

**ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ  
ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΣΕΛΗΝΙΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗ  
ΦΩΤΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ**

**ΣΟΦΙΚΙΤΗ ΝΙΚΟΛΕΤΤΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Μ. ΣΤΡΑΤΑΚΗΣ**

**ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ  
ΤΟΥ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ Ε.Π.Ε.Α.Ε.Κ.  
ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕ  
ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ - ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**2003**

**ANTIOXIDANT ACTIVITY OF  
ORGANOSELENIUM COMPOUNDS IN THE  
PHOTOOXYGENATION OF SULFIDES**

**SOFIKITI NIKOLETTA**

**SUPERVISOR PROFESSOR: M. STRATAKIS**

**MASTER OF SCIENCE**

**CHEMISTRY DEPARTMENT - UNIVERSITY OF CRETE  
GREECE 2003**

*Στην οικογένειά μου*

## **Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή Διπλώματος Ειδίκευσης**

- 1) Μ. Στρατάκης (Επιβλέπων Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης)
- 2) Χ. Κατερινόπουλος (Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης)
- 3) Ι. Σμόνου (Επίκουρος Καθηγήτρια, Πανεπιστήμιο Κρήτης)

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Σοφικίτη Νικολέττα

Ημ. Γέννησης: 03/04/1978, Αθήνα

Πτυχίο Χημείας: 2001, Πανεπιστήμιο Κρήτης

### ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

Υπότροφος του Μεταπτυχιακού Προγράμματος ΕΠΕΑΕΚ «Απομόνωση και Σύνθεση Φυσικών Προϊόντων με Βιολογική Δραστικότητα»: 2001-2003, Πανεπιστήμιο Κρήτης

### ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ:

- 1) Nikoletta Sofikiti and Manolis Stratakis  
"An indirect method for the oxidation of aryl phosphites to phosphates and aryl selenoxides to selenones"  
*Arkivoc* 2003, (vi), 30-35.
- 2) Manolis Stratakis; Constantinos Rabalakos and Nikoletta Sofikiti  
"Selective deoxygenation of aryl selenoxides by triaryl phosphites. Evidence for a concerted transformation"  
*Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 349-351.
- 3) Manolis Stratakis; Manolis Stavroulakis and Nikoletta Sofikiti  
"Thermal transformation of monoterpenes within thionin-supported zeolite Na-Y. Acid-catalysed or electron transfer-induced?"  
*J. Phys. Org. Chem.* 2003, 16, 16-20.
- 4) Manolis Stratakis and Nikoletta Sofikiti  
"Intrazeolite photo-oxygenation of (R)-(-)- $\alpha$ -phelladrene"  
*J. Chem. Res. (s)* 2002, 374-375.

# CURRICULUM VITAE

Sofikiti Nikoletta

Birthday: 03/04/1978, Athens, Greece

B.S. in Chemistry: 2001, University of Crete, Greece

## SCHOLARSHIPS

Scholarship of Post-Graduate Program ΕΠΕΑΕΚ "Isolation and Synthesis of Natural Products with Biological Activity": 2001-2003, University of Crete, Greece

## PUBLICATIONS:

- 1) Nikoletta Sofikiti and Manolis Stratakis  
"An indirect method for the oxidation of aryl phosphites to phosphates and aryl selenoxides to selenones"  
*Arkivoc* 2003, (vi), 30-35.
- 2) Manolis Stratakis; Constantinos Rabalakos and Nikoletta Sofikiti  
"Selective deoxygenation of aryl selenoxides by triaryl phosphites. Evidence for a concerted transformation"  
*Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 349-351.
- 3) Manolis Stratakis; Manolis Stavroulakis and Nikoletta Sofikiti  
"Thermal transformation of monoterpenes within thionin-supported zeolite Na-Y. Acid-catalysed or electron transfer-induced?"  
*J. Phys. Org. Chem.* 2003, 16, 16-20.
- 4) Manolis Stratakis and Nikoletta Sofikiti  
"Intrazeolite photo-oxygenation of (R)-(-)- $\alpha$ -phelladrene"  
*J. Chem. Res. (s)* 2002, 374-375.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα Καθηγητή κ. Μ. Στρατάκη, για τη συνεχή παρακολούθηση και ενθάρρυνση, καθώς και για την οικονομική συμπαράσταση που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια της διατριβής μου.

Ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Χ. Κατερινόπουλο και την Επίκουρο Καθηγήτρια κ. Ι. Σμόνου, του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην τριμελή επιτροπή της παρούσας διατριβής.

Επίσης, ευχαριστώ τους Καθηγητές κ. Γ. Καραμπάτσο και κ. Μ. Ορφανόπουλο για τις πολύτιμες συμβουλές και τα μεταπτυχιακά τους μαθήματα, που έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστώ το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την υλικοτεχνική υποστήριξη, καθώς και για την οικονομική ενίσχυση που μου παρείχε μέσω του μεταπτυχιακού προγράμματος ΕΠΕΑΕΚ «Απομόνωση και Σύνθεση Φυσικών Προϊόντων με Βιολογική Δραστικότητα».

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διδάκτορα κ. Α. Σπύρο και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Γ. Λυκάκη, Ν. Χατζάκη, Γ. Κοσμά, Γ. Βουγιουκαλάκη και Σ. Χριστοφορίδου για την πολύτιμη βοήθειά τους, καθώς και τους επίσης μεταπτυχιακούς φοιτητές Κ. Ραμπαλάκο, R. Nencka, Μ. Χατζάκη, Κ. Τσαγκαράκη, Μ. Ρουμπελάκη, Ν. Τζανάκη, Μ. Αλμπέρτη και Μ. Ρουσάκη για την πολύ καλή συνεργασία και το ευχάριστο κλίμα όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

Τέλος, ευχαριστώ βαθύτατα την οικογένειά μου για την οικονομική και ηθική υποστήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

### **Τίτλος: «Αντιοξειδωτική δράση οργανικών ενώσεων του σεληνίου κατά τη φωτοξείδωση σουλφιδίων»**

Στην πρώτη ενότητα της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η ικανότητα των διαρυλο σεληνιδίων και σεληνοξειδίων, καθώς και των τελλουριακών τους αναλόγων, να παγιδεύουν τα ενδιάμεσα της φωτοξείδωσης διακυλο σουλφιδίων. Από τη μελέτη αυτή διαπιστώθηκε ότι οι ενώσεις του σεληνίου παγιδεύουν πολύ αποτελεσματικά τα ενδιάμεσα αυτά, και μάλιστα τα διαρυλο σεληνοξείδια είναι τα καλύτερα αντιδραστήρια παγίδευσης που έχουν αναφερθεί έως τώρα. Επιπλέον, από κινητικά πειράματα τύπου Hammett, φαίνεται ότι η αντίδραση παγίδευσης των διαρυλο σεληνοξειδίων λαμβάνει χώρα μέσω δυο διαφορετικών μηχανισμών (πυρηνόφιλη προσβολή του υπεрсουλφοξειδίου στο Se ή πυρηνόφιλη προσβολή του οξυγόνου του σεληνοξειδίου στο άτομο S του υπεрсουλφοξειδίου) ανάλογα με την ηλεκτρονική φύση των παρα-υποκαταστατών στα σεληνοξείδια. Αντίθετα, τα τελλουρίδια επειδή οξειδώνονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, και τα τελλουροξείδια επειδή αντιδρούν με το  $^1\text{O}_2$  δίνοντας ένα πολύπλοκο μίγμα προϊόντων, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως παγιδευτικά αντιδραστήρια.

Στη δεύτερη ενότητα, μελετήθηκε μέσω κινητικών Hammett, η αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από τα διαρυλο σεληνοξείδια και τελλουροξείδια, στους τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες και στις τριαρυλο φωσφίνες. Βάση των πειραμάτων αυτών προτείνεται ότι η αντίδραση των σεληνοξειδίων με τους φωσφορώδεις εστέρες πραγματοποιείται μέσω ενός σύγχρονου μηχανισμού, ο οποίος ξεκινά με πυρηνόφιλη προσβολή του ατόμου οξυγόνου του σεληνοξειδίου στο άτομο του P. Ωστόσο, όταν το σεληνοξείδιο φέρει ισχυρούς ηλεκτρονιοδοτικούς αρυλο υποκαταστάτες (π.χ., MeO), η μεταβατική κατάσταση ομοιάζει περισσότερο στα προϊόντα (late transition state), ενώ στην περίπτωση του διφαινυλο σεληνοξειδίου η μεταβατική κατάσταση ομοιάζει περισσότερο με τα αντιδρώντα (early transition state), με αποτέλεσμα να διαφοροποιείται το πρόσημο της παραμέτρου  $\rho$  στα διαγράμματα Hammett. Στην περίπτωση, όμως, της



αντίδρασης των τελλουροξειδίων με τους φωσφορώδεις εστέρες δεν μπορεί να εξαχθεί ένα σαφές συμπέρασμα, και έτσι προτείνονται δύο πιθανοί μηχανισμοί. Ένας σταδιακός μηχανισμός δύο σταδίων, σύμφωνα με τον οποίο κατά το πρώτο αργό στάδιο πραγματοποιείται πυρηνόφιλη προσβολή του ατόμου Ο του τελλουροξειδίου στο άτομο του Ρ, ή ένας σύγχρονος, στον οποίο η μεταβατική κατάσταση δεν επηρεάζεται από τη φύση των αρυλο υποκαταστατών στα τελλουροξείδια, και ομοιάζει περισσότερο με τα αντιδρώντα (early transition state). Τέλος, κατά την αντίδραση, τόσο των σεληνοξειδίων, όσο και των τελλουροξειδίων, με τις τριαρυλο φωσφίνες, προτείνεται ότι ο μηχανισμός είναι σύγχρονος με μεταβατική κατάσταση που ομοιάζει περισσότερο με τα προϊόντα (late transition state).

**Λέξεις κλειδιά:** οξυγόνο απλής κατάστασης, φωτοξειδωση σουλφιδίων, οργανοσεληνιακές και οργανοτελλουριακές ενώσεις, αντιοξειδωτική δράση, αναγωγή σεληνοξειδίων και τελλουροξειδίων

## SUMMARY

### **Title: "Antioxidant activity of organoselenium compounds in the photooxygenation of sulfides"**

In the first section of this Thesis we studied the ability of diaryl selenides and selenoxides, as well as their Tellurium analogs, to trap the intermediates in the photooxygenation of dialkyl sulfides. The results showed that the organoselenium compounds are very effective trapping reagents. More specifically, diaryl selenoxides are the most effective trapping reagents reported so far. Hammett kinetic experiments showed that the trapping reaction of diaryl selenoxides takes place via two different mechanisms: Nucleophilic attack of persulfoxide to the Se atom, or nucleophilic attack of the oxygen atom of selenoxide to the electrophilic S atom of persulfoxide, depending on the electronic nature of the para-substituent of selenoxides. In contrast, tellurides cannot be used as trapping reagents, because they react with  $^3\text{O}_2$ , while telluroxides decompose upon reaction with  $^1\text{O}_2$ .

In the second section, we studied, by means of Hammett kinetic experiments, the reaction of oxygen atom transfer from diaryl selenoxides and telluroxides to triaryl phosphites and phosphines. This study revealed that the reaction between selenoxides and phosphites takes place via a concerted mechanism, initiated by nucleophilic attack of the oxygen atom of selenoxide to the phosphorous. However, when the selenoxide possesses a strong electron donating para-substituent (e.g., MeO), the transition state is late, while in the reactions of diphenyl selenoxide the transition state is early, which results in a modification of the sign of the  $\rho$  value. For the case of the reaction between telluroxides and phosphites, two possible mechanisms were proposed. A step-wise mechanism, in which nucleophilic attack of the O atom of the telluroxide to P atom takes place in the first slow step, and a concerted in which the transition state is early no matter if the substituent is electron withdrawing or electron donating. Finally, the reaction between selenoxides or telluroxides with triaryl phosphines takes place in a concerted mechanism in which the transition state is late in nature.

**Keywords:** singlet oxygen, photooxygenation of sulfides, organoselenium and organotellurium compounds, antioxidant activity, reduction of selenoxides and telluroxides

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίδες
<b>Κεφ.1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	1-19
1.1 Σελήνιο (Se)	1-2
1.2 Τελλούριο (Te)	3
1.3 Βιολογική δράση του ενζύμου υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GPx)	4-6
1.4 Συνθετικές οργανοσεληνιακές και οργανοτελλουριακές ενώσεις ως μιμητικά της GPx (GPx mimics)	7-9
1.5 Φωτοξειδωση σουλφιδίων	10-15
1.6 Παγίδευση των ενδιαμέσων της φωτοξειδωσης σουλφιδίων	16-19
 <b>Κεφ.2: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	 20-71
<b>ΕΝΟΤΗΤΑ Α</b>	20-42
2.A.1 Παγίδευση ενδιαμέσων της φωτοξειδωσης οργανοσεληνιακών ενώσεων από θειούχες ενώσεις	20-21
2.A.2 Παγιδευτική δράση διαρυλο σεληνοξειδίων	22-25
2.A.3 Μηχανιστική μελέτη της παγιδευτικής αντίδρασης των διαρυλο σεληνοξειδίων	26-32
2.A.4 Παγιδευτική δράση διαρυλο σεληνιδίων	33-34
2.A.5 Συνθετική χρησιμότητα των αντιδράσεων παγίδευσης	35-38
2.A.6 Διερεύνηση της πιθανής παγιδευτικής ικανότητας από τα διαρυλο τελλουρίδια και τελλουροξειδία	39-42
 <b>ΕΝΟΤΗΤΑ Β</b>	 43-71
2.B.1 Μελέτη της αντίδρασης μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από $Ar_2SeO$ σε $(ArO)_3P$	43-54
2.B.2 Μελέτη της αντίδρασης μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από διαρυλο σεληνοξειδία σε τριαρυλο φωσφίνες	55-60
2.B.3 Μελέτη της αντίδρασης μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από διαρυλο τελλουροξειδία σε τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες	61-66
2.B.4 Μελέτη της αντίδρασης μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από διαρυλο τελλουροξειδία σε τριαρυλο φωσφίνες	67-71

Κεφ.3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	72-80
3.1 Γενικές πειραματικές τεχνικές	72
3.2 Παρασκευή διαλυτο σεληνιδίων και τελλουριδίων	73-75
3.3 Παρασκευή διαλυτο σεληνοξειδίων και τελλουροξειδίων	76
3.4 Παρασκευή τριαλυτο φωσφορωδών εστέρων	77-78
3.5 Γενική μέθοδος έμμεσης οξειδωσης ενώσεων του Se και του P(III) κατά τη φωτοξείδωση του διμεθυλο σουλφιδίου	79-80
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	81-85
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	85-135

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Σελήνιο (Se)

Το σελήνιο (Se) ανακαλύφθηκε το 1817 από τον Jons Jacob Berzelius<sup>1</sup>, ως πρόσμιξη του σουλφονικού οξέος, που παρήγαγε ένα σουηδικό εργοστάσιο. Ο Berzelius αρχικά είχε προτείνει ότι η πρόσμιξη αυτή ήταν τελλούριο, αλλά αργότερα διαπίστωσε ότι στην πραγματικότητα πρόκειται για ένα πολύ συγγενές του στοιχείο, το οποίο και προσδιόρισε ως το Se. Το όνομα του στοιχείου αυτού προέρχεται από την ελληνική λέξη σελήνη και είναι ένα ημιμεταλλικό στοιχείο με ηλεκτρονική διαμόρφωση:  $(Ar)4s^23d^{10}4p^4$ . Το Se βρίσκεται στην 3<sup>η</sup> περίοδο της 16<sup>ης</sup> ομάδας του Περιοδικού Πίνακα, έχει ατομικό αριθμό  $Z=34$  και ατομικό βάρος  $A.B.=78,96$  gr/mol. Η ιοντική του ακτίνα είναι  $1,6 \text{ \AA}$ , ενώ η ηλεκτραρνητικότητά του κατά Pauling, είναι 2,4. Το Se απαντάται είτε σε άμορφη, είτε σε κρυσταλλική μορφή. Οι δύο πιθανές κρυσταλλικές του δομές είναι η μονοκλινής, η οποία χαρακτηρίζεται από ένα βαθύ κόκκινο χρώμα, και η εξαγωνική, που είναι η πλέον σταθερή, και χαρακτηρίζεται από ένα μεταλλικό γκρι χρώμα.

Στη στοιχειακή του μορφή το σελήνιο είναι σχετικά μη τοξικό, και μάλιστα η λήψη του σε μικροποσότητες από τα θηλαστικά και τα ανώτερα φυτά, θεωρείται απαραίτητη για την ανάπτυξή τους. Το ίδιο ισχύει και για τον άνθρωπο, και γι' αυτό το Se κατατάσσεται στα απαραίτητα για αυτόν ιχνοστοιχεία.<sup>2</sup> Η βιολογική σημασία του σεληνίου, που το καθιστά απαραίτητο για τον άνθρωπο, αφορά την ύπαρξή του σε μια κατηγορία ενζύμων με αντιοξειδωτική δράση, τις υπεροξειδάσες της γλουταθειόνης, τα οποία περιέχουν Se στο ενεργό τους κέντρο. Έτσι, στο σώμα ενός υγιή ενήλικα, η ποσότητα του κυμαίνεται από 6-12 mg, ενώ η απαιτούμενη ημερήσια ποσότητα που θα πρέπει να λαμβάνει ένας ενήλικας κυμαίνεται από 0,05-0,2 mg. Οι τροφές που αποτελούν την κύρια πηγή Se για τον άνθρωπο είναι τα θαλασσινά, οι ξηροί καρποί, τα αυγά, το κρέας και τα νεφρά. Σε περιπτώσεις ανεπάρκειας του ιχνοστοιχείου αυτού παρατηρούνται ανωμαλίες στο μεταβολισμό των λιπών, καρδιοπάθειες έως και εκδήλωση καρκίνου.<sup>3</sup> Ωστόσο,

αρκετές ενώσεις του σεληνίου, όπως το υδρίδιο του σεληνίου ( $H_2Se$ ), είναι εξαιρετικά τοξικές και μάλιστα ομοιάζουν με το αρσενικό ως προς την βιολογική τους τοξικότητα. Για παράδειγμα, το  $H_2Se$ , σε συγκέντρωση της τάξεως των 1,5 ppm, μπορεί να αποβεί θανατηφόρο για τον άνθρωπο. Γενικότερα, οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται ως καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες.<sup>2</sup>

Εκτός από τον πολύ σημαντικό βιολογικό του ρόλο, το Se έχει και πολλές άλλες εφαρμογές. Δύο από τις βασικές του ιδιότητες, που το καθιστούν ιδιαίτερα χρήσιμο, είναι η φωτοβολταϊκή του δράση, δηλαδή η ικανότητά του να μετατρέπει άμεσα το φως σε ηλεκτρισμό, και η ιδιότητα της φωτοαγωγιμότητας, κατά την οποία παρατηρείται μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με αύξηση της φωταψίας. Εξαιτίας αυτών, το Se χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή φωτοκυττάρων, ηλιακών κυττάρων καθώς και υλικών για φωτογραφική χρήση. Επιπλέον, επειδή έχει την ικανότητα να μετατρέπει το εναλλασσόμενο ρεύμα σε συνεχές, βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή ανορθωτών τάσης. Επίσης, στη στερεή του φάση, το Se αποτελεί έναν ημιαγωγό π-τύπου (p-type), γεγονός που το καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμο σε ηλεκτρονικές εφαρμογές. Ακόμα, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία γυαλιού, καθώς και ως πρόσθετο στην παρασκευή ανοξειδωτού χάλυβα.

## 1.2 Τελλούριο (Te)

Το τελλούριο (Te) ανακαλύφθηκε το 1783, στα μεταλλεία χρυσού της Τρανσυλβανίας, στη Ρουμανία, από τον Joseph Muller von Reichstein.<sup>2</sup> Ωστόσο, το όνομά του, το οποίο προέρχεται από την λατινική λέξη "tellus", που σημαίνει γή, το πήρε από τον M. Klaproth, ο οποίος, συνεχίζοντας τη δουλειά του Muller von Reichstein, κατάφερε να το απομονώσει το 1798. Πρόκειται για ένα επίσης ημιμεταλλικό στοιχείο, που βρίσκεται στην 16<sup>η</sup> ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, ακριβώς κάτω από το Se. Έχει ατομικό αριθμό  $Z=52$  και ατομικό βάρος  $A.B.=127,60 \text{ gr/mol}$ , ενώ η ηλεκτρονική του διαμόρφωση είναι η εξής:  $(Kr)5s^24d^{10}5p^4$ . Στην κρυσταλλική του μορφή έχει ένα ασημί-λευκό χρώμα, το οποίο αποκτά μια μεταλλική λάμψη όταν ο κρύσταλλος είναι καθαρός.

Το Te, όπως και το Se, είναι ένας ημιαγωγός π-τύπου (p-type) και γι' αυτό η κύρια εφαρμογή του αφορά την κατασκευή ηλεκτρονικών συστημάτων. Επίσης, χρησιμοποιείται για τη δημιουργία μεταλλικών κραμάτων, αναμειγνυόμενος με διάφορα μέταλλα, όπως χυτοσίδηρο, χαλκό και ανοξείδωτο ατσάλι. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της προσθήκης του στο μόλυβδο, για την πρόληψη της διάβρωσής του. Επιπλέον, το Te βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή κεραμικών καθώς και στο χρωματισμό γυαλικών.<sup>2</sup>

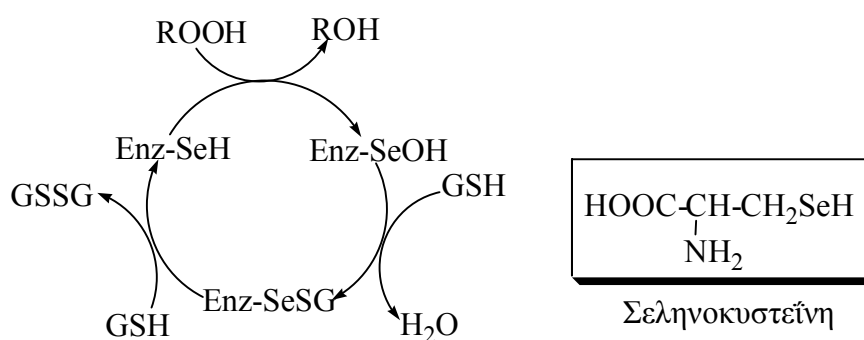
Σε αντίθεση, όμως με το Se, το Te δεν εμπεριέχεται στον ανθρώπινο οργανισμό, και ως εκ τούτου δεν εμφανίζει καμιά βιολογική δράση. Αντίθετα, όλες οι ενώσεις του είναι εξαιρετικά τοξικές και χαρακτηρίζονται ως μεταλλαξιογόνες.



### 1.3 Βιολογική δράση του ενζύμου υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GPx)

Είναι γνωστό ότι τα δραστικά είδη οξυγόνου (reactive oxygen species, ROS), όπως το σουπεροξειδικό ανιόν ( $O_2^-$ ) και οι υδροξυ ρίζες ( $OH^\cdot$ ), καταστρέφουν καίριας σημασίας βιολογικά συστατικά και προκαλούν βλάβες στις κυτταρικές μεμβράνες. Τα δραστικά αυτά είδη εμπλέκονται στην έναρξη, τη διάδοση και τη διατήρηση τόσο των οξέων, όσο και των χρόνιων περιπτώσεων φλεγμονής.<sup>4</sup> Για την αντιμετώπιση των οξειδωτικών αυτών διαδικασιών, οι ζώντες οργανισμοί έχουν αναπτύξει μια ποικιλία αμυντικών μηχανισμών, μεταξύ των οποίων συγκαταλέγονται και διάφορα ένζυμα, που δρουν είτε στην ενδοκυττάρια είτε στην εξωκυττάρια περιοχή. Τα πιο γνωστά από αυτά είναι η καταλάση, η υπεροξειδική δισμουτάση και η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης, τα οποία παίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο στην εξουδετέρωση αυτών των ειδών.

Η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GPx) εμπλέκεται στον μεταβολισμό των υδροϋπεροξειδίων και για τον λόγο αυτό, έχει μελετηθεί εκτενώς.<sup>5,6</sup> Πιο συγκεκριμένα, το ένζυμο αυτό πραγματοποιεί την καταλυτική του δράση μέσω ενός σεληνοκυστεϊνικού παραγώγου, που υπάρχει στο ενεργό του κέντρο, υπό την μορφή σεληνόλης (ESeH). Κατά τον καταλυτικό μηχανισμό, το άτομο του Se υφίσταται έναν οξειδοαναγωγικό κύκλο, στον οποίο η δραστική μορφή που ανάγει τα υδροϋπεροξειδία και τα οργανικά υπεροξειδία είναι ένα σεληνικό ανιόν. Πιο αναλυτικά, το σεληνικό ανιόν οξειδώνεται, αρχικά, προς το αντίστοιχο σεληνικό οξύ (GSeOH), ανάγοντας ταυτόχρονα ένα μόριο υπεροξειδίου προς την αντίστοιχη αλκοόλη. Κατόπιν, το σεληνικό οξύ αντιδρά με ένα μόριο γλουταθειόνης (GSH) για να σχηματίσει ένα σεληνυλοσουλφονικό ενδιάμεσο (ESeSG), το οποίο, στην συνέχεια, προσβάλλεται από ένα δεύτερο μόριο γλουταθειόνης, σχηματίζοντας την οξειδωμένη μορφή της γλουταθειόνης (GSSG) και αναγεννώντας την ενεργή μορφή του ενζύμου (Σχήμα 1).<sup>6</sup> Έτσι, κατά την συνολική διαδικασία, δύο ισοδύναμα γλουταθειόνης οξειδώνονται προς το αντίστοιχο δισουλφίδιο και νερό, ενώ ένα ισοδύναμο υδροϋπεροξειδίου ανάγεται προς την αντίστοιχη αλκοόλη.



Σχήμα 1: Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός της GPx

Τρεις διαφορετικές τάξεις τέτοιων σεληνιο-εξαρτώμενων ενζύμων είναι γνωστά μέχρι σήμερα, αυτό του απαντάται στο πλάσμα, το κυτταροπλασματικό και αυτό που δρα στα φωσφολιπιδικά υδροϋπεροξειδία. Παρότι και τα τρία είδη καταλύουν την αναγωγή του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και των οργανικών υδροϋπεροξειδίων, μέσω της αναγμένης γλουταθειόνης, το κυτταροπλασματικό ένζυμο είναι το πλέον μελετημένο. Το ένζυμο αυτό αποτελείται από τέσσερις ίδιες υπομονάδες, η καθεμία εκ των οποίων έχει μέγεθος 21 kDa και φέρει ένα σεληνοκυστεϊνικό παράγωγο. Το παράγωγο αυτό βρίσκεται στο καταλυτικό κέντρο του ενζύμου, όπου το άτομο σεληνίου απαντά στην ενεργοποιημένη μορφή της διισταμένης σεληνόλης και σταθεροποιείται δομικά, μέσω δεσμών υδρογόνου, που σχηματίζει με την αμινομάδα μιας παρακείμενης γλουταμίνης και την ιμινομάδα μιας τρυπτοφάνης. Σε αντίθεση όμως με το ένζυμο αυτό, στους κρυστάλλους της GPx του ανθρώπινου πλάσματος, που προσδιορίστηκαν σχετικά πρόσφατα,<sup>7</sup> διαπιστώθηκε ότι το άτομο σεληνίου απαντάται στη μορφή του σεληνενικού οξέος [Enz-Se(O)OH]. Παρότι η όλη αρχιτεκτονική του ενεργού κέντρου των δύο αυτών ενζύμων είναι παρόμοια, το περιβάλλον πλησίον του σεληνοκυστεϊνικού κατάλοιπου είναι αρκετά διαφορετικό. Μόνο τα μισά περίπου κατάλοιπα που βρίσκονται πλησίον του σεληνοκυστεϊνικού παραγώγου, εντός μιας ακτίνας 10 Å, διατηρούνται και στα δύο ένζυμα. Τα κατάλοιπα που διατηρούνται στο ένζυμο του ανθρώπινου πλάσματος, σε σχέση με το αντίστοιχο κυτταροπλασματικό, είναι τα εξής: Phe76, Gln79, Arg95, Trp153, Phe155, Asn154 και Arg173. Από αυτά, η Gln79 και η Trp153

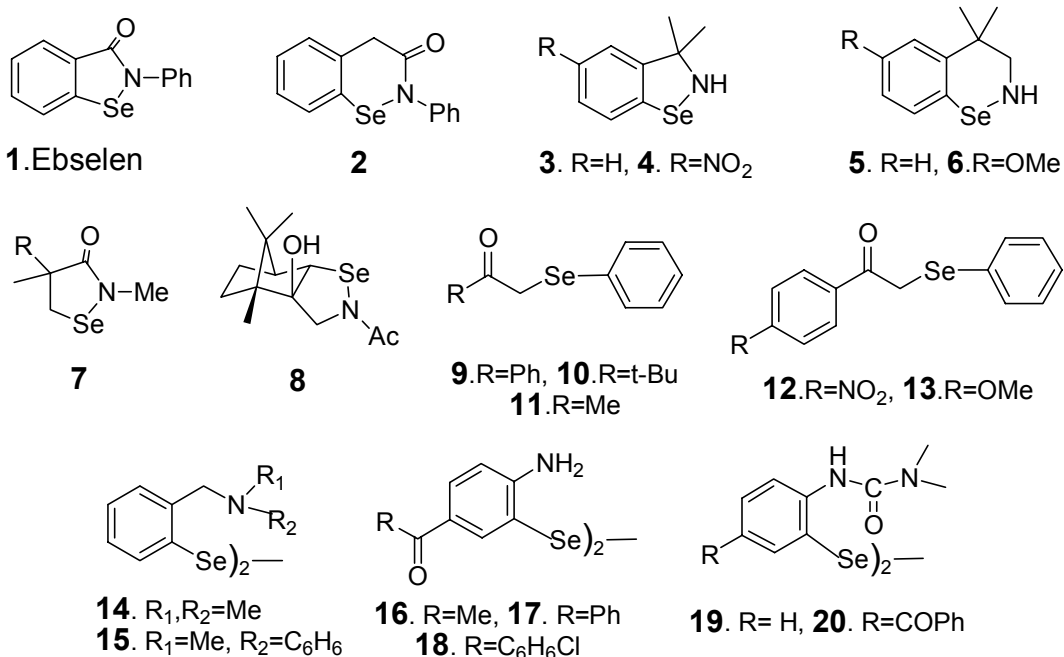
βρίσκονται σε απόσταση ικανή (αποστάσεις Se---N: 3,5 και 3,6 Å, αντίστοιχα) για τον σχηματισμό δεσμού υδρογόνου με το άτομο Se και έχει προταθεί ότι παίζουν λειτουργικό ρόλο στην κατάλυση. Στην πραγματικότητα, τα δύο αυτά κατάλοιπα παραμένουν αμετάβλητα σε ολόκληρη την υπεροικογένεια των GPx και πιθανότατα ευθύνονται για τις ομοιότητες των καταλυτικών τους μηχανισμών.

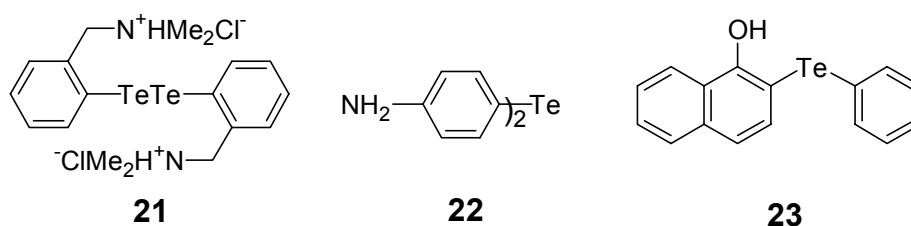
Σε αντίθεση με το κυτταροπλασματικό ένζυμο, ο βιολογικός ρόλος του ενζύμου του ανθρωπίνου πλάσματος παραμένει αδιευκρίνιστος. Η κύρια διαφορά του ενζύμου του πλάσματος είναι ότι, παρόλο που και αυτό ανάγει το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και τα οργανικά υδροϋπεροξειδία, η συγγενειά του για την γλουταθειόνη (GSH) είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερη από την αντίστοιχη του κυτταροπλασματικού ενζύμου.<sup>7</sup> Αυτό, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η συγκέντρωση της GSH στο πλάσμα είναι πολύ μικρότερη από την απαιτούμενη για εμφάνιση ενζυμικής δραστηριότητας, θέτει υπό αμφισβήτηση το κατά πόσο η GSH αποτελεί το φυσικό υπόστρωμα του ενζύμου και ταυτόχρονα υποδηλώνει ότι ίσως το ένζυμο αυτό να χρησιμοποιεί άλλες θειόλες ως υποστρώματα.

Η τρίτη τάξη των GPx, οι υπεροξειδάσες της γλουταθειόνης των φωσφολιπιδικών υδροϋπεροξειδίων, χρησιμοποιούν μεν ως αναγωγικό την GSH, απλά, ανάγουν μόνο φωσφολιπιδικά υδροϋπεροξειδία.

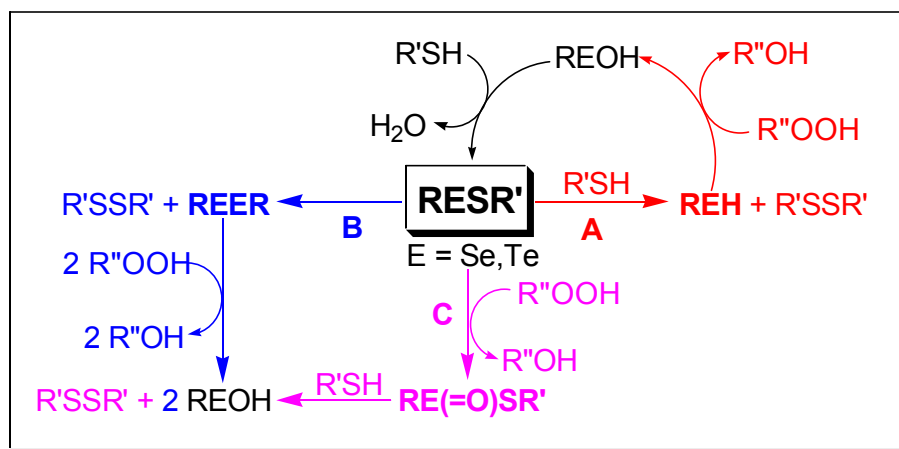
## 1.4 Συνθετικές οργανοσεληνιακές και οργανοτελλουριακές ενώσεις ως μιμητικά της GPx (GPx mimics)

Διάφορες συνθετικές οργανοσεληνιακές και οργανοτελλουριακές ενώσεις έχουν εμφανίσει μιμητική ως προς την υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GPx) δράση και για το λόγο αυτό καλούνται "GPx mimics". Πολλές από αυτές, μάλιστα, φαίνεται να έχουν τη δυνατότητα θεραπευτικής εφαρμογής, σε ένα σχετικά μεγάλο εύρος ασθενειών.<sup>8</sup> Η πιο γνωστή από αυτές είναι η 2-φαιnyλο-1,2-βενζοϊσοσεληναζολ-3-(2*H*)-όνη, ή αλλιώς Ebselen (**1**), η οποία εμφανίζει αντιφλεγμονώδεις, αντι-αθηροσκληρωτικές και κυτοπροστατευτικές ιδιότητες και βρίσκεται ήδη στη φάση των κλινικών δοκιμών ως αντιοξειδωτικό, σε αρκετές χώρες.<sup>9,10,11</sup> Εκτός, όμως, από το Ebselen (**1**) και κάποιων παραγώγων του (**2**), GPx δραστηριότητα έχουν εμφανίσει και διάφορες άλλες ενώσεις όπως σεληναζολίνες (**3-6**),<sup>11,12</sup> παράγωγα σεληναμιδίων (**7,8**),<sup>13,14</sup> α-(φαιnyλοσεληnyλο) κετόνες (**9-13**),<sup>15</sup> διαρυλο δισεληνίδια (**14-20**),<sup>16,17</sup> βενζοσεληναζολινόνες,<sup>16a</sup> σεληνικοί εστέρες,<sup>18</sup> η γλουτασεληνόνη (γ-γλουταμυλοσεληνοκυστεΐnyλο γλυκίνη),<sup>19</sup> η σεληνοσαμπιλυσίνη (ημισυνθετικό ένζυμο),<sup>20</sup> διοργανοδιτελλουρίδια (**21**) και τελλουρίδια (**22, 23**).<sup>11,21,22</sup>





Οι μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την ερμηνεία της καταλυτικής δράσης όλων αυτών των ετερόκλητων μορίων είναι πολλοί και ποικίλοι.<sup>13,14,17,18,21a-b,23,24</sup> Ωστόσο, στους περισσότερους από αυτούς υπάρχει ένα κοινό σημείο, ο σχηματισμός ενός σεληνυλο ή τελλουρινυλο σουλφιδικού ενδιάμεσου (RESR', Σχήμα 2), ανάλογου με αυτό που έχει προταθεί για τον ενζυμικό μηχανισμό (Enz-Se-S-G, Σχήμα 1). Έτσι, χρησιμοποιώντας το ενδιάμεσο αυτό ως σημείο αναφοράς, είναι εφικτή μια συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων χημικών μετατροπών, που έχουν αναφερθεί έως τώρα, στους διάφορους προτεινόμενους μηχανισμούς των "GPx mimics" (Σχήμα 2).<sup>25</sup>



Σχήμα 2: Πιθανές πορείες του σεληνυλο ή τελλουρινυλο σουλφιδικού ενδιάμεσου των "GPx mimics"

Η απλούστερη, λοιπόν, πορεία του σεληνυλο ή τελλουρινυλο σουλφιδικού ενδιάμεσου, πραγματοποιείται σε συνθήκες περίσσειας θειόλης, και είναι η άμεση προσβολή του από ένα μόριο θειόλης, για να δώσει το αντίστοιχο δισουλφίδιο και σεληνόλη ή τελλουρόλη, η οποία εισέρχεται και

πάλι στον καταλυτικό κύκλο (πορεία **A**).<sup>13,14,17</sup> Επίσης, στον αρχικό μηχανισμό που είχε προταθεί για το Ebselen και τα ανάλογά του, αναφερόταν μία άλλη πιθανή πορεία, που αφορούσε την επαναδιευθέτηση δύο τέτοιων ενδιάμεσων προς σχηματισμό ενός δισουλφιδίου και ενός δισεληνιδίου (πορεία **B**),<sup>23</sup> για την οποία αργότερα προτάθηκε ότι καταλύεται από θειόλη.<sup>24</sup> Επιπλέον, διάφορα άλλα πειράματα έδειξαν ότι την ίδια μετατροπή υφίστανται και τελλουρινυλο σουλφίδια. Στην περίπτωση αυτή (πορεία **B**), ο καταλυτικός κύκλος συνεχίζεται μέσω του σεληνενικού ή τελλουρικού οξέος (REOH), που προκύπτει από οξείδωση του παραγόμενου δισεληνιδίου ή διτελλουριδίου. Τέλος, είναι δυνατή και μία τρίτη πορεία, που περιλαμβάνει την οξείδωση του ενδιάμεσου προς τον αντίστοιχο σεληνικό ή τελλουρινικό θειολο εστέρα [RE(=O)SR'], ο οποίος στη συνέχεια προσβάλλεται από θειόλη σχηματίζοντας δισουλφίδιο και σεληνικό ή τελλουρινικό οξύ (πορεία **C**).<sup>14,18,21a-b</sup>

## 1.5 Φωτοξειδωση σουλφιδίων

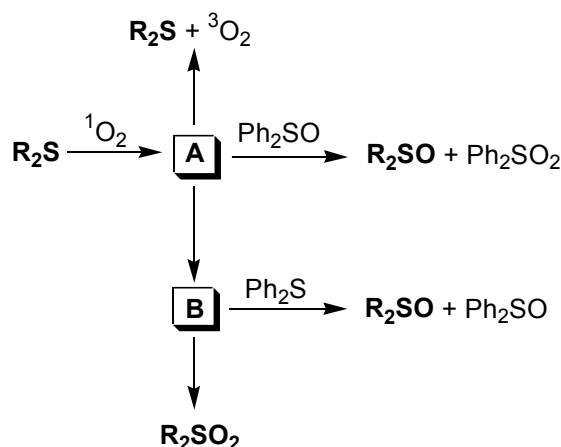
Η φωτοξειδωση των οργανικών σουλφιδίων ( $R_2S$ ) αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους Schenck και Krauch, το 1962.<sup>26</sup> Η ανακάλυψή της ήταν πολύ σημαντική διότι η αντίδραση αυτή προσδιορίζει τον κεντρικό ρόλο των σουλφιδίων στους ζώντες οργανισμούς και την ικανότητά τους να δρουν ως αντιοξειδωτικά.

Έχει, πλέον, αποδειχθεί ότι η φωτοξειδωση αυτή πραγματοποιείται μέσω της χαμηλότερης διεγερμένης απλής κατάστασης του μοριακού οξυγόνου ( $^1\Delta_g$ ), η οποία αναφέρεται κοινώς ως οξυγόνο απλής κατάστασης ( $^1O_2$ ). Ως κύριο προϊόν της λαμβάνεται το αντίστοιχο σουλφοξειδίο ( $R_2SO$ ), με ταυτόχρονη παραγωγή μικρών ποσοστών σουλφόνης ( $R_2SO_2$ ), που εξαρτώνται τόσο από την φύση του αρχικού υποστρώματος, όσο και από τις συνθήκες του πειράματος. Ωστόσο, ορισμένα υποστρώματα, όπως τα βενζυλικά σουλφίδια, παρέχουν προϊόντα που προέρχονται από οξειδωτική διάσπαση του ανθρακικού σκελετού.

Τα αλκυλο σουλφίδια αντιδρούν γρήγορα με το  $^1O_2$  σχηματίζοντας ως κύριο προϊόν το αντίστοιχο σουλφοξειδίο. Η μέγιστη κβαντική απόδοση της αντίδρασης είναι δύο, διότι από 1 mol  $^1O_2$  μπορεί να σχηματιστούν 2 mol σουλφοξειδίου.<sup>27</sup> Σε πρωτικούς διαλύτες (π.χ. μεθανόλη) η αντίδραση εμφανίζει μεγάλη απόδοση, αφού ουσιαστικά όλο το  $^1O_2$  μετατρέπεται σε προϊόν. Αντίθετα, σε απρωτικούς διαλύτες (π.χ. βενζόλιο, διχλωρομεθάνιο, ακετόνη και ακετονιτρίλιο) η αντίδραση εμφανίζει μικρή απόδοση, εφόσον μόνο ένα μικρό ποσοστό του παραγόμενου οξυγόνου απλής κατάστασης καταλήγει σε προϊόν.<sup>28</sup> Στις περιπτώσεις αυτές, η πλειονότητα του  $^1O_2$ , που παράγεται, ξαναμετατρέπεται σε  $^3O_2$  εξαιτίας της φυσικής απόσβεσης. Η απόδοση της αντίδρασης μπορεί να αυξηθεί ελαττώνοντας τη θερμοκρασία,<sup>29,30</sup> παρότι η ταχύτητα εξαφάνισης του  $^1O_2$  είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη από αυτήν. Επίσης, η απόδοση της αντίδρασης αυξάνεται αυξανόμενης της πολικότητας του διαλύτη.<sup>31</sup>

Σε αντίθεση με τα αλκυλο, τα αρωματικά σουλφίδια ( $Ar_2S$ , π.χ.  $Ph_2S$ ) αντιδρούν πολύ αργά με το  $^1O_2$ . Το ίδιο ισχύει και για τα παραγόμενα

αρωματικά σουλφοξείδια ( $\text{Ar}_2\text{SO}$ , π.χ.  $\text{Ph}_2\text{SO}$ ). Ωστόσο, εάν ένα διαρυλο σουλφίδιο ή σουλφοξείδιο είναι παρόν στο αντιδρόν μείγμα της φωτοξείδωσης ενός διαλκυλο σουλφιδίου, τότε οξειδώνεται και το ίδιο, δίνοντας, αντίστοιχα, διαρυλο σουλφοξείδιο ή σουλφονή.<sup>28</sup> Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι κατά την πορεία της αντίδρασης σχηματίζονται ένα ή περισσότερα ενδιάμεσα, τα οποία είναι ισχυρότερα οξειδωτικά από το  $^1\text{O}_2$ . Επιπλέον, κινητικά πειράματα, σε απρωτικούς διαλύτες, έδειξαν ότι η προσθήκη διφαινυλο σουλφοξειδίου αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης, αναστέλλοντας συναγωνιστικά το στάδιο της φυσικής απόσβεσης, ενώ η προσθήκη διφαινυλο σουλφιδίου όχι. Οι παρατηρήσεις αυτές οδήγησαν στον προτεινόμενο μηχανισμό του Σχήματος 3.



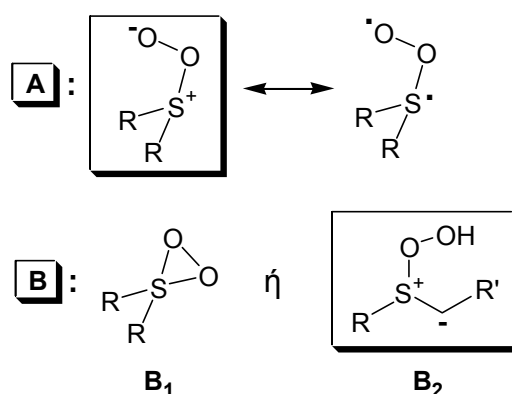
Σχήμα 3: Προτεινόμενος μηχανισμός για τη φωτοξείδωση των διαλκυλο σουλφιδίων σε απρωτικούς διαλύτες.

Με βάση το μηχανισμό αυτό, κατά την πορεία της αντίδρασης αρχικά σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο **A**, το οποίο μπορεί είτε να ξαναδώσει το αρχικό σουλφίδιο και  $^3\text{O}_2$  (διαδικασία απόσβεσης), είτε να παγιδευτεί από κάποιο σουλφοξείδιο, είτε να επαναδιευθετηθεί προς ένα δευτερογενές ενδιάμεσο **B**. Το δευτερογενές αυτό ενδιάμεσο αντιδρά με σουλφίδια και η πορεία αυτή αποτελεί το πλέον αποδοτικό στάδιο παραγωγής σουλφοξειδίου, απουσία παγιδευτικών. Σε συμφωνία με το σχήμα αυτό είναι και τα αποτελέσματα κινητικών πειραμάτων, με χρήση παρα-υποκατεστημένων διαρυλο σουλφιδίων



και σουλφοξειδίων, που έδειξαν ότι το ενδιάμεσο **A** δρα ως πυρηνόφιλο (Hammett  $\rho = + 0.3$ <sup>32</sup> ή  $+ 1.4$ <sup>33</sup>), ενώ το **B** ως ηλεκτρονιόφιλο ( $\rho = - 1.4$ <sup>32</sup> ή  $- 1.3$ <sup>33</sup>). Επειδή, όμως, σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό το ενδιάμεσο **A** παγιδεύεται από σουλφοξειδία, σχηματίζοντας τις αντίστοιχες σουλφόνες, αλλά σουλφοξειδία είναι και τα προϊόντα της παγίδευσης του **B**, το αναμενόμενο είναι ο λόγος σουλφονικών/σουλφοξειδικών προϊόντων να αυξάνει καθώς η αντίδραση προχωρά. Ωστόσο, αναγωγή του λόγου αυτού σε μηδέν ποσοστό μετατροπής έδειξε ότι κάτι τέτοιο δεν ισχύει, γεγονός που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το ενδιάμεσο **B** μετατρέπεται ενδομοριακά προς την αντίστοιχη σουλφόνη. Ως προς αυτό συνηγορεί και η παρατήρηση ότι ο λόγος σουλφονικών/σουλφοξειδικών προϊόντων αυξάνει με τη μείωση της συγκέντρωσης του σουλφιδίου.<sup>27,30</sup> Επιπλέον, ο λόγος αυτός αυξάνει με τη μείωση της θερμοκρασίας,<sup>27,30</sup> ενώ δεν επηρεάζεται από την πολικότητα του διαλύτη.<sup>31</sup>

Όσον αφορά τη φύση των ενδιάμεσων αυτών, η αδυναμία παρατήρησής τους φασματοσκοπικά στις συνήθεις συνθήκες αντίδρασης,<sup>34,35</sup> οδήγησε στην πραγματοποίηση μιας πληθώρας θεωρητικών υπολογισμών και πειραμάτων. Έτσι, για το ενδιάμεσο **A** είναι πλέον κοινώς αποδεκτό ότι πρόκειται για ένα υπεрсουλφοξειδίο,<sup>27,36,37,38</sup> το οποίο μπορεί να γραφεί είτε ως μια διπολική, είτε ως μια δίριζη μορφή, που στην πραγματικότητα, όμως, περιλαμβάνει ποσοστό και από τις δύο αυτές δομές συντονισμού (Σχήμα 4). Ωστόσο, τα πειράματα δείχνουν ότι κυριαρχεί η διπολική μορφή, εφόσον σ' αυτά παρατηρείται πυρηνόφιλη μεταφορά οξυγόνου και όχι μεταφορά που να ανταποκρίνεται σε μηχανισμό ριζών.<sup>39</sup>



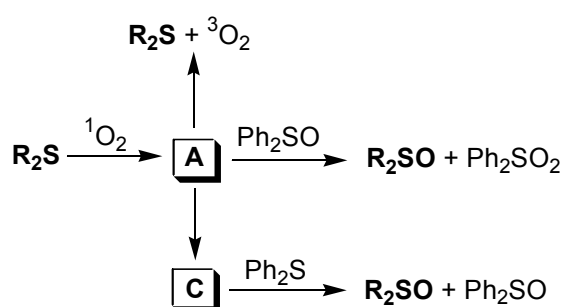
Σχήμα 4: Πιθανές δομές των δύο ενδιάμεσων **A** και **B**, που σχηματίζονται κατά την φωτοξειδωση των διαλκυλο σουλφιδίων σε απρωτικούς διαλύτες.

