

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗΣ  
ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΟΥ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟΥ C<sub>60</sub> ΜΕ ΑΛΚΕΝΙΑ**

**ΜΑΡΙΑ ΧΑΤΖΗΜΑΡΙΝΑΚΗ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2002**

# ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

## ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

- 1 Μιχαήλ Ορφανόπουλος (Επιβλέπων Καθηγητής)  
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- 2 Δημήτρης Γανωτάκης  
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- 3 Χαράλαμπος Κατερινόπουλος  
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- 4 Ηλίας Κουλαδούρος  
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Αθηνών
- 5 Φώτης Νταής  
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- 6 Νικόλαος Μιχαλόπουλος  
Αναπληρωτής Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- 7 Εμμανουήλ Στρατάκης  
Επίκουρος Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

*Στην οικογένεια μου...*

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με μεγάλη μου χαρά θέλω να ευχαριστήσω όλους εκείνους των οποίων η βοήθεια και οι υποδείξεις υπήρξαν πολύτιμες κατά την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Αρχικά, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Μιχάλη Ορφανόπουλο τόσο για την αμέριστη συμπαράσταση και παρακολούθηση όσο και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Εκφράζω την ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη και ευχαριστίες μου στον Καθηγητή κ. Γεράσιμο Καραμπάτσο που μου έδωσε την ευκαιρία να πλουτίσω τις γνώσεις μου στην φυσικοοργανική χημεία. Η βοήθεια και καθοδήγησή του υπήρξε σημαντική.

Ευχαριστώ την επταμελή μου επιτροπή που δέχτηκε να κρίνει την παρούσα διδακτορική διατριβή και ιδιαίτερα τον Καθηγητή Χαράλαμπο Κατερινόπουλο και τον Επίκουρο Καθηγητή Μανώλη Στρατάκη για τη βοήθεια τους μέσω της διδασκαλίας μεταπτυχιακών μαθημάτων.

Πολύτιμη υπήρξε και η συμπαράσταση και βοήθεια της Επίκουρη Καθηγήτριας Ιουλίας Σμόνου σ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τόσο την Δρ. Αναστασία Πολίτου όσο και τον Δρ. Απόστολο Σπύρο για την εκπαίδευση που μου παρείχαν στα φασματόμετρα NMR.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνάδελφο Γιώργο Βουγιουκαλάκη που με βοήθησε στην ολοκλήρωση της διατριβής μου, προσφέροντας την απαιτούμενη ποσότητα αζα[C<sub>60</sub>]φουλερενίου, που σύνθεσε ο ίδιος. Τον ευχαριστώ επίσης για την συνεργασία που είχαμε στο εργαστήριο.

Ιδιαίτερα οφείλω να ευχαριστήσω τους καλούς μου φίλους, Φωτεινή Λιέπουρη, Δέσποινα Μπουγιούκου και Γιάννη Λυκάκη για την αμέριστη συμπαράσταση και στήριξη που μου προσέφεραν σε δύσκολες στιγμές, για το συγκινητικό ενδιαφέρον τους και το θαυμάσιο κλίμα συνεργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους συναδέλφους του τομέα της οργανικής χημείας, Δρ. Γιώργο Βασιλικογιαννάκη, Δρ. Νίκο Χρονάκη, Δρ. Γιάννη Αγγελή, Δρ. Κέλλυ Βελώνια, Δρ. Δήμητρα Δαφνομήλη, Νίκο Χατζάκη, Λεμονιά Μπυρικήκη, Μαρίζα Αλμπέρτη, Μανώλη Ρουμπελάκη για την εποικοδομητική συνεργασία και το ευχάριστο κλίμα εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για τη δεκάχρονη φιλοξενία του και την υλικοτεχνική υποδομή που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών και μεταπτυχιακών μου σπουδών.

# ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

## ΧΑΤΖΗΜΑΡΙΝΑΚΗ ΜΑΡΙΑ

---

Ημ/νια Γέννησης 02/11/73  
Τόπος Γέννησης Μόντρεαλ (Καναδάς)

### ΣΠΟΥΔΕΣ

---

1996 Τμήμα Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης, βαθμό επίδοσης 'Λίαν Καλώς' 7,65.  
1995-1996 Εκπόνηση Διπλωματικής Εργασίας με θέμα: 'Στερεοχημικές μελέτες στην αντίδραση προσθήκης του ηλεκτρονιόφιλου 4-φαινυλο-1,2,4-τριαζολινο-3,5-δiónη με το 1-(*p*-μεθοξυφαινυλο)-2-μεθυλοπροπένιο-1'.  
1996-2002 Εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής στην Οργανική Χημεία.

### ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

---

1996 Βοηθός Διδασκαλίας εργαστηρίων Οργανικής Χημείας I  
1997 Βοηθός Διδασκαλίας εργαστηρίων Οργανικής Χημείας II  
1997 Βοηθός Διδασκαλίας εργαστηρίων Οργανικής Χημείας I  
1998 Βοηθός Διδασκαλίας φροντιστηρίου Γενικής Χημείας II

### ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

1993-1994 Υποτροφία επίδοσης ΙΚΥ Προπτυχιακών Σπουδών  
1996-1997 Υποτροφία επίδοσης ΙΚΥ Μεταπτυχιακών Σπουδών  
1997-1998 Υποτροφία επίδοσης ΙΚΥ Μεταπτυχιακών Σπουδών  
1999 Ερευνητική Υποτροφία διακρατικού προγράμματος 'ΠΛΑΤΩΝ'  
2000-2001 Ερευνητική Υποτροφία προγράμματος 'ΠΕΝΕΔ'  
1998-2001 Υποτροφία του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

### ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

---

Proficiency Cambridge, Proficiency Michigan (Αγγλικά)  
Surbonne I (Γαλλικά)

## ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

---

3 <sup>ο</sup> Μεταπτυχιακό συνέδριο Τμήματος Χημείας Παν/μιου Κρήτης (Κολυμπάρι, Ιούνιος 1997).	Στερεοχημικές μελέτες στην αντίδραση προσθήκης του ηλεκτρονιόφιλου 4-φαινυλο-1,2,4-τριαζολινο-3,5-διόνη με το 1-( <i>p</i> -μεθοξυφαινυλο)-2-μεθυλοπροπένιο-1.
4 <sup>ο</sup> Μεταπτυχιακό συνέδριο Τμήματος Χημείας Παν/μιου Κρήτης (Κολυμπάρι, Ιούνιος 1998).	Μηχανιστικές μελέτες της [2+2] φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του β,β-διμεθυλο- <i>p</i> -μεθοξυστυρενίου στο C <sub>60</sub> .
1 <sup>st</sup> International conference of the Chemical Societies of the South-East European countries (Halkidiki, June 1998).	Stereochemistry and isotope effects of the [2+2] photocycloaddition of β,β-dimethyl- <i>p</i> -methoxystyrene to C <sub>60</sub> .
5 <sup>ο</sup> Μεταπτυχιακό συνέδριο Τμήματος Χημείας Παν/μιου Κρήτης (Κολυμπάρι, Ιούνιος 1999).	Στερεοχημικό κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο κατά την [2+2] φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του β,β-διμεθυλο- <i>p</i> -μεθοξυστυρενίου στο C <sub>60</sub> .

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- 
- Hatzimarinaki, M.; Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M.  
*Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 4667.  
‘Stereochemistry and steric isotope effect on the [2+2] photocycloaddition of β,β-dimethyl-*p*-methoxystyrene to C<sub>60</sub>: the nature of the transition state structures’
  - Vassilikogiannakis, G.; Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M.  
*J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 8180.  
‘Mechanism of the [2+2] photocycloaddition of fullerene C<sub>60</sub> with styrenes’
  - Stratakis, M.; Hatzimarinaki, M.; Froudakis, G. E.; Orfanopoulos, M.  
*J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 3682.  
‘Stereochemistry in the reaction of 4-methyl-1,2,4-triazoline-3,,5-dione (MTAD) with β,β-dimethyl-*p*-methoxystyrene. Are open biradicals the reaction intermediates?’
  - Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M.  
‘A new derivatization of C<sub>60</sub> with 1-phenyl-2-vinylcyclopropane. A mechanistic approach’  
In preparation
  - Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M.  
‘Mechanism of photocycloaddition 1-phenyl-2-dienylcyclopropanes to C<sub>60</sub>. Evidence for cyclopropylcarbinyl cation ring opening of the radical cation’  
In preparation

- Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M.  
‘Photochemical ring opening cycloaddition of substituted vinylcyclopropanes to C<sub>60</sub>’  
In preparation
- Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M.  
‘Thermal cycloaddition reactions of electron-rich vinylcyclopropanes to TCNE’  
In preparation
- Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M.  
‘TCNE addition to substituted vinylcyclopropanes in polar and non polar media.  
Rearrangement of the dipolar intermediate’  
In preparation

# CURRICULUM VITAE

## MARIA HATZIMARINAKI

---

Date of Birth 02/11/73  
Place of Birth Montreal (Canada)

### EDUCATION

---

1992-1996 Bachelor's of Science degree in Chemistry (GPA: 7,65) Department of Chemistry, University of Crete.  
1995-1996 Undergraduate Research Thesis  
Title "Stereochemistry in the reaction of 4-methyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione (MTAD) with  $\beta,\beta$ -dimethyl-*p*-methoxystyrene".  
1996-2002 Ph.D. Thesis in Organic Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete.

### TEACHING EXPERIENCE

1996-1998 Teaching assistant in: General Chemistry II.  
Laboratory exercises in: Organic Chemistry I, Organic Chemistry II.

### SCOLARSHIPS

---

1993-1994 ➤ National Fellowship Foundation (IKY) Award for the performance during the 2<sup>nd</sup> year of studies in the Department of Chemistry, University of Crete.  
1996-1997 ➤ National Fellowship Foundation (IKY) Award for academic excellence.  
1997-1998 ➤ National Fellowship Foundation (IKY) Award for academic excellence.  
1999 ➤ Research Fellowship (Greek-French Collaboration PLATON)  
2000-2001 ➤ Research Fellowship (PENED)  
1998-2002 ➤ Graduate Fellowship, Department of Chemistry, University of Crete.

### LANGUAGES

---

➤ Proficiency Cambridge, Proficiency Michigan (English)  
➤ Surbonne I (French)



## PRESENTATIONS

---

- |   |   |
|---|---|
| 1 <sup>st</sup> International conference of the Chemical Societies of the South-East European countries (Halkidiki, June 1998). | Stereochemistry and isotope effects of the [2+2] photocycloaddition of $\beta,\beta$ -dimethyl- <i>p</i> -methoxystyrene to C <sub>60</sub> . |
|---|---|

## PUBLICATIONS

---

- Hatzimarinaki, M.; Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M.  
*Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 4667.  
‘Stereochemistry and steric isotope effect on the [2+2] photocycloaddition of  $\beta,\beta$ -dimethyl-*p*-methoxystyrene to C<sub>60</sub>: the nature of the transition state structures’
- Vassilikogiannakis, G.; Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M.  
*J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 8180.  
‘Mechanism of the [2+2] photocycloaddition of fullerene C<sub>60</sub> with styrenes’
- Stratakis, M.; Hatzimarinaki, M.; Froudakis, G. E.; Orfanopoulos, M.  
*J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 3682.  
‘Stereochemistry in the reaction of 4-methyl-1,2,4-triazoline-3,,5-dione (MTAD) with  $\beta,\beta$ -dimethyl-*p*-methoxystyrene. Are open biradicals the reaction intermediates?’
- Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M.  
‘A new derivatization of C<sub>60</sub> with 1-phenyl-2-vinylcyclopropane. A mechanistic approach’  
In preparation
- Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M.  
‘Mechanism of photocycloaddition 1-phenyl-2-dienylcyclopropanes to C<sub>60</sub>. Evidence for cyclopropylcarbiny cation ring opening of the radical cation’  
In preparation
- Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M.  
‘Photochemical ring opening cycloaddition of substituted vinylcyclopropanes to C<sub>60</sub>’  
In preparation
- Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M.  
‘Thermal cycloaddition reactions of electron-rich vinylcyclopropanes to TCNE’  
In preparation
- Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M.  
‘TCNE addition to substituted vinylcyclopropanes in polar and non polar media. Rearrangement of the dipolar intermediate’  
In preparation

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη στα Ελληνικά.....	xii
Περίληψη στα Αγγλικά.....	xiv
Κατάλογος Σχημάτων.....	xv

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εισαγωγή στη χημεία των φουλερενίων.....	1
Ιστορική αναδρομή.....	1
Παρασκευή, απομόνωση, και χαρακτηρισμός των φουλερενίων C <sub>60</sub> και C <sub>70</sub> .....	2
Δομή και χημική δραστηριότητα του φουλερενίου C <sub>60</sub> .....	5
Χημικές αντιδράσεις του C <sub>60</sub> .....	9
i) Αντιδράσεις αναγωγής.....	9
ii) Αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης και προσθήκης μέσω ριζών.....	10
iii) Οξειδώσεις και αντιδράσεις με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια.....	14
iv) Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης.....	15
v) Ενδοεδρικά φουλερένια.....	19
Εισαγωγή στη χημεία της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας και του αντίστοιχου κατιόντος.....	21

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

<b>ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΤΗΣ [2+2] ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗΣ ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΟΥ β,β-ΔΙΜΕΘΥΛΟ-<i>p</i>-ΜΕΘΟΞΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ ΣΤΟ C<sub>60</sub>.....</b>	<b>30</b>
---	-----------

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΕΣ ΤΟΥ ΤΕΤΡΑΚΥΑΝΟΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ (TCNE) ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ ΒΙΝΥΛΟΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΑ.

#### ΜΕΛΕΤΗ-ΜΟΝΤΕΛΟ ΓΙΑ ΤΙΣ ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΕΣ ΤΟΥ C<sub>60</sub> ΜΕ

<b>ΑΛΚΕΝΙΑ</b>	45
2.1 Εισαγωγή στη χημεία του τετρακυανοαιθυλενίου με τα βινυλοκυκλοπροπάνια...	46
2.2 Προσθήκη του TCNE σε παραγοντοποιημένο 2-κυκλοπροπυλο-1-προπένιο. Μελέτη επίδρασης μιας φαινυλομάδας στον τριμελή δακτύλιο, στο μηχανισμό της αντίδρασης.....	52
2.3 Αντίδραση κυκλοπροσθήκης του TCNE με τα διένια <b>7</b> και <b>11</b> .....	58
2.4 Αντίδραση κυκλοπροσθήκης του TCNE με τον ενολαιθέρα <b>13</b> .....	68
2.5 Αντίδραση κυκλοπροσθήκης του TCNE στα στυρένια <b>17</b> και <b>18</b> .....	72
2.6 Μελέτη αντίδρασης προσθήκης του TCNE με το 1-( <i>trans</i> -2'- φαινυλοκυκλοπροπυλο)στυρένιο ( <b>21</b> ).....	75
2.7 Μελέτη αντίδρασης προσθήκης του TCNE σε κυκλοπροπυλο-( <i>p</i> - μεθοξυφαινυλο)αιθυλένια.....	80

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΟΥ C<sub>60</sub> ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ ΒΙΝΥΛΟΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΑ

	86
3.1 Φωτοχημική προσθήκη του C <sub>60</sub> στο βινυλοκυκλοπροπάνιο <b>3</b> .....	87
3.2 Φωτοχημική προσθήκη του C <sub>60</sub> στο δευτεριωμένο ανάλογο <b>3-d<sub>1</sub></b> .....	93
3.3 Φωτοχημική προσθήκη του C <sub>60</sub> στα βινυλοκυκλοπροπάνια <b>7</b> και <b>11</b> .....	98
3.3α Φωτοχημική προσθήκη του C <sub>60</sub> στο βινυλοκυκλοπροπάνιο <b>7</b> .....	99
3.3β Φωτοχημική προσθήκη του C <sub>60</sub> στο βινυλοκυκλοπροπάνιο <b>11</b> .....	113
3.4 Φωτοχημική προσθήκη του C <sub>60</sub> στο βινυλοκυκλοπροπάνιο <b>36</b> .....	118
3.5 Φωτοχημική προσθήκη του C <sub>60</sub> στο βινυλοκυκλοπροπάνιο <b>21</b> .....	124
3.6 Φωτοχημική προσθήκη του C <sub>60</sub> στον ενολαιθέρα <b>15</b> .....	128
3.7 Φωτοχημική προσθήκη του C <sub>60</sub> στα στυρένια <b>17</b> και <b>26</b> .....	129
3.8 Φωτοχημική συμπεριφορά του C <sub>60</sub> με το 1,2-διφαινυλοκυκλοπροπάνιο και το 1-φαινυλο-2-μεθυλοκυκλοπροπάνιο.....	132

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ

<b>(C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> ΜΕ ΤΟ ΔΙΦΑΙΝΥΛΟΜΕΘΑΝΙΟ</b>	135
4.1 Εισαγωγή στη χημεία του αζα[C <sub>60</sub> ]φουλερενίου.....	135
4.2 Μηχανιστική μελέτη της θερμικής προσθήκης του διφαινυλομεθανίου στο (C <sub>59</sub> N) <sub>2</sub> .....	140

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

I Πειραματικές τεχνικές.....	148
II Καθαρισμός διαλυτών.....	149
III Γενικές συνθετικές μέθοδοι.....	149
IV Αναλυτικό πειραματικό μέρος.....	155
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>185</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΦΑΣΜΑΤΑ NMR, MS.....</b>	<b>197</b>

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει τη μελέτη μηχανισμού φωτοχημικών αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης αλκενίων στο φουλερένιο  $C_{60}$  και της θερμικής προσθήκης του διφαινυλομεθανίου στο  $(C_{59}N)_2$ .

Στο **Πρώτο Κεφάλαιο** εξετάζεται ο μηχανισμός της [2+2] φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του β,β-διμεθυλο-*p*-μεθοξυστυρενίου με το  $C_{60}$ . Για το σκοπό αυτό συντέθηκαν τα κατάλληλα δευτεριωμένα υποστρώματα και μετρήθηκαν τα H/D α- και β-δευτεροταγή ισοτοπικά φαινόμενα, ενώ επίσης μελετήθηκε η στερεοχημεία της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν, ότι η αντίδραση [2+2] κυκλοπροσθήκης λαμβάνει χώρα μέσω ενός σταδιακού μηχανισμού που περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός διπολικού ή δίριζου ενδιάμεσου στο πρώτο και καθοριστικό για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο. Στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται κυκλοποίηση του ενδιάμεσου προς τα κυκλοβουτανικά προϊόντα.

Στο **Δεύτερο Κεφάλαιο** πραγματοποιείται η 'μελέτη-μοντέλο' για τις κυκλοπροσθήκες αλκενίων με το  $C_{60}$ . Αυτή η μελέτη περιλαμβάνει τη διερεύνηση της χημικής συμπεριφοράς βινυλοκυκλοπροπανίων με το επίσης ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο τετρακυανοαιθυλένιο (TCNE) που χωρεί μέσω σχηματισμού διπολικού ενδιάμεσου. Τα αποτελέσματα φανέρωσαν πως τα βινυλοκυκλοπροπάνια είναι χρήσιμα εργαλεία για την ανίχνευση όχι μόνο δίριζων ενδιάμεσων αλλά και: α) κατιοντικών ριζών αλκενίων και, β) διπολικών ενδιάμεσων.

Στο **Τρίτο Κεφάλαιο** διερευνάται η χημική συμπεριφορά επιλεγμένων βινυλοκυκλοπροπανίων με το ηλεκτρονιόφιλο  $C_{60}$ , έχοντας ως υπόβαθρο τη χημική συμπεριφορά τους σε διπολικό μηχανισμό. Η μελέτη της φωτοχημικής αντίδρασης κυκλοπροσθήκης του 2-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)προπενίου-1 με το  $C_{60}$  και η μελέτη της στερεοχημείας της αντίδρασης συμφωνούν με μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίου που περιλαμβάνει την επαναδιευθέτηση της κατιοντικής ρίζας του βινυλοκυκλοπροπανίου και το σχηματισμό του διανοιγμένου *syn* βινυλοκυκλοπεντανικού παραγώγου. Σχεδιάστηκαν και παρασκευάστηκαν και άλλα κυκλοπροπανικά υποστρώματα για τη μελέτη της νέας αυτής κατηγορίας φωτοχημικών αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης του  $C_{60}$ , με παράλληλη μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, βρέθηκε ότι τα υποκατεστημένα-βινυλο φαινυλο κυκλοπροπάνια αντιδρούν μη αντιστρεπτά με το  $C_{60}$ , μέσω μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίου από το διπλό δεσμό του υποκατεστημένο βινυλο φαινυλο κυκλοπροπανίου στην ηλεκτρονιόφιλη τριπλή διεγερμένη κατάσταση του  $C_{60}$ . Ο μηχανισμός

είναι σταδιακός και περιλαμβάνει το σχηματισμό του δίριζου ενδιάμεσου, ύστερα από τη σύζευξη της επαναδιευθετημένης κατιοντικής ρίζας του βινυλοκυκλοπροπανίου με την ανιοντική ρίζα του  $^3\text{C}_{60}$ . Το δίριζο ενδιάμεσο στη συνέχεια οδηγεί στο σχηματισμό πενταμελών αλεικυκλικών προϊόντων.

Στο **Τέταρτο Κεφάλαιο** εξετάζεται ο μηχανισμός μεταφοράς του υδρογόνου από το διφαινυλομεθάνιο στη ρίζα  $\text{C}_{59}\text{N}^\cdot$ , κατά τη θερμική αντίδραση του  $(\text{C}_{59}\text{N})_2$  με το διφαινυλομεθάνιο. Για το σκοπό αυτό συντέθηκαν τα κατάλληλα δευτεριωμένα υποστρώματα και μετρήθηκαν τα πρωτοταγή ισοτοπικά φαινόμενα. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με το σταδιακό μηχανισμό που περιλαμβάνει στο πρώτο και καθοριστικό για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο, τη διάσπαση του δεσμού C-H(D), και στο δεύτερο, τη σύζευξη της διφαινυλομεθανικής ρίζας με τη ρίζα του αζα[ $\text{C}_{60}$ ]φουλερενίου.

## SUMMARY

This dissertation describes the reaction mechanism of photochemical cycloadditions of alkenes to  $C_{60}$  as well as thermal addition of diphenylmethane to  $(C_{59}N)_2$ . The principle findings are as follows:

In the **First Chapter**, the mechanism of photochemical [2+2] cycloaddition of  $\beta,\beta$ -dimethyl-*p*-methoxystyrene to  $C_{60}$  was investigated. The stereochemistry and kinetic secondary isotope effects are in good agreement with a stepwise mechanism which proceeds through the formation of an open intermediate (dipolar or biradical) in the first and rate determining step, followed by a rapid ring closure in the second step.

In the **Second Chapter**, the chemical reactivity of vinylcyclopropanes to the electrophilic reagent tetracyanoethylene (TCNE), which is known to proceed through a dipolar mechanism, was examined. This study was used as a 'model-study' for cycloadditions of alkenes to  $C_{60}$ . The results show that vinylcyclopropanes provide a powerful mechanistic tool for studying not only biradical intermediates but also: a) radical cations of alkenes and, b) dipolar intermediates.

In the **Third Chapter**, the chemical reactivity of vinylcyclopropanes to the electrophile  $C_{60}$  was examined. The photochemical reaction of 1-isopropylene-2-phenylcyclopropane to  $C_{60}$  and the stereochemistry of the reaction are consonant with an electron transfer mechanism which includes the rearrangement of the radical cation of vinylcyclopropane and the formation of *syn*-vinylcyclopentane derivative. Additional cyclopropane derivatives were designed and prepared in order to study the mechanism of this new functionalization of  $C_{60}$ . The results are in agreement with the non-reversible formation of the corresponding vinylcyclopentane derivatives through an electron transfer mechanism from the vinylcyclopropane to the excited triplet state of  $C_{60}$ . The mechanism is stepwise and includes the formation of a biradical intermediate after combination of the resultant ion pairs. Eventually, the biradical intermediate cyclizes to the corresponding vinylcyclopentane derivative.

In the **Fourth Chapter**, the mechanism of hydrogen transfer from diphenylmethane to aza[ $C_{60}$ ]fullerene radical in the thermal reaction of diphenylmethane to  $(C_{59}N)_2$  was investigated. For this purpose, suitable deuterated substrates were prepared and primary isotope effects were measured. The results are in agreement with the C-H(D) bond cleavage in the first and rate-determining step followed by the coupling of diphenylmethyl radical and aza[ $C_{60}$ ]fullerene monomer.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα	Τίτλος	Σελίδα
1	Το κορανουλένιο αποτελεί τμήμα μιας σφαιρικής εικοσαεδρικής δομής.....	1
2	Το πρώτο φάσμα μάζας, απόδειξη για την ύπαρξη των φουλερενίων C <sub>60</sub> και C <sub>70</sub> .....	2
3	Πρωτόκολλο για την απομόνωση των φουλερενίων από την αιθάλη.....	3
4	Οι δομές των φουλερενίων C <sub>60</sub> και C <sub>70</sub> .....	4
5	Οι δύο δομές συντονισμού ενός 4nπ πυροκυκλικού δακτυλίου.....	5
6	Προϊόντα 1,2- και 1,4-προσθήκης στο C <sub>60</sub> .....	6
7	Όρθο, μέτα και πάρα διευθέτηση των πενταγώνων σε σχέση με ένα εξάγωνο..	6
8	sp <sup>2</sup> -Πυραμιδική δομή των ατόμων άνθρακα του C <sub>60</sub> .....	7
9	Hückel μοριακά τροχιακά του C <sub>60</sub> .....	8
10	Μετατροπή του 4nπ πυροκυκλικού δακτυλίου σε (4n+2)π αρωματικό σύστημα.....	8
11	Ηλεκτρονική διαμόρφωση του C <sub>60</sub> <sup>-</sup> .....	9
12	Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις των C <sub>60</sub> <sup>n-</sup> όπου n = 2 έως 6.....	10
13	Κατανομή φορτίου (A) και σπιν (B) στα ενδιάμεσα t-BuC <sub>60</sub> <sup>-</sup> και t-BuC <sub>60</sub> <sup>·</sup> .....	10
14	Αντίδραση 1,2-πυρηνόφιλης προσθήκης αντιδραστηρίων Grignard και οργανολιθικών ενώσεων στο C <sub>60</sub> .....	11
15	Αντίδραση πυρηνόφιλης προσθήκης του ανιόντος του βρωμομηλονικού διαιθυλεστέρα στο C <sub>60</sub> .....	11
16	Πιθανά τοποϊσομερή του προϊόντος της διπλής προσθήκης C <sub>60</sub> (COOEt) <sub>4</sub> .....	12
17	Μηχανισμός των αντιδράσεων προσθήκης πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών στο C <sub>60</sub> .....	12
18	Μη υδρογονωμένα 1,2-προϊόντα προσθήκης δευτεροταγών διαμινών στο C <sub>60</sub> .....	13
19	Αλλυλική και κυκλοπενταδιενυλική ρίζα των R <sub>n</sub> C <sub>60</sub> <sup>·</sup> (n = 3 και 5 αντίστοιχα).....	13
20	Οξείδωση του C <sub>60</sub> από διμεθυλοδιοξιδράνιο.....	14
21	Αντίδραση οσμύλιωσης του C <sub>60</sub> .....	15
22	Κυκλοπροσθήκη [4+2] <i>in situ</i> παραγόμενων ο-κινονοδιμεθανίων στο C <sub>60</sub> .....	16
23	Κυκλοπροσθήκη [3+2] διαζω ενώσεων στο C <sub>60</sub> .....	16
24	Θερμική [3+2] κυκλοπροσθήκη <i>in situ</i> παραγόμενου αζωμεθυλενο υλιδίου	



	στο C <sub>60</sub> .....	17
25	Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη δισιλιρανίων στο C <sub>60</sub> .....	17
26	Θερμική [2+2] κυκλοπροσθήκη του βενζυνίου στο C <sub>60</sub> .....	18
27	Φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη του 2,5-διμεθυλο-2,4-εξαδιενίου στο C <sub>60</sub> .....	18
28	Φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη μιας άκυκλης ενόνης στο C <sub>60</sub> .....	18
29	Ενδοεδρικό φουλερένιο M@C <sub>60</sub> .....	19
30	Επαναδιευθέτηση της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας U <sup>•</sup> στην αντίστοιχη ομοαλλυλική της ρίζα R <sup>•</sup> .....	21
31	Προτεινόμενος διπολικός χαρακτήρας της μεταβατικής κατάστασης κατά την επαναδιευθέτηση της πρωτοταγούς <i>trans</i> -2-μεθυλοκυκλοπροπυλο μεθυλο καρβινυλο ρίζας.....	22
32	Επαναδιευθέτηση της δευτεροταγούς κυκλοπροπανικής ρίζας U <sub>1</sub> <sup>•</sup> .....	22
33	Επαναδιευθέτηση υποκατεστημένων κυκλοπροπυλο καρβινυλο ριζών.....	23
34	Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του βινυλοκυκλοπροπανίου στη 2-κυκλοπεντενόνη.....	24
35	Εποξειδωση του 1,1-διφαινυλο-2-βινυλοκυκλοπροπανίου με DMD.....	25
36	Οξειδωση του 1-φαινυλο-2-αιθυλοκυκλοπροπανίου με DMD.....	25
37	Παράλληλη διευθέτηση του κενού p τροχιακού του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος με τους δύο β,γ-δεσμούς του τριμελούς δακτυλίου.....	26
38	Προτεινόμενες δομές του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος που εξηγούν το σχηματισμό επαναδιευθετημένων προϊόντων.....	27
39	Επαναδιευθέτηση του U <sub>8</sub> <sup>*</sup> οφειλόμενη στην παρουσία της ρίζας ή του κατιόντος στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα.....	27
40	Δράση της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας U <sub>8</sub> <sup>•</sup> ως ανιχνευτή ριζών.....	28
41	Δράση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος U <sub>8</sub> <sup>+</sup> ως ανιχνευτή κατιόντων.....	28
42	Φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη των <i>cis</i> και <i>trans</i> 4-προπενυλοανισολών στο C <sub>60</sub> .....	30
43	Φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη του <b>1</b> στο C <sub>60</sub> .....	31
44	Παρασκευή και τμήμα φάσματος <sup>1</sup> H-NMR που δείχνει τη στερεοχημική καθαρότητα του <i>trans</i> - <b>1-d<sub>3</sub></b> .....	32
45	Φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη του <i>trans</i> - <b>1-d<sub>3</sub></b> στο C <sub>60</sub> , και τμήμα φάσματος <sup>1</sup> H-NMR (α) των στερεοπαραγώγων <i>trans</i> - <b>2-d<sub>3</sub></b> και <i>cis</i> - <b>2-d<sub>3</sub></b> .	

	Φάσματα διαφοράς NOE (β) ύστερα από ακτινοβόληση των κυκλοβουτανικών μεθυλίων του μίγματος <i>trans-2-d<sub>3</sub></i> και <i>cis-2-d<sub>3</sub></i> .....	34
46	Παρασκευή του ισοτοπικά ανταλλαγμένου <b>1-d<sub>6</sub></b> με αντίδραση Wittig.....	35
47	Παρασκευή του <b>1-d<sub>6</sub></b> .....	36
48	Παρασκευή του <b>1-d<sub>1</sub></b> με αντίδραση Wittig.....	36
49	Μέτρηση του β-δευτεροταγούς ισοτοπικού φαινομένου κατά την [2+2] κυκλοπροσθήκη ισομοριακού μίγματος <b>1-d<sub>0</sub>/1-d<sub>6</sub></b> με C <sub>60</sub> .....	37
50	Μέτρηση του α-δευτεροταγούς ισοτοπικού φαινομένου κατά την [2+2] κυκλοπροσθήκη ισομοριακού μίγματος <b>1-d<sub>0</sub>/1-d<sub>1</sub></b> με C <sub>60</sub> .....	37
51	Πιθανές μεταβατικές καταστάσεις TS <sub>I</sub> , TS <sub>II</sub> , TS <sub>III</sub> και TS <sub>IV</sub> της κυκλοπροσθήκης του <b>1</b> στο C <sub>60</sub> .....	38
52	Ενδιάμεσο κατά τη φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη του <i>trans-1-d<sub>3</sub></i> με το C <sub>60</sub> . Διαστερομερείς μεταβατικές καταστάσεις του δεύτερου σταδίου της κυκλοπροσθήκης.....	39
53	Ενεργειακό διάγραμμα της [2+2] κυκλοπροσθήκης του <i>trans-1-d<sub>3</sub></i> με το C <sub>60</sub> ..	40
54	Οι δύο παράγοντες που συνεισφέρουν στο στερεοχημικό ισοτοπικό φαινόμενο.....	41
55	Στερεοχημικό ισοτοπικό φαινόμενο οφειλόμενο σε συνωστισμένη μεταβατική κατάσταση.....	42
56	Μηχανισμός της φωτοχημικής [2+2] κυκλοπροσθήκης του <i>trans-1-d<sub>3</sub></i> στο C <sub>60</sub> .....	43
57	Σχηματισμός διπολικού ενδιάμεσου κατά την αντίδραση του μεθυλο βινυλο αιθέρα με το TCNE. Παγίδευση του ενδιάμεσου με μεθανόλη.....	46
58	Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης του TCNE με κυκλοπροπυλο υποκατεστημένα αιθυλένια προς το σχηματισμό κυκλοβουτανικών ή βινυλοκυκλοπεντανικών παραγώγων.....	47
59	Ζεύγος ριζικών ιόντων και επαναδιευθέτηση της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας της κατιοντικής ρίζας <b>RC<sub>I</sub></b> προς την <b>RC<sub>II</sub></b> .....	47
60	Διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου σε τετραϋποκατεστημένα αλκένια που διαθέτουν ομάδες R που σταθεροποιούν κατιοντικά κέντρα, σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο ή ακετονιτρίλιο.....	48
61	Κυκλοπροσθήκη [2+2] του TCNE με το 1,1,2-τρικυκλοπροπυλοαιθυλένιο, σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.....	48
62	Διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου λόγω παρουσίας των υποκαταστατών	

	φλουορενίου και διφαινυλίου στην κυκλοπροπυλομάδα του ολεφινικού C-2..	49
63	Πορεία αντίδρασης του TCNE με το 1-φλουορενο-2-βινυλοκυκλοπροπάνιο, σε διαλύτη 1,2-διχλωροαιθάνιο.....	50
64	Επαναδιευθετημένο προϊόν κατά την αντίδραση του TCNE με το 1,1-διφαινυλο-2-βινυλοκυκλοπροπάνιο, σε διαλύτη 1,2-διχλωροαιθάνιο.....	50
65	Θερμική [2+2] κυκλοπροσθήκη του TCNE στο 2-κυκλοπροπυλο-1-προπένιο.	52
66	Παρασκευή του υποστρώματος <b>3</b> .....	52
67	Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο αλκένιο <b>3</b> και φάσμα <sup>1</sup> H-NMR της αντίδρασης.....	53
68	Συναγωνισμός κυκλοποίησης έναντι επαναδιευθέτησης του ενδιαμέσου <b>ZI<sub>31</sub></b> .	54
69	Αντίδραση παγίδευσης του ενδιαμέσου <b>ZI<sub>3</sub></b> από την CD <sub>3</sub> OD και φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του προϊόντος παγίδευσης <b>E-6</b> . Το φάσμα διαφοράς NOE δείχνει πως το H <sub>3</sub> γειτονεύει στο χώρο με το βενζυλικό και τα αλλυλικά πρωτόνια.....	55
70	Παρασκευή υποκατεστημένων παραγώγων του <b>3</b> .....	57
71	Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο μίγμα <b>E-7</b> και <b>Z-7</b> και φάσματα <sup>1</sup> H-NMR: <b>α:</b> μίγματος προϊόντων προσθήκης του TCNE στο μίγμα <b>E,Z-7</b> σε CDCl <sub>3</sub> . <b>β:</b> κυκλοβουτανικών προϊόντων <b>8α, 8β, 8γ</b> και <b>8δ</b> . <b>γ:</b> μίγματος προϊόντων <b>8α, 8β, 8γ, 8δ</b> και <b>9α</b> . <b>δ:</b> μίγματος όλων των κυκλοπαραγώγων με αισθητή την παρουσία του <b>9β</b> ....	59
72	Προτεινόμενος μηχανισμός κυκλοπροσθήκης του TCNE στο μίγμα των διενίων <b>E-7</b> και <b>Z-7</b> .....	61
73	Αντίδραση παγίδευσης του ενδιαμέσου <b>ZI<sub>7</sub></b> κατά την προσθήκη του TCNE στο μίγμα <b>E-7</b> και <b>Z-7</b> , και φάσμα <sup>1</sup> H-NMR των προϊόντων παγίδευσης <b>E-10</b> και <b>Z-10</b> .....	62
74	Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο μίγμα των διενίων <b>11</b> και φάσμα <sup>1</sup> H-NMR των προϊόντων κυκλοπροσθήκης <b>12</b> σε CDCl <sub>3</sub> .....	64
75	Προτεινόμενος μηχανισμός κυκλοπροσθήκης του TCNE στο μίγμα διενίων του <b>11</b> .....	65
76	Προτεινόμενος μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίου κατά την κυκλοπροσθήκη του TCNE στο μίγμα διενίων του <b>11</b> .....	65
77	Αντίδραση παγίδευσης του ενδιαμέσου <b>ZI<sub>11</sub></b> κατά την προσθήκη του TCNE στο μίγμα διενίων του <b>11</b> και φάσμα <sup>1</sup> H-NMR των διαστερομερών προϊόντων <b>14</b> .....	66

78	Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο ισομοριακό μίγμα <i>E-15</i> και <i>Z-15</i> και φάσματα <sup>1</sup> H-NMR: <b>α</b> : μίγματος αντίδρασης του TCNE στο ισομοριακό μίγμα <i>E-15</i> και <i>Z-15</i> σε CDCl <sub>3</sub> . <b>β</b> : μίγματος τριών στερεοϊσομερών της ένωσης <b>16</b> . <b>γ</b> : μίγματος προϊόντων <i>syn-E-16</i> και <i>syn-Z-16</i> . <b>δ</b> : του κυριότερου <i>syn</i> προϊόντος <i>syn-E-16</i> .....	69
79	Προτεινόμενος μηχανισμός κυκλοπροσθήκης του TCNE στο ισομοριακό μίγμα <i>E-15</i> και <i>Z-15</i> .....	71
80	Αντίδραση προσθήκης του TCNE στα μίγματα των στυρενίων <i>E,Z-17</i> και <i>E,Z-18</i> και φάσματα <sup>1</sup> H-NMR: <b>α</b> : προϊόντος κυκλοπροσθήκης του TCNE στο μίγμα <i>E,Z-17</i> . <b>β</b> : προϊόντος κυκλοπροσθήκης του TCNE στο μίγμα <i>E,Z-18</i> .....	73
81	Προτεινόμενος μηχανισμός κυκλοπροσθήκης του TCNE στα στυρένια <b>17</b> και <b>18</b> .....	74
82	Παρασκευή του στυρενίου <b>21</b> .....	75
83	Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο στυρένιο <b>21</b> και φάσματα <sup>1</sup> H-NMR: <b>α</b> ) του επαναδιευθετημένου προϊόντος <b>24</b> . <b>β</b> ) των επαναδιευθετημένων προϊόντων <b>23</b> και <b>24</b> . <b>γ</b> ) του κύριου κυκλοβουτανικού προϊόντος προσθήκης του <b>22</b> .....	77
84	Συναγωνισμός κυκλοποίησης έναντι επαναδιευθέτησης του ενδιάμεσου <b>ZI<sub>21(0)</sub></b> .....	78
85	Αντίδραση παγίδευσης του ενδιάμεσου <b>ZI<sub>21</sub></b> κατά την προσθήκη του TCNE στο <b>21</b> από τη CD <sub>3</sub> OD.....	79
86	Πορεία σύνθεσης των υποστρωμάτων <b>26</b> και <b>27</b> .....	80
87	Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο μίγμα <i>trans-26</i> και <i>cis-26</i> και φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του <i>trans-28</i> κυκλοβουτανικού προϊόντος σε CDCl <sub>3</sub> .....	81
88	Προτεινόμενος μηχανισμός κυκλοπροσθήκης του TCNE στο μίγμα <i>trans/cis-26</i> .....	82
89	Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο στυρένιο <b>27</b> και φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του κυκλοβουτανικού προϊόντος <b>29</b> σε CDCl <sub>3</sub> .....	83
90	Προτεινόμενος μηχανισμός κυκλοπροσθήκης του TCNE στο στυρένιο <b>27</b> .....	84
91	Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του C <sub>60</sub> στο αλκένιο <b>3</b> και φάσματα <sup>1</sup> H-NMR: <b>α</b> : προϊόντος προσθήκης του C <sub>60</sub> στο <b>3</b> σε CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> και <b>β-ε</b> : Πειράματα ομοπυρηνικής αποσύζευξης του προϊόντος <b>30</b> .....	88

92	Διδιάστατο φάσμα HMQC του προϊόντος προσθήκης <b>30</b> σε CDCl <sub>3</sub> .....	89
93	Στερεοδομή του κυκλοπαραγώγου <b>30</b> και: <b>α</b> : φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του <b>30</b> σε CDCl <sub>3</sub> και <b>β-ζ</b> : φάσματα διαφοράς NOE του <b>30</b> .....	90
94	Πορεία σύνθεσης μίγματος <i>trans-3-d<sub>1</sub></i> / <i>cis-3-d<sub>1</sub></i> και φάσματα <sup>1</sup> H-NMR: <b>α</b> : του βινυλοκυκλοπροπανίου <b>3</b> . <b>β</b> : μίγματος του επισημασμένου βινυλοκυκλοπροπανίου <i>trans-3-d<sub>1</sub></i> και του <i>cis-3-d<sub>1</sub></i> .....	93
95	Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του C <sub>60</sub> στο μίγμα <i>trans/cis-3-d<sub>1</sub></i> =70/30 και φάσματα <sup>1</sup> H-NMR: <b>α</b> : του βινυλοκυκλοπεντανικού παραγώγου <i>syn-30-d<sub>0</sub></i> και <b>β</b> : μίγματος των δύο στερεοϊσομερών <i>E</i> και <i>Z</i> του <i>syn-30-d<sub>1</sub></i> σε περίπου ισομοριακή αναλογία.....	95
96	Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του C <sub>60</sub> στο μίγμα των <i>trans/cis-3-d<sub>1</sub></i> = 70/30.....	96
97	Αναμενόμενα ενδιάμεσα κατά τη φωτοχημική προσθήκη του C <sub>60</sub> στα διένια <b>7</b> και <b>11</b> .....	98
98	<b>α</b> : Πρωτονιακό φάσμα προϊόντος <b>31</b> σε CDCl <sub>3</sub> . <b>β-στ</b> : Πειράματα ομοπυρηνικής αποσύζευξης του <b>31</b> σε CDCl <sub>3</sub> .....	100
99	Διδιάστατο φάσμα HMQC του προϊόντος <b>31</b> σε CDCl <sub>3</sub> .....	101
100	Διδιάστατο φάσμα HMBC του προϊόντος <b>31</b> σε CDCl <sub>3</sub> .....	102
101	<b>α</b> : Πρωτονιακό φάσμα του προϊόντος <b>31</b> σε CDCl <sub>3</sub> . <b>β-ζ</b> : Φάσματα διαφοράς NOE του <b>31</b> .....	103
102	Διπολικό ή δίριζο ενδιάμεσο που οδηγεί στο σχηματισμό των κυκλοπαραγώγων <b>31</b> , <b>32</b> και <b>33</b> .....	104
103	Κυκλοπαραγώγα <b>32</b> , <b>33α</b> και <b>33β</b> που προκύπτουν με κυκλοποίηση των δομών συντονισμού <i>Z-I<sub>7β</sub></i> και <i>E,Z-I<sub>7γ</sub></i> , και: <b>α</b> : Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR μίγματος κυκλοπαραγώγων <b>32</b> , <b>33α</b> και <b>33β</b> σε CDCl <sub>3</sub> . <b>β-η</b> : Φάσματα ομοπυρηνικής αποσύζευξης μίγματος κυκλοπαραγώγων <b>32</b> , <b>33α</b> και <b>33β</b> .....	105
104	Διδιάστατο φάσμα HMQC του μίγματος των προϊόντων <b>32</b> , <b>33α</b> και <b>33β</b> .....	106
105	Φάσμα διαφοράς NOE που πιστοποιεί τα βενζυλικά πρωτόνια των κυκλοπροϊόντων <b>32</b> , <b>33α</b> και <b>33β</b> .....	107
106	<b>α-ε</b> : Φάσματα διαφοράς NOE για τα κυκλοπαραγώγα <b>33α</b> και <b>33β</b> .....	108
107	<b>α-στ</b> : Φάσματα διαφοράς NOE για το κυκλοπαραγώγο <b>32</b> .....	109
108	Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του C <sub>60</sub> στο μίγμα των διενίων <i>E-7</i> και <i>Z-7</i> .....	109

109	Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής προσθήκης του C <sub>60</sub> στο διένιο <b>7</b> προς το σχηματισμό των κυκλοπαραγώγων <b>31</b> , <b>32</b> και <b>33</b> .....	110
110	Στερεοδομή των δύο στερεοϊσομερών του <i>syn</i> - <b>34</b> και φάσμα <sup>1</sup> H-NMR σε CDCl <sub>3</sub> .....	113
111	Φωτοχημική προσθήκη του C <sub>60</sub> στο μίγμα των διενίων <b>11</b> .....	114
112	Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής κυκλοπροσθήκη του C <sub>60</sub> στο μίγμα των διενίων <b>11</b> προς το σχηματισμό των <b>34</b> και <b>35</b> .....	115
113	Διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου στην κατιοντική ρίζα <b>RC</b> <sub>11</sub> και απώλεια της στερεοχημείας του τριυποκατεστημένου διπλού δεσμού του αντιδρώντος <b>11</b> στο προϊόν <i>syn</i> - <b>34</b> .....	117
114	Διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου στην κατιοντική ρίζα <b>RC</b> <sub>3</sub> και ισομερισμός των μεθυλενικών βινυλικών πρωτονίων του αντιδρώντος <i>trans/cis</i> - <b>3-d</b> <sub>1</sub> στο προϊόν <i>syn</i> - <b>30-d</b> <sub>1</sub> .....	117
115	Πορεία σύνθεσης του διενίου <b>36</b> .....	118
116	Πιθανές περιπτώσεις διάνοιξης του τριμελούς δακτυλίου στην κατιοντική ρίζα του <b>RC</b> <sub>36</sub> και πιθανά αναμενόμενα κυκλοπαραγώγα <b>37</b> και <b>38</b> .....	119
117	<b>α</b> : Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του κυκλοπεντανικού παραγώγου <b>37</b> ή <b>38</b> σε CDCl <sub>3</sub> . <b>β-στ</b> : Φάσματα διαφοράς NOE που ταιριάζουν στη στερεοδομή <i>syn</i> - <b>37</b> .....	120
118	Φωτοχημική προσθήκη του C <sub>60</sub> στο διένιο <b>36</b> προς το σχηματισμό του προϊόντος <i>syn</i> - <b>37</b> .....	121
119	Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του C <sub>60</sub> στο διένιο <b>36</b> .....	122
120	Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής κυκλοπροσθήκη του C <sub>60</sub> σε υποκατεστημένα-βινυλοφαινυλο κυκλοπροπάνια.....	123
121	Σύγκριση των επαναδιευθετήσεων κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντων στις κατιοντικές ρίζες <b>RC</b> <sub>31</sub> και <b>RC</b> <sub>21(1)</sub> .....	124
122	Πιθανά ενδιάμεσα της αντίδρασης προσθήκης του C <sub>60</sub> στο στυρένιο <b>21</b> .....	125
123	Συνολική αντίδραση προσθήκης του C <sub>60</sub> στο <b>21</b> και φάσματα <sup>1</sup> H-NMR: <b>α</b> : Μίγματος των προϊόντων προσθήκης του C <sub>60</sub> στο <b>21</b> σε CDCl <sub>3</sub> . <b>β</b> : Κυριότερων <i>syn</i> και <i>anti</i> κυκλοπεντανικών προϊόντων <b>39</b> σε CDCl <sub>3</sub> . <b>γ</b> : Υπολοίπων προϊόντων προσθήκης σε CDCl <sub>3</sub> .....	126
124	Πιθανά διαμορφωμερή του <i>anti</i> - <b>39</b> .....	127
125	Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής κυκλοπροσθήκη του C <sub>60</sub> στο <b>21</b> ....	127
126	Φωτοχημική προσθήκη του C <sub>60</sub> στον ενολαιθέρα <b>15</b> .....	128

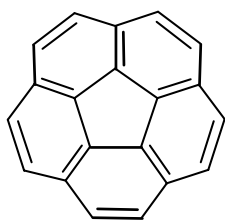
127	Φωτοχημική προσθήκη του C <sub>60</sub> στο μίγμα του στυρενίου <b>26</b> και φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του <i>trans</i> - <b>43</b> .....	130
128	Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του C <sub>60</sub> στο μίγμα του στυρενίου <i>trans</i> - <b>26</b> και <i>cis</i> - <b>26</b> .....	131
129	Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του DCNA σε 1,2-διαρυλοκυκλοπροπάνια.....	132
130	Πορεία σύνθεσης των κυκλοπροπανίων <b>44</b> και <b>45</b> .....	133
131	Δομή του αζα[C <sub>60</sub> ]φουλερενίου και του διμερούς του, (C <sub>59</sub> N) <sub>2</sub> .....	135
132	Το πρώτο στάδιο σύνθεσης του (C <sub>59</sub> N) <sub>2</sub> σύμφωνα με τη μέθοδο του Wudl....	136
133	Το δεύτερο στάδιο σύνθεσης του (C <sub>59</sub> N) <sub>2</sub> σύμφωνα με τη μέθοδο του Wudl...	136
134	Το τρίτο στάδιο σύνθεσης του (C <sub>59</sub> N) <sub>2</sub> σύμφωνα με τη μέθοδο του Wudl.....	137
135	Πορεία σύνθεσης του (C <sub>59</sub> N) <sub>2</sub> σύμφωνα με τη μέθοδο του Hirsch.....	137
136	Πυροκυκλικός δακτύλιος του αζα[C <sub>60</sub> ]φουλερενίου που φέρει το ετεροάτομο.....	138
137	Παγίδευση της ρίζας C <sub>59</sub> N· από το διφαινυλομεθάνιο και το υδρίδιο του τριβουτυλοκασσιτέρου.....	139
138	Αντιδράσεις της οξειδωμένης κατάστασης του αζα[C <sub>60</sub> ]φουλερενίου, C <sub>59</sub> N <sup>+</sup> ..	139
139	Θερμική αντίδραση προσθήκης του διφαινυλομεθανίου στο (C <sub>59</sub> N) <sub>2</sub> .....	140
140	Θερμική αντίδραση προσθήκης του διφαινυλομεθανίου στο (C <sub>59</sub> N) <sub>2</sub> και φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του προϊόντος. Πείραμα ελέγχου θερμικής αντίδρασης διαλύματος (C <sub>59</sub> N) <sub>2</sub> σε ODCB απουσία <b>46</b> .....	141
141	Παρασκευή των επισημασμένων υποστρωμάτων <b>46-d<sub>1</sub></b> και <b>46-d<sub>2</sub></b> .....	142
142	Προσδιορισμός του πρωτοταγούς ενδομοριακού ισοτοπικού φαινομένου στην αντίδραση του <b>46-d<sub>1</sub></b> με το (C <sub>59</sub> N) <sub>2</sub> χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία <sup>1</sup> H-NMR.....	143
143	Προσδιορισμός του πρωτοταγούς διαμοριακού ισοτοπικού φαινομένου ανάμεσα στο ισομοριακό μίγμα <b>46-d<sub>0</sub></b> και <b>46-d<sub>2</sub></b> και το (C <sub>59</sub> N) <sub>2</sub> με φασματοσκοπία <sup>1</sup> H-NMR.....	144
144	Ενεργειακά διαγράμματα πιθανών σταδιακών μηχανισμών A και B κατά τη μεταφορά του υδρογόνου από το διφαινυλομεθάνιο στη ρίζα του αζα[C <sub>60</sub> ]φουλερενίου C <sub>59</sub> N·.....	145
145	Προτεινόμενες μεταβατικές καταστάσεις κατά τη μεταφορά υδρογόνου από το διφαινυλομεθάνιο στη ρίζα C <sub>59</sub> N·.....	146

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΩΝ

### Ιστορική αναδρομή

Η ανακάλυψη της τρίτης αλλοτροπικής μορφής του άνθρακα με τη σφαιρική δομή του  $C_{60}$  έγινε το Σεπτέμβριο του 1985.<sup>1-3</sup> Η πρώτη αναφορά στο μόριο του  $C_{60}$  έγινε το 1970 από τον Eiji Osawa και εκεί προτάθηκε η σφαιρική συμμετρική εικοσαεδρική δομή του.<sup>4</sup> Στην προσπάθεια του να ανακαλύψει νέα υπεραρωματικά π-συστήματα τριών διαστάσεων, αναγνώρισε ότι το κορανουλένιο αποτελούσε ένα τμήμα μιας σφαίρας που έμοιαζε με μπάλα ποδοσφαίρου. Λίγο αργότερα το 1973, οι Bochvar και Gal'pern δημοσίευσαν ένα θεωρητικό υπολογισμό Hückel για το  $C_{60}$ <sup>5</sup> και το 1980 ο Davidson εφάρμοσε γενικούς θεωρητικούς υπολογισμούς για μια σειρά συμμετρικών μορίων συμπεριλαμβανομένου και του  $C_{60}$ .<sup>6</sup> Ωστόσο, σ' ένα άρθρο στο *New Scientist* το 1966 από τον David Jones, αναφέρεται η πιθανότητα σχηματισμού σφαιρικών μορίων μόνον από άτομα άνθρακα. Αυτά τα σφαιρικά μόρια θα μπορούσαν να σχηματιστούν εφόσον εξήντα ή περισσότερα άτομα συνενωθούν στην αέρια φάση, κάτω από κατάλληλες συνθήκες.<sup>7</sup>

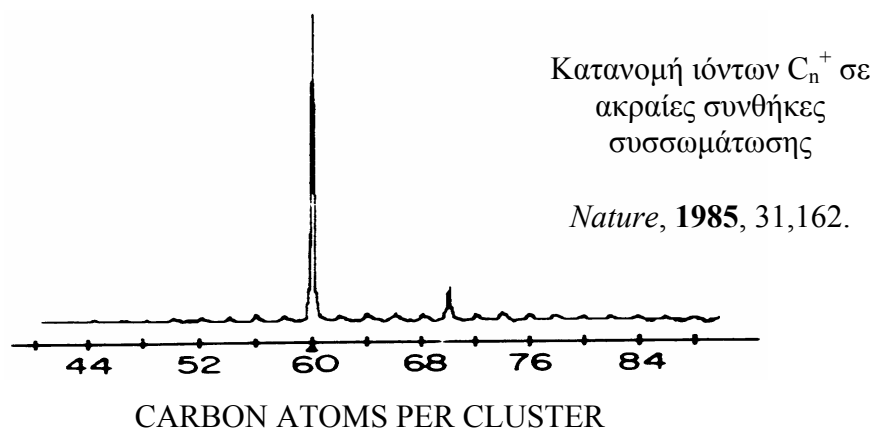


**Σχήμα 1:** Το κορανουλένιο αποτελεί τμήμα μιας σφαιρικής εικοσαεδρικής δομής.

Ο Rick Smalley στο πανεπιστήμιο του Rice, είχε ξεκινήσει μελέτες συσσωματωμάτων, ο σχηματισμός των οποίων στηριζόταν στην εξάχνωση γραφίτη με επίδραση δέσμης ακτινοβολίας.<sup>8</sup> Τον ίδιο χρόνο ξεκίνησε συνεργασία ανάμεσα στους Kroto (πανεπιστήμιο Sussex), Smalley, Curl (πανεπιστήμιο Rice) και των μεταπτυχιακών φοιτητών Jim Heath, Sean O'Brien. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ανίχνευσαν στο φασματογράφο μάζας την κορυφή του  $C_{60}$  στα 720 amu.<sup>1</sup> Μεταβάλλοντας τις πειραματικές συνθήκες, η ένταση της κορυφής στα



720 amu αυξανόταν, ενώ παράλληλα εμφανιζόταν μια κορυφή στα 840 amu (Σχήμα 2). Αναμφίβολα επρόκειτο για ένα πολύ σταθερό μόριο γεγονός που αποδόθηκε στη σφαιρική εικοσαεδρική συμμετρία του.



**Σχήμα 2:** Το πρώτο φάσμα μάζας, απόδειξη για την ύπαρξη των φουλερενίων  $C_{60}$  και  $C_{70}$ .

Στις 14 Νοεμβρίου του 1985 οι Kroto, Heath, O'Brien, Curl και Smalley δημοσίευσαν στο περιοδικό *Nature*<sup>1</sup> την ανακάλυψη του  $C_{60}$  (Σχήμα 1). Το μόριο αυτό ονομάστηκε  $C_{60}$ , Buckminsterfullerene προς τιμή του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller, ο οποίος με τη βοήθεια αρχιτεκτόνων και μηχανικών από το MIT κατασκεύασε από το 1965 έως το 1967 το σφαιρικής συμμετρίας κτίριο που χρησιμοποιήθηκε ως περίπτερο των ΗΠΑ στην έκθεση που έγινε στο Montreal.

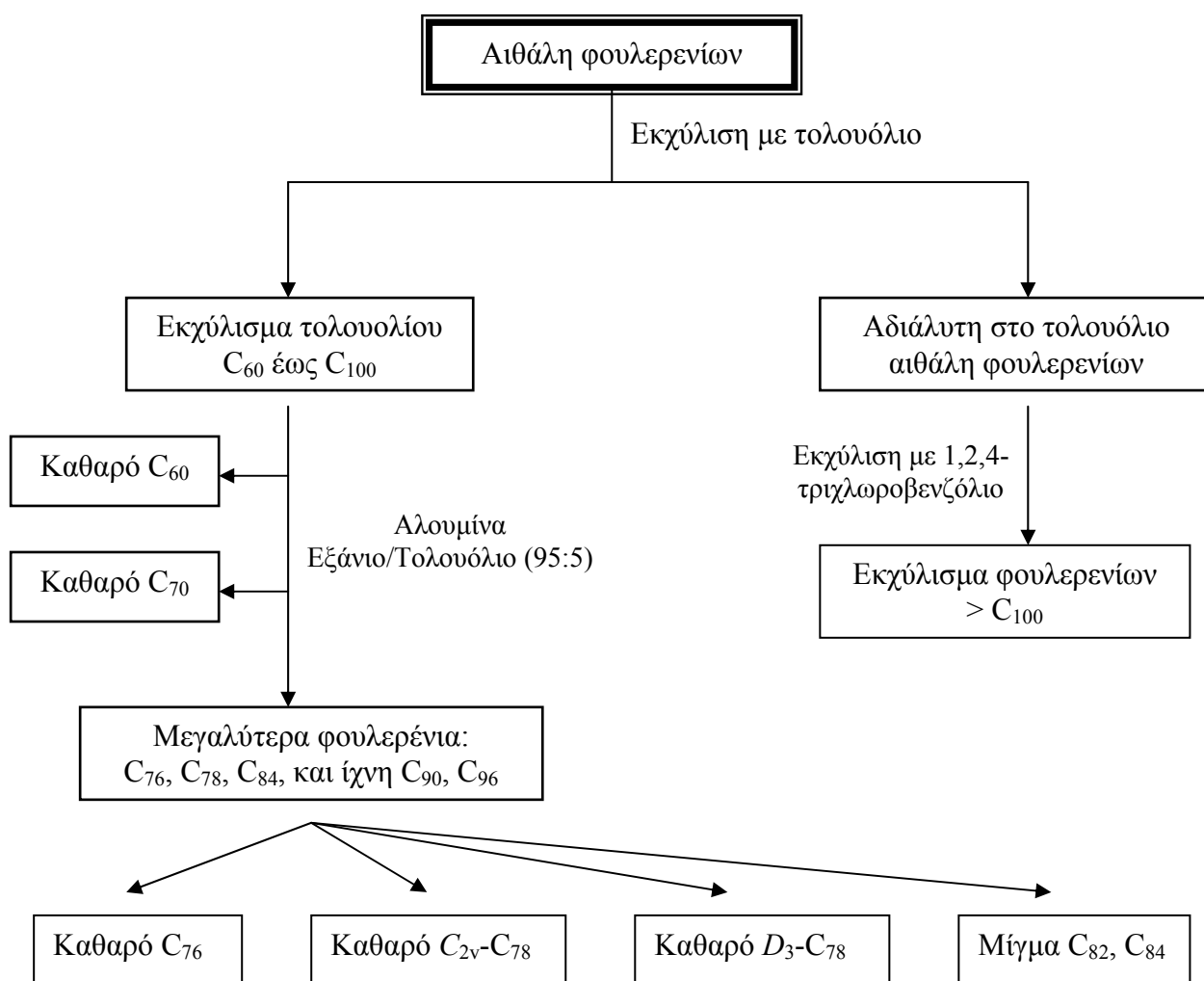
Το 1991, το  $C_{60}$  χαρακτηρίστηκε σαν το "μόριο της χρονιάς" από το περιοδικό *Science*, και το 1996 οι Kroto, Curl και Smalley βραβεύτηκαν με το βραβείο Nobel για αυτή τους την ανακάλυψη.

### **Παρασκευή, απομόνωση και χαρακτηρισμός των φουλερενίων $C_{60}$ και $C_{70}$**

Μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων, η δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά στο πεδίο αυτό ήταν η παρασκευή και απομόνωση τους σε μακροσκοπική κλίμακα. Η πρώτη τεχνική παρασκευής του  $C_{60}$  σε ποσότητες γραμμαρίων αναπτύχθηκε από τους Kratschmer, Lamp, Φωστηρόπουλο και Huffmann.<sup>9</sup> Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, ράβδοι γραφίτη θερμαίνονται σε υψηλή θερμοκρασία υπό ατμόσφαιρα He κατάλληλης πίεσης.<sup>10</sup> Το προϊόν που προκύπτει αναφέρεται σαν αιθάλη (soot) και περιέχει 10%  $C_{60}$ , φουλερένια μεγαλύτερης τάξης ( $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{96}$ ), νανοσωλήνες και άμορφο άνθρακα.

Τα φουλερένια απομονώνονται από την αιθάλη είτε με εξάχνωση,<sup>11</sup> είτε με συνεχείς εκχυλίσεις με τολουόλιο.<sup>9, 12</sup> Το εκχύλισμα που προκύπτει περιέχει 80% C<sub>60</sub> και 10% C<sub>70</sub> ενώ το υπόλοιπο περιέχει μεγαλύτερα φουλερένια. Περαιτέρω εκχυλίσεις της αιθάλης με διαλύτες όπως πυριδίνη ή 1,2,3,4-τετραμεθυλοβενζόλιο οδηγεί στην απομόνωση των “γιγαντιαίων” φουλερενίων τα οποία χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία μάζας.<sup>12β</sup>

Ο ποσοτικός διαχωρισμός του εκχυλίσματος στα επιμέρους φουλερένια πραγματοποιήθηκε το 1992 από τον Tour και τους συνεργάτες του.<sup>13</sup> Η τεχνική αυτή είναι χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης με στατική φάση από μίγμα SiO<sub>2</sub>-ενεργό αλκαλικό άνθρακα και διαλύτη έκλουσης τολουόλιο.



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

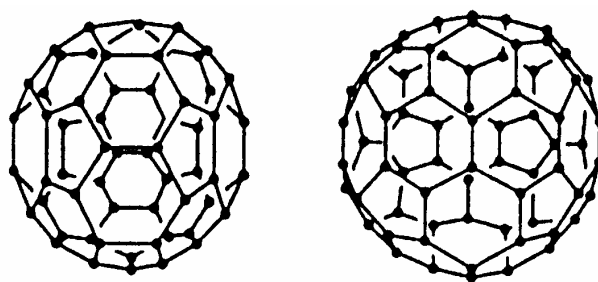
Μια άλλη μέθοδος διαχωρισμού των φουλερενίων από το εκχύλισμα της αιθάλης είναι η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) με στατική φάση πήκτωμα πολυστυρενίου και κινητή φάση τολουολίου.<sup>14</sup> Επίσης, μια ποικιλία υλικών πληρώσεων όπως C<sub>18</sub>-αντίστροφης

φάσης,<sup>15</sup> γ-κυκλοδεξτρίνης<sup>16</sup> και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες<sup>17</sup> έχουν χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό των φουλερενίων τόσο σε αναλυτική όσο και παρασκευαστική κλίμακα. Σ' αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιείται ως κινητή φάση ένα μίγμα τολουολίου με κάποιο πολικό διαλύτη, όπως το ακετονιτρίλιο, διχλωρομεθάνιο κ.τ.λ. Ένα πλήρες πρωτόκολλο απομόνωσης των φουλερενίων από την αιθάλη αναπτύχθηκε από τον Diederich<sup>18</sup> και παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.

Εκτός από την τεχνική παρασκευής των φουλερενίων που εφαρμόστηκε από τους Kratschmer, Lamp, Φωστηρόπουλο και Huffmann έχουν αναφερθεί και άλλες τεχνικές που βασίζονται στην εξάχνωση του άνθρακα: α) τεχνική εξάχνωσης με ακίδες (arc) που αναπτύχθηκε από τον Smalley,<sup>19</sup> β) τεχνική που βασίζεται στην εστίαση του ηλιακού φωτός<sup>20</sup> και γ) τεχνική της άμεσης θέρμανσης του άνθρακα στους 2700 °C.<sup>21</sup>

Δύο άλλες μέθοδοι παρασκευής φουλερενίων που στηρίζονται στην καύση έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Η πρώτη πραγματοποιείται με καύση του άνθρακα σε πίεση 20 Torr, αναλογία άνθρακα:οξυγόνου = 0.995, με 10% Ar και θερμοκρασία φλόγας 1800 °C.<sup>22</sup> Η αναλογία C<sub>60</sub>:C<sub>70</sub> που παράγεται με τη μέθοδο αυτή ποικίλει από 0.26 έως 5.7 και είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρείται με την τεχνική της εξάχνωσης (0.02 με 0.18). Η δεύτερη μέθοδος στηρίζεται στην πυρόλυση του ναφθαλενίου στους 1000 °C σε ατμόσφαιρα αργού.<sup>23</sup> Η απόδοση είναι μικρή ενώ παρατηρείται και ο σχηματισμός υδρογονωμένων φουλερενίων όπως είναι το C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>.

Οι δομές των φουλερενίων C<sub>60</sub> και C<sub>70</sub> επιβεβαιώθηκαν με φασματοσκοπία <sup>13</sup>C-NMR.<sup>24</sup> Το φάσμα <sup>13</sup>C-NMR του C<sub>60</sub> εμφανίζει μόνο μια κορυφή στα 143.2 ppm, γεγονός που επιβεβαιώνει την εικοσαεδρική (I<sub>h</sub>) συμμετρία του μορίου. Το φάσμα <sup>13</sup>C-NMR του C<sub>70</sub> εμφανίζει πέντε κορυφές στα 130.8 ppm (10C), 144.4 ppm (20C), 147.8 ppm (10C), 148.3 ppm (20C) και 150.8 ppm (10C), ενδεικτικό για συμμετρία D<sub>5h</sub>. Οι δομές των φουλερενίων C<sub>60</sub> και C<sub>70</sub> έχουν επιβεβαιωθεί και με κρυσταλλογραφικές μελέτες των συμπλόκων [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Pt(n<sup>2</sup>-C<sub>60</sub>),<sup>25</sup> C<sub>60</sub>(OsO<sub>4</sub>)(4-tert-βουτυλοπυριδίνη)<sub>2</sub><sup>26</sup> και [(n<sup>2</sup>-C<sub>70</sub>)Ir(CO)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>27</sup>



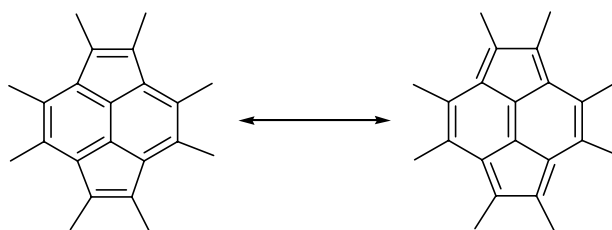
**Σχήμα 4:** Οι δομές των φουλερενίων C<sub>60</sub> και C<sub>70</sub>.

Σε φάσμα υπεριώδους-ορατού του  $C_{60}^{28,29}$  εμφανίζονται ισχυρές απορροφήσεις στα 213, 257 και 329 nm με συντελεστή απορρόφησης  $\epsilon_{\max} = 135.000, 175.000$  και  $51.000$  αντίστοιχα. Απορροφήσεις χαμηλότερης έντασης εμφανίζονται στα 500, 540, 570, 600 και 625 nm. Στο φάσμα υπεριώδους-ορατού του  $C_{70}^{28,29}$  αποτελείται από έξι ισχυρές απορροφήσεις στα 214, 246, 331, 360, 378 και 468 nm καθώς και χαμηλότερης έντασης στα 500, 600, 620, 645 και 665 nm.

### Δομή και χημική δραστηριότητα του φουλερενίου $C_{60}$

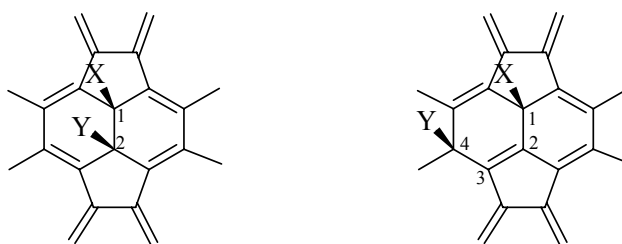
Κάθε φουλερένιο περιέχει  $2(10+M)$  άτομα άνθρακα που αντιστοιχούν σε δώδεκα πεντάγωνα και  $M$  εξάγωνα.<sup>30</sup> Τόσο για ηλεκτρονικούς λόγους όσο και για λόγους περιορισμού των τάσεων, η πιο σταθερή δομή των φουλερενίων είναι αυτή όπου οι πενταμελείς δακτύλιοι είναι απομονωμένοι (κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων).<sup>31</sup> Το μικρότερο φουλερένιο που ικανοποιεί τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων είναι το  $C_{60}$ . Η εικοσαεδρική δομή του  $C_{60}$  καθορίζει τη χημική του συμπεριφορά και προσδίδει τέσσερα κύρια χαρακτηριστικά:

α) Οι δεσμοί μεταξύ δύο εξαμελών δακτυλίων (6-6 δεσμοί) είναι μικρότεροι σε μήκος (1.38 Å) από τους δεσμούς μεταξύ ενός πενταμελούς και ενός εξαμελούς δακτυλίου (5-6 δεσμοί, 1.45 Å).<sup>32</sup> Το  $C_{60}$  ( $M = 20$ ) έχει 12500 πιθανές δομές συντονισμού Kekulé, ωστόσο διαθέτει εκείνη τη δομή χαμηλότερης ενέργειας όπου όλοι οι διπλοί δεσμοί εντοπίζονται μεταξύ δύο εξαμελών δακτυλίων (6-6 διπλοί δεσμοί), ενώ όλοι οι απλοί δεσμοί εντοπίζονται μεταξύ ενός πενταμελούς και ενός εξαμελούς δακτυλίου (5-6 απλοί δεσμοί). Το  $C_{60}$  είναι μια σφαίρα που προκύπτει από τη συνένωση έξι 4 ηπ πυροκυκλικών δακτυλίων. Κάθε 4 ηπ πυροκυκλικός δακτύλιος απαρτίζεται από δύο εξάγωνα με χαρακτήρα κυκλοεξατριενίου και δύο πεντάγωνα με χαρακτήρα [5]ραδιαλενίου (Σχήμα 5).



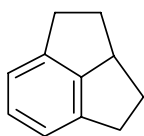
**Σχήμα 5:** Οι δύο δομές συντονισμού ενός 4 ηπ πυροκυκλικού δακτυλίου.

β) Το  $C_{60}$  συμπεριφέρεται σαν μια ηλεκτρονικά φτωχή πολυολεφίνη με εντοπισμένους διπλούς δεσμούς, με αποτέλεσμα η προσθήκη να λαμβάνει χώρα στον 6-6 διπλό δεσμό. Η τάση ελαχιστοποίησης των 5-6 διπλών δεσμών στο δίκτυο του φουλερενίου καθορίζει την τοποεκλεκτικότητα των αντιδράσεων προσθήκης. Η 1,4-προσθήκη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία 5-6 διπλών δεσμών επιβαρύνοντας το σύστημα με 8.5 kcal/mol γεγονός που αποφεύγεται στην περίπτωση της 1,2-προσθήκης στον 6-6 διπλό δεσμό.<sup>33</sup> Στην περίπτωση που οι στερεοχημικές απώσεις των 1,2-προστιθέμενων ομάδων γίνονται σημαντικές, τότε σχηματίζονται 1,4-παράγωγα εισάγοντας ταυτόχρονα 5-6 διπλούς δεσμούς.

