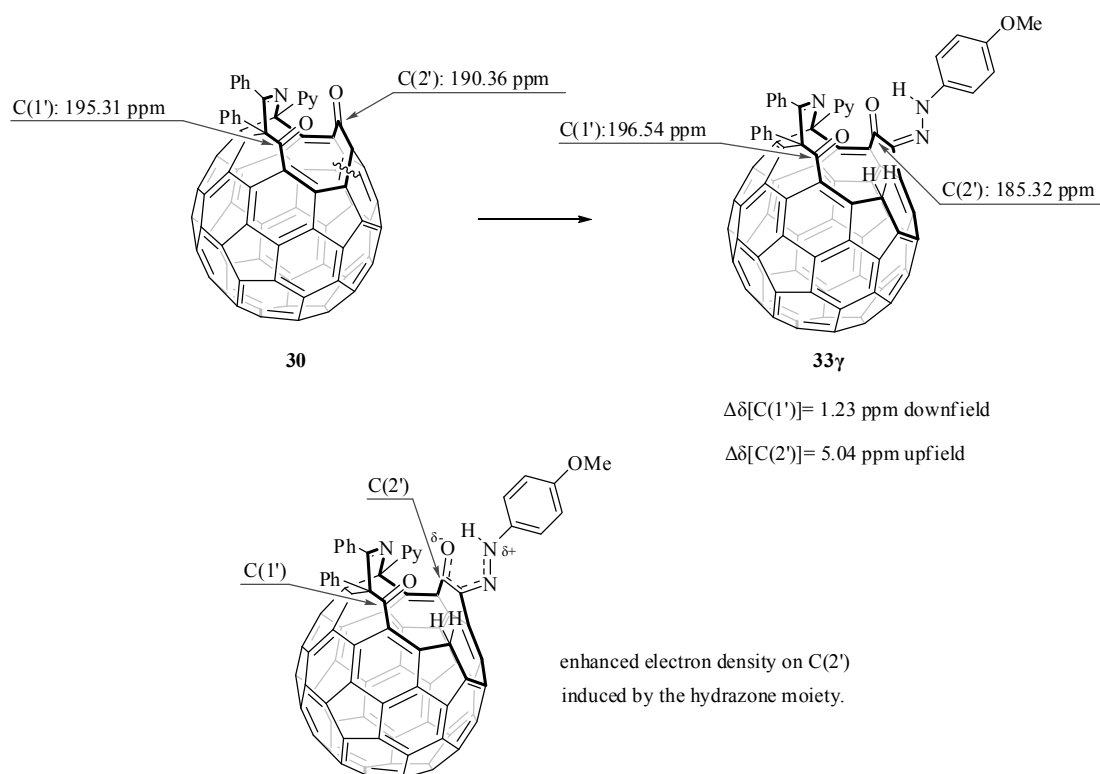
της γειτονικής καρβονυλομάδας. Η μεθοξυ ομάδα απορροφά στα 3.94 ppm. Στο φάσμα ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3), οι δύο καρβονυλικοί άνθρακες έδωσαν κορυφές στα 196.54 και 185.32 ppm ενώ οι αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις στο πρόδρομο μόριο **30** ήταν 195.31 και 190.36 ppm. Δύο απορροφήσεις που παρατηρήθηκαν στα 60.44 και 72.75 ppm, αντιστοιχούν στους δύο τεταρτοταγείς άνθρακες (sp^3 υβριδισμένοι) του μορίου. Ο μεθυλενικός και ο μεθόξυ άνθρακας απορροφούν στα 43.96 και 55.54 ppm, αντίστοιχα, όπως προσδιορίστηκε από τα DEPT135 και 2D-HMQC φάσματα NMR του προϊόντος.



Σχήμα 58 : Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) του παραγώγου **33γ**.

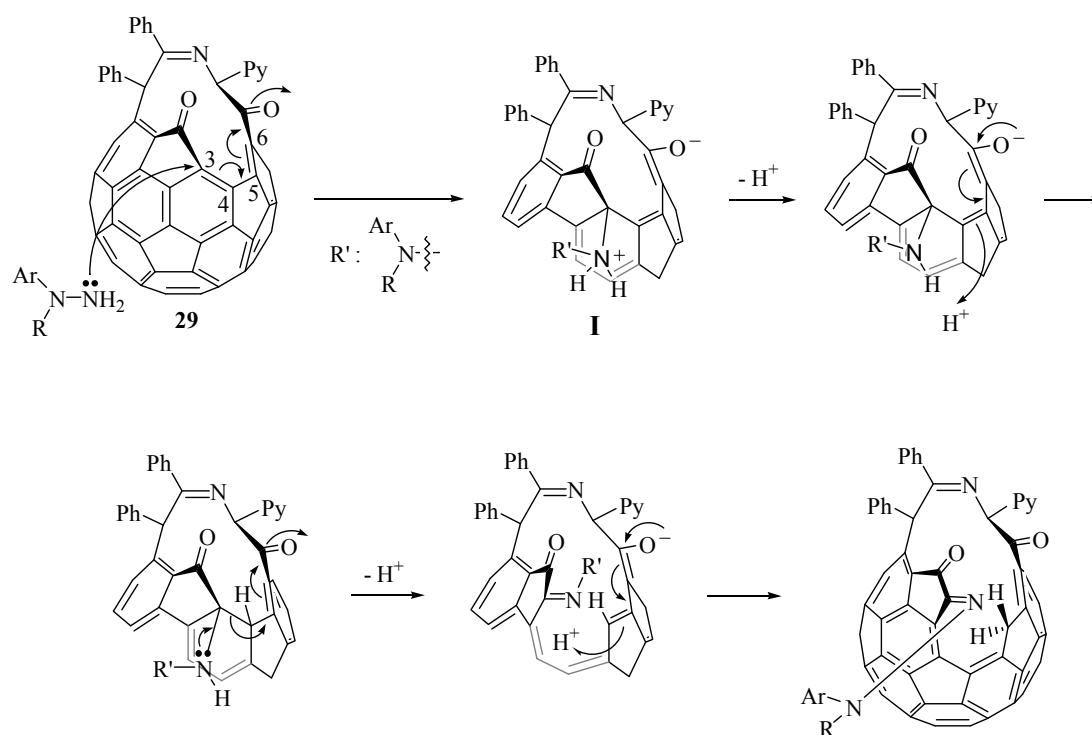
Όσον αφορά την τοποεκλεκτικότητα των αντιδράσεων, πρέπει να αναφέρουμε εδώ ότι οι δομές των προϊόντων που εμφανίζονται στους Πίνακες 3 και 4 και στο Σχήμα 58, προτείνονται κατά αντιστοιχία των δομών που έχουν προταθεί νωρίτερα από την ερευνητική ομάδα του Iwamatsu.^{130,132} Συγκεκριμένα, οι διπλοί δεσμοί άνθρακα-άνθρακα δίπλα στον καρβονυλικό άνθρακα C(2) του παραγώγου **29** και στον καρβονυλικό άνθρακα C(2') του **30** (Πίνακες 3 και 4), είναι αυτοί οι οποίοι υφίστανται σχάση τοποεκλεκτικά. Η δομική ομοιότητα των **29** και **30** με το **26**, καθώς και η πλήρης αντιστοιχία των φασματοσκοπικών δεδομένων των νέων παραγώγων **32**, **33** και **35** με των αντίστοιχων παραγώγων του Iwamatsu, οδήγησαν σ' αυτή την ταυτοποίηση.

Επιπλέον υποστήριξη στις παραπάνω προτεινόμενες δομές προσφέρει και η ακόλουθη παρατήρηση: Για τα παράγωγα **29** και **30** έχουν πραγματοποιηθεί GIAO-B3PW91/6-311G** υπολογισμοί, που αναπαράγουν πειραματικά ^{13}C NMR φάσματα.^{123a} Με τη βοήθεια των υπολογισμών αυτών κατέστη δυνατή η απόδοση των καρβονυλικών σημάτων στα φάσματα άνθρακα, σε συγκεκριμένους άνθρακες των μορίων **29** και **30**. Έτσι, για το παράγωγο **30** για παράδειγμα, το σήμα στα 195.31 ppm στο φάσμα ^{13}C NMR, αποδόθηκε στον καρβονυλικό άνθρακα που ανήκει στον εξαμελή δακτύλιο του μορίου [C(1')-Σχήμα 59], ενώ το σήμα στα 190.36 ppm αποδόθηκε στον καρβονυλικό άνθρακα που ανήκει στον πενταμελή δακτύλιο του μορίου [C(2')-Σχήμα 59]. Πηγαίνοντας από το αρχικό αντιδρόν (**29** ή **30**) στο προϊόν με το δεκαεξαμελή δακτύλιο, στο φάσμα άνθρακα NMR το σήμα που αντιστοιχεί στον καρβονυλικό άνθρακα, ο οποίος βρίσκεται δίπλα στο διπλό δεσμό που αντιδρά, θα υποστεί μεγαλύτερη χημική μετατόπιση σε υψηλότερα πεδία από το σήμα που αντιστοιχεί στον άλλο καρβονυλικό άνθρακα. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη ηλεκτρονική πυκνότητα του πρώτου, που προκαλείται από το κομμάτι της υδραζόνης το οποίο υπάρχει στο μόριο του προϊόντος (Σχήμα 59).¹³⁴ Επομένως, για το παράγωγο **33γ**, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στο κείμενο, το σήμα στα 195.31 ppm που αντιστοιχεί στον C(1') στο αρχικού αντιδρώντος **30**, μετατοπίστηκε στα 196.54 ppm στο προϊόν ($\Delta\delta = 1.23$ ppm, χαμηλότερα πεδία), ενώ, το σήμα του C(2') στα 190.36 ppm μετατοπίστηκε στα 185.32 ppm στο προϊόν ($\Delta\delta = 5.04$ ppm, υψηλότερα πεδία), (Σχήμα 59). Κατά συνέπεια, η τοποεκλεκτική διάσπαση του διπλού δεσμού λαμβάνει χώρα δίπλα στον “190.36 ppm” καρβονυλικό άνθρακα, δηλαδή τον C(2'). Παρόμοιες συγκρίσεις των χημικών μετατοπίσεων των καρβονυλικών ανθράκων και για τα υπόλοιπα προϊόντα οδηγούν στο ίδιο συμπέρασμα: ο διπλός δεσμός δίπλα στους άνθρακες C(2) του **29** και C(2') του **30** είναι αυτός που διασπάται τοποεκλεκτικά.



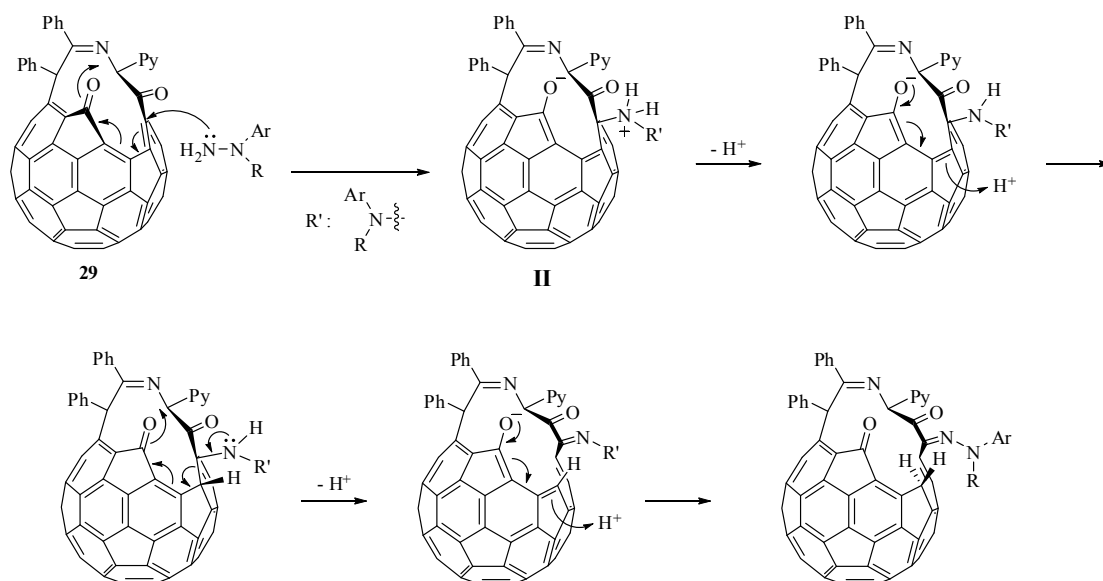
Σχήμα 59 : Χημική μετατόπιση σε υψηλότερα πεδία για τον άνθρακα $C(2')$ πηγαίνοντας από το παράγωγο **30** στο **33γ**.

Η προέλευση της εξαιρετικής τοποεκλεκτικότητας που επιδεικνύει η συγκεκριμένη αντίδραση δεν είναι γνωστή. Πιθανότατα η εξήγηση βρίσκεται στο μηχανισμό με τον οποίο προχωρά ο οποίος όμως δεν έχει προσδιοριστεί ακόμα. Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, με στόχο την εξήγηση της τοποεκλεκτικότητας της αντίδρασης προσθήκης, επιχειρήθηκε μια μηχανιστική προσέγγιση και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν κάποιοι θεωρητικοί υπολογισμοί, σε συνεργασία με την ερευνητική ομάδα του Koichi Komatsu στο πανεπιστήμιο του Kyoto, με σκοπό την επιβεβαίωση της υπόθεσης μας. Ο μηχανισμός ο οποίος προτάθηκε ακολουθεί στο παρακάτω σχήμα (οι περισσότεροι δεσμοί του φουλερενικού σκελετού των ενδιάμεσων δομών έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας):



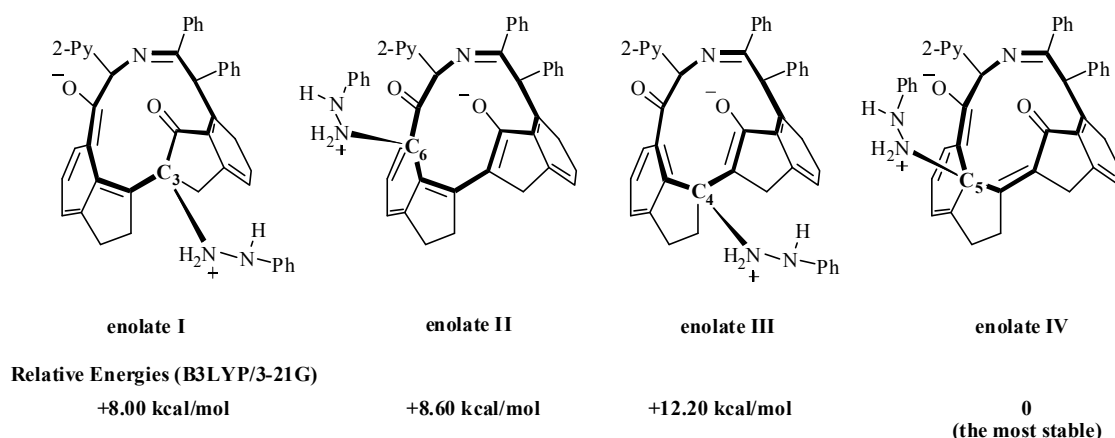
Σχήμα 60 : Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση προσθήκης αρωματικών υδραζινών σε δικετονικά παράγωγα του C₆₀.

Όλα τα δικετονικά παράγωγα του C₆₀ στα οποία βρίσκεται εφαρμογή η εν λόγω αντίδραση διαθέτουν α,β-ακόρεστες καρβονυλικές δομές. Έτσι, πιθανότατα, αρχικά μια τύπου Michael πυρηνόφιλη προσβολή της υδραζίνης στον άνθρακα C(3), σχηματίζει το ενδιάμεσο ενολικό ιόν **I** του Σχήματος 60. Το πρώτο αυτό βήμα του μηχανισμού της αντίδρασης φαίνεται να είναι και το καθοριστικό για την τοποεκλεκτικότητα αυτής, αφού προσβολή στον C(3) προκαλεί σχάση στο διπλό δεσμό C(3)-C(4), ενώ αντίθετα, προσβολή στον C(6) θα προκαλούσε σχάση στο διπλό δεσμό C(5)-C(6) και η αντίδραση θα προχωρούσε μέσω του αντίστοιχου ενδιάμεσου ενολικού ιόντος **II** (Σχήμα 61).



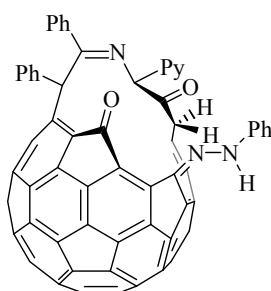
Σχήμα 61 : Πυρηνόφιλη προσθήκη του αζώτου της αρωματικής υδραζίνης στον C(6).

Στη συνέχεια, με βάση θεωρητικούς υπολογισμούς προσδιορίστηκαν οι σχετικές ενέργειες για τα δύο ενδιάμεσα **I** και **II**. Παράλληλα, προσδιορίστηκαν και οι σχετικές ενέργειες των ενολικών ενδιάμεσων **III** και **IV** (Σχήμα 62), που προκύπτουν από την πυρηνόφιλη προσβολή της υδραζίνης στους άνθρακες C(4) και C(5) αντίστοιχα. Με βάση το συλλογισμό μας, η ενέργεια του ενδιάμεσου **I** αναμένεται να είναι αρκετά μικρότερη από των υπολοίπων (σταθερότερο ενδιάμεσο), ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός αποκλειστικά και μόνο αυτού οδηγώντας έτσι στην παρατηρούμενη τοποεκλεκτικότητα. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών φαίνονται στο Σχήμα 62.



Σχήμα 62 : Οι σχετικές ενέργειες των ενδιάμεσων ενολικών ιόντων **I**, **II**, **III** και **IV** βάσει B3LYP/3-21G υπολογισμών.

Με βάση τις τιμές των ενεργειών που υπολογίστηκαν, το ενολικό ενδιάμεσο **III** φαίνεται να είναι το ασταθέστερο από τα τέσσερα ενώ το ενδιάμεσο **IV** το σταθερότερο όλων. Στην περίπτωση που ένα ενολικό ενδιάμεσο με τη δομή του **IV** σχηματιζόταν κατά την αντίδραση, σύμφωνα με το μηχανισμό του Σχήματος 60 το προϊόν που τελικά θα σχηματιζόταν θα είχε τη δομή που φαίνεται στο Σχήμα 63.



Σχήμα 63 : Δομή του προϊόντος ανοικτού κλωβού που προκύπτει από το ενδιάμεσο **IV**.

Παρατηρούμε ότι ο μεθυλενικός άνθρακας βρίσκεται ακριβώς δίπλα σε μια από τις καρβονυλομάδες. Έτσι, στο συγκεκριμένο παράγωγο ένας εκ των δύο καρβονυλικών ανθράκων είναι συζευγμένος με τα μεθυλενικά πρωτόνια του μορίου (σταθερά σύζευξης $^2J_{C-H}$). Για το λόγο αυτό, προκειμένου να εξακριβώσουμε αν υφίσταται μια τέτοια δομή για τα παράγωγα μας, προχωρήσαμε στη λήψη διδιάστατων HMBC φασμάτων NMR για τα παράγωγα **32a** και **33a**. Από τα φάσματα αυτά προέκυψε ότι κανένας από τους δύο καρβονυλικούς άνθρακες των ενώσεων δεν είναι συζευγμένος με τα μεθυλενικά πρωτόνια και ως εκ τούτου η δομή που απεικονίζεται στο Σχήμα 63 δεν αντιστοιχεί στα παράγωγα που απομονώθηκαν. Για το λόγο αυτό, το ενδιάμεσο **IV** αλλά και το ασταθέστερο **III**, που οδηγεί σε παρόμοια δομή, αποκλείονται σαν ενδιάμεσα της αντίδρασης (εφόσον αυτή πραγματοποιείται με το μηχανισμό που προτείνουμε).

Στην περίπτωση των **I** και **II** τώρα, η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα τους είναι τόσο μικρή ($\Delta E = 0.6$ kcal/mol), ώστε δεν μπορούμε να ισχυριστούμε ότι το ενολικό ιόν **II** δεν μπορεί να σχηματιστεί σαν ενδιάμεσο της αντίδρασης. Επομένως, η απόπειρά μας αυτή να δώσουμε μια εξήγηση στην παρατηρούμενη τοποεκλεκτικότητα δε στέφθηκε με επιτυχία είτε λόγω του ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις από αυτόν που προτείνουμε

στο Σχήμα 60, είτε λόγω της αδυναμίας των θεωρητικών υπολογισμών να υπολογίσουν με αυξημένη ακρίβεια τις σχετικές ενέργειες των ενδιάμεσων **I** και **II**, είτε λόγω του ότι το πρώτο βήμα της πυρηνόφιλης προσθήκης υπόκειται σε κινητικό και όχι σε θερμοδυναμικό έλεγχο, οπότε θα έπρεπε να γνωρίζουμε τις ενέργειες των μεταβατικών καταστάσεων και όχι των ενδιάμεσων ενολικών ιόντων.

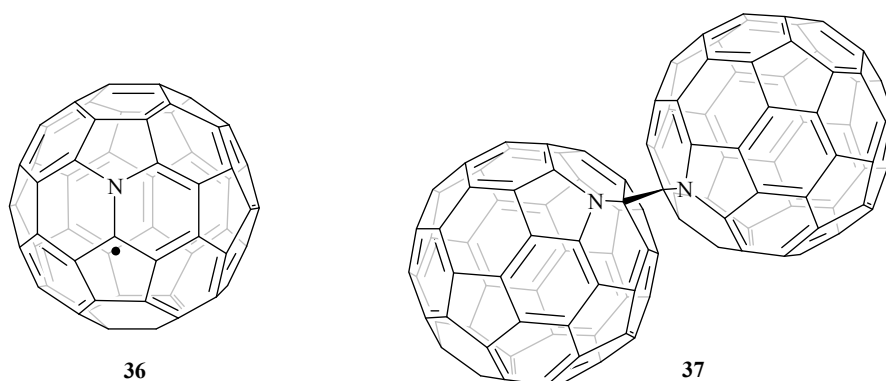
Συνοψίζοντας, στο παρόν κεφάλαιο αναφέρθηκε η απομόνωση δύο καινούριων παραγώγων ανοικτού κλωβού του C_{60} (**8** και **9**), που φέρουν δύο ετεροάτομα θείου στο χείλος της οπής τους. Στη συνέχεια, παρουσιάστηκε μια σειρά χημικών μετασχηματισμών των υποκαταστατών στα παράγωγα **4** και **7**, που οδήγησε στο σχηματισμό κι άλλων νέων ανοικτών παραγώγων. Η προσπάθεια σύνθεσης του διμερούς του θειοαζαφουλερενίου **10** δεν ήταν επιτυχής, για λόγους στερεοχημείας. Στο δεύτερο μέρος του κεφαλαίου, αναφερθήκαμε στη σύνθεση 10 νέων παραγώγων του C_{60} που φέρουν ένα 16-μελή δακτύλιο στον ανθρακικό σκελετό. Τα παράγωγα αυτά σχηματίστηκαν ύστερα από την τοποεκλεκτική προσθήκη αρωματικών υδραζινών και υδραζονών σε δύο δικετονικά παράγωγα του C_{60} (**29** και **30**). Κύρια χαρακτηριστικά των αντιδράσεων αυτών είναι η εξαιρετική τοποεκλεκτικότητα (μόνο ένα προϊόν σχηματίστηκε σε κάθε αντίδραση), η επέκταση του μεγέθους των δακτυλίων από τα 12 άτομα, στα **29** και **30**, στα 16 άτομα στα προϊόντα και οι υψηλές αποδόσεις που επιτεύχθηκαν σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΑΖΑΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟΥ ($C_{59}N$)₂

1. Ετεροφουλερένια-Ιστορική αναδρομή.

Η αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων άνθρακα του φουλερενικού σκελετού από κάποιο ετεροάτομο όπως το βόριο,¹³⁵ το άζωτο,¹²⁶ το πυρίτιο¹³⁶ ή ακόμα από μέταλλα όπως το αρσενικό ή το γερμάνιο,¹³⁷ οδηγεί στο σχηματισμό μιας νέας ομάδας παραγώγων του φουλερενίου, των ετεροφουλερενίων.¹³⁸ Στην περίπτωση των τρισθενών ατόμων του αζώτου και του βορίου, η αντικατάσταση περιττού αριθμού ατόμων άνθρακα οδηγεί σε ελεύθερες ρίζες ετεροφουλερενίων οι οποίες σταθεροποιούνται με διμερισμό. Το 1995 από τις ερευνητικές ομάδες των Hirsch¹³⁹ και Mattay¹⁴⁰ κατά τη διάρκεια πειραμάτων φασματοσκοπίας μάζας, σε συνθήκες FAB και DCI, διαπιστώθηκε ότι συγκεκριμένα επιμινοφουλερένια και αζαομοφουλερένια οδηγούν στο σχηματισμό των ιμνιακών κατιόντων $C_{59}N^+$ και $C_{69}N^+$. Με βάση την παρατήρηση αυτή, οι ομάδες των Wudl¹²⁶ και Hirsch¹⁴¹ κατάφεραν να αναπτύξουν μεθοδολογίες (οι οποίες αναφέρονται στη συνέχεια) με τις οποίες συνέθεσαν και απομόνωσαν τα αζαφουλερένια $C_{59}N$ και $C_{69}N$ στη μορφή των διμερών τους ($C_{59}N$)₂ και ($C_{69}N$)₂.



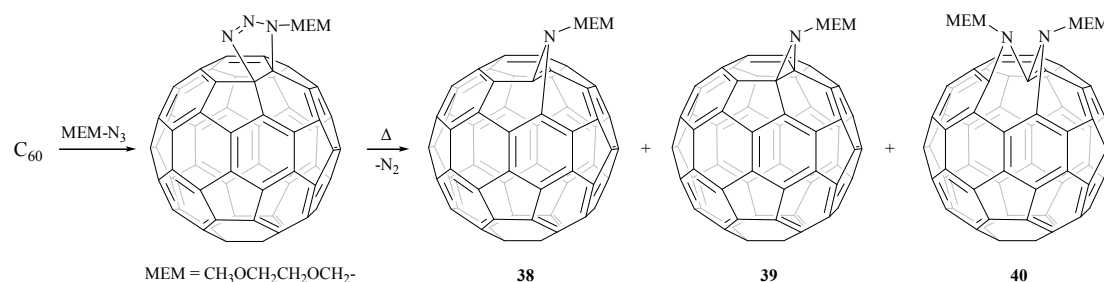
Σχήμα 64 : Το αζα[60]φουλερένιο **36** και το διμερές του **37**.

Μέχρι σήμερα, το αζαφουλερένιο είναι το μοναδικό ετεροφουλερένιο που έχει απομονωθεί σε καθαρή μορφή. Ακολούθως, η παρασκευή του σε ποσότητες

γραμμαρίων, επέτρεψε τόσο τον ακριβή προσδιορισμό της δομής του όσο και τη μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και της χημικής του δραστηριότητας. Στο Σχήμα 64 απεικονίζονται οι δομές του μονομερούς αζα[60]φουλερενίου (αζαφουλερενυλορίζα **36**) και του διμερούς του (**37**).

2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του αζαφουλερενίου ($C_{59}N$)₂.

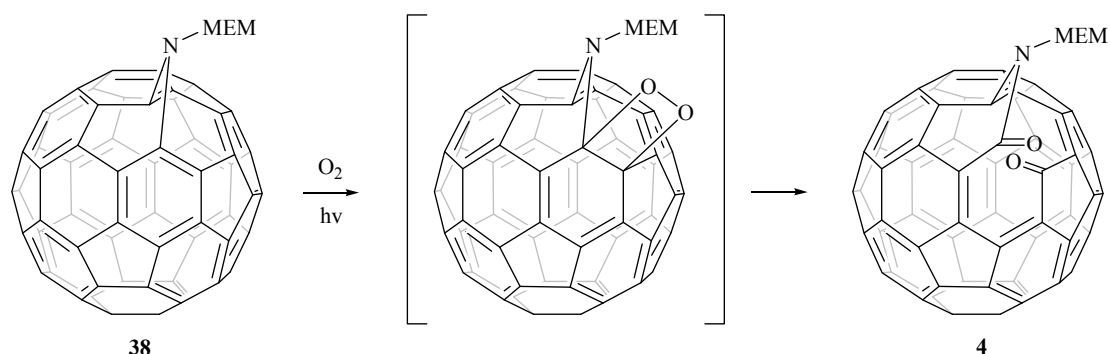
Η σύνθεση του αζαφουλερενίου σύμφωνα με τη μέθοδο του Wudl πραγματοποιείται μέσω μιας πορείας τριών σταδίων. Το πρώτο από αυτά περιλαμβάνει τη θερμική 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη του μεθοξυ-αιθοξυ-μεθυλοαζιδίου (MEM-N₃) στο C₆₀ (Σχήμα 65).¹⁴² Κατά την αντίδραση αυτή, ύστερα από τη θερμική αποβολή ενός μορίου αζώτου, σχηματίζονται τα τρία προϊόντα **38**, **39** και **40** που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα. Το προϊόν της ανοικτής [5,6]-γεφυρωμένης δομής **38** σχηματίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό. Το αζιρίδινο-παράγωγο του C₆₀ **39** έχει μια κλειστή [6,6]-γεφυρωμένη δομή, ενώ το παράγωγο **40** είναι το προϊόν της διπλής προσθήκης του MEM-N₃ στο φουλερενικό σκελετό. Το προϊόν **40** αποτελεί το κύριο προϊόν της παραπάνω αντίδρασης όταν αυτή πραγματοποιηθεί με περίσσεια ισοδυνάμων MEM-N₃ και για μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης.



Σχήμα 65 : Το πρώτο στάδιο της σύνθεσης του αζαφουλερενίου.

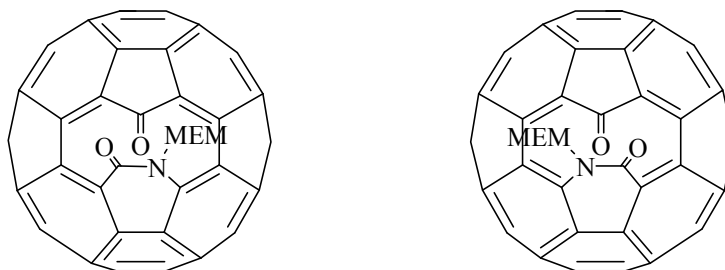
Στο δεύτερο στάδιο, το παράγωγο **38** υφίσταται μια αντίδραση αυτοφωτοοξειδωσίας, μέσω του ενδιάμεσου 1,2-διοξετανίου, οδηγώντας στη *N*-MEM-κετολακτάμη **4**,¹²¹ που ήδη έχουμε συναντήσει στο προηγούμενο κεφάλαιο (Σχήμα 66). Η [2+2] κυκλοπροσθήκη του διεγερμένου οξυγόνου απλής κατάστασης γίνεται τοποεκλεκτικά σε έναν από τους δύο διπλούς δεσμούς στους οποίους συνδέεται το άζωτο. Η εξήγηση που δόθηκε για την τοποεκλεκτικότητα αυτή, σχετίζεται με τον

εναμινικό χαρακτήρα του συγκεκριμένου τμήματος του **38**, που οδηγεί σε πόλωση των γειτονικών της *N*-MEM ομάδας διπλών δεσμών.¹⁴³



Σχήμα 66 : Το δεύτερο στάδιο της σύνθεσης του αζαφουλερενίου.

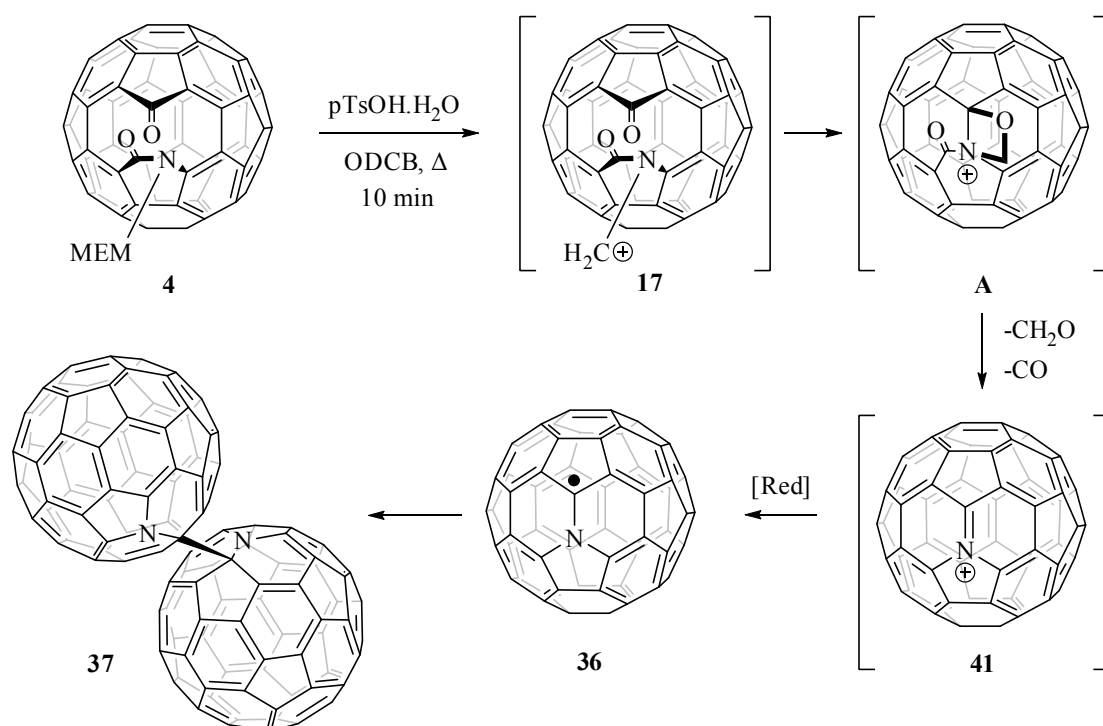
Εδώ, να παρατηρήσουμε ότι το παράγωγο **4** ανήκει στη C_1 ομάδα συμμετρίας και ως εκ τούτου απομονώνεται σαν ρακεμικό μίγμα των δύο εναντιομερών (Σχήμα 67). Τα εναντιομερή αυτά διαχωρίστηκαν με παρασκευαστικό HPLC σε στήλη με χειρόμορφη στατική φάση, από τον Wudl και τους συνεργάτες του.¹⁴⁴



Σχήμα 67 : Τα δύο εναντιομερή του παραγώγου **4**.

Κατά το τρίτο και τελευταίο στάδιο της σύνθεσης του διμερούς του αζαφουλερενίου, η κετολακτάμη **4** μετατρέπεται στο **37**, ύστερα από αντίδραση στους 150 °C με περίσσεια *p*-τολουοσουλφονικού οξέος (*p*-TsOH), σε διαλύτη 1,2-διχλωροβενζόλιο (ODCB), υπό ατμόσφαιρα αργού.¹²⁶ Ο μηχανισμός που έχει προταθεί για τη μετατροπή αυτή φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Αρχικά, πρωτονίωση ενός αιθερικού οξυγόνου της MEM προστατευτικής ομάδας, οδηγεί στην απόσπαση ενός μορίου 2-μεθοξυαιθανόλης και το σχηματισμό του αντίστοιχου *N*-μεθυλενικού καρβοκατιόντος **17**, που έχει αναφερθεί και στο προηγούμενο κεφάλαιο. Στο

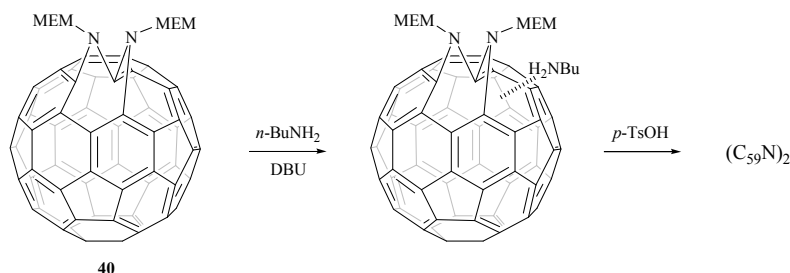
καρβοκατιόν αυτό, η καρβονυλομάδα του πενταμελούς δακτυλίου και το N-CH_2^+ τμήμα του μορίου, είναι μεταξύ τους παράλληλα και έχουν τέτοια διάταξη στο χώρο, που επιτρέπει κυκλοποίηση προς το σχηματισμό ενός 1,3-οξαζετιδινιακού ενδιαμέσου (**A**). Οι μονάδες αυτές, θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι «κλειδωμένες» στις θέσεις αυτές, λόγω και της γεωμετρίας όλου του υπόλοιπου φουλερενικού σκελετού. Στη συνέχεια, από το **A** με διαδοχική απόσπαση ενός μορίου φορμαλδεΐδης και ενός μορίου μονοξειδίου του άνθρακα, προκύπτει το κλειστού κλωβού ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου (**41**). Το τελευταίο, προσλαμβάνοντας ένα ηλεκτρόνιο είτε από τη 2-μεθοξυαιθανόλη, είτε από το νερό που περιέχεται στο *p*-τολουοσουλφονικό οξύ, ανάγεται προς την αζαφουλερένυλο ρίζα $\text{C}_{59}\text{N}^\bullet$ (**36**) η οποία σταθεροποιείται σχηματίζοντας το διμερές $(\text{C}_{59}\text{N})_2$.



Σχήμα 68 : Το τελευταίο στάδιο της σύνθεσης του αζαφουλερενίου.

Η παραπάνω μέθοδος βελτιστοποιήθηκε στη συνέχεια από την ερευνητική ομάδα του Hirsch, ώστε να δίνει επαναλαμβανόμενα αποτελέσματα αλλά και να παρέχει το διμερές του αζαφουλερενίου σε καθαρή μορφή ώστε ο καθαρισμός του με παρασκευαστικό HPLC να μην είναι απαραίτητος.¹⁴⁵

Επιπλέον, η ίδια ερευνητική ομάδα πρότεινε μια εναλλακτική μέθοδο παρασκευής του αζαφουλερενίου (Σχήμα 69).¹⁴¹ Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί ως πρόδρομο μόριο το προϊόν της διπλής προσθήκης του MEM-N₃ στο C₆₀ (**40**), που αναφέρθηκε στο Σχήμα 65. Αυτό αρχικά αντιδρά με *n*-βουτυλαμίνη και DBU σε διαλύτη τολουόλιο και το αμινοπαράγωγο που προκύπτει, αντιδρά με περίσσεια *p*-TsOH σε ODCB υπό ατμόσφαιρα αργού, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό του διμερούς **37**.

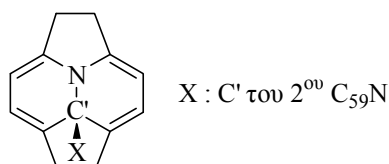


Σχήμα 69 : Η σύνθεση του αζαφουλερενίου σύμφωνα με τη μέθοδο του Hirsch.

Η διευκρίνιση της δομής του αζαφουλερενίου με βάση το φάσμα ¹³C NMR στην αρχή παρουσίασε κάποια προβλήματα. Αυτά οφειλόταν στον εξαιρετικά μεγάλο χρόνο αποδιέγερσης των δύο ισοδυνάμων *sp*³ ανθράκων στο μόριο του διμερούς. Έτσι, στα φάσματα άνθρακα NMR που ελήφθησαν αρχικά, απουσίαζε κάποια κορυφή κάτω από τα 100 ppm η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί σε τεταρτοταγή άνθρακα. Τελικά, για χρόνους καθυστέρησης τουλάχιστον 16 s,¹⁴⁶ καταγράφηκε το πλήρες φάσμα ¹³C NMR του (C₅₉N)₂, το οποίο επιβεβαίωσε την [6,6]-κλειστή δομή που είχε ήδη προβλεφθεί με βάση DFT θεωρητικούς υπολογισμούς από τον Andreoni και τους συνεργάτες του.¹⁴⁷ Οι 30 απορροφήσεις στην περιοχή από 124 έως 157 ppm καθώς και η μία απορρόφηση στα 90.4 ppm, των δύο ισοδυνάμων ανθράκων που ενώνουν τις δύο σφαίρες, μαρτυρούν τη C_{2h} συμμετρία του μορίου. Τα δύο άτομα αζώτου βρίσκονται σε *trans* διαμόρφωση για την ελαχιστοποίηση των ηλεκτροστατικών απώσεων.¹⁴⁸

Η αντικατάσταση ενός ατόμου άνθρακα στο φουλερενικό σκελετό από ένα άτομο αζώτου, επιφέρει και μια ανακατανομή στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα των δεσμών του πυροκυκλικού δακτυλίου που φέρει το ετεροάτομο (Σχήμα 70). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εξασθένηση του C'-C' διαμοριακού δεσμού και αντίθετα, την ισχυροποίηση των δύο C-N δεσμών του πενταγώνου και των άλλων Csp²-Csp²

δεσμών του πυροκυκλικού δακτυλίου. Από την άλλη, τα μοριακά τροχιακά του φουλερενίου, όπως αποδείχθηκε θεωρητικά και πειραματικά, δεν υφίστανται σημαντικές αλλαγές, ενώ το επιπλέον ηλεκτρόνιο της αζαφουλερένυλο ρίζας εντοπίζεται κυρίως στο άτομο του αζώτου.¹⁴⁹



Σχήμα 70 : Πυροκυκλικός δακτύλιος του αζαφουλερενίου που φέρει το ετεροάτομο.

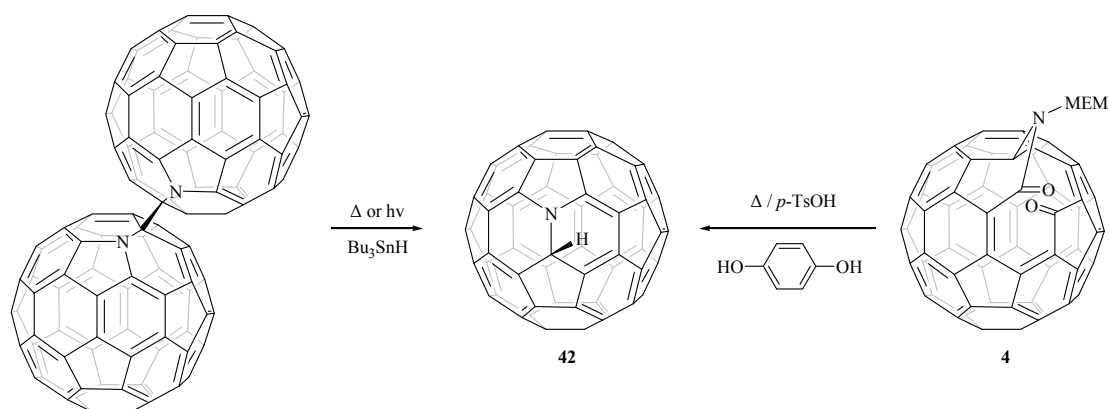
Σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς, η ενέργεια του διαμοριακού δεσμού στο διμερές **37**, είναι της τάξης των 18 kcal/mol,¹⁴⁷ όση δηλαδή είναι περίπου και η ενθαλπία σχηματισμού των διμερών των ριζών RC_{60}^{\bullet} .¹⁵⁰ Η ρίζα του αζαφουλερενίου έχει ανιχνευτεί με φασματοσκοπία EPR τόσο θερμικά,¹⁵¹ ύστερα από θέρμανση του διμερούς $(C_{59}N)_2$, όσο και φωτοχημικά,¹⁵² ύστερα από ακτινοβόληση με παλμικό laser στα 532 nm ή με λάμπα Xe σε διαλύτη 1-γλωροναφθαλένιο.

3. Χημική δραστηριότητα του αζαφουλερενίου $(C_{59}N)_2$.

Παρά την πολύ πλούσια χημεία του C_{60} και το πλήθος των μεθόδων παραγοντοποίησης αυτού που συνεχώς δημοσιεύονται στη βιβλιογραφία, οι γνωστές τεχνικές για την παραγοντοποίηση του αζαφουλερενίου είναι πολύ περιορισμένες. Αυτό έχει να κάνει με τη διμερή μορφή στην οποία απομονώνεται το αζαφουλερένιο αλλά και τη μειωμένη συμμετρία του μορίου σε σχέση με το C_{60} . Έτσι, όλες οι τυπικές αντιδράσεις των φουλερενίων μπορούν να λάβουν χώρα σε οποιοδήποτε διπλό δεσμό και στις δύο σφαίρες του διμερούς, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός πολύπλοκου μίγματος ισομερών τα οποία είναι πολύ δύσκολο να διαχωριστούν μεταξύ τους. Η χρήση μονομερών παραγώγων του αζαφουλερενίου επέτρεψε σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως θα δούμε στη συνέχεια, την απομόνωση καθαρών παραγώγων ύστερα από πολλαπλή προσθήκη κάποιων ομάδων τοποεκλεκτικά στο φουλερενικό σκελετό. Όμως και σε αυτή την περίπτωση, η πλειοψηφία των αντιδράσεων δίνει ξανά μίγματα ισομερών, λόγω της χαμηλότερης συμμετρίας των

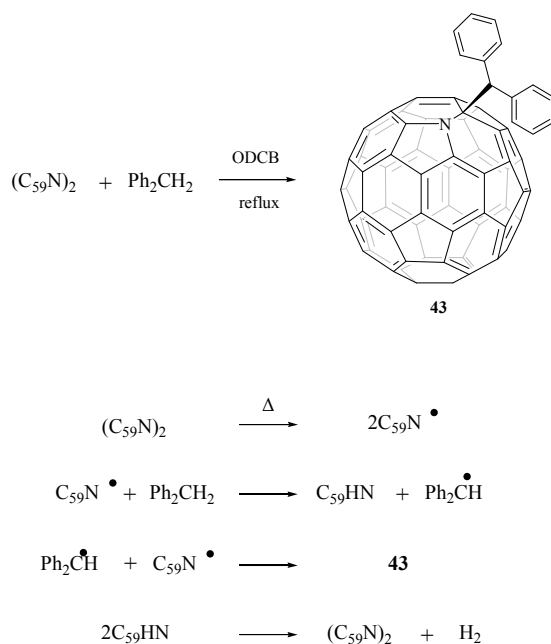
μονομερών του αζαφουλερενίου (C_5) σε σχέση με το C_{60} (I_h). Για παράδειγμα, μία και μόνη προσθήκη σε κάποιο [6,6] διπλό δεσμό ενός μονομερούς παραγώγου, οδηγεί σε 16 πιθανά ισομερή.

Η πρώτη κατηγορία αντιδράσεων στις οποίες αναφέρθηκε ότι λαμβάνει μέρος το αζα[60]φουλερένιο είναι οι αντιδράσεις μέσω ελευθέρων ριζών. Η ρίζα **36**, η οποία όπως αναφέραμε παραπάνω μπορεί να παραχθεί από το διμερές **37** είτε θερμικά είτε φωτοχημικά, αντιδρά με ένα καλό δότη ατόμου υδρογόνου όπως είναι το υδρίδιο του τριβουτυλο κασσιτέρου, σχηματίζοντας το υδροαζα[60]φουλερένιο **42** (Σχήμα 71), που αποτελεί το απλούστερο παράγωγο του αζαφουλερενίου.¹²⁹ Το ίδιο παράγωγο σχηματίζεται και με την προσθήκη περίσσειας υδροκινόνης κατά το τελευταίο στάδιο της σύνθεσης του διμερούς **37** από το παράγωγο **4**.¹²⁹



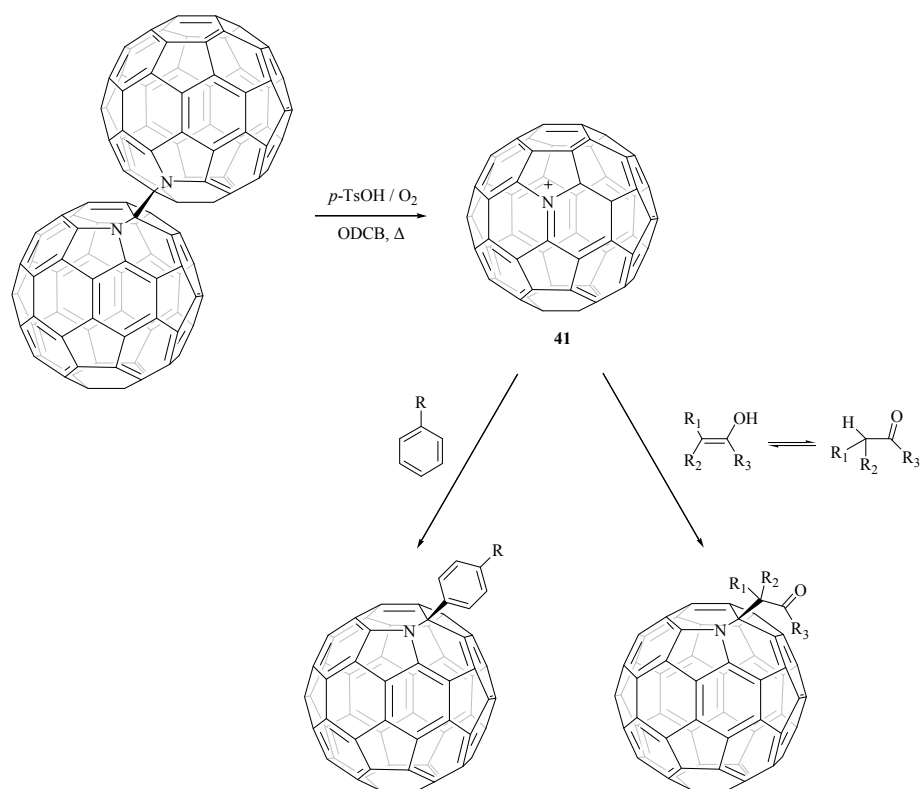
Σχήμα 71 : Η σύνθεση του υδροαζαφουλερενίου $C_{59}HN$.

Αργότερα, ο Wudl και οι συνεργάτες του απομόνωσαν το παράγωγο του αζαφουλερενίου **43** (Σχήμα 72), το οποίο σχηματίστηκε κατά τη θέρμανση του αζαφουλερενίου σε διαλύτη ODCB παρουσία διφαινυλομεθανίου.¹⁵³ Ο μηχανισμός που προτάθηκε για αυτή την αντίδραση περιλαμβάνει επίσης το σχηματισμό ελευθέρων ριζών και φαίνεται στο Σχήμα 72. Πρόσφατα, κατά αντιστοιχία της αντίδρασης του $(C_{59}N)_2$ με το διφαινυλομεθάνιο, απομονώθηκαν τρία νέα παράγωγα από τη θερμική αντίδραση του αζαφουλερενίου με υποκατεστημένα φλουορένια.¹⁵⁴



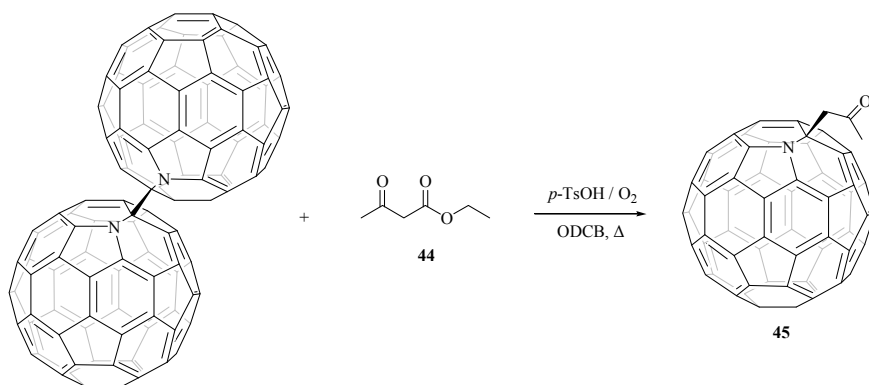
Σχήμα 72 : Παγίδευση της ρίζας $\text{C}_{59}\text{N}^\bullet$ από το διφαινυλομεθάνιο.

Θέρμανση του διμερούς του αζαφουλερενίου στους 180°C σε διαλύτη ODCB παρουσία οξυγόνου και *p*-TsOH έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση της ρίζας **36** προς σχηματισμό του ιμινιακού κατιόντος **41**, το οποίο μάλιστα είναι ισοηλεκτρονιακό του C_{60} (Σχήμα 73). Το κατιόν **41** στη συνέχεια, μπορεί να παγιδευτεί από διάφορα πυρηνόφιλα μόρια, όπως ηλεκτρονιακά πλούσια αρένια,^{128,155} ενολοποιήσιμες καρβονυλικές ενώσεις¹⁵⁶ και αλκοόλες.¹⁵⁷ Οι τελευταίες αυτές αντιδράσεις έχουν μελετηθεί εκτεταμένα από την ερευνητική ομάδα του Hirsch, οι οποίοι έχουν προτείνει ότι η αζαφουλερένυλο-ρίζα οξειδώνεται προς το ιμινιακό κατιόν από το οξυγόνο που υπάρχει στο διάλυμα, ενώ ο ρόλος του *p*-TsOH, δεν είναι ξεκάθαρος. Εικάζεται ότι πιθανώς παγιδεύει τις δραστικές μορφές οξυγόνου που παράγονται ή ότι επηρεάζει την οξείδωση της ρίζας **36** (το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ζεύγους $\text{C}_{59}\text{N}^\bullet/\text{C}_{59}\text{N}^+$ εξαρτάται από το pH του διαλύματος). Πάντως, η παρουσία τόσο του οξυγόνου όσο και του οξέος είναι απαραίτητη προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι συγκεκριμένες αντιδράσεις.



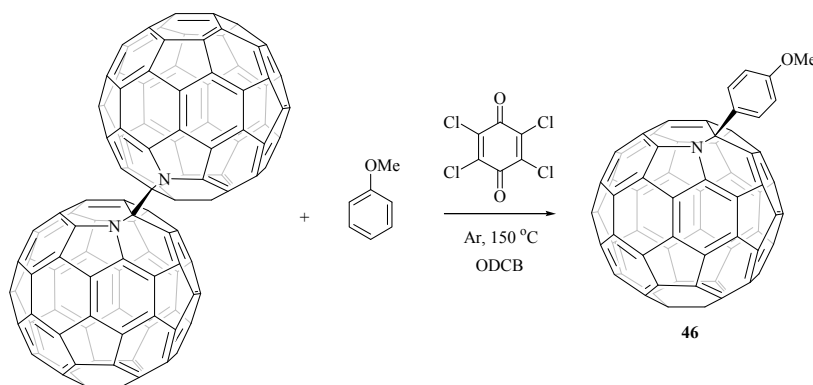
Σχήμα 73 : Οι αντιδράσεις του ιμνιακού κατιόντος του αζαφουλερενίου.

Η παρουσία του *p*-TsOH στο διάλυμα περιορίζει τον αριθμό των πυρηνόφιλων μορίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παγίδευση του ιμνιακού κατιόντος και σε ορισμένες περιπτώσεις οδηγεί στο σχηματισμό παραγώγων διαφορετικών από τα επιθυμητά. Για παράδειγμα, όταν σαν πυρηνόφιλο αντιδραστήριο χρησιμοποιηθεί ο ακετοξικός αιθυλεστέρας **44**, το μόνο προϊόν που απομονώνεται από την αντίδραση είναι το παράγωγο **45** (Σχήμα 74).¹⁵⁷ Αυτό οφείλεται σε μια όξινα καταλύομενη υδρόλυση του εστέρα που ακολουθείται από μια αντίδραση αποκαρβοξυλίωσης. Επίσης, πυρηνόφιλα μόρια όπως αλιφατικές και αρωματικές αμίνες, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν παρουσία οξέος εξαιτίας του σχηματισμού αμμωνιακών ιόντων.



Σχήμα 74 : Αντίδραση του ιμινιακού κατιόντος $C_{59}N^+$ με τον ακετοξικό αιθυλεστέρα.

Για τους παραπάνω λόγους, η ερευνητική ομάδα του Hirsch εξέτασε την πιθανότητα χρήσης ενός εναλλακτικού συστήματος για την οξείδωση της ρίζας $C_{59}N^+$ προς το κατιόν $C_{59}N^+$. Έτσι, το διμερές του αζαφουλερενίου θερμάνθηκε σε διάλυμα ODCB/ανισόλης υπό ξηρές συνθήκες και παρουσία τετραχλωρο-1,4-βενζοκινόνης (chloranil) σαν οξειδωτικό αντιδραστήριο. Από την αντίδραση απομονώθηκε το αναμενόμενο παράγωγο **46**, αν και σε χαμηλότερη απόδοση από την αντίστοιχη αντίδραση με *p*-TsOH/ O_2 (Σχήμα 75).¹⁵⁷ Το αποτέλεσμα αυτό έδειξε ότι και άλλα οξειδωτικά αντιδραστήρια όπως η τετραχλωρο-1,4-βενζοκινόνη είναι ικανά να οξειδώσουν τη ρίζα του αζαφουλερενίου στο αντίστοιχο κατιόν.

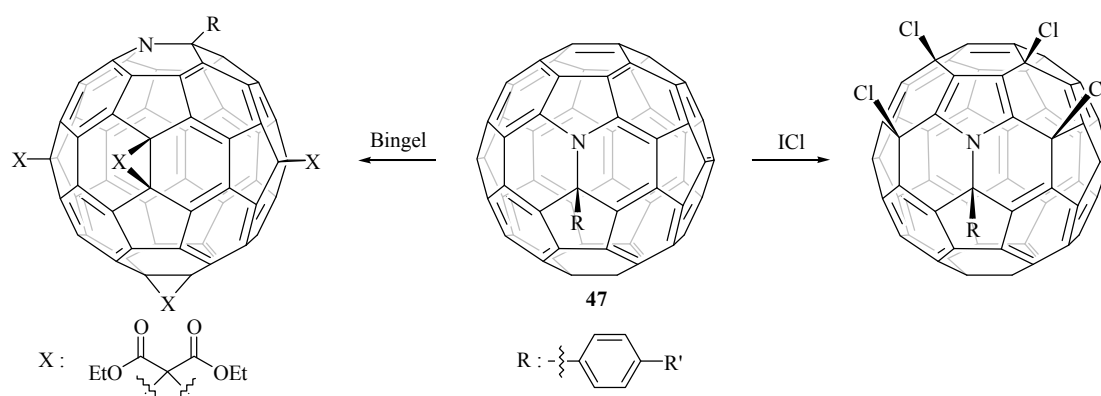


Σχήμα 75 : Χρήση εναλλακτικών οξειδωτικών αντιδραστηρίων για την μετατροπή της ρίζας του αζαφουλερενίου στο αντίστοιχο κατιόν.

Πρόσφατα, το ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου απομονώθηκε σαν αλάτι με το ανιόν $[Ag(CB_{11}H_6Cl_6)_2]$, το οποίο προκύπτει κατά την οξείδωση του διαμοριακού

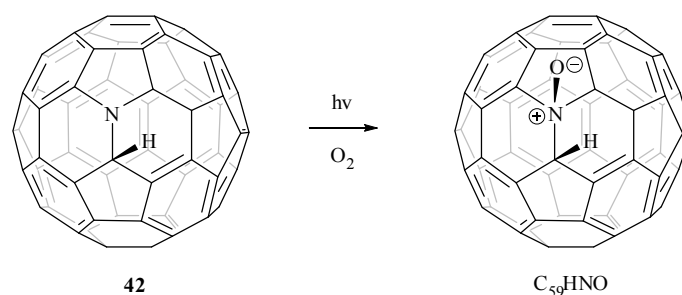
δεσμού του αζαφουλερενίου από εξαβρωμο(φαινυλο)καρβαζόλιο.¹⁵⁸ Η οξείδωση της ρίζας $C_{59}N^{\bullet}$ στο $C_{59}N^{+}$ αποδείχθηκε ότι είναι αντιστρεπτή, με το κατιόν να ανάγεται ξανά στο διμερές με αμάλγαμα ψευδαργύρου-υδραργύρου.

Έχουν αναφερθεί από τον Hirsch δύο παραδείγματα παραγοντοποίησης παραγώγων του αζαφουλερενίου του τύπου **47**, πάνω στον ανθρακικό σκελετό (Σχήμα 76).¹⁵⁹ Τα προϊόντα των αντιδράσεων, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, προκύπτουν ύστερα από πολλαπλή προσθήκη ομάδων, σε απόλυτα συμμετρικά σημεία της σφαίρας του **47**.



Σχήμα 76 : Πολυϋποκατεστημένα παράγωγα του αζαφουλερενίου.

Τέλος, πρόσφατα αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία η απομόνωση του *N*-οξειδίου του υδροαζαφουλερενίου $C_{59}HNO$, το οποίο σχηματίζεται κατά την αυτοφωτοοξείδωση του υδροαζαφουλερενίου $C_{59}HN$ (Σχήμα 77).¹⁶⁰



Σχήμα 77 : Η αντίδραση αυτοφωτοοξείδωσης του υδροαζαφουλερενίου **42**.