Η φύση του ενδιάμεσου **B** απασχόλησε πολλές ερευνητικές ομάδες, για πολλά χρόνια. Αρχικά ως **B** είχε προταθεί το θειαδιοξειράνιο **B<sub>1</sub>** (Σχήμα 4), διότι με βάση θεωρητικούς υπολογισμούς είχε βρεθεί ότι, όχι μόνο βρίσκεται στην ενεργειακή επιφάνεια της αντίδρασης, αλλά είναι και περίπου ισοενεργειακό με το υπερσουλφοξειδίο **A**.<sup>40,41,42</sup> Μεταγενέστεροι, όμως, υπολογισμοί έδειξαν ότι ο σχηματισμός του θειαδιοξειρανίου από το πρωτογενές ενδιάμεσο **A** δεν ευνοείται κινητικά, εφόσον μεταξύ τους μεσολαβεί ένα ενεργειακό φράγμα της τάξεως των 20 kcal/mol.<sup>43</sup> Ένα τόσο υψηλό ενεργειακό φράγμα καθιστά απίθανο το σχηματισμό του θειαδιοξειρανίου, διότι δεν μπορεί να συναγωνιστεί τις άλλες δύο πιθανές πορείες του **A**, αυτές της φυσικής απόσβεσης και της παγίδευσης. Επιπλέον δεν είναι συμβατό με την απαίτηση γρήγορης μετατροπής του **A** σε **B**, ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες (-78 °C).

Η δεύτερη πιθανή δομή που προτάθηκε για το ενδιάμεσο **B** είναι αυτή του S-υδροϋπεροξυ σουλφονικού υλιδίου **B<sub>2</sub>** (Σχήμα 4). Αντίθετα με το θειαδιοξειράνιο, ο σχηματισμός του S-υδροϋπεροξυ σουλφονικού υλιδίου από το υπερσουλφοξειδίο **A** υπολογίστηκε ότι είναι εξώθερμη διαδικασία, κατά 6 kcal/mol,<sup>39</sup> και ότι το ενεργειακό της φράγμα είναι μόλις της τάξεως των 6 kcal/mol.<sup>43</sup> Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι κινητικά ευνοείται ο σχηματισμός του S-υδροϋπεροξυ σουλφονικού υλιδίου ( $\Delta G^\ddagger = 6$  kcal/mol), έναντι του

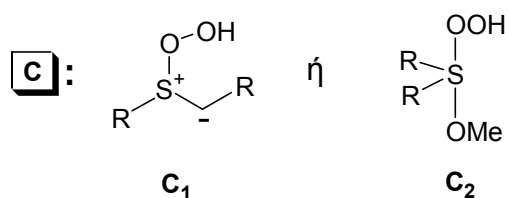
θειαδιοξειρανίου ( $\Delta G^\ddagger = 20 \text{ kcal/mol}$ ), και επιπλέον ότι η αντίστροφη διαδικασία επανασχηματισμού του υπεрсουλφοξειδίου **A** δεν μπορεί να συναγωνιστεί τις άλλες δύο πιθανές πορείες του **B**, που είναι η παγίδευση και η μετατροπή σε σουλφόνη, διότι το ενεργειακό φράγμα των  $12 \text{ kcal/mol}$ , που εμπεριέχει, είναι ιδιαίτερα υψηλό. Τα υπολογιστικά αυτά αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν και από διάφορες πειραματικές μελέτες,<sup>44,45,46</sup> αποδεικνύοντας έτσι ότι η πιθανότερη δομή του δευτερογενούς ενδιάμεσου της φωτοξείδωσης των διαλκυλο σουλφιδίων, σε απρωτικούς διαλύτες, είναι αυτή του S-υδροϋπεροξυ σουλφονικού υλιδίου **B<sub>2</sub>** (Σχήμα 4).

Ο μηχανισμός που έχει προταθεί για την περίπτωση των πρωτικών διαλυτών είναι παρόμοιος με αυτό των απρωτικών. Περιλαμβάνει και αυτός τη δημιουργία δύο ενδιάμεσων, εκ των οποίων μάλιστα, το πρωτογενές είναι πάλι το υπεрсουλφοξειδίο **A** (Σχήμα 5). Η διαφορά τους έγκειται, κατά βάση, στη φύση του δευτερογενούς ενδιάμεσου **C**, το οποίο, παρότι παγιδεύεται από σουλφίδια όπως και το δευτερογενές ενδιάμεσο **B**, σε αντίθεση με αυτό, δεν μετατρέπεται ενδομοριακά προς την αντίστοιχη σουλφόνη.<sup>27,29,31</sup> Επίσης, κινητικές μελέτες Hammett με διαρυλο σουλφίδια έδειξαν ότι, όπως και το **B**, το ενδιάμεσο **C** δρα ως ηλεκτρονιόφιλο ( $\rho = -0.6$ ).<sup>47,48</sup> Η παρατήρηση, ωστόσο, ότι σε διαλύτη MeOH η πορεία της φυσικής απόσβεσης αναστέλλεται ισχυρά, αποδεικνύει ότι σε πρωτικούς διαλύτες το υπεрсουλφοξειδίο **A** μετατρέπεται ταχύτατα στο δευτερογενές ενδιάμεσο **C**.<sup>49</sup>



Σχήμα 5: Προτεινόμενος μηχανισμός για τη φωτοξείδωση των διαλκυλο σουλφιδίων σε πρωτικούς διαλύτες.

Τα πειραματικά αυτά δεδομένα σε συνδυασμό με το ότι το υπερσουλφοξείδιο **A** έχει ένα σαφή διπολικό χαρακτήρα,<sup>40,42</sup> καθώς και το γεγονός ότι η μεταφορά πρωτονίου μεταξύ ετεροατόμων είναι πολύ ταχεία διαδικασία, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η πιο πιθανή δομή για το **C** είναι αυτή του υδροϋπεροξυ σουλφονικού ιόντος **C<sub>1</sub>** (Σχήμα 6). Επειδή, όμως, κατά την φωτοξείδωση σουλφιδίων, που φέρουν στο μόριο τους μια υδροξυλομάδα, παρατηρήθηκε μεταφορά του αλκοολικού οξυγόνου στο άτομο του θείου της παραγόμενης σουλφόνης,<sup>50</sup> ως πιθανή δομή για το **C** προτάθηκε και το σουλφουράνιο **C<sub>2</sub>** (Σχήμα 6).

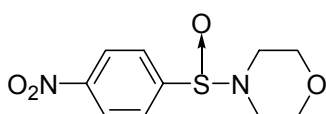
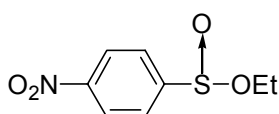


Σχήμα 6: Πιθανές δομές του δευτερογενούς ενδιάμεσου **C**, που σχηματίζεται κατά την φωτοξείδωση των διαλκυλο σουλφιδίων σε πρωτικούς διαλύτες.

## 1.6 Παγίδευση των ενδιάμεσων της φωτοξείδωσης σουλφιδίων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα αρωματικά σουλφίδια ( $Ar_2S$ , π.χ.  $Ph_2S$ ) και σουλφοξείδια ( $Ar_2SO$ , π.χ.  $Ph_2SO$ ) φωτοξειδώνονται τόσο αργά, που στην ουσία θεωρούνται αδρανή ως προς το οξυγόνο απλής κατάστασης. Ωστόσο, τα υποστρώματα αυτά έχουν την ικανότητα να παγιδεύουν το ένα από τα δύο άτομα οξυγόνου των ενδιάμεσων της αντίδρασης φωτοξείδωσης των σουλφιδίων, και έτσι να οξειδώνονται έμμεσα. Εξαιτίας αυτού χαρακτηρίζονται ως «παγιδευτικά». Εκτός από τις δύο αυτές κατηγορίες ενώσεων, έχει βρεθεί ότι παγιδευτική δράση εμφανίζουν και διάφορες άλλες, όπως οι σουλφενικοί και σουλφινικοί εστέρες,<sup>51,52</sup> οι φωσφορώδεις εστέρες<sup>53</sup> και τα σουλφιναμίδια.<sup>52</sup> Είναι αξιοσημείωτο, όμως, ότι από το εύρος των ενώσεων που έχουν εξεταστεί μέχρι σήμερα, εξαιρώντας τα διακυκλο σουλφίδια, παγιδευτική δράση έχουν εκδηλώσει μόνο ηλεκτρονιόφιλα υποστρώματα. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι οι ενώσεις αυτές παγιδεύουν το πρωτογενές ενδιάμεσο της φωτοξείδωσης των σουλφιδίων, δηλαδή το υπερσουλφοξείδιο. Στον Πίνακα 1 αναφέρονται οι σχετικές σταθερές ταχύτητας ( $k_{relative}$ ) για τη μεταφορά οξυγόνου από το διαιθυλο υπερσουλφοξείδιο ( $Et_2S^+OO^-$ ) σε μερικά από τα πλέον γνωστά παγιδευτικά.<sup>44</sup> Από αυτά, το σουλφιναμίδιο είναι το λιγότερο δραστικό, εξαιτίας του απεντοπισμού του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου στο άτομο του θείου, γεγονός που μειώνει την ηλεκτροφιλία του θείου. Αντίθετα, ο τριφαινυλο φωσφορώδης εστέρας  $(PhO)_3P$  είναι το πλέον δραστικό παγιδευτικό, που έχει αναφερθεί έως σήμερα, εξαιτίας του αυξημένου ηλεκτρονιόφιλου χαρακτήρα που εμφανίζει το άτομο του φωσφόρου στην ένωση αυτή.

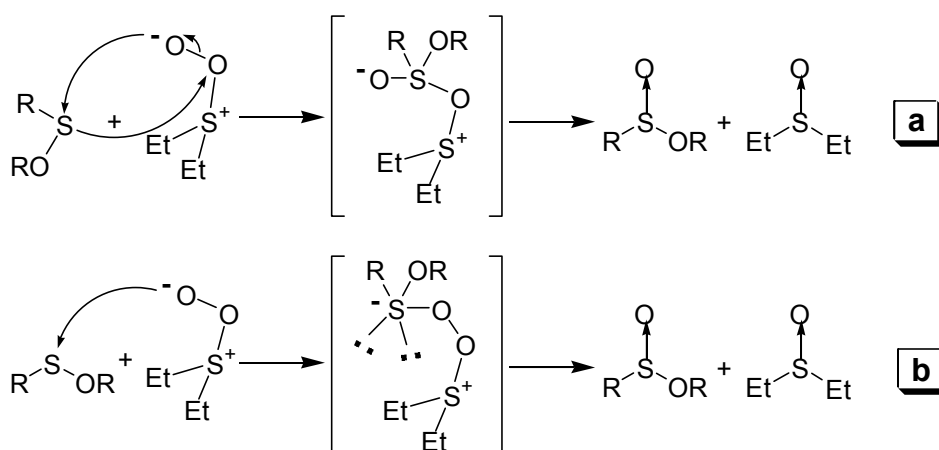
Πίνακας1: Σχετικές σταθερές ταχύτητας για τις αντιδράσεις μεταφοράς οξυγόνου του διαιθυλο υπερσουλφοξειδίου σε μερικά από τα γνωστότερα παγιδευτικά αντιδραστήρια

	$k_{\text{relative}}$		$k_{\text{relative}}$
$\text{Ph}_2\text{SO}$	1,0 <sup>a</sup>	$(\text{PhO})_3\text{P}$	20,9 <sup>a</sup> or 28 <sup>b</sup>
	0,18 <sup>a</sup>		2,35 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Σε βενζόλιο. Clennan, E. L.; Stensaas, K. L.; Rupert, S. D. *Heteroat. Chem.* **1998**, 9, 51-56

<sup>b</sup>Σε ακετονιτρίλιο ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Nahm, K.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1909-1910.

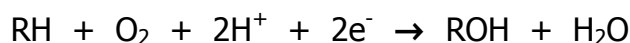
Όσον αφορά το μηχανισμό της αντίδρασης μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το υπερσουλφοξειδίο στα διάφορα αντιδραστήρια παγίδευσης, δύο είναι οι πιθανές πορείες που έχουν προταθεί. Η πρώτη αφορά την εισαγωγή (insertion) του ατόμου θείου ή φωσφόρου, του παγιδευτικού, στον δεσμό O-O, του υπερσουλφοξειδίου, μέσω ενός σύγχρονου μηχανισμού (**a**, Σχήμα 7), ενώ η δεύτερη περιλαμβάνει μια πυρηνόφιλη προσθήκη του αρνητικά φορτισμένου ατόμου οξυγόνου, του υπερσουλφοξειδίου, στο ετεροάτομο του παγιδευτικού, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό ενός ανιοντικού υπερσθενούς ενδιαμέσου (**b**, Σχήμα 7). Η πρώτη πορεία παρότι έχει αποδειχθεί για τις αντιδράσεις της τριφαινυλο φωσφίνης ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) με διάφορα παρεμποδισμένα υπεροξειδία, φαίνεται απίθανο να συμβαίνει κατά τις αντιδράσεις των σαφώς λιγότερο πυρηνόφιλων σουλφενικών ή φωσφορωδών εστέρων. Αντίθετα, όμως, υπάρχουν άφθονα παραδείγματα πυρηνόφιλης προσθήκης σε φωσφορώδεις<sup>54</sup> και σουλφενικούς<sup>55</sup> εστέρες, προς σχηματισμό υπερσθενών ενδιαμέσων, και γι' αυτό η δεύτερη πορεία αποτελεί τον πιθανότερο μηχανισμό για τις αντιδράσεις παγίδευσης.



Σχήμα 7: Πιθανοί μηχανισμοί της αντίδρασης μεταφορά ατόμου οξυγόνου του δισουλφιδίου υπερσουλφοξειδίου.

Τα παγιδευτικά αντιδραστήρια εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι στην ουσία μιμούνται τη δράση του φυσικού ενζύμου μονοξυγενάση (κυτοχρώματα P450).<sup>56</sup> Τα κυτοχρώματα P450 είναι μια υπεροικογένεια ενζύμων, τα οποία απαντώνται σε όλους τους ζώντες οργανισμούς. Στους ανθρώπους είναι ένζυμα που μεταβολίζουν τα φάρμακα και εξαιτίας αυτού οι φαρμακευτικές εταιρίες έχουν εκδηλώσει μεγάλο ενδιαφέρον γι' αυτά. Επίσης, μεταλλάξεις στα γονίδια του κυτοχρώματος P450 ή ανεπάρκεια του ενζύμου, ευθύνονται για αρκετές ασθένειες του ανθρώπου.

Τα κυτοχρώματα P450 είναι αιμοπρωτεΐνες, που αποτελούνται από 400 έως 500 αμινοξέα και περιέχουν μία προσθετική ομάδα αίμης. Το όνομα P450, αυτής της υπεροικογένειας ενζύμων, προέρχεται από ένα ισχυρό μέγιστο στα 450 nm, στο φάσμα UV, που τα ένζυμα αυτά εμφανίζουν όταν προσδένουν στο ενεργό τους κέντρο το μονοξειδίο του άνθρακα, CO. Ο βασικός βιολογικός ρόλος των κυτοχρωμάτων P450 είναι αυτός της μονοξυγενάσης. Η καταλυτική αντίδραση, που πραγματοποιούν, μπορεί να περιγραφεί, συνοπτικά, ως εξής:



όπου RH μπορεί να είναι ένας μεγάλος αριθμός πιθανών υποστρωμάτων. Έτσι, τα κυτοχρώματα P450 ενσωματώνουν το ένα από τα δύο άτομα οξυγόνου του  $\text{O}_2$ , στο υπόστρωμα, και το άλλο το μετατρέπουν σε  $\text{H}_2\text{O}$ . Η καταλυτική αντίδραση πραγματοποιείται στο κατιόν του  $\text{Fe}^{+3}$ , που περιέχεται στην ομάδα

της αίμης, η οποία βρίσκεται στο ενεργό κέντρο όλων των P450 ενζύμων. Φασματοσκοπικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι στην ελεύθερη μορφή του ενζύμου, το κατιόν του  $\text{Fe}^{+3}$  βρίσκεται στην κατάσταση χαμηλού spin (LS), ενώ όταν προσδένει κάποιο υπόστρωμα, το κατιόν του  $\text{Fe}^{+3}$  μεταπίπτει στην κατάσταση υψηλού spin (HS). Η αλλαγή αυτή συνοδεύεται από μια μεταβολή του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του  $\text{Fe}^{+3}$ , κατά περίπου 100 mV, η οποία ευνοεί ενεργειακά την αναγωγή του κυτοχρώματος P450, καθιστώντας έτσι δυνατή την πραγματοποίηση της καταλυτικής αντίδρασης.



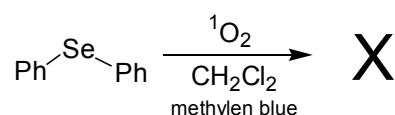
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### ΕΝΟΤΗΤΑ Α

#### 2.A.1 Παγίδευση ενδιάμεσων της φωτοξείδωσης οργανοσεληνιακών ενώσεων από θειούχες ενώσεις

Ως αρχικός στόχος τέθηκε η διερεύνηση της παγίδευσης των ενδιάμεσων της φωτοξείδωσης των οργανοσεληνιακών ενώσεων από θειούχες ενώσεις. Βάσει, αφενός, της αντιοξειδωτικής δράσης του Se στο ένζυμο υπεροξειδάση της γλουταθειόνης και, αφετέρου, του γεγονότος ότι το Se είναι ηλεκτροθετικότερο του S, και επομένως ισχυρότερο αναγωγικό, αναμενόταν ότι οι οργανοσεληνιακές ενώσεις όχι μόνο θα αντιδρούν με το  $^1\text{O}_2$ , αλλά ότι θα είναι και δραστικότερες από τις αντίστοιχες ενώσεις του θείου.

Αρχικά, μελετήθηκε η αντίδραση του διφαινυλο σεληνιδίου,  $\text{Ph}_2\text{Se}$ , με το  $^1\text{O}_2$ . Το υπόστρωμα αυτό επιλέχθηκε διότι, σε αντίθεση με τα περισσότερα διαλυτο σεληνίδια, δεν είναι πτητικό με αποτέλεσμα η χρήση του να καθίσταται ευκολότερη και λιγότερο επικίνδυνη, καθώς και επειδή ήταν εμπορικά διαθέσιμο. Η φωτοξείδωση του  $\text{Ph}_2\text{Se}$  πραγματοποιήθηκε σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , στους  $0^\circ\text{C}$ , παρουσία φωτοευαισθητοποιητή methylene blue. Ωστόσο, τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού έδειξαν ότι, ακόμα και μετά από παρατεταμένη ακτινοβολία του δείγματος ( $>1/2\text{ h}$ ), δεν παρατηρείται καθόλου οξείδωση του  $\text{Ph}_2\text{Se}$  (Σχήμα 8). Τα ίδια αποτελέσματα προέκυψαν και στην περίπτωση του δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) σεληνιδίου,  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{Se}$ , γεγονός που υποδεικνύει ότι η αδράνεια ως προς το  $^1\text{O}_2$  είναι ένα γενικότερο γνώρισμα όλων των διαλυτο σεληνιδίων,  $\text{Ar}_2\text{Se}$ .



Σχήμα 8: Αδράνεια του διφαινυλο σεληνιδίου,  $\text{Ph}_2\text{Se}$ , προς το  $^1\text{O}_2$ .

Το μη αναμενόμενο αυτό αποτέλεσμα ερχόταν σε αντίφαση με παλαιότερες βιβλιογραφικές αναφορές, στις οποίες είχε αναφερθεί η επιτυχής φωτοξείδωση παρόμοιων υποστρωμάτων (ArSeR), στον πρωτικό διαλύτη μεθανόλη.<sup>57</sup> Ωστόσο, πιο πρόσφατα πειράματα της ίδιας ερευνητικής ομάδας, που αφορούσαν τόσο αρυλο-αλκυλο σεληνίδια (ArSeR), αλλά και το ίδιο το  $\text{Ph}_2\text{Se}$ ,<sup>58</sup> έδειξαν, σε συμφωνία με τα δικά μας αποτελέσματα, ότι τα υποστρώματα αυτά είναι εντελώς αδρανή ως προς το  $^1\text{O}_2$ .

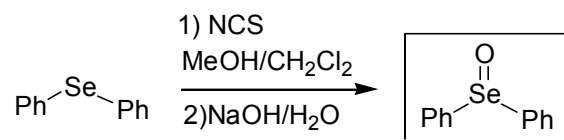
Η αδυναμία φωτοξείδωσης των διαρυλο σεληνιδίων,  $\text{Ar}_2\text{Se}$ , οφείλεται στην ταχύτερη φυσική απόσβεση του  $^1\text{O}_2$ , που υφίσταται στην περίπτωση αυτή, εξαιτίας της παρουσίας του Se. Υπάρχει ένας μηχανισμός αποδιέγερσης του  $^1\text{O}_2$ , ο οποίος προκύπτει απ' τον συνδυασμό δύο φυσικών φαινομένων, την προκαλούμενη από την παρουσία ενός βαρέως ατόμου σύζευξη του ηλεκτρονιακού spin, με την τροχιακή στροφορμή, (electron spin-orbit coupling), και την εμφάνιση αλληλεπιδράσεων τύπου δότη-δέκτη, μεταξύ του βαρέως ατόμου και του  $^1\text{O}_2$ . Η ταχύτητα απόσβεσης του  $^1\text{O}_2$ , μέσω αυτού του μηχανισμού, είναι ανάλογη του  $Z^4$ , του βαρέως ατόμου.<sup>59</sup> Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η συμβολή του μηχανισμού αυτού στην ταχύτητα της φυσικής απόσβεσης να είναι σαφώς μεγαλύτερη για τις ενώσεις του Se, όπου  $Z_{\text{Se}}=34$ , απ' ότι για τις ενώσεις του S, όπου  $Z_{\text{S}}=16$ . Πιο συγκεκριμένα, στη βιβλιογραφία, έχει αναφερθεί ότι η σταθερά ταχύτητας της απόσβεσης του  $^1\text{O}_2$ , σε διαλύτη  $\text{CCl}_4$ , για το  $\text{PhSeMe}$ , είναι περίπου 20 φορές μεγαλύτερη απ' ότι η αντίστοιχη του  $\text{PhSMe}$ .<sup>60</sup>

## 2.A.2 Παγιδευτική δράση διαρυλο σεληνοξειδίων

Εφόσον, η παγίδευση των ενδιάμεσων της φωτοξείδωσης των οργανοσεληνιακών ενώσεων από θειούχες ενώσεις, δεν κατέστη δυνατή εξαιτίας της αδράνειας των ενώσεων του σεληνίου ως προς το  $^1\text{O}_2$ , θελήσαμε να διερευνήσουμε την ακριβώς αντίστροφη περίπτωση, δηλαδή την παγίδευση των ενδιάμεσων της φωτοξείδωσης των σουλφιδίων από οργανοσεληνιακές ενώσεις. Το γεγονός ότι, κατά τις αντιδράσεις παγίδευσης, το ίδιο το παγιδευτικό οξειδώνεται, υποδηλώνει ότι όσο ισχυρότερο αναγωγικό είναι μια ένωση, τόσο καλύτερη παγιδευτική δράση αναμένεται να εμφανίζει. Αυτός, άλλωστε, φαίνεται να είναι και ο λόγος που οι τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες,  $(\text{ArO})_3\text{P}$ , είναι καλύτερα παγιδευτικά από τα διαρυλο σουλφοξειδία,  $\text{Ar}_2\text{SO}$ , (Πίνακας 1), μιας και ο φωσφόρος είναι ηλεκτροθετικότερος του θείου. Κατ' αναλογία, λοιπόν, επειδή και το Se είναι ηλεκτροθετικότερο του S, θα αναμέναμε ότι οι οργανοσεληνιακές ενώσεις θα είναι καλύτερα παγιδευτικά από τις αντίστοιχες ενώσεις του θείου.

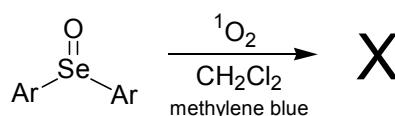
Για την πραγματοποίηση αυτής της διερεύνησης, επιλέχθηκαν να μελετηθούν, αρχικά, τα διαρυλο σεληνοξειδία,  $\text{Ar}_2\text{SeO}$ , διότι ήταν ήδη γνωστό, στη βιβλιογραφία, ότι οι αντίστοιχες ενώσεις του θείου, τα διαρυλο σουλφοξειδία,  $\text{Ar}_2\text{SO}$ , παγιδεύουν το πρωτογενές ενδιάμεσο της αντίδρασης φωτοξείδωσης των διακυλο σουλφιδίων, δηλαδή το πυρηνόφιλο υπερσουλφοξειδίο. Εφόσον, λοιπόν, ο δεσμός Se-O είναι σαφώς πιο πολωμένος από τον δεσμό S-O, και επομένως το άτομο Se, των σεληνοξειδίων, αποτελεί ισχυρότερο ηλεκτρονιόφιλο κέντρο απ' ότι το S, των σουλφοξειδίων, αναμενόταν ότι τα  $\text{Ar}_2\text{SeO}$ , όχι μόνο θα εμφανίζουν παγιδευτική δράση, αλλά ενδεχομένως να είναι και καλύτερα παγιδευτικά απ' τα  $\text{Ar}_2\text{SO}$ .

Έτσι, αρχικά συντέθηκε το διφαινυλο σεληνοξειδίο,  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ , μέσω της οξείδωσης του αντίστοιχου διφαινυλο σεληνιδίου,  $\text{Ph}_2\text{Se}$ , με επίδραση N-χλωροσουκινιμιδίου, σε σύστημα διαλυτών  $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1), ακολουθούμενη από αλκαλική υδρόλυση (Σχήμα 9).<sup>61</sup>



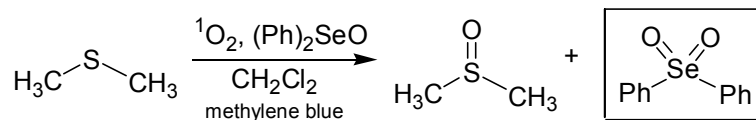
Σχήμα 9: Αντίδραση παρασκευής του διφαινυλο σεληνοξειδίου, Ph<sub>2</sub>SeO.

Επειδή, όμως, βασική προϋπόθεση για να χρησιμοποιηθεί μια ουσία ως παγιδευτικό είναι η ίδια να μην αντιδρά με το <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, αρχικά, έπρεπε να διαπιστωθεί εάν το διφαινυλο σεληνοξείδιο πληρεί αυτή την προϋπόθεση. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε η φωτοοξειδωση του Ph<sub>2</sub>SeO, σε διαλύτη CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, η οποία έδειξε ότι, ακόμα και μετά από ακτινοβοληση 20 min, το Ph<sub>2</sub>SeO παραμένει εντελώς αδρανές ως προς το <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (Σχήμα 10). Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο διότι το <sup>1</sup>O<sub>2</sub> δρα ως ηλεκτρονιόφιλο και, επομένως, δεν μπορεί να οξειδώσει ένα επίσης ηλεκτρονιόφιλο κέντρο, όπως το άτομο σεληνίου του Ph<sub>2</sub>SeO.



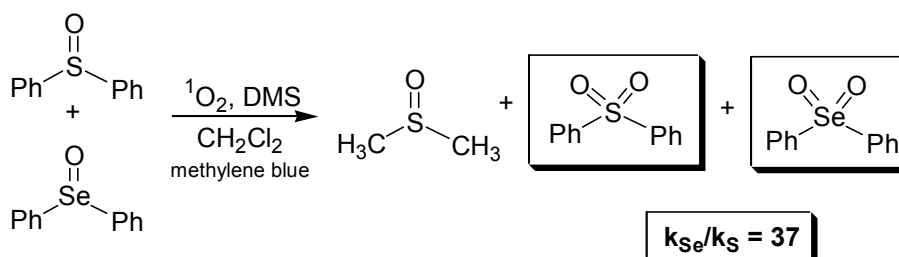
Σχήμα 10: Αδράνεια του διφαινυλο σεληνοξειδίου, Ph<sub>2</sub>SeO, ως προς το <sup>1</sup>O<sub>2</sub>.

Εφόσον, λοιπόν, επιβεβαιώθηκε ότι το Ph<sub>2</sub>SeO είναι αδρανές ως προς το <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, επόμενο βήμα ήταν η εξακρίβωση της εκδήλωσης ή όχι παγιδευτικής δράσης από το υπόστρωμα αυτό. Έτσι, πραγματοποιήθηκε φωτοοξειδωση του διμεθυλο σουλφιδίου, Me<sub>2</sub>S (DMS), παρουσία Ph<sub>2</sub>SeO, σε διαλύτη CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, για περίπου 5 min. Τα αποτελέσματα της αντίδρασης αυτής έδειξαν ότι, εκτός από το αναμενόμενο προϊόν οξειδωσης του DMS, το διμεθυλο σουλφοξείδιο, Me<sub>2</sub>SO (DMSO), σχηματίζεται και διφαινυλο σεληνόνη, Ph<sub>2</sub>SeO<sub>2</sub>. Μάλιστα, διαπιστώθηκε ότι για την πλήρη οξειδωση 1 eq Ph<sub>2</sub>SeO απαιτούνται περίπου 1,2 eq DMS (Σχήμα 11). Η παρατήρηση αυτή αποδεικνύει ότι το Ph<sub>2</sub>SeO παγιδεύει εξαιρετικά αποτελεσματικά το(α) ενδιάμεσο(α) της φωτοοξειδωσης των διαλκυλο σουλφιδίων.



Σχήμα 11: Παγίδευση των ενδιάμεσων της φωτοξειδωσης του διμεθυλο σουλφιδίου,  $\text{Me}_2\text{S}$ , από το διφαινυλο σεληνοξειδίο,  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ .

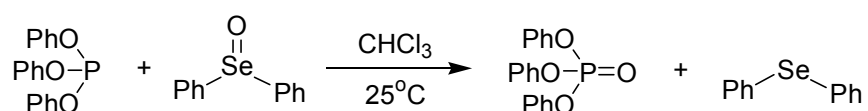
Ακολούθησε σύγκριση της ικανότητας παγίδευσης του  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  και του διφαινυλο σουλφοξειδίου,  $\text{Ph}_2\text{SO}$ , πραγματοποιώντας φωτοξειδωση του DMS, παρουσία ενός ισομοριακού μίγματος  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  και  $\text{Ph}_2\text{SO}$ , χρησιμοποιώντας το DMS σε έλλειμμα (Σχήμα 12). Με τον τρόπο αυτό, τα δύο παγιδευτικά δεν καταναλώνονται πλήρως, και έτσι είναι εφικτός ο υπολογισμός του σχετικού λόγου των δύο σταθερών ταχύτητας ( $k_{\text{Se}}/k_{\text{S}}$ ), για τις δύο διαφορετικές αντιδράσεις παγίδευσης.



Σχήμα 12: Συναγωνισμός του  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  με το  $\text{Ph}_2\text{SO}$ , ως προς την παγιδευτική τους δράση, κατά την φωτοξειδωση του DMS.

Τα αποτελέσματα του συναγωνιστικού αυτού πειράματος έδειξαν ότι το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  είναι, περίπου, 37 φορές πιο δραστικό απ' ό τι το  $\text{Ph}_2\text{SO}$ . Η τόσο μεγάλη τιμή του λόγου  $k_{\text{Se}}/k_{\text{S}}$ , ή αλλιώς  $k_{\text{relative}}$ , κατατάσσει το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  στα καλύτερα, μέχρι σήμερα, γνωστά παγιδευτικά. Πιο συγκεκριμένα, η παγιδευτική ικανότητα του  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ , σε διαλύτη  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , είναι μεγαλύτερη από αυτές που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για τον τριφαινυλο φωσφορώδη εστέρα,  $(\text{PhO})_3\text{P}$ , ( $k_{\text{relative}}=20,9$  σε διαλύτη βενζόλιο και  $k_{\text{relative}}=28$  σε ακετονιτρίλιο, Πίνακας 1), που είναι το ισχυρότερο, έως τώρα,

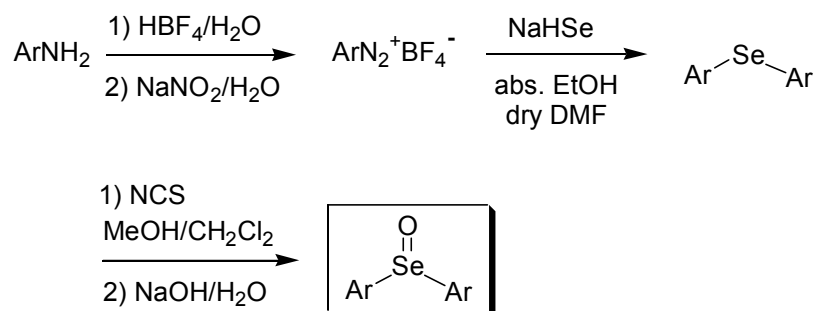
γνωστό παγιδευτικό. Προκειμένου, λοιπόν, να μελετηθεί η σχετική παγιδευτική δράση του  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ , ως προς τον  $(\text{PhO})_3\text{P}$ , έγινε προσπάθεια να πραγματοποιηθεί ένας άμεσος συναγωνισμός μεταξύ των δύο αυτών ενώσεων. Ο συναγωνισμός, όμως, αυτός δεν έγινε εφικτός, διότι παρατηρήθηκε ότι, κατά την ανάμιξη τους, πραγματοποιείται μεταφορά ατόμου οξυγόνου, από το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  στον  $(\text{PhO})_3\text{P}$ . Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε διαλύτη  $\text{CHCl}_3$  και σε θερμοκρασία δωματίου, οδηγώντας στον σχηματισμό διφαινυλο σεληνιδίου,  $\text{Ph}_2\text{Se}$ , και τριφαινυλο φωσφορικού εστέρα,  $(\text{PhO})_3\text{PO}$ , (Σχήμα 13).<sup>62</sup> Μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης αυτής παρατίθεται στην Ενότητα Β (σελ.).



Σχήμα 13: Αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το διφαινυλο σεληνοξείδιο,  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ , στον τριφαινυλο φωσφορώδη εστέρα,  $(\text{PhO})_3\text{P}$ .

### 2.A.3 Μηχανιστική μελέτη της παγιδευτικής αντίδρασης των διαρυλο σεληνοξειδίων

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μηχανιστική μελέτη της παγιδευτικής αντίδρασης των διαρυλο σεληνοξειδίων, μέσω κινητικών πειραμάτων, μεταβάλλοντας την ηλεκτρονική φύση των παρα-υποκαταστατών στους αρωματικούς δακτυλίους των διαρυλο σεληνοξειδίων. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν τρία παρα-υποκατεστημένα διαρυλο σεληνοξειδία, που έφεραν τόσο ηλεκτρονιοελκτικούς, όσο και ηλεκτρονιοδοτικούς υποκαταστάτες, στον αρωματικό τους δακτύλιο, σύμφωνα με τη συνθετική πορεία του Σχήματος 14.

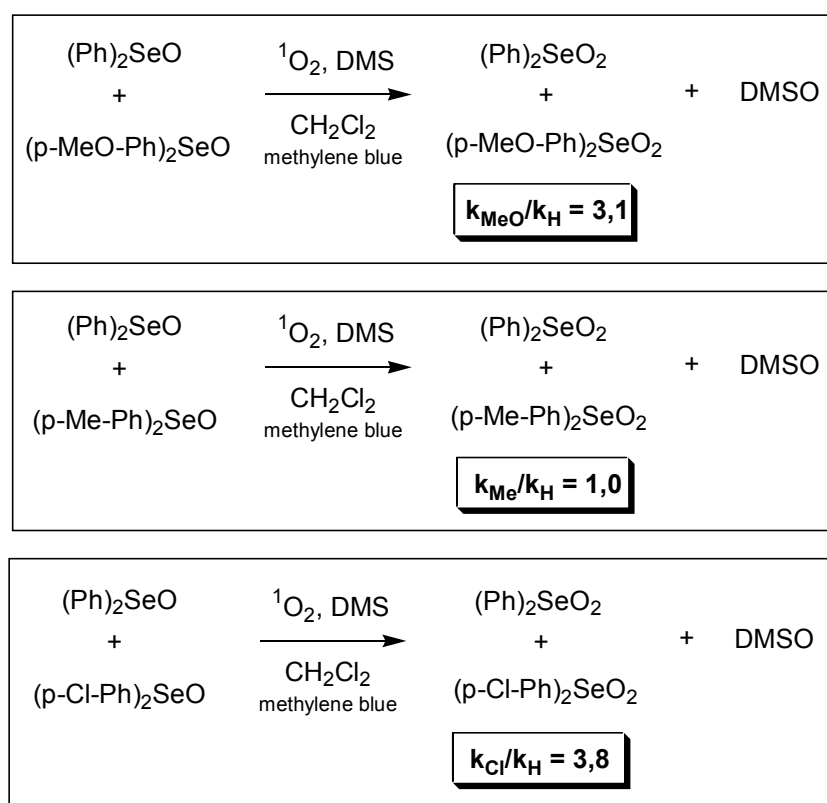


Σχήμα 14: Συνθετική πορεία παρασκευής των διαρυλο σεληνοξειδίων,  $\text{Ar}_2\text{SeO}$ .

Σύμφωνα, λοιπόν, με την πορεία αυτή, αρχικά παρασκευάστηκε το κατάλληλο αρυλο διαζωνιακό τετραφθοροβορικό άλας, όπου  $\text{Ar} = p\text{-MeO-Ph}$ ,  $p\text{-Me-Ph}$ ,  $p\text{-Cl-Ph}$ , από την αντίστοιχη αρωματική αμίνη, μέσω αντίδρασης των αμινών με τετραφθοροβορικό οξύ και νιτρώδες νάτριο.<sup>63</sup> Στο δεύτερο στάδιο, πραγματοποιείται αντίδραση σύζευξης μεταξύ του διαζωνιακού άλατος και του Se, το οποίο βρίσκεται στην αναγμένη του μορφή ( $\text{NaHSe}$ ). Η μορφή αυτή παράχθηκε *in situ*, μέσω αντίδρασης μεταλλικού Se με  $\text{NaBH}_4$ , σε διαλύτη ξηρό  $\text{Et}_2\text{O}$ , και κατόπιν στο μίγμα αυτό προστίθετο το διαλυτοποιημένο, σε διαλύτη ξηρό DMF, διαζωνιακό άλας.<sup>64</sup> Τέλος, το παραγόμενο διαρυλο σεληνίδιο οξειδώθηκε προς το αντίστοιχο σεληνοξείδιο με επίδραση N-χλωροσουκνιμιδίου, σε μίγμα διαλυτών  $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1), ακολουθούμενη

από αλκαλική υδρόλυση.<sup>61</sup> Η ταυτοποίηση του προϊόντος κάθε σταδίου, καθώς και όλων των τελικών προϊόντων, πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$ , σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ , εκτός από την περίπτωση των διαζωνιακών αλάτων, όπου ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Τα κινητικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν, συναγωνίζοντας το καθένα από τα τρία παρα-υποκατεστημένα διαρυλο σεληνοξείδια, με το μη υποκατεστημένο διφαινυλο σεληνοξείδιο,  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ , ως προς την αντίδραση παγίδευσης των ενδιάμεσων της φωτοξείδωσης του διμεθυλο σουλφιδίου (DMS). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στο Σχήμα 15.

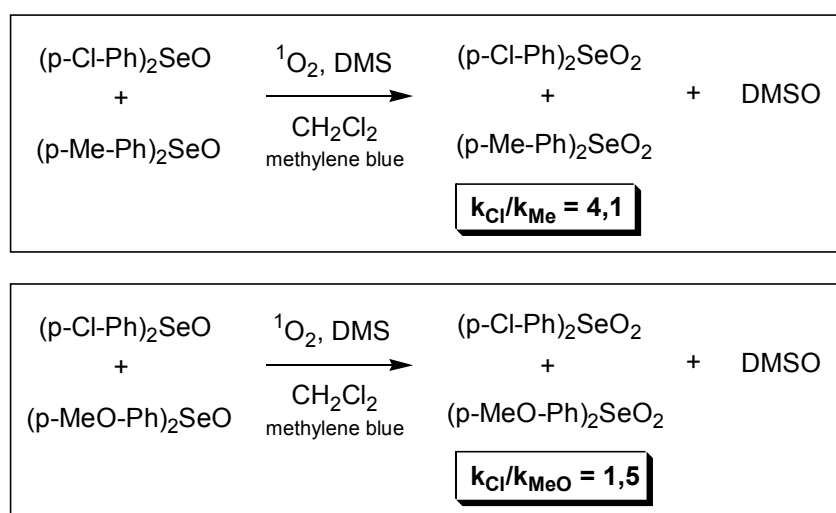


Σχήμα 15: Συναγωνιστικά πειράματα των παρα-υποκατεστημένων διαρυλο σεληνοξειδίων με το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ , ως προς την αντίδραση παγίδευσης των ενδιάμεσων της φωτοξείδωσης του διμεθυλο σουλφιδίου (DMS).

Σύμφωνα, λοιπόν, με τα παραπάνω αποτελέσματα το δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) σεληνοξείδιο,  $(\text{p-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ , αντιδρά περίπου 3 φορές πιο γρήγορα απ' ό τι το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  ( $k_{\text{MeO}}/k_{\text{H}}=3,1$ ), το δις(παρα-μεθυλοφαινυλο)



σεληνοξειδιο,  $(p\text{-Me-Ph})_2\text{SeO}$ , αντιδρά με την ίδια, σχεδόν, ταχύτητα με το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  ( $k_{\text{Me}}/k_{\text{H}}=1,0$ ), ενώ το δις(παρα-χλωροφαινυλο) σεληνοξειδιο,  $(p\text{-Cl-Ph})_2\text{SeO}$ , βρέθηκε ότι είναι ταχύτερο, σχεδόν κατά 4 φορές, απ' το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  ( $k_{\text{Cl}}/k_{\text{H}}=3,8$ ). Εξαιτίας αυτής της φαινομενικής ασυμβατότητας, δηλαδή του γεγονότος ότι τόσο δότες (-MeO) όσο και δέκτες (-Cl) ηλεκτρονίων επιταχύνουν την αντίδραση παγίδευσης, πραγματοποιήθηκαν δύο επιπλέον συναγωνιστικά πειράματα, το ένα μεταξύ του  $(p\text{-Cl-Ph})_2\text{SeO}$  και του  $(p\text{-Me-Ph})_2\text{SeO}$ , και το άλλο μεταξύ του  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$  και του  $(p\text{-Cl-Ph})_2\text{SeO}$ , ως προς την αντίδραση παγίδευσης των ενδιάμεσων της φωτοξείδωσης του DMS (Σχήμα 16).

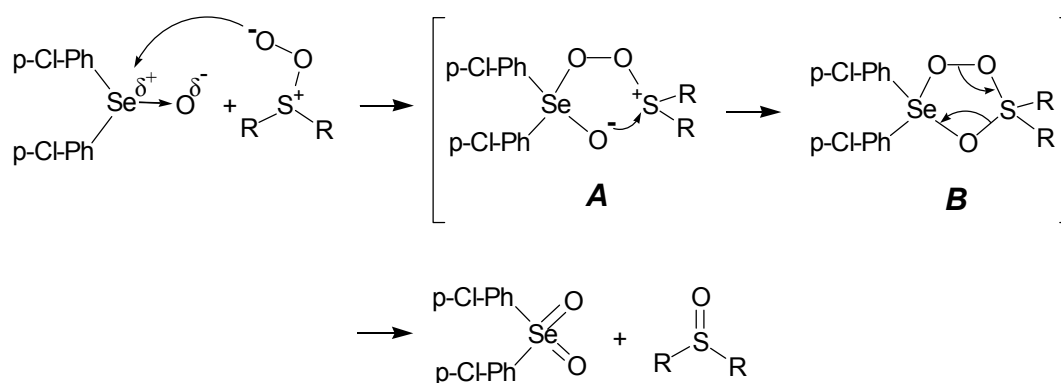


Σχήμα 16: Συναγωνισμός του  $(p\text{-Cl-Ph})_2\text{SeO}$  με το  $(p\text{-Me-Ph})_2\text{SeO}$  και το  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ , ως προς την αντίδραση παγίδευσης των ενδιάμεσων της φωτοξείδωσης του DMS.

Το αποτέλεσμα του συναγωνισμού μεταξύ του  $(p\text{-Cl-Ph})_2\text{SeO}$  και του  $(p\text{-Me-Ph})_2\text{SeO}$ , έδειξε ότι το πρώτο αντιδρά περίπου 4 φορές ταχύτερα απ' ότι το δεύτερο ( $k_{\text{Cl}}/k_{\text{Me}}=4,1$ ), επιβεβαιώνοντας έτσι, έμμεσα, το κινητικό αποτέλεσμα  $k_{\text{Cl}}/k_{\text{H}}=3,8$ , εφόσον για το  $(p\text{-Me-Ph})_2\text{SeO}$  βρέθηκε ότι αντιδρά σχεδόν με την ίδια ταχύτητα με το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  ( $k_{\text{Me}}/k_{\text{H}}=1,0$ ). Επίσης, η παρατήρηση ότι το  $(p\text{-Cl-Ph})_2\text{SeO}$  είναι περίπου 1,5 φορές ταχύτερο απ' ότι το

$(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$  ( $k_{\text{Cl}}/k_{\text{MeO}}=1,5$ ), συμφωνεί ικανοποιητικά με τα προαναφερθέντα κινητικά αποτελέσματα  $k_{\text{Cl}}/k_{\text{H}}=3,8$  και  $k_{\text{MeO}}/k_{\text{H}}=3,1$ .

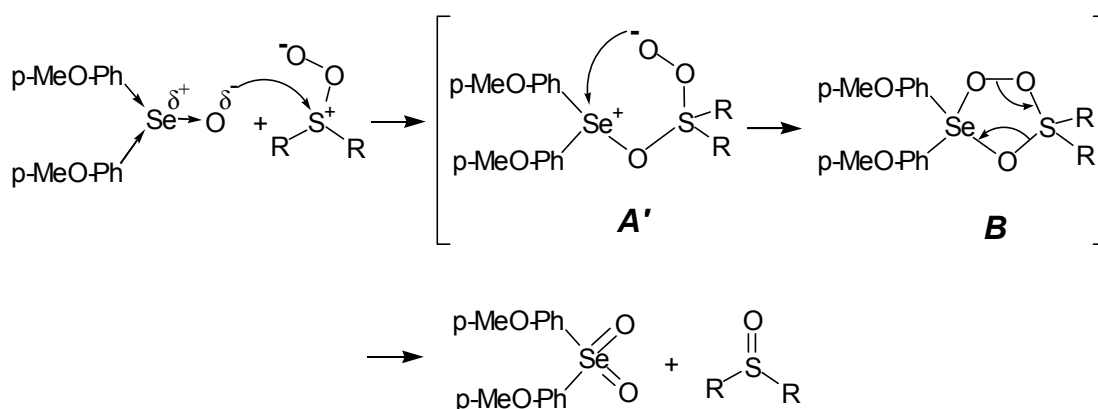
Έτσι, με βάση το σύνολο των παραπάνω κινητικών δεδομένων, προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης παγίδευσης του  $(p\text{-Cl-Ph})_2\text{SeO}$ , δεν είναι ο ίδιος με αυτόν που ισχύει για την περίπτωση του  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ . Πιο αναλυτικά, για το  $(p\text{-Cl-Ph})_2\text{SeO}$ , ο μηχανισμός της αντίδρασης παγίδευσης φαίνεται ότι αρχικά περιλαμβάνει μια πυρηνόφιλη προσβολή από το αρνητικά φορτισμένο άτομο οξυγόνου, του υπεροξυσουλφονικού ενδιάμεσου, στο μερικώς θετικά φορτισμένο άτομο Se, σχηματίζοντας το υπερασθενές ενδιάμεσο **A**. Κατόπιν, το ενδιάμεσο αυτό μετατρέπεται, ταχύτατα, σε ένα δευτερογενές, πενταμελές κυκλικό ενδιάμεσο **B**, μέσω μιας ενδομοριακής πυρηνόφιλης προσβολής από το αρνητικά, πλέον, φορτισμένο άτομο οξυγόνου, του σεληνοξειδίου, στο θετικά φορτισμένο άτομο θείου. Τέλος, το ασταθές κυκλικό ενδιάμεσο **B** διασπάται, με έναν σύγχρονο τρόπο, καταλήγοντας στα δύο τελικά προϊόντα, την διαρυλο σεληνόνη και το διαλκυλο σουλφοξείδιο (Σχήμα 17).



Σχήμα 17: Προτεινόμενος μηχανισμός για την παγιδευτική αντίδραση του δις(παρα-χλωροφαινυλο) σεληνοξειδίου,  $(p\text{-Cl-Ph})_2\text{SeO}$ .

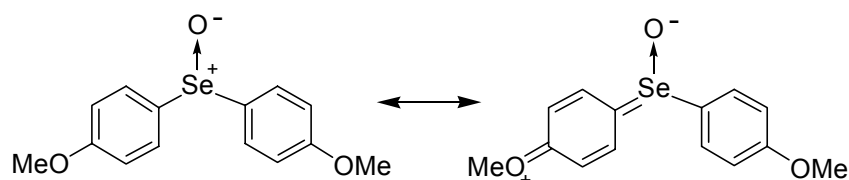
Αντίθετα, όμως, στην περίπτωση του  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ , ο μηχανισμός της παγιδευτικής αντίδρασης, περιλαμβάνει, αρχικά, μια πυρηνόφιλη προσβολή από το αρνητικά φορτισμένο άτομο οξυγόνου του σεληνοξειδίου, στο θετικά φορτισμένο άτομο θείου, του υπεροξυσουλφονικού ενδιάμεσου,

σχηματίζοντας το υπερσθενές ενδιάμεσο **A'**, όπου το θετικό φορτίο βρίσκεται εντοπισμένο στο άτομο του Se και το αρνητικό στο υπεροξειδικό οξυγόνο. Έτσι, μέσω μιας δεύτερης πυρηνόφιλης προσβολής, αυτή τη φορά από το υπεροξειδικό οξυγόνο στο άτομο του Se, το ενδιάμεσο **A'** μετατρέπεται στο ίδιο πενταμελές κυκλικό ενδιάμεσο **B**, που σχηματίζεται και κατά την παγιδευτική αντίδραση του (p-Cl-Ph)<sub>2</sub>SeO, το οποίο και τελικά διασπάται, προς τα δύο αναμενόμενα προϊόντα (Σχήμα 18).



Σχήμα 18: Προτεινόμενος μηχανισμός για την παγιδευτική αντίδραση του δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) σεληνοξειδίου, (p-MeO-Ph)<sub>2</sub>SeO.