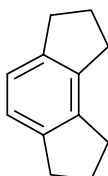


**Σχήμα 6:** Προϊόντα 1,2- και 1,4-προσθήκης στο  $C_{60}$ .

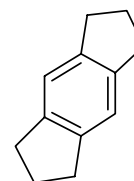
Επειδή το  $C_{60}$  ικανοποιεί και τον κανόνα των απομονωμένων πενταγόνων και τον κανόνα του εντοπισμού των διπλών δεσμών στον 6-6 δεσμό, ευνοείται η μετα διευθέτηση δύο πενταγόνων σε σχέση με ένα εξάγωνο.<sup>34</sup> Οι παραπάνω κανόνες περιορίζουν τις τιμές του  $n$  στα 60, 70, 72, 76, 78, 84, 90 κτλ για σταθερά φουλερένια  $C_n$ . Ο αριθμός των επιτρεπτών ισομερών των φουλερενίων είναι: ένα για το  $C_{60}$ , ένα για το  $C_{70}$ , ένα για το  $C_{72}$  ( $D_2$ ), πέντε για το  $C_{78}$  (δύο  $D_{3h}$ ,  $D_3$ , δύο  $C_v$ ), 24 για το  $C_{84}$  και 46 για το  $C_{90}$ .<sup>35,36</sup>



*Όρθο*  
(Μη απομονωμένα πεντάγωνα)



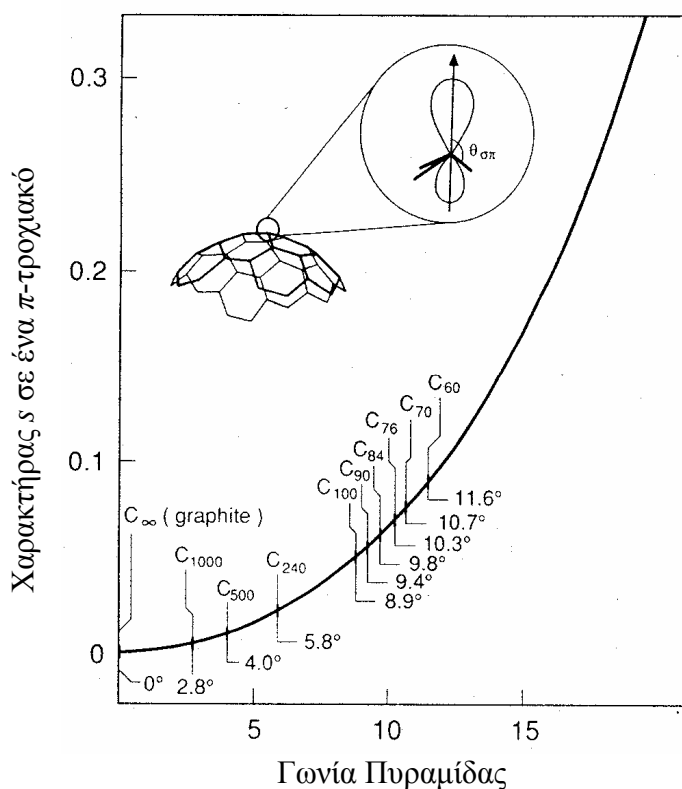
*Μέτα*



*Πάρα*  
(5-6 διπλός δεσμός)

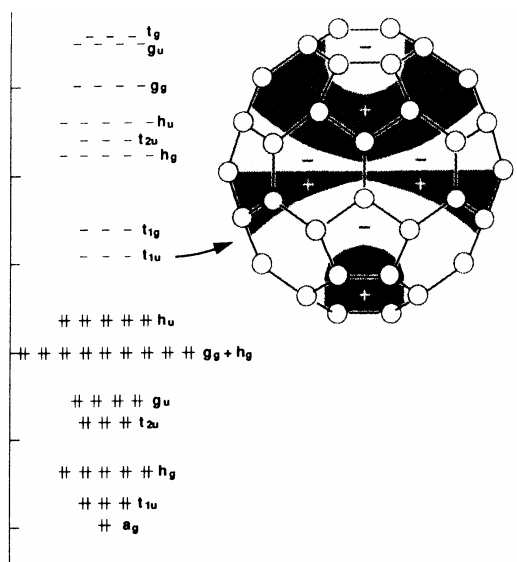
**Σχήμα 7:** Όρθο, μέτα και πάρα διευθέτηση των πενταγόνων σε σχέση με ένα εξάγωνο.

γ) Λόγω της σφαιρικής δομής συμμετρίας  $I_h$ , οι διπλοί δεσμοί του  $C_{60}$  αποκλίνουν από το επίπεδο κατά  $11.6^\circ$ .<sup>37</sup> Τα  $sp^2$  υβριδισμένα άτομα άνθρακα του  $C_{60}$  έχουν πυραμιδική δομή, προσφέροντας στο φουλερένιο ενέργεια τάσης που φθάνει το 80% της θερμότητας σχηματισμού του.<sup>38</sup> Η κινητήρια δύναμη των αντιδράσεων προσθήκης του  $C_{60}$  προέρχεται από τη μείωση της τάσης του φουλερενίου, και συνοδεύεται με αλλαγή υβριδισμού από  $sp^2$  προς  $sp^3$ . Συνεπώς, οι αντιδράσεις προσθήκης του  $C_{60}$  είναι εξώθερμες. Στην περίπτωση της πολλαπλής προσθήκης στο  $C_{60}$ , η παρουσία πολλών προστιθέμενων ομάδων εισάγει επιπλέον ενέργεια τάσης, οφειλόμενη στις στερεοχημικές απώσεις των γειτονικών ομάδων, με αποτέλεσμα η τάση του φουλερενίου να μη μειώνεται συνολικά. Η αναγωγή του  $C_{60}$  μπορεί να θεωρηθεί σαν μια ενεργειακά ευνοούμενη διαδικασία εφόσον είναι γνωστό ότι τα καρβανιόντα προτιμούν την πυραμιδική δομή. Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι ο υβριδισμός των ανθράκων του  $C_{60}$  είναι  $sp^{2.278}$  ύστερα από θεωρητικούς υπολογισμούς.<sup>39</sup>



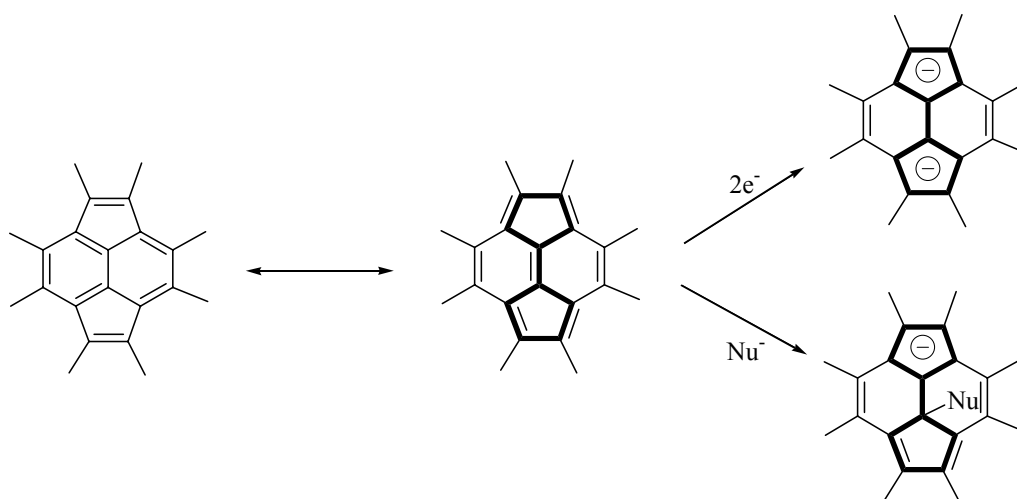
**Σχήμα 8:**  $sp^2$ -Πυραμιδική δομή των ατόμων άνθρακα του  $C_{60}$ .

δ) Το  $C_{60}$  έχει ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα και μπορεί εύκολα να αναχθεί και δύσκολα να οξειδωθεί. Τα LUMO μοριακά τροχιακά είναι τριπλά εκφυλισμένα και μπορούν να δεχθούν έως και έξι ηλεκτρόνια γεγονός που έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά.<sup>40</sup>



**Σχήμα 9:** Hückel μοριακά τροχιακά του C<sub>60</sub>.

Σύμφωνα με την προσέγγιση του Wudl,<sup>41</sup> η χημική δραστηριότητα του C<sub>60</sub> οφείλεται στην τάση που έχει ένας πυροκυκλικός δακτύλιος του φουλερενίου ως 4nπ σύστημα να προσλάβει δύο ηλεκτρόνια, προκειμένου να σχηματίσει ένα σταθερό αρωματικό (4n+2)π σύστημα. Συνεπώς, το C<sub>60</sub> αντιδρά εύκολα με πυρηνόφιλα όπως είναι οι αμίνες, τα αντιδραστήρια Grignard και οργανομεταλλικές ενώσεις.



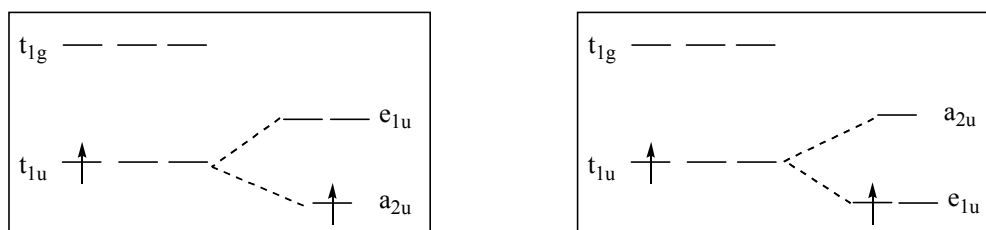
**Σχήμα 10:** Μετατροπή του 4 nπ πυροκυκλικού δακτυλίου σε (4n+2)π αρωματικό σύστημα.

## Χημικές αντιδράσεις του C<sub>60</sub>

### I) Αντιδράσεις αναγωγής

Λόγω του ηλεκτρονιόφιλου χαρακτήρα του, το C<sub>60</sub> πραγματοποιεί αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων με ηλεκτροθετικά μέταλλα και ισχυρούς δότες ηλεκτρονίων καθώς επίσης και ηλεκτροχημικές αναγωγές προς το σχηματισμό των αντίστοιχων αλάτων. Μερικά από αυτά τα άλατα εμφανίζουν υπεραγώγιμες και σιδηρομαγνητικές ιδιότητες και αποτελούν δραστικά ενδιάμεσα στην περαιτέρω παραγοντοποίησή τους με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια. Με μελέτες κυκλικής βολταμετρίας<sup>42</sup> έχει αποδειχθεί ότι το C<sub>60</sub> μπορεί να προσλάβει έως και έξι ηλεκτρόνια, με μεταφορά ενός ηλεκτρονίου σε κάθε στάδιο, που είναι και αντιστρεπτή.

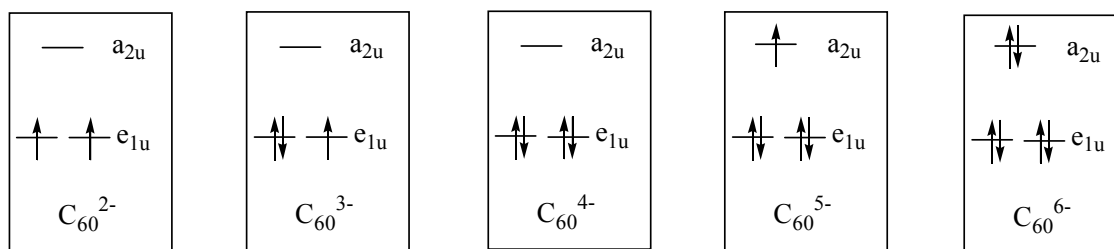
Καθένα από τα ανιόντα C<sub>60</sub><sup>n-</sup> εμφανίζει χαρακτηριστικό φάσμα UV/Vis/NIR και ESR.<sup>43</sup> Σε αντίθεση με το C<sub>60</sub> τα ανιόντα C<sub>60</sub><sup>n-</sup> εμφανίζουν έντονες απορροφήσεις στο NIR. Οι τιμές του λ<sub>max</sub> εξαρτώνται από το n. Η τοποθέτηση ενός ηλεκτρονίου στο t<sub>1u</sub> LUMO τροχιακό έχει ως αποτέλεσμα την άρση του τριπλού εκφυλισμού του και την παρατήρηση μιας μετάβασης NIR στα 1078 nm. Η χαμηλής ενέργειας απορρόφηση αποδίδεται στη συμμετρικά επιτρεπτή διέγερση t<sub>1u</sub> → t<sub>1g</sub> με ενέργεια περίπου 1eV.<sup>44</sup> Μια Jahn-Teller βασική κατάσταση έχει προταθεί για το μονοανιόν, με αποτέλεσμα τη μείωση της ενέργειας του ηλεκτρονίου στο t<sub>1u</sub> τροχιακό<sup>45</sup> (Σχήμα 11). Παρατηρούνται επίσης μεταβολές στις απορροφήσεις της ορατής περιοχής του φάσματος με αποτέλεσμα τα ανιόντα C<sub>60</sub><sup>n-</sup> να εμφανίζουν διαφορετικά χρώματα.



**Σχήμα 11:** Ηλεκτρονική διαμόρφωση του C<sub>60</sub><sup>-</sup>.

Το ESR φάσμα του C<sub>60</sub><sup>-</sup> εμφανίζει μια ευρεία κορυφή<sup>43,46</sup> (S = 1/2) ενώ το C<sub>60</sub><sup>2-</sup> έχει την υψηλότερη κατάσταση σπιν (S = 1) σε σχέση με τα υπόλοιπα ανιόντα του C<sub>60</sub>. Σταδιακή πρόσληψη ηλεκτρονίων οδηγεί στη βασική κατάσταση του C<sub>60</sub><sup>3-</sup> με S = 1/2, στο διαμαγνητικό C<sub>60</sub><sup>4-</sup>, στο C<sub>60</sub><sup>5-</sup> με S = 1/2 και τέλος στο διαμαγνητικό C<sub>60</sub><sup>6-</sup> (Σχήμα 12).



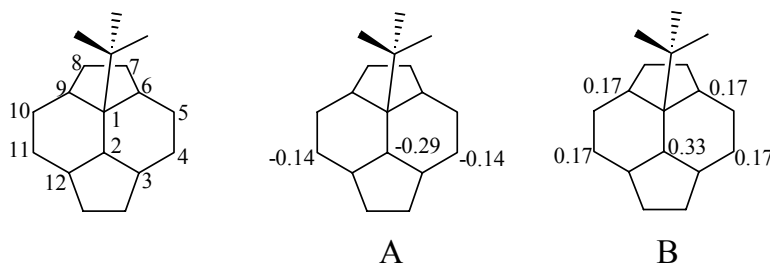


**Σχήμα 12:** Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις των  $C_{60}^{n-}$  όπου  $n = 2$  έως 6.

Η αναγωγή των φουλερενίων με ηλεκτροθετικά μέταλλα όπως τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες είναι ευρύτατα γνωστή. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται σε πολικούς διαλύτες όπως το ακετονιτρίλιο, το τετραϋδροφουράνιο και η αμμωνία. Σε αντίθεση με το ουδέτερο  $C_{60}$ , τα ανιόντα του είναι διαλυτά σ' αυτούς τους πολικούς διαλύτες. Η ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας των αλάτων του  $C_{60}$  είναι από τις σημαντικότερες στο πεδίο έρευνας των φουλερενίων.<sup>47</sup> Το  $K_3C_{60}$  ήταν το πρώτο άλας για το οποίο παρατηρήθηκε υπεραγωγιμότητα σε  $T_c = 19.3$  K. Μια μεγάλη ποικιλία απλών και μεικτών αλάτων  $M^1_n M^2_m C_{60}$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$  με  $n, m = 1$  έως 6) συντέθηκαν με σκοπό τη μελέτη των ιδιοτήτων τους σε στερεά κατάσταση.<sup>48,49</sup>

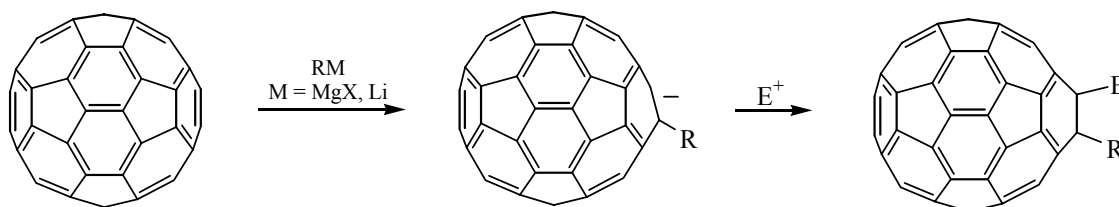
## II) Αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης και προσθήκης μέσω ριζών

Το  $C_{60}$  ως ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο αντιδρά με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια<sup>30,50</sup> καθώς επίσης και με ρίζες.<sup>51</sup> Στο πρώτο στάδιο της προσθήκης του πυρηνόφιλου αντιδραστηρίου ή της ρίζας σχηματίζεται το ενδιάμεσο  $RC_{60}^-$  ή  $RC_{60}^\cdot$  αντίστοιχα. Ακολούθως το ενδιάμεσο  $RC_{60}^-$  αντιδρά με ηλεκτρονιόφιλα  $E^+$ , με καρβοκατιόντα<sup>52</sup> ή με ουδέτερα ηλεκτρονιόφιλα  $E-X$ ,<sup>53</sup> όπως είναι τα αλκυλαλογονίδια. Η πυκνότητα του φορτίου ή σπιν στα ενδιάμεσα είναι μεγαλύτερη στη θέση 2 και μικρότερη στις θέσεις 4 και 11, ενώ στην περίπτωση του  $RC_{60}^\cdot$  μικρότερη πυκνότητα σπιν παρατηρείται και στις θέσεις 6 και 9. Έτσι προκύπτουν 1,2-, 1,4- καθώς και 1,6-προϊόντα προσθήκης.



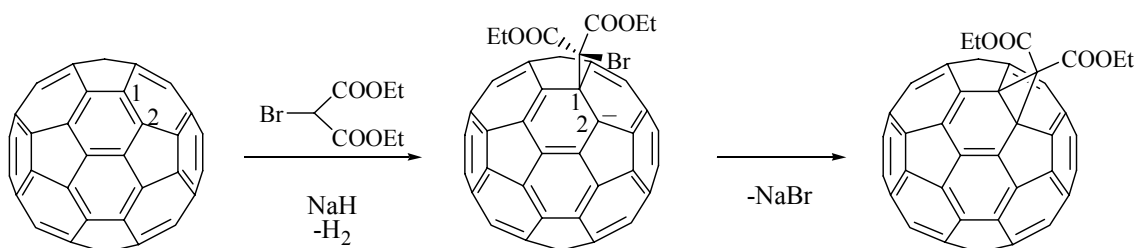
**Σχήμα 13:** Κατανομή φορτίου (A) και σπιν (B) στα ενδιάμεσα  $t-BuC_{60}^-$  και  $t-BuC_{60}^\cdot$ .

Τα αντιδραστήρια Grignard και οι οργανολιθικές ενώσεις, ως πυρηνόφιλα αντιδραστήρια, προστίθενται στο C<sub>60</sub> αποδίδοντας 1,2-προϊόντα προσθήκης.<sup>54</sup> Στις περιπτώσεις που οι 1,2-εκλειπτικές αλληλεπιδράσεις είναι έντονες τότε σχηματίζονται 1,4-προϊόντα προσθήκης.



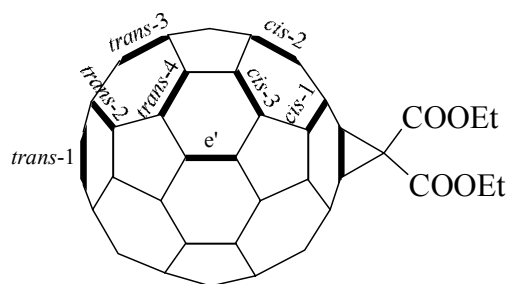
**Σχήμα 14:** Αντίδραση 1,2-πυρηνόφιλης προσθήκης αντιδραστηρίων Grignard και οργανολιθικών ενώσεων στο C<sub>60</sub>.

Τα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια που δημιουργούνται με αποπρωτονίωση α-αλογονοεστέρων και α-αλογονοκετονών, αντιδρούν με το C<sub>60</sub> αποδίδοντας κυκλοπροπανικά προϊόντα προσθήκης στους 6-6 διπλούς δεσμούς του C<sub>60</sub>.<sup>55</sup> Ο μηχανισμός των αντιδράσεων αυτών περιλαμβάνει στο πρώτο στάδιο την προσβολή του καρβανιόντος στον C-1 του C<sub>60</sub> και στη συνέχεια την πυρηνόφιλη υποκατάσταση του αλογόνου από τον C-2 (Σχήμα 15). Με τον ίδιο μηχανισμό πραγματοποιούνται και οι αντιδράσεις του C<sub>60</sub> με τα φωσφονιακά υλίδια.<sup>56</sup>



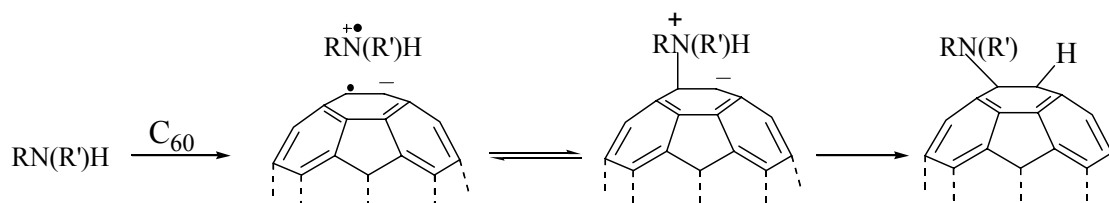
**Σχήμα 15:** Αντίδραση πυρηνόφιλης προσθήκης του ανιόντος του βρωμομηλονικού διαιθυλεστέρα στο C<sub>60</sub>.

Το προϊόν της διπλής προσθήκης C<sub>60</sub>(COOEt)<sub>4</sub> προκύπτει από το μονοπαράγωγο, και μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οκτώ πιθανών τοποϊσομερών. Η δεύτερη προσθήκη πραγματοποιείται σε 6-6 δεσμό και είναι τοποεκλεκτική υπέρ του ισημερινού (e') και του *trans*-3 προϊόντος.



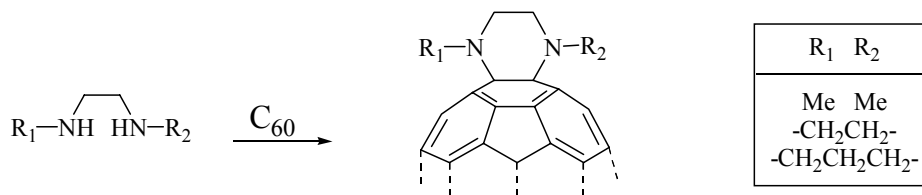
**Σχήμα 16:** Πιθανά τοποϊσομερή του προϊόντος της διπλής προσθήκης  $C_{60}(COOEt)_4$ .

Το  $C_{60}$  αντιδρά με ουδέτερα πυρηνόφιλα όπως είναι οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλειφατικές αμίνες.<sup>57</sup> Ο μηχανισμός της προσθήκης είναι σταδιακός, σύμφωνα με τον οποίο ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από την αμίνη στο  $C_{60}$  στο πρώτο στάδιο σχηματίζοντας ένα διπολικό ενδιάμεσο. Στη συνέχεια, η μεταφορά ενός πρωτονίου από το άζωτο στο φουλερένιο οδηγεί στο σχηματισμό του αμινοπαραγώγου. Ο σχηματισμός της ρίζας διαπιστώθηκε με φασματοσκοπία ESR γεγονός που αποδεικνύει τον προτεινόμενο μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίου. Σε αντίθεση με τα προϊόντα προσθήκης των πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων, αυτά τα προϊόντα δεν είναι σταθερά μόρια γεγονός που αποδίδεται στην αστάθεια του δεσμού φουλερενίου-N. Γι' αυτό το λόγο έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία μόνο τρία παραδείγματα υδρογονοαμίνωσης που οδηγούν σε σταθερά προϊόντα προσθήκης.<sup>58</sup>



**Σχήμα 17:** Μηχανισμός των αντιδράσεων προσθήκης πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών στο  $C_{60}$ .

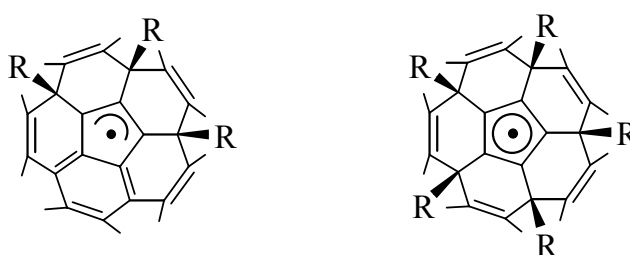
Σε αντίθεση με τα υδρογονωμένα, τα μη υδρογονωμένα αμινοφουλερένια είναι σταθερά. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα 1,4-προϊόντα προσθήκης της μορφολίνης και τα 1,2-προϊόντα προσθήκης δευτεροταγών διαμινών όπως η  $N,N'$ -διμεθυλοαιθυλενοδιαμίνη, η πιπεραζίνη και η ομοπιπεραζίνη (Σχήμα 18:  $R_1, R_2 = Me, Me; (CH_2)_2; (CH_2)_3$ , αντίστοιχα).<sup>59</sup>



**Σχήμα 18:** Μη υδρογονωμένα 1,2-προϊόντα προσθήκης δευτεροταγών διαμινών στο C<sub>60</sub>.

Μια μεγάλη ποικιλία ριζών όπως R<sub>3</sub>C·, R<sub>3</sub>Si·, R<sub>3</sub>Sn· και R<sub>3</sub>S· προστίθεται στο C<sub>60</sub>. Τα προϊόντα προσθήκης ανιχνεύτηκαν με φασματοσκοπία ESR από την οποία αντλούνται χρήσιμες πληροφορίες για τη συμμετρία των παραγόμενων ριζών και για τον εντοπισμό του ασύζευκτου ηλεκτρονίου.<sup>51</sup> Για παράδειγμα η ρίζα *t*-BuC<sub>60</sub>· έχει C<sub>s</sub>-συμμετρία<sup>51α</sup> και το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο εντοπίζεται περισσότερο στον C-2 και λιγότερο στους C-4, C-11, C-6 και C-9 των γειτονικών εξαμελών δακτυλίων (Σχήμα 13).

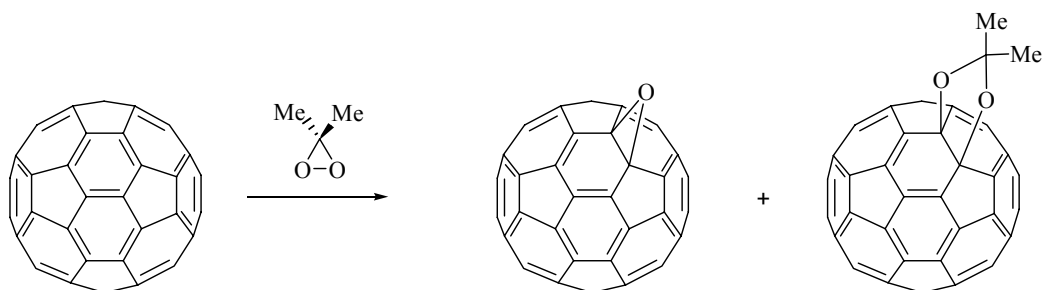
Παρατεταμένη ακτινοβόληση διαλυμάτων με C<sub>60</sub> και μεγάλη περίσσεια αλκυλο ριζών οδηγεί σε σχηματισμό προϊόντων πολλαπλής προσθήκης. Μελέτη της πολλαπλής προσθήκης των επισημασμένων με <sup>13</sup>C σε βενζυλική θέση βενζυλικών ριζών απέδειξαν το σχηματισμό αλλυλικών και κυκλοπενταδιενυλικών ριζών.<sup>60</sup> Αυτές οι ρίζες προκύπτουν μετά από προσβολή τριών ή πέντε αντίστοιχα αλκυλο ριζών σε *πάρα* μεταξύ τους θέση ως προς τη δομική μονάδα του κορανουλενίου (Σχήμα 19).



**Σχήμα 19:** Αλλυλική και κυκλοπενταδιενυλική ρίζα των R<sub>n</sub>C<sub>60</sub>· (n = 3 και 5 αντίστοιχα).

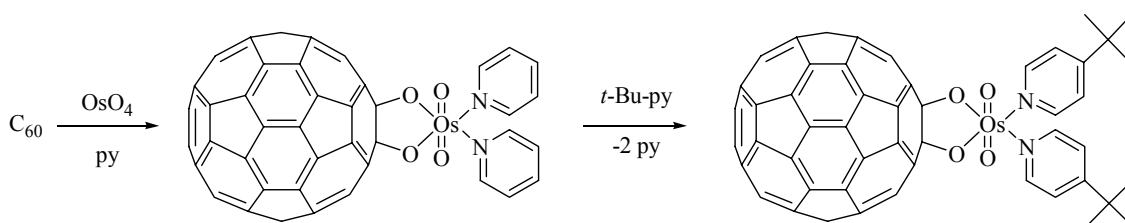
### III) Οξειδώσεις και αντιδράσεις με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια

Αρκετές αντιδράσεις οξείδωσης και ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης των φουλερενίων έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία παρόλο που είναι γνωστό ότι η οξείδωσή τους γίνεται πολύ πιο δύσκολα από ότι η αναγωγή τους. Οξυγονωμένα φουλερένια  $C_{60}O_n$  και  $C_{70}O_n$  έχουν ανιχνευτεί στο μίγμα φουλερενίων που προκύπτει από τη θερμική εξάχνωση του άνθρακα.<sup>61</sup> Ο σχηματισμός τους αποδίδεται στην παρουσία μικρής ποσότητας μοριακού οξυγόνου που εποξειδώνει τα φουλερένια. Επίσης, με ακτινοβόληση διαλύματος  $C_{60}$  με μοριακό οξυγόνο σε βενζόλιο σχηματίζεται το [6,6]-κλειστό ισομερές του  $C_{60}O$ .<sup>62</sup> Η έκλυση του  $C_{60}O$  από στήλη χρωματογραφίας με στατική φάση ουδέτερη αλουμίνα οδηγεί σε ποσοτική μετατροπή του σε  $C_{60}$ . Αυτό το εποξειδίο μπορεί επίσης να συντεθεί μαζί με ένα 1,3-διοξολανικό παράγωγο κατά την προσθήκη του διμεθυλοδιοξιρανίου στο  $C_{60}$ .<sup>63</sup> Το διοξολάνιο είναι δευτερεύον προϊόν και δεν διασπάται σε εποξειδίο και ακετόνη όταν θερμανθεί στους 110 °C για 24 ώρες. Έχει προταθεί ότι τα δύο προϊόντα οξείδωσης σχηματίζονται με δύο ανεξάρτητες μεταξύ τους πορείες. Κάτω από διαφορετικές συνθήκες οξείδωσης σχηματίζεται το [5,6]-ανοικτό ισομερές του  $C_{60}O$ .<sup>64</sup>



**Σχήμα 20:** Οξείδωση του  $C_{60}$  από διμεθυλοδιοξιράνιο.

Το τετροξειδίο του οσμίου προστίθεται στο  $C_{60}$  παρουσία πυριδίνης σχηματίζοντας τον οσμικό εστέρα που φαίνεται στο Σχήμα 21. Η αντικατάσταση της πυριδίνης με 4-*tert*-βουτυλοπυριδίνη αποδίδει τον αντίστοιχο εστέρα που αναπτύσσει κρυστάλλους υψηλής ποιότητας.<sup>65</sup>



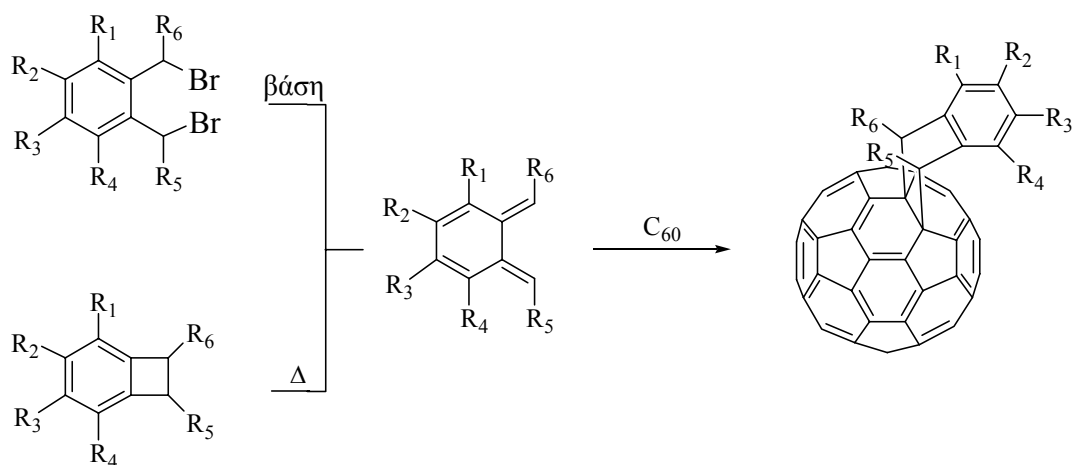
**Σχήμα 21:** Αντίδραση οσμυλίωσης του C<sub>60</sub>.

Η φθορίωση<sup>66</sup> του C<sub>60</sub> πραγματοποιείται είτε με κατεργασία του φουλερενίου με XeF<sub>2</sub> είτε με διαβίβαση αερίου F<sub>2</sub> υπό χαμηλή πίεση. Το κύριο σχηματιζόμενο προϊόν είναι το C<sub>60</sub>F<sub>48</sub>. Η αντίδραση πολυχλωρίωσης του C<sub>60</sub> γίνεται είτε με διαβίβαση αερίου Cl<sub>2</sub> σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 250 έως 400 °C<sup>67α</sup> είτε με κατεργασία του φουλερενίου με υγρό χλώριο<sup>67β</sup> στους -35 °C. Το εξαχλωροφουλερένιο C<sub>60</sub>Cl<sub>6</sub> παρασκευάζεται με προσθήκη περίσσειας ICl σε διάλυμα του C<sub>60</sub> σε τολουόλιο ή βενζόλιο.<sup>67γ</sup> Η αντίδραση του C<sub>60</sub> με υγρό Br<sub>2</sub> αποδίδει το βρωμιωμένο παράγωγο C<sub>60</sub>Br<sub>24</sub>.<sup>68α</sup> Όταν η αντίδραση γίνει σε διαλύτη CS<sub>2</sub> παράγεται το C<sub>60</sub>Br<sub>8</sub><sup>68β</sup> ενώ σε CCl<sub>4</sub> ή βενζόλιο σχηματίζεται το C<sub>60</sub>Br<sub>6</sub>.<sup>67γ</sup>

#### IV) Αντιδράσεις Κυκλοπροσθήκης

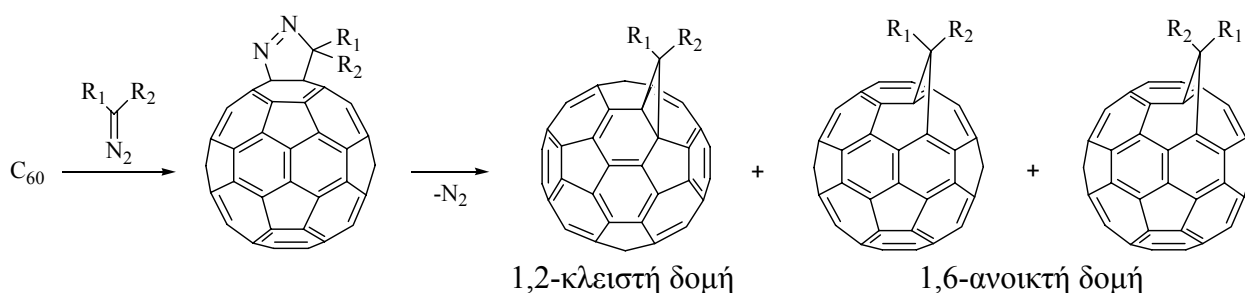
Οι αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης είναι από τις πιο μελετημένες αντιδράσεις προσθήκης του C<sub>60</sub>. Τα κυκλοπαράγωγα, κυρίως μονοπαράγωγα, διακρίνονται για τη σταθερότητα τους, γεγονός που επιτρέπει την περαιτέρω μελέτη της χημείας τους καθώς και των χημικών μετασχηματισμών αυτών των παραγώγων. Ο 6-6 διπλός δεσμός του C<sub>60</sub> έχει χαρακτήρα διενόφιλου, διπολαρόφιλου καθώς και ενόφιλου με αποτέλεσμα να παρέχει αντιδράσεις [4+2] (Diels-Alder), [3+2] και [2+2] κυκλοπροσθήκης, αντίστοιχα. Επίσης, αντιδράσεις [2+1]<sup>69</sup> ακόμα και [8+2]<sup>70</sup> κυκλοπροσθήκης έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία.

Μια μεγάλη ποικιλία διενίων αντιδρά με το C<sub>60</sub> σχηματίζοντας [4+2] προϊόντα, κυρίως μονοπαράγωγα. Τα διένια αντιδρούν είτε απευθείας<sup>71</sup> είτε μετά από *in situ* παρασκευή τους,<sup>72</sup> με το C<sub>60</sub>. Σε μερικές περιπτώσεις η [4+2] κυκλοπροσθήκη είναι αντιστρεπτή όπως συμβαίνει με το ανθρακένιο και το κυκλοπενταδιένιο.<sup>40</sup> Σε άλλες περιπτώσεις η αντιστρεπτή διαδικασία (retro-Diels-Alder) δεν ευνοείται όταν σχηματίζεται ένας αρωματικός δακτύλιος, όπως συμβαίνει με τα *o*-κινονοδιμεθάνια.<sup>72</sup>



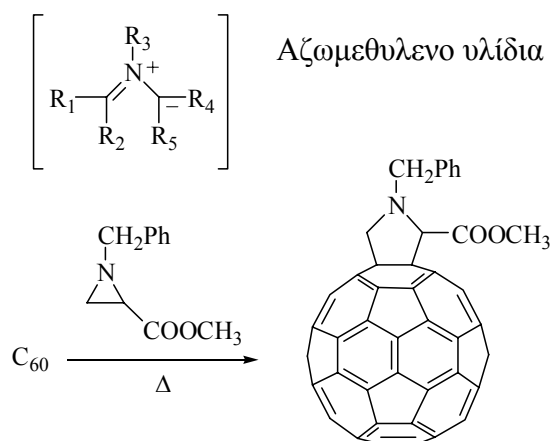
**Σχήμα 22:** Κυκλοπροσθήκη [4+2] *in situ* παραγόμενων *o*-κιννοδιμεθανίων στο C<sub>60</sub>.

Οι [3+2] κυκλοπροσθήκες του C<sub>60</sub> με 1,3-δίπολα καθώς και με άλλα αντιδραστήρια είναι αρκετά διαδεδομένες αντιδράσεις. Με βάση την προσέγγιση του Wudl,<sup>41</sup> το C<sub>60</sub> έχει μια 1,3-διπολαρόφιλη συμπεριφορά και αντιδρά με διαζω αλκάνια,<sup>73</sup> διαζω εστέρες<sup>74</sup> και διαζω αμίδια<sup>75</sup> προς το σχηματισμό μεθανογεφυρωμένων φουλερενίων. Το πρώτο στάδιο της κυκλοπροσθήκης των διαζω ενώσεων, περιλαμβάνει την προσβολή του 6-6 διπλού δεσμού του C<sub>60</sub> από το 1,3-δίπολο αποδίδοντας το αντίστοιχο διυδροπυραζόλιο. Στο δεύτερο, αποβάλλεται N<sub>2</sub> θερμικά και σχηματίζεται μίγμα μόνο μιας 1,2-κλειστής δομής και δύο 1,6-ανοικτής δομής γεφυρωμένων στερεοϊσομερών. Δεν ευνοείται ενεργειακά ο σχηματισμός των 1,2-ανοικτής και 1,6-κλειστής δομής γεφυρωμένων στερεοϊσομερών, διότι αυτό θα απαιτούσε την εισαγωγή 5-6 διπλών δεσμών γεγονός που δεν ικανοποιεί τον κανόνα ελαχιστοποίησης των 5-6 διπλών δεσμών. Τα 1,2- και 1,6-στερεοϊσομερή είναι σε ισορροπία, ενώ έχει παρατηρηθεί πως με θέρμανση του παραπάνω μίγματος, το 1,6-ισομερές ανοικτής δομής μετατρέπεται στη σταθερότερη θερμοδυναμικά 1,2-κλειστή δομή.



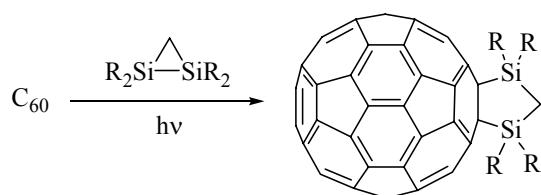
**Σχήμα 23:** Κυκλοπροσθήκη [3+2] διαζω ενώσεων στο C<sub>60</sub>.

Σταθεροί ετεροκυκλικοί πενταμελείς δακτύλιοι παράγονται κατά την προσθήκη αζωμεθυλενο υλιδίων του τύπου  $[(R_1R_2)-C=N^+(R_3)-C^-(R_4R_5)]$  στο  $C_{60}$ .<sup>76</sup> Πρόκειται για δραστικά 1,3-δίπολα που παράγονται εύκολα *in situ*, όπως για παράδειγμα με θερμική διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου αζιριδινών<sup>76</sup> σχηματίζοντας πυρρολιδινικά παράγωγα.



**Σχήμα 24:** Θερμική [3+2] κυκλοπροσθήκη *in situ* παραγόμενου αζωμεθυλενο υλιδίου στο  $C_{60}$ .

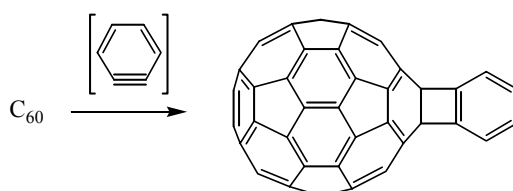
Η διεγερμένη κατάσταση του  $C_{60}$  είναι πιο ηλεκτρονιόφιλη από τη βασική του κατάσταση.<sup>77</sup> Εφόσον ο  $\sigma$ -δεσμός Si-Si συμπεριφέρεται ως καλός δότης ηλεκτρονίων, τα δισιλιράνια αντιδρούν φωτοχημικά με το  $C_{60}$  αποδίδοντας προϊόντα με πενταμελή δακτύλιο.<sup>78</sup> Η αντίδραση δε λαμβάνει χώρα κάτω από θερμικές συνθήκες.



**Σχήμα 25:** Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη δισιλιρανίων στο  $C_{60}$ .

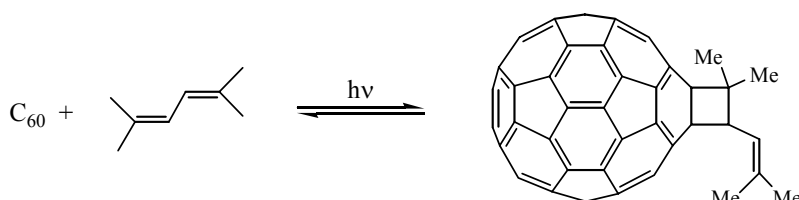
Πολύ γνωστές είναι επίσης και οι αντιδράσεις [2+2] κυκλοπροσθήκης με ακόρεστα οργανικά υποστρώματα. Η πρώτη [2+2] κυκλοπροσθήκη που αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία είναι η θερμική προσθήκη του βενζυνίου στο  $C_{60}$ .<sup>79</sup>





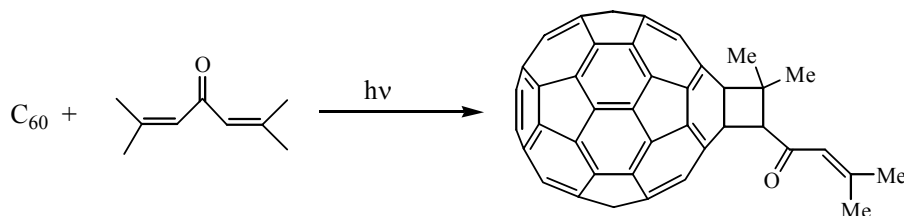
**Σχήμα 26:** Θερμική [2+2] κυκλοπροσθήκη του βενζυνίου στο C<sub>60</sub>.

Ηλεκτρονιακά πλούσια υποστρώματα, όπως είναι τα τετρααλκοξυαιθυλένια<sup>80</sup> και οι υναμίνες,<sup>80,81</sup> αντιδρούν φωτοχημικά σε αδρανή ατμόσφαιρα με το C<sub>60</sub> αποδίδοντας τα αντίστοιχα κυκλοβουτανικά παράγωγα. Επίσης, βρέθηκε ότι το C<sub>60</sub> αντιδρά φωτοχημικά ακόμα και με τα ηλεκτρονιακά φτωχότερα αλκυλο-υποκατεστημένα 1,3-βουταδιένια<sup>82</sup> και (*p*-μεθοξυφαινυλο)αιθυλένια.<sup>83</sup> Οι φωτοχημικές [2+2] κυκλοπροσθήκες των παραπάνω ακόρεστων υποστρωμάτων γίνονται μέσω της ηλεκτρονιόφιλης τριπλά διεγερμένης κατάστασης του C<sub>60</sub>.



**Σχήμα 27:** Φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη του 2,5-διμεθυλο-2,4-εξαδιενίου στο C<sub>60</sub>.

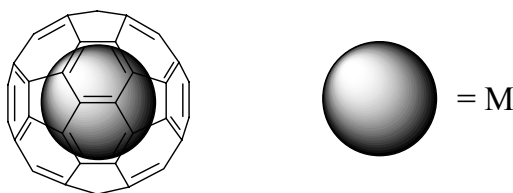
Η φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη κυκλικών<sup>84</sup> και άκυκλων<sup>85</sup> ενονών με το C<sub>60</sub> δεν λαμβάνει χώρα με ακτινοβολία στα 532 nm όπου απορροφά μόνο το C<sub>60</sub>, δηλ. μέσω της διεγερμένης κατάστασης <sup>3</sup>C<sub>60</sub>. Έχει προταθεί, πως ο μηχανισμός περιλαμβάνει τη σταδιακή προσθήκη της τριπλά διεγερμένης κατάστασης της ενόνης στο C<sub>60</sub> που οδηγεί στο σχηματισμό του αντίστοιχου 1,4-δίριζου ενδιαμέσου.



**Σχήμα 28:** Φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη μιας άκυκλης ενόνης (φορόνης) στο C<sub>60</sub>.

## V) Ενδοεδρικά Φουλερένια

Η σφαιρική δομή των φουλερενίων επιτρέπει τον εγκλωβισμό ατόμων στην εσωτερική του κοιλότητα. Έχει παρατηρηθεί με φασματοσκοπία μάζας T.O.F. (Time of Flight) ο σχηματισμός του ενδοεδρικού συμπλόκου του λανθανίου με το C<sub>60</sub>, κατά την εξάχνωση με laser γραφίτη εμπλουτισμένο με LaCl<sub>3</sub>.<sup>86</sup> Το σύμβολο @ υποδηλώνει ότι το άτομο που αναγράφεται πριν από αυτό εντοπίζεται στο εσωτερικό του φουλερενίου. Για παράδειγμα, το ενδοεδρικό φουλερένιο M@C<sub>60</sub> περιέχει στο εσωτερικό του το μέταλλο M (Σχήμα 29).



**Σχήμα 29:** Ενδοεδρικό φουλερένιο M@C<sub>60</sub>.

Η ποσοτική παρασκευή ενδοεδρικών συμπλόκων των μετάλλων πραγματοποιείται είτε με εξάχνωση μεικτής ράβδου γραφίτη-οξειδίου του μετάλλου με laser,<sup>87</sup> είτε με εξάχνωση γραφίτη εμπλουτισμένου με οξείδια<sup>87,88</sup> ή καρβίδια των μετάλλων σε τόξο.<sup>89</sup> Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία η παρασκευή ενδοεδρικών φουλερενίων με La, Y, Sc, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho και Er. Τα ενδοεδρικά σύμπλοκα M@C<sub>82</sub> (M = Sc, Y, La) παρουσιάζουν αξιοσημείωτη σταθερότητα, ενώ έχει αποδειχτεί με μελέτες με ESR ότι το μέταλλο βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση +3 και το φουλερένιο εμφανίζεται σαν τριανιόν.<sup>88</sup>

Άτομα ευγενών αερίων μπορούν επίσης να εγκλωβιστούν στην εσωτερική κοιλότητα των φουλερενίων. Η παρασκευή ενδοεδρικών συμπλόκων των ευγενών αερίων λαμβάνει χώρα σε συνθήκες υψηλής πίεσης (3000 bar) και θερμοκρασίας (600°C).<sup>90</sup> Με φασματοσκοπία <sup>3</sup>He-NMR έχει παρατηρηθεί ότι ο πυρήνας του <sup>3</sup>He στο εσωτερικό των C<sub>60</sub> και C<sub>70</sub> είναι προστατευμένος κατά 6 και 29 ppm αντίστοιχα σε σχέση με το ελεύθερο <sup>3</sup>He.<sup>90a</sup> Το φαινόμενο αυτό εξηγείται με την ύπαρξη ισχυρών διαμαγνητικών ρευμάτων που είναι πιο έντονα στην περίπτωση του C<sub>70</sub>. Ο μηχανισμός ενσωμάτωσης ατόμων ευγενών αερίων στην εσωτερική κοιλότητα των φουλερενίων δεν είναι γνωστός. Είναι πιθανή η προσωρινή διάνοιξη ενός ή δύο δεσμών του φουλερενίου και κατόπιν διείσδυση του ατόμου στο εσωτερικό του φουλερενίου.<sup>91</sup>

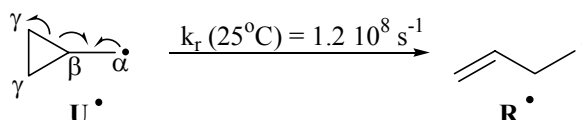
Μετά την απομόνωση του φουλερενίου C<sub>60</sub> σε μακροσκοπική ποσότητα υπήρξε μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον όσον αφορά στις ασυνήθιστες ιδιότητές του και τις πιθανές εφαρμογές του.<sup>92,93</sup> Οι προτεινόμενες εφαρμογές περιλαμβάνουν υλικά υψηλής αντοχής, οπτικές και ηλεκτρονικές μοριακές συσκευές, φωτοκύτταρα, καταλύτες, ημιαγώγιμα και υπεραγώγιμα υλικά, μπαταρίες, μοριακά κόσκινα και αποθήκευση αερίου και υδρογόνου, ημιπερατές μεμβράνες, νανοσωλήνες κ.λ.π. Απαιτείται όμως επιπλέον έρευνα και ανάπτυξη νέων μεθόδων, ώστε οι δυνατότητες αυτής της καινούργιας τάξης μορίων να γίνουν προσιτές και ίσως χρήσιμες στη σύγχρονη τεχνολογία.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΚΥΚΛΟΠΡΟΠΥΛΟ ΚΑΡΒΙΝΥΛΟ ΡΙΖΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΥ ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ

Στην παρούσα εργασία διερευνάται η φύση και ο χρόνος ζωής του ενδιαμέσου στις αντιδράσεις [2+2] κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> με αλκένια, χρησιμοποιώντας ως ανιχνευτή ριζικών και κατιοντικών ενδιαμέσων, την κυκλοπροπυλομάδα. Για το σκοπό αυτό ακολουθεί μια σύντομη εισαγωγή στη χημεία της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας και του αντίστοιχου κατιόντος.

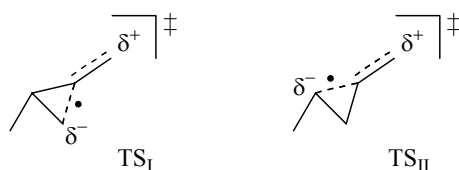
Η χρήση των ανιχνευτών ριζικών ενδιαμέσων αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο στις μελέτες οργανικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται μέσω ριζικού μηχανισμού.<sup>94,95</sup> Στη βιβλιογραφία οι ανιχνευτές ριζικών ενδιαμέσων είναι γνωστοί ως free-radical clocks, όπως καθιερώθηκε το 1980 από τους Griller και Ingold.<sup>94</sup> Η μέθοδος που περιλαμβάνει τη χρήση ανιχνευτών ριζικών ενδιαμέσων βασίζεται σε μονομοριακές ριζικές επαναδιευθετήσεις με γνωστές σταθερές ταχυτήτων  $k_r$ . Οι σταθερές των επαναδιευθετήσεων  $k_r$  έχουν υπολογιστεί με μεγάλη ακρίβεια, με τη μέθοδο της χημικής παγίδευσης.<sup>96-98</sup> Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει το συναγωνισμό της επαναδιευθέτησης ( $k_r$ ) σε σχέση με την παγίδευση ( $k_T$ ) της μη επαναδιευθετημένης ρίζας από π.χ. τα αναγωγικά του κασσιτέρου όπως Bu<sub>3</sub>Sn-H ( $k_T^{25^\circ\text{C}} = 2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ),<sup>97α</sup> τη ρίζα του νιτροξειδίου (R<sub>2</sub>NO• π.χ. TEMPO,  $k_T^{20^\circ\text{C}} = 1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ),<sup>97β</sup> το αναγωγικό της θειοφαινόλης (PhS-H,  $k_T^{25^\circ\text{C}} = 1.1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).<sup>97γ</sup> Οι μονομοριακές ριζικές επαναδιευθετήσεις προσφέρουν τη δυνατότητα ανίχνευσης της ριζικής φύσης ενός ενδιαμέσου, υπολογίζοντας αμέσως και το χρόνο ζωής του. Η χρήση των free-radical clocks προτιμάται έναντι της μεθόδου της χημικής παγίδευσης διότι στη δεύτερη περίπτωση η παγίδευση εξαρτάται από τη συγκέντρωση του παγιδευτή.

Το free-radical clock που έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως είναι η κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζα **U**•, καθότι επαναδιευθετείται γρήγορα στην αντίστοιχη ομοαλλυλική ρίζα **R**• και ανιχνεύει ριζικά ενδιάμεσα με χρόνο ζωής  $\tau \geq 1/k_r \approx 8 \text{ nsec}$ .<sup>98α,98β</sup>



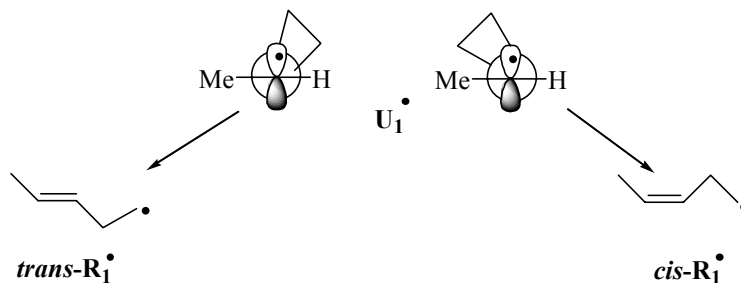
**Σχήμα 30:** Επαναδιευθέτηση της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας **U**• στην αντίστοιχη ομοαλλυλική της ρίζα **R**•.

Η ωθούσα δύναμη της επαναδιευθέτησης, είναι η εξάλειψη της τάσης του τριμελούς δακτυλίου κατά την ομολυτική διάσπαση του β,γ-δεσμού. Σύμφωνα με κινητικές μελέτες,<sup>99</sup> έχει προταθεί ότι η β-σχάση υπόκειται σε στερεοηλεκτρονικό έλεγχο γεγονός που σημαίνει ότι η β-σχάση της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας λαμβάνει χώρα στον β,γ-δεσμό που διαθέτει εκλειπτική διευθέτηση σε σχέση με το ημικατελιμημένο τροχιακό της ρίζας. Επίσης, έχει προταθεί ότι η μεταβατική κατάσταση της β-σχάσης έχει διπολικό χαρακτήρα με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μερικό θετικό φορτίο  $\delta^+$  στο αρχικό ριζικό κέντρο στη μεταβατική κατάσταση καθώς και μερικό αρνητικό φορτίο  $\delta^-$  στον υπό σχηματισμό ομοαλλυλικό ριζικό κέντρο. Υποκαταστάτες δότες ή/και δέκτες ηλεκτρονίων στο  $\delta^+$  ή/και  $\delta^-$  κέντρο αντίστοιχα, σταθεροποιούν τη μεταβατική κατάσταση. Έτσι, ο διπολικός χαρακτήρας της μεταβατικής κατάστασης ερμηνεύει την προτίμηση της σχάσης του λιγότερου υποκαστημένου β,γ-δεσμού, σε περιπτώσεις όπως στην επαναδιευθέτηση της πρωτοταγούς *trans*-2-μεθυλοκυκλοπροπυλο μεθυλο καρβινυλο ρίζας, κυρίως στην πρωτοταγή και όχι στη σταθερότερη δευτεροταγή ομοαλλυλική ρίζα μέσω των μεταβατικών καταστάσεων  $TS_I$  και  $TS_{II}$  αντίστοιχα (Σχήμα 31).



**Σχήμα 31:** Προτεινόμενος διπολικός χαρακτήρας της μεταβατικής κατάστασης κατά την επαναδιευθέτηση της πρωτοταγούς *trans*-2-μεθυλοκυκλοπροπυλο μεθυλο καρβινυλο ρίζας.

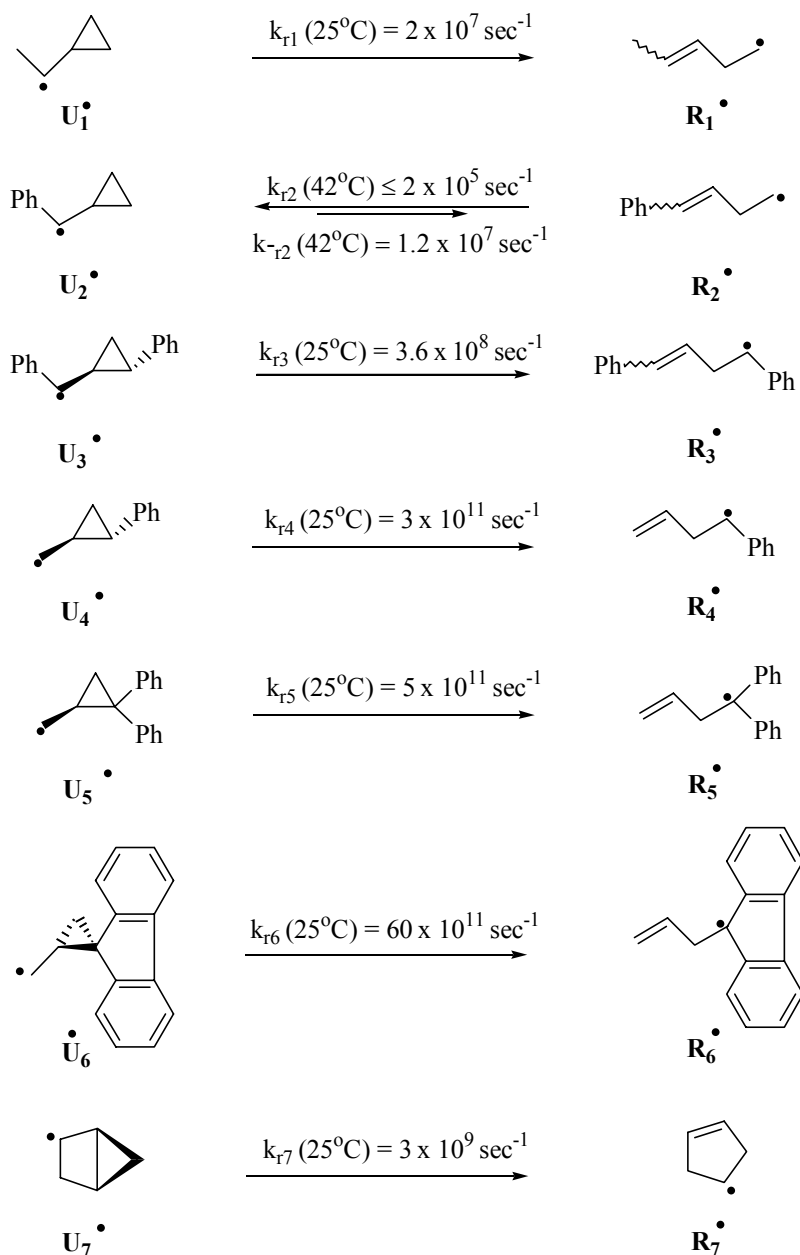
Ο στερεοηλεκτρονικός έλεγχος της β-σχάσης ερμηνεύει το σχηματισμό των *trans* και *cis* προϊόντων ανοικτής αλυσίδας κατά την επαναδιευθέτηση των δευτεροταγών κυκλοπροπυλο-αιθυλο καρβινυλο ριζών (Σχήμα 32).



**Σχήμα 32:** Επαναδιευθέτηση της δευτεροταγούς κυκλοπροπανικής ρίζας  $U_1$ .

Η μεθυλο-υποκατάσταση στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα της ρίζας  $U^*$  (Σχήμα 30) οδηγεί στο σχηματισμό της κυκλοπροπυλο αιθυλο ρίζας  $U_1$  (Σχήμα 33). Αυτό έχει ως

αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα της β-σπάσης του δακτυλίου κατά μια τάξη μεγέθους σε σχέση με τη β-σπάση της ρίζας  $U^{\bullet}$ .<sup>100</sup>



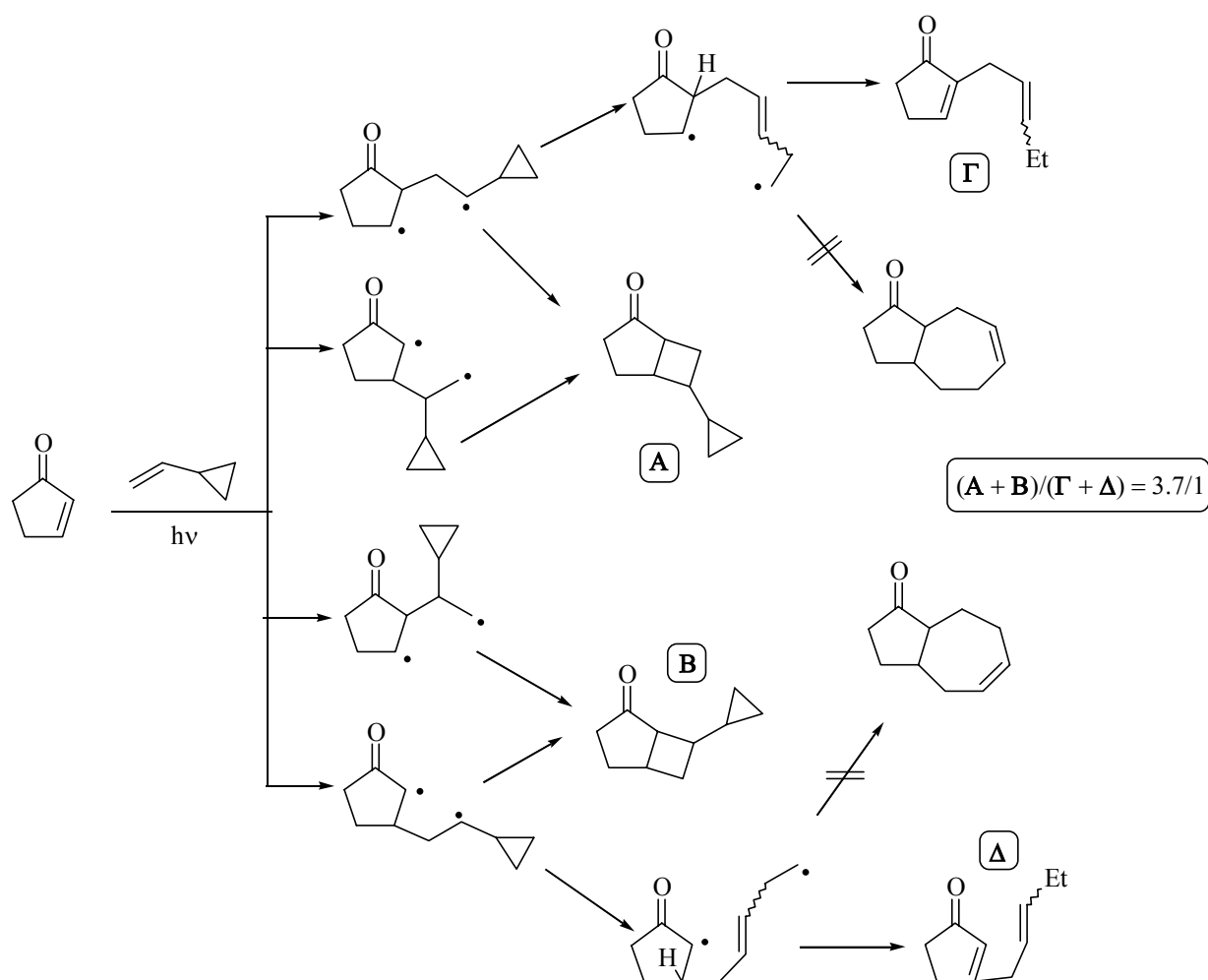
**Σχήμα 33:** Επαναδιευθέτηση υποκατεστημένων κυκλοπροπυλο καρβινυλο ριζών.

Η φαινολο-υποκατάσταση στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα της ρίζας  $U^{\bullet}$  σε γ-θέση του τριμελούς δακτυλίου οδηγεί στο σχηματισμό της βενζυλικής κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας  $U_2^{\bullet}$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καταστολή της διάνοιξης του τριμελούς δακτυλίου, εφόσον η ρίζα  $U_2^{\bullet}$  ισορροπεί με την ομοαλλυλική της ρίζας  $R_2^{\bullet}$ , και μάλιστα η ισορροπία ευνοεί τη θερμοδυναμικά σταθερότερη μη επαναδιευθετημένη ρίζα ( $k_{r2}^{42^{\circ}C} \leq 2 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$  και  $k_{-r2}^{42^{\circ}C}$

$=1.2 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$ ).<sup>101</sup> Συνεπώς, η ανίχνευση των βενζυλικών ριζών επιτυγχάνεται με φαινυλο υποκατάσταση στη γ-θέση του τριμελούς δακτυλίου της ρίζας  $U_2^\bullet$ . Η ταχύτητα της β-σπάσης του δακτυλίου της ρίζας  $U_3^\bullet$  είναι τρεις φορές μεγαλύτερη σε σχέση με τη β-σπάση της ρίζας  $U^\bullet$ .<sup>102</sup>

Οι πιο γρήγορες μονομοριακές ριζικές επαναδιευθετήσεις επιτυγχάνονται με την υποκατάσταση της γ-θέσης της ρίζας  $U^\bullet$  με αρωματικά π-συστήματα όπως είναι το φαινύλιο,<sup>103</sup> το διφαινύλιο<sup>103a</sup> ή το φλουορένιο.<sup>104</sup> Οι φαινυλο υποκατεστημένες κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζες επαναδιευθετούνται σε χρόνο μερικών psec. Η ρίζα  $U_6^\bullet$  που διαθέτει ένα σύστημα σπιροφλουορενίου επιτυγχάνει τη γρηγορότερη επαναδιευθέτηση κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας δεδομένου ότι η σταθερά αυτής της διαδικασίας  $k_{t6}$  ισοδυναμεί σχεδόν με μια διαδικασία αποσύνθεσης μιας μεταβατικής κατάστασης.

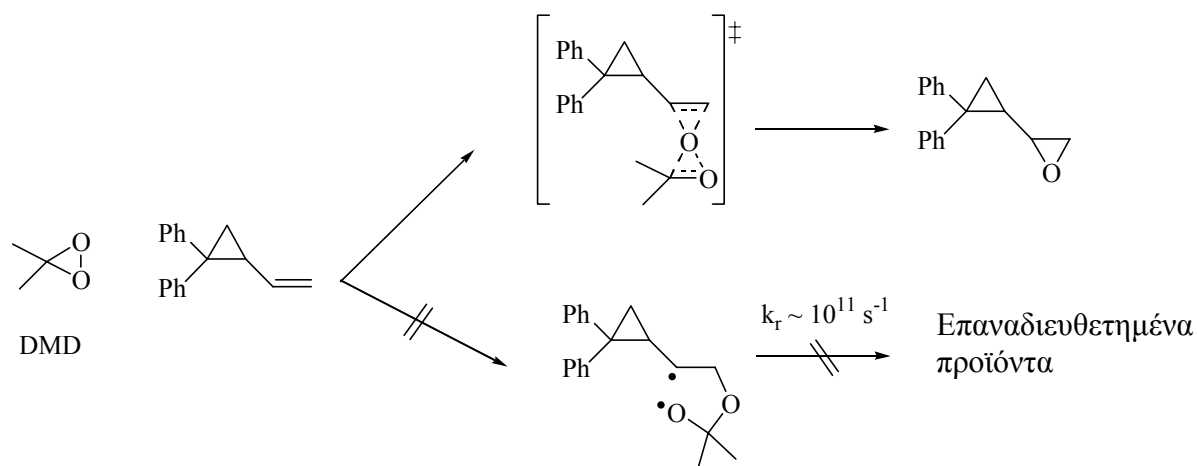
Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αρκετά παραδείγματα χρήσης τριμελών δακτυλίων για την ανίχνευση και χρονομέτρηση ριζικών ενδιάμεσων.



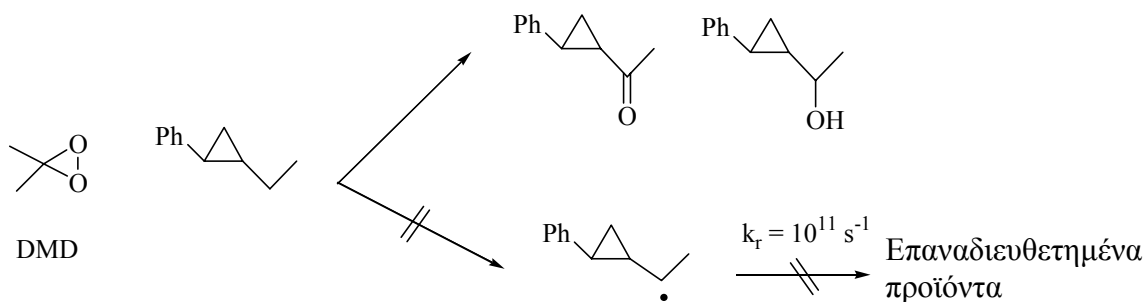
**Σχήμα 34:** Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του βινυλοκυκλοπροτανίου στη 2-κυκλοπεντενόνη.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση της ανίχνευσης και παγίδευσης 1,4-δίριζων ενδιάμεσων κατά τη φωτοχημική κυκλοπροσθήκη αλκενίου στη 2-κυκλοπεντενόνη από τους Rudolph και Weedon.<sup>105</sup> Ειδικότερα, η φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του βινυλοκυκλοπροπανίου στη 2-κυκλοπεντενόνη οδήγησε στ σχηματισμό τόσο των [2+2] κυκλοπαραγώγων **A** και **B** όσο και στα διανοιγμένα προϊόντα **Γ** και **Δ**, σε αναλογία  $(\mathbf{A} + \mathbf{B})/(\mathbf{\Gamma} + \mathbf{\Delta}) = 3.7/1$ . Το συμπέρασμα που προέκυψε από αυτή τη μελέτη είναι πως ο χρόνος ζωής  $\tau$  των 1,4-δίριζων ενδιάμεσων είναι της τάξεως των 50 nsec ( $\tau = 1/k_r$ , όπου  $k_r = 2 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$ )

Οι αντιδράσεις α) εποξειδωσης αλκενίων<sup>106</sup> και β) οξειδωσης αλκανίων με ενεργοποίηση του δεσμού C-H<sup>107</sup> από το διμεθυλοδιοξιδράνιο (DMD) εξετάστηκε με υποστρώματα που φέρουν έναν ανιχνευτή ριζών. Ο σκοπός ήταν η διερεύνηση του σύγχρονου ή μη σύγχρονου δίριζου μηχανισμού του. Ειδικότερα, η εποξειδωση του 1,1-διφαινυλο-2-βινυλοκυκλοπροπανίου με DMD δεν έδωσε κανένα επαναδιευθετημένο προϊόν γεγονός που συνηγορεί υπέρ ενός σύγχρονου μηχανισμού.<sup>106</sup> Στην περίπτωση που σχηματιζόταν το 1,4-δίριζο ενδιάμεσο τότε θα έπρεπε να λάβει χώρα επαναδιευθέτηση, εφόσον η 2,2-διφαινυλοκυκλοπροπυλο αιθυλοκαρβινυλο ρίζα ανιχνεύει ριζικά ενδιάμεσα με χρόνο ζωής μόλις 0.2 psec, που είναι σχεδόν της τάξεως χρόνου ζωής μιας μεταβατικής κατάστασης.



**Σχήμα 35:** Εποξειδωση του 1,1-διφαινυλο-2-βινυλοκυκλοπροπανίου με DMD.



**Σχήμα 36:** Οξείδωση του 1-φαινυλο-2-αιθυλοκυκλοπροπανίου με DMD.



Η οξείδωση του 1-φαινυλο-2-αιθυλοκυκλοπροπανίου με DMD (Σχήμα 36) δεν οδήγησε σε επαναδιευθετημένο προϊόν γεγονός που συνηγορεί επίσης υπέρ ενός σύγχρονου μηχανισμού.<sup>107β</sup>

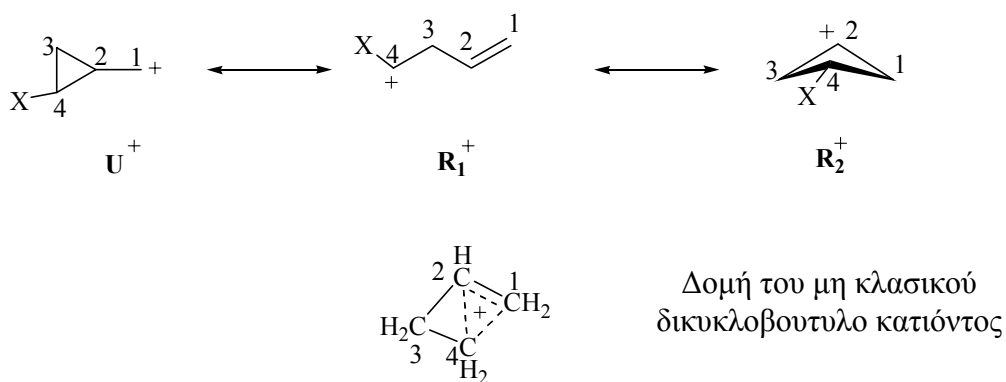
Η διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου δεν είναι μια διαδικασία αποκλειστική για τις ρίζες, διότι και τα κατιόντα πραγματοποιούν την παραπάνω διαδικασία. Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι η κυκλοπροπυλομάδα σταθεροποιεί ένα γειτονικό θετικό φορτίο αποτελεσματικότερα από μια φαινυλομάδα.<sup>108</sup> Αυτή η σταθερότητα, που αυξάνεται με την προσθήκη επιπλέον κυκλοπροπυλομάδων, αποδίδεται στην υπερσυζυγία μεταξύ των κεκαμένων τροχιακών του τριμελούς δακτυλίου και του κενού p τροχιακού του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος. Το κενό p τροχιακό έχει παράλληλη διευθέτηση με το β,γ-δεσμό του τριμελούς δακτυλίου και όχι κάθετη. Και οι δύο β,γ-δεσμοί σ (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> και C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) συνεισφέρουν στη σταθεροποίηση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος. Από αυτή την άποψη, η παραπάνω γεωμετρία παρομοιάζει μ' αυτή ενός αλλυλικού κατιόντος, όπου ο διπλός δεσμός έρχεται σε συζυγία με το κενό p τροχιακό του κατιόντος.<sup>109,110</sup>



**Σχήμα 37:** Παράλληλη διευθέτηση του κενού p τροχιακού του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος με τους δύο β,γ-δεσμούς του τριμελούς δακτυλίου.