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΗΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΗΣ
ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΦΟΥΡΑΝΙΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΙΜΙΝΙΑΚΟ ΚΑΤΙΟΝ ΤΟΥ
ΑΖΑΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟΥ.**

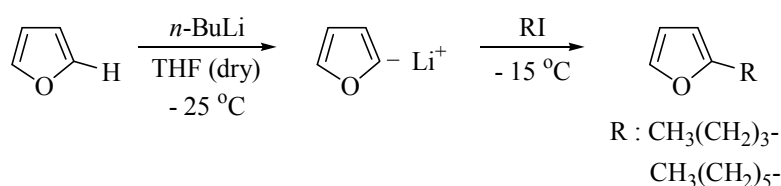
Τα φουράνια είναι πενταμελείς ετεροκυκλικές αρωματικές ενώσεις των οποίων η χημική συμπεριφορά είναι παρόμοια με αυτή των ενεργοποιημένων, ως προς αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης (HAY), βενζολικών δακτυλίων. Στη βιβλιογραφία είναι γνωστές αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης στο δακτύλιο των φουρανίων. Μάλιστα, οι ενώσεις αυτές παρουσιάζονται πιο δραστικές απ' ό,τι οι βενζολικοί δακτύλιοι όσον αφορά την HAY. Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε η αντίδραση παγίδευσης του ιμινιακού κατιόντος του αζαφουλερενίου από φουρανικούς δακτυλίους.

Οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν είναι οι ήδη γνωστές από τις αντίστοιχες αντιδράσεις του αζαφουλερενίου με τους ενεργοποιημένους βενζολικούς δακτυλίους.¹²⁸ Δηλαδή, αζαφουλερένιο μαζί με 40 ισοδύναμα *p*-TsOH και 2000 ισοδύναμα φουρανίου διαλύθηκαν σε ποσότητα ODCB. Το διάλυμα υπό συνεχή, αργή ροή αέρα, θερμάνθηκε στους 150 °C και η αντίδραση παρακολουθήθηκε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC). Το πρακτικό πρόβλημα που υπάρχει στο συγκεκριμένο σύστημα είναι το εξαιρετικά χαμηλό σημείο ζέσης του φουρανίου (σ. ζ. 32 °C) που έχει ως αποτέλεσμα τη γρήγορη εξάτμιση αυτού από το μίγμα της αντίδρασης. Έτσι, ενώ αρχικά η αντίδραση, όπως δείχνει η HPLC ανάλυση, προχωρά δίνοντας κάποιο προϊόν, πολύ γρήγορα η συγκέντρωση του φουρανίου στο διάλυμα ελαττώνεται οπότε παύει και ο σχηματισμός του παραγώγου. Εδώ, να αναφέρουμε ότι, υπό τις ίδιες συνθήκες, είναι γνωστή η αντίδραση του ιμινιακού κατιόντος του αζαφουλερενίου με την ακετόνη (ενολοποιήσιμη κετόνη),^{156a} η οποία είναι επίσης πολύ πτητική ένωση. Πιθανότατα, στην περίπτωση αυτή η αντίδραση με το ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου πραγματοποιείται ταχύτατα ώστε η ακετόνη δεν προλαβαίνει να διαφύγει του διαλύματος. Στην περίπτωση του φουρανίου αυτό δεν ισχύει.

Στη συνέχεια, η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο προκειμένου να περιοριστεί η εξάτμιση του φουρανίου από το διάλυμα. Μίγμα αντίδρασης, λοιπόν, που παρασκευάστηκε όπως παραπάνω τοποθετήθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο και στο διάλυμα διαβιβάστηκε ρεύμα αέρα για 30 λεπτά ώστε να

κορεστεί σε οξυγόνο και άζωτο. Τέλος, προστέθηκε το φουράνιο και το αυτόκλειστο βυθίστηκε σε ελαιόλουτρο στους 150 °C. Η πρόοδος της αντίδρασης παρακολούθηθηκε με HPLC, όμως, πάλι αυτή έδειξε ότι προχωράει μέχρι κάποιο σημείο πέραν του οποίου δε σχηματίζεται άλλο προϊόν. Στη συγκεκριμένη περίπτωση αυτό μπορεί να οφείλεται τόσο στην απομάκρυνση του φουρανίου από το διάλυμα, καθώς παρατηρήθηκε οπτικά ότι το μεγαλύτερο κλάσμα του φουρανίου πέρασε στην αέρια φάση του αυτόκλειστου δοχείου, όσο και στο ότι κατά τη θέρμανση δεν υπήρχε ροή αέρα μέσα στο μίγμα της αντίδρασης. Έτσι, καταφύγαμε στη χρήση 2-αλκυλο-υποκατεστημένων φουρανίων με μεγαλύτερα σημεία ζέσης ώστε να αποφύγουμε τα προβλήματα που συζητήσαμε παραπάνω.

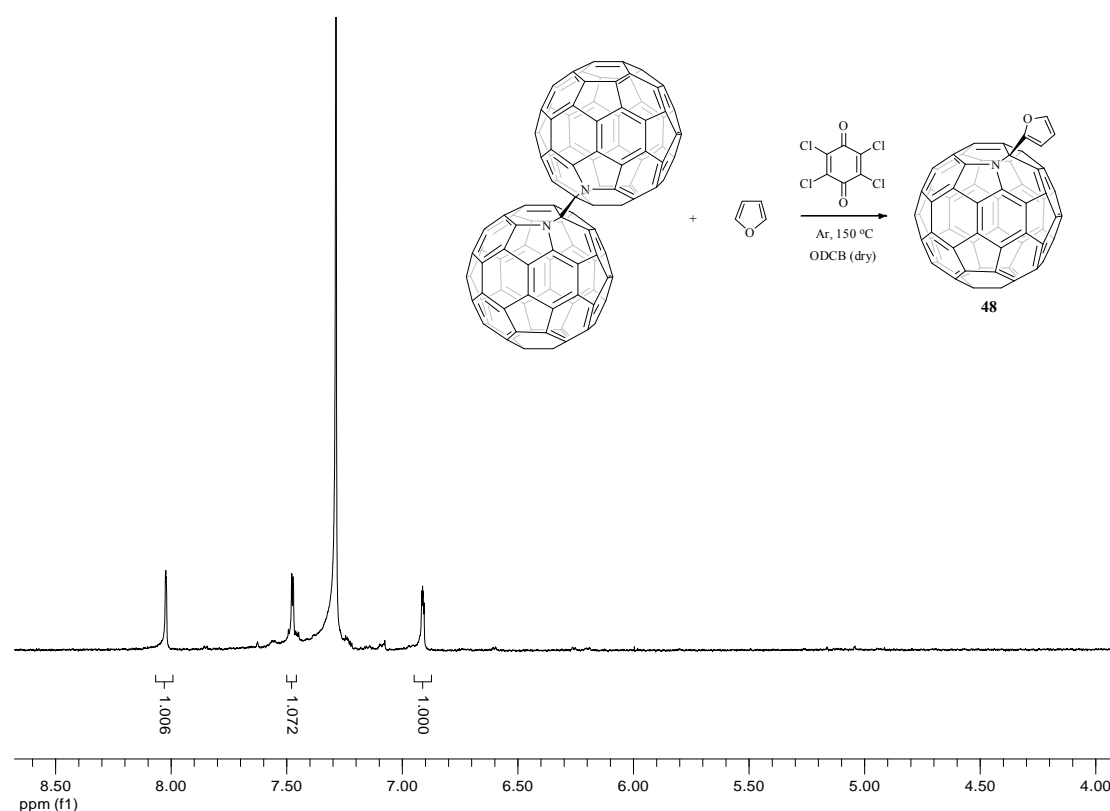
Η σύνθεση των φουρανίων αυτών πραγματοποιήθηκε εύκολα ξεκινώντας από το μη υποκατεστημένο φουράνιο, σύμφωνα με την πορεία του παρακάτω σχήματος:



Σχήμα 78 : Η σύνθεση των 2-αλκυλο-υποκατεστημένων φουρανίων.

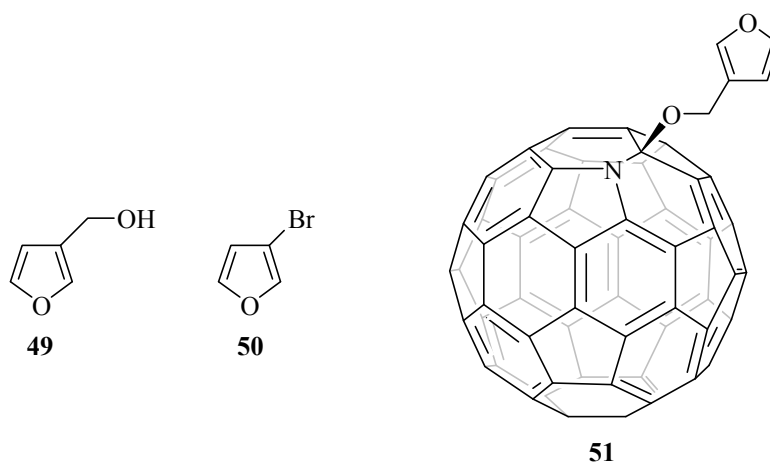
Το 2-βουτυλο-φουράνιο και το 2-εξυλο-φουράνιο που συντέθηκαν έχουν σημεία ζέσης γύρω στους 150 °C και 190 °C, αντίστοιχα. Ακολουθώντας, το κάθε φουράνιο υποβλήθηκε μαζί με το αζαφουλερένιο στις αρχικές πειραματικές συνθήκες. Λόγω του υψηλού σημείου ζέσης τους, το ενδεχόμενο να διαφύγουν γρήγορα από το διάλυμα χωρίς να δώσουν αντίδραση αποκλείεται. Οι αντιδράσεις ελέγχθησαν με HPLC. Το αζαφουλερένιο καταναλώνεται σταδιακά χωρίς όμως να δίνει κάποιο παράγωγο σε σημαντικό ποσοστό. Μετά την εξαφάνιση όλου του (C₅₉N)₂, το μίγμα κάθε αντίδρασης διαχωρίστηκε με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO₂, toluene). Οι κορυφές των πιθανών προϊόντων, στο HPLC δεν έχουν σημαντική ένταση. Τα κλάσματα από την κολώνα συλλέχθηκαν και απομακρύνθηκαν όλοι οι διαλύτες σε κενό αντλίας. Στο τέλος, έμεινε ένα παχύρρευστο σκουρόχρωμο υγρό. Το φάσμα ¹H NMR του υγρού αυτού, έδειξε ότι υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες τα φουράνια έχουν υποστεί πολυμερισμό χωρίς να δίνουν την επιθυμητή αντίδραση με το ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου.

Στη συνέχεια, επιχειρήσαμε τις παραπάνω αντιδράσεις προσθέτοντας αυτή τη φορά 29 ισοδύναμα τετραχλωρο-1,4-βενζοκινόνης, αντί *p*-TsOH και O₂, σε διάλυμα αζαφουλερενίου και 2000 ισοδυνάμων φουρανίου, σε ξηρό ODCB. Το προκύπτον μίγμα θερμάνθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο στους 150 °C. Η αντίδραση ελέγχθηκε με HPLC, όπου διαπιστώθηκε ο σχηματισμός ενός κύριου προϊόντος. Μετά την κατανάλωση σχεδόν όλου του διμερούς, το μίγμα διαχωρίστηκε με κολώνα χρωματογραφίας (SiO₂, toluene) οπότε και απομονώθηκε το κύριο προϊόν της αντίδρασης. Αυτό ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία ¹H NMR και βρέθηκε ότι είναι το προϊόν της ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης στη θέση 2 του δακτυλίου του φουρανίου από το ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου (**48**, Σχήμα 79). Η απόδοση της αντίδρασης είναι πολύ μικρή (< 10%) πράγμα που πιθανώς οφείλεται και πάλι στη διαφυγή του φουρανίου από το διάλυμα κατά τη θέρμανση. Στο Σχήμα 79 παρουσιάζεται και το φάσμα ¹H NMR του παραγώγου **48** το οποίο εμφανίζει τρεις μόνο κορυφές που αντιστοιχούν στα τρία πρωτόνια του φουρανικού δακτυλίου.



Σχήμα 79 : Αντίδραση του (C₅₉N)₂ με το φουράνιο παρουσία chloranil και φάσμα ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃/CS₂) του προϊόντος **48**.

Παρόμοια αντίδραση πραγματοποιήθηκε και με το εμπορικά διαθέσιμο 2-μεθυλοφουράνιο, η οποία οδήγησε στο αντίστοιχο παράγωγο, σε απόδοση επίσης χαμηλή. Όταν χρησιμοποιήθηκε το 2-βουτυλο-φουράνιο ως πυρηνόφιλο, το διμερές καταναλώθηκε χωρίς να οδηγήσει σε σχηματισμό κάποιου παραγώγου. Το 2-βουτυλο-φουράνιο πολυμερίζεται και πάλι. Τέλος, δοκιμάστηκε η δραστηριότητα του φουρανίου **49** καθώς και του 3-βρωμο-φουρανίου **50** (Σχήμα 80). Το φουράνιο **49** οδήγησε αποκλειστικά στο σχηματισμό του παράγωγου **51** (Σχήμα 80), που προκύπτει από την πυρηνόφιλη προσθήκη του οξυγόνου της υδροξυλομάδας, στο ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου. Από την άλλη, το 3-βρωμο-φουράνιο παρέμεινε αδρανές, πράγμα αναμενόμενο αφού ο δακτύλιος του είναι απενεργοποιημένος λόγω του -I επαγωγικού φαινομένου του βρώμιου.

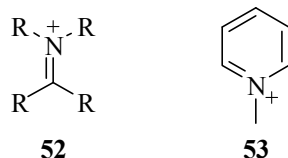


Σχήμα 80 : Τα φουράνια **49** και **50** και η δομή του παραγώγου **51**.

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥ ΙΜΙΝΙΑΚΟΥ ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ C₅N⁺ ΚΑΙ
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΠΛΟΥΣΙΩΝ ΑΡΕΝΙΩΝ.**

Η αντίδραση κατά την οποία ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδά από ένα κατειλημμένο μοριακό τροχιακό του ενός αντιδρώντος σε ένα κενό τροχιακό του άλλου, ώστε σχηματίζεται ένα ριζικό ιοντικό ζεύγος, ονομάζεται αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίου.¹⁶¹ Στις αντιδράσεις αυτές, το ένα ή και τα δύο μόρια, βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση με αποτέλεσμα να επιδεικνύουν αυξημένες οξειδωτικές ή/και αναγωγικές ιδιότητες. Σε αυτή τη διαδικασία, αρχικά δε δημιουργούνται ούτε καταστρέφονται δεσμοί, αλλά επάγεται μια σημαντική αλλαγή στη χημική δραστηριότητα των μορίων που συμμετέχουν. Συνήθως, πριν τη μεταφορά του ηλεκτρονίου προηγείται ο σχηματισμός ενός «χαλαρού» συμπλόκου, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ως μια διαμοριακή ένωση μεταξύ των δύο μορίων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Η μεταφορά του ηλεκτρονίου στη συνέχεια, δημιουργεί ένα ζεύγος ιοντικών ριζών οι οποίες, ανάλογα με την πολικότητα του διαλύτη, μπορούν είτε να παραμείνουν ως ένα στενά συνδεδεμένο ζεύγος, είτε να χωρίσουν σε δύο ελεύθερες ιοντικές ρίζες. Στην περίπτωση που η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο μορίων πριν τη μεταφορά του ηλεκτρονίου είναι αρκετά ισχυρή, τότε από το αρχικό «χαλαρό» σύμπλοκο σχηματίζεται ένα νέο ενδιάμεσο με ισχυρή ενέργεια πρόσδεσης (5-20 kcal/mol) και μεγάλη διπολική ροπή, που μπορεί να έχει αρκετό χρόνο ζωής και ονομάζεται exciplex.

Τα ιμινιακά κατιόντα (**52**) και τα ετεροαρωματικά τους ανάλογα (**53**) είναι ενώσεις με ενδιαφέρουσες ηλεκτρονικές ιδιότητες και αποτελούν δραστικά ενδιάμεσα σε πολλές συνθετικές πορείες (Σχήμα 81). Οι αντιδράσεις φωτοεπαγόμενης αναγωγής των ιμινιακών κατιόντων από ουδέτερους δότες ηλεκτρονίων οδηγούν στη δημιουργία σταθεροποιημένων α-αμινο ριζών,¹⁶² οι οποίες μπορούν να πάρουν μέρος σε τυπικές αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, όπως για παράδειγμα στη δημιουργία δεσμών C-C.



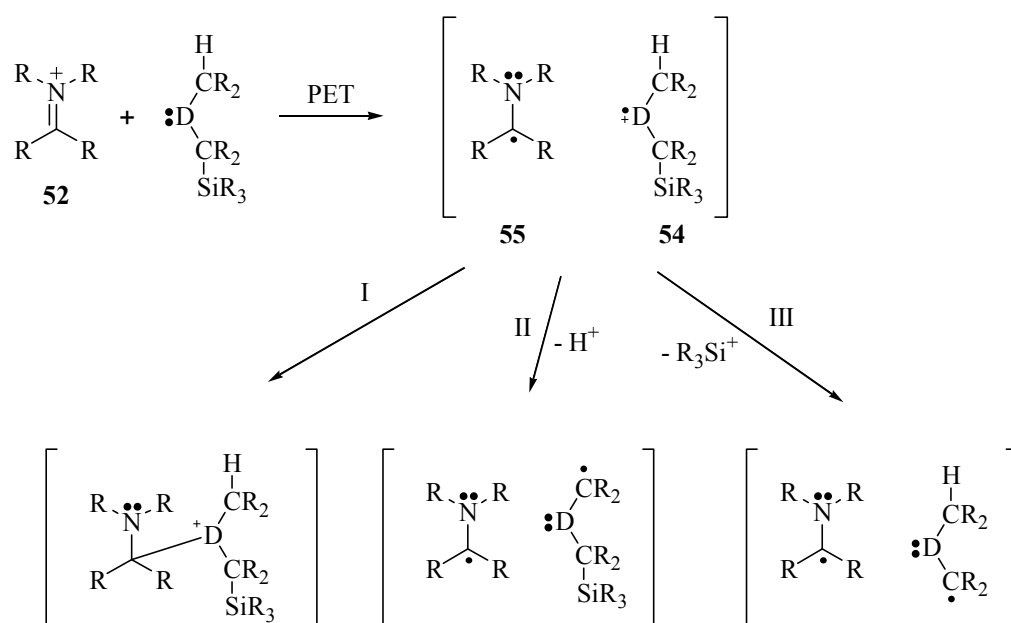
Σχήμα 81 : Ιμινιακά κατιόντα και τα ετεροαρωματικά τους ανάλογα.

Οι αντιδράσεις φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίου (photoinduced electron transfer - PET) μεταξύ ιμινιακών κατιόντων και ουδέτερων δοτών ηλεκτρονίου, πραγματοποιούνται κυρίως σε πολικούς διαλύτες είτε με διέγερση του ιμινιακού κατιόντος είτε με διέγερση του δότη (Σχήμα 82). Το ριζικό κατιόν **54** και η ουδέτερη α -αμινο ρίζα **55** που δημιουργούνται, μπορούν στη συνέχεια να αντιδράσουν με διάφορους τρόπους όπως:

I) απ' ευθείας σύζευξη μεταξύ τους,

II) αποπρωτονίωση του κατιόντος **54** σε α θέση, και

III) σε περίπτωση που το κατιόν **54** φέρει έναν α -τριαλκυλσίλλυλο ή τριαλκυλκασσίτερο υποκαταστάτη, αποχώρηση της ομάδας R_3Si- ή R_3Sn- με τη μορφή κατιόντος.

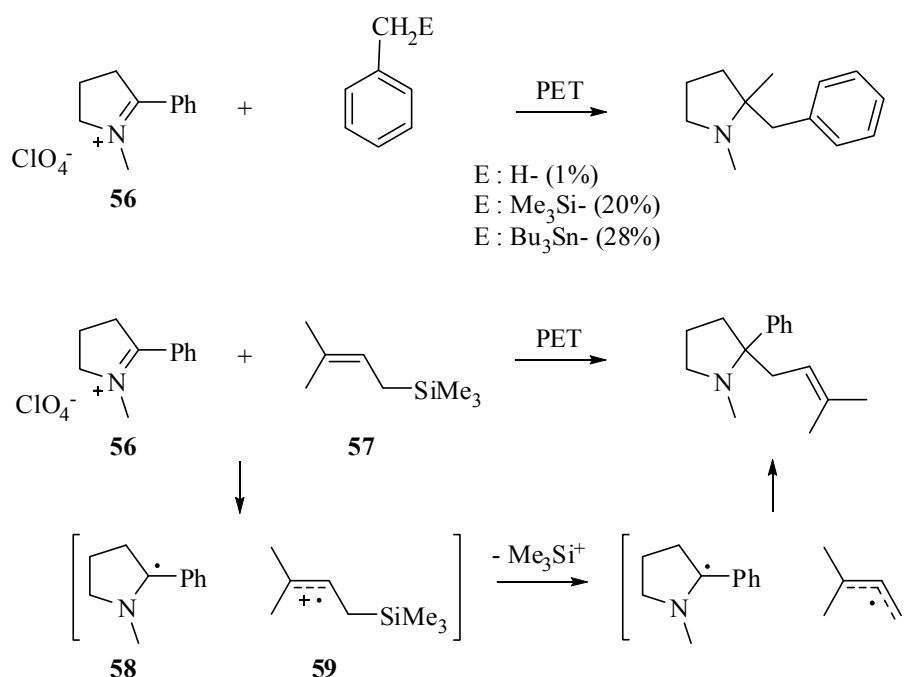


Σχήμα 82 : Πιθανές αντιδράσεις των ενδιάμεσων **54** και **55** κατά την φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ ιμινιακών κατιόντων και ουδέτερων δοτών ηλεκτρονίου.

Η αποτελεσματικότητα των παραπάνω αντιδράσεων μειώνεται από την ύπαρξη ανταγωνιστικών αντιδράσεων ελευθέρων ριζών (αποσπάσεις ατόμων H, διμερισμοί, κ.α.) των ριζικών ενδιάμεσων που διαχέονται από τον κλωβό του διαλύτη του αρχικού ζεύγους. Όταν, όμως, οι PET αντιδράσεις πραγματοποιούνται ενδομοριακά,

δηλαδή τόσο το ιμινιακό κατιόν όσο και ο δότης ηλεκτρονίου βρίσκονται στο ίδιο μόριο, οι ανταγωνιστικές αντιδράσεις περιορίζονται σημαντικά με αποτέλεσμα οι διεργασίες μεταξύ των δύο κέντρων της αντίδρασης να είναι πιο αποτελεσματικές.

Στη βιβλιογραφία, οι αντιδράσεις φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίου ανάμεσα σε ιμινιακά κατιόντα και ηλεκτρονιακά πλούσια αρένια¹⁶³ (βενζυλοσιλάνια και βενζυλοστανάνια) ή αλλυλο-υποκατεστημένες πυριτικές ενώσεις¹⁶⁴ έχουν μελετηθεί εκτεταμένα από τον Mariano (Σχήμα 83).¹⁶⁵ Για παράδειγμα, ο μηχανισμός που έχει προταθεί για την αντίδραση ανάμεσα στο ιμινιακό κατιόν **56** και το αλλυλοσιλάνιο **57**, περιλαμβάνει αρχικά το σχηματισμό της ρίζας **58** και του ριζικού κατιόντος **59**, αποσιλυλίωση του ενδιάμεσου β-σιλλο-καρβοκατιόντος **59** στη συνέχεια, και τέλος, σύζευξη της σχηματιζόμενης αλλυλικής ρίζας με την α-αμινο-βενζυλική ρίζα **58**.¹⁶⁴

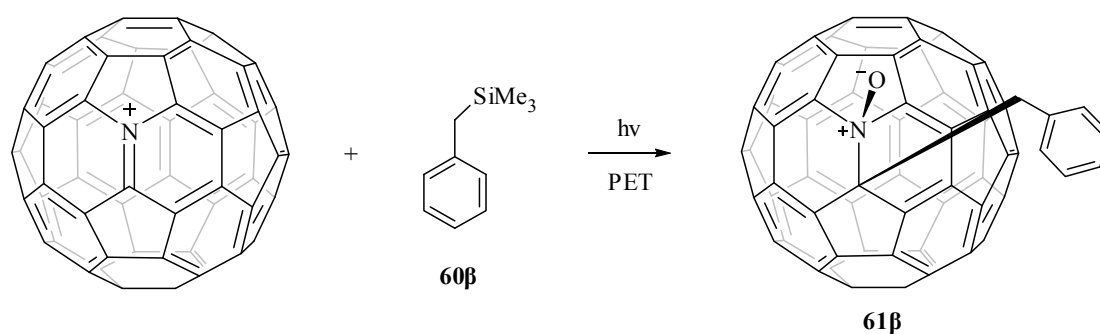


Σχήμα 83 : PET αντιδράσεις ιμινιακών κατιόντων με ηλεκτρονιακά πλούσια αρένια και αλλυλο-υποκατεστημένες πυριτικές ενώσεις.

Επίσης, πρόσφατα ο Yoshida και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν μια σειρά αντιδράσεων «πισίνας» *N*-ακυλο-υποκατεστημένων ιμινιακών κατιόντων (*N*-acyliminium ion pool), τα οποία παρασκεύασαν ηλεκτροχημικά, με βενζυλοσιλάνια.¹⁶⁶ Ο μηχανισμός που πρότειναν, αφορά πάλι μεταφορά ηλεκτρονίου

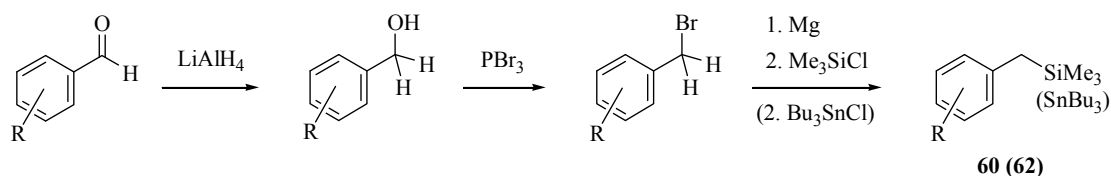
αρχικά από το βενζυλοσιλάνιο στο ιμινιακό κατιόν και αποσιλυλίωση του σχηματιζόμενου ριζικού κατιόντος στη συνέχεια.

Στο εργαστήριο έχει πραγματοποιηθεί παλιότερα μελέτη της φωτοχημικής δραστηρότητας του ιμινιακού κατιόντος του αζαφουλερενίου με το βενζυλοτριμεθυλοσιλάνιο **60β** (Σχήμα 84). Από την αντίδραση αυτή σχηματίστηκε το παράγωγο **61β**,¹⁶⁷ το οποίο προέκυψε από μια φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίου ανάμεσα στο $C_{59}N^+$ και το υπόστρωμα **60β**, σύμφωνα με τα όσα έχουμε συζητήσει παραπάνω.



Σχήμα 84 : Αντίδραση φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίου ανάμεσα στο $C_{59}N^+$ και το βενζυλοτριμεθυλοσιλάνιο **60β**.

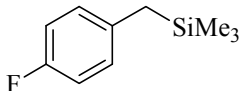
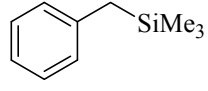
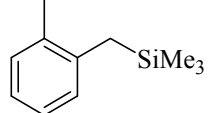
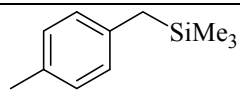
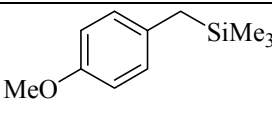
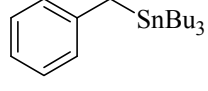
Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής μελετήθηκε η φωτοχημική συμπεριφορά του ιμινιακού κατιόντος του αζαφουλερενίου σε μια σειρά υποκατεστημένων βενζυλοτριμεθυλοσιλανίων (**60**) και στο βενζυλοτριβουτυλοισταννάνιο **62** ($R = H$). Τα υποστρώματα αυτά παρασκευάστηκαν ξεκινώντας από τις αντίστοιχες υποκατεστημένες βενζαλδεΐδες σύμφωνα με την πορεία που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 85 : Η σύνθεση των υποστρωμάτων **60** και **62**.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα δυναμικά οξείδωσης των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Όσο χαμηλότερο είναι το δυναμικό οξείδωσης για κάποιο βενζυλοσιλάνιο, τόσο πιο αποτελεσματική είναι και η αντίδραση αυτού με τα απλά ιμινιακά κατιόντα.¹⁶⁶ Γενικά, τα βενζυλοστανάνια έχουν χαμηλότερα δυναμικά οξείδωσης από τα αντίστοιχα σιλάνια, γι' αυτό είναι και πιο δραστικά στις αντιδράσεις τους με τα ιμινιακά κατιόντα.

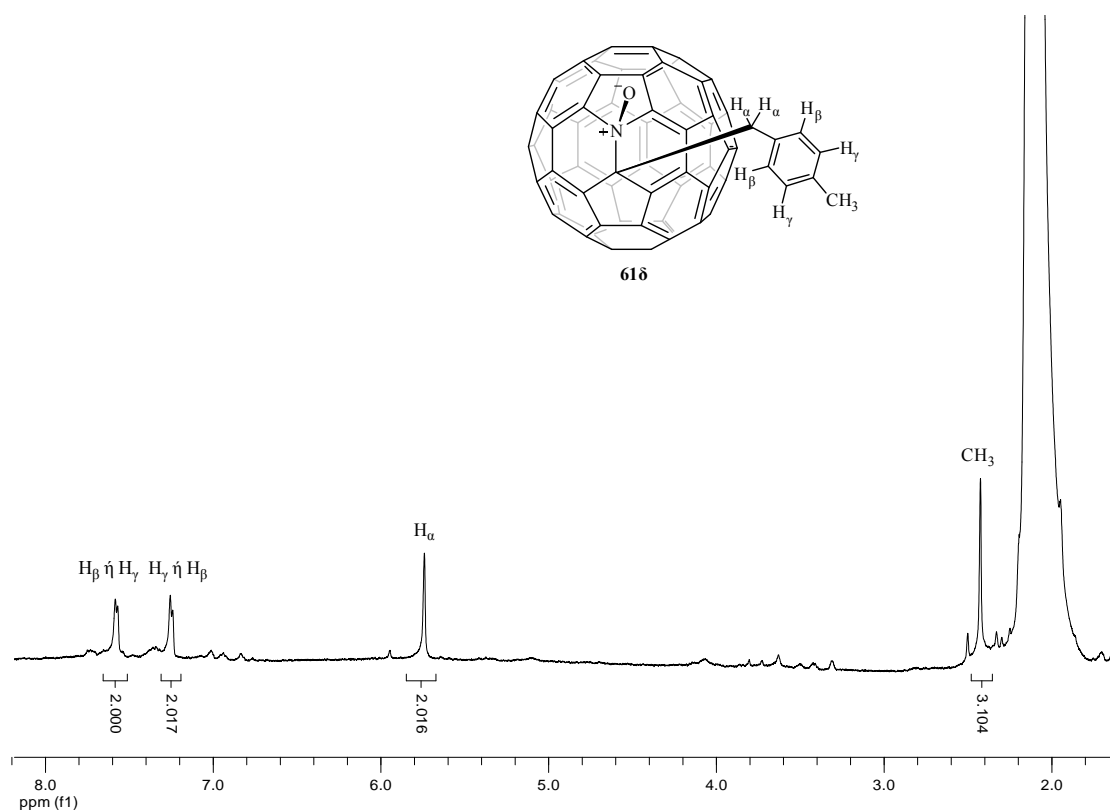
Πίνακας 5. Δυναμικά οξείδωσης των βενζυλοσιλανίων **60** και του βενζυλοστανανίου **62**.^a

Υπόστρωμα	Δυναμικό Οξείδωσης (V) ^β
 60α	1.68
 60β	1.68
 60γ	1.62
 60δ	1.55
 60ε	1.37
 62	1.24
^a Από την αναφορά 166. ^β Χρησιμοποιώντας το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (SCE) σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς.	

Για τη μελέτη των αντιδράσεων φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίου, η παραγωγή του $C_{59}N^+$ έγινε φωτοχημικά από το διμερές $(C_{59}N)_2$. Οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν ήταν ήδη γνωστές¹⁶⁷ και αναφέρονται με λεπτομέρεια στο πειραματικό μέρος της παρούσας διατριβής. Αρχικά, μελετήσαμε τη

δραστηριότητα του υποστρώματος **60a** με το ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου. Η παρακολούθηση της αντίδρασης με HPLC έδειξε ότι το διμερές καταναλώνεται σταδιακά χωρίς όμως να οδηγεί στο σχηματισμό κάποιου παραγώγου σε ποσοστό που να επιτρέπει την απομόνωση και το χαρακτηρισμό του. Το αποτέλεσμα αυτό είναι λίγο ως πολύ αναμενόμενο μια και το σιλάνιο **60a**, με βάση το δυναμικό οξειδωσης του, είναι ελάχιστα δραστικό με ιμινιακά κατιόντα.

Στη συνέχεια, εξετάστηκαν τα σιλάνια **60γ** και **60δ**. Οι αντιδράσεις προχώρησαν κανονικά δίνοντας τα αντίστοιχα παράγωγα **61γ** και **61δ** σε σχετικά χαμηλές αποδόσεις. Επίσης, η διαλυτότητα των παραγώγων αυτών σε διαλύτες όπως ο διθειάνθρακας και το χλωροφόρμιο ήταν αρκετά μικρή. Παρακάτω παρουσιάζεται το φάσμα ^1H NMR του παραγώγου **61δ**.



Σχήμα 86 : Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, ακετόνη- d_6 /CS $_2$) του παραγώγου **61δ**.

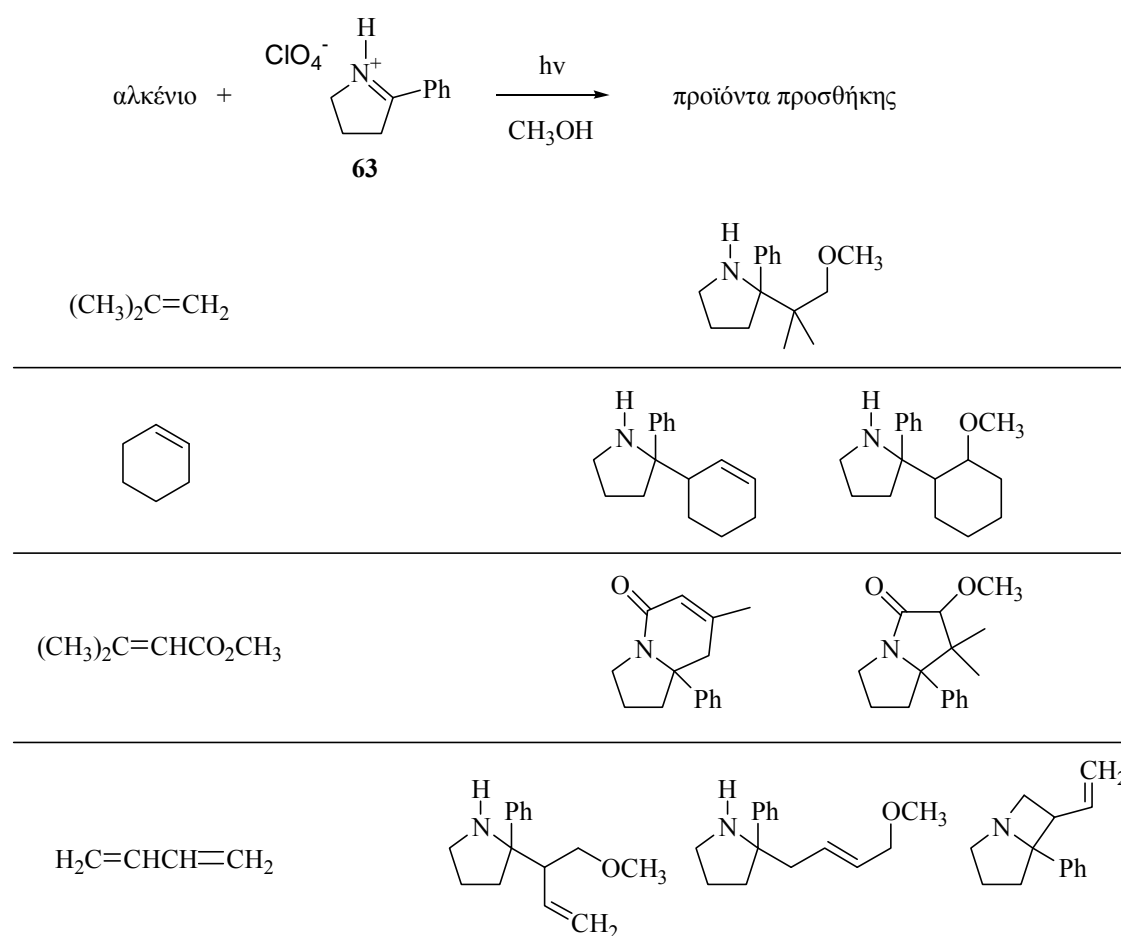
Τέλος, εξετάστηκε κατά πόσο τα υποστρώματα **60ε** και **62** δίνουν την επιθυμητή PET αντίδραση με το ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου. Με βάση τις τιμές των δυναμικών οξειδωσης τους που φαίνονται στον Πίνακα 5, τα υποστρώματα αυτά αναμενόταν να αντιδράσουν εύκολα, δίνοντας τα αντίστοιχα παράγωγα **61ε** και **61β**

(το **62** και το σιλάνιο **60β** δίνουν το ίδιο παράγωγο), σε αποδόσεις μάλιστα, υψηλότερες από τα **61γ** και **61δ**. Παρ' όλα αυτά όμως, στα HPLC των αντιδράσεων που πραγματοποιήθηκαν δεν ανιχνεύθηκαν ούτε ίχνη από τα επιθυμητά παράγωγα. Η αποτυχία των πειραμάτων αυτών, οφείλεται ακριβώς στα υψηλά δυναμικά οξειδωσης των συγκεκριμένων υποστρωμάτων που μπορούν πολύ εύκολα να χάσουν ένα ηλεκτρόνιο. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι φωτόλυση διαλυμάτων του C_{60} που περιέχουν βενζυλοτριαικυλοσταννάνια του τύπου **62**, οδηγεί στη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το **62** στο φουλερενικό σκελετό σχηματίζοντας, με τον τρόπο αυτό, το ριζικό ανιόν του C_{60} ($C_{60}^{\bullet-}$).¹⁶⁸ Στην περίπτωση του αζαφουλερενικού σκελετού, παρόμοια αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίου συμβαίνει, όχι επιλεκτικά στο κομμάτι του ιμινιακού κατιόντος της σφαίρας, αλλά σε οποιοδήποτε σημείο αυτής οδηγώντας σε σχηματισμό μίγματος προϊόντων που ήταν αδύνατο να ταυτοποιηθούν.

Για το υπόστρωμα **62** πραγματοποιήθηκε και η θερμική αντίδραση με το κατιόν $C_{59}N^+$ προκειμένου να απομονωθεί το προϊόν της ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης, σε αντιστοιχία με ήδη γνωστή αντίδραση για το **60β**.¹⁶⁶ Θέρμανση του μίγματος της αντίδρασης στους 150 °C οδήγησε σε σταδιακή κατανάλωση του $(C_{59}N)_2$ χωρίς όμως να έχουμε σχηματισμό κάποιου παραγώγου, πιθανότατα για το λόγο που αναφέρθηκε παραπάνω.

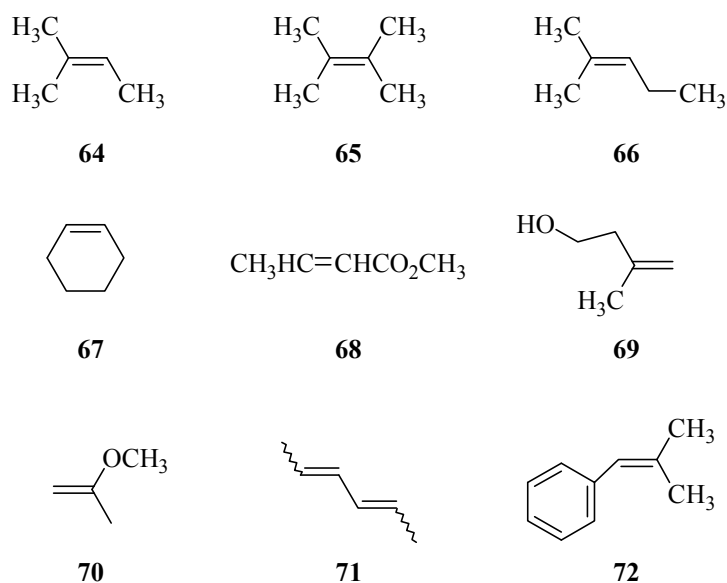
**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΡΕΤ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥ C₅₉N⁺ ΚΑΙ ΑΠΛΩΝ
ΑΛΚΕΝΙΩΝ. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΕΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ
ΑΖΑΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟΥ.**

Στη βιβλιογραφία, είναι επίσης ευρύτατα γνωστές αντιδράσεις φωτοχημικής προσθήκης απλών αλκενίων σε ιμινιακά κατιόντα.¹⁶⁹ Συγκεκριμένα, ο καθηγητής Mariano και οι συνεργάτες του έχουν αναφέρει ότι ακτινοβόληση μεθανολικών διαλυμάτων που περιέχουν το αλάτι **63** και αλκένια όπως το ισοβουτένιο, το κυκλοεξένιο, ο 3-μεθυλο-2-βουτενικός μεθυλεστέρας ή το 1,3-βουταδιένιο, οδηγεί σε σχηματισμό των αντίστοιχων προϊόντων προσθήκης που φαίνονται στο Σχήμα 87. Ο μηχανισμός που πρότειναν για τις αντιδράσεις αυτές, στο πρώτο βήμα περιλαμβάνει μια φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίου από το π-σύστημα του αλκενίου στην απλή διεγερμένη κατάσταση του ιμινιακού κατιόντος.



Σχήμα 87 : Φωτοχημικές αντιδράσεις προσθήκης ιμινιακών κατιόντων με ολεφίνες.

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, με σκοπό τη σύνθεση και απομόνωση νέων παραγώγων του αζαφουλερενίου, μελετήθηκε η αντίδραση φωτοχημικής προσθήκης των ολεφινών **64-72**, που φαίνονται στο Σχήμα 88, στο ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου. Η πειραματική διαδικασία είναι η ίδια με αυτή που ακολουθήθηκε παραπάνω με τα αρένια: το $C_{59}N^+$ παρήχθη φωτοχημικά σε διάλυμα ODCB παρουσία *p*-TsOH και ατμοσφαιρικού οξυγόνου.

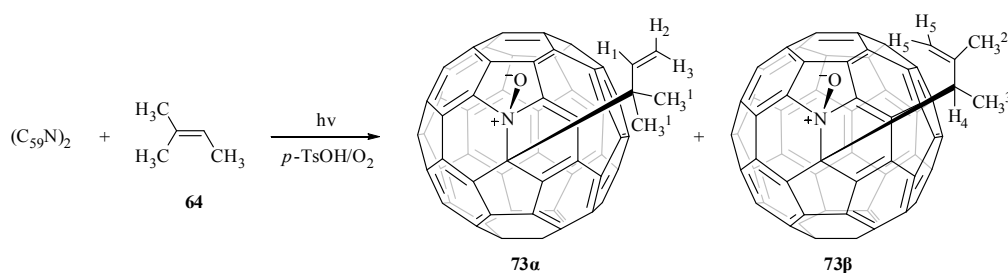


Σχήμα 88 : Τα αλκένια **64-72**.

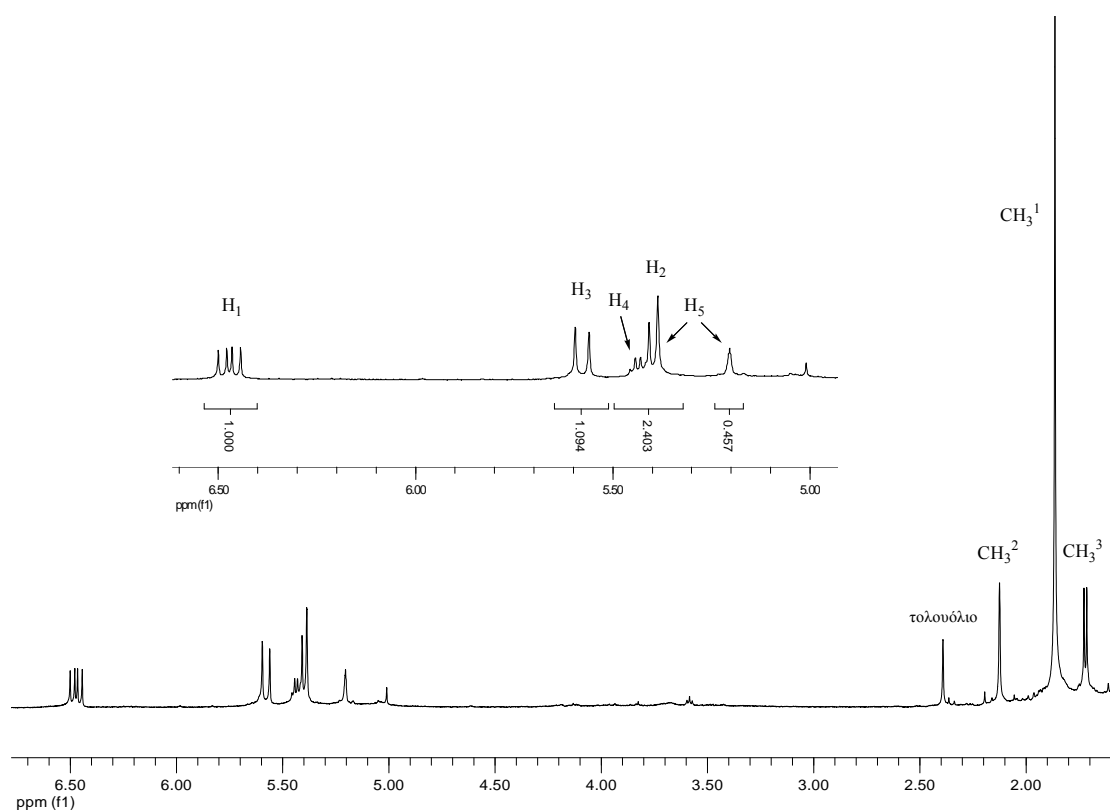
Η φωτοχημική αντίδραση του αζαφουλερενίου με το υπόστρωμα **64** έδωσε κυρίως μια καινούρια κορυφή στο HPLC, αποκαλύπτοντας έτσι το σχηματισμό ενός νέου παραγώγου του αζαφουλερενίου. Το παράγωγο αυτό, αρχικά απομονώθηκε από το διάλυμα της αντίδρασης με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO_2 , toluene) και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε περαιτέρω καθαρισμός αυτού με ημιπαρασκευαστική HPLC κολώνα (Cosmosil 5mPBB, 10x250 mm). Η ίδια διαδικασία απομόνωσης ακολουθήθηκε και για τα υπόλοιπα παράγωγα του αζαφουλερενίου που θα αναφερθούν στη συνέχεια.

Το νέο παράγωγο που προέκυψε από την αντίδραση του αλκενίου **64** με το $(C_{59}N)_2$, ταυτοποιήθηκε με τη βοήθεια φασματοσκοπίας ^1H NMR καθώς και πειραμάτων ^1H - ^1H COSY και HMQC και βρέθηκε ότι αποτελεί μίγμα των δύο ισομερών **73a** και **73b** (αναλογίας $\sim 2.2/1$), που φαίνονται στο Σχήμα 89. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται επίσης και το φάσμα ^1H NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) του μίγματος

αυτού. Τα δύο βινυλικά συστήματα εμφανίζονται στην περιοχή του φάσματος από τα 5.1 έως τα 6.6 ppm. Το H₁ πρωτόνιο του παραγώγου **73a** απορροφά στα 6.47 ppm σε μια διπλή της διπλής κορυφή, λόγω της σχάσης του από τα geminal πρωτόνια H₂ ($J_{\text{cis}} = 10.5$ Hz) και H₃ ($J_{\text{trans}} = 17.5$ Hz). Τα H₂ και H₃ πρωτόνια με τη σειρά τους, εμφανίζονται σε δύο διπλές κορυφές στα 5.40 ($J_{\text{cis}} = 10.5$ Hz) και 5.58 ppm ($J_{\text{trans}} = 17.5$ Hz) αντίστοιχα, λόγω της σχάσης τους από το H₁. Το σύστημα που μόλις περιγράψαμε, αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα κορυφών τριών βινυλικών πρωτονίων που βρίσκονται σε ένα μονοϋποκατεστημένο διπλό δεσμό. Από την άλλη, τα δύο βινυλικά H₅ geminal πρωτόνια του παραγώγου **73β**, εμφανίζονται σε δύο απλές κορυφές εκ των οποίων η μία απορροφά στα 5.20 ppm ενώ η άλλη αλληπικαλύπτεται με την κορυφή του H₂ πρωτονίου. Το αλλυλικό πρωτόνιο H₄ του παραγώγου **73β**, παρουσιάζεται σε μια τετραπλή στα 5.44 ppm ($J = 6.5$ Hz), λόγω της σχάσης του από τη CH₃³ μεθυλομάδα. Το H₄ εκτός από αλλυλικό, βρίσκεται και δίπλα ακριβώς στη σφαίρα του αζαφουλερενίου οπότε υφίσταται επιπλέον αποπροστασία γι' αυτό και απορροφά στη βινυλική περιοχή του φάσματος. Τέλος, οι δύο μεθυλομάδες CH₃¹ εμφανίζονται σε μια απλή στα 1.86 ppm, η βινυλική μεθυλομάδα CH₃² επίσης εμφανίζει μια απλή που απορροφά στα 2.12 ppm, ενώ η CH₃³ μεθυλομάδα συντονίζεται στα 1.72 ppm και λόγω της σχάσης από το H₄ έχει τη μορφή διπλής κορυφής ($J = 6.5$ Hz).

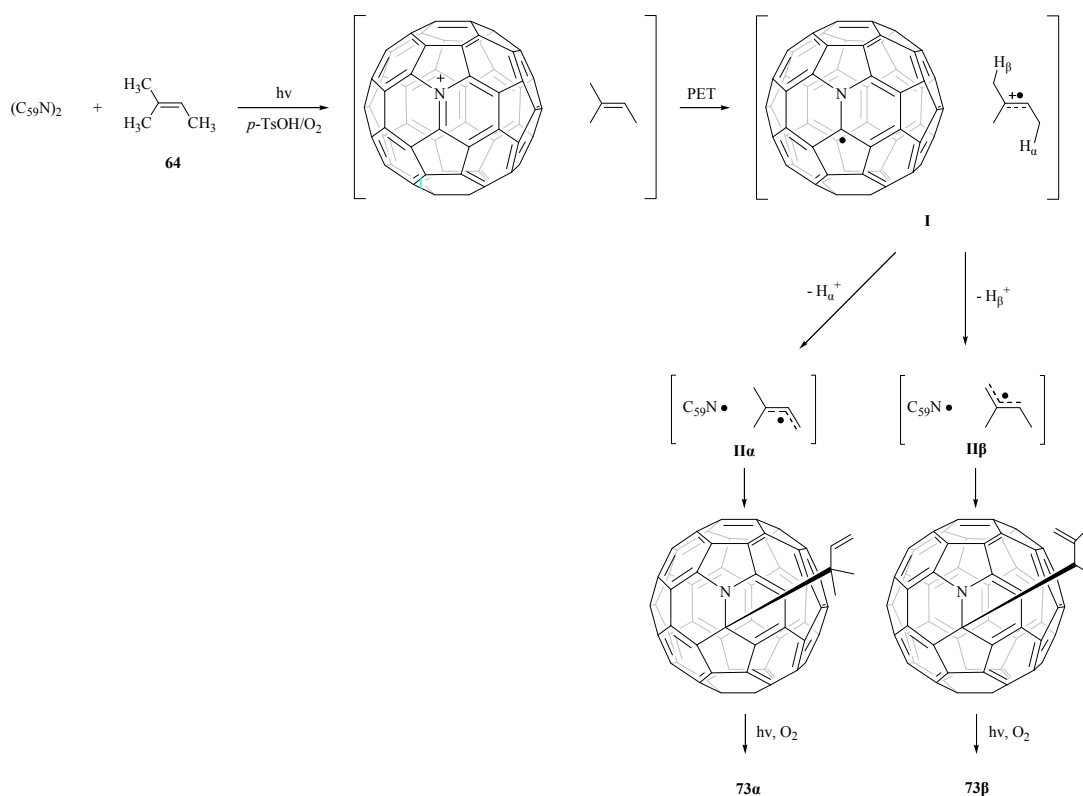


Σχήμα 89 : Φωτοχημική αντίδραση του υποστρώματος **64** με το ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου.



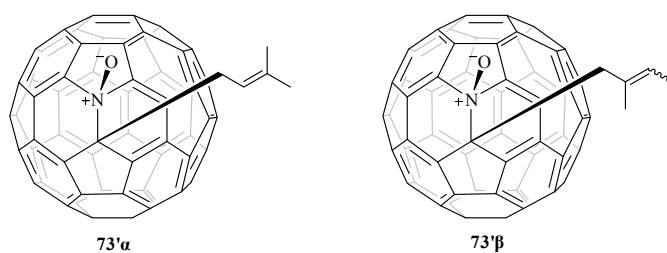
Σχήμα 90 : Φάσμα ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃/CS₂) των προϊόντων **73a** και **73b**.

Ο προτεινόμενος μηχανισμός της παραπάνω αντίδρασης, με βάση τον οποίο εξηγείται ο σχηματισμός των δύο ισομερών προϊόντων, παρουσιάζεται παρακάτω (Σχήμα 91) και είναι σε συμφωνία με ότι έχουμε αναφέρει ως τώρα για τις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου σε ιμινιακά κατιόντα, με μία όμως σημαντική διαφοροποίηση που θα αναφέρουμε στη συνέχεια. Αρχικά λοιπόν, η φωτοεπαγόμενη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου (PET) από τον π -δεσμό του αλκενίου στο C₅₉N⁺ σχηματίζει το θετικά φορτισμένο ριζικό ζεύγος **I**. Στη συνέχεια, απόσπαση του H _{α} ⁺ ή του H _{β} ⁺ πρωτονίου από το **I**, οδηγεί στο ουδέτερο ριζικό ζεύγος **IIa** ή **IIb** αντίστοιχα. Τέλος, σύζευξη των αλλυλικών ριζών στα **IIa** ή **IIb** με τη ρίζα του αζαφουλερενίου (C₅₉N[•]) και ταυτόχρονη αυτοφωτοοξειδωση των σχηματιζόμενων αζαπαραγώγων, από το οξυγόνο του διαλύματος, δίνει τα προϊόντα **73a** και **73b** που τελικά απομονώθηκαν.



Σχήμα 91 : Ο προτεινόμενος μηχανισμός της φωτοχημικής προσθήκης του αλκενίου **64** στο C₅₉N⁺.

Όπως παρατηρούμε στο παραπάνω σχήμα, τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης προέκυψαν ύστερα από σύζευξη της ρίζας C₅₉N[•] με το περισσότερο υποκατεστημένο αλλυλικό άκρο. Στο ¹H NMR φάσμα των παραγώγων δεν ανιχνεύτηκαν ούτε ίχνη από τα ισομερή παράγωγα **73'a** και **73'β** (Σχήμα 92). Το αποτέλεσμα αυτό με βάση στερεοχημικά κριτήρια δεν ήταν και τόσο αναμενόμενο. Μάλιστα, στη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι παρόμοιες συζεύξεις ανάμεσα σε α-αμινο ρίζες, που προέρχονται από ιμινιακά κατιόντα τύπου **63**, και αλλυλικές ρίζες που προέρχονται από αλλυλικά σιλάνια (R₂C=CHCH₂SiR₃), πραγματοποιούνται αποκλειστικά και μόνο από το λιγότερο υποκατεστημένο ριζικό άκρο.^{164β}



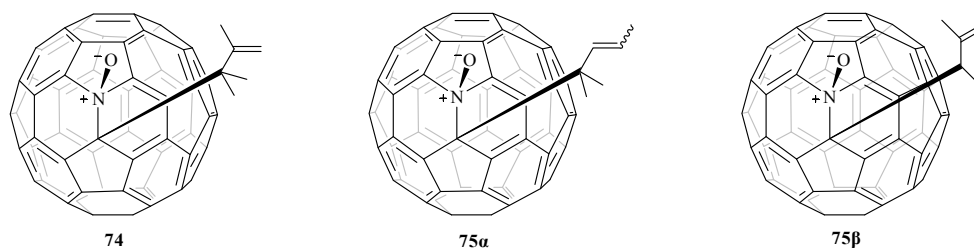
Σχήμα 92 : Τα ισομερή παράγωγα **73'a** και **73'β**.

Ο σχηματισμός των παραγώγων **73a** και **73b** οφείλεται στη μεγαλύτερη σταθερότητα μιας τριτοταγούς και μιας δευτεροταγούς ρίζας σε σχέση με μια πρωτοταγή (Σχήμα 93). Οι πρωτοταγείς ρίζες των ενδιάμεσων **IIa** και **IIb** ως λιγότερο σταθερές είναι και περισσότερο δραστικές, επομένως, με βάση τα όσα αναφέραμε στο κομμάτι της εισαγωγής για τη δραστηριότητα του φουλερενίου με ελεύθερες ρίζες, μπορούν να δράσουν χωρίς εκλεκτικότητα σε ολόκληρη τη σφαίρα του αζαφουλερενίου οδηγώντας σε προϊόντα πολλαπλής προσθήκης και όχι στα **73'a** και **73'b**. Αντίθετα, η μεγαλύτερη σταθερότητα-μικρότερη δραστηριότητα της τριτοταγούς και της δευτεροταγούς ρίζας τους επιτρέπει να δράσουν περισσότερο εκλεκτικά, στο α -αμινο ριζικό κέντρο, οδηγώντας έτσι, στα θερμοδυναμικά σταθερότερα -σε σχέση με τα προϊόντα πολλαπλής προσθήκης- παράγωγα **73a** και **73b**. Επίσης, ο σχηματισμός του **73a** σε μεγαλύτερο ποσοστό από το **73b** σχετίζεται με τη μεγαλύτερη σταθερότητα της τριτοταγούς σε σχέση με τη δευτεροταγή ρίζα. Αυτό, είτε σημαίνει ότι η αλλυλική ρίζα που περιέχει την τριτοταγή σχηματίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό (ευνοείται η απόσπαση του H_{α}^+ πρωτονίου σε σχέση με το H_{β}^+), είτε ότι η τριτοταγής δρα περισσότερο εκλεκτικά στο α -αμινο ριζικό κέντρο απ' ότι η δευτεροταγής ή και τα δύο.



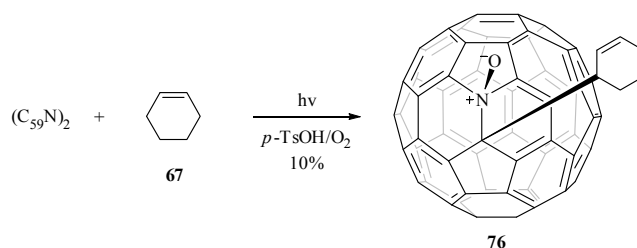
Σχήμα 93 : Δομές συντονισμού των αλλυλικών ριζών των ενδιάμεσων **IIa** και **IIb**.

Από τη φωτοχημική αντίδραση του αζαφουλερενίου με τα υποστρώματα **65** και **66**, προέκυψαν επίσης τα αντίστοιχα καινούρια παράγωγα **74**, **75a** και **75b** (Σχήμα 94). Ο μηχανισμός που προτείνεται για τις αντιδράσεις αυτές είναι ακριβώς ο ίδιος με αυτόν του Σχήματος 91. Η ολεφίνη **65** λόγω υψηλής συμμετρίας, οδήγησε στο σχηματισμό ενός μοναδικού παραγώγου (**74**), ενώ αντίθετα η **66** όμοια με την **64** έδωσε μίγμα δύο ισομερών παραγώγων (**75a**, **75b**). Τα παράγωγα του αζαφουλερενίου **73**, **74** και **75** αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα παραγώγων φουλερενίου, στα οποία ένας τόσο φτωχός διπλός δεσμός έχει αντιδράσει με τη σφαίρα.