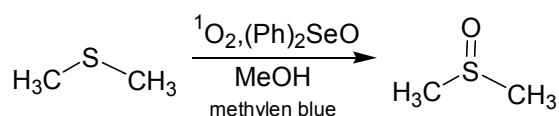
Η μηχανιστική αλλαγή που παρατηρήθηκε κατά την παγιδευτική αντίδραση του (p-MeO-Ph)<sub>2</sub>SeO, σε σχέση με την αντίστοιχη αντίδραση του (p-Cl-Ph)<sub>2</sub>SeO, μπορεί να εξηγηθεί αναγράφοντας τις δομές συντονισμού του (p-MeO-Ph)<sub>2</sub>SeO, στις οποίες φαίνεται ότι ο ηλεκτρονιόφιλος χαρακτήρας του Se είναι εξαιρετικά μειωμένος, ενώ ταυτόχρονα ενισχύεται ο πυρηνόφιλος χαρακτήρας του οξυγόνου (Σχήμα 19). Η αλλαγή αυτή είναι πολύ εντυπωσιακή, διότι δείχνει πώς μεταβάλλοντας απλά και μόνο την ηλεκτρονική φύση των αρωματικών υποκαταστατών ενός εκ των αντιδρώντων, είναι δυνατόν να ανακατανεμηθούν πλήρως οι ρόλοι του πυρηνόφιλου και του ηλεκτρονιόφιλου, μεταξύ των δύο αντιδρώντων.



Σχήμα 19: Δομές συντονισμού του δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) σεληνοξειδίου,  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ .

Επομένως, όσον αφορά τη παγιδευτική αντίδραση των διαρυλο σεληνοξειδίων, γενικότερα, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι αυτή πραγματοποιείται μέσω και των δύο προαναφερθέντων μηχανισμών (Σχήματα 17-18), απλά το ποιος από τους δύο μηχανισμούς υπερισχύει κάθε φορά εξαρτάται από την ηλεκτρονική φύση των αρυλο υποκαταστατών του σεληνοξειδίου. Έτσι, όταν ο αρυλο υποκαταστάτης είναι ηλεκτρονιοελκτικός (π.χ.  $-\text{Cl}$ ) υπερισχύει ο μηχανισμός του Σχήματος 17, ενώ όταν ο αρυλο υποκαταστάτης είναι ηλεκτρονιοδοτικός (π.χ.  $-\text{MeO}$ ) υπερισχύει ο μηχανισμός του Σχήματος 18.

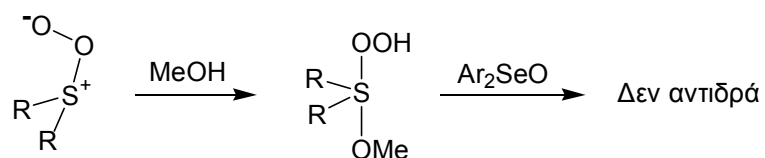
Τέλος, προκειμένου να ολοκληρωθεί η διερεύνηση της παγιδευτικής δράσης των διαρυλο σεληνοξειδίων, πραγματοποιήθηκε μια ακόμα φωτοξείδωση του DMS, παρουσία  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ , αυτή τη φορά, στον πρωτικό διαλύτη  $\text{MeOH}$ . Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού έδειξαν ότι, στην περίπτωση των πρωτικών διαλυτών, δεν πραγματοποιείται καθόλου παγίδευση των ενδιάμεσων, παρά την πλήρη οξείδωση του DMS σε DMSO (Σχήμα 20).



Σχήμα 20: Αδυναμία εμφάνισης παγιδευτικής δράσης σε πρωτικούς διαλύτες από το διφαινυλο σεληνοξείδιο,  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ .

Η αδυναμία εμφάνισης παγιδευτικής δράσης από τα διαρυλο σεληνοξείδια, σε πρωτικούς διαλύτες, οφείλεται στο γεγονός ότι, στην

περίπτωση αυτή, το υπεροξυσουλφονικό ενδιάμεσο, που σχηματίζεται κατά τη φωτοξείδωση των διαλκυλο σουλφιδίων, αντιδρά με τον πρωτικό διαλύτη (MeOH), σχηματίζοντας το ουδέτερο σουλφουράνιο του Σχήματος 21,<sup>43</sup> το οποίο δεν μπορεί να υποστεί παγίδευση.



Σχήμα 21: Ενδιάμεσο κατά τη φωτοξείδωση διαλκυλο σουλφιδίων σε MeOH.

### 2.A.4 Παγιδευτική δράση διαρυλο σεληνιδίων

Η εμφάνιση παγιδευτικής δράσης από τα διαρυλο σεληνοξείδια, αποτέλεσε το κίνητρο για την προέκταση της μελέτης αυτής και στα διαρυλο σεληνίδια,  $Ar_2Se$ , που είναι τα σεληνιακά ανάλογα των διαρυλο σουλφιδίων,  $Ar_2S$ . Για τα  $Ar_2S$ , ήταν ήδη γνωστό ότι, παρότι αντιδρούν εξαιρετικά αργά με το  $^1O_2$ , οξειδώνονται ταχύτατα, παγιδεύοντας το δευτερογενές ενδιάμεσο της αντίδρασης φωτοοξειδωσής των διαλυτο σουλφιδίων, δηλαδή το ηλεκτρονιόφιλο S-υδροϋπεροξυ σουλφονικό υλίδιο (Σχήμα 3).

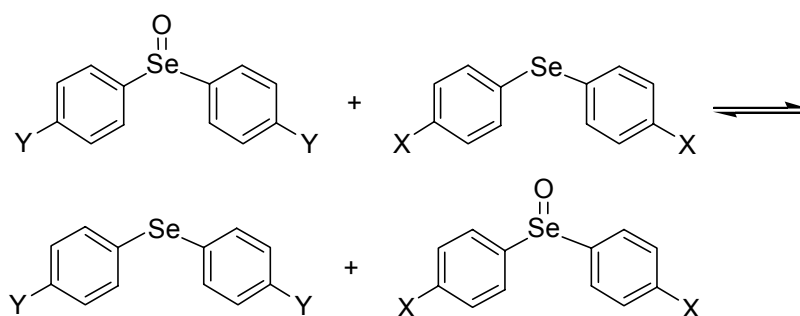
Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν, εκτός από το διφαινυλο και το δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) σεληνίδιο, που ήταν εμπορικά διαθέσιμα, και τα δις(παρα-μεθυλοφαινυλο) και δις(παρα-χλωροφαινυλο) σεληνίδια, τα οποία παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη συνθετική πορεία του Σχήματος 14. Πραγματοποιήθηκαν οι φωτοοξειδώσεις του διμεθυλο σουλφιδίου (DMS), παρουσία, κάθε φορά, ενός εκ των προαναφερθέντων σεληνιδίων. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών έδειξαν ότι, εκτός από το αναμενόμενο κύριο προϊόν οξειδωσής του DMS, το DMSO, σχηματίστηκαν και τα προϊόντα οξειδωσής του εκάστοτε σεληνιδίου, δηλαδή η αντίστοιχη σεληνόνη και το αντίστοιχο σεληνοξείδιο (Σχήμα 22). Από τις αντιδράσεις αυτές, διαπιστώθηκε ότι για την πλήρη οξειδωση 1 eq  $Ar_2Se$ , προς την αντίστοιχη σεληνόνη,  $Ar_2SeO_2$ , απαιτούνται τουλάχιστον 4 eq DMS. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει την εκδήλωση παγιδευτικής δράσης από τα διαρυλο σεληνίδια,  $Ar_2Se$ , κατά τη φωτοοξείδωση των διαλυτο σουλφιδίων.



Σχήμα 22: Παγιδευτική δράση των διαρυλο σεληνιδίων,  $Ar_2Se$ , κατά την φωτοοξείδωση του διμεθυλο σουλφιδίου (DMS).

Επειδή, όμως, αφενός, κατά την παγιδευτική αντίδραση των διαρυλο σεληνιδίων το παραγόμενο διαρυλο σεληνοξείδιο δρα και το ίδιο ως

παγιδευτικό, και αφετέρου όπως διαπιστώθηκε, κατά την ανάμιξη ενός διαρυλο σεληνιδίου με ένα διαρυλο σεληνοξειδίο, πραγματοποιείται μεταφορά ατόμου οξυγόνου από το σεληνοξειδίο στο σεληνίδιο (Σχήμα 23), είναι αδύνατη η διερεύνηση του μηχανισμού της παγιδευτικής αντίδρασης των διαρυλο σεληνιδίων, μέσω κινητικών τύπου-Hammett.



Σχήμα 23: Αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από τα διαρυλο σεληνοξειδία στα διαρυλο σεληνίδια.

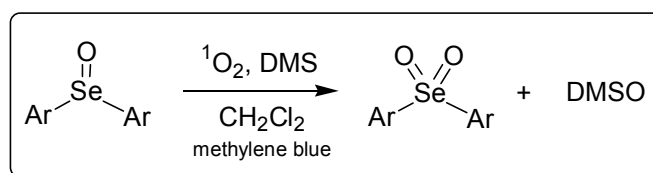
Ωστόσο, είναι αρκετά προφανές ότι το πυρηνόφιλο Se των σεληνιδίων οξειδώνεται από κάποιο ηλεκτρονιόφιλο οξειδωτικό, και αυτό δεν μπορεί να είναι άλλο από το S-υδροϋπεροξυ σουλφονικό υλίδιο (βλέπε Σχήμα 4), το δευτερογενές ενδιάμεσο της φωτοοξείδωσης των σουλφιδίων, κατ' αναλογία με ότι συμβαίνει στα διαρυλο σουλφοξειδία (βλέπε Σχήμα 3).

## 2.A.5 Συνθετική χρησιμότητα των αντιδράσεων παγίδευσης

Η διαπίστωση ότι τα διαρυλο σεληνοξειδία είναι από τα καλύτερα παγιδευτικά που έχουν αναφερθεί έως τώρα στη βιβλιογραφία, μας έδωσε το έναυσμα να διερευνήσουμε το κατά πόσο η παγιδευτική τους αυτή ικανότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια έμμεση μέθοδος παρασκευής των αντίστοιχων σεληνονών. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε η έμμεση οξείδωση όλων των διαρυλο σεληνοξειδίων, που είχαν παρασκευαστεί, παρουσία περίσσειας διμεθυλο σουλφιδίου (DMS). Η επιλογή του DMS, ως το υπόστρωμα που θα υποστεί φωτοοξείδωση, έγινε διότι το προϊόν οξείδωσής του, το διμεθυλο σουλφοξειδίο (DMSO), είναι υδατοδιαλυτό και επομένως είναι εύκολη η απομάκρυνσή του από το προϊόν μίγμα της αντίδρασης, μέσω μιας υδατικής εκχύλισης.

Από τα πειράματα αυτά προσδιορίστηκε ότι για όλα τα υποστρώματα ( $\text{Ar}_2\text{SeO}$ ), απαιτούνται περίπου 1,5 eq DMS για την πλήρη οξείδωσή τους σε σεληνόνες ( $\text{Ar}_2\text{SeO}_2$ ), καθώς και ο συνολικός χρόνος και η απόδοση των αντιδράσεων (Πίνακας 2).<sup>65</sup>

Πίνακας 2: Έμμεση οξείδωση των διαρυλο σεληνοξειδίων σε σεληνόνες



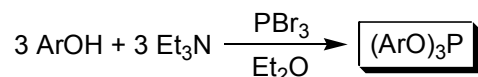
Υπόστρωμα	Ισοδύναμα DMS ανά ισοδύναμο ( $\text{Ar}_2\text{SeO}$ )	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Απόδοση (%)
$\text{Ph}_2\text{SeO}$	1,5	15 <sup>a</sup>	90 <sup>γ</sup>
$(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$	1,5	5 <sup>β</sup>	>95 <sup>δ</sup>
$(p\text{-Me-Ph})_2\text{SeO}$	1,5	5 <sup>β</sup>	>95 <sup>δ</sup>
$(p\text{-Cl-Ph})_2\text{SeO}$	1,5	5 <sup>β</sup>	>95 <sup>δ</sup>

<sup>a</sup> Αντίδραση της κλίμακας των 500 mgr, <sup>β</sup> Αντίδραση της κλίμακας των 10 mgr

<sup>γ</sup> Υπολογισμός με βάση το απομονωμένο προϊόν, <sup>δ</sup> Υπολογισμός με βάση το <sup>1</sup>H-NMR



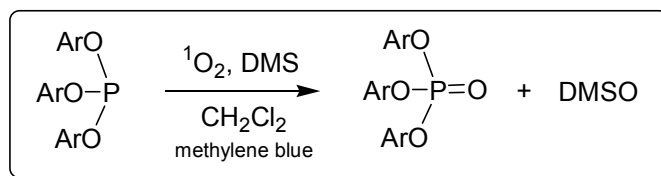
Τα πολύ καλά αυτά αποτελέσματα μας ώθησαν να δοκιμάσουμε την ίδια μεθοδολογία και στην άλλη πολύ καλή κατηγορία παγιδευτικών, τους τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες,  $(\text{ArO})_3\text{P}$ . Έτσι, αρχικά παρασκευάστηκαν επτά  $(\text{ArO})_3\text{P}$ , μέσω αντίδρασης της κατάλληλης φαινόλης με τριβρωμιούχο φωσφόρο,  $\text{PBr}_3$ , παρουσία ισομοριακής ποσότητας τριαιθυλαμίνης,  $\text{Et}_3\text{N}$ , σε διαλύτη αιθέρα (Σχήμα 24).<sup>66</sup>



Σχήμα 24: Αντίδραση σύνθεσης των τριαρυλο φωσφορωδών εστέρων.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της έμμεσης οξειδωσης των  $(\text{ArO})_3\text{P}$  σε  $(\text{ArO})_3\text{PO}$ , κατά τη φωτοοξειδωση του DMS, παρατίθενται στον Πίνακα 3.<sup>65</sup>

Πίνακας 3: Έμμεση οξειδωση των  $(\text{ArO})_3\text{P}$  σε  $(\text{ArO})_3\text{PO}$



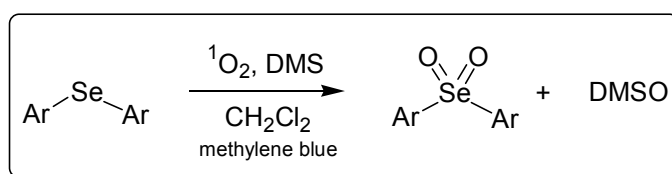
Υπόστρωμα	Ισοδύναμα DMS ανά ισοδύναμο $(\text{ArO})_3\text{P}$	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Απόδοση (%)
$(\text{PhO})_3\text{P}$	1,1	15 <sup>a</sup>	93 <sup>γ</sup>
$(p\text{-Me-PhO})_3\text{P}$	1,1	5 <sup>β</sup>	>95 <sup>δ</sup>
$(p\text{-MeO-PhO})_3\text{P}$	1,1	5 <sup>β</sup>	>95 <sup>δ</sup>
$(p\text{-Cl-PhO})_3\text{P}$	1,1	5 <sup>β</sup>	>95 <sup>δ</sup>
$(p\text{-I-PhO})_3\text{P}$	1,1	15 <sup>a</sup>	92 <sup>γ</sup>
$(p\text{-F-PhO})_3\text{P}$	1,1	5 <sup>β</sup>	>95 <sup>δ</sup>
$(m\text{-Cl-PhO})_3\text{P}$	1,1	5 <sup>β</sup>	>95 <sup>δ</sup>

<sup>a</sup> Αντίδραση της κλίμακας των 500 mgr, <sup>β</sup> Αντίδραση της κλίμακας των 10 mgr

<sup>γ</sup> Υπολογισμός με βάση το απομονωμένο προϊόν, <sup>δ</sup> Υπολογισμός με βάση το <sup>1</sup>H-NMR

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η έμμεση οξειδωση των διαρυλο σεληνιδίων, μέσω της παγιδευτικής τους δράσης, περιλαμβάνει δύο στάδια. Κατά το πρώτο, τα υποστρώματα αυτά μετατρέπονται σε σεληνοξείδια, τα οποία, όντας και τα ίδια παγιδευτικά, οξειδώνονται περαιτέρω προς τις αντίστοιχες σεληνόνες. Το γεγονός αυτό, παρότι περιπλέκει μηχανιστικά το σύστημα, δεν καθιστά αδύνατη τη χρήση της αντίδρασης αυτή για συνθετικούς σκοπούς. Η μόνη διαφορά, στην περίπτωση αυτή, είναι ότι ο αριθμός ισοδυνάμων DMS, που απαιτούνται για την πλήρη οξειδωση ενός ισοδυνάμου  $Ar_2Se$ , προς την αντίστοιχη  $Ar_2SeO_2$ , αναμένεται να είναι τουλάχιστον 2, εφόσον αυτή είναι η στοιχειομετρική αναλογία της αντίδρασης. Προκειμένου, λοιπόν, να εξακριβωθεί η ακριβής αναλογία ισοδυνάμων της αντίδρασης αυτής για τα διάφορα  $Ar_2Se$ , που φέρουν είτε ηλεκτρονιοελκτικούς είτε ηλεκτρονιοδοτικούς υποκαταστάτες στον αρωματικό τους δακτύλιο, πραγματοποιήθηκε η έμμεση οξειδωση τριών χαρακτηριστικών υποστρωμάτων, του  $Ph_2Se$ , του  $(p-MeO-Ph)_2Se$  και του  $(p-Cl-Ph)_2Se$ . Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών αναφέρονται συνοπτικά στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Έμμεση οξειδωση των διαρυλο σεληνιδίων σε σεληνόνες



Υπόστρωμα	Ισοδύναμα DMS ανά ισοδύναμο $(Ar)_2Se$	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Απόδοση (%)
$Ph_2Se$	4	10 <sup>a</sup>	>95 <sup>β</sup>
$(p-MeO-Ph)_2Se$	4	10 <sup>a</sup>	>95 <sup>β</sup>
$(p-Cl-Ph)_2Se$	4	10 <sup>a</sup>	>95 <sup>β</sup>

<sup>a</sup> Αντίδραση της κλίμακας των 10 mgr

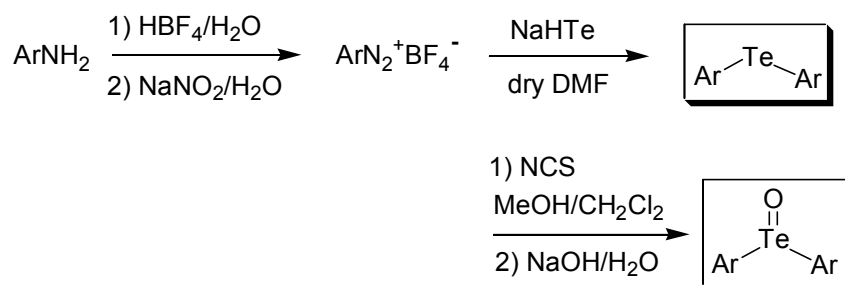
<sup>β</sup> Υπολογισμός με βάση το <sup>1</sup>H-NMR

Κάνοντας, λοιπόν, μια συνολική αποτίμηση των παραπάνω αποτελεσμάτων προκύπτει ότι η μεθοδολογία αυτή αποτελεί έναν απλό και πρωτότυπο τρόπο οξειδωσης διαρυλο σεληνοξειδίων και σεληνιδίων προς τις αντίστοιχες σεληνόνες και τριαρυλο φωσφορωδών εστέρων προς τους αντίστοιχους φωσφορικούς, ο οποίος εφαρμόζεται σε υποστρώματα που φέρουν είτε ηλεκτρονιοελκτικούς είτε ηλεκτρονιοδοτικούς υποκαταστάτες στον αρωματικό τους δακτύλιο. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλές αποδόσεις, μικρούς χρόνους αντίδρασης, καθώς και από πολύ εύκολη απομόνωση του τελικού προϊόντος, και μάλιστα σε υψηλή καθαρότητα (>97%). Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί ότι για αντιδράσεις μεγάλης κλίμακας, όπου ο χρόνος της αντίδρασης αυξάνει, είναι απαραίτητη η χρήση μεγαλύτερης ποσότητας DMS, γιατί, εξαιτίας της μεγάλης του πτητικότητας, ένα ποσοστό αυτού εξατμίζεται πριν προλάβει να φωτοξειδωθεί.

## 2.A.6 Διερεύνηση της πιθανής παγιδευτικής ικανότητας από τα διαρυλο τελλουρίδια και τελλουροξειδία

Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα διαρυλο σεληνοξειδία εμφανίζουν καλύτερη παγιδευτική δράση απ' ότι τα θειούχα ανάλογά τους, το ενδιαφέρον μας προσανατολίστηκε στο αμέσως επόμενο στοιχείο της VI ομάδας του Περιοδικού Πίνακα, το Te. Το στοιχείο αυτό, εκτός του ότι είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το Se, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία, ότι εμφανίζει αντιοξειδωτική δράση, υπό τη μορφή διαφόρων οργανοτελλουριακών ενώσεων, μιμούμενο την ενζυμική δραστηριότητα της υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης ("GPx mimics").<sup>11,21,22,25</sup>

Προκειμένου, λοιπόν, να διερευνηθεί η πιθανή παγιδευτική ικανότητα των οργανοτελλουριακών ενώσεων, αρχικά, παρασκευάστηκαν το διφαινυλο τελλουρίδιο, Ph<sub>2</sub>Te, και το δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) τελλουρίδιο, (p-MeO-Ph)<sub>2</sub>Te, καθώς και τα αντίστοιχα τελλουροξειδία (Ph<sub>2</sub>TeO και (p-MeO-Ph)<sub>2</sub>TeO), σύμφωνα με τη συνθετική πορεία του Σχήματος 25.

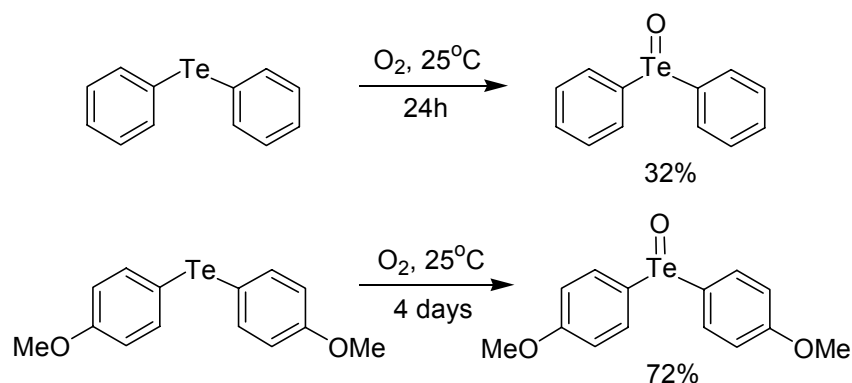


Σχήμα 25: Συνθετική πορεία παρασκευής των διαρυλο τελλουριδίων και τελλουροξειδίων.

Η πορεία αυτή, στην ουσία, είναι ίδια με αυτή που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των διαρυλο σεληνιδίων και σεληνοξειδίων, απλά το μόνο που διαφοροποιείται, είναι ότι κατά το δεύτερο στάδιο, αντί για σελήνιο, χρησιμοποιείται τελλούριο. Η αλλαγή αυτή επιφέρει μια μικρή τροποποίηση των πειραματικών συνθηκών της *in situ* αναγωγικής αντίδρασης του

μετάλλου, που πραγματοποιείται κατά το δεύτερο στάδιο, επειδή το μεταλλικό Te ανάγεται δυσκολότερα απ' το Se.<sup>64</sup>

Κατά την απομόνωση, όμως, του πρώτου εκ' των δύο τελλουριδίων που παρασκευάστηκαν, του  $\text{Ph}_2\text{Te}$ , παρατηρήθηκε ότι το υπόστρωμα αυτό είναι τόσο ισχυρό αναγωγικό που οξειδώνεται από το  $\text{O}_2$  της ατμόσφαιρας. Για παράδειγμα, μετά την παραμονή ενός αρχικά καθαρού δείγματος  $\text{Ph}_2\text{Te}$ , σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ , για περίπου 24 ώρες, σε φιάλη χωρίς αεροστεγές κλείσιμο, διαπιστώθηκε οξείδωση αυτού προς το αντίστοιχο  $\text{Ph}_2\text{TeO}$ , σε ποσοστό περίπου 32% (Σχήμα 26). Παρόμοια συμπεριφορά εμφάνισε και το  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{Te}$ , το οποίο, υπό ανάλογες συνθήκες και μετά την παρέλευση τεσσάρων ημερών, υπέστη οξείδωση σε ποσοστό περίπου 72% (Σχήμα 26). Όπως είναι λογικό, οι παρατηρήσεις αυτές καθιστούν τα  $\text{Ar}_2\text{Te}$  ακατάλληλα για τη χρήση τους ως παγιδευτικά, εφόσον αποδεικνύουν ότι τα υποστρώματα αυτά οξειδώνονται, κατά την παραμονή τους, από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Αντίθετα, η αντίδραση του  $\text{Ph}_2\text{Te}$  με το  $^1\text{O}_2$  κατέληξε σε ένα εξαιρετικά πολύπλοκο μίγμα προϊόντων, χωρίς να καταστεί δυνατός ο προσδιορισμός τους.

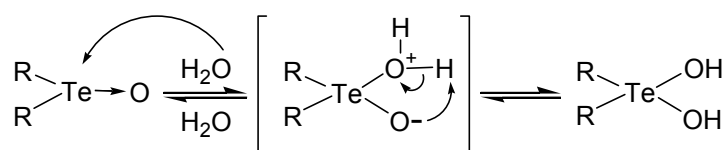


Σχήμα 26: Οξείδωση των διαφυλο τελλουριδίων από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας.

Όσον αφορά τα  $\text{Ar}_2\text{TeO}$ , κατά την απομόνωση του  $\text{Ph}_2\text{TeO}$ , παρατηρήθηκε ότι όταν η απομάκρυνση της  $\text{MeOH}$ , που είναι ο ένας εκ των δύο διαλυτών της αντίδρασης οξείδωσης των  $\text{Ar}_2\text{Te}$  δεν ήταν πλήρης, στα  $^1\text{H}$ -

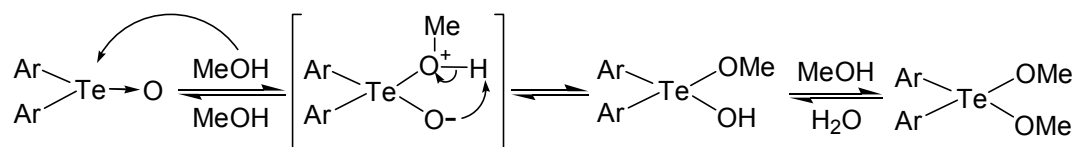
NMR φάσματα, εκτός από τις αναμενόμενες κορυφές του τελικού προϊόντος, υπήρχε και μια άλλη ομάδα κορυφών, ανάλογες με αυτές του  $\text{Rh}_2\text{TeO}$ , οι οποίες βρίσκονταν σε υψηλότερα πεδία και ήταν σχετικά ευρείες. Ταυτόχρονα, δίπλα από την χαρακτηριστική κορυφή της  $\text{MeOH}$ , εμφανιζόταν μία επιπλέον απλή κορυφή στα περίπου 3,47 ppm. Ωστόσο, πλήρης απομάκρυνση των διαλυτών, καθώς και της υγρασίας, οδηγούσε στην εξαφάνιση των κορυφών αυτών.

Στη βιβλιογραφία ήταν ήδη γνωστό ότι η απομόνωση των τελλουροξειδίων παρουσιάζει κάποιες δυσκολίες, εξαιτίας της εύκολης ενυδάτωσης των ενώσεων αυτών. Πιο συγκεκριμένα, είχε αναφερθεί ότι οι αντιδράσεις ενυδάτωσης των τελλουροξειδίων εμφανίζουν σταθερές ισορροπίας  $K_{\text{eq}} = 10\text{--}100$  (για  $[\text{H}_2\text{O}] = 55 \text{ M}$ ) και σταθερές ταχύτητας  $k$  της τάξεως των  $10^3 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ .<sup>67</sup> Οι υψηλές αυτές τιμές υποδηλώνουν ότι, παρουσία νερού, ευνοείται κατά πολύ η ενυδατωμένη, έναντι της μη ενυδατωμένης μορφής, των ενώσεων αυτών. Ο λόγος που η αντίδραση αυτή υφίσταται μόνο στα τελλουροξείδια και όχι στα σεληνοξείδια, οφείλεται στο ότι ο δεσμός  $\text{Te-O}$  είναι περισσότερο πολωμένος απ' ό,τι ο δεσμός  $\text{Se-O}$ , εξαιτίας της μεγαλύτερης ηλεκτροθετικότητας του  $\text{Te}$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το  $\text{Te}$ , στις ενώσεις αυτές, να αποτελεί ένα τόσο ισχυρό ηλεκτρονιόφιλο κέντρο, που προσβάλλεται ακόμα και από ασθενή πυρηνόφιλα, όπως το  $\text{H}_2\text{O}$  (Σχήμα 27).



Σχήμα 27: Ισορροπία μεταξύ κανονικής και ενυδατωμένης μορφής των τελλουροξειδίων.

Επομένως, προκύπτει το συμπέρασμα ότι παρουσία μεθανόλης σχηματίζεται το διμεθοξυ διφαινυλο τελλουράνιο (Σχήμα 28), γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από πρόσφατη βιβλιογραφική αναφορά.<sup>25</sup>



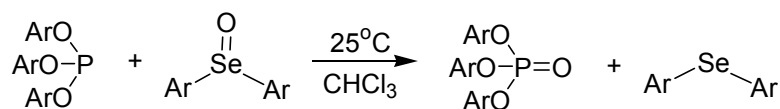
Σχήμα 28: Αντίδραση προσθήκης της MeOH στα διαφυλο τελλουροξείδια.

Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και κατά την απομόνωση του (p-MeO-Ph)<sub>2</sub>TeO. Όμως, ξήρανση των ουσιών σε αντλία υψηλού κενού έδωσε τα καθαρά τελλουροξείδια, με αποβολή MeOH. Ωστόσο, φωτοξείδωση του διμεθυλο σουλφιδίου (DMS), παρουσία, τόσο Ph<sub>2</sub>TeO, όσο και (p-MeO-Ph)<sub>2</sub>TeO, οδήγησε, και στις δύο περιπτώσεις, σ' ένα εξαιρετικά πολύπλοκο μίγμα προϊόντων, του οποίου ο προσδιορισμός δεν κατέστη δυνατός. Έτσι, προέκυψε το συμπέρασμα ότι τα διαφυλο τελλουροξείδια, όπως και τα αντίστοιχα τελλουρίδια, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως παγιδευτικά των ενδιάμεσων της φωτοξείδωσης των διαφυλο σουλφιδίων.

## ΕΝΟΤΗΤΑ Β

### 2.Β.1 Μελέτη της αντίδρασης μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από $\text{Ar}_2\text{SeO}$ σε $(\text{ArO})_3\text{P}^{62}$

Όπως προαναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1, κατά την προσπάθεια συναγωνισμού του  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  με τον  $(\text{PhO})_3\text{P}$ , ως προς την ικανότητά τους να παγιδεύουν τα ενδιάμεσα της φωτοξείδωσης του DMS, διαπιστώθηκε ότι πραγματοποιείται αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  στον  $(\text{PhO})_3\text{P}$ . Ανάμιξη του  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ , καθώς και των  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ ,  $(p\text{-Me-Ph})_2\text{SeO}$  και  $(p\text{-Cl-Ph})_2\text{SeO}$ , με διάφορους άλλους παρα- και μετα-υποκατεστημένους τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες, που έφεραν στον αρωματικό τους δακτύλιο είτε ηλεκτρονιοδοτικούς, είτε ηλεκτρονιοελκτικούς υποκαταστάτες, έδωσε ακριβώς τα ίδια αποτελέσματα. Αντίθετα, οι τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες, όπως για παράδειγμα ο  $(\text{EtO})_3\text{P}$ , δεν πραγματοποιούν την αντίδραση αυτή, ακόμα και μετά την παρέλευση 48 ωρών. Ανάλογη αδράνεια, ως προς τους τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες, εμφάνισαν και οι διαρυλο σεληνόνες (π.χ.  $\text{Ph}_2\text{SeO}_2$ ), καθώς επίσης και τα διαρυλο σουλφοξειδία (π.χ.  $\text{Ph}_2\text{SO}$ ). Επομένως, πρόκειται για μια πολύ εκλεκτική αντίδραση, που πραγματοποιείται μόνο μεταξύ διαρυλο σεληνοξειδίων και τριαρυλο φωσφορωδών εστέρων (Σχήμα 29). Η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου, σε διαλύτη  $\text{CHCl}_3$ , και ο χρόνος ολοκλήρωσής της κυμαίνεται από 10 min έως 2 h, ανάλογα με τη φύση των υποκαταστατών στους αρωματικούς δακτυλίους των δύο αντιδρώντων.

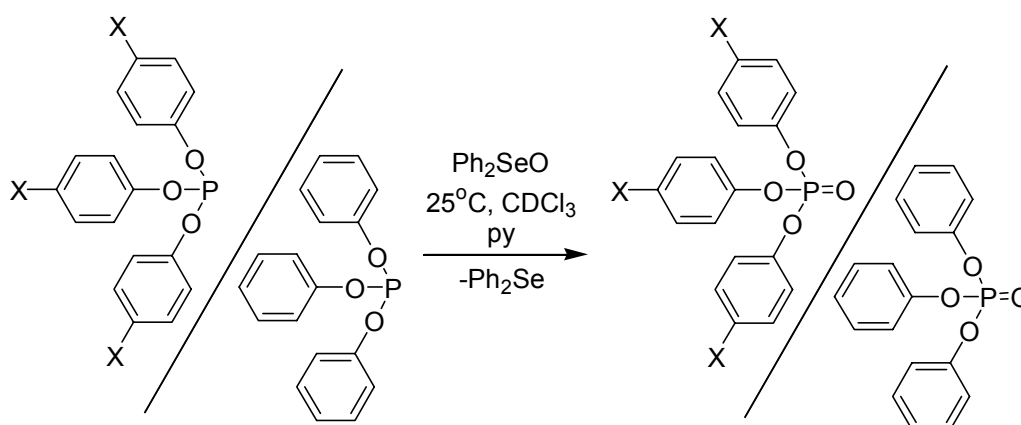


Σχήμα 29: Εκλεκτική αναγωγή των διαρυλο σεληνοξειδίων,  $\text{Ar}_2\text{SeO}$ , σε σεληνίδια, από τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες,  $(\text{ArO})_3\text{P}$ .



Στη βιβλιογραφία, ήταν ήδη γνωστές πολλές ανόργανες ενώσεις του φωσφόρου, όπως  $P_2I_4$ ,<sup>68</sup>  $PI_3$ ,<sup>69</sup>  $P_4S_{10}$ <sup>70</sup> και  $PSBr_3$ ,<sup>71</sup> που ανάγουν, πολύ αποδοτικά, μια ποικιλία ενώσεων, όπως σουλφοξειδία, σεληνοξειδία, αμινο Ν-οξειδία, οξιμες και νιτρο ενώσεις, με ανάλογο τρόπο. Αντίθετα, όμως, η χρήση οργανικών ενώσεων του φωσφόρου για την αποξυγόνωση σεληνοξειδίων σε σεληνίδια, ήταν πολύ περιορισμένη. Η πιο σχετική αναφορά, είχε γίνει από τους Mikołajczyk και Luckzak,<sup>72</sup> και αφορούσε την οξειδωση οργανικών ενώσεων του P(III), από το διμεθυλο σεληνοξειδίο. Μάλιστα, στην περίπτωση αυτή, είχε προταθεί ότι ο μηχανισμός περιλαμβάνει πυρηνόφιλη προσβολή του φωσφόρου στο άτομο του σεληνίου, σχηματίζοντας ένα τριμελές κυκλικό ενδιάμεσο, το οποίο στη συνέχεια διασπάται προς τα αντίστοιχα προϊόντα. Επίσης, σ' ένα πιο εξειδικευμένο παράδειγμα, είχε αναφερθεί η αναγωγή ενός ασταθούς μονοξειδωμένου δισεληνιδίου, προς δισεληνίδιο, από τριμεθυλο φωσφορώδη εστέρα,  $(MeO)_3P$ .<sup>73</sup> Επιπλέον, για την αναγωγή σεληνοξειδίων σε σεληνίδια, εκτός από ενώσεις του φωσφόρου, έχουν αναφερθεί και διάφορα άλλα αντιδραστήρια, όπως ασκορβικό νάτριο,<sup>74</sup> διοξειδίο της θειουρίας,<sup>75</sup> βορίδιο του νικελίου,<sup>76</sup> ενώσεις του Os(VI),<sup>77</sup> καθώς και ένα σύμπλοκο του τιτανοκενίου.<sup>78</sup>

Προκειμένου να μελετηθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης αποξυγόνωσης των διαρυλο σεληνοξειδίων από τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες, πραγματοποιήθηκαν κινητικές Hammett, μεταβάλλοντας την ηλεκτρονική πυκνότητα των αρυλο υποκαταστατών, τόσο στα  $Ar_2SeO$ , όσο και στους  $(ArO)_3P$ . Τα πρώτα κινητικά πειράματα αφορούσαν το συναγωνισμό του  $(PhO)_3P$  με πέντε παρα-υποκατεστημένους τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες,  $(p-X-PhO)_3P$ , ως προς την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το  $Ph_2SeO$  (Σχήμα 30).



Σχήμα 30: Συναγωνισμός των  $(p\text{-X-PhO})_3\text{P}$  με τον  $(\text{PhO})_3\text{P}$ , ως προς την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ .

Επειδή, όμως, τόσο οι δύο συναγωνιζόμενοι  $(\text{ArO})_3\text{P}$ , όσο και οι δύο εξ αυτών παραγόμενοι  $(\text{ArO})_3\text{PO}$ , εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές τους απορροφήσεις στην αρωματική περιοχή των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$ , ο προσδιορισμός της μεταξύ τους αναλογίας καθίσταται δύσκολος. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκε η αποσυζευγμένη από πρωτόνια φασματοσκοπία  $^{31}\text{P-NMR}$ . Τα άτομα φωσφόρου των  $(\text{ArO})_3\text{P}$  εμφανίζουν ευδιάκριτες απορροφήσεις, υπό τη μορφή απλών κορυφών, στην περιοχή 127-130 ppm, ενώ τα αντίστοιχα άτομα των  $(\text{ArO})_3\text{PO}$  εμφανίζονται επίσης ως απλές κορυφές στην περιοχή από -15 έως -18 ppm. Επιπλέον, προκειμένου οι ολοκληρώσεις των κορυφών να αντιστοιχούν απόλυτα στον αριθμό των πυρήνων φωσφόρου που τις προκαλούν, ο χρόνος αναμονής μεταξύ δύο συνεχόμενων παλμών (relaxation delay), τέθηκε στα 25 sec.

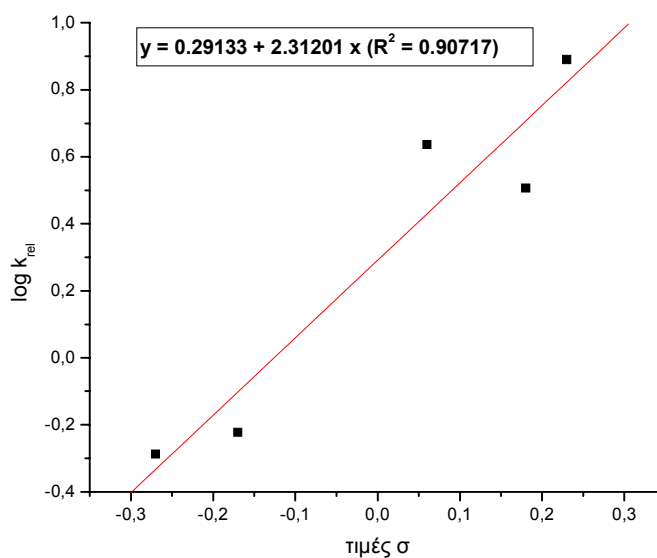
Ένα τυπικό παράδειγμα μιας τέτοιας συναγωνιστικής αντίδρασης περιλαμβάνει, αρχικά, την παρασκευή ενός περίπου ισομοριακού μίγματος του  $(\text{PhO})_3\text{P}$  με έναν  $(p\text{-X-PhO})_3\text{P}$  σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ , παρουσία 1,0 ml πυριδίνης. Η ύπαρξη της πυριδίνης, στα δείγματα αυτά, αποτρέπει την αργή υδρόλυση που υφίστανται οι  $(\text{ArO})_3\text{P}$ , εξαιτίας των όξινων προσμίξεων του  $\text{CDCl}_3$ . Η αναλογία του μίγματος προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία  $^{31}\text{P-NMR}$ . Κατόπιν, στο μίγμα αυτό προστέθηκε, σε θερμοκρασία δωματίου και υπό συνεχή ανάδευση, η ποσότητα του  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  και μετά την παρέλευση περίπου 30 min, καταγράφηκε

το  $^{31}\text{P}$ -NMR φάσμα του προϊόντος μίγματος, απ' το οποίο προσδιορίζεται το ποσοστό μετατροπής των δύο  $(\text{ArO})_3\text{P}$ , καθώς και το ποσοστό σχηματισμού των δύο  $(\text{ArO})_3\text{PO}$ . Έτσι, με βάση τα ποσοστά αυτά υπολογίζεται ο σχετικός λόγος των δύο σταθερών ταχύτητας ( $k_X/k_H$ ), για τις αντιδράσεις, του (p-X-PhO) $_3\text{P}$  με το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  και του  $(\text{PhO})_3\text{P}$  με το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ , αντίστοιχα, ο οποίος στην ουσία αποτελεί και το  $k_{\text{relative}}$  που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των διαγραμμάτων Hammett.

Τα κινητικά δεδομένα, που προέκυψαν από την πρώτη σειρά συναγωνιστικών πειραμάτων (Σχήμα 30), αναφέρονται στον Πίνακα 5, ενώ το αντίστοιχο διάγραμμα Hammett είναι το Διάγραμμα 1.

Πίνακας 5

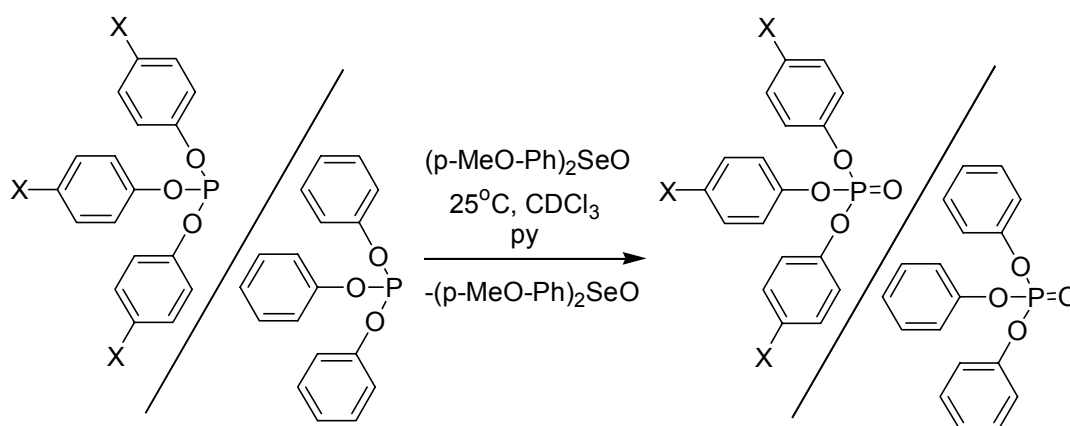
X	Τιμές $\sigma$	$k_X/k_H$	$\text{Log}(k_X/k_H)$
MeO	-0,27	0,517	-0,287
Me	-0,17	0,599	-0,222
F	0,06	4,340	0,637
I	0,18	3,300	0,507
Cl	0,23	7,780	0,891



Διάγραμμα 1: Διάγραμμα Hammett της αντίδρασης των τριαρυλο φωσφορωδών εστέρων,  $(\text{ArO})_3\text{P}$ , με το διφαινυλο σεληνοξείδιο,  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ .

Η κλίση της ευθείας του διαγράμματος Hammett βρέθηκε ότι είναι θετική, με τιμή  $\rho=+2.3$  ( $R^2=0.907$ ). Το αποτέλεσμα αυτό, εκ πρώτης όψεως, υποδηλώνει ότι, στο καθορίζον την ταχύτητα στάδιο της αντίδρασης το άτομο του φωσφόρου δρα ως ηλεκτρονιόφιλο.

Αντίθετα, όμως, κατά το συναγωνισμό των  $(ArO)_3P$  στην αντίδραση αποξυγόνωσης του  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$  (Σχήμα 31), βρέθηκαν τα ακριβώς αντίστροφα αποτελέσματα. Για παράδειγμα, ενώ στην αντίδραση με το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ ,  $k_{Cl}/k_H= 7.8 \pm 0.3$ , με το  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$   $k_{Cl}/k_H= 0.24 \pm 0.02$ . Αντίστοιχα, για την αντίδραση με το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$   $k_{MeO}/k_H= 0.52 \pm 0.04$ , ενώ με το  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ ,  $k_{MeO}/k_H= 2.19 \pm 0.06$ .

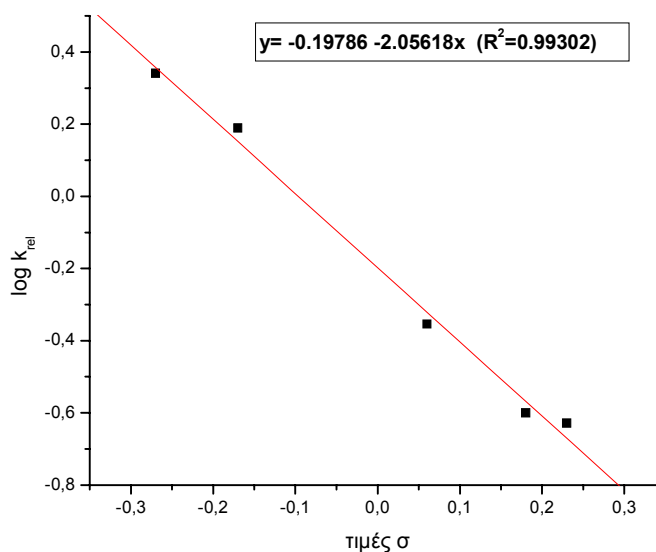


Σχήμα 31: Συναγωνισμός των  $(p\text{-X-Ph})_3P$  με τον  $(\text{Ph})_3P$ , ως προς την αντίδραση μεταφοράς οξυγόνου από το  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ .

Τα αποτελέσματα της δεύτερης σειράς συναγωνιστικών πειραμάτων (Σχήμα 31), συνοψίζονται στον Πίνακα 6, ενώ το διάγραμμα Hammett, που κατασκευάστηκε βάση αυτών, είναι το Διάγραμμα 2.

Πίνακας 6

X	Τιμές σ	$k_x/k_H$	$\text{Log}(k_x/k_H)$
MeO	-0,27	2,190	0,341
Me	-0,17	1,550	0,190
F	0,06	0,442	-0,354
I	0,18	0,250	-0,600
Cl	0,23	0,235	-0,628

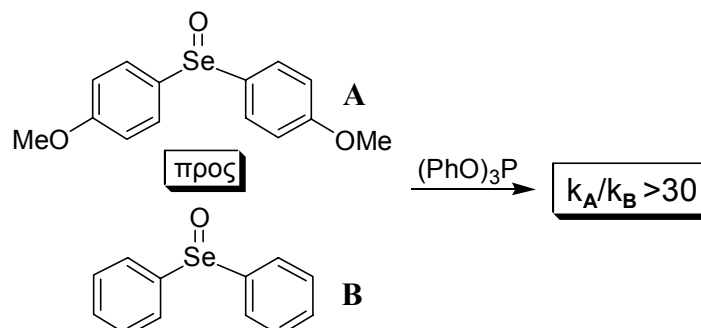


Διάγραμμα 2: Διάγραμμα Hammett της αντίδρασης των τριαρυλο φωσφορωδών εστέρων,  $(\text{ArO})_3\text{P}$ , με το δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) σεληνοξείδιο,  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ .

Το γεγονός ότι η ευθεία του νέου διαγράμματος Hammett (Διάγραμμα 2) εμφανίζει αρνητική κλίση με τιμή  $\rho = -2.0$  ( $R^2 = 0.993$ ), υποδηλώνει ότι, σε αντίθεση με την προηγούμενη περίπτωση, κατά την αντίδραση αποξυγόνωσης του  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ , το άτομο του φωσφόρου δρα ως πυρηνόφιλο.

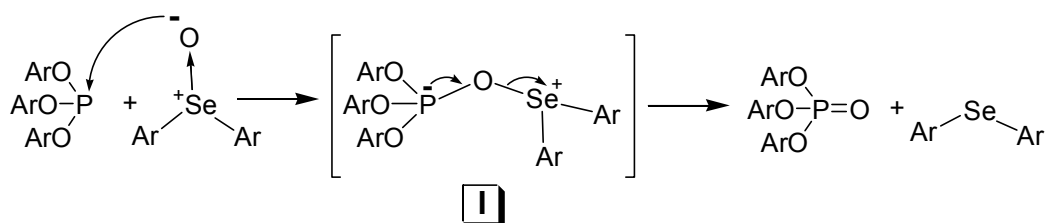
Εκτός, όμως, από τις παραπάνω κινητικές Hammett, πραγματοποιήθηκε και ο κινητικός συναγωνισμός μεταξύ του  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  και του  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ , ως προς την αντίδραση αποξυγόνωσής τους από τον  $(\text{PhO})_3\text{P}$ , ο οποίος έδειξε ότι το  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$  αντιδρά περισσότερο από 30 φορές ταχύτερα απ' ότι το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  (Σχήμα 32). Το πείραμα αυτό επιτεύχθηκε πραγματοποιώντας τις

δύο αντιδράσεις ανεξάρτητα, διότι ο άμεσος συναγωνισμός δύο διαφυλο σεληνοξειδίων είναι αδύνατος, εξαιτίας της μεταφοράς ατόμου οξυγόνου που παρατηρείται μεταξύ ενός σεληνοξειδίου και ενός σεληνιδίου (Σχήμα 23).