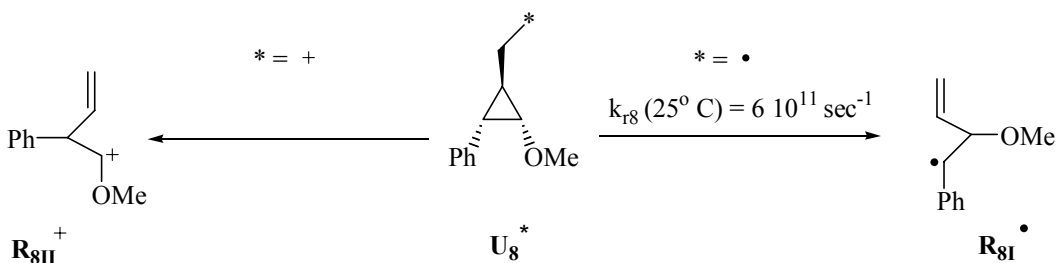
Αντιδράσεις υδρόλυσης κυκλοπροπυλο καρβινυλο παραγώγων αποδίδουν μίγμα κυκλοπροπυλο, κυκλοβουτυλο και μικρές ποσότητες ομοαλλυλικών προϊόντων. Μίγμα των ίδιων προϊόντων παράγεται και στις περιπτώσεις υδρόλυσης κυκλοβουτυλο και ομοαλλυλικών παραγώγων.<sup>111-114</sup> Τα παραπάνω αποτελέσματα θα μπορούσαν να ερμηνευτούν μηχανιστικά είτε με το συντονισμό του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος  $U^+$  με το ομοαλλυλικό  $R_1^+$  και το κυκλοβουτυλο  $R_2^+$  κατιόντα, είτε με τη δομή του μη κλασσικού δικυκλοβουτυλο κατιόντος που προτάθηκε από τον Roberts,<sup>115</sup> όπως φαίνεται στο Σχήμα 38. Το θετικό φορτίο κατανέμεται εξίσου και στους τρεις άνθρακες 1, 2 και 4.

Στην περίπτωση που ο τριμελής δακτύλιος φέρει έναν ηλεκτρονιοδοτικό υποκαταστάτη, όπως είναι μια φαινυλομάδα ( $X = Ph$ ), τότε το ομοαλλυλικό κατιόν  $R_1^+$  είναι σταθερότερο του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος  $U^+$  γεγονός που ευνοεί την επαναδιευθέτηση.<sup>116</sup> Τα κατιόντα είναι εκ φύσεως πιο δραστικά από τις ρίζες και όποιος παράγοντας επιταχύνει την ριζική επαναδιευθέτηση επίσης θα επιταχύνει και την κατιοντική επαναδιευθέτηση.



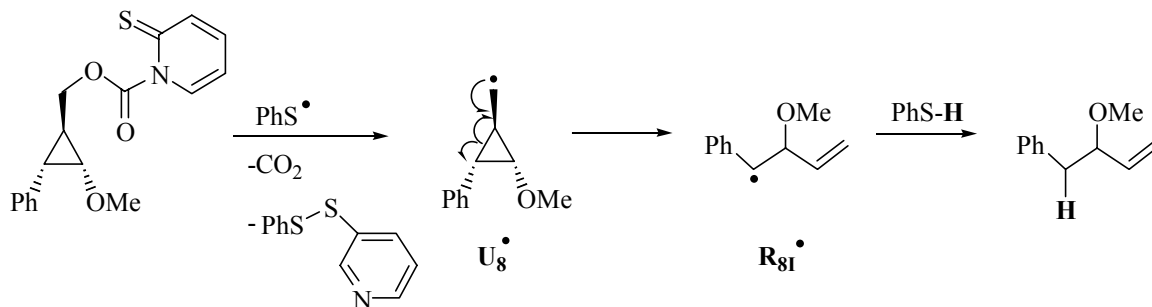
**Σχήμα 38:** Προτεινόμενες δομές του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος που εξηγούν το σχηματισμό επαναδιευθετημένων προϊόντων.

Η ερευνητική ομάδα του Newcomb σχεδίασε ένα φαινυλο-υποκατεστημένο κυκλοπροπανικό σύστημα "δεύτερης γενιάς" που ανιχνεύει την παρουσία κατιόντων στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα διατηρώντας ταυτόχρονα τον αρχικό του ρόλο και ως ανιχνευτή ριζών.<sup>117</sup> Συνεπώς, το πρόβλημα της διάκρισης εάν η επαναδιευθέτηση οφείλεται στην παρουσία της ρίζας ή του κατιόντος στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα λύθηκε εισάγοντας στο κυκλοπροπάνιο  $U_4$  (Σχήμα 33) μια ισχυρά ηλεκτρονιοδοτική ομάδα, τη μεθοξύ ομάδα στην κενή γ-θέση. Έτσι προκύπτει το κυκλοπροπάνιο  $U_8$ . Η σχεδίαση του κυκλοπροπανίου  $U_8$  βασίστηκε στην απλή ιδέα ότι κατά τη διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου, η φαινυλομάδα θα σταθεροποιεί αποτελεσματικότερα μια ρίζα έναντι της μεθοξύ ομάδας και το αντίστροφο θα ισχύει στην περίπτωση του καρβοκατιόντος. Πράγματι, η κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζα  $U_8^\bullet$  επαναδιευθετείται αποκλειστικά προς την ομοαλλυλική βενζυλική ρίζα  $R_{8I}^\bullet$  με σταθερά  $k_{r8}^{25^\circ C} = 6 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ .<sup>118</sup> Το κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόν  $U_8^+$  επαναδιευθετείται αποκλειστικά προς το ομοαλλυλικό οξωνιακό κατιόν  $R_{8II}^+$ .



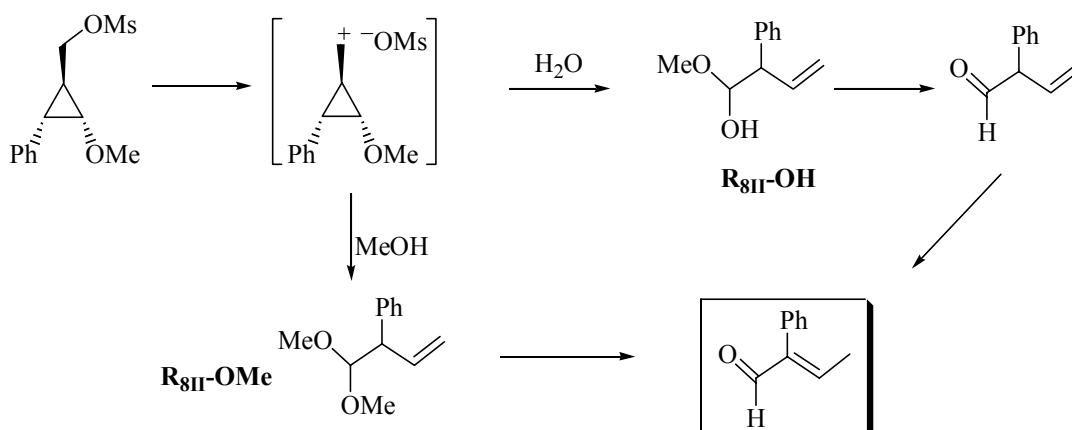
**Σχήμα 39:** Επαναδιευθέτηση του  $U_8^*$  οφειλόμενη στην παρουσία της ρίζας ή του κατιόντος στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα.

Οι χημικές ιδιότητες του ανιχνευτή ριζών και κατιόντων  $U_8^*$  εξετάστηκαν σε αντιδράσεις ελευθέρων ριζών και σε πολικές αντιδράσεις. Ο εστέρας του  $U_8$  (\* =  $OC(O)NC_4H_4S$ ) ανάχθηκε με θειοφαινόλη ( $PhS-H$ ) κάτω από αναερόβιες συνθήκες και σχημάτισε αποκλειστικά εκείνο το προϊόν που προέρχεται από την αναγωγή του επαναδιευθετημένου ριζικού ενδιάμεσου  $R_{8I}^\bullet$ . Είναι γνωστό ότι αυτές οι αντιδράσεις προχωρούν με ριζικό μηχανισμό.<sup>118</sup>



**Σχήμα 40:** Δράση της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας  $U_8^\bullet$  ως ανιχνευτή ριζών.

Το μεθανοσουλφονικό παράγωγο του  $U_8$  (\* =  $OMs$ ) αντέδρασε με νερό και μεθανόλη. Η αντίδραση σε μεθανόλη απέδωσε την αντίστοιχη ακετάλη η οποία κατά την κατεργασία της σε χρωματογραφία στήλης ( $SiO_2$ ) μετατράπηκε στη 2-φαινυλο-2-βουτενάλη. Η αντίδραση σε νερό απέδωσε την ίδια αλδεύδη ύστερα από ισομερισμό της αρχικά σχηματισθείσας 2-φαινυλο-3-βουτενάλης.<sup>117</sup>



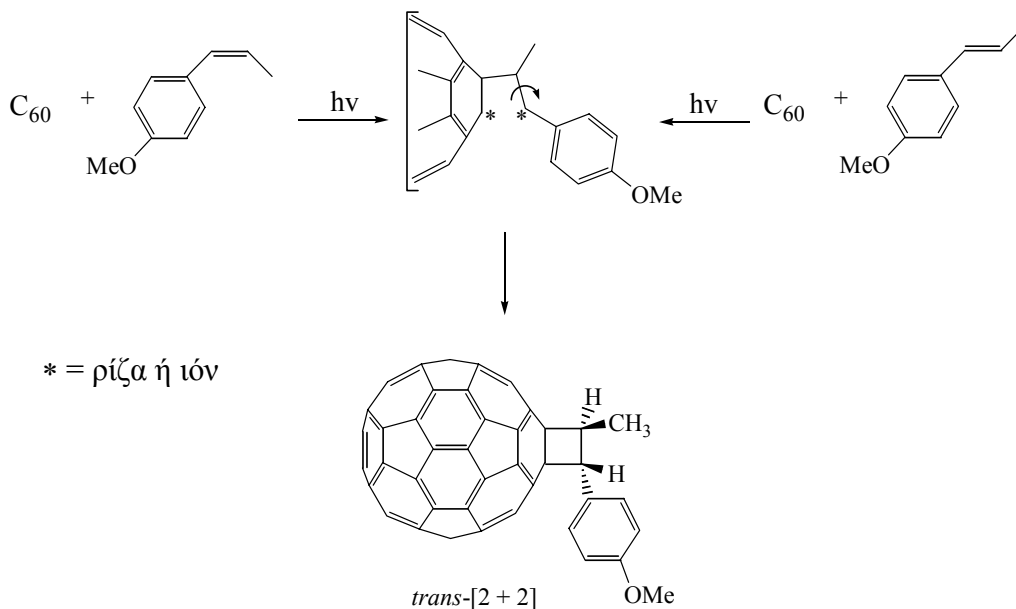
**Σχήμα 41:** Δράση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος  $U_8^+$  ως ανιχνευτή κατιόντων.

Οι ανιχνευτές ριζών και ειδικότερα οι αρυλο-υποκατεστημένες κυκλοπροπυλο ρίζες έχουν εφαρμοστεί ευρέως σε μηχανιστικές μελέτες τόσο χημικών όσο και βιοχημικών διαδικασιών. Ο σχηματισμός επαναδιευθετημένων προϊόντων αποδεικνύει το σχηματισμό ενός ριζικού ενδιάμεσου το οποίο εάν έχει χρόνο ζωής  $\tau \geq 1/k_r$  επαναδιευθετείται προτού οδηγήσει στα προϊόντα. Το ριζικό ενδιάμεσο όχι μόνο ανιχνεύεται αλλά προσδιορίζεται και ο χρόνος ζωής του χάριν στην μεγάλη ποικιλία υποκατεστημένων κυκλοπροπυλο καρβινυλο ριζών που έχουν αναπτυχθεί κυρίως από τις ομάδες του Newcomb και του Ingold την τελευταία δεκαετία. Υπάρχει ακόμα και η δυνατότητα παρακολούθησης διαδικασιών σε κλίμακα των 80-200 fsec που αντιστοιχούν σε διαδικασίες δόνησης μεταβατικής κατάστασης. Στις περιπτώσεις όπου χρειάζεται να διασαφηνιστεί εάν η επαναδιευθέτηση οφείλεται στην παρουσία ρίζας ή κατιόντος στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα, έχει σχεδιαστεί το κυκλοπροπανικό παράγωγο  $U_8^*$  (όπου \* = ρίζα ή κατιόν) από την ομάδα του Newcomb. Συνεπώς, η χρήση των ανιχνευτών ριζικών ενδιάμεσων δεν περιορίζεται μόνο στην ανίχνευση και χρονομέτρηση ριζικών ενδιάμεσων αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην ανίχνευση κατιοντικών ενδιάμεσων σε διπολικό μηχανισμό χωρίς όμως τη δυνατότητα προσδιορισμού του χρόνου ζωής του.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΤΗΣ [2+2] ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗΣ ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΟΥ $\beta,\beta$ -ΔΙΜΕΘΥΛΟ-*p*-ΜΕΘΟΞΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ ΣΤΟ $C_{60}$

Οι *cis*- και *trans*-4-προπενυλοανισόλες αντιδρούν φωτοχημικά με το  $C_{60}$  προς το σχηματισμό του θερμοδυναμικά σταθερότερου *trans*-[2+2] κυκλοπαραγώγου (Σχήμα 42).<sup>83α</sup> Τα αποτελέσματα αυτά εξηγήθηκαν με ένα σταδιακό μηχανισμό ο οποίος περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός διπολικού ή δίριζου ενδιάμεσου.

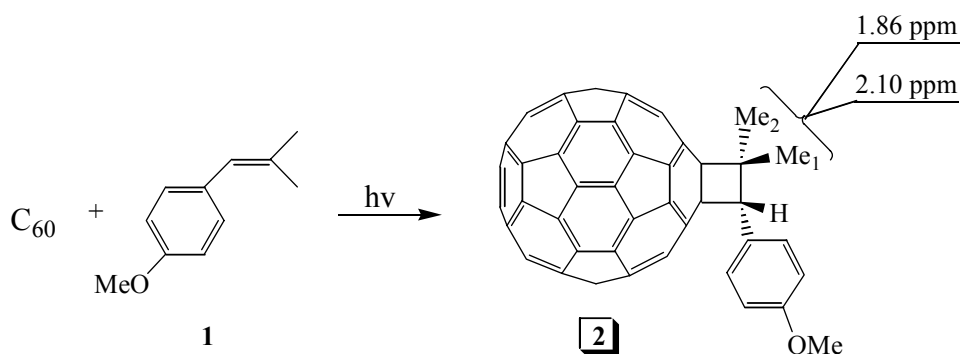


**Σχήμα 42:** Φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη των *cis*- και *trans*-4-προπενυλοανισολών στο  $C_{60}$ .

Στερεοχημικές μελέτες και δευτεροταγή κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα της φωτοχημικής [2+2] κυκλοπροσθήκης του 1-(*p*-μεθοξυφαινυλο)αιθυλενίου στο  $C_{60}$  συμφωνούν με τον προτεινόμενο μηχανισμό.<sup>83β</sup> Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η περαιτέρω μελέτη αυτής της αντίδρασης με τη βοήθεια H/D  $\alpha$ - και  $\beta$ -δευτεροταγών κινητικών ισοτοπικών φαινομένων. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε το  $\beta,\beta$ -διμεθυλο-*p*-μεθοξυστυρένιο ως υπόστρωμα. Το υπόστρωμα αυτό φέρει τριπλοκατεστημένο διπλό δεσμό (σε σχέση με τα ήδη μελετημένα στυρένια με δι-

και μονοϋποκατεστημένο διπλό δεσμό) ώστε να επιτρέπεται η κατάλληλη ισοτοπική επισήμανση για τη μέτρηση των β-δευτεροταγών ισοτοπικών φαινομένων, καθώς και τη μελέτη της στερεοχημείας της αντίδρασης.

Το β,β-διμεθυλο-*p*-μεθοξυστυρένιο (**1**) αντέδρασε φωτοχημικά με το C<sub>60</sub> και παράχθηκε το αντίστοιχο [2+2] κυκλοπροϊόν **2**.<sup>119</sup> Ένα διάλυμα C<sub>60</sub> με 200πλάσια περίσσεια αλκενίου **1**, σε διαλύτη τολουόλιο και αδρανή ατμόσφαιρα, αντέδρασε φωτοχημικά μετά από ακτινοβολία με πηγή φωτός ένα λαμπτήρα Ξένου 300 W (φίλτρο pyrex λ > 280 nm). Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθήθηκε με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) και η απόδοση υπολογίστηκε 40% σε σχέση με το μη αντιδράσαν C<sub>60</sub>, ύστερα από 40 λεπτά. Το [2+2] προϊόν απομονώθηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, τολουόλιο/εξάνιο = 2/1) και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR. Στο πρωτονιακό του φάσμα εμφανίζονται δύο απλές απορροφήσεις στα 1.86 και 2.10 ppm που αντιστοιχούν στα δύο κυκλοβουτανικά μεθύλια, μια απλή απορρόφηση στα 3.66 ppm για την OMe ομάδα, μια απλή απορρόφηση στα 5.24 ppm για το κυκλοβουτανικό πρωτόνιο και δύο διπλές απορροφήσεις στα 6.83 και 7.75 ppm για τα αρωματικά υδρογόνα.

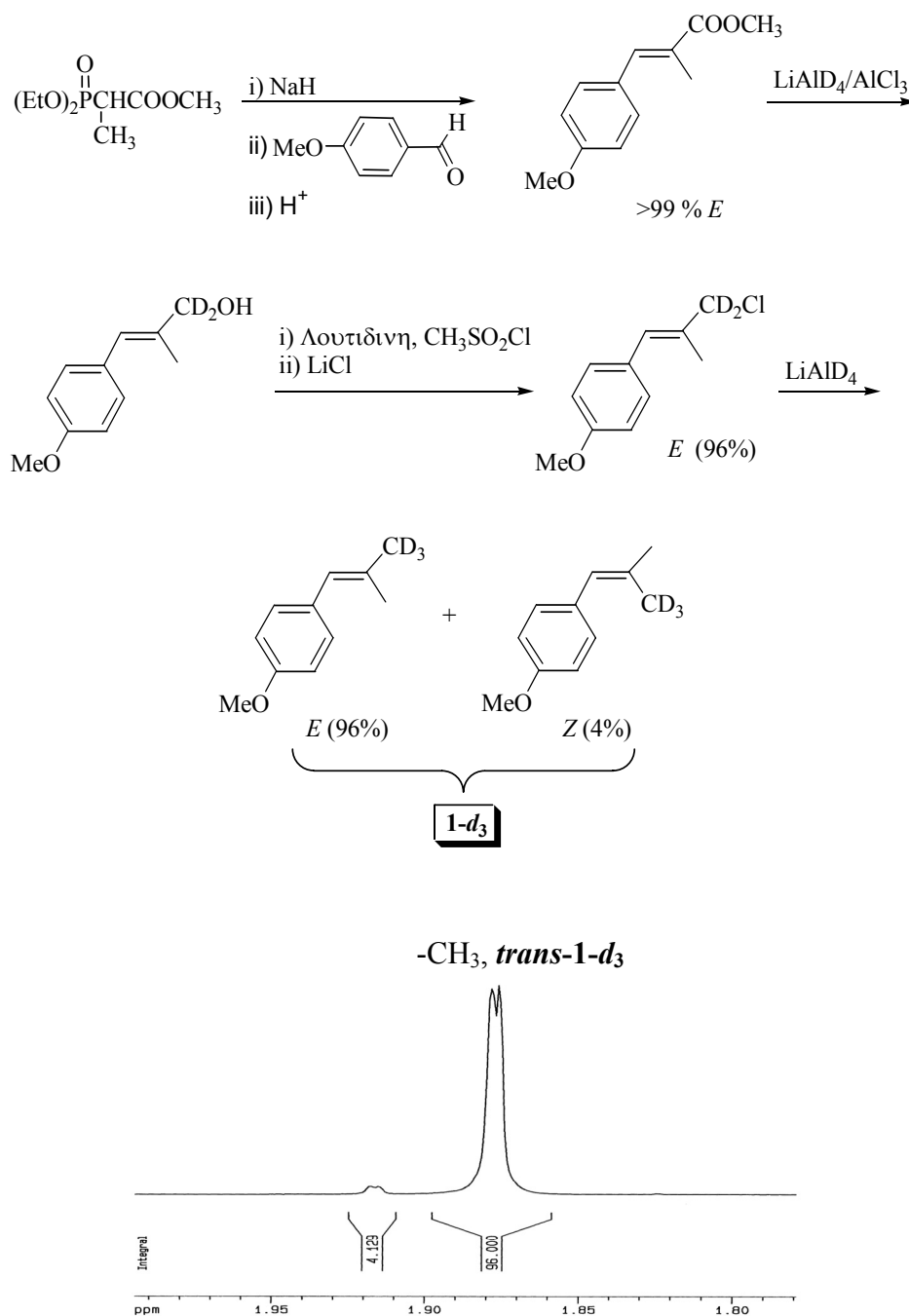


**Σχήμα 43:** Φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη του **1** στο C<sub>60</sub>.

Για τη μελέτη της στερεοχημείας της [2+2] φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης,<sup>119,120</sup> έγινε στερεοεκλεκτική επισήμανση σε ένα από τα δύο διαστεροτοπικά μεθύλια με CD<sub>3</sub> προς το σχηματισμό του (*E*)-1-(*p*-μεθοξυφαινυλο)-2-μεθυλοπροπεν-1-ίου-3,3,3-*d*<sub>3</sub>, *trans*-**1-d**<sub>3</sub>. Η πορεία σύνθεσης που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 44.

Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε στερεοεκλεκτική σύνθεση του (*E*)-2-(*p*-μεθοξυφαινυλο)-1-μεθυλοακρυλικός μεθυλεστέρας, σύμφωνα με γνωστή μέθοδο σύνθεσης των α,β-ακόρεστων εστέρων.<sup>121</sup> Περιλαμβάνει τον *in situ* σχηματισμό ενός σταθεροποιημένου υλιδίου ύστερα από την επίδραση της βάσης του υδριδίου του νατρίου (NaH) στην αντίστοιχη διαιθυλοφωσφορώδη ένωση και ακολουθεί πυρηνόφιλη προσβολή στη *p*-μεθοξυβενζαλδεύδη.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε αναγωγή του (*E*)-μεθυλεστέρα στην αντίστοιχη αλλυλική αλκοόλη<sup>122</sup> με μίγμα LiAlD<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub> σε αναλογία 3/1 αντίστοιχα, αποφεύγοντας την ταυτόχρονη αναγωγή του διπλού δεσμού. Η αλλυλική αλκοόλη μετατράπηκε σε αλλυλικό χλωρίδιο, σύμφωνα με γνωστή βιβλιογραφική μέθοδο.<sup>123</sup> Τελικά, η επιθυμητή ολεφίνη *trans-1-d<sub>3</sub>* σχηματίστηκε με γεωμετρική καθαρότητα 96%, ύστερα από αναγωγή του αλλυλικού χλωριδίου με LiAlD<sub>4</sub>.<sup>124</sup>



**Σχήμα 44:** Παρασκευή και τμήμα του φάσματος <sup>1</sup>H-NMR που δείχνει τη στεreoχημική καθαρότητα του *trans-1-d<sub>3</sub>*.

Στην περίπτωση που η ολεφίνη *trans-1-d<sub>3</sub>* αντιδρούσε με το C<sub>60</sub> μέσω σύγχρονου μηχανισμού, τότε θα παραγόταν μόνο ένα [2+2] κυκλοπαράγωγο που θα διατηρούσε την αρχική *trans* στερεοδομή της CD<sub>3</sub> ομάδας σε σχέση με τον αρωματικό δακτύλιο. Η ανάλυση της στερεοδομής των προϊόντων *trans-2-d<sub>3</sub>* και *cis-2-d<sub>3</sub>* έγινε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR, γνωρίζοντας ότι τα δύο κυκλοβουτανικά μεθύλια του **2** απορροφούν στα 1.86 και 2.10 ppm, όπως ήδη αναφέρθηκε στο Σχήμα 43.

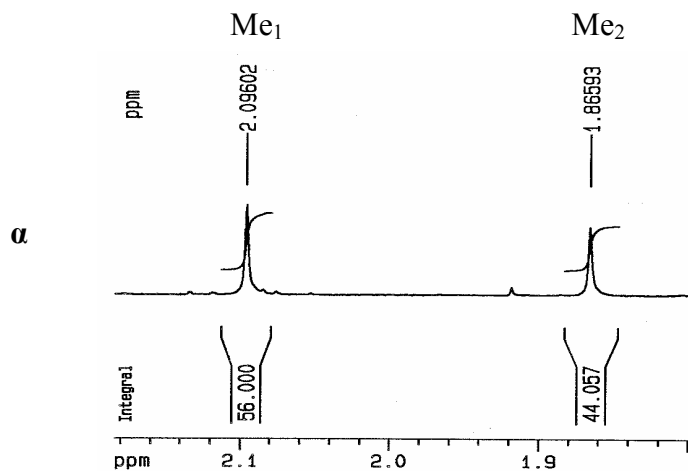
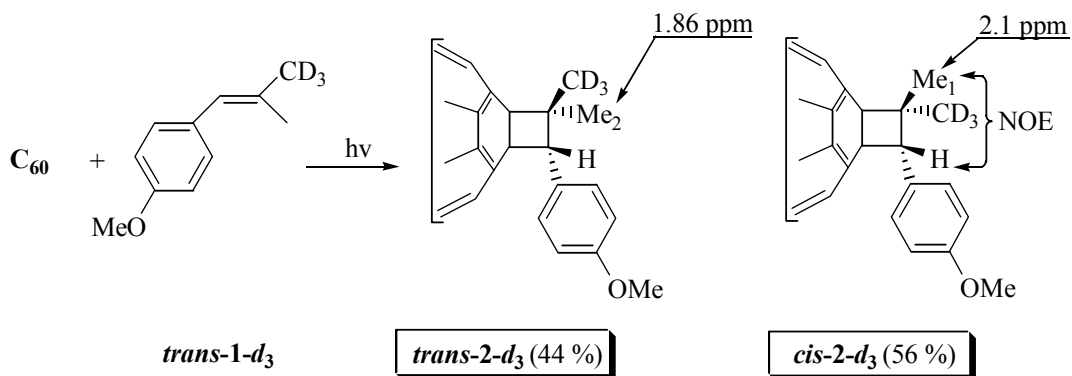
Το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της αντίδρασης κυκλοπροσθήκης του *trans-1-d<sub>3</sub>* με το C<sub>60</sub> εμφανίζει στα υψηλά πεδία δύο απορροφήσεις που αντιστοιχούν στα δύο κυκλοβουτανικά μεθύλια (Σχήμα 45). Με ολοκλήρωση αυτών των απορροφήσεων, προκύπτει ότι τα δύο κυκλοπαράγωγα σχηματίστηκαν σε αναλογία 56/44.

Εξετάζοντας το αλκένιο που δεν αντέδρασε στο τέλος της αντίδρασης, διαπιστώθηκε πως ο λόγος *trans-1-d<sub>3</sub>/cis-1-d<sub>3</sub>* παρέμεινε ίδιος (96/4 αντίστοιχα). Επιπλέον, σε πείραμα ελέγχου, παρατεταμένη ακτινοβολήση διαλύματος C<sub>60</sub> με τριπλάσια ποσότητα *trans-1-d<sub>3</sub>* (σε σχέση με την 200πλάσια περίσσεια του προηγούμενου πειράματος), δεν παρατηρήθηκε ισομερισμός του διπλού δεσμού του ολεφινικού υποστρώματος. Άρα, η μη διατήρηση της αρχικής στερεοχημείας οφείλεται στον ισομερισμό του ενδιάμεσου μεταξύ του C<sub>60</sub> και του υποστρώματος, και όχι του υποστρώματος κατά τη διάρκεια της φωτοχημικής αντίδρασης.

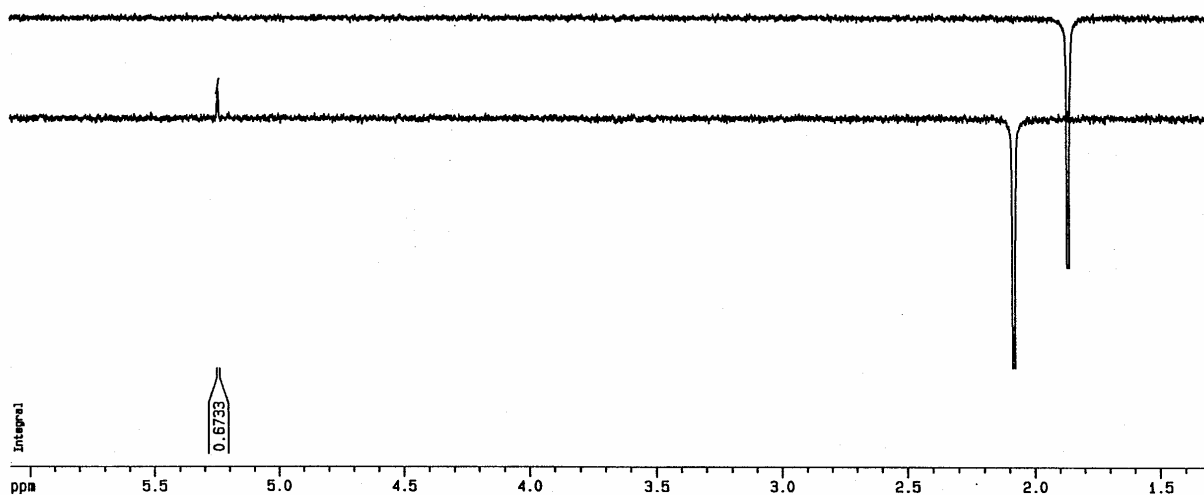
Ακολούθησαν πειράματα NOE (Nuclear Overhauser Effect) με σκοπό τον προσδιορισμό του κυκλοπαράγωγου με τη μεγαλύτερη και με τη μικρότερη αναλογία. Αναλυτικότερα, οι απορροφήσεις των κυκλοβουτανικών μεθυλίων ακτινοβολήθηκαν, προκειμένου να καθοριστεί ποιο από τα δύο μεθύλια διευθετείται *cis* με το κυκλοβουτανικό πρωτόνιο που απορροφά στα 5.24 ppm και συνεπώς να προσδιοριστεί το ποσοστό του *cis-2-d<sub>3</sub>*. Τα φάσματα διαφοράς NOE που προκύπτουν φαίνονται στο Σχήμα 45.

Παρατηρείται ότι, μόνο όταν ακτινοβολείται η κορυφή στα 2.10 ppm αυξάνεται η απορρόφηση του κυκλοβουτανικού πρωτονίου στα 5.24 ppm κατά 0.7%. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι το διαστερομερές *cis-2-d<sub>3</sub>* βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία, δηλαδή *trans-2-d<sub>3</sub>/cis-2-d<sub>3</sub>* = 44/56. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι α) η φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη είναι μη στερεοειδική, και β) προτιμάται σε μικρό ποσοστό ο σχηματισμός του *cis* κυκλοπαράγωγου που έχει ανεστραμμένη στερεοδομή σε σχέση με το *trans-1-d<sub>3</sub>* υπόστρωμα.



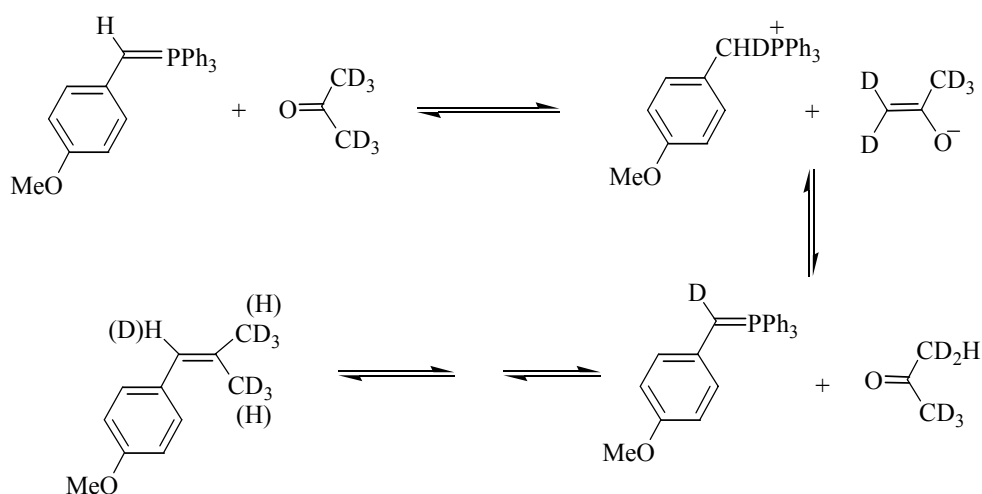


**β**



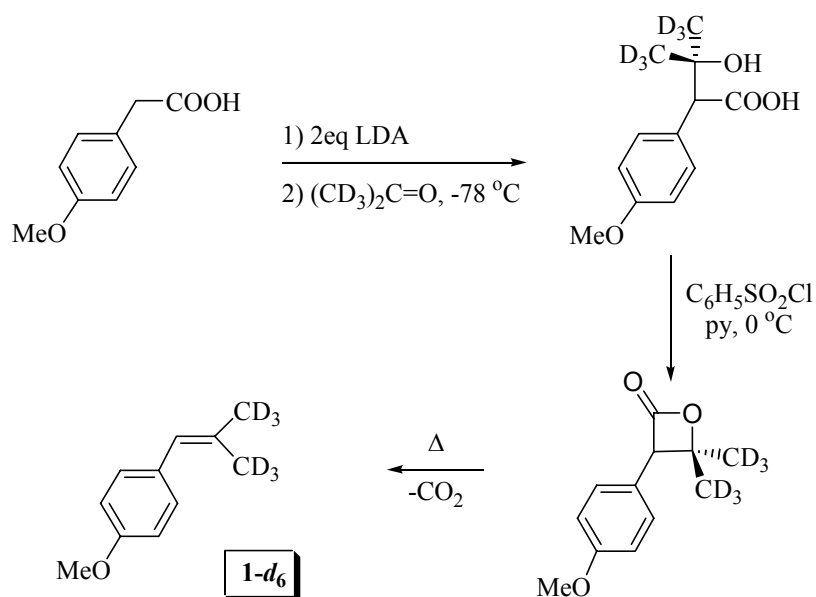
**Σχήμα 45:** Φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη του  $trans-1-d_3$  στο  $C_{60}$ , και τμήμα φάσματος  $^1H$ -NMR **α)** των προϊόντων  $trans-2-d_3$  και  $cis-2-d_3$ . Φάσματα διαφοράς NOE **β)** ύστερα από ακτινοβολία των κυκλοβουτανικών μεθυλίων του μίγματος  $trans-2-d_3$  και  $cis-2-d_3$ .

Η περαιτέρω μελέτη του σχηματισμού δεσμών στο καθοριστικό για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο έγινε με τη βοήθεια H/D δευτεροταγών κινητικών ισοτοπικών φαινομένων.<sup>119</sup> Για αυτό το σκοπό συντέθηκαν τα δευτεριωμένα ανάλογα του **1**, το **1-d<sub>6</sub>** και το **1-d<sub>1</sub>** (Σχήματα 47 και 48). Στην προσπάθεια σύνθεσης του **1-d<sub>6</sub>** με την αντίδραση Wittig, έλαβε χώρα ισοτοπική ανταλλαγή όπως υπολογίστηκε με την ολοκλήρωση των απορροφήσεων <sup>1</sup>H-NMR της παραγόμενης ολεφίνης (Σχήμα 46). Υπολογίστηκε ότι ο λόγος των πρωτονίων αρωματικών:βινυλικών ≠ 4:1. Η ακετόνη-d<sub>6</sub> έχει παραπλήσια τιμή pK<sub>a</sub> (≈ 25) με το τριφαινυλοφωσφονιακό αλάς, με αποτέλεσμα να ανταλλάσσονται τα D της ακετόνης-d<sub>6</sub> με τα βενζυλικά πρωτόνια του υλιδίου προτού λάβει χώρα η πυρηνόφιλη προσβολή του υλιδίου στην ακετόνη-d<sub>6</sub>. Επομένως, αυτή η πορεία σύνθεσης κρίθηκε ακατάλληλη για την παρούσα D επισήμανση.



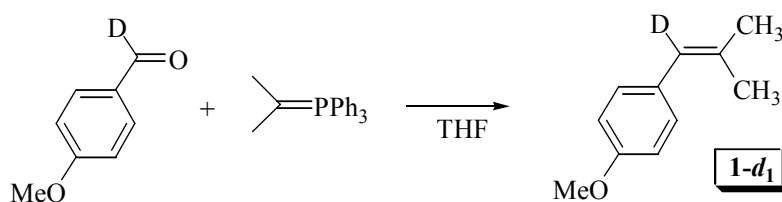
**Σχήμα 46:** Παρασκευή του ισοτοπικά ανταλλαγμένου **1-d<sub>6</sub>** με αντίδραση Wittig.

Η δεύτερη προσπάθεια παρασκευής<sup>125</sup> του **1-d<sub>6</sub>** φαίνεται στο Σχήμα 47. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει το στερεοεκλεκτικό σχηματισμό του β-υδροξυ οξέος (λιγότερο από 4% ισοτοπικά ανταλλαγμένο). Αναλυτικότερα, με επίδραση δύο ισοδυνάμων βάσης LDA στο *p*-μεθοξυφαινυλοξικό οξύ σχηματίστηκε το αντίστοιχο καρβανιόν που ακολούθως προσέβαλλε την ακετόνη-d<sub>6</sub>. Στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε η λακτονοποίηση του β-υδροξυ οξέως, παρουσία PhSO<sub>2</sub>Cl σε βασικό περιβάλλον. Τελικά, με αποκαρβοξυλίωση της α-λακτόνης, σχηματίστηκε η επιθυμητή ολεφίνη **1-d<sub>6</sub>**, με περισσότερο από 96% ισοτοπική καθαρότητα D στα βινυλικά μεθύλια, όπως προέκυψε από ανάλυση του φάσματος <sup>1</sup>H-NMR.



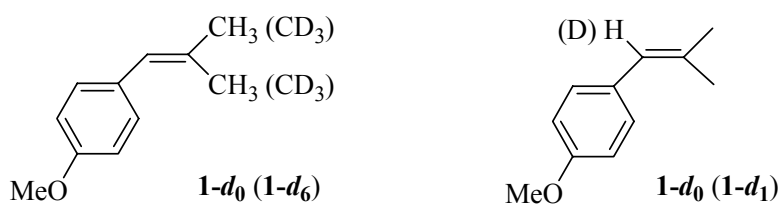
**Σχήμα 47:** Παρασκευή του **1-d<sub>6</sub>**.

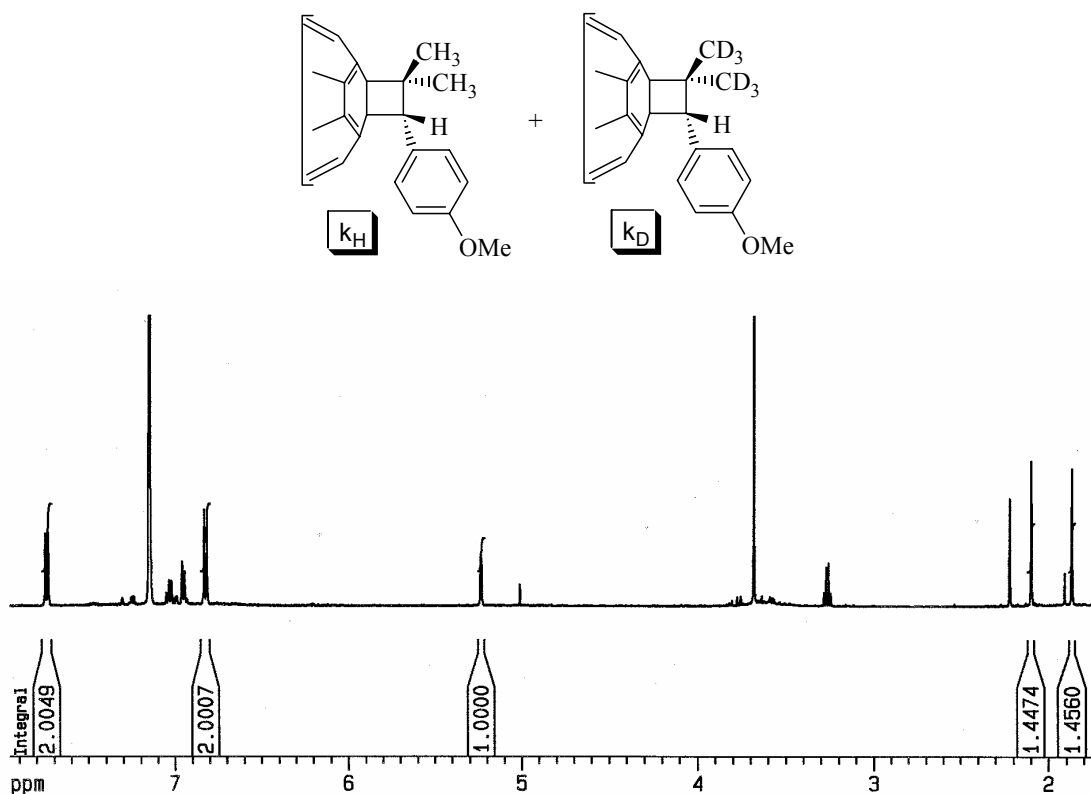
Το υπόστρωμα **1-d<sub>1</sub>** συντέθηκε με την αντίδραση Wittig ανάμεσα στο ισοπροπυλενοτριφαινυλοφωσφονιακό υλίδιο και τη *p*-μεθοξυβενζαλδεΐδη-*d*<sub>1</sub>.



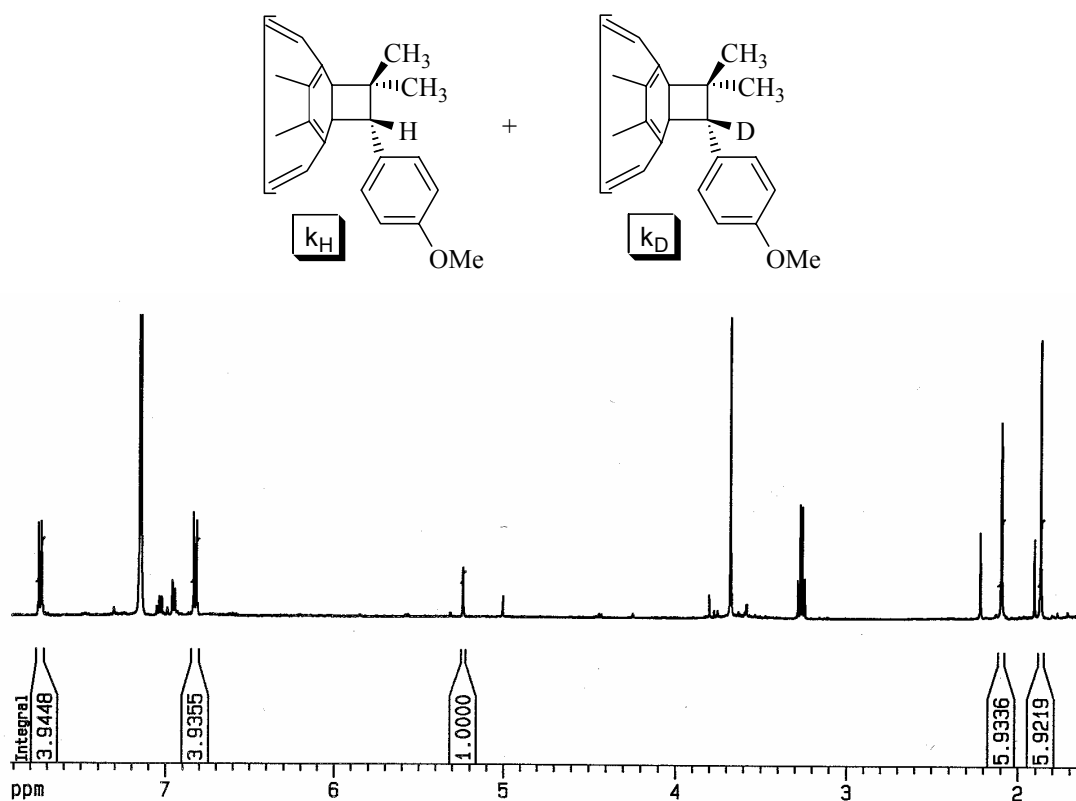
**Σχήμα 48:** Παρασκευή του **1-d<sub>1</sub>** με αντίδραση Wittig.

Ισομοριακά μίγματα **1-d<sub>0</sub>/1-d<sub>6</sub>** καθώς και **1-d<sub>0</sub>/1-d<sub>1</sub>** αντέδρασαν με C<sub>60</sub>, στις ίδιες πειραματικές συνθήκες που αναφέρθηκαν, προκειμένου να μελετηθεί ο διαμοριακός συναγωνισμός των παραπάνω υποστρωμάτων.





**Σχήμα 49:** Μέτρηση του β-δευτεροταγούς ισοτοπικού φαινομένου κατά την [2+2] κυκλοπροσθήκη ισομοριακού μίγματος  $1-d_0/1-d_6$  με  $C_{60}$ .

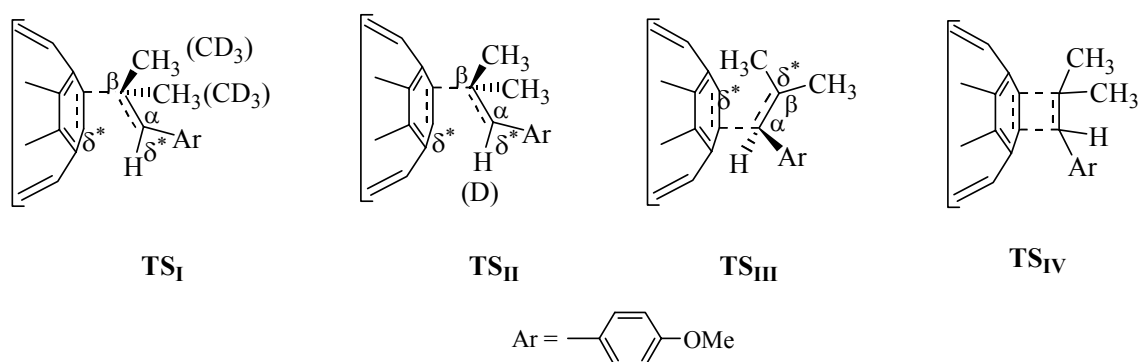


**Σχήμα 50:** Μέτρηση του α-δευτεροταγούς ισοτοπικού φαινομένου κατά την [2+2] κυκλοπροσθήκη ισομοριακού μίγματος  $1-d_0/1-d_1$  με  $C_{60}$ .

Το δευτεροταγές ισοτοπικό φαινόμενο  $k_H/k_D$  είναι το αποτέλεσμα ενός διαμοριακού ισοτοπικού συναγωνισμού μεταξύ του **1** και του δευτεριωμένου αναλόγου (**1-d<sub>1</sub>** ή **1-d<sub>6</sub>**) και είναι ανάλογο με το λόγο των κυκλοπαραγώγων (μη δευτεριωμένου προς δευτεριωμένου) όπως φαίνεται στα Σχήματα 49 και 50.

Ο λόγος  $k_H/k_D$  υπολογίστηκε με ολοκλήρωση των κατάλληλων απορροφήσεων στο φάσμα <sup>1</sup>H-NMR των [2+2] παραγώγων. Για τον πρώτο διαμοριακό συναγωνισμό μεταξύ των **1-d<sub>0</sub>** και **1-d<sub>6</sub>**, οι ολοκληρώσεις των απορροφήσεων στα 1.86 ppm (3k<sub>H</sub>), 2.10 ppm (3k<sub>H</sub>) και των γειτονικών στα 5.23 και 5.24 ppm (k<sub>H</sub> + k<sub>D</sub>) προσδιορίζουν την τιμή του β-δευτεροταγούς ισοτοπικού φαινομένου (Σχήμα 49). Για το δεύτερο διαμοριακό συναγωνισμό μεταξύ των **1-d<sub>0</sub>** και **1-d<sub>1</sub>**, οι ολοκληρώσεις των απορροφήσεων στα 7.74 ppm (2k<sub>H</sub> + 2k<sub>D</sub>), στα 6.83 ppm (2k<sub>H</sub> + 2k<sub>D</sub>) και στα 5.24 ppm (k<sub>H</sub>) προσδιορίζουν την τιμή του α-δευτεροταγούς ισοτοπικού φαινομένου (Σχήμα 50). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Υπόστρωμα	$k_H/k_D$
<b>1-d<sub>0</sub> / 1-d<sub>6</sub></b>	$0.94 \pm 0.05$
<b>1-d<sub>0</sub> / 1-d<sub>1</sub></b>	$1.02 \pm 0.05$

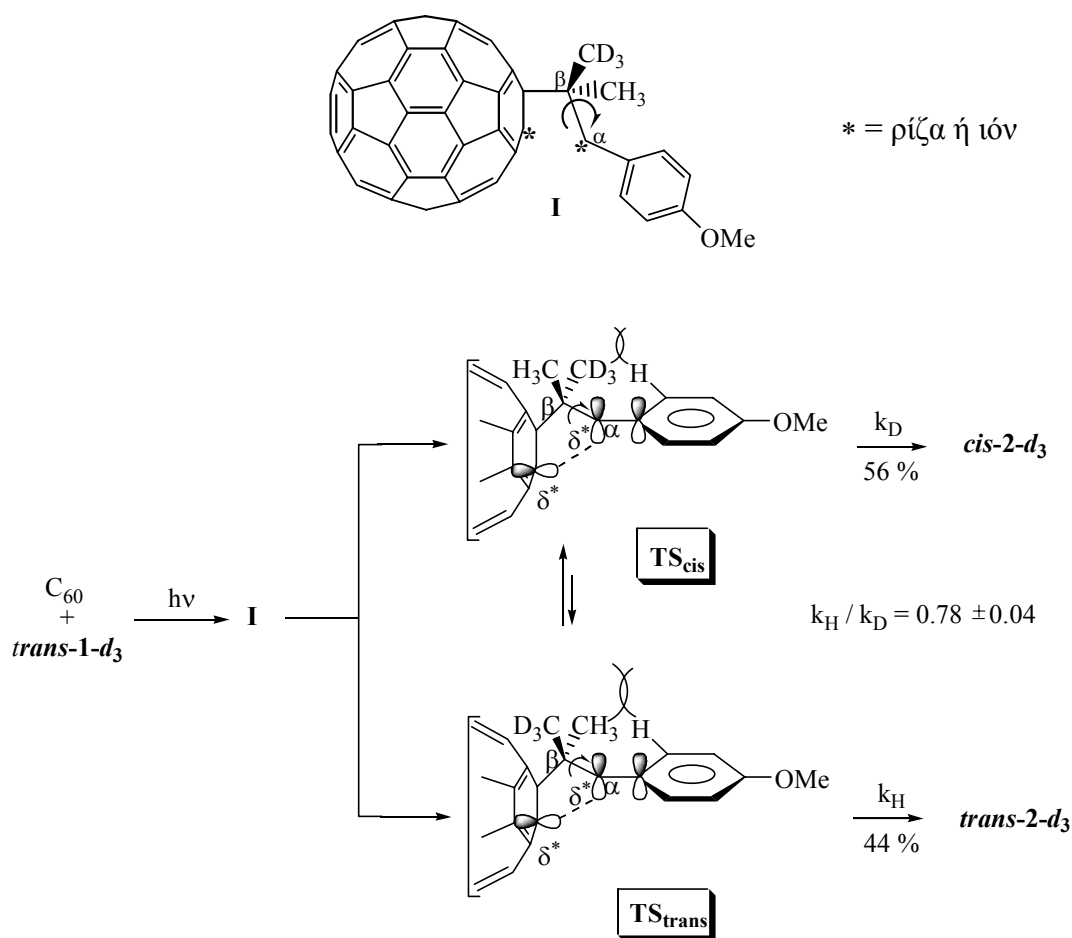


**Σχήμα 51:** Πιθανές μεταβατικές καταστάσεις TS<sub>I</sub>, TS<sub>II</sub>, TS<sub>III</sub> και TS<sub>IV</sub> της κυκλοπροσθήκης του **1** στο C<sub>60</sub>.

Το μικρό αντίστροφο β-δευτεροταγές ισοτοπικό φαινόμενο κατά το διαμοριακό συναγωνισμό μεταξύ του **1-d<sub>0</sub>** και του **1-d<sub>6</sub>**, φανερώνει το σχηματισμό δεσμού μεταξύ του <sup>3</sup>C<sub>60</sub> και του άνθρακα C<sub>β</sub> της ολεφίνης, στη μεταβατική κατάσταση TS<sub>I</sub> (Σχήμα 51). Το αμελητέο α-δευτεροταγές ισοτοπικό φαινόμενο κατά το διαμοριακό συναγωνισμό μεταξύ του **1-d<sub>0</sub>** και του **1-d<sub>1</sub>**, φανερώνει ότι ο *sp*<sup>2</sup> υβριδισμός του άνθρακα C<sub>α</sub> της ολεφίνης παραμένει αμετάβλητος στη TS<sub>II</sub>. Τα παραπάνω αποτελέσματα αποκλείουν το σχηματισμό μιας μεταβατικής κατάστασης TS<sub>III</sub>, διότι στην περίπτωση του πρώτου συναγωνισμού, θα αναμενόταν ένα κανονικό και

σημαντικό ισοτοπικό φαινόμενο, ενώ στην περίπτωση του δευτέρου, ένα αντίστροφο ισοτοπικό φαινόμενο. Το πρώτο θα οφειλόταν στο υπερσυζυγιακό φαινόμενο, ενώ το δεύτερο στην αλλαγή υβριδισμού από  $sp^2$  στη βασική κατάσταση σε  $sp^3$  στη μεταβατική κατάσταση. Επίσης, μια [2+2] κυκλοπροσθήκη με σύγχρονο μηχανισμό μέσω της μεταβατικής κατάστασης  $TS_{IV}$  αποκλείεται, διότι σ' αυτή την περίπτωση θα αναμενόταν αντίστροφα  $\alpha$ - και  $\beta$ -δευτεροταγή ισοτοπικά φαινόμενα.

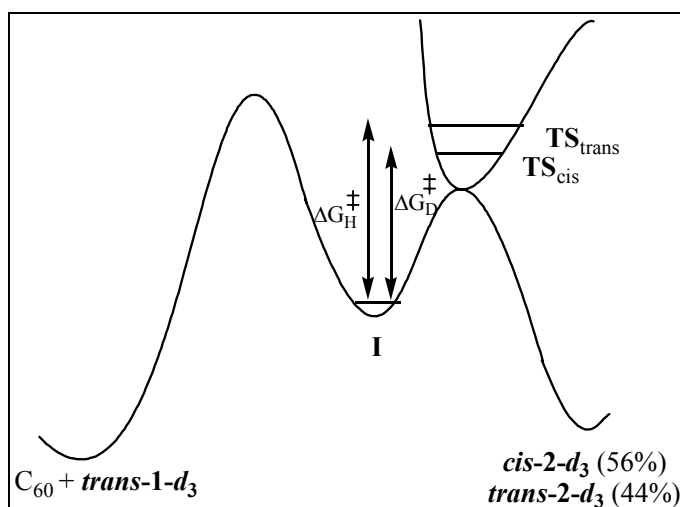
Τα παραπάνω αποτελέσματα των ισοτοπικών φαινομένων συμφωνούν με ένα σταδιακό μηχανισμό, που περιλαμβάνει το σχηματισμό του διπολικού ή δίριζου ενδιάμεσου στο καθοριστικό για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο, που σχηματίζεται κατά τη φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη του *trans-1-d<sub>3</sub>* στο C<sub>60</sub>. Η περιστροφή γύρω από το δεσμό C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub>  (πρώην διπλός δεσμός) του ενδιάμεσου **I**, επιτρέπει το σχηματισμό των δύο στερεοπαραγώγων *trans-2-d<sub>3</sub>* και *cis-2-d<sub>3</sub>* (Σχήμα 52). Έτσι εξηγείται η έλλειψη στερεοεκλεκτικότητας που παρατηρήθηκε προηγουμένως.



**Σχήμα 52:** Ενδιάμεσο κατά τη φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη του *trans-1-d<sub>3</sub>* στο C<sub>60</sub>. Διαστερομερείς μεταβατικές καταστάσεις του δεύτερου σταδίου της κυκλοπροσθήκης.

Αξίζει να τονιστεί ότι κατά τη φωτοχημική [2+2] κυκλοπροσθήκη του *trans-1-d<sub>3</sub>* στο C<sub>60</sub>, η αρχική *trans*-στεreoχημεία του διπλού δεσμού του αντιδρώντος δε διατηρείται στον κυκλοβουτανικό δακτύλιο και μάλιστα ευνοείται ο σχηματισμός του κυκλοπαραγώγου με την ανεστραμμένη στερεοδομή. Με άλλα λόγια, προτιμάται ο σχηματισμός του *cis-2-d<sub>3</sub>* στερεοϊσομερούς σε σχέση με το *trans-2-d<sub>3</sub>* σε ποσοστό 12% και οφείλεται στη διαφορά ενέργειας ενεργοποίησης των διαστερομερών μεταβατικών καταστάσεων TS<sub>trans</sub> και TS<sub>cis</sub> του δεύτερου σταδίου, μεταβαίνοντας από το ενδιάμεσο **I** στα [2+2] προϊόντα (Σχήμα 52). Η περιστροφή γύρω από το δεσμό C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> (πρώην διπλός δεσμός) του ενδιαμέσου **I** οδηγεί στο σχηματισμό των μεταβατικών καταστάσεων, TS<sub>trans</sub> και TS<sub>cis</sub> (Σχήμα 52). Η συζυγία μεταξύ του *p*-τροχιακού του α-άνθρακα και του αρωματικού δακτυλίου δεν επιτρέπει την περιστροφή γύρω από αυτό το δεσμό (α-άνθρακα και του αρωματικού δακτυλίου). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται συνωστισμός στην μεταβατική κατάσταση του δεύτερου σταδίου κατά την περιστροφή του δεσμού C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> στο **I** ενδιάμεσο. Τα ενεργειακά επίπεδα μηδενικού σημείου των διαστερομερών μεταβατικών καταστάσεων δεν είναι ισοδύναμα. Έτσι, ευνοείται ο σχηματισμός της λιγότερο συνωστισμένης μεταβατικής κατάστασης TS<sub>cis</sub> όπου οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της μικρότερης μεθυλομάδας -CD<sub>3</sub> και του *o*-αρωματικού υδρογόνου είναι ασθενέστερες από τις αντίστοιχες στην μεταβατική κατάσταση TS<sub>trans</sub>. Η προτίμηση του *cis-2-d<sub>3</sub>* σε σχέση με το *trans-2-d<sub>3</sub>* σε ποσοστό 12% εκφράζει το στεreoχημικό ισοτοπικό φαινόμενο με τιμή k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub> = 0.78 και αποδίδεται στον συνωστισμό που δημιουργείται στην μεταβατική κατάσταση του δεύτερου σταδίου της κυκλοπροσθήκης, αφού η μεθυλομάδα (CH<sub>3</sub>) είναι ογκωδέστερη της δευτεριωμένης μεθυλομάδας (CD<sub>3</sub>).<sup>120</sup>

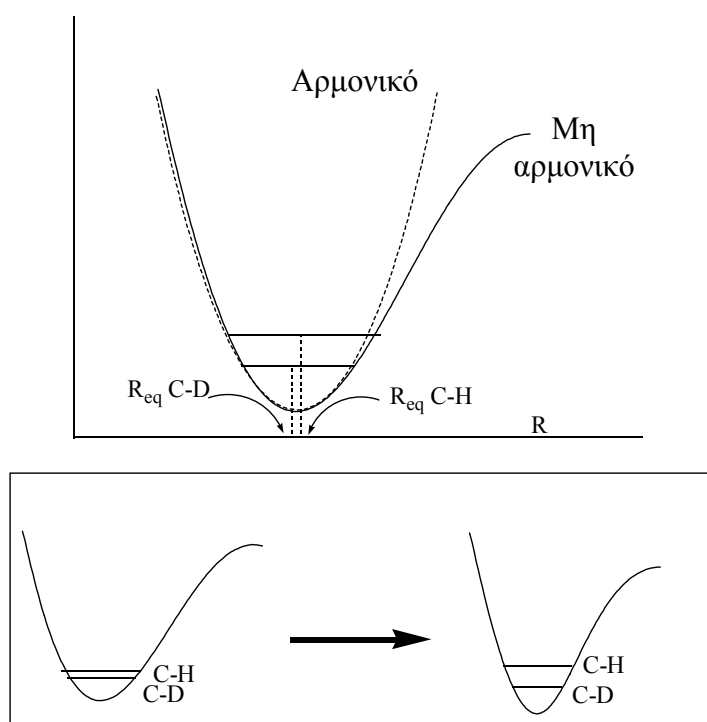
Τα παραπάνω συμπεράσματα μπορούν να συνοψιστούν στο παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα.



**Σχήμα 53:** Ενεργειακό διάγραμμα της [2+2] κυκλοπροσθήκης του *trans-1-d<sub>3</sub>* με το C<sub>60</sub>.

Ελάχιστα παραδείγματα<sup>126</sup> έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία σχετικά με τα ισοτοπικά φαινόμενα που οφείλονται σε απομακρυσμένη ισοτοπική επισήμανση από το κέντρο της αντίδρασης. Τις περισσότερες φορές δεν παρατηρείται επίδραση στην ταχύτητα της αντίδρασης. Στην αντίθετη περίπτωση που η θέση της απομακρυσμένης επισήμανσης είναι στερεοχημικά παρεμποδισμένη είτε στα αντιδρώντα είτε στη μεταβατική κατάσταση, παρατηρείται ένα στερεοχημικό ισοτοπικό φαινόμενο.<sup>128</sup>

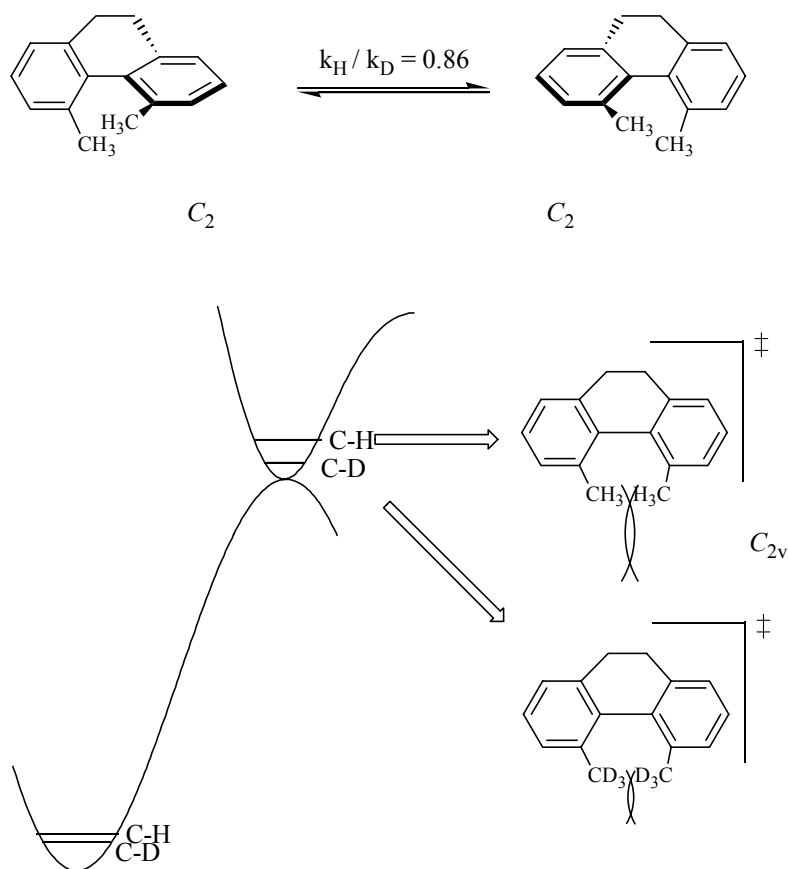
Σε μια μη αρμονική καμπύλη δυναμικής ενέργειας, η μέγιστη πιθανότητα της δονητικής κατανομής στο σημείο μηδενικής ενέργειας μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές του  $R$  διότι η ενέργεια του δονητικού επιπέδου αυξάνεται (Σχήμα 54). Το δονητικό επίπεδο του δεσμού C-H είναι υψηλότερο από αυτό του δεσμού C-D και συνεπώς το μήκος του δεσμού C-H είναι μεγαλύτερο από αυτό του δεσμού C-D. Οι αναλύσεις των φασμάτων IR και Raman των CH<sub>4</sub> και CD<sub>4</sub> έδειξαν ότι ο δεσμός του C-H είναι μακρύτερος κατά 0.001Å από το δεσμό C-D.<sup>127</sup> Επίσης, η σταθερά δύναμης σε στερεοχημικά παρεμποδισμένες καταστάσεις αυξάνει με αποτέλεσμα να αυξάνει η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στο δεσμό C-H και C-D στο σημείο μηδενικής ενέργειας. Οι παραπάνω παράγοντες ευνοούν τα επισημασμένα με δευτέριο υποστρώματα σε στερεοχημικά παρεμποδισμένες καταστάσεις (Σχήμα 54).



**Σχήμα 54:** Οι δύο παράγοντες που συνεισφέρουν στο στερεοχημικό ισοτοπικό φαινόμενο.



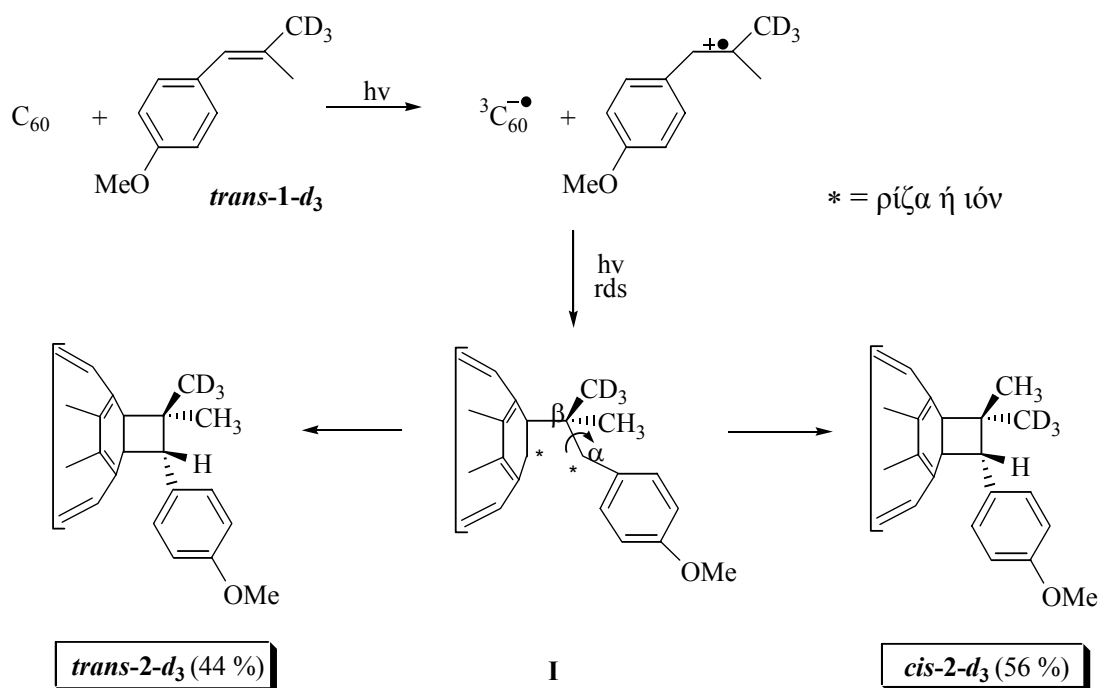
Ένα κλασικό παράδειγμα έχει αναφερθεί από τον Mislow και τους συνεργάτες του και αφορά παράγωγα συνωστισμένων διφαινυλίων (Σχήμα 55).<sup>126α</sup> Η ρακεμοποίηση του δευτεριωμένου αναλόγου του 9,10-διυδρο-4,5-διμεθυλοφαινανθρενίου είναι ταχύτερη από αυτή του πρωτονιωμένου αναλόγου και αποδίδεται στη συνωστισμένη μεταβατική κατάσταση όπου το διφαινύλιο αποκτά μια επίπεδη  $C_{2v}$  συμμετρία. Η μεταβατική κατάσταση του δευτεριωμένου αναλόγου είναι λιγότερο συνωστισμένη από αυτή του πρωτονιωμένου, γεγονός οδηγεί σ' ένα αντίστροφο στερεοχημικό ισοτοπικό φαινόμενο  $k_H/k_D = 0.86$ , παρόμοιο με αυτό που μετρήθηκε στην παρούσα μελέτη.



**Σχήμα 55:** Στερεοχημικό ισοτοπικό φαινόμενο οφειλόμενο σε συνωστισμένη μεταβατική κατάσταση.

Ανακεφαλαιώνοντας, τα αποτελέσματα της στερεοχημικής μελέτης και των δευτεροταγών κινητικών ισοτοπικών φαινομένων είναι σε συμφωνία με ένα μη σύγχρονο μηχανισμό που περιλαμβάνει το σχηματισμό του διπολικού ή δίριζου ενδιάμεσου μεταξύ της τριπλής κατάστασης του  $C_{60}$  και του στυρενίου. Το καθοριστικό για την ταχύτητα της

αντίδρασης στάδιο περιλαμβάνει το σχηματισμό δεσμού μεταξύ του  ${}^3\text{C}_{60}$  και του άνθρακα  $\text{C}_\beta$  της ολεφίνης στη μεταβατική κατάσταση  $\text{TS}_1$  (Σχήμα 51) που οδηγεί στο ενδιάμεσο. Ο χρόνος ζωής του ενδιαμέσου **I** είναι αρκετά μεγάλος ώστε να επιτρέπει την περιστροφή γύρω από το δεσμό  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  του ενδιαμέσου (πρώην διπλό δεσμό) με αποτέλεσμα τη μη διατήρηση της στερεοχημείας του διπλού δεσμού του *trans*-1- $d_3$  στον κυκλοβουτανικό δακτύλιο των [2+2] προϊόντων. Στο συνολικό μηχανισμό της αντίδρασης, προτείνεται μια μεταφορά ηλεκτρονίου από το στυρένιο στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση του  $\text{C}_{60}$  πριν το σχηματισμό του ενδιαμέσου, καθώς η  ${}^3\text{C}_{60}$  κατάσταση είναι ισχυρά ηλεκτρονιόφιλη.