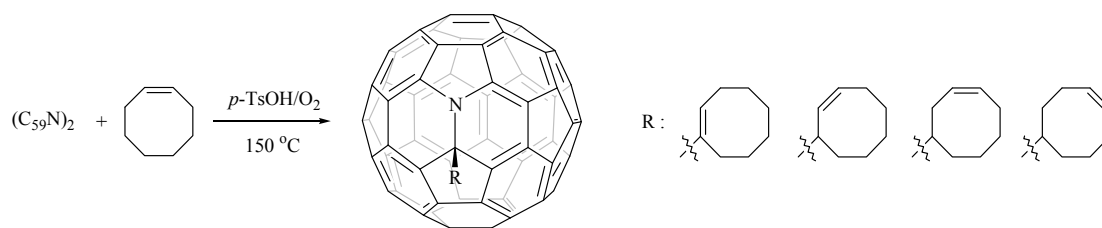


Σχήμα 94 : Οι μοριακές δομές των παραγώγων **74**, **75a** και **75b**.

Η φωτοχημική αντίδραση του $(C_{59}N)_2$ με το κυκλοεξένιο **67** έδωσε σαν μοναδικό προϊόν, σε απόδοση 10%, το παράγωγο **76** (Σχήμα 95), όπως αυτό χαρακτηρίστηκε με τη βοήθεια πειραμάτων 1H , COSY και HMQC NMR. Εδώ, να σημειώσουμε ότι από τη βιβλιογραφία¹⁵⁷ είναι γνωστή η θερμική αντίδραση του $C_{59}N^+$ με ένα άλλο κυκλοαλκένιο το κυκλοοκτένιο, η οποία λαμβάνει χώρα μέσω πυρηνόφιλης προσθήκης του κυκλοοκτενίου στο κατιόν του αζαφουλερενίου και απόσπαση ενός πρωτονίου στη συνέχεια. Η αντίδραση όμως αυτή οδήγησε σε μίγμα παραγώγων $C_{59}N$ -κυκλοοκτενίου (Σχήμα 96), που προκύπτουν από την όξινα καταλυόμενη ισομερίωση του διπλού δεσμού του δακτυλίου του αρχικού προϊόντος. Η θερμική αντίδραση του κυκλοεξενίου με το $(C_{59}N)_2$, επίσης οδήγησε σε μίγμα τριών κυρίως παραγώγων όπως έδειξε το HPLC του μίγματος αντίδρασης. Περαιτέρω απομόνωση και χαρακτηρισμός των ουσιών αυτών δεν επιχειρήθηκε. Υπό συνθήκες φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίου λοιπόν, κατέστη εφικτός ο σχηματισμός μόνο του ενός από τα τρία πιθανά ισομερή παράγωγα $C_{59}N$ -κυκλοεξενίου. Ισομερισμός του διπλού δεσμού του δακτυλίου του **76** δε λαμβάνει χώρα στην περίπτωση αυτή.

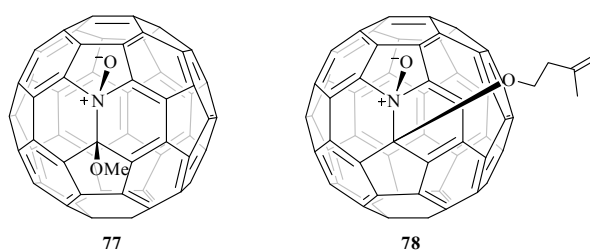


Σχήμα 95 : Φωτοχημική αντίδραση του κυκλοεξενίου με το ιμινιακό κατιόν $C_{59}N^+$.



Σχήμα 96 : Ισομερή παράγωγα $C_{59}N$ -κυκλοοκτενίου.

Τα αλκένια **68** και **69** αντέδρασαν με το $C_{59}N^+$ δίνοντας τα παράγωγα **77** και **78** αντίστοιχα (Σχήμα 97). Το **77** προέκυψε από το **68** ύστερα από όξινη υδρόλυση της εστερομάδας στο αντίστοιχο οξύ και μεθανόλη, ακολουθούμενη από πυρηνόφιλη προσβολή της μεθανόλης στο ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου. Το **78** προέκυψε από το **69** με απευθείας παγίδευση του $C_{59}N^+$ από το οξυγόνο της υδροξυλομάδας της ολεφίνης. Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι η πυρηνόφιλη παγίδευση του ιμινιακού κατιόντος είναι πολύ πιο αποτελεσματική διαδικασία από την αντίδραση φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίου από τον π -δεσμό των ολεφινών.



Σχήμα 97 : Οι μοριακές δομές των παραγώγων **77** και **78**.

Τέλος, εξετάστηκε αν τα υποστρώματα **70-72** τα οποία διαθέτουν ηλεκτρονιακά πλουσιότερους διπλούς δεσμούς επιδεικνύουν PET δραστηκότητα. Οι φωτοχημικές αντιδράσεις των τριών ολεφινών με το $(C_{59}N)_2$ οδήγησαν στο σχηματισμό παραγώγων πολλαπλής [2+2] προσθήκης πάνω στη σφαίρα του αζαφουλερενίου. Άλλωστε, είναι γνωστή η δραστηκότητα των συγκεκριμένων ακόρεστων υποστρωμάτων με το C_{60} .^{85,86}

Συνοψίζοντας, λοιπόν, στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε αρχικά η θερμική αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης φουρανίων από το ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου. Για τα ελαφρύτερα φουράνια σχηματίστηκε

αζαπαράγωγο ύστερα από υποκατάσταση στη θέση 2 του φουρανικού δακτυλίου. Αντίθετα, σε βαρύτερα φουράνια έλαβε χώρα πολυμερισμός των υποστρωμάτων χωρίς να σχηματιστεί κάποιο επιθυμητό προϊόν. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η αντίδραση φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίου ανάμεσα στο $C_{59}N^+$ και σε ηλεκτρονιακά πλούσια αρένια ή απλά αλκένια. Σε βενζυλοσιλάνια με υψηλά δυναμικά οξειδωσης η παραπάνω αντίδραση δε λαμβάνει χώρα. Από την άλλη σε βενζυλοσιλάνια ή στανάνια με χαμηλά δυναμικά οξειδωσης, η μεταφορά του ηλεκτρονίου στο $C_{59}N^+$ πραγματοποιείται εύκολα, αλλά όχι εκλεκτικά στο κομμάτι του ιμινιακού κατιόντος του φουλερενικού σκελετού, με αποτέλεσμα να μη σχηματίζονται τα επιθυμητά παράγωγα. Αρένια με δυναμικό οξειδωσης 1.5-1.7 V φαίνεται ότι είναι κατάλληλα υποστρώματα για την πραγματοποίηση της PET αντίδρασης. Απλά π-συστήματα όπως το τρι- και το τετρα-μεθυλο αιθυλένιο καθώς και το κυκλοεξένιο έδωσαν επίσης, την PET αντίδραση οδηγώντας σε καινούρια παράγωγα του αζαφουλερενίου. Να σημειώσουμε εδώ, ότι αυτό είναι και το πρώτο παράδειγμα δραστηριότητας αυτών των απλών αλκενίων με κάποιο φουλερένιο. Ηλεκτρονιακά πιο πλούσιοι διπλοί δεσμοί έδωσαν [2+2] αντιδράσεις προσθήκης σε όλη τη σφαίρα του αζαφουλερενίου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Όργανα, διατάξεις και γενικές πειραματικές τεχνικές.

Η λήψη των φασμάτων ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT, COSY και HMQC έγινε σε φασματόμετρα 500 MHz AMX Bruker και 300 MHz MSL Bruker, χρησιμοποιώντας την κορυφή των πρωτονίων του εκάστοτε δευτεριωμένου διαλύτη σαν σήμα αναφοράς. Οι χημικές μετατοπίσεις αναγράφονται σε ppm. Όλα τα φάσματα ελήφθησαν σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο- d_1 (CDCl_3) ή μίγμα δευτεριωμένο χλωροφόρμιο- d_1 /διθειάνθρακα ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$).

Τα φάσματα FT-IR ελήφθησαν σε φασματόμετρο Perkin-Elmer 1760X Fourier transform infrared, χρησιμοποιώντας δισκία KBr. Τα φάσματα UV-VIS ελήφθησαν σε φασματόμετρο Hitachi U-2001 UV/Visible spectrometer. Τα φάσματα μάζας ελήφθησαν σε συσκευή αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (GC-MS) μοντέλο Shimadzu GCMS-QP5050 εφοδιασμένο με τριχοειδή στήλη Supelco (SPB-5, 30m x 0.25mm) και ανιχνευτή μάζας χημικού ιονισμού.

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με λυχνία Xe Cermax 300 W μεταβλητής έντασης.

Ο καθαρισμός των μη πτητικών υποστρωμάτων, των παραγώγων του [60]φουλερενίου (ανοικτού και κλειστού κλωβού) καθώς και του αζα[60]φουλερενίου, έγινε με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης¹⁷⁰ (flash column chromatography) χρησιμοποιώντας ως υλικό πλήρωσης SiO_2 (silica gel) 230-300 mesh ASTM. Οι χρωματογραφικές αναλύσεις λεπτής στοιβάδας (TLC) έγιναν σε πλακίδια επικαλυμμένα με SiO_2 (F_{254}). Η ξήρανση των οργανικών εκχυλισμάτων πραγματοποιήθηκε με άνυδρο MgSO_4 , ενώ η απόσταξη των διαλυτών έγινε με τη βοήθεια περιστροφικού αποστακτήρα κενού βρύσης ή αντλίας μεμβράνης (rotary evaporator).

Οι αντιδράσεις του C_{60} και του $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ παρακολούθηθηκαν με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), χρησιμοποιώντας αναλυτική κολώνα Cosmosil 5C18-MS-II (4.6 ID x 250 mm) αντίστροφης φάσης. Χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής υπεριώδους-ορατού (Fasma 500 UV-VIS). Ο έλεγχος των αντιδράσεων του C_{60} έγινε στα 310 nm ενώ των αντιδράσεων του $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ στα 326 nm. Σαν

διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε μίγμα τολουολίου/ακετονιτριλίου αναλογίας 1/1 για τις πρώτες και 3/2 για τις δεύτερες. Η ταχύτητα ροής ήταν 1 ml/min.

Ο περαιτέρω καθαρισμός των παραγώγων του αζαφουλερενίου πραγματοποιήθηκε με παρασκευαστική υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC preparative), χρησιμοποιώντας ημιπαρασκευαστική κολώνα Cosmosil 5PBB (10 ID x 250 mm) κανονικής φάσης. Σαν διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε μίγμα τολουολίου/εξανίου 7/3 και η ταχύτητα ροής ρυθμίστηκε στα 4 ml/min.

Για την ξήρανσή τους, ο διαιθυλαιθέρας (Et₂O) και το τετραϋδροφουράνιο (THF), αφού προξηράνθηκαν με Na, αποστάχθηκαν από Na, υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου, παρουσία βενζοφαινόνης ως δείκτη. Το ODCB αφού προθερμάνθηκε με υδρίδιο του ασβεστίου (CaH₂) στους 100 °C για 6 ώρες, αποστάχθηκε από το CaH₂ υπό υψηλό κενό. Το βενζόλιο, ομοίως, για την ξήρανσή του αποστάχθηκε από CaH₂. Το διχλωρομεθάνιο και το χλωροφόρμιο αποστάχθηκαν παρουσία P₂O₅ και διατηρήθηκαν σε μοριακά κόσκινα 4 Å. Το CH₃CN χρησιμοποιήθηκε αφού ξηράθηκε με μοριακά κόσκινα 4 Å.

Τα εμπορικά διαθέσιμα αντιδραστήρια προμηθεύθηκαν από τις εταιρίες Aldrich, Merck, Fluka, Wiley και Lancaster και η καθαρότητά τους εξετάστηκε με φασματοσκοπία ¹H NMR πριν τη χρήση τους.

1.2. Γενικές συνθετικές μέθοδοι.

D) Αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων, εστέρων και οξέων με LiAlH₄ ή LiAlD₄.¹⁷¹

Σε προξηραμένη δίλιμνη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, προσθετική χοάνη και κάθετο ψυκτήρα, τοποθετούνται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, 10 mmol LiAlH₄ (ή LiAlD₄, 40 ισοδύναμα, ~25% περίσσεια ισοδυνάμων υδριδίου σε σχέση με το καρβονυλικό υπόστρωμα) σε 30 ml άνυδρου αιθέρα και ακολουθεί ισχυρή ανάδευση για περίπου 15 λεπτά. Η φιάλη ψύχεται στους 0 °C και ακολουθεί στάγδην προσθήκη, υπό ισχυρή ανάδευση, είτε 30 mmol καρβονυλικής ένωσης είτε 20 mmol εστέρα είτε 10 mmol οξέος διαλυμένα σε 30 ml άνυδρου αιθέρα. Το μίγμα της αντίδρασης είτε αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου, είτε θερμαίνεται μέχρι βρασμού και η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας ή με αέρια χρωματογραφία.

Μετά το τέλος της αντίδρασης, ακολουθεί ψύξη στους 0 °C και επεξεργασία του συμπλόκου του αλουμινίου ως εξής: Προσθήκη n ml H₂O (όπου n η ποσότητα του αναγωγικού που είχε προστεθεί σε g), βρασμός του μίγματος της αντίδρασης για 15 λεπτά, ψύξη στους 0 °C, προσθήκη n ml διαλύματος 15% NaOH, βρασμός για 15 λεπτά, ψύξη στους 0 °C, προσθήκη 3n ml H₂O και βρασμός μέχρι να καταβυθιστεί λευκό ίζημα. Τα στερεά άλατα του Li και του Al απομακρύνονται με διήθηση. Το μίγμα της αντίδρασης εκχυλίζεται με διάλυμα 5% NaHCO₃ και στη συνέχεια με κορεσμένο διάλυμα NaCl. Ακολουθεί ξήρανση με άνυδρο MgSO₄ και απομάκρυνση του διαλύτη. Στην περίπτωση των υδατοδιαλυτών αλκοολών η αιθερική στοιβάδα ξηραίνεται κατευθείαν χωρίς τη μεσολάβηση των εκχυλίσεων με τα υδατικά διαλύματα. Η απόδοση της αντίδρασης κυμαίνεται από 70% έως 95%.

II) Αντίδραση Grignard.¹⁷²

Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, προσθετική χοάνη και κάθετο ψυκτήρα, τοποθετούνται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, 12 mmol λεπτοκομμένου Mg και 20 ml άνυδρου αιθέρα. Στη συνέχεια, προστίθενται στάγδην 10 mmol αλκυλαλογονιδίου διαλυμένα σε 10 ml αιθέρα. Η έναρξη της αντίδρασης διαπιστώνεται από θόλωμα που εμφανίζεται μέσα στη φιάλη και το βρασμό του διαλύματος. Σε περίπτωση μη δραστικών αλκυλαλογονιδίων, προστίθεται μικρή ποσότητα ιωδομεθανίου ή ένας κόκκος ιωδίου προκειμένου να βοηθήσει την έναρξη του σχηματισμού της οργανομαγνησιακής ένωσης. Το διάλυμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού για 30-60 λεπτά, οπότε το μεγαλύτερο μέρος του μαγνησίου έχει καταναλωθεί. Στη συνέχεια, το διάλυμα ψύχεται στους 0 °C και ακολουθεί στάγδην προσθήκη 9-10 mmol της καρβονυλικής ένωσης διαλυμένα σε 10 ml αιθέρα. Ακολουθεί ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι πλήρους εξαφάνισης της καρβονυλικής ένωσης. Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας. Μετά την κατανάλωση της καρβονυλικής ένωσης, το διάλυμα επαναψύχεται με παγόλουτρο, ακολουθεί στάγδην προσθήκη 1 ml H₂O και ανάδευση έως ότου κατακαθίσουν τα άλατα του Mg και διαυγάσει η οργανική στοιβάδα. Ακολουθεί διήθηση για την απομάκρυνση των αλάτων, εκχύλιση με 30 ml κορεσμένου διαλύματος NaCl και ξήρανση με άνυδρο MgSO₄. Απομάκρυνση του διαλύτη υπό κενό αποδίδει την αλκοόλη.

III) In situ αντίδραση Grignard.

Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, προσθετική χοάνη και κάθετο ψυκτήρα, τοποθετούνται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, 6.6 mmol λεπτοκομμένου Mg και 9 mmol χλωροτριμεθυλοσιλανίου ή τριβουτυλο-κασσιτεροχλωριδίου (Me_3SiCl ή Bu_3SnCl) σε 6 ml άνυδρου THF. Το διάλυμα τίθεται σε βρασμό και στη συνέχεια, προστίθενται στάγδην 6 mmol του βενζυλοβρωμιδίου διαλυμένα σε 6 ml ξηρού THF. Η προσθήκη διήρκεσε 30 λεπτά και το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό βρασμό για ακόμη 1 ώρα. Στη συνέχεια, το διάλυμα ψύχεται με παγόλουτρο στους 0 °C, προστίθενται 30 ml αιθέρα και ακολουθεί στάγδην προσθήκη 1 ml H_2O και ανάδευση έως ότου κατακαθίσουν τα άλατα του Mg και διαυγάσει η οργανική στοιβάδα. Ακολουθεί διήθηση για την απομάκρυνση των αλάτων, εκχύλιση με 20 ml κορεσμένου διαλύματος NaCl και ξήρανση με άνυδρο MgSO_4 . Απομάκρυνση των διαλυτών υπό κενό δίνει ένα κίτρινο έλαιο. Περαιτέρω καθαρισμός πραγματοποιείται με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO_2 , εξάνιο) οπότε απομονώνεται το τελικό προϊόν σαν άχρωμο έλαιο. Η απόδοση της αντίδρασης κυμαίνεται από 55 έως 75%.

IV) Σύνθεση ολεφινών με την αντίδραση Wittig.¹⁷³

Σε αυτόκλειστο δοχείο υψηλής πίεσης αναμιγνύονται 12 mmol PPh_3 με 10 mmol αλκυλοβρωμιδίου ή ιωδιδίου και το μίγμα θερμαίνεται στους 140 °C για μια μέρα. Μετά το τέλος της αντίδρασης το φωσφονιακό άλας εκπλένεται πολλές φορές με θερμό τολουόλιο και ακολουθεί ξήρανση στους 150 °C υπό κενό αντλίας για δύο ώρες. Σε μερικές περιπτώσεις η παρασκευή των φωσφονιακών αλάτων πραγματοποιείται σε διαλύτη τολουόλιο με θέρμανση στους 120 °C, οπότε το σχηματιζόμενο άλας καθιζάνει και διηθείται.

Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, προσθετική χοάνη και κάθετο ψυκτήρα, τοποθετούνται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, 10 mmol φωσφονιακού αλάτος και 15 ml άνυδρου αιθέρα ή τετραϋδροφουρανίου. Το μίγμα ψύχεται στους 0 °C και ακολουθεί σταδιακή προσθήκη 10 mmol *n*-BuLi (διάλυμα 1.6 M σε εξάνιο), οπότε το διάλυμα παίρνει ένα κόκκινο χρώμα, ενδεικτικό του σχηματισμού του υλιδίου. Ύστερα από ανάδευση μιας ώρας σε θερμοκρασία δωματίου, προστίθενται στους 0 °C, 8-9 mmol αλδεΰδης ή

κετόνης διαλυμένα σε 5 ml ξηρού Et_2O . Κατά την προσθήκη της καρβονυλικής ένωσης το κόκκινο χρώμα του διαλύματος χάνεται σιγά σιγά μέχρι να εξαφανιστεί πλήρως. Στην περίπτωση που το διάλυμα δεν αποχρωματιστεί εντελώς, ακολουθεί βρασμός μέχρι τον πλήρη αποχρωματισμό του. Ακολουθεί απόσταξη της μεγαλύτερης ποσότητας των διαλυτών και στη συνέχεια προσθήκη στο υπόλειμμα 50 ml πεντανίου ή πετρελαϊκού αιθέρα για την καταβύθιση του τριφαινυλοφωσφινόξειδίου και των ανόργανων αλάτων. Η οργανική στιβάδα απομονώνεται με διήθηση και τα στερεά εκπλένονται με πεντάνιο ή πετρελαϊκό αιθέρα. Όλες οι οργανικές φάσεις συλλέγονται και ο διαλύτης απομακρύνεται στο ρότορα. Ο τελικός καθαρισμός της ολεφίνης πραγματοποιείται με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης. Η απόδοση της αντίδρασης κυμαίνεται από 30% έως 70%.

V) Αναγωγή αρυλο-αλκοολών και κετονών με Et_3SiH και $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$.¹⁷⁴

Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, προσθετική χοάνη και κάθετο ψυκτήρα, τοποθετούνται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, 5 mmol της αρυλο-αλκοόλης σε 20 ml άνυδρου διχλωρομεθανίου. Το διάλυμα ψύχεται στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ και ακολουθεί στάγδην προσθήκη 10 mmol Et_3SiH και στη συνέχεια 20 mmol διαλύματος $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$. Το μίγμα, υπό συνεχή ανάδευση, έρχεται σε θερμοκρασία δωματίου, οπότε αρχίζει η αντίδραση η οποία είναι αρκετά εξώθερμη. Μετά από 30-60 λεπτά, το διάλυμα ψύχεται στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ και προστίθενται 2.5 ml υδατικού διαλύματος NaOH 10% υπό ισχυρή ανάδευση. Δεκαπέντε λεπτά αργότερα, προστίθενται 50 ml αιθέρα και πραγματοποιείται μια εκχύλιση με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaHCO_3 και μια με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaCl . Τέλος, ξήρανση με MgSO_4 και απομάκρυνση του διαλύτη στο ρότορα οδηγεί σε απομόνωση του κορεσμένου υδρογονάνθρακα.

VI) Οξείδωση πρωτοταγών αλκοολών σε αλδεΐδες με χλωροχρωμικό πυριδίνιο (PCC).¹⁷⁵

Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και προσθετική χοάνη, τοποθετούνται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, 15 mmol χλωροχρωμικού πυριδινίου (PCC, 50% περίσσεια σε σχέση με την αλκοόλη) σε 30 ml άνυδρου διχλωρομεθανίου. Στη συνέχεια, προστίθενται στάγδην στους $0\text{ }^\circ\text{C}$, 10

mmol της αλκοόλης διαλυμένα σε 15 ml ξηρού CH_2Cl_2 . Το πορτοκαλί χρώμα του οξειδωτικού μετατρέπεται σταδιακά σε σκούρο καφέ έως μαύρο. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου και η πορεία ελέγχεται με TLC. Μετά το τέλος της αντίδρασης, προστίθενται 50 ml αιθέρα και το μίγμα ψύχεται στους $-20\text{ }^\circ\text{C}$ οπότε τα άλατα του χρωμίου καθιζάνουν. Ακολουθεί διήθηση της οργανικής στοιβάδας. Η απομάκρυνση του διαλύτη στην περίπτωση των πτητικών αλδευδών επιτυγχάνεται με κλασματική απόσταξη. Ο καθαρισμός της παραγόμενης αλδεύδης πραγματοποιείται είτε με περαιτέρω απόσταξη είτε με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης. Η απόδοση κυμαίνεται από 50 έως 70%.

VII) Παρασκευή βρωμιδίων από αλκοόλες με χρήση τριβρωμιούχου φωσφόρου (PBr_3).

Σε προξηραμένη δίλιμη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και προσθετική χοάνη, τοποθετούνται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, 15 mmol αλκοόλης και 80 ml ξηρού αιθέρα. Στη συνέχεια, το διάλυμα ψύχεται στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ και υπό ανάδευση, προστίθενται στάγδην 6 mmol PBr_3 . Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου και η πορεία ελέγχεται με TLC. Μετά το τέλος της αντίδρασης, πραγματοποιείται μια εκχύλιση με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaHCO_3 , ακολουθεί ξήρανση της οργανικής στιβάδας με άνυδρο MgSO_4 και απόσταξη του διαλύτη υπό κενό βρύσης. Η απόδοση της αντίδρασης κυμαίνεται από 85 έως 95%.

VIII) Γενική μέθοδος φωτοχημικών αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης *o*-αλκυλο υποκατεστημένων βενζαλδευδών στο C_{60} .

Σε μονόλιμη ξηρή σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται 18 mg (0.025 mmol) C_{60} σε 50 ml βενζολίου. Ακολουθεί προσθήκη τριών (0.075 mmol) ή πέντε ισοδυνάμων (0.125 mmol) από τη δευτεριωμένη καρβονυλική ένωση (ή το ισομοριακό μίγμα δευτεριωμένου και μη υποστρώματος) και στο διάλυμα διαβιβάζεται ροή αργού προκειμένου να απομακρυνθεί το διαλυμένο στο βενζόλιο οξυγόνο. Η απαέρωση είναι μια αναγκαία διαδικασία που λαμβάνει χώρα καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, γιατί το μοριακό οξυγόνο παρουσία του C_{60} , που είναι ένας καλός φωτοευαισθητοποιητής,¹⁷⁶ διεγείρεται στην απλή

διεγερμένη κατάσταση ($^1\text{O}_2$) και μπορεί να αντιδράσει είτε με τα υποστρώματα είτε με το ίδιο το φουλερένιο οδηγώντας σε ανεπιθύμητα προϊόντα. Το διάλυμα αρχικά αναδεύεται στο σκοτάδι για 30 λεπτά και στη συνέχεια ψύχεται στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ και ακτινοβολείται με λάμπα ξένου μεταβλητής έντασης. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχεται με HPLC. Το χρώμα του διαλύματος από βαθύ μοβ αρχικά, μετατρέπεται σε καφέ με την πάροδο του χρόνου, ενδεικτικό για το σχηματισμό παραγώγων του φουλερενίου. Η ακτινοβολία του μίγματος σταματάει όταν το 20 έως 40% του φουλερενίου έχει καταναλωθεί. Ακτινοβολία πέραν αυτού του σημείου έχει ως αποτέλεσμα σημαντική αύξηση του ποσοστού των προϊόντων πολλαπλής προσθήκης στο φουλερενικό σκελετό. Για την απομόνωση των προϊόντων, η μεγαλύτερη ποσότητα του βενζολίου απομακρύνθηκε στο ρότορα και στο εναπομείναν διάλυμα πραγματοποιήθηκε χρωματογραφικός διαχωρισμός (SiO_2 , τολουόλιο:εξάνιο 4:1). Το μη αντιδράσαν C_{60} κατεβαίνει αρχικά και ακολουθεί το μονοπαράγωγο στη συνέχεια. Τέλος, απομάκρυνση των διαλυτών της κολώνας στο ρότορα, δίνει το μονοπαράγωγο του C_{60} σαν καφέ στερεό.

IX) Γενική μέθοδος θερμικών αντιδράσεων του ιμινιακού κατιόντος C_{59}N^+ .

Μέθοδος Α. Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα και μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται 15 mg $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ ($10.4 \cdot 10^{-3}$ mmol), 1000 ισοδύναμα από το πυρηνόφιλο υπόστρωμα (φουράνιο ή κυκλοεξένιο) και 15 ml ODCB. Στο διάλυμα προστίθενται 90 mg *p*-TsOH (40 ισοδύναμα ως προς το $(\text{C}_{59}\text{N})_2$) και αργή ροή αέρα διέρχεται διαμέσου αυτού. Ακολουθεί θέρμανση στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ και η αντίδραση ελέγχεται με HPLC. Μετά το τέλος της αντίδρασης, το μίγμα αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου, διέρχεται από κολώνα (SiO_2 , τολουόλιο) αφενός για να απομακρυνθούν πολυμερή φουλερένια τα οποία είναι αδιάλυτα σε ODCB, και αφετέρου για να εξουδετερωθεί το *p*-TsOH που χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση. Στη συνέχεια, οι διαλύτες απομακρύνονται με απόσταξη υπό υψηλό κενό (το τολουόλιο αποστάζει σε θερμοκρασία δωματίου ενώ το ODCB στους $60\text{ }^\circ\text{C}$), οπότε μένει πίσω ένα παχύρρευστο έλαιο (πολυμερισμένα φουράνια) το οποίο δεν αποστάζεται περαιτέρω.

Μέθοδος Β. Σε αυτόκλειστο δοχείο, υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, τοποθετούνται 10 mg $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ ($6.9 \cdot 10^{-3}$ mmol) και 10 ml ξηρού ODCB. Ακολουθούν 4 κύκλοι κενού-αργού προκειμένου να απομακρυνθεί το οξυγόνο από το διάλυμα και

στη συνέχεια προστίθενται 50 mg (29 ισοδύναμα) chloranil. Ακολουθούν άλλοι 3 κύκλοι κενού-αργού και τέλος, προστίθενται 2000 ισοδύναμα φουρανίου. Ακολουθεί θέρμανση στους 150 °C και η αντίδραση ελέγχεται με HPLC. Μετά το τέλος της αντίδρασης, το μίγμα αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου, διέρχεται από κολώνα (SiO₂, τολουόλιο) απ' όπου συλλέγονται τα κλάσματα που περιέχουν το επιθυμητό παράγωγο. Οι διαλύτες αποστάζονται υπό υψηλό κενό (το τολουόλιο αποστάζει σε θερμοκρασία δωματίου ενώ το ODCB στους 60 °C), οπότε μένουν πίσω καφέ στερεά τα οποία πλένονται και φυγοκεντρούνται 4 φορές με ακετονιτρίλιο προκειμένου να απομακρυνθούν τα ίχνη των διαλυτών (ODCB, τολουόλιο) που έχουν εγκλωβιστεί στα στερεά τα αντίδρασης.

X) Γενική μέθοδος φωτοχημικών αντιδράσεων του ιμινιακού κατιόντος C₅₉N⁺.

Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 10 mg (C₅₉N)₂ (6.9·10⁻³ mmol) τα οποία διαλύονται σε 10 ml ODCB μαζί με 50 mg *p*-TsOH (35 ισοδύναμα ως προς το (C₅₉N)₂). Στο διάλυμα προστίθενται 500 ισοδύναμα υποστρώματος (ολεφίνη ή υποκατεστημένο βενζυλοσιλάνιο) και στη συνέχεια, υπό συνεχή αργή ροή αέρα, ακολουθεί ακτινοβολία του μίγματος στους 0 °C και η αντίδραση ελέγχεται με HPLC. Μετά το τέλος της αντίδρασης, το μίγμα διέρχεται από κολώνα (SiO₂, τολουόλιο) αφενός για να απομακρυνθούν πολυμερή φουλερένια τα οποία είναι αδιάλυτα σε ODCB, και αφετέρου για να εξουδετερωθεί το *p*-TsOH που χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση. Στη συνέχεια, οι διαλύτες απομακρύνονται με απόσταξη υπό υψηλό κενό (το τολουόλιο αποστάζει σε θερμοκρασία δωματίου ενώ το ODCB στους 60 °C) και τα εναπομείναντα στερεά πλένονται και φυγοκεντρούνται 4 φορές με ακετονιτρίλιο προκειμένου να απομακρυνθούν τα ίχνη των υποστρωμάτων και των διαλυτών (ODCB, τολουόλιο) που έχουν εγκλωβιστεί στα στερεά τα αντίδρασης. Τα προϊόντα των αντιδράσεων καθαρίζονται περαιτέρω με ημι-παρασκευαστικό HPLC. Η απόδοση των αντιδράσεων, ως προς την ποσότητα του παραγώγου που απομονώνεται, κυμαίνεται από 10 έως 15%.

1.3. Αναλυτικό πειραματικό μέρος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

- *ο*-Τολουαλδεΐδη- d_3 (1- d_3)

α) Προστασία της καρβονυλομάδας της *ο*-βρωμοβενζαλδεΐδης.

Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα και μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται 2.5 g (13.5 mmol) *ο*-βρωμοβενζαλδεΐδης, 2 ml αιθυλενογλυκόλης και 0.1 g *p*-TsOH, τα οποία διαλύονται σε 50 ml τολουολίου. Το διάλυμα τίθεται σε βρασμό για τρεις ώρες. Στη συνέχεια, προστίθενται άλλα 4 ml αιθυλενογλυκόλης και ο βρασμός συνεχίζεται για 14 ώρες ακόμα. Η αντίδραση ελέγχεται με αέρια χρωματογραφία, όπου παρατηρείται ότι μετά την κατανάλωση του 85% του αρχικού αντιδρώντος, πρακτικά η αντίδραση δεν προχωράει άλλο. Το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια, αφού προστεθούν 20 ml αιθέρα, πραγματοποιείται μια εκχύλιση με 45 ml διαλύματος NaOH 10% και τέσσερις εκχυλίσεις με 25 ml H₂O κάθε φορά. Η οργανική στοιβάδα ξηραίνεται με άνυδρο MgSO₄ και ακολουθεί διήθηση και απομάκρυνση των διαλυτών υπό κενό βρύσης και αντλίας μεμβράνης. Έτσι, απομονώνεται έλαιο το οποίο αποτελεί μίγμα του προστατευμένου προϊόντος και του αρχικού αντιδραστήριου. Ο διαχωρισμός του μίγματος αυτού, πραγματοποιείται με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO₂, εξάνιο/οξικός αιθυλεστέρας 20/1), οπότε απομονώνονται 2.07 g καθαρού προϊόντος, 2-(2-βρωμοφαινυλο)-1,3-διοξολάνιο (α = 67%). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.62 (m, 2H), 7.36 (m, 1H), 7.25 (m, 1H), 6.13 (s, 1H), 4.18 (m, 2H), 4.11 (m, 2H).

β) Αντίδραση εισαγωγής της δευτεριωμένης μεθυλομάδας στον αρωματικό δακτύλιο του προστατευμένου προϊόντος.

Σε προξηραμένη δίλαιομη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με προσθετική χοάνη και μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται, υπό αργό, 2.07 g του 2-(2-βρωμοφαινυλο)-1,3-διοξολανίου και 40 ml άνυδρου τετραϋδροφουρανίου (THF). Η φιάλη ψύχεται στους - 62 °C και υπό ισχυρή ανάδευση, προστίθενται στάγδην 12.5 ml διαλύματος *t*-

BuLi (1.6 M σε εξάνιο). Το διάλυμα αναδεύεται στους $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 40 λεπτά οπότε και χρωματίζεται κίτρινο. Ακολουθεί στάγδην προσθήκη 0.8 ml CD_3I στους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 14 ώρες. Στη συνέχεια, στους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ προστίθεται ποσότητα νερού έως ότου καταβυθιστούν τα άλατα του λιθίου (LiI , LiBr) και διαυγάσει το διάλυμα. Προστίθενται 30 ml αιθέρα επιπλέον και ακολουθεί μια εκχύλιση με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaCl . Η οργανική στοιβάδα συλλέγεται και ξηραίνεται με άνυδρο MgSO_4 . Απομάκρυνση των διαλυτών υπό κενό βρύσης, οδηγεί στην απομόνωση 1.4 g προϊόντος ($\alpha = 93\%$). Περαιτέρω καθαρισμός αυτού με στήλη χρωματογραφίας δεν κρίθηκε αναγκαίος με βάση το ^1H NMR φάσμα του. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.56 (m, 1H), 7.3-7.21 (m, 2H), 7.20 (m, 1H), 5.99 (s, 1H), 4.17 (m, 2H), 4.07 (m, 2H).

γ) Αντίδραση αποπροστασίας του δευτεριωμένου προϊόντος.

Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και κάθετο ψυκτήρα, τοποθετούνται 1.4 g της προστατευμένης ουσίας και 40 ml τετραϋδροφουρανίου (THF). Ακολουθεί προσθήκη 10 ml διαλύματος HCl 3N και το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Στη συνέχεια, προστίθενται 40 ml αιθέρα και το διάλυμα εκχυλίζεται μια φορά με 50 ml H_2O . Η οργανική φάση ξηραίνεται με άνυδρο MgSO_4 και ο διαλύτης απομακρύνεται υπό κενό βρύσης. Το προκύπτον έλαιο καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO_2 , εξάνιο/οξικός αιθυλεστέρας 7/1). Τελικά, απομονώθηκαν 0.6 g καθαρής *o*-τολουαλδεΐδης- d_3 ($\alpha = 58\%$). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 10.30 (s, 1H), 7.83 (m, 1H), 7.50 (m, 1H), 7.39 (m, 1H), 7.29 (m, 1H).

• **2-Αιθυλο-βενζαλδεΐδη- d_2 (2- d_2)**

α) Αναγωγή της 2-βρωμοακετοφαινόνης.

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με βάση τη γενική μέθοδο αναγωγής καρβονυλικών ενώσεων με LiAlD_4 που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 0.17 g (4 mmol) LiAlD_4 και 2 g (10 mmol) 2-βρωμοακετοφαινόνης. Απομονώθηκαν 1.83 g αλκοόλης ($\alpha = 90\%$). ^1H NMR (500

MHz, CDCl₃): δ 7.62 (m, 1H), 7.53 (m, 1H), 7.37 (m, 1H), 7.15 (m, 1H), 1.97 (br s, OH), 1.50 (s, 3H).

β) Αναγωγή της αρυλο-αλκοόλης με Et₃SiD και BF₃/Et₂O.

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με βάση τη διαδικασία που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 1.2 g (6 mmol) αλκοόλης, 1.9 ml (12 mmol) Et₃SiD και 7.5 ml (30 mmol) διαλύματος BF₃/Et₂O. Απομονώθηκαν 1.1 g 2-αιθυλο-βρωμοβενζολίου-*d*₂ (α = 99%). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.55 (m, 1H), 7.26 (m, 2H), 7.07 (m, 1H), 1.24 (br s, 3H).

γ) 2-Αιθυλο-*d*₂-βενζυλική αλκοόλη.

Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και προσθετική χοάνη και υπό ξηρές συνθήκες, τοποθετούνται 1.1 g (6 mmol) 2-αιθυλο-βρωμοβενζολίου-*d*₂ σε 30 ml ξηρού THF. Η φιάλη ψύχεται στους - 62 °C και ακολουθεί στάγδην προσθήκη 11 ml (12 mmol) διαλύματος *t*-BuLi (C = 1.1 M). Το διάλυμα αποκτά ένα έντονο πορτοκαλί χρώμα που είναι ενδεικτικό του σχηματισμού του ανιόντος πάνω στον αρωματικό δακτύλιο λόγω της επιμετάλλωσης. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση στους - 62 °C για 30 λεπτά. Ακολουθεί προσθήκη στους 0 °C 0.21 g (7 mmol) στερεής φορμαλδεΐδης (η φορμαλδεΐδη βρίσκεται σε μορφή πολυμερούς) και το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου, οπότε το πορτοκαλί χρώμα εξαφανίζεται σταδιακά. Σαράντα λεπτά μετά την προσθήκη της φορμαλδεΐδης, το πορτοκαλί χρώμα έχει χαθεί εντελώς και η αντίδραση έχει τελειώσει, όπως διαπιστώνεται και με έλεγχο με TLC. Στους 0 °C προστίθεται ποσότητα νερού μέχρι να καταβυθιστούν τα άλατα του λιθίου και να διαυγάσει το διάλυμα. Υπό έντονη ανάδευση, προστίθενται 30 ml αιθέρα και η οργανική στοιβάδα εκχυλίζεται με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaCl. Ακολουθεί ξήρανση με άνυδρο MgSO₄ και απομάκρυνση των διαλυτών υπό κενό βρύσης. Απομονώθηκαν 0.4 g 2-αιθυλο-*d*₂-βενζυλικής αλκοόλης (α = 49%). Περαιτέρω καθαρισμός της ουσίας με στήλη χρωματογραφίας δεν κρίθηκε αναγκαίος. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.40 (m, 1H), 7.32-7.20 (m, 3H), 4.76 (s, 2H), 1.26 (br s, 3H).

δ) Οξείδωση της 2-αιθυλο- d_2 -βενζυλικής αλκοόλης στη 2-αιθυλο-βενζαλδεΐδη- d_2 (2- d_2) (Αντίδραση Swern).¹⁷⁷

Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και προσθετική χοάνη, προστίθενται, υπό ατμόσφαιρα αργού, 520 μl (6 mmol) οξαλυλο χλωριδίου ((COCl)₂) και 15 ml ξηρού διχλωρομεθανίου. Το διάλυμα ψύχεται στους - 78 °C και ακολουθεί προσθήκη 570 μl (8 mmol) διμεθυλοσουλφοξειδίου (DMSO) διαλυμένα σε 15 ml ξηρού διχλωρομεθανίου. Η αντίδραση αναδύεται για 10 λεπτά και στη συνέχεια προστίθενται 0.4 g (3 mmol) 2-αιθυλο- d_2 -βενζυλικής αλκοόλης διαλυμένα σε 10 ml ξηρού CH₂Cl₂. Το προκύπτον διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση στους - 78 °C για 20 λεπτά και ακολούθως προστίθενται 3 ml (22 mmol) τριαιθυλαμίνης (Et₃N). Το μίγμα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου όπου η ανάδευση συνεχίζεται για 30 ακόμα λεπτά. Στη συνέχεια, προστίθεται ποσότητα νερού και η υδατική φάση αφού διαχωρίζεται, εκχυλίζεται με αιθέρα. Οι δύο οργανικές φάσεις συλλέγονται, εκχυλίζονται μια φορά με κορεσμένο διάλυμα NaCl και ξηραίνονται με άνυδρο MgSO₄. Τέλος, διήθηση και απομάκρυνση των διαλυτών σε κενό βρύσης δίνει 0.4 g προϊόντος. Περαιτέρω καθαρισμός της αλδεΐδης πραγματοποιήθηκε με στήλη χρωματογραφίας (SiO₂, εξάνιο/οξικός αιθυλεστέρας 8/1). Απομονώθηκαν 145 mg άχρωμου ελαίου **2- d_2** (α = 37%). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 10.31 (s, 1H), 7.85 (m, 1H), 7.54 (m, 1H), 7.39 (m, 1H), 7.32 (m, 1H), 1.28 (s, 3H).

- **2,6-Διμεθυλο-βενζαλδεΐδη- d_3 (3- d_3)**

Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, κάθετο ψυκτήρα και προσθετική χοάνη, προστίθενται 0.28 g (3.3 mmol) πιπεριδίνης σε 10 ml ξηρού βενζολίου. Στη συνέχεια, γίνεται στάγδην προσθήκη 2.8 ml (3.3 mmol) διαλύματος *n*-BuLi (1.2 M σε εξάνιο) και το διάλυμα αναδύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 15 λεπτά. Μετά, προστίθενται αργά 0.36 g (3 mmol) *ο*-τολουαλδεΐδης- d_0 (**1- d_0**) και το διάλυμα αναδύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 15 ακόμα λεπτά. Ακολουθεί στάγδην προσθήκη 7.5 ml (9 mmol) διαλύματος *n*-BuLi και το διάλυμα τίθεται σε βρασμό στους 80 °C για 15 ώρες. Στη συνέχεια, και αφού στο διάλυμα προστεθούν 10 ml THF, προστίθενται στάγδην 1.12 ml (18 mmol) CD₃I στους -78 °C. Το μίγμα της αντίδρασης έρχεται σε θερμοκρασία δωματίου και στη

συνέχεια, αποχύνεται υπό ανάδευση σε 50 ml κρύου διαλύματος HCl 10%. Το προκύπτον μίγμα εκχυλίζεται με 60 ml αιθέρα και η οργανική φάση που συλλέγεται εκχυλίζεται με κορεσμένο διάλυμα NaCl και στη συνέχεια ξηραίνεται με άνυδρο MgSO₄. Οι διαλύτες απομακρύνονται υπό κενό βρύσης και κενό αντλίας μεμβράνης στη συνέχεια. Η αλδεΐδη καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO₂, εξάνιο). Τελικά, απομονώθηκαν 0.2 g από την αλδεΐδη **3-d₃** (α = 48%). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 10.65 (s, 1H), 7.35 (dd, *J*₁ = *J*₂ = 7.5 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.64 (s, 3H).

- **2,6-Διμεθυλο-βενζαλδεΐδη-d₀ (3-d₀)**¹¹⁴

Το υπόστρωμα **3-d₀** συντέθηκε με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω για το **3-d₃**, χρησιμοποιώντας, όμως, 18 mmol (1.12 ml) μεθυλοϊωδιδίου-d₀ (CH₃I) αντί CD₃I. Οι ποσότητες των υπολοίπων αντιδραστηρίων παραμένουν ίδιες. Απομονώθηκαν 0.2 g αλδεΐδης (α = 50%). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 10.65 (s, 1H), 7.35 (dd, *J*₁ = *J*₂ = 7.5 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.64 (s, 6H).

- **2,6-Διμεθυλο-βενζαλδεΐδη-d₆ (3-d₆)**

Το υπόστρωμα **3-d₆** συντέθηκε με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω για το **3-d₃**, χρησιμοποιώντας, όμως, 3 mmol (0.37 g) *ο*-τολουαλδεΐδης-d₃ (**1-d₃**) αντί *ο*-τολουαλδεΐδη-d₀. Οι ποσότητες των υπολοίπων αντιδραστηρίων παραμένουν ίδιες. Απομονώθηκαν 0.21 g αλδεΐδης (α = 50%). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 10.65 (s, 1H), 7.35 (dd, *J*₁ = *J*₂ = 7.5 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H).

- **ΜΕΤΡΗΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΙΣΟΤΟΠΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ**

Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τη γενική μέθοδο φωτοχημικών αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης *ο*-αλκυλο υποκατεστημένων βενζαλδεϊδών στο C₆₀ που αναφέρθηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Στην περίπτωση των διαμοριακών συναγωνισμών, η ισομοριακή αναλογία των δευτεριωμένων και μη υποστρωμάτων πιστοποιήθηκε με βάση το φάσμα ¹H NMR του μίγματος αυτών.

Ο υπολογισμός των ισοτοπικών φαινομένων έγινε με βάση τις ολοκληρώσεις των κατάλληλων κορυφών στο φάσμα ^1H NMR των \mathbf{k}_H και \mathbf{k}_D προϊόντων κάθε αντίδρασης. Τα φάσματα αυτά, καθώς και οι αντίστοιχες δομές των προϊόντων \mathbf{k}_H και \mathbf{k}_D , παρατίθενται στο παράρτημα της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Διαμοριακά Κινητικά Ισοτοπικά Φαινόμενα Από Το Συναγωνισμό Των Ισομοριακών Μιγμάτων 1- d_0 /1- d_3 , 2- d_0 /2- d_2 Και 3- d_0 /3- d_6 , Κατά Τη Φωτοχημική Κυκλοπροσθήκη Τους Στο Φουλερένιο C_{60} .

- Διαμοριακό κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο κατά το συναγωνισμό 1- d_0 /1- d_3 .

Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) των προϊόντων \mathbf{k}_H και \mathbf{k}_D (το κάθε προϊόν βρίσκεται σε δύο διαμορφώσεις **A** και **E**): δ 7.96 (m, 1H του $\mathbf{k}_\text{H-E}$ και 1H του $\mathbf{k}_\text{D-E}$), 7.80-7.50 (m, 3H του $\mathbf{k}_\text{H-E}$, 3H του $\mathbf{k}_\text{D-E}$, 4H του $\mathbf{k}_\text{H-A}$ και 4H του $\mathbf{k}_\text{D-A}$), 6.51 (d, $J = 6.5$ Hz, 1H του $\mathbf{k}_\text{H-E}$ και 1H του $\mathbf{k}_\text{D-E}$), 6.38 (s, 1H του $\mathbf{k}_\text{H-A}$ και 1H του $\mathbf{k}_\text{D-A}$), 5.63 (d, $J = 13.5$ Hz, 1H του $\mathbf{k}_\text{H-A}$), 4.83 (d, $J = 14$ Hz, 1H του $\mathbf{k}_\text{H-E}$), 4.51 (d, $J = 14$ Hz, 1H του $\mathbf{k}_\text{H-E}$), 4.37 (d, $J = 13.5$ Hz, 1H του $\mathbf{k}_\text{H-A}$), 3.32 (d, $J = 7$ Hz, OH του $\mathbf{k}_\text{H-E}$ και OH του $\mathbf{k}_\text{D-E}$), 3.14 (s, OH του $\mathbf{k}_\text{H-A}$ και OH του $\mathbf{k}_\text{D-A}$). Το κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο υπολογίστηκε από τις ολοκληρώσεις των κορυφών των πρωτονίων του **E** ισομερούς στα 6.51 ppm ($k_\text{H} + k_\text{D}$) και στα 4.83 ή 4.51 ppm (k_H). Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγουμε αν χρησιμοποιήσουμε τις αντίστοιχες κορυφές του **A** ισομερούς.

- Διαμοριακό κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο κατά το συναγωνισμό 2- d_0 /2- d_2 .

Φάσμα ^1H NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) των προϊόντων \mathbf{k}_H και \mathbf{k}_D (τα δύο προϊόντα υιοθετούν την **E** διαμόρφωση): δ 7.96 (m, 1H του \mathbf{k}_H και 1H του \mathbf{k}_D), 7.72-7.62 (m, 3H του \mathbf{k}_H και 3H του \mathbf{k}_D), 6.58 (d, $J = 7$ Hz, 1H του \mathbf{k}_H και 1H του \mathbf{k}_D), 4.70 (q, $J = 7$ Hz, 1H του \mathbf{k}_H), 3.23 (d, $J = 7$ Hz, OH του \mathbf{k}_H και OH του \mathbf{k}_D), 2.37 (m, 3H του \mathbf{k}_H και 3H του \mathbf{k}_D). Το κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο υπολογίστηκε από τις ολοκληρώσεις των κορυφών στα 6.58 ppm ($k_\text{H} + k_\text{D}$) και στα 4.70 ppm (k_H).

- Διαμοριακό κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο κατά το συναγωνισμό 3-*d*₀/3-*d*₆.

Φάσμα ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃/CS₂) των προϊόντων **k_H** και **k_D** (τα δύο προϊόντα υιοθετούν την **A** διαμόρφωση): δ 7.58-7.48 (m, 2H του **k_H** και 2H του **k_D**), 7.41 (m, 1H του **k_H** και 1H του **k_D**), 6.73 (m, 1H του **k_H** και 1H του **k_D**), 5.64 (d, *J* = 13.7 Hz, 1H του **k_H**), 4.34 (d, *J* = 13.7 Hz, 1H του **k_H**), 3.09 (br s, OH του **k_H** και OH του **k_D**), 2.72 (s, 3H του **k_H**). Το κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο υπολογίστηκε από τις ολοκληρώσεις των κορυφών στα 6.73 ppm (*k_H* + *k_D*) και στα 5.64 ή 4.34 ppm (*k_H*).

Ενδομοριακό Κινητικό Ισοτοπικό Φαινόμενο Κατά Τη Φωτοχημική Κυκλοπροσθήκη Του Υποστρώματος 3-*d*₃ Στο Φουλερένιο C₆₀.

Φάσμα ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃/CS₂) των προϊόντων **k_H** και **k_D** (τα δύο προϊόντα υιοθετούν την **A** διαμόρφωση): δ 7.58-7.48 (m, 2H του **k_H** και 2H του **k_D**), 7.41 (m, 1H του **k_H** και 1H του **k_D**), 6.72 (m, 1H του **k_H** και 1H του **k_D**), 5.63 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H του **k_H**), 4.33 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H του **k_H**), 3.06 (br s, OH του **k_H** και OH του **k_D**), 2.72 (s, 3H του **k_D**). Το κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο υπολογίστηκε από τις ολοκληρώσεις των κορυφών στα 6.72 ppm (*k_H* + *k_D*) και στα 5.63 ή 4.33 ppm (*k_H*).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

- Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου **8**.

Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη, υπό ατμόσφαιρα αργού, τοποθετούνται 68 mg (0.08 mmol) C₆₀-*N*-MEM-κετολακτάμης **4**, 32 mg (0.12 mmol) στοιχειακού θείου S₈ και 40 ml ODCB HPLC grade. Το διάλυμα της αντίδρασης, προκειμένου να απομακρυνθεί το διαλυμένο O₂, υποβλήθηκε σε πέντε κύκλους κενού-αργού. Στη συνέχεια, το μίγμα θερμάνθηκε στους 180 °C και προσετέθησαν 30.5 μl (0.12 mmol) τετρακίς(διμεθυλαμινο)αιθυλενίου. Η αντίδραση αναδεύτηκε στους 180 °C για 40 λεπτά και το προκύπτον διάλυμα συμπυκνώθηκε, στους 60 °C υπό υψηλό κενό, σε όγκο περίπου 10 ml. Ο όγκος αυτός προσετέθη, υπό έντονη ανάδευση, σε 100 ml πεντανίου οπότε καθίζησαν καφέ στερεά. Τα στερεά αυτά απομονώθηκαν ύστερα από

διήθηση και στη συνέχεια, αφού διαλύθηκαν σε 6 ml ODCB, υποβλήθηκαν σε χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO₂, 3% EtOAc σε τολουόλιο). Ο διαχωρισμός των δύο παραγώγων (**7** και **8**) επιτεύχθηκε πλήρως. Τα δύο παράγωγα πλύθηκαν και φυγοκεντρήθηκαν 3 φορές με ακετονιτρίλιο HPLC grade, ενώ τελικά απομονώθηκαν 50.0 mg (71%) του **7**¹²⁴(καφέ σε διάλυμα τολουολίου) και 8.1 mg (11%) του **8** (πορτοκαλί σε διάλυμα τολουολίου) σαν καφέ στερεά. **8**: IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 1724, 1680, 1563, 1525, 1452, 1427, 1399, 1359, 1261, 1220, 1214, 1201, 1080, 1056, 1010, 841, 814, 794, 748, 610, 594, 560, 534, 477; UV-vis (CHCl₃): λ_{\max} (nm)= 251, 320; MS (MALDI): m/z 920 (M⁺); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.68 (d, J = 10.5 Hz, 1H), 5.95 (d, J = 10.5 Hz, 1H), 4.07 (m, 2H), 3.70 (m, 2H), 3.42 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 183.84, 163.13, 152.24, 152.11, 149.85, 149.72, 149.50, 149.44, 149.33, 149.30, 148.98, 148.79, 148.48, 148.38, 148.19, 147.97, 147.47, 146.52, 145.76, 145.10, 144.79, 144.12, 143.78, 143.02, 141.46, 141.18, 141.06, 140.77, 140.21, 140.15, 139.67, 139.12, 139.10, 138.94, 138.71, 138.66, 138.60, 138.28, 138.07, 136.31, 136.15, 135.54, 133.46, 132.17, 132.02, 131.95, 131.84, 128.07, 126.90, 126.85, 122.72, 80.27, 72.14, 70.57, 59.56.

• **Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου **9**.**

Σε ένα αυτόκλειστο δοχείο τοποθετήθηκαν 10.0 mg (0.01 mmol) από το **8**, 0.9 ml τριφθοροοξικού οξέος (~1000 ισοδύναμα CF₃COOH) και 10 ml χλωροβενζολίου. Το μίγμα αναδεύτηκε στους 100 °C για 40 λεπτά. Στη συνέχεια, το διάλυμα συμπυκνώθηκε σε όγκο περίπου 2 ml και ακολούθησε καθαρισμός με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO₂, ξεκινώντας από σκέτο τολουόλιο, η πολικότητα του διαλύτη έκλουσης αυξήθηκε σταδιακά μέχρι 4% οξικού αιθυλεστέρα σε τολουόλιο). Το προϊόν πλύθηκε και φυγοκεντρήθηκε 3 φορές με ακετονιτρίλιο HPLC grade, για να απομονωθούν τελικά 7.0 mg (78%) του **9** σαν καφέ στερεό. **9**: IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 1726, 1682, 1581, 1565, 1425, 1339, 1263, 1234, 1147, 1103, 1042, 924, 818, 801, 610, 559, 536; UV-vis (CHCl₃/ODCB: 60/1): λ_{\max} (nm)= 263, 270, 277, 318; MS (MALDI): m/z 831 (M⁺); ¹H NMR (500 MHz, ODCB-*d*₄): δ 9.48; (H εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητα του **9** σε όλους τους διαλύτες, δεν επέτρεψε τη λήψη ενός ¹³C NMR φάσματος καλής ποιότητας).

• **Παράγωγα ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου **15a** και **15β**.**

Σε ένα αυτόκλειστο δοχείο τοποθετήθηκαν 15.0 mg (0.017 mmol) της S-κετολακτάμης **7**, 1.3 ml CF₃COOH (~1000 ισοδύναμα) και 15 ml τολουολίου. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε στους 150 °C και η πρόοδος της παρακολουθήθηκε με HPLC. Μετά από ανάδευση 1 ώρας και 40 λεπτών, η S-κετολακτάμη καταναλώθηκε πλήρως δίνοντας τα δύο ισομερή **15a**, **15β** (τα οποία δίνουν μια μόνο κορυφή στο HPLC) μαζί με το παράγωγο **12**. Το διάλυμα συμπυκνώθηκε σε όγκο περίπου 2 ml και ακολούθησε καθαρισμός με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO₂, ξεκινώντας από σκέτο τολουόλιο, η πολικότητα του διαλύτη έκλουσης αυξήθηκε σταδιακά μέχρι 3% οξικού αιθυλεστέρα σε τολουόλιο). Οι ουσίες **15a** και **15β** κατεβαίνουν πρώτα από την κολώνα (διαχωρισμός ανάμεσά τους ήταν αδύνατο να επιτευχθεί) και στη συνέχεια ακολουθεί το παράγωγο **12**. Τα ισομερή **15a** και **15β** πλύθηκαν και φυγοκεντρήθηκαν 3 φορές με ακετονιτρίλιο HPLC grade, για να απομονωθούν τελικά 7.0 mg (46%) του μίγματος σαν καφέ στερεό. **15a**, **15β**: IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 1736, 1691, 1491, 1454, 1401, 1305, 1262, 1199, 1169, 1145, 1095, 1027, 801, 742, 705, 659, 639, 625, 617, 598, 576, 555, 544, 532, 521; UV-vis (CHCl₃): λ_{\max} (nm)= 261, 323; MS (MALDI): m/z 903 (M⁺); **15a**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃/CS₂): δ 7.46 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.16 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 6.83 (d, J = 15.2 Hz, 1H), 5.65 (d, J = 15.2 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H); **15β**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.44 (d, επικαλύπτεται με τη διπλή του **15a**, 1H), 7.21 (m, 2H), 7.16 (επικαλύπτεται με τη διπλή του **15a**, 1H), 6.79 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 5.87 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 2.60 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃/CS₂): δ 189.44, 162.40, 149.72, 149.69, 149.27, 149.06, 148.64, 147.75, 147.72, 147.58, 147.42, 147.34, 147.07, 147.01, 146.98, 146.95, 146.87, 146.80, 146.50, 146.38, 146.01, 145.97, 145.96, 145.93, 145.80, 145.65, 145.59, 145.48, 145.42, 145.39, 145.35, 145.17, 145.13, 145.07, 145.05, 143.56, 143.54, 143.10, 143.03, 142.98, 142.94, 142.58, 142.56, 142.29, 142.14, 141.82, 141.75, 141.67, 140.98, 140.79, 140.58, 140.55, 140.31, 140.28, 140.25, 140.10, 139.97, 139.66, 139.25, 138.32, 138.28, 138.16, 138.14, 137.92, 137.87, 137.83, 136.73, 136.70, 136.29, 136.13, 135.97, 135.76, 135.01, 134.95, 134.74, 134.00, 133.93, 131.95, 131.83, 131.27, 131.26, 130.02, 129.78, 129.48, 129.38, 129.19, 129.14, 129.03, 128.69, 128.58, 128.47, 126.81, 126.04, 125.96, 125.84, 125.77, 56.36 (CH₂ άνθρακας του **15a**), 53.25 (CH₂ άνθρακας του **15β**), 21.69 (CH₃ άνθρακας του **15a**), 20.39 (CH₃ άνθρακας του **15β**).