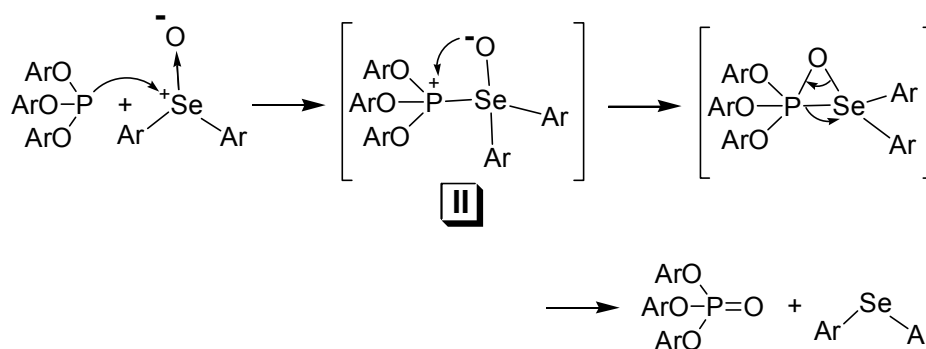
Σχήμα 32: Συναγωνισμός του  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$  (A) με το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  (B), ως προς την αντίδρασή τους με τον  $(\text{PhO})_3\text{P}$ .

Με βάση, λοιπόν, το πρώτο διάγραμμα Hammett (Διάγραμμα 1), και τα αποτελέσματα του συναγωνιστικού πειράματος του Σχήματος 32, προκύπτει ότι, κατά την αντίδραση του  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  με τους  $(\text{ArO})_3\text{P}$ , οι  $(\text{ArO})_3\text{P}$  δρουν ως ηλεκτρονιόφιλα, και το άτομο οξυγόνου του σεληνοξειδίου ως πυρηνόφιλο. Πιο αναλυτικά, ο μηχανισμός της συγκεκριμένης αντίδρασης φαίνεται ότι περιλαμβάνει ένα αργό πρώτο στάδιο, κατά το οποίο το μερικώς αρνητικά φορτισμένο άτομο οξυγόνου του σεληνοξειδίου πραγματοποιεί μια πυρηνόφιλη προσβολή στο άτομο φωσφόρου του εστέρα, σχηματίζοντας το υπερσθενές ενδιάμεσο **I**. Στη συνέχεια, το ασταθές ενδιάμεσο **I** διασπάται, ταχύτατα, παρέχοντας τα δύο επιθυμητά προϊόντα (Σχήμα 33).



Σχήμα 33: Πιθανός μηχανισμός της αντίδρασης αποξυγόνωσης των  $\text{Ar}_2\text{SeO}$ , μέσω πυρηνόφιλης προσβολής του ατόμου οξυγόνου στον P του  $(\text{ArO})_3\text{P}$ .

Αντίθετα, όμως, η κλίση του διαγράμματος Hammett για την αντίδραση αποξυγόνωσης του  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$  (Διάγραμμα 2), υποδηλώνει ότι οι  $(\text{ArO})_3\text{P}$  δρουν ως πυρηνόφιλα στο καθορίζον την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο. Ένας πιθανός μηχανισμός που θα μπορούσε να προταθεί, για την συγκεκριμένη περίπτωση, είναι αυτός του Σχήματος 34, σύμφωνα με τον οποίο, κατά το πρώτο αργό στάδιο της αντίδρασης, το θετικά φορτισμένο άτομο σεληνίου, του σεληνοξειδίου, υφίσταται πυρηνόφιλη προσβολή από το άτομο του φωσφόρου, σχηματίζοντας το υπερσθενές ενδιάμεσο **II**. Κατόπιν, το ενδιάμεσο **II** μετατρέπεται ταχύτατα σ' ένα τριμελές κυκλικό ενδιάμεσο, το οποίο τελικά διασπάται προς τα αντίστοιχα προϊόντα.

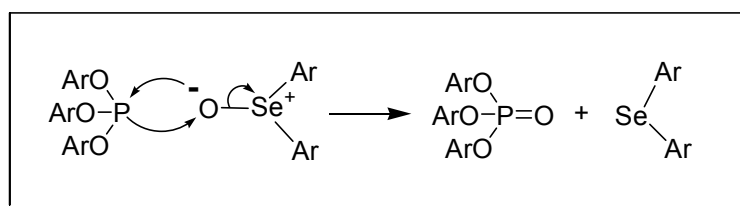


Σχήμα 34: Πιθανός μηχανισμός της αντίδρασης αποξυγόνωσης των  $\text{Ar}_2\text{SeO}$ , μέσω πυρηνόφιλης προσβολής του P στο άτομο Se.

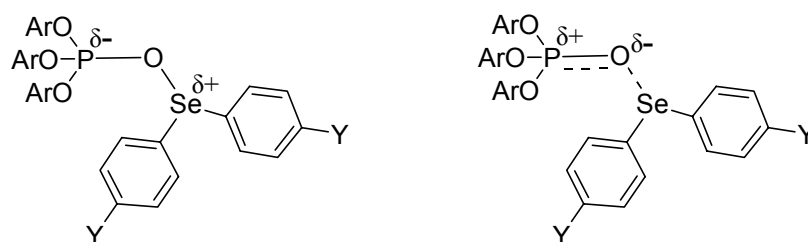
Ωστόσο, ο μηχανισμός του Σχήματος 34 είναι απίθανο να συμβαίνει, διότι, ελέγχοντας τις δομές συντονισμού στο μόριο του  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$  (Σχήμα 19), προκύπτει ότι το άτομο σεληνίου του είναι, σαφώς, λιγότερο ηλεκτρονιόφιλο, απ' ό,τι το αντίστοιχο του  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ , ενώ, ταυτόχρονα, το άτομο οξυγόνου του αναμένεται να δρα ως ισχυρότερο πυρηνόφιλο, απ' ό,τι το οξυγόνο του  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ . Επομένως, είναι πολύ πιο λογικό το οξυγόνο του  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$  να δρα ως πυρηνόφιλο, κατά την αντίδρασή του με τους  $(\text{ArO})_3\text{P}$ , σχηματίζοντας το ενδιάμεσο **I** (Σχήμα 33), γεγονός που δεν συμβαδίζει με την κινητική Hammett του Διαγράμματος 2.

Το μόνο μηχανιστικό σενάριο που μπορεί να ερμηνεύσει, τόσο την παρατηρούμενη δραματική αλλαγή των κινητικών Hammett, όσο και το

αποτέλεσμα του συναγωνιστικού πειράματος του Σχήματος 32, είναι ο σύγχρονος μηχανισμός που παρατίθεται στο Σχήμα 35.



Μεταβατική κατάσταση για Y = H    Μεταβατική κατάσταση για Y = OMe



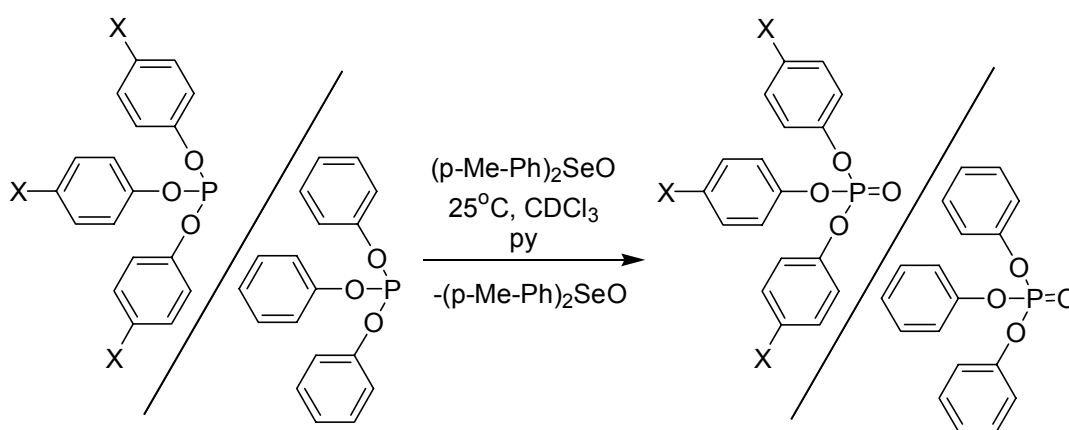
Σχήμα 35: Προτεινόμενος σύγχρονος μηχανισμός για την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από τα διαρυλο σεληνοξείδια,  $\text{Ar}_2\text{SeO}$ , στους τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες,  $(\text{ArO})_3\text{P}$ .

Σύμφωνα, λοιπόν, με τον σύγχρονο αυτό μηχανισμό, η αντίδραση μεταφοράς οξυγόνου, τόσο για το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ , όσο και για το  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ , πραγματοποιείται σ' ένα μόνο στάδιο, ξεκινώντας με πυρηνόφιλη προσβολή του ατόμου O του σεληνοξειδίου στο άτομο P του  $(\text{ArO})_3\text{P}$ . Ωστόσο, υπάρχει μια λεπτή διαφορά μεταξύ των δύο αντίστοιχων μεταβατικών καταστάσεων. Στη μεταβατική κατάσταση της αντίδρασης αποξυγόνωσης του  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ , ο δεσμός O-Se έχει διασπαστεί μερικώς, ενώ ταυτόχρονα το άτομο του οξυγόνου έχει σχηματίσει έναν πλήρη σ-δεσμό και ελάχιστα έναν μερικό π-δεσμό με το άτομο του φωσφόρου. Έτσι, ο φωσφόρος φέρει ένα μερικώς αρνητικό φορτίο ( $\delta^-$ ) και το σελήνιο ένα μερικώς θετικό φορτίο ( $\delta^+$ ), γεγονός που βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με το αποτέλεσμα της πρώτης κινητικής Hammett ( $\rho = +2.3$ ). Στην περίπτωση, όμως, του  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ , επειδή το διαρυλο σεληνυλικό τμήμα είναι καλύτερη αποχωρούσα ομάδα, εξαιτίας των δομών συντονισμού που σταθεροποιούν το θετικό φορτίο στο άτομο του Se, η μεταβατική κατάσταση είναι λίγο διαφορετική. Ο δεσμός O-Se έχει σχεδόν



πλήρως διασπαστεί, ενώ ο π-δεσμός μεταξύ φωσφόρου και οξυγόνου έχει αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό, με αποτέλεσμα το άτομο του φωσφόρου να φέρει, πλέον, ένα μερικώς θετικό φορτίο ( $\delta^+$ ), γεγονός που ερμηνεύει την αρνητική κλίση της ευθείας του δεύτερου διαγράμματος Hammett ( $\rho=-2.0$ ). Επομένως, ο σύγχρονος αυτός μηχανισμός, με τη μικρή διαφοροποίηση των δύο μεταβατικών καταστάσεων (early για την περίπτωση του διφαινυλοσεληνοξειδίου και late για την περίπτωση του δις(παρα-μεθοξυφαινυλο)σεληνοξειδίου) συμφωνεί απόλυτα, με τα αποτελέσματα των δύο κινητικών Hammett, καθώς και με το γεγονός ότι το  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$  είναι πολύ πιο δραστικό συγκρινόμενο με το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ .

Ωστόσο, πραγματοποιήθηκε και μια τρίτη σειρά συναγωνιστικών πειραμάτων, αυτή τη φορά για την αντίδραση αναγωγής του δις(παρα-μεθυλοφαινυλο)σεληνοξειδίου (Σχήμα 36), προκειμένου να εξακριβωθεί το κατά πόσο τα αποτελέσματα αυτά θα συμφωνούν με τον προαναφερθέντα μηχανισμό.

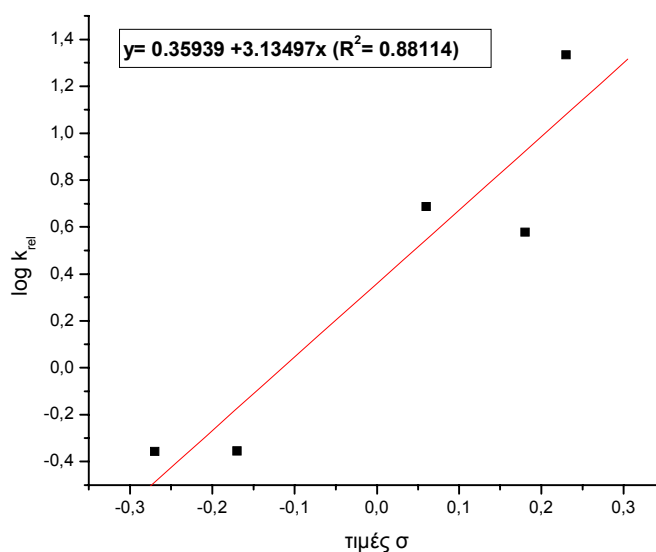


Σχήμα 36: Συναγωνισμός των  $(p\text{-X-PhO})_3\text{P}$  με τον  $(\text{PhO})_3\text{P}$ , ως προς την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το  $(p\text{-Me-Ph})_2\text{SeO}$ .

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στον Πίνακα 7, ενώ το αντίστοιχο διάγραμμα Hammett είναι το Διάγραμμα 3.

Πίνακας 7

X	Τιμές σ	$k_x/k_H$	$\text{Log}(k_x/k_H)$
MeO	-0,27	0,440	-0,356
Me	-0,17	0,442	-0,354
F	0,06	4,881	0,688
I	0,18	3,792	0,579
Cl	0,23	21,57	1,334



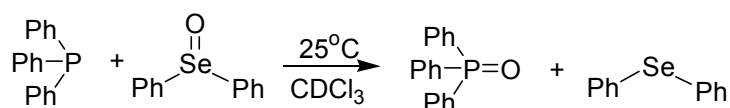
Διάγραμμα 3: Διάγραμμα Hammett της αντίδρασης των τριαρυλο φωσφορωδών εστέρων,  $(\text{ArO})_3\text{P}$ , με το δις(παρα-μεθυλοφαινυλο) σεληνοξείδιο,  $(p\text{-Me-Ph})_2\text{SeO}$ .

Η θετική κλίση της ευθείας του διαγράμματος Hammett, με τιμή  $\rho = +3.13$  ( $R^2 = 0.88114$ ), συμφωνεί με τον παραπάνω προτεινόμενο σύγχρονο μηχανισμό (Σχήμα 35), εφόσον υποδηλώνει ότι η μεταβατική κατάσταση στην περίπτωση του  $(p\text{-Me-Ph})_2\text{SeO}$  είναι ανάλογη με αυτή του  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  (early transition state). Το αποτέλεσμα αυτό είναι απόλυτα λογικό, διότι η μεθυλομάδα, ως ένας ασθενής σ-ηλεκτρονιοδοτικός υποκαταστάτης, δεν συνεισφέρει ισχυρά στην σταθεροποίηση του θετικού φορτίου, που φέρει το άτομο σεληνίου στη μεταβατική κατάσταση, και επομένως δεν καθιστά το διαρυλο σεληνυλικό τμήμα ιδιαίτερα καλή αποχωρούσα ομάδα.

Το σύνολο, λοιπόν, των προαναφερθέντων πειραματικών δεδομένων αποκλείουν το μηχανισμό που είχε προταθεί παλιότερα, από τους Mikołajczyk και Luckzak, ο οποίος περιλαμβάνει πυρηνόφιλη προσβολή του φωσφόρου στο άτομο σεληνίου.<sup>72</sup> Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι το παράδειγμα αυτό είναι το πρώτο στη βιβλιογραφία, όπου το πρόσημο της παραμέτρου  $\rho$  ενός διαγράμματος Hammett, αναστρέφεται πλήρως, χωρίς να υφίσταται σημαντική αλλαγή ο μηχανισμός της αντίδρασης.

## 2.B.2 Μελέτη της αντίδρασης μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από διαρυλο σεληνοξειδία σε τριαρυλο φωσφίνες

Είχε αναφερθεί παλιότερα, στη βιβλιογραφία, ότι η αντίδραση αποξυγόνωσης των διαρυλο σεληνοξειδίων, προς τα αντίστοιχα σεληνίδια, και συγκεκριμένα του (p-MeO-Ph)<sub>2</sub>SeO, πραγματοποιείται και από μία άλλη ένωση του P(III), την τριφαινυλο φωσφίνη, Ph<sub>3</sub>P.<sup>79</sup> Ανάμιξη της τριφαινυλο φωσφίνης με διφαινυλο σεληνοξειδίο, Ph<sub>2</sub>SeO, σε θερμοκρασία δωματίου και σε διαλύτη CDCl<sub>3</sub>, επιβεβαίωσε αυτή την αντίδραση, εφόσον παρατηρήθηκε ταχύτατη μεταφορά ατόμου οξυγόνου από το Ph<sub>2</sub>SeO στην Ph<sub>3</sub>P (Σχήμα 37).

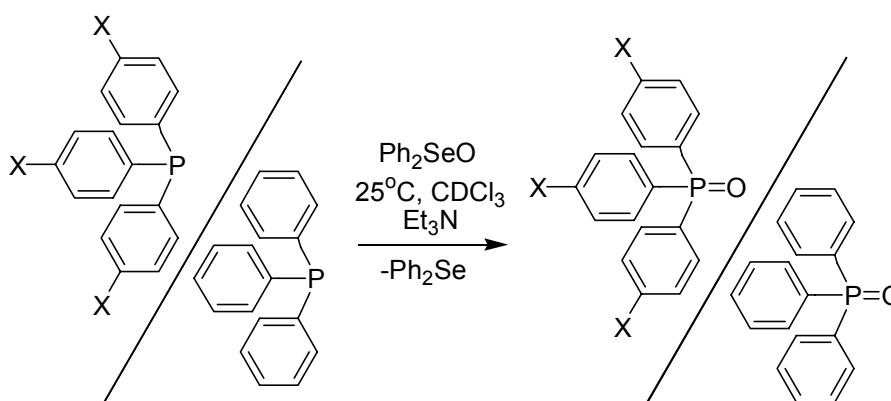


Σχήμα 37: Αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το διφαινυλο σεληνοξειδίο, Ph<sub>2</sub>SeO, στην τριφαινυλο φωσφίνη, Ph<sub>3</sub>P.

Προκειμένου, λοιπόν, να μελετηθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν κινητικές Hammett, μεταβάλλοντας την ηλεκτρονική πυκνότητα των αρυλο υποκαταστατών, τόσο στις Ar<sub>3</sub>P, όσο και στα Ar<sub>2</sub>SeO. Επειδή, όμως, η αντίδραση αναγωγής των διαρυλο σεληνοξειδίων από τις τριαρυλο φωσφίνες είναι ταχύτατη, έπρεπε με κάποιον τρόπο να επιβραδυνθεί, έτσι ώστε τα αποτελέσματα των κινητικών Hammett να είναι αξιόπιστα. Παρατηρήσαμε ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας Et<sub>3</sub>N, σε CDCl<sub>3</sub>, προκάλεσε μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης αποξυγόνωσης, χωρίς ωστόσο να διερευνηθούν τα αίτια, οπότε έγινε χρήση της βάσης αυτής κατά την πραγματοποίηση των κινητικών Hammett με φωσφίνες. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την πραγματοποίηση των συναγωνιστικών αυτών πειραμάτων είναι η ίδια που αναπτύχθηκε και στην περίπτωση των τριαρυλο φωσφορωδών εστέρων. Το ποσοστό μετατροπής των φωσφινών, καθώς και το ποσοστό σχηματισμού των παραγόμενων φωσφινοξειδίων, προσδιορίστηκε και πάλι, μέσω της φασματοσκοπίας <sup>31</sup>P-NMR. Στην περίπτωση αυτή, οι

τριαρυλο φωσφίνες απορροφούν στην περιοχή από  $-10$  έως  $0$  ppm, ενώ τα τριαρυλο φωσφινόξειδια από  $26$  έως  $32$  ppm.

Τα πρώτα κινητικά πειράματα, που πραγματοποιήθηκαν, αφορούσαν την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ , στις  $\text{Ar}_3\text{P}$  (Σχήμα 38).

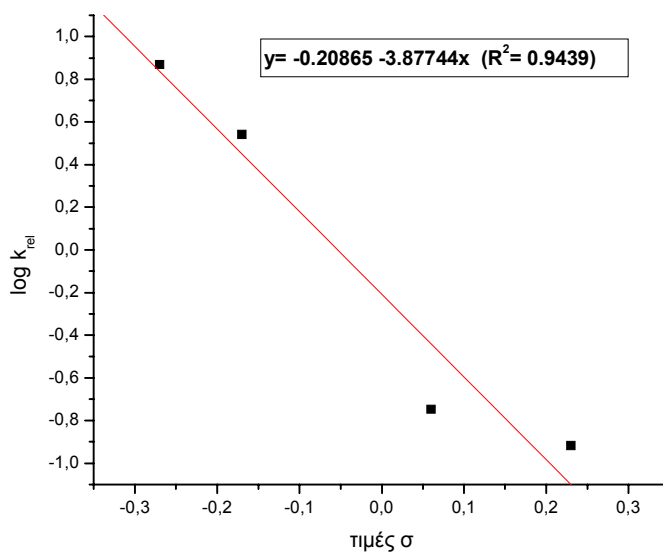


Σχήμα 38: Συναγωνισμός των  $(p\text{-X-Ph})_3\text{P}$  με την  $\text{Ph}_3\text{P}$ , ως προς την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ .

Τα αποτελέσματα των κινητικών αυτών πειραμάτων παρατίθενται συνοπτικά στον Πίνακα 8, ενώ το αντίστοιχο διάγραμμα Hammett είναι το Διάγραμμα 4.

Πίνακας 8

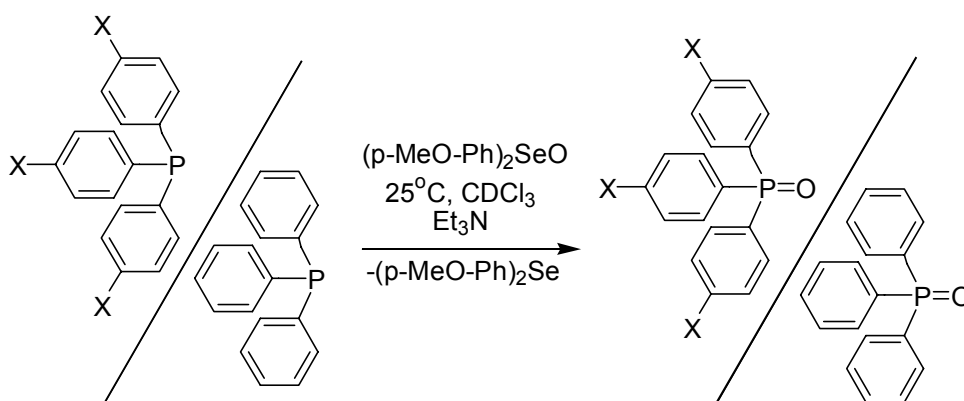
X	Τιμές $\sigma$	$k_x/k_H$	$\text{Log}(k_x/k_H)$
MeO	-0,27	7,392	0,869
Me	-0,17	3,483	0,542
F	0,06	0,179	-0,747
Cl	0,23	0,121	-0,917



Διάγραμμα 4: Διάγραμμα Hammett της αντίδρασης των τριαρυλο φωσφινών,  $Ar_3P$ , με το διφαινυλο σεληνοξείδιο,  $Ph_2SeO$ .

Η κλίση της ευθείας του διαγράμματος Hammett βρέθηκε αρνητική, με τιμή  $\rho = -3.88$  ( $R^2 = 0.944$ ). Το αποτέλεσμα αυτό εκ πρώτης όψεως υποδηλώνει ότι, στο καθορίζον τη ταχύτητα στάδιο της αντίδρασης, η ηλεκτρονική πυκνότητα του φωσφόρου μειώνεται.

Η δεύτερη σειρά συναγωνιστικών πειραμάτων, με τις  $Ar_3P$ , αφορούσε την αναγωγή του  $(p-MeO-Ph)_2SeO$  (Σχήμα 39).

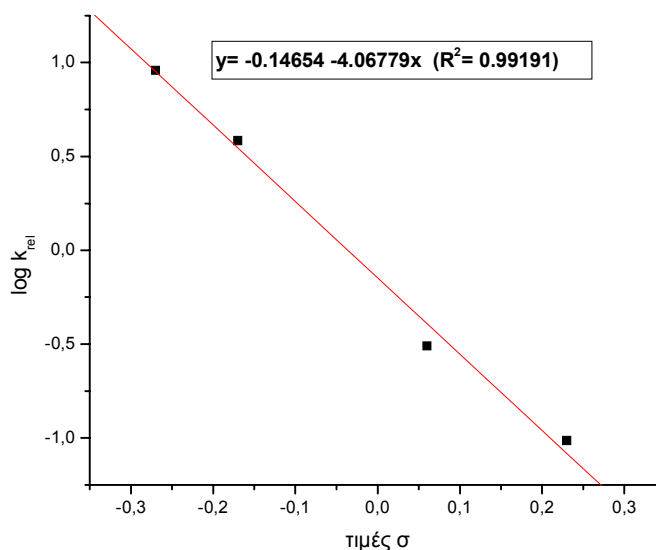


Σχήμα 39: Συναγωνισμός των  $(p-X-Ph)_3P$  με την  $Ph_3P$ , ως προς την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το  $(p-MeO-Ph)_2SeO$ .

Τα κινητικά δεδομένα, που προέκυψαν από τα πειράματα αυτά, παρατίθενται στον Πίνακα 9, ενώ το αντίστοιχο διάγραμμα Hammett είναι το Διάγραμμα 5.

Πίνακας 9

<b>X</b>	<b>Τιμές σ</b>	<b>k<sub>x</sub>/k<sub>H</sub></b>	<b>Log(k<sub>x</sub>/k<sub>H</sub>)</b>
MeO	-0,27	9,119	0,960
Me	-0,17	3,845	0,585
F	0,06	0,310	-0,509
Cl	0,23	0,097	-1,012

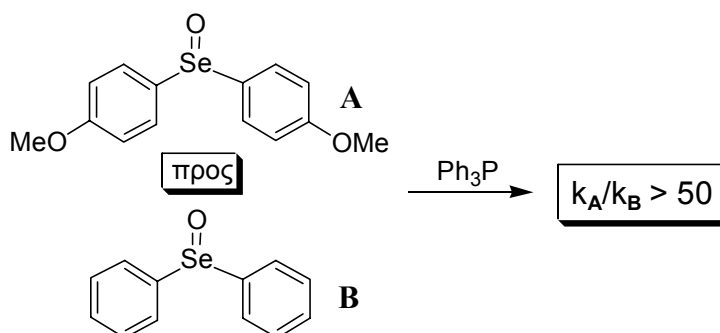


Διάγραμμα 5: Διάγραμμα Hammett της αντίδρασης των τριαρυλο φωσφινών,  $Ar_3P$ , με το δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) σεληνοξείδιο,  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ .

Η κλίση της ευθείας του διαγράμματος Hammett, για την αντίδραση του  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$  με τις  $Ar_3P$ , βρέθηκε ότι είναι αρνητική, με τιμή  $\rho = -4.07$  ( $R^2 = 0.992$ ). Το αποτέλεσμα αυτό, συμφωνεί με το αντίστοιχο της αντίδρασης του  $Ph_2\text{SeO}$  με τις  $Ar_3P$ , υποδεικνύοντας ότι, κατά το καθορίζον τη ταχύτητα στάδιο της αντίδρασης, η ηλεκτρονική πυκνότητα του φωσφόρου μειώνεται.

Ωστόσο, εκτός από τις δύο αυτές κινητικές Hammett, πραγματοποιήθηκε και ο κινητικός συναγωνισμός του  $Ph_2\text{SeO}$  με το  $(p\text{-MeO-}$

$\text{Ph}_2\text{SeO}$ , ως προς την αντίδραση αναγωγής τους, από την τριφαινυλο φωσφίνη (Σχήμα 40). Όπως και στη περίπτωση των τριαρυλο φωσφορωδών εστέρων, ο συναγωνισμός αυτός επιτεύχθηκε πραγματοποιώντας τις δύο αντιδράσεις ξεχωριστά, εξαιτίας της αντίδρασης μεταφοράς ατόμου οξυγόνου που υφίσταται μεταξύ ενός σεληνοξειδίου και ενός σεληνιδίου (βλέπε Σχήμα 20).



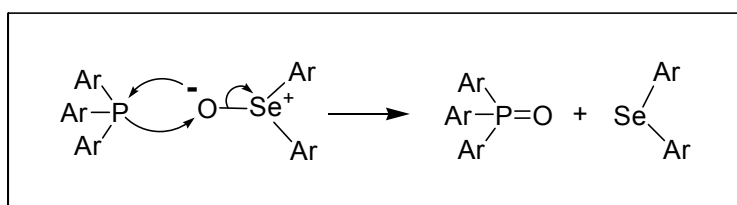
Σχήμα 40: Συναγωνισμός του  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$  (A) με το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  (B), ως προς την αντίδρασή τους με την  $\text{Ph}_3\text{P}$ .

Ο κινητικός αυτός συναγωνισμός έδειξε ότι το  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$  αντιδρά περισσότερο από 50 φορές ταχύτερα απ' ό,τι το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ . Το αποτέλεσμα αυτό αποκλείει το ενδεχόμενο το άτομο του φωσφόρου της  $\text{Ph}_3\text{P}$  να δρα ως πυρηνόφιλο, εφόσον το άτομο σεληνίου στο  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$  είναι σαφώς λιγότερο ηλεκτρονιόφιλο απ' ό,τι το άτομο Se του  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ , ενώ ταυτόχρονα το άτομο οξυγόνου είναι ισχυρότερο πυρηνόφιλο απ' ό,τι το αντίστοιχο άτομο στο  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  (βλέπε Σχήμα 19).

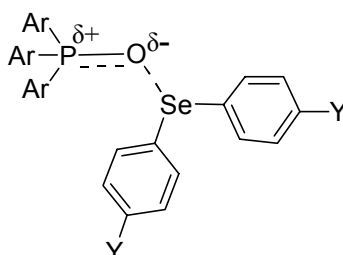
Συνοψίζοντας όλα τα προαναφερθέντα πειραματικά αποτελέσματα, προτείνουμε ότι η αντίδραση αναγωγής των διαρυλο σεληνοξειδίων από τις τριαρυλο φωσφίνες, λαμβάνει χώρα μέσω ενός σύγχρονου μηχανισμού (Σχήμα 41), ανάλογου με αυτόν που προτάθηκε για τους τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες (Σχήμα 34). Η μόνη διαφορά, στην περίπτωση των φωσφινών, είναι ότι η μεταβατική κατάσταση που σχηματίζεται κατά την αντίδρασή τους με το  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ , είναι ίδια με αυτή που σχηματίζεται και κατά την αντίδρασή τους με το  $\text{Ph}_2\text{SeO}$ . Πιο συγκεκριμένα, στην κοινή



αυτή μεταβατική κατάσταση, ο δεσμός Se-O έχει σχεδόν διασπαστεί, ενώ, ταυτόχρονα, ο σ-δεσμός μεταξύ P-O έχει σχηματιστεί πλήρως και ο π-δεσμός έχει αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό, με αποτέλεσμα το οξυγόνο να φέρει μερικώς αρνητικό φορτίο ( $\delta^-$ ) και ο φωσφόρος μερικώς θετικό φορτίο ( $\delta^+$ ) (late transition state). Η κινητήριος δύναμη για την σχεδόν πλήρη διάσπαση του δεσμού Se-O και τον ταυτόχρονο σχεδόν πλήρη σχηματισμό του π-δεσμού, μεταξύ P-O, στην περίπτωση των  $Ar_3P$ , δεν είναι η φύση της αποχωρούσας ομάδας, όπως ήταν στην περίπτωση των  $(ArO)_3P$ , αλλά το γεγονός ότι ο π-δεσμός P-O, που σχηματίζεται, βρίσκεται πλέον σε συζυγία με τα π-συστήματα των τριών αρωματικών δακτυλίων των φωσφινών.



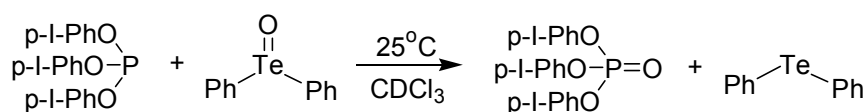
Μεταβατική κατάσταση για  $Y = OMe, H$



Σχήμα 41: Προτεινόμενος σύγχρονος μηχανισμός για την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από τα διαρυλο σεληνοξείδια,  $Ar_2SeO$ , στις τριαρυλο φωσφίνες,  $Ar_3P$ .

### 2.B.3 Μελέτη της αντίδρασης μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από διαρυλο τελλουροξείδια σε τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες

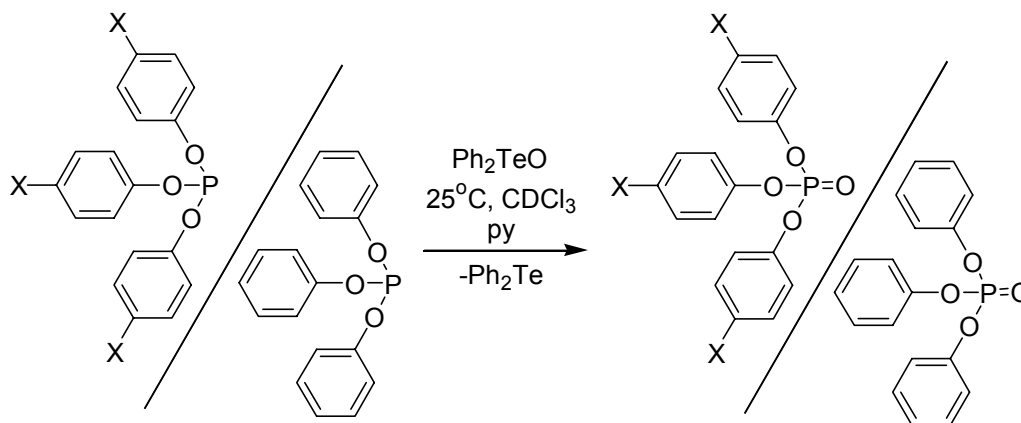
Στη βιβλιογραφία, εκτός από το δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) σεληνοξείδιο,  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{SeO}$ , ως ήπιο και εκλεκτικό οξειδωτικό αντιδραστήριο για διάφορες κατηγορίες ενώσεων, έχει αναφερθεί και το δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) τελλουροξείδιο,  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{TeO}$ .<sup>80</sup> Ωστόσο, το αντιδραστήριο αυτό δεν είχε χρησιμοποιηθεί για την οξείδωση ενώσεων του P(III). Έτσι, αρχικά εξετάσαμε εάν τα διαρυλο τελλουροξείδια οξειδώνουν τους τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες. Ανάμιξη του διφαινυλο τελλουριδίου,  $\text{Ph}_2\text{TeO}$ , με τον τρις(παρα-ιωδοφαινυλο) φωσφορώδη εστέρα,  $(p\text{-I-PhO})_3\text{P}$ , σε θερμοκρασία δωματίου και σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ , έδειξε ότι το  $\text{Ph}_2\text{TeO}$  οξειδώνει, ταχύτατα και ποσοτικά, τον  $(p\text{-I-PhO})_3\text{P}$ , προς τον αντίστοιχο φωσφορικό εστέρα (Σχήμα 42).



Σχήμα 42: Αντίδραση αποξυγόνωσης του διφαινυλο τελλουριδίου,  $\text{Ph}_2\text{TeO}$ , από τον τρις(παρα-ιωδοφαινυλο) φωσφορώδη εστέρα,  $(p\text{-I-PhO})_3\text{P}$ .

Προκειμένου, λοιπόν, να μελετηθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης μεταφοράς ατόμου οξυγόνου, από τα διαρυλο τελλουροξείδια, στους τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες, πραγματοποιήθηκαν κινητικές Hammett, μεταβάλλοντας την ηλεκτρονική πυκνότητα των αρυλο υποκαταστατών, τόσο στα  $\text{Ar}_2\text{TeO}$ , όσο και στους  $(\text{ArO})_3\text{P}$ . Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν ακολουθώντας τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε για τη μελέτη της αντίδρασης αποξυγόνωσης των διαρυλο σεληνοξειδίων, από τους  $(\text{ArO})_3\text{P}$ , ενώ για τον προσδιορισμό του ποσοστού μετατροπής των  $(\text{ArO})_3\text{P}$ , καθώς και του ποσοστού σχηματισμού των  $(\text{ArO})_3\text{PO}$ , χρησιμοποιήθηκε και πάλι η αποσυζευγμένη από πρωτόνιο φασματοσκοπία  $^{31}\text{P-NMR}$ .

Η πρώτη σειρά κινητικών πειραμάτων αφορούσε το συναγωνισμό των  $(p\text{-X-PhO})_3\text{P}$  με τον  $(\text{PhO})_3\text{P}$ , ως προς την αντίδραση αποξυγόνωσης του  $\text{Ph}_2\text{TeO}$  (Σχήμα 43).

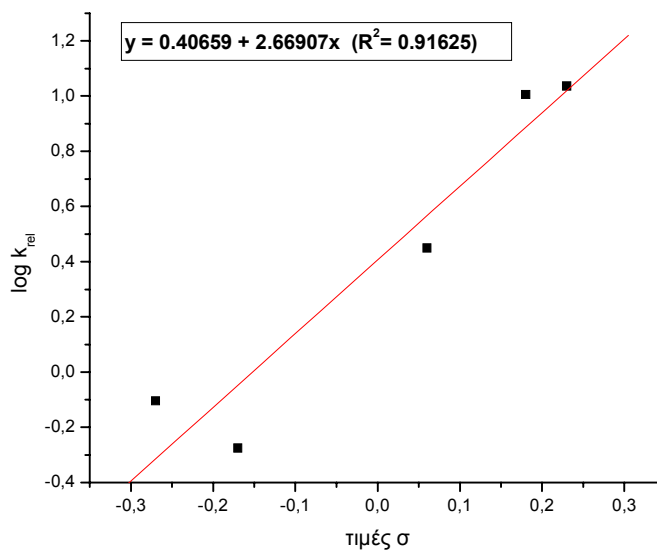


Σχήμα 43: Συναγωνισμός των  $(p\text{-X-PhO})_3\text{P}$  με τον  $(\text{PhO})_3\text{P}$ , ως προς την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το  $\text{Ph}_2\text{TeO}$ .

Τα αποτελέσματα των συναγωνιστικών αυτών πειραμάτων (Σχήμα 43), παρατίθενται στον Πίνακα 10, ενώ το διάγραμμα Hammett, που κατασκευάστηκε βάση αυτών, είναι το Διάγραμμα 6.

Πίνακας 10

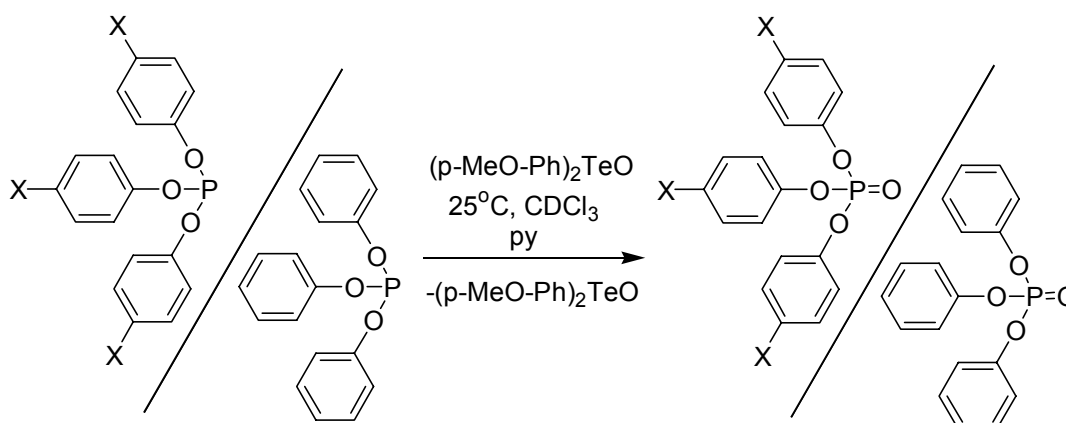
X	Τιμές $\sigma$	$k_X/k_H$	$\text{Log}(k_X/k_H)$
MeO	-0,27	0,787	-0,104
Me	-0,17	0,531	-0,275
F	0,06	2,815	0,450
I	0,18	10,143	1,006
Cl	0,23	10,854	1,036



Διάγραμμα 6: Διάγραμμα Hammett της αντίδρασης των  $(ArO)_3P$  με το  $Ph_2TeO$ .

Η κλίση της ευθείας του διαγράμματος Hammett, για την αντίδραση των  $(ArO)_3P$  με το  $Ph_2TeO$ , βρέθηκε θετική, με τιμή  $\rho=+2,67$  ( $R^2=0,916$ ), γεγονός που υποδηλώνει ότι στη μεταβατική κατάσταση η ηλεκτρονική πυκνότητα του φωσφόρου αυξάνει.

Η δεύτερη σειρά κινητικών πειραμάτων, που πραγματοποιήθηκε, αφορούσε τον συναγωνισμό των  $(p-X-PhO)_3P$  με τον  $(PhO)_3P$ , ως προς την αντίδραση αποξυγόνωσης του  $(p-MeO-Ph)_2TeO$  (Σχήμα 44).

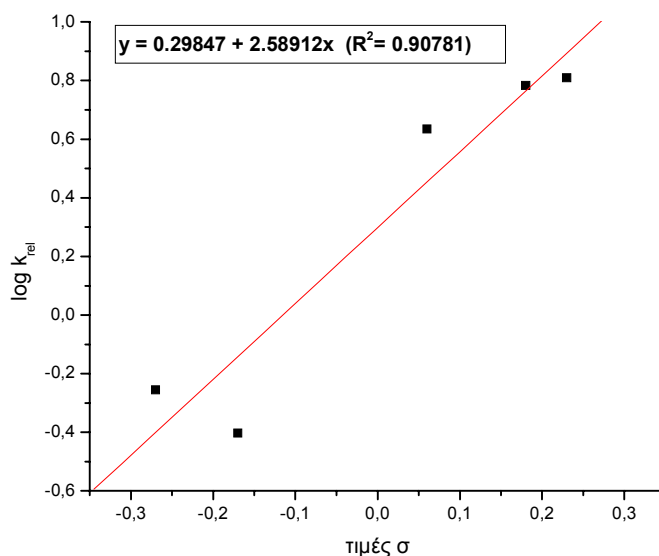


Σχήμα 44: Συναγωνισμός των  $(p-X-PhO)_3P$  με τον  $(PhO)_3P$ , ως προς την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το  $(p-MeO-Ph)_2TeO$ .

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών (Σχήμα 44), παρατίθενται στον Πίνακα 11, ενώ το αντίστοιχο διάγραμμα Hammett είναι το Διάγραμμα 7.

Πίνακας 11

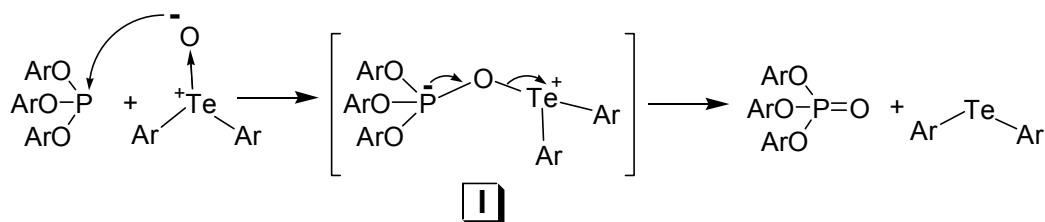
X	Τιμές σ	$k_x/k_H$	$\text{Log}(k_x/k_H)$
MeO	-0,27	0,556	-0,255
Me	-0,17	0,395	-0,403
F	0,06	4,312	0,635
I	0,18	6,064	0,783
Cl	0,23	6,456	0,810



Διάγραμμα 7: Διάγραμμα Hammett της αντίδρασης των τριαρυλο φωσφορωδών εστέρων,  $(\text{ArO})_3\text{P}$ , με το δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) τελλουροξείδιο,  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{TeO}$ .

Η ευθεία του διαγράμματος Hammett, για την αντίδραση των  $(\text{ArO})_3\text{P}$  με το  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{TeO}$ , εμφάνισε θετική κλίση, με τιμή  $\rho = +2,57$  ( $R^2 = 0,908$ ). Το αποτέλεσμα αυτό, όπως και στην περίπτωση της αντίδρασης των  $(\text{ArO})_3\text{P}$  με το  $\text{Ph}_2\text{TeO}$ , υποδηλώνει ότι στη μεταβατική κατάσταση η ηλεκτρονική πυκνότητα του φωσφόρου αυξάνει.

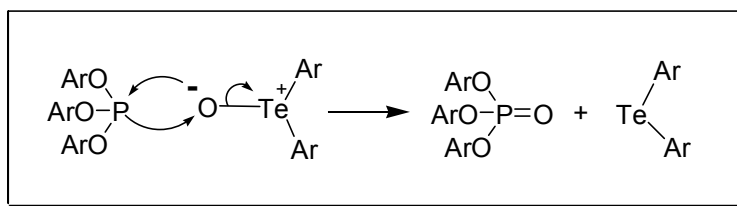
Με βάση, λοιπόν, τα παραπάνω αποτελέσματα των κινητικών Hammett, για την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από τα διαρυλο τελλουροξειδία στους τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες, μπορούν να προταθούν δύο πιθανοί μηχανισμοί, ο σταδιακός μηχανισμός του Σχήματος 45 και ο σύγχρονος μηχανισμός του Σχήματος 46.



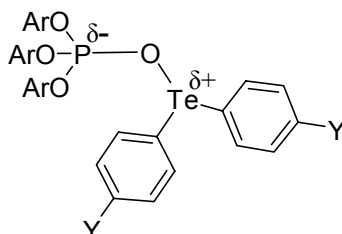
Σχήμα 45: Προτεινόμενος σταδιακός μηχανισμός για την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από τα διαρυλο τελλουροξειδία,  $Ar_2TeO$ , στους τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες,  $(ArO)_3P$ .

Σύμφωνα με τον σταδιακό μηχανισμό κατά το πρώτο αργό στάδιο, το άτομο οξυγόνου του τελλουροξειδίου πραγματοποιεί πυρηνόφιλη προσβολή στο άτομο του φωσφόρου, σχηματίζοντας το ενδιάμεσο I, το οποίο, κατόπιν, διασπάται ταχύτατα, προς τα αντίστοιχα προϊόντα (Σχήμα 45).

Σύμφωνα με τον δεύτερο σύγχρονο μηχανισμό, η αντίδραση πραγματοποιείται σ' ένα μόνο στάδιο (Σχήμα 46), κατά τρόπο ανάλογο με αυτόν της αντίστοιχης αντίδρασης των διαρυλο σεληνοξειδίων (Σχήμα 35). Η μόνη διαφορά είναι ότι, στην περίπτωση των  $Ar_2TeO$ , η μεταβατική κατάσταση δεν διαφοροποιείται από τη φύση των αρυλο υποκαταστατών του  $Ar_2TeO$ , αλλά έχει τα ίδια χαρακτηριστικά, τόσο κατά την αντίδραση του  $Ph_2TeO$ , όσο και κατά την αντίδραση του  $(p\text{-MeO-Ph})_2TeO$ .



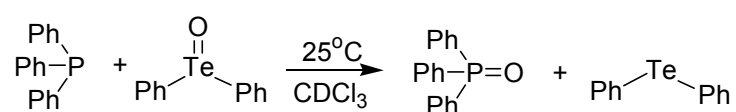
Μεταβατική κατάσταση για  $Y = H, OMe$



Σχήμα 46: Προτεινόμενος σύγχρονος μηχανισμός για την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από τα διαρυλο τελλουροξείδια,  $Ar_2TeO$ , στους τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες,  $(ArO)_3P$ .

## 2.B.4 Μελέτη της αντίδρασης μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από διαρυλο τελλουροξείδια σε τριαρυλο φωσφίνες

Εφόσον διαπιστώθηκε ότι οι τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες ανάγουν αποτελεσματικά τα διαρυλο τελλουροξείδια, εξετάσαμε ως πιθανό αναγωγικό αντιδραστήριο για τα διάρυλο τελλουροξείδια, και τις τριαρυλο φωσφίνες,  $Ar_3P$ . Ανάμειξη του διφαινυλο τελλουροξειδίου,  $Ph_2TeO$ , με τριφαινυλο φωσφίνη,  $Ph_3P$ , σε θερμοκρασία δωματίου και σε διαλύτη  $CDCl_3$ , οδήγησε σε ταχύτατη αποξυγόνωση του  $Ph_2TeO$  από την  $Ph_3P$  (Σχήμα 47).

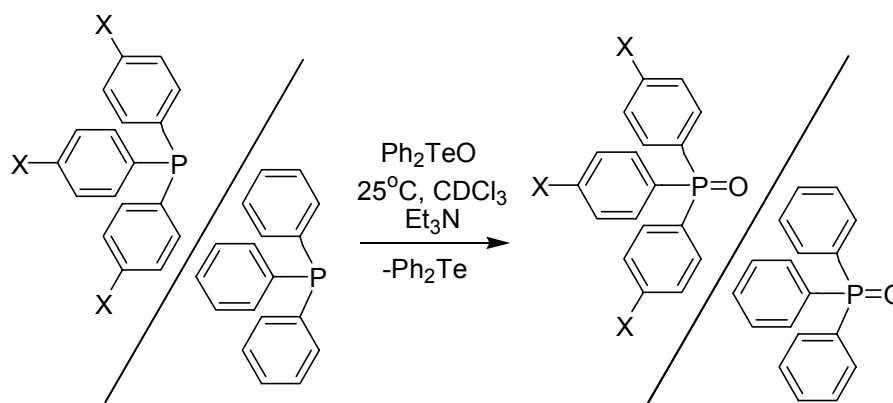


Σχήμα 47: Αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το διφαινυλο τελλουροξείδιο,  $Ph_2TeO$ , στην τριφαινυλο φωσφίνη,  $Ph_3P$ .

Για τη μελέτη του μηχανισμού αυτής της αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν κινητικές Hammett. Τα κινητικά αυτά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε για τη μελέτη της αντίδρασης αποξυγόνωσης των διαρυλο σεληνοξειδίων, από τις  $Ar_3P$ . Το ποσοστό μετατροπής των  $Ar_3P$ , καθώς και το ποσοστό σχηματισμού των  $Ar_3PO$ , προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία  $^{31}P$ -NMR. Επίσης, επειδή η αντίδραση των  $Ar_2TeO$  με τις  $Ar_3P$  είναι ταχύτατη, όπως και η αντίστοιχη των  $Ar_2SeO$ , τα συναγωνιστικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν παρουσία τριαιθυλαμίνης, η οποία προκαλεί επιβράδυνση της αντίδρασης έτσι ώστε τα αποτελέσματα των κινητικών Hammett να θεωρούνται πιο αξιόπιστα.