**Σχήμα 56:** Μηχανισμός της φωτοχημικής [2+2] κυκλοπροσθήκης του *trans*-1- $d_3$  στο  $\text{C}_{60}$ .

Σ' αυτό το κεφάλαιο, ο μηχανισμός της [2+2] κυκλοπροσθήκης του  $\text{C}_{60}$  με το τριυποκατεστημένο στυρένιο **1**, προσεγγίστηκε με τη βοήθεια δευτεροταγών κινητικών ισοτοπικών φαινομένων αφήνοντας αναπάντητο το θέμα της φύσης του ενδιαμέσου **I**. Μέχρι σήμερα, ελάχιστες είναι οι μηχανιστικές μελέτες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία, στο πεδίο των φουλερενίων. Η χρήση των ισοτοπικών φαινομένων για την επίλυση ή προσέγγιση των μηχανισμών των κυριότερων [2+2], [4+2] κυκλοπροσθηκών και αντιδράσεων ενίου του  $\text{C}_{60}$  με ακόρεστα υποστρώματα έχει γίνει πρόσφατα από την παρούσα ερευνητική ομάδα. Είναι ένα από τα σπουδαιότερα εργαλεία για τη μελέτη του μηχανισμού των οργανικών αντιδράσεων. Όσον αφορά στο θέμα της φύσης του ενδιαμέσου, κρίθηκε αναγκαία η χρήση ενός άλλου σπουδαίου εργαλείου, του ανιχνευτή ριζικών ενδιαμέσων γνωστό στη βιβλιογραφία ως radical

clock. Η κυκλοπροπυλομάδα, ως ανιχνευτής ριζικών ενδιαμέσων, επιλέχθηκε για τη διερεύνηση της φύσης του ενδιαμέσου στις [2+2] κυκλοπροσθήκες του C<sub>60</sub> με αλκένια. Ως υποστρώματα-κλειδιά χρησιμοποιήθηκαν τα υποκατεστημένα-βινυλοκυκλοπροπάνια. Στην περίπτωση που το ενδιάμεσο ανάμεσα στο C<sub>60</sub> και το αλκένιο έχει δίριζο χαρακτήρα τότε αναμένεται επαναδιευθέτηση. Στην περίπτωση που το ενδιάμεσο έχει διπολικό χαρακτήρα τότε δεν αποκλείεται η διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου, ωστόσο, με βάση τα βιβλιογραφικά παραδείγματα, αυτή η περίπτωση θα υποστηριζόταν με επιφύλαξη διότι η εν λόγω διάνοιξη έχει παρατηρηθεί μόνο σε πολικό διαλύτη. Για το σκοπό αυτό, στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη του μηχανισμού της κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> με αλκένια χρησιμοποιώντας επιλεγμένα βινυλοκυκλοπροπάνια αφού προηγηθεί, στο δεύτερο κεφάλαιο η μελέτη της χημικής συμπεριφοράς των ίδιων βινυλοκυκλοπροπανίων σε αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το σχηματισμό ενός διπολικού ενδιαμέσου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΕΣ ΤΟΥ ΤΕΤΡΑΚΥΑΝΟΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ (TCNE) ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ ΒΙΝΥΛΟΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΑ ΜΕΛΕΤΗ-ΜΟΝΤΕΛΟ ΓΙΑ ΤΙΣ ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΕΣ ΤΟΥ C<sub>60</sub> ΜΕ ΑΛΚΕΝΙΑ

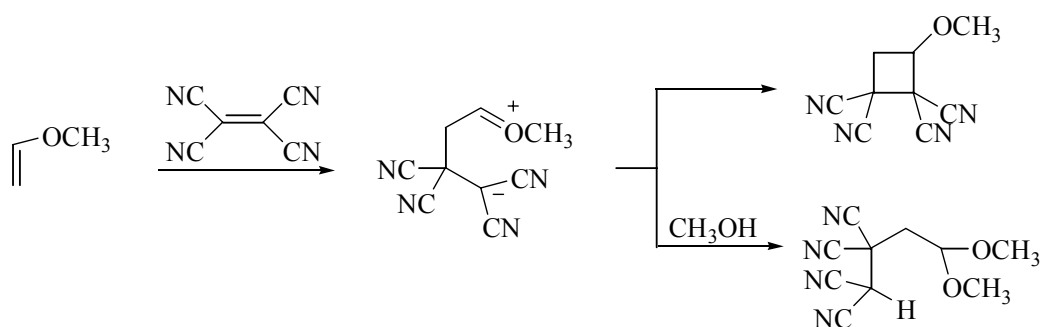
Προτού παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εισαγωγή της κυκλοπροπυλομάδας, ως ανιχνευτή ριζικών ενδιάμεσων, σ' ένα διπλό δεσμό και που στοχεύουν στην διευκρίνιση του διπολικού ή δίριζου ενδιάμεσου μεταξύ του C<sub>60</sub> και των αλκενίων, θα προηγηθεί η παρακάτω μελέτη-μοντέλο. Αυτή η μελέτη-μοντέλο περιλαμβάνει τη μελέτη της χημικής συμπεριφοράς του τετρακυανοαιθυλενίου (TCNE) με τα υποστρώματα-κλειδιά, τα βινυλοκυκλοπροπάνια. Επιλέχθηκε η χρήση του TCNE στη θέση του C<sub>60</sub> διότι πρώτον, έχει ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα όπως το C<sub>60</sub> και δεύτερον, οι αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης του TCNE έχουν μελετηθεί εκτεταμένα στο παρελθόν. Είναι καλά τεκμηριωμένο ότι το TCNE παρέχει μη σύγχρονες αντιδράσεις [2+2] κυκλοπροσθήκης που περιλαμβάνουν το σχηματισμό ενός διπολικού ενδιάμεσου. Συνεπώς, εάν οι αντιδράσεις του C<sub>60</sub> με τα εν λόγω υποστρώματα προχωρούν με τον ίδιο μηχανισμό τότε θα πρέπει να αποδώσουν παρόμοια προϊόντα προσθήκης. Επιπλέον, η παρακάτω μελέτη δεν χρησιμεύει μόνο ως μοντέλο, που είναι και ο κύριος στόχος μας, αλλά παρουσιάζει και μηχανιστικό ενδιαφέρον διότι προσφέρει σημαντικές πληροφορίες για τη χημική συμπεριφορά βινυλοκυκλοπροπανίων σε αντιδράσεις με ηλεκτρονιόφιλα που προχωρούν μέσω διπολικού μηχανισμού.

Σ' αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται α) τα λιγιστά βιβλιογραφικά παραδείγματα σχετικά με τις αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης του TCNE με υποκατεστημένα-βινυλοκυκλοπροπάνια, β) τα αποτελέσματα της κυκλοπροσθήκης του TCNE με επιλεγμένα βινυλοκυκλοπροπάνια σε διαλύτη χλωροφόρμιο και μεθανόλη, και γ) τα συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτή τη μελέτη-μοντέλο, τα οποία θα αποτελέσουν υπόβαθρο για την κατανόηση και ερμηνεία της χημικής συμπεριφοράς του C<sub>60</sub> με τα ίδια υποστρώματα-κλειδιά.

## 2.1) ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΤΕΤΡΑΚΥΑΝΟΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΑ ΒΙΝΥΛΟΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΑ

Το τετρακυανοαιθυλένιο (TCNE) είναι ένα ηλεκτρονιακά φτωχό αλκένιο.<sup>129</sup> Ο ηλεκτρονιόφιλος χαρακτήρας του TCNE οφείλεται στον απεντοπισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του διπλού δεσμού στις τέσσερις ισχυρά ηλεκτρονιοελκτικές κυανομάδες. Κατά την αντίδραση με αλκένια παρέχει προϊόντα [2+2] κυκλοπροσθήκης,<sup>130,131</sup> αντιδράσεις Diels-Alder,<sup>129,132</sup> καθώς και κυκλοπροσθήκες υψηλότερης τάξεως. Είναι καλά τεκμηριωμένο ότι οι αντιδράσεις [2+2] κυκλοπροσθήκης του TCNE με ηλεκτρονιακά πλούσια αλκένια περιλαμβάνουν αρχικά το σχηματισμό ενός συμπλόκου μεταφοράς φορτίου (Charge Transfer, CT), που οδηγεί στη συνέχεια στο διπολικό ενδιάμεσο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η αντίδραση του μεθυλο βινυλο αιθέρα (Σχήμα 57) και του *p*-μεθοξυστυρενίου με το TCNE που σχηματίζουν κυκλοβουτανικά παράγωγα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.<sup>129</sup> Ο σχηματισμός του διπολικού ενδιαμέσου στηρίζεται:

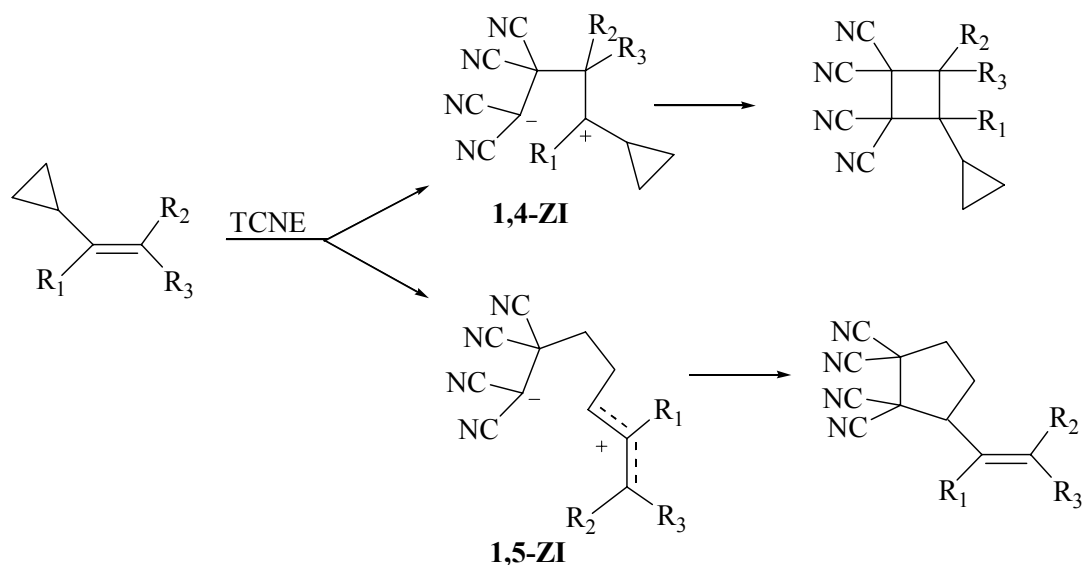
1. στην εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης από την πολικότητα του διαλύτη,<sup>133</sup>
2. στην μη συσχέτιση στερεοχημείας αντιδρώντων και προϊόντων,<sup>134</sup>
3. στην παγίδευση του ενδιαμέσου από πυρηνόφιλα<sup>135</sup> όπως οι αλκοόλες και
4. στα σημαντικά δευτεροταγή κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα που μετρήθηκαν κατά την αντίδραση με το 2,5-διμεθυλο-2,4-εξαδιένιο και το 2,7-διμεθυλο-2,4,6-οκτατριένιο.<sup>136</sup>



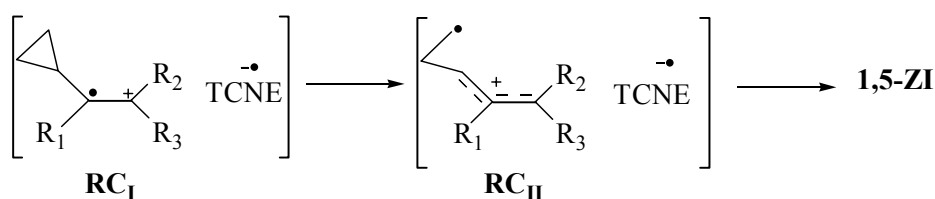
**Σχήμα 57:** Σχηματισμός διπολικού ενδιαμέσου κατά την αντίδραση του μεθυλο βινυλο αιθέρα με το TCNE. Παγίδευση του ενδιαμέσου με μεθανόλη.

Έχει βρεθεί ότι το TCNE δίνει αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης με κυκλοπροπυλο-υποκατεστημένα αιθυλένια προς το σχηματισμό κυκλοβουτανικών ή βινυλοκυκλοπεντανικών παραγώγων (Σχήμα 58).<sup>137,138</sup> Προτάθηκε ότι τα [2+2] παράγωγα προκύπτουν μέσω του 1,4-

διπολικού ενδιαμέσου (**1,4-ZI**) ενώ τα βινυλοκυκλοπεντανικά παράγωγα σχηματίζονται ως εξής: Αρχικά πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίου (ET) από το αλκένιο προς το ηλεκτρονιακά φτωχό TCNE οπότε σχηματίζεται το ζεύγος ριζικών ιόντων (Σχήμα 59). Στην συνέχεια γίνεται επαναδιευθέτηση της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας της κατιοντικής ρίζας **RC<sub>I</sub>**, οπότε παράγεται η επαναδιευθετημένη κατιοντική ρίζα **RC<sub>II</sub>**. Ακολουθεί ο σχηματισμός του 1,5-διπολικού ενδιαμέσου (**1,5-ZI**) μέσω του οποίου προκύπτουν τα βινυλοκυκλοπεντανικά παράγωγα.

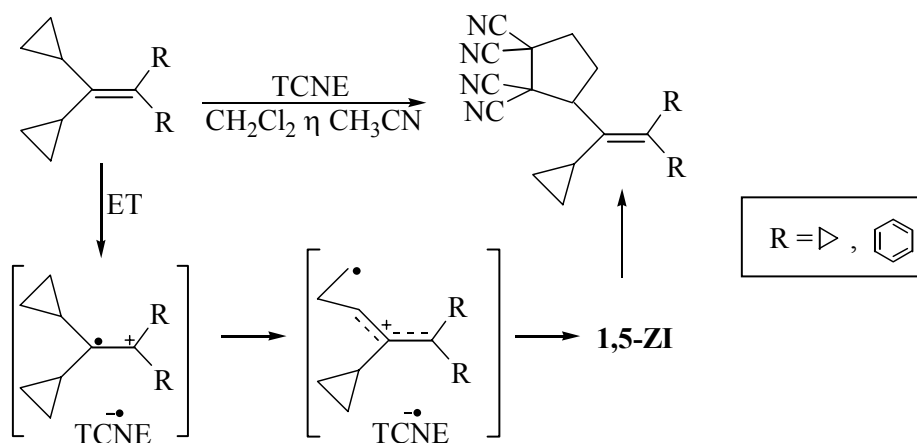


**Σχήμα 58:** Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης του TCNE με κυκλοπροπυλο υποκατεστημένα αιθυλένια προς το σχηματισμό κυκλοβουτανικών ή βινυλοκυκλοπεντανικών παραγώγων.



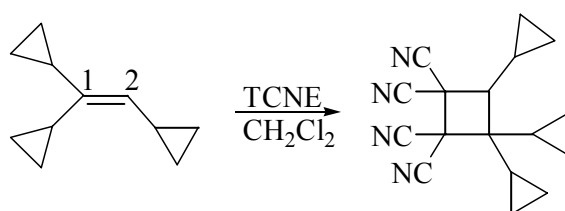
**Σχήμα 59:** Ζεύγος ριζικών ιόντων και επαναδιευθέτηση της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας της κατιοντικής ρίζας **RC<sub>I</sub>** προς την **RC<sub>II</sub>**.

Διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου έχει αναφερθεί σε υποστρώματα που διαθέτουν ομάδες (R<sub>2</sub> και R<sub>3</sub>), που σταθεροποιούν κατιοντικά κέντρα, στο βινυλικό άνθρακα που δεν ενώνεται με τον τριμελή δακτύλιο. Στη βιβλιογραφία<sup>137,138</sup> έχουν αναφερθεί τα παραδείγματα του Σχήματος 60, όπου R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = R = *c*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>- ή Ph- και επίσης αυτά του Σχήματος 62.

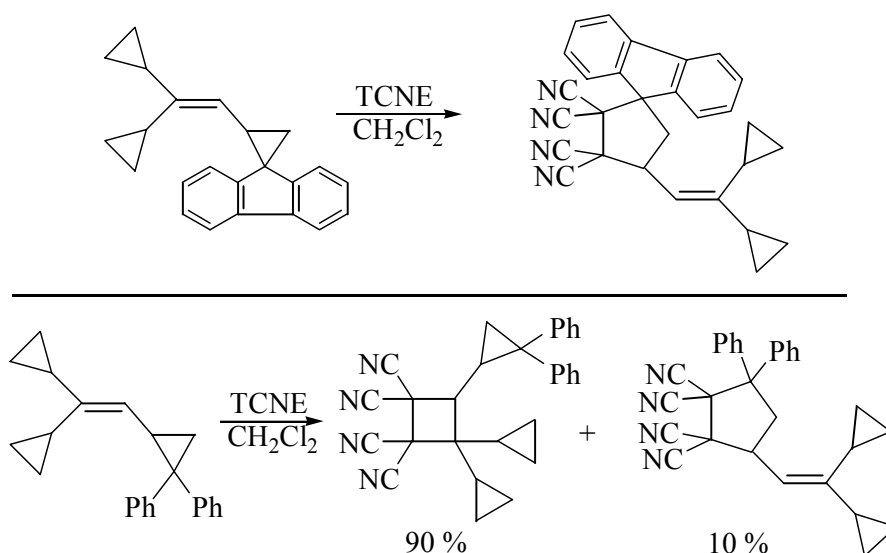


**Σχήμα 60:** Διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου σε τετραϋποκατεστημένα αλκένια που διαθέτουν ομάδες R που σταθεροποιούν κατιοντικά κέντρα, σε διαλύτη διχλωρομεθανίου ή ακετονιτριλίου.

Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζει η υποκατάσταση του τριμελούς δακτυλίου με μια ομάδα φλουορενίου ή με δύο ομάδες φαινυλίου. Το 1,1,2-τρικυκλοπροπυλοαιθυλένιο, κατά την αντίδρασή του με το TCNE παρέχει το [2+2] κυκλοπροϊόν (Σχήμα 61).<sup>137β</sup> Ωστόσο, το ίδιο δεν συμβαίνει στην περίπτωση που η κυκλοπροπυλομάδα του ολεφινικού C-2, φέρει μια ομάδα φλουορενίου.<sup>139</sup> Στην περίπτωση αυτή, παράγεται μόνο το αντίστοιχο βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο όπως φαίνεται στο Σχήμα 62. Εάν το φλουορενίου αντικατασταθεί με δύο ομάδες φαινυλίου,<sup>139</sup> (δηλαδή εάν απουσιάζει ο απλός δεσμός μεταξύ των δύο φαινυλίων), τότε το κύριο προϊόν είναι το [2+2] παράγωγο ενώ το αντίστοιχο βινυλοκυκλοπεντανικό παράγεται σαν δευτερεύον προϊόν. Το φλουορένιο, επειδή έχει και τις δύο ομάδες φαινυλίου στο ίδιο επίπεδο, σταθεροποιεί αποτελεσματικότερα ένα κατιοντικό ή ριζικό κέντρο από ότι στην περίπτωση του διφαινυλίου.



**Σχήμα 61:** [2+2] Κυκλοπροσθήκη του TCNE με το 1,1,2-τρικυκλοπροπυλοαιθυλένιο, σε διαλύτη διχλωρομεθανίου.



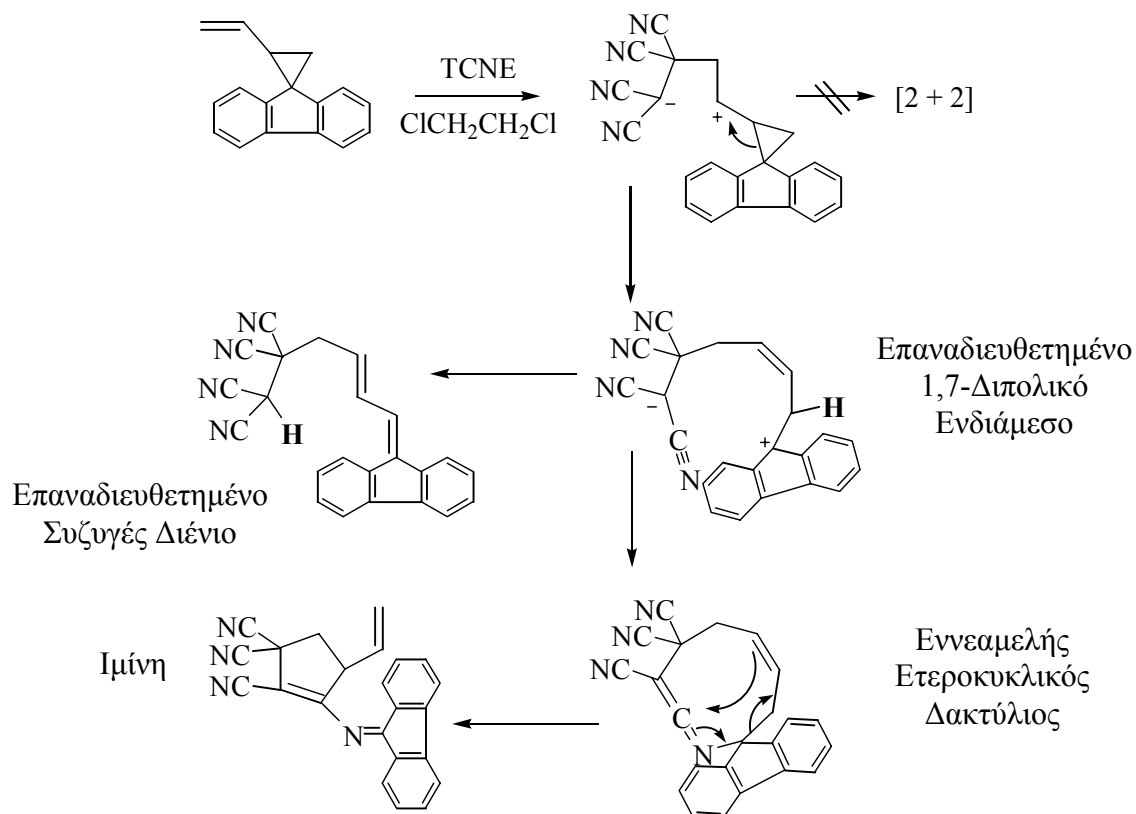
**Σχήμα 62:** Διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου λόγω παρουσίας των υποκαταστατών φλουορενίου και διφαινυλίου στην κυκλοπροπυλομάδα του ολεφινικού C-2.

Τα βινυλοκυκλοπροπάνια αποτελούν κατάλληλα υποστρώματα για τη μελέτη αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης με ολεφινικά υποστρώματα που προχωρούν μέσω δίριζου μηχανισμού. Έτσι, ο σχηματισμός επαναδιευθετημένων προϊόντων αφενός επιβεβαιώνει το μη σύγχρονο μηχανισμό αφετέρου δίνει πληροφορίες για το χρόνο ζωής του δίριζου ενδιάμεσου. Ωστόσο, τα βινυλοκυκλοπροπάνια είναι χρήσιμα υποστρώματα και για τη μελέτη αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια που προχωρούν μέσω διπολικού μηχανισμού. Στην βιβλιογραφία<sup>138β,140</sup> έχουν αναφερθεί οι παρακάτω δύο περιπτώσεις προσθήκης του TCNE με βινυλοκυκλοπροπάνια, όπου το 1,4-διπολικό ενδιάμεσο υπόκειται επαναδιευθέτηση. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις, η κυκλοπροπυλομάδα φέρει υποκαταστάτες που σταθεροποιούν κατιοντικά κέντρα.

Το βινυλοκυκλοπροπάνιο αντιδρά με το TCNE σχηματίζοντας το [2+2] κυκλοβουτανικό προϊόν.<sup>140α</sup> Ωστόσο, το ίδιο δε συμβαίνει εάν ο τριμελής δακτύλιος φέρει τις εξής ομάδες που σταθεροποιούν κατιοντικά κέντρα: φλουορένιο και διφαινύλιο. Το 1-φλουορενο-2-βινυλοκυκλοπροπάνιο αντιδρά με το TCNE σχηματίζοντας το 1,4-διπολικό ενδιάμεσο (Σχήμα 63). Στη συνέχεια, αυτό το ενδιάμεσο δεν κυκλοποιείται προς το αντίστοιχο [2+2] κυκλοπροϊόν, διότι η επαναδιευθέτηση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος προς το αντίστοιχο 1,7-διπολικό ενδιάμεσο είναι ταχύτερη από την κυκλοποίηση του 1,4-διπολικού ενδιάμεσου. Με απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από το καρβανίον σχηματίζεται το επαναδιευθετημένο συζυγές διένιο. Επίσης, το 1,7-διπολικό ενδιάμεσο, με κυκλοποίηση στο άζωτο της κυανομάδας

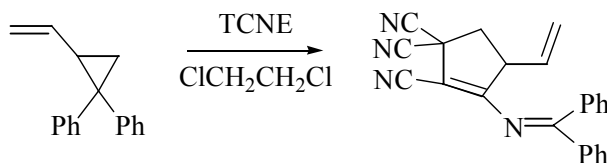


σχηματίζει ένα εννεαμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο. Ακολουθεί επαναδιευθέτηση τύπου Core οπότε σχηματίζεται η αντίστοιχη ιμίνη (Σχήμα 63).



**Σχήμα 63:** Πορεία αντίδρασης του TCNE με το 1-φλουορενο-2-βινυλοκυκλοπροπάνιο, σε διαλύτη 1,2-διχλωροαιθάνιο.

Με βάση τον ίδιο προτεινόμενο μηχανισμό, το 1,1-διφαινυλο-2-βινυλοκυκλοπροπάνιο αντιδρά με το TCNE και σχηματίζεται μόνο το επαναδιευθετημένο ιμινικό προϊόν (Σχήμα 64).



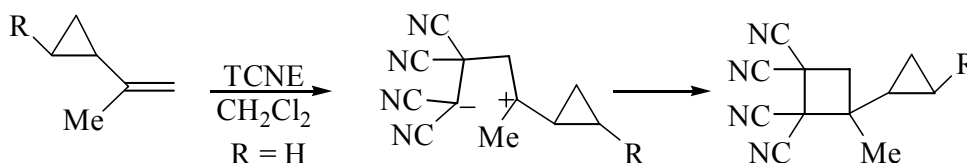
**Σχήμα 64:** Επαναδιευθετημένο προϊόν κατά την αντίδραση του TCNE με το 1,1-διφαινυλο-2-βινυλοκυκλοπροπάνιο, σε διαλύτη 1,2-διχλωροαιθάνιο.

Συνοψίζοντας τα βιβλιογραφικά δεδομένα των αντιδράσεων προσθήκης του TCNE με τα βινυλοκυκλοπροπάνια, συμπεραίνεται ότι ο τριμελής δακτύλιος διανοίγεται στις παρακάτω περιπτώσεις: α) στην κατιοντική ρίζα του βινυλοκυκλοπροπανίου, ύστερα από μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίου από το βινυλοκυκλοπροπάνιο στο TCNE (επαναδιευθέτηση της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας) εφόσον ο βινυλικός άνθρακας που δεν ενώνεται με τον τριμελή δακτύλιο φέρει ηλεκτρονιοδοτικούς υποκαταστάτες όπως η κυκλοπροπυλομάδα ή η φαινυλομάδα και β) στο 1,4-διπολικό ενδιάμεσο (επαναδιευθέτηση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος) εφόσον ο τριμελής δακτύλιος φέρει ομάδες που σταθεροποιούν κατιοντικά κέντρα όπως το διφαινύλιο ή το φλουορένιο.

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας, επεκτάθηκε η μελέτη της χημικής συμπεριφοράς του ηλεκτρονιόφιλου TCNE με βινυλοκυκλοπροπανικά υποστρώματα: α) που φέρουν μια ομάδα φαινυλίου στον τριμελή δακτύλιο και β) που φέρουν στον βινυλικό άνθρακα που δεν ενώνεται με τον τριμελή δακτύλιο, ηλεκτρονιοδοτικούς υποκαταστάτες όπως είναι ένας διπλός δεσμός, μια μεθοξύ ομάδα, μια αρωματική ομάδα. Η παρουσία της φαινυλομάδας κρίθηκε απαραίτητη για την επίτευξη της επαναδιευθέτησης της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας (στην κατιοντική ρίζα του βινυλοκυκλοπροπανίου) ή του αντίστοιχου κατιόντος (στο 1,4-διπολικό ενδιάμεσο). Επίσης, μελετήθηκε και η επίδραση ηλεκτρονιοδοτικών υποκαταστατών στον άνθρακα που δεν ενώνεται με τον τριμελή δακτύλιο. Αυτό κρίθηκε απαραίτητο διότι στην περίπτωση του μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίου, στην σχηματιζόμενη κατιοντική ρίζα, η κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζα επαναδιευθετείται εφόσον ο γειτονικός άνθρακας σταθεροποιείται από ηλεκτρονιοδοτικούς υποκαταστάτες. Επίσης, εξετάστηκε και η περίπτωση που τα υποστρώματα αυτά δεν έχουν υποκατεστημένο τον τριμελή δακτύλιο, ώστε να διαπιστωθεί εάν πραγματοποιείται η επαναδιευθέτηση. Τέλος μελετήθηκαν οι αντιδράσεις παγίδευσης διπολικών ενδιάμεσων των παραπάνω βινυλοκυκλοπροπανικών υποστρωμάτων με το TCNE, στον πολικό διαλύτη μεθανόλη, όπου είναι γνωστό πως τα διπολικά ενδιάμεσα έχουν μεγαλύτερο χρόνο ζωής. Σκοπός ήταν η διερεύνηση της περίπτωσης της επαναδιευθέτησης των 1,4-διπολικών ενδιάμεσων σε διαλύτη όπου ο χρόνος ζωής αυτών είναι αυξημένος. Παρόμοια μελέτη αντίδρασης του TCNE με βινυλοκυκλοπροπάνια σε διαλύτη μεθανόλη, δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία.

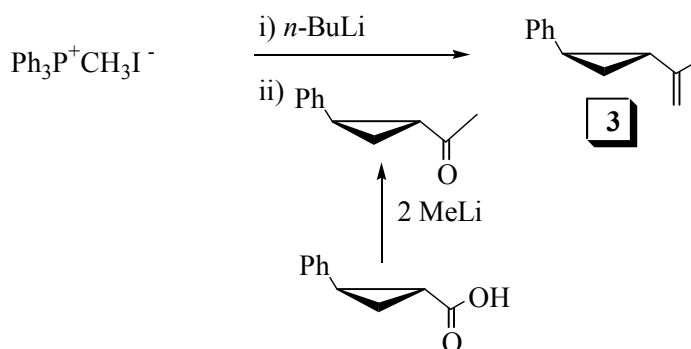
## 2.2) ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΟΥ TCNE ΣΕ ΠΑΡΑΓΟΝΤΟΠΟΙΗΜΕΝΟ 2-ΚΥΚΛΟΠΡΟΠΥΛΟ-1-ΠΡΟΠΕΝΙΟ. ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΜΙΑΣ ΦΑΙΝΥΛΟΜΑΔΑΣ ΣΤΟΝ ΤΡΙΜΕΛΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟ ΣΤΟ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.

Είναι γνωστό ότι το 2-κυκλοπροπυλο-1-προπένιο (πατρικό μόριο για R = H) αντιδρά θερμικά με το TCNE σχηματίζοντας το αντίστοιχο [2+2] κυκλοπροϊόν σε διαλύτη διχλωρομεθανίου, μέσω του αντίστοιχου 1,4-διπολικού ενδιάμεσου (Σχήμα 65).<sup>137β</sup>

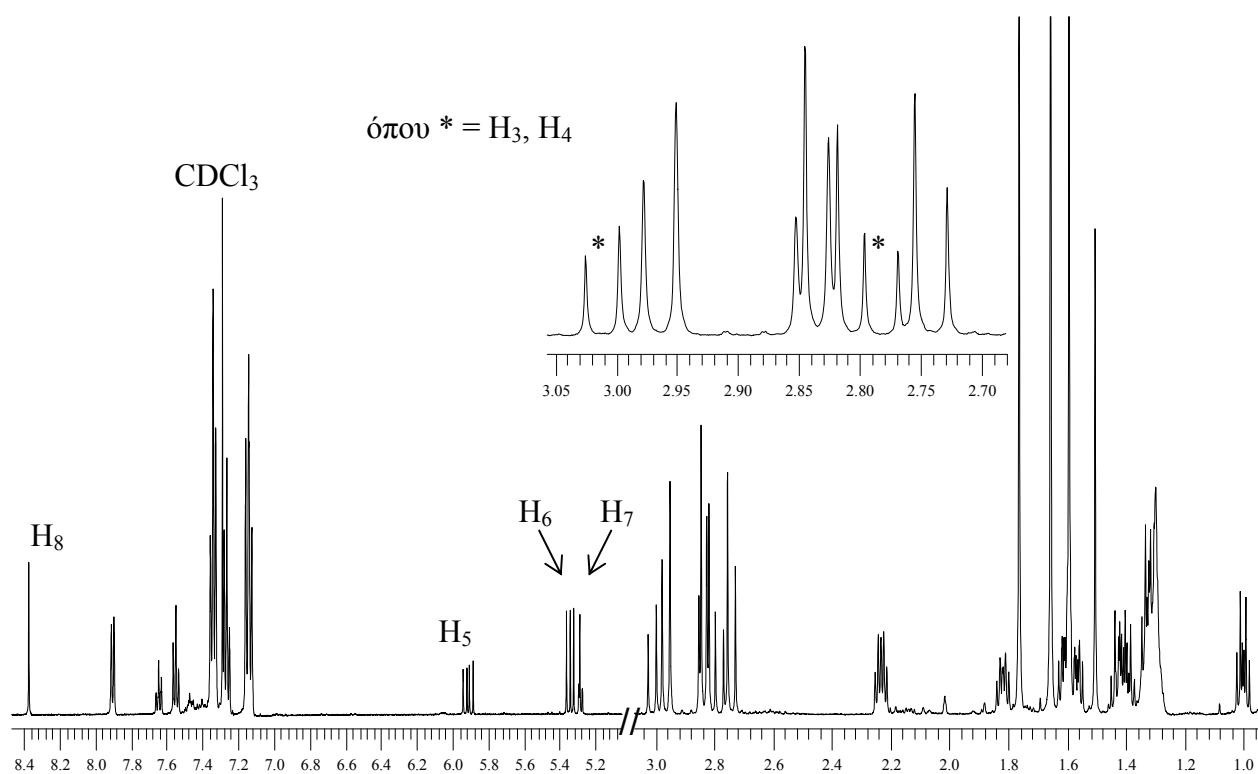
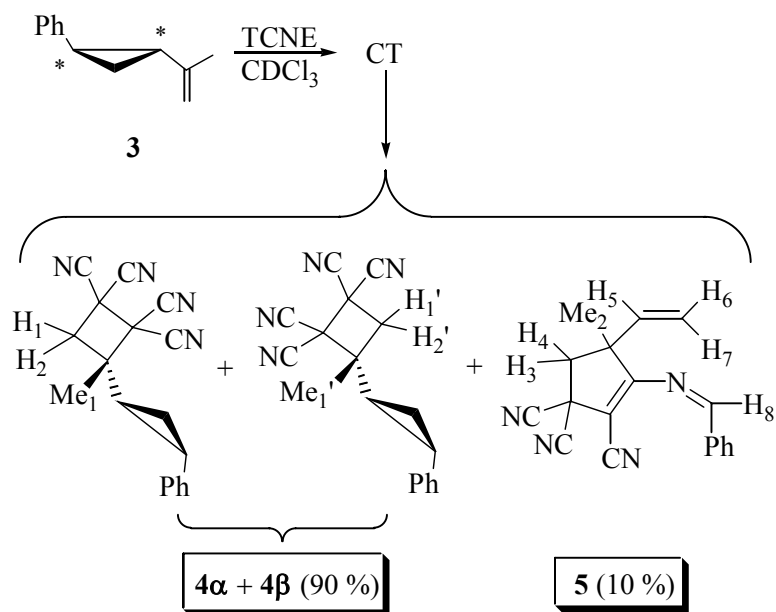


**Σχήμα 65:** Θερμική [2+2] κυκλοπροσθήκη του TCNE στο 2-κυκλοπροπυλο-1-προπένιο.

Αρχικώς, μελετήθηκε πως επιδρά στο μηχανισμό της αντίδρασης η εισαγωγή ενός φαινυλίου (R = Ph) στον τριμελή δακτύλιο του πατρικού μορίου. Γι' αυτό το σκοπό συντέθηκε το 2-(2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-1-προπένιο (**3**) σύμφωνα με την αντίδραση Wittig ανάμεσα στο μεθυλενοτριφαινυλοφωσφονιακό υλίδιο και στη μεθυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνη. Η κετόνη προέκυψε με επίδραση δύο ισοδυνάμων MeLi στο *trans*-2-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικό οξύ (Σχήμα 66).<sup>141</sup>



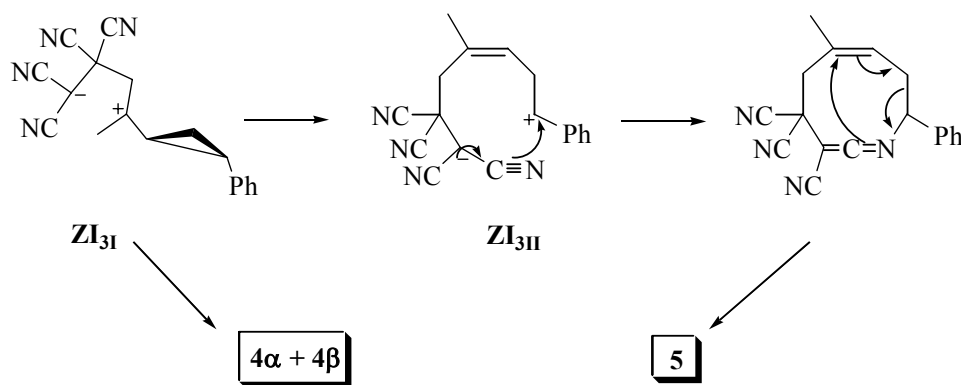
**Σχήμα 66:** Παρασκευή του υποστρώματος **3**.



**Σχήμα 67:** Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο αλκένιο **3** και φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της αντίδρασης.

Το υπόστρωμα **3** αντέδρασε θερμικά με το TCNE σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε διαλύτη CDCl<sub>3</sub>. Αρχικά το διάλυμα του TCNE απέκτησε ροζ χροιά που οφείλεται στο σχηματισμό συμπλόκου μεταφοράς φορτίου και σε μία ημέρα το διάλυμα αποχρωματίστηκε. Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR. Το φάσμα

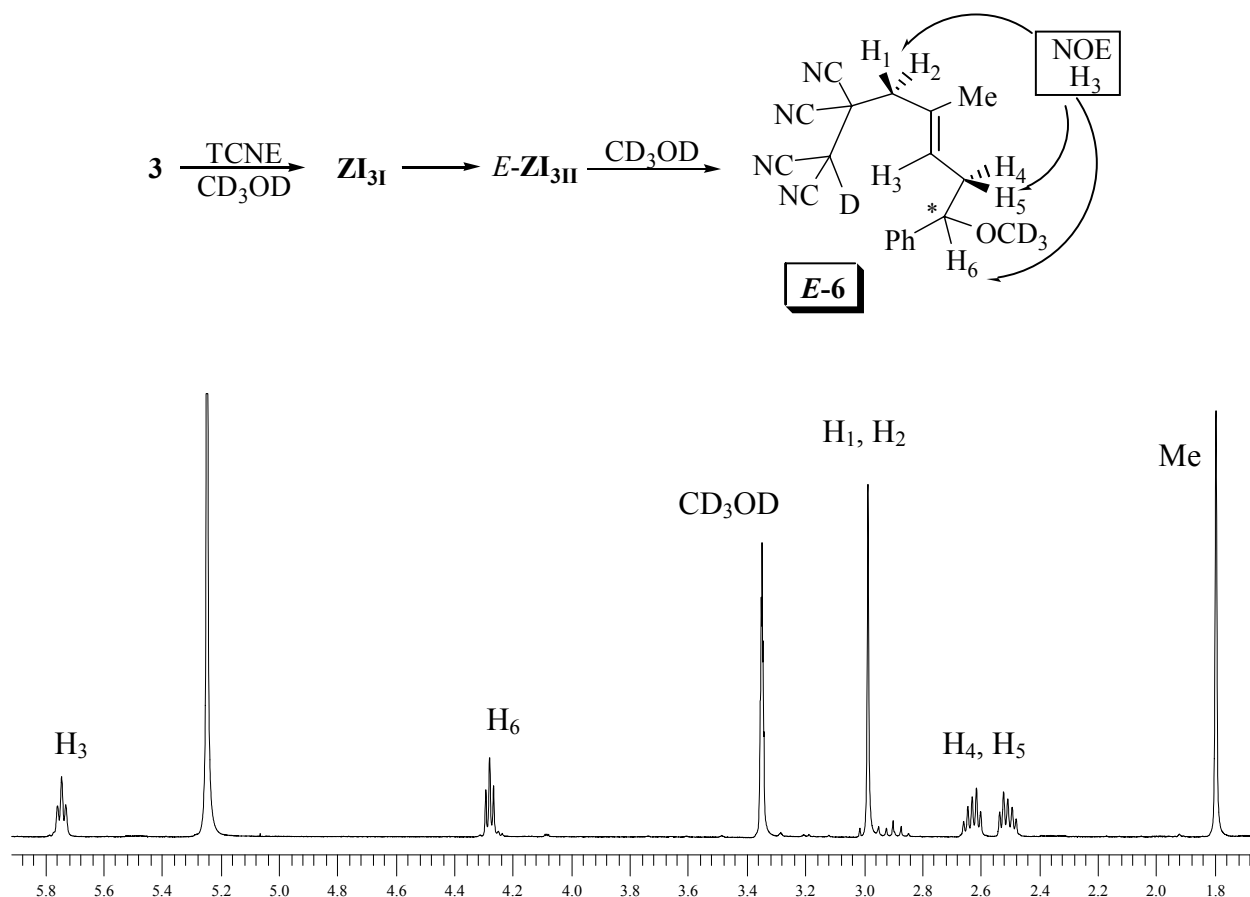
πρωτονίου του μίγματος της αντίδρασης έχει περισσότερο από τέσσερις πολλαπλές απορροφήσεις μεταξύ 0.9 και 2.3 ppm, χαρακτηριστικές κυκλοπροπυλο πρωτονίων. Αυτές οι απορροφήσεις αποδίδονται στα δύο διαστερομερή [2+2] κυκλοπροϊόντα, **4α** και **4β** (Σχήμα 67). Επιπλέον, το πρωτονιακό φάσμα εμφανίζει και ολεφινικά πρωτόνια που αποδίδονται στην ύπαρξη του επαναδιευθετημένου ιμινικού προϊόντος **5**. Το H<sub>5</sub> εμφανίζεται ως διπλή της διπλής στα 5.9 ppm και τα H<sub>7</sub> και H<sub>6</sub> ως διπλές, στα 5.3 και 5.4 ppm αντίστοιχα. Οι τιμές των σταθερών σύζευξης J<sub>H5-H7</sub> = 17.3 Hz και J<sub>H5-H6</sub> = 10.7 Hz είναι τυπικές για *trans* και *cis* στερεοχημεία αντίστοιχα σε διπλό δεσμό. Χαρακτηριστική είναι επίσης η απορρόφηση του ιμινικού πρωτονίου H<sub>8</sub> στα 8.4 ppm. Τα κυκλοβουτανικά πρωτόνια H<sub>1</sub> και H<sub>2</sub> καθώς και τα κυκλοπεντενικά H<sub>3</sub> και H<sub>4</sub> του προϊόντος **5** απορροφούν στην περιοχή 2.7 με 3.1 ppm. Το ιμινικό παράγωγο **5** σχηματίστηκε σε ποσοστό 10% σε σχέση με τα κυκλοβουτανικά παράγωγα.



**Σχήμα 68:** Συναγωνισμός κυκλοποίησης έναντι επαναδιευθέτησης του ενδιάμεσου **ZI<sub>3I</sub>**.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει το σχηματισμό του 1,4-διπολικού ενδιάμεσου **ZI<sub>3I</sub>** (Σχήμα 68). Αυτό το ενδιάμεσο είτε οδηγεί στο σχηματισμό των [2+2] προϊόντων **4α** και **4β**, είτε με επαναδιευθέτηση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος, οδηγεί στο διπολικό ενδιάμεσο **ZI<sub>3II</sub>** με *Z*-στερεοχημεία στον διπλό δεσμό, από το οποίο παράγεται το επαναδιευθετημένο προϊόν. Το διπολικό ενδιάμεσο *Z*-**ZI<sub>3II</sub>** αρχικά κυκλοποιείται στο άζωτο της κυανομάδας, σχηματίζοντας τον εννεαμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο και ακολούθως με επαναδιευθέτηση τύπου Core σχηματίζεται το ιμινικό παράγωγο **5**. Παρόμοια ιμινικά προϊόντα έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία με τα υποκατεστημένα βινυλο-κυκλοπροπάνια που φαίνονται στα Σχήματα 63 και 64. Ο σχηματισμός επαναδιευθετημένων και μη προϊόντων οφείλεται στο γεγονός ότι η κυκλοποίηση του ενδιάμεσου **ZI<sub>3I</sub>** προς τα [2+2] προϊόντα συναγωνίζεται την επαναδιευθέτηση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος προς το επαναδιευθετημένο διπολικό ενδιάμεσο. Ο λόγος των [2+2] προϊόντων **4α** και **4β** προς το

επαναδιευθετημένο **5** αντιστοιχεί στον λόγο κυκλοποίησης προς επαναδιευθέτηση του διπολικού ενδιάμεσου **ZI<sub>3I</sub>**. Συνεπώς, η κυκλοποίηση του **ZI<sub>3I</sub>** είναι εννιά φορές ταχύτερη από την επαναδιευθέτησή του.



**Σχήμα 69:** Αντίδραση παγίδευσης του ενδιάμεσου **ZI<sub>3</sub>** από την  $CD_3OD$  και φάσμα  $^1H-NMR$  του προϊόντος παγίδευσης **E-6**. Το φάσμα διαφοράς NOE δείχνει πως το  $H_3$  γειτονεύει στο χώρο με το βενζυλικό και τα αλλυλικά πρωτόνια.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η παγίδευση του ενδιάμεσου της αντίδρασης του TCNE με το υπόστρωμα **3** στον πολικό διαλύτη  $CD_3OD$ . Σύμφωνα με το φάσμα  $^1H-NMR$  του μίγματος της αντίδρασης παγίδευσης (Σχήμα 69), δε σχηματίστηκε κανένα [2+2] προϊόν διότι απουσιάζουν απορροφήσεις χαρακτηριστικές κυκλοπροπυλο πρωτονίων. Οι απορροφήσεις του πρωτονιακού φάσματος αποδίδονται στο προϊόν παγίδευσης του επαναδιευθετημένου ενδιάμεσου **E-ZI<sub>3II</sub>** από τον πυρηνόφιλο διαλύτη  $CD_3OD$  που οδηγεί στο σχηματισμό του **E-6**. Το φάσμα της ένωσης **E-6** εμφανίζει μια διπλή της διπλής απορρόφηση στα 5.75 ppm για το  $H_3$  που σχάζεται από τα γειτονικά διαστερεοτοπικά πρωτόνια  $H_4$  και  $H_5$ . Το  $H_6$  του ασύμμετρου άνθρακα σχάζεται από τα γειτονικά διαστερεοτοπικά πρωτόνια στα 4.25 ppm. Τα διαστερεοτοπικά πρωτόνια  $H_4$  και  $H_5$

εμφανίζονται στα 2.5 και 2.65 ppm ως πολλαπλές απορροφήσεις ( $J_{H_4-H_5} = 14.6$  Hz και  $J_{H_3-H_4} = J_{H_4-H_6} = 6.7$  Hz). Η στεreoχημεία του διπλό δεσμό του προϊόντος **E-6** προσδιορίστηκε με τη βοήθεια του πειράματος Nuclear Overhauser Effect (NOE). Η απορρόφηση στα 5.75 ppm του ολεφινικού πρωτονίου  $H_3$  ακτινοβολήθηκε προκειμένου να καθοριστεί η *cis*- ή *trans*-διευθέτηση του σε σχέση με το βινυλικό μεθύλιο Me. Στο φάσμα διαφοράς NOE που προέκυψε, παρατηρήθηκε αύξηση των απορροφήσεων των γειτονικών πρωτονίων  $H_6$ ,  $H_5$ ,  $H_4$ ,  $H_2$ ,  $H_1$  και καμία για το Me. Συνεπώς, κατά την παγίδευση του ενδιάμεσου **ZI<sub>3</sub>** από την  $CD_3OD$  σχηματίζεται το *E*-στεreoϊσομερές του **6**.

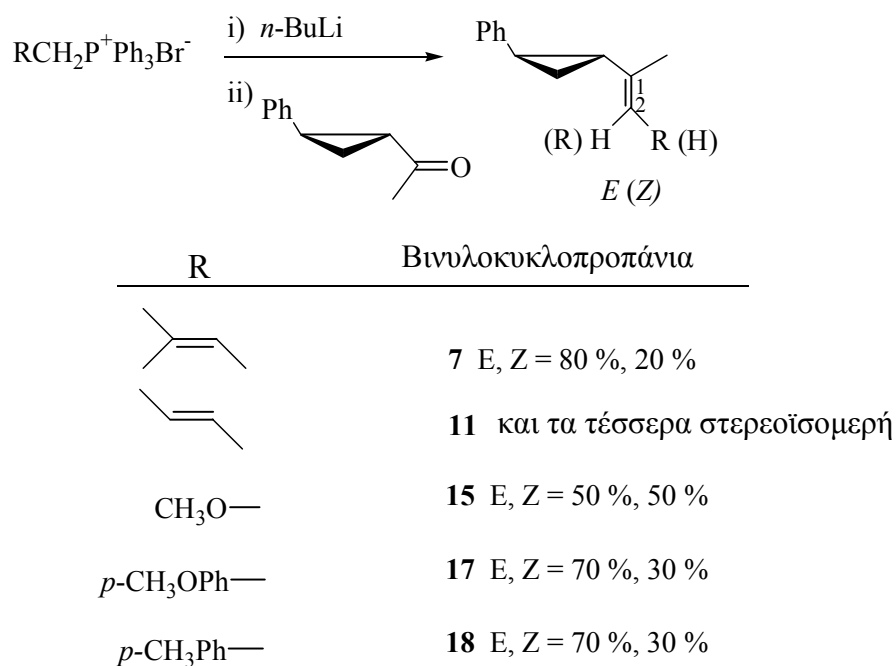
Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει το σχηματισμό του διπολικού ενδιάμεσου **ZI<sub>3I</sub>** το οποίο δεν κυκλοποιείται προς τα [2+2] προϊόντα, αλλά μετατρέπεται μόνο στο επαναδιευθετημένο διπολικό ενδιάμεσο **ZI<sub>3II</sub>** με *E*-στεreoχημεία στον διπλό δεσμό. Στον πολικό διαλύτη της μεθανόλης, το αρχικά σχηματιζόμενο 1,4-διπολικό ενδιάμεσο έχει αρκετό χρόνο ζωής ώστε να μετατραπεί εξ' ολοκλήρου στο επαναδιευθετημένο διπολικό ενδιάμεσο *E*-**ZI<sub>3II</sub>** το οποίο παγιδεύεται.

Είναι γνωστό ότι ο χρόνος ζωής ενός διπολικού ενδιάμεσου σε πολικό διαλύτη είναι μεγαλύτερος απ' ό,τι σ' ένα πιο άπολο διαλύτη. Αυτό το γεγονός επιτρέπει την πλήρη διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου στο 1,4-διπολικό ενδιάμεσο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα<sup>135</sup> αποτελεί η διατήρηση της στεreoχημείας των ενολαιθέρων, *cis*- και *trans*-1-μεθοξυ-1-προπενίων, όταν αντιδράσουν με το TCNE σε άπολους διαλύτες. Η ίδια αντίδραση δε διατηρεί τη στερεοειδικότητα σε πολικούς διαλύτες. Αυτή η διαφορά αποδίδεται στον αυξημένο χρόνο ζωής του διπολικού ενδιάμεσου σε πολικούς διαλύτες. Έτσι, η ελεύθερη περιστροφή γύρω από τον πρώην διπλό δεσμό του υποστρώματος έχει σαν αποτέλεσμα την απώλεια της αρχικής στεreoχημείας.

Συγκρίνοντας τη χημική συμπεριφορά του υποστρώματος **3** μ' αυτή του 2-κυκλοπροπυλο-1-προπενίου (Σχήμα 65), κατά την αντίδρασή τους με το TCNE, συμπεραίνουμε ότι το σχηματιζόμενο 1,4-διπολικό ενδιάμεσο, στην περίπτωση του **3**, έχει σχετικά αρκετό χρόνο ζωής σε  $CDCl_3$ , ώστε η επαναδιευθέτησή του να συναγωνίζεται την κυκλοποίησή του, επιτυγχάνοντας διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου σε ποσοστό 10%. Επίσης, η χημική συμπεριφορά του υποστρώματος **3** μοιάζει μ' αυτή των υποκατεστημένων βινυλοκυκλοπροπανίων στα Σχήματα 63 και 64, κατά την αντίδρασή τους με το TCNE, ως προς το σχηματισμό του ιμινικού παραγώγου. Όταν ο τριμελής δακτύλιος του βινυλοκυκλοπροπανίου (Σχήματα 63 και 64) φέρει ένα διφαινύλιο ή ένα φλουορένιο (σε σχέση με την ομάδα φαινυλίου του υποστρώματος **3**) τότε η επαναδιευθέτηση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος, στο 1,4-διπολικό ενδιάμεσο, επικρατεί. Στην περίπτωση του βινυλοκυκλοπροπανίου **3**, η

επαναδιευθέτηση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος, στο ενδιάμεσο **ZI<sub>31</sub>**, επικρατεί μόνο σε διαλύτη μεθανόλη ενώ σε CDCl<sub>3</sub> συναγωνίζεται την διαδικασία της κυκλοποίησης.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων υποκαταστατών R (Σχήμα 70), κυρίως ηλεκτρονιοδοτικών, στον μεθυλενικό βινυλικό άνθρακα της ένωσης **3**, ώστε να διερευνηθεί περαιτέρω ο μηχανισμός της αντίδρασης προσθήκης βινυλοκυκλοπροπανίων με το TCNE. Οι ηλεκτρονιοδοτικές ομάδες R αυξάνουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διπλού δεσμού C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, μέσω συντονισμού και σταθεροποιούν κατιοντικά κέντρα στον βινυλικό C-2 που δεν ενώνεται με τον τριμελή δακτύλιο. Η μελέτη της ηλεκτρονιακής συνεισφοράς των εν λόγω υποκαταστατών κρίθηκε απαραίτητη διότι στην περίπτωση του μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίου, στη σχηματιζόμενη κατιοντική ρίζα του βινυλοκυκλοπροπανίου, η κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζα επαναδιευθετείται εφόσον ο γειτονικός θετικά φορτισμένος άνθρακας σταθεροποιείται από ηλεκτρονιοδοτικούς υποκαταστάτες. Τα υποστρώματα αυτά παρασκευάστηκαν με την αντίδραση Wittig ανάμεσα στο κατάλληλο υλίδιο και τη μεθυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνη (Σχήμα 70). Η παρασκευή της κετόνης παρουσιάστηκε στο Σχήμα 66.

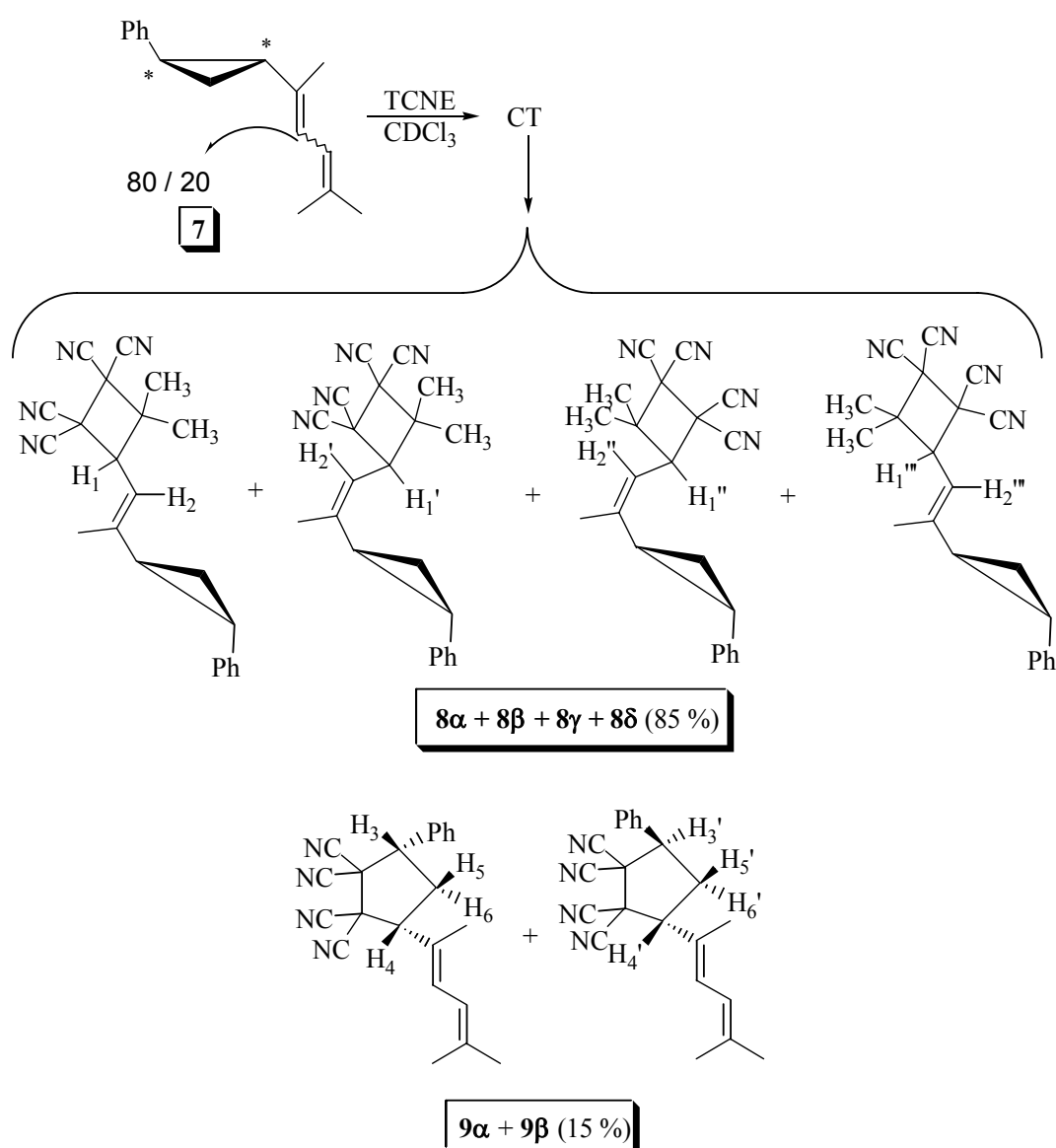


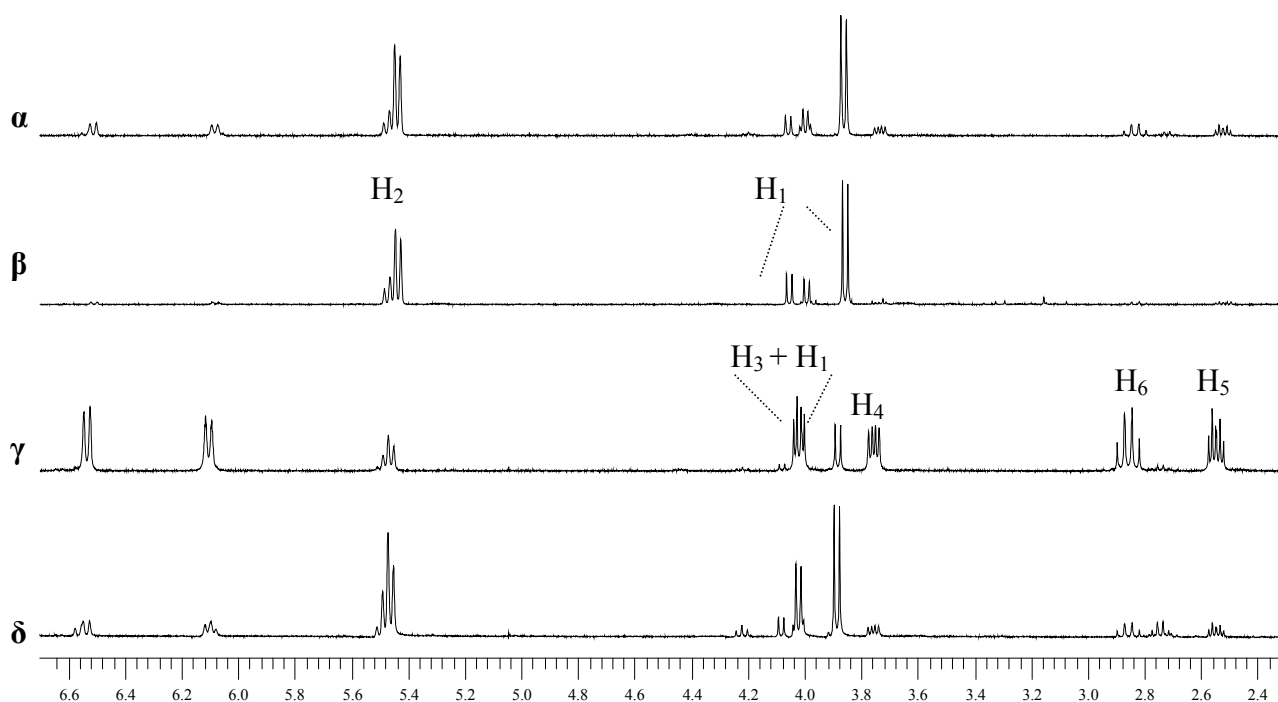
**Σχήμα 70:** Παρασκευή υποκατεστημένων παραγώγων του **3**.



## 2.3) ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΟΥ TCNE ΜΕ ΤΑ ΔΙΕΝΙΑ 7 ΚΑΙ 11

Τα διένια **7** και **11** προκύπτουν από το υπόστρωμα **3** με αντικατάσταση ενός βινυλικού υδρογόνου με μια βινυλομάδα. Ο επιπλέον διπλός δεσμός είναι σε συζυγία με τον ήδη υπάρχον, ενισχύοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διπλού δεσμού που φέρει τον τριμελή δακτύλιο. Επίσης, ο επιπρόσθετος διπλός δεσμός σταθεροποιεί το θετικό φορτίο α) τόσο σε ένα πιθανό διπολικό ενδιάμεσο της αντίδρασης με το TCNE, όσο και β) στην πιθανή κατιοντική ρίζα του διενίου.





**Σχήμα 71:** Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο μίγμα *E-7* και *Z-7* και φάσματα  $^1\text{H-NMR}$ :

**α:** μίγματος προϊόντων προσθήκης του TCNE στο μίγμα *E,Z-7* σε  $\text{CDCl}_3$ .

**β:** κυκλοβουτανικών προϊόντων **8α**, **8β**, **8γ** και **8δ**.

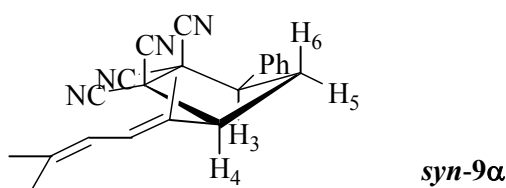
**γ:** μίγματος προϊόντων **8α**, **8β**, **8γ**, **8δ** και **9α**.

**δ:** μίγματος όλων των κυκλοπαραγώγων με αισθητή την παρουσία του **9β**.

Το μίγμα των διενίων *E-7* και *Z-7* αντέδρασε θερμικά με το TCNE σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ , σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αρχικά, το διάλυμα χρωματίστηκε κυανό και αποχρωματίστηκε σε μια ημέρα. Το πρωτονιακό φάσμα του μίγματος της αντίδρασης εμφανίζει απορροφήσεις χαρακτηριστικές κυκλοπροπυλο πρωτονίων στην περιοχή 1.0 με 2.2 ppm, επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό των αντίστοιχων προϊόντων της [2+2] κυκλοπροσθήκης. Μάλιστα επειδή υπάρχουν και τα δύο στερεοϊσομερή *E-7* και *Z-7*, σχηματίζονται και τα τέσσερα πιθανά [2+2] παράγωγα **8α**, **8β**, **8γ** και **8δ**. Στο πρωτονιακό φάσμα (Σχήμα 71, φάσμα α), τα κυκλοβουτανικά πρωτόνια  $\text{H}_1$  απορροφούν στην περιοχή 3.85 με 4.15 ppm ως διπλές (τρεις απορροφήσεις) ενώ τα βινυλικά πρωτόνια  $\text{H}_2$  εμφανίζονται στην περιοχή 5.4 με 5.6 ppm ως διπλές (δύο απορροφήσεις). Επίσης, εμφανίζονται απορροφήσεις επαναδιευθετημένων προϊόντων σε ποσοστό 15% και αποδίδονται στην παρουσία δύο διαστερομερών βινυλοκυκλοπεντανικών παραγώγων, **9α** και **9β**. Για το **9α** (Σχήμα 71, φάσμα γ), τα τριτοταγή πρωτόνια του κυκλοπεντανικού δακτυλίου  $\text{H}_3$  και  $\text{H}_4$  απορροφούν στα 3.76 και 4.02 ppm ως διπλές των διπλών ενώ τα δευτεροταγή πρωτόνια  $\text{H}_5$  και  $\text{H}_6$  απορροφούν στα υψηλότερα πεδία 2.85 και 2.55 ppm ως πολλαπλές.

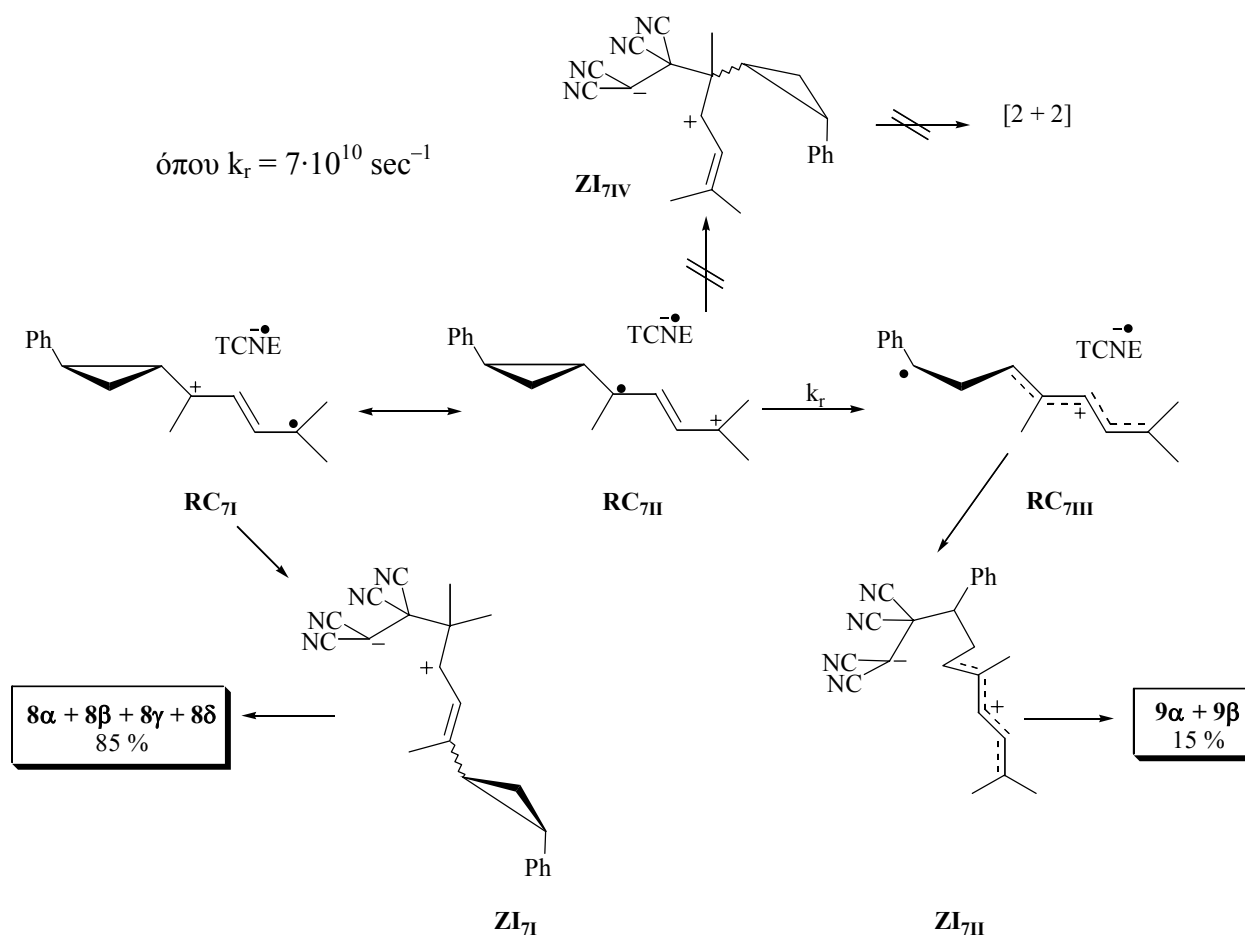
Στο Σχήμα 71 παρουσιάζεται η σύγκριση των πρωτονιακών φασμάτων των προϊόντων κυκλοπροσθήκης **8α**, **8β**, **8γ**, **8δ** και **9α**, **9β** στην περιοχή από 2.3 με 6.7 ppm που περιέχει στα υψηλότερα πεδία τα κυκλοπεντανικά και κυκλοβουτανικά πρωτόνια και στα χαμηλότερα πεδία τα ολεφινικά πρωτόνια. Το φάσμα β αντιστοιχεί στα [2+2] παράγωγα του **8**. Το φάσμα γ περιέχει κυρίως το βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο **9α**. Τέλος, στο φάσμα δ φαίνεται αισθητά το βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο **9β**. Η στερεοχημεία των κυκλοβουτανικών προϊόντων δεν προσδιορίστηκε διότι δεν κρίθηκε απαραίτητο για το σκοπό που πραγματοποιήθηκε το πείραμα.

Η στερεοδομή του προϊόντος **9α** επιλύθηκε με τη βοήθεια πειραμάτων NOE. Οι απορροφήσεις των τεσσάρων κυκλοπεντανικών πρωτονίων ακτινοβολήθηκαν προκειμένου να καθοριστεί η *syn* ή *anti* διευθέτησή τους. Ακτινοβολώντας τη διπλή της διπλής στα 4.02 ppm έχουμε αύξηση των απορροφήσεων των κυκλοπεντανικών πρωτονίων στα 3.76 (H<sub>4</sub>) και 2.55 ppm (H<sub>5</sub>) καθώς και των αρωματικών υδρογόνων. Άρα, η απορρόφηση στα 4.02 ppm αντιστοιχεί στο βενζυλικό κυκλοπεντανικό πρωτόνιο H<sub>3</sub>. Ακτινοβολώντας τη διπλή της διπλής στα 3.76 ppm έχουμε αύξηση των απορροφήσεων των κυκλοπεντανικών πρωτονίων στα 4.02 (H<sub>3</sub>) και 2.55 ppm (H<sub>5</sub>), καθώς και του πλησιέστερου ολεφινικού υδρογόνου. Άρα, η απορρόφηση στα 3.76 ppm αντιστοιχεί στο αλλυλικό κυκλοπεντανικό πρωτόνιο H<sub>4</sub>. Ακτινοβολώντας την πολλαπλή στα 2.55 ppm έχουμε αύξηση των απορροφήσεων των υπόλοιπων κυκλοπεντανικών πρωτονίων (H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub> και H<sub>6</sub>). Τέλος, ακτινοβολώντας την πολλαπλή στα 2.85 ppm έχουμε αύξηση της απορρόφησης του άλλου δευτεροταγούς κυκλοπεντανικού πρωτονίου (H<sub>5</sub>), του πλησιέστερου ολεφινικού πρωτονίου, καθώς και των αρωματικών υδρογόνων. Με βάση τα φάσματα διαφοράς NOE, προκύπτει ότι οι απορροφήσεις στα 4.02, 3.76 και 2.55 ppm γειτονεύουν στο χώρο και αντιστοιχούν στα πρωτόνια H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub> και H<sub>5</sub>. Η στερεοδομή *syn-9α* συμφωνεί με τα παραπάνω αποτελέσματα και φαίνεται παρακάτω. Προκύπτει ότι, η σταθερά σύζευξης των *syn* πρωτονίων  $J_{syn} = J_{H_3-H_5} = J_{H_5-H_4}$  ισούται με 6.1 Hz ενώ η σταθερά σύζευξης των *anti* πρωτονίων  $J_{anti} = J_{H_3-H_6} = J_{H_6-H_4}$  ισούται με 12.5 Hz. Η τιμή της σταθεράς σύζευξης των *anti* πρωτονίων είναι μεγαλύτερη από αυτήν των *syn* πρωτονίων διότι τα *anti* πρωτόνια H<sub>3</sub> και H<sub>6</sub> καθώς και H<sub>6</sub> και H<sub>4</sub> διευθετούνται στο χώρο υπό γωνία σχεδόν 180°.



Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει αρχικά μεταφορά ηλεκτρονίου από το διένιο **7** στο ηλεκτρονιακά φτωχό TCNE, προς σχηματισμό του αντίστοιχου ζεύγους ριζικών ιόντων. Στο Σχήμα 72 φαίνονται δύο δομές συντονισμού της κατιοντικής ρίζας του **7**. Στην μια από αυτές, το θετικό φορτίο αναπτύσσεται στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα και συμβολίζεται **RC<sub>7I</sub>** ενώ στην άλλη, η ρίζα αναπτύσσεται σ' αυτόν τον άνθρακα και συμβολίζεται **RC<sub>7II</sub>**. Η κατιοντική ρίζα **RC<sub>7I</sub>** οδηγεί στο σχηματισμό του κύριου προϊόντος **8** μέσω του ενδιάμεσου **ZI<sub>7I</sub>**. Στην κατιοντική ρίζα **RC<sub>7II</sub>**, ο τριμελής δακτύλιος διανοίγεται σχηματίζοντας την επαναδιευθετημένη **RC<sub>7III</sub>** που οδηγεί στο σχηματισμό του δευτερεύοντος προϊόντος **9** μέσω του επαναδιευθετημένου ενδιάμεσου **ZI<sub>7II</sub>**.

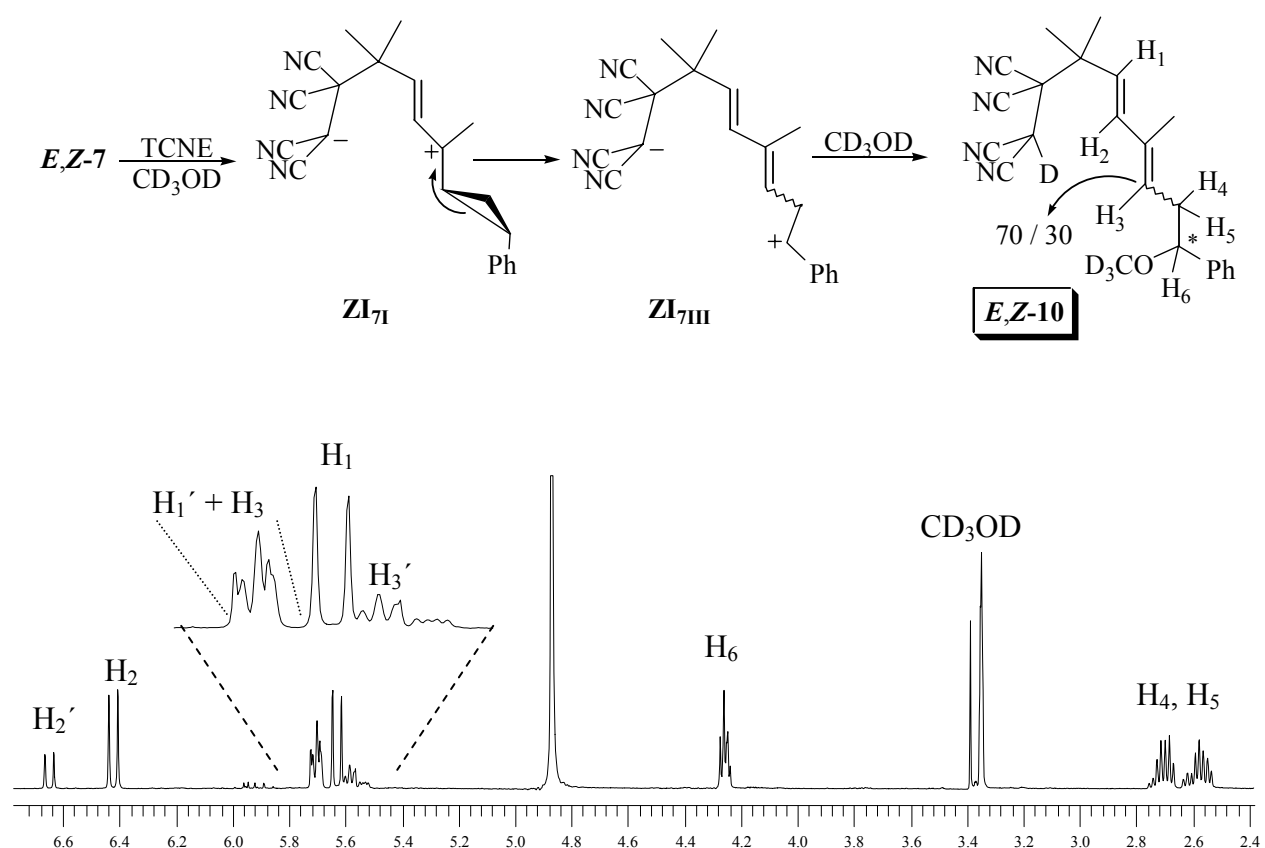
Μετατροπή της κατιοντικής ρίζας **RC<sub>7II</sub>** προς το ενδιάμεσο **ZI<sub>7IV</sub>** δε συνέβη. Το πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει είναι πως η [2+2] κυκλοπροσθήκη του **7** με το TCNE είναι τοποειδική υπέρ του στερεοχημικά λιγότερο παρεμποδισμένου διπλού δεσμού.