• **Παράγωγα ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου **16α** και **16β**.**

Σε ένα αυτόκλειστο δοχείο τοποθετήθηκαν 15.0 mg (0.02 mmol) της *N*-MEM-κετολακτάμης **4**, 1.4 ml CF₃COOH (~1000 ισοδύναμα) και 15 ml τολουολίου. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε στους 150 °C και η πρόοδος της παρακολουθήθηκε με HPLC. Μετά από ανάδευση 5 ωρών, η *N*-MEM-κετολακτάμη καταναλώθηκε πλήρως δίνοντας τα δύο ισομερή **16α**, **16β** (τα οποία δίνουν μια μόνο κορυφή στο HPLC). Το διάλυμα συμπυκνώθηκε σε όγκο περίπου 2 ml και ακολούθησε καθαρισμός με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO₂, τολουόλιο). Οι ουσίες **16α** και **16β** κατεβαίνουν μαζί από την κολώνα. Τα ισομερή **16α** και **16β** πλύθηκαν και φυγοκεντρήθηκαν 3 φορές με ακετονιτρίλιο HPLC grade, για να απομονωθούν τελικά 10.0 mg (65%) του μίγματος σαν καφέ στερεό. **16α**, **16β**: IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 1727, 1686, 1561, 1491, 1410, 1386, 1213, 1178, 768, 741, 615, 601, 578, 528, 522, 503, 492, 475, 457; UV-vis (CHCl₃): λ_{\max} (nm)= 259, 319; MS (MALDI): m/z 871 (M⁺); **16α**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.47 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.20 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.42 (d, J = 15.0 Hz, 1H), 5.42 (d, J = 15.0 Hz, 1H), 2.36 (s, 3H); **16β**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.53 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.24 (m, 2H), 7.20 (επικαλύπτεται με τη διπλή του **16α**, 1H), 6.37 (d, J = 15.5 Hz, 1H), 5.58 (d, J = 15.5 Hz, 1H), 2.59 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃/CS₂): δ 197.08, 162.86, 150.29, 150.26, 149.64, 148.20, 147.79, 147.68, 147.60, 147.17, 146.93, 146.82, 146.75, 146.59, 146.51, 146.46, 146.43, 146.28, 146.25, 146.18, 145.89, 145.81, 145.76, 145.72, 145.70, 145.58, 145.28, 145.25, 144.96, 144.91, 144.66, 144.64, 144.54, 144.52, 144.39, 144.21, 144.08, 143.94, 143.91, 143.86, 143.14, 141.98, 141.62, 141.41, 141.09, 141.02, 140.93, 140.26, 139.90, 139.57, 139.27, 138.50, 138.46, 137.09, 137.05, 136.43, 136.38, 136.11, 135.59, 135.53, 134.63, 134.34, 134.20, 134.14, 133.62, 133.56, 133.53, 132.70, 132.58, 132.50, 131.43, 130.20, 130.17, 129.49, 129.17, 129.10, 129.03, 128.89, 128.71, 126.94, 125.80, 54.39 (CH₂ άνθρακας του **16α**), 51.53 (CH₂ άνθρακας του **16β**), 21.75 (CH₃ άνθρακας του **16α**), 20.38 (CH₃ άνθρακας του **16β**).

• **Παράγωγα ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου **18a** και **18β**.**

Σε ένα αυτόκλειστο δοχείο τοποθετήθηκαν 10.0 mg (0.01 mmol) της S-κετολακτάμης **7**, 0.9 ml CF₃COOH (~1000 ισοδύναμα) και 10 ml ανισόλης. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε στους 150 °C και η πρόοδος της παρακολουθήθηκε με HPLC. Μετά από ανάδευση 1 ώρας και 50 λεπτών, η S-κετολακτάμη καταναλώθηκε πλήρως δίνοντας τα δύο ισομερή **18a**, **18β** (τα οποία δίνουν μια μόνο κορυφή στο HPLC). Το διάλυμα συμπυκνώθηκε σε όγκο περίπου 2 ml και ακολούθησε καθαρισμός με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO₂, τολουόλιο). Οι ουσίες **18a** και **18β** κατεβαίνουν μαζί από την κολώνα. Τα ισομερή **18a** και **18β** πλύθηκαν και φυγοκεντρήθηκαν 3 φορές με ακετονιτρίλιο HPLC grade, για να απομονωθούν τελικά 11.0 mg (>99%) του μίγματος σαν καφέ στερεό. **18a**, **18β**: IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 1735, 1686, 1509, 1491, 1401, 1244, 1200, 1170, 1030, 821, 807, 793, 750, 521; UV-vis (CHCl₃): λ_{\max} (nm)= 254, 319; MS (MALDI): m/z 919 (M⁺); **18a**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.51 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.88 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.80 (d, J = 15.1 Hz, 1H), 5.63 (d, J = 15.1 Hz, 1H), 3.69 (s, 3H); **18β**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.81 (dd, J_1 = 7.5 Hz, J_2 = 1.1 Hz, 1H), 7.30 (m, 1H), 7.02 (m, 1H), 6.85 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 6.59 (d, J = 14.9 Hz, 1H), 5.86 (d, J = 14.9 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 189.78, 189.75, 162.69, 162.61, 159.86, 158.17, 149.69, 149.66, 149.28, 149.23, 149.06, 149.02, 148.63, 148.60, 147.84, 147.75, 147.67, 147.64, 147.63, 147.54, 147.42, 147.36, 147.34, 147.31, 147.07, 147.00, 146.98, 146.97, 146.92, 146.86, 146.77, 146.72, 146.47, 146.43, 146.36, 146.32, 145.96, 145.89, 145.80, 145.77, 145.71, 145.61, 145.52, 145.42, 145.40, 145.37, 145.29, 145.15, 145.11, 145.06, 144.99, 143.53, 143.47, 143.03, 142.99, 142.96, 142.92, 142.64, 142.56, 142.52, 142.27, 142.23, 141.95, 141.74, 141.60, 140.92, 140.90, 140.53, 140.48, 140.32, 140.27, 140.22, 140.20, 140.09, 140.08, 139.65, 139.54, 139.20, 139.16, 138.29, 138.26, 138.16, 137.91, 137.88, 137.84, 137.81, 137.65, 137.05, 136.73, 136.65, 136.12, 135.91, 135.89, 134.99, 134.94, 134.92, 133.98, 133.57, 132.24, 132.12, 131.78, 130.49, 130.07, 129.86, 129.08, 129.04, 128.63, 128.60, 126.04, 125.90, 125.20, 121.12, 114.63, 114.26, 110.79, 56.15 (CH₂ άνθρακας του **18a**), 55.73 (OCH₃ άνθρακας του **18a**), 55.66 (OCH₃ άνθρακας του **18β**), 52.47 (CH₂ άνθρακας του **18β**).

• **Παράγωγα ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου **19α** και **19β**.**

Σε ένα αυτόκλειστο δοχείο τοποθετήθηκαν 10.0 mg (0.01 mmol) της *N*-MEM-κετολακτάμης **4**, 0.9 ml CF₃COOH (~1000 ισοδύναμα) και 10 ml ανισόλης. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε στους 150 °C και η πρόοδος της παρακολούθηθηκε με HPLC. Μετά από ανάδευση 11 ωρών, η *N*-MEM-κετολακτάμη καταναλώθηκε πλήρως δίνοντας τα δύο ισομερή **19α**, **19β** (τα οποία δίνουν μια μόνο κορυφή στο HPLC) μαζί με το λιγότερο πολικό παράγωγο κλειστού κλωβού **20**. Το διάλυμα συμπυκνώθηκε σε όγκο περίπου 2 ml και ακολούθησε καθαρισμός με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO₂, ξεκινώντας από σκέτο τολουόλιο, η πολικότητα του διαλύτη έκλουσης αυξήθηκε σταδιακά μέχρι 3% οξικού αιθυλεστέρα σε τολουόλιο). Το παράγωγο **20** κατεβαίνει πρώτο από την κολώνα και ακολουθούν τα ισομερή **19α** και **19β** που εκλούνται μαζί. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του παραγώγου **20** (2.2 mg απομονώθηκαν, 20%) είναι ήδη γνωστά στη βιβλιογραφία.¹²⁸ Τα ισομερή **19α** και **19β** πλύθηκαν και φυγοκεντρήθηκαν 3 φορές με ακετονιτρίλιο HPLC grade, για να απομονωθούν τελικά 5.0 mg (48%) του μίγματος σαν καφέ στερεό. **19α**, **19β**: IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 1728, 1682, 1609, 1560, 1511, 1493, 1249, 1176, 1119, 1031, 906, 731, 602; UV-vis (CHCl₃): λ_{\max} (nm)= 259, 327; MS (MALDI): m/z 887 (M⁺); **19α**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.52 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.92 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.39 (d, J = 15.0 Hz, 1H), 5.39 (d, J = 15.0 Hz, 1H), 3.76 (s, 3H); **19β**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.76 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.35 (m, 1H), 7.04 (m, 1H), 6.89 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.16 (d, J = 14.5 Hz, 1H), 5.61 (d, J = 14.5 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 197.69, 197.50, 163.15, 163.06, 160.00, 158.30, 150.27, 150.22, 149.65, 149.61, 148.18, 148.16, 147.78, 147.75, 147.72, 147.64, 147.15, 147.13, 147.06, 146.91, 146.81, 146.75, 146.71, 146.60, 146.55, 146.51, 146.49, 146.46, 146.43, 146.37, 146.29, 146.19, 146.18, 146.11, 145.88, 145.80, 145.74, 145.66, 145.55, 145.44, 145.29, 145.26, 145.23, 145.20, 144.89, 144.85, 144.62, 144.57, 144.53, 144.50, 144.46, 144.38, 144.35, 144.19, 144.13, 144.07, 144.03, 144.00, 143.89, 143.85, 143.81, 143.14, 143.09, 141.91, 141.86, 141.58, 141.52, 141.44, 141.38, 141.12, 140.99, 140.93, 140.91, 140.85, 140.78, 140.21, 140.17, 139.96, 139.93, 139.87, 139.56, 139.54, 139.25, 139.20, 138.45, 138.43, 137.10, 137.04, 136.42, 136.35, 136.31, 136.27, 136.05, 136.03, 135.55, 134.33, 134.26, 134.19, 133.86, 133.81, 133.53, 132.77, 132.57, 132.51, 132.10, 130.63, 130.35, 129.42, 129.10, 128.47, 124.15, 121.24, 114.80,

110.93, 55.78 (OCH₃), 55.69 (OCH₃), 54.15 (CH₂ άνθρακας του **19α**), 50.40 (CH₂ άνθρακας του **19β**).

• **Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 22.**

Σε ένα αυτόκλειστο δοχείο τοποθετήθηκαν 10.0 mg (0.01 mmol) της S-κετολακτάμης **7** και 10 ml ODCB. Στη συνέχεια, προστέθηκε πενταπλάσια περίσσεια τετραχλωριούχου τιτανίου (TiCl₄) και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθήθηκε με HPLC. Μετά από ανάδευση 2 ωρών και 50 λεπτών, το μίγμα της αντίδρασης εκχυλίστηκε με 10 ml κορεσμένου υδατικού διαλύματος NaHCO₃ και ακολούθως, η οργανική φάση συμπυκνώθηκε, υπό υψηλό κενό στους 60 °C, σε όγκο περίπου 1 ml. Το προκύπτον διάλυμα υποβλήθηκε σε χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO₂, τολουόλιο). Συλλέχθηκαν τα κλάσματα που περιέχουν το παράγωγο **22**, ο διαλύτης απομακρύνθηκε, υπό κενό αντλίας μεμβράνης, και το στερεό πλύθηκε και φυγοκεντρήθηκε 3 φορές με ακετονιτρίλιο HPLC grade, για να απομονωθούν τελικά 6.3 mg (66%) του παραγώγου σαν καφέ στερεό. **22**: IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 1737, 1712, 1561, 1492, 1428, 1401, 1355, 1258, 1199, 1142, 822, 814, 751, 728, 692, 625, 554, 532, 522; UV-vis (CHCl₃): λ_{\max} (nm)= 254, 320; MS (MALDI): m/z 847 (M⁺); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.26 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 6.32 (d, J = 10.7 Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 190.44, 162.11, 149.91, 149.32, 149.16, 148.73, 147.99, 147.79, 147.52, 147.35, 147.18, 146.96, 146.89, 146.85, 146.49, 146.44, 146.19, 146.12, 146.00, 145.84, 145.53, 145.50, 145.44, 145.41, 145.36, 145.31, 145.14, 145.06, 143.59, 143.40, 143.03, 143.01, 142.63, 142.31, 141.87, 140.94, 140.82, 140.41, 140.33, 140.14, 139.93, 139.37, 139.22, 138.79, 138.40, 137.97, 137.92, 136.64, 135.76, 134.52, 134.32, 133.67, 131.67, 129.14, 128.87, 126.47, 60.51 (CH₂ άνθρακας).

• **Παράγωγα ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 32α, 32δ, 33α και 33δ.**

Σε ένα αυτόκλειστο δοχείο τοποθετήθηκαν 10.0 mg (0.01 mmol) από το **29** ή το **30** και 3 ml τολουολίου HPLC grade. Το διάλυμα αναδεύτηκε υπό αργό για 10 λεπτά προκειμένου να διαλυθεί καλά το στερεό και στη συνέχεια προστέθηκαν 5 μ l (0.05

mmol) της φαινυλοϋδραζίνης **31a** ή 11 mg (0.05 mmol) της διφαινυλοϋδραζίνης **31δ**. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου, στην περίπτωση της υδραζίνης **31a**, ή στους 60 °C, στην περίπτωση της υδραζίνης **31δ**, από 2 έως 9 ώρες (για τους ακριβείς χρόνους κάθε αντίδρασης δεξ τον Πίνακα 3 του Κεφαλαίου 2). Το προκύπτον διάλυμα υποβλήθηκε απ' ευθείας σε χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO₂, 3% οξικός αιθυλεστέρας σε τολουόλιο· για το παράγωγο **32a**, εξαιτίας της χαμηλής του διαλυτότητας στο τολουόλιο, η πολικότητα του διαλύτη έκλουσης αυξήθηκε μέχρι 20% οξικού αιθυλεστέρα σε τολουόλιο). Το προϊόν που απομονώθηκε, πλύθηκε και φυγοκεντρήθηκε 3 φορές με ακετονιτρίλιο HPLC grade δίνοντας τελικά 8.0 mg (70%) του **32a** ή 10.4 mg (85%) του **32δ** ή 11.5 mg (>99%) του **33a** ή 11.3 mg (93%) του **33δ**, σαν μαύρα στερεά.

32a: IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3053, 2917, 2848, 1688, 1620, 1594, 1582, 1530, 1481, 1427, 1414, 1259, 1169, 1094, 1062, 998, 748, 695, 559, 540, 506; UV-VIS (CHCl₃): λ_{\max} (nm) 255, 327, 439, 534; MS (MALDI): m/z 1142 (M⁺); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃/CS₂): δ 13.63 (s, 1H), 8.65 (m, 1H), 7.93 (m, 1H), 7.81 (m, 1H), 7.74-7.70 (m, 4H), 7.47 (m, 2H), 7.36 (m, 1H), 7.22-7.15 (m, 5H), 7.09 (m, 1H), 7.04 (m, 2H), 6.97 (m, 1H), 5.48 (d, $J = 20$ Hz, 1H), 4.84 (d, $J = 20$ Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃/CS₂): δ 193.96, 184.05, 153.68, 152.25, 150.98, 149.98, 149.81, 149.68, 149.58, 149.40, 149.09, 148.85, 148.74, 148.70, 148.41, 148.34, 148.28, 148.16, 148.11, 148.04, 147.77, 147.58, 147.43, 146.98, 146.91, 146.52, 145.83, 145.75, 145.65, 144.82, 144.72, 144.17, 144.03, 143.56, 143.31, 143.22, 142.82, 142.76, 142.03, 141.76, 141.16, 140.66, 139.87, 139.16, 138.58, 138.53, 138.37, 138.27, 137.77, 137.72, 137.52, 137.44, 137.41, 136.70, 136.67, 136.58, 136.16, 136.11, 133.77, 132.23, 131.83, 131.29, 130.37, 130.15, 129.14, 128.91, 128.82, 128.65, 128.33, 127.74, 127.51, 127.34, 127.23, 125.40, 123.65, 123.43, 116.27, 76.19, 53.17, 44.29.

32δ: IR (KBr): ν (cm⁻¹) 1729, 1687, 1630, 1583, 1528, 1485, 1426, 1246, 1101, 999, 904, 849, 747, 726, 691, 568, 562, 536, 506; UV-VIS (CHCl₃): λ_{\max} (nm) 256, 328, 436, 547; MS (MALDI): m/z 1218 (M⁺); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.70 (m, 1H), 7.97 (m, 1H), 7.84 (m, 3H), 7.76 (m, 1H), 7.45-6.95 (m, 18H), 5.05 (d, $J = 19$ Hz, 1H), 4.97 (d, $J = 19$ Hz, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 193.36, 181.21, 167.29, 163.65, 154.21, 150.47, 150.17, 149.07, 149.00, 148.85, 148.41, 148.15, 148.05, 147.95, 147.44, 147.36, 147.29, 147.21, 147.03, 146.78, 146.59, 146.32, 145.54, 145.50, 145.10, 144.70, 144.20, 143.76, 143.10, 142.91, 142.38, 142.33,

141.87, 141.40, 140.86, 140.66, 138.32, 137.92, 137.60, 137.53, 137.40, 137.34, 137.24, 136.92, 136.69, 136.61, 136.14, 136.03, 135.56, 135.44, 133.08, 131.69, 131.06, 130.57, 130.32, 130.21, 129.88, 129.53, 129.09, 128.87, 128.81, 128.76, 128.48, 128.28, 128.16, 128.10, 127.45, 127.32, 127.10, 126.89, 126.50, 126.08, 123.38, 123.02, 122.70, 122.46, 122.34, 122.18, 121.74, 120.89, 119.29, 52.61, 40.76 (ένας sp^3 τεταρτοταγής άνθρακας δεν ανιχνεύθηκε εξαιτίας της χαμηλής διαλυτότητας του παραγώγου).

33α: IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3052, 2915, 2850, 1678, 1630, 1586, 1534, 1476, 1428, 1257, 1180, 1098, 1064, 1027, 1003, 873, 800, 747, 730, 692, 542, 536, 504; UV-VIS (CHCl_3): λ_{max} (nm) 256, 326, 434, 540; MS (MALDI): m/z 1142 (M^+); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 13.94 (s, 1H), 8.60 (m, 1H), 7.93 (m, 2H), 7.86 (m, 1H), 7.79 (m, 1H), 7.67 (m, 1H), 7.58 (m, 4H), 7.48 (m, 2H), 7.34 (m, 2H), 7.24 (m, 5H), 5.71 (d, $J = 20$ Hz, 1H), 4.88 (d, $J = 20$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 197.24, 186.08, 165.66, 165.54, 155.41, 151.88, 150.92, 150.38, 150.01, 149.73, 149.60, 149.35, 149.27, 148.83, 148.75, 148.69, 148.18, 148.10, 148.05, 148.02, 147.93, 147.83, 147.76, 147.46, 147.43, 146.84, 146.55, 145.78, 145.71, 145.24, 144.38, 144.31, 144.12, 144.07, 144.01, 143.98, 143.52, 143.07, 142.69, 142.65, 141.84, 141.71, 140.79, 140.30, 138.99, 138.88, 138.35, 138.32, 137.59, 137.54, 137.40, 137.21, 136.95, 136.86, 136.39, 136.27, 136.06, 134.93, 133.03, 132.57, 132.49, 132.36, 132.13, 131.70, 131.44, 130.69, 130.35, 130.16, 129.87, 129.37, 129.24, 128.97, 128.87, 127.87, 127.65, 127.53, 126.68, 124.99, 124.39, 122.85, 115.45, 73.38, 61.11, 44.72.

33δ: IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3465, 3054, 1730, 1678, 1627, 1586, 1529, 1510, 1485, 1428, 1246, 1205, 1181, 1129, 1097, 1055, 1029, 1008, 999, 872, 747, 731, 695, 567, 556, 541, 509, 489; UV-VIS (CHCl_3): λ_{max} (nm) 258, 325, 448; MS (MALDI): m/z 1218 (M^+); ^1H NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$): δ 8.56 (m, 1H), 7.96 (m, 2H), 7.86 (m, 1H), 7.76 (m, 1H), 7.65 (m, 1H), 7.62-7.20 (m, 17H), 7.17 (m, 1H), 5.05 (d, $J = 20$ Hz, 1H), 4.98 (d, $J = 20$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$): δ 195.33, 181.89, 165.29, 164.72, 156.04, 150.16, 150.01, 149.31, 149.11, 148.96, 148.64, 148.47, 148.20, 147.55, 147.48, 147.43, 147.28, 147.02, 146.76, 146.71, 146.32, 145.67, 145.21, 145.14, 144.50, 144.32, 143.79, 143.69, 143.57, 142.88, 142.37, 141.96, 141.38, 140.78, 140.35, 139.54, 138.44, 138.20, 137.75, 136.95, 136.70, 136.56, 136.08, 135.94, 135.67, 134.34, 132.54, 131.92, 130.86, 130.28, 129.72, 129.25,

129.04, 128.24, 128.04, 127.29, 127.08, 126.95, 126.61, 126.51, 124.08, 122.10, 72.66, 60.38, 41.34.

• **Παράγωγα ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 32β, 32γ, 33β και 33γ.**

Σε ένα αυτόκλειστο δοχείο τοποθετήθηκαν 10.0 mg (0.01 mmol) από το **29** ή το **30** και 3 ml τολουολίου HPLC grade. Το διάλυμα αναδεύτηκε υπό αργό για 10 λεπτά προκειμένου να διαλυθεί καλά το στερεό και στη συνέχεια προστέθηκαν 13 mg (0.06 mmol) της υδραζίνης **31β**·HCl μαζί με 10 μl (0.12 mmol) πυριδίνης ή 18 mg (0.10 mmol) της υδραζίνης **31γ**·HCl μαζί με 16 μl (0.2 mmol) πυριδίνης. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε στους 60 °C από 4 έως 9 ώρες (για τους ακριβείς χρόνους κάθε αντίδρασης δες τον Πίνακα 3 του Κεφαλαίου 2). Μετά την ψύξη του διαλύματος στους 0 °C, πραγματοποιήθηκαν δύο εκπλύσεις με υδατικό διάλυμα HCl 2N, δύο με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaCl και τελικά η οργανική στιβάδα ξηράθηκε με άνυδρο MgSO₄. Ακολούθησε καθαρισμός του προϊόντος με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO₂, 3% οξικός αιθυλεστέρας σε τολουόλιο). Το προϊόν που απομονώθηκε, πλύθηκε και φυγοκεντρήθηκε 3 φορές με ακετονιτρίλιο HPLC grade δίνοντας τελικά 6.7 mg (55%) του **32β** ή 6.2 mg (53%) του **32γ** ή 8.3 mg (68%) του **33β** ή 9.2 mg (79%) του **33γ**, σαν μαύρα στερεά.

32β: IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3376, 3051, 2919, 1687, 1628, 1583, 1537, 1477, 1429, 1237, 1065, 997, 906, 867, 822, 747, 726, 542, 505; UV-VIS (CHCl₃): λ_{\max} (nm) 253, 257, 328, 441, 537; MS (MALDI): m/z 1221 (M⁺); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃/CS₂): δ 13.59 (s, 1H), 8.66 (m, 1H), 7.93 (m, 1H), 7.80-7.70 (m, 4H), 7.60 (m, 4H), 7.37 (m, 1H), 7.19 (m, 3H), 7.08 (m, 3H), 6.98 (m, 1H), 5.46 (d, J = 20 Hz, 1H), 4.83 (d, J = 20 Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃/CS₂): δ 184.22, 167.45, 153.56, 152.17, 150.97, 149.95, 149.82, 149.68, 149.58, 149.43, 149.13, 148.83, 148.78, 148.58, 148.39, 148.18, 148.16, 148.05, 147.77, 147.57, 147.53, 147.43, 146.99, 146.93, 146.50, 145.81, 145.74, 145.62, 144.84, 144.23, 144.04, 143.55, 143.40, 143.30, 142.75, 142.73, 142.04, 141.97, 141.78, 141.11, 140.59, 139.64, 138.50, 138.39, 138.28, 138.01, 137.85, 137.76, 137.48, 137.13, 136.74, 136.70, 136.66, 136.12, 135.97, 133.75, 133.13, 132.53, 131.90, 131.26, 130.34, 130.15, 129.19, 128.94, 128.81, 128.32, 127.75, 127.45, 127.35, 127.27, 123.60, 123.47, 118.25, 117.57, 76.20, 53.20, 44.37 (ένας καρβονυλικός άνθρακας δεν ανιχνεύθηκε εξαιτίας της

χαμηλής διαλυτότητας του παραγώγου ή εξαιτίας αλληλοεπικάλυψης με την κορυφή του διθειάνθρακα).

32γ: IR (KBr): ν (cm⁻¹) 1677, 1627, 1581, 1531, 1510, 1480, 1461, 1427, 1408, 1243, 1162, 1064, 1032, 998, 827, 695, 539, 506; UV-VIS (CHCl₃): λ_{\max} (nm) 257, 331, 449, 551; MS (MALDI): m/z 1172 (M⁺); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃/CS₂): δ 13.78 (s, 1H), 8.64 (m, 1H), 7.93 (m, 1H), 7.83 (m, 1H), 7.72 (m, 3H), 7.66 (m, 2H), 7.36 (m, 1H), 7.17 (m, 3H), 7.02 (m, 6H), 5.47 (d, $J = 20$ Hz, 1H), 4.81 (d, $J = 20$ Hz, 1H), 3.90 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃/CS₂): δ 193.16, 183.17, 166.60, 162.89, 157.33, 153.04, 151.55, 150.33, 149.40, 149.15, 149.05, 148.97, 148.71, 148.36, 148.23, 148.03, 147.75, 147.59, 147.47, 147.41, 147.28, 147.04, 146.97, 146.83, 146.37, 146.22, 145.95, 145.24, 145.12, 145.00, 144.20, 143.43, 142.97, 142.54, 142.48, 142.29, 142.19, 141.43, 141.16, 140.60, 140.10, 138.47, 137.72, 137.65, 137.55, 137.07, 137.02, 136.96, 136.72, 136.10, 135.91, 135.71, 135.59, 134.68, 133.18, 131.07, 130.98, 130.84, 130.69, 129.75, 129.50, 128.41, 128.25, 127.70, 127.07, 126.65, 126.54, 123.01, 122.71, 117.05, 114.95, 55.19, 52.49, 43.56 (ένας sp³ τεταρτοταγής άνθρακας δεν ανιχνεύθηκε εξαιτίας της χαμηλής διαλυτότητας του παραγώγου).

33β: IR (KBr): ν (cm⁻¹) 1686, 1678, 1630, 1583, 1534, 1426, 1247, 1066, 1002, 820, 800, 746, 730, 691, 548, 501; UV-VIS (CHCl₃): λ_{\max} (nm) 253, 324, 441, 538; MS (MALDI): m/z 1221 (M⁺); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 13.87 (s, 1H), 8.60 (m, 1H), 7.93 (m, 2H), 7.86 (m, 1H), 7.80 (m, 1H), 7.66 (m, 4H), 7.46 (m, 2H), 7.40-7.17 (m, 6H), 7.12 (m, 1H), 5.65 (d, $J = 20$ Hz, 1H), 4.83 (d, $J = 20$ Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 197.40, 186.21, 165.58, 165.37, 155.25, 151.79, 150.91, 150.58, 149.98, 149.74, 149.60, 149.39, 149.30, 148.82, 148.73, 148.63, 148.20, 148.13, 148.09, 148.02, 147.81, 147.75, 147.45, 146.85, 146.53, 145.76, 145.69, 145.20, 144.40, 144.33, 144.12, 144.08, 144.00, 143.97, 143.60, 142.66, 142.60, 142.21, 141.85, 141.71, 140.72, 140.19, 139.11, 138.89, 138.31, 137.81, 137.76, 137.60, 137.41, 136.94, 136.59, 136.41, 136.15, 136.03, 134.95, 133.33, 133.02, 132.70, 132.41, 131.79, 131.45, 130.67, 130.14, 129.89, 129.45, 129.23, 128.57, 127.91, 127.78, 127.64, 127.50, 126.63, 124.35, 122.89, 117.37, 116.79, 73.38, 61.06, 44.79.

33γ: IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2917, 1676, 1628, 1585, 1534, 1510, 1242, 1235, 1162, 1067, 1028, 1003, 873, 824, 745, 729, 691, 549; UV-VIS (CHCl₃): λ_{\max} (nm) 258, 328, 450; MS (MALDI): m/z 1172 (M⁺); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 14.09 (s, 1H), 8.60 (m,

¹H), 7.94 (m, 2H), 7.87 (m, 1H), 7.80 (m, 1H), 7.65 (m, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.38-7.18 (m, 7H), 7.12 (m, 3H), 5.71 (d, *J* = 20 Hz, 1H), 4.86 (d, *J* = 20 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 196.54, 185.32, 165.08, 164.64, 157.16, 154.80, 151.21, 150.29, 149.57, 149.44, 149.08, 148.98, 148.59, 148.28, 148.24, 148.00, 147.55, 147.40, 147.24, 147.18, 147.06, 146.87, 146.24, 145.99, 145.20, 145.10, 144.59, 143.77, 143.60, 143.39, 143.34, 143.26, 142.78, 142.13, 141.24, 141.09, 140.25, 139.72, 138.25, 138.17, 137.70, 136.93, 136.84, 136.70, 136.50, 136.38, 136.15, 135.86, 135.73, 135.48, 134.29, 132.46, 130.86, 130.11, 129.65, 129.21, 128.65, 127.86, 127.19, 126.94, 126.07, 123.75, 122.15, 116.17, 115.18, 72.75, 60.44, 55.54, 43.96.

- **Παράγωγα ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 35α και 35β.**

Σε ένα αυτόκλειστο δοχείο τοποθετήθηκαν 10.0 mg (0.01 mmol) από το **29** ή το **30** και 2.6 ml τολουολίου HPLC grade. Το διάλυμα αναδεύτηκε υπό αργό για 10 λεπτά προκειμένου να διαλυθεί καλά το στερεό και στη συνέχεια προστέθηκαν 10 mg (0.05 mmol) της βενζοφαινόνης υδραζόνης **34** μαζί με 8 μl (0.1 mmol) πυριδίνης. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε στους 100 °C για 18 ώρες. Το προκύπτον διάλυμα υποβλήθηκε απ' ευθείας σε χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO₂, 10% οξικός αιθυλεστέρας σε τολουόλιο). Το προϊόν που απομονώθηκε, πλύθηκε και φυγοκεντρήθηκε 3 φορές με ακετονιτρίλιο HPLC grade δίνοντας τελικά 5.6 mg (46%) του **35α** ή 7.2 mg (59%) του **35β**, σαν μαύρα στερεά.

35α: IR (KBr): ν (cm⁻¹) 1742, 1692, 1628, 1581, 1489, 1444, 1428, 1270, 748, 694, 539; UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} (nm) 258, 323; MS (MALDI): *m/z* 1230 (M⁺); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.66 (m, 1H), 8.03 (m, 1H), 7.96 (m, 1H), 7.84 (m, 2H), 7.79 (m, 4H), 7.64 (m, 2H), 7.52 (m, 4H), 7.44 (m, 1H), 7.36 (m, 4H), 7.20-6.95 (m, 4H), 5.15 (d, *J* = 20 Hz, 1H), 5.08 (d, *J* = 20 Hz, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 193.17, 180.23, 166.37, 165.17, 162.38, 156.52, 154.37, 153.29, 150.15, 149.20, 149.14, 149.10, 148.86, 148.49, 148.27, 148.06, 148.02, 147.70, 147.52, 147.37, 147.24, 147.11, 147.01, 146.66, 146.31, 145.23, 145.05, 144.84, 144.78, 144.20, 144.12, 143.92, 143.81, 143.00, 142.84, 142.02, 141.70, 141.27, 140.90, 140.27, 139.21, 139.14, 137.92, 137.52, 137.44, 137.24, 136.82, 136.63, 136.36, 135.44, 135.41, 135.33, 133.92, 133.18, 132.21, 130.70, 130.07, 129.82, 129.72, 129.56, 128.36, 128.19, 128.04, 126.88, 126.57, 123.67, 122.79, 52.68, 42.91 (ένας sp³

τεταρτοταγής άνθρακας δεν ανιχνεύθηκε εξαιτίας της χαμηλής διαλυτότητας του παραγώγου).

35β: IR (KBr): ν (cm^{-1}) 1736, 1678, 1627, 1585, 1490, 1429, 1266, 748, 732, 693, 543, 512; UV-VIS (CHCl_3): λ_{max} (nm) 260, 320, 429; MS (MALDI): m/z 1230 (M^+); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.57 (m, 1H), 7.92 (m, 2H), 7.85 (m, 3H), 7.76 (m, 1H), 7.68 (m, 1H), 7.57 (m, 2H), 7.50-7.35 (m, 9H), 7.27-7.10 (m, 5H), 5.40 (d, $J = 20$ Hz, 1H), 5.28 (d, $J = 20$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 196.55, 165.72, 156.80, 155.14, 153.33, 150.76, 150.09, 149.68, 149.64, 149.53, 149.48, 149.11, 148.73, 148.27, 148.24, 148.08, 148.01, 147.86, 147.75, 147.33, 147.12, 146.90, 146.63, 145.41, 145.21, 144.72, 144.66, 144.57, 144.48, 144.40, 144.22, 144.02, 143.85, 142.54, 142.32, 142.02, 141.70, 141.46, 140.28, 139.95, 139.65, 139.00, 138.07, 138.01, 137.67, 137.36, 136.58, 136.44, 135.98, 135.94, 135.42, 134.34, 133.16, 132.66, 131.43, 131.04, 130.79, 130.64, 130.44, 130.01, 129.86, 129.66, 129.09, 128.74, 128.70, 128.45, 127.89, 127.64, 127.60, 127.14, 124.72, 122.85, 73.37, 61.07, 43.68 (ένας καρβονυλικός άνθρακας δεν ανιχνεύθηκε εξαιτίας της χαμηλής διαλυτότητας του παραγώγου).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

- Αζα[60]φουλερένιο (C_{59}N)₂ (37)

α) 2-μεθοξυ-αιθοξυμεθυλο-αζίδιο (MEM-N₃).

Σε προξηραμένη δίκλιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και κάθετο ψυκτήρα, υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, τοποθετήθηκαν 2 g (1.82 ml, 16 mmol) 2-μεθοξυ-αιθοξυμεθυλο-χλωριδίου, 2.08 g (32 mmol) αζιδίου του νατρίου και 50 ml ξηρού ακετονιτριλίου. Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού, υπό συνεχή ανάδευση, για 3 ώρες. Ακολούθησε ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, προσθήκη 50 ml αιθέρα και μία εκχύλιση με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaCl. Η οργανική φάση ξηράθηκε με άνυδρο MgSO_4 και οι διαλύτες απομακρύνθηκαν υπό κενό αντλίας μεμβράνης. Τελικά, απομονώθηκαν 1.66 g (79%) MEM-N₃ σαν υποκίτρινο έλαιο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 4.70 (s, 2H), 3.76 (m, 2H), 3.58 (m, 2H), 3.39 (s, 3H).

β) [5,6]-Αζα-ομοφουλερένιο ανοικτού δακτυλίου (38).

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκαν 1.44 gr (2 mmol) C₆₀ και 100 ml ODCB. Για την αποτελεσματική διάλυση του C₆₀ στο διαλύτη, η σφαιρική τοποθετήθηκε σε υπερήχους για 20 λεπτά και στη συνέχεια, αφού εφοδιάστηκε με κάθετο ψυκτήρα και μαγνητικό αναδευτήρα, στο σύστημα διαβιβάστηκε αέριο αργό. Το διάλυμα απαερώθηκε υπό ανάδευση, με πέντε κύκλους κενού-αργού, προκειμένου να απομακρυνθεί πλήρως το O₂. Ακολούθως, προσετέθησαν 656 mg (5 mmol) MEM-N₃ και επαναλήφθηκαν πέντε κύκλοι κενού-αργού μικρότερης διάρκειας αυτή τη φορά. Στη συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε μέχρι βρασμού (θερμοκρασία ελαιόλουτρου: 215 °C), ενώ ολόκληρο το σύστημα ήταν καλυμμένο με λεπτό φύλο αλουμινίου προκειμένου να αποκλείεται η έκθεση του διαλύματος στο φως του εργαστηρίου. Ο βρασμός συνεχίστηκε για 4 ώρες και αμέσως μετά, το διάλυμα αφέθηκε να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησε καθαρισμός με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης. Το μίγμα της αντίδρασης «φορτώθηκε» στη στήλη χωρίς να συμπυκνωθεί. Σαν διαλύτης έκλουσης αρχικά, μέχρι να σταματήσει να εκλούεται το C₆₀ που δεν αντέδρασε (έντονα μοβ διάλυμα), χρησιμοποιήθηκε ODCB ενώ στη συνέχεια με τολουόλιο, εξήλθαν από τη στήλη δύο παράγωγα του C₆₀ (τα **38** και **39** του Σχήματος 58), με πολύ αργή ταχύτητα και με παραπλήσιους χρόνους ανάκτησης (καφέ διάλυμα). Το παράγωγο **38** εξέρχεται πρώτο και ακολουθεί το **39**. Ο διαχωρισμός στις περισσότερες των περιπτώσεων επιτεύχθηκε πλήρως. Τελικά απομονώθηκαν 295 mg (18%) του **38** σαν μαύρο στερεό. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃/CS₂): δ 5.36 (s, 2H), 4.25 (m, 2H), 3.79 (m, 2H), 3.50 (s, 3H).

γ) C₆₀-N-MEM-κετολακτάμη (4).

Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη Pyrex εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετήθηκαν 206 mg (0.25 mmol) του [5,6]-αζα-ομοφουλερενίου **38**, 400ml ODCB και 100ml τολουολίου. Για την αποτελεσματική διάλυση του στερεού η σφαιρική τοποθετήθηκε σε υπερήχους για 20 λεπτά. Στη συνέχεια, στο διάλυμα διαβιβάστηκε αργή ροή οξυγόνου (1 φουσαλίδα/sec) και ακολούθησε ακτινοβολήση μέσω φίλτρου K₂Cr₂O₇ 1% (w/w), υπό συνεχή ανάδευση. Η αντίδραση διατηρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου καθ' όλη τη διάρκεια της ακτινοβολήσης και η πορεία της παρακολούθηθηκε με υγρή χρωματογραφία HPLC. Η ακτινοβολήση κράτησε

συνολικά 20 ώρες και στη συνέχεια, στο μίγμα της αντίδρασης, χωρίς να συμπυκνωθεί, πραγματοποιήθηκε καθαρισμός με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης. Ως διαλύτης έκλουσης αρχικά χρησιμοποιήθηκε τολουόλιο προκειμένου να συλλεχθεί όσο παράγωγο **38** δεν αντέδρασε ενώ στη συνέχεια, ακολούθησε η έκλουση του προϊόντος **4** με 10% οξικό αιθυλεστέρα σε τολουόλιο. Τελικά απομονώθηκαν 150 mg (70%) του **4** σαν μαύρο στερεό. ^1H NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$): δ 6.38 (d, $J = 10$ Hz, 1H), 6.00 (d, $J = 10$ Hz, 1H), 4.03 (m, 2H), 3.60 (m, 2H), 3.36 (s, 3H).

δ) Αζα[60]φουλερένιο (C_{59}N)₂ (37**).**

Σε προξηραμένη δίλαιομη σφαιρική φιάλη, υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, τοποθετήθηκαν 160 mg (0.187 mmol) C_{60} -*N*-MEM-κετολακτάμης **4**, μαζί με 160 ml ODCB, HPLC grade. Το διάλυμα απαερώθηκε υπό ανάδευση με πέντε κύκλους κενού-αργού. Στη συνέχεια, θερμάνθηκε στους 150 °C, όπου πραγματοποιήθηκαν ακόμα δύο κύκλοι κενού-αργού. Ακολούθησε προσθήκη 544 mg (2.8 mmol, 15 ισοδύναμα) *p*-TsOH·H₂O και το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε στους 150 °C για 2 ώρες. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου, το μίγμα της αντίδρασης «φορτώθηκε» χωρίς να συμπυκνωθεί σε στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε τολουόλιο και το αζαφουλερένιο εξήλθε αμέσως από τη στήλη μαζί με το διαλύτη της αντίδρασης (ODCB). Ακολουθεί απόσταξη του μίγματος των διαλυτών (τολουόλιο και ODCB) στους 60 °C υπό κενό αντλίας μεμβράνης. Τελικά απομονώθηκαν 103 mg (75%) (C_{59}N)₂ σαν μαύρο στερεό. ^{13}C NMR (125 MHz, ODCB-*d*₄): δ 156.42, 149.01, 148.27, 148.13, 147.98, 147.85, 147.10, 147.04, 146.76, 146.30, 146.26, 145.62, 145.44, 145.31, 145.10, 144.80, 144.44, 143.70, 143.30, 142.64, 142.29, 142.17, 141.80, 141.47, 141.39, 140.54, 138.33, 136.76, 125.34, 90.66.

• **2-Εξυλο-φουράνιο**

Σε προξηραμένη δίλαιομη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και προσθετική χοάνη, υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, τοποθετούνται 30 ml (40 mmol) διαλύματος *n*-BuLi (1.3M σε εξάνιο) και 10 ml ξηρού THF. Στη συνέχεια, στους -25 °C προστίθενται 3.27 ml (45 mmol) φουρανίου διαλυμένα σε 8 ml ξηρού

THF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση στους - 15 °C για 4 ώρες και αμέσως μετά, ακολουθεί προσθήκη 3 ml (20 mmol) 1-ιωδο-εξανίου, διαλυμένα σε 10 ml ξηρού THF. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση στους - 15 °C για ακόμα 1 ώρα και ακολούθως, το λουτρό απομακρύνεται και αποκτά θερμοκρασία δωματίου. Η ανάδευση συνεχίζεται για 6 ακόμα ώρες. Στη συνέχεια, προστίθενται 30 ml αιθέρα και στο διάλυμα πραγματοποιείται μια εκχύλιση με H₂O και μια κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaCl. Η οργανική στιβάδα ξηραίνεται με άνυδρο MgSO₄ και οι διαλύτες απομακρύνονται με απόσταξη υπό κενό βρύσης, αφήνοντας πίσω ένα πορτοκαλί έλαιο. Περαιτέρω καθαρισμός πραγματοποιήθηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO₂, εξάνιο). Τελικά απομονώθηκαν 2.7 g (90%) πορτοκαλί ελαίου. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.32 (m, 1H), 6.30 (m, 1H), 5.99 (m, 1H), 2.64 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.33 (m, 6H), 0.91 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H).

- **2-Βουτυλο-φουράνιο**

Το 2-βουτυλο-φουράνιο παρασκευάστηκε ακριβώς με τον ίδιο τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω για το 2-εξυλο-φουράνιο. Αντί 1-ιωδο-εξάνιο χρησιμοποιήθηκαν 2.3 ml (20 mmol) 1-ιωδο-βουτανίου. Τελικά, μετά και από καθαρισμό της ουσίας με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO₂, εξάνιο) απομονώθηκαν 2.1 g (85%) υποκατεστημένου φουρανίου. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.32 (m, 1H), 6.30 (m, 1H), 5.99 (m, 1H), 2.65 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.40 (m, 2H), 0.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H).

- **2-Αζαφουλερενυλο-φουράνιο (48)**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη Μέθοδο Β των θερμικών αντιδράσεων του ιμινιακού κατιόντος C₅₉N⁺, που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 150 °C για 20 ώρες. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν μικρότερη από 10%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃/CS₂): δ 8.02 (m, 1H), 7.47 (m, 1H), 6.91 (m, 1H).

• ***p*-Φθορο-βενζυλο-τριμεθυλοσιλάνιο (60a)**

α) Αναγωγή της *p*-φθορο-βενζαλδεΐδης.

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με βάση τη γενική μέθοδο αναγωγής καρβονυλικών ενώσεων με LiAlH_4 που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 0.2 g (5 mmol) LiAlH_4 και 2 g (16 mmol) *p*-φθορο-βενζαλδεΐδης. Απομονώθηκαν 1.9 g αλκοόλης ($\alpha = 93\%$). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.30 (m, 2H), 7.03 (m, 2H), 4.63 (s, 2H), 1.81 (br s, OH).

β) Βρωμίωση της *p*-φθορο-βενζυλικής αλκοόλης.

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με βάση τη γενική μέθοδο βρωμίωσης βενζυλικών αλκοολών με PBr_3 που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 562 μl (6 mmol) PBr_3 και 1.9 g (15 mmol) *p*-φθορο-βενζυλικής αλκοόλης. Απομονώθηκαν 2.65 g ($\alpha = 93\%$) βρωμιδίου σαν υποκίτρινο έλαιο. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.35 (m, 2H), 7.00 (m, 2H), 4.46 (s, 2H).

γ) *p*-Φθορο-βενζυλο-τριμεθυλοσιλάνιο (60a).

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με βάση τη γενική μέθοδο *in situ* αντίδρασης Grignard που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 511 mg (21 mmol) Mg, 3.56 ml (28 mmol) Me_3SiCl και 2.65 g (14 mmol) *p*-φθορο-βενζυλοβρωμιδίου. Ύστερα από χρωματογραφικό καθαρισμό με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης με διαλύτη έκλουσης εξάνιο, απομονώθηκαν τελικά 1.53 g ($\alpha = 60\%$) *p*-φθορο-βενζυλο-τριμεθυλοσιλάνιου (**60a**) σαν άχρωμο έλαιο. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 6.89 (m, 4H), 2.02 (s, 2H), - 0.04 (s, 9H).

• *ο*-Μεθυλο-βενζυλο-τριμεθυλοσιλάνιο (60γ)

α) Αναγωγή της *ο*-μεθυλο-βενζαλδεΐδης.

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με βάση τη γενική μέθοδο αναγωγής καρβονυλικών ενώσεων με LiAlH_4 που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 0.21 g (5.2 mmol) LiAlH_4 και 2 g (16.6 mmol) *ο*-μεθυλο-βενζαλδεΐδης. Απομονώθηκαν 2.1 g αλκοόλης ($\alpha = 99\%$). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.32 (m, 1H), 7.19 (m, 3H), 4.68 (s, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.62 (br s, OH).

β) Βρωμίωση της *ο*-μεθυλο-βενζυλικής αλκοόλης.

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με βάση τη γενική μέθοδο βρωμίωσης βενζυλικών αλκοολών με PBr_3 που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 656 μl (7 mmol) PBr_3 και 2.1 g (17.2 mmol) *ο*-μεθυλο-βενζυλικής αλκοόλης. Απομονώθηκαν 3 g ($\alpha = 94\%$) βρωμιδίου σαν υποκίτρινο έλαιο. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.45-7.15 (m, 4H), 4.56 (s, 2H), 2.45 (s, 3H).

γ) *ο*-Μεθυλο-βενζυλο-τριμεθυλοσιλάνιο (60γ).

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με βάση τη γενική μέθοδο *in situ* αντίδρασης Grignard που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 591 mg (24.3 mmol) Mg, 4.12 ml (32.4 mmol) Me_3SiCl και 3 g (16.2 mmol) *ο*-μεθυλο-βενζυλοβρωμιδίου. Ύστερα από χρωματογραφικό καθαρισμό με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης με διαλύτη έκλουσης εξάνιο, απομονώθηκαν τελικά 1.72 g ($\alpha = 60\%$) *ο*-μεθυλο-βενζυλο-τριμεθυλοσιλάνιου (60γ) σαν άχρωμο έλαιο. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.11 (m, 2H), 7.01 (m, 2H), 2.26 (s, 3H), 2.13 (s, 2H), 0.04 (s, 9H).

- ***p*-Μεθυλο-βενζυλο-τριμεθυλοσιλάνιο (60δ)**

α) Αναγωγή της *p*-μεθυλο-βενζαλδεΐδης.

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με βάση τη γενική μέθοδο αναγωγής καρβονυλικών ενώσεων με LiAlH_4 που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 0.21 g (5.2 mmol) LiAlH_4 και 2 g (16.6 mmol) *p*-μεθυλο-βενζαλδεΐδης. Απομονώθηκαν 1.8 g αλκοόλης ($\alpha = 88\%$). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.23 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 4.60 (s, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.10 (br s, OH).

β) Βρωμίωση της *p*-μεθυλο-βενζυλικής αλκοόλης.

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με βάση τη γενική μέθοδο βρωμίωσης βενζυλικών αλκοολών με PBr_3 που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 562 μl (6 mmol) PBr_3 και 1.8 g (15 mmol) *p*-μεθυλο-βενζυλικής αλκοόλης. Απομονώθηκαν 2.3 g ($\alpha = 84\%$) βρωμιδίου σαν άσπρο στερεό. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.31 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.52 (s, 2H), 2.38 (s, 3H).

γ) *p*-Μεθυλο-βενζυλο-τριμεθυλοσιλάνιο (60δ).

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με βάση τη γενική μέθοδο *in situ* αντίδρασης Grignard που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 250 mg (10 mmol) Mg, 2 ml (14 mmol) Me_3SiCl και 1.2 g (6.5 mmol) *p*-μεθυλο-βενζυλοβρωμιδίου. Ύστερα από χρωματογραφικό καθαρισμό με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης με διαλύτη έκλουσης εξάνιο, απομονώθηκαν τελικά 0.7 g ($\alpha = 60\%$) *p*-μεθυλο-βενζυλο-τριμεθυλοσιλάνιου (**60δ**) σαν άχρωμο έλαιο. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.06 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.07 (s, 2H), 0.02 (s, 9H).

- ***p*-Μεθοξυ-βενζυλο-τριμεθυλοσιλάνιο (60ε)**

Η σύνθεση του υποστρώματος **60ε** πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του Γιώργου Χ. Βουγιουκαλάκη, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2004**.

- **Βενζυλο-τριβουτυλοσταννάνιο (62)**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με βάση τη γενική μέθοδο *in situ* αντίδρασης Grignard που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 160 mg (6.6 mmol) Mg, 2.5 ml (9 mmol) Bu₃SnCl και 1.03 g (6 mmol) βενζυλοβρωμιδίου. Ύστερα από χρωματογραφικό καθαρισμό με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης με διαλύτη έκλουσης εξάνιο, απομονώθηκαν τελικά 1.7 g (α = 74%) βενζυλο-τριβουτυλοσταννάνιου (**62**) σαν άχρωμο έλαιο. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.18 (m, 2H), 7.01 (m, 3H), 2.32 (s, 2H), 1.55-1.20 (m, 12H), 1.00-0.70 (m, 15H).

- **Παράγωγο του αζαφουλερενίου 61γ**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο των φωτοχημικών αντιδράσεων του ιμινιακού κατιόντος C₅₉N⁺ που περιγράφεται στο γενικό πειραματικό μέρος. Η απόδοση της αντίδρασης, με βάση το προϊόν που απομονώθηκε ήταν μικρότερη του 10%. **61γ**: ¹H NMR (500 MHz, ακετόνη-*d*₆/CS₂): δ 7.3-7.0 (m, 4H), 5.81 (s, 2H), 2.69 (s, 3H).

- **Παράγωγο του αζαφουλερενίου 61δ**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο των φωτοχημικών αντιδράσεων του ιμινιακού κατιόντος C₅₉N⁺ που περιγράφεται στο γενικό πειραματικό μέρος. Η απόδοση της αντίδρασης, με βάση το προϊόν που απομονώθηκε ήταν μικρότερη του 10%. **71δ**: ¹H NMR (500 MHz, ακετόνη-*d*₆/CS₂): δ 7.58 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 7.25 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 5.74 (s, 2H), 2.42 (s, 3H).

- **Παράγωγα του αζαφουλερενίου 73α και 73β**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο των φωτοχημικών αντιδράσεων του ιμινιακού κατιόντος $C_{59}N^+$ που περιγράφεται στο γενικό πειραματικό μέρος. Η απόδοση της αντίδρασης, με βάση το προϊόν που απομονώθηκε ήταν 15%. **73α, 73β**: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3/CS_2$): δ 6.47 (dd, $J_{cis} = 10.5$ Hz, $J_{trans} = 17.5$ Hz, 1H του **73α**), 5.58 (d, $J_{trans} = 17.5$ Hz, 1H του **73α**), 5.44 (q, $J = 6.5$ Hz, 1H του **73β**), 5.40 (d, $J_{cis} = 10.5$ Hz, 1H του **73α**), 5.40 (s, 1H του **73β**), 5.20 (s, 1H του **73β**), 2.12 (s, 3H του **73β**), 1.86 (s, 6H του **73α**), 1.72 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H του **73β**).

- **Παράγωγο του αζαφουλερενίου 74**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο των φωτοχημικών αντιδράσεων του ιμινιακού κατιόντος $C_{59}N^+$ που περιγράφεται στο γενικό πειραματικό μέρος. Η απόδοση της αντίδρασης, με βάση το προϊόν που απομονώθηκε ήταν 11%. **74**: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3/CS_2$): δ 5.36 (s, 1H), 5.18 (s, 1H), 2.21 (s, 3H), 1.90 (s, 6H).

- **Παράγωγα του αζαφουλερενίου 75α και 75β**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο των φωτοχημικών αντιδράσεων του ιμινιακού κατιόντος $C_{59}N^+$ που περιγράφεται στο γενικό πειραματικό μέρος. Η απόδοση της αντίδρασης, με βάση το προϊόν που απομονώθηκε ήταν 10%. **75α, 75β**: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3/CS_2$): δ 6.05 (m, 1H του **75α**), 5.37 (s, 1H του **75β**), 5.37 (m, 1H του **75α**), 5.26 (s, 1H του **75β**), 5.21 (t, $J = 7$ Hz, 1H του **75β**), 2.10 (s, 3H του **75β**), 1.91 (m, 2H του **75β**), 1.89 (d, $J = 5$ Hz, 3H του **75α**), 1.84 (s, 6H του **75α**), 1.21 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H του **75β**).

- **Παράγωγο του αζαφουλερενίου 76**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο των φωτοχημικών αντιδράσεων του ιμινιακού κατιόντος $C_{59}N^+$ που περιγράφεται στο γενικό πειραματικό μέρος. Το παράγωγο **76** απεδείχθη ασταθές, αφού παρατηρήθηκε ότι καταστρέφεται κατά τον καθαρισμό του με παρασκευαστικό HPLC. Το 1H NMR φάσμα του, πάντως, αμέσως μετά την απομόνωση από την αντίδραση, είναι αρκετά ξεκάθαρο και μας επιτρέπει την ταυτοποίηση του προϊόντος. **76**: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3/CS_2$): δ 6.24 (m, 1H), 6.17 (m, 1H), 5.43 (m, 1H), 2.62 (m, 1H), 2.37-2.00 (m, 4H), 1.88 (m, 1H).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
2. Kroto, H. W. *Science* **1988**, *242*, 1139.
3. Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Science* **1988**, *242*, 1017.
4. Jones, D. E. *New Sci.* **1966**, *32*, 245.
5. Osawa, E. *Kagaku* **1970**, *25*, 854.
6. Bochvar, D. A.; Gal'pern, E. G. *Proc. Acad. Sci. USSR*, **1973**, *209*, 239.
7. Davinson, R. A. *Theor. Chim. Acta* **1981**, *58*, 193.
8. Dietz, T. G.; Duncan, M. A.; Powers, D. E.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6511.
9. Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354.
10. Krätschmer, W.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 167.
11. Yeretzian, C.; Wiley, J. B.; Holczer, K.; Su, T.; Nguyen, R. B.; Kaner, R. B.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10097.
12. α) Ajie, H.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, F.; Huffman, D. R.; Krätschmer, W.; Rubin, Y.; Schriver, K. E.; Sensharma, D.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630. β) Parker, D. H.; Chetterjee, K.; Wurz, P.; Lykke, K. R.; Pellin, M. J.; Stock, L. M.; Hemminger, J. *Carbon* **1992**, *30*, 29.
13. α) Scrivens, W. A.; Bedworth, P. V.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7917. β) Isaacs, L.; Wehrsig, A.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231.
14. α) Meier, S. M.; Selegue, J. P. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1924. β) Gugel, A.; Becker, M.; Hammel, D.; Mindach, L.; Rader, J.; Simon, T.; Wagner, M.; Mullen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 646.
15. α) Mittelbach, A.; Honle, W.; Schnering, H. G.; Carlson, J.; Janiak, R.; Quast, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1640. β) Ettl, R.; Chao, I.; Diederich, F.; Whetten, R. L. *Nature* **1992**, *353*, 149. γ) Diederich, F.;

- Whetten, R. L.; Thilgen, C.; Ettl, R.; Chao, I.; Alvarez, M. M. *Science* **1991**, *254*, 1768.
16. Cabrena, K.; Wieland, D.; Schafer, M. *J. Chromatogr.* **1993**, *644*, 396.
17. Kimata, K.; Hosoya, K.; Araki, T.; Tanaka, M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 282.
18. Thilgen, C.; Diederich, F.; Whetten, R. L. in *Buckminsterfullerenes*, Billups, W. E.; Ciufolini, Eds.; VCH Weinheim, **1993**, pp 59.
19. Haufler, R. E.; Conciencao, J.; Chibante, L. P.; Chai, Y.; Byrne, N. E.; Flanagan, S.; Haley, M. M.; O'Brien, S. C.; Pan, C.; Xiao, Z.; Billups, W. E.; Ciufolini, M. A.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L.; Wilson, L. J.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8634.
20. Fields, C. L.; Pittis, J. R.; Hale, M. J.; Bingham, C.; Lewandowski, A.; King, D. E. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8701.
21. Peters, G.; Jansen, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 223.
22. α) Howard, J. B.; McKinnin, J. T.; Makarovsky, Y.; Lafleur, A.; Johnson, M. E. *Nature* **1991**, *352*, 139. β) Howard, J. B.; McKinnin, J. T.; Johnson, M. E.; Makarovsky, Y.; Lafleur, A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6657. γ) Howard, J. B.; Lafleur, A.; Makarovsky, Y.; Mita, S.; Pope, C. J.; Yadav, T. K. *Carbon* **1992**, *30*, 1183. δ) Pope, C. J.; Marr, J. B.; Howard, J. B. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11001.
23. Taylor, R.; Lang, G. J.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *Nature* **1993**, *354*, 728.
24. α) Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1051. β) Johnson, R. D.; Meijer, G.; Salem, J. R.; Bethune, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3619. γ) Dieterich, F.; Whetten, R. L. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 119.
25. Fagan, P. J.; Calabrese, J. C.; Malone, B. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 134.
26. Hawkins, J. M. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 150.
27. Balch, A. L.; Catalano, V. J.; Lee, J. W.; Olmstead, M. M.; Parkin, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8953.
28. Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K. C.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7300.
29. Manalova, N.; Rashkov, I.; Begguin, F.; Damme, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1725.
30. Geckler, K. E.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3850.