Τα πρώτα κινητικά πειράματα αφορούσαν το συναγωνισμό των  $(p-X-Ph)_3P$  με την  $Ph_3P$ , ως προς την αντίδρασή τους με το  $Ph_2TeO$  (Σχήμα 48).





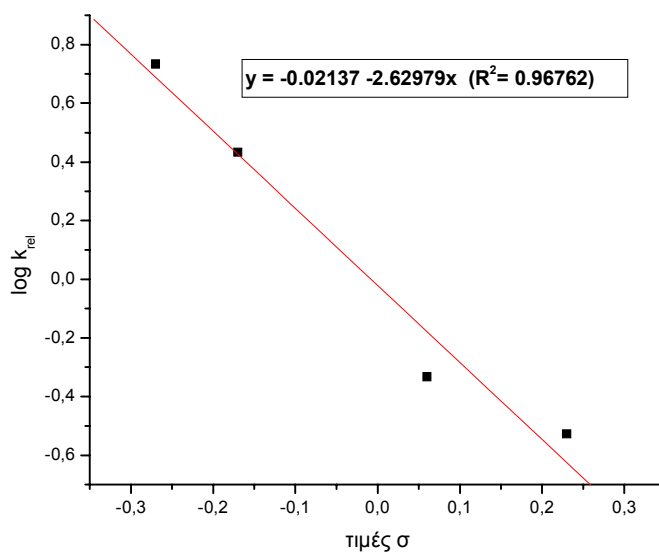
Σχήμα 48: Συναγωνισμός των  $(p\text{-X-Ph})_3\text{P}$  με την  $\text{Ph}_3\text{P}$ , ως προς την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το  $\text{Ph}_2\text{TeO}$ .

Τα κινητικά αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών (Πίνακας 12), καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα Hammett (Διάγραμμα 8), παρατίθενται παρακάτω.

Πίνακας 12

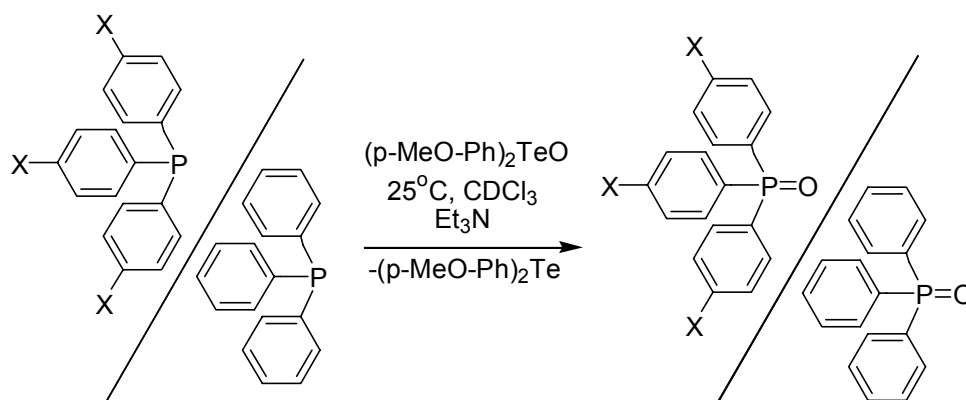
X	Τιμές $\sigma$	$k_X/k_H$	$\text{Log}(k_X/k_H)$
MeO	-0,27	5,420	0,734
Me	-0,17	2,718	0,434
F	0,06	0,466	-0,332
Cl	0,23	0,297	-0,527

Η κλίση της ευθείας του διαγράμματος Hammett, για την αντίδραση των τριαρυλο φωσφινών με το διφαινυλο τελλουροξείδιο, βρέθηκε αρνητική, με τιμή  $\rho = -2,63$  ( $R^2 = 0,968$ ). Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει ότι, στη μεταβατική κατάσταση η ηλεκτρονική πυκνότητα του ατόμου φωσφόρου μειώνεται.



Διάγραμμα 8: Διάγραμμα Hammett της αντίδρασης των τριαρυλο φωσφινών,  $Ar_3P$ , με το διφαινυλο τελλουροξειδιο,  $Ph_2TeO$ .

Η δεύτερη σειρά συναγωνιστικών πειραμάτων, που πραγματοποιήθηκε, αφορούσε το συναγωνισμό των  $(p-X-Ph)_3P$  με την  $Ph_3P$ , ως προς την αντίδρασή τους με το  $(p-MeO-Ph)_2TeO$  (Σχήμα 49).

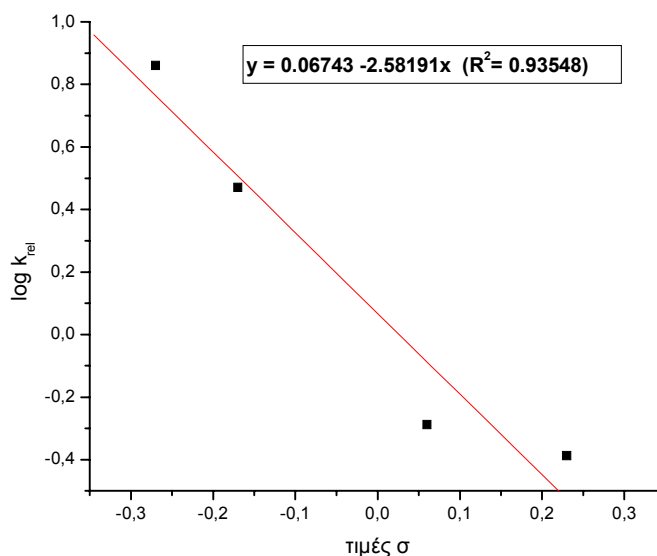


Σχήμα 49: Συναγωνισμός των  $(p-X-Ph)_3P$  με την  $Ph_3P$ , ως προς την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το  $(p-MeO-Ph)_2TeO$ .

Τα κινητικά δεδομένα, που προέκυψαν από τη δεύτερη σειρά συναγωνιστικών πειραμάτων, παρατίθενται στον Πίνακα 13, ενώ το αντίστοιχο διάγραμμα Hammett είναι το Διάγραμμα 9.

Πίνακας 13

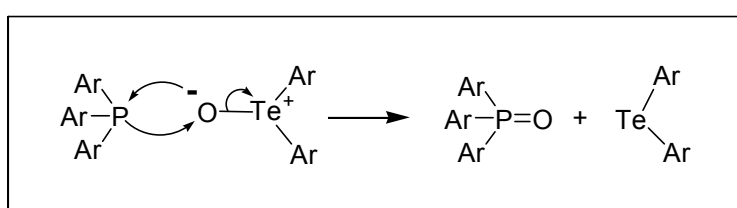
X	Τιμές σ	$k_x/k_H$	$\text{Log}(k_x/k_H)$
MeO	-0,27	7,260	0,861
Me	-0,17	2,958	0,471
F	0,06	0,515	-0,288
Cl	0,23	0,410	-0,387



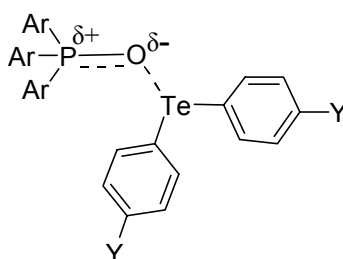
Διάγραμμα 9: Διάγραμμα Hammett της αντίδρασης των τριαρυλο φωσφινών,  $\text{Ar}_3\text{P}$ , με το δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) τελλουροξείδιο,  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{TeO}$ .

Η ευθεία του διαγράμματος Hammett, για την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από το  $(p\text{-MeO-Ph})_2\text{TeO}$  στις  $\text{Ar}_3\text{P}$ , εμφάνισε αρνητική κλίση, με τιμή  $\rho = -2,58$  ( $R^2 = 0,935$ ). Το αποτέλεσμα αυτό, όπως και στην περίπτωση του  $\text{Ph}_2\text{TeO}$ , υποδηλώνει ότι, στη μεταβατική κατάσταση του καθορίζοντος τη συνολική ταχύτητα σταδίου της αντίδρασης, η ηλεκτρονική πυκνότητα του φωσφόρου μειώνεται.

Επειδή, όμως, τα διαρυλο τελλουροξειδία, κατά την αντίδρασή τους με τις τριαρυλο φωσφίνες, εμφανίζουν ανάλογη με τα διαρυλο σεληνοξειδία συμπεριφορά, δηλαδή αντιδρούν ταχύτερα όταν ο αρυλο υποκαταστάτης τους είναι ισχυρός δότης ηλεκτρονίων (-OMe), ως πιθανότερος μηχανισμός για την αντίδραση των διαρυλο τελλουροξειδίων με τις  $Ar_3P$ , προτείνεται ο σύγχρονος μηχανισμός του Σχήματος 50. Ο μηχανισμός αυτός είναι ανάλογος με αυτόν που έχει προταθεί για την αντίδραση αποξυγόνωσης των σεληνοξειδίων από τις  $Ar_3P$  (Σχήμα 41).



**Μεταβατική κατάσταση για  $Y = OMe, H$**



Σχήμα 50: Προτεινόμενος σύγχρονος μηχανισμός για την αντίδραση μεταφοράς ατόμου οξυγόνου από τα διαρυλο τελλουροξειδία,  $Ar_2TeO$ , στις τριαρυλο φωσφίνες,  $Ar_3P$ .

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### Ενότητα Α

- Τα  $\text{Ar}_2\text{Se}$  και  $\text{Ar}_2\text{SeO}$  δεν αντιδρούν με το  $^1\text{O}_2$
- Τα  $\text{Ar}_2\text{Se}$  και  $\text{Ar}_2\text{SeO}$  παγιδεύουν πολύ αποτελεσματικά τα ενδιάμεσα της φωτοξειδωσης των διακυλο σουλφιδίων
- Τα  $\text{Ar}_2\text{SeO}$  είναι τα καλύτερα αντιδραστήρια παγίδευσης που έχουν αναφερθεί έως τώρα
- Προτείνεται ότι η αντίδραση παγίδευσης των ενδιαμέσων της φωτοξειδωσης των διακυλο σουλφιδίων από  $\text{Ar}_2\text{SeO}$  πραγματοποιείται μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών, ανάλογα με την ηλεκτρονική φύση των αρυλο υποκαταστατών στα σεληνοξειδία
- Οι αντιδράσεις παγίδευσης των  $\text{Ar}_2\text{Se}$  και  $\text{Ar}_2\text{SeO}$  έχουν συνθετική εφαρμογή, σαν ένας έμμεσος τρόπος οξειδωσης των υποστρωμάτων αυτών προς τις αντίστοιχες  $\text{Ar}_2\text{SeO}_2$
- Τα  $\text{Ar}_2\text{Te}$ , επειδή οξειδώνονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, και τα  $\text{Ar}_2\text{TeO}$ , επειδή αντιδρούν με το  $^1\text{O}_2$  δίνοντας ένα πολύπλοκο μίγμα, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως παγιδευτικά αντιδραστήρια

### Ενότητα Β

- Προτείνεται ότι η αντίδραση αποξυγόνωσης των διαρυλο σεληνοξειδίων από τους τριαρυλο φωσφορώδεις εστέρες, πραγματοποιείται μέσω ενός σύγχρονου μηχανισμού, ο οποίος εκκινεί με πυρηνόφιλη προσβολή του ατόμου οξυγόνου του σεληνοξειδίου στο άτομο φωσφόρου. Ωστόσο, όταν το σεληνοξείδιο φέρει ισχυρούς ηλεκτρονιοδοτικούς αρυλο υποκαταστάτες (π.χ.,  $\text{MeO}$ ), η μεταβατική κατάσταση ομοιάζει περισσότερο στα προϊόντα (late transition state), ενώ στην περίπτωση του διφαινυλο σεληνοξειδίου η μεταβατική κατάσταση ομοιάζει περισσότερο με τα αντιδρώντα (early transition state), με αποτέλεσμα να διαφοροποιείται το πρόσημο της παραμέτρου  $\rho$  στα διαγράμματα Hammett.
- Για την ανάλογη αντίδραση των διαρυλο τελλουροξειδίων με τους φωσφορώδεις εστέρες δεν μπορεί να εξαχθεί ένα σαφές συμπέρασμα, και έτσι προτείνονται δύο πιθανοί μηχανισμοί. Ένας σταδιακός μηχανισμός δύο

σταδίων, σύμφωνα με τον οποίο κατά το πρώτο αργό στάδιο πραγματοποιείται πυρηνόφιλη προσβολή του ατόμου O του τελλουροξειδίου στο άτομο του P, ή ένας σύγχρονος, στον οποίο η μεταβατική κατάσταση δεν επηρεάζεται από τη φύση των αρυλο υποκαταστατών στα τελλουροξείδια, και ομοιάζει περισσότερο με τα αντιδρώντα (early transition state).

- Για την αντίδραση των διαρυλο σεληνοξειδίων, όσο και τελλουροξειδίων, με τις τριαρυλο φωσφίνες, προτείνεται ότι ο μηχανισμός είναι σύγχρονος με μεταβατική κατάσταση που ομοιάζει περισσότερο στα προϊόντα (late transition state)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.1 Γενικές πειραματικές τεχνικές

Τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  και  $^{31}\text{P-NMR}$  λήφθηκαν σε φασματοφωτόμετρο 500 MHz AMX Bruker.

Οι αντιδράσεις φωτοξείδωσης πραγματοποιήθηκαν με λάμπα ξένου μεταβλητής έντασης Cermax 400W.

Ο καθαρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφία στήλης, μεσαίας πίεσης (flash column chromatography), χρησιμοποιώντας ως υλικό πλήρωσης  $\text{SiO}_2$  (silica gel), ενώ οι χρωματογραφικές αναλύσεις λεπτής στοιβάδας (TLC) έγιναν με πλακίδια από  $\text{SiO}_2$ .

Για την ξήρανσή του ο διαιθυλαιθέρας ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) αποστάχθηκε από Na, υπό αδρανή ατμόσφαιρα, παρουσία βενζοφαινόνης, ως δείκτη. Για τον ίδιο σκοπό το N,N-διμεθυλο φορμαμίδιο (N,N-DMF), αρχικά αναδεύτηκε με KOH και κατόπιν αποστάχθηκε από CaO, ενώ διατηρήθηκε άνυδρο πάνω από μοριακά κόσκινα 4Å.

### 3.2 Παρασκευή διαρυλο σεληνιδίων και τελλουριδίων<sup>63,64</sup>

a) Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml εισάγονται 20 mmoles αρυλαμίνης, και προστίθενται σταδιακά, στους 0° C και υπό συνεχή ανάδευση, 7,3 ml (40 mmoles) υδατικού διαλύματος HBF<sub>4</sub> 48% κ.β. Μετά την πλήρη διάλυση της αμίνης, πραγματοποιείται, στους 0° C και υπό συνεχή ανάδευση, στάγδην προσθήκη ενός ψυχρού διαλύματος 1,38 gr (20 mmoles) NaNO<sub>2</sub> σε 3 ml H<sub>2</sub>O, η οποία οδηγεί στον άμεσο σχηματισμό του στερεού τετραφθοροβορικού διαζωνιακού άλατος. Όταν η προσθήκη ολοκληρωθεί, το μίγμα παραμένει υπό ανάδευση για λίγα ακόμα λεπτά, και κατόπιν διηθείται. Το στερεό άλας εκπλένεται, αρχικά, μια φορά με 2-3 ml ψυχρού υδατικού διαλύματος HBF<sub>4</sub> 48% κ.β., κατόπιν δύο φορές με EtOH 95%, και τέλος αρκετές φορές με Et<sub>2</sub>O. Η ξήρανση του διαζωνιακού άλατος πραγματοποιείται σε αντλία υψηλού κενού, χωρίς θέρμανση. Οι αποδόσεις κυμαίνονται από 60-80%.

**PhN<sub>2</sub><sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): 8.62 (d, 2H, J = 8 Hz αρωματικά), 8.29 (t, 1H, J = 7.6 Hz, αρωματικό), 7.98 (m, 2H, αρωματικά) **(Φάσμα 1)**.

**p-MeO-PhN<sub>2</sub><sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): 8.55 (d, 2H, J = 9.3 Hz αρωματικά), 7.45 (d, 2H, J = 9.3 Hz αρωματικά), 4.11 (s, 3H, μεθόξυ) **(Φάσμα 2)**.

**p-Me-PhN<sub>2</sub><sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): 8.49 (d, 2H, J = 8.5 Hz αρωματικά), 7.80 (d, 2H, J = 8.5 Hz αρωματικά), 2.65 (s, 3H, βενζυλικά) **(Φάσμα 3)**.

**p-Cl-PhN<sub>2</sub><sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): 8.62 (d, 2H, J = 8.9 Hz αρωματικά), 8.04 (d, 2H, J = 8.9 Hz αρωματικά) **(Φάσμα 4)**.



b) Για τη παρασκευή των διαρυλο σεληνιδίων, εισάγονται, σε ξηρή δίλαιομη σφαιρική φιάλη των 100 ml και κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα, 0.79 gr (10 mmoles) μεταλλικού Se και κατόπιν προστίθενται, σταδιακά και υπό συνεχή ανάδευση 0.57 gr (15 mmoles)  $\text{NaBH}_4$ , διαλυμένα σε 20 ml απόλυτης EtOH. Η αναγωγή του μεταλλικού Se από το  $\text{NaBH}_4$  είναι εξώθερμη αντίδραση, που πραγματοποιείται, ταχύτατα, με την ταυτόχρονη εξαφάνιση του στερεού Se και τη δημιουργία ενός σχεδόν άχρωμου διαλύματος. Στη συνέχεια, αφού ψυχθεί η φιάλη της αντίδρασης για αρκετά λεπτά, πραγματοποιείται στάγδην προσθήκη, υπό συνεχή ανάδευση, ενός διαλύματος 22 mmoles τετραφθοροβορικού διαζωνιακού άλατος, διαλυμένα σε 10 ml ξηρού διμεθυλοφορμαμιδίου, DMF. Η αντίδραση σύζευξης λαμβάνει χώρα ταχύτατα, με την ταυτόχρονη έκλυση αερίου αζώτου. Μετά το τέλος της προσθήκης, το μίγμα παραμένει υπό ανάδευση για ακόμα περίπου 20 min, και κατόπιν διηθείται, για την απομάκρυνση τυχών υπολειμμάτων στερεού μεταλλικού Se. Στη συνέχεια, αφού προστεθούν στο διήθημα 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , αυτό εκχυλίζεται με  $\text{H}_2\text{O}$  (3 x 20 ml), και, τέλος, η οργανική φάση ξηραίνεται με άνυδρο  $\text{MgSO}_4$ . Συμπύκνωση οδηγεί στο τελικό προϊόν, το οποίο λαμβάνεται στην καθαρή του μορφή, είτε μέσω ανακρυστάλλωσης σε διαλύτη EtOH, είτε μέσω χρωματογραφικού διαχωρισμού, με σύστημα διαλυτών  $\text{Et}_2\text{O}$ /n-εξάνιο σε αναλογία 1/10. Οι αποδόσεις κυμαίνονται από 60-70%.

**(p-Me-Ph)<sub>2</sub>Se**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.36 (d, 4H,  $J = 7.9$  Hz αρωματικά), 7.08 (d, 4H,  $J = 7.9$  Hz αρωματικά), 2.32 (s, 6H, βενζυλικά) **(Φάσμα 5)**.

**(p-Cl-Ph)<sub>2</sub>Se**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.38 (d, 4H,  $J = 8.3$  Hz αρωματικά), 7.26 (d, 4H,  $J = 8.3$  Hz αρωματικά) **(Φάσμα 6)**.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 134.30, 133.90, 129.62, 129.01 **(Φάσμα 7)**.

Για τη παρασκευή των διαρυλο τελλουριδίων πραγματοποιείται ανάλογη διαδικασία με τη διαφορά ότι η αναγωγή του Te από NaBH<sub>4</sub> είναι δυσκολότερη και απαιτεί θέρμανση του μίγματος Te, NaBH<sub>4</sub> σε ξηρό DMF στους 80° C, για 30 min, οπότε το διάλυμα αποκτά ένα βαθύ ιώδες χρώμα. Για την απομόνωση του τελικού τελλουριδίου, στο διήθημα προστίθενται 40 ml H<sub>2</sub>O και μετά διηθείται με Et<sub>2</sub>O (3 x 20 ml). Στη συνέχεια, τα οργανικά εκχυλίσματα συγκεντρώνονται, και αφού εκχυλιστούν με κορεσμένο διάλυμα NaCl (2 x 20 ml), ξηραίνονται με άνυδρο MgSO<sub>4</sub>. Ο καθαρισμός του τελικού προϊόντος πραγματοποιείται όπως και στην περίπτωση των σεληνιδίων. Οι αποδόσεις κυμαίνονται από 60-70%.

**Ph<sub>2</sub>Te** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.71 (d, 4H, J = 7.5 Hz αρωματικά), 7.30 (t, 2H, J = 7.5 Hz, αρωματικά), 7.23 (m, 4H, αρωματικά) (**Φάσμα 8**). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 137.96, 129.47, 127.80, 114.65 (**Φάσμα 9**).

**(p-MeO-Ph)<sub>2</sub>Te** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.63 (d, 4H, J = 8.5 Hz αρωματικά), 6.77 (d, 4H, J = 8.5 Hz αρωματικά), 3.79 (s, 6H, μεθόξυ) (**Φάσμα 10**).

### 3.3 Παρασκευή διαρυλο σεληνοξειδίων και τελλουροξειδίων<sup>61</sup>

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 150 ml, εισάγονται 10 mmoles διαρυλο σεληνιδίου ή τελλουριδίου, τα οποία διαλυτοποιούνται σε 20 ml του συστήματος διαλυτών 1/1 (v/v) MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ακολουθεί σταδιακή προσθήκη, στους 0° C και υπό συνεχή ανάδευση, 1.6 gr (12 mmoles) N-χλωροσουκινιμιδίου, NCS, τα οποία είναι διαλυτοποιημένα σε 7 ml του ίδιου συστήματος διαλυτών. Μετά το τέλος της προσθήκης, το μίγμα της αντίδρασης παραμένει υπό ανάδευση για επιπλέον 30 min, και κατόπιν πραγματοποιείται προσθήκη 30 ml διαλύματος NaOH 10%. Το μίγμα αναδεύεται έντονα, για περίπου 5 min, και στη συνέχεια η οργανική φάση εκχυλίζεται με H<sub>2</sub>O (1 x 20 ml). Τέλος, ξήρανση με άνυδρο MgSO<sub>4</sub>, και κατόπιν συμπύκνωση, οδηγεί στο τελικό σεληνοξείδιο ή τελλουροξείδιο, το οποίο, εάν κριθεί απαραίτητο, μπορεί να ανακρυσταλλωθεί σε σύστημα διαλυτών 4/1 (v/v) n-εξάνιο/CH<sub>3</sub>Cl. Οι αποδόσεις κυμαίνονται από 80-90%.

**Ph<sub>2</sub>SeO** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.70-7.72 (m, 4H, αρωματικά), 7.47-7.49 (m, 6H, αρωματικά) (**Φάσμα 11**).

**(p-MeO-Ph)<sub>2</sub>SeO** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.59 (d, 4H, J = 8.5 Hz αρωματικά), 6.98 (d, 4H, J = 8.5 Hz αρωματικά), 3.82 (s, 6H, μεθόξυ) (**Φάσμα 12**).

**(p-Me-Ph)<sub>2</sub>SeO** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.57 (d, 4H, J = 8.0 Hz αρωματικά), 7.27 (d, 4H, J = 8.0 Hz αρωματικά), 2.37 (s, 6H, βενζυλικά) (**Φάσμα 13**).

**(p-Cl-Ph)<sub>2</sub>SeO** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.64 (d, 4H, J = 8.4 Hz αρωματικά), 7.47 (d, 4H, J = 8.4 Hz αρωματικά) (**Φάσμα 14**).

**Ph<sub>2</sub>TeO** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.73 (d, 4H, J = 5.7 Hz αρωματικά), 7.35-7.38 (m, 6H, αρωματικά) (**Φάσμα 15**).

**(p-MeO-Ph)<sub>2</sub>TeO** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.62 (d, 4H, J = 7.7 Hz αρωματικά), 6.98 (d, 4H, J = 7.7 Hz αρωματικά), 3.82 (s, 6H, μεθόξυ) (**Φάσμα 16**). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 161.42, 133.24, 129.05, 114.80, 55.27.

### 3.4 Παρασκευή τριαρυλο φωσφορωδών εστέρων<sup>66</sup>

Σε ξηρή δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 ml εισάγονται, κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα, 10 mmoles  $\text{PBr}_3$ , 30 ml ξηρού  $\text{Et}_2\text{O}$  και 44 mmoles τριαιθυλαμίνης. Στη συνέχεια, προστίθενται στάγδην, στους  $0^\circ\text{C}$ , 40 mmoles υποκατεστημένης φαινόλης μαζί με 20 ml διαλύτη. Η αντίδραση είναι εξώθερμη και παρατηρείται άμεσος σχηματισμός του άλατος της τριαιθυλαμίνης με  $\text{HBr}$ . Μετά το τέλος της προσθήκης, το μίγμα αναδεύεται, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για 1 ώρα. Κατόπιν διηθείται και το διήθημα πλένεται 2 φορές με  $\text{NaOH}$  5%, για να απομακρυνθεί η περίσσεια της φαινόλης, μια φορά με  $\text{HCl}$  1M και τέλος με κορεσμένο διάλυμα  $\text{NaCl}$ . Ακολουθεί ξήρανση με  $\text{MgSO}_4$  και απομάκρυνση του διαλύτη, οπότε οι φωσφορώδεις εστέρες απομονώνονται σε καλές αποδόσεις (60-89%).

**(p-MeO-PhO)<sub>3</sub>P**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.06 (d, 6H,  $J = 8.8$  Hz αρωματικά), 6.84 (d, 6H,  $J = 8.8$  Hz αρωματικά), 3.79 (s, 9H, μεθόξυ) **(Φάσμα 17)**.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 129.60 **(Φάσμα 18)**.

**(p-Me-PhO)<sub>3</sub>P**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.12 (d, 6H,  $J = 8.2$  Hz αρωματικά), 7.04 (d, 6H,  $J = 8.2$  Hz αρωματικά), 2.33 (s, 9H, βενζυλικά) **(Φάσμα 19)**.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 129.20 **(Φάσμα 20)**.

**(p-F-PhO)<sub>3</sub>P**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.00-7.09 (m, 12H, αρωματικά) **(Φάσμα 21)**.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 128.19 **(Φάσμα 22)**.

**(p-Cl-PhO)<sub>3</sub>P**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.30 (d, 6H,  $J = 8.7$  Hz αρωματικά), 7.06 (d, 6H,  $J = 8.7$  Hz αρωματικά) **(Φάσμα 23)**.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 127.55 **(Φάσμα 24)**.

**(m-Cl-PhO)<sub>3</sub>P**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.25-7.29 (m, 3H, αρωματικά), 7.15-7.17 (m, 6H, αρωματικά), 7.03 (d, 3H,  $J = 8.0$  Hz αρωματικά) **(Φάσμα 25)**.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 127.21 **(Φάσμα 26)**.

**(p-I-PhO)<sub>3</sub>P**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.63 (d, 6H,  $J = 8.5$  Hz αρωματικά), 6.87 (d, 6H,  $J = 8.5$  Hz αρωματικά) **(Φάσμα 27)**.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 151.01 (s),

138.69 (s), 122.67 (d), 88.00 (s) **(Φάσμα 28)**.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 127.16 **(Φάσμα 29)**.

### 3.5 Γενική μέθοδος έμμεσης οξείδωσης ενώσεων του Se και του P(III) κατά τη φωτοξείδωση του διμεθυλο σουλφιδίου<sup>65</sup>

Σε δοκιμαστικό σωλήνα, που περιέχει 510 mg τριφαινυλο φωσφορώδη εστέρα, εισάγονται 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 150 μL διμεθυλο σουλφιδίου και 1 mg methylene blue. Το μίγμα αυτό ακτινοβολείται από λάμπα Xe 300W, στους 0° C, για 15 min, και κάτω από συνεχή ροή οξυγόνου. Στη συνέχεια, ο διαλύτης της αντίδρασης απομακρύνεται υπό κενό, και το υπόλειμμα διαλυτοποιείται σε Et<sub>2</sub>O, και εκχυλίζεται με H<sub>2</sub>O. Ξήρανση της οργανικής φάσης με άνυδρο MgSO<sub>4</sub> και κατόπιν απομάκρυνση του διαλύτη, οδηγεί στην απομόνωση 510 mg τριφαινυλο φωσφορικού εστέρα, σε καθαρότητα >97% (93% απόδοση).

**(PhO)<sub>3</sub>PO** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.34 (m, 6H, αρωματικά), 7.20-7.26 (m, 9H, αρωματικά) **(Φάσμα 30)**. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -17.00 **(Φάσμα 31)**.

**(p-MeO-PhO)<sub>3</sub>PO** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.14 (d, 6H, J = 8.0 Hz αρωματικά), 6.84 (d, 6H, J = 8.0 Hz αρωματικά), 3.78 (s, 9H, μεθόξυ) **(Φάσμα 32)**. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -15.33 **(Φάσμα 33)**.

**(p-Me-PhO)<sub>3</sub>PO** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.05 (d, 6H, J = 8.5 Hz αρωματικά), 7.01 (d, 6H, J = 8.5 Hz αρωματικά), 2.91 (s, 9H, βενζυλικά) **(Φάσμα 34)**. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -16.33 **(Φάσμα 35)**.

**(p-F-PhO)<sub>3</sub>PO** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.14 (dd, 6H, J<sub>1</sub> = 8.5 Hz, J<sub>2</sub> = 4.5 Hz, αρωματικά), 7.00 (dd, 6H, J<sub>1</sub> = 8.5 Hz, J<sub>2</sub> = 8.5 Hz, αρωματικά) **(Φάσμα 36)**. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -16.31 **(Φάσμα 37)**.

**(p-Cl-PhO)<sub>3</sub>PO** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.33 (d, 6H, J = 8.5 Hz αρωματικά), 7.16 (d, 6H, J = 8.5 Hz αρωματικά) **(Φάσμα 38)**. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -17.18 **(Φάσμα 39)**.

**(m-Cl-PhO)<sub>3</sub>PO** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.25 (t, 3H, J = 8.0 Hz, αρωματικά), 7.18 (s, 3H, αρωματικά), 7.17 (d, 3H, J = 8.0 Hz αρωματικά), 7.08 (d, 3H, J = 8.0 Hz αρωματικά) **(Φάσμα 40)**.

**(p-I-PhO)<sub>3</sub>PO** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.58 (d, 6H, J = 8.5 Hz αρωματικά), 6.98 (d, 6H, J = 8.5 Hz αρωματικά) **(Φάσμα 41)**. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -17.66 **(Φάσμα 42)**.

**Ph<sub>2</sub>SeO<sub>2</sub>** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8.00 (d, 4H, J = 7.5 Hz, αρωματικά), 7.68 (t, 2H, J = 7.5 Hz, αρωματικά), 7.61 (m, 4H, αρωματικά) **(Φάσμα 43)**.

**(p-MeO-Ph)<sub>2</sub>SeO<sub>2</sub>** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.90 (d, 4H, J = 9.0 Hz αρωματικά), 7.05 (d, 4H, J = 9.0 Hz αρωματικά), 3.87 (s, 6H, μεθόξυ) **(Φάσμα 44)**.

**(p-Me-Ph)<sub>2</sub>SeO<sub>2</sub>** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.84 (d, 4H, J = 8.5 Hz αρωματικά), 7.38 (d, 4H, J = 8.5 Hz αρωματικά), 2.42 (s, 6H, βενζυλικά) **(Φάσμα 45)**.

**(p-Cl-Ph)<sub>2</sub>SeO<sub>2</sub>** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.89 (d, 4H, J = 8.5 Hz αρωματικά), 7.57 (d, 4H, J = 8.5 Hz αρωματικά) **(Φάσμα 46)**.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Berzelius, J. J. *Fys. Kemi Mineralogi*. **1818**, 6, 42.
2. <http://www.webelements.com/>
3. Μανουσάκη, Γ.; Κεσίσογλου, Δ. *Βιοανόργανη Χημεία*. Εκδοτικός Οίκος Αδελφών Κυριακίδη Α.Ε. 1999.
4. Halliwell, B.; Hoult, J. R.; Blake, D. R. *FASEB J*. **1982**, 2, 2867
5. Burk, Ed. R. F. *Selenium in Biology and Human Health*. Springer-Verlag. New York. **1994** and references therein.
6. Epp, O.; Ladenstein, R.; Wendel, A. *Eur. J. Biochem*. **1983**, 133, 51.
7. Ren, B.; Huang, W.; Akesson, B.; Ladenstein, R. *J. Mol. Biol*. **1997**, 268, 869.
8. (a) Fong, M. C.; Schiesser, C. H. *Tetrahedron Lett*. **1995**, 36, 7329. (b) Lin, F.; Geiger, P. G.; Giroti, A. W. *Cancer Res*. **1992**, 52, 5282. (c) Siemann, D. W.; Beyers, K. L. *Br. J. Cancer* **1993**, 68, 1071. (d) Lee, F. Y. F.; Allalunis-Turner, M. J.; Siemann, D. W. *Br. J. Cancer* **1987**, 56, 33. (e) Bellomo, G.; Mirabelli, F.; DiMonte, D.; Richelmi, P.; Thor, H.; Orrenius, C.; Orrenius, S. *Biochem. Biopharmacol*. **1987**, 36, 1313. (f) Tomashefsky, P.; Astor, M.; DeVere White, R. *J. Natl. Cancer Inst*. **1985**, 74, 1233.
9. Sies, H.; Masumoto, H. *Adv. Pharmacol*. **1997**, 38, 229 and references therein
10. (a) Sies, H. *Free Radical Biol. Med*. **1993**, 14, 313. (b) Jacquemin, P. V.; Christiaens, L. E.; Renson, M. J.; Evers, M. J.; Dereu, N. *Tetrahedron Lett*. **1992**, 33, 3863. (c) Chaudie're, J.; Moutet, M.; d'Alessio, P. C. R. *Soc. Biol*. **1995**, 189, 861.
11. Mugesh, G.; Singh, H. B. *Chem. Soc. Rev*. **2000**, 29, 347.
12. Chaudiere, J.; Erdelmeier, I.; Moutet, M.; Yadan, J. C. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem*. **1998**, 136, 137 & 138, 467.
13. Reich, H. J.; Jasperse, C. P. *J. Am. Chem. Soc*. **1987**, 109, 5549.
14. Back, T. G.; Dyck, B. P. *J. Am. Chem. Soc*. **1997**, 119, 2079.



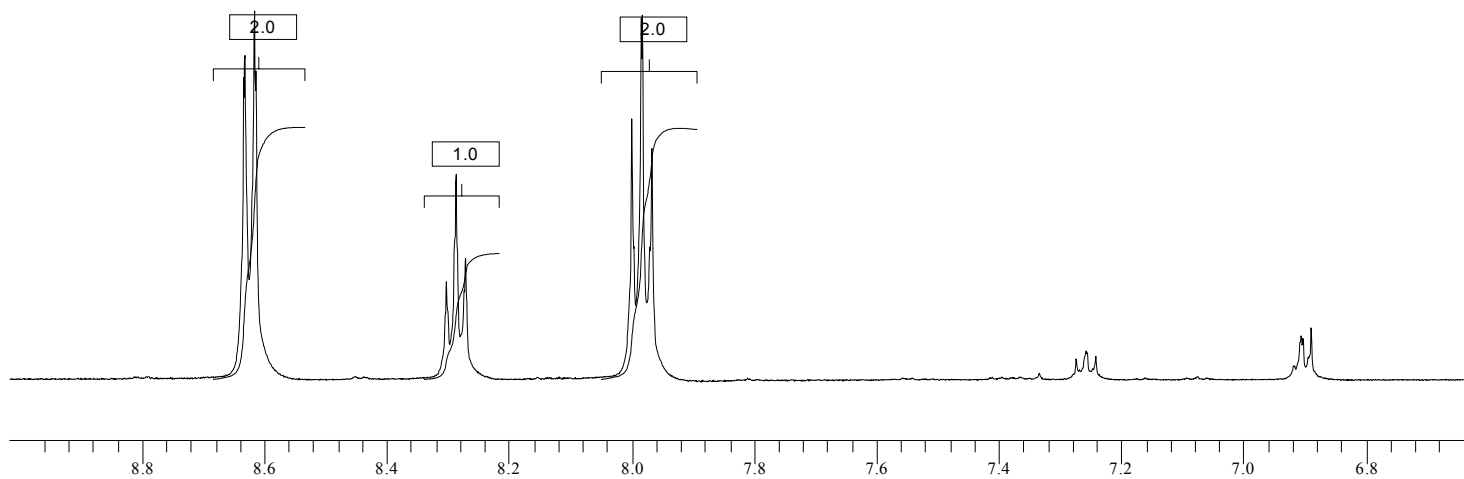
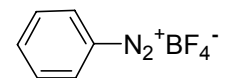
15. Engman, L.; Andersson, C.; Morgenstern, R.; Cotgreave, I. A.; Andersson, C. M.; Hallberg, A. *Tetrahedron*. **1994**, *50*, 2929.
16. (a) Galet, V.; Bernier, J. L.; Henichart, J. P.; Lesieur, D.; Abadie, C.; Rochette, L.; Lindenbaum, A.; Chalas, J.; Renaud de la Faverie, J. F.; Pfeiffer, B.; Renard, P. *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 2903. (b) Wilson, S. R.; Zucker, P. A.; Huang, R. R. C.; Spector, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5936. (c) Iwaoka, M.; Tomoda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2557.
17. (a) Wirth, T. *Molecules* **1998**, *3*, 164. (b) Mugesh, G.; Panda, A.; Singh, H. B.; Punekar, N. S.; Butcher, R. J. *Chem. Commun.* **1998**, 2227. (c) Mugesh, G.; Panda, A.; Singh, H. B.; Punekar, N. S.; Butcher, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 839.
18. Back, T. G.; Moussa, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12104.
19. (a) Soda, K. *Phosphorus Sulfur Silicon* **1992**, *67*, 461. (b) Esaki, N.; Oikawa, T.; Tanaka, H.; Soda, K. *Biomed. Res. Trace Elem.* **1990**, *1*, 261.
20. (a) Wu, Z.-P.; Hilvert, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5647. (b) House, K. L.; Dunlap, R. B.; Odom, J. D.; Wu, Z.-P.; Hilvert, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8573.
21. (a) Engman, L.; Stern, D.; Cotgreave, I. A.; Andersson, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9737. (b) Kanda, T.; Engman, L.; Cotgreave, I. A.; Powis, G. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8161. (c) Wieslander, E.; Engman, L.; Svensjo, E.; Erlansson, M.; Johansson, U.; Linden, M.; Andersson, C. M.; Brattsand, R. *Biochem. Biopharmacol.* **1998**, *55*, 573.
22. (a) Detty, M. R.; Gibson, S. L.; *Organometallics* **1992**, *11*, 2147. (b) Engman, L.; Stern, D.; Pelcman, M.; Andersson, C. M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1973. (c) Vessman, K.; Ekstorm, M.; Berglund, M.; Andersson, C. M.; Engman, L. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4461.
23. Fischer, H.; Dereu, N.; *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1987**, *96*, 757.
24. Haenen, G. R. M. M.; De Rooij, B. M.; Vermeulen, N. P. E.; Bast, A. *Mol. Pharmacol.* **1990**, *37*, 412.

25. You, Y.; Ahsan, K.; Detty, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4918.
26. Schenck, G. O.; Krauch, C. H. *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 510.
27. Foote, C. S.; Peters, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3795.
28. (a) Gu, C.-L.; Foote, C. S.; Kacher, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3, 5949. (b) Liang, J.-J.; Gu, C.-L.; ; Kacher, M. L.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4717.
29. Gu, C.-L.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6060.
30. Clennan, E. L.; Wang, D.-X.; Yang, K.; Hodgson, D. J.; Oki, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3021.
31. Cauzzo, G.; Gennari, G.; Fabrizio, D. R. *Gazz. Chim. Ital.* **1979**, *109*, 541.
32. Sawaki, Y.; Ogata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5947
33. Clennan, E. L.; Dobrowolski, P.; Greer, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7, 9800.
34. Dunning, T. H.; Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
35. Krupenie, P. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, *1*, 423.
36. Clennan, E. L. In *Advances in Oxygenated Processes*; Baumstark, A. L., Ed.; JAI Press: Greenwich, CT, 1995; Vol. 4, pp 49-80.
37. Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Smith, B. J.; Radom, L. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5148.
38. Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
39. Jensen, F.; Greer, A.; Clennan, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4439.
40. Jensen, F. In *Advances in Oxygenated Processes*; Baumstark, A. L., Ed.; JAI Press: Greenwich, CT, 1995; Vol. 4, pp 1-48.
41. Greer, A.; Chen, M.-F.; Jensen, F.; Clennan, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4380.
42. Greer, A.; Jensen, F.; Clennan, E. L. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4107.
43. Clennan, E. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 875.
44. Toutchkine, A.; Clennan, E. L. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5620.
45. Toutchkine, A.; Clennan, E. L. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6519.

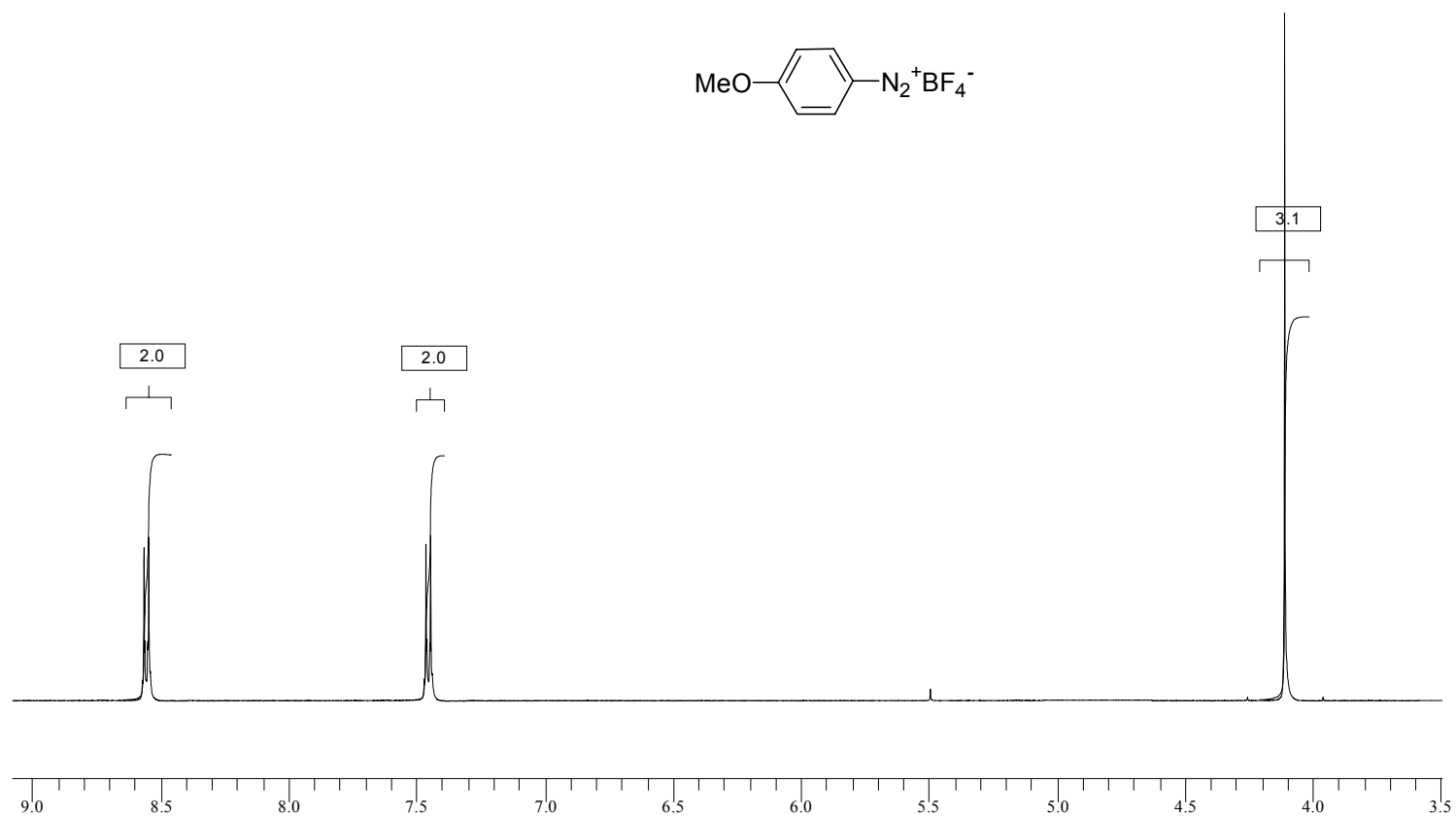
46. Ishiguro, K.; Hayashi, M.; Sawaki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7265.
47. Ando, W.; Kade, Y.; Miyazaki, H. *Photochem. Photobiol.* **1980**, *31*, 191.
48. (a) Akasaka, T.; Kako, M.; Sonobe, H.; Ando, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 494. (b) Ando, W.; Akasaka, T. In *The role of oxygen in chemistry and biochemistry*; Ando, W., Moro-oka, Y., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1988; pp 99-107.
49. Clennan, E. L.; Greer, A. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4793.
50. (a) Clennan, E. L.; Yang, K. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4477. (b) Clennan, E. L.; Yang, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4044.
51. Clennan, E. L.; Chen, M.-F. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6444.
52. Clennan, E. L.; Stensaas, K. L.; Rupert, S. D. *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 51.
53. Nahm, K.; Foote, C.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1909.
54. Stratakis, M.; Orfanopoulos, M.; Foote, C. S. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 863.
55. Oae, S.; Doi, J. T. *Organic Sulfur Chemistry: Structure and Mechanism*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1991.
56. Valentine, J. S.; Foote, C. S.; Greenberg, A.; Liedman, J. F. *Active Oxygen in Biochemistry*; Liedman, J. F.; Greenberg, A., Eds.; Blackie Academic & Professional: London, UK, 1995; Vol. 3, p 463.
57. Hevesi, L.; Krief, A. *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 413.
58. Krief, A.; Lonz, F. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6255.
59. Corey, E. J.; Mehrotra, M. M.; Kahn, A. U. *Science* **1987**, *236*, 68.
60. Corey, E. J.; Kahn, A. U.; Ha, D.-C. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1389.
61. Detty, M. R. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 274.
62. Stratakis, M.; Rabalakos, C.; Sofikiti, N. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 349.
63. Blatt, A. H. *Organic Syntheses*; Coll. Vol. II, pp 225-226.
64. Chen, C.; Qiu, M.; Zhou, X. *J. Synthetic Communications* **1991**, *21* (17), 1729.

65. Sofikiti, N.; Stratakis, M. *Arkivoc* **2003**, (vi), 30.
66. Jarvis, B. B.; Marien, B. A. *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2182.
67. Engman, L.; Lind, J.; Merenyi, G. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3174.
68. Denis, J. N.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3995.
69. Denis, J. N.; Krief, A. *Chem. Commun.* **1980**, 544.
70. Still, I. W. J.; Hasan, S. K.; Turnbull, K. *Can. J. Chem.* **1978**, 1423.
71. Still, I. W. J.; Reed, J. N.; Turnbull, K. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 1481.
72. Mikolajczyk, M.; Luckzak, J. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2132.
73. Reich, H. J.; Hoeger, C. A.; Willis, W.W. *Tetrahedron.* **1985**, 41, 4771.
74. Engman, L.; Persson, J. *Synth. Commun.* **1993**, 23, 445.
75. Lang, E. S.; Comasseto, J. V. *Synth. Commun.* **1988**, 18, 301.
76. Khurana, J. M.; Ray, A.; Singh, S. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3829.
77. (a) Abatjoglou, A. G.; Bryant, D. R. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2051.  
(b) Krief, A.; Destree, A.; Durisotti, V.; Moreau, N.; Smal, C.; Colaux-Castillo, C. *Chem. Commun.* **2002**, 558.
78. Nicolaou, K. C.; Koumbis, A. E.; Snyder, S. A.; Simonsen, K. B. *Angew. Chem.* **2000**, 39, 2529.
79. Ogura, F.; Yamaguchi, H.; Otsubo, T.; Tanaka, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 641.
80. Barton, D. H. R.; Ley, S. V.; Meerholz, C. A.; *J. C. S. Chem. Comm.* **1979**, 755.