**Σχήμα 72:** Προτεινόμενος μηχανισμός κυκλοπροσθήκης του TCNE στο μίγμα των διενίων *E*-**7** και *Z*-**7**.

Στην προκειμένη περίπτωση, η επαναδιευθέτηση πραγματοποιείται στην κατιοντική ρίζα  $\mathbf{RC}_{7II}$  όπου η ρίζα εντοπίζεται στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα και επαναδιευθετείται προς την αντίστοιχη ομοαλλυλική της ρίζα σχηματίζοντας την  $\mathbf{RC}_{7III}$ . Το 15% της κατιοντικής ρίζας  $\mathbf{RC}_{7I}$  επαναδιευθετείται ενώ το υπόλοιπο 85% συζεύγνυται με την ανιοντική ρίζα του TCNE. Συνεπώς, η σύζευξη της  $\mathbf{RC}_{7I}$  είναι 5,6 φορές ταχύτερη από την επαναδιευθέτησή της. Είναι γνωστό ότι η επαναδιευθέτηση της (*trans*-φαινυλοκυκλοπροπυλο)ισοπροπυλο καρβινυλο ρίζας έχει σταθερά  $k_r = 7 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ , τέσσερις φορές μικρότερη από την β-σπάση της αντίστοιχης πρωτοταγούς μεθυλο ρίζας  $\mathbf{U}_4^\bullet$  (Σχήμα 33).<sup>103β</sup> Εάν η  $\mathbf{RC}_{7II}$  επαναδιευθετείται με παρόμοια ταχύτητα, τότε ο χρόνος ζωής του ζεύγους ριζικών ιόντων είναι της τάξεως των 14 psec ( $\tau \approx 1/k_r = 14 \text{ psec}$ ).

Το ενδιάμεσο  $\mathbf{ZI}_{7I}$  (Σχήμα 72) είναι υβρίδιο δύο δομών συντονισμού εκ των οποίων στη μια το θετικό φορτίο αναπτύσσεται στον δευτεροταγή άνθρακα ενώ στην άλλη στο τριτοταγή. Η ύπαρξη της επιπλέον δομής συντονισμού σε σχέση με το ενδιάμεσο  $\mathbf{ZI}_{3I}$  (Σχήμα 68), έχει άμεσο αποτέλεσμα τον μικρότερο εντοπισμό του θετικού φορτίου στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα με αποτέλεσμα το διπολικό ενδιάμεσο  $\mathbf{ZI}_{7I}$  να μην επαναδιευθετείται όπως συνέβη στο ενδιάμεσο  $\mathbf{ZI}_{3I}$ .



**Σχήμα 73:** Αντίδραση παγίδευσης του ενδιάμεσου  $\mathbf{ZI}_7$  κατά την προσθήκη του TCNE στο μίγμα  $E-7$  και  $Z-7$ , και φάσμα  $^1H$ -NMR των προϊόντων παγίδευσης  $E-10$  και  $Z-10$ .

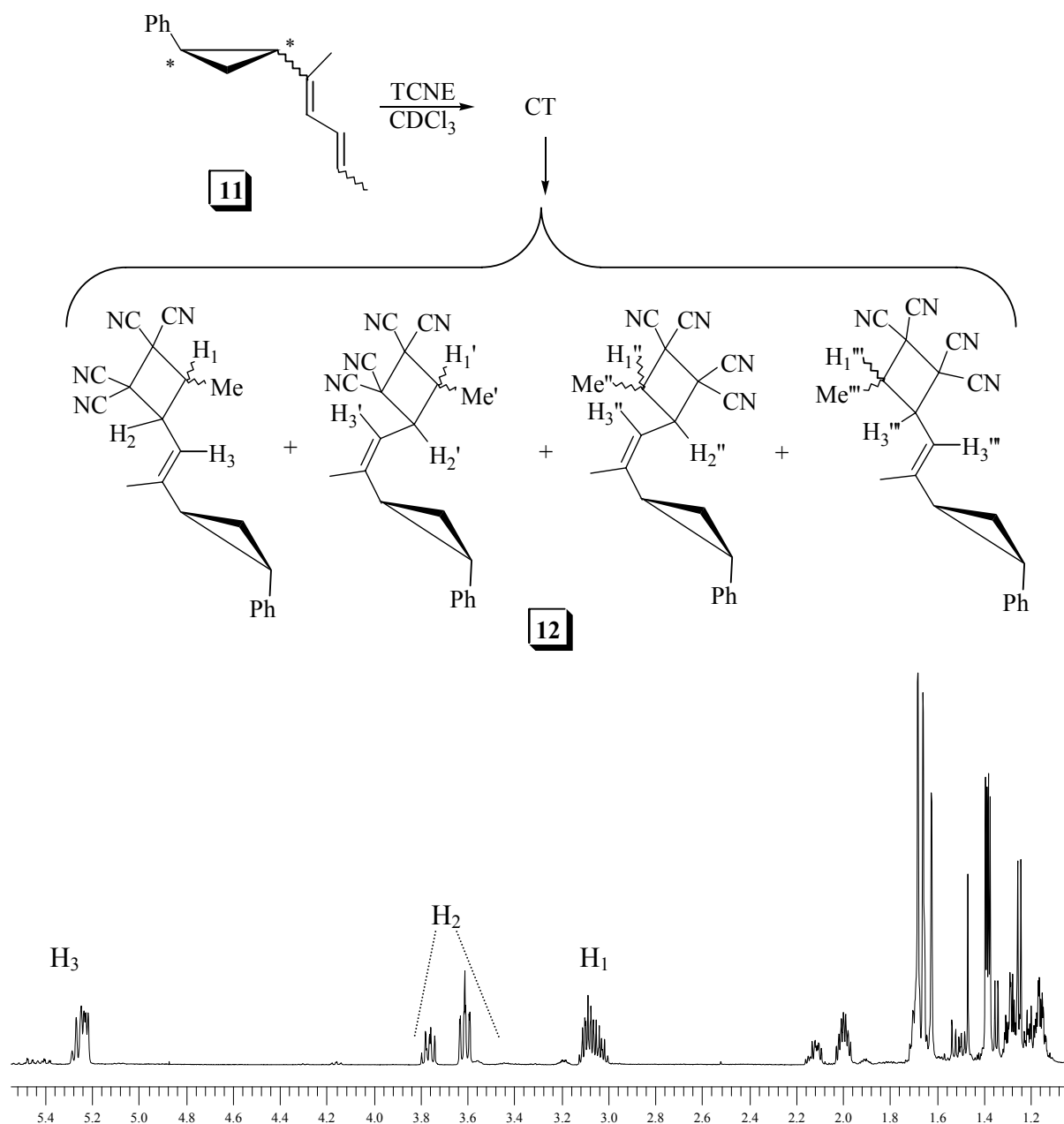
Στη συνέχεια μελετήθηκε η παγίδευση του ενδιάμεσου της αντίδρασης του TCNE με το υπόστρωμα **7** στον πολικό διαλύτη CD<sub>3</sub>OD. Σύμφωνα με το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του μίγματος της αντίδρασης παγίδευσης (Σχήμα 73), δεν σχηματίστηκε κανένα κυκλοβουτανικό προϊόν διότι απουσιάζουν απορροφήσεις χαρακτηριστικές κυκλοπροπυλο πρωτονίων. Οι απορροφήσεις του φάσματος αποδίδονται σε προϊόντα παγίδευσης του επαναδιευθετημένου ενδιάμεσου **ZI<sub>7III</sub>** από τον πυρηνόφιλο διαλύτη CD<sub>3</sub>OD που οδηγεί στο σχηματισμό του μίγματος **E-10** και **Z-10** σε αναλογία 70/30.

Το φάσμα του μίγματος **E-10** και **Z-10** εμφανίζει έξι βινυλικές απορροφήσεις, στην περιοχή 5.5 με 6.7 ppm, τέσσερις διπλές, όλες με J = 15.75 Hz τυπική για *trans*-στεreoχημεία σε διπλό δεσμό, και δύο τριπλές που αντιστοιχούν στα H<sub>1</sub>, H<sub>1</sub>' H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>' και H<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>' των δύο στερεοϊσομερών προϊόντων. Τα πρωτόνια H<sub>3</sub> και H<sub>3</sub>' σχάζονται πολλαπλά από τα γειτονικά διαστεροτοπικά πρωτόνια. Τα πρωτόνια H<sub>6</sub> και H<sub>6</sub>' του ασύμμετρου άνθρακα στα 4.25 ppm σχάζονται πολλαπλά από τα γειτονικά διαστεροτοπικά πρωτόνια. Τα διαστεροτοπικά πρωτόνια H<sub>4</sub>, H<sub>4</sub>' και H<sub>5</sub>, H<sub>5</sub>' απορροφούν στα 2.5 με 2.8 ppm ως πολλαπλές το κάθε ένα. Περαιτέρω στερεοχημική ανάλυση των δύο διαστερομερών προϊόντων *E* και *Z* του **10** δεν πραγματοποιήθηκε.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει το σχηματισμό του ενδιάμεσου **ZI<sub>7I</sub>** που δεν κυκλοποιείται προς τα [2+2] προϊόντα, αλλά μετατρέπεται πλήρως στο επαναδιευθετημένο ενδιάμεσο **ZI<sub>7III</sub>**. Στον πολικό διαλύτη της μεθανόλης, η επαναδιευθέτηση του ενδιάμεσου **ZI<sub>7I</sub>** επιτυγχάνεται πλήρως (γεγονός που δεν συμβαίνει σε διαλύτη CDCl<sub>3</sub>) και δεν συναγωνίζεται καμία άλλη διαδικασία, όπως είναι η κυκλοποίησή ή η παγίδευσή του. Δηλαδή, το ενδιάμεσο **ZI<sub>7I</sub>** έχει αρκετό χρόνο ζωής σε μεθανόλη ώστε το θετικό φορτίο του ενδιάμεσου να εντοπίζεται στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακά του λόγω συντονισμού, προκαλώντας την επαναδιευθέτηση του αντίστοιχου κατιόντος.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η αντίδραση προσθήκης του λιγότερου υποκατεστημένου διενίου **11** στο TCNE. Μίγμα τεσσάρων στερεοϊσομερών του **11** αντέδρασε θερμικά με το TCNE σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε διαλύτη CDCl<sub>3</sub>. Αρχικά, το διάλυμα χρωματίστηκε κυανό και αποχρωματίστηκε σε μια ημέρα. Το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR (Σχήμα 74) του μίγματος της αντίδρασης εμφανίζει χαρακτηριστικές απορροφήσεις [2+2] προϊόντων. Επειδή υπάρχουν και τα τέσσερα στερεοϊσομερή του **11** αναμένεται να σχηματιστούν οκτώ πιθανά κυκλοβουτανικά στερεοϊσομερή του **12**. Τα κυκλοβουτανικά πρωτόνια H<sub>1</sub> απορροφούν στα 3.1 ppm ως πολλαπλές ενώ τα πρωτόνια H<sub>2</sub> εμφανίζονται ως διπλές των διπλών στα 3.6 με 3.76 ppm. Τα βινυλικά πρωτόνια H<sub>3</sub> απορροφούν στα 5.2 με 5.3 ppm και εμφανίζονται σαν

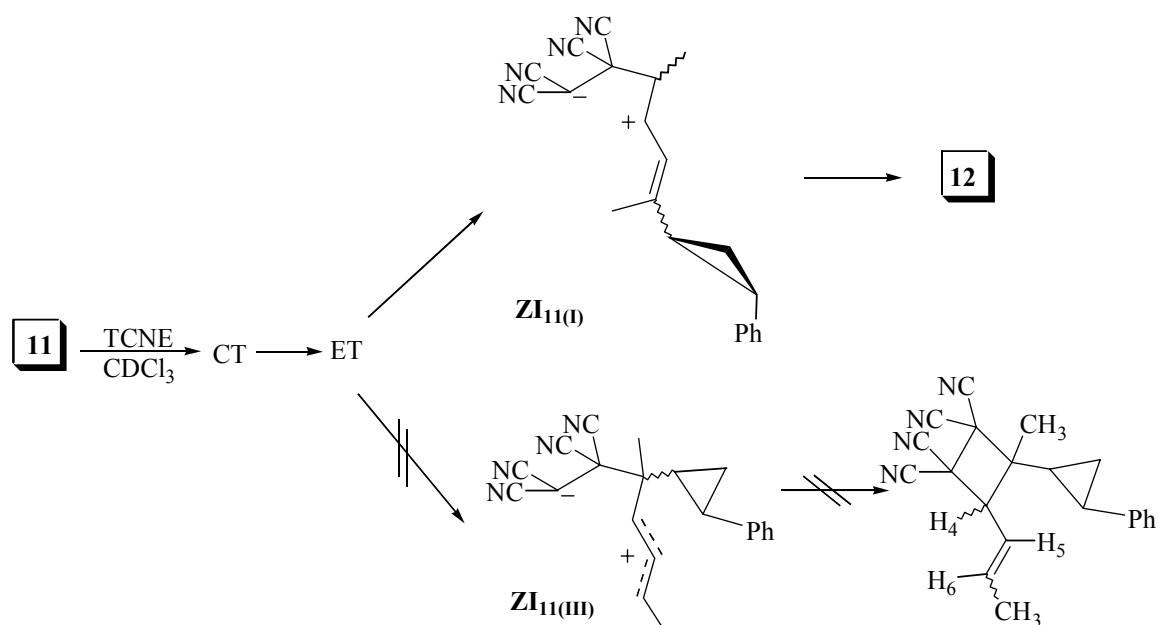
αλληλεπικαλυπτόμενες διπλές. Καμία άλλη απορρόφηση δεν εμφανίζεται στο φάσμα που θα δήλωνε την παρουσία του αντίστοιχου βινυλοκυκλοπεντανικού παραγώγου **13** (Σχήμα 76).



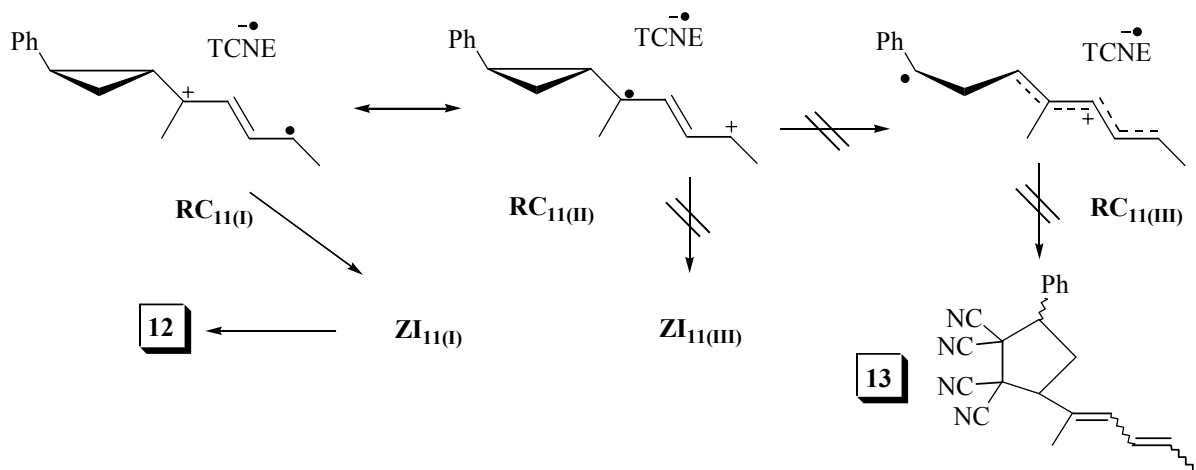
**Σχήμα 74:** Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο μίγμα των διενίων **11** και φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  των προϊόντων κυκλοπροσθήκης **12** σε  $\text{CDCl}_3$ .

Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει το σχηματισμό κυκλοβουτανικών προϊόντων **12** μέσω του ενδιάμεσου  $\text{ZI}_{11(\text{a})}$  και όχι μέσω του ενδιάμεσου  $\text{ZI}_{11(\text{b})}$  όπως φαίνεται στο Σχήμα 75. Το ενδιάμεσο  $\text{ZI}_{11(\text{b})}$  θα οδηγούσε στο σχηματισμό του κυκλοβουτανικού παραγώγου που φαίνεται στο Σχήμα 75 με ένα κυκλοβουτανικό πρωτόνιο  $\text{H}_4$  και δύο βινυλικά  $\text{H}_5$  και  $\text{H}_6$  στο πρωτονιακό φάσμα. Επειδή τα

προϊόντα αυτά δεν παρατηρήθηκαν, η [2+2] κυκλοπροσθήκη του **11** με το TCNE χαρακτηρίζεται τοποειδική καθώς η προσβολή του TCNE πραγματοποιείται μόνο στο στερεοχημικά λιγότερο παρεμποδισμένο διπλό δεσμό. Και σ' αυτή την περίπτωση απουσιάζουν προϊόντα επαναδιευθέτησης του ενδιάμεσου  $ZI_{11}(I)$  διότι η κυκλοποίησή του προς τα κυκλοβουτανικά προϊόντα **12** είναι ταχύτερη της επαναδιευθέτησής του σε διαλύτη χλωροφόρμιο.



**Σχήμα 75:** Προτεινόμενος μηχανισμός κυκλοπροσθήκης του TCNE στο μίγμα διενίων του **11**.



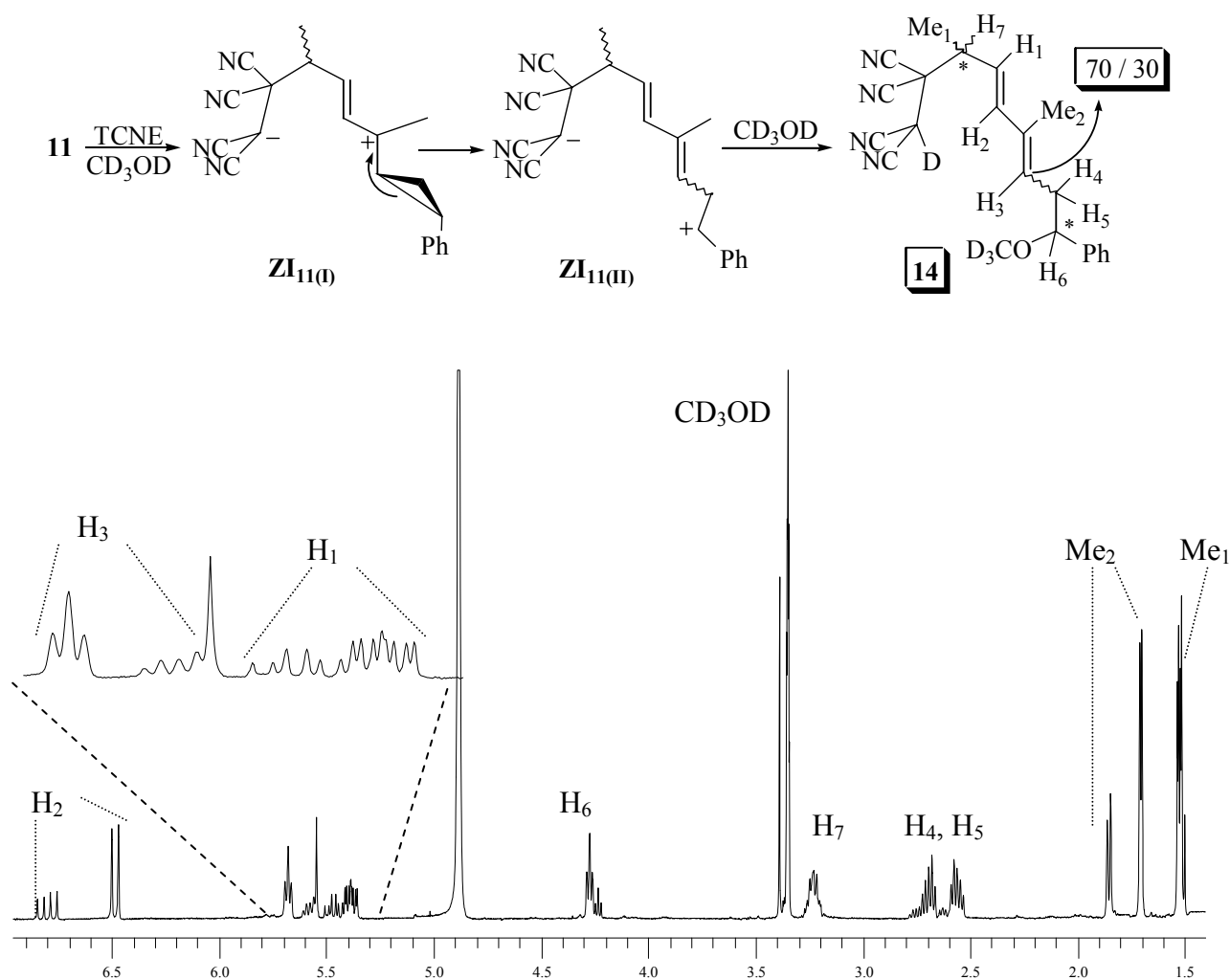
**Σχήμα 76:** Προτεινόμενος μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίου κατά την κυκλοπροσθήκη του TCNE στο μίγμα διενίων του **11**.

Ο μηχανισμός περιλαμβάνει αρχικά μεταφορά ηλεκτρονίου από το υπόστρωμα **11** στο ηλεκτρονιακά φτωχό TCNE προς τον σχηματισμό του αντίστοιχου ζεύγους ριζικών ιόντων. Στο



Σχήμα 76 φαίνονται δύο δομές συντονισμού της κατιοντικής ρίζας του **11**. Στην μια από αυτές, το θετικό φορτίο αναπτύσσεται στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα και συμβολίζεται  $\mathbf{RC}_{11(\alpha)}$  ενώ στην άλλη η ρίζα αναπτύσσεται σ' αυτόν τον άνθρακα και συμβολίζεται  $\mathbf{RC}_{11(\beta)}$ . Η κατιοντική ρίζα  $\mathbf{RC}_{11(\alpha)}$  οδηγεί στο σχηματισμό των κυκλοβουτανικών προϊόντων **12** μέσω του ενδιάμεσου  $\mathbf{ZI}_{11(\alpha)}$  (Σχήμα 76). Λόγω απουσίας κυκλοπεντανικών προϊόντων τύπου **13**, η περίπτωση επαναδιευθέτησης της κατιοντικής ρίζας  $\mathbf{RC}_{11(\alpha)}$  προς τη  $\mathbf{RC}_{11(\beta)}$  φαίνεται λιγότερο πιθανή.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η παγίδευση του ενδιάμεσου της αντίδρασης του TCNE με το μίγμα των διενίων **11** στον πολικό διαλύτη  $\text{CD}_3\text{OD}$  (Σχήμα 77). Το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του μίγματος της αντίδρασης παγίδευσης φανερώνει το σχηματισμό προϊόντων παγίδευσης του επαναδιευθετημένου ενδιάμεσου  $\mathbf{ZI}_{11(\beta)}$  από τον πυρηνόφιλο διαλύτη  $\text{CD}_3\text{OD}$  που οδηγεί στο σχηματισμό μίγματος διαστερομερών παραγώγων του **14**.



**Σχήμα 77:** Αντίδραση παγίδευσης του ενδιάμεσου  $\mathbf{ZI}_{11}$  κατά την προσθήκη του TCNE στο μίγμα διενίων του **11** και φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  των διαστερομερών προϊόντων **14**.

Το φάσμα των ισομερών ενώσεων **14** εμφανίζει στην βινυλική περιοχή τρεις διπλές απορροφήσεις για τα  $H_2$ , όλες με σταθερά σύζευξης 15.35 Hz, γεγονός που υποδηλώνει την *trans*-στεreoχημεία του διυποκατεστημένου διπλού δεσμού. Ο λόγος της διπλής στα 6.5 ppm σε σχέση με τις άλλες δύο στα 6.75 με 6.85 ppm είναι 70/30 και αντιστοιχεί στα δύο στερεοϊσομερή *E* και *Z* του τριυποκατεστημένου διπλού δεσμού. Επίσης, εμφανίζονται τρεις διπλές της διπλής απορροφήσεις, μια στα 5.7 ppm για τα *Z*-ισομερή και δύο στην περιοχή 5.65 με 5.55 ppm και αντιστοιχούν στο  $H_3$  που σχάζεται από τα γειτονικά διαστεροτοπικά πρωτόνια. Οι απορροφήσεις των  $H_1$  απορροφούν στην περιοχή 5.5 με 5.30 ppm ως διπλές των διπλών (τέσσερις απορροφήσεις). Οι απορροφήσεις των  $H_6$  του ασύμμετρου άνθρακα απορροφούν στα 4.25 ppm ως διπλές των διπλών (δύο απορροφήσεις). Οι απορροφήσεις των  $H_7$  του άλλου ασύμμετρου άνθρακα απορροφούν στα 3.22 ppm ως πολλαπλές. Τα διαστεροτοπικά  $H_4$  και  $H_5$  εμφανίζονται στα 2.8 με 2.5 ppm ως πολλαπλές. Στα υψηλά πεδία εμφανίζονται τέσσερις απλές απορροφήσεις για τα βινυλικά μεθύλια  $Me_2$  στα 1.85 (30%, δύο απλές) και 1.7 (70%, δύο απλές) ppm και δύο διπλές απορροφήσεις μερικά επικαλυπτόμενες για τα μεθύλια του ασύμμετρου άνθρακα  $Me_1$  στα 1.53 ppm. Και σ' αυτό το σημείο δεν κρίθηκε σκόπιμο να προσδιοριστεί η στεreoχημεία του τριυποκατεστημένου διπλού δεσμού.

Στον πολικό διαλύτη της μεθανόλης, η επαναδιευθέτηση του ενδιάμεσου  $ZI_{11(a)}$  επιτυγχάνεται πλήρως (γεγονός που δεν συμβαίνει σε  $CDCl_3$ ) και δεν συναγωνίζεται καμία άλλη διαδικασία. Δηλαδή, το ενδιάμεσο  $ZI_{11(a)}$  έχει αρκετό χρόνο ζωής ώστε το θετικό φορτίο του ενδιάμεσου να εντοπίζεται στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα, προκαλώντας την επαναδιευθέτηση του αντίστοιχου κατιόντος.

Η αντικατάσταση ενός βινυλικού υδρογόνου του υποστρώματος **3** με μια βινυλομάδα στα **7** και **11** έχει τις ακόλουθες επιπτώσεις στο μηχανισμό της αντίδρασής τους με το TCNE:

α) Η επαναδιευθέτηση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος των 1,4-διπολικών ενδιάμεσων  $ZI_{7I}$  (Σχήμα 73) και  $ZI_{11(a)}$  (Σχήμα 77) λαμβάνει χώρα σε διαλύτη μεθανόλη επειδή το ενδιάμεσο έχει αρκετό χρόνο ζωής ώστε το θετικό φορτίο να εντοπίζεται, μέσω συντονισμού, στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα. Ωστόσο, σε χλωροφόρμιο, καμία επαναδιευθέτηση των ενδιάμεσων αυτών δεν πραγματοποιείται καθώς η κυκλοποίησή τους προς τα αντίστοιχα κυκλοβουτανικά προϊόντα είναι μια ταχύτερη διαδικασία. Ωστόσο, στην περίπτωση του διπολικού ενδιάμεσου  $ZI_{3I}$  (Σχήμα 68 και 69), το θετικό του φορτίο αναπτύσσεται αποκλειστικά στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα και επαναδιευθετείται, σε μεθανόλη ακόμα και σε χλωροφόρμιο σε ποσοστό 10%.

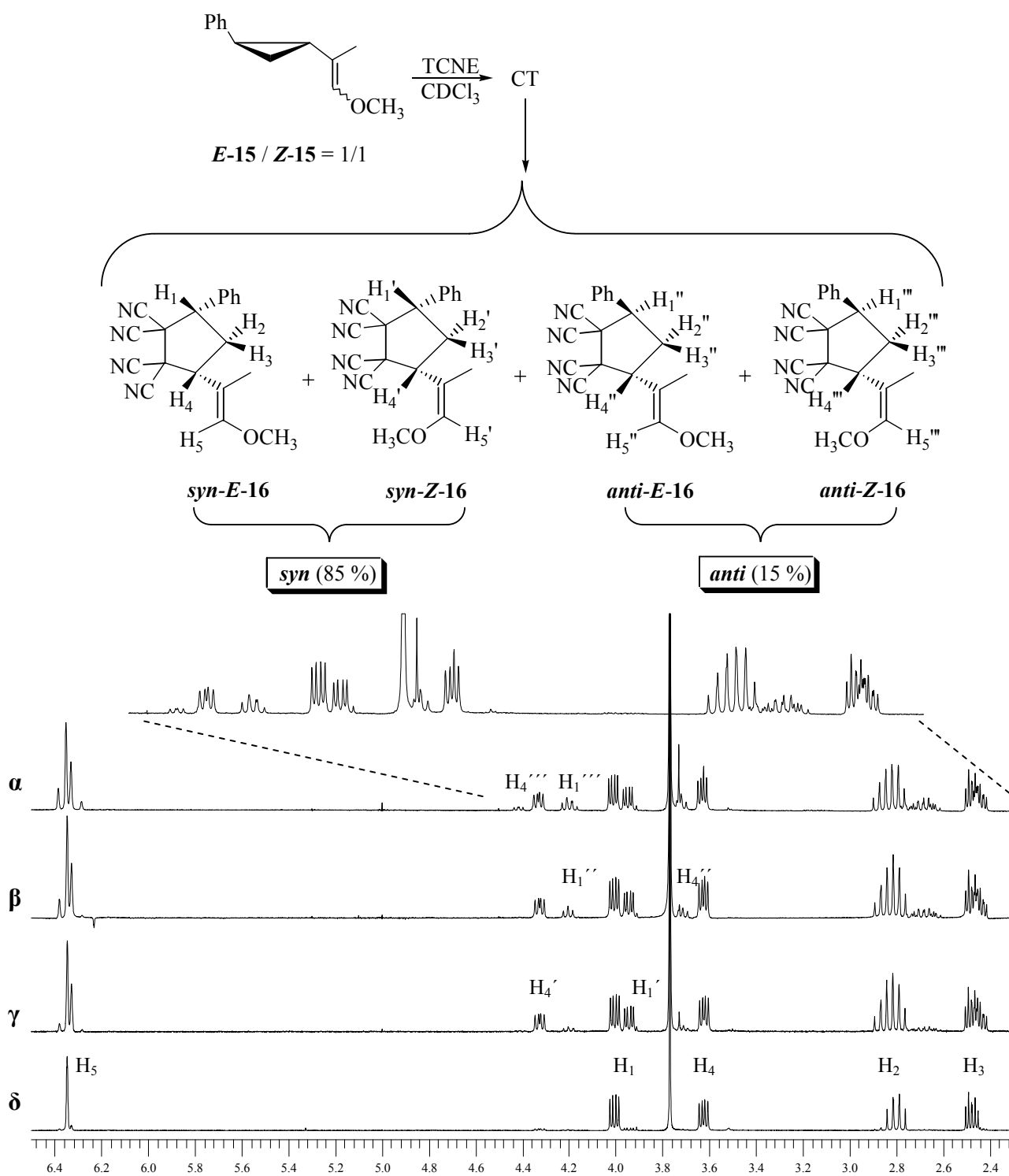
β) Η επιπρόσθετη βινυλομάδα του κυκλοπροπανικού υποστρώματος **7** σε σχέση με το **3**, σε διαλύτη χλωροφόρμιο, σταθεροποιεί ικανοποιητικά το θετικό φορτίο της κατιοντικής ρίζας

**RC<sub>71</sub>** (Σχήμα 72), ώστε η ρίζα να εντοπίζεται στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα και να προλαβαίνει να επαναδιευθετηθεί σε ποσοστό 15%. Παρόμοια διαδικασία δεν συμβαίνει ούτε στην περίπτωση του διενίου **11** (Σχήμα 76) ούτε στην περίπτωση του υποστρώματος **3** (Σχήμα 67).

## 2.4) ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΟΥ TCNE ΣΤΟΝ ΕΝΟΛΑΙΘΕΡΑ **15**

Ο ενολαιθέρας **15** προκύπτει με αντικατάσταση ενός ολεφινικού υδρογόνου με μια ισχυρά ηλεκτρονιοδοτική ομάδα, τη μεθοξυ ομάδα, στο βινυλοκυκλοπροπάνιο **3**. Κατά συνέπεια, η ομάδα OMe σταθεροποιεί αποτελεσματικά κατιοντικά κέντρα στο βινυλικό άνθρακα που δεν ενώνεται με τον τριμελή δακτύλιο με αποτέλεσμα, να προσφέρει μεγάλη σταθερότητα τόσο στο διπολικό ενδιάμεσο της αντίδρασης με το TCNE όσο και στην κατιοντική ρίζα του ενολαιθέρα.

Ισομοριακό μίγμα ενολαιθέρα **15** αντέδρασε θερμικά με το TCNE σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε CDCl<sub>3</sub>. Αρχικά, το διάλυμα χρωματίστηκε κυανό και ακολούθως αποχρωματίστηκε σε τρεις ώρες. Το πρωτονιακό φάσμα του μίγματος της αντίδρασης δεν εμφανίζει καμία απορρόφηση χαρακτηριστική κυκλοπροπυλο πρωτονίων στην περιοχή 1.0 με 2.3 ppm. Από την ανάλυση του πρωτονιακού φάσματος είναι φανερό ότι σχηματίζονται μόνο τα επαναδιευθετημένα βινυλοκυκλοπεντανικά προϊόντα (Σχήμα 78, φάσμα α). Στην βινυλική περιοχή του φάσματος α εμφανίζονται τέσσερις απλές απορροφήσεις που αντιστοιχούν στα ολεφινικά πρωτόνια, γεγονός που φανερώνει το σχηματισμό και των τεσσάρων στερεοϊσομερών **syn-E-16**, **syn-Z-16**, **anti-E-16** και **anti-Z-16**. Η στερεοδομή αυτών των ισομερών επιλύθηκε με πειράματα NOE όπως αναφέρεται παρακάτω. Τα **syn** προϊόντα παράγονται σε μεγαλύτερη αναλογία σε σχέση με τα αντίστοιχα **anti** (**syn/anti** = 85/15). Τα τριτοταγή κυκλοπεντανικά πρωτόνια των **syn** παραγώγων H<sub>1</sub>, H<sub>1</sub>' και H<sub>4</sub>, H<sub>4</sub>' εμφανίζονται ως διπλές των διπλών στην περιοχή 3.6 με 4.5 ppm (Σχήμα 78, φάσμα γ). Τα δευτεροταγή κυκλοπεντανικά πρωτόνια των **syn** παραγώγων H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>' και H<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>' εμφανίζονται ως πολλαπλές στα υψηλότερα πεδία, στην περιοχή 2.4 με 2.9 ppm.



**Σχήμα 78:** Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο ισομοριακό μίγμα *E*-15 και *Z*-15 και φάσματα <sup>1</sup>H-NMR:

**α:** μίγματος αντίδρασης του TCNE στο ισομοριακό μίγμα *E*-15 και *Z*-15 σε CDCl<sub>3</sub>.

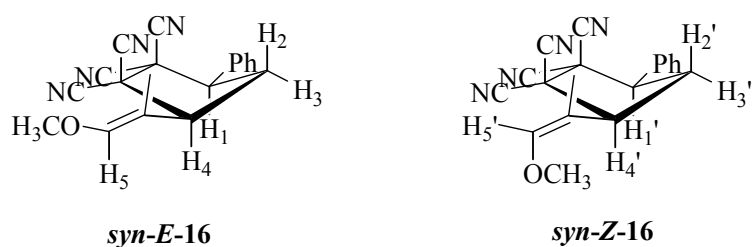
**β:** μίγματος τριών στερεοϊσομερών της ένωσης 16.

**γ:** μίγματος προϊόντων *syn-E*-16 και *syn-Z*-16.

**δ:** του κυριότερου *syn* προϊόντος *syn-E*-16.

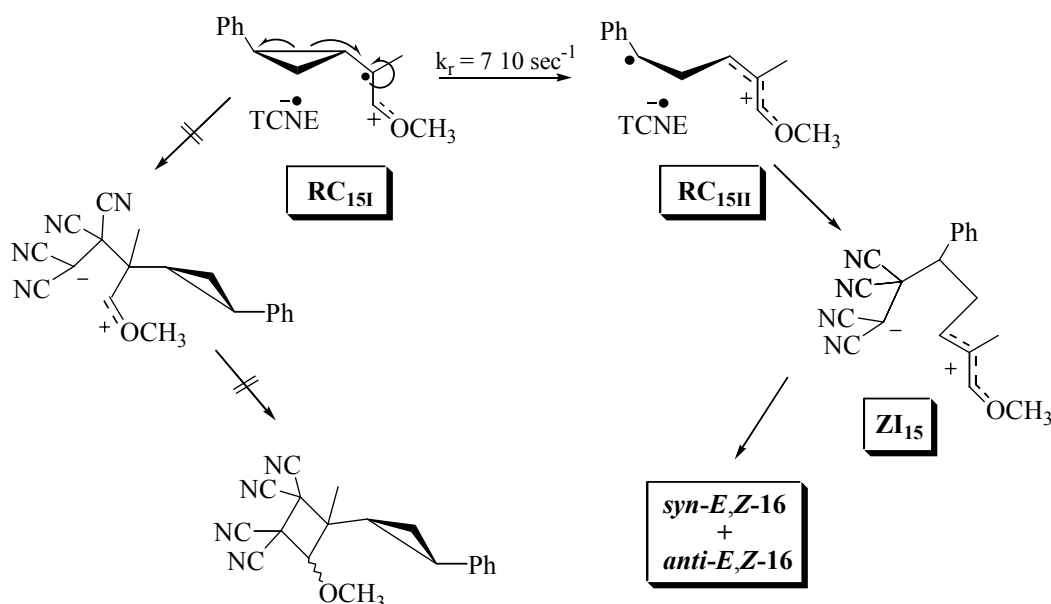
Στο Σχήμα 78 παρουσιάζεται η σύγκριση των πρωτονιακών φασμάτων των τεσσάρων στερεοϊσομερών της ένωσης **16** στην περιοχή από 2.3 με 6.5 ppm που περιέχει στα υψηλότερα πεδία τα κυκλοπεντανικά πρωτόνια και στα χαμηλότερα πεδία τα ολεφινικά πρωτόνια. Το φάσμα β περιέχει τρία από τα τέσσερα παραγόμενα στερεοϊσομερή του **16**, τα δύο *syn* παράγωγα και ένα *anti*. Το φάσμα γ περιέχει τα *E*- και *Z*-στερεοϊσομερή του *syn-16*. Τέλος, στο φάσμα δ παρουσιάζεται το κυριότερο *E*-στερεοϊσομερές, το *syn-E-16*.

Η στερεοδομή των στερεοϊσομερών *syn-E-16* και *syn-Z-16* επιλύθηκε με τη βοήθεια πειραμάτων NOE. Οι απορροφήσεις των κυκλοπεντανικών πρωτονίων των παραγώγων *syn-16* ακτινοβολήθηκαν και βρέθηκε η διευθέτησή τους στο χώρο. Τα φάσματα διαφοράς NOE μοιάζουν μ' αυτά που πάρθηκαν στην περίπτωση του **9a**. Προκύπτει ότι οι απορροφήσεις των H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub> και H<sub>1</sub>' , H<sub>3</sub>' , H<sub>4</sub>' γειτονεύουν στο χώρο. Ακτινοβολώντας τα αρωματικά υδρογόνα παρατηρείται αύξηση όλων των κυκλοπεντανικών βενζυλικών απορροφήσεων (διπλές των διπλών) στα 4.2 ppm για τα H<sub>1</sub>'' και H<sub>1</sub>''' , στα 4 ppm για το H<sub>1</sub> και στα 3.95 ppm για το H<sub>1</sub>'. Για τον καθορισμό της στερεοχημείας του διπλού δεσμού όλων των στερεοϊσομερών του **16** ακτινοβολήθηκαν οι ολεφινικές απορροφήσεις στην περιοχή 6.3 με 6.4 ppm. Παρατηρείται αύξηση των κυκλοπεντανικών αλλυλικών απορροφήσεων στα 3.7 ppm (διπλή της διπλής) του κυριότερου *anti* παραγώγου *anti-E-16* και στα 3.65 ppm (διπλή της διπλής) του κυριότερου *syn* παραγώγου *syn-E-16*. Συμπερασματικά, αντιστοιχούν στα πρωτόνια H<sub>4</sub>'' και H<sub>4</sub> που γειτονεύουν στο χώρο με τα ολεφινικά πρωτόνια H<sub>5</sub>'' και H<sub>5</sub>. Περαιτέρω μελέτη της στερεοδομής των στερεοϊσομερών *anti-E-16* και *anti-Z-16* δεν πραγματοποιήθηκε.



Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει αρχικά μεταφορά ηλεκτρονίου από τον ηλεκτρονιακά πλούσιο ενολαιθέρα **15** στο ηλεκτρονιακά φτωχό TCNE προς τον σχηματισμό του αντίστοιχου ζεύγους ριζικών ιόντων. Στην κατιοντική ρίζα του **RC<sub>15I</sub>** το θετικό φορτίο αναπτύσσεται κυρίως στον άνθρακα που φέρει την ηλεκτρονιοδοτική μεθοξυ ομάδα, ενώ η ρίζα αναπτύσσεται στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα. Έτσι, η κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζα επαναδιευθετείται, σχηματίζοντας την επαναδιευθετημένη **RC<sub>15II</sub>** που οδηγεί στο σχηματισμό των προϊόντων **16** μέσω του επαναδιευθετημένου ενδιάμεσου **ZI<sub>15</sub>**. Η επαναδιευθέτηση της **RC<sub>15I</sub>** είναι ταχύτερη από την σύζευξή της με την ανιοντική ρίζα του

TCNE που θα οδηγούσε στον αντίστοιχο κυκλοβουτανικό παράγωγο μέσω του υποθετικού 1,4-διπολικού ενδιάμεσου. Η διαδικασία της επαναδιευθέτησης της (*trans*-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-ισοπροπυλο καρβινυλο ρίζας προς την αντίστοιχη ομοαλλυλική της έχει σταθερά  $k_r^{25^\circ\text{C}} = 7 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ .<sup>103β</sup> Εάν η **RC<sub>15I</sub>** επαναδιευθετείται με παρόμοια ταχύτητα, τότε εκτιμάται ότι ο χρόνος ζωής του ζεύγους ριζικών ιόντων είναι μεγαλύτερος ή ίσος με 14 psec ( $\tau \geq 1/k_r = 14 \text{ psec}$ ).



**Σχήμα 79:** Προτεινόμενος μηχανισμός κυκλοπροσθήκης του TCNE στο ισομοριακό μίγμα **E-15** και **Z-15**.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η παγίδευση του ενδιάμεσου κατά την αντίδραση του TCNE με το ισομοριακό μίγμα του ενολαιθέρα, **E-15** και **Z-15** στον πολικό διαλύτη  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Από την ανάλυση του πρωτονιακού φάσματος διαπιστώθηκε ότι το διπολικό ενδιάμεσο **ZI<sub>15</sub>** δεν παγιδεύεται αλλά σχηματίζεται το θερμοδυναμικά σταθερότερο βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο **syn-E-16** σε ποσοστό πάνω από 95%. Το φάσμα που προκύπτει ταυτίζεται με το φάσμα δ (Σχήμα 78). Η κυκλοποίηση του ενδιάμεσου **ZI<sub>15</sub>** είναι ταχύτερη από την παγίδευσή του από την μεθανόλη  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Η μελέτη της αντίδρασης προσθήκης του TCNE στον ενολαιθέρα **15** αποδεικνύει, ότι η αντικατάσταση ενός βινυλικού υδρογόνου του υποστρώματος **3** με μια μεθοξυ ομάδα έχει ως αποτέλεσμα την αποτελεσματική σταθεροποίηση του θετικού φορτίου στην κατιοντική ρίζα **RC<sub>15I</sub>**. Έτσι, η ρίζα εντοπίζεται στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα και επαναδιευθετείται, με μοναδικό σχηματιζόμενο προϊόν, το βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο **16**. Σύμφωνα με δημοσιευμένα αποτελέσματα, εκτιμάται ότι η **RC<sub>15I</sub>** έχει χρόνο ζωής μεγαλύτερος ή ίσος με 14

psec. Σε γλωφοφόρμιο, το 1,5-διπολικό ενδιάμεσο **ZI<sub>15</sub>** δεν έχει αρκετό χρόνο ζωής ώστε να υιοθετήσει την κατάλληλη διαμόρφωση και να παράγει μόνο το θερμοδυναμικά σταθερότερο προϊόν, το **syn-E-16**. Αυτό επιτυγχάνεται μόνο στον πολικότερο διαλύτη της μεθανόλης.

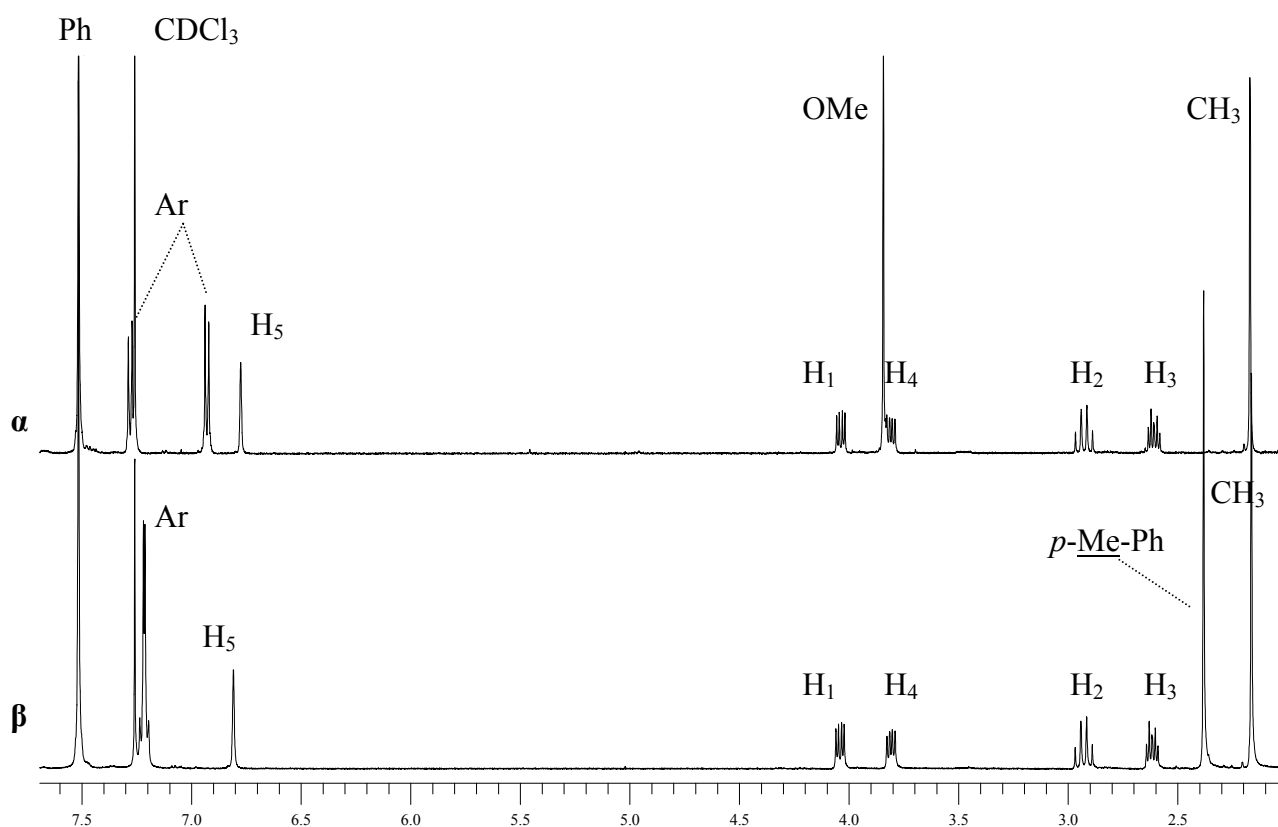
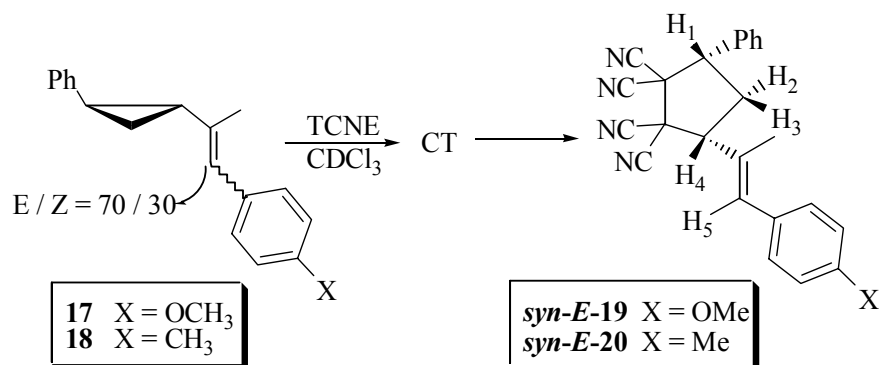
## 2.5) ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΟΥ TCNE ΣΤΑ ΣΤΥΡΕΝΙΑ 17 ΚΑΙ 18

Τα στυρένια **17** και **18** προκύπτουν με αντικατάσταση ενός ολεφινικού υδρογόνου του **3** με τις ηλεκτρονιοδοτικές ομάδες, *p*-μεθοξυφαινυλο και *p*-μεθυλοφαινυλο ομάδες (Σχήμα 70). Και σε αυτές τις περιπτώσεις, οι παραπάνω αρωματικές ομάδες σταθεροποιούν σημαντικά κατιοντικά κέντρα στον βινυλικό άνθρακα που δεν ενώνεται με τον τριμελή δακτύλιο με αποτέλεσμα, να προσφέρουν μεγάλη σταθερότητα τόσο στο διπολικό ενδιάμεσο της αντίδρασης με το TCNE όσο και στην κατιοντική ρίζα της ένωσης.

Τα στυρένια **17** και **18** αντέδρασαν θερμικά με το TCNE σε CDCl<sub>3</sub> σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αρχικά, τα διαλύματα τους χρωματίστηκαν κυανό και πράσινο αντίστοιχα. Το μίγμα της αντίδρασης του **17** αποχρωματίστηκε σε δύο ημέρες ενώ αυτό του **18** σε δέκα ημέρες. Τα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR των παραπάνω μιγμάτων δεν εμφανίζουν καμία χαρακτηριστική απορρόφηση κυκλοπροπυλο πρωτονίων στην περιοχή 2.3 με 1.0 ppm. Από την ανάλυση των πρωτονιακών τους φασμάτων είναι φανερό ότι σχηματίζονται σε ποσοστό μεγαλύτερο από 95% ένα από τα τέσσερα πιθανά βινυλοκυκλοπεντανικά προϊόντα σε κάθε περίπτωση, τα θερμοδυναμικά σταθερότερα **syn-E-19** και **syn-E-20** αντίστοιχα. Διακρίνεται μόνο ένα βενζυλικό πρωτόνιο H<sub>5</sub> στα 6.8 ppm σε κάθε περίπτωση, στα πρωτονιακά τους φάσματα (Σχήμα 80). Τα τριτοταγή κυκλοπεντανικά πρωτόνια H<sub>1</sub> και H<sub>4</sub> εμφανίζονται ως διπλές των διπλών στην περιοχή 3.8 με 4.05 ppm, και στις δύο περιπτώσεις. Τα δευτεροταγή κυκλοπεντανικά πρωτόνια H<sub>2</sub> και H<sub>3</sub> εμφανίζονται ως πολλαπλές στην περιοχή 2.5 με 3.0 ppm και στις δύο περιπτώσεις.

Ένας μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίου από το ηλεκτρονιακά πλούσιο στυρένιο στο ηλεκτρονιακά φτωχό TCNE λαμβάνει χώρα προς το σχηματισμό του αντίστοιχου ζεύγους ριζικών ιόντων. Η αρωματική ομάδα σταθεροποιεί το θετικό φορτίο που αναπτύσσεται στο βενζυλικό άνθρακα της κατιοντικής ρίζας του στυρενίου **RC<sub>I</sub>**. Η ρίζα εντοπίζεται κυρίως στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα και οδηγεί σε επαναδιευθέτηση προς την αντίστοιχη ομοαλλυλική της ρίζα, σχηματίζοντας την επαναδιευθετημένη **RC<sub>II</sub>**. Τα βινυλοκυκλοπεντανικά παράγωγα **syn-E-19** και **syn-E-20** σχηματίζονται μέσω του επαναδιευθετημένου διπολικού ενδιαμέσου **ZI**. Η διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου στην **RC<sub>I</sub>** είναι ταχύτερη από την σύζευξή

της με την ανιοντική ρίζα του TCNE που θα οδηγούσε στο κυκλοβουτανικό παράγωγο. Το στυρένιο **17** αντιδρά ταχύτερα με το TCNE σε σχέση με το **18** διότι η  $\pi$ -μεθοξυφαινυλο ομάδα σταθεροποιεί αποτελεσματικότερα το θετικό φορτίο τόσο στην κατιοντική ρίζα όσο και στο διπολικό ενδιάμεσο σε σχέση με την  $\pi$ -μεθυλοφαινυλο ομάδα.

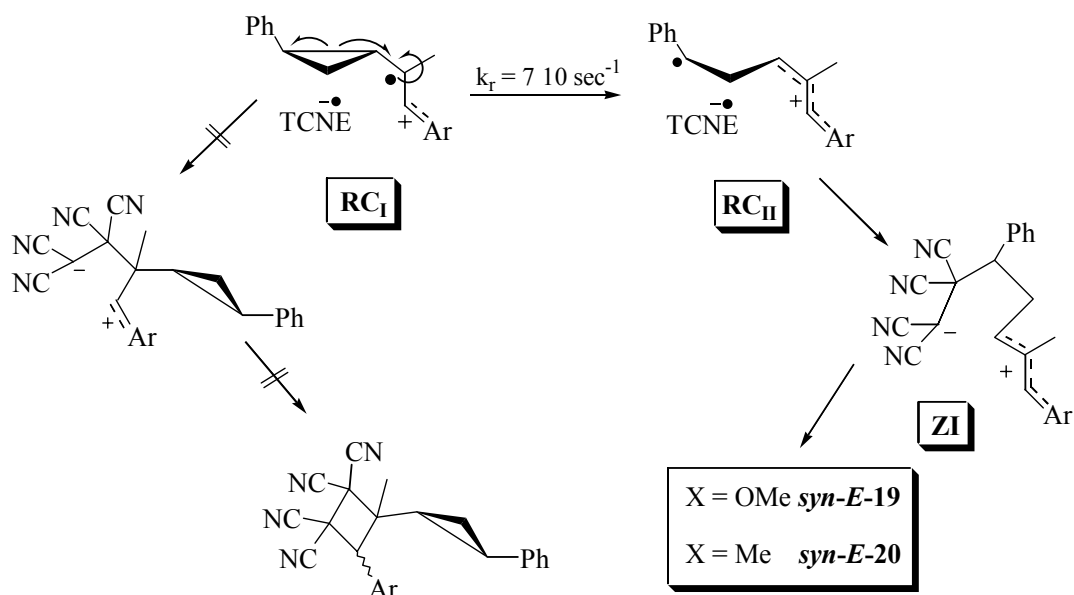


**Σχήμα 80:** Αντίδραση προσθήκης του TCNE στα μίγματα των στυρενίων *E,Z-17* και *E,Z-18* και φάσματα <sup>1</sup>H-NMR:

**α:** προϊόντος κυκλοπροσθήκης του TCNE στο μίγμα *E,Z-17*.

**β:** προϊόντος κυκλοπροσθήκης του TCNE στο μίγμα *E,Z-18*.





**Σχήμα 81:** Προτεινόμενος μηχανισμός κυκλοπροσθήκης του TCNE στα στυρένια **17** και **18**.

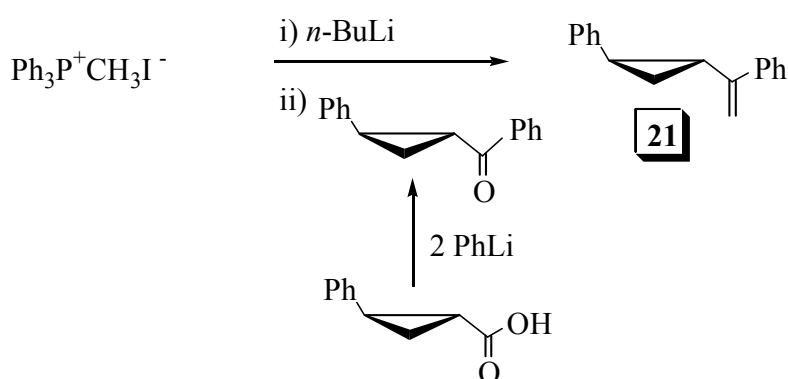
Η μελέτη των αντιδράσεων προσθήκης του TCNE στα στυρένια **17** και **18** αποδεικνύει, ότι η αντικατάσταση ενός βινυλικού υδρογόνου του **3** με τις παραπάνω αρωματικές ομάδες (Σχήμα 70) έχει ως αποτέλεσμα την αποτελεσματική σταθεροποίηση του θετικού φορτίου στην κατιοντική ρίζα **RC<sub>I</sub>**. Έτσι, η ρίζα εντοπίζεται στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα και επαναδιευθετείται, με μοναδικό σχηματιζόμενο προϊόν, τα βινυλοκυκλοπεντανικά παράγωγα *syn-E-19* και *syn-E-20*. Όπως και στην περίπτωση του ενολαιθέρα **15**, έτσι και στα στυρένια **17** και **18** εκτιμάται ότι ο χρόνος ζωής του ζεύγους ριζικών ιόντων, σε κάθε περίπτωση είναι μεγαλύτερος ή ίσος με 14 psec ( $\tau \geq 1/k_r = 14 \text{ psec}$ ), εφόσον είναι γνωστό ότι η διάνοιξη του δακτυλίου έχει σταθερά  $k_r^{25^\circ\text{C}} = 7 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ .

Σε χλωροφόρμιο, η κυκλοπροσθήκη του TCNE στα στυρένια **17** και **18** είναι στερεοειδική σε σχέση με την στερεοχημεία του σχηματιζόμενου πενταμελούς δακτυλίου υπέρ της ανεστραμμένης *syn*-στερεοχημείας. Η αρχική *trans*-στερεοχημεία των υποκαταστατών του τριμελούς δακτυλίου αναστρέφεται στα κυκλοπεντανικά προϊόντα. Η αξιοσημείωτη προτίμηση της *syn* σε σχέση με την *anti* στερεοχημεία στον πενταμελή δακτύλιο των **19** και **20** οφείλεται στα διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα των διαστερομερών μεταβατικών καταστάσεων του τελευταίου σταδίου της αντίδρασης που περιλαμβάνει το κλείσιμο του διπολικού ενδιάμεσου.

## 2.6) ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΟΥ TCNE ΜΕ ΤΟ 1-(*trans*-2'-ΦΑΙΝΥΛΟΚΥΚΛΟΠΡΟΠΥΛΟ)ΣΤΥΡΕΝΙΟ (21)

Η αντικατάσταση του βινυλικού μεθυλίου του αιθυλενίου **3** με μια ομάδα φαινυλίου έγινε ώστε το θετικό φορτίο του 1,4-διπολικού ενδιάμεσου να σταθεροποιείται αποτελεσματικότερα στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο και συγχρόνως βενζυλικό άνθρακα. Συνεπώς το (*trans*-2'-φαινυλο-κυκλοπροπυλο)φαινυλο καρβινυλο κατιόν θα είναι σταθερότερο του (*trans*-2'-φαινυλο-κυκλοπροπυλο)μεθυλο καρβινυλο κατιόντος του ενδιάμεσου **ZI<sub>3I</sub>**. Το αποτέλεσμα πιθανόν να είναι η αύξηση του χρόνου ζωής του βενζυλικού κατιόντος και συνεπώς μείωση του χρόνου επαναδιευθέτησής του. Στην περίπτωση των ανιχνευτών ριζικών ενδιάμεσων, η σταθερά επαναδιευθέτησης της δευτεροταγούς βενζυλικής κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας προς την επίσης βενζυλική ρίζα (**U<sub>3</sub><sup>\*</sup>**, Σχήμα 33) έχει τιμή  $k_r^{25^\circ\text{C}} = 3.6 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$ . Η τιμή αυτή είναι τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη από την επαναδιευθέτηση της δευτεροταγούς αιθυλο κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας προς την δευτεροταγή βενζυλική της ρίζα, όπου  $k_r^{25^\circ\text{C}} = 1 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ . Το ερώτημα που τίθεται είναι εάν θα λάβει χώρα η διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου στο 1,4-διπολικό ενδιάμεσο εφόσον ο χρόνος ζωής του ενδιάμεσου απαιτείται να είναι μεγαλύτερος από αυτό του ενδιάμεσου **ZI<sub>3I</sub>**.

Το υπόστρωμα που προκύπτει μ' αυτή την αντικατάσταση είναι η ένωση **21**. Η παρασκευή του είναι παρόμοια με αυτή της σύνθεσης του **3** με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε η φαινυλο (*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο) κετόνη. Η κετόνη προέκυψε με επίδραση δύο ισοδυνάμων PhLi στο *trans*-2-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικό οξύ.

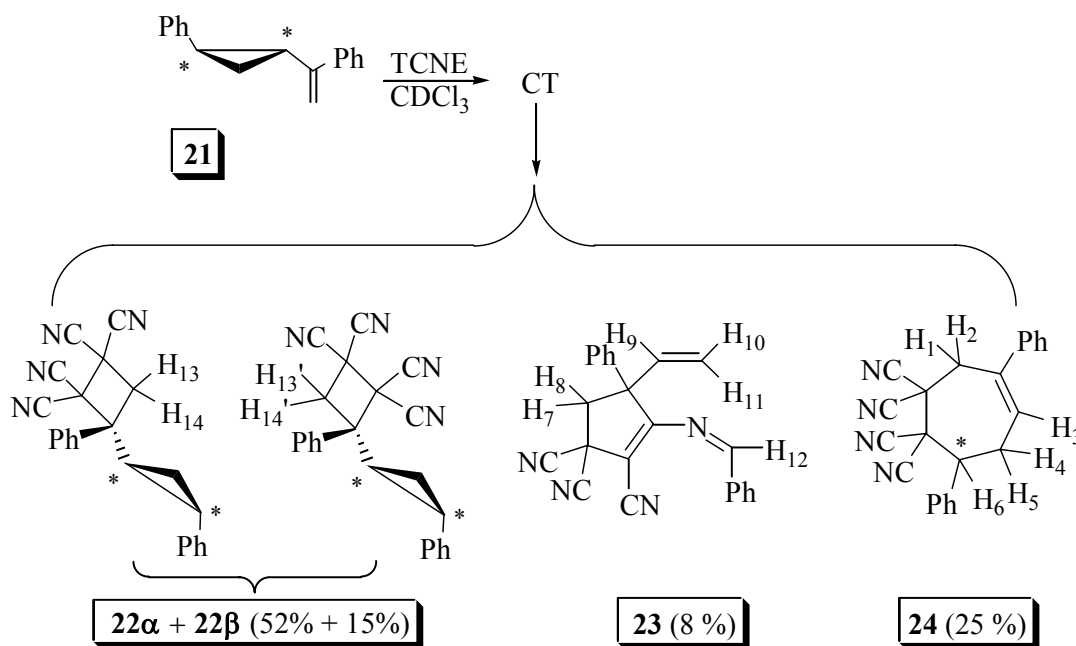


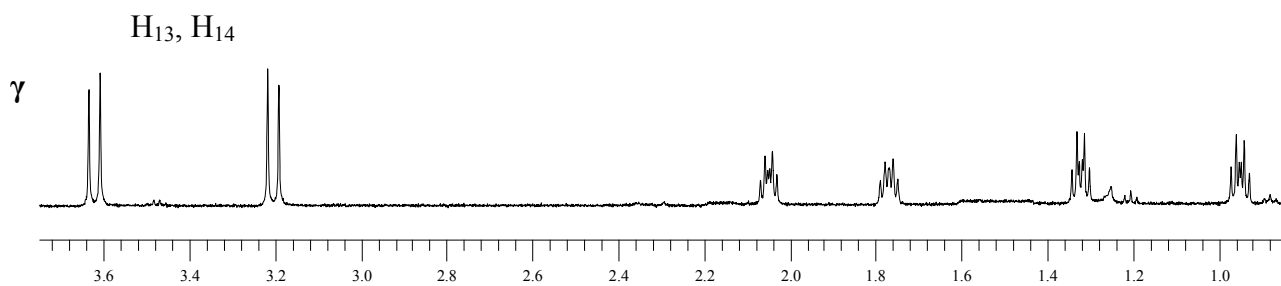
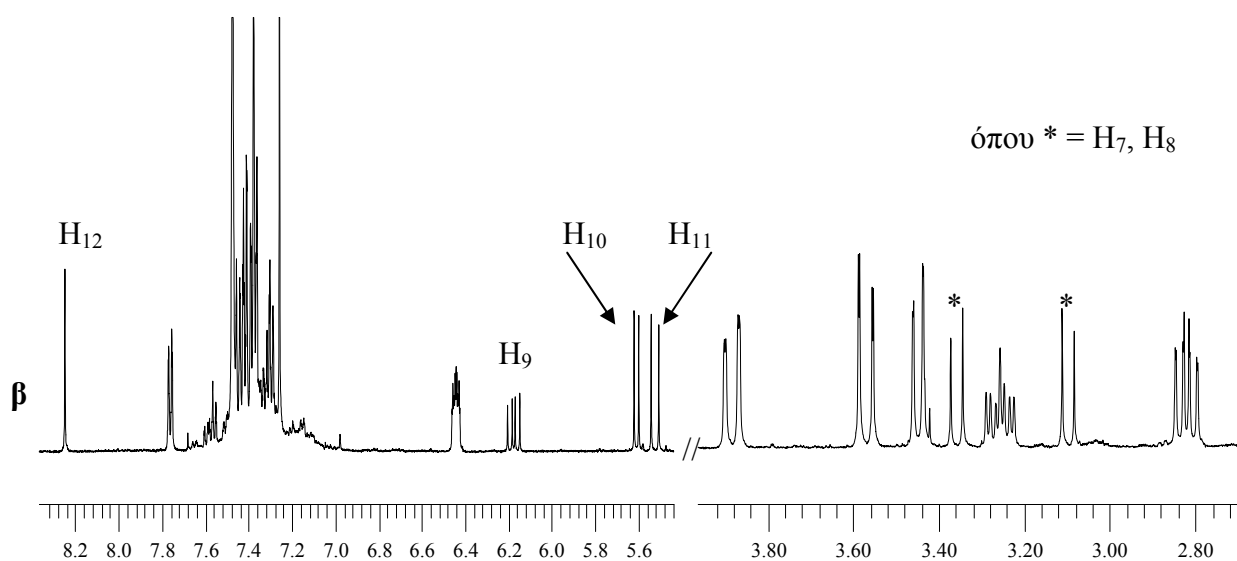
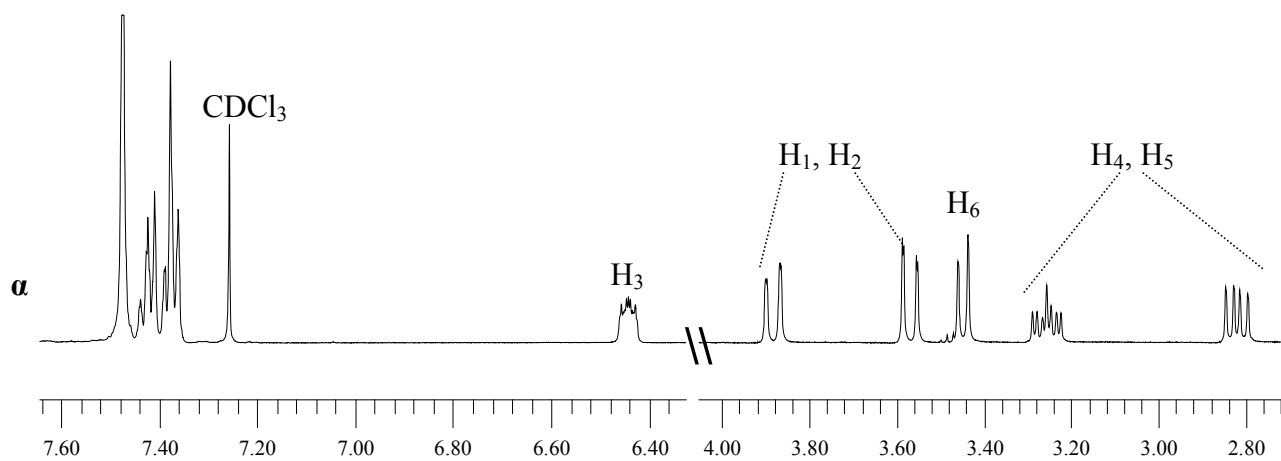
Σχήμα 82: Παρασκευή του στυρενίου **21**.

Το στυρένιο **21** αντέδρασε θερμικά με το TCNE σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε  $\text{CDCl}_3$ . Αρχικά, το διάλυμα χρωματίστηκε κυανό και αποχρωματίστηκε σε μία ημέρα. Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$ . Το φάσμα

πρωτονίου του μίγματος της αντίδρασης έχει πάνω από τέσσερις πολλαπλές απορροφήσεις μεταξύ 0.9 και 2.3 ppm, χαρακτηριστικές κυκλοπροπυλο πρωτονίων. Αυτές οι απορροφήσεις αποδίδονται στην παρουσία δύο [2+2] κυκλοπροϊόντων **22α** και **22β**, που παράγονται σε αναλογία 78/22, και αποτελούν το κύριο προϊόν (67%) της αντίδρασης (Σχήμα 83). Επιπλέον, το φάσμα εμφανίζει και ολεφινικά πρωτόνια που αποδίδονται στα δύο επαναδιευθετημένα προϊόντα **23** και **24**, και αποτελούν το υπόλοιπο 33% των προϊόντων του μίγματος της αντίδρασης. Ο διαχωρισμός των προϊόντων έγινε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διαιθυλαιθέρας:9/1). Πρώτα εκλύονται τα επαναδιευθετημένα προϊόντα και κατόπιν τα κυκλοβουτανικά.

Το πρωτονιακό φάσμα α (Σχήμα 83) αντιστοιχεί σε ένα από τα δύο επαναδιευθετημένα προϊόντα που σχηματίζεται σε ποσοστό 25%, και αποδίδεται στο **24**. Το βινυλικό υδρογόνο που απορροφά στα 6.45 ppm αντιστοιχεί στο H<sub>3</sub> και σχάζεται από τα γειτονικά διαστεροτοπικά δευτεροταγή πρωτόνια H<sub>4</sub> και H<sub>5</sub>. Τα δευτεροταγή διαστεροτοπικά πρωτόνια H<sub>1</sub> και H<sub>2</sub> απορροφούν στην περιοχή 3.9 με 3.55 ppm ως διπλές κορυφές η καθεμία. Το βενζυλικό τριτοταγές πρωτόνιο H<sub>6</sub> απορροφά στα 3.45 ppm και σχάζεται μόνο από ένα από τα δύο διαστεροτοπικά H<sub>5</sub> ή H<sub>4</sub>. Με το άλλο πρωτόνιο δεν σχάζεται διότι διευθετείται κάθετα μ' αυτό, όπου σ' αυτές τις περιπτώσεις η σταθερά σύζευξης είναι μηδέν. Τέλος, τα δευτεροταγή πρωτόνια H<sub>4</sub> και H<sub>5</sub> απορροφούν στην περιοχή 3.3 με 2.75 ppm ως διπλή της διπλής της διπλής η μια, και ως διπλή της διπλής η άλλη.





**Σχήμα 83:** Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο στυρένιο **21** και φάσματα <sup>1</sup>H-NMR:

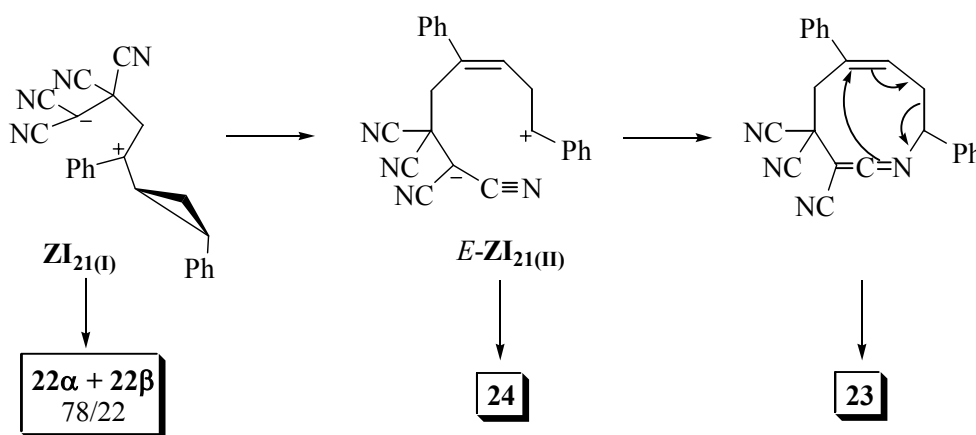
**α)** του επαναδιευθετημένου προϊόντος **24**.