31. Hirsch, A. *Synthesis* **1995**, 895.
32. Schmalz, G. T.; Seitz, W.; Klein, J. D.; Hite, E. G. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 203.
33. α) Yang, S.; Popov, A. A.; Dunsch, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1256. β) Wakahara, T.; Nikawa, H.; Kikuchi, T.; Nakahodo, T.; Rahman, G. M. A.; Tsuchiya, T.; Maeda, Y.; Akasaka, T.; Yoza, K.; Horn, E.; Yamamoto, K.; Mizorogi, N.; Slanina, Z.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14228. γ) Beavers, C. M.; Zuo, T.; Duchamp, J. C.; Harich, K.; Dorn, H. C.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11352.
34. α) Yannoni, C. S.; Bernier, P. P.; Bethune, D. S.; Meijer, G.; Salem, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3190. β) David, W. I.; Ibberson, R. M.; Mathewman, J. C.; Prassides, K.; Dennis, T. J. S.; Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature* **1991**, *353*, 147. γ) Hedberg, K.; Hedberg, L.; Bethune, D. S.; Brown, C. A.; Dorn, H. C.; Johnson, R. D.; De Vries, M. *Science* **1991**, *254*, 410. δ) Liu, S.; Lu, Y. J.; Kappes, M. M.; Ibers, J. A. *Nature* **1991**, *353*, 408.
35. Matsuzawa, N.; Dixon, D. A.; Fukunaga, T. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7594.
36. Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 3.
37. α) Fowler, P. W.; Manolopoulos, D. E.; Batten, R. C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3103. β) Balasubramanian, K. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *206*, 210.
38. Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 127.
39. Beckhaus, H. D.; Rüdhardt, C.; Kao, M.; Diederich, F.; Foote, C. S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 63.
40. Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3385.
41. α) Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1051. β) Dubois, D.; Kadish, K. M.; Flanagan, S.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7773. γ) Flanagan, S.; Haufler, R. E.; Chibante, L. P.; Wilson, L. J.; Dubois, D.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4364.
42. Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157.
43. α) Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murfy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T.; Ramirez, A. P.; Kortan, A. R. *Nature* **1991**, *350*, 600. β)

- Tanigaki, K.; Hirosawa, I.; Ebbesen, T. W.; Mizuki, J.; Shimakawa, Y.; Kubo, Y.; Tsai, J. S.; Kuroshima, S. *Nature* **1992**, *356*, 419.
44. α) Allemand, P. M.; Klemani, K. C.; Koch, A.; Wudl, F.; Holezer, K.; Donovan, S.; Gruner, J.; Thompson, J. D. *Science* **1991**, *253*, 301. β) Yoshisawa, K.; Sato, T.; Tanaka, K.; Yamada, T.; Okahara, K. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 498.
45. α) Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978. β) Oshawa, Y.; Saji, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 781.
46. Fhou, F.; Jeloulet, C.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 11004.
47. α) Greaney, M. A.; Gorun, S. M. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7142. β) Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F.; Sugden, A. K. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7117. γ) Heath, G. A.; McGrady, J. E.; Martin, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1272. δ) Dubois, D.; Jones, M. T.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6446. ε) Lawson, D. R.; Feldheim, D. L.; Foss, C. A.; Dorhout, P. K.; Elliot, C. M.; Martin, C. R.; Parkinson, B. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 68.
48. α) Kato, T.; Kodama, T.; Oyama, M.; Shida, T.; Nakagawa, T.; Matsui, Y.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Yamauchi, K.; Achiba, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 446. β) Kato, T.; Kodama, T.; Oyana, M.; Okazaki, S.; Shida, T.; Nakagawa, T.; Matsui, Y.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Yamauchi, K.; Achiba, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 35. γ) Gasyna, Z.; Andrews, L.; Schatz, P. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7142.
49. Koga, N.; Morokuma, K. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *196*, 191.
50. Allemand, P. M.; Srdanov, G.; Koch, A.; Khemani, K. C.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2780.
51. α) Holczer, R. L.; Klein, O.; Huang, S. M.; Kaner, R. B.; Fu, K. J.; Whetten, R. L.; Diederich, F. *Science* **1991**, *252*, 1154. β) Stephens, P. W.; Mihaly, L.; Lee, P. L.; Whetten, R. L.; Huang, S. M.; Kaner, R. B.; Diederich, F.; Holczer, R. L. *Nature* **1991**, *351*, 632.
52. α) Zhou, O.; Fischer, J. E.; Coustel, N.; Kycian, S.; Zhu, Q.; McGhie, A. R.; Romanov, W. J.; McCauley, J. P.; Smith, A. B.; Cox, D. E. *Nature* **1991**, *351*, 462. β) Kelty, S. P.; Chen, C. C.; Lieber, C. M. *Nature* **1991**, *352*, 223. γ) Tanigaki, K.; Ebbesen, T. W.; Saito, S.; Mizuki, J.; Tsai, J. S.; Kubo, Y.;

- Kuroshima, S. *Nature* **1991**, 352, 222. δ) Tanigaki, K.; Hirosawa, I.; Ebbesen, T. W.; Mizuki, J.; Shimakawa, Y.; Kubo, Y.; Tsai, J. S.; Kuroshima, S. *Nature* **1992**, 356, 419.
53. Diederich, F.; Isaacs, L.; Philp, D. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 243.
54. α) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Hill, S. A.; Wasserman, E. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3576. β) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Hill, S. A.; Wasserman, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5454. γ) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Hill, S. A.; Wasserman, E. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* **1992**, 1425. δ) Krusic, P. J.; Roe, D. C.; Johnston, E.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1736. ε) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Knight, Jr. L. B. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 204, 481. στ) Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1259. ζ) Cremonini, M. A.; Lunazzi, L.; Placucci, G.; Krusic, P. J. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4735. η) Fagan, P. J.; Chase, B.; Calabrese, J. C.; Dixon, D. A.; Harlow, R.; Krusic, P. J.; Matsusawa, N.; Tebbe, F. N.; Thorn, D. L.; Wasserman, E. *Carbon* **1992**, 30, 1213.
55. Hirsch, A.; Grösser, T.; Skiebe, A.; Soi, A. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1061.
56. Okamura, H.; Murata, Y.; Minoda, M.; Komatsu, K.; Miyamoto, T.; Wan, T. S. M. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8500.
57. α) Fagan, P. J.; Krusic, P. J.; Evans, D. H.; Lerke, S. A.; Johnston, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9697. β) Andreson, H. L.; Faust, R.; Rubin, Y.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1366.
58. Bingel, C. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957.
59. Bestmann, H. J.; Hadawi, D.; Röder, T.; Moll, C. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 9017.
60. Hirsch, A.; Lampart, I.; Karfunkel, H. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 437.
61. α) Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Parkinson, B. A.; Malone, B.; Holler, Jr. E. R.; Keizer, P. N.; Morton, J. M.; Preston, K. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6274. β) Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Keizer, P. N.; Morton, J. M.; Preston, K. F. *Science* **1991**, 254, 1183.
62. α) Hirsch, A.; Li, Q.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1309. β) Shedari, R.; Govindaraj, A.; Nagarajan, R.; Pradeep, T.; Rao, C. N. R.

- Tetrahedron Lett.* **1992**, 23, 2069. γ) Skiebe, A.; Klos, A.; Gotschy, B. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 220, 138.
63. Kampe, K. D.; Egger, N.; Vogel, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1174.
64. α) Diederich, F.; Ettl, R.; Rubin, Y.; Whetten, R. L.; Beck, R.; Alvarez, M.; Anz, S.; Sehsharma, D.; Wudl, F.; Khemani, K. C.; Koch, A. *Science* **1991**, 252, 548. β) Wood, J. M.; Kahr, B.; Hoke, S. H.; Dejarme, L.; Cooks, R. G.; Ben-Amotz, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5907.
65. Creegan, K. M.; Robbins, J. L.; Robbins, W. K.; Millar, J. M.; Sherwood, R. D.; Tindall, P. J.; Cox, D. M.; Smith, A. B.; McCauley, J. P. Jr.; Jones, D. R.; Gallagher, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1103.
66. Elemen, Y.; Silverman, S. K.; Sheu, C.; Kao, M.; Foote, C. S.; Alvarez, M.; Whetten, R. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 364.
67. Weisman, R. B.; Heymann, D.; Bachilo, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9720.
68. α) Hawkins, J. M.; Lewis, T. A.; Loren, S. D.; Meyer, A.; Heath, L. R.; Shibato, Y.; Saykally, R. J. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 6250. β) Hawkins, J. M.; Meyer, A.; Lewis, T. A.; Loren, S. D.; Hollander, F. J. *Science* **1991**, 252, 312. γ) Hawkins, J. M.; Loren, S. D.; Meyer, A.; Nunlist, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7770. δ) Hawkins, J. M. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 150. ε) Hawkins, J. M.; Meyer, A.; Lewis, T. A.; Bunz, U.; Nunlist, R.; Ebbesen, T. W.; Tanigaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7954.
69. Taylor, R. *Chem. Eur. J.* **2001**, 19, 4075.
70. α) Olah, G. A.; Bucsi, I.; Lamberd, C.; Aniszfeld, R.; Trivedi, N. J.; Sensharma, D. K.; Prakash, G. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9385. β) Tebbe, F. N.; Becker, J. Y.; Chase, D. B.; Firment, L. E.; Holler, E. R.; Malone, B. S.; Krusic, P. J.; Wasserman, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9900. γ) Birkett, P. R.; Avent, A. G.; Darwish, A. D.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1230.
71. α) Tebbe, F. N.; Harlow, R. L.; Chase, D. B.; Thorn, D. L.; Campbell, G. C. Jr.; Calabrese, J. C.; Herron, N.; Young, R. J.; Wasserman, E. *Science* **1992**, 256, 822. β) Birkett, P. R.; Hithcock, P. B.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature* **1992**, 357, 476.

72. α) Tokuyama, H.; Nakamura, M.; Nakamura, E. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7429. β) Merlic, C. A.; Bendorf, H. D. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9529. γ) Tsuda, M.; Ishida, T.; Kurono, S.; Ohashi, M. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6911. δ) An, Y. Z.; Rubin, Y.; Schaller, C.; McElvany, S. W. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2927.
73. Beer, E.; Feuerer, M.; Knorr, A.; Mirlach, A.; Daub, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1087.
74. α) Kraütler, B.; Puchberger, M. *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1626. β) Rubin, Y.; Khan, S.; Fredberg, D. I.; Yerezian, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 344. γ) An, Y. Z.; Anderson, J. L.; Rubin, Y. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4799. δ) Linszen, T. G.; Durr, K.; Hirsch, A.; Hanak, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 103. ε) Khan, S. I.; Oliver, A. M.; Paddon-Row, M. N.; Rubin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4919.
75. α) Belik, P.; Gügel, A.; Spickermann, J.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 78. β) Gügel, A.; Kraus, A.; Spickermann, J.; Belik, P.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 559. γ) Diederich, F.; Jonas, U.; Gramlich, V.; Hermann, A.; Ringsdorf, H.; Thilgen, C. *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2445. δ) Iyoda, M.; Sultana, F.; Sasaki, S.; Yoshida, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1929.
76. Chronakis, N.; Orfanopoulos, M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 545.
77. Chronakis, N.; Froudakis, G.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3284.
78. α) Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K.; Wudl, F.; Almarsson, Ö. *Science* **1991**, *254*, 1186. β) Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7301. γ) Shi, S.; Khemani, K.; Li, Q.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10656. δ) Prato, M.; Suzuki T.; Wudl, F.; Lucchini, V.; Maggini, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7876. ε) Isaacs, L.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2454. στ) Prato, M.; Bianco, A.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Toniolo, C.; Wudl, F. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5578. ζ) Diederich, F.; Isaacs, L.; Philp, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 391.
79. Skiebe, A.; Hirsch, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 335.
80. Isaacs, L.; Wehrsig, A.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231.
81. α) Ishida, H.; Ohno, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1543. β) Ishida, H.; Itoh, K.; Ohno, M. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1737.

82. Hoke, S. H.; Molstad, J.; Dilato, D.; Jay, M. J.; Carlson, D.; Kahr, B.; Cooks, R. G. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5069.
83. Zhang, X.; Foote, C. S. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5456.
84. α) Zhang, X.; Romero, A.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11024.
β) Zhang, X.; Romero, A.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4271.
85. Vassilikogiannakis, G.; Chronakis, N.; Orfanopoulos, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9911.
86. α) Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *24*, 4323.
β) Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7394.
87. α) Wilson, S. R.; Kaprinidis, N.; Wu, Y.; Schuster, D. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8495. β) Wilson, S. R.; Wu, Y.; Kaprinidis, N.; Schuster, D. I. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6548. γ) Schuster, D. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5639.
88. Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3392.
89. Gai, Y.; Guo, T.; Jin, C.; Haufler, R. E.; Chjibande, L. P. F.; Fure, J.; Wang, L.; Alford, J. M.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564.
90. α) Shinohara, H.; Sato, H.; Saito, Y.; Ohkohchi, M.; Ando, Y. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3571. β) Johnston, R. M.; De Vries, M. S.; Salem, J.; Bethune, D. S.; Yannoni, C. S. *Nature* **1992**, *355*, 239. γ) Shinohara, H.; Sato, H.; Ohkohchi, M.; Ando, Y.; Kodama, T.; Shida, T.; Kato, T.; Saito, Y. *Nature* **1992**, *357*, 52.
91. Bandow, S.; Shinohara, H.; Saito, Y.; Ohkohchi, M.; Ando, Y. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6101.
92. Stevenson, S.; Rice, G.; Glass, T.; Harich, K.; Cromer, F.; Jordan, M. R.; Craft, J.; Hadju, E.; Bible, R.; Olmstead, M. M.; Maitra, K.; Fisher, A. J.; Balch, A. L.; Dorn, H. C. *Nature* **1999**, *401*, 55.
93. α) Saunders, M.; Jimenez-Vasquez, H. A.; Cross, R. J.; Mroczkowski, S.; Freedberg, D. I.; Anet, F. A. L. *Science* **1994**, *367*, 256. β) Saunders, M.; Jimenez-Vasquez, H. A.; Cross, R. J.; Mroczkowski, S.; Cross, M. L.; Giblin, D. E.; Poreda, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193.
94. Shimshi, R.; Cross, R. J.; Saunders, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1163.
95. α) Melander, L.; Saunders, W. H. in *Reaction Rates of Isotopic Molecules* Willey-Interscience, N. Y. **1980**. β) Carpender, B. K. in *Determination of Organic Reaction Mechanisms* John Willey, N. Y. **1984**.

96. Streitweiser, A. Jr.; Jagow, R. H.; Fahey, R. C.; Suzuki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2326.
97. De Frees, D. J.; Hehre, W. J.; Sunko, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2323.
98. α) Karabatsos, G. J.; Sonnichsen, G. C.; Papaioannou, C. G.; Scheppele, S. E.; Shone, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 463. β) Fry, J. L.; Badger, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6276.
99. α) Nagorski, R. W.; Slebocka-Tilk, H.; Brown, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 419. β) Bartell, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *87*, 2643.
100. Tago, T.; Minowa, T.; Okada, Y.; Nishimura, J. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8461.
101. Gügel, A.; Kraus, A.; Spickermann, J.; Belik, P.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 559.
102. Zhang, X.; Foote, C. S. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5235.
103. Belik, P.; Gügel, A.; Spickermann, J.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 78.
104. Nakamura, Y.; Minowa, T.; Tobita, S.; Shizuka, H.; Nishimura, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 2351.
105. Yang, N. C.; Rivas, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2213.
106. α) Arnold, B. J.; Mellows, S. M.; Sammes, P. G.; Wallace, T. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 401. β) Sammes, P. G. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 405.
107. α) Wagner, P. J.; Chen, C. -P. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 239. β) Hagg, R.; Wirz, J.; Wagner, P. J. *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2595.
108. Wagner, P. J. *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 259.
109. Das, P. K.; Scaiano, J. C. *J. Photochem.* **1980**, *12*, 85.
110. Small, R. D., Jr.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7713.
111. Das, P. K.; Encinas, M. V.; Small, R. D., Jr.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6965.
112. Tomioka, H.; Ichihashi, M.; Yamamoto, K. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5371.
113. Nakamura, Y.; O-kawa, K.; Minami, S.; Ogawa, T.; Tobita S.; Nishimura, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1247.
114. Comins, D. L.; Brown, J. D. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1078.
115. Eliel, E. L.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of Organic Compounds*; John Wiley & Sons Co., Inc.: New York: **1994**; Chapter 10, pp 647-655.

116. Mislow, K.; Graeve, R.; Gordon, J. A.; Wahl Jr., G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1733.
117. Saunders, M.; Jimenez-Vazquez, H. A.; Cross, R. J.; Poreda, R. J. *Science* **1993**, *259*, 1428.
118. Rubin, Y.; Jarrosson, T.; Wang, G.-W.; Bartberger, M. D.; Houk, K. N.; Schick, G.; Saunders, M.; Cross, R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1543.
119. α) *Fullerenes: Chemistry and Reactions*. A. Hirsch and M. Brettreich, Eds: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, pp 345-358. β) Thilgen, C.; Diederich, F. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5049.
120. α) Iwamatsu, S.-i.; Murata, S. *Synlett* **2005**, 2117. β) Stanisky, C. M.; Cross, R. J.; Saunders, M.; Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 299. γ) Chuang, S.-C.; Murata, Y.; Murata, M.; Mori, S.; Maeda, S.; Tanabe, F.; Komatsu, K. *Chem. Commun.* **2007**, 1278.
121. Hummelen, J. C.; Prato, M.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7003.
122. Rubin, Y. *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 67.
123. α) Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K. *Chem.–Eur. J.* **2003**, *9*, 1600. β) Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7152. γ) Komatsu, K.; Murata, M.; Murata, Y. *Science* **2005**, *307*, 238. δ) Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8024.
124. Vougioukalakis, G. C.; Prassides, K.; Orfanopoulos, M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1245.
125. Roubelakis, M. M.; Vougioukalakis, G. C.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6526.
126. Hummelen, J. C.; Knight, B.; Pavlovich, J.; González, R.; Wudl, F. *Science* **1995**, *269*, 1554.
127. Iwamatsu, S.-i.; Murata, S. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6391.
128. Nuber, B.; Hirsch, A. *Chem. Commun.* **1998**, 405.
129. Keshavarz-K., M.; González, R.; Hicks, R. G.; Srdanov, G.; Sdarnov, V. I.; Collins, T. G.; Hummelen, J. C.; Bellavia-Lund, C.; Pavlovich, J.; Wudl, F.; Holczer, K. *Nature* **1996**, *383*, 147.
130. Iwamatsu, S.-i.; Ono, F.; Murata, S. *Chem. Commun.* **2003**, 1268.
131. Vougioukalakis, G. C.; Prassides, K.; Campanera, J. M.; Heggie, M. I.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4524.

132. Iwamatsu, S.-i.; Kuwayama, T.; Kobayashi, K.; Nagase, S.; Murata, S. *Synthesis* **2004**, 2962.
133. Roubelakis, M. M.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7042.
134. Iwamatsu, S. -i.; Ono, F.; Murata, S. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 614.
135. Guo, T.; Jin, C.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4948.
136. Kimura, T.; Sugai, T.; Shinohara, H. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 269.
137. Ohtsuki, T.; Ohno, K.; Shiga, K.; Kawazoe, Y.; Maruyama, Y.; Masumoto, K. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 1531.
138. Hummelen, J. C.; Bellavia-Lund, C.; Wudl, F. Heterofullerenes, in *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 93.
139. Lamparth, I.; Nuber, B.; Schick, G.; Skiebe, A.; Grosser, T.; Hirsch, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2257.
140. Averdung, J.; Luftmann, H.; Schlachter, I.; Mattay, J. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6977.
141. Nuber, B.; Hirsch, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1421.
142. Prato, M.; Li, Q. C.; Wudl, F.; Luchini, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1148.
143. Grosser, T.; Prato, M.; Lucchini, V.; Hirsch, A.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1343.
144. Hummelen, J. C.; Keshavarz, K. M.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Wudl, F. *Chem. Commun.* **1998**, 281.
145. Reuther, U.; Hirsch, A. *Carbon* **2000**, 1539.
146. Bellavia-Lund, C.; Keshavarz, K. M.; Collins, T.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8101.
147. Andreoni, W.; Curioni, A.; Holczer, K.; Prassides, K.; Keshavarz, K. M.; Hummelen, J. C.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11335.
148. Curioni, A.; Andreoni, W. *Mol. Nanostruct.* **1997**, 81.
149. α) Pichler, T.; Knupfer, M.; Golden, M. S.; Haffner, S.; Friedlein, R.; Fink, J.; Andreoni, W.; Curioni, A.; Keshavarz, K. M.; Bellavia-Lund, C.; Sastre, A.; Hummelen, J. C.; Wudl, F. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4249. β) Haffner, S.; Pichler, T.; Knupfer, M.; Umlauf, B.; Friedlein, R.; Godlen, M. S.; Fink, J.; Keshavarz, K. M.; Bellavia-Lund, C.; Sastre, A.; Hummelen, J. C.; Wudl, F. *Eur. Phys. B* **1998**, *1*, 11. γ) Oszlanyi, G.; Baumgartner, G.; Faigel, G.; Granasy, L.; Forro, L. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 5.

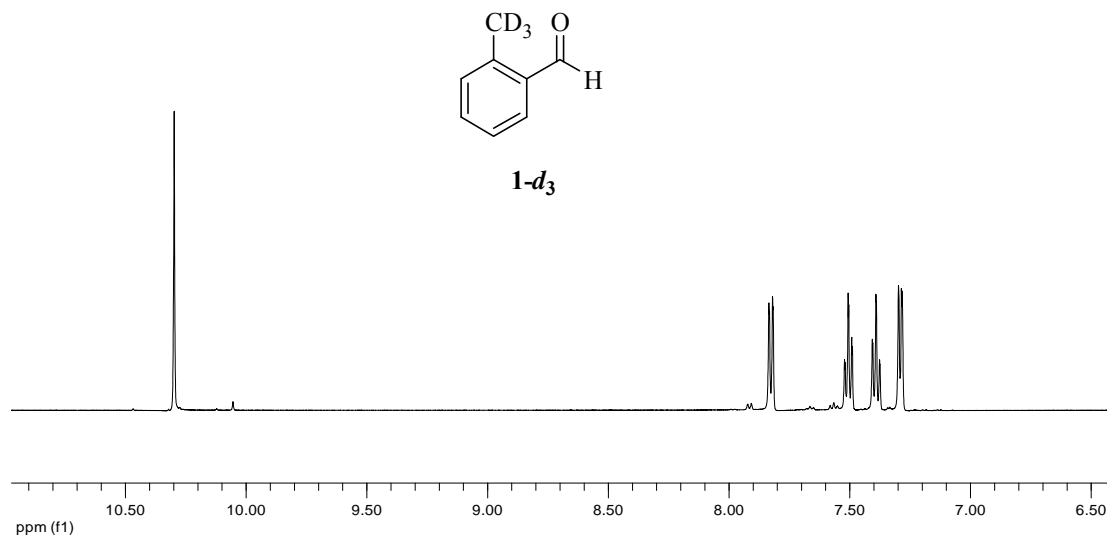
150. Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Hill, S. A.; Wasserman, E. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3576.
151. Simon, F.; Arcon, D.; Tagmatarchis, N.; Garaj, S.; Forro, L.; Prassides, K. *J. Chem. Phys. A* **1999**, *103*, 6969.
152. α) Gruss, A.; Dinse, K. P.; Hirsch, A.; Reuther, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8728. β) Hasharoni, K.; Bellavia-Lund, C.; Keshavarz, K. M.; Sradov, K.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11128.
153. Bellavia-Lund, C.; Gonzalez, R.; Hummelen, J. C.; Hicks, R. G.; Sastre, A.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2946.
154. Vougioukalakis, G. C.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8649.
155. Hauke, F.; Hirsch, A.; Liu, S. G.; Echegoyen, L.; Swartz, A.; Luo, C.; Guldi, D. M. *Chem. Phys. Chem.* **2002**, *3*, 195.
156. α) Hauke, F.; Hirsch, A. *Chem. Commun.* **1999**, 2199. β) Hauke, F.; Swartz, A.; Guldi, D. M.; Hirsch, A. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2088.
157. Hauke, F.; Hirsch, A. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3697.
158. Kim, K. C.; Hauke, F.; Hirsch, A.; Boyd, P. D. W.; Carter, E.; Armstrong, R. S.; Lay, P. A.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4024.
159. α) Reuther, U.; Hirsch, A. *Chem. Commun.* **1998**, 1401. β) Hauke, F.; Hirsch, A. *Chem. Commun.* **2001**, 1316.
160. Tagmatarchis, N.; Shinohara, H.; Pichler, T.; Krause, M.; Kuzmany, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 2361.
161. α) Kavarnos, G. J.; Turro, N. J. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401. β) Lopez, L. *Top. Curr. Chem.* **1991**, *156*, 117.
162. Griller, D.; Lossing, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1586.
163. Borg, R. M.; Heuckeroth, R. O.; Lan, A. J. Y.; Quillen, S. L.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2728.
164. α) Ohga, K.; Mariano, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 617. β) Ohga, K.; Yoon, U. C.; Mariano, P. S. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 213.
165. Mariano, P. S. *Tetrahedron Rep.* **1983**, *39*, 3845.
166. Maruyama, T.; Mizuno, Y.; Shimizu, I.; Suga, S.; Yoshida, J-i. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1902.
167. Vougioukalakis, G. C.; Orfanopoulos, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15956.
168. Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Parkinson, B. A.; Malone, B.; Holler, E. R. Jr.; Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6274.

169. α) Mariano, P. S.; Stavinoha, J. L.; Pepe, G.; Meyer, E. F. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7114. β) Mariano, P. S. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 130.
170. Still, W. C.; Khan, M.; Mita, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
171. α) Fischer and Fischer, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1, p. 584. β) Harwood, L. M.; Moody, C. J.; Percy, J. M. *Experimental Organic Chemistry*, 2nd Edition, Blackwell, Science, **1999**, p. 481.
172. Vogel's, *Textbook of practical Organic Synthesis*, 4th Edition, Longman, London and New York, **1978**, pp 366.
173. Wittig, G.; Schollkopf, U. *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318.
174. Orfanopoulos, M.; Smonou, I. *Synth. Comm.* **1988**, *18*, 833.
175. Corey, E. J.; Suggs, J. W. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.
176. α) Orfanopoulos, M.; Kambourakis, S. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1945. β) Terazima, M.; Hirota, N.; Shinohara, H.; Saito, Y. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9080.
177. Oikawa, H.; Kobayashi, T.; Katayama, K.; Suzuki, Y.; Ichihara, A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8748.

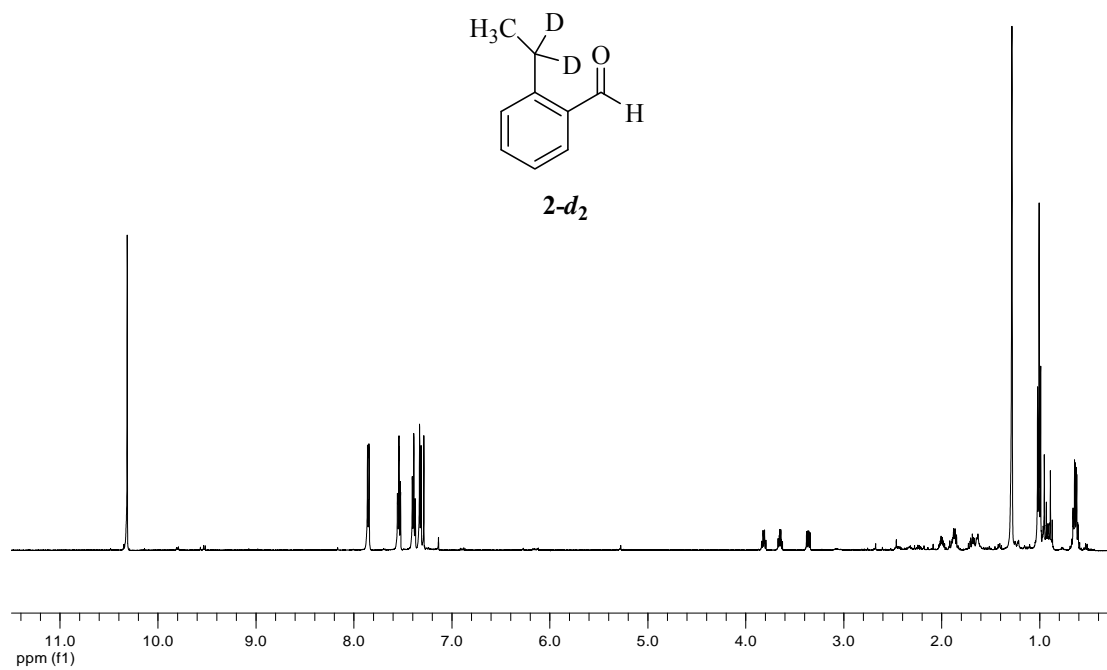
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΦΑΣΜΑΤΑ NMR, FT-IR, UV-VIS

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

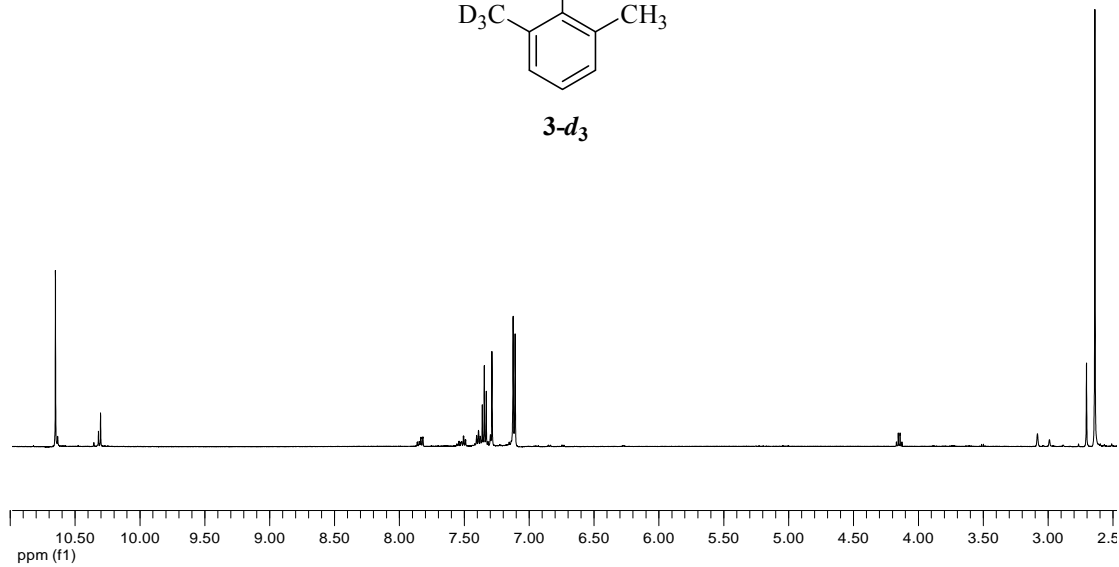
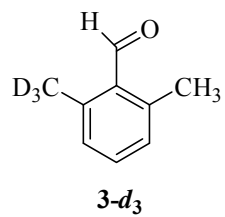
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, CDCl_3) της *o*-τολουαλδεΐδης- d_3 (**1- d_3**)



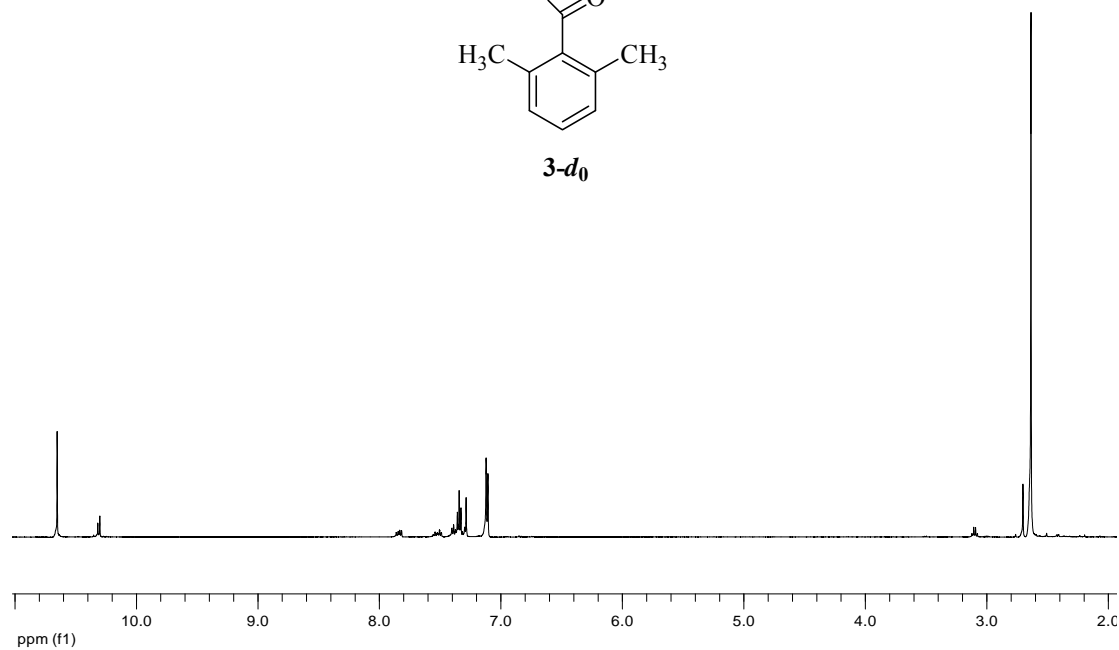
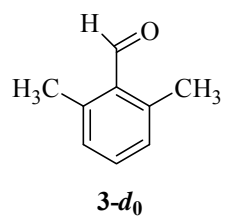
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, CDCl_3) της 2-αιθυλο-βενζαλδεΐδης- d_2 (**2- d_2**)



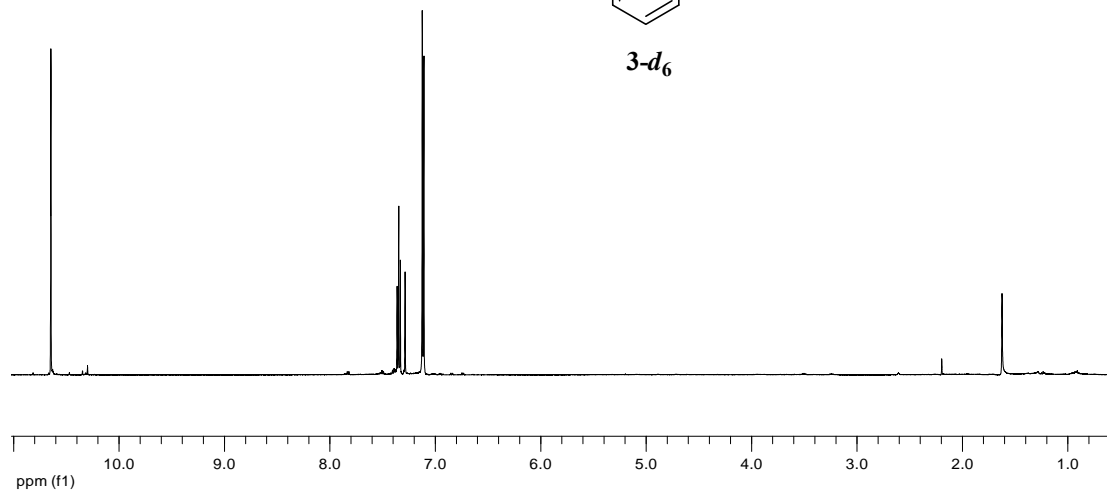
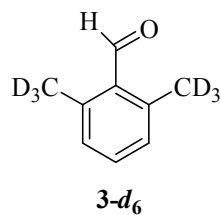
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, CDCl_3) της 2,6-διμεθυλο-βενζαλδεΐδης- d_3 (**3- d_3**)



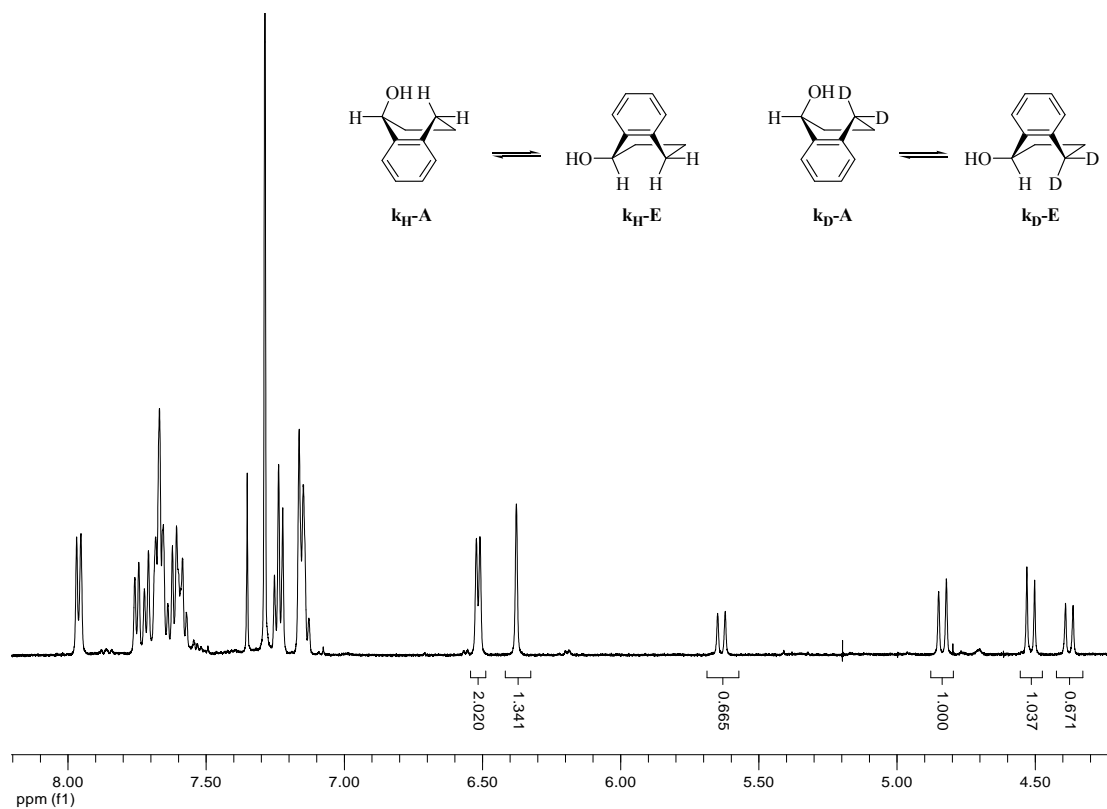
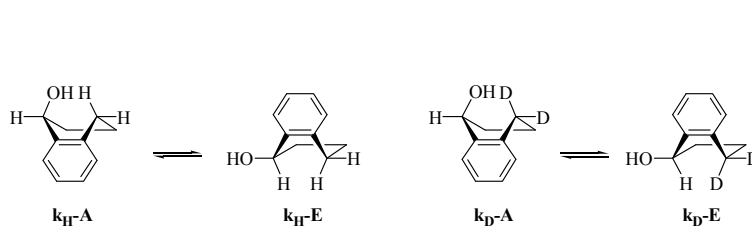
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, CDCl_3) της 2,6-διμεθυλο-βενζαλδεΐδης- d_0 (**3- d_0**)



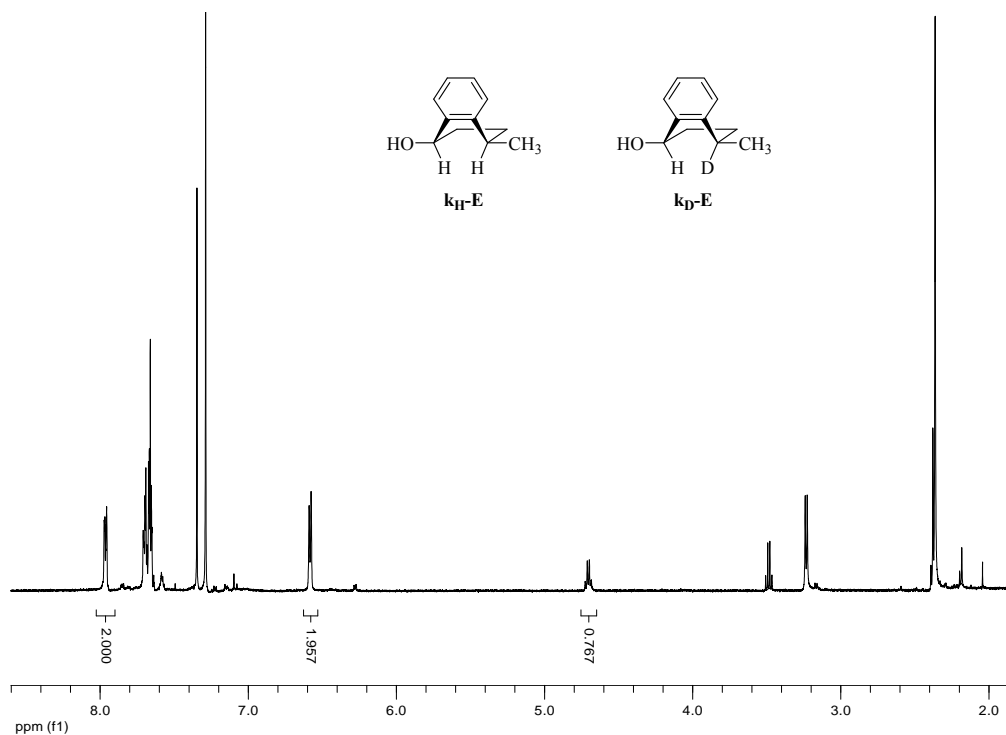
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, CDCl_3) της 2,6-διμεθυλο-βενζαλδεΐδης- d_6 (**3- d_6**)



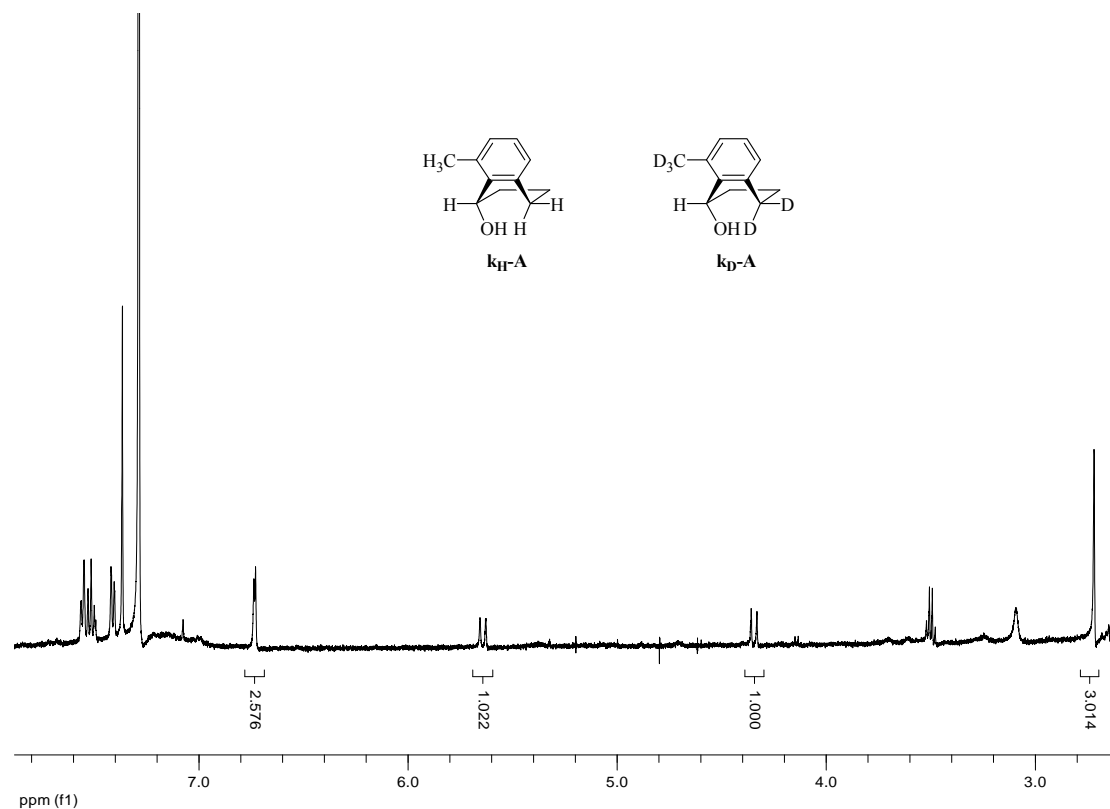
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) για τον υπολογισμό του ισοτοπικού φαινομένου κατά το διαμοριακό συναγωνισμό $1-d_0/1-d_3$



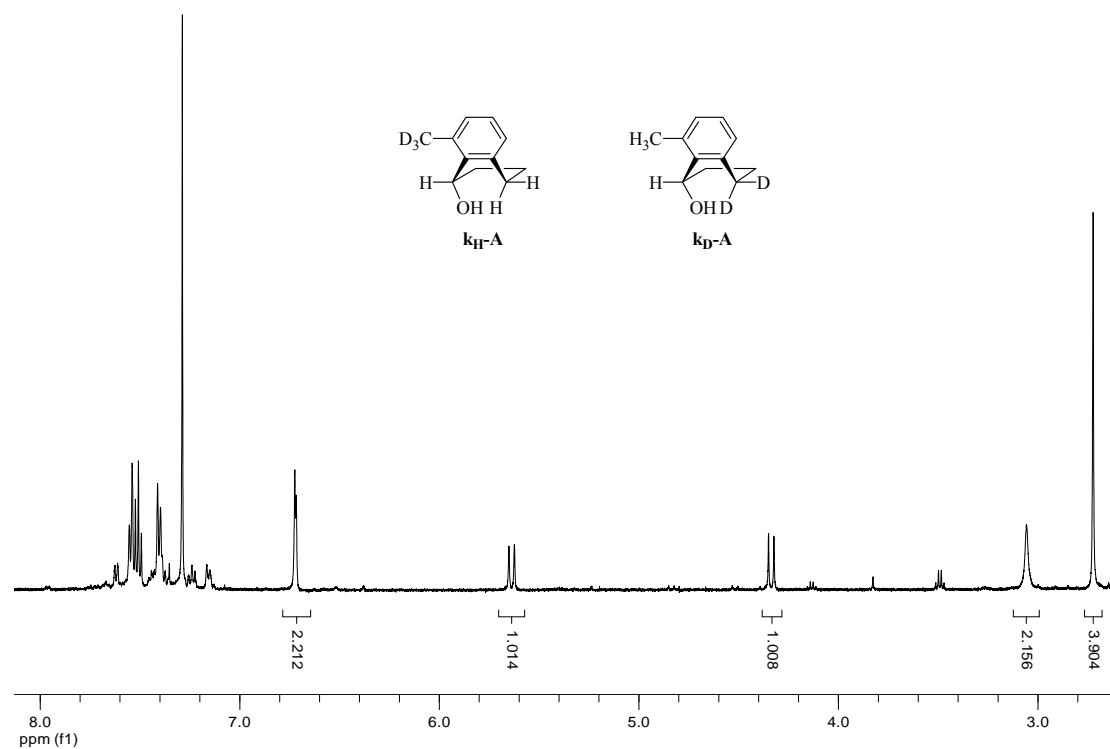
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) για τον υπολογισμό του ισοτοπικού φαινομένου κατά το διαμοριακό συναγωνισμό $2-d_0/2-d_2$



- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) για τον υπολογισμό του ισοτοπικού φαινομένου κατά το διαμοριακό συναγωνισμό $3-d_0/3-d_6$



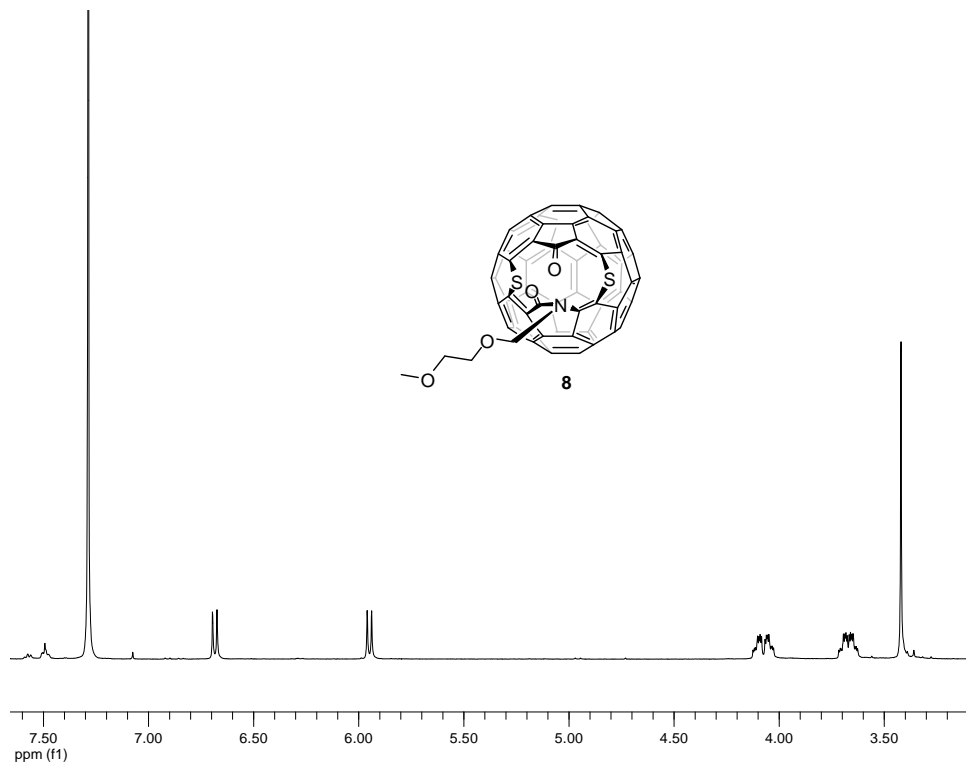
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) για τον υπολογισμό του ισοτοπικού φαινομένου κατά τον ενδομοριακό συναγωνισμό στο 3- d_3



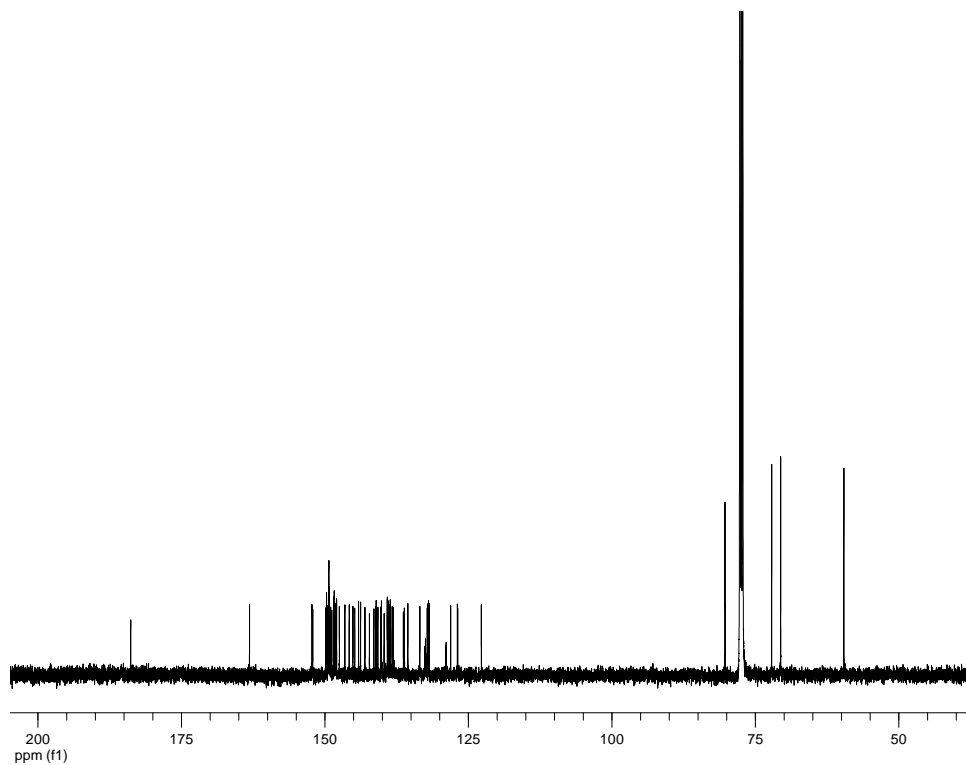
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

- Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 8

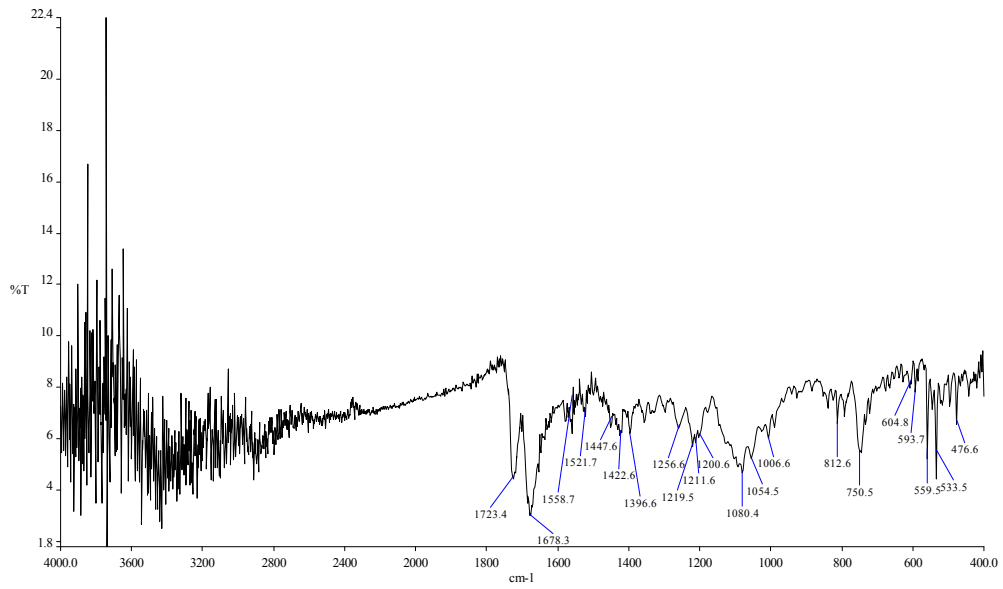
1) ^1H NMR (500MHz, CDCl_3)



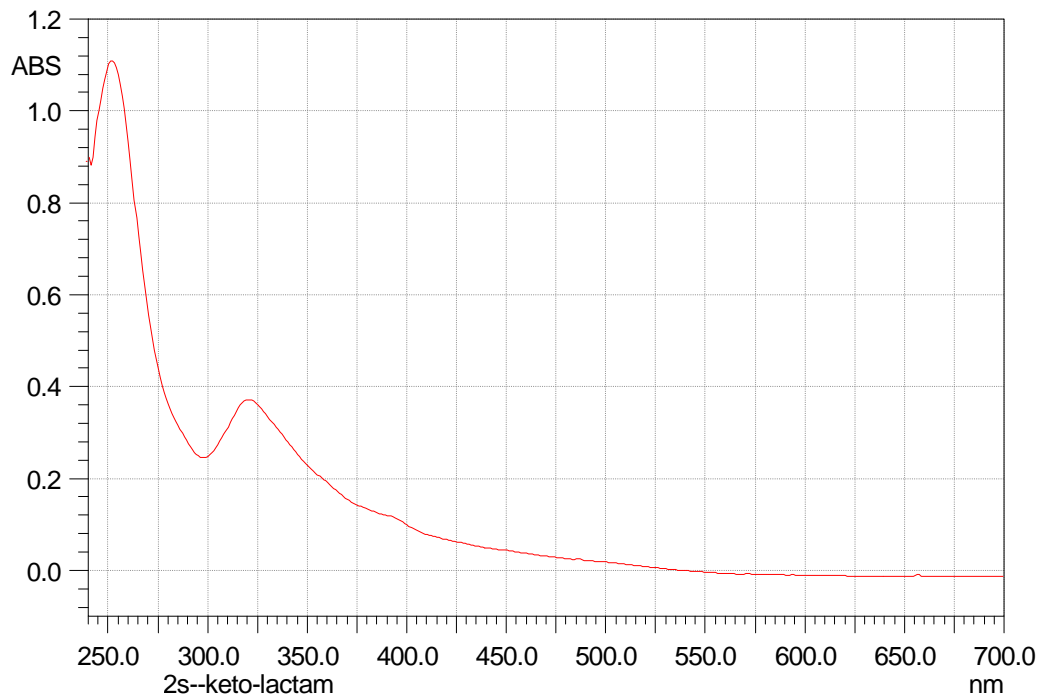
2) ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3)



3) FT-IR

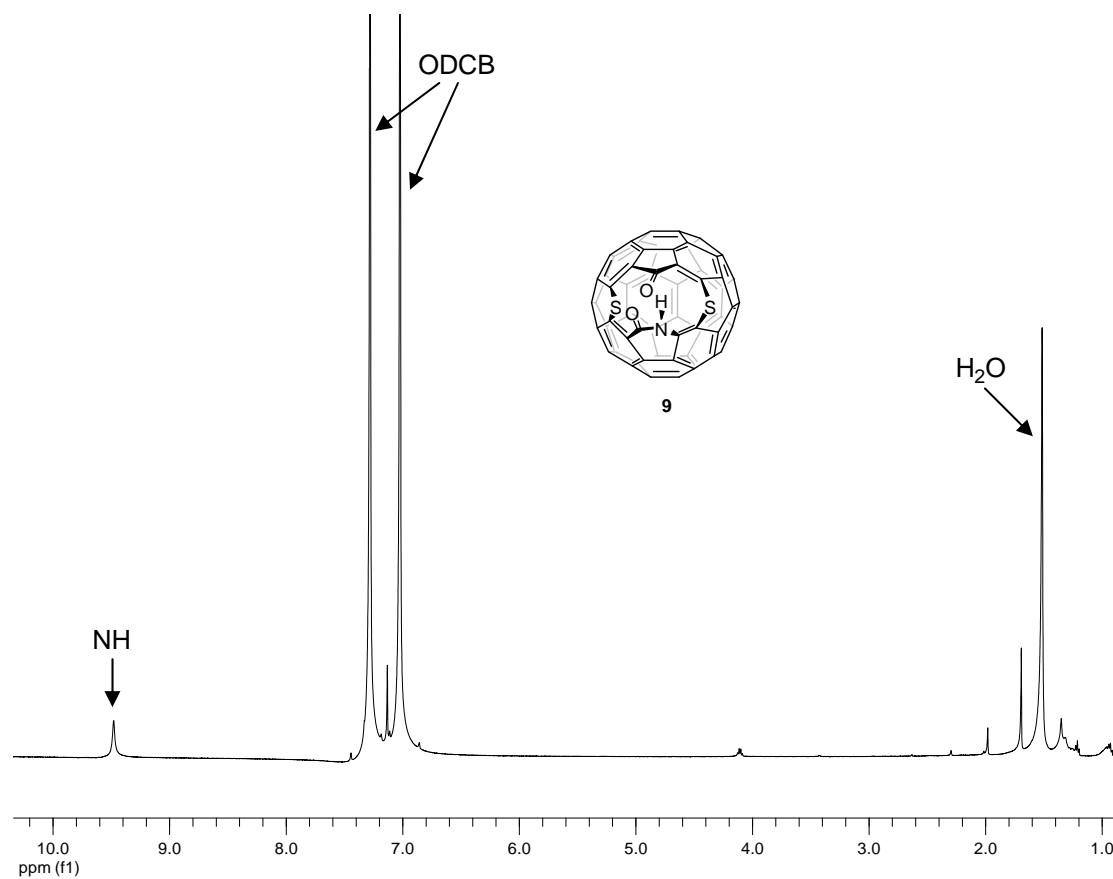


4) UV-vis (CHCl₃)

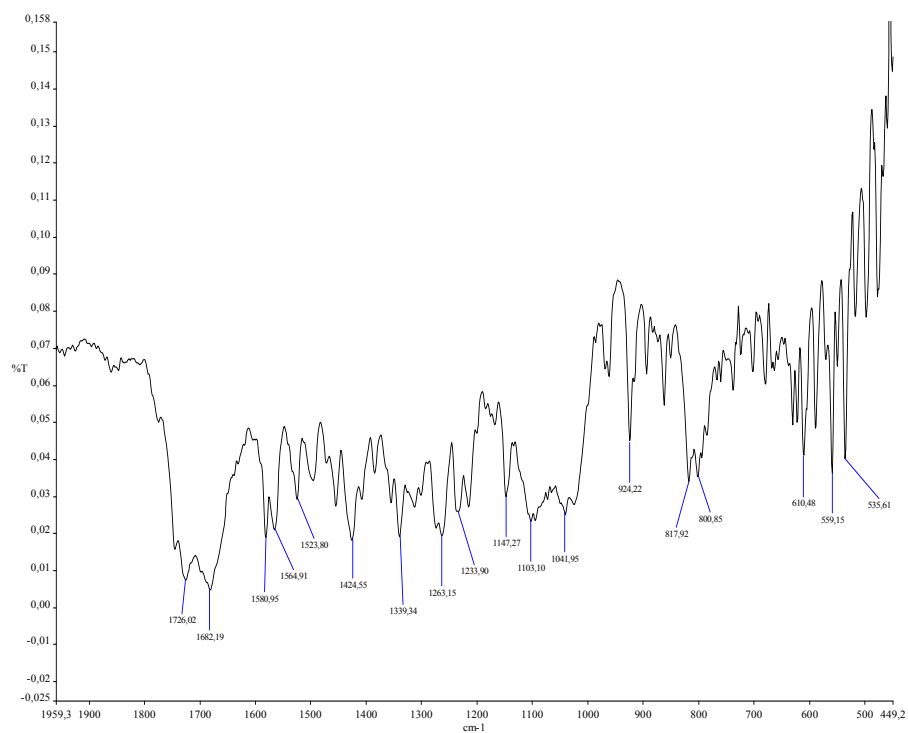


• Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 9

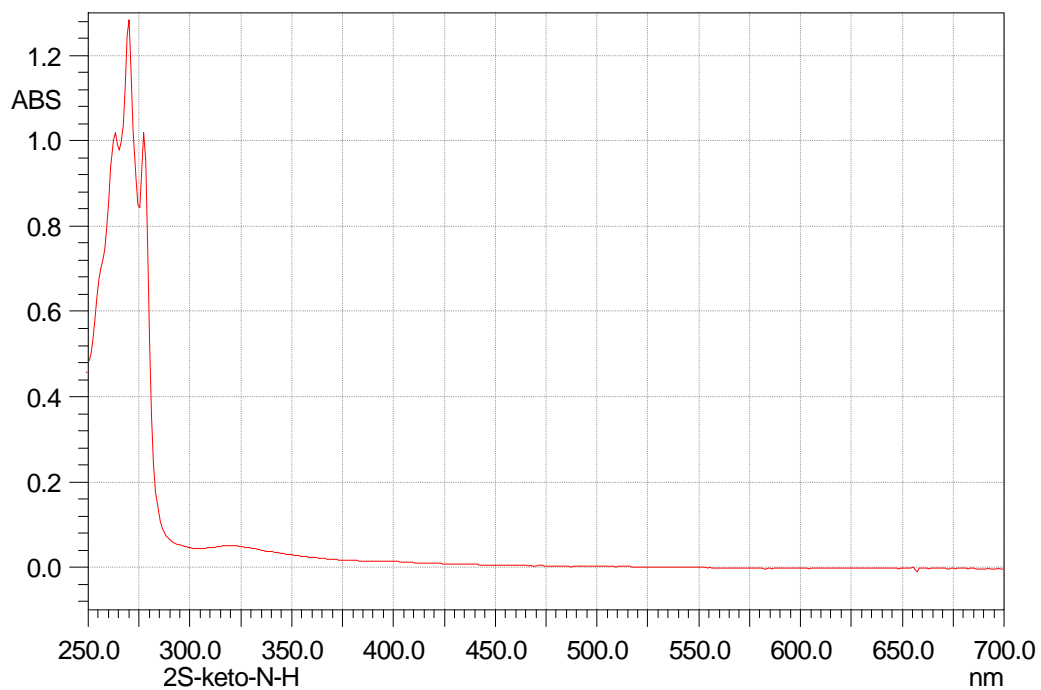
1) ^1H NMR (500MHz, ODCB- d_4)