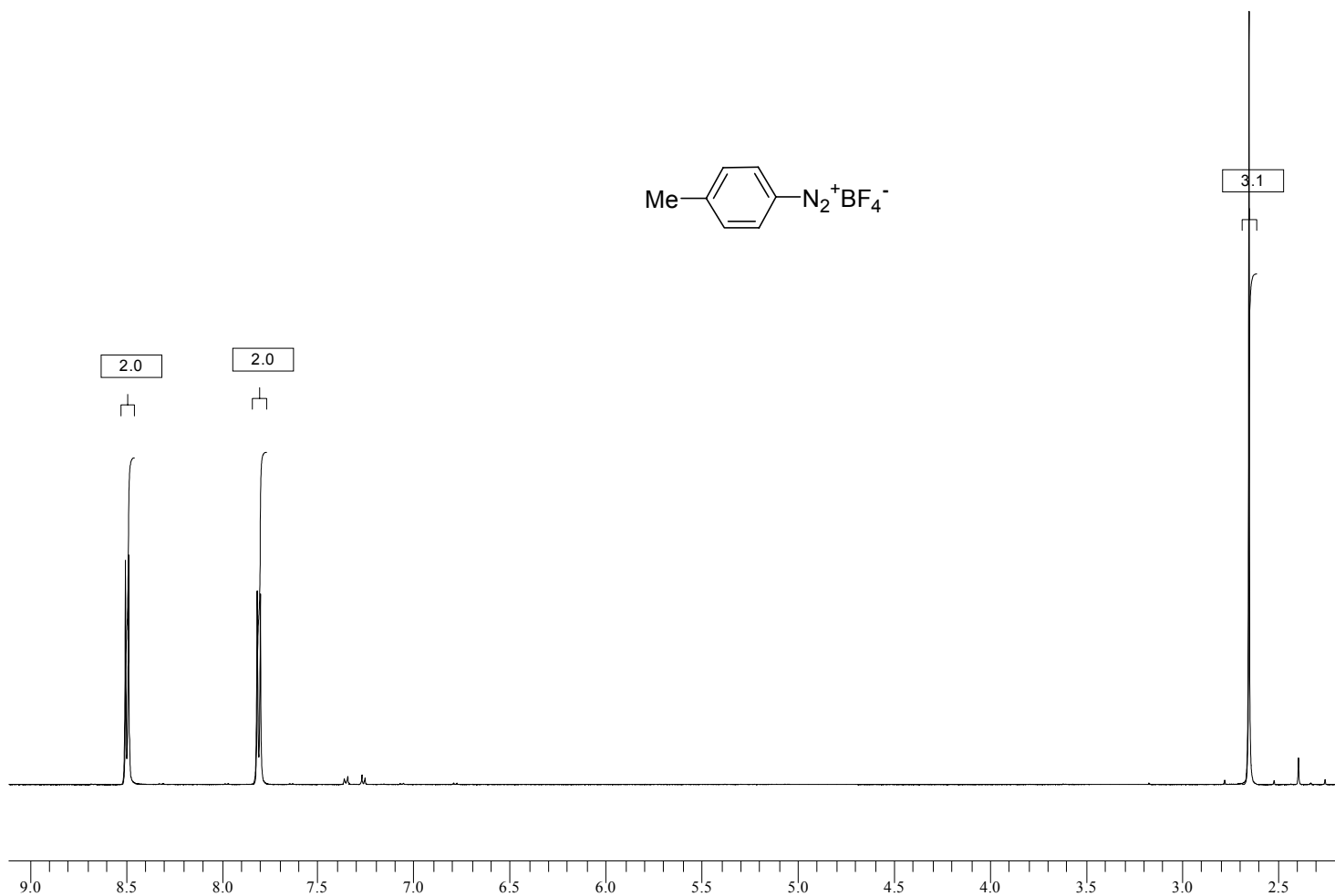
**Φάσμα 1:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] διαζωνιακό άλας της ανιλίνης με το τετραφθοροβορικό ανιόν,  $\text{PhN}_2^+\text{BF}_4^-$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )



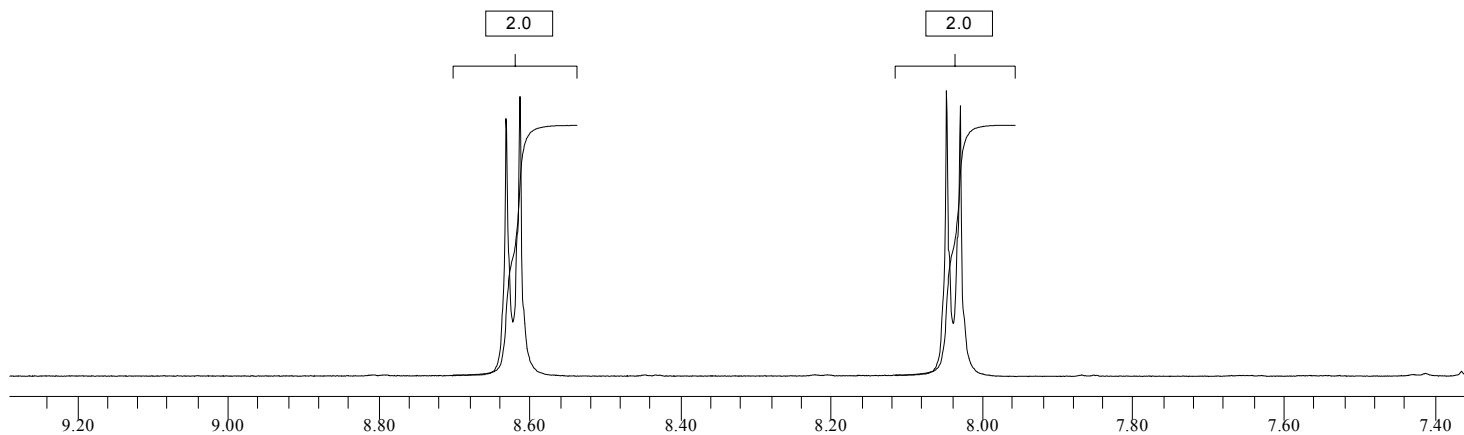
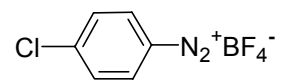
**Φάσμα 2:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] διαζωνιακό άλας της παρα-μεθοξυφαινυλο αμίνης με το τετραφθοροβωρικό ανιόν, p-MeOPhN $_2^+\text{BF}_4^-$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )



**Φάσμα 3:** [ $^1\text{H}$ -NMR] διαζωνιακό άλας της παρα-μεθυλοφαιτυλο αμίνης με το τετραφθοροβωρικό ανιόν, p-MePhN $_2^+\text{BF}_4^-$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )

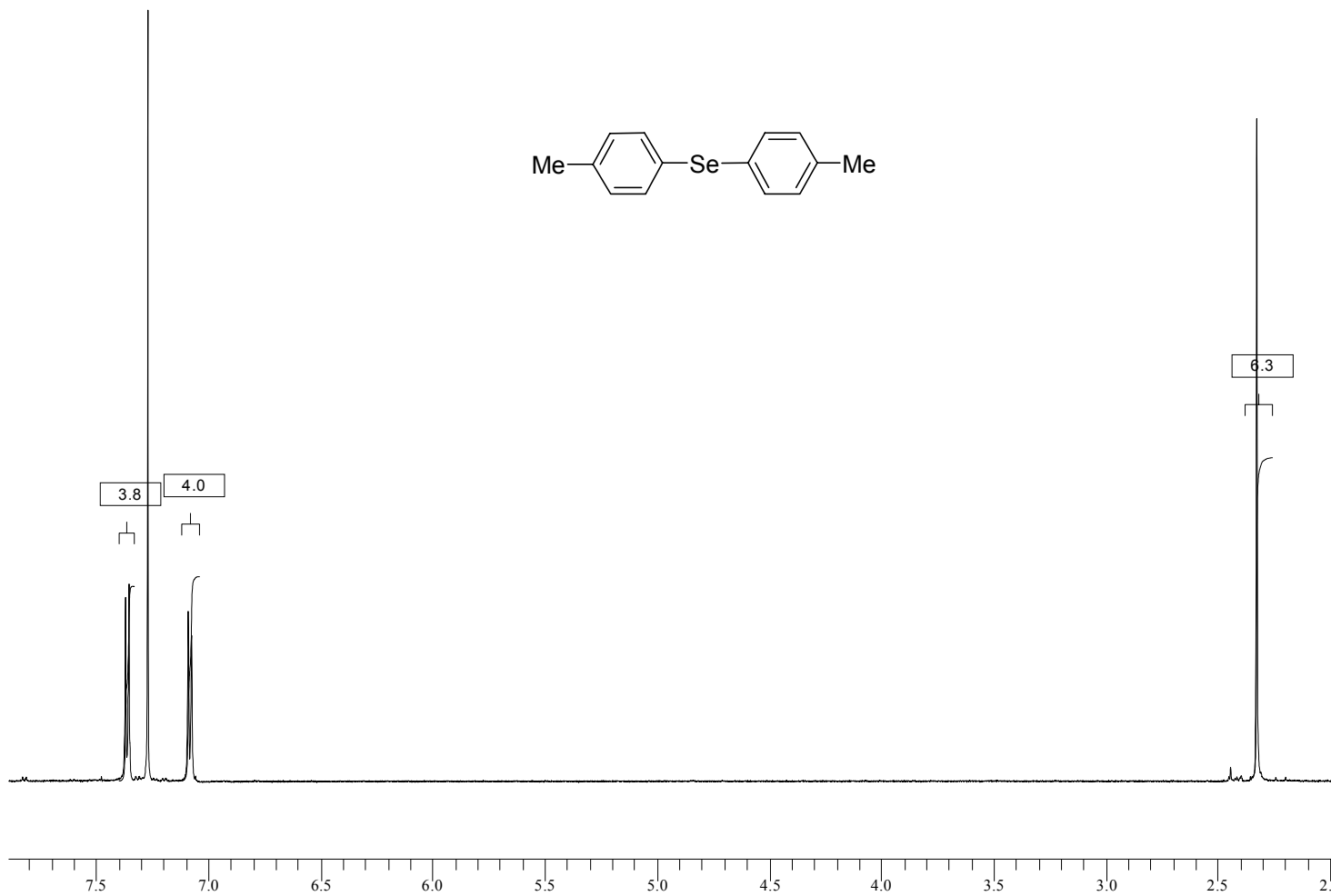


**Φάσμα 4:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] διαζωνιακό άλας της παρα-χλωροφαινυλο αμίνης με το τετραφθοροβωρικό ανιόν,  $p\text{-ClPhN}_2^+\text{BF}_4^-$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )

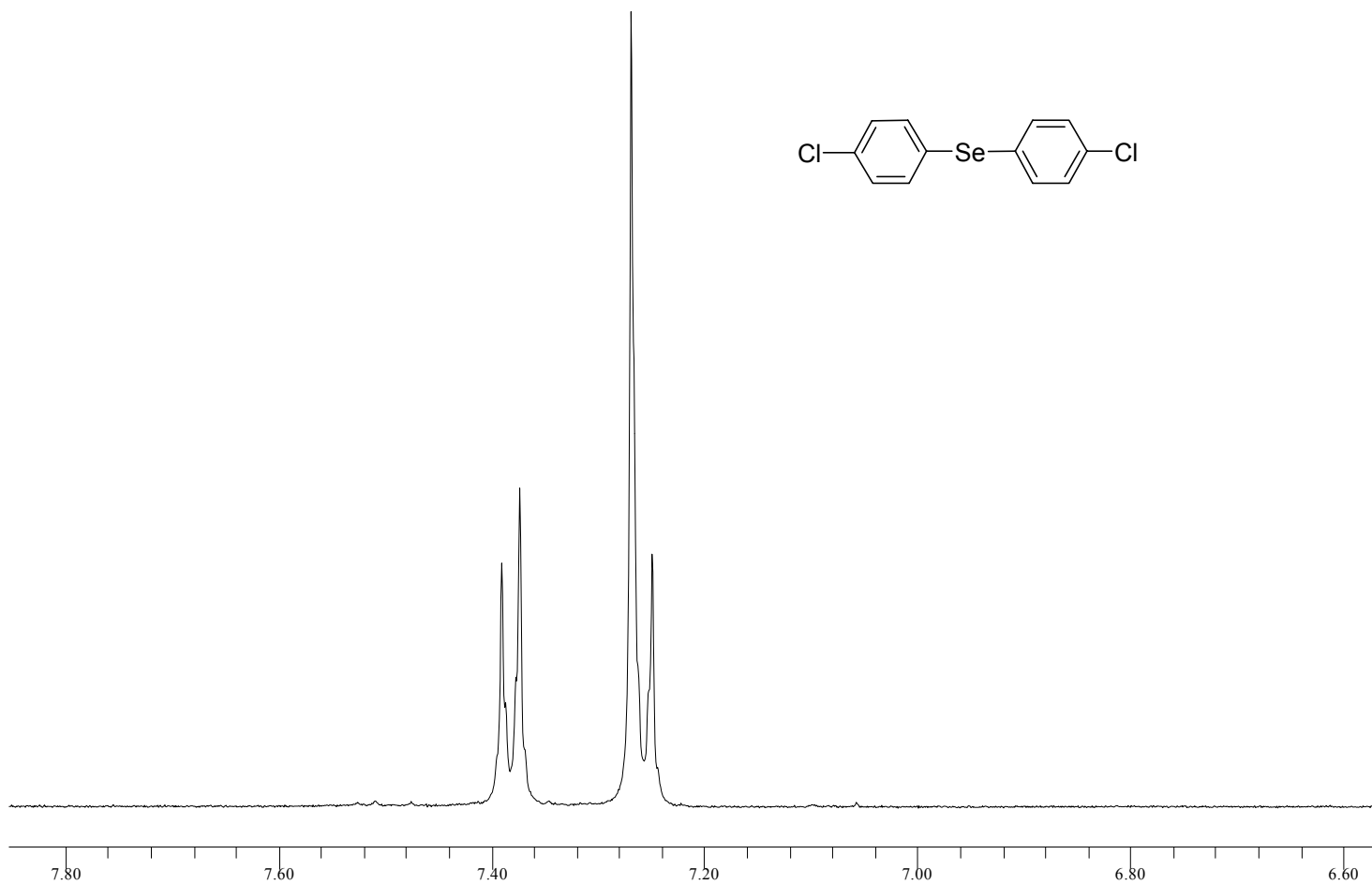




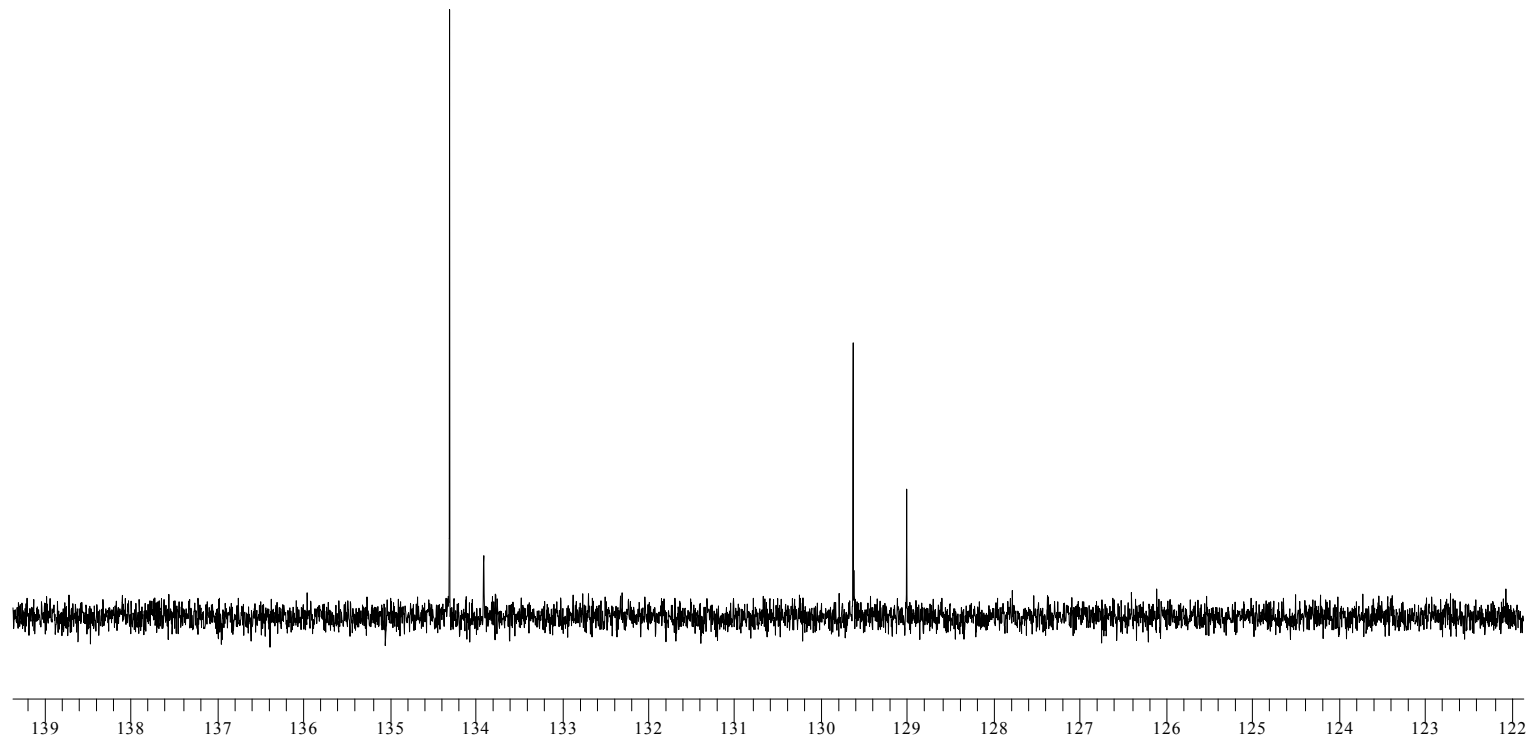
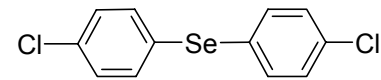
**Φάσμα 5:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] δις(παρα-μεθυλοφαινυλο) σεληνίδιο,  $(p\text{-MePh})_2\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



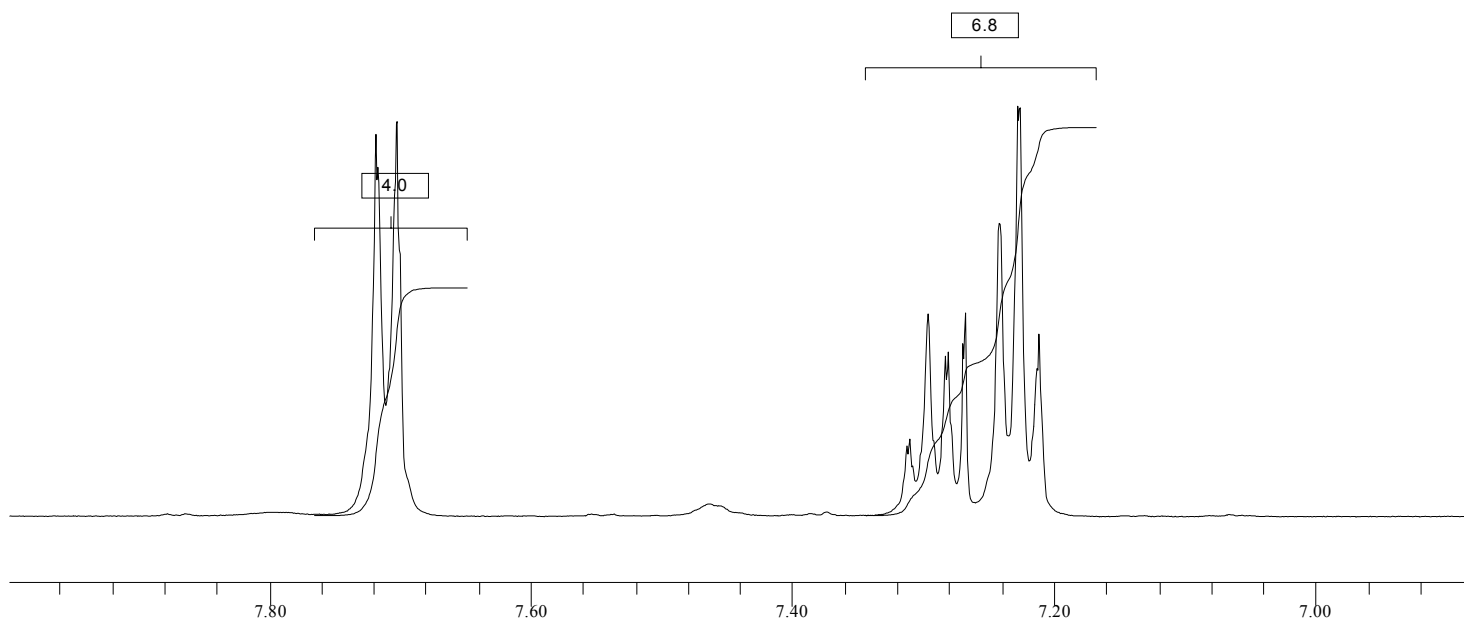
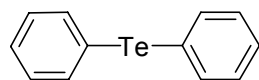
**Φάσμα 6:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] δις(παρα-χλωροφαινυλο) σεληνίδιο, (p-ClPh) $_2$ Se (CDCl $_3$ )



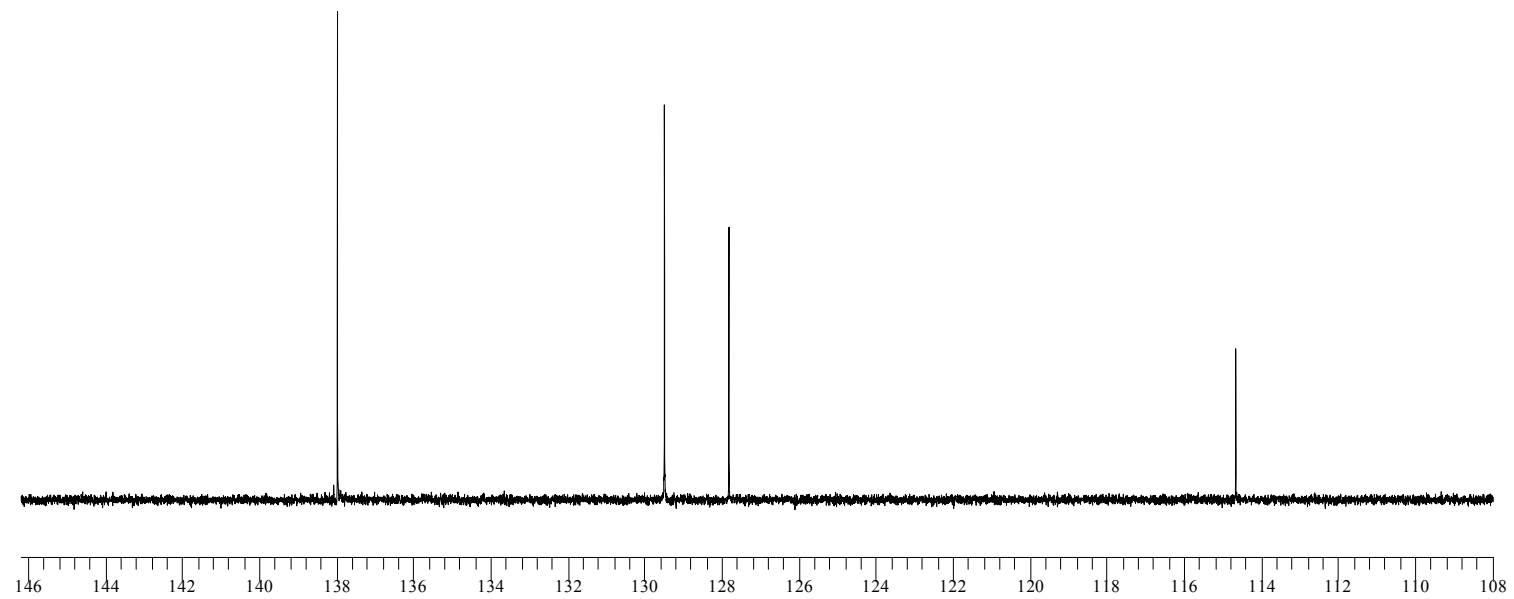
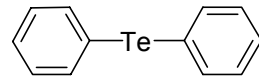
**Φάσμα 7:** [ $^{13}\text{C}$ -NMR] δις(παρα-χλωροφαινυλο) σεληνίδιο, (p-ClPh) $_2$ Se (CDCl $_3$ )



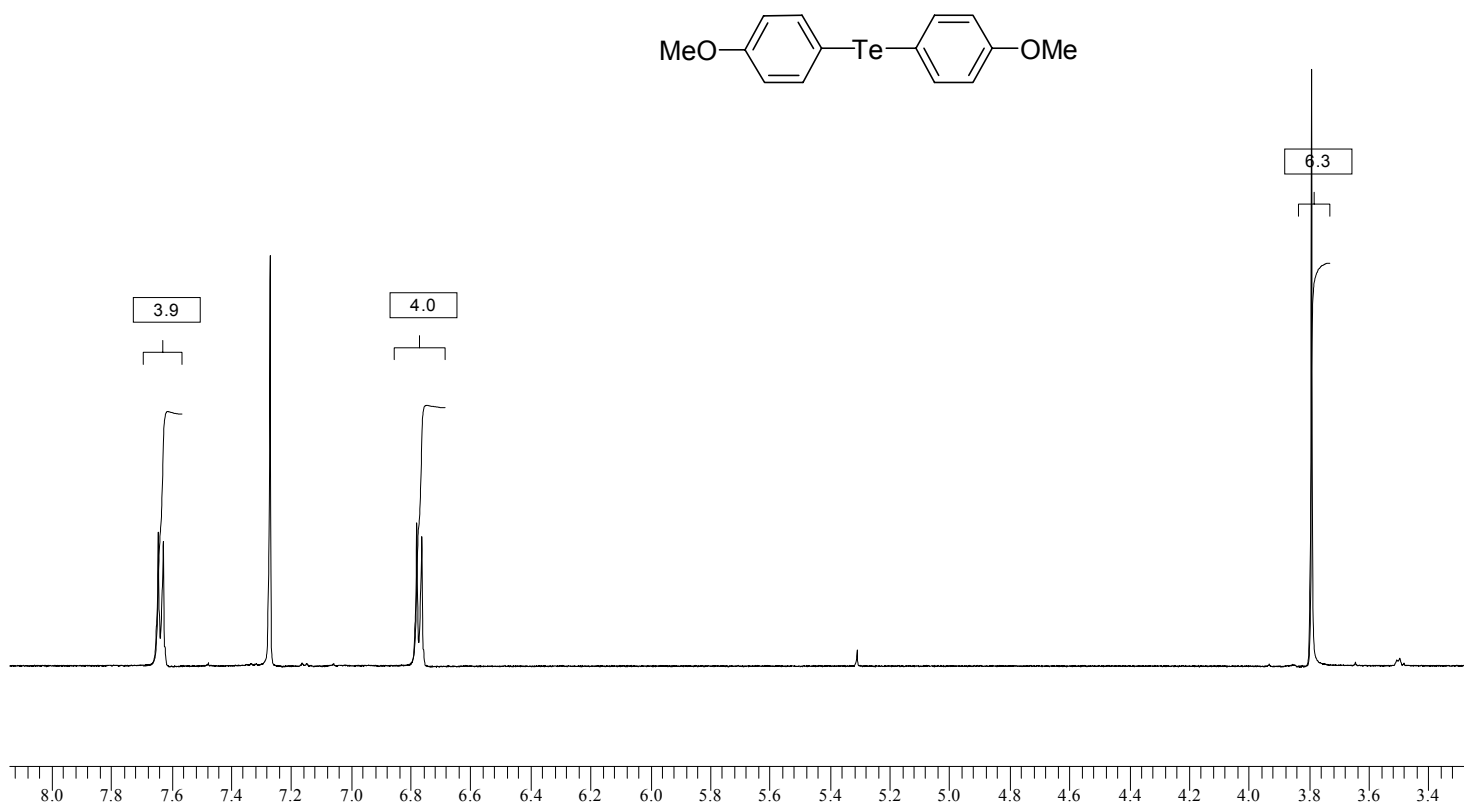
**Φάσμα 8:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] διφαινυλο τελλουρίδιο,  $\text{Ph}_2\text{Te}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



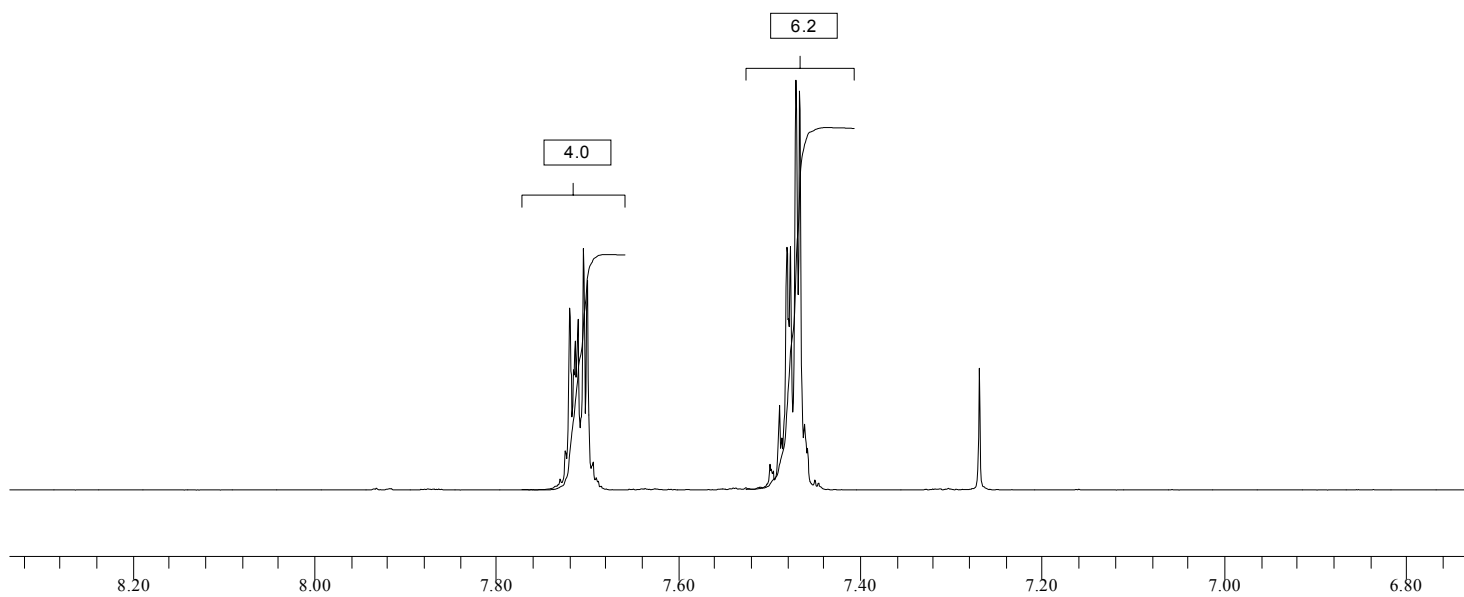
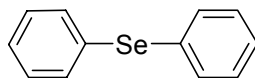
**Φάσμα 9:** [ $^{13}\text{C}$ -NMR] διφαινυλο τελλουρίδιο,  $\text{Ph}_2\text{Te}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



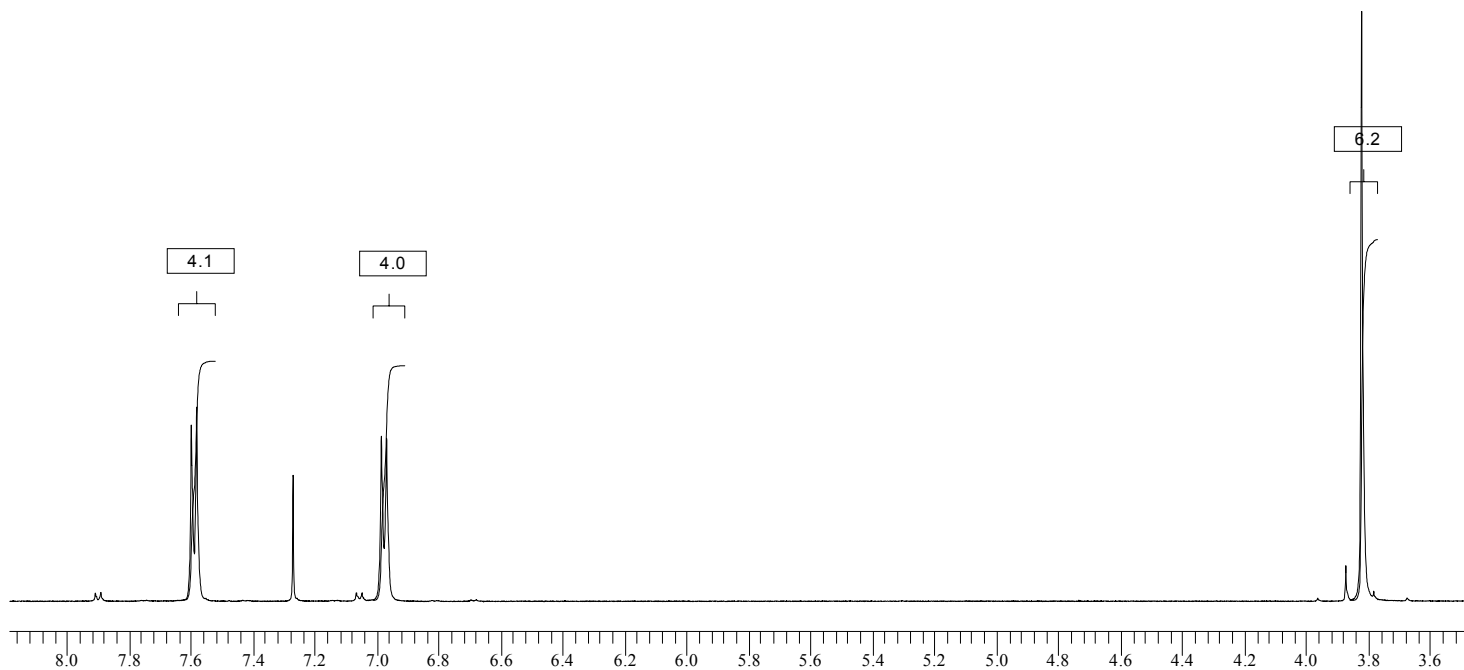
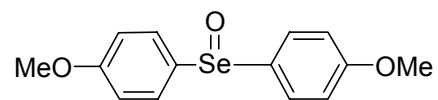
**Φάσμα 10:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) τελλουρίδιο, (p-MeOPh) $_2$ Te (CDCl $_3$ )



**Φάσμα 11:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] διφαινυλο σεληνοξείδιο,  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )

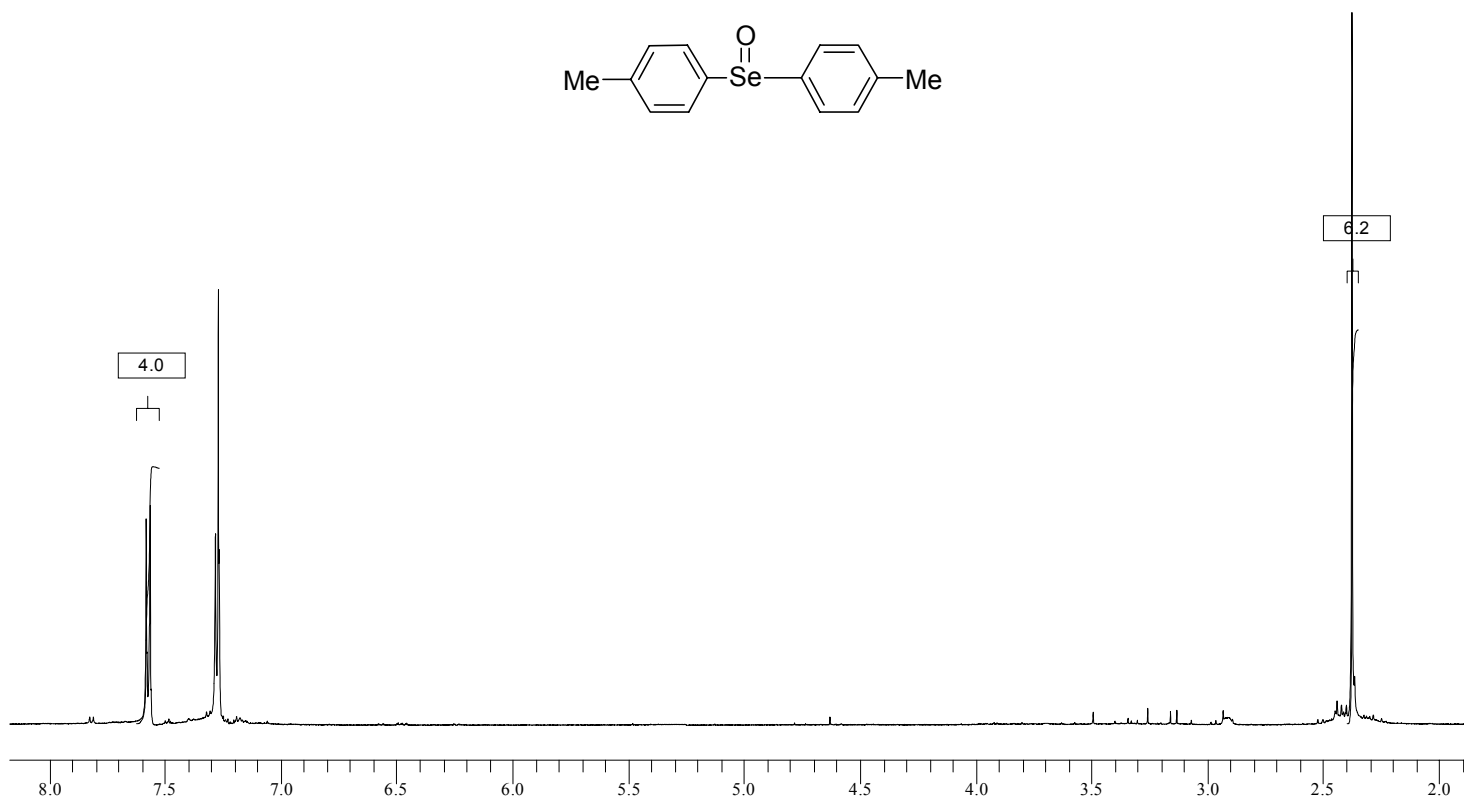


**Φάσμα 12:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) σεληνοξείδιο,  $(p\text{-MeOPh})_2\text{SeO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )

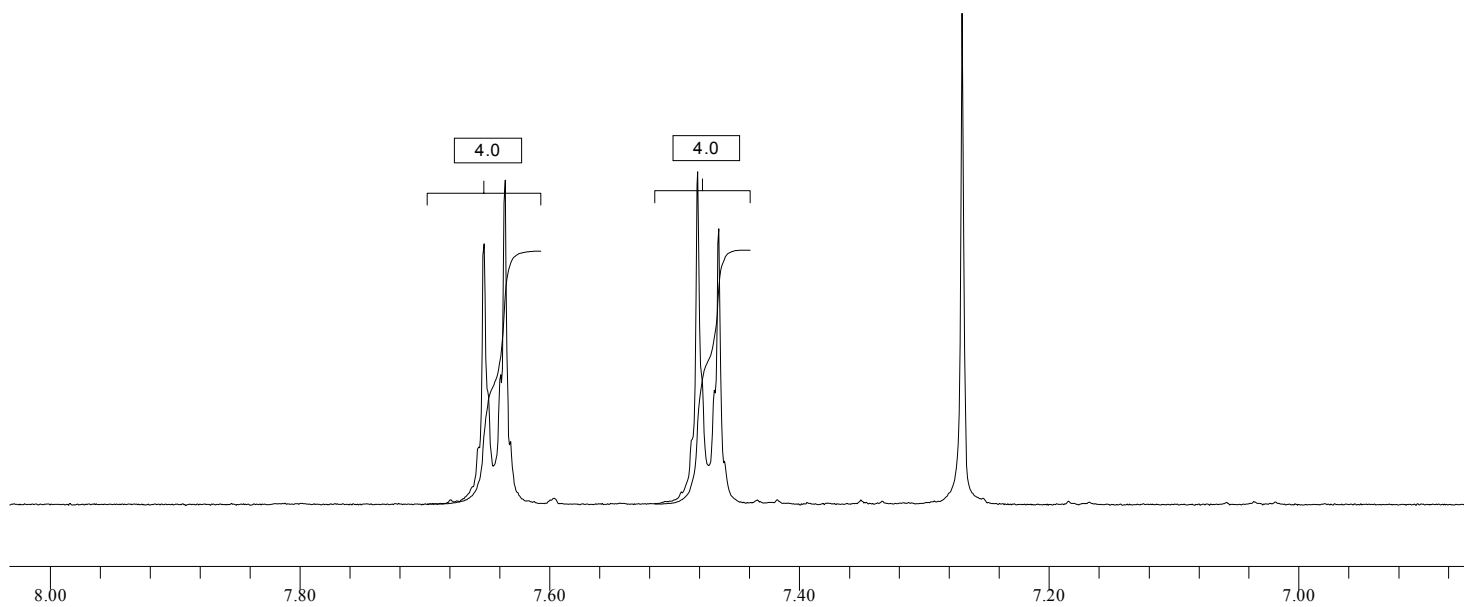
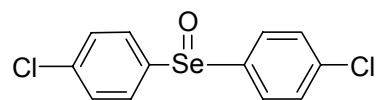




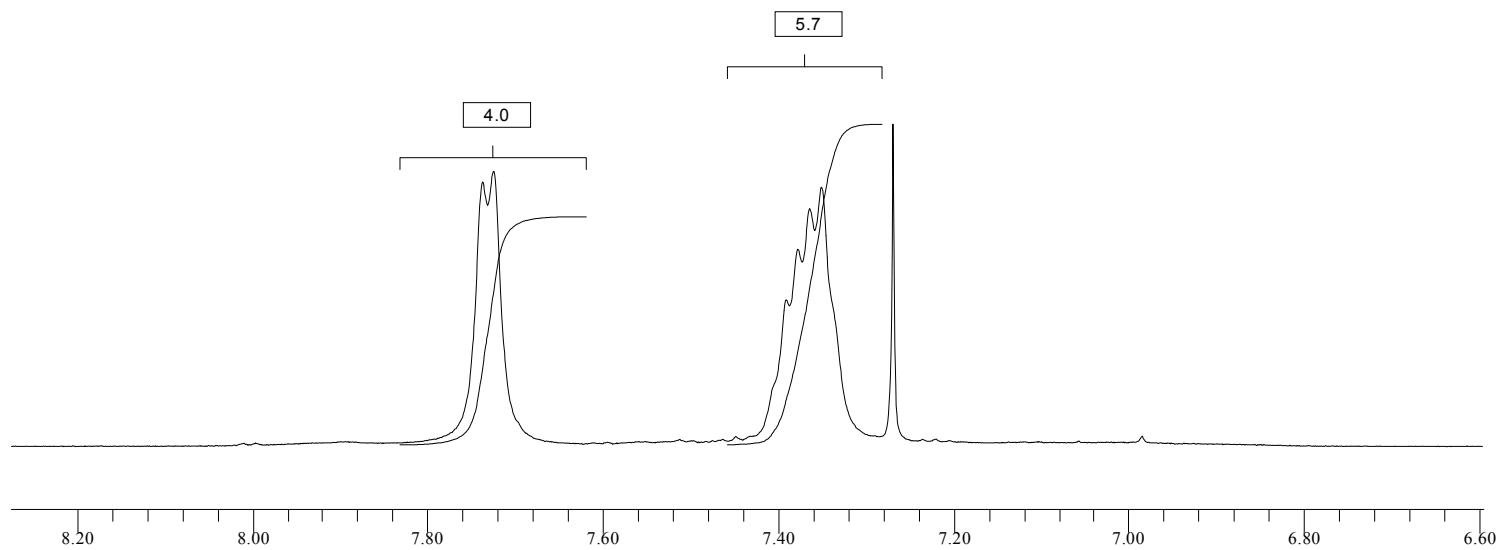
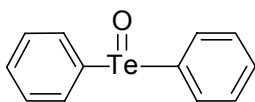
**Φάσμα 13:** [ $^1\text{H}$ -NMR] δις(παρα-μεθυλοφαινυλο) σεληνοξείδιο,  $(p\text{-MePh})_2\text{SeO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



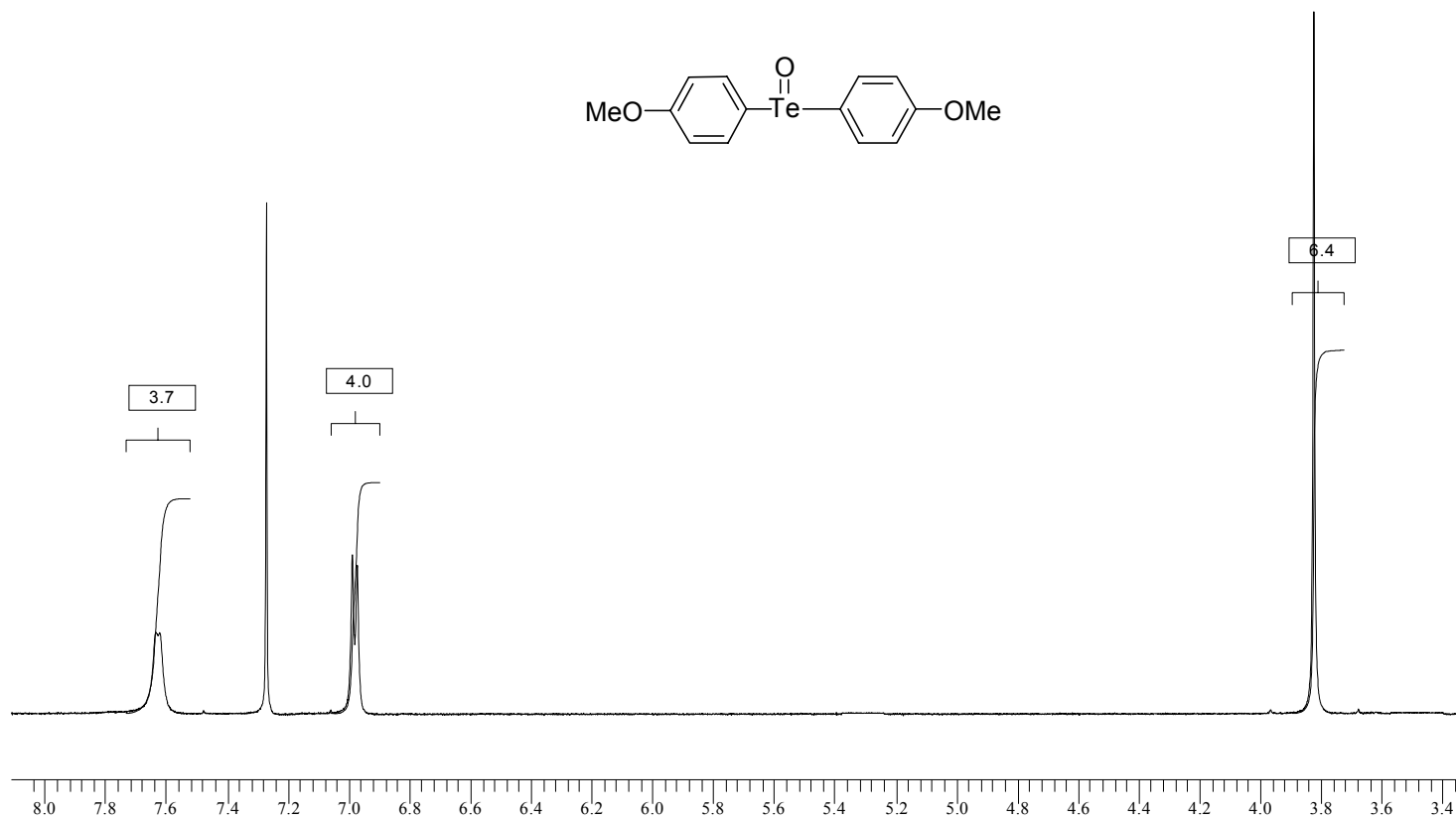
**Φάσμα 14:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] δις(παρα-χλωροφαινυλο) σεληνοξείδιο, (p-ClPh) $_2$ SeO ( $\text{CDCl}_3$ )



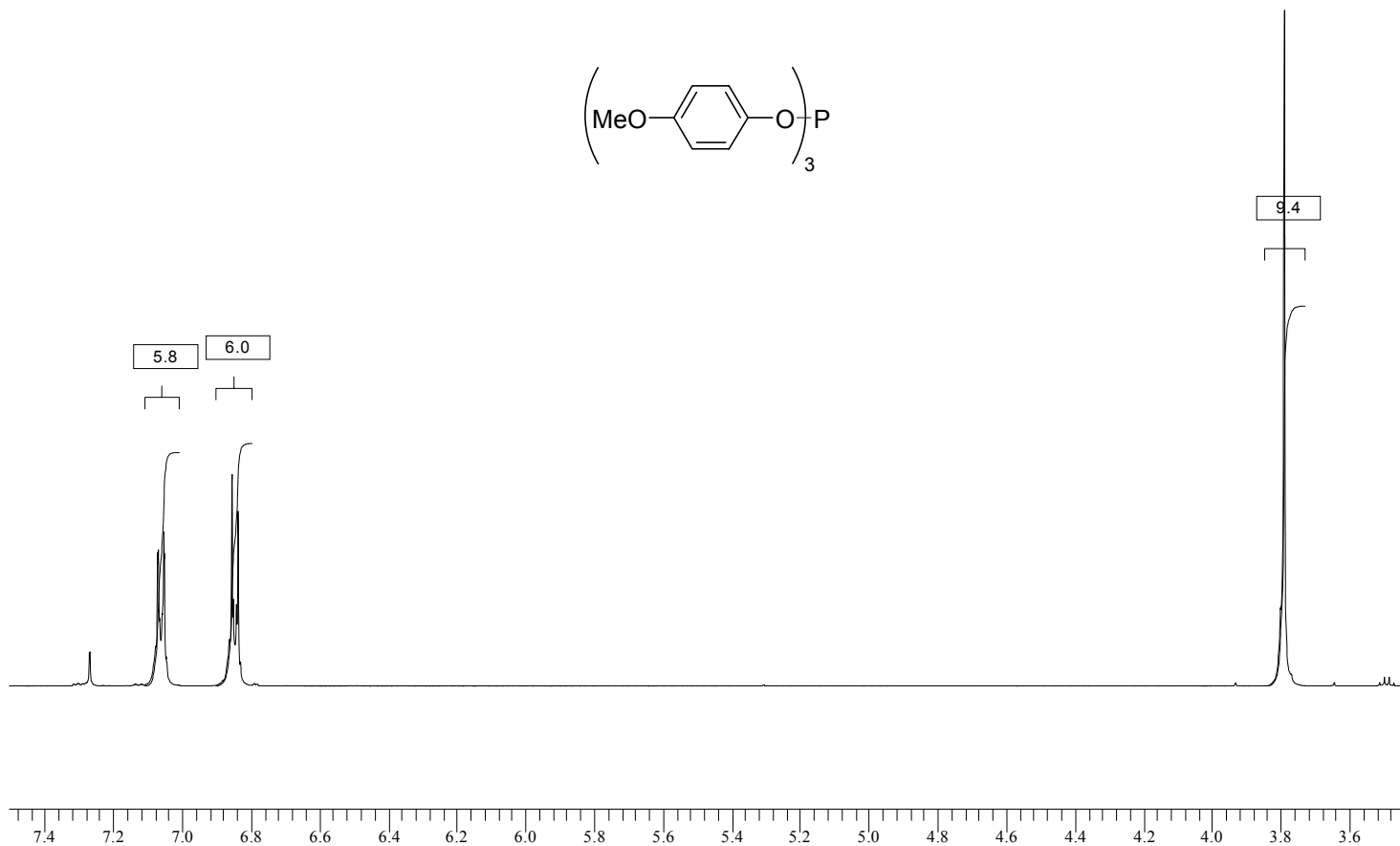
**Φάσμα 15:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] διφαινυλο τελλουροξείδιο,  $\text{Ph}_2\text{TeO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