**β)** των επαναδιευθετημένων προϊόντων **23** και **24**.

**γ)** του κύριου κυκλοβουτανικού προϊόντος προσθήκης του **22**.

Στο πρωτονιακό φάσμα β (Σχήμα 83) φαίνεται η παρουσία και του δεύτερου επαναδιευθετημένου παραγώγου που σχηματίζεται σε ποσοστό 8% των προϊόντων προσθήκης, και αποδίδεται στο ιμινικό παράγωγο **23**. Τα ολεφινικά πρωτόνια του **23** απορροφούν στα 6.2 ppm για το H<sub>9</sub> ως διπλή της διπλής, στα 5.63 ppm για το H<sub>10</sub> ως διπλή και στα 5.54 ppm για το H<sub>11</sub> ως διπλή. Οι τιμές των σταθερών σύζευξης J<sub>H9-H11</sub> = 17.5 Hz και J<sub>H9-H10</sub> = 10.7 Hz είναι τυπικές για *trans* και *cis* στερεοχημεία αντίστοιχα σε διπλό δεσμό. Χαρακτηριστική είναι επίσης η απορρόφηση του ιμινικού πρωτονίου H<sub>8</sub> στα 8.27 ppm. Τα δευτεροταγή πρωτόνια H<sub>7</sub> και H<sub>8</sub> του ιμινικού προϊόντος **23** απορροφούν στα 3.37 και 3.1 ppm ως διπλές.

Στο πρωτονιακό φάσμα γ (Σχήμα 83) φαίνεται το κύριο [2+2] προϊόν **22** και εμφανίζει δύο διπλές απορροφήσεις στα 3.2 και 3.63 ppm που αντιστοιχούν στα κυκλοβουτανικά πρωτόνια H<sub>13</sub> και H<sub>14</sub> με τιμή J<sub>gem</sub> = 13.1 Hz. Τα κυκλοπροπυλο πρωτόνια απορροφούν στα υψηλά πεδία ως πολλαπλές.

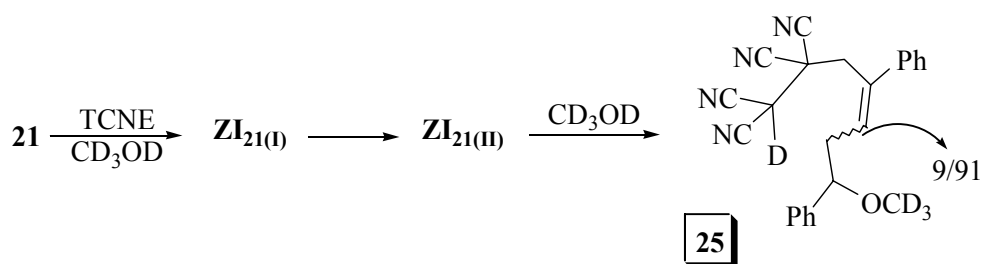


**Σχήμα 84:** Συναγωνισμός κυκλοποίησης έναντι επαναδιευθέτησης του ενδιάμεσου **ZI<sub>21(I)</sub>**.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει το σχηματισμό του 1,4-διπολικού ενδιάμεσου **ZI<sub>21(I)</sub>** (Σχήμα 84). Αυτό το ενδιάμεσο είτε οδηγεί στο σχηματισμό των [2+2] προϊόντων **22α** και **22β**, είτε με επαναδιευθέτηση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος, οδηγεί στο διπολικό ενδιάμεσο **ZI<sub>21(II)</sub>** με *E*-στερεοχημεία στο διπλό δεσμό. Το διπολικό ενδιάμεσο **E-ZI<sub>21(II)</sub>** είτε κυκλοποιείται στο άζωτο της κυανομάδας, σχηματίζοντας τον εννεαμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο που οδηγεί στο ιμινικό παράγωγο **23**, είτε κυκλοποιείται στο καρβανιόν σχηματίζοντας τον επταμελή αλεικυκλικό δακτύλιο **24**. Τα κυκλοβουτανικά προϊόντα σχηματίζονται σε αναλογία 78/22 γεγονός που αποδίδεται στις έντονες στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται κατά την κυκλοποίηση του **ZI<sub>21(I)</sub>**,

λόγω παρουσία του βινυλικού φαινυλίου. Ο λόγος των κυκλοβουτανικών προϊόντων **22a** και **22β** προς τα επαναδιευθετημένα **23** και **24** αντιστοιχεί στο λόγο της κυκλοποίησης προς την επαναδιευθέτηση του διπολικού ενδιάμεσου **ZI<sub>21(I)</sub>**. Συνεπώς, η κυκλοποίηση του **ZI<sub>21(I)</sub>** είναι δύο φορές ταχύτερη από την επαναδιευθέτησή του.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η παγίδευση του ενδιάμεσου της αντίδρασης του TCNE με το στυρένιο **21** στον πολικό διαλύτη CD<sub>3</sub>OD (Σχήμα 85). Το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του μίγματος της αντίδρασης παγίδευσης φανερώνει το σχηματισμό του προϊόντος παγίδευσης του επαναδιευθετημένου ενδιάμεσου **ZI<sub>21(II)</sub>** από τον πυρηνόφιλο διαλύτη CD<sub>3</sub>OD που οδηγεί στο σχηματισμό του **25**.



**Σχήμα 85:** Αντίδραση παγίδευσης του ενδιάμεσου **ZI<sub>21</sub>** κατά την προσθήκη του TCNE στο **21** από τη CD<sub>3</sub>OD.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης παγίδευσης περιλαμβάνει τον αρχικό σχηματισμό του ενδιάμεσου **ZI<sub>21(I)</sub>** που μετατρέπεται πλήρως στο επαναδιευθετημένο ενδιάμεσο **ZI<sub>21(II)</sub>** προτού παγιδευτεί.

Η μελέτη της αντίδρασης προσθήκης του TCNE στο στυρένιο **21** αποδεικνύει, ότι η αντικατάσταση του βινυλικού υδρογόνου του **3** με φαινύλιο στο **21** δεν επιδρά σημαντικά στον μηχανισμό της αντίδρασης. Παρόλο που το κυκλοπροπυλο βενζυλικό καρβινυλο κατιόν του **ZI<sub>21(I)</sub>** (Σχήμα 84) είναι σταθερότερο από το αντίστοιχο κυκλοπροπυλομεθυλο καρβινυλο κατιόν του **ZI<sub>3I</sub>** (Σχήμα 68) και συνεπώς η σταθερά επαναδιευθέτησης  $k_r$  του πρώτου είναι μικρότερη από αυτή του δεύτερου, ο τριμελής δακτύλιος διανοίγεται και σε διαλύτη γλωφοφόρμιο και σε μεθανόλη.

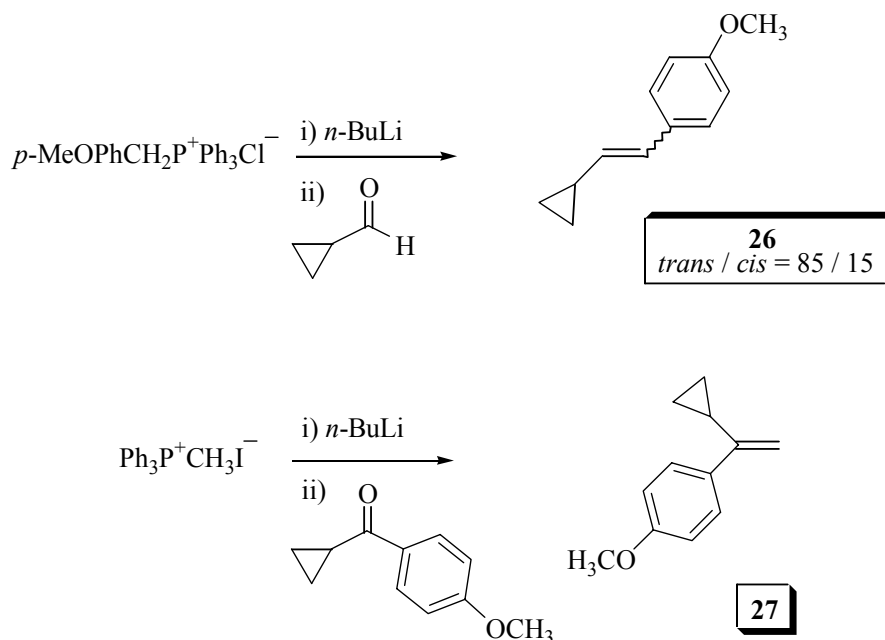
## 2.7) ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΟΥ TCNE ΜΕ ΚΥΚΛΟΠΡΟΠΥΛΟ-*p*-ΜΕΘΟΞΥΦΑΙΝΥΛΟΑΙΘΥΛΕΝΙΑ

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι η διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου πραγματοποιείται σε δύο περιπτώσεις:

A) Στην πρώτη περίπτωση λαμβάνει χώρα στην κατιοντική ρίζα του βινυλοκυκλοπροπανίου όπου η κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζα επαναδιευθετείται. Η διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου ευνοείται όταν το θετικό φορτίο της κατιοντικής ρίζας σταθεροποιείται από μια ηλεκτρονιοδοτική ομάδα.

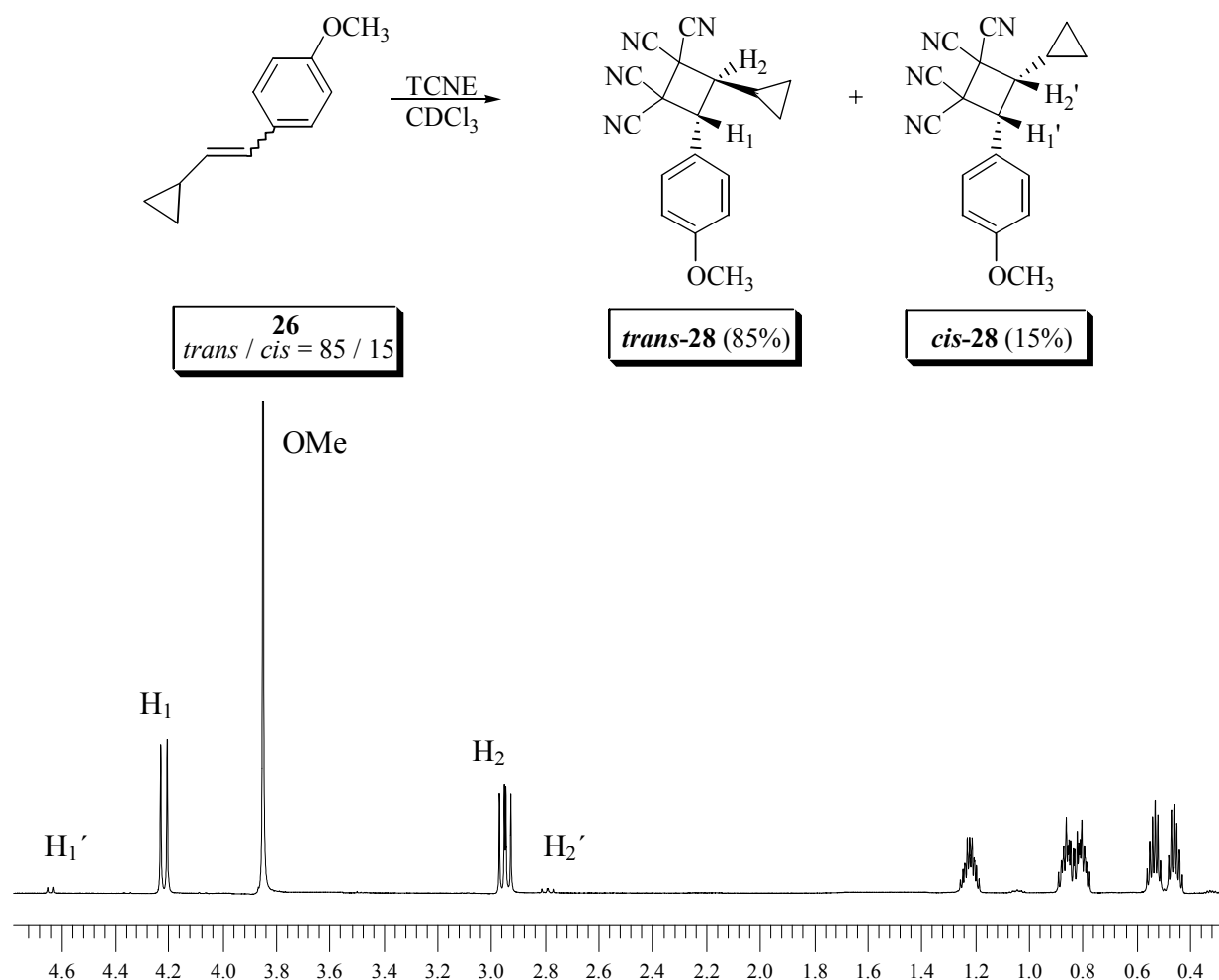
B) Στη δεύτερη περίπτωση λαμβάνει χώρα στο 1,4-διπολικό ενδιάμεσο όπου το κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόν επαναδιευθετείται. Η διάνοιξη του δακτυλίου ευνοείται όταν το θετικό φορτίο του ενδιαμέσου μπορεί να εντοπιστεί στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα και εφόσον το επιτρέψει ο χρόνος ζωής του ενδιαμέσου.

Έχοντας όλα τα παραπάνω υπόψη, ακολούθησε η μελέτη της αντίδραση προσθήκης του TCNE σε κυκλοπροπυλο *p*-μεθοξυστυρένια. Αυτά τα υποστρώματα διαφέρουν από τα στυρένια **17**, **18** και **21** στο ότι δε διαθέτουν φαινυλομάδα στον τριμελή δακτύλιο. Οπότε το βασικό ερώτημα σ' αυτή την περίπτωση είναι εάν λάβει χώρα η διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου.



Σχήμα 86: Πορεία σύνθεσης των υποστρωμάτων **26** και **27**.

Η σύνθεση των κυκλοπροπυλο-*p*-μεθοξυστυρενίων πραγματοποιήθηκε με την αντίδραση Wittig. Το στυρένιο **26** με στερεοχημεία 85% *trans* και 15% *cis* προέκυψε με πυρηνόφιλη προσβολή του *p*-μεθοξυβενζυλοτριφαινυλοφωσφονιακού υλιδίου στην κυκλοπροπανο-καρβαλδεύδη. Το στυρένιο **27** προέκυψε με πυρηνόφιλη προσβολή του μεθυλενοτριφαινυλοφωσφονιακού υλιδίου στην κυκλοπροπυλο *p*-μεθοξυφαινυλο κετόνη (Σχήμα 86).



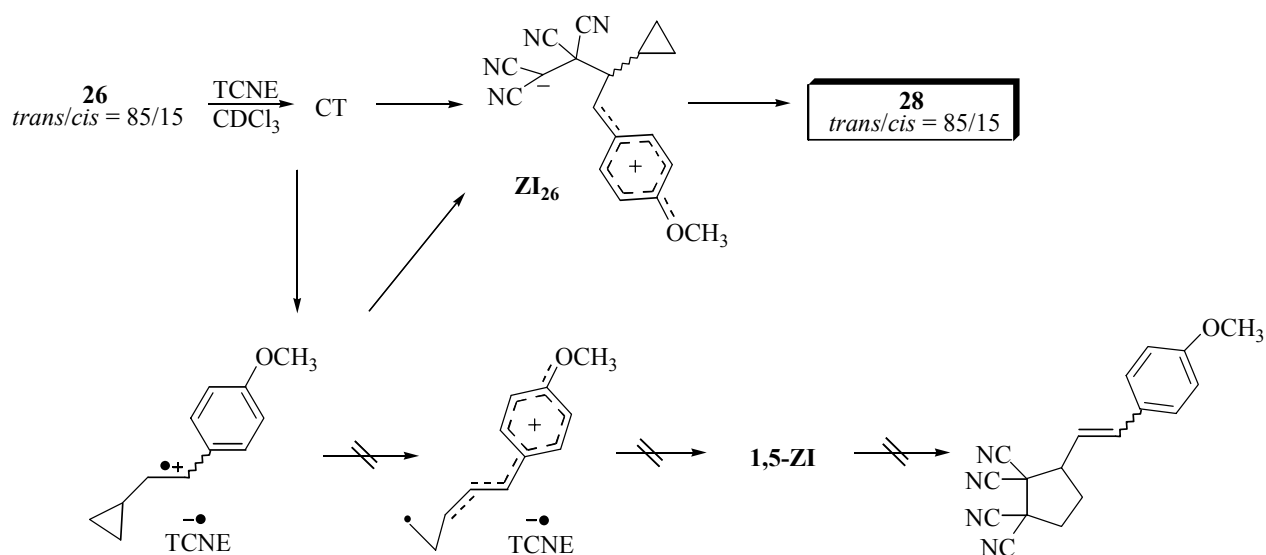
**Σχήμα 87:** Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο μίγμα *trans*-**26** και *cis*-**26** και φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του *trans*-**28** κυκλοβουτανικού προϊόντος σε CDCl<sub>3</sub>.

Μίγμα στυρενίου *trans*-**26** και *cis*-**26** αντέδρασε θερμικά με το TCNE σε CDCl<sub>3</sub>, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αρχικά, το διάλυμα χρωματίστηκε κυανό και αποχρωματίστηκε πλήρως σε δύο εβδομάδες. Από την ανάλυση του πρωτονιακού φάσματος είναι φανερό ότι σχηματίστηκε μόνο το αντίστοιχο κυκλοβουτανικό προϊόν. Η πορεία της αντίδρασης παρακολούθηθηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR και προέκυψε ότι το *trans*-στερεοϊσομερές του **26** καταναλώνεται σε πέντε ημέρες ενώ το *cis* σε δύο εβδομάδες. Η κυκλοπροσθήκη είναι



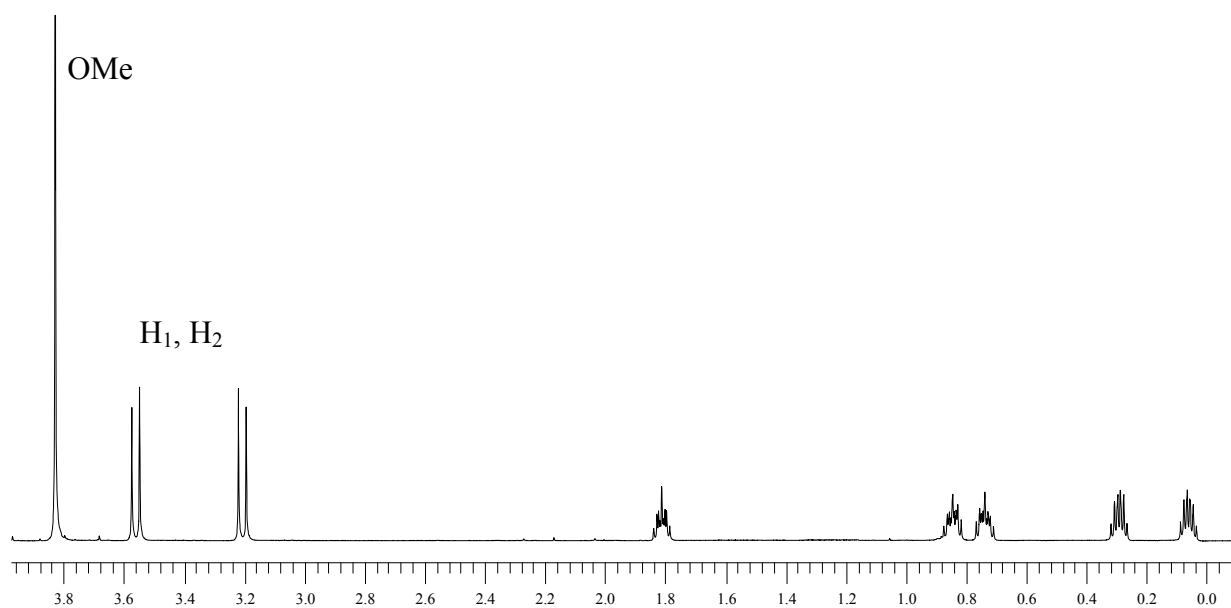
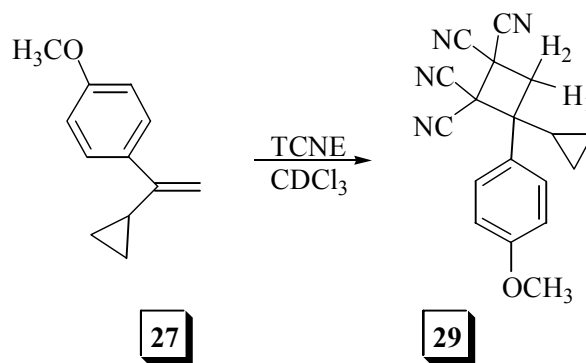
στερεοειδική καθώς η στεreoχημεία του αντιδρώντος διατηρείται στα προϊόντα. Τα βενζυλικά κυκλοβουτανικά πρωτόνια H<sub>1</sub> και H<sub>1</sub>' απορροφούν στα 4.23 και 4.64 ppm αντίστοιχα ως διπλές. Τα κυκλοβουτανικά πρωτόνια H<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>' απορροφούν στα 2.95 και 2.8 ppm αντίστοιχα ως διπλές των διπλών.

Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει το σχηματισμό των κυκλοβουτανικών προϊόντων *trans*-**28** και *cis*-**28** μέσω του ενδιάμεσου **ZI**<sub>26</sub>, όπου το θετικό φορτίο σταθεροποιείται από τον αρωματικό δακτύλιο. Επειδή η κυκλοπροσθήκη είναι στερεοειδική, συμπεραίνεται ότι η αρυλομάδα δεν περιστρέφεται ταχέως γύρω από τον πρώην διπλό δεσμό στο ενδιάμεσο **ZI**<sub>26</sub> και ότι η κυκλοποίησή του είναι μια ταχύτερη διαδικασία. Απουσιάζουν προϊόντα επαναδιευθέτησης όπως είναι το βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο που φαίνεται στο Σχήμα 88. Έτσι, η πιθανή κατιοντική ρίζα του στυρενίου δεν επαναδιευθετείται όπως φαίνεται στο Σχήμα 88, αλλά οδηγεί στο σχηματισμό του αντίστοιχου διπολικού ενδιάμεσου **ZI**<sub>26</sub>.



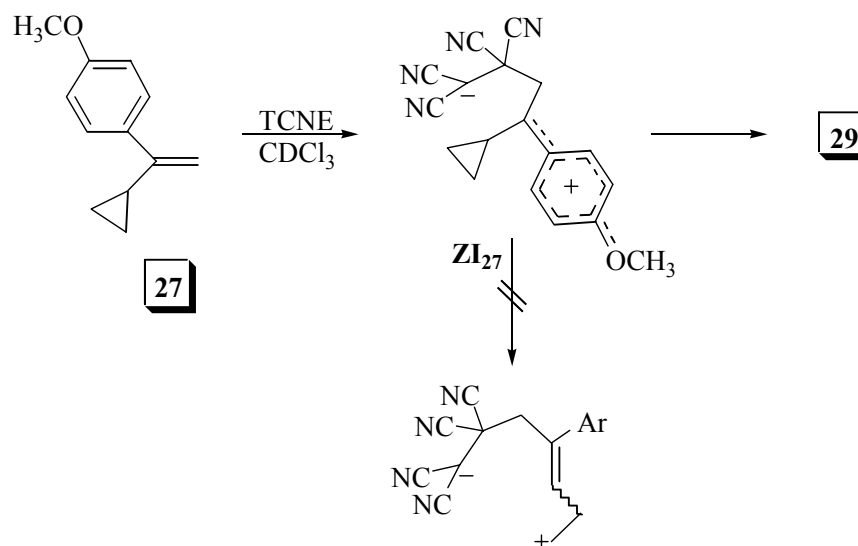
**Σχήμα 88:** Προτεινόμενος μηχανισμός κυκλοπροσθήκης του TCNE στο μίγμα *trans/cis*-**26**.

Το στυρένιο **27** επίσης αντέδρασε θερμικά με το TCNE σε CDCl<sub>3</sub>, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αρχικά, το διάλυμα χρωματίστηκε κυανό και αποχρωματίστηκε πλήρως σε μια ημέρα. Από την ανάλυση του φάσματος <sup>1</sup>H-NMR είναι φανερό ότι σχηματίζεται μόνο το αντίστοιχο [2+2] προϊόν (Σχήμα 89). Τα κυκλοβουτανικά πρωτόνια H<sub>1</sub> και H<sub>2</sub> απορροφούν στα 3.2 και 3.55 ppm με σταθερά σύζευξης J<sub>gem</sub> = 12.9 Hz. Τα κυκλοπροπυλο πρωτόνια απορροφούν στα υψηλά πεδία.



**Σχήμα 89:** Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο στυρένιο **27** και φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του κυκλοβουτανικού προϊόντος **29** σε  $\text{CDCl}_3$ .

Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει το σχηματισμό του κυκλοβουτανικού προϊόντος **29** μέσω του ενδιάμεσου **ZI<sub>27</sub>** όπου το θετικό φορτίο στον βενζυλικό άνθρακα σταθεροποιείται από τον αρωματικό δακτύλιο. Απουσιάζουν προϊόντα επαναδιευθέτησης όπως συμβαίνει κατά την προσθήκη του TCNE στο στυρένιο **21** (Σχήμα 83). Η διαφοροποίηση του στυρενίου **27** σε σχέση με το **21** είναι η απουσία της φαινυλομάδας στον τριμελή δακτύλιο. Συνεπώς, η επαναδιευθέτηση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος του ενδιάμεσου **ZI<sub>27</sub>** δεν ευνοείται (Σχήμα 90).



**Σχήμα 90:** Προτεινόμενος μηχανισμός κυκλοπροσθήκης του TCNE στο στυρένιο **27**.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η παγίδευση των ενδιάμεσων του TCNE με τα στυρένια **26** και **27** στον πολικό διαλύτη  $CD_3OD$ . Από την ανάλυση των πρωτονιακών φασμάτων διαπιστώθηκε ότι τα διπολικά ενδιάμεσα **ZI<sub>26</sub>** και **ZI<sub>27</sub>** δεν παγιδεύονται σε διαλύτη μεθανόλη. Τα φάσματα που προέκυψαν, ταυτίζονται με αυτά που πάρθηκαν σε  $CDCl_3$ . Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η κυκλοποίηση των 1,4-διπολικών ενδιάμεσων είναι μια διαδικασία ταχύτερη από την παγίδευσή τους από την μεθανόλη.

Η μελέτη των αντιδράσεων προσθήκης του TCNE στα στυρένια **26** και **27**, αποδεικνύει τον καθοριστικό ρόλο που παίζει η παρουσία του φαινυλίου στον τριμελή δακτύλιο, στον μηχανισμό της αντίδρασης. Τα στυρένια **17** και **26** αντιδρούν με το TCNE με διαφορετικό μηχανισμό. Αφενός στην περίπτωση του **17** (Σχήμα 80) παράγεται το αντίστοιχο βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο, αφετέρου στην περίπτωση του **26** (Σχήμα 87) παράγεται το αντίστοιχο κυκλοβουτανικό παράγωγο. Συνεπώς, η επαναδιευθέτηση της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας στην κατιοντική ρίζα του στυρενίου λαμβάνει χώρα, εφόσον ο τριμελής δακτύλιος φέρει μια φαινυλομάδα. Στην περίπτωση των αντιδράσεων προσθήκης του TCNE στα στυρένια **21** (Σχήμα 83) και **27** (Σχήμα 89), είναι φανερό ότι το κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόν του 1,4-διπολικού ενδιάμεσου επαναδιευθετείται, εφόσον ο τριμελής δακτύλιος φέρει μια φαινυλομάδα.

Τα συμπεράσματα της μελέτης της χημικής συμπεριφοράς του TCNE με τα παραπάνω υποκατεστημένα-βινυλοκυκλοπροπάνια, συνοψίζονται παρακάτω και αποτελούν τη μελέτη-μοντέλο για τις κυκλοπροσθήκες του C<sub>60</sub> με αλκένια.

A) Η παρουσία του φαινυλίου στον τριμελή δακτύλιο του βινυλοκυκλοπροπανίου, κρίνεται απαραίτητη για τη διάνοιξη του δακτυλίου i) στο 1,4-διπολικό ενδιάμεσο (επαναδιευθέτηση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος) και ii) στην κατιοντική ρίζα του βινυλοκυκλοπροπανίου (επαναδιευθέτηση της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας). Επιπλέον ο τριμελής δακτύλιος διανοίγεται εφ'όσον η διαδικασία της επαναδιευθέτησης πραγματοποιείται σε χρόνο περίπου ίσο ή μικρότερο του χρόνου ζωής του 1,4-διπολικού ενδιάμεσου ή της κατιοντικής ρίζας του βινυλοκυκλοπροπανίου.

B) Η διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου, στην κατιοντική ρίζα του βινυλοκυκλοπροπανίου ευνοείται από την παρουσία ηλεκτρονιοδοτικών ομάδων στο βινυλικό άνθρακα που δεν ενώνεται με τον τριμελή δακτύλιο. Οι ομάδες αυτές σταθεροποιούν το θετικό φορτίο της κατιοντικής ρίζας με αποτέλεσμα, η ρίζα να εντοπίζεται στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα και ακολούθως να επαναδιευθετείται. Σ' αυτές τις περιπτώσεις παράγεται το αντίστοιχο βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο.

Γ) Η αντικατάσταση του βινυλικού μεθυλίου στο βινυλοκυκλοπροπάνιο **3** με φαινύλιο, στο **21**, δεν εμποδίζει την επαναδιευθέτηση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος, στο 1,4-διπολικό ενδιάμεσο με το TCNE. Η διαδικασία κυκλοποίησης, στις περιπτώσεις των 1,4-διπολικών ενδιάμεσων **ZI<sub>31</sub>** (Σχήμα 68) και **ZI<sub>21(a)</sub>** (Σχήμα 84), συναγωνίζεται τη διαδικασία της επαναδιευθέτησής τους, σε διαλύτη CDCl<sub>3</sub>.

Δ) Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν για πρώτη φορά αντιδράσεις παγίδευσης των διπολικών ενδιάμεσων της αντίδρασης βινυλοκυκλοπροπανίων με TCNE, στον πολικό διαλύτη της μεθανόλης. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων που τα βινυλοκυκλοπροπικά υποστρώματα φέρουν μια φαινυλομάδα στον τριμελή δακτύλιο, έλαβε χώρα παγίδευση του επαναδιευθετημένου διπολικού ενδιάμεσου. Τα 1,4-διπολικά ενδιάμεσα έχουν αρκετό χρόνο ζωής, σε μεθανόλη, ώστε το κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόν να επαναδιευθετείται προς το αντίστοιχο ομοαλλυλικό του παράγοντας διανοιγμένα προϊόντα παγίδευσης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΟΥ C<sub>60</sub> ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ ΒΙΝΥΛΟΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΑ

Στερεοχημικές μελέτες έχουν δείξει ότι οι [2+2] αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> με αλκένια όπως είναι τα αλκυλο-υποκατεστημένα 1,3-βουταδιένια και τα π-μεθοξυφαινυλο-αιθυλένια λαμβάνουν χώρα μέσω ενός σταδιακού μηχανισμού χωρίς να έχει προσδιοριστεί η φύση του ενδιάμεσου (δίριζο ή διπολικό). Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η μελέτη της φύσης του ενδιάμεσου στις [2+2] αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> με αλκένια. Γι' αυτό το λόγο μελετήσαμε τη δραστηριότητα του C<sub>60</sub> με βινυλοκυκλοπροπάνια.

Η χημική συμπεριφορά των βινυλοκυκλοπροπανίων με το TCNE ήδη παρουσιάστηκε στο δεύτερο κεφάλαιο και θα αποτελέσει μια μελέτη-μοντέλο. Το TCNE είναι ένα ισχυρά ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο που δρα μέσω ενός διπολικού μηχανισμού, που περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίου από την ολεφίνη στο ηλεκτρονιακά φτωχό TCNE προτού μεταβεί στο διπολικό ενδιάμεσο. Έχοντας λοιπόν ως υπόβαθρο τη χημική συμπεριφορά των βινυλοκυκλοπροπανίων σε διπολικό μηχανισμό, μελετήθηκε η χημική τους δράση με το επίσης ηλεκτρονιόφιλο φουλερένιο C<sub>60</sub>. Τα βινυλοκυκλοπροπάνια είναι χρήσιμα εργαλεία για την ανίχνευση:

- α) κατιοντικών ριζών αλκενίων και,
- β) δίριζων ή διπολικών ενδιάμεσων.

Στην περίπτωση των φωτοχημικών αντιδράσεων προσθήκης του C<sub>60</sub> με βινυλοκυκλοπροπάνια, η διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου είναι δυνατόν να λάβει χώρα στην κατιοντική ρίζα του βινυλοκυκλοπροπανίου ή στο ενδιάμεσο μεταξύ του C<sub>60</sub> και του βινυλοκυκλοπροπανίου. Εάν πραγματοποιηθεί επαναδιευθέτηση κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας προς την αντίστοιχη ομοαλλυλική ρίζα στο πιθανό ενδιάμεσο, τότε θα εξαχθούν χρήσιμες πληροφορίες τόσο για το είδος του ενδιάμεσου όσο και για τον χρόνο ζωής του. Εάν πραγματοποιηθεί επαναδιευθέτηση στην πιθανή κατιοντική ρίζα του βινυλοκυκλοπροπανίου, τότε θα εξαχθούν χρήσιμες πληροφορίες τόσο για το μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίου όσο και για το χρόνο ζωής του ζεύγους ριζικών ιόντων. Τέλος, εάν ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει το

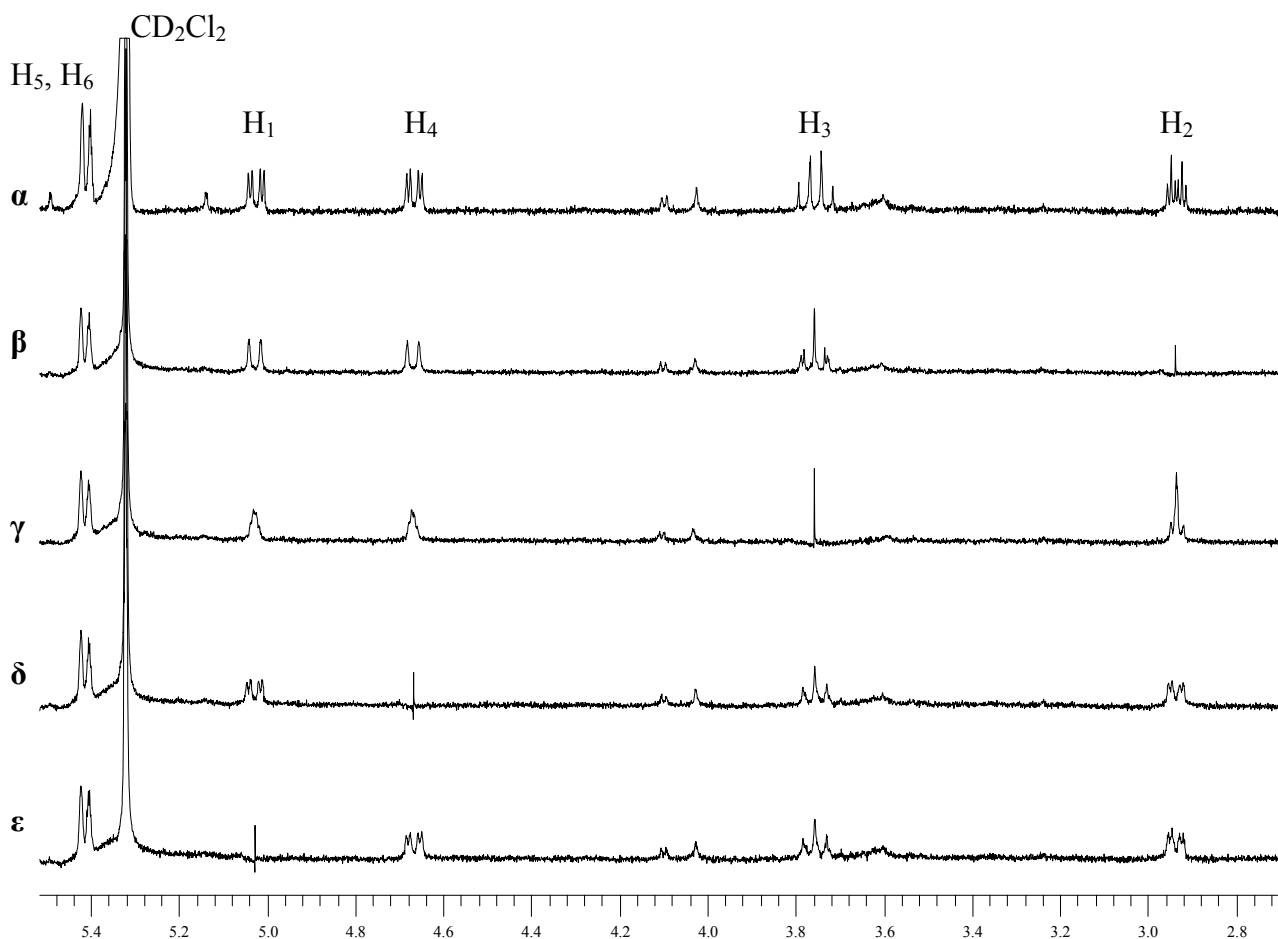
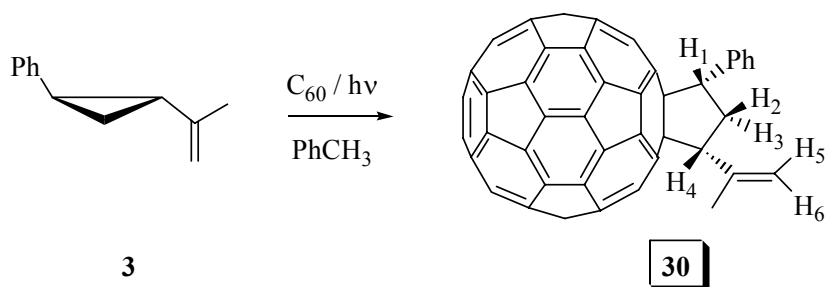
σηματισμό ενός διπολικού ενδιαμέσου, τότε αναμένεται να συμπεριφερθεί όμοια με το επίσης ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο TCNE.

### 3.1) ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΟΥ C<sub>60</sub> ΣΤΟ ΒΙΝΥΛΟΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΟ 3

Ένα διάλυμα με C<sub>60</sub> και 30πλάσια περίσσεια βινυλοκυκλοπροπανίου **3**, σε διαλύτη τολουόλιο και υπό αδρανή ατμόσφαιρα, δεν οδήγησε στο σχηματισμό προϊόντων προσθήκης κάτω από θερμικές συνθήκες αλλά μόνο κάτω από φωτοχημικές συνθήκες (φίλτρο pyrex,  $\lambda > 280$  nm). Η πορεία της αντίδρασης παρακολούθηθηκε με χρωματογραφία HPLC και η απόδοση υπολογίστηκε 25% σε σχέση με το μη αντιδράσαν C<sub>60</sub> ύστερα από 20 λεπτά ακτινοβόλησης. Το προϊόν της αντίδρασης απομονώθηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διχλωρομεθάνιο = 4/1) και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR.

Το πρωτονιακό του φάσμα δεν εμφανίζει καμία χαρακτηριστική απορρόφηση για την παρουσία κυκλοπροπυλομάδων. Από την ανάλυση του πρωτονιακού φάσματος (Σχήμα 91, φάσμα α) είναι φανερό ότι σχηματίστηκε ένα επαναδιευθετημένο προϊόν καθώς εμφανίζονται τέσσερις πολλαπλές απορροφήσεις στην περιοχή 2.8 με 5.1 ppm, δύο διπλές των διπλών και δύο πολλαπλές. Αυτές οι απορροφήσεις αντιστοιχούν στα τέσσερα πρωτόνια που συνδέονται με τον εξής τρόπο –CH–CH<sub>2</sub>–CH– όπως πιστοποιήθηκε με πειράματα ομοπυρηνικής αποσύζευξης (Σχήμα 91, φάσματα β-ε). Ακτινοβολώντας την πολλαπλή κορυφή στα 2.94 ppm, μετασχηματίζονται οι υπόλοιπες πολλαπλές απορροφήσεις σε απλούστερες, μια διπλή της διπλής και δύο διπλές, όλες με σταθερά σύζευξης 13.0 Hz (Σχήμα 91, φάσμα β). Ακτινοβολώντας την πολλαπλή στα 3.74 ppm, μετασχηματίζονται οι υπόλοιπες πολλαπλές απορροφήσεις σε απλούστερες (Σχήμα 91, φάσμα γ). Ακτινοβολώντας τα μεθινικά πρωτόνια (H<sub>1</sub> και H<sub>4</sub>), που εμφανίζονται ως διπλές των διπλών, μετασχηματίζονται μόνο οι δύο πολλαπλές απορροφήσεις (Σχήμα 91, φάσματα δ και ε). Άρα, οι δύο πολλαπλές απορροφήσεις στα 2.94 και 3.74 ppm, αντιστοιχούν στα μεθυλενικά πρωτόνια.

Τα παραπάνω πειράματα σε συνδυασμό με τα επόμενα που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια και που πραγματοποιήθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR, συμφωνούν με το σχηματισμό του βινυλοκυκλοπεντανικού παραγώγου **30**, όπως φαίνεται στο Σχήμα 91.



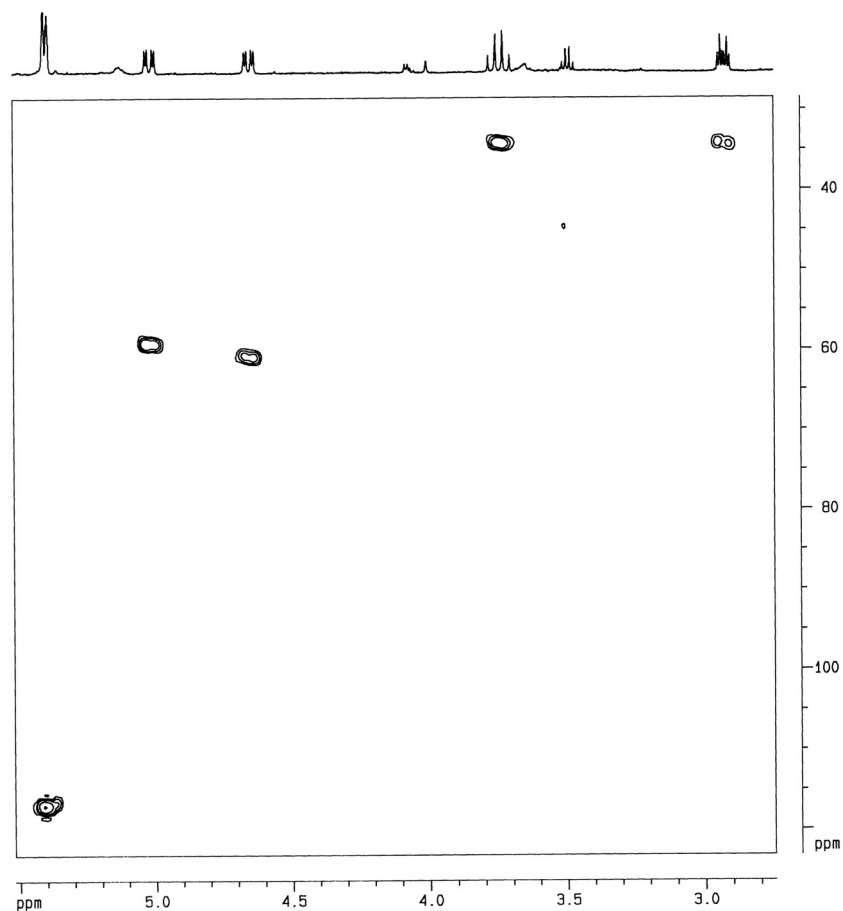
**Σχήμα 91:** Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του C<sub>60</sub> στο αλκένιο **3** και φάσματα <sup>1</sup>H-NMR:

**α:** προϊόντος προσθήκης του C<sub>60</sub> στο **3** σε CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και

**β-ε :** Πειράματα ομοπυρηνικής αποσύζευξης του προϊόντος **30**.

Πραγματοποιήθηκε διδιάστατο ετεροπυρηνικό πείραμα HMQC (σύζευξη μέσω ενός δεσμού C-H) προκειμένου να καθοριστεί ο υβριδισμός του ανθρακικού σκελετού της πλευρικής αλυσίδας του παραγώγου του C<sub>60</sub> καθώς και να διευκρινιστούν όλα τα μεθυλениκά πρωτόνια. Το διδιάστατο φάσμα (Σχήμα 92) επιβεβαιώνει ότι οι δύο πολλαπλές στα 2.94 και 3.74 ppm ανήκουν στον ίδιο άνθρακα που απορροφά στα 34.5 ppm. Οι δύο διπλές των διπλών στα 4.63 και 5.03 ppm ανήκουν σε άνθρακες που απορροφούν στα 61.0 και 59.6 ppm αντίστοιχα. Στη βινυλική περιοχή του άνθρακα, στα 117.0 ppm, απορροφούν μαζί οι δύο απλές πρωτονιακές

κορυφές στα 5.40 και 5.41 ppm, οπότε αποδεικνύεται ότι πρόκειται για ολεφινικά μεθυλενικά πρωτόνια.

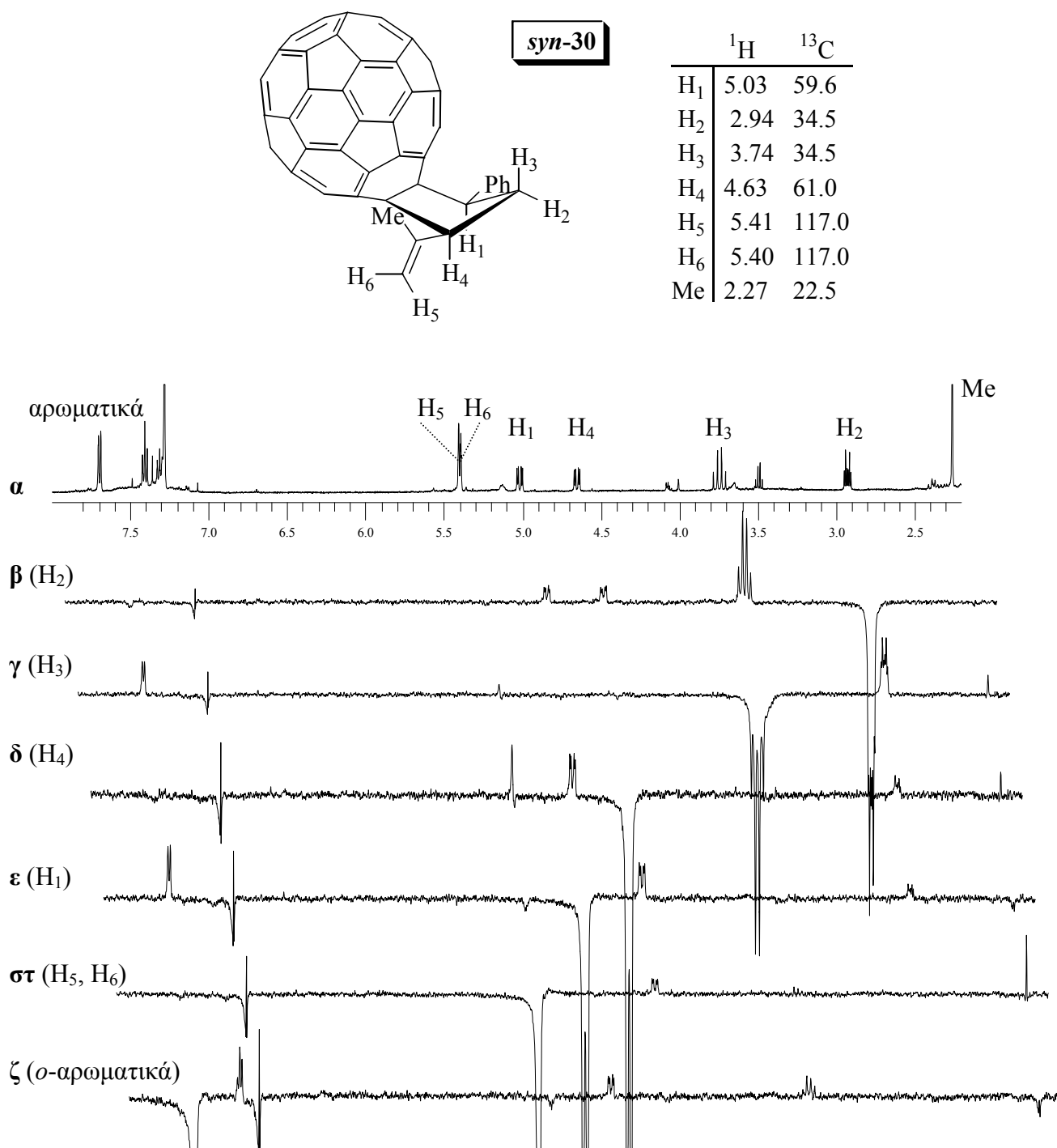


**Σχήμα 92:** Διδιάστατο φάσμα HMQC του προϊόντος προσθήκης **30** σε  $\text{CDCl}_3$ .

Η στερεοδομή του προϊόντος **30** επιλύθηκε με τη βοήθεια πειραμάτων NOE. Οι απορροφήσεις των τεσσάρων κυκλοπεντανικών πρωτονίων ακτινοβολήθηκαν προκειμένου να καθοριστεί η *syn* ή *anti* διευθέτηση τους. Ακτινοβολώντας τη διπλή της διπλής στα 5.03 ppm έχουμε αύξηση των απορροφήσεων των κυκλοπεντανικών πρωτονίων στα 4.63 ( $\text{H}_4$ ) και 2.94 ppm ( $\text{H}_2$ ) καθώς και των *o*-αρωματικών υδρογόνων. Άρα, η απορρόφηση στα 5.03 ppm αντιστοιχεί στο βενζυλικό κυκλοπεντανικό πρωτόνιο  $\text{H}_1$  (Σχήμα 93, φάσμα ε). Ακτινοβολώντας τη διπλή της διπλής στα 4.63 ppm έχουμε αύξηση των απορροφήσεων των κυκλοπεντανικών πρωτονίων στα 5.03 ( $\text{H}_1$ ) και 2.94 ppm ( $\text{H}_2$ ) καθώς και στο ολεφινικό υδρογόνο στα 5.41 ppm (Σχήμα 93, φάσμα δ). Άρα, η απορρόφηση στα 4.63 ppm αντιστοιχεί στο αλλυλικό κυκλοπεντανικό πρωτόνιο  $\text{H}_4$ . Ακτινοβολώντας την πολλαπλή στα 2.94 ppm έχουμε αύξηση των απορροφήσεων των υπόλοιπων κυκλοπεντανικών πρωτονίων  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_3$  και  $\text{H}_4$  (Σχήμα 93, φάσμα β). Τέλος, ακτινοβολώντας την πολλαπλή κορυφή στα 3.74 ppm έχουμε αύξηση της



απορρόφησης του άλλου δευτεροταγούς κυκλοπεντανικού πρωτονίου (H<sub>2</sub>), και των *ο*-αρωματικών υδρογόνων (Σχήμα 93, φάσμα γ). Με βάση τα φάσματα διαφοράς NOE, προκύπτει ότι οι απορροφήσεις στα 5.03, 4.63 και 2.94 ppm γειτονεύουν στο χώρο και αντιστοιχούν στα πρωτόνια H<sub>1</sub>, H<sub>4</sub> και H<sub>2</sub>.



**Σχήμα 93:** Στερεοδομή του κυκλοπαραγώγου **30** και:

**α:** φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του **30** σε CDCl<sub>3</sub> και

**β-ζ:** φάσματα διαφοράς NOE του **30**.

Η στερεοδομή του **30** που συμφωνεί με τα παραπάνω φασματοσκοπικά δεδομένα φαίνεται στο Σχήμα 93. Προκύπτει ότι η σταθερά σύζευξης των *syn* πρωτονίων  $J_{syn} = J_{H1-H2} = J_{H2-H4}$  ισούται με 4.4 Hz ενώ η σταθερά σύζευξης των *anti* πρωτονίων  $J_{anti} = J_{H1-H3} = J_{H3-H4}$  ισούται με 13.0 Hz. Η σταθερά σύζευξης των *anti* πρωτονίων είναι μεγαλύτερη των *syn* πρωτονίων διότι τα *anti* πρωτόνια H<sub>1</sub> και H<sub>3</sub> καθώς και H<sub>3</sub> και H<sub>4</sub> διευθετούνται στο χώρο υπό γωνία σχεδόν 180°. Παρατηρείται ότι η αρχική *trans*-στερεοχημεία των 1,2-υποκαταστατών του τριμελούς δακτυλίου του αντιδρώντος **3**, φαινυλομάδα και βινυλομάδα, δε διατηρείται στον πενταμελή δακτύλιο και μάλιστα σχηματίζεται αποκλειστικά το κυκλοπαράγωγο με τη *syn*-στερεοδομή.

Εξετάζοντας το αλκένιο που δεν αντέδρασε στο τέλος της αντίδρασης, διαπιστώθηκε ότι ο τριμελής δακτύλιος του **3** δεν υπέστη διάνοιξη κατά τη φωτοχημική αντίδραση. Επιπλέον, ακτινοβολώντας παρατεταμένα διάλυμα C<sub>60</sub> με διπλάσια ποσότητα **3** (σε σχέση με την 30πλάσια περίσσεια του προηγούμενου πειράματος), δεν παρατηρήθηκε καμία επαναδιευθέτηση του μη αντιδράσαντος **3**. Άρα, η επαναδιευθέτηση λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και όχι πριν την προσθήκη.

Επιπλέον, η αντίδραση προσθήκης του C<sub>60</sub> με το **3** πραγματοποιήθηκε παρουσία του φωτοευαίσθητοποιητή ρουβρενίου (5,6,11,12-τετραφαινυλοανθρακένιο), μιας ένωσης που αποσβένει αποτελεσματικά την τριπλή διεγερμένη κατάσταση του C<sub>60</sub>.<sup>80</sup> Πράγματι, η παρουσία αυτής της ένωσης μείωσε δραστικά την ταχύτητα της προσθήκης εάν συγκριθεί η απόδοση της προσθήκης με και χωρίς το ρουβρένιο, την ίδια χρονική στιγμή. Αυτό το αποτέλεσμα ενισχύει το γεγονός ότι αυτή η κυκλοπροσθήκη λαμβάνει χώρα μέσω της τριπλής διεγερμένης κατάστασης του C<sub>60</sub>. Άλλωστε, είναι γνωστό ότι, η <sup>3</sup>C<sub>60</sub> κατάσταση είναι περισσότερο ηλεκτρονιόφιλη από τη βασική της κατάσταση.<sup>77</sup>

Παρατεταμένη ακτινοβολήση και θέρμανση του απομονωμένου προϊόντος **30**, κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα, δεν προκαλεί ούτε κυκλοαναστροφή ούτε αποσύνθεση, όπως φαίνεται από το χρωματογράφημα του HPLC. Το προϊόν στις φωτοχημικές ή θερμικές συνθήκες είναι σταθερό. Η αδυναμία της φωτοχημικής κυκλοαναστροφής αποκλείει μια αντίδραση ισοροπίας όπως έχει αναφερθεί στις περιπτώσεις της [2+2] φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> με τα αρυλοαλκένια και τα αλκυλο-υποκατεστημένα συζυγή διένια. Στην βιβλιογραφία, έχουν αναφερθεί παρόμοιες περιπτώσεις, όπου [4+2] και [3+2] κυκλοπροϊόντα του C<sub>60</sub> με διένια και 1,3-δίπολα αντίστοιχα, δεν οδηγούν ούτε σε κυκλοαναστροφή ούτε σε αποσύνθεση ύστερα από παρατεταμένη ακτινοβολήσή τους.<sup>142</sup>

Είναι γνωστό ότι μια μεγάλη ποικιλία 1,3-διπλών συμμετέχουν σε [3+2] κυκλοπροσθήκες με το C<sub>60</sub> σχηματίζοντας ετεροκυκλικούς πενταμελείς δακτυλίου, ωστόσο δεν

έχει αναφερθεί έως τώρα κανένα παράδειγμα σχηματισμού αλεικυκλικού πενταμελούς δακτυλίου προερχόμενο από διάνοιξη τριμελούς δακτυλίου. Στην παρούσα εργασία αναφέρεται για πρώτη φορά η νέα αυτή κατηγορία φωτοχημικών κυκλοπροσθηκών του C<sub>60</sub>, με παράλληλη μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης. Αξίζει να σημειωθεί ότι το 1-βινυλο-2-φαινυλοκυκλοπροπάνιο **3** είναι το πιο ηλεκτρονιακά φτωχό αλκένιο που έχει αναφερθεί ότι αντιδρά με το C<sub>60</sub> έως τώρα. Το C<sub>60</sub> είναι χημικά αδρανές, κάτω από θερμικές και φωτοχημικές συνθήκες, με αλκυλο-υποκατεστημένα αλκένια, όπως είναι το τριμεθυλοαιθυλένιο και το τετραμεθυλοαιθυλένιο. Με αντικατάσταση ενός μεθυλίου του τριμεθυλοαιθυλενίου με ένα διπλό δεσμό προκύπτουν τα διμεθυλο-2,4-εξαδιένια που παρουσιάζουν χημική δραστηριότητα με το C<sub>60</sub>.<sup>82</sup> Εάν υποθέσουμε ότι ο τριμελής δακτύλιος συμπεριφέρεται σαν ένας διπλός δεσμός, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι και το βινυλοκυκλοπροπάνιο **3** συμπεριφέρεται σαν ένα διένιο και όχι σαν ένα αλκένιο.

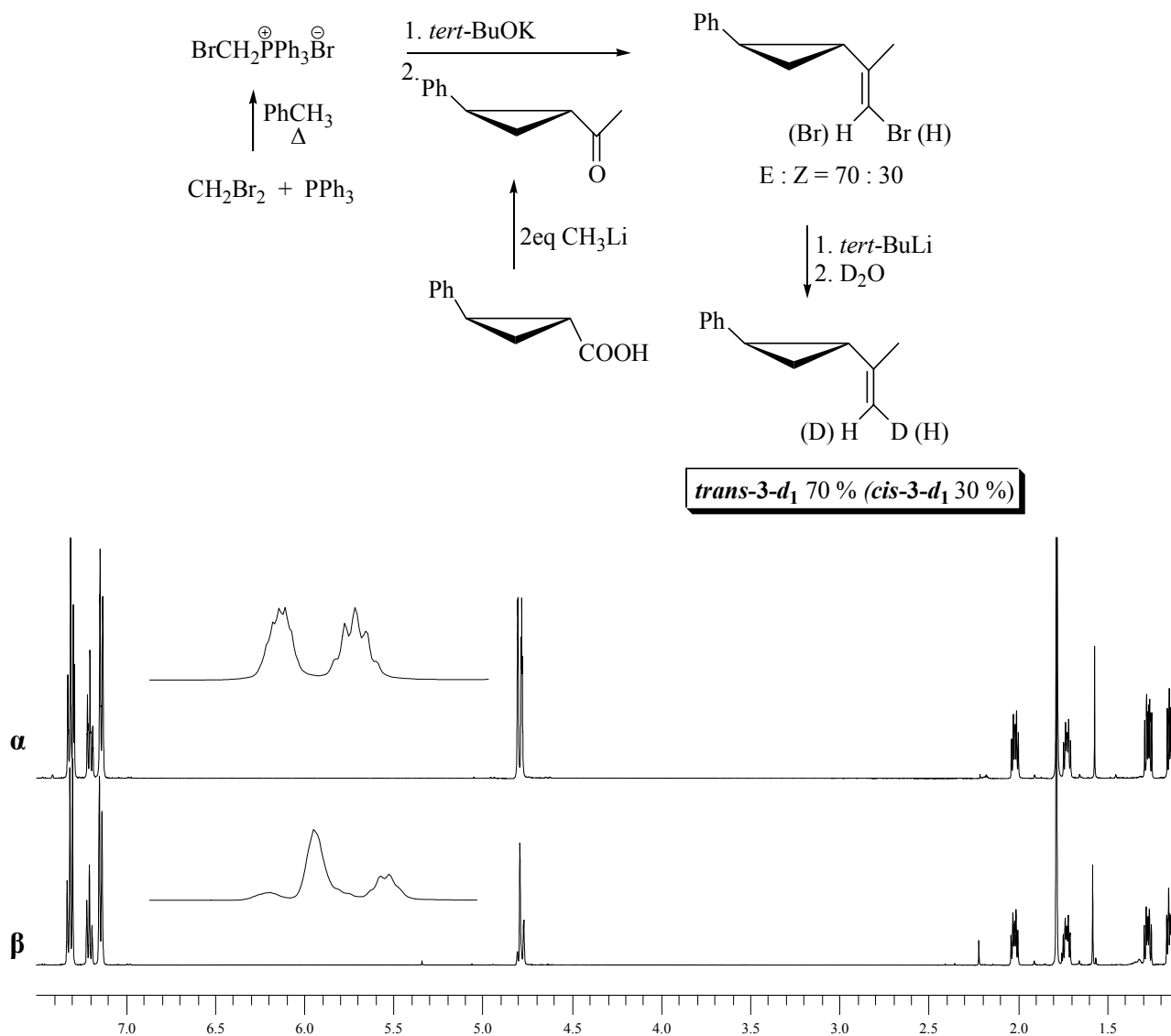
Συμπερασματικά, η κυκλοπροσθήκη του **3** με το C<sub>60</sub> είναι μη αντιστρεπτή αντίδραση και το κυκλοπαράγωγο **30** δεν διασπάται φωτοχημικά προς τα αντιδρώντα. Το προϊόν είναι σταθερό καθώς δεν αποσυντίθεται κάτω από θερμικές ή φωτοχημικές συνθήκες.

Η μη διατήρηση της στερεοχημείας του τριμελούς δακτυλίου του **3** που προστίθεται στο C<sub>60</sub>, συμφωνεί με το σχηματισμό ενός ανοικτού ενδιαμέσου με σημαντικό χρόνο ζωής ώστε να υπάρχει ελεύθερη περιστροφή γύρω από το δεσμό C-C. Η πιθανότητα ενός σύγχρονου μηχανισμού αποκλείεται διότι σ' αυτή την περίπτωση αναμένεται διατήρηση της *trans*-στερεοχημείας των 1,2-υποκαταστατών του τριμελούς δακτυλίου του αντιδρώντος **3**.

Η κυκλοπροσθήκη του **3** με το C<sub>60</sub> είναι διαστεροειδική σε σχέση με την στερεοχημεία του σχηματιζόμενου πενταμελούς δακτυλίου. Η αξιοσημείωτη προτίμηση του *syn* σε σχέση με την *anti* στερεοχημεία στον πενταμελή δακτύλιο του **30** οφείλεται στα διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα των διαστερομερών μεταβατικών καταστάσεων του τελευταίου σταδίου της αντίδρασης, που περιλαμβάνει το κλείσιμο του ανοικτού ενδιαμέσου προς τα τελικά κυκλοπεντανικά προϊόντα. Όποιος παράγοντας σταθεροποιεί τα προϊόντα, σταθεροποιεί και τις μεταβατικές καταστάσεις που οδηγούν στο σχηματισμό των προϊόντων. Για στερεοχημικούς λόγους το *syn* κυκλοπεντανικό παράγωγο του **30** είναι θερμοδυναμικά σταθερότερο του αντίστοιχου *anti* διαστερομερούς. Συνεπώς, στο στάδιο της κυκλοποίησης, ευνοείται ο σχηματισμός του θερμοδυναμικά σταθερότερου *syn*-**30**, έναντι του *anti*-**30**.

### 3.2) ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΟΥ C<sub>60</sub> ΣΤΟ ΔΕΥΤΕΡΙΩΜΕΝΟ ΑΝΑΛΟΓΟ 3-d<sub>1</sub>

Για την περαιτέρω μελέτη της στεreoχημείας της φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του **3** με το C<sub>60</sub>, έγινε στερεοεκλεκτική επισήμανση σε ένα από τα δύο διαστερεοτοπικά ολεφινικά υδρογόνα με δευτέριο προς το σχηματισμό του (*E*)-2-(2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-1-προπένιο-1-d<sub>1</sub> (*trans*-**3-d**<sub>1</sub>). Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε και η σύγκριση των πρωτονιακών φασμάτων του επισημασμένου και μη βινυλοκυκλοπροπανίου **3** παρουσιάζεται στο Σχήμα 94.



Σχήμα 94: Πορεία σύνθεσης μίγματος *trans*-**3-d**<sub>1</sub> / *cis*-**3-d**<sub>1</sub> και φάσματα <sup>1</sup>H-NMR:

α: του βινυλοκυκλοπροπανίου **3**.

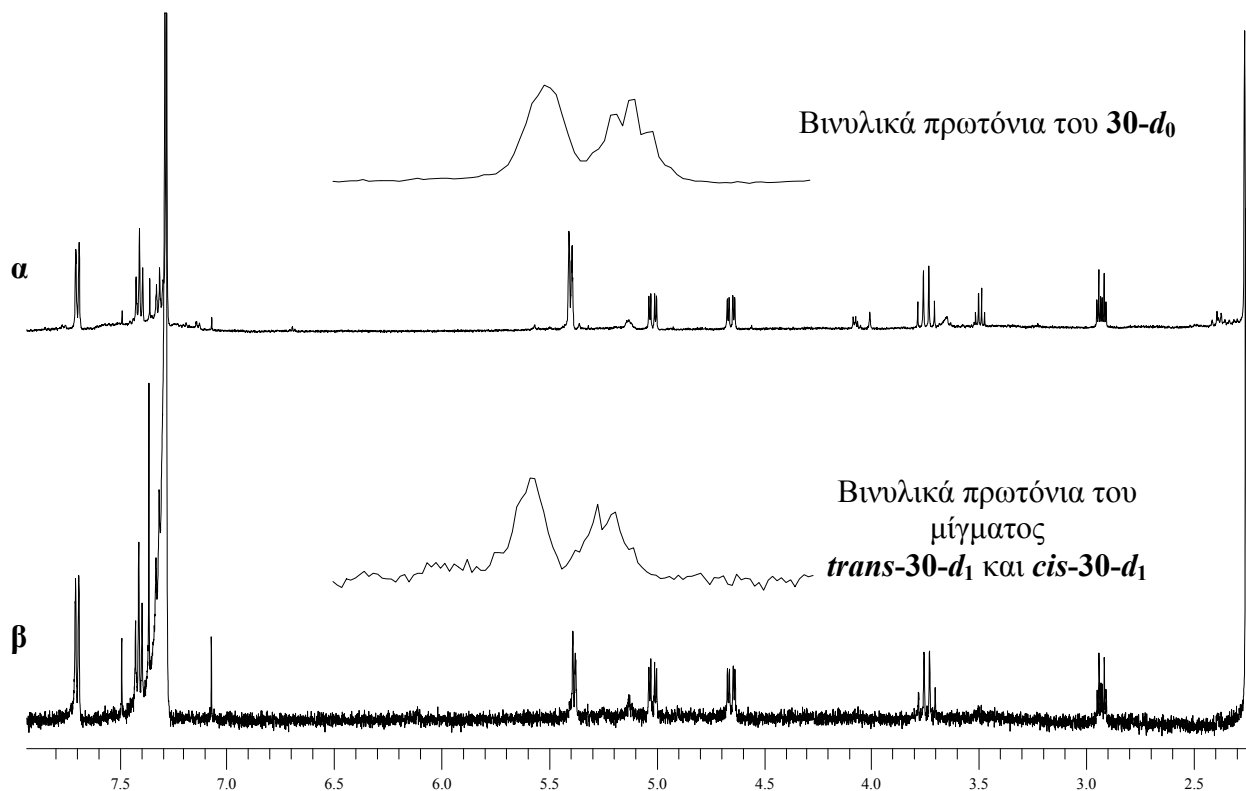
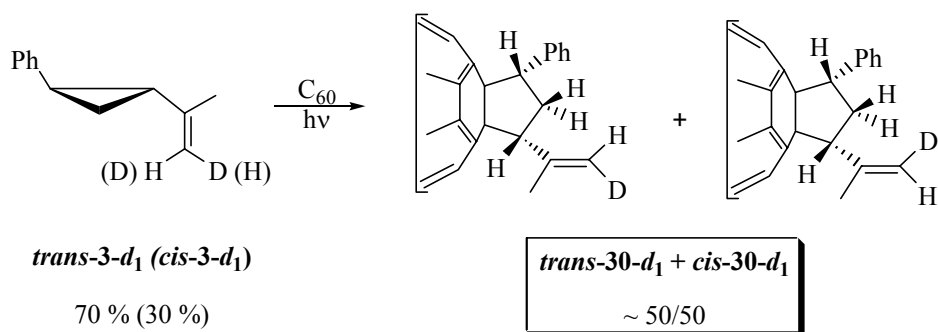
β: μίγματος του επισημασμένου βινυλοκυκλοπροπανίου *trans*-**3-d**<sub>1</sub> και του *cis*-**3-d**<sub>1</sub>.

Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε στερεοεκλεκτική παρασκευή του (*E*)-1-βρωμο-2-(2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)προπενίου, σύμφωνα με γνωστή βιβλιογραφική μέθοδο<sup>143</sup> σύνθεσης βινυλοβρωμιδίων. Η στερεοχημεία του διπλού δεσμού του βινυλοβρωμιδίου βρέθηκε με τη βοήθεια πειραμάτων NOE. Η απλή απορρόφηση του ολεφινικού πρωτονίου στα 6.03 ppm, που αντιστοιχεί και στα δύο *E*- και *Z*-στερεοϊσομερή, ακτινοβολήθηκε προκειμένου να καθοριστεί ποιο από τα δύο μεθύλια (η απορρόφηση με τη μεγαλύτερη ή τη μικρότερη αναλογία) έχει *cis* διευθέτηση με το ολεφινικό πρωτόνιο. Βρέθηκε ότι ευνοείται ο σχηματισμός του λιγότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένου *trans*-ισομερούς σε ποσοστό 70% δηλαδή *E/Z* = 70/30. Ακολούθησε ο σχηματισμός του μετά Li άλατος του παραπάνω βινυλοβρωμιδίου με επίδραση *t*-BuLi και κατόπιν αντίδρασή του με D<sub>2</sub>O προς το σχηματισμό του ***trans*-3-*d*<sub>1</sub>** με γεωμετρική καθαρότητα 70% *trans* και 30% *cis*.

Η φωτοχημική αντίδραση μίγματος ***trans*-3-*d*<sub>1</sub>** και ***cis*-3-*d*<sub>1</sub>** με το C<sub>60</sub> πραγματοποιήθηκε κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η παρακολούθηση της αντίδρασης έγινε με χρωματογραφία HPLC. Το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του προϊόντος εμφανίζει στη βινυλική περιοχή, δύο ευδιάκριτες απορροφήσεις που αντιστοιχούν στα δύο διαστεροτοπικά ολεφινικά πρωτόνια (Σχήμα 95). Συγκρίνοντας το φάσμα του **30-*d*<sub>1</sub>** με αυτό του **30-*d*<sub>0</sub>** προκύπτει ότι τα δύο κυκλοπαράγωγα ***cis*-30-*d*<sub>1</sub>** και ***trans*-30-*d*<sub>1</sub>** σχηματίστηκαν σε αναλογία περίπου 1/1. Δεν είναι δυνατή η ακριβής ολοκλήρωση των ολεφινικών πρωτονίων καθώς η χημική τους μετατόπιση διαφέρει μόλις 0.013 ppm.

Εξετάζοντας το αλκένιο που δεν αντέδρασε στο τέλος της κυκλοπροσθήκης, διαπιστώθηκε πως το βινυλοκυκλοπροπάνιο **3-*d*<sub>1</sub>** δεν ισομερίστηκε κατά τη φωτοχημική αντίδραση. Σε ένα πείραμα ελέγχου, ακτινοβολήθηκε παρατεταμένα διάλυμα με C<sub>60</sub> και διπλάσια ποσότητα **3-*d*<sub>1</sub>** (σε σχέση με την 30πλάσια περίσσεια του προηγούμενου πειράματος), και δεν παρατηρήθηκε κανένας ισομερισμός του εναπομείναντος **3-*d*<sub>1</sub>**. Αυτό συνηγορεί στο ότι ο ισομερισμός λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και όχι πριν την προσθήκη.

Τα στερεοχημικά αποτελέσματα αποκλείουν μία σύγχρονη προσθήκη του διανοιγμένου κυκλοπροπανίου στο C<sub>60</sub>. Ένας σταδιακός μηχανισμός που περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός διπολικού ή δίριζου ενδιάμεσου ενισχύεται περαιτέρω διότι η αρχική *trans/cis*=70/30 στερεοχημεία στον διπλό δεσμό του επισημασμένου αντιδρώντος **3-*d*<sub>1</sub>** δε διατηρείται στα προϊόντα καθώς ισομερίζεται κατά τη διάρκεια της προσθήκης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 96.