2) FT-IR

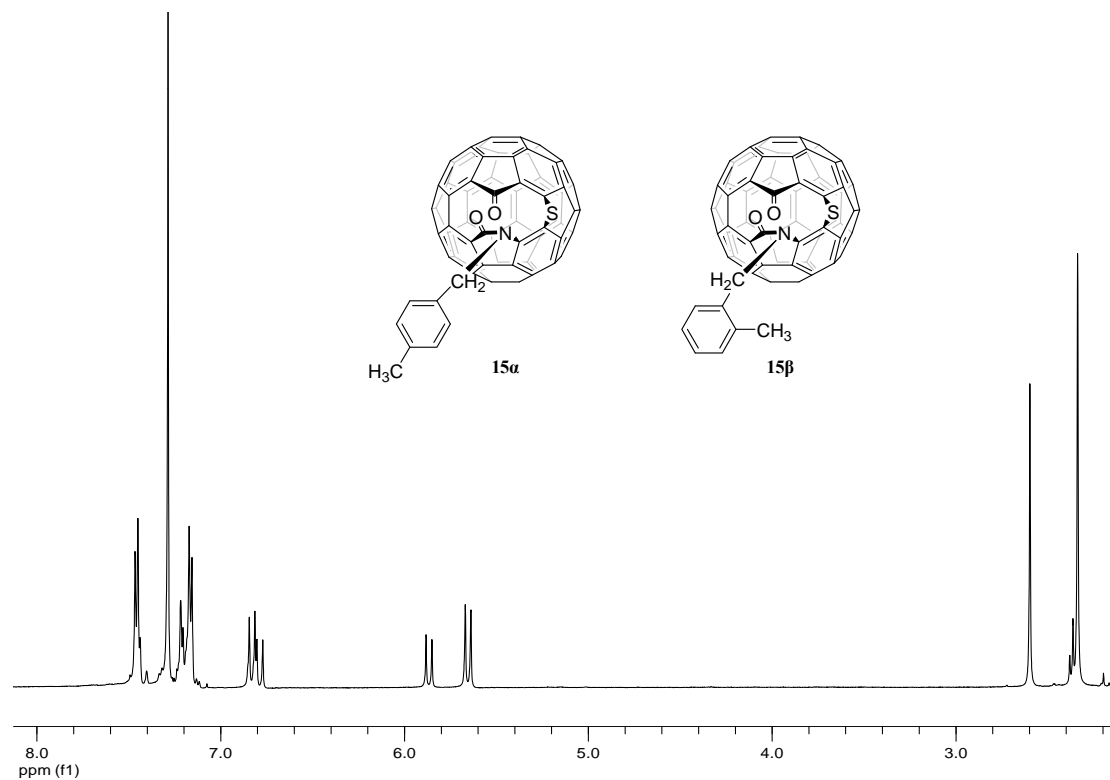


3) UV-vis (CHCl₃/ODCB: 60/1)

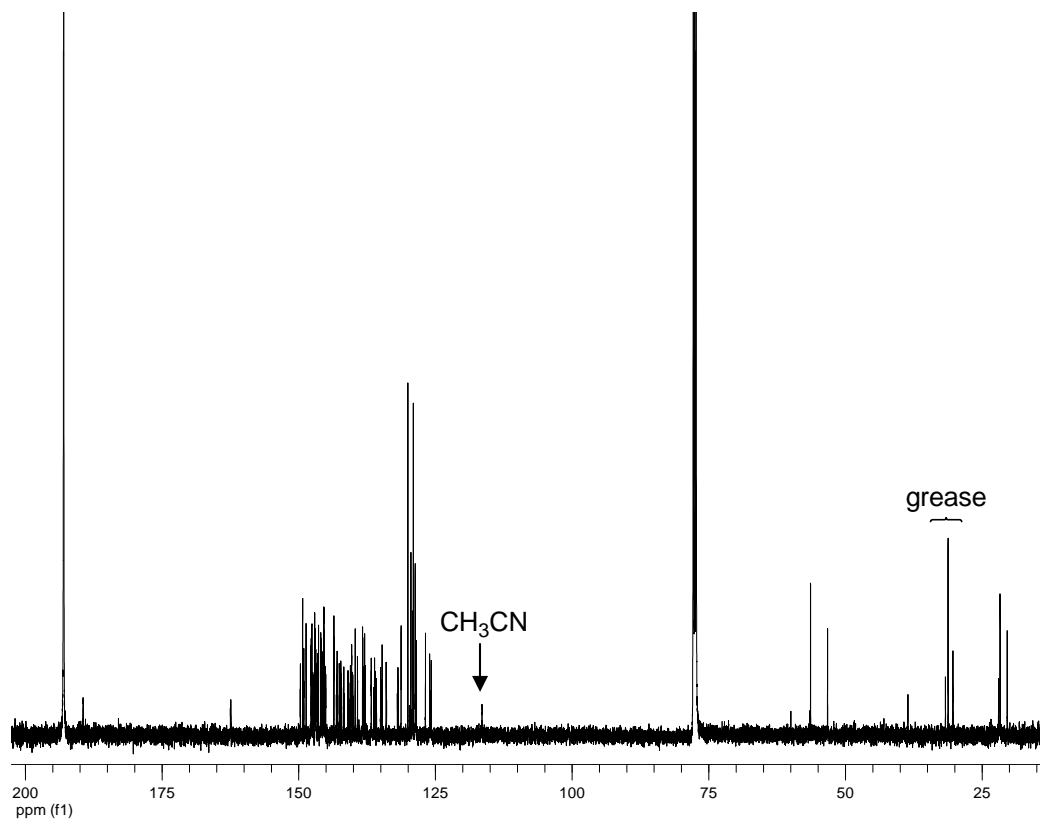


• Παράγωγα ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 15α και 15β

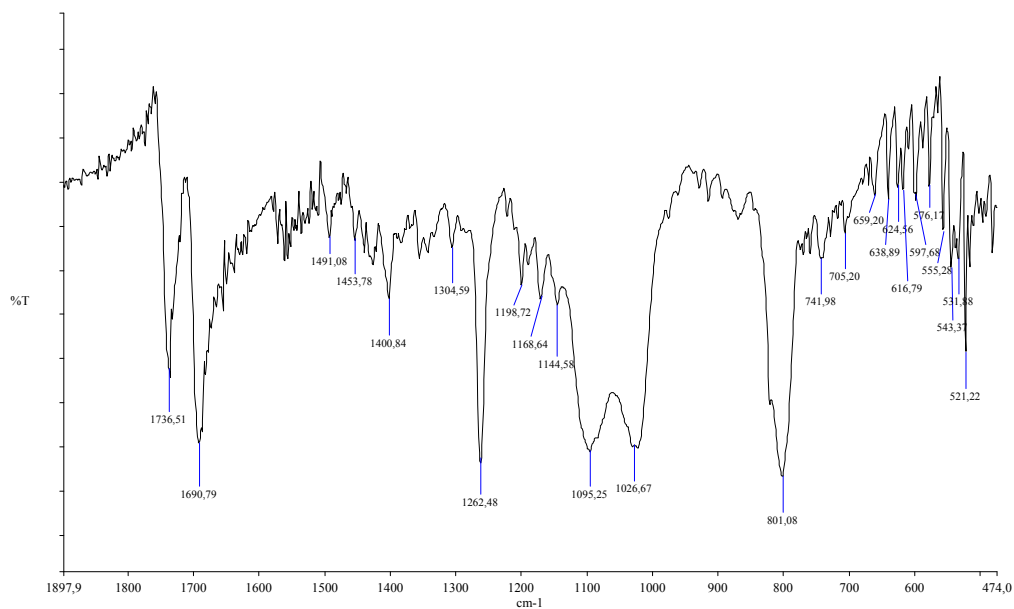
1) ¹H NMR (500MHz, CDCl₃/CS₂)



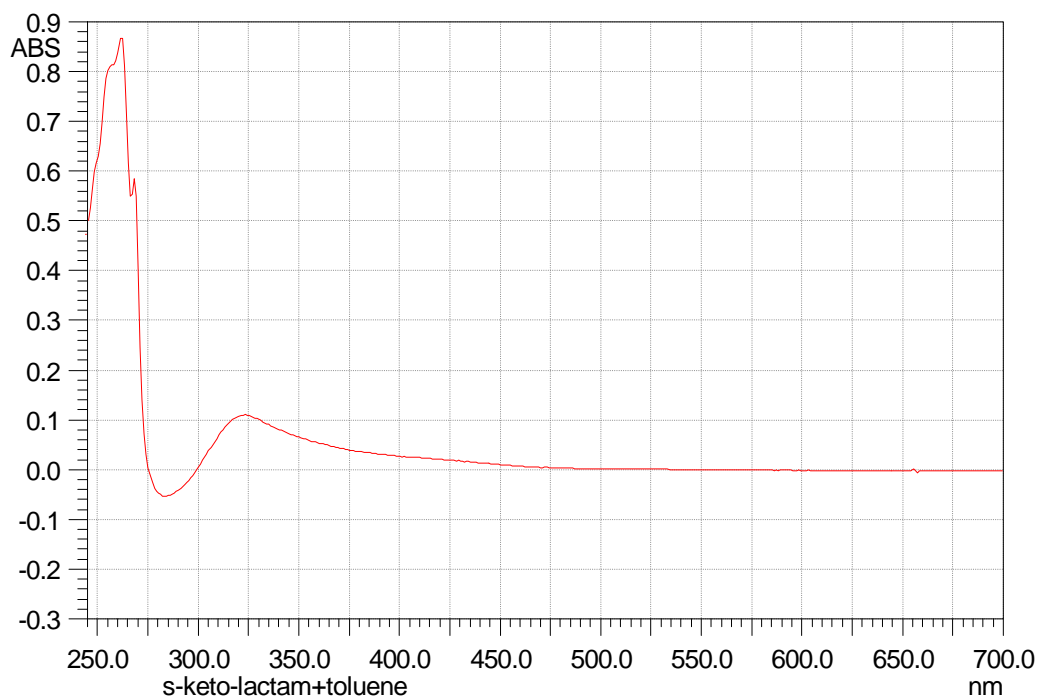
2) ^{13}C NMR (125MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$)



3) FT-IR

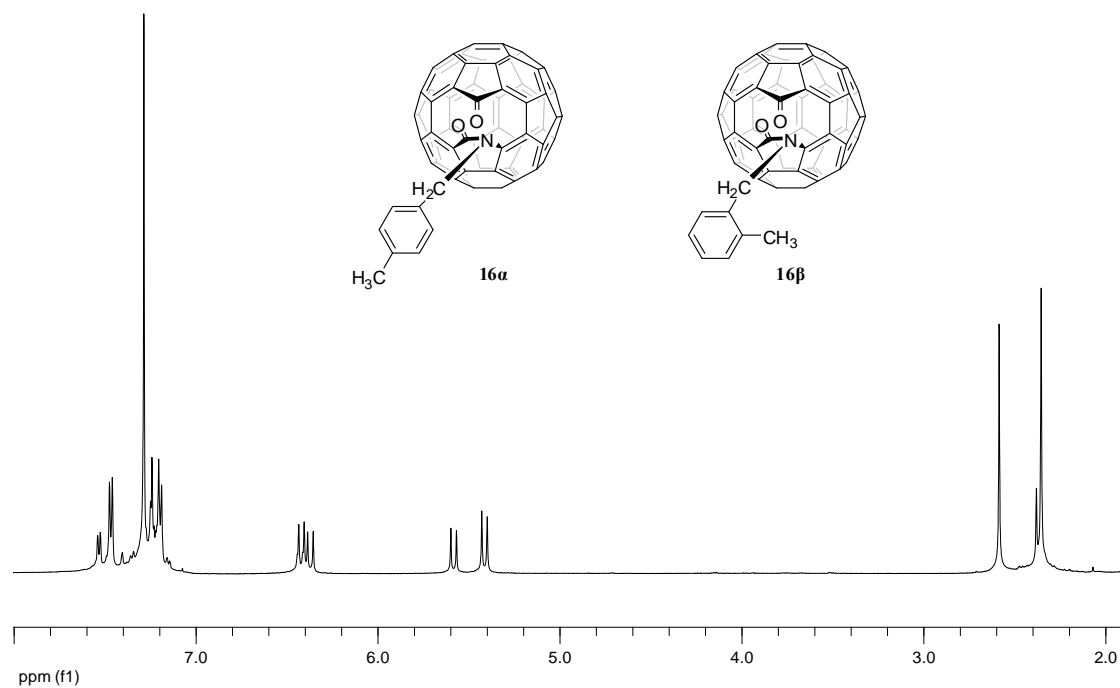


4) UV-vis (CHCl₃)

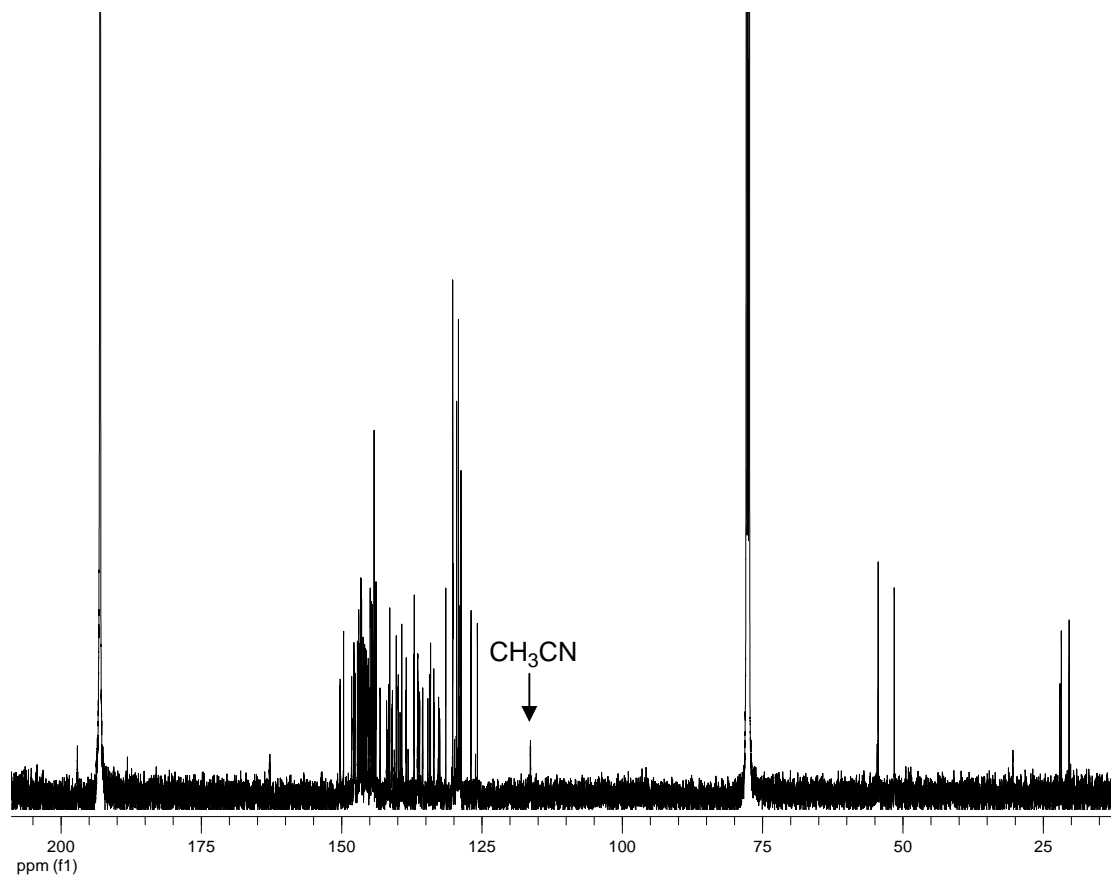


• Παράγωγα ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 16α και 16β

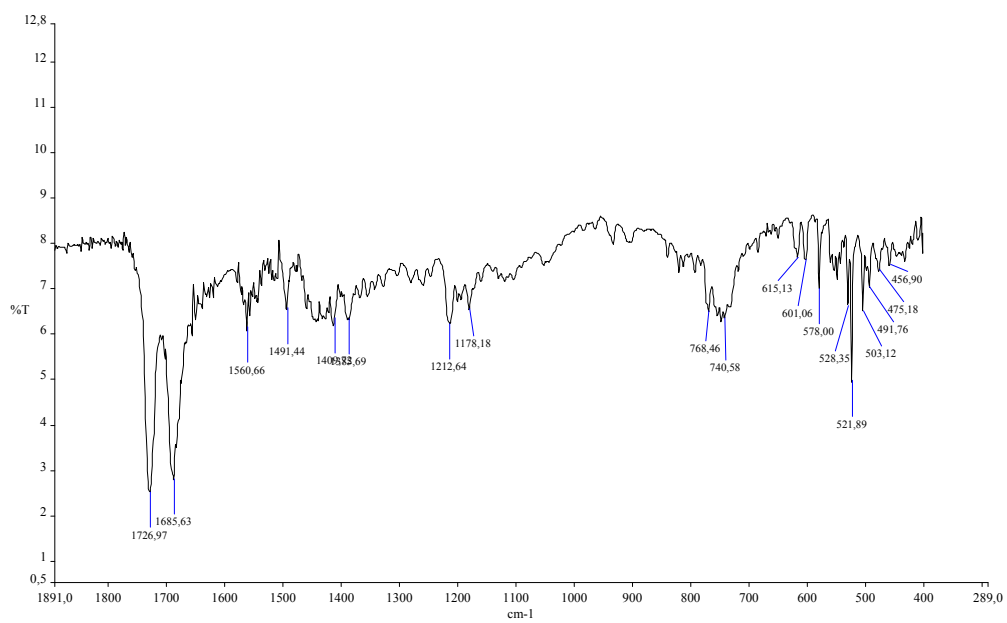
1) ¹H NMR (500MHz, CDCl₃/CS₂)



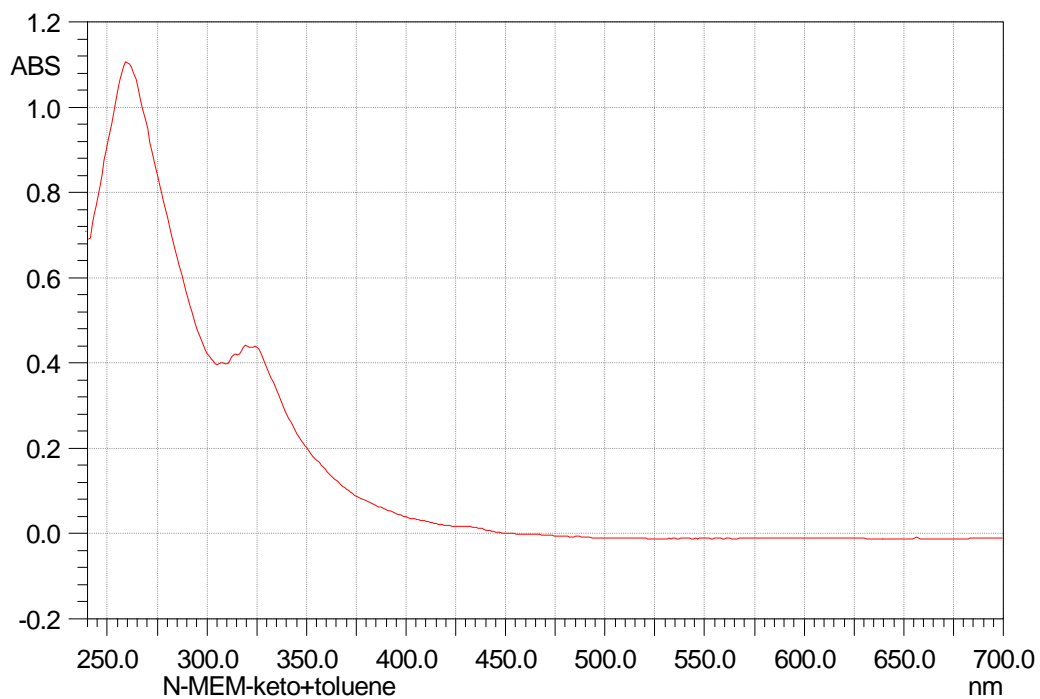
2) ^{13}C NMR (125MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$)



3) FT-IR

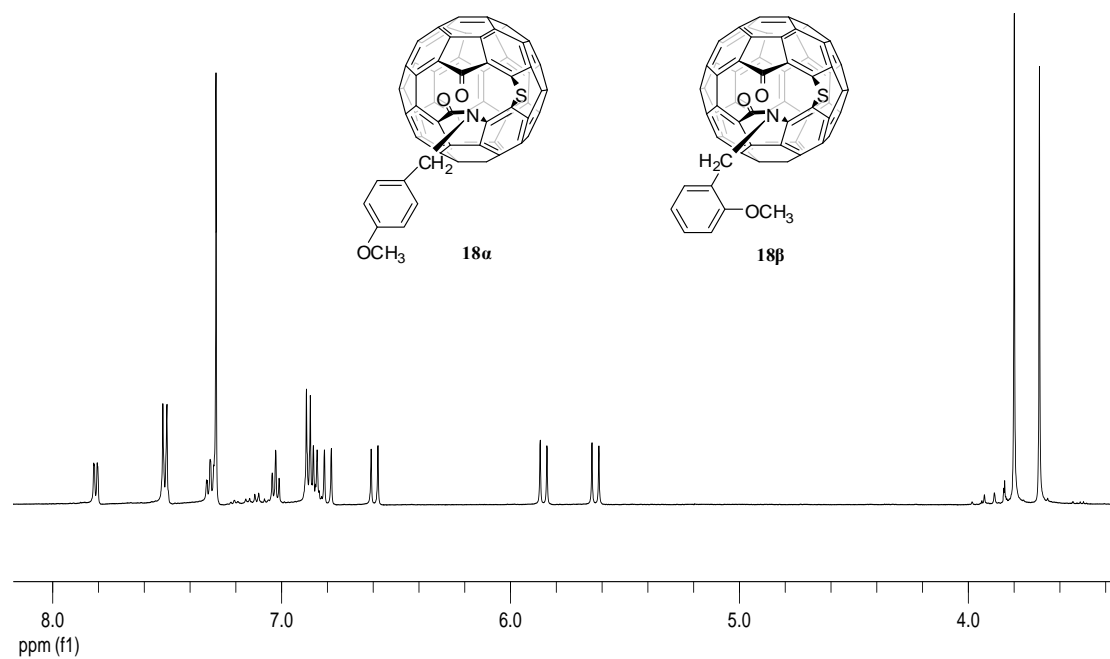


4) UV-vis (CHCl₃)

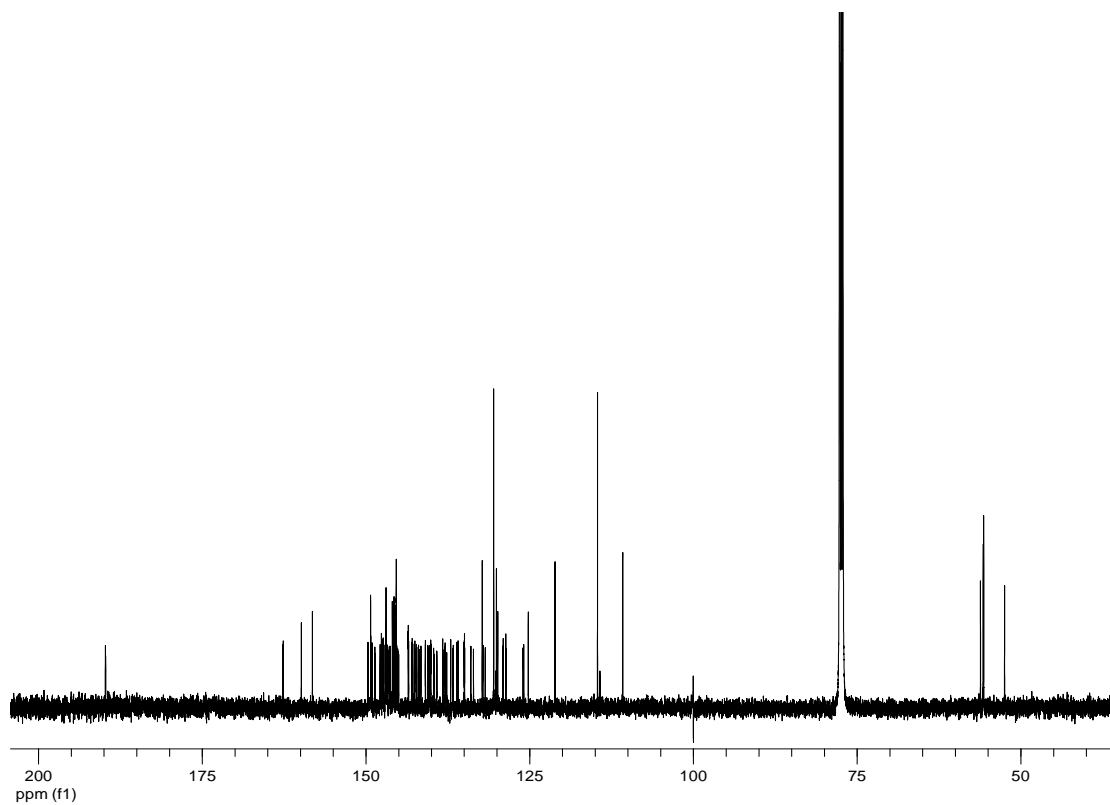


• Παράγωγα ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 18α και 18β

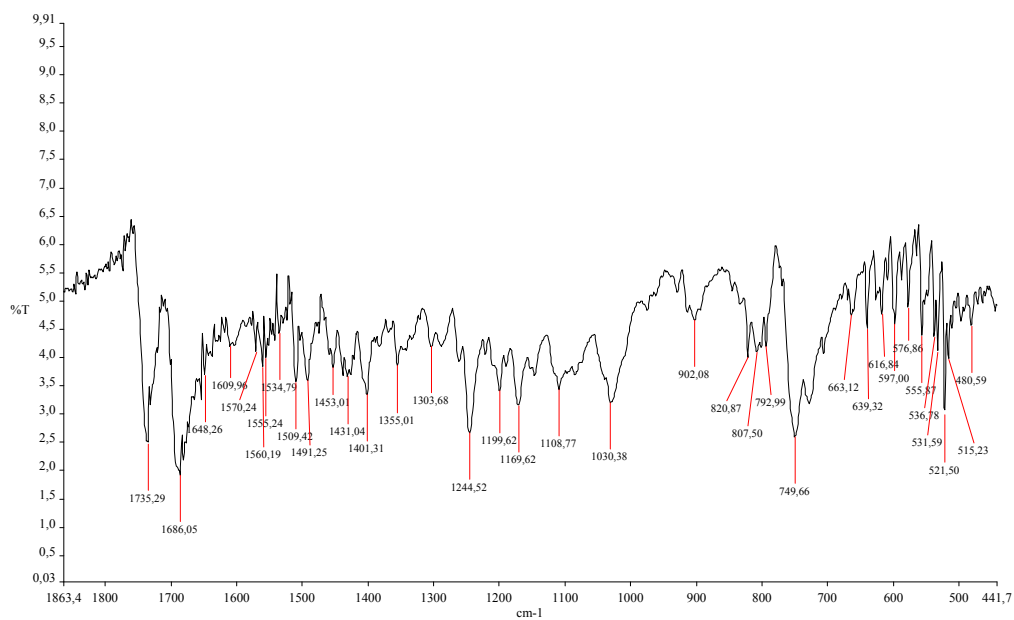
1) ¹H NMR (500MHz, CDCl₃)



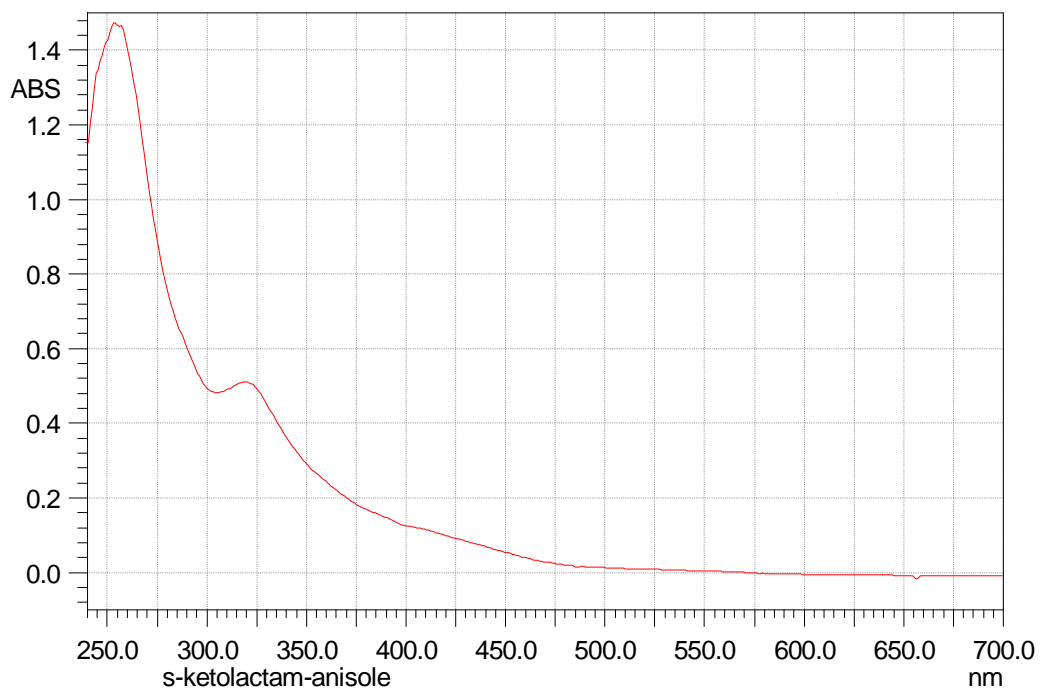
2) ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3)



3) FT-IR

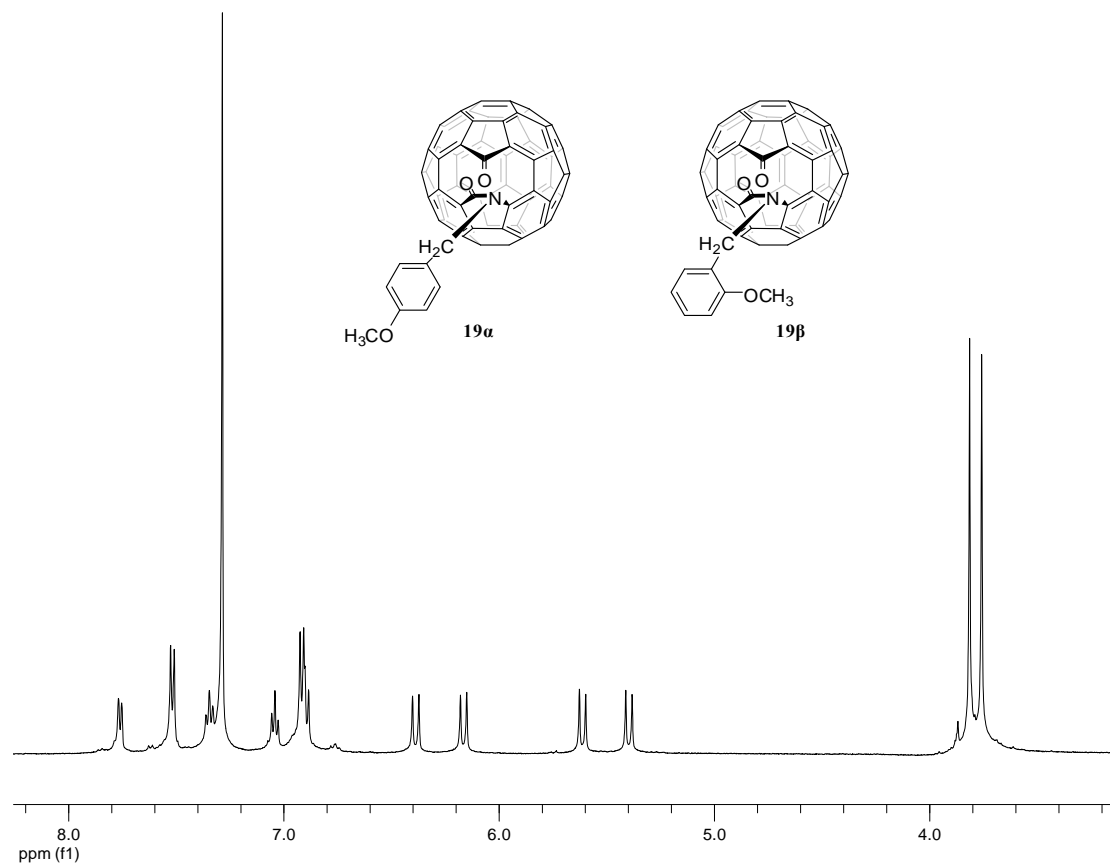


4) UV-vis (CHCl₃)

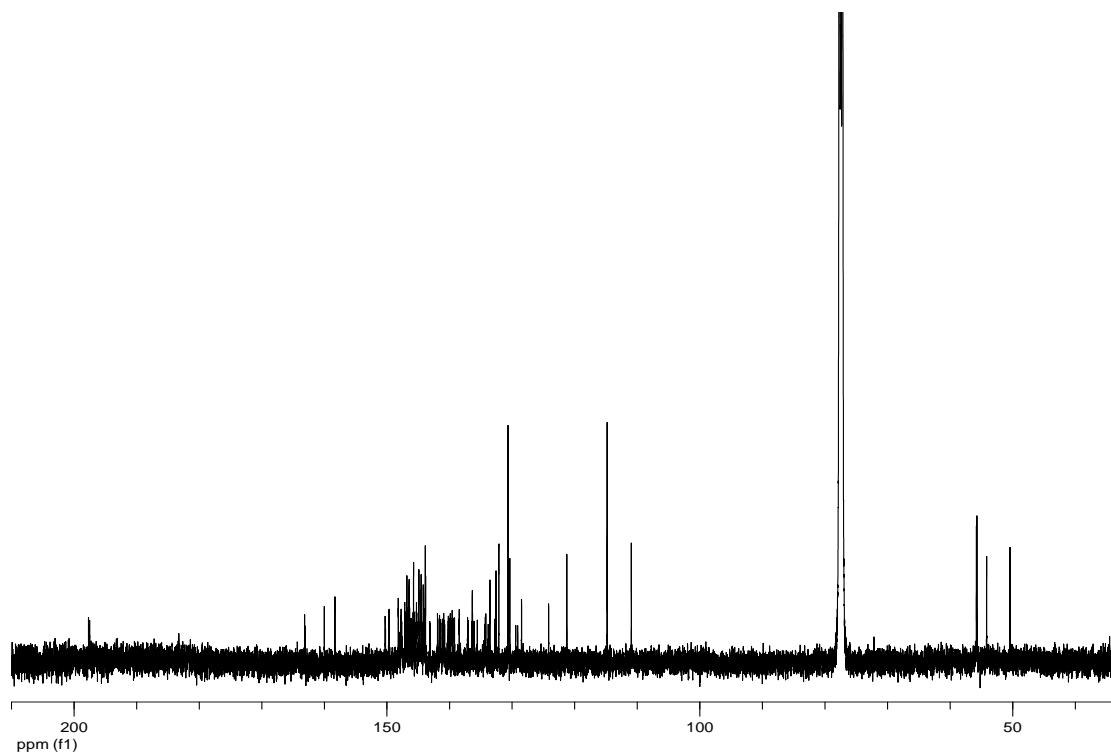


• Παράγωγα ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 19α και 19β

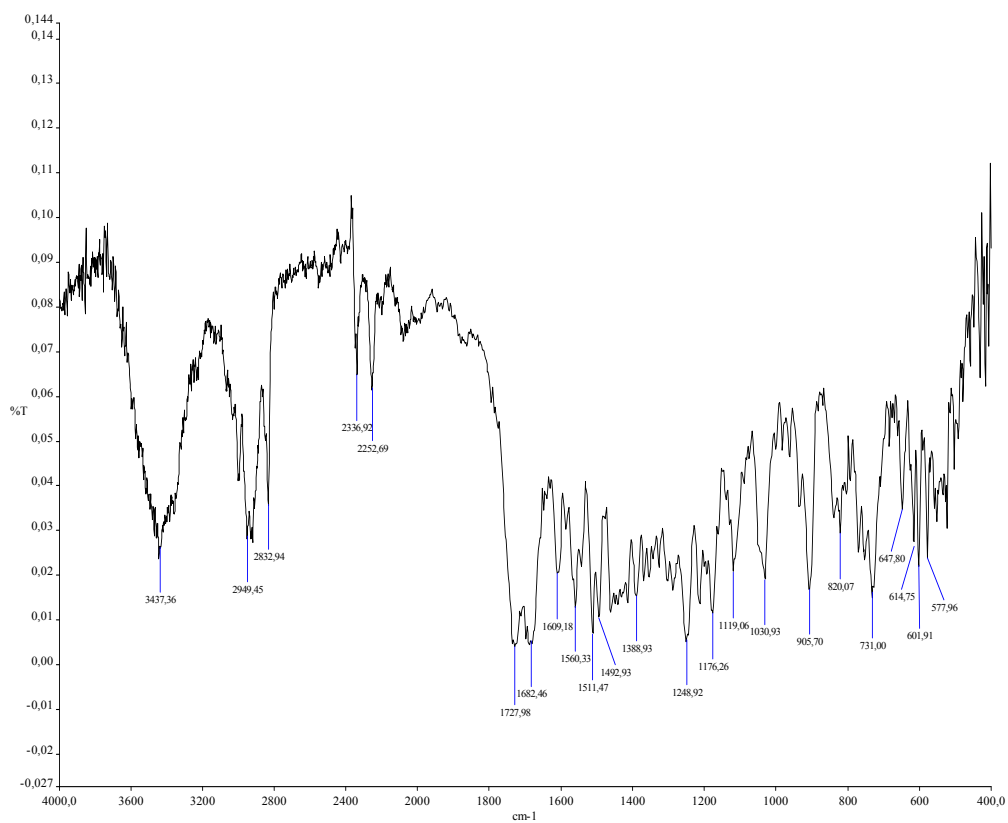
1) ¹H NMR (500MHz, CDCl₃)



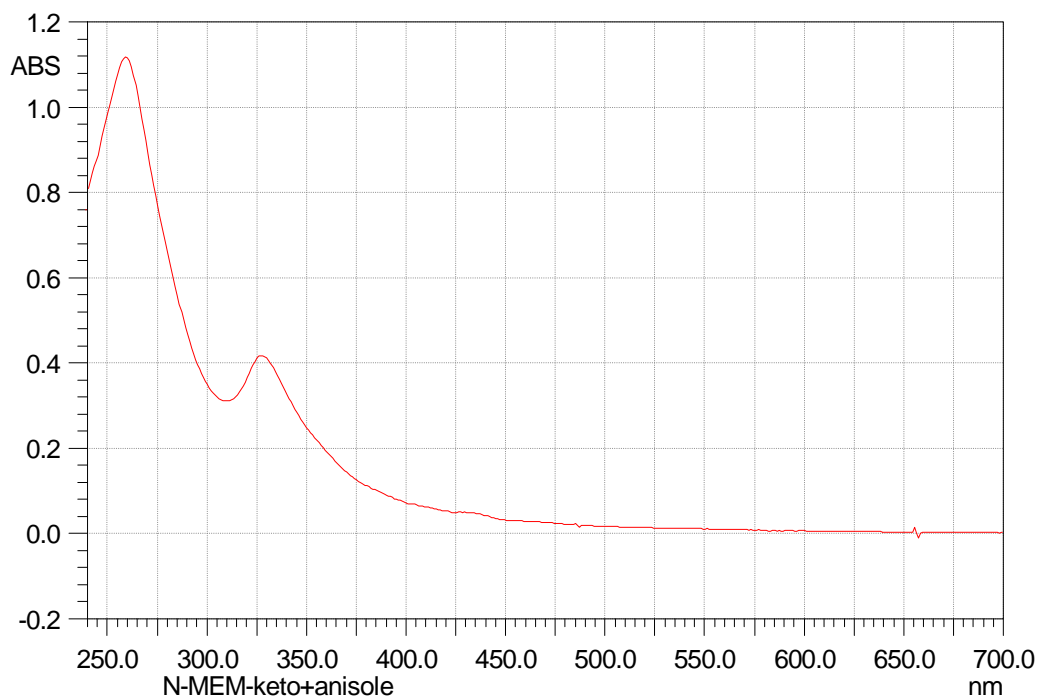
2) ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3)



3) FT-IR

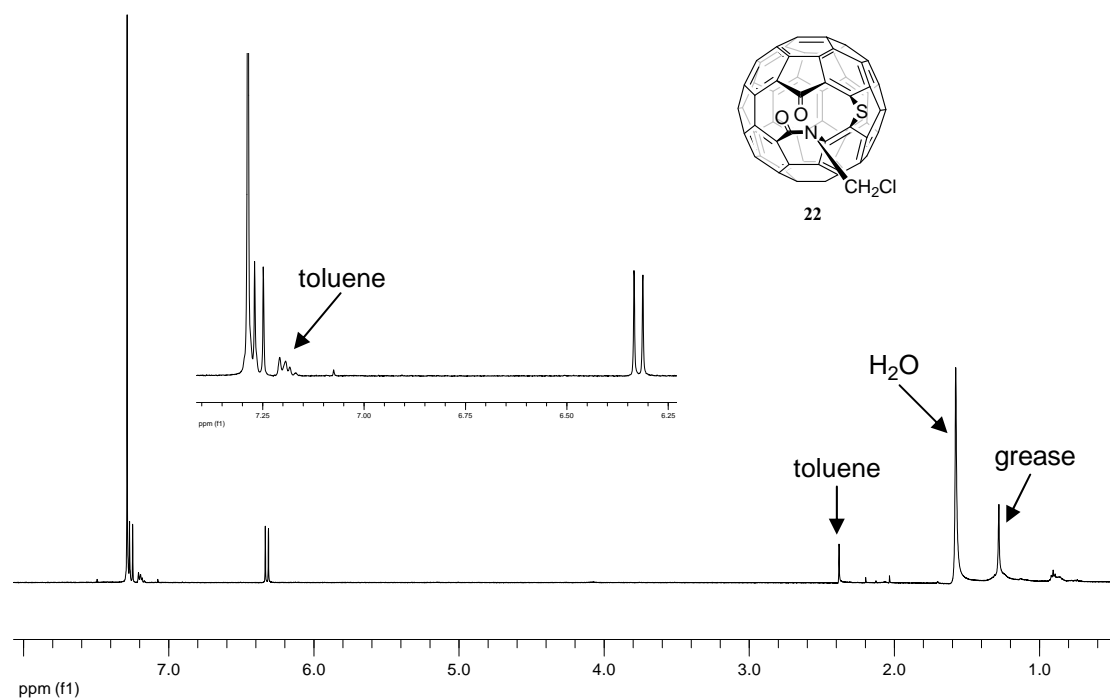


4) UV-vis (CHCl_3)

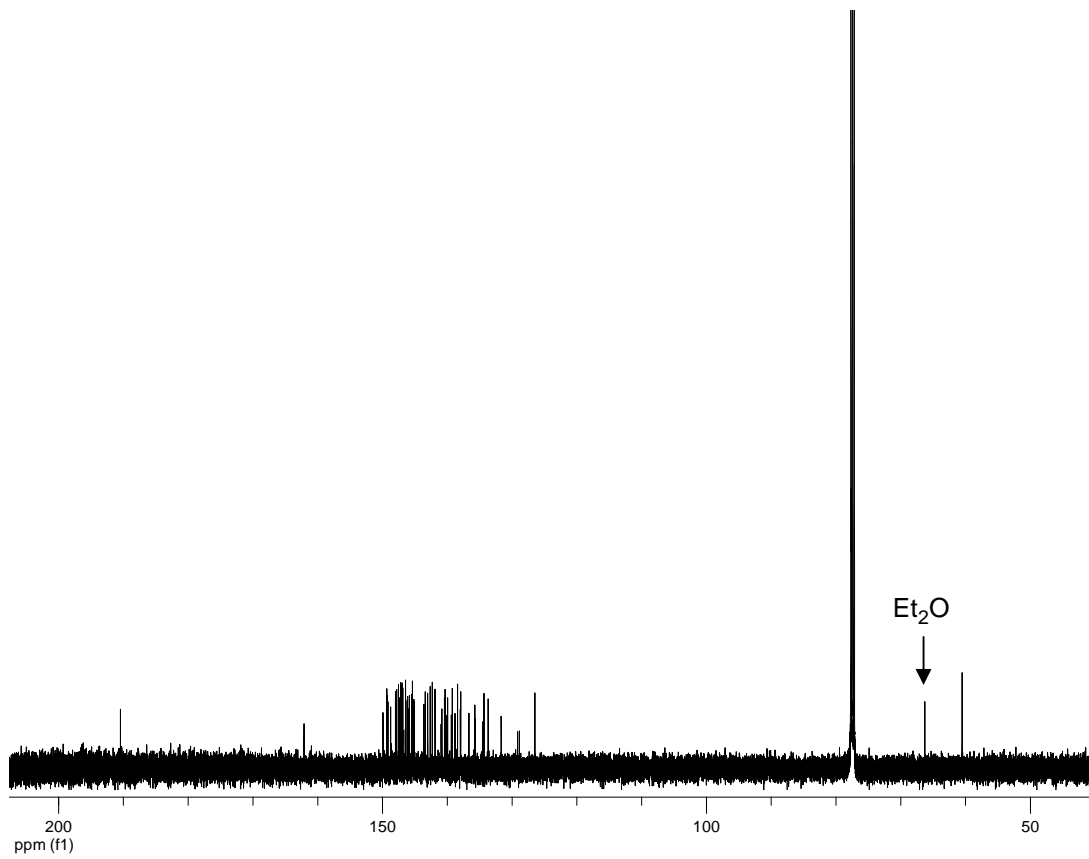


• Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 22

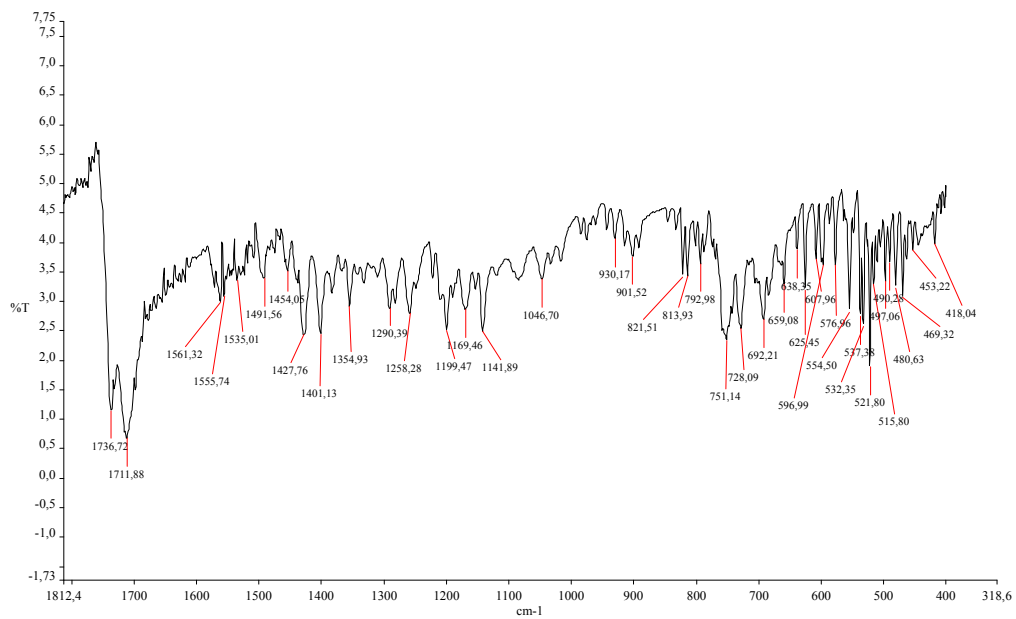
1) ^1H NMR (500MHz, CDCl_3)



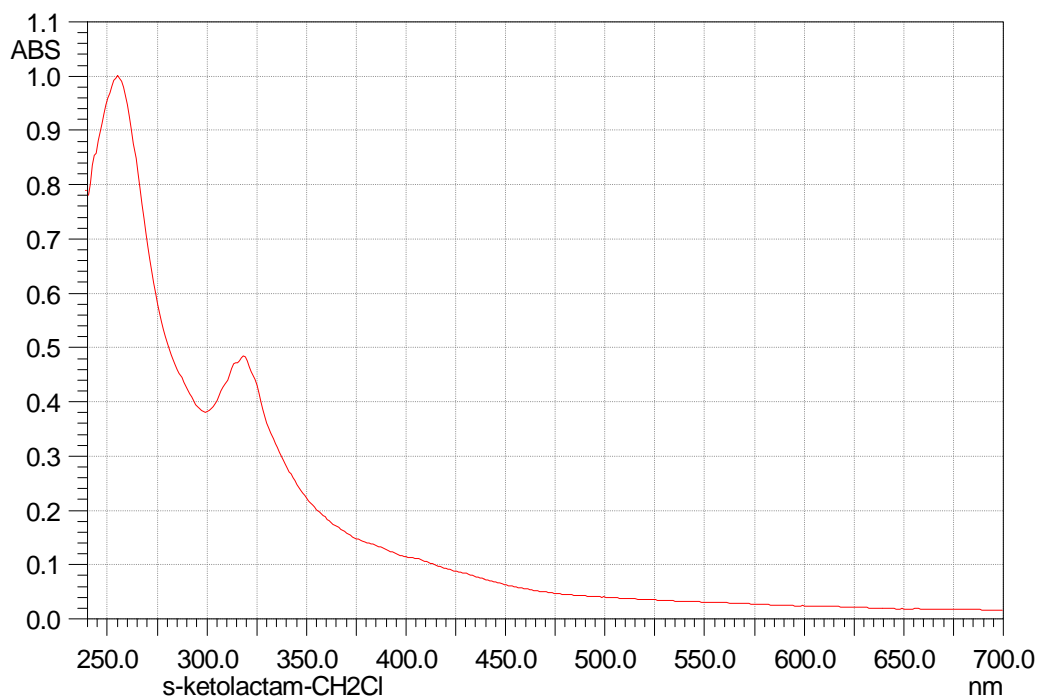
2) ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3)



3) FT-IR

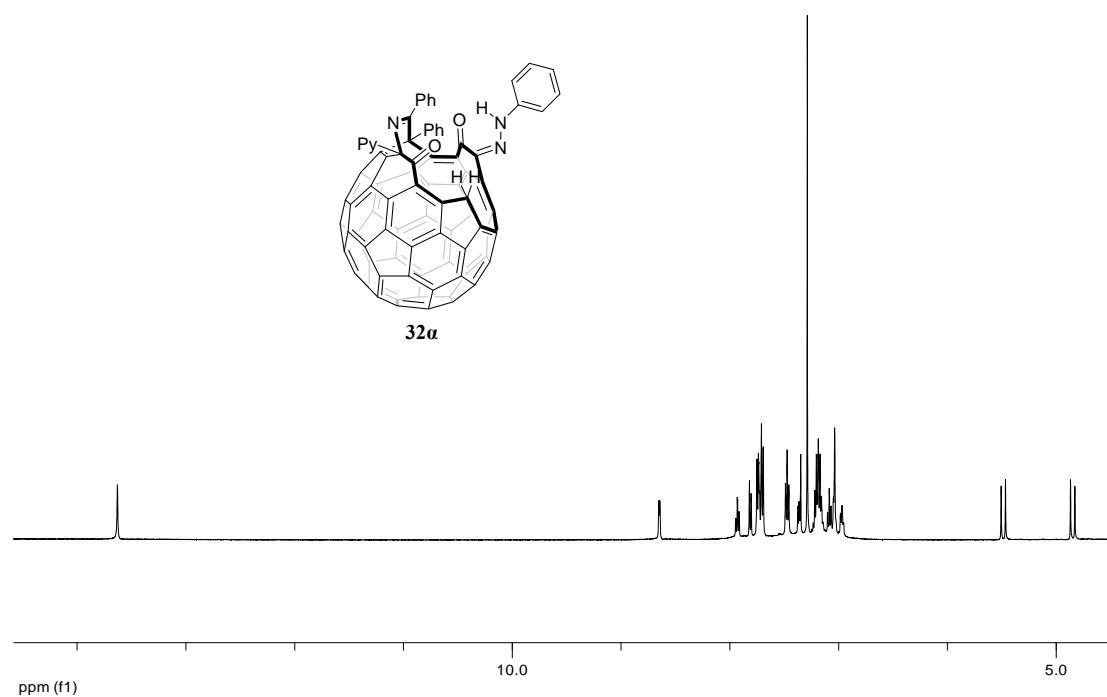


4) UV-vis (CHCl₃)

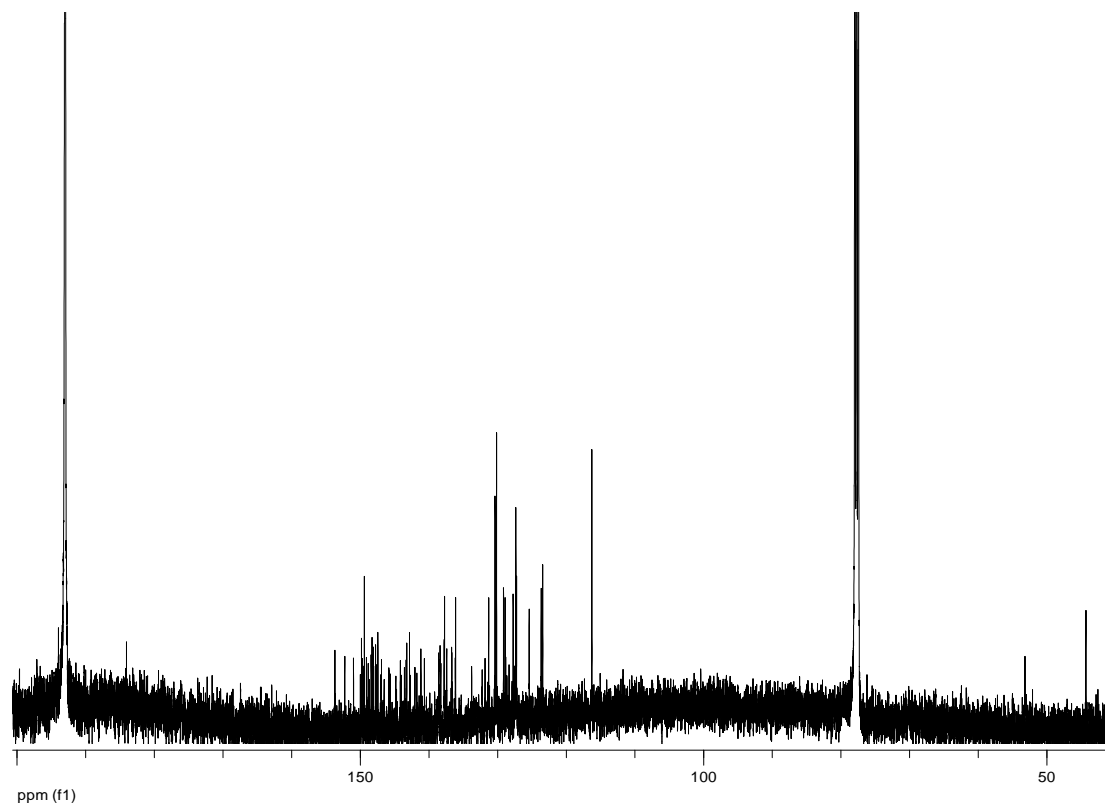


• Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 32α

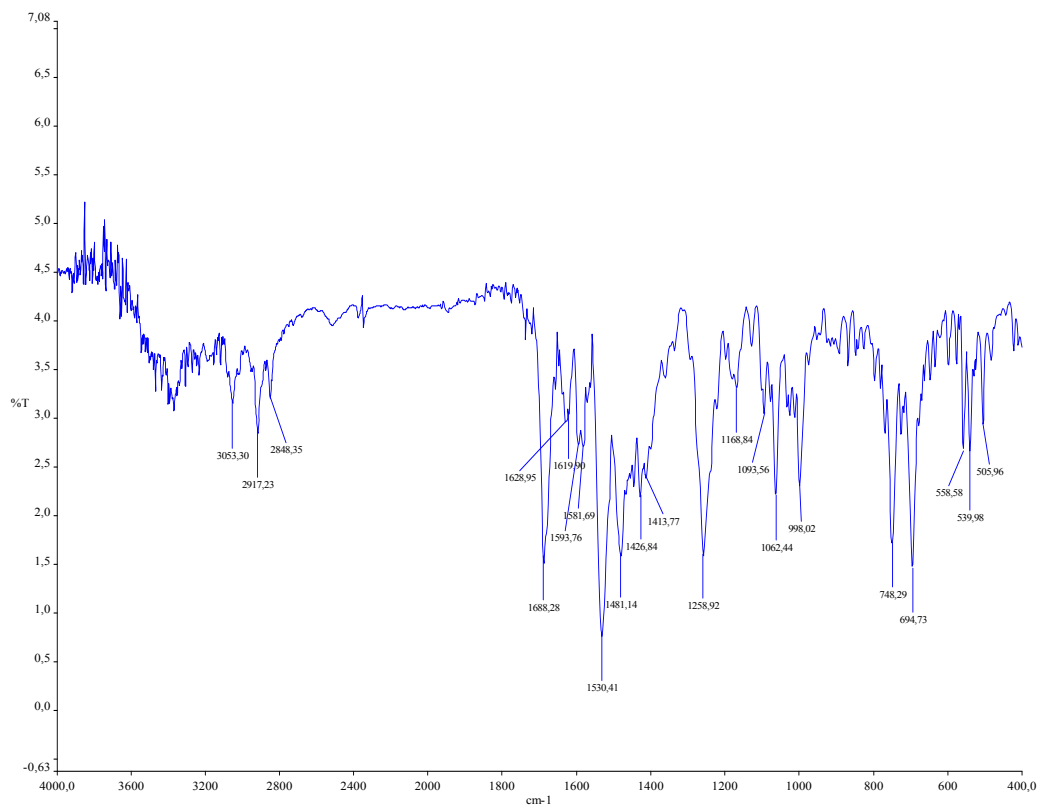
1) ¹H NMR (500MHz, CDCl₃/CS₂)



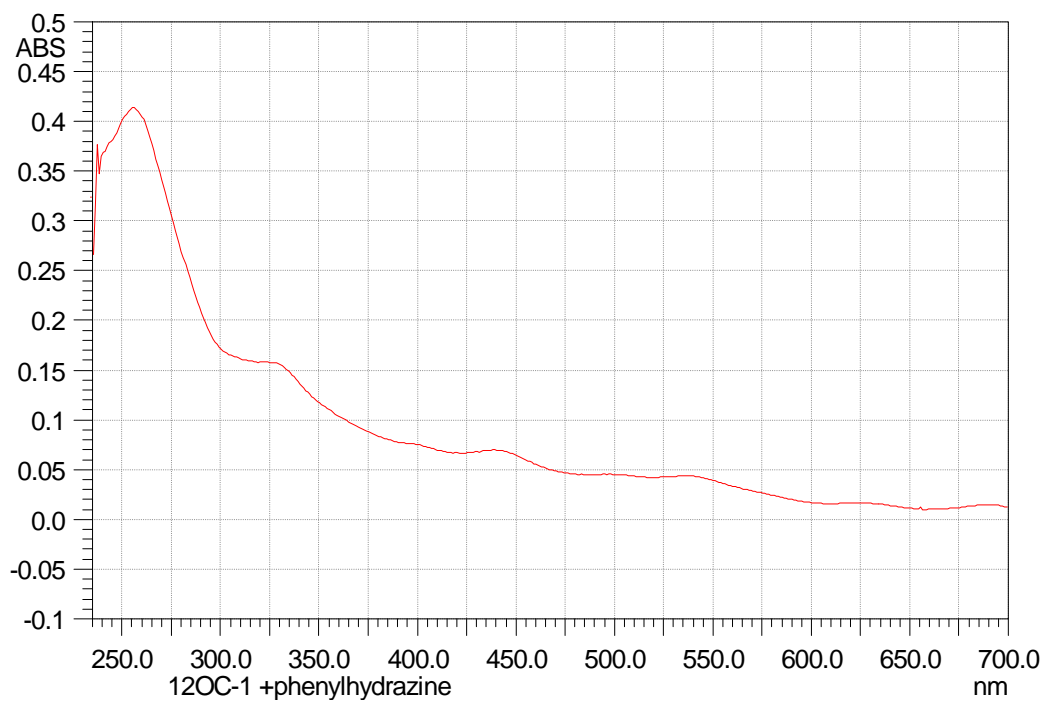
2) ^{13}C NMR (125MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$)