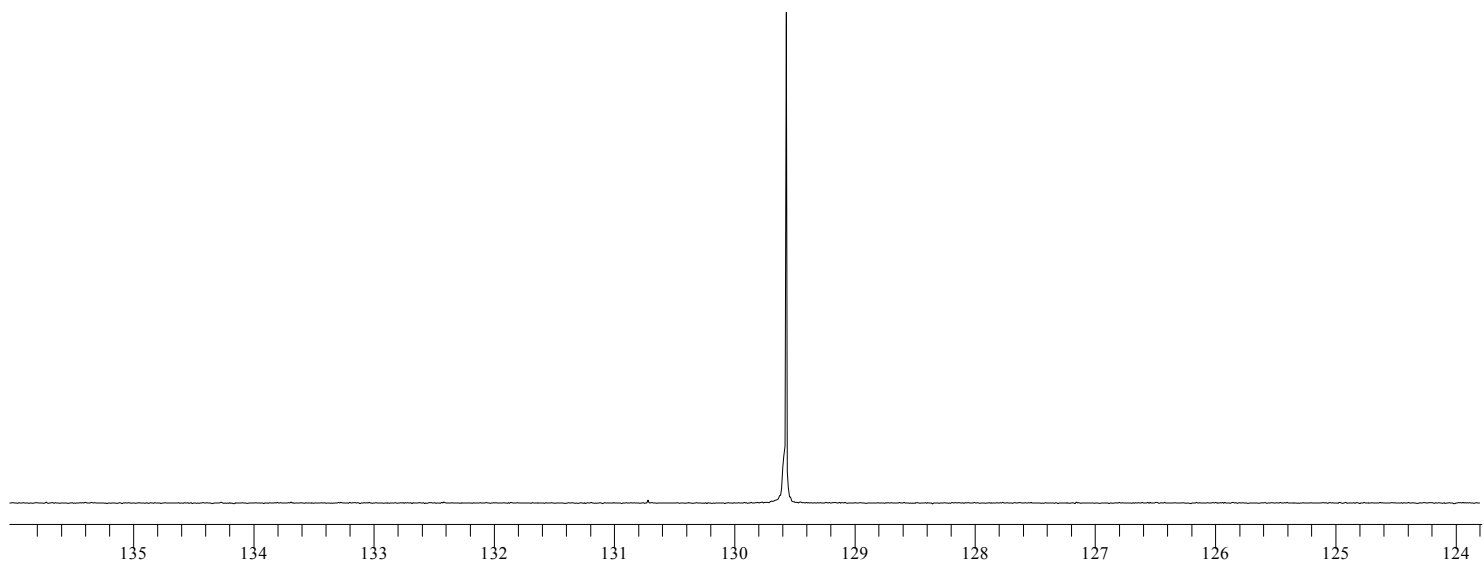
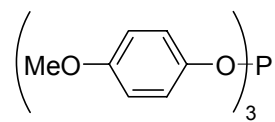
**Φάσμα 16:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) τελλουροξείδιο, (p-MeOPh) $_2$ TeO (CDCl $_3$ )



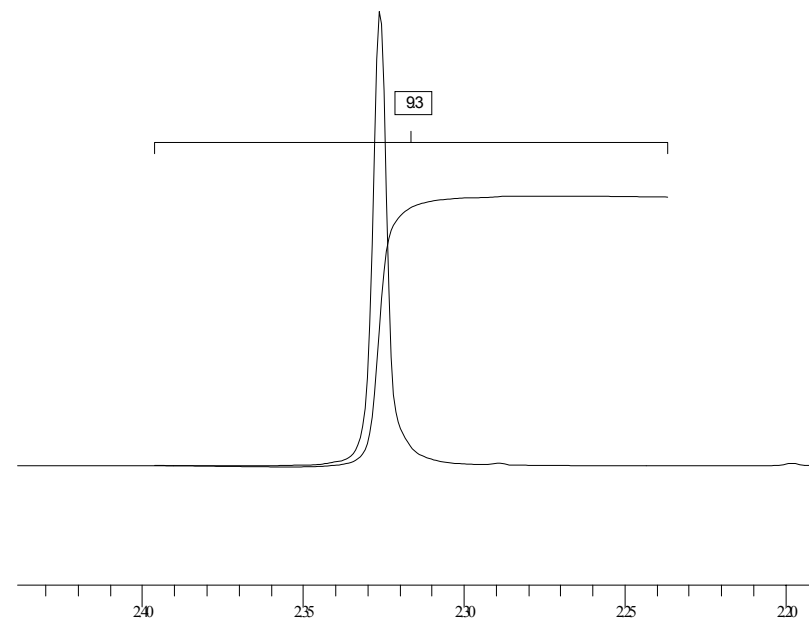
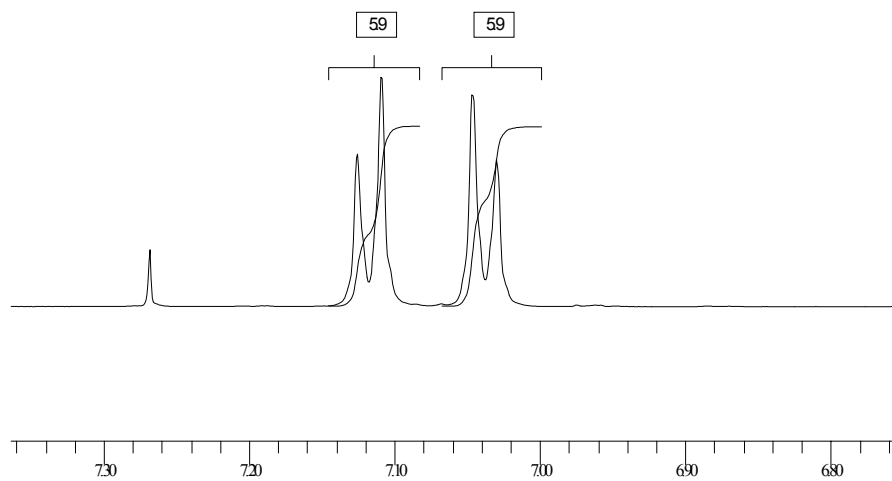
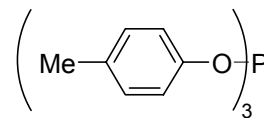
**Φάσμα 17:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] τρις(παρα-μεθοξυφαινυλο) φωσφορώδης εστέρας, (p-MeOPh) $_3\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



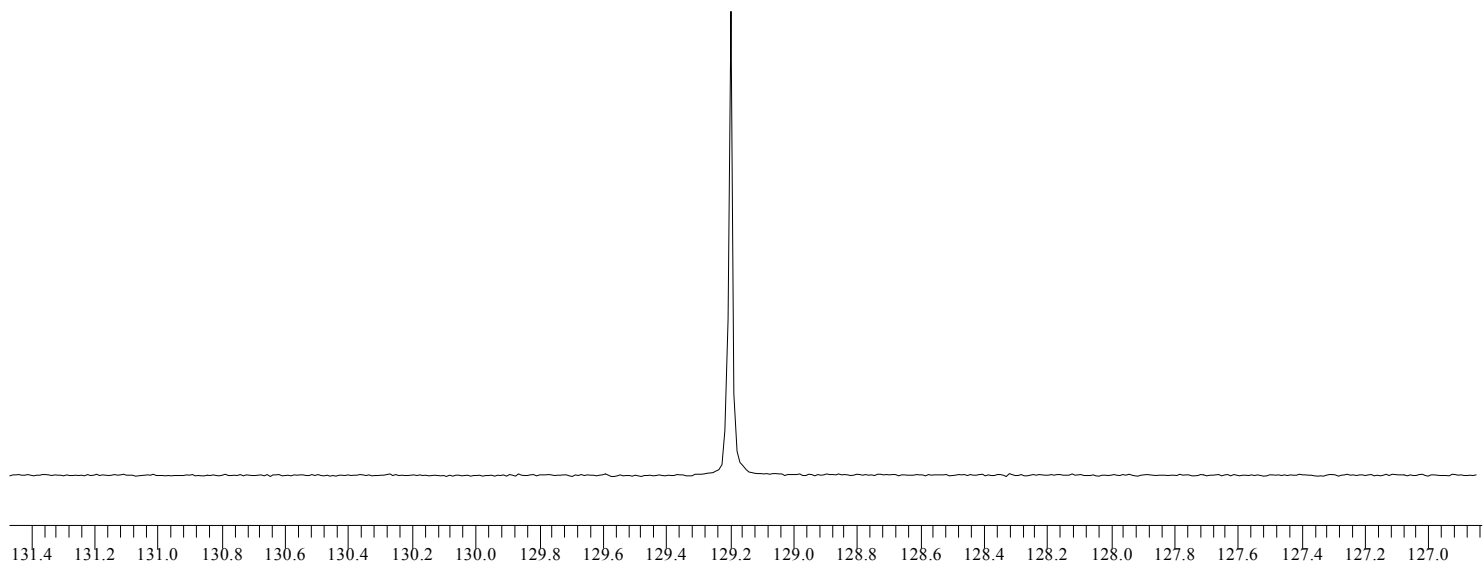
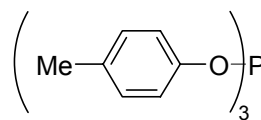
**Φάσμα 18:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] τρις(παρα-μεθοξυφαινυλο) φωσφορώδης εστέρας, (p-MeOPh) $_3\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



**Φάσμα 19:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] τρις(παρα-μεθυλοφαινυλο) φωσφορώδης εστέρας, (p-MePh) $_3\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )

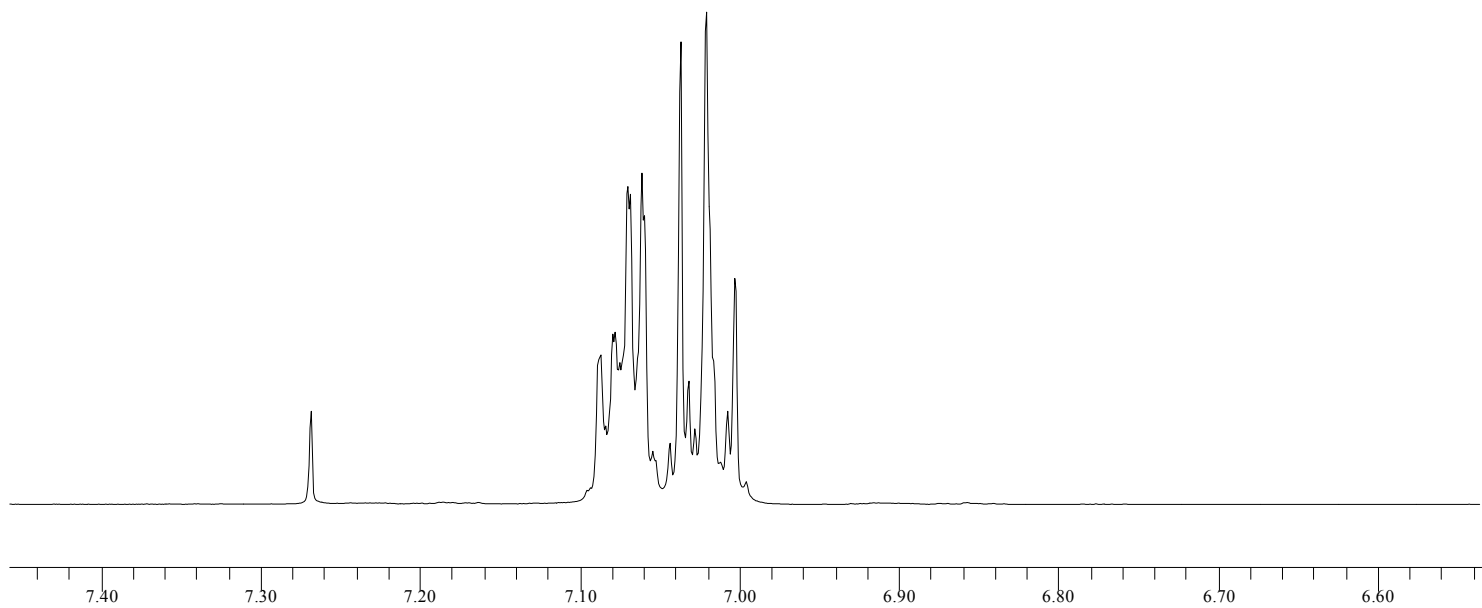
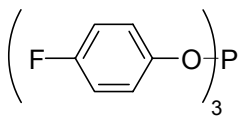


**Φάσμα 20:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] τρις(παρα-μεθυλοφαινυλο) φωσφορώδης εστέρας,  $(p\text{-MePh})_3\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )

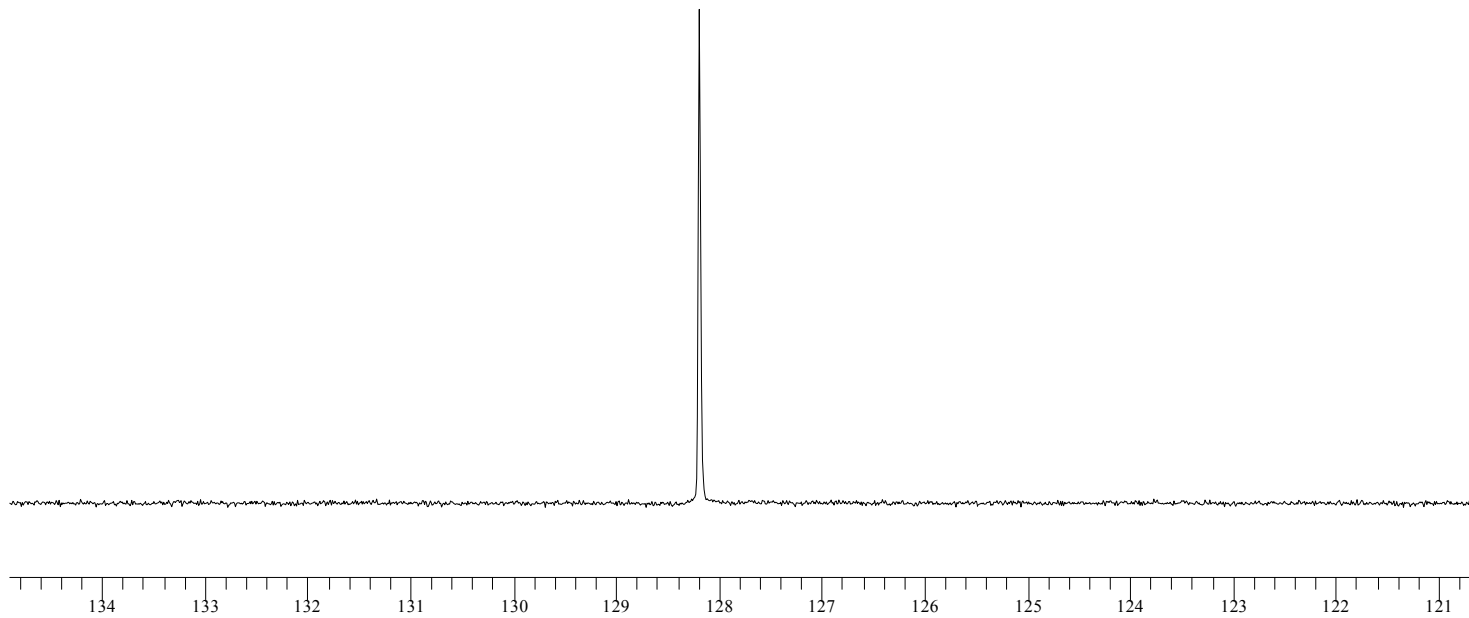
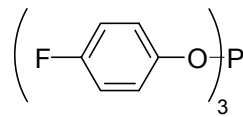




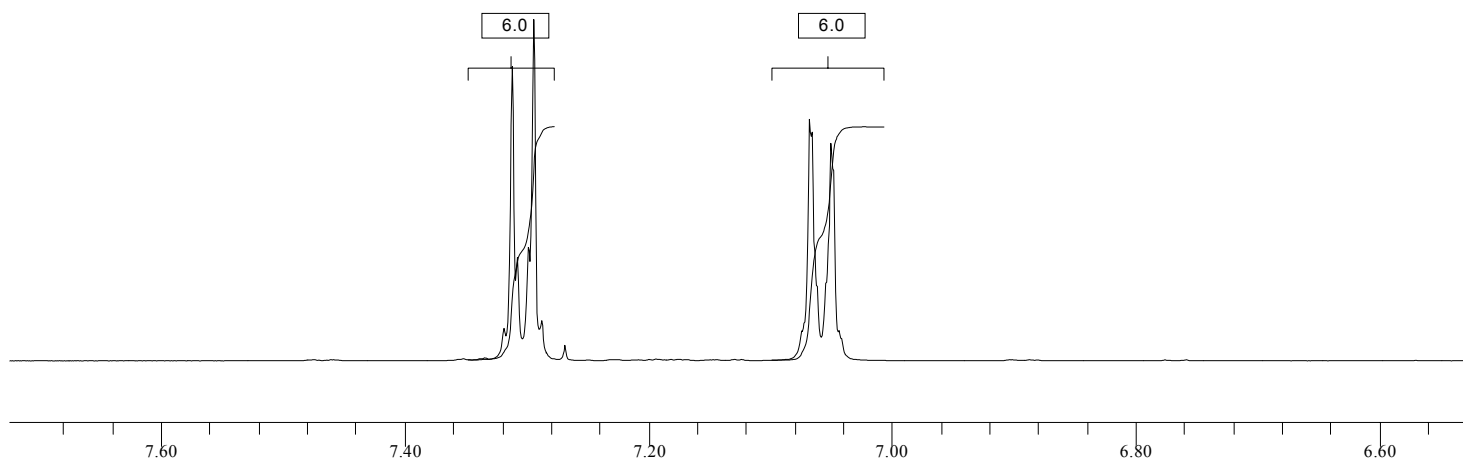
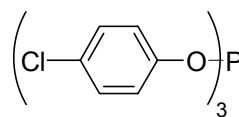
**Φάσμα 21:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] τρις(παρα-φθοροφαινυλο) φωσφορώδης εστέρας, (p-FPh) $_3\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



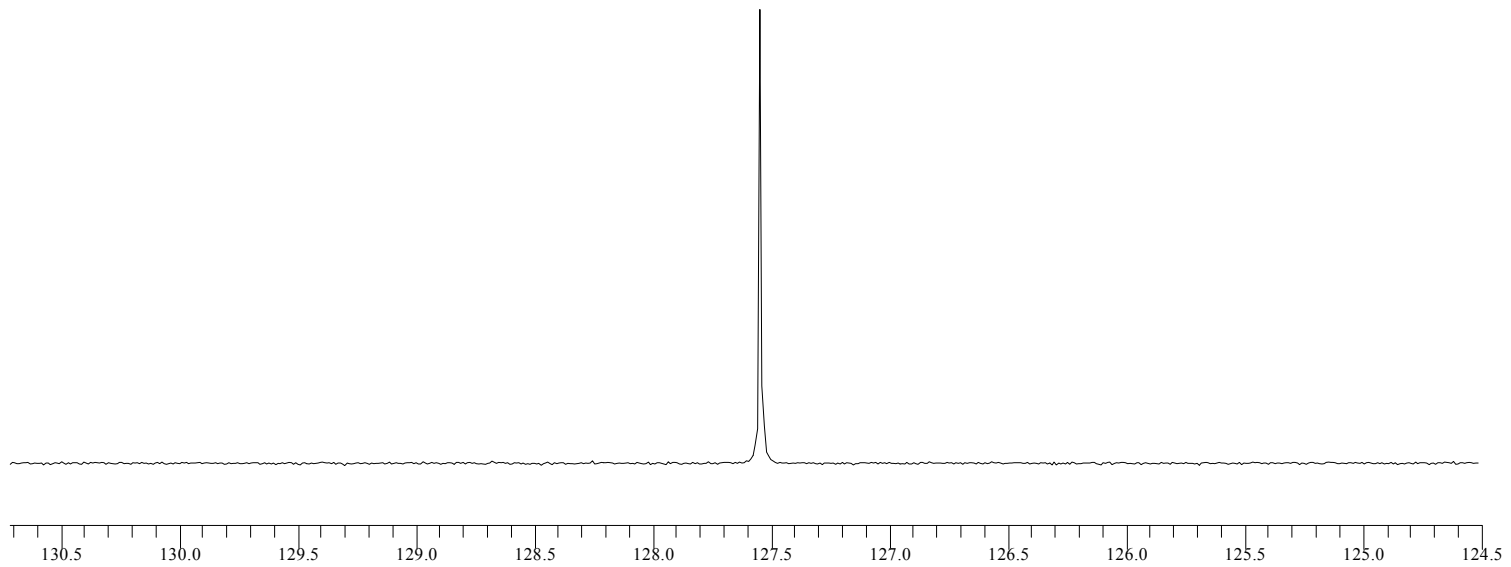
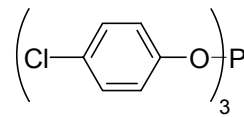
**Φάσμα 22:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] τρις(παρα-φθοροφαινυλο) φωσφορώδης εστέρας,  $(p\text{-FPh})_3\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



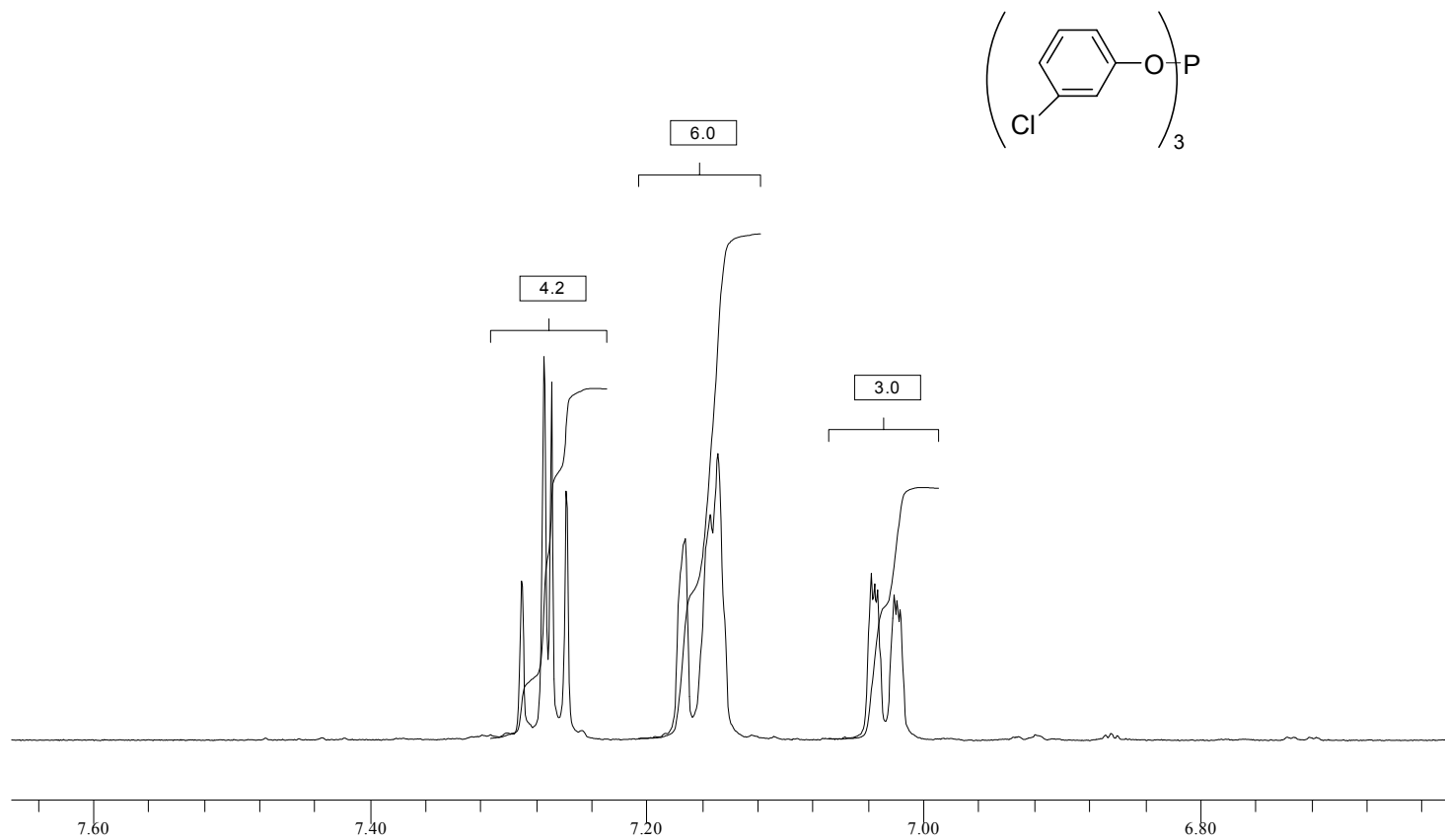
**Φάσμα 23:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] τρις(παρα-χλωροροφαινυλο) φωσφορώδης εστέρας,  $(p\text{-ClPh})_3\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



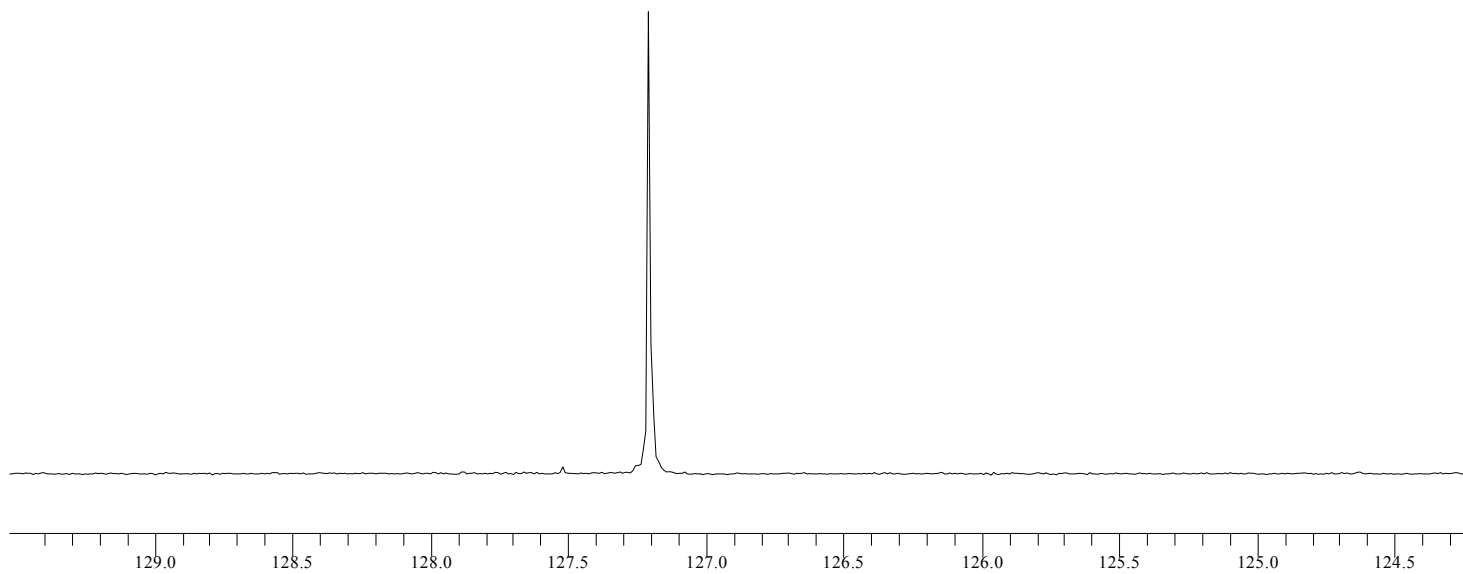
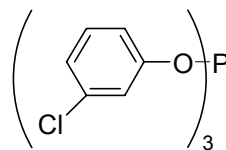
**Φάσμα 24:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] τρις(παρα-χλωροφαινυλο) φωσφορώδης εστέρας, (p-ClPh) $_3\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



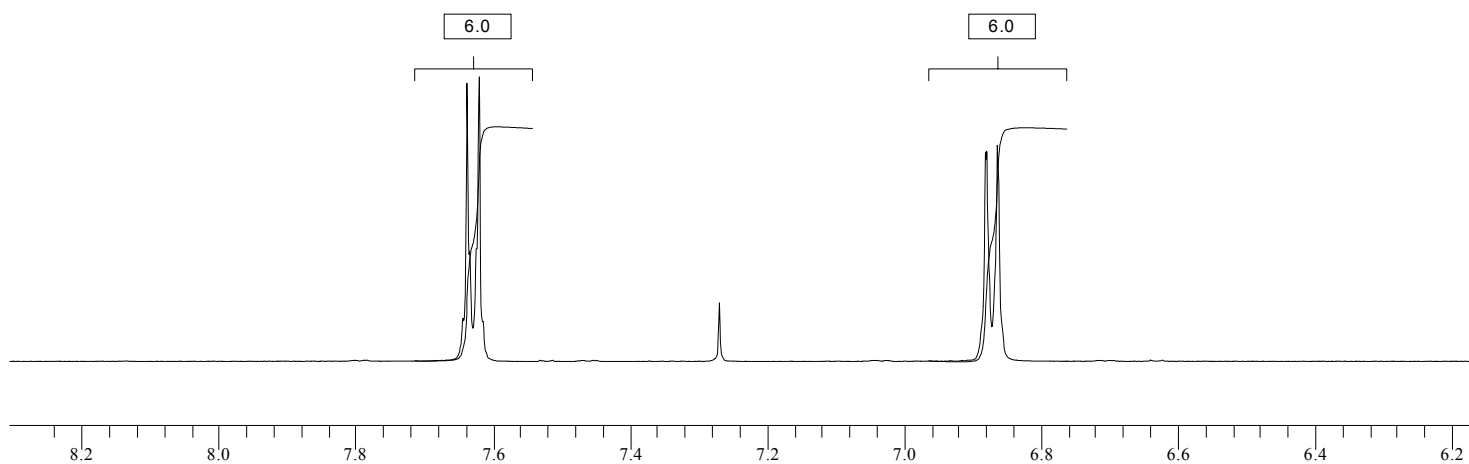
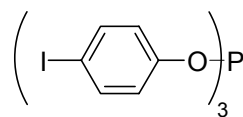
**Φάσμα 25:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] τρις(μετα-χλωροροφαινυλο) φωσφορώδης εστέρας,  $(m\text{-ClPh})_3\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



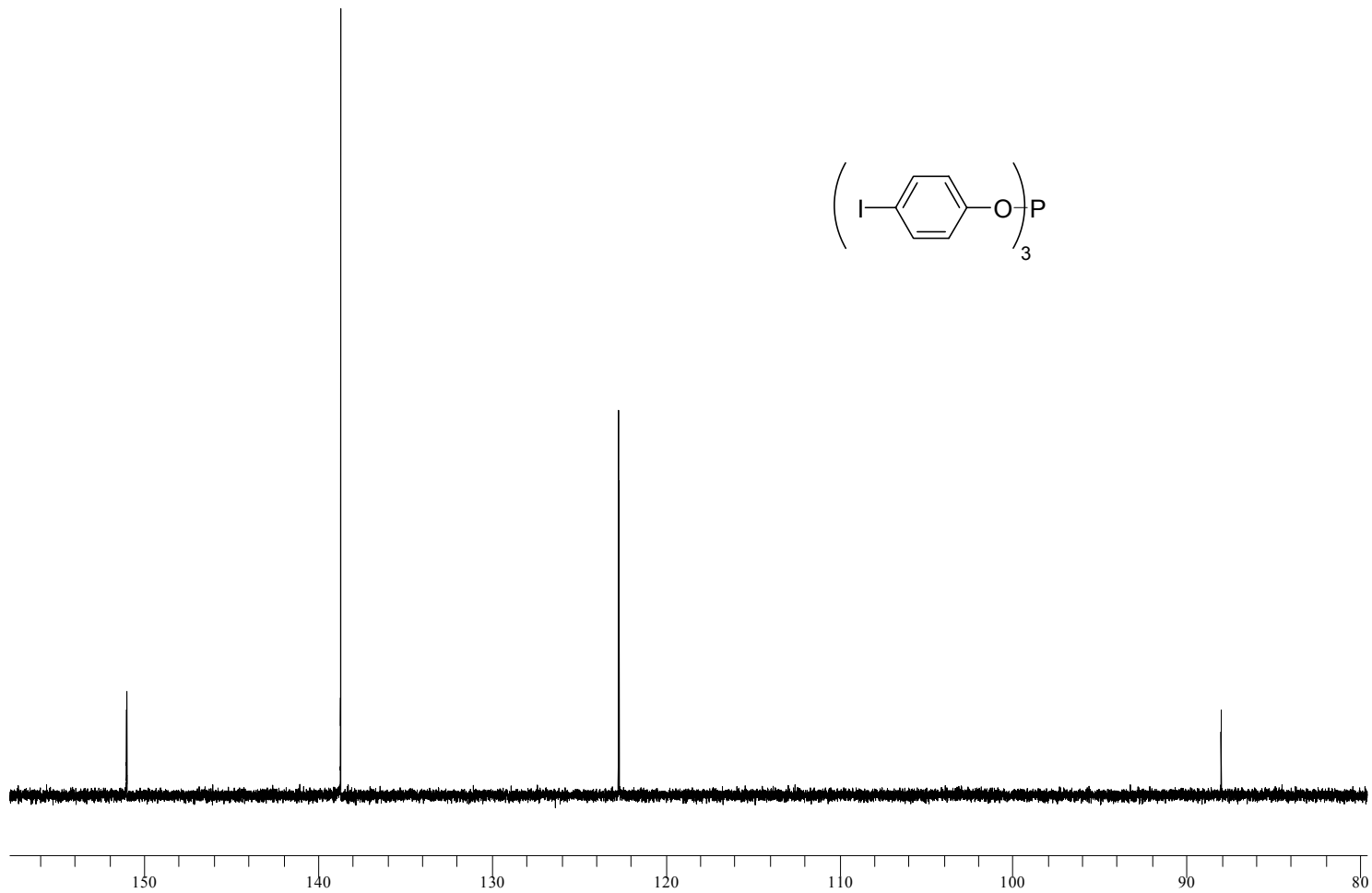
**Φάσμα 26:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] τρις(μετα-χλωροροφαινυλο) φωσφορώδης εστέρας, (m-ClPh) $_3\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



**Φάσμα 27:** [<sup>1</sup>H-NMR] τρις(παρα-ιωδοροφαινυλο) φωσφορώδης εστέρας, (p-IPh)<sub>3</sub>P (CDCl<sub>3</sub>)

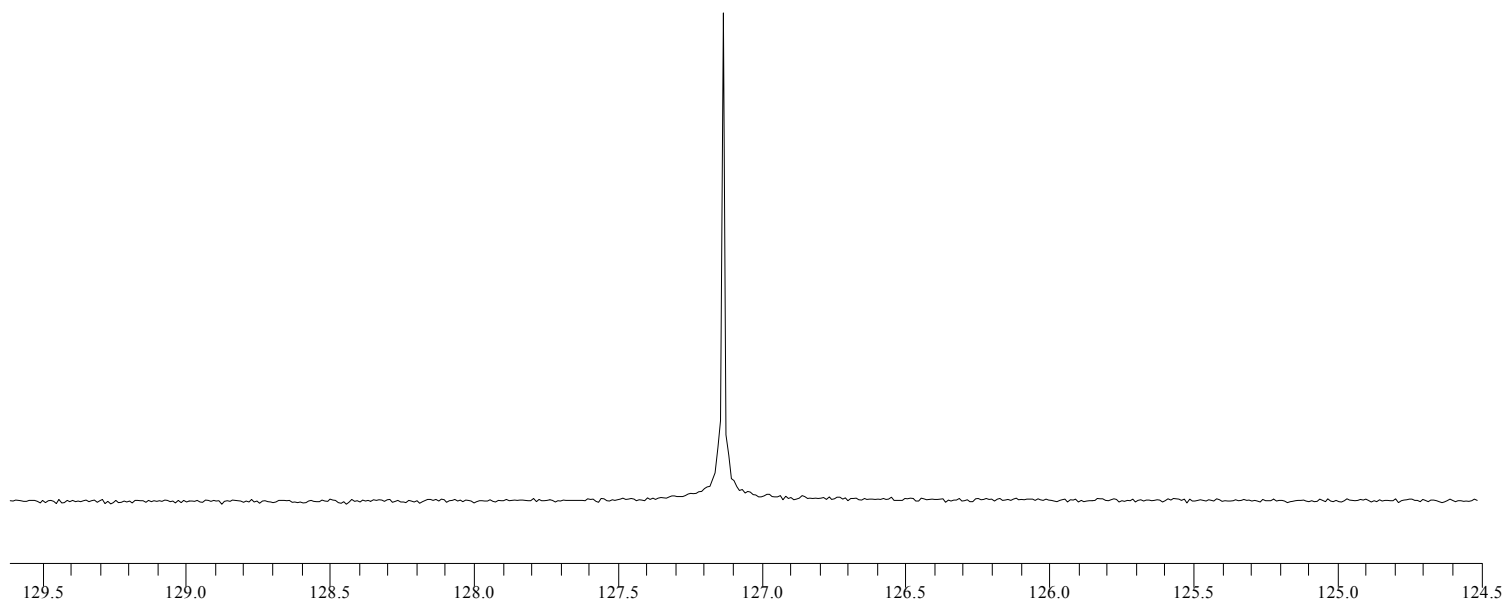
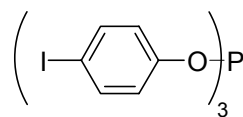


**Φάσμα 28:** [ $^{13}\text{C}$ -NMR] τρις(παρα-ιωδοροφαινυλο) φωσφορώδης εστέρας, (p-IPh) $_3\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )

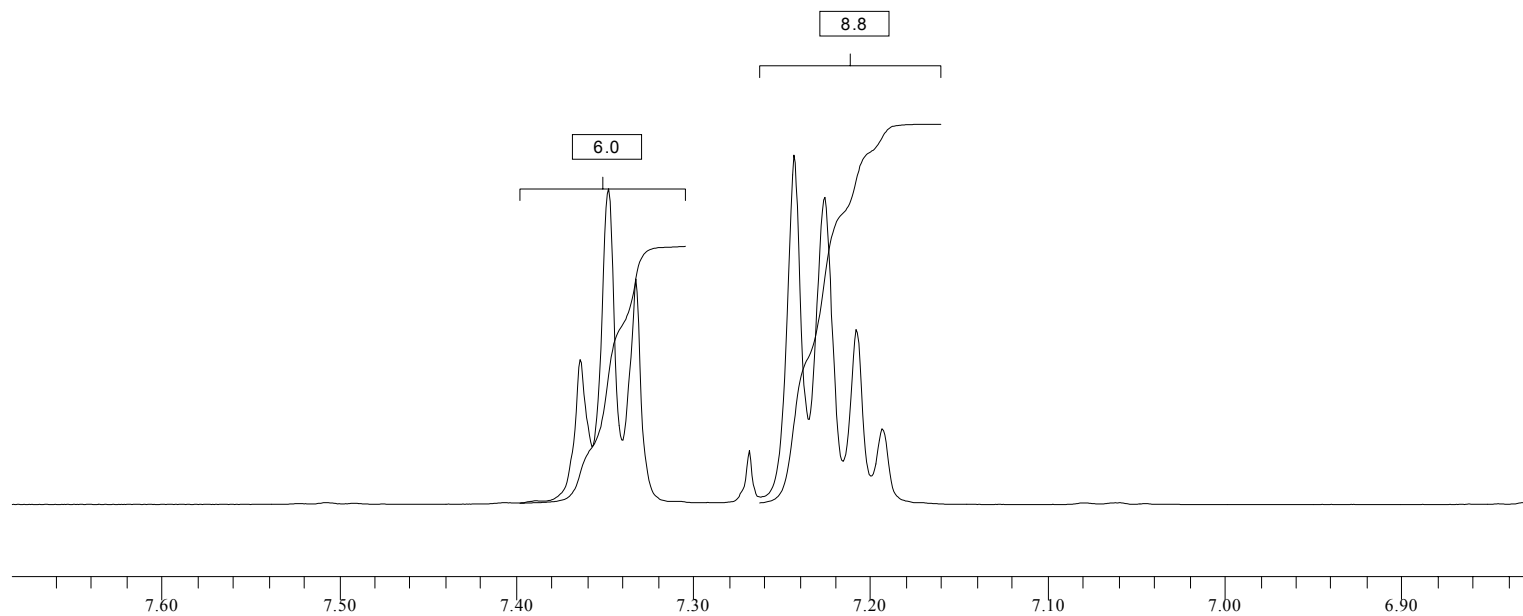
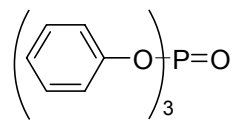




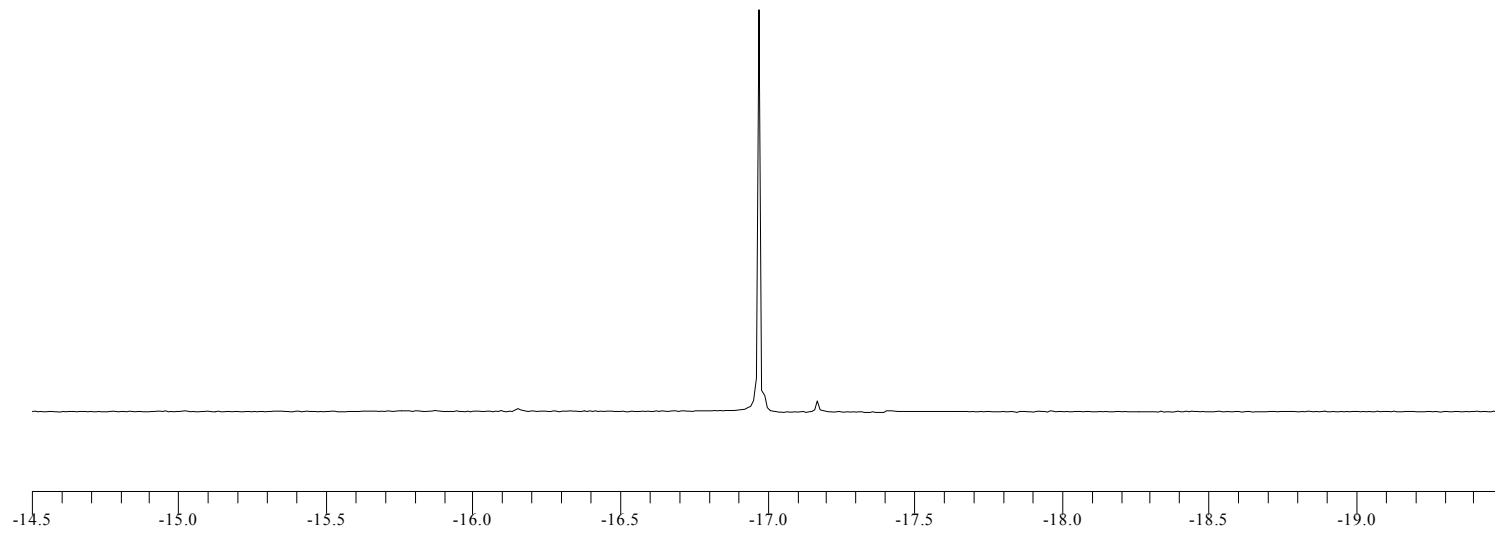
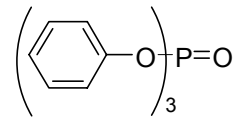
**Φάσμα 29:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] τρις(παρα-ιωδοροφαινυλο) φωσφορώδης εστέρας, (p-IPh) $_3\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



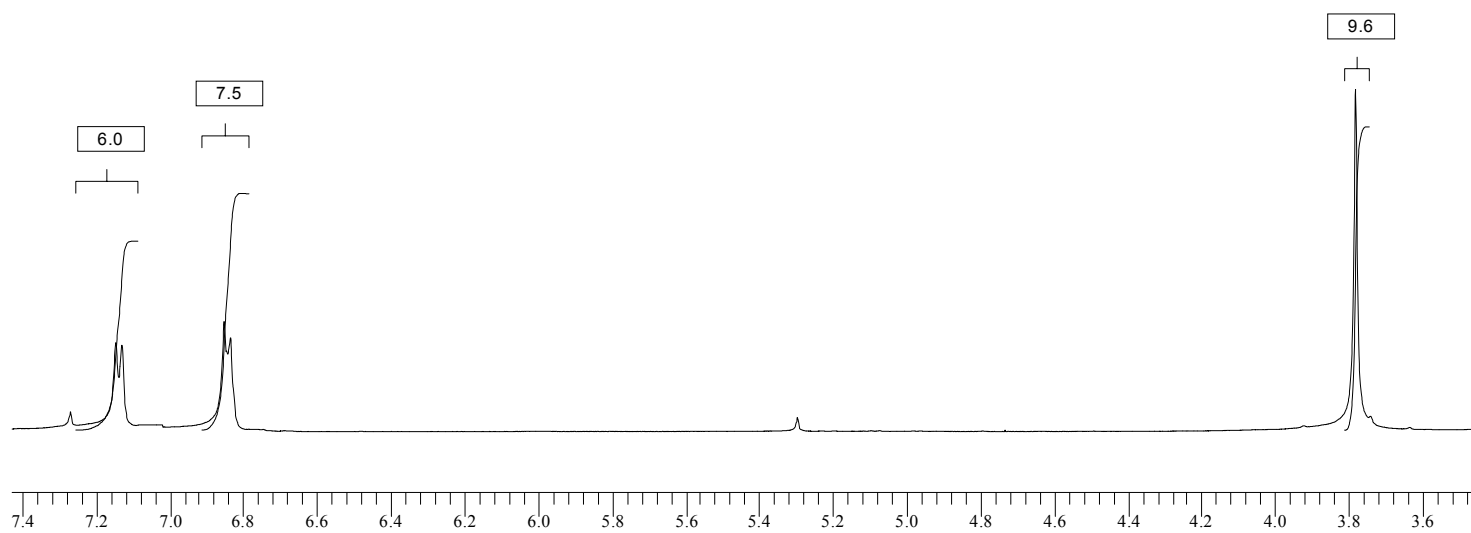
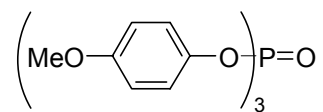
**Φάσμα 30:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] τριφαινυλο φωσφορικός εστέρας,  $\text{Ph}_3\text{PO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



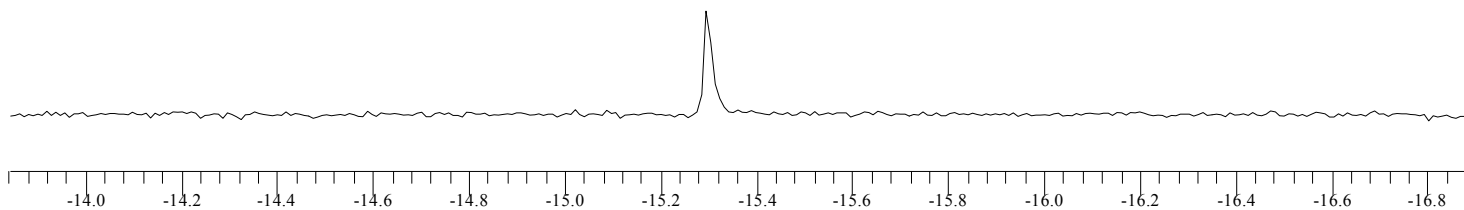
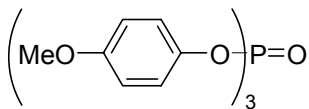
**Φάσμα 31:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] τριφαινυλο φωσφορικός εστέρας,  $\text{Ph}_3\text{PO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



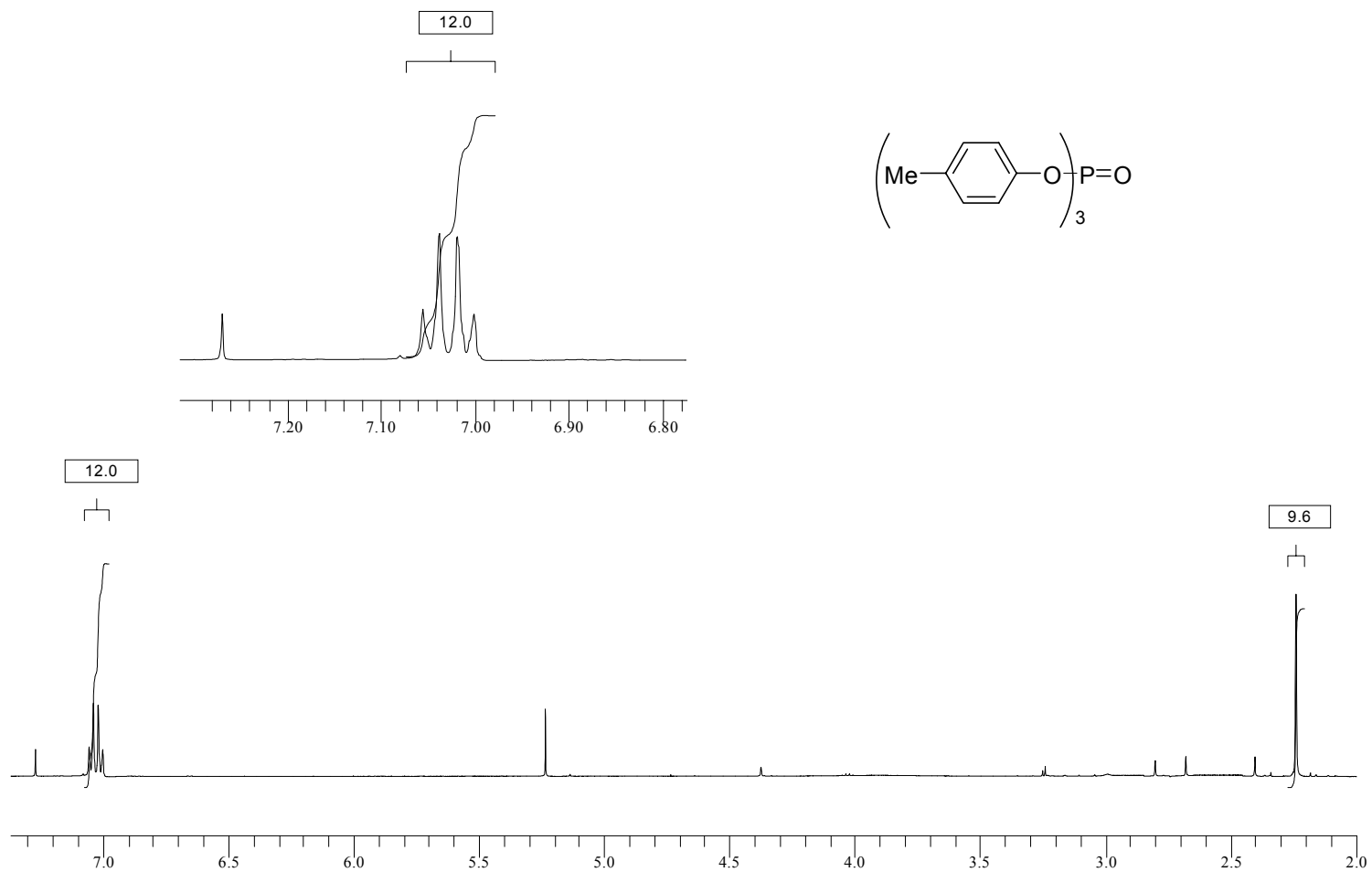
**Φάσμα 32:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] τρις(παρα-μεθοξυφαινυλο) φωσφορικός εστέρας, (p-MeOPh) $_3\text{PO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