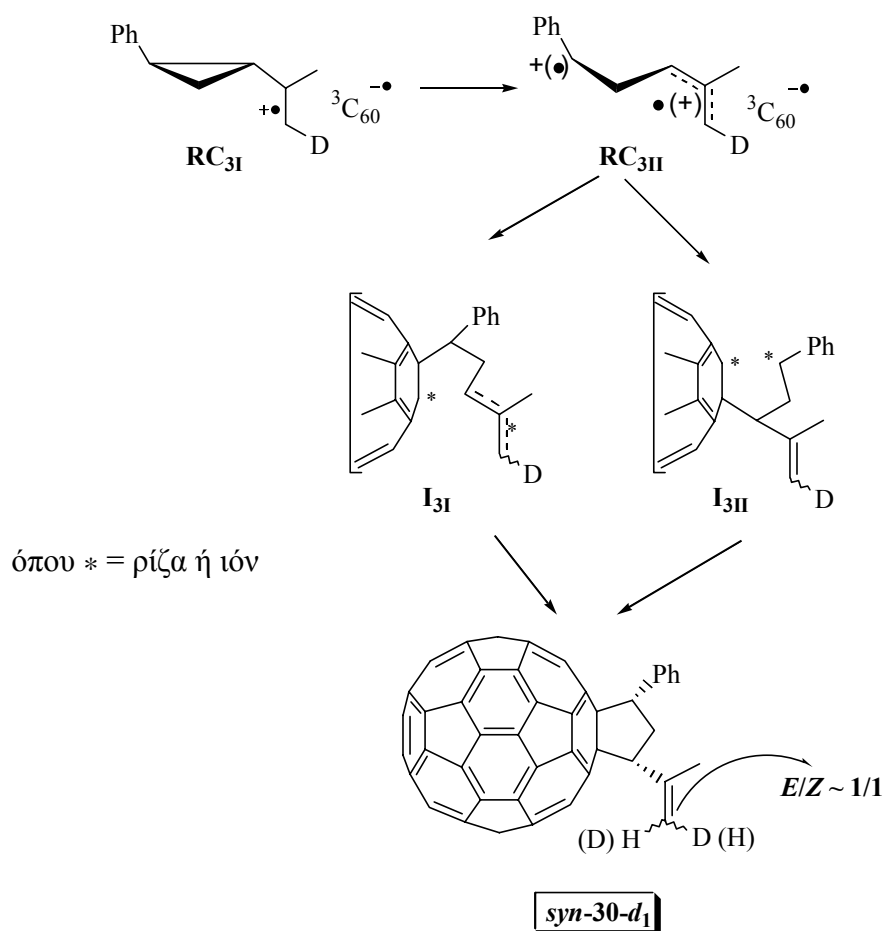


**Σχήμα 95:** Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του  $C_{60}$  στο μίγμα  $trans/cis\text{-}3\text{-}d_1=70/30$  και φάσματα  $^1H\text{-NMR}$ :  $\alpha$ : του βινυλοκυκλοπεντανικού παραγώγου  $syn\text{-}30\text{-}d_0$  και  $\beta$ : μίγματος των δύο στερεοϊσομερών  $E$  και  $Z$  του  $syn\text{-}30\text{-}d_1$  σε περίπου ισομοριακή αναλογία.

Προτείνεται ένας μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίου από το βινυλοκυκλοπροπάνιο **3** στην ηλεκτρονιόφιλη τριπλή διεγερμένη κατάσταση του  $C_{60}$  προς το σχηματισμό του αντίστοιχου ζεύγους ριζικών ιόντων. Η κατιοντική ρίζα  $RC_{3I}$  επαναδιευθετείται προς την  $RC_{3II}$  προτού συζευχθεί με την ανιοντική ρίζα του διεγερμένου  $^3C_{60}$ . Η σύζευξη της ανιοντικής ρίζας του  $^3C_{60}$  με την  $RC_{3II}$  μπορεί να γίνει με δύο πιθανούς τρόπους. Ο πρώτος τρόπος οδηγεί στο σχηματισμό του διπολικού ή δίριζου ενδιάμεσου  $I_{3I}$ , ενώ ο δεύτερος στο ενδιάμεσο  $I_{3II}$ . Ο ισομερισμός του ακραίου διπλού δεσμού του  $syn\text{-}30\text{-}d_1$  είναι δυνατόν να λάβει χώρα σε δύο

πιθανά σημεία του μηχανισμού: είτε α) στην κατιοντική ρίζα  $\text{RC}_{3\text{I}}$ , είτε β) στο ενδιάμεσο  $\text{I}_{3\text{I}}$ , μέσω απεντοπισμού της αλλυλικής ρίζας ή του αλλυλικού κατιόντος. Στην περίπτωση που ο μηχανισμός λαμβάνει χώρα μέσω του ενδιάμεσου  $\text{I}_{3\text{II}}$ , τότε ο ισομερισμός πρέπει αναγκαστικά να έχει προηγηθεί στην κατιοντική ρίζα  $\text{RC}_{3\text{II}}$ . Αποκλείεται ο ισομερισμός να πραγματοποιείται στην κατιοντική ρίζα  $\text{RC}_{3\text{I}}$ , διότι θα έπρεπε να παρατηρήσουμε ισομερισμό στο μη αντιδράσαν  $\text{3-d}_1$  μέσω μηχανισμού αντίστροφης μεταφοράς ηλεκτρονίου (back electron transfer).

Η διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου είναι δυνατόν να λάβει χώρα λόγω παρουσίας της ρίζας ή του κατιόντος στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα. Επίσης, εάν το ενδιάμεσο έχει δίριζο χαρακτήρα τότε γίνεται σύζευξη των φορτίων του  $\text{RC}_{3\text{II}}$  και της ανιοντικής ρίζας του  ${}^3\text{C}_{60}$ . Εναλλακτικά, εάν το ενδιάμεσο έχει διπολικό χαρακτήρα τότε γίνεται σύζευξη των ριζών του  $\text{RC}_{3\text{II}}$  και της ανιοντικής ρίζας του  ${}^3\text{C}_{60}$ .



**Σχήμα 96:** Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του  $\text{C}_{60}$  στο μίγμα των  $\text{trans/cis-3-d}_1 = 70/30$ .

Έγιναν προσπάθειες παγίδευσης του ενδιαμέσου με μεθανόλη χωρίς αποτέλεσμα. Η αδυναμία παγίδευσης του ενδιαμέσου περιλαμβάνει δύο πιθανές περιπτώσεις. Η πρώτη οφείλεται στο δίριζο χαρακτήρα του ενδιαμέσου ενώ η δεύτερη στην αδυναμία παγίδευσης του διπολικού ενδιαμέσου λόγω συναγωνισμού με το κλείσιμο του δακτυλίου.

Είναι εμφανές ότι η χημική δραστηριότητα του  $C_{60}$  με το βινυλοκυκλοπροπάνιο **3** διαφέρει από αυτή του TCNE. Στην πρώτη περίπτωση σχηματίζεται μόνο το βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο **30** (Σχήμα 91), ενώ στη δεύτερη σχηματίζεται ένα μίγμα δύο [2+2] κυκλοβουτανικών και ενός διανοιγμένου παραγώγων, **4a**, **4b** και **5** αντίστοιχα (Σχήμα 67). Είναι φανερό πως ο μηχανισμός σε κάθε περίπτωση διαφέρει. Η επαναδιευθέτηση γίνεται πριν τη σύζευξη του ζεύγους ριζικών ιόντων στην πρώτη περίπτωση (Σχήμα 96) και στο διπολικό ενδιάμεσο στη δεύτερη περίπτωση (Σχήμα 68).

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα υπάρχει ασάφεια ως προς α) τη φύση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα που προκαλεί την επαναδιευθέτηση (ρίζα ή κατιόν), β) τη σύζευξη της ανιοντικής ρίζας του  ${}^3C_{60}$  στο βενζυλικό ή αλλυλικό άνθρακα της κατιοντικής ρίζας που οδηγεί στο σχηματισμό του ενδιαμέσου **I<sub>3I</sub>** ή **I<sub>3II</sub>** αντίστοιχα, και γ) το δίριζο ή διπολικό χαρακτήρα του σχηματιζόμενου ενδιαμέσου.

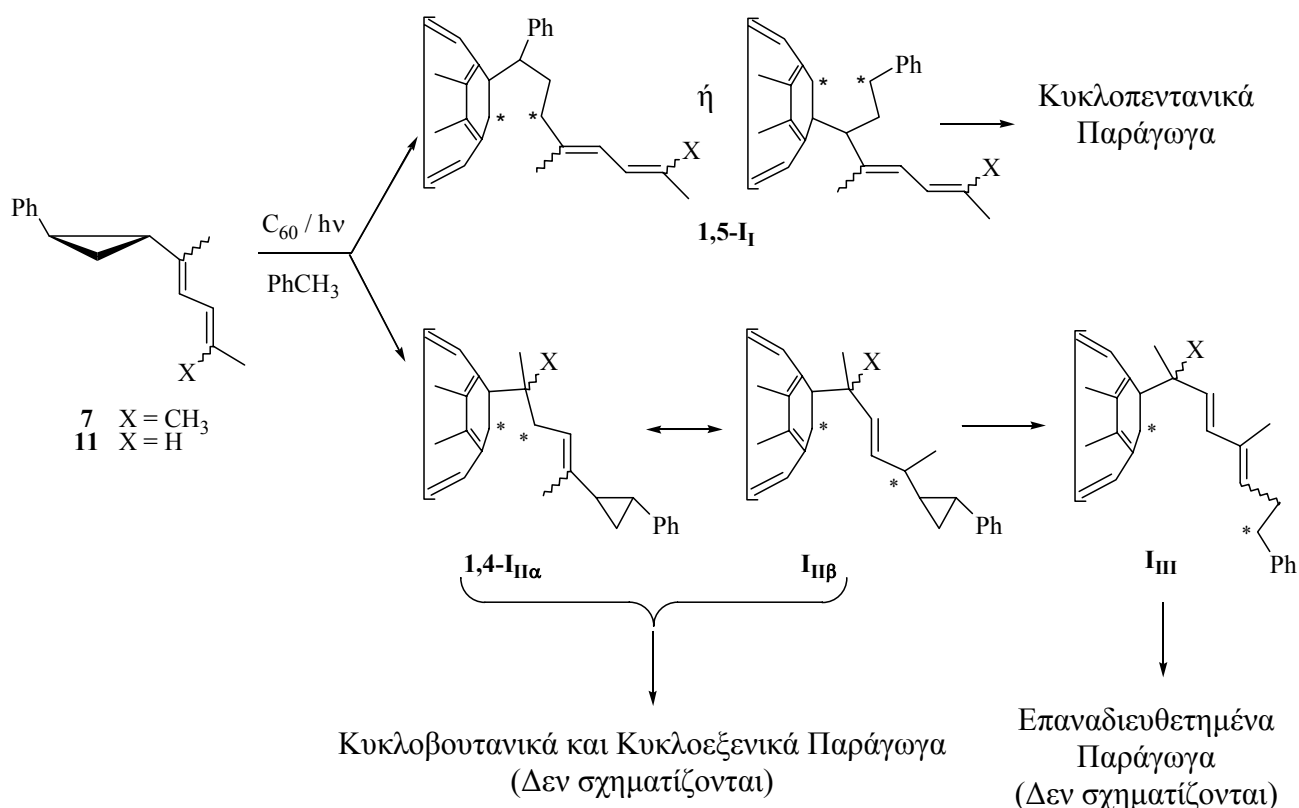
Για την περαιτέρω μελέτη της νέας αυτής κατηγορίας φωτοχημικών κυκλοπροσθηκών του  $C_{60}$  με βινυλοκυκλοπροπάνια και την απάντηση στα παραπάνω ερωτήματα, σχεδιάστηκαν και παρασκευάστηκαν και άλλα κυκλοπροπανικά υποστρώματα που προκύπτουν με αντικατάσταση ενός βινυλικού πρωτονίου του **3** με ηλεκτρονιοδοτικούς υποκαταστάτες. Στην επόμενη ενότητα παρουσιάζεται η μελέτη της προσθήκης του  $C_{60}$  στα διένια **7** και **11** που αποσαφηνίζει εάν η σύζευξη της ανιοντικής ρίζας του  ${}^3C_{60}$  γίνεται στο βενζυλικό ή αλλυλικό άνθρακα της κατιοντικής ρίζας.



### 3.3) ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΟΥ C<sub>60</sub> ΣΤΑ ΒΙΝΥΛΟΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΑ

#### 7 ΚΑΙ 11

Τα κυκλοπροπανικά υποστρώματα **7** και **11** προκύπτουν από το **3** με αντικατάσταση ενός βινυλικού υδρογόνου με ένα διπλό δεσμό. Τα διένια αυτά δύσκολα υιοθετούν την *s-cis* διαμόρφωση, λόγω στεreoχημικών παρεμποδίσεων, και συνεπώς δεν μπορούν να δώσουν θερμικές [4+2] κυκλοπροσθήκες με το C<sub>60</sub>. Επίσης, είναι γνωστό ότι το 2,5-διμεθυλο-2,4-εξαδιένιο αντιδρά φωτοχημικά με το C<sub>60</sub> προς το σχηματισμό του αντίστοιχου κυκλοβουτανικού παραγώγου.<sup>82</sup> Άρα, αυτά τα υποστρώματα **7** και **11** μπορούν να δράσουν με δύο εναλλακτικούς τρόπους. Ο πρώτος περιλαμβάνει το σχηματισμό του αντίστοιχου 1,5-διπολικού ή δίριζου ενδιάμεσου **I<sub>I</sub>** που οδηγεί στο σχηματισμό του επαναδιευθετημένου βινυλοκυκλοπεντανικού παραγώγου, όπως συνέβη στην περίπτωση του **3**. Ο δεύτερος περιλαμβάνει το σχηματισμό του αντίστοιχου 1,4-διπολικού ή δίριζου ενδιάμεσου **I<sub>II</sub>**, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των εξαδιενίων. Στη συνέχεια, το πιθανό ενδιάμεσο **I<sub>II</sub>** είτε κυκλοποιείται αποδίδοντας [2+2] προϊόντα, είτε με επαναδιευθέτηση παράγει το ενδιάμεσο **I<sub>III</sub>**.



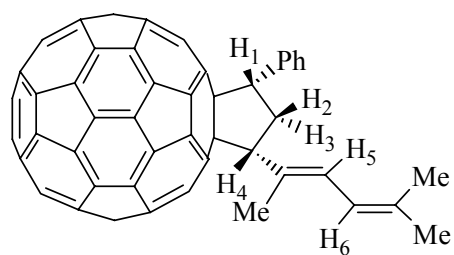
**Σχήμα 97:** Αναμενόμενα ενδιάμεσα κατά τη φωτοχημική προσθήκη του C<sub>60</sub> στα διένια **7** και **11**.

### 3.3α) ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΟΥ C<sub>60</sub> ΣΤΟ ΒΙΝΥΛΟΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΟ 7

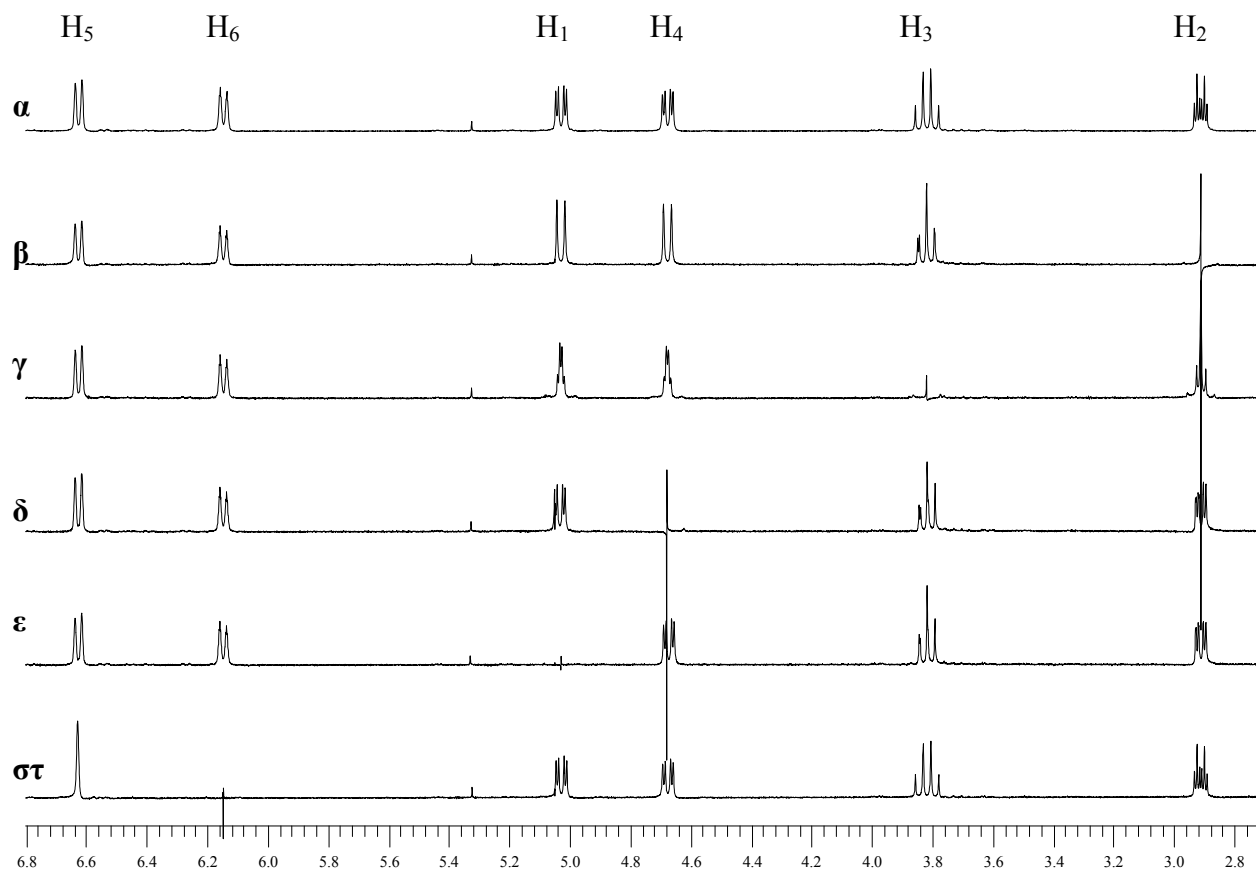
Ένα διάλυμα με C<sub>60</sub> και 30πλάσια περίσσεια βινυλοκυκλοπροπανίου 7, σε διαλύτη τολουόλιο και αδρανή ατμόσφαιρα, δεν αντέδρασε κάτω από θερμικές αλλά μόνο κάτω από φωτοχημικές συνθήκες, αποδίδοντας ένα μίγμα προϊόντων. Ύστερα από μόλις 5 λεπτά ακτινοβολήσης, η απόδοση υπολογίστηκε 60% σε σχέση με το μη αντιδράσαν C<sub>60</sub>. Ανάλυση του χρωματογραφήματος HPLC σε κολώνα αντίστροφης φάσης, έδειξε δύο απορροφήσεις σε αναλογία 60:40. Ο διαχωρισμός των προϊόντων έγινε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διχλωρομεθάνιο = 4/1). Πρώτα εκλούεται η δεύτερη κορυφή του HPLC χρωματογραφήματος και μετά η πρώτη και κυριότερη κορυφή. Τα προϊόντα προσθήκης χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR. Από την ανάλυση του φάσματος της κυριότερης κορυφής του HPLC χρωματογραφήματος, είναι φανερό ότι σχηματίστηκε το επαναδιευθετημένο κυκλοπεντανικό προϊόν **31** (Σχήμα 98).

Αναλυτικότερα, στο πρωτονιακό φάσμα του κυριότερου παραγώγου εμφανίζονται τέσσερις πολλαπλές απορροφήσεις στην περιοχή 2.8 με 5.10 ppm, δύο διπλές των διπλών και δύο πολλαπλές. Αυτές οι απορροφήσεις αντιστοιχούν στα τέσσερα πρωτόνια του κυκλοπεντανικού δακτυλίου. Αυτά τα πρωτόνια συνδέονται με τον εξής τρόπο –CH–CH<sub>2</sub>–CH– όπως πιστοποιήθηκε με πειράματα ομοπυρηνικής αποσύζευξης. Ακτινοβολώντας την πολλαπλή κορυφή στα 2.94 ppm, μετασχηματίζονται οι υπόλοιπες απορροφήσεις του κυκλοπεντανικού δακτυλίου σε απλούστερες, μια διπλή της διπλής και δύο διπλές, όλες με σταθερά σύζευξης 13.0 Hz (Σχήμα 98, φάσμα β). Ακτινοβολώντας την πολλαπλή κορυφή στα 3.83 ppm, μετασχηματίζονται οι υπόλοιπες απορροφήσεις του πενταμελούς δακτυλίου σε απλούστερες (Σχήμα 98, φάσμα γ). Άρα, αυτές οι δύο πολλαπλές απορροφήσεις στα 2.94 και 3.83 ppm, αντιστοιχούν στα μεθυλενικά πρωτόνια. Ακτινοβολώντας τα μεθινικά πρωτόνια, που εμφανίζονται με πολλαπλότητα διπλή της διπλής, μετασχηματίζονται μόνο τα μεθυλενικά πρωτόνια (Σχήμα 98, φάσματα δ και ε).

Τα παραπάνω πειράματα σε συνδυασμό με τα επόμενα που θα παρουσιαστούν Στη συνέχεια και που πραγματοποιήθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR, συμφωνούν με το σχηματισμό του βινυλοκυκλοπεντανικού παραγώγου **31**, όπως φαίνεται στο Σχήμα 98.



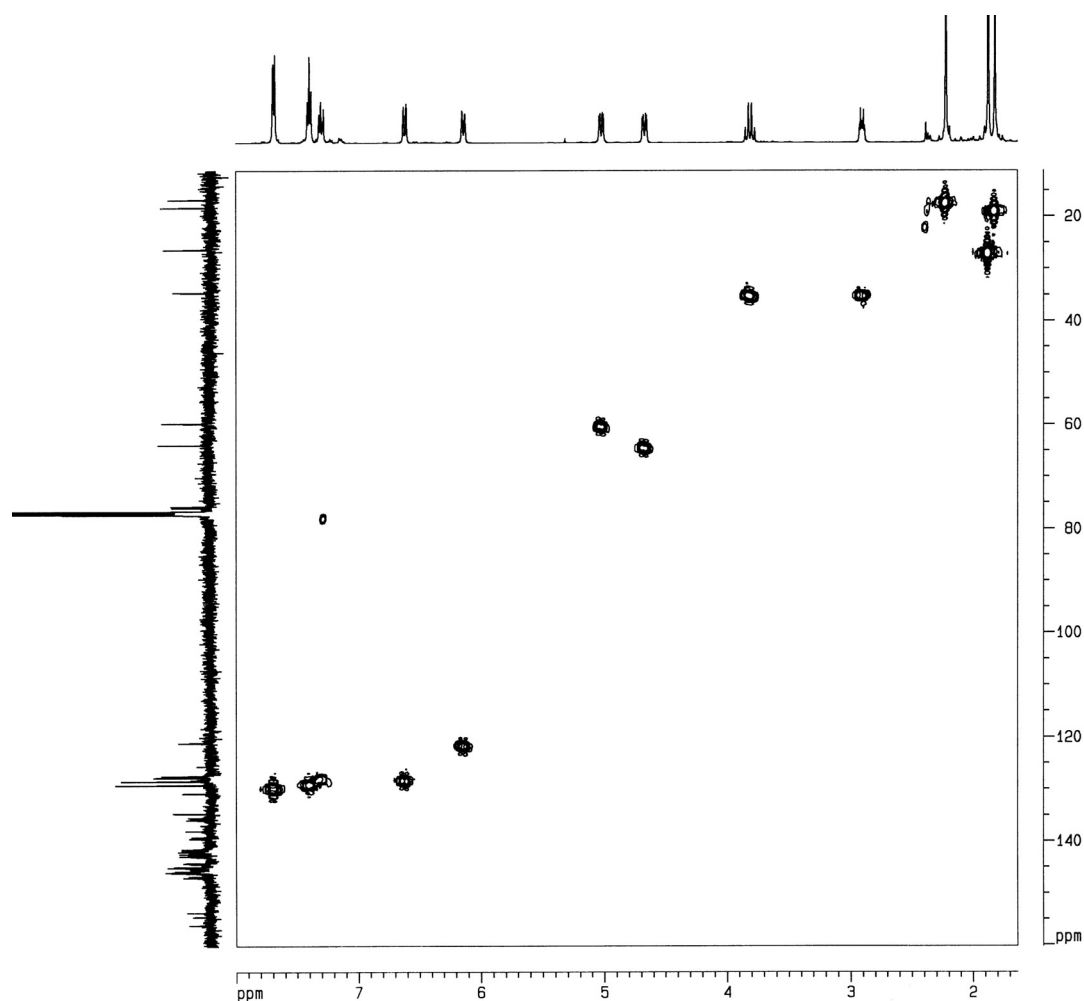
***E-syn-31***



**Σχήμα 98: α:** Πρωτονιακό φάσμα προϊόντος **31** σε  $\text{CDCl}_3$ .

**β-στ:** Πειράματα ομοπηρηνικής αποσύζευξης του **31** σε  $\text{CDCl}_3$ .

Στο φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$  του **31** εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις του ανθρακικού σκελετού του φουλερενίου, δύο στα 75.7 και 76.0 ppm για τους δύο  $\text{sp}^3$  άνθρακες του  $\text{C}_{60}$  (6-6 δεσμός) και όλες τις υπόλοιπες 58 απορροφήσεις των  $\text{sp}^2$  ανθράκων στην περιοχή μεταξύ 160 και 132 ppm (Σχήμα 99). Τα παραπάνω δεδομένα ταιριάζουν σε ένα παράγωγο με  $\text{C}_1$ -συμμετρία.

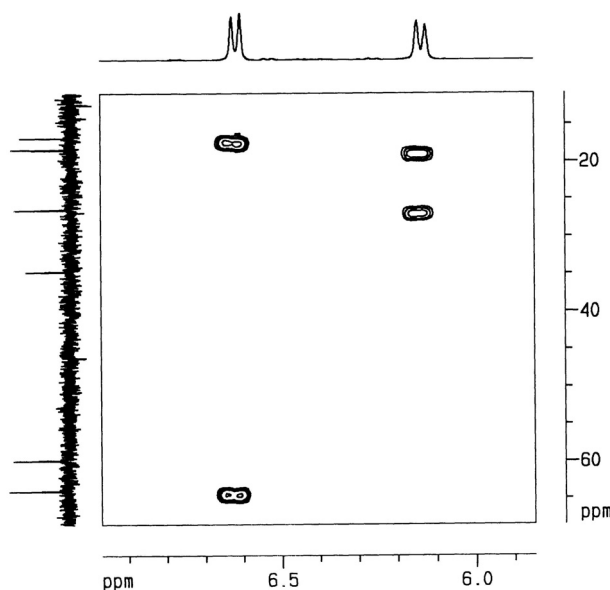


**Σχήμα 99:** Διδιάστατο φάσμα HMQC του προϊόντος **31** σε  $\text{CDCl}_3$ .

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε διδιάστατο ετεροπυρηνικό πείραμα HMQC (σύζευξη μέσω ενός δεσμού C-H) προκειμένου να αποδοθούν και οι υπόλοιπες απορροφήσεις του φάσματος  $^{13}\text{C}$ -NMR στον ανθρακικό σκελετό της πλευρικής αλυσίδας του παραγώγου **31**. Οι τριτοταγείς άνθρακες του πενταμελούς δακτυλίου απορροφούν στα 64.0 και 59.9 ppm και αντιστοιχούν στις διπλές των διπλών στα 4.7 ppm και 5.05 ppm. Ο δευτεροταγής άνθρακας απορροφά στα 34.6 ppm και αντιστοιχεί στις δύο πολλαπλές στα 2.94 και 3.83 ppm. Οι βινυλικοί πρωτοταγείς άνθρακες του διενίου απορροφούν στα 127.5 και 121.1 ppm. Τέλος, οι άνθρακες των ολεφινικών μεθυλίων απορροφούν στα 26.4, 18.3 και 16.8 ppm.

Η ανάλυση διδιάστατου ετεροπυρηνικού φάσματος HMBC του **31** (σύζευξη μέσω δύο-τριών δεσμών C-H), πρώτον επιβεβαιώνει το σχηματισμό του κυκλοπεντανικού δακτυλίου, και δεύτερον σε συνδυασμό με τα ακόλουθα πειράματα NOE δίνει πληροφορίες για την ακριβή *E* ή *Z* στερεοχημεία της συζυγούς διενυλομάδας του παραγώγου **31**. Το ολεφινικό πρωτόνιο στα 6.65 ppm συσχετίζεται με τον άνθρακα στα 16.8 ppm του βινυλικού μεθυλίου, καθώς και με τον άνθρακα στα 64.0 ppm του πρωτοταγούς κυκλοπεντανικού υδρογόνου (Σχήμα 100). Το

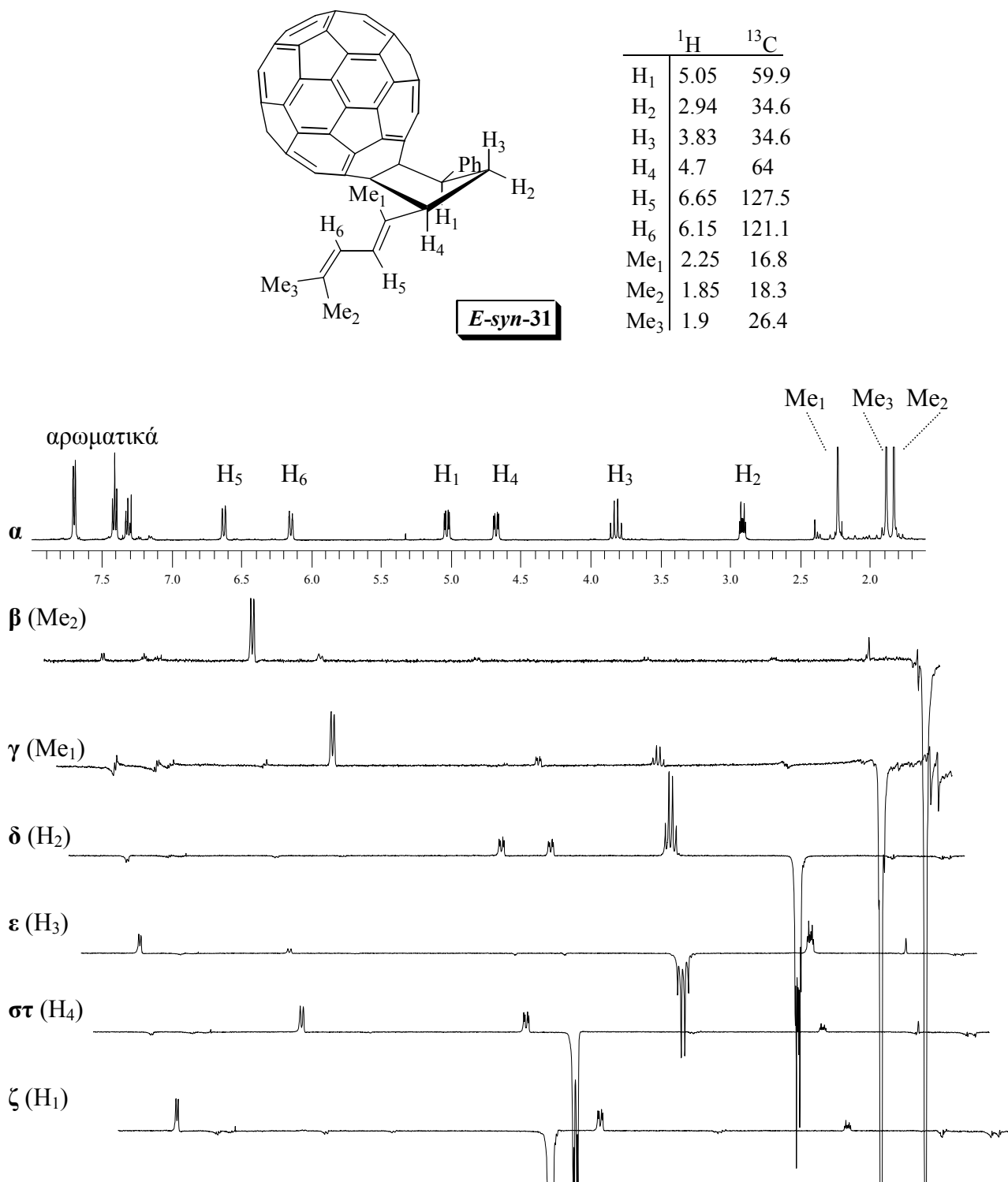
ολεφινικό πρωτόνιο στα 6.15 ppm συσχετίζεται με τους άνθρακες στα 18.3 και 26.4 ppm των βινυλικών μεθυλίων. Άρα, η διπλή κορυφή στα 6.15 ppm αντιστοιχεί στο H<sub>6</sub>, ενώ η άλλη διπλή στα 6.65 ppm αντιστοιχεί στο H<sub>5</sub>.



**Σχήμα 100:** Διδιάστατο φάσμα HMBC του προϊόντος **31** σε CDCl<sub>3</sub>.

Η στερεοδομή του προϊόντος **31** επιλύθηκε με τη βοήθεια πειραμάτων NOE. Οι απορροφήσεις των τεσσάρων κυκλοπεντανικών πρωτονίων ακτινοβολήθηκαν προκειμένου να καθοριστεί η διεύθυνση τους στο χώρο. Ακτινοβολώντας τη διπλή της διπλής στα 5.05 ppm έχουμε αύξηση των απορροφήσεων των κυκλοπεντανικών πρωτονίων στα 4.7 (H<sub>4</sub>) και 2.94 ppm (H<sub>2</sub>) καθώς και των *ο*-αρωματικών υδρογόνων (Σχήμα 101, φάσμα ζ). Άρα, η απορρόφηση στα 5.05 ppm αντιστοιχεί στο βενζυλικό κυκλοπεντανικό πρωτόνιο H<sub>1</sub>. Ακτινοβολώντας τη διπλή της διπλής στα 4.7 ppm έχουμε αύξηση των απορροφήσεων των κυκλοπεντανικών πρωτονίων στα 5.05 (H<sub>1</sub>) και 2.94 (H<sub>2</sub>) ppm καθώς και του ολεφινικού υδρογόνου H<sub>5</sub> (6.65 ppm) (Σχήμα 101, φάσμα στ). Άρα, η απορρόφηση στα 4.7 ppm αντιστοιχεί στο αλλυλικό κυκλοπεντανικό πρωτόνιο H<sub>4</sub>. Ακτινοβολώντας την πολλαπλή στα 2.94 ppm έχουμε αύξηση των απορροφήσεων των υπόλοιπων κυκλοπεντανικών πρωτονίων (H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub> και H<sub>4</sub>) (Σχήμα 101, φάσμα δ). Τέλος, ακτινοβολώντας την πολλαπλή στα 3.83 ppm έχουμε αύξηση της απορρόφησης του άλλου δευτεροταγούς κυκλοπεντανικού πρωτονίου (H<sub>2</sub>), του ολεφινικού πρωτονίου H<sub>5</sub> (6.65 ppm) καθώς και των *ο*-αρωματικών υδρογόνων (Σχήμα 101, φάσμα ε). Με βάση τα φάσματα διαφοράς NOE, προκύπτει ότι οι απορροφήσεις στα 5.05, 4.7 και 2.94 ppm γειτονεύουν στο χώρο και αντιστοιχούν στα πρωτόνια H<sub>1</sub>, H<sub>4</sub> και H<sub>2</sub>. Επίσης προκύπτει ότι η στερεοχημεία του διποκατεστημένου διπλού δεσμού είναι *trans*. Η στερεοδομή του **31** που συμφωνεί με τα

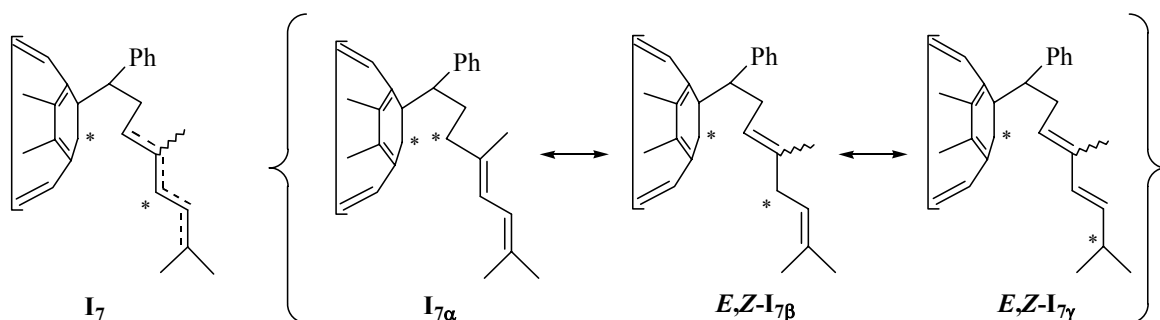
παραπάνω φασματοσκοπικά δεδομένα φαίνεται στο Σχήμα 101. Παρατηρείται ότι η αρχική *E,Z*-στεreoχημεία του διπλού δεσμού (80/20) του διενίου **5** δε διατηρείται στο παράγωγο **31** και μάλιστα σχηματίζεται αποκλειστικά το *trans*-στερεοϊσομερές.



**Σχήμα 101:** α: Πρωτονιακό φάσμα του προϊόντος **31** σε CDCl<sub>3</sub>.

β-ζ: Φάσματα διαφοράς NOE του **31**.

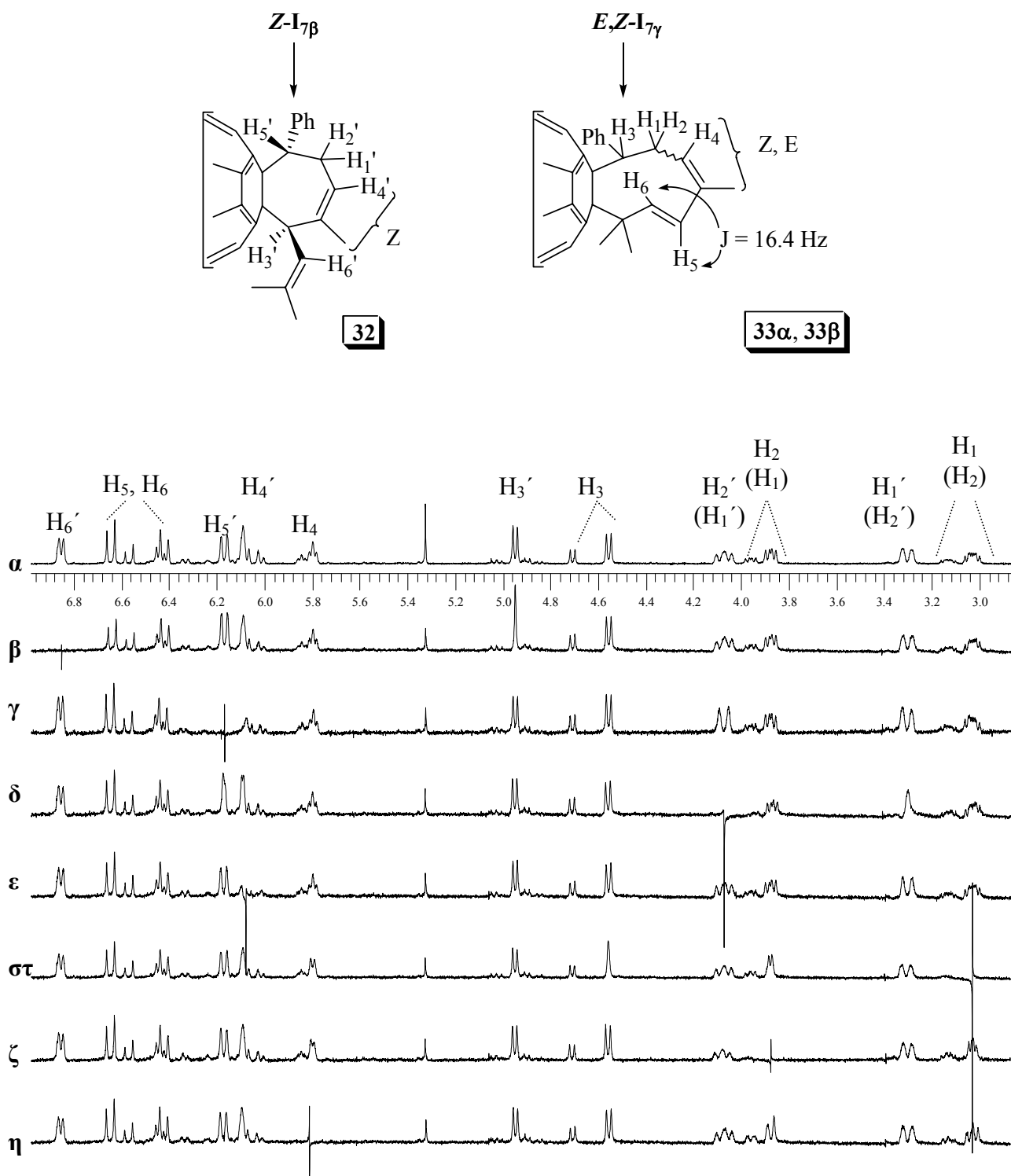
Το διπολικό ή δίριζο ενδιάμεσο που θα μπορούσε να επιτρέψει: α) την απώλεια της αρχικής στεreoχημείας των 1,2-υποκαταστατών του τριμελούς δακτυλίου και του διενίου **7**, και β) το σχηματισμό και των άλλων προϊόντων προσθήκης που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια (**32** και **33**) φαίνεται στο Σχήμα 102. Το ενδιάμεσο **I<sub>7</sub>** είναι υβρίδιο των δομών συντονισμού **I<sub>7α</sub>**, **I<sub>7β</sub>** και **I<sub>7γ</sub>**, εκ των οποίων η δομή **I<sub>7α</sub>** οδηγεί στο σχηματισμό του κυριότερου προϊόντος **31**.



**Σχήμα 102:** Διπολικό ή δίριζο ενδιάμεσο που οδηγεί στο σχηματισμό των κυκλοπαραγώγων **31**, **32** και **33**.

Από την ανάλυση του πρωτονιακού φάσματος NMR της δευτερεύουσας κορυφής στο χρωματογράφημα HPLC, είναι φανερή η παρουσία τριών επαναδιευθετημένων προϊόντων προσθήκης του **7** στο C<sub>60</sub>. Η στερεοδομή των παραγώγων αυτών χαρακτηρίστηκε με τη βοήθεια διαφόρων τεχνικών της φασματοσκοπίας NMR που αναφέρονται στη συνέχεια και συμφωνούν με το σχηματισμό των κυκλοπαραγώγων **32**, **33α** και **33β** (Σχήμα 103). Τα παράγωγα **32** και **33**, προκύπτουν με κυκλοποίηση των δομών συντονισμού **Z-I<sub>7β</sub>** και **E,Z-I<sub>7γ</sub>** του κοινού ενδιαμέσου της αντίδρασης **I<sub>7</sub>** και περιλαμβάνουν έναν επταμελή και έναν εννεαμελή δακτύλιο αντίστοιχα. Έγιναν προσπάθειες για το διαχωρισμό των κυκλοπαραγώγων, τόσο με χρωματογραφία στήλης όσο και με χρωματογραφία HPLC, χωρίς αποτέλεσμα λόγω της μεγάλης χημικής συγγένειας αυτών.

Αναλυτικότερα, στο πρωτονιακό φάσμα του μίγματος των κυκλοπαραγώγων **32**, **33α** και **33β** εμφανίζονται εννέα πολλαπλές απορροφήσεις στην περιοχή 2.9 με 5.0 ppm. Αυτές οι απορροφήσεις αντιστοιχούν σε εννέα από τα πρωτόνια με sp<sup>3</sup> υβριδισμό. Τα πρωτόνια H<sub>1</sub>' , H<sub>2</sub>' και H<sub>3</sub>' ανήκουν στον επταμελή δακτύλιο του **32**. Τα πρωτόνια H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> και H<sub>3</sub> ανήκουν στους εννεαμελείς δακτυλίους των **33α** και **33β** και αποτελούν δύο ABX συστήματα, όπως πιστοποιήθηκε με πειράματα ομοπυρηνικής αποσύζευξης. Ακτινοβολώντας την πολλαπλή κορυφή (H<sub>1</sub> ή H<sub>2</sub>) στα 3.04 ppm, μετασχηματίζονται οι απορροφήσεις στα 3.88 (H<sub>2</sub> ή H<sub>1</sub>), 4.55 (H<sub>3</sub>) και 5.8 (H<sub>4</sub>) ppm του **33α** σε διπλή, απλή και διπλή αντίστοιχα (Σχήμα 103, φάσμα στ).



**Σχήμα 103:** Κυκλοπαράγωγα **32**, **33α** και **33β** που προκύπτουν με κυκλοποίηση των δομών συντονισμού **Z-I<sub>7β</sub>** και **E,Z-I<sub>7γ</sub>**, και:

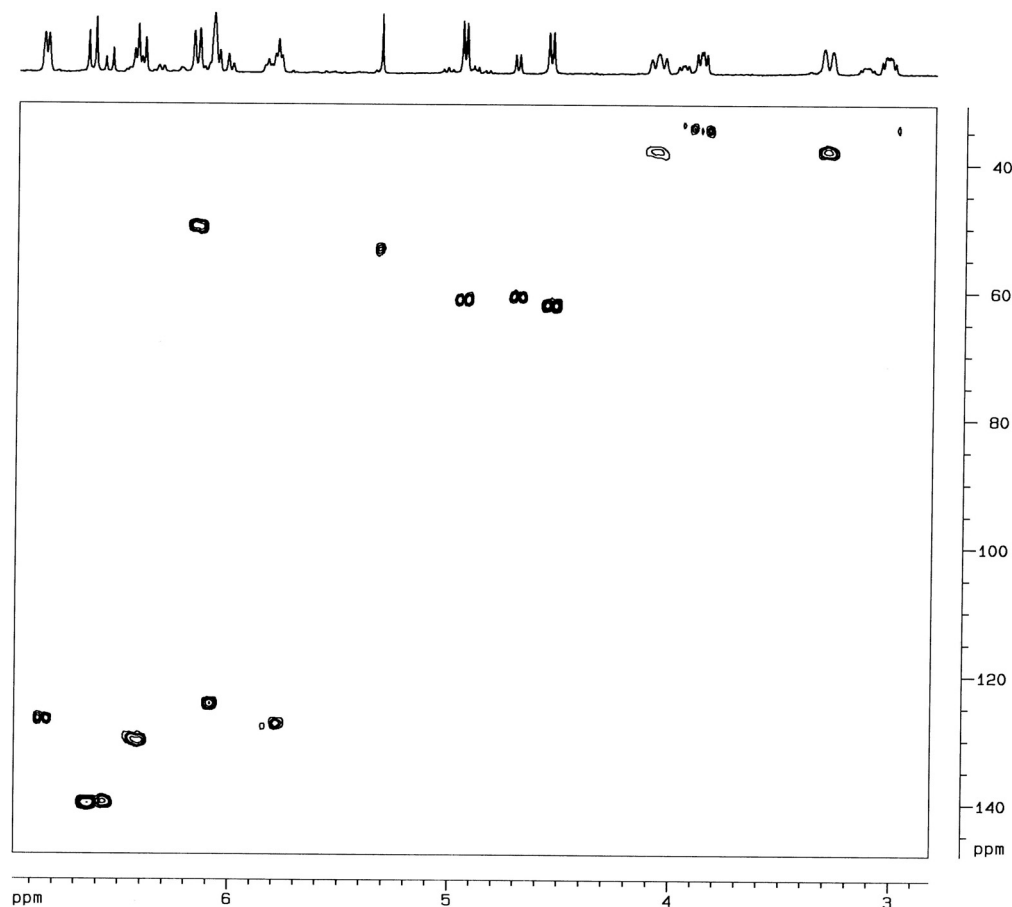
**α :** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR μίγματος κυκλοπαράγωγων **32**, **33α** και **33β** σε CDCl<sub>3</sub>.

**β-η:** Φάσματα ομοπυρηνικής αποσύζευξης μίγματος κυκλοπαράγωγων **32**, **33α** και **33β**.



Ακτινοβολώντας τη διπλή της διπλής ( $H_2$  ή  $H_1$ ) στα 3.88 ppm, μετασχηματίζονται οι απορροφήσεις στα 3.04 ( $H_1$  ή  $H_2$ ) και 5.8 ( $H_4$ ) ppm του **33a** σε διπλή της διπλής και διπλή αντίστοιχα (Σχήμα 103, φάσμα ζ). Ακτινοβολώντας τη διπλή της διπλής ( $H_2'$  ή  $H_1'$ ) στα 4.18 ppm, μετασχηματίζονται οι απορροφήσεις στα 3.3 ( $H_1'$  ή  $H_2'$ ) και 6.18 ( $H_5'$ ) ppm του **32** σε απλές (Σχήμα 103, φάσμα δ). Έτσι, προκύπτει ότι το τρίτο ABX συστήματα του επταμελούς προϊόντος **32** περικλείει τα πρωτόνια  $H_1'$ ,  $H_2'$  και  $H_5'$ . Το βενζυλικό πρωτόνια  $H_5'$  απορροφά στη βινυλική περιοχή, στα 6.18 ppm, και όπως θα επιβεβαιωθεί στη συνέχεια με το διάστημα ετεροπυρηνικό πείραμα HMQC, ανήκει πράγματι σε άνθρακα με  $sp^3$  και όχι με  $sp^2$  υβριδισμό.

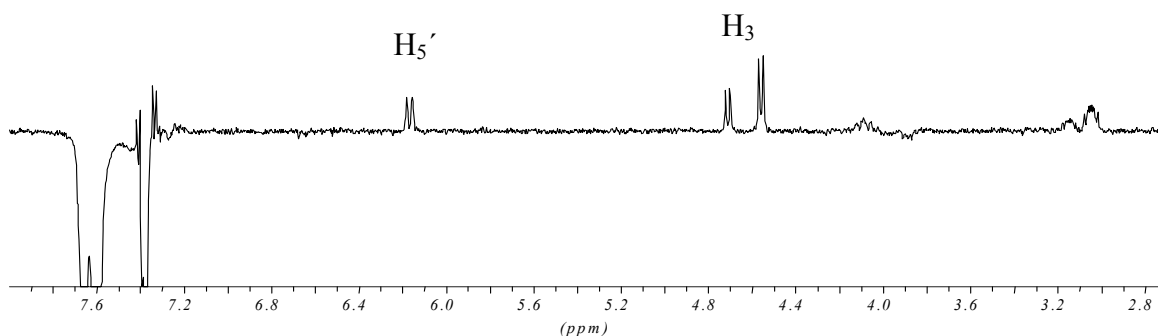
Η διπλή απορρόφηση στα 4.95 ppm ανήκει στο αλλυλικό πρωτόνιο  $H_3'$  που σχάζεται από το ολεφινικό  $H_6'$  (Σχήμα 103, φάσμα β). Στην περιοχή 6.9 με 5.7 ppm εμφανίζονται όλες οι υπόλοιπες ολεφινικές απορροφήσεις με εξαίρεση το  $H_5'$ . Η σταθερά σύζευξης  $J_{H_5-H_6}$  και για τα δύο στερεοϊσομερή **33a** και **33β** είναι ίση με 16.5 Hz, τυπική για *trans*-στερεοχημεία σε διυποκατεστημένο διπλό δεσμό. Άρα, τα δύο στερεοϊσομερή **33a** και **33β** διαφέρουν στη *E*- και *Z*-στερεοχημεία του τριυποκατεστημένου διπλού δεσμού.



**Σχήμα 104:** Διάστημα φάσμα HMQC του μίγματος των προϊόντων **32**, **33a** και **33β**.

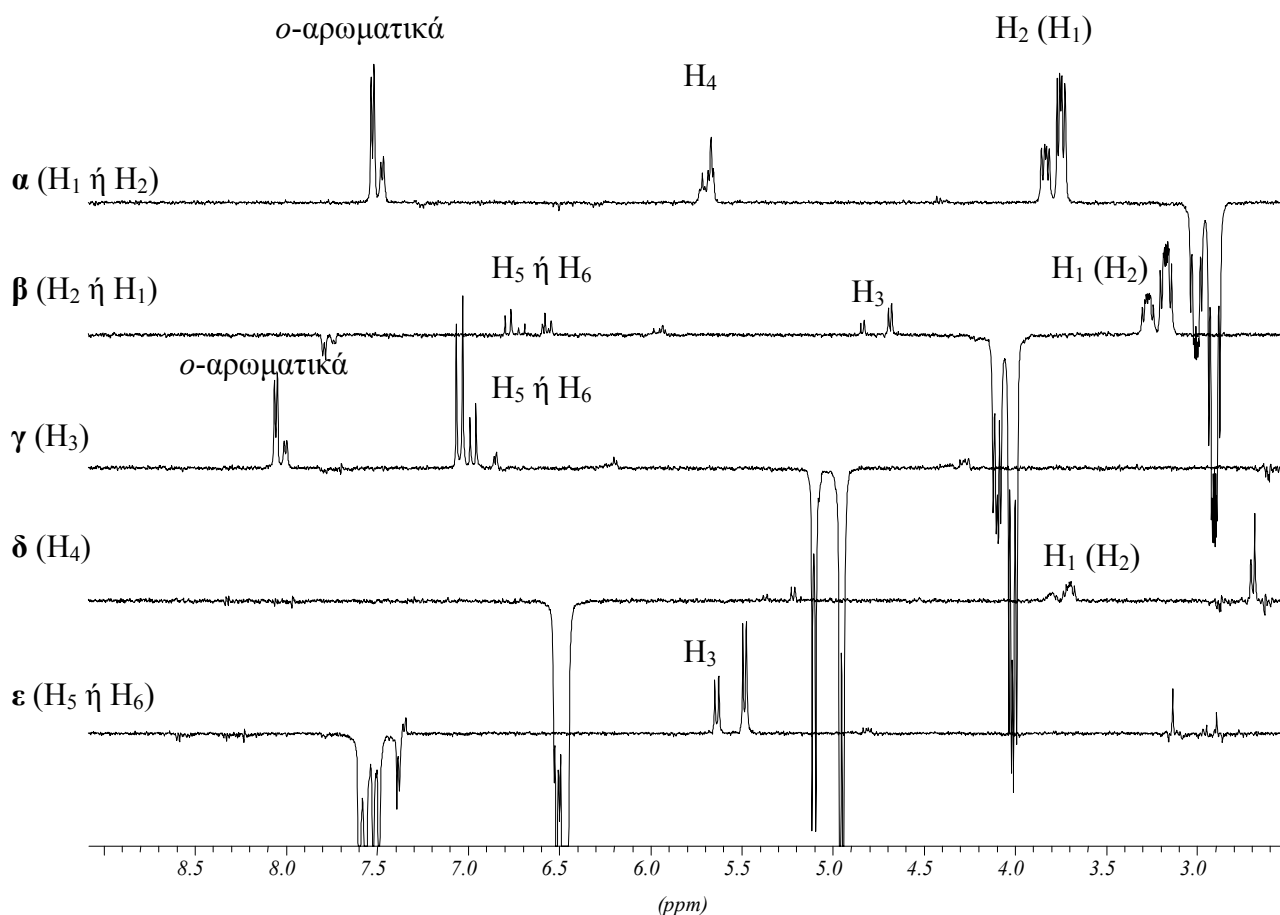
Με διδιάστατο ετεροπυρηνικό πείραμα HMQC (σύζευξη μέσω ενός δεσμού C-H) πιστοποιήθηκε ο υβριδισμός του ανθρακικού σκελετού της πλευρικής αλυσίδας των τριών παραγώγων καθώς και επιβεβαιώθηκαν όλα τα μεθυλениκά πρωτόνια. Το διδιάστατο φάσμα (Σχήμα 104) επιβεβαιώνει ότι οι δύο απορροφήσεις, πολλαπλή (H<sub>1</sub> ή H<sub>2</sub>) και διπλή της διπλής (H<sub>2</sub> ή H<sub>1</sub>) στα 3.04 και 3.88 ppm αντίστοιχα, ανήκουν στον ίδιο άνθρακα που απορροφά στα 36 ppm. Επίσης, οι δύο απορροφήσεις, διπλή (H<sub>1</sub>' ή H<sub>2</sub>') και διπλή της διπλής (H<sub>2</sub>' ή H<sub>1</sub>') στα 3.3 και 4.18 ppm αντίστοιχα, ανήκουν στον ίδιο άνθρακα που απορροφά στα 39 ppm. Η διπλή (H<sub>5</sub>') στα 6.18 ppm ανήκει σε άνθρακα με sp<sup>3</sup> υβριδισμό που απορροφά στα 53 ppm. Στη βινυλική περιοχή μεταξύ 120 και 145 ppm απορροφούν οι άνθρακες που φέρουν όλα τα πρωτόνια που εμφανίζονται σε πεδία χαμηλότερα του 5.7 ppm, με εξαίρεση τον άνθρακα του H<sub>5</sub>'.

Τα πειράματα NOE δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τη δομή των παραγώγων **32** και **33**. Ακτινοβολώντας τις διπλές των *o*-αρωματικών πρωτονίων στα 7.65 ppm των παραγώγων **32**, **33a** και **33b** αυξάνεται η απορρόφηση των βενζυλικών υδρογόνων και στα τρία προϊόντα (Σχήμα 105). Έτσι, έχουμε αύξηση της διπλής απορρόφησης στα 6.18 ppm (H<sub>5</sub>') του **32** και των διπλών (H<sub>3</sub> και H<sub>3</sub>') στα 4.55 και 4.7 ppm των δύο στερεοϊσομερών του **33**.



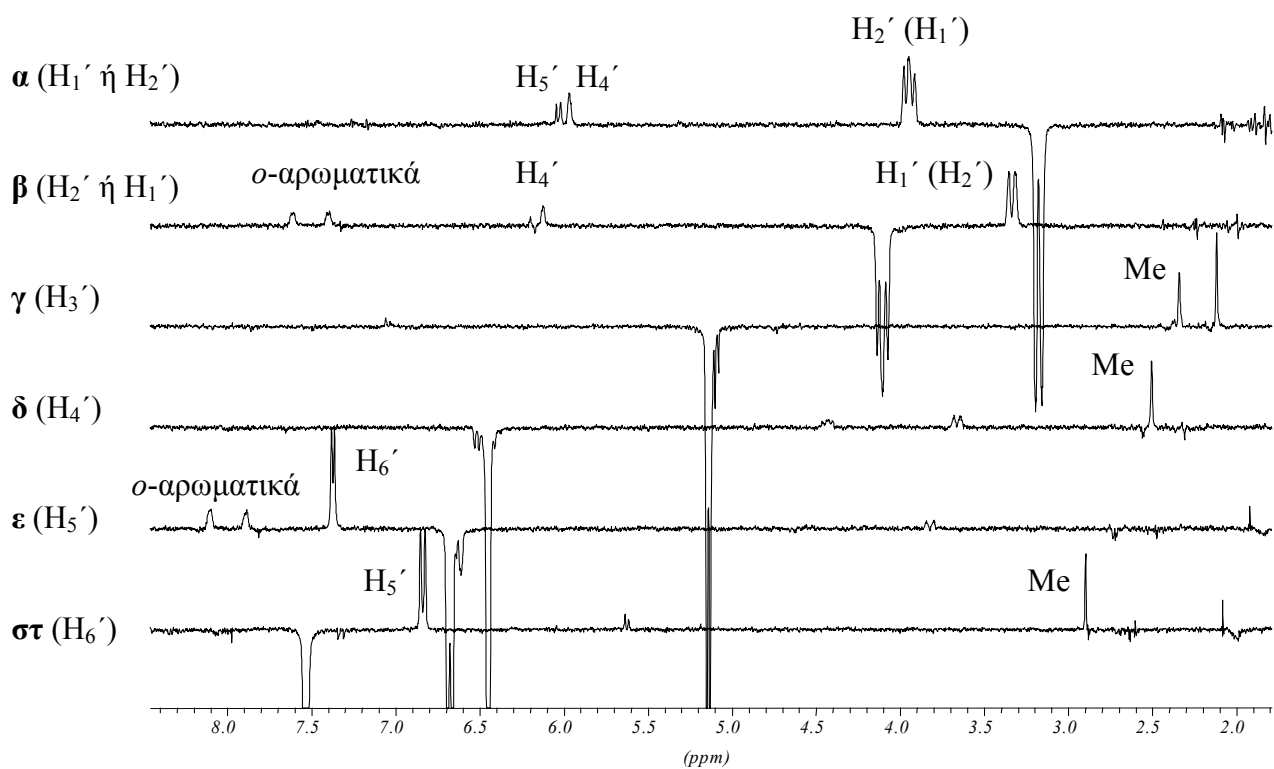
**Σχήμα 105:** Φάσμα διαφοράς NOE που πιστοποιεί τα βενζυλικά πρωτόνια των κυκλοπροϊόντων **32**, **33a** και **33b**.

Ακτινοβολώντας τις πολλαπλές κορυφές (H<sub>1</sub> ή H<sub>2</sub>) στα 3.04 ppm αυξάνονται η διπλή της διπλής του βινυλικού πρωτονίου H<sub>4</sub> και τα *o*-αρωματικά πρωτόνια (Σχήμα 106, φάσμα α). Καμία αύξηση δεν παρατηρείται για το γειτονικό βενζυλικό H<sub>3</sub> παρόλο που σχάζεται απ' αυτό, γεγονός που σημαίνει ότι η γωνία τους πλησιάζει τις 180°. Αξιοσημείωτο αποτελεί το γεγονός ότι βενζυλικό πρωτόνιο H<sub>3</sub> γειτονεύει μέσω χώρου με το ολεφινικό πρωτόνιο (διπλή στα 6.6 ppm) του διωποκατεστημένου διπλού δεσμού (Σχήμα 106, φάσμα γ). Αυτό θα γινόταν μόνο εφόσον πρόκειται για κυκλοπαράγωγο.



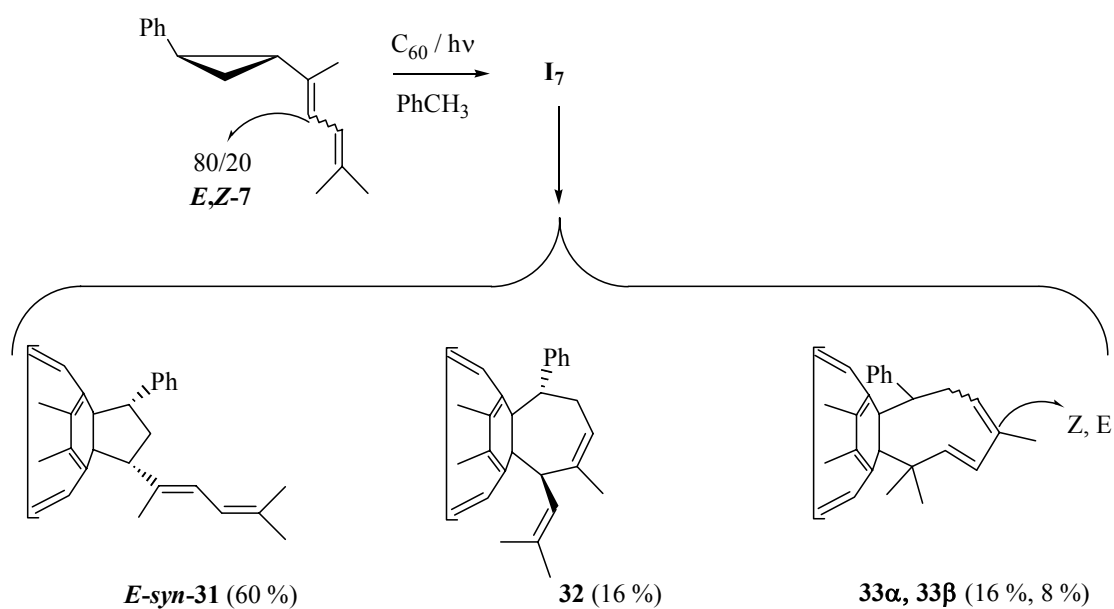
**Σχήμα 106: α-ε:** Φάσματα διαφοράς NOE για τα κυκλοπαράγωγα **33a** και **33β**.

Στην περίπτωση του **32**, είναι φανερό από τα πειράματα NOE ότι η ευρεία διπλή στα 3.3 ppm ( $H_1'$  ή  $H_2'$ ) γειτονεύει στο χώρο με το βινυλικό  $H_4'$  (απλή στα 6.1 ppm) και το βενζυλικό  $H_5'$  (διπλή στα 6.18 ppm) παρόλο που σχάζεται αισθητά μόνο από το μεθυλενικό πρωτόνιο ( $H_2'$  ή  $H_1'$ ) (Σχήμα 107, φάσμα α). Αυτό σημαίνει ότι η γωνία μεταξύ των  $H_1'$  ( $H_2'$ ) και  $H_4'$  και η γωνία μεταξύ των  $H_1'$  ( $H_2'$ ) και  $H_5'$  πλησιάζει τις  $90^\circ$ . Το βενζυλικό πρωτόνιο  $H_5'$  πλησιάζει στο χώρο με το ολεφινικό  $H_6'$  (διπλή στα 6.85 ppm) (Σχήμα 107, φάσματα ε και στ). Αυτό θα γινόταν μόνο εφόσον πρόκειται για κυκλοπαράγωγο όπου τα πρωτόνια  $H_5'$  και  $H_6'$  έχουν *syn*-διευθέτηση στο χώρο.

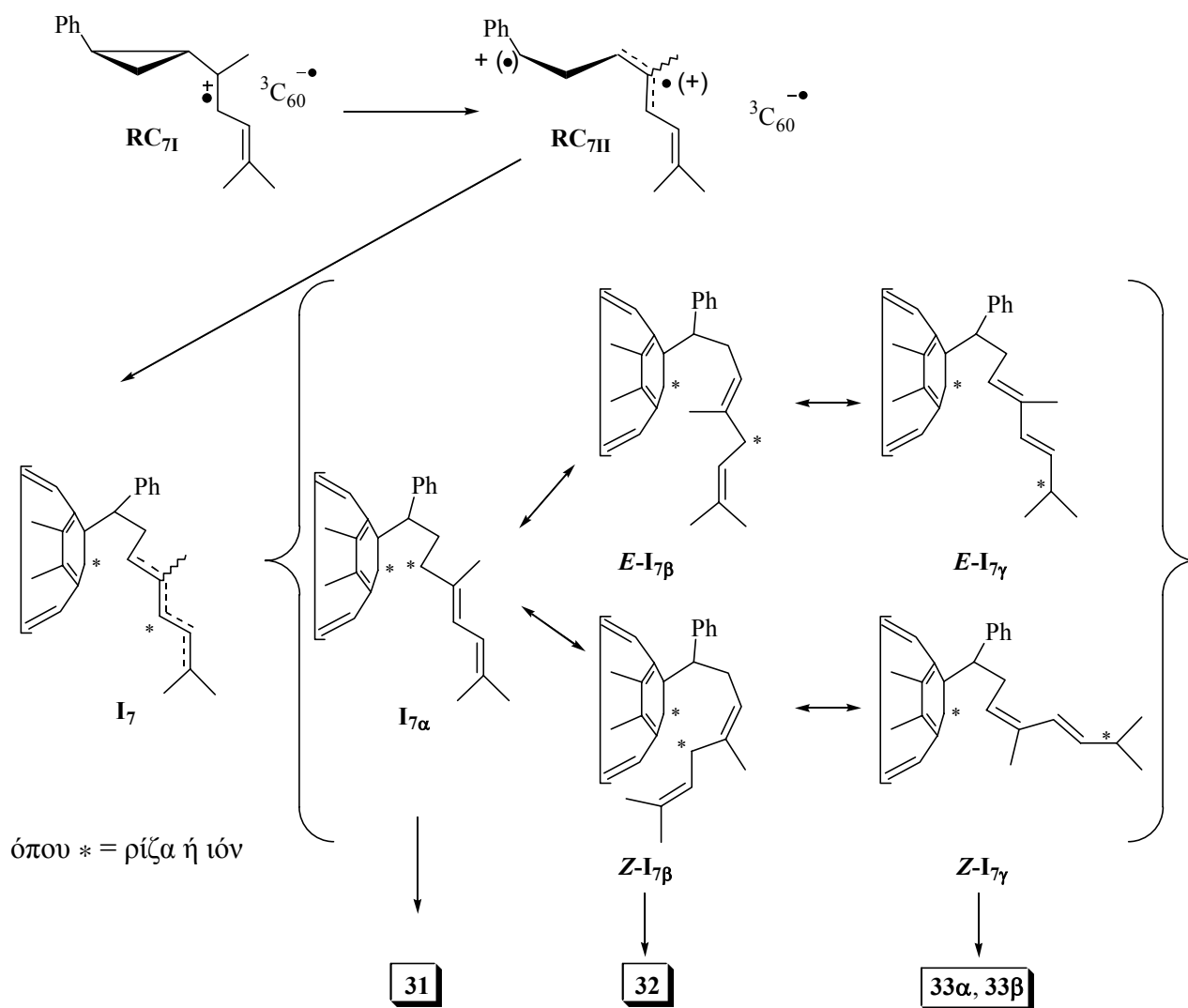


**Σχήμα 107:** α-στ: Φάσματα διαφοράς NOE για το κυκλοπαράγωγο **32**.

Η συνολική αντίδραση της φωτοχημικής προσθήκης του  $C_{60}$  στο μίγμα των διενίων **E-7** και **Z-7** που οδηγεί στο σχηματισμό όλων των κυκλοπαράγωγων μέσω του κοινού ενδιάμεσου **I<sub>7</sub>** φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



**Σχήμα 108:** Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του  $C_{60}$  στο μίγμα των διενίων **E-7** και **Z-7**.



**Σχήμα 109:** Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής προσθήκης του  $C_{60}$  στο διένιο **7** προς το σχηματισμό των κυκλοπαραγώγων **31**, **32** και **33**.

Ο προτεινόμενος μηχανισμός της φωτοχημικής αντίδρασης του διενίου **7** με το  $C_{60}$  έχει ως ακολούθως: Αρχικά, πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίου από το διένιο **7** στην ηλεκτρονιόφιλη διεγερμένη κατάσταση του  ${}^3C_{60}$  προς το σχηματισμό του αντίστοιχου ζεύγους ριζικών ιόντων. Η κατιοντική ρίζα **RC<sub>7I</sub>** επαναδιευθετείται προς την κατιοντική ρίζα **RC<sub>7II</sub>**, προτού συζευχθεί με την ανιοντική ρίζα του διεγερμένου  $C_{60}$  ( ${}^3C_{60}^{\cdot-}$ ). Η σύζευξη του  ${}^3C_{60}^{\cdot-}$  με την **RC<sub>7II</sub>** οδηγεί στο σχηματισμό του κοινού ενδιάμεσου **I<sub>7</sub>**. Το διπολικό ή δίριζο ενδιάμεσο **I<sub>7</sub>** αποτελεί υβρίδιο των δομών συντονισμού που φαίνονται στο Σχήμα 109 και επιτρέπουν τον απεντοπισμό της αλλυλικής ρίζας ή του αλλυλικού κατιόντος και ακολούθως το σχηματισμό των κυκλοπαραγώγων. Με κυκλοποίηση του ενδιάμεσου **I<sub>7α</sub>** σχηματίζεται το κυριότερο κυκλοπεντανικό προϊόν **31** σε ποσοστό 60%. Το ενδιάμεσο **Z-I<sub>7β</sub>** μπορεί να κυκλοποιηθεί προς σχηματισμό του παραγώγου **32** που φέρει επταμελή δακτύλιο καθώς διαθέτει την κατάλληλη Z-

στερεοχημεία στο μεσαίο τριποκατεστημένο διπλό δεσμό. Τα ενδιάμεσα **Z-I<sub>7γ</sub>** και **E-I<sub>7γ</sub>** μπορούν να κυκλοποιηθούν προς τα προϊόντα **Z-33** και **E-33** αντίστοιχα, που φέρουν εννεαμελή δακτύλιο.

Αξιοσημείωτη είναι η απουσία κυκλοβουτανικών παραγώγων μεταξύ του C<sub>60</sub> και ενός διπλού δεσμού του εξαδιενίου **7** (Σχήμα 108) καθώς είναι γνωστό ότι τα εξαδιένια παρέχουν αντιδράσεις [2+2] κυκλοπροσθήκης με το C<sub>60</sub>. Στην προκειμένη περίπτωση, μόλις σχηματιστεί η κατιοντική ρίζα του εξαδιενίου επαναδιευθετείται και συνεπώς δεν είναι διαθέσιμη για αντίδραση [2+2] κυκλοπροσθήκης.

Η χημική δραστηριότητα του C<sub>60</sub> με το βινυλοκυκλοπροπάνιο **7** διαφέρει από αυτή του TCNE. Στην πρώτη περίπτωση σχηματίζεται ένα μίγμα επαναδιευθετημένων προϊόντων, το βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο **31**, το επταμελές **32** και δύο εννεαμελή **33α** και **33β** (Σχήμα 108), ενώ στη δεύτερη σχηματίζεται ένα μίγμα τεσσάρων [2+2] κυκλοβουτανικών παραγώγων **8** και δύο βινυλοκυκλοπεντανικών προϊόντων **9α** και **9β** (Σχήμα 71). Σε κάθε περίπτωση, τα είδη των προϊόντων διαφέρουν εκτός από το σχηματισμό των βινυλοκυκλοπεντανικών παραγώγων **31** και **9** αντίστοιχα. Δεν είναι προφανές εάν σχηματίζονται με τον ίδιο μηχανισμό.

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα της μελέτης της φωτοχημικής προσθήκης του C<sub>60</sub> στο διένιο **7** αποκλείουν έναν σύγχρονο μηχανισμό. Ένας σταδιακός μηχανισμός που περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός διπολικού ή δίριζου ενδιάμεσου **I<sub>7</sub>** (Σχήμα 109) ενισχύεται για τους εξής τρεις λόγους:

α) Πρώτον, διότι η αρχική *trans*-στερεοχημεία των 1,2-υποκαταστατών του τριμελούς δακτυλίου, της φαινυλομάδας και της συζυγούς διενυλομάδας, του αντιδρώντος **7** δε διατηρείται στον πενταμελή δακτύλιο του **31** (Σχήμα 108) και μάλιστα σχηματίζεται αποκλειστικά το βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο με τη *syn*-στερεοδομή.

β) Δεύτερον, διότι ο αρχικός *trans:cis* λόγος 80:20 του διπλού δεσμού του διενίου **7** δε διατηρείται στο προϊόν του **31** (Σχήμα 108) καθώς σχηματίζεται αποκλειστικά το *trans*-στερεοϊσομερές.