3) FT-IR

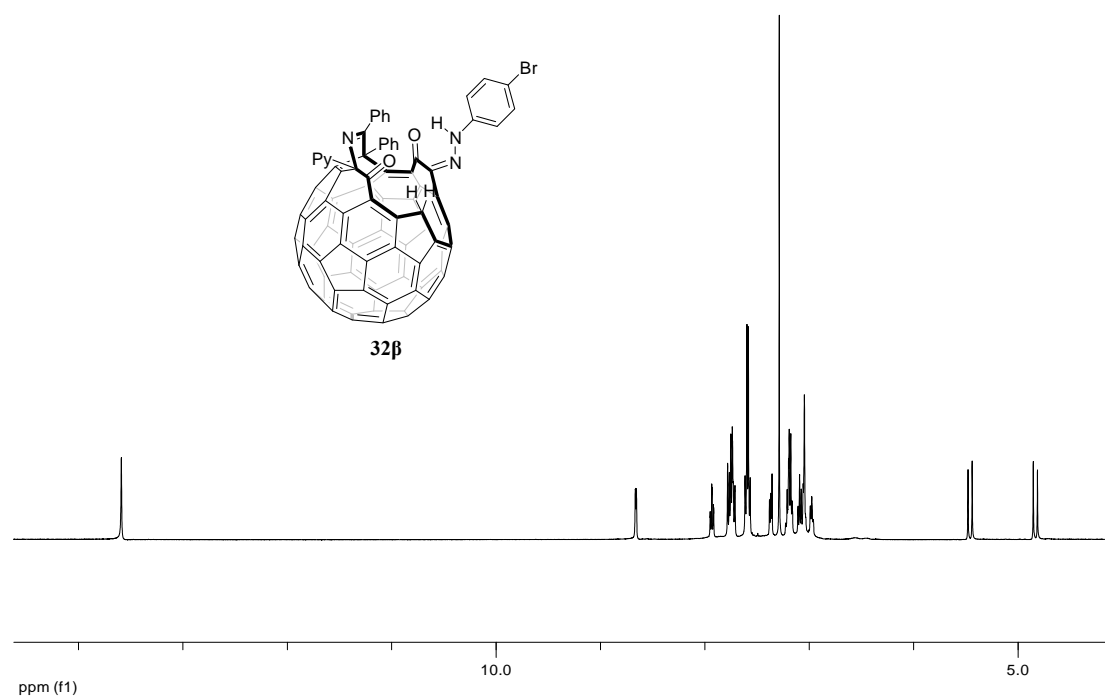


4) UV-vis (CHCl₃)

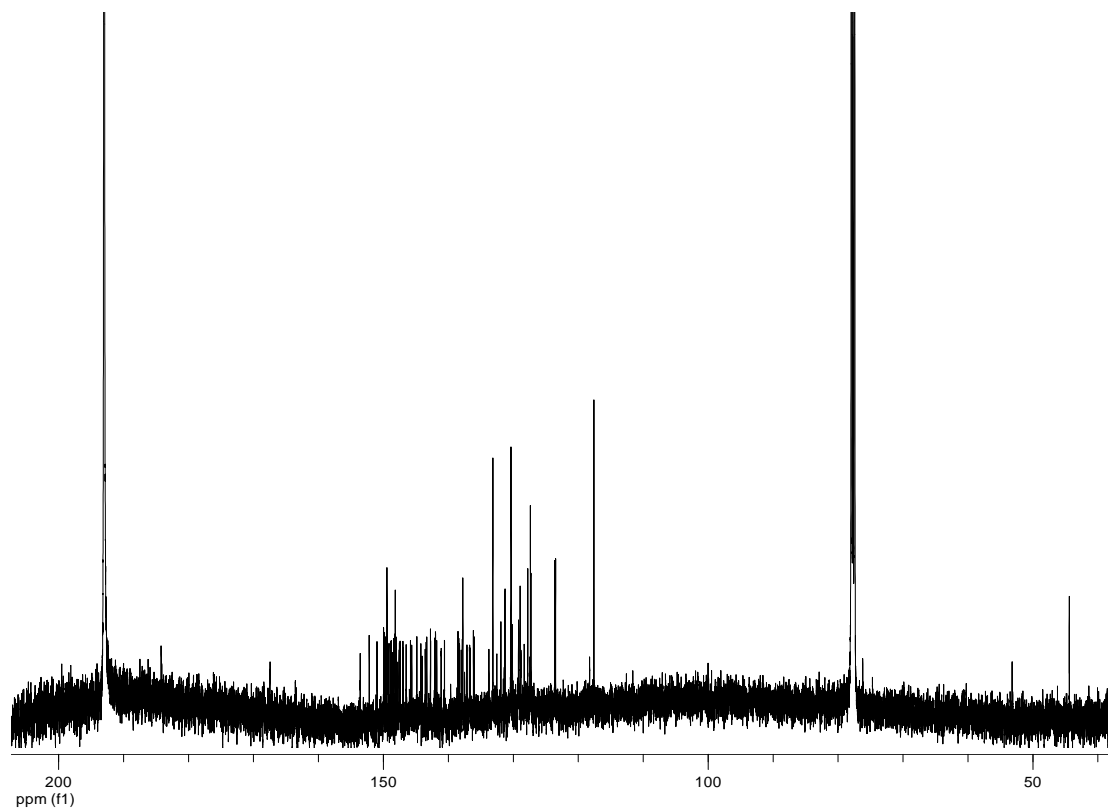


• Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 32β

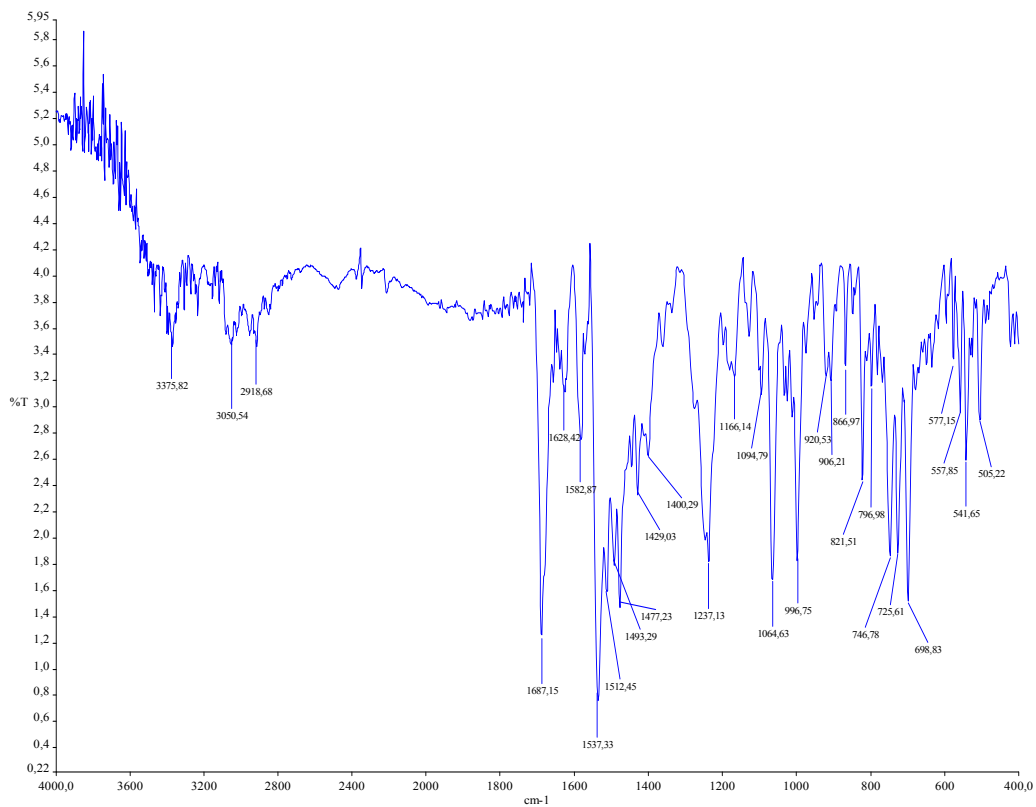
1) ¹H NMR (500MHz, CDCl₃/CS₂)



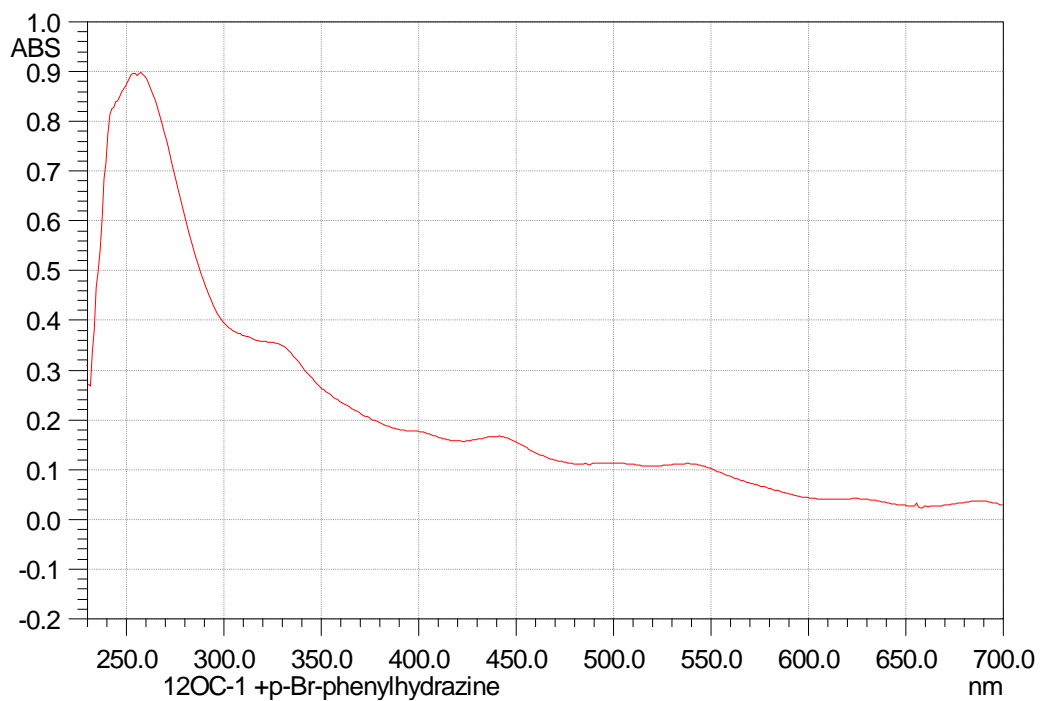
2) ^{13}C NMR (125MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$)



3) FT-IR

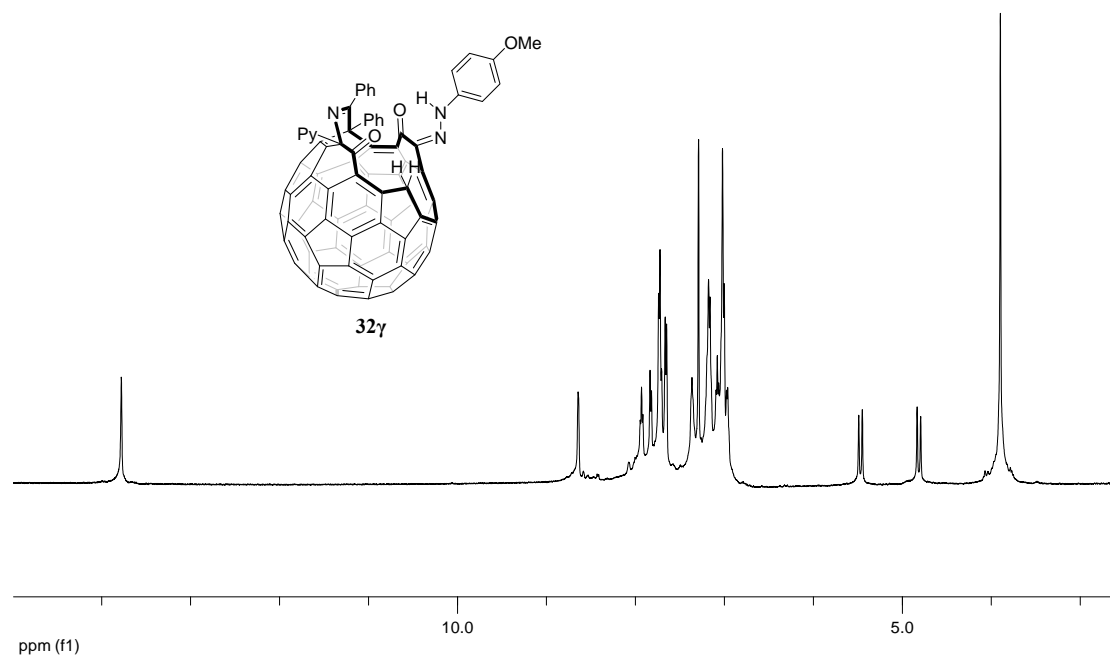


4) UV-vis (CHCl₃)

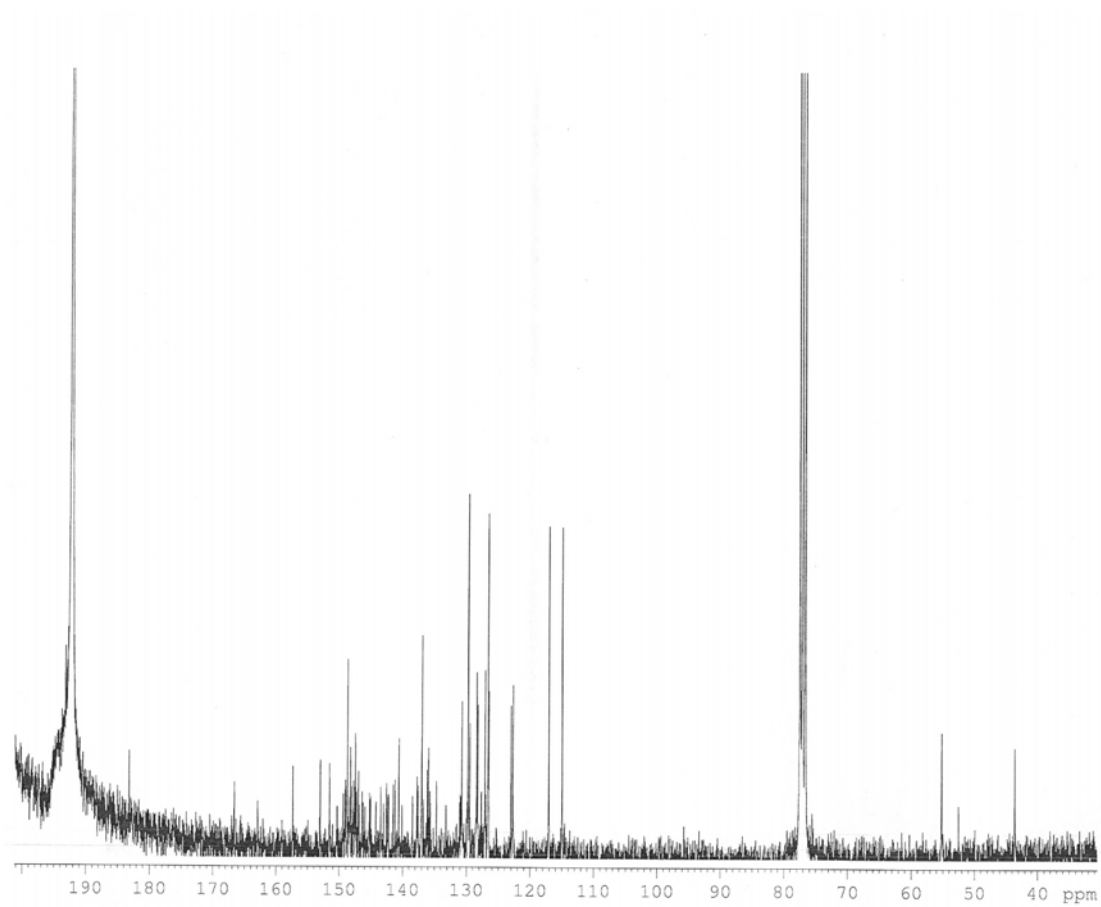


• Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 32γ

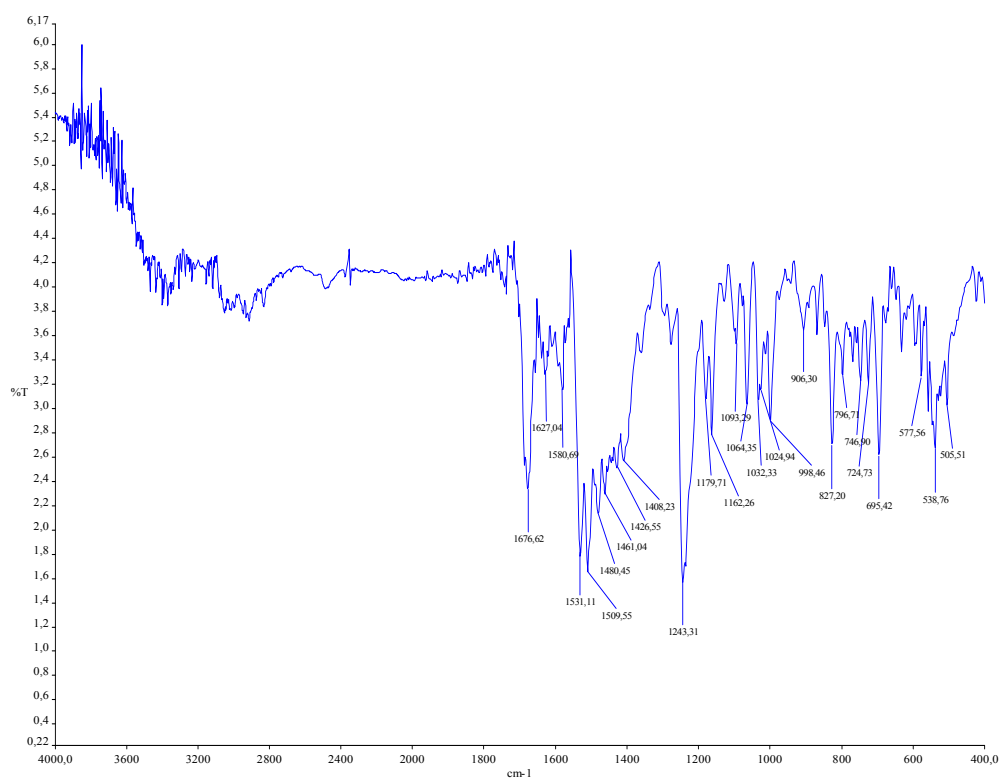
1) ¹H NMR (500MHz, CDCl₃/CS₂)



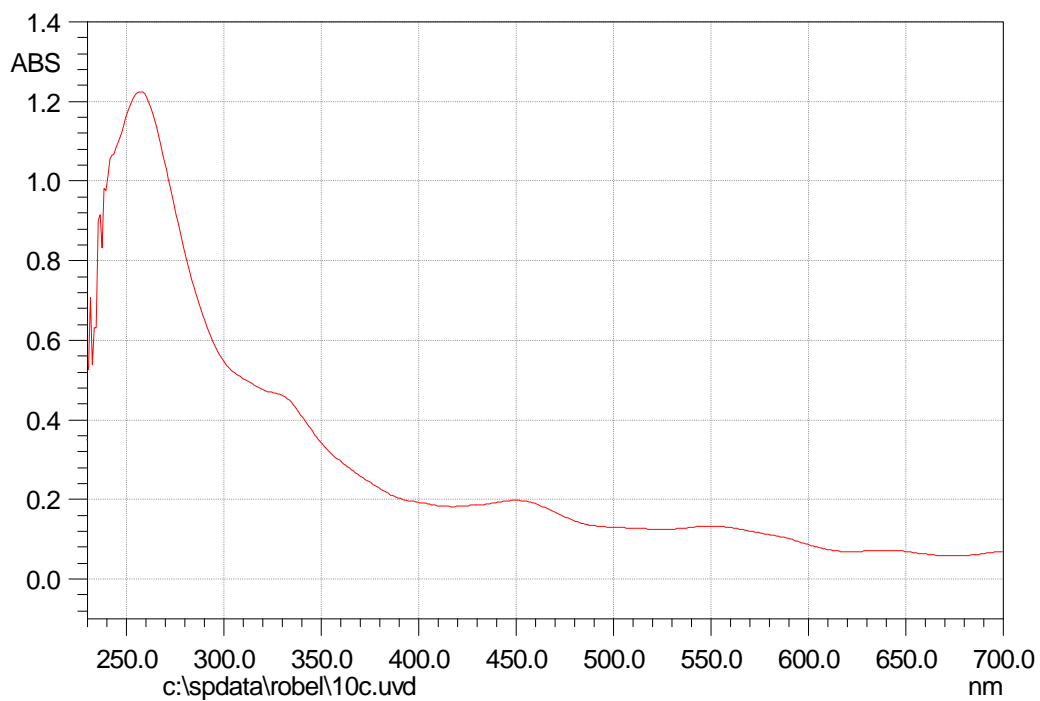
2) ^{13}C NMR (75MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$)



3) FT-IR

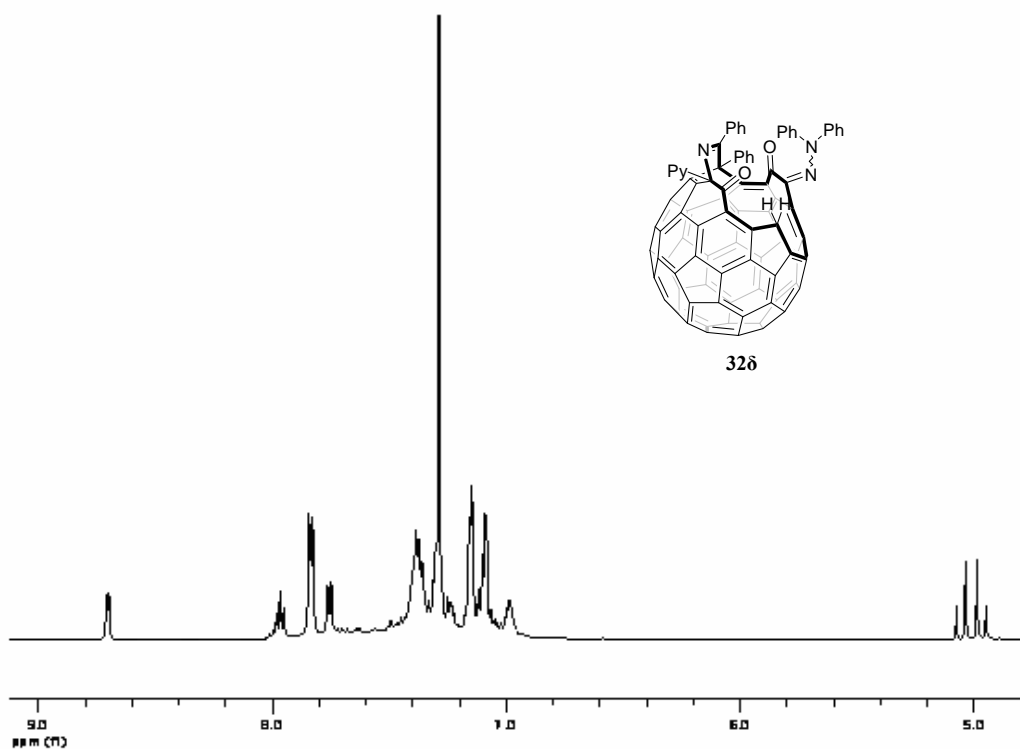


4) UV-vis (CHCl_3)

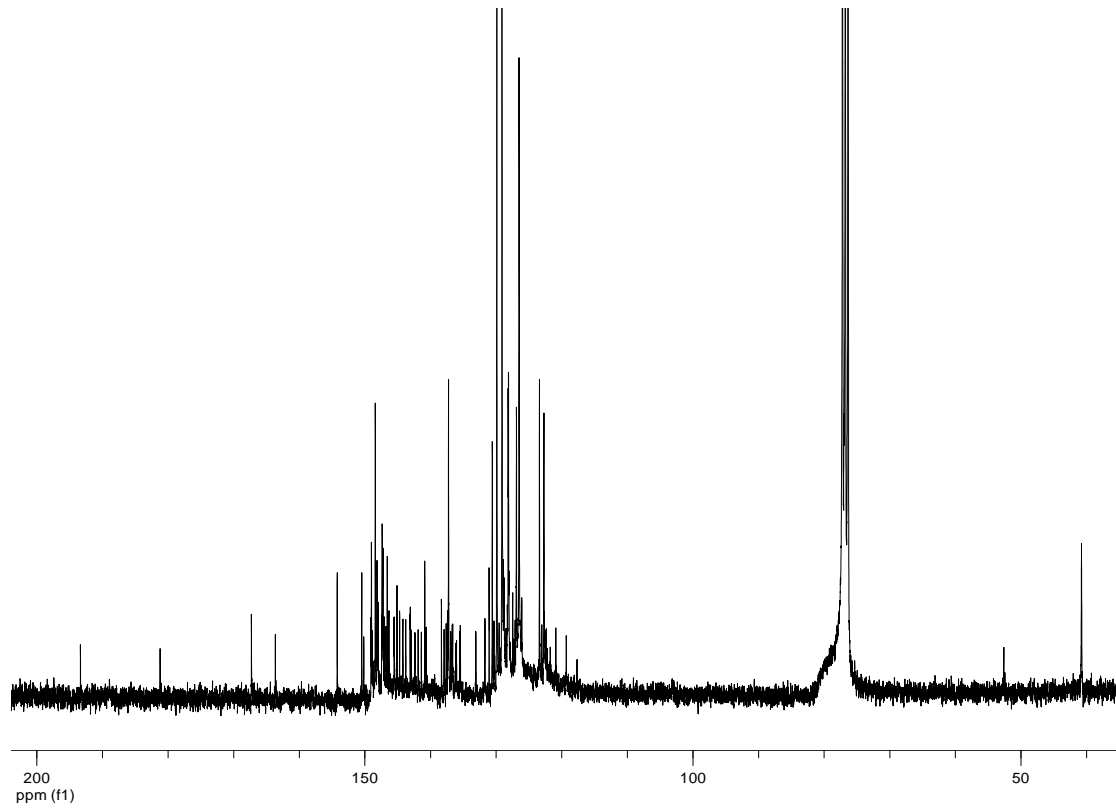


• Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 32δ

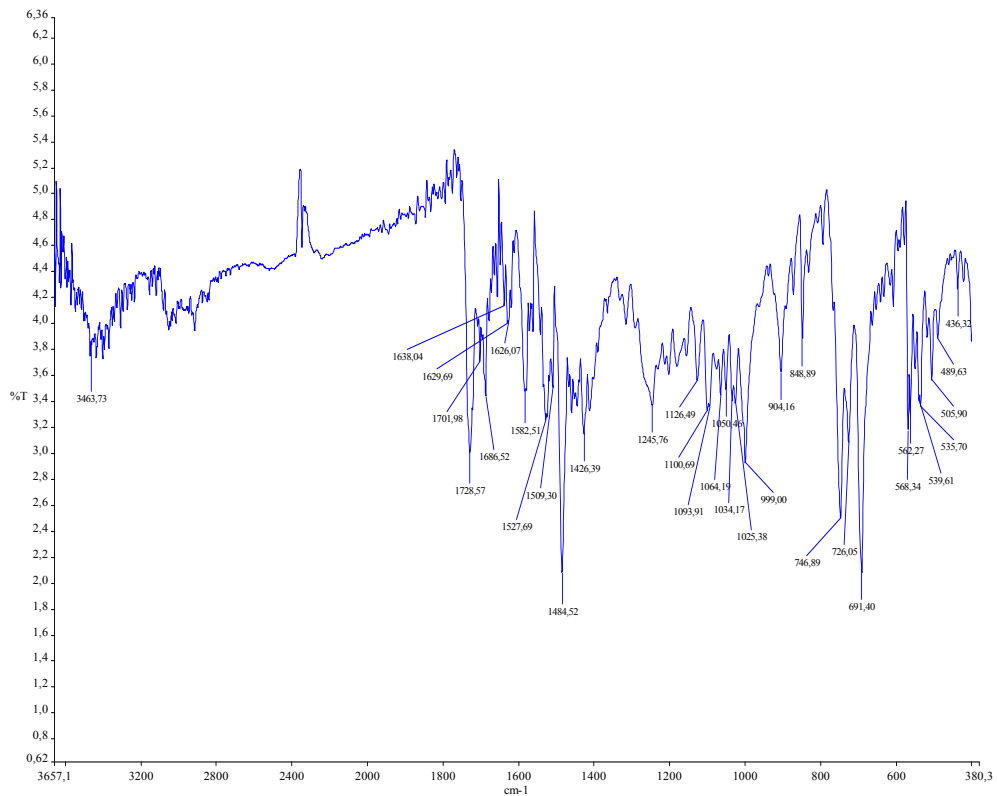
1) ^1H NMR (500MHz, CDCl_3)



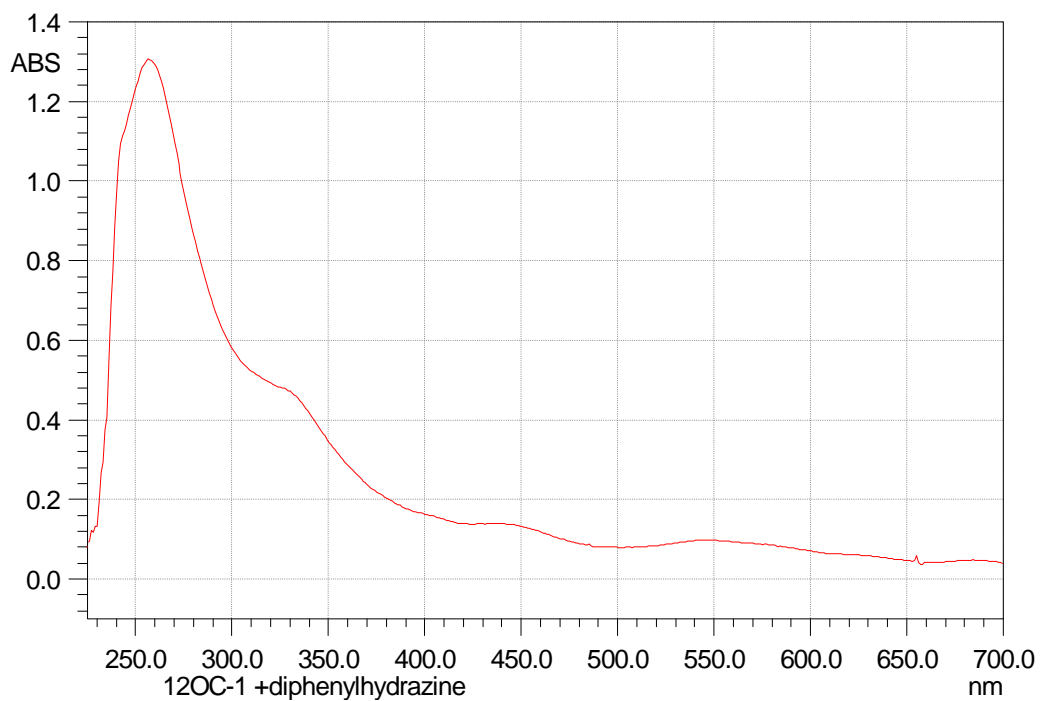
2) ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3)



3) FT-IR

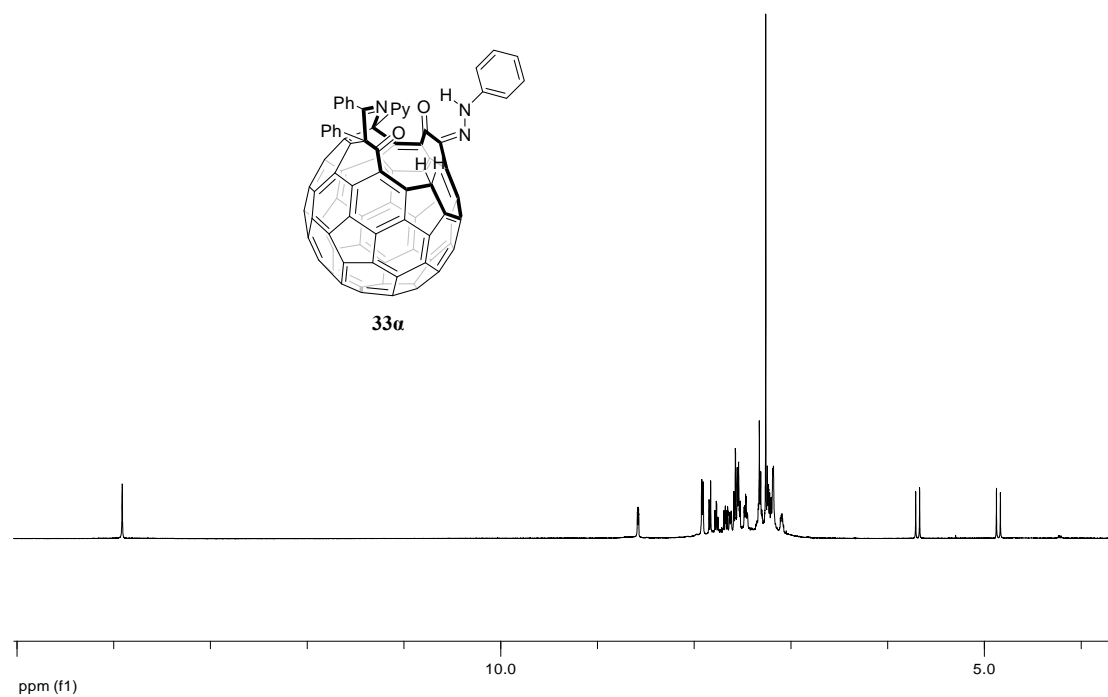


4) UV-vis (CHCl₃)

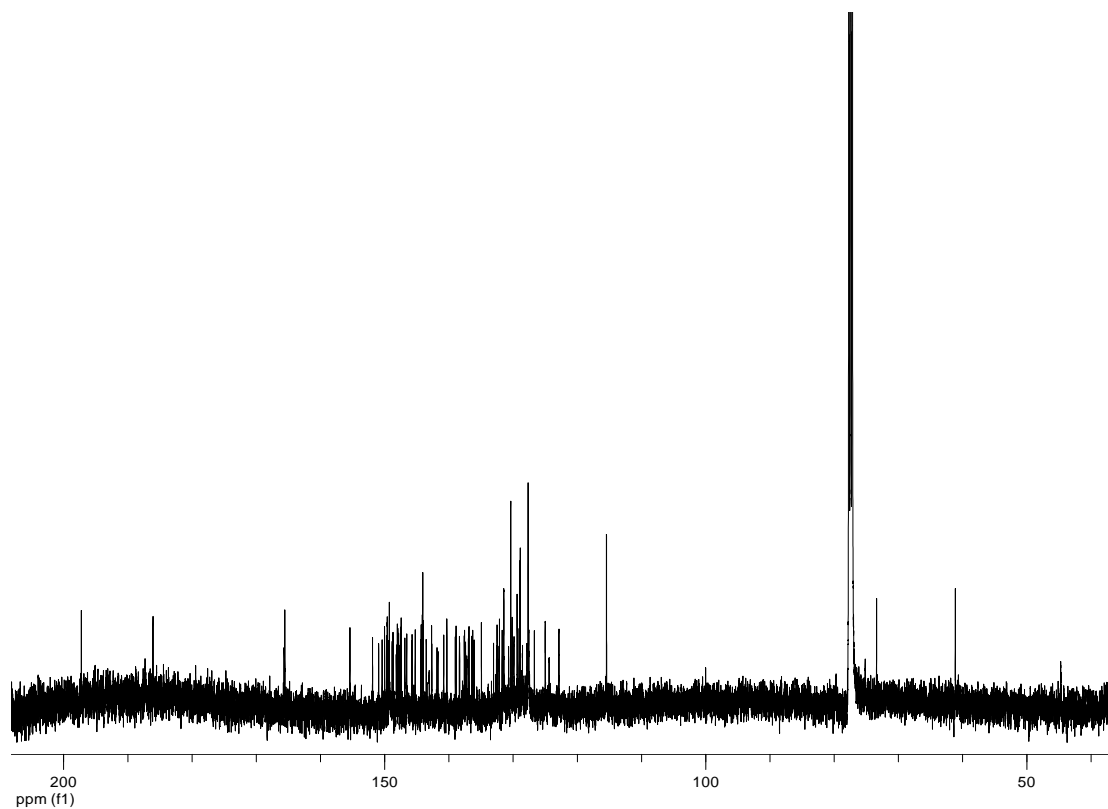


• Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 33α

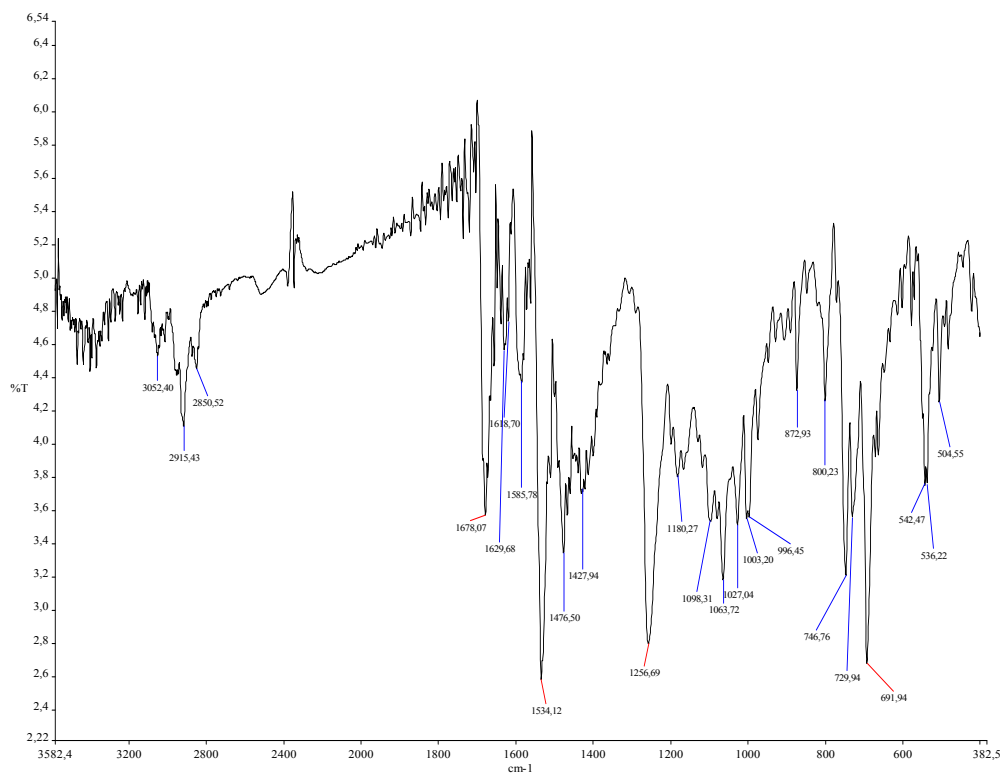
1) ¹H NMR (500MHz, CDCl₃)



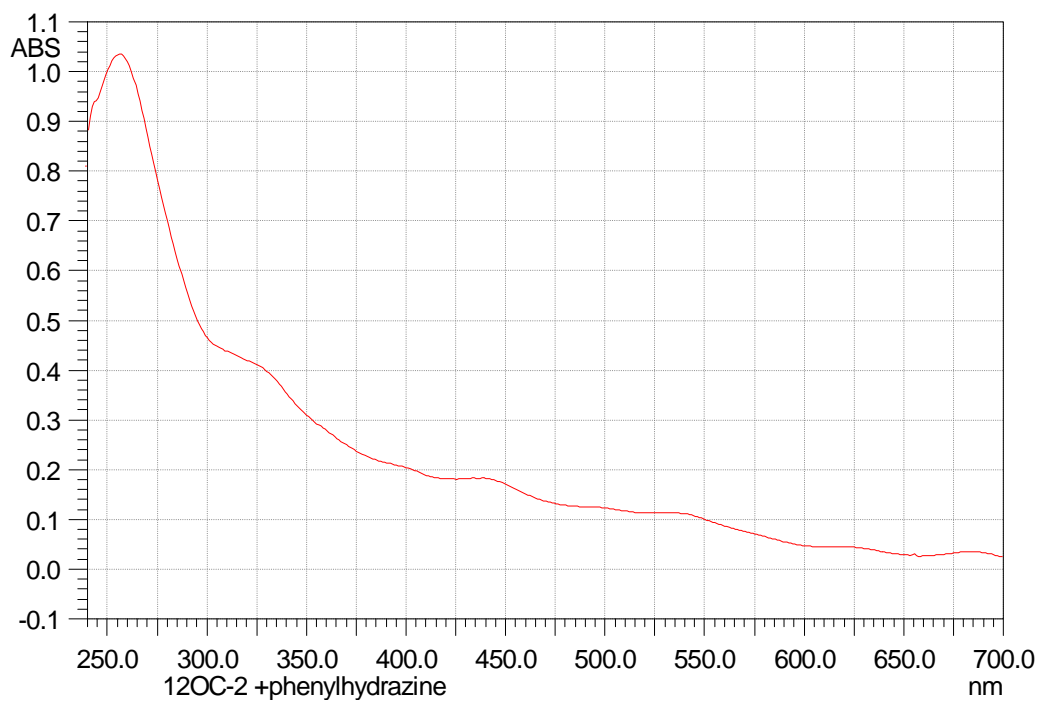
2) ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3)



3) FT-IR

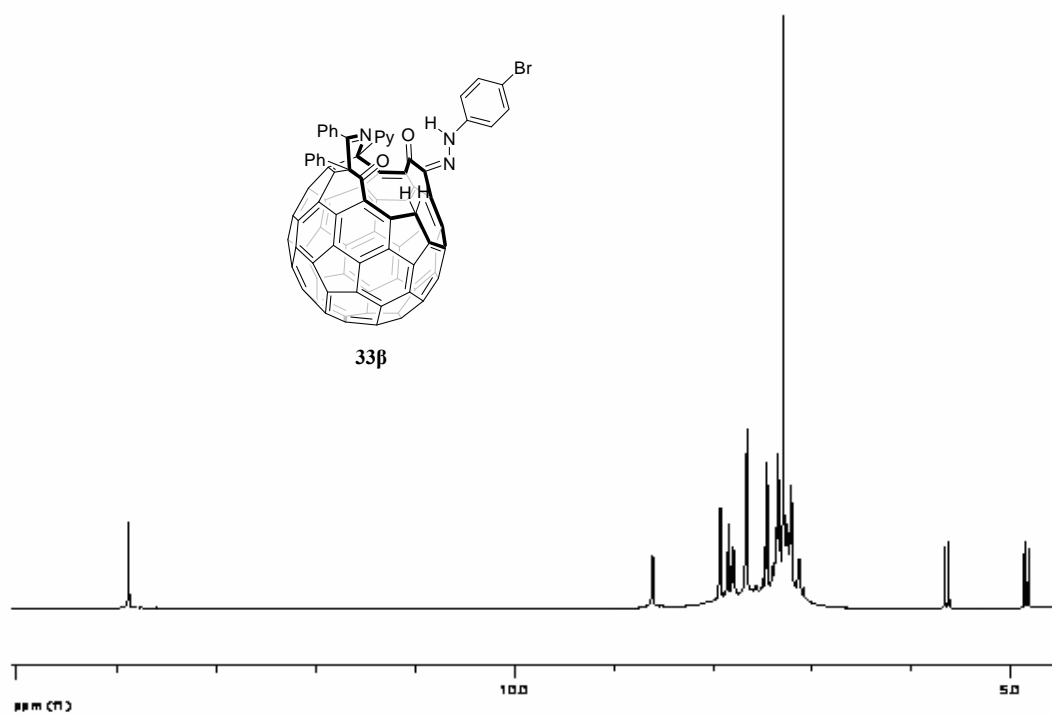


4) UV-vis (CHCl₃)

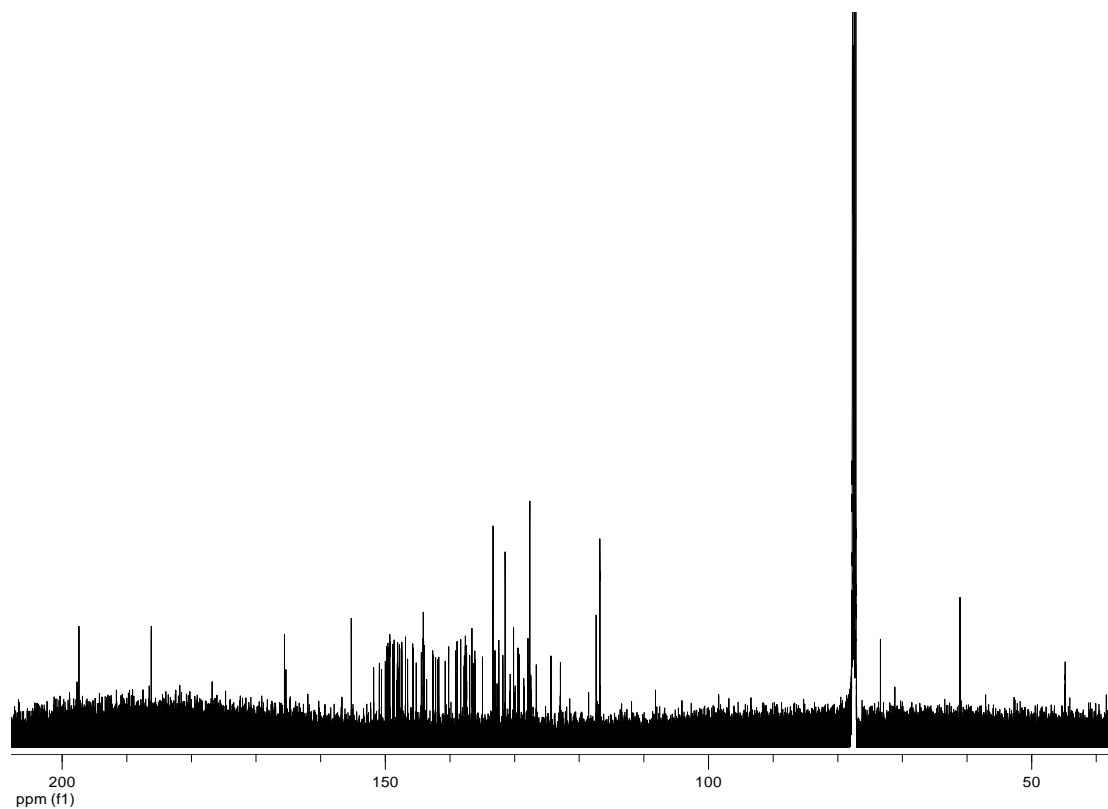


• Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 33β

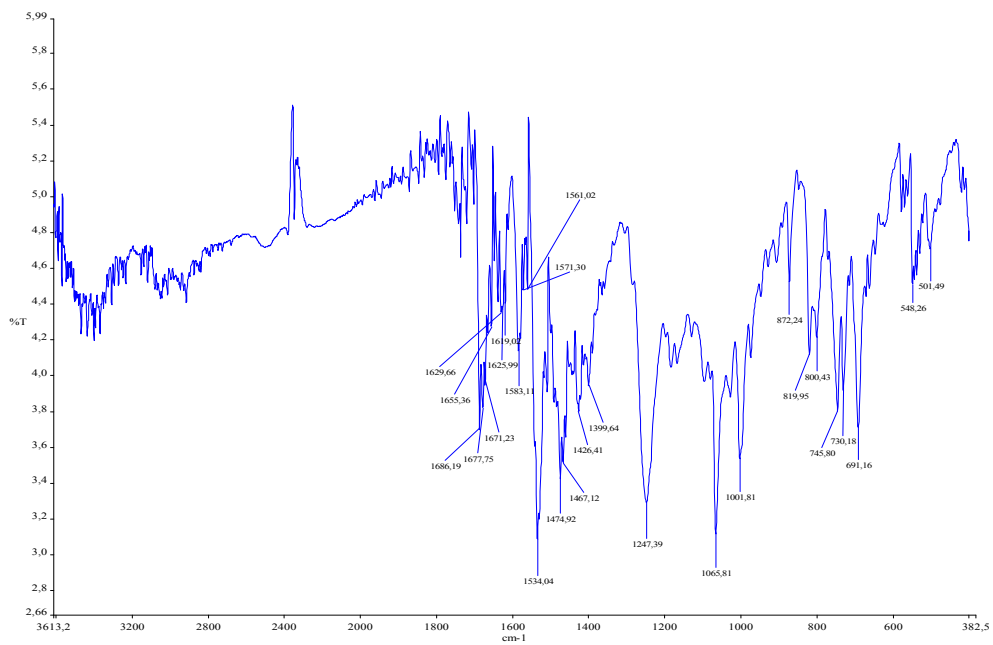
1) ¹H NMR (500MHz, CDCl₃)



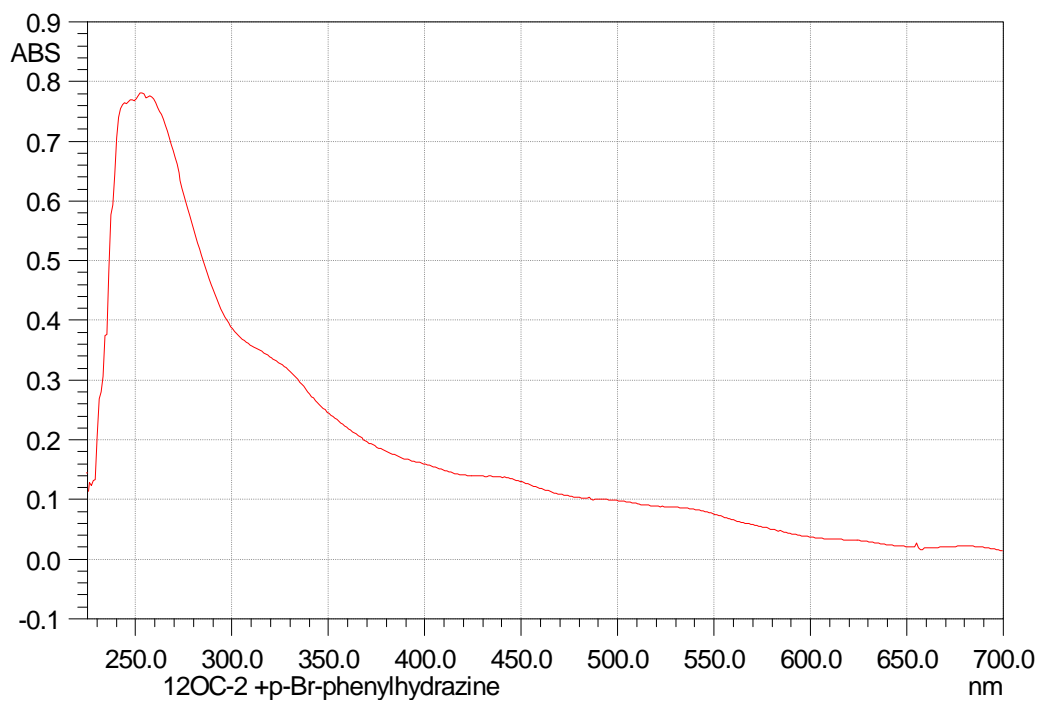
2) ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3)



3) FT-IR

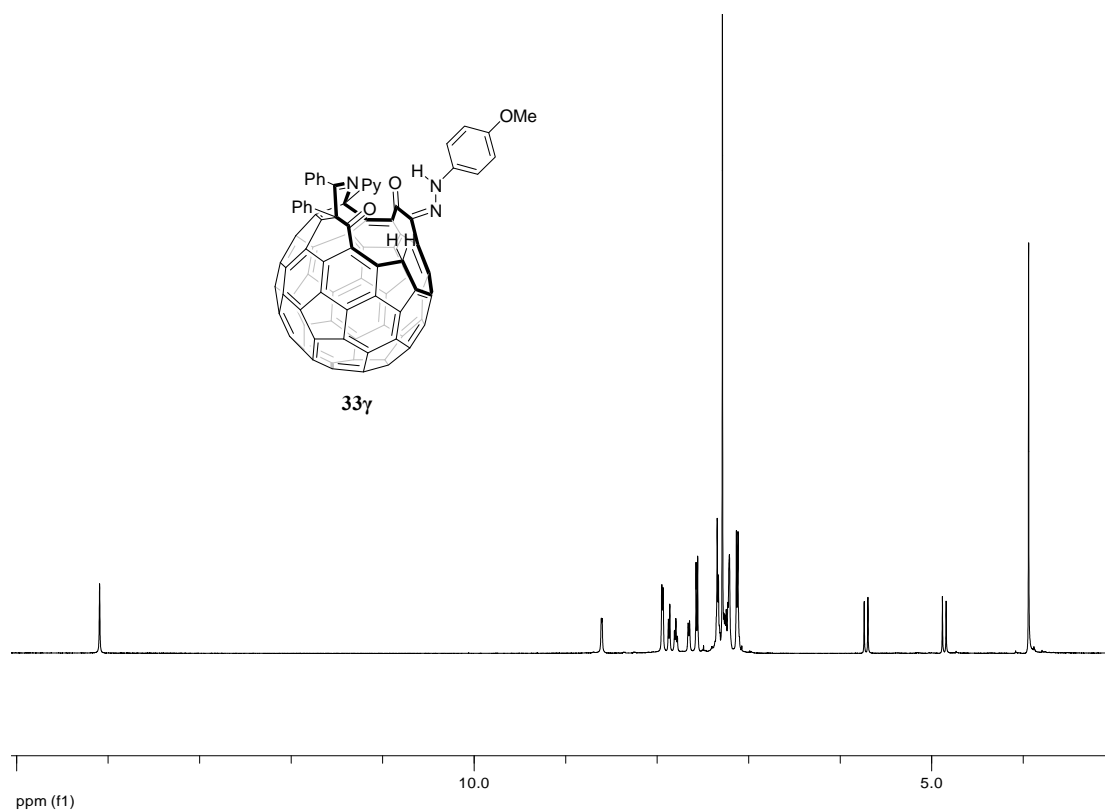


4) UV-vis (CHCl₃)

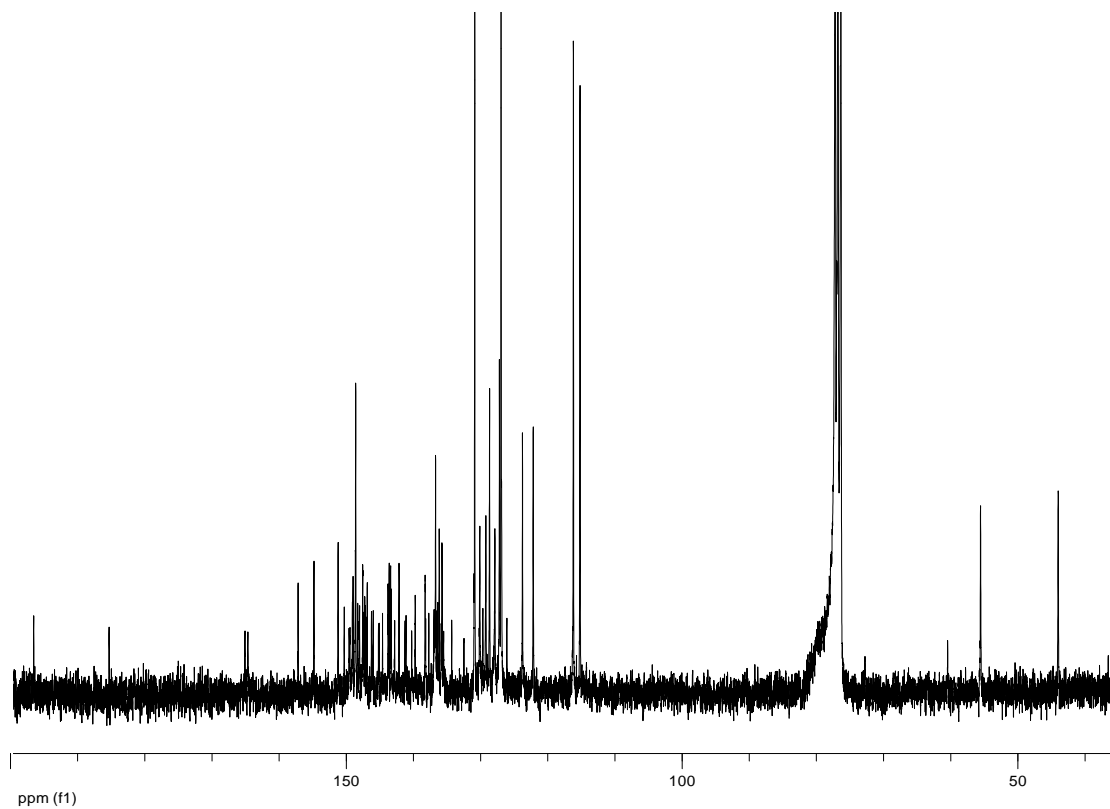


• Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 33γ

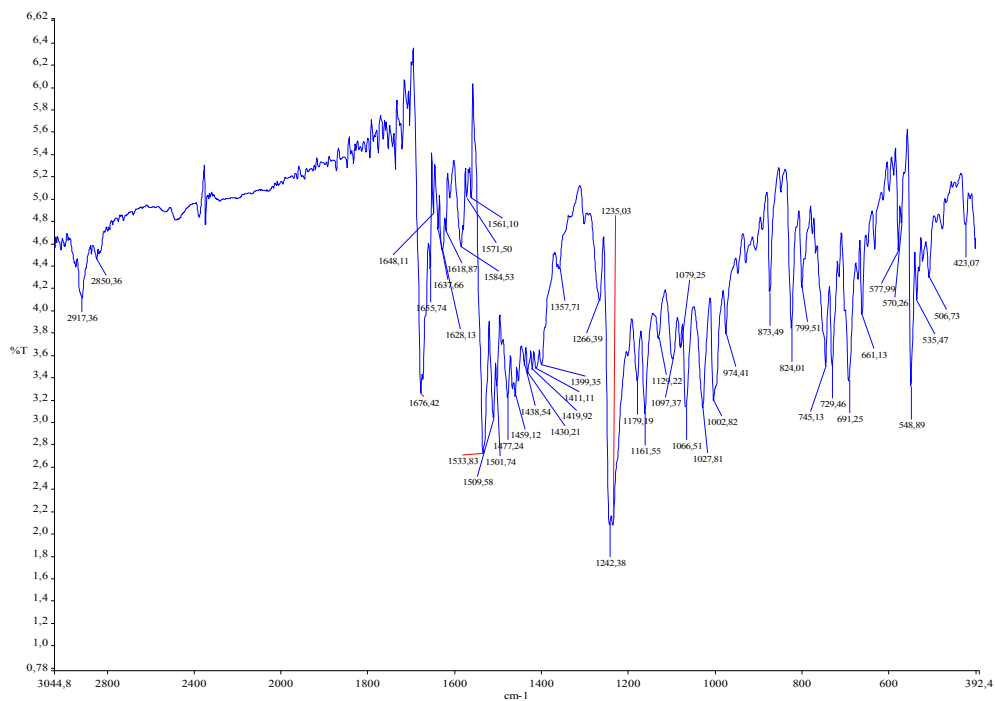
1) ¹H NMR (500MHz, CDCl₃)