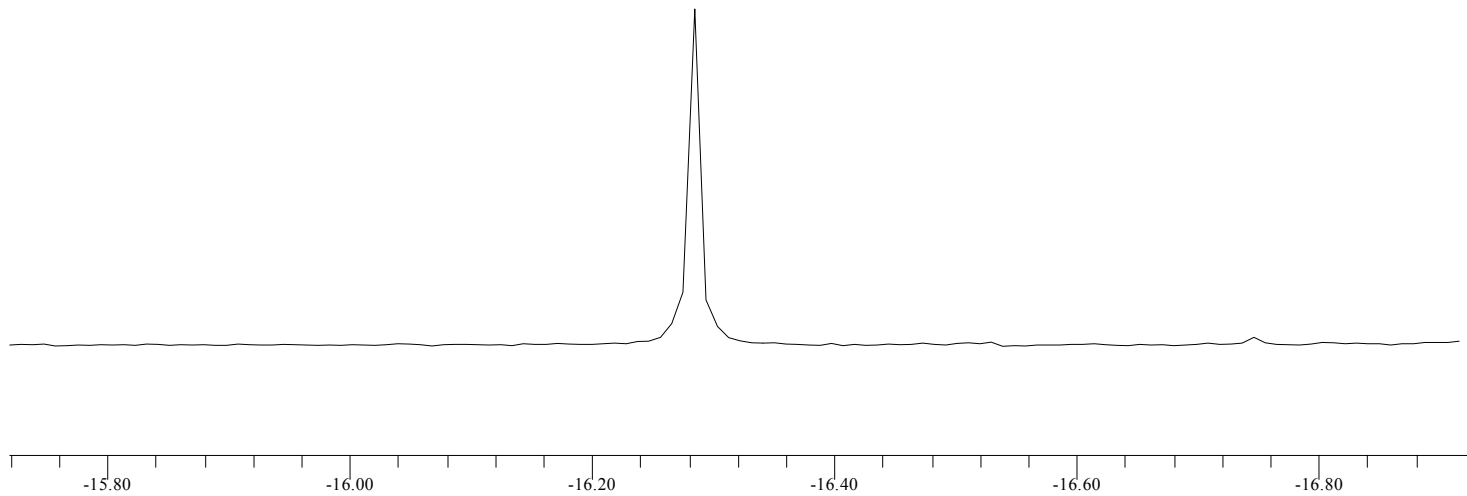
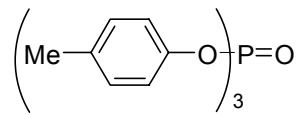
**Φάσμα 33:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] τρις(παρα-μεθοξυφαινυλο) φωσφορικός εστέρας, (p-MeOPh) $_3\text{PO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



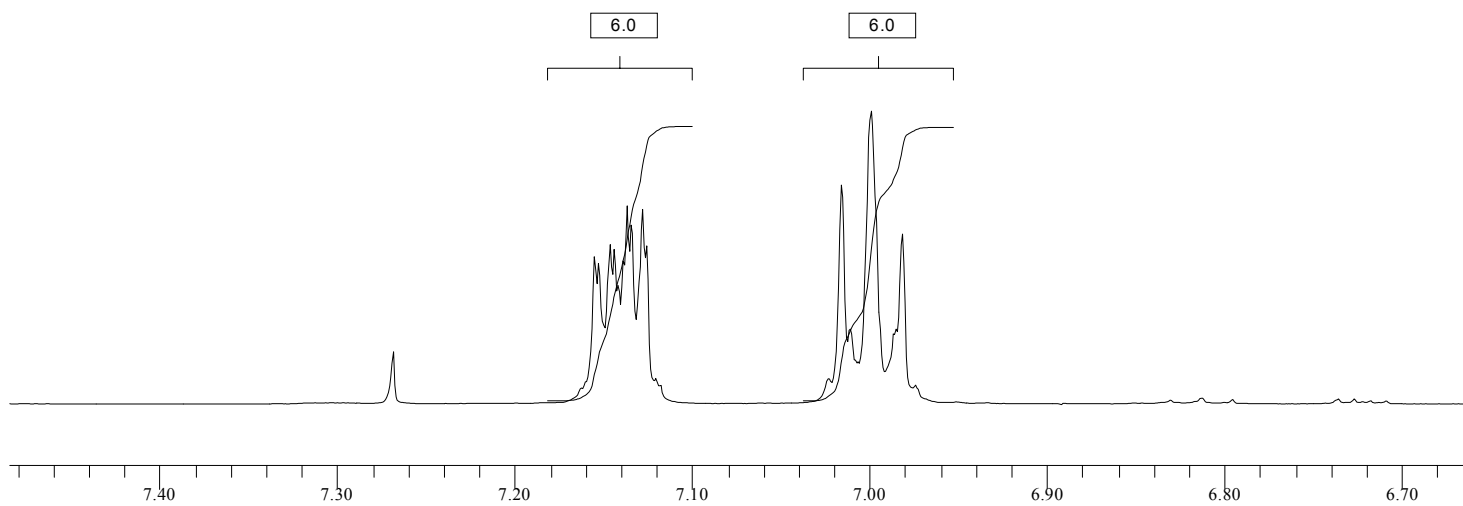
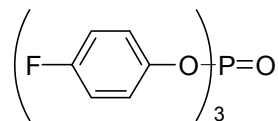
**Φάσμα 34:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] τρις(παρα-μεθυλοφαινυλο) φωσφορικός εστέρας,  $(p\text{-MePh})_3\text{PO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



**Φάσμα 35:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] τρις(παρα-μεθυλοφαινυλο) φωσφορικός εστέρας, (p-MePh) $_3\text{PO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )

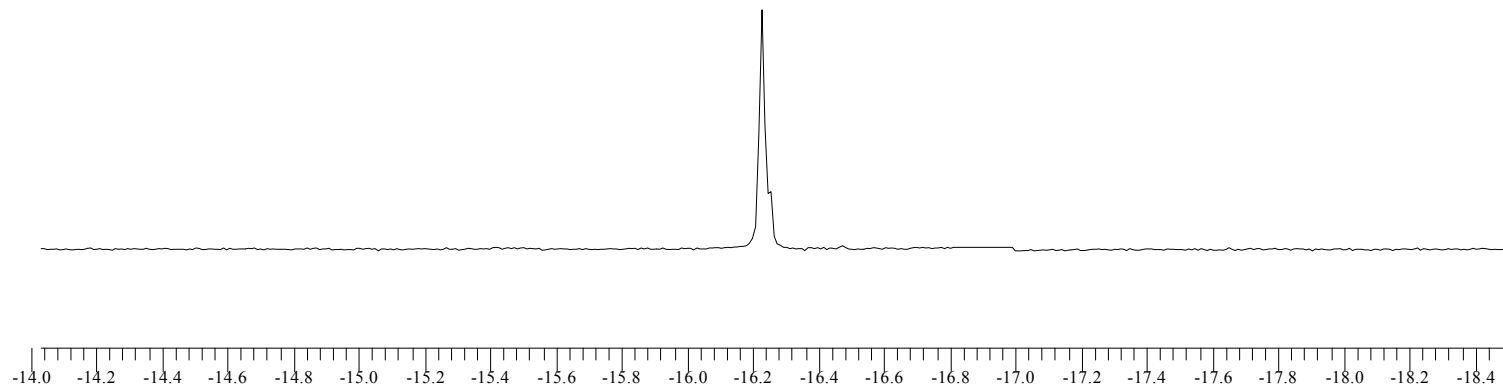
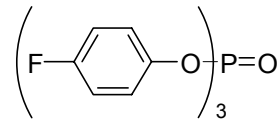


**Φάσμα 36:** [<sup>1</sup>H-NMR] τρις(παρα-φθοροφαινυλο) φωσφορικός εστέρας, (p-FPh)<sub>3</sub>PO (CDCl<sub>3</sub>)

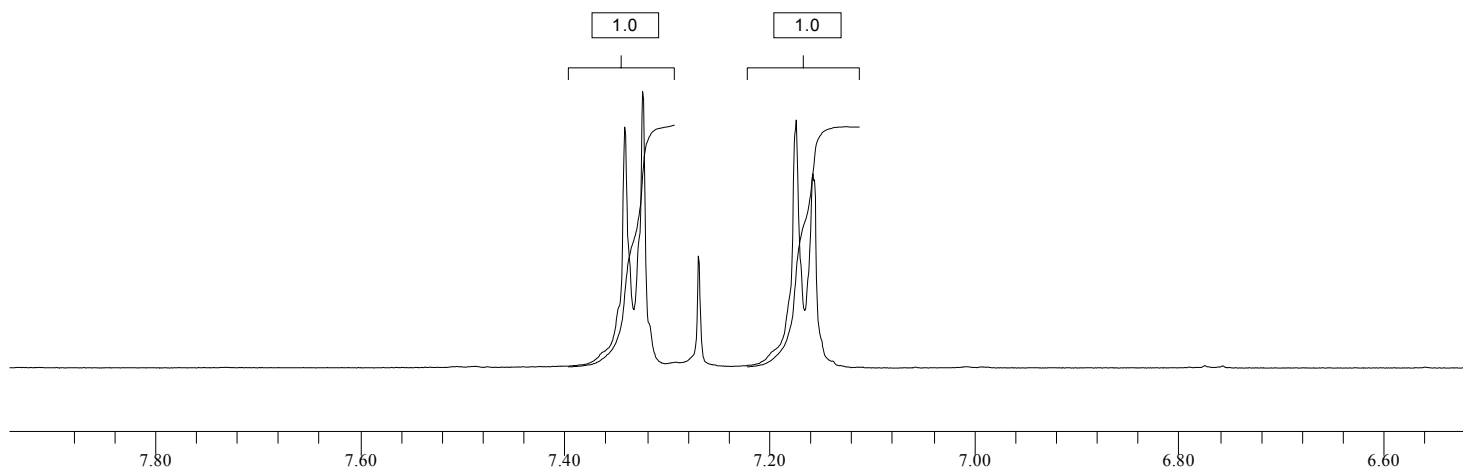
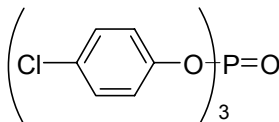




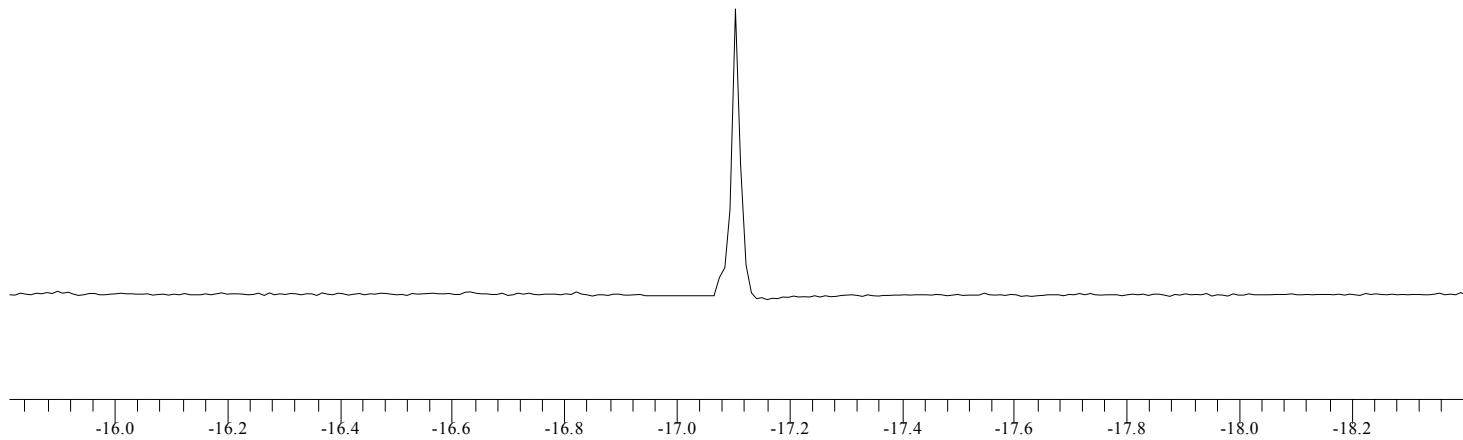
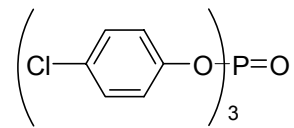
**Φάσμα 37:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] τρις(παρα-φθοροφαινυλο) φωσφορικός εστέρας,  $(p\text{-FPh})_3\text{PO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



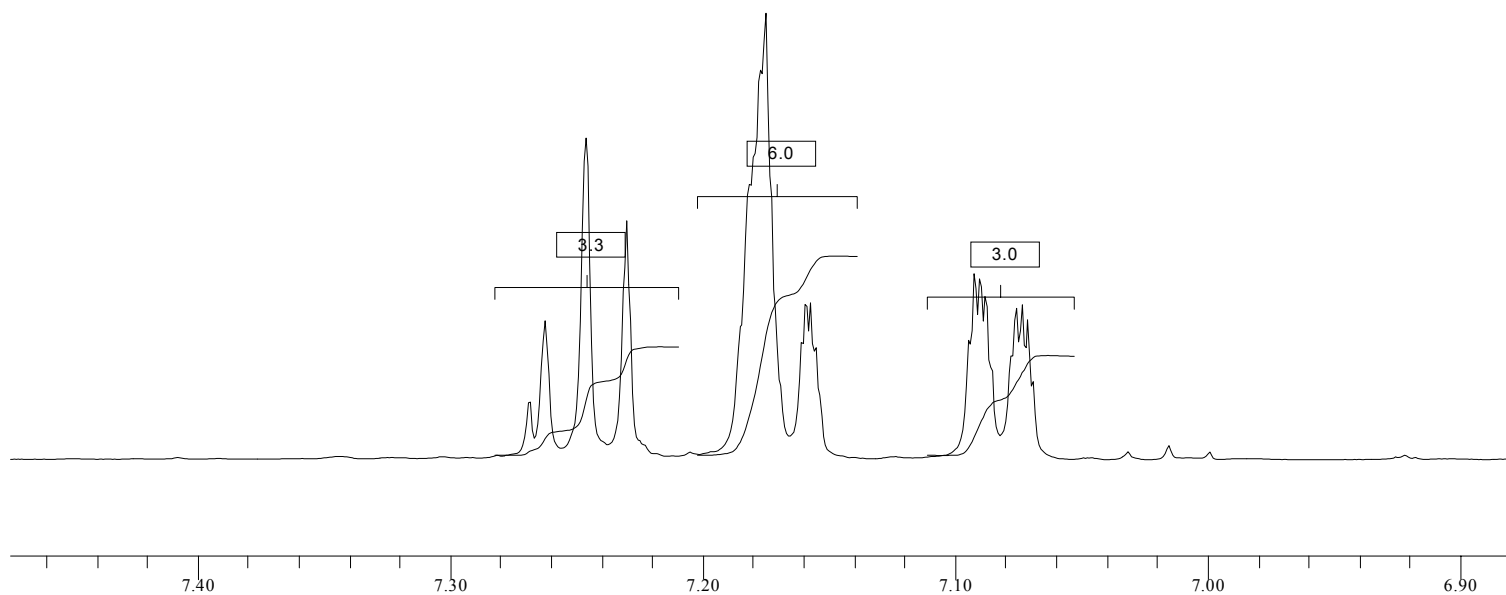
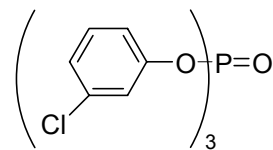
**Φάσμα 38:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] τρις(παρα-χλωροφαινυλο) φωσφορικός εστέρας,  $(p\text{-ClPh})_3\text{PO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



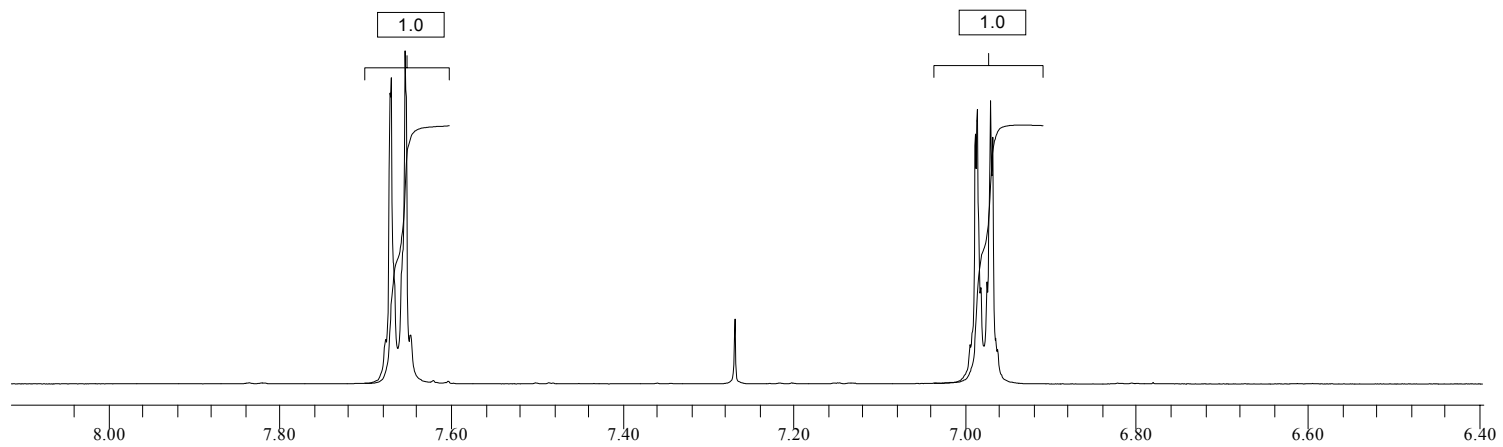
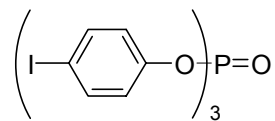
**Φάσμα 39:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] τρις(παρα-χλωροφαινυλο) φωσφορικός εστέρας,  $(p\text{-ClPh})_3\text{PO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



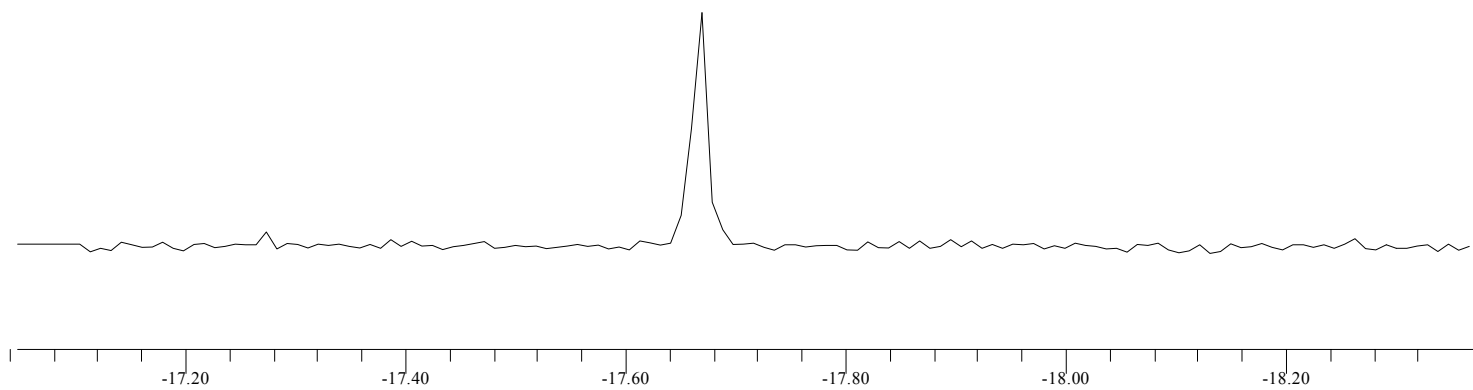
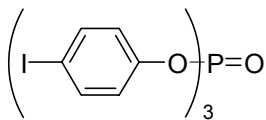
**Φάσμα 40:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] τρις(μετα-χλωροφαινυλο) φωσφορικός εστέρας,  $(m\text{-ClPh})_3\text{PO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



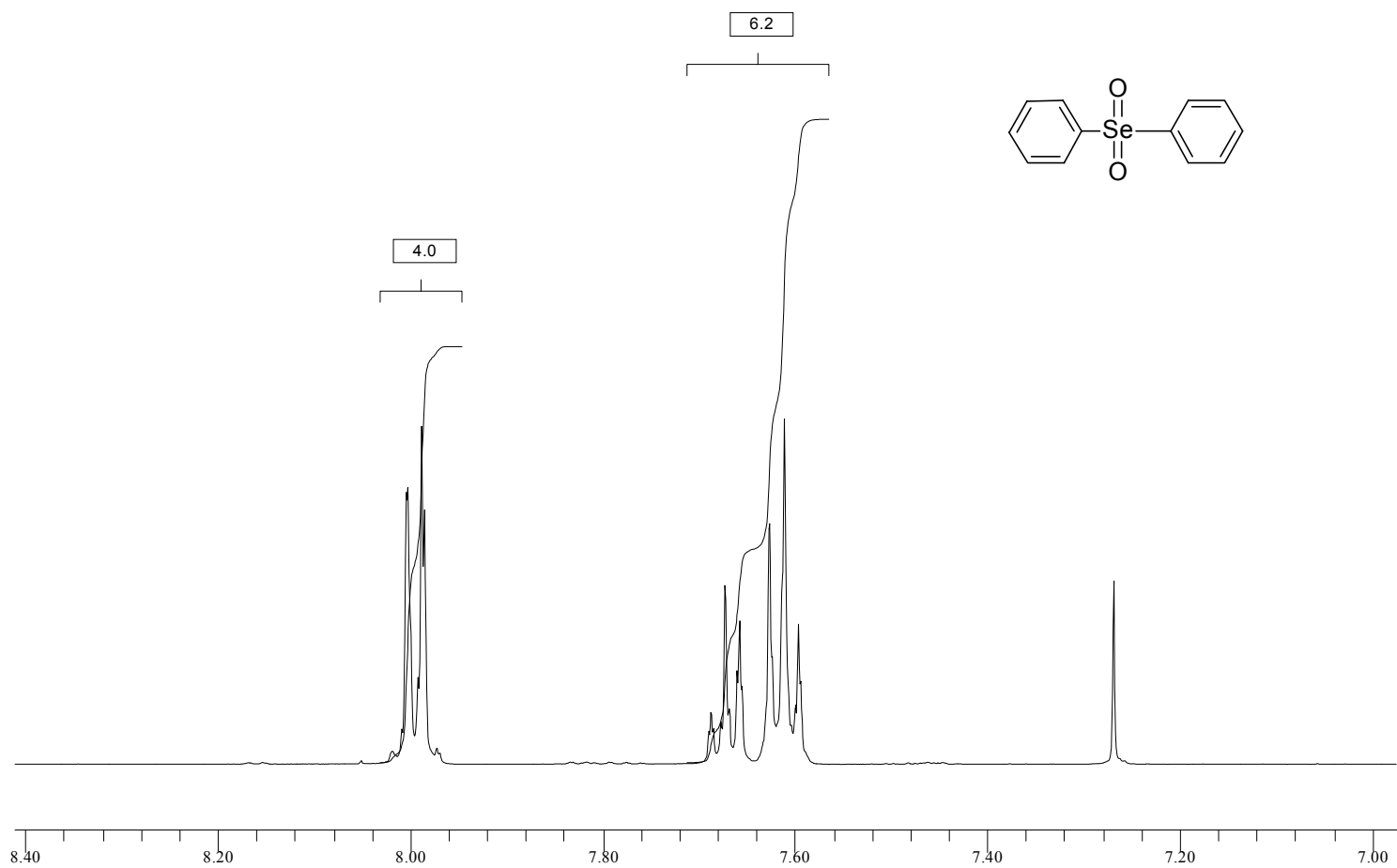
**Φάσμα 41:** [<sup>1</sup>H-NMR] τρις(παρα-ιωδοφαινυλο) φωσφορικός εστέρας, (p-IPh)<sub>3</sub>PO (CDCl<sub>3</sub>)



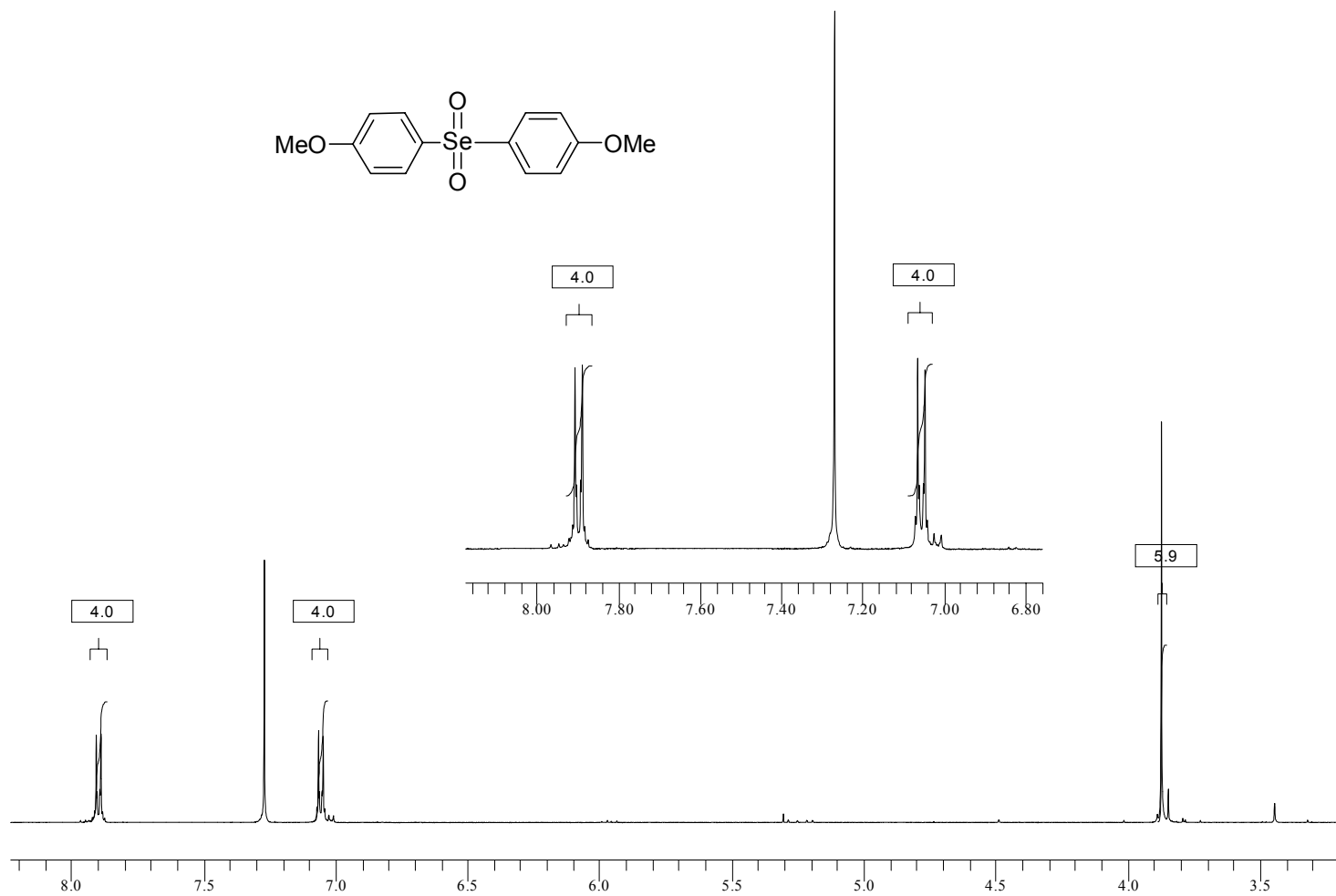
**Φάσμα 42:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] τρις(παρα-ιωδοφαινυλο) φωσφορικός εστέρας, (p-IPh) $_3$ PO ( $\text{CDCl}_3$ )



**Φάσμα 43:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] διφαιτυλο σεληνόνη,  $\text{Ph}_2\text{SeO}_2$  ( $\text{CDCl}_3$ )

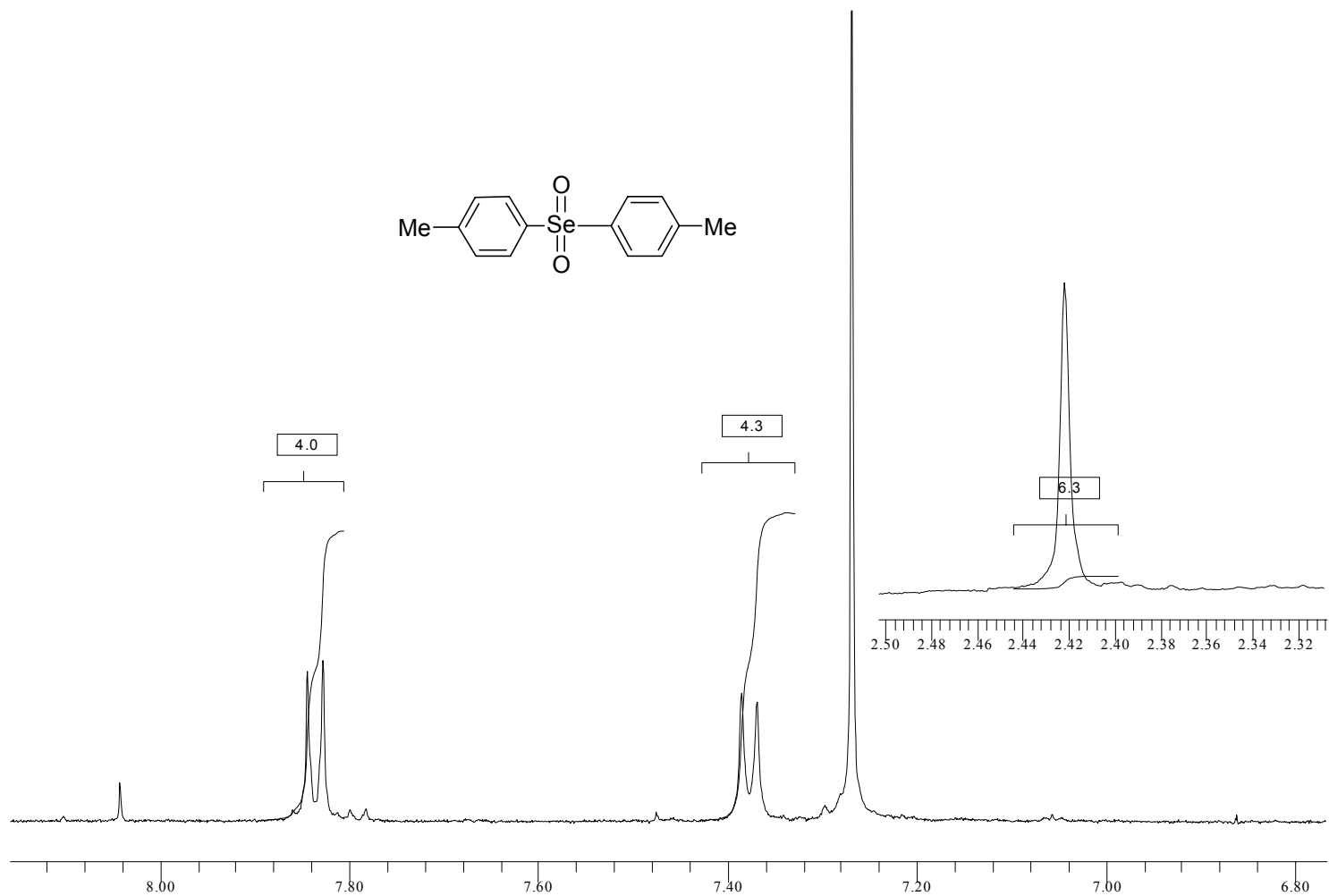


**Φάσμα 44:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] δις(παρα-μεθοξυφαινυλο) σεληνόνη,  $(p\text{-MeOPh})_2\text{SeO}_2$  ( $\text{CDCl}_3$ )

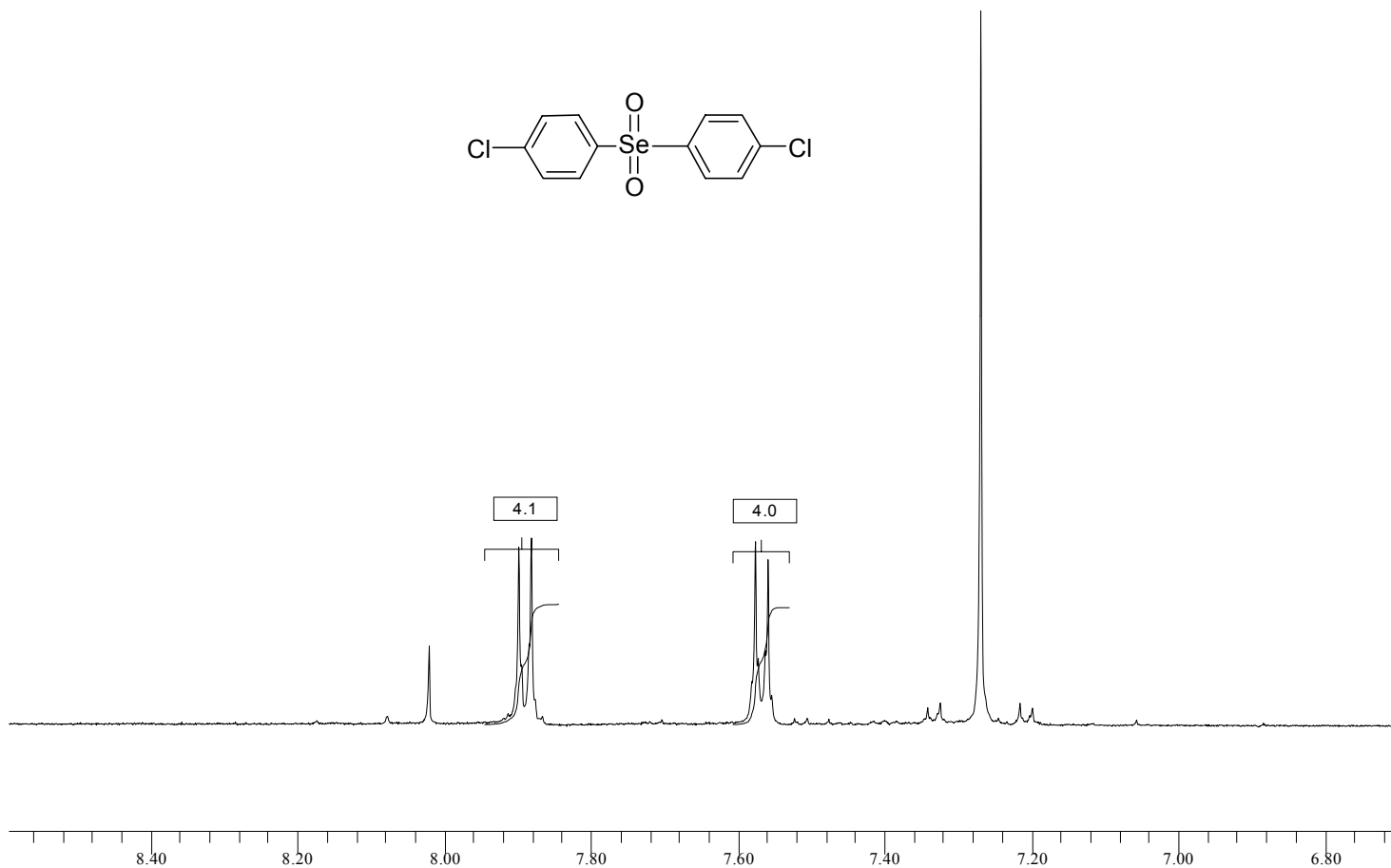




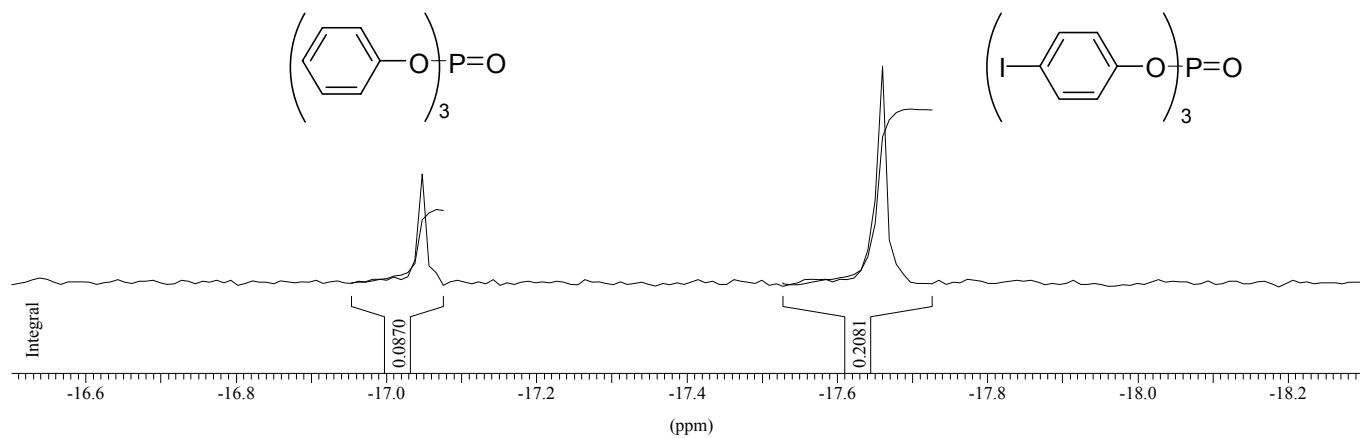
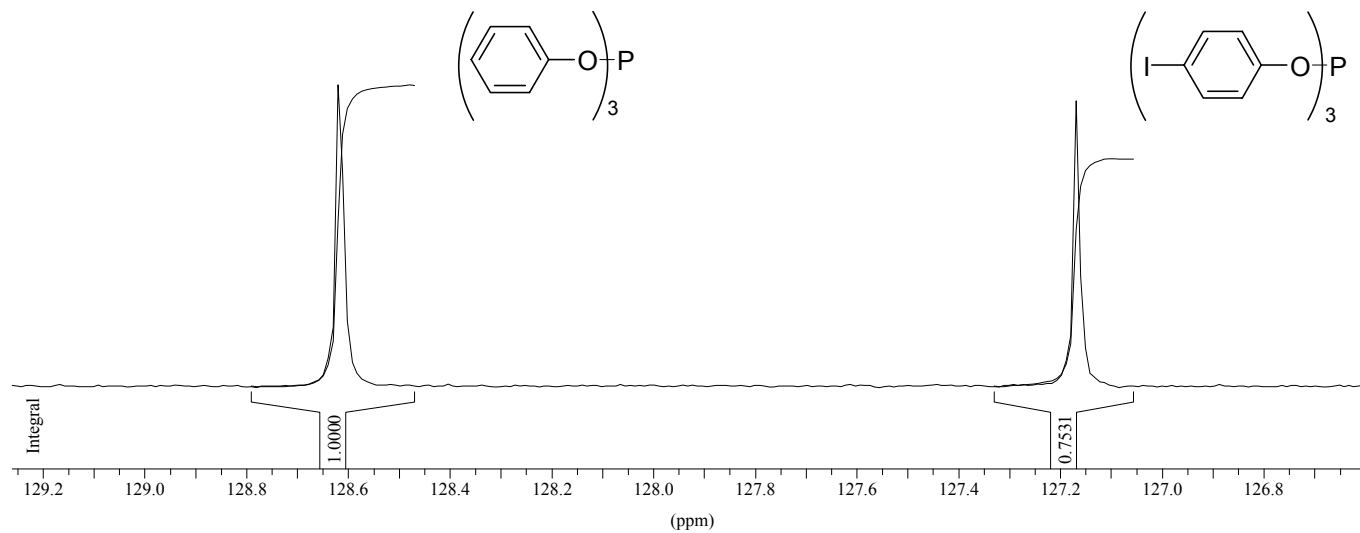
**Φάσμα 45:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] δις(παρα-μεθυλοφαινυλο) σεληνόνη,  $(p\text{-MePh})_2\text{SeO}_2$  ( $\text{CDCl}_3$ )



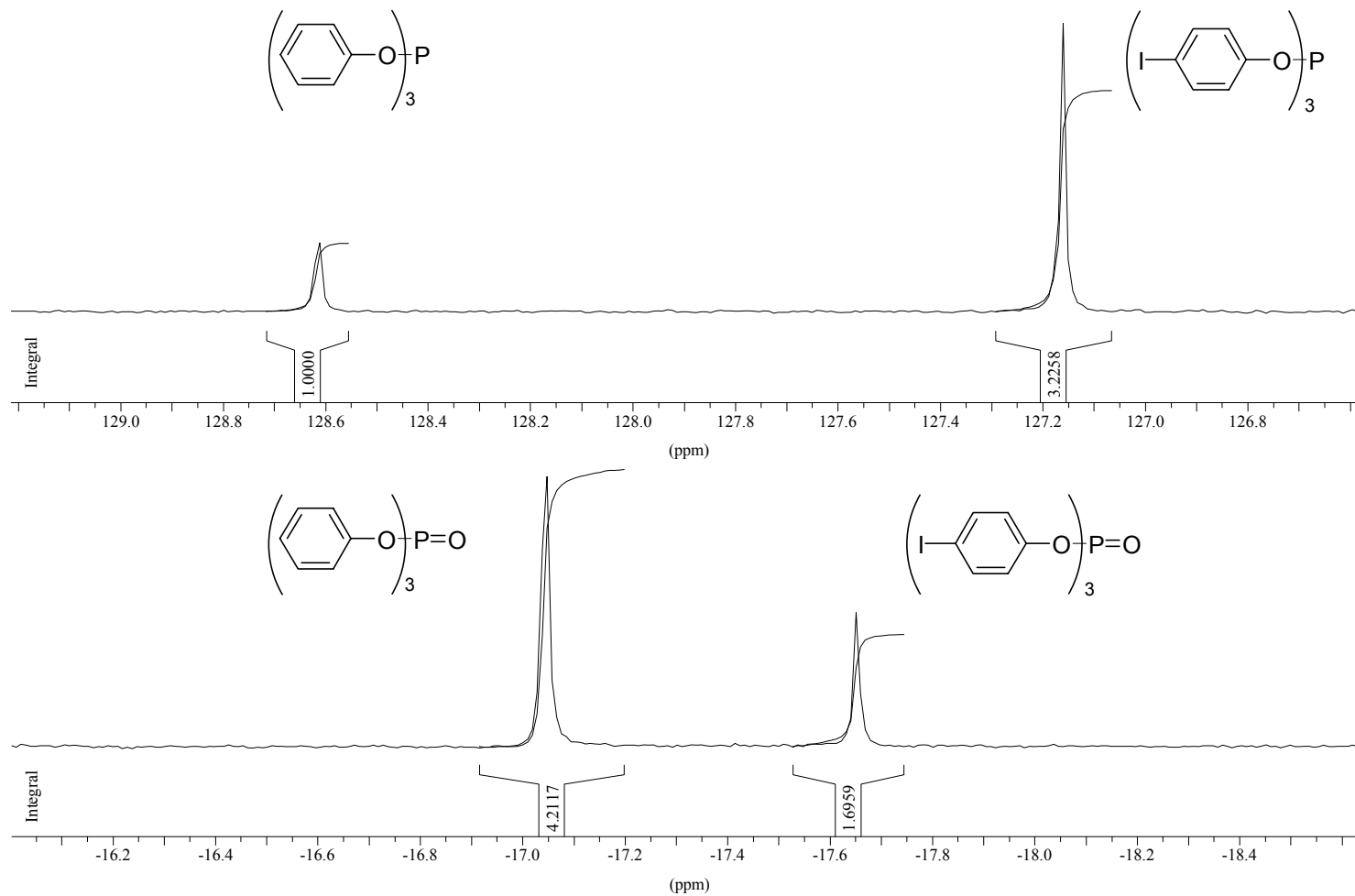
**Φάσμα 46:** [ $^1\text{H-NMR}$ ] δις(παρα-χλωροφαινυλο) σεληνόνη,  $(p\text{-ClPh})_2\text{SeO}_2$  ( $\text{CDCl}_3$ )



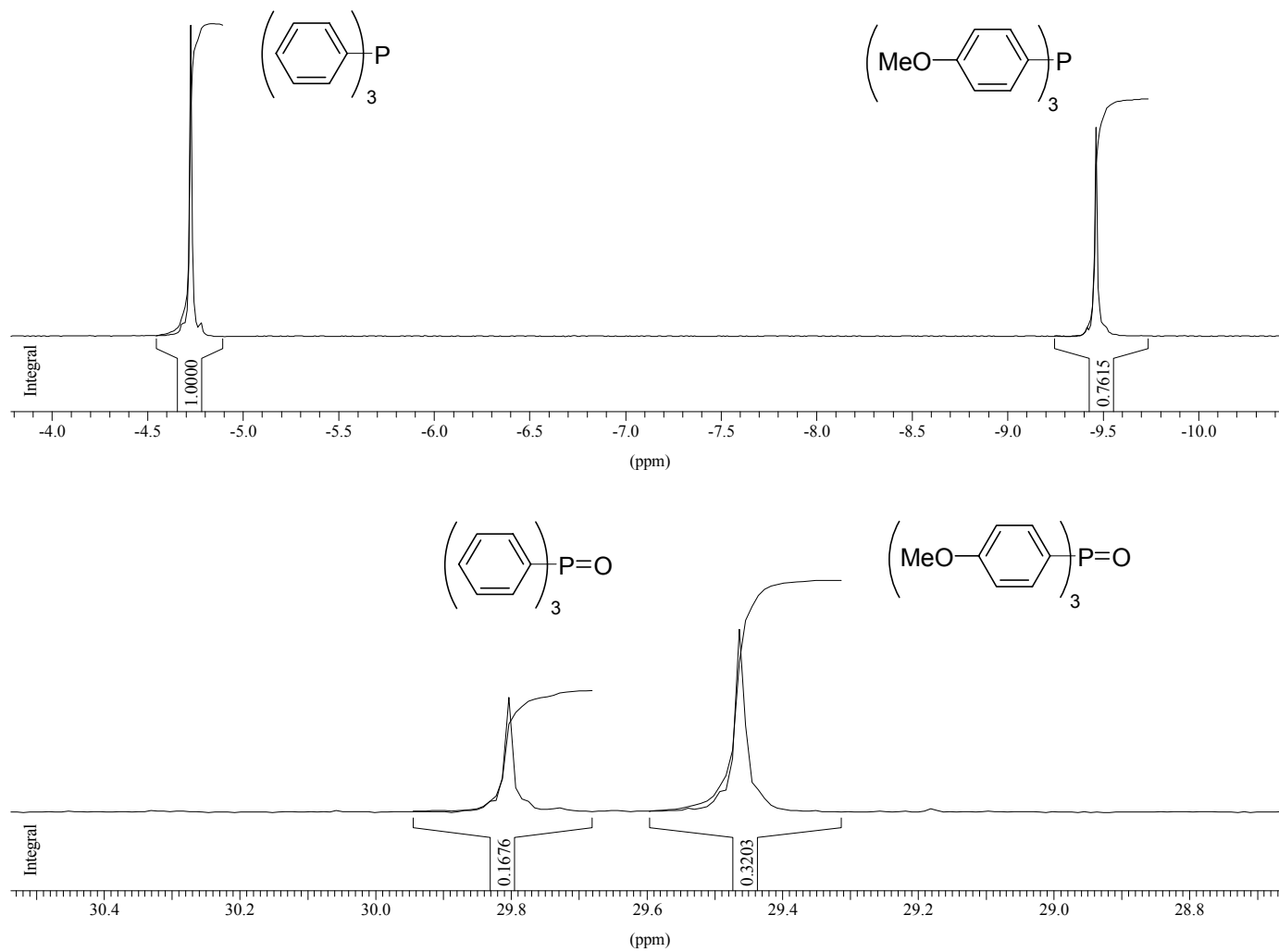
**Φάσμα 47:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] Συναγωνισμός του  $(p\text{-IPhO})_3\text{P}$  με τον  $(\text{PhO})_3\text{P}$ , ως προς την αντίδρασή τους με  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



**Φύσμα 48:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] Συναγωνισμός του  $(p\text{-IPhO})_3\text{P}$  με τον  $(\text{PhO})_3\text{P}$ , ως προς την αντίδρασή τους με  $(p\text{-MeOPh})_2\text{SeO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



**Φάσμα 49:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] Συναγωνισμός της  $(p\text{-MeOPh})_3\text{P}$  με την  $\text{Ph}_3\text{P}$ , ως προς την αντίδρασή τους με  $\text{Ph}_2\text{SeO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )



**Φάσμα 50:** [ $^{31}\text{P}$ -NMR] Συναγωνισμός της  $(p\text{-MeOPh})_3\text{P}$  με την  $\text{Ph}_3\text{P}$ , ως προς την αντίδρασή τους με  $(p\text{-MeOPh})_2\text{SeO}$  ( $\text{CDCl}_3$ )