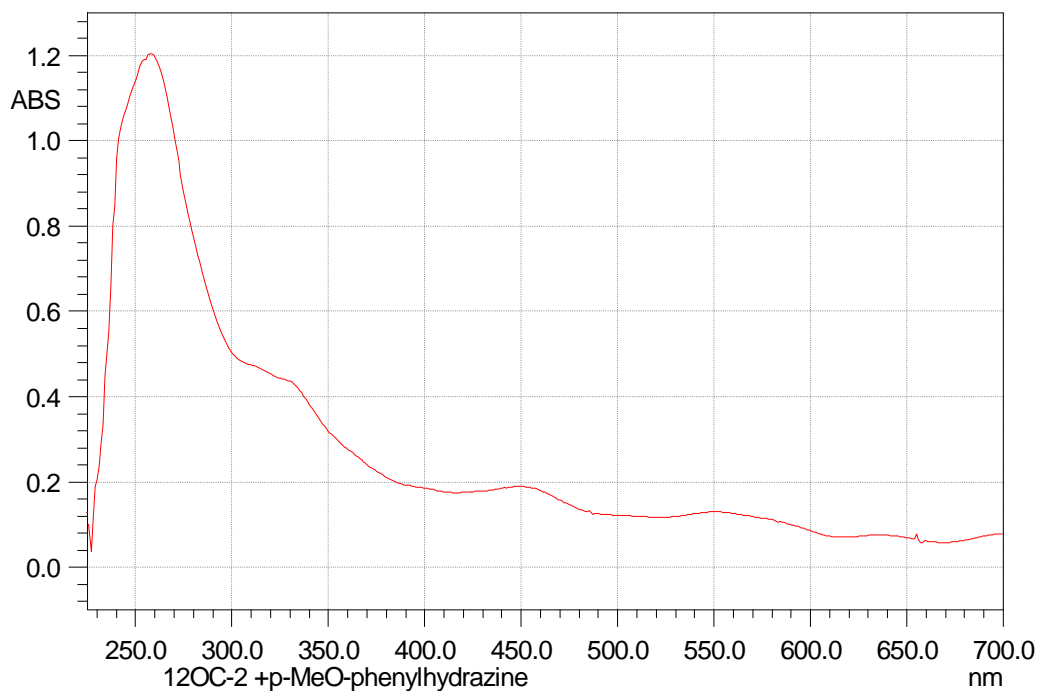
2) ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3)



3) FT-IR

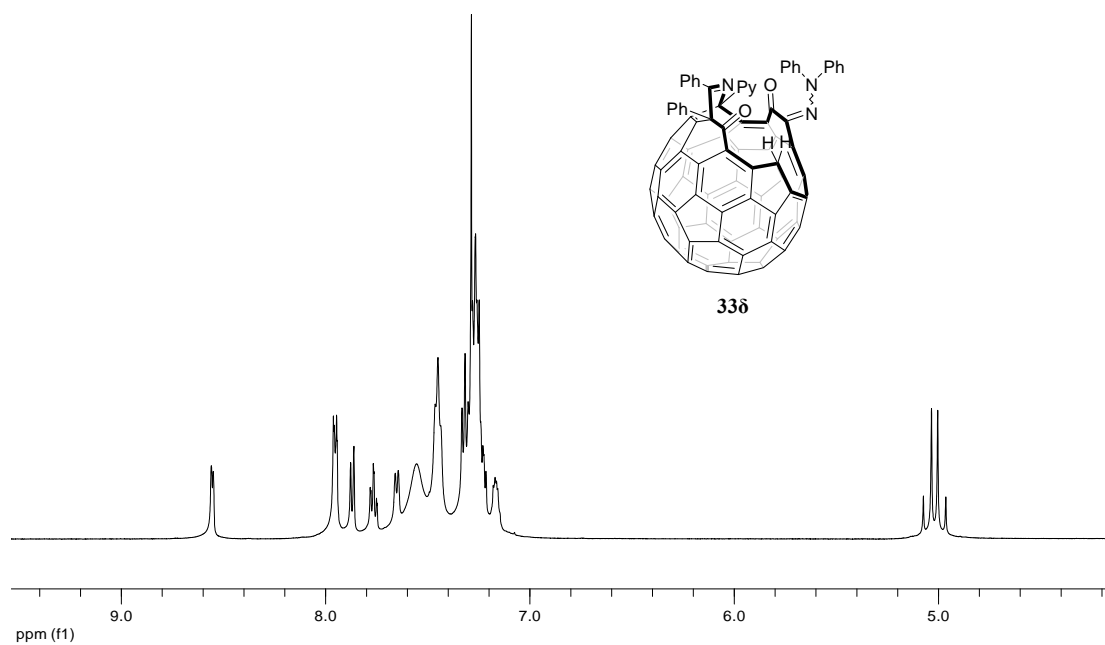


4) UV-vis (CHCl₃)

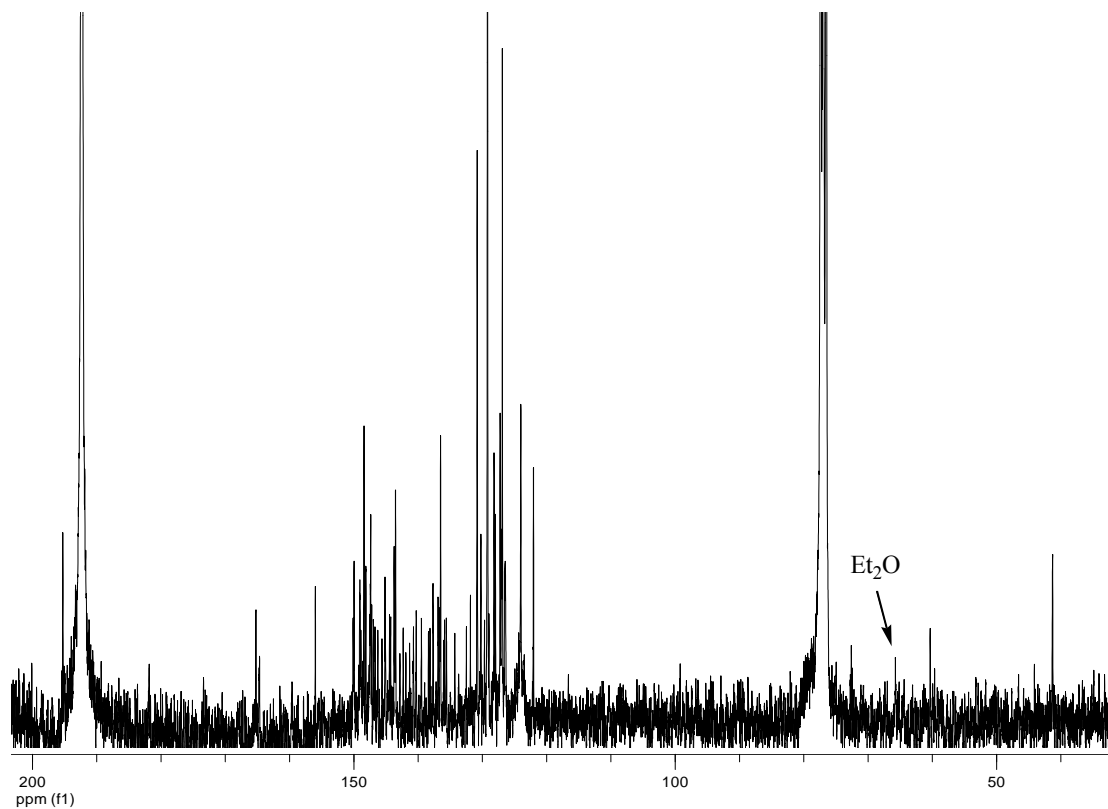


• Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 33δ

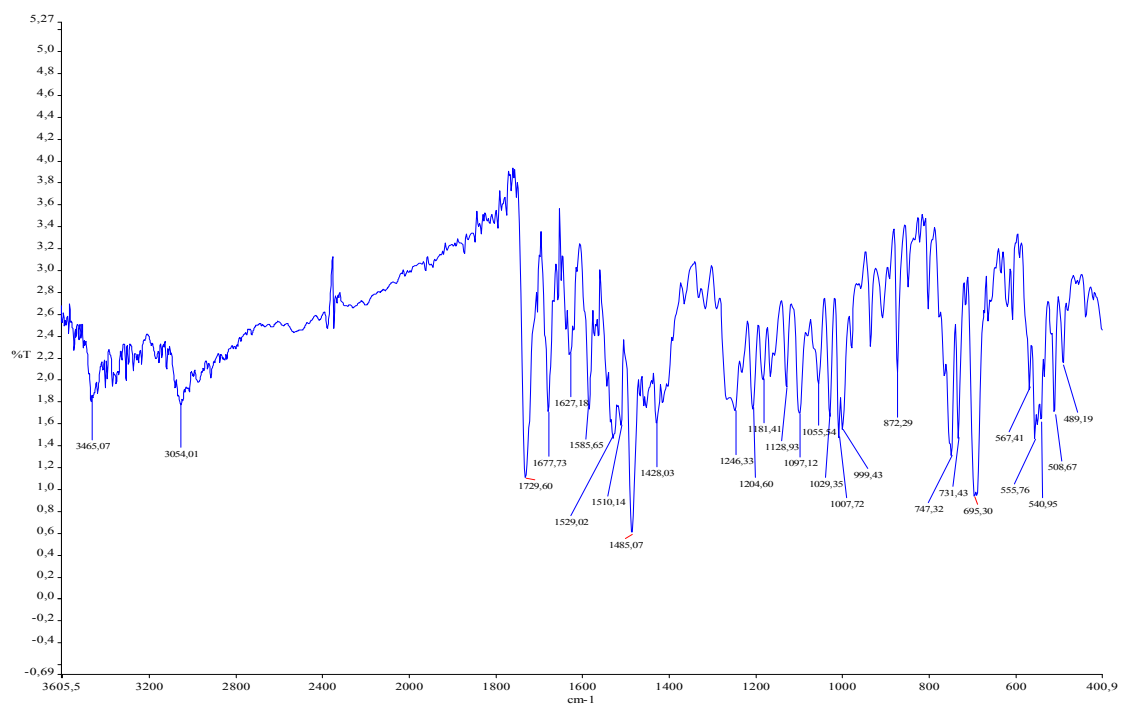
1) ¹H NMR (500MHz, CDCl₃/CS₂)



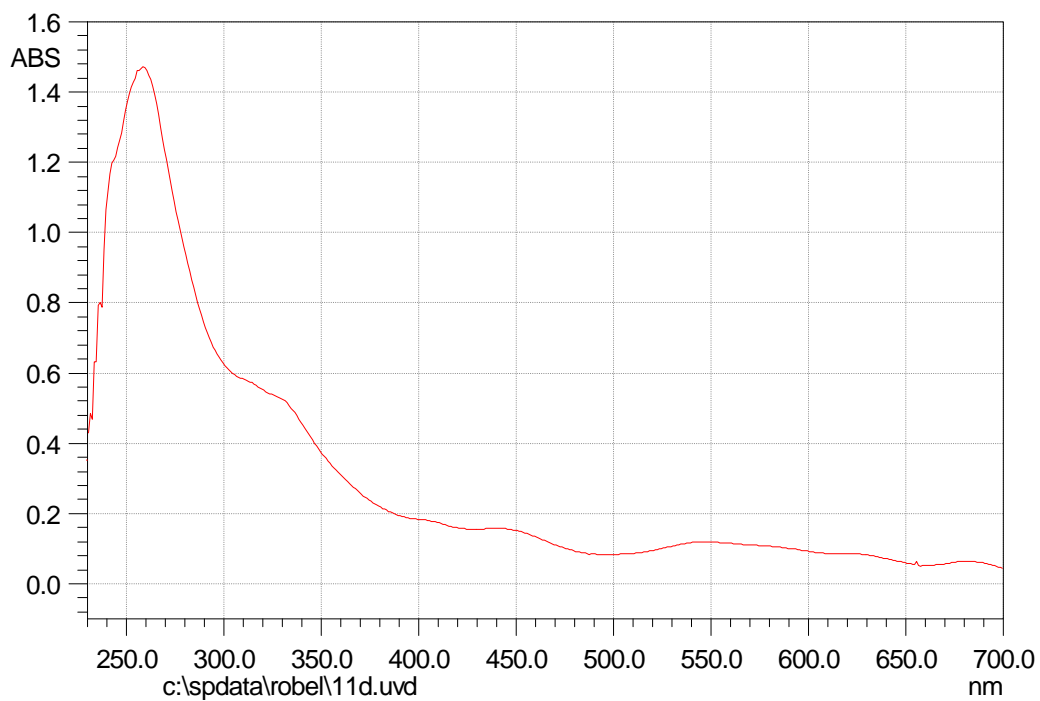
2) ^{13}C NMR (75MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$)



3) FT-IR

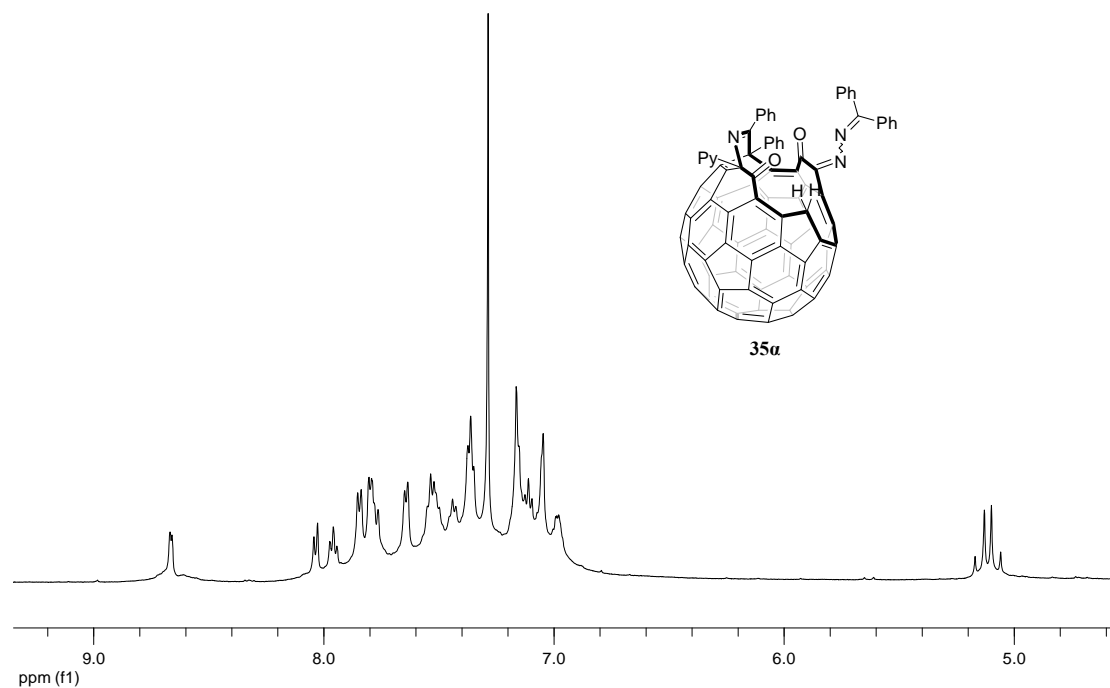


4) UV-vis (CHCl₃)

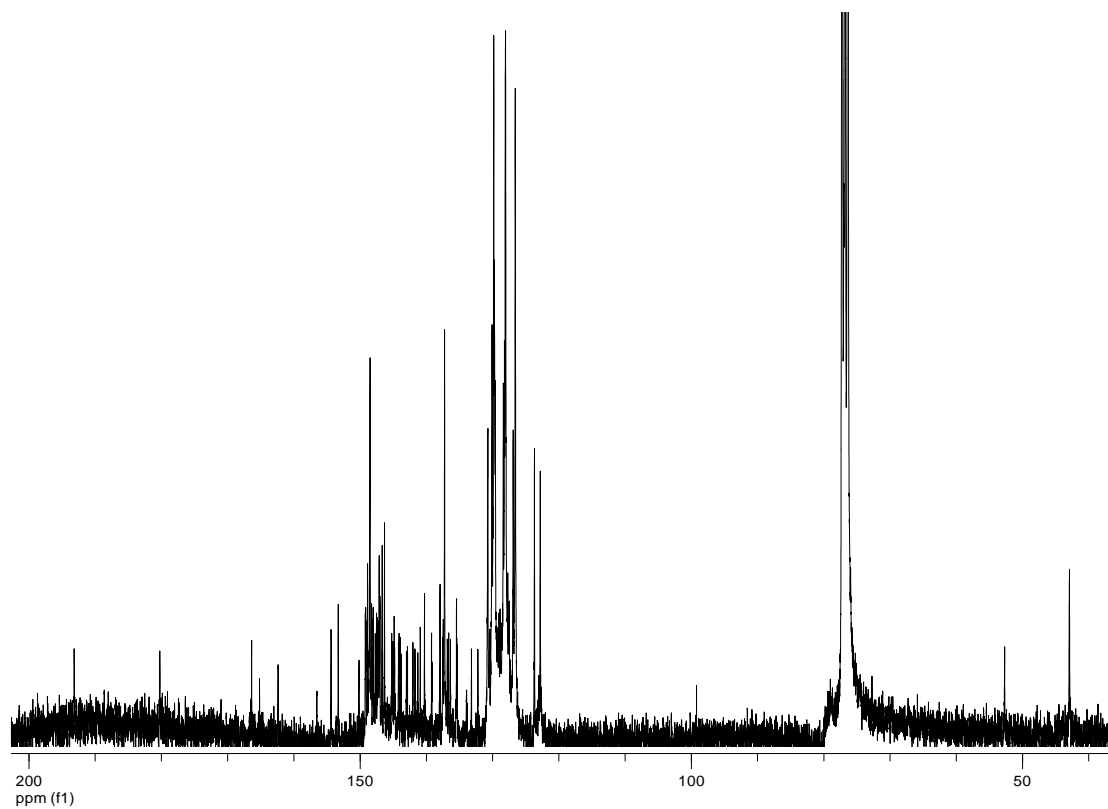


• Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 35a

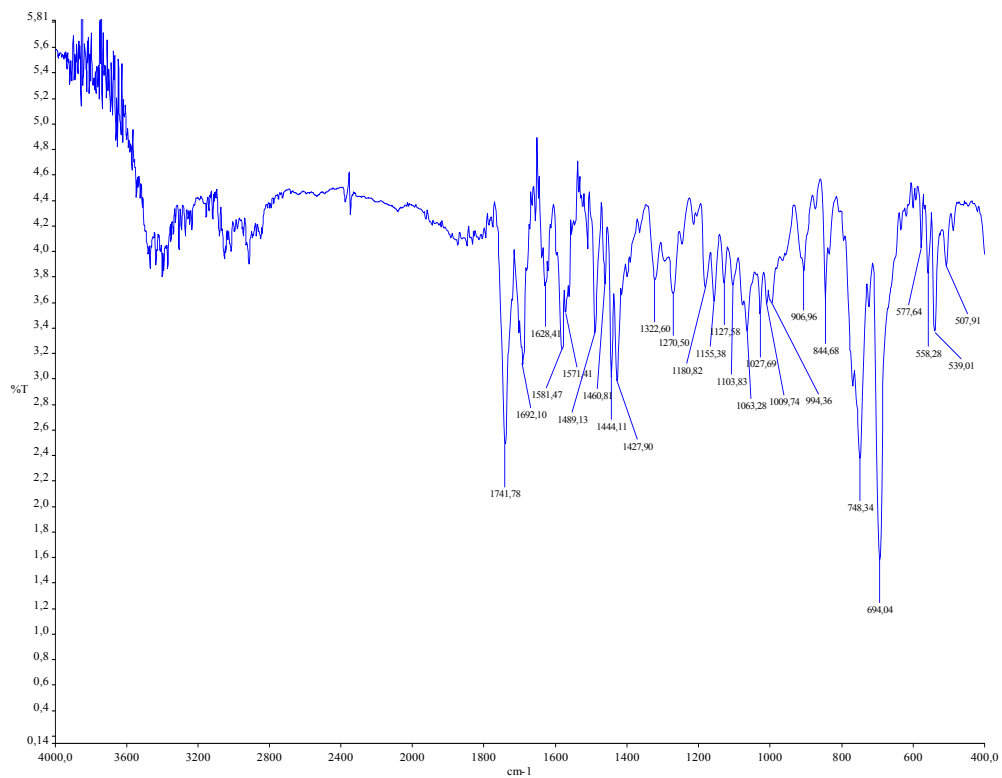
1) ¹H NMR (500MHz, CDCl₃)



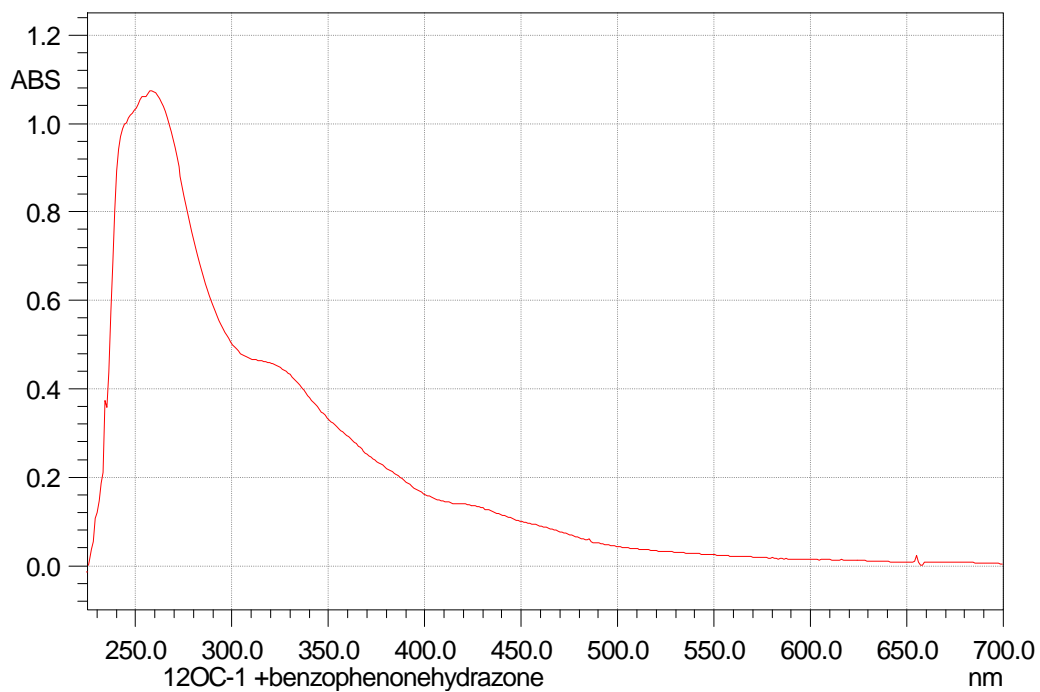
2) ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3)



3) FT-IR

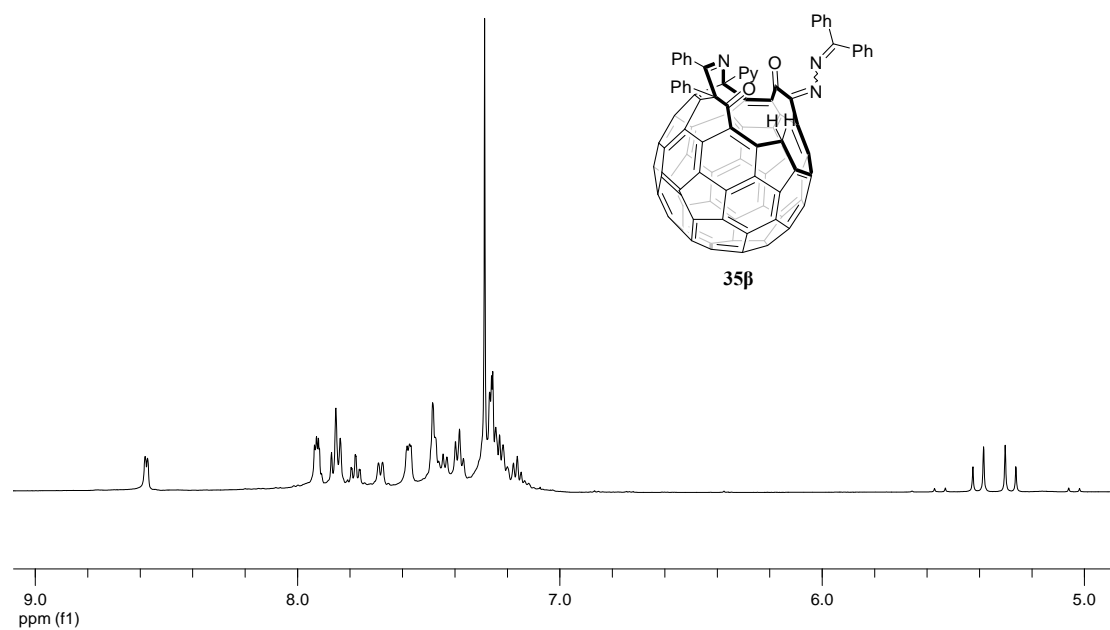


4) UV-vis (CHCl₃)

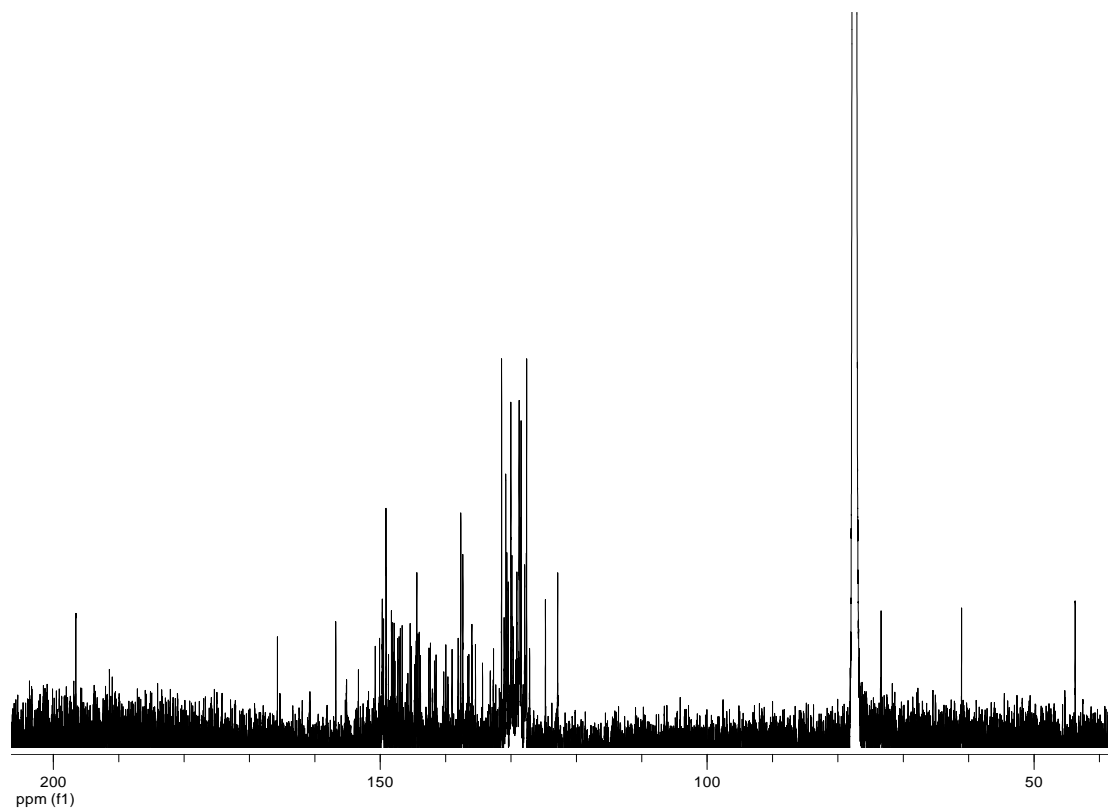


• Παράγωγο ανοικτού κλωβού του [60]φουλερενίου 35β

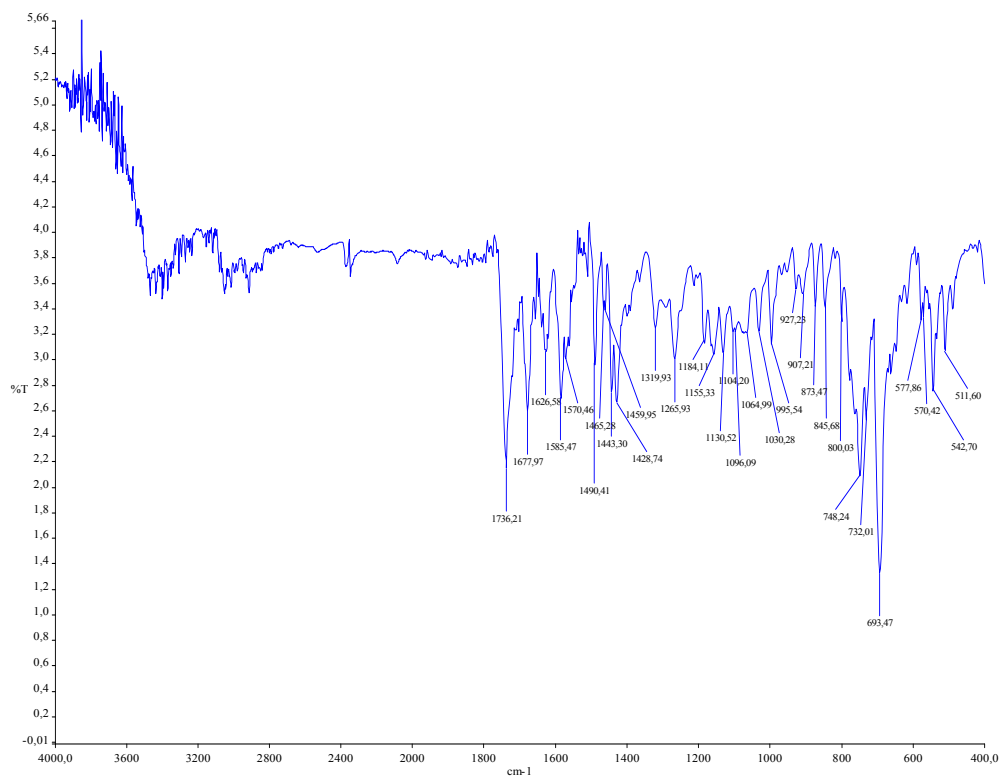
1) ¹H NMR (500MHz, CDCl₃)

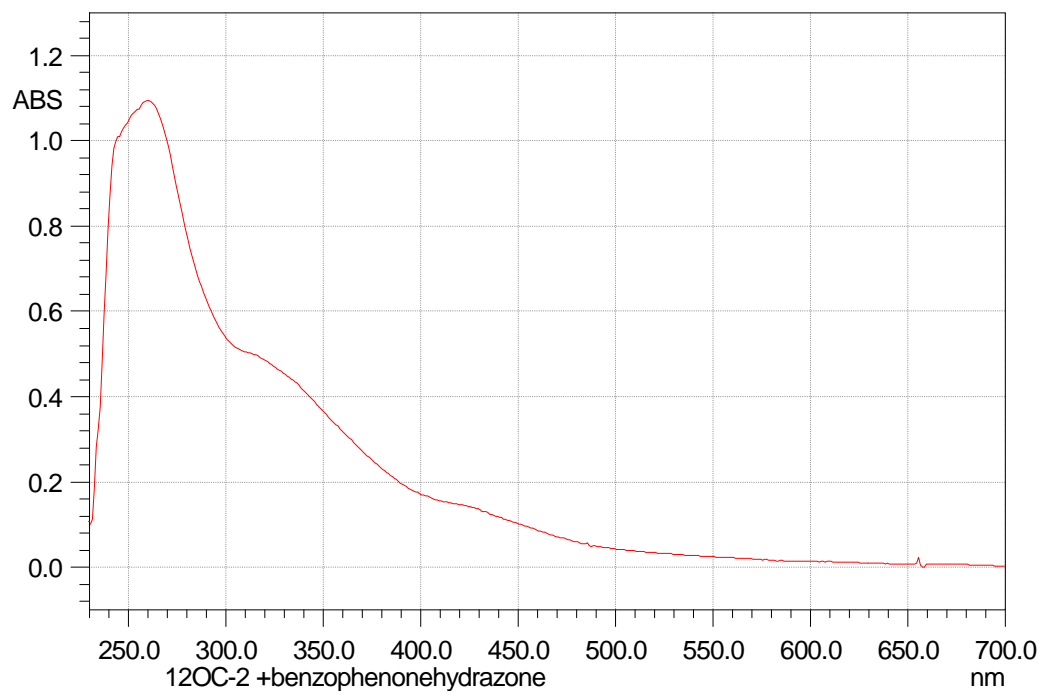


2) ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3)



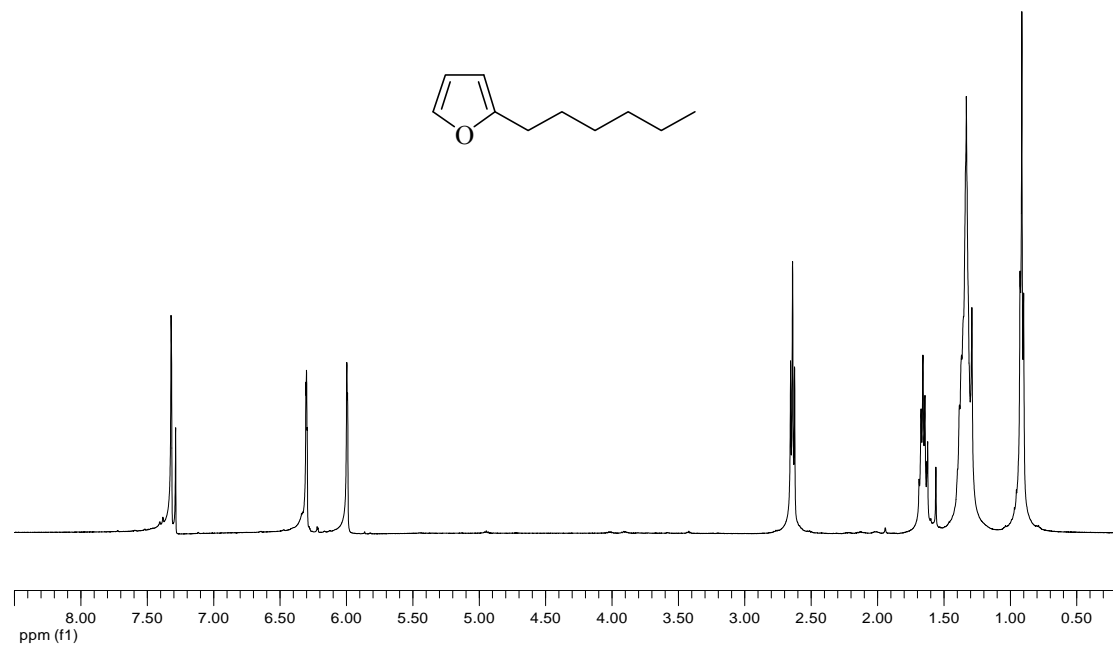
3) FT-IR



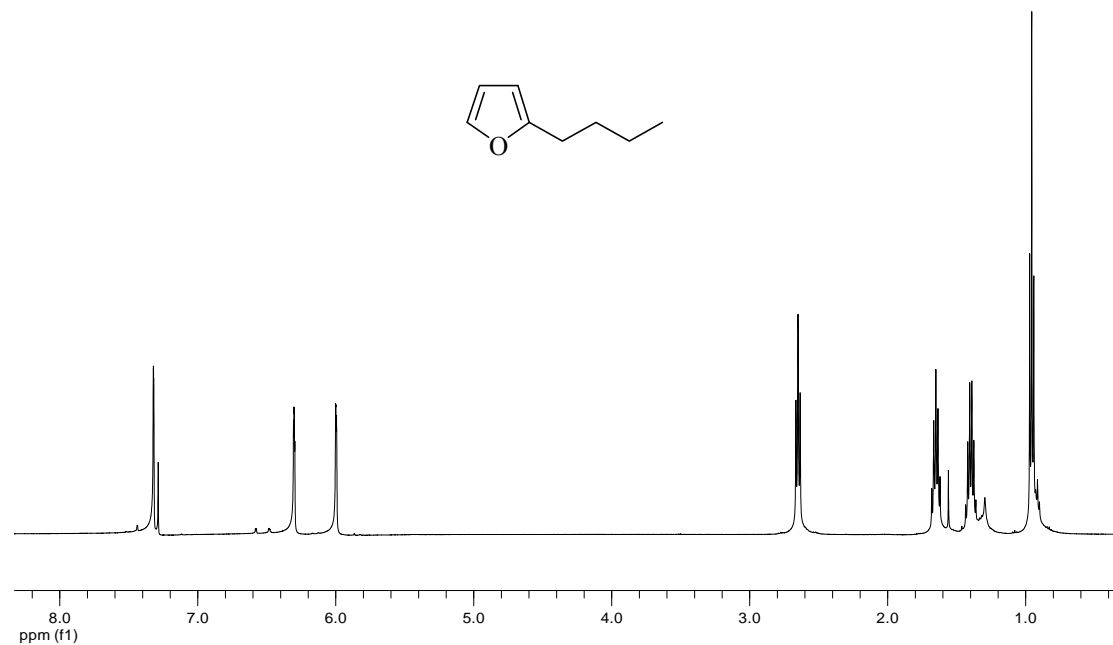
4) UV-vis (CHCl_3)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

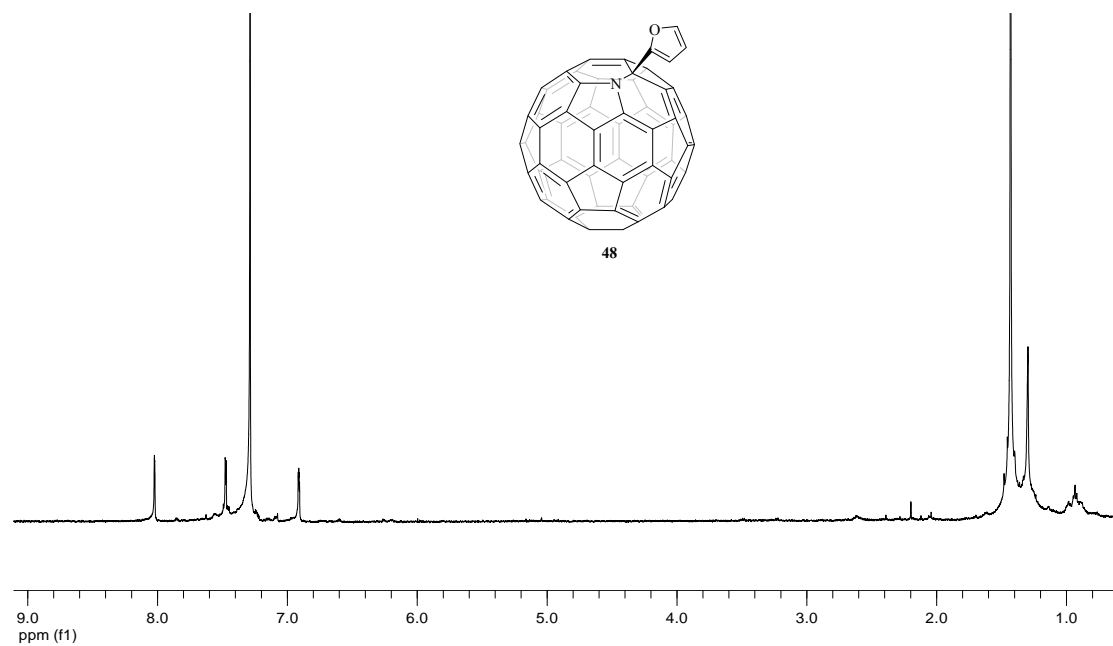
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, CDCl_3) του 2-εξυλο-φουρανίου



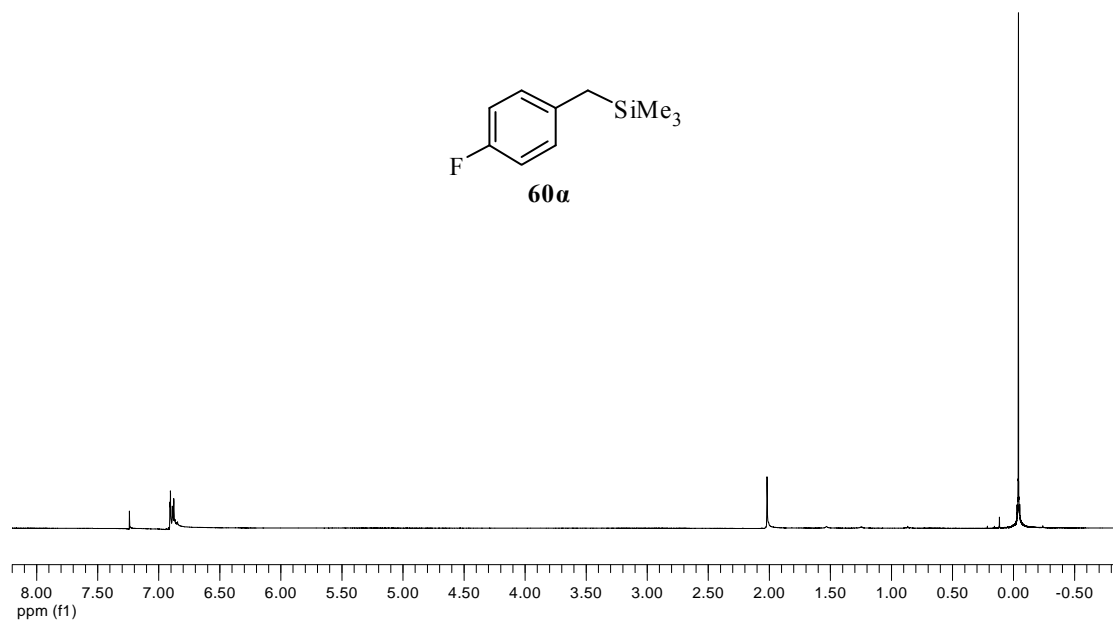
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, CDCl_3) του 2-βουτυλο-φουρανίου



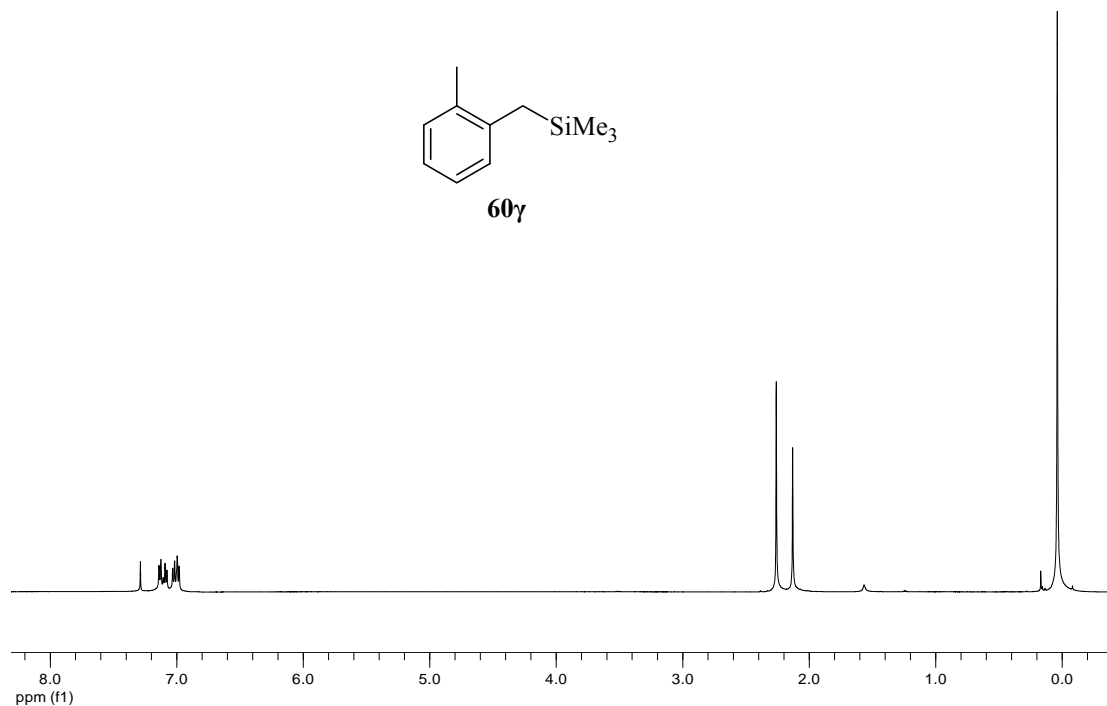
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) του 2-αζαφουλερενυλο-φουρανίου (**48**)



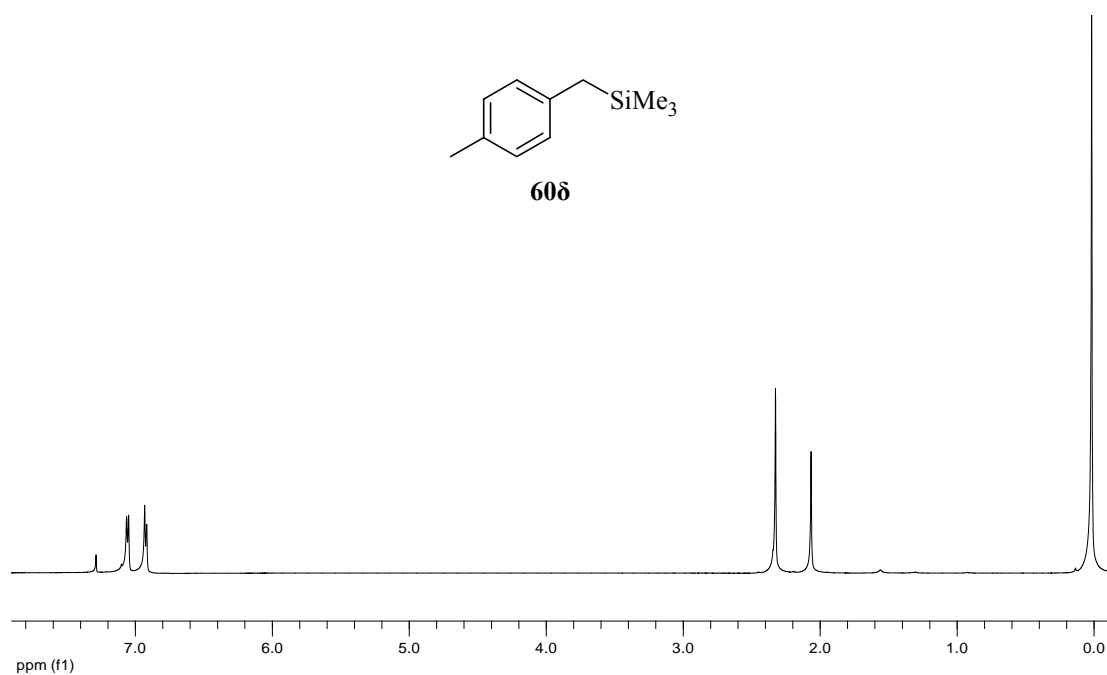
- ^1H NMR φάσμα (300 MHz, CDCl_3) του *p*-φθορο-βενζυλο-τριμεθυλοσιλανίου (**60α**)



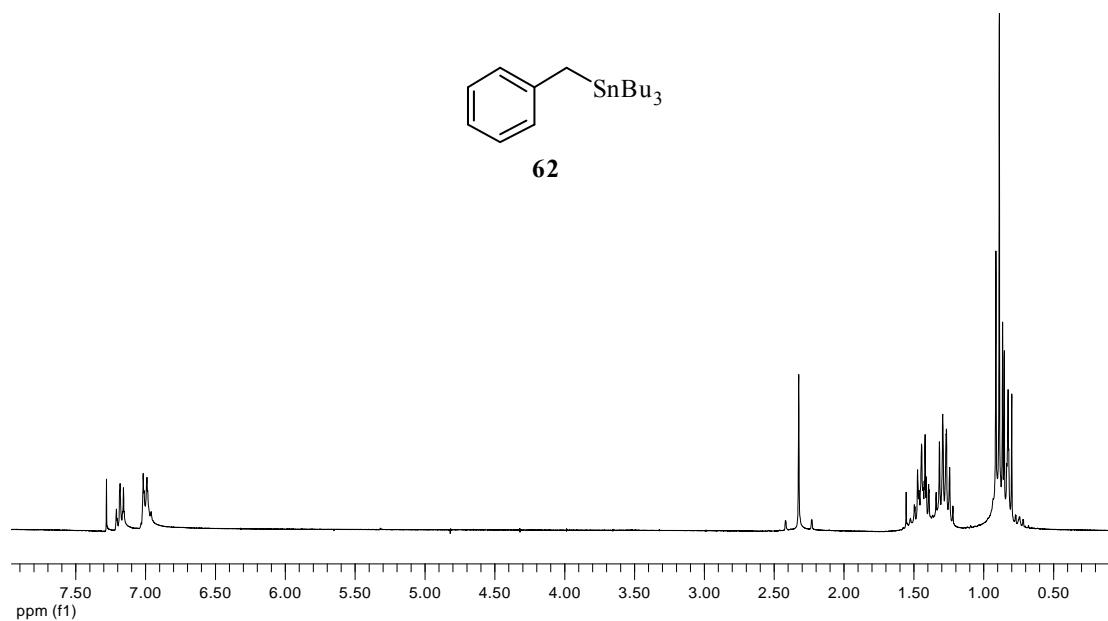
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, CDCl_3) του *o*-μεθυλο-βενζυλο-τριμεθυλοσιλανίου (60γ)



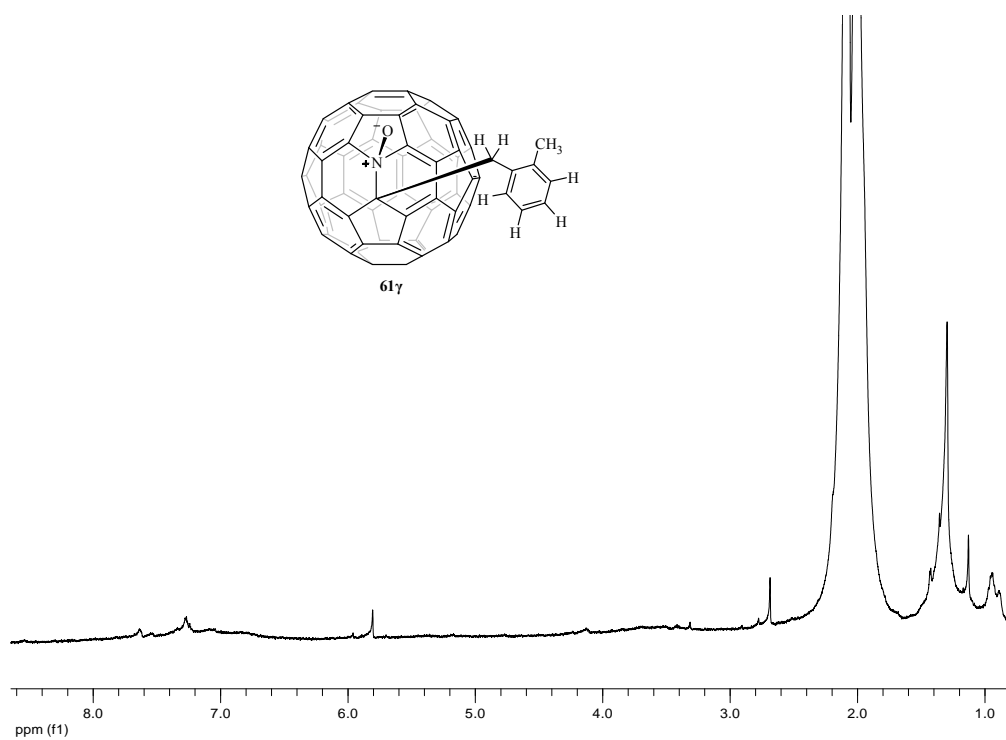
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, CDCl_3) του *p*-μεθυλο-βενζυλο-τριμεθυλοσιλανίου (60δ)



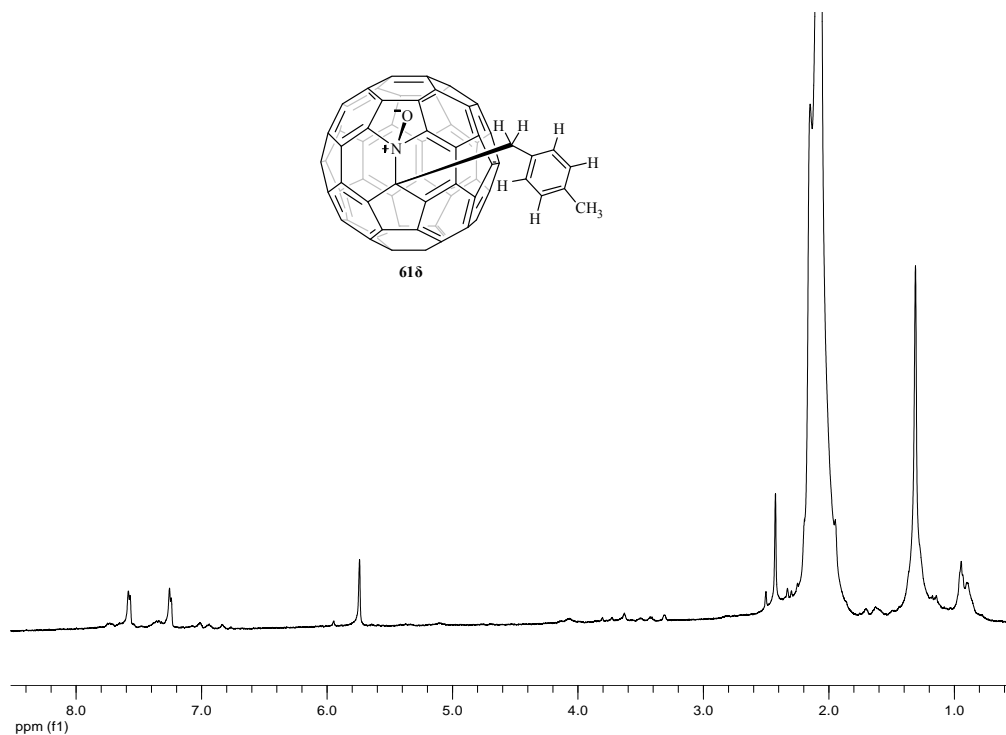
- ^1H NMR φάσμα (300 MHz, CDCl_3) του βενζυλο-τριβουτυλοσταννανίου (**62**)



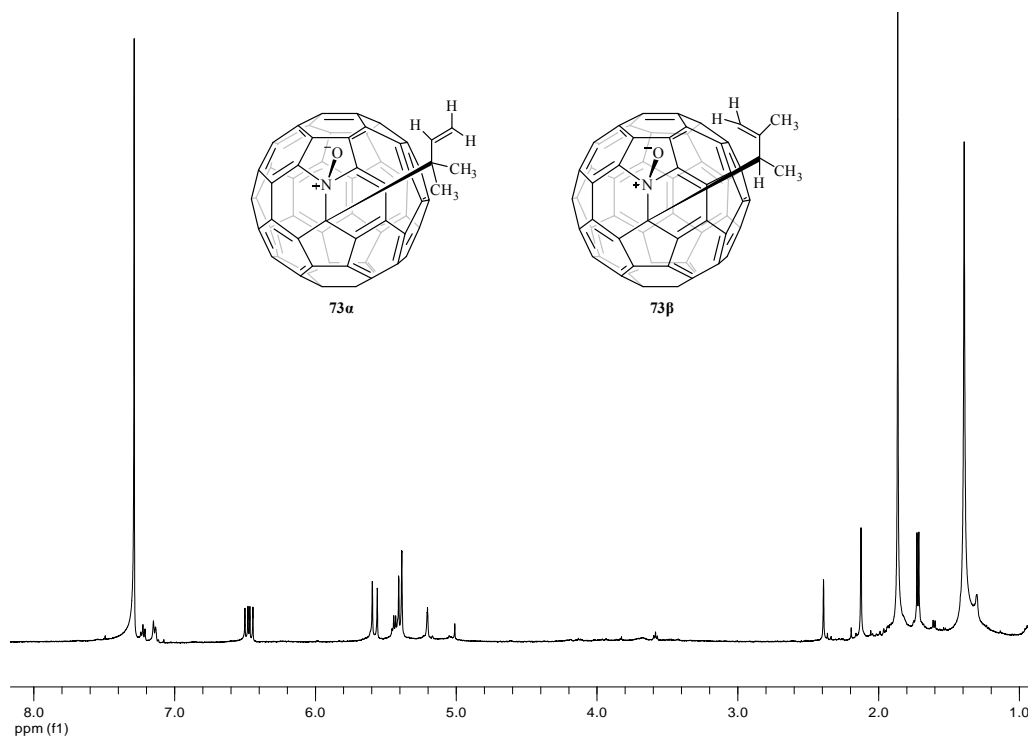
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, ακετόνη- d_6/CS_2) του παραγώγου του αζα[60]φουλερενίου **61γ**



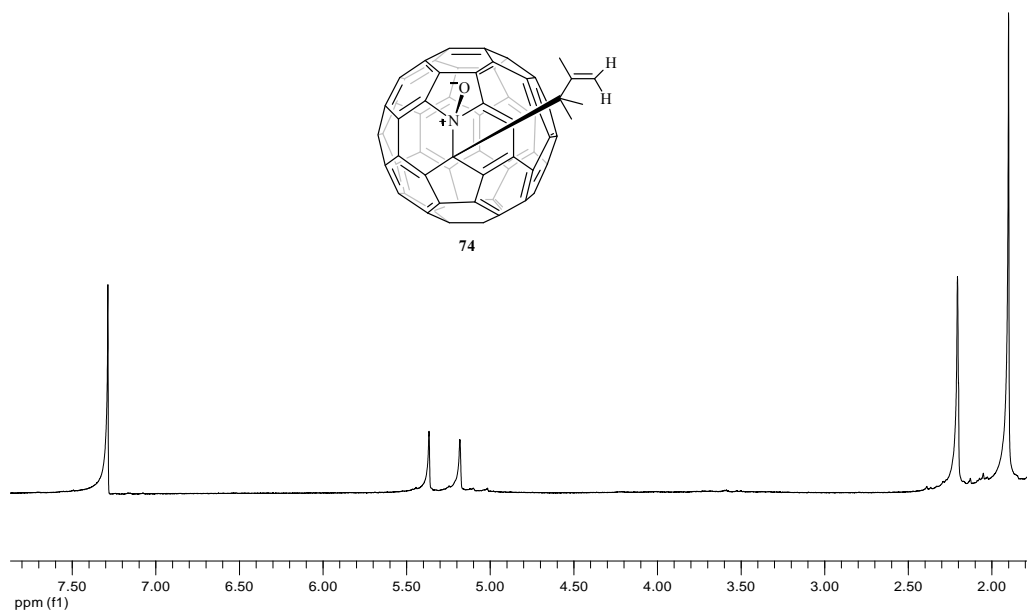
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, ακετόνη- d_6/CS_2) του παραγώγου του αζα[60]φουλερενίου **61δ**



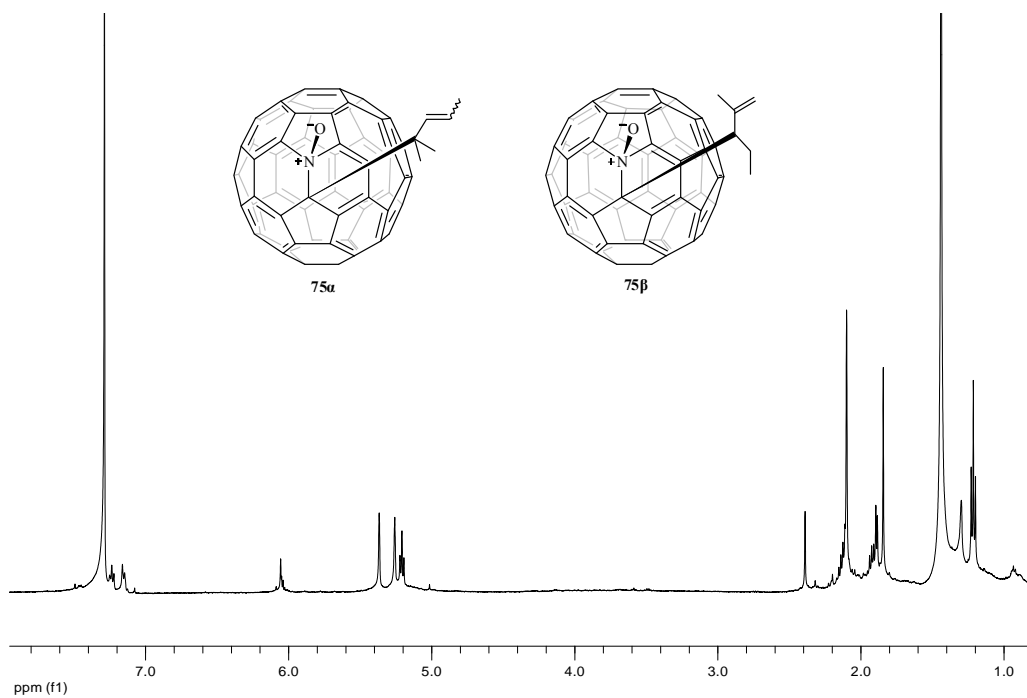
- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) των παραγώγων του αζα[60]φουλερενίου **73α** και **73β**



- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) του παραγώγου του αζα[60]φουλερενίου **74**



- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) των παραγώγων του αζα[60]φουλερενίου **75α** και **75β**



- ^1H NMR φάσμα (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) του παραγώγου του αζα[60]φουλερενίου
76