γ) Τρίτον, η σύζευξη της ανιοντικής ρίζας του <sup>3</sup>C<sub>60</sub> γίνεται στο βενζυλικό άνθρακα της κατιοντικής ρίζας **RC<sub>7II</sub>**, έτσι ώστε το κοινό ενδιάμεσο **I<sub>7</sub>** που σχηματίζεται, να οδηγεί στο σχηματισμό των κυκλοπαραγώγων **31**, **32** και **33**.

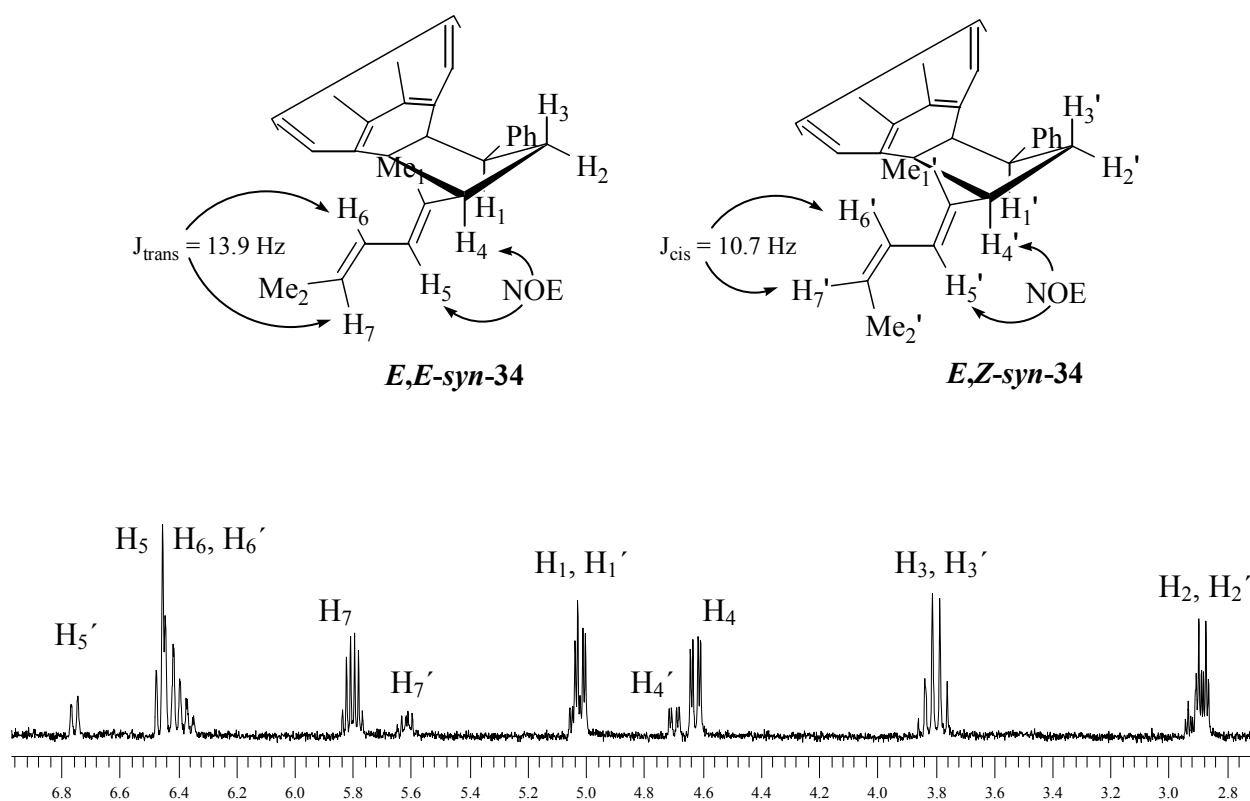
Με βάση τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι και στην περίπτωση της κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> στο βινυλοκυκλοπροπάνιο **3**, η σύζευξη της ανιοντικής ρίζας του <sup>3</sup>C<sub>60</sub> γίνεται στο βενζυλικό άνθρακα της κατιοντικής ρίζας **RC<sub>3II</sub>** και όχι στον αλλυλικό άνθρακα, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται το ενδιάμεσο **I<sub>3I</sub>** και όχι το **I<sub>3II</sub>** (Σχήμα 96). Αποκλείεται ο σχηματισμός του ενδιάμεσου **I<sub>3II</sub>** ωστόσο παραμένουν αδιευκρίνιστα τα εξής: α) το ενδεχόμενο του ισομερισμού

του κυκλοπροπανικού υποστρώματος είτε στην κατιοντική ρίζα **RC**, είτε στο ενδιάμεσο **I** και β) το δίριζο ή διπολικό χαρακτήρα του ενδιαμέσου **I**.

Η στερεοχημεία του διπλού δεσμού που βρίσκεται στην αλκενυλο ομάδα στο μίγμα *trans-3-d<sub>1</sub>* και *cis-3-d<sub>1</sub>* (Σχήμα 95) και στη διενυλο ομάδα στο μίγμα **E,Z-7** (Σχήμα 108) δε διατηρείται στα παράγωγα *syn-30-d<sub>1</sub>* και **E-syn-31** αντίστοιχα. Στην περίπτωση του μίγματος *trans-3-d<sub>1</sub>* και *cis-3-d<sub>1</sub>* με λόγο 70/30 αντίστοιχα παράγονται, σε ισομοριακή περίπου ποσότητα, τα *trans*- και *cis*-στερεοϊσομερή του *syn-30-d<sub>1</sub>* ενώ στην περίπτωση του μίγματος **E-7** και **Z-7** με λόγο 80/20, παράγεται μόνο το *E*-στερεοϊσομερές του **syn-31**. Έχοντας υπόψη τη μη διατήρηση της αρχικής στερεοχημείας του διπλού δεσμού της αλκενυλο ομάδας του δακτυλίου, κρίθηκε αναγκαία η μελέτη της κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> σε διένιο με ακραίο διυποκατεστημένο διπλό δεσμό, με γνωστή στερεοχημεία, με σκοπό τη διερεύνηση της διατήρησης ή απώλειας της στερεοχημείας αυτού του ακραίου διπλού δεσμού στα προϊόντα. Γι' αυτό το λόγο, το μίγμα των τεσσάρων στερεοϊσομερών του διενίου **11** κρίθηκε κατάλληλο (Σχήμα 111), διότι ο ακραίος διυποκατεστημένος διπλός δεσμός έχει γνωστή στερεοχημεία  $E/Z = 78/22$ .

### 3.3β) ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΟΥ C<sub>60</sub> ΣΤΟ ΒΙΝΥΛΟΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΟ 11

Η φωτοχημική αντίδραση του C<sub>60</sub> με το μίγμα των τεσσάρων στερεοϊσομερών του διενίου **11**, με στερεοχημεία  $E/Z = 78/22$  στον ακραίο διυποκατεστημένο διπλό δεσμό, πραγματοποιήθηκε κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Ύστερα από 20 λεπτά ακτινοβολήσης, η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε στο 75% σε σχέση με το μη αντιδράσαν C<sub>60</sub>. Ανάλυση με HPLC έδειξε δύο απορροφήσεις, με σχετική αναλογία 75/25. Ο διαχωρισμός των προϊόντων δεν ήταν εφικτός με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>) αλλά μόνο με παρασκευαστικό HPLC (κολώνα αντίστροφης φάσης C<sub>18</sub>). Πρώτα εκλούεται η κυριότερη ταινία (75%) και μετά η δευτερεύουσα (25%). Τα προϊόντα προσθήκης χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR.



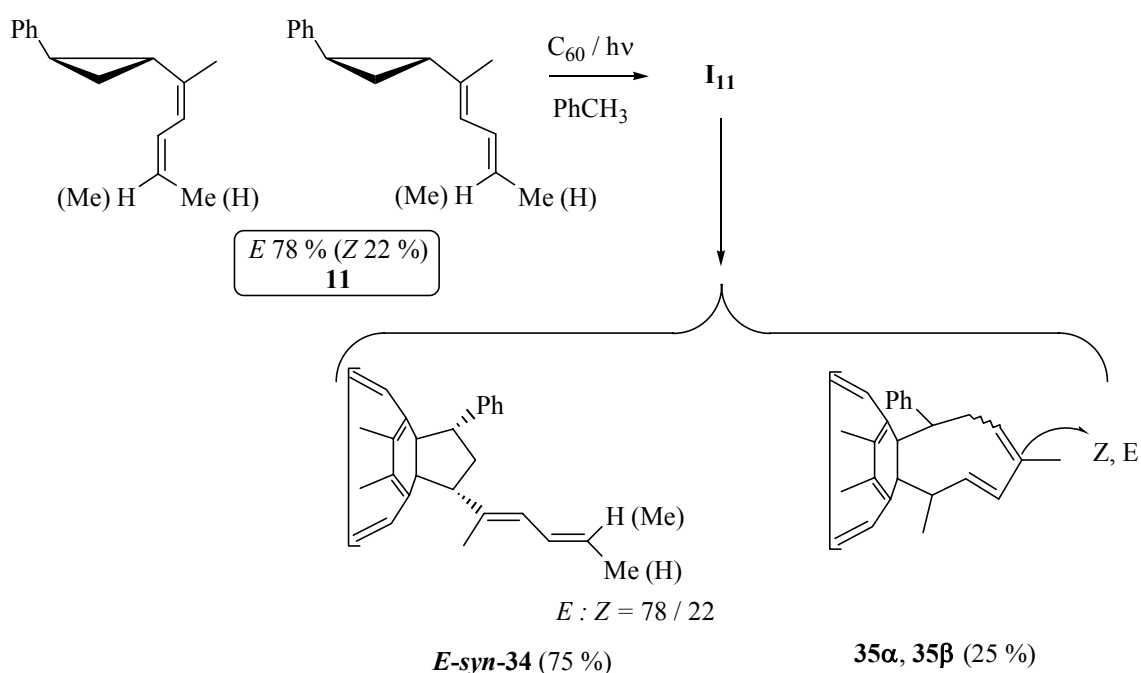
**Σχήμα 110:** Στερεοδομή των δύο στερεοϊσομερών του *syn*-34 και φάσμα <sup>1</sup>H-NMR σε CDCl<sub>3</sub>.

Από την ανάλυση του φάσματος της κυριότερης απορρόφησης στο HPLC χρωματογράφημα είναι φανερό ότι σχηματίζεται το επαναδιευθετημένο κυκλοπεντανικό προϊόν του *syn*-34. Αισθητή είναι η παρουσία δύο στερεοϊσομερών του κυκλοπεντανίου *syn*-34, με διαφορετική στερεοχημεία στη διενυλο ομάδα, σε αναλογία  $trans/cis = 78/22$ . Η στερεοχημεία

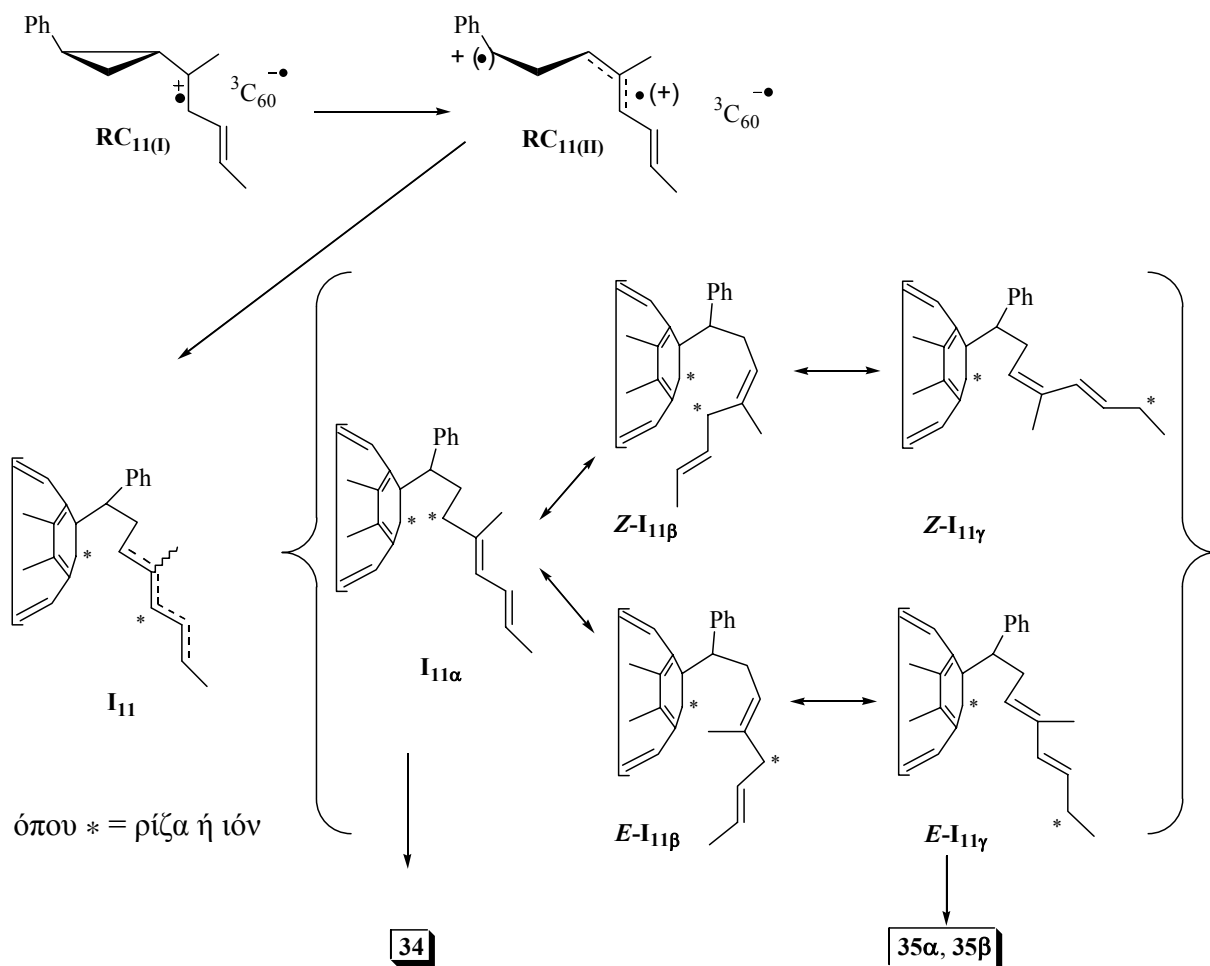


του ακραίου διυποκατεστημένου διπλού δεσμού προσδιορίστηκε με τη βοήθεια πειραμάτων ομοπυρηνικής αποσύζευξης. Με ακτινοβολήση των δύο διπλών απορροφήσεων στα 1.8 ppm των βινυλικών μεθυλίων  $Me_2$  και  $Me_2'$ , απλοποιούνται οι πολλαπλές απορροφήσεις των ολεφινικών πρωτονίων  $H_7$  και  $H_7'$  στα 5.8 και 5.62 ppm σε διπλές με σταθερές σύζευξης  $J_{H_6-H_7} = 13.9$  Hz και  $J_{H_6'-H_7'} = 10.7$  Hz αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι χαρακτηριστικές και αντιστοιχούν σε *trans*- και *cis*-διυποκατεστημένους διπλούς δεσμούς. Η στεreoχημεία του μεσαίου τριυποκατεστημένου διπλού δεσμού βρέθηκε με τη βοήθεια πειραμάτων NOE. Ακτινοβολώντας τα αλληλικά υδρογόνα  $H_4$  και  $H_4'$  στα 4.63 και 4.7 ppm έχουμε αύξηση των διπλών απορροφήσεων που αντιστοιχούν στα ολεφινικά υδρογόνα  $H_5$  και  $H_5'$ , γεγονός που πιστοποιεί πως τα  $H_4$  και  $H_5$  καθώς και τα  $H_4'$  και  $H_5'$  διευθετούνται *cis* ως προς τον διπλό δεσμό. Συνεπώς, ο τριυποκατεστημένος διπλός δεσμός έχει *E*-στεreoχημεία. Στην περίπτωση που ο διπλός δεσμός είχε *Z*-στεreoχημεία τότε, στα φάσματα διαφοράς NOE θα παρατηρούσαμε αύξηση των απορροφήσεων  $H_6$  και  $H_6'$ .

Η ανάλυση του πρωτονιακού φάσματος της δευτερεύουσας απορρόφησης στο HPLC χρωματογράφημα έδειξε το σχηματισμό δύο επαναδιευθετημένων προϊόντων προσθήκης του  $C_{60}$  στο **11** (Σχήμα 111). Τα παράγωγα αυτά, **35α** και **35β**, περιλαμβάνουν εννεαμελή δακτύλιο και είναι *E*- και *Z*-στερεοϊσομερή στον τριυποκατεστημένο διπλό δεσμό. Δεν απομονώθηκε προϊόν με επταμελή δακτύλιο όπως συνέβη στην περίπτωση της φωτοχημικής αντίδρασης του  $C_{60}$  με το διένιο **7** (Σχήμα 108). Η συνολική αντίδραση της φωτοχημικής προσθήκης του  $C_{60}$  στο **11** φαίνεται στο Σχήμα 111.



**Σχήμα 111:** Φωτοχημική προσθήκη του  $C_{60}$  στο μίγμα των διενίων **11**.



**Σχήμα 112:** Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής κυκλοπροσθήκη του  $C_{60}$  στο μίγμα των διενίων **11** προς το σχηματισμό των **34** και **35**.

Προτείνεται ένας μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίου από το διένιο **11** στην ηλεκτρονιόφιλη διεγερμένη κατάσταση του  ${}^3C_{60}$  προς το σχηματισμό του αντίστοιχου ζεύγους ριζικών ιόντων. Η κατιοντική ρίζα  $RC_{11(I)}$  επαναδιευθετείται προς την  $RC_{11(II)}$  ταχύτερα από το να συζευχθεί με την ανιοντική ρίζα του διεγερμένου  $C_{60}$ . Η σύζευξη της ανιοντικής ρίζας του  ${}^3C_{60}$  με την  $RC_{11(II)}$  οδηγεί στο σχηματισμό του κοινού ενδιάμεσου **I<sub>11</sub>**. Το διπολικό ή δίριζο ενδιάμεσο **I<sub>11</sub>** αποτελεί υβρίδιο των δομών συντονισμού που φαίνονται στο Σχήμα 112. Οι δομές αυτές σταθεροποιούνται μέσω απεντοπισμού της αλλυλικής ρίζας ή του αλλυλικού κατιόντος και ακολούθως κυκλοποιούνται προς τα προϊόντα **34**, **35α** και **35β**. Η κυκλοποίηση της δομής **I<sub>11α</sub>** οδηγεί στο κυριότερο προϊόν *syn*-**34** σε ποσοστό 75%. Τα **E-I<sub>11β</sub>** και **Z-I<sub>11β</sub>** συνεισφέρουν στο μηχανισμό της αντίδρασης διότι συντονίζονται με τα **E-I<sub>11γ</sub>** και **Z-I<sub>11γ</sub>** αντίστοιχα που στη συνέχεια κυκλοποιούνται προς στο σχηματισμό των **E-35** και **Z-35**. Κυκλοποίηση του **Z-I<sub>11β</sub>** προς το σχηματισμό του αντίστοιχου επταμελούς παραγώγου δεν συνέβη.

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα της μελέτης της φωτοχημικής προσθήκης του C<sub>60</sub> στο διένιο **11** συμφωνούν με ένα σταδιακό μηχανισμό που περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός διπολικού ή δίριζου ενδιάμεσου **I<sub>11</sub>** (Σχήμα 112). Υπάρχουν τρία σημεία που πρέπει να επισημανθούν:

α) Πρώτον, η αρχική *trans*-στεreoχημεία των 1,2-υποκαταστατών του τριμελούς δακτυλίου του αντιδρώντος **11** δε διατηρείται στον πενταμελή δακτύλιο του **34** καθώς σχηματίζεται αποκλειστικά το βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο με *syn*-στεροδομή.

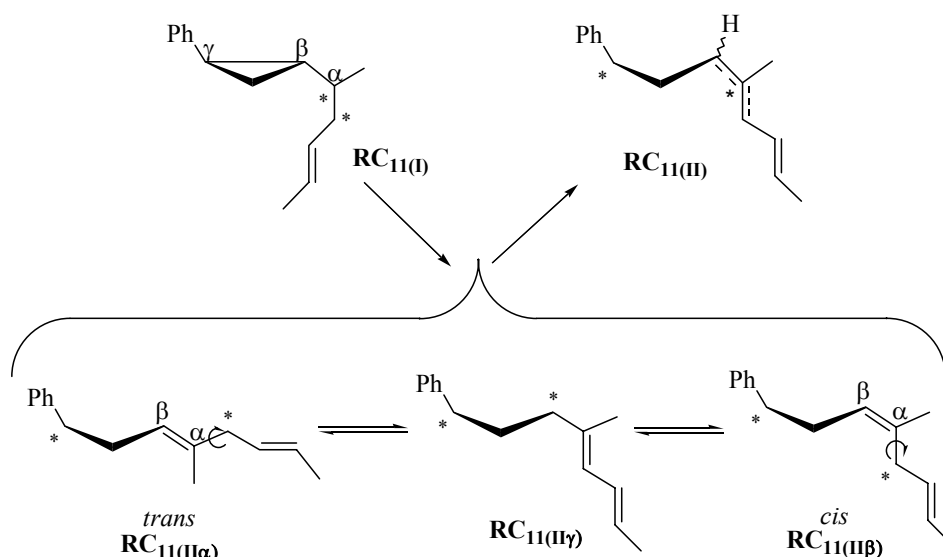
β) Δεύτερον, η αρχική *E,Z*-στεreoχημεία του τριυποκατεστημένου διπλού δεσμού του διενίου **11** δε διατηρείται στα βινυλοκυκλοπεντάνια *syn*-**34** καθώς σχηματίζεται αποκλειστικά το *E* ανάλογο του.

γ) Η αρχική στεreoχημεία *E/Z* = 78/22 του ακραίου διυποκατεστημένου διπλού δεσμού του διενίου **11** διατηρείται στα στερεοϊσομερή προϊόντα του *syn*-**34**.

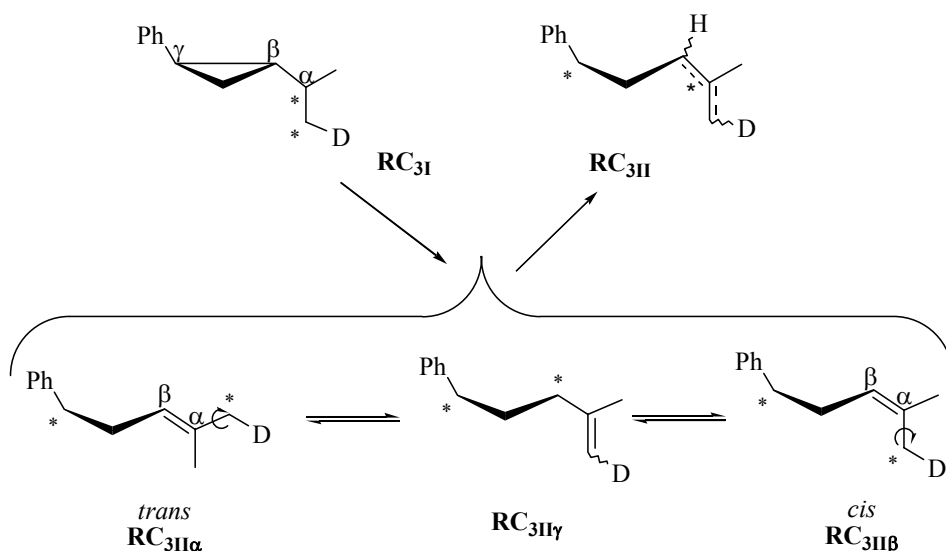
Αξιοσημείωτη είναι η διατήρηση της *trans/cis* στεreoχημείας του ακραίου διπλού δεσμού στα τελικά προϊόντα του *syn*-**34**. Αυτό σημαίνει ότι η αλλυλική ρίζα ή το αλλυλικό κατιόν δεν επιτρέπει την περιστροφή γύρω από τους μερικά διασπασμένους διπλούς δεσμούς στο ενδιάμεσο **I<sub>11</sub>**. Αυτή η συμπεριφορά έρχεται σε πλήρη συμφωνία με την τάση των αλλυλικών ελεύθερων ριζών να μην επιτρέπουν την εύκολη περιστροφή γύρω από το μερικά διασπασμένο διπλό δεσμό.<sup>82,144</sup> Συνεπώς, αυτό το αποτέλεσμα σε συνδυασμό με το επόμενο πείραμα στο υποκεφάλαιο 3.4, συμφωνούν με το σχηματισμό ενός δίριζου ενδιάμεσου.

Το σημαντικό συμπέρασμα που εξάγεται από την παραπάνω μελέτη είναι πως η απώλεια της στεreoχημείας που παρατηρείται στο μεσαίο τριυποκατεστημένο διπλό δεσμό του **11** στο *syn*-**34**, πραγματοποιείται στην κατιοντική ρίζα **RC<sub>11(II)</sub>**. Μόλις επαναδιευθετηθεί, η **RC<sub>11(II)</sub>** μετατρέπεται στις **RC<sub>11(IIα)</sub>** και **RC<sub>11(IIβ)</sub>** με *trans* και *cis* στεreoχημεία αντίστοιχα, στο νέο σχηματιζόμενο α,β-διπλό δεσμό. Το διαλλυλικό κατιόν ή η διαλλυλική ρίζα στις **RC<sub>11(IIα)</sub>** και **RC<sub>11(IIβ)</sub>** μετατρέπονται μέσω συντονισμού στην **RC<sub>11(IIγ)</sub>** με *trans* στεreoχημεία στο μεσαίο διπλό δεσμό (Σχήμα 113).

Με ανάλογο τρόπο, η απώλεια της στεreoχημείας που παρατηρείται στο διπλό δεσμό του μίγματος *trans/cis*-**3-d<sub>1</sub>** στο *syn*-**30-d<sub>1</sub>** (Σχήμα 95 και 96), πραγματοποιείται στην κατιοντική ρίζα **RC<sub>3II</sub>**. Η **RC<sub>3I</sub>** μετατρέπεται στις **RC<sub>3IIα</sub>** και **RC<sub>3IIβ</sub>** με *trans* και *cis* στεreoχημεία αντίστοιχα, στο νέο σχηματιζόμενο α,β-διπλό δεσμό. Το αλλυλικό κατιόν ή η αλλυλική ρίζα στις **RC<sub>3IIα</sub>** και **RC<sub>3IIβ</sub>** επιτρέπει τον ισομερισμό των μεθυλενικών πρωτονίων και μετατρέπεται στην **RC<sub>3IIγ</sub>** με αποτέλεσμα να μην διατηρείται η αρχική στεreoχημεία του διπλού δεσμού στα προϊόντα (Σχήμα 114).



**Σχήμα 113:** Διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου στην κατιοντική ρίζα  $\mathbf{RC}_{11}$  και απώλεια της στεreoχημείας του τριυποκατεστημένου διπλού δεσμού του αντιδρώντος **11** στο προϊόν *syn-34*.



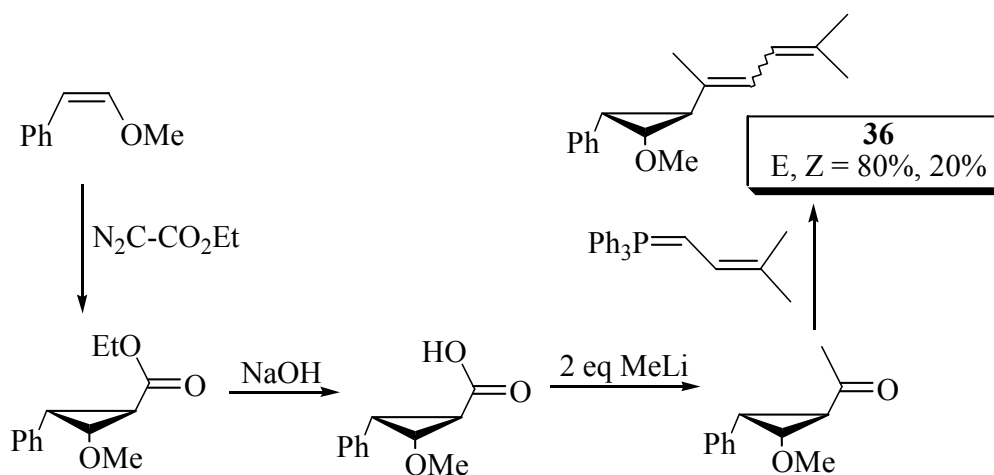
**Σχήμα 114:** Διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου στην κατιοντική ρίζα  $\mathbf{RC}_3$  και ισομερισμός των μεθυλενικών βινυλικών πρωτονίων του αντιδρώντος *trans/cis-3-d<sub>1</sub>* στο προϊόν *syn-30-d<sub>1</sub>*.

Η χημική δραστηριότητα του  $\text{C}_{60}$  με το βινυλοκυκλοπροπάνιο **11** διαφέρει από αυτή του TCNE. Στην πρώτη περίπτωση σχηματίζεται ένα μίγμα επαναδιευθετημένων προϊόντων, το βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο **34** και το εννεαμελές κυκλοπροϊόν **35** (Σχήμα 111), ενώ στη δεύτερη σχηματίζεται ένα μίγμα στερεοϊσομερών κυκλοβουτανικών παραγώγων **12** (Σχήμα 74). Είναι φανερό πως ο μηχανισμός σε κάθε περίπτωση διαφέρει.

Στην επόμενη ενότητα παρουσιάζεται η μελέτη της προσθήκης του C<sub>60</sub> στο διένιο **36** που αποσαφηνίζει εάν η διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου γίνεται λόγω παρουσίας της ρίζας ή του κατιόντος στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα.

### 3.4) ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΟΥ C<sub>60</sub> ΣΤΟ ΒΙΝΥΛΟΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΟ **36**

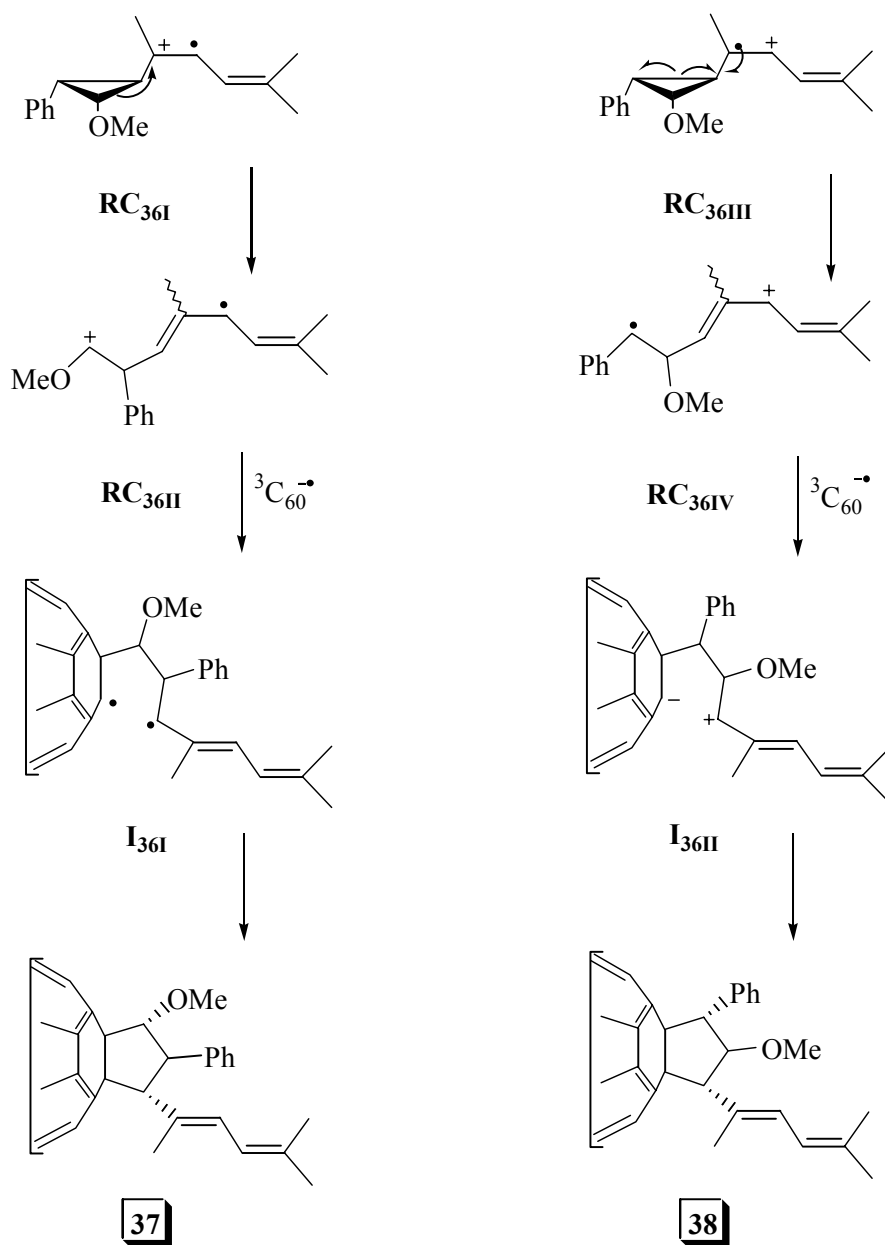
Στην ενότητα αυτή μελετήθηκε η αντίδραση του C<sub>60</sub> με το διένιο **36**. Το διένιο **36** φέρει μια μεθοξύ ομάδα στον τριμελή δακτύλιο. Η παρουσία της μεθοξύ ομάδας καθιστά το υπόστρωμα **36** κατάλληλο για τη διερεύνηση της διάνοιξης του τριμελούς δακτυλίου και συγκεκριμένα για την ανίχνευση της ρίζας ή του κατιόντος στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα. Η πορεία σύνθεσης του **36** φαίνεται στο Σχήμα 115. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την κυκλοπροπανίωση του *cis*-β-μεθοξυστυρενίου με το διαζωξικό αιθυλεστέρα σύμφωνα με γνωστή μέθοδο.<sup>118</sup> Ο εστέρας που προέκυψε υδρολύθηκε προς το αντίστοιχο καρβοξυλικό οξύ. Τα δύο τελευταία στάδια είναι ανάλογα με αυτά που έχουν ήδη περιγραφεί στην πορεία σύνθεσης του διενίου **7** (Σχήμα 70).



**Σχήμα 115:** Πορεία σύνθεσης του διενίου **36**.

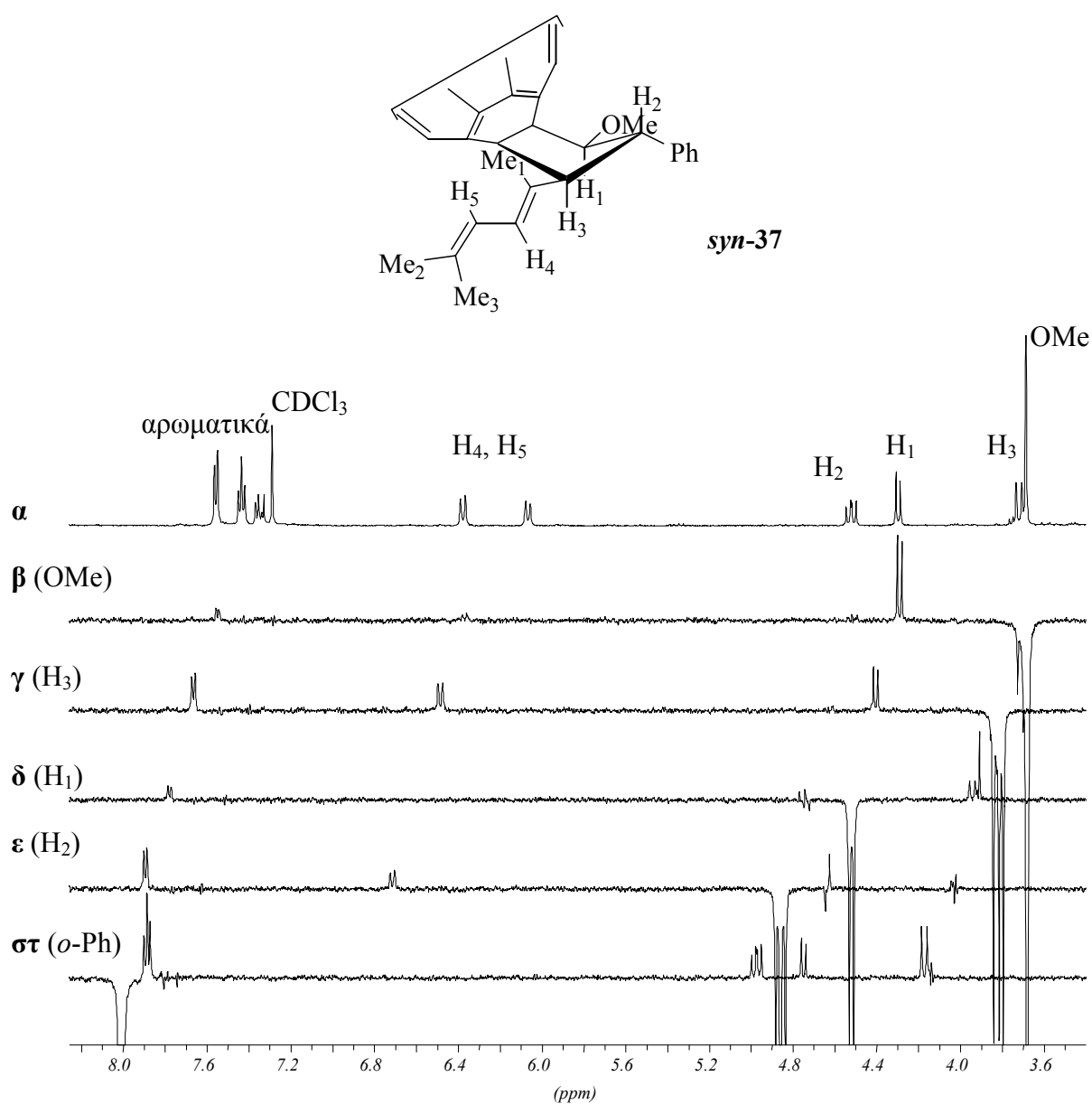
Στην περίπτωση που η επαναδιευθέτηση λάβει χώρα μέσω της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας της κατιοντικής ρίζας **RC<sub>36III</sub>**, τότε θα σχηματιστεί η **RC<sub>36IV</sub>** που ακολούθως θα μετατραπεί στο διπολικό ενδιάμεσο **I<sub>36II</sub>** (Σχήμα 116). Στην περίπτωση που η επαναδιευθέτηση πραγματοποιηθεί μέσω του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος της κατιοντικής ρίζας **RC<sub>36I</sub>**

τότε θα σχηματιστεί η  $\text{RC}_{36\text{II}}$  που ακολούθως θα μετασχηματιστεί στο δίριζο ενδιάμεσο  $\text{I}_{36\text{I}}$ . Παράλληλα, αποσαφηνίζεται ο διπολικός ή δίριζος χαρακτήρας του ενδιάμεσου της αντίδρασης εφόσον είναι γνωστό ότι η σύζευξη του ζεύγους ριζικών ιόντων γίνεται μεταξύ του μη αλλυλικού άνθρακα του διανοιγμένου τριμελούς δακτυλίου της κατιοντικής ρίζας και της ανιοντικής ρίζας του  ${}^3\text{C}_{60}$  (Σχήμα 116).



**Σχήμα 116:** Πιθανές περιπτώσεις διάνοιξης του τριμελούς δακτυλίου στην κατιοντική ρίζα του  $\text{RC}_{36}$  και πιθανά αναμενόμενα κυκλοπαράγωγα **37** και **38**.

Η φωτοχημική αντίδραση του C<sub>60</sub> με το διένιο **36** πραγματοποιήθηκε κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες που αναφέρθηκαν για το υπόστρωμα **7**, και σχηματίστηκε ένα προϊόν. Ύστερα από 15 λεπτά ακτινοβολήσης, η απόδοση υπολογίστηκε 75% σε σχέση με το μη αντιδράσαν C<sub>60</sub>. Το προϊόν της αντίδρασης απομονώθηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διχλωρομεθάνιο = 4/1) και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR. Από την ανάλυση του φάσματος είναι φανερό ότι σχηματίζεται ένα μόνο επαναδιευθετημένο κυκλοπεντανικό προϊόν, το **37** ή το **38**. Στο πρωτονιακό φάσμα του προϊόντος (Σχήμα 117) εμφανίζεται ένα ABC σύστημα, δύο διπλές και μια διπλή της διπλής, στην περιοχή 3.6 με 4.7 ppm και αποδίδεται στα τρία κυκλοπεντανικά πρωτόνια.

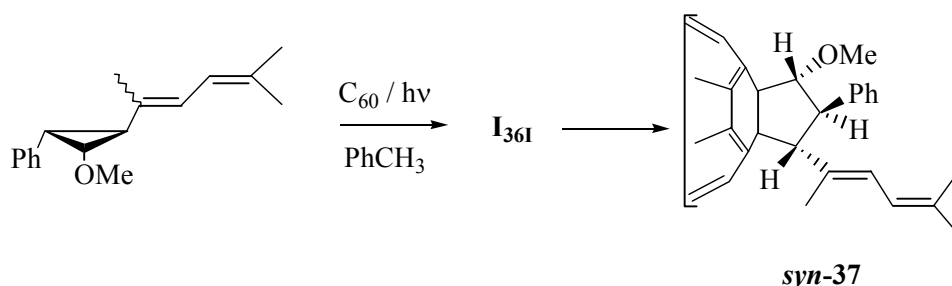


**Σχήμα 117: α:** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του κυκλοπεντανικού παραγώγου **37** ή **38** σε CDCl<sub>3</sub>.

**β-στ:** Φάσματα διαφοράς NOE που ταιριάζουν στη στερεοδομή **syn-37**.

Η στερεοδομή των υποκαταστατών του κυκλοπεντανικού παραγώγου επιλύθηκε με τη βοήθεια πειραμάτων NOE. Οι απορροφήσεις των τριών κυκλοπεντανικών πρωτονίων ακτινοβολήθηκαν προκειμένου να καθοριστεί ο σχηματισμός του **37** ή του **38**. Ακτινοβολώντας την απλή απορρόφηση της μεθοξυ ομάδας στα 3.68 ppm έχουμε αύξηση μόνο της διπλής απορρόφησης στα 4.3 ppm (Σχήμα 117, φάσμα β). Άρα, η μεθοξυ ομάδα ανήκει στο μεθινικό άνθρακα που συνδέεται με το C<sub>60</sub> και το πρωτόνιο της διπλής απορρόφησης στα 4.3 ppm. Ακτινοβολώντας τη διπλή απορρόφηση στα 3.71 ppm έχουμε αύξηση της άλλης διπλής απορρόφησης στα 4.3 ppm, του ολεφινικού πρωτονίου που απορροφά στα 6.48 ppm, καθώς και των *ο*-αρωματικών πρωτονίων (Σχήμα 117, φάσμα γ). Άρα, η απορρόφηση στα 3.71 ppm αντιστοιχεί στο αλλυλικό κυκλοπεντανικό πρωτόνιο. Ακτινοβολώντας τη διπλή απορρόφηση στα 4.3 ppm έχουμε αύξηση της άλλης διπλής απορρόφησης στα 3.71 ppm, της μεθοξυ ομάδας και των *ο*-αρωματικών πρωτονίων (Σχήμα 117, φάσμα δ). Άρα, η απορρόφηση στα 3.71 ppm αντιστοιχεί στο κυκλοπεντανικό πρωτόνιο που συνδέεται με τη μεθοξυ ομάδα. Ακτινοβολώντας τη διπλή της διπλής απορρόφηση στα 4.52 ppm έχουμε αύξηση του ολεφινικού πρωτονίου που απορροφά στα 6.48 ppm και των *ο*-αρωματικών πρωτονίων (Σχήμα 117, φάσμα ε). Άρα, η απορρόφηση στα 4.52 ppm αντιστοιχεί στο βενζυλικό κυκλοπεντανικό πρωτόνιο. Τέλος, ακτινοβολώντας τα *ο*-αρωματικά πρωτόνια στα 7.57 ppm έχουμε αύξηση όλων των κυκλοπεντανικών πρωτονίων (Σχήμα 117, φάσμα στ). Άρα, η φαινυλο ομάδα γειτονεύει στο χώρο με όλα τα κυκλοπεντανικά πρωτόνια και επομένως δεν ανήκει στο μεθινικό άνθρακα που συνδέεται με το C<sub>60</sub>. Η στερεοδομή που συμφωνεί με τα παραπάνω φασματοσκοπικά δεδομένα φαίνεται στο Σχήμα 117 και αποδίδεται στη στερεοδομή **37**.

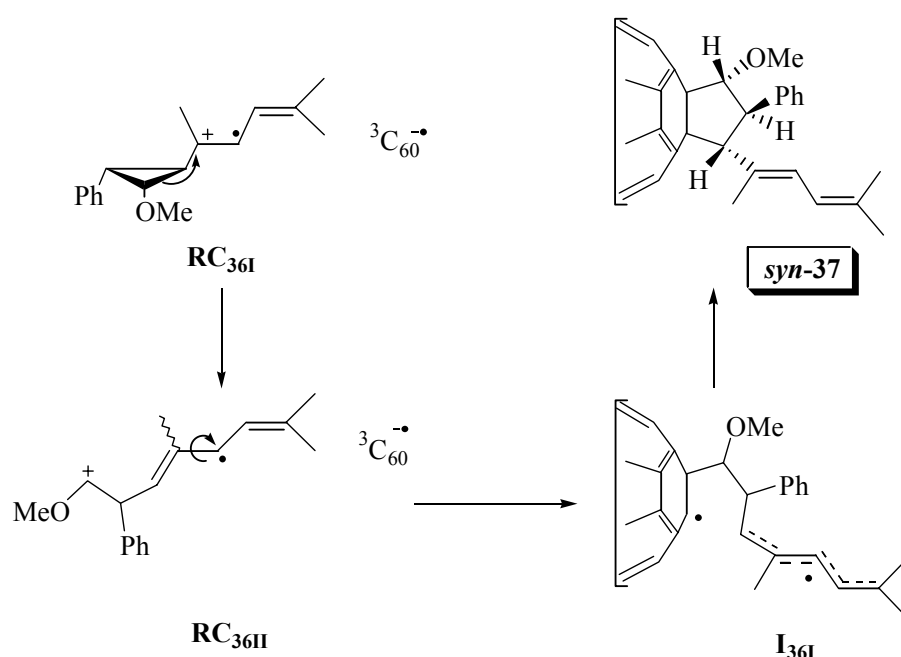
Η αντίδραση της φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> στο **36** που οδηγεί στο σχηματισμό του *syn*-**37** μέσω του δίριζου ενδιάμεσου **I<sub>361</sub>** φαίνεται στο Σχήμα 118.



**Σχήμα 118:** Φωτοχημική προσθήκη του C<sub>60</sub> στο διένιο **36** προς το σχηματισμό του προϊόντος *syn*-**37**.



Προτείνεται ένας μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίου από το διένιο **36** στην ηλεκτρονιόφιλη διεγερμένη κατάσταση του  ${}^3\text{C}_{60}$  προς το σχηματισμό του αντίστοιχου ζεύγους ριζικών ιόντων (Σχήμα 119). Το κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόν της κατιοντικής ρίζας **RC<sub>36I</sub>** επαναδιευθετείται σχηματίζοντας το ομοαλλυλικό κατιόν στην **RC<sub>36II</sub>**. Η σύζευξη της ανιοντικής ρίζας του  ${}^3\text{C}_{60}$  με την **RC<sub>36II</sub>** οδηγεί στο σχηματισμό του δίριζου ενδιάμεσου **I<sub>36I</sub>** και ακολούθως το σχηματισμό του κυκλοπαραγώγου *syn*-**37**. Το δίριζο ενδιάμεσο **I<sub>36I</sub>** επιτρέπει μέσω συζυγίας, τον απεντοπισμό της αλλυλικής ρίζας χωρίς την περιστροφή των μερικά διασπασμένων διπλών δεσμών, γεγονός που συμφωνεί με την τάση των αλλυλικών ριζών να μην επιτρέπουν την εύκολη περιστροφή γύρω από το μερικά διασπασμένο διπλό δεσμό.<sup>82,144</sup>



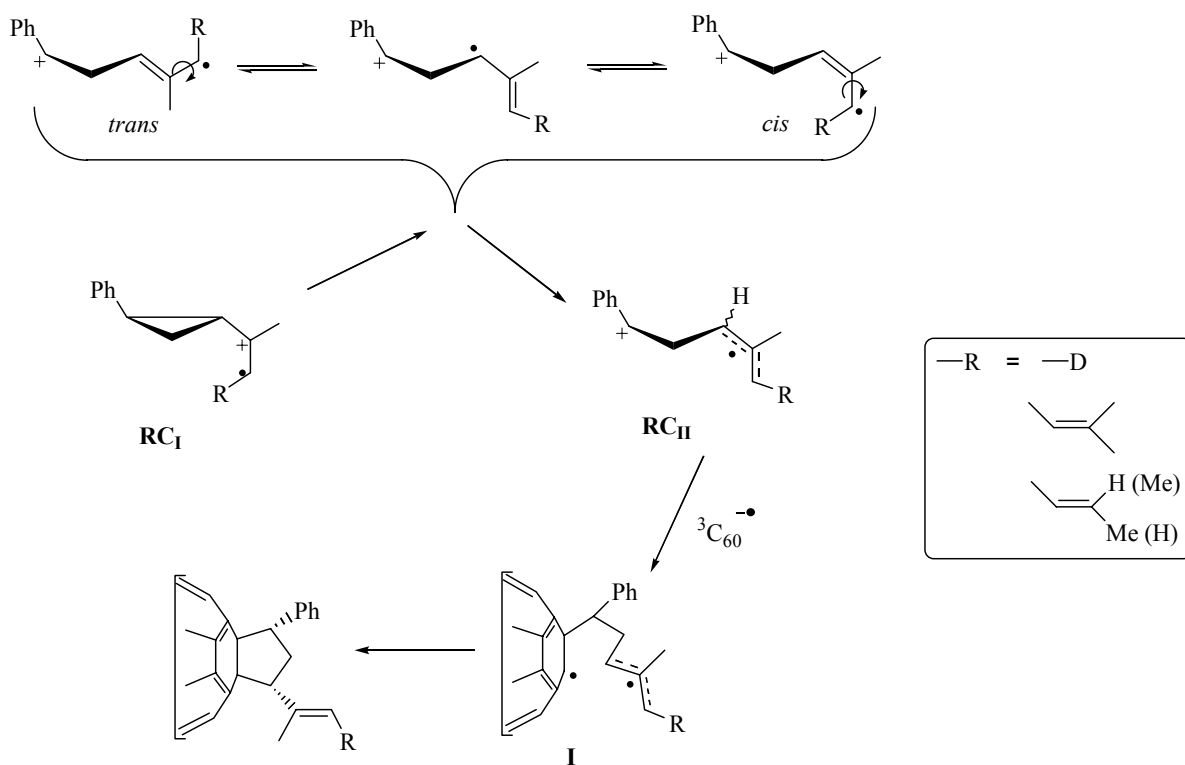
**Σχήμα 119:** Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> στο διένιο **36**.

Ανακεφαλαιώνοντας, επισημαίνεται ότι η φωτοχημική αντίδραση κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> με υποκατεστημένα-βινυλοφαινυλο κυκλοπροπάνια, είναι μια νέα κατηγορία αντιδράσεων του C<sub>60</sub> που οδηγεί στο σχηματισμό του αντίστοιχου αλεικυκλικού πενταμελούς δακτυλίου, προερχόμενο από διάνοιξη τριμελούς δακτυλίου. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται μέσω μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίου από το υποκατεστημένο-βινυλο φαινυλο κυκλοπροπάνιο στην ηλεκτρονιόφιλη τριπλή διεγερμένη κατάσταση του C<sub>60</sub>.

Ο μηχανισμός είναι σταδιακός και περιλαμβάνει:

- α) αρχικά το σχηματισμό της κατιοντικής ρίζας του βινυλοφαινυλο κυκλοπροπανίου **RC<sub>I</sub>**,
- β) τη διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου λόγω επαναδιευθέτησης του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος στην **RC<sub>I</sub>** προς το σχηματισμό της **RC<sub>II</sub>**,
- γ) τη σύζευξη των φορτίων της ανιοντικής ρίζας του <sup>3</sup>C<sub>60</sub> με την **RC<sub>II</sub>**,
- δ) το σχηματισμό του δίριζου ενδιάμεσου **I** και,
- ε) την κυκλοποίηση του **I** προς το σχηματισμό κυκλοπεντανικών ή μεγαλύτερων δακτυλίων όπου είναι εφικτό.

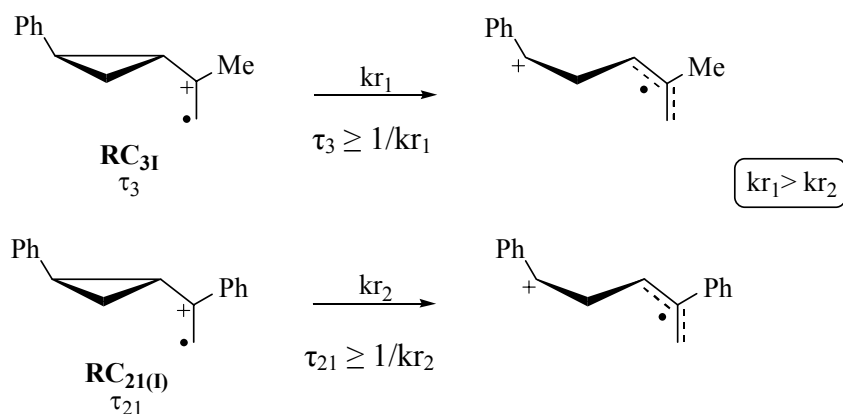
Η απώλεια της στερεοχημείας του διπλού δεσμού που φέρει τον κυκλοπεντανικό δακτύλιο λαμβάνει χώρα στην κατιοντική ρίζα. Στο δίριζο ενδιάμεσο, η αλλυλική ρίζα απεντοπίζεται μη επιτρέποντας την περιστροφή γύρω από το μερικά διασπασμένο διπλό δεσμό.



**Σχήμα 120:** Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής κυκλοπροσθήκη του C<sub>60</sub> σε υποκατεστημένα-βινυλοφαινυλο κυκλοπροπάνια.

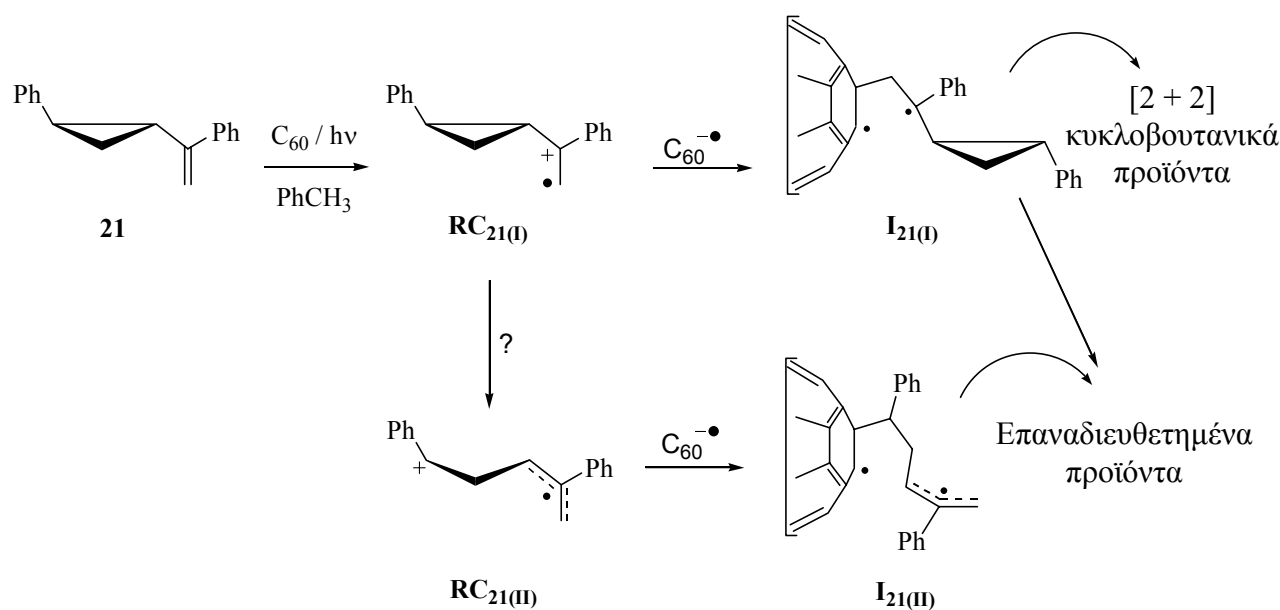
### 3.5) ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΟΥ C<sub>60</sub> ΣΤΟ ΒΙΝΥΛΟΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΟ 21

Με αντικατάσταση του βινυλικού μεθυλίου του αιθυλενίου **3** (Σχήμα 91) με μια ομάδα φαινυλίου προκύπτει το υπόστρωμα **21** (Σχήμα 122). Η αντικατάσταση έγινε ώστε το θετικό φορτίο της κατιοντικής ρίζας **RC<sub>21(I)</sub>** να σταθεροποιείται αποτελεσματικότερα στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα σε σχέση μ' αυτό της **RC<sub>3I</sub>** (Σχήμα 121). Συνεπώς το (*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)φαινυλο καρβινυλο κατιόν της **RC<sub>21(I)</sub>** θα είναι σταθερότερο του (*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)μεθυλο καρβινυλο κατιόντος της **RC<sub>3I</sub>** με αποτέλεσμα η σταθερά επαναδιευθέτησης  $k_{r1} > k_{r2}$ , και συνεπώς  $\tau_3 < \tau_{21}$ . Στην περίπτωση των ανιχνευτών ριζικών ενδιάμεσων, η επαναδιευθέτηση της δευτεροταγούς βενζυλικής κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας (**U<sub>3</sub><sup>•</sup>**, Σχήμα 33) προς την επίσης βενζυλική ρίζα έχει τιμή σταθεράς επαναδιευθέτησης  $k_r^{25^\circ\text{C}} = 3.6 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$ . Η τιμή αυτή είναι τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη από την επαναδιευθέτηση της δευτεροταγούς αιθυλο κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας προς τη δευτεροταγή βενζυλική ρίζα, όπου  $k_r^{25^\circ\text{C}} = 1 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ . Το ερώτημα που τίθεται είναι εάν θα λάβει χώρα η διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου στην **RC<sub>21(I)</sub>** εφόσον ο χρόνος ζωής της **RC<sub>21(I)</sub>** απαιτείται να είναι μεγαλύτερος από αυτό της **RC<sub>3I</sub>**.



**Σχήμα 121:** Σύγκριση των επαναδιευθετήσεων κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντων στις κατιοντικές ρίζες **RC<sub>3I</sub>** και **RC<sub>21(I)</sub>**.

Η αντικατάσταση του βινυλικού μεθυλίου του αιθυλενίου **3** με μια ομάδα φαινυλίου στο **21** μπορεί να έχει σημαντικές επιπτώσεις στο μηχανισμό της αντίδρασης. Ειδικότερα, δύο είναι τα πιθανά ενδιάμεσα που μπορεί να σχηματιστούν, το **I<sub>21(I)</sub>** και το **I<sub>21(II)</sub>**. Τα κυκλοβουτανικά προϊόντα είναι δυνατόν να προκύψουν μόνο από το ενδιάμεσο **I<sub>21(I)</sub>**.

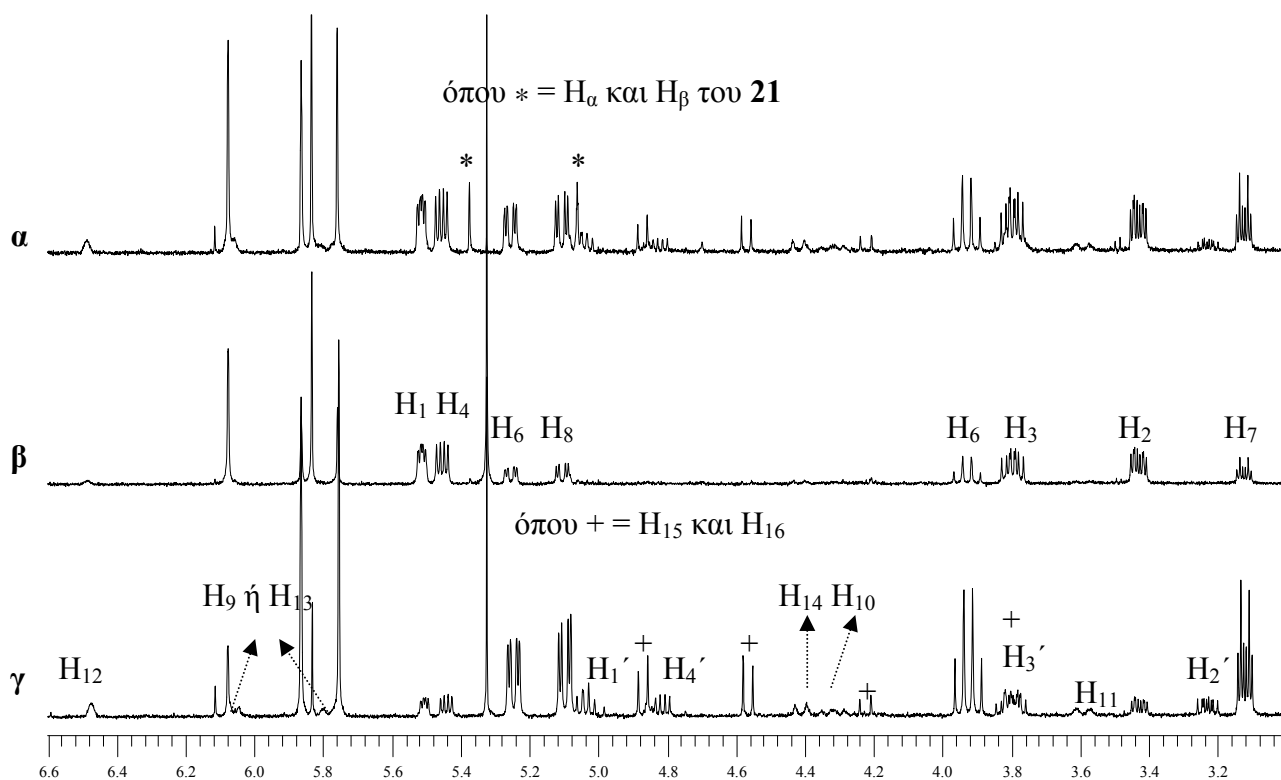
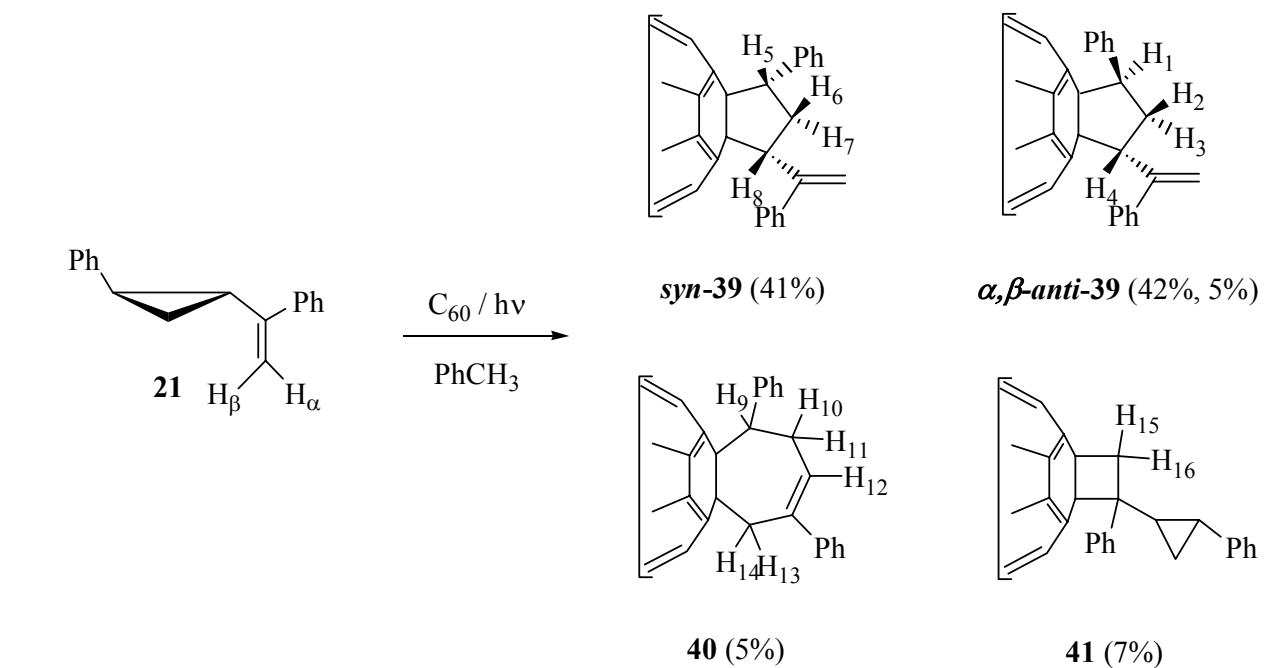


**Σχήμα 122:** Πιθανά ενδιάμεσα της αντίδρασης προσθήκης του C<sub>60</sub> στο στυρένιο **21**.

Η φωτοχημική αντίδραση του C<sub>60</sub> με το στυρένιο **21** πραγματοποιήθηκε κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες που αναφέρθηκαν προηγουμένως, αποδίδοντας μίγμα προϊόντων (Σχήμα 123, φάσμα α). Ύστερα από 20 λεπτά ακτινοβολήσης, η απόδοση υπολογίστηκε 20% σε σχέση με το μη αντιδράσαν C<sub>60</sub>. Με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διχλωρομεθάνιο = 9/1) έγινε ένας μερικός διαχωρισμός των προϊόντων προσθήκης. Από την ανάλυση του πρωτονιακού φάσματος των πρώτων κλασμάτων (Σχήμα 123, φάσμα β) είναι φανερό ότι σχηματίστηκε ένα ισομοριακό μίγμα δύο επαναδιευθετημένων κυκλοπεντανικών προϊόντων, του *syn*-**39** και του *anti*-**39**, που αποτελούν το 83% των προϊόντων της αντίδρασης.

Το *anti*-**39** που σχηματίστηκε σε ποσοστό 42% είναι εκείνο το διαμορφωμερές στο οποίο αναπτύσσονται οι ασθενέστερες ψευδοαξονικές αλληλεπιδράσεις. Τα πειράματα NOE υποδηλώνουν ότι πρόκειται για το α-διαμορφωμερές που συμβολίζεται α-*anti*-**39** και απεικονίζεται στο Σχήμα 124. Μόνο στην περίπτωση του α-διαμορφωμερούς, το βενζυλικό κυκλοπεντανικό H<sub>1</sub> θα γειτόνευε στο χώρο με τα ο-πρωτόνια του βινυλικού φαινυλίου.

Στο φάσμα γ του Σχήματος 123 φαίνονται δύο επιπλέον επαναδιευθετημένα παράγωγα και αποδίδονται στο β-διαμορφωμερές του *anti*-**39** και στο επταμελές κυκλοπροϊόν **40** όπως φανερώνουν τα πειράματα ομοπυρηνικής αποσύζευξης. Επίσης, τα δύο ζεύγη διπλών απορροφήσεων που συντονίζονται στα 4.98, 4.46 και 4.22, 3.8 ppm είναι μεθυλικά πρωτόνια και θα μπορούσαν να αποδοθούν στα δύο πιθανά διαστεροϊσομερή κυκλοβουτανικά παράγωγα **41α** και **41β**. Περαιτέρω μελέτες για την επιβεβαίωση των προτεινόμενων δομών β-*anti*-**39**, **40** και **41** δεν κρίθηκαν σκόπιμες.

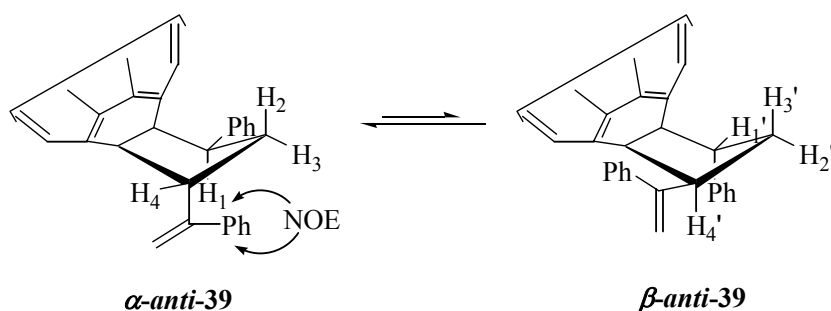


**Σχήμα 123:** Συνολική αντίδραση προσθήκης του  $\text{C}_{60}$  στο **21** και φάσματα  $^1\text{H-NMR}$ :

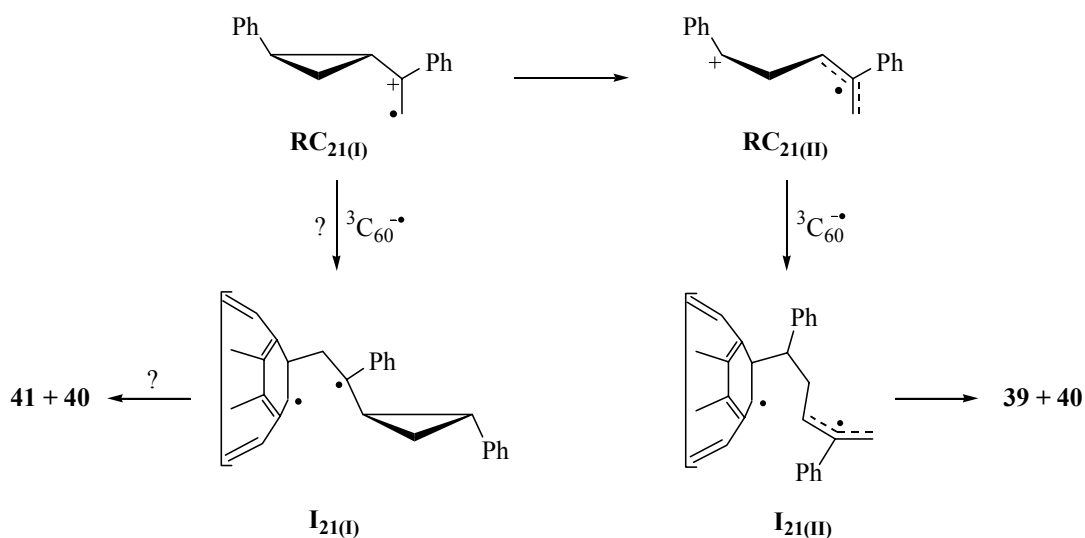
**$\alpha$ :** Μίγματος των προϊόντων προσθήκης του  $\text{C}_{60}$  στο **21** σε  $\text{CDCl}_3$ .

**$\beta$ :** Κυριότερων *syn* και *anti* κυκλοπεντανικών προϊόντων **39** σε  $\text{CDCl}_3$ .

**$\gamma$ :** Υπολοίπων προϊόντων προσθήκης σε  $\text{CDCl}_3$ .



Σχήμα 124: Πιθανά διαμορφωμερή του *anti*-39.



Σχήμα 125: Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του  $C_{60}$  στο **21**.

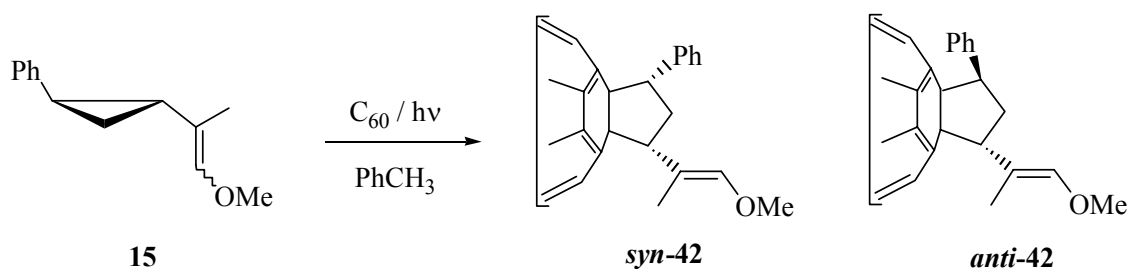
Η αντικατάσταση του βινυλικού μεθυλίου του αιθυλενίου **3** με μια ομάδα φαινυλίου στο **21** δεν διαφοροποιεί τον ήδη προτεινόμενο μηχανισμό της προσθήκης του  $C_{60}$  σε υποκατεστημένα-βινυλο φαινυλο κυκλοπροπάνια. Το θετικό φορτίο της κατιοντικής ρίζας  $RC_{21(I)}$  αφενός σταθεροποιείται αποτελεσματικότερα στο βενζυλικό άνθρακα σε σχέση μ' αυτό του  $RC_{31}$  αφετέρου προκαλεί τη διάνοιξη του δακτυλίου στην  $RC_{21(I)}$  προς την  $RC_{21(II)}$ . Στη συνέχεια, σχηματίζεται το δίριζο ενδιάμεσο  $I_{21(II)}$  ύστερα από τη σύζευξη της  $RC_{21(II)}$  με την ανιοντική ρίζα του  ${}^3C_{60}$ . Το ενδιάμεσο  $I_{21(II)}$  οδηγεί στο σχηματισμό των κυκλοπεντανικών παραγώγων *syn*-**39** και *anti*-**39**. Το πιθανό ενδιάμεσο  $I_{21(I)}$  θα μπορούσε να οδηγήσει στο σχηματισμό των πιθανών διαστερομερών κυκλοβουτανικών παραγώγων του **41**. Το πιθανό κυκλοεπτενικό παράγωγο **40** θα μπορούσε να σχηματιστεί από το ενδιάμεσο είτε του  $I_{21(II)}$  είτε του πιθανού  $I_{21(I)}$  ύστερα από επαναδιευθέτηση της κυκλοπροπυλο καρβινυλο ρίζας.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η μελέτη της επίδρασης μιας ισχυρής ηλεκτρονιοδοτικής μεθοξυ ομάδας στον ακραίο διπλό δεσμό του **3**, στο μηχανισμό της αντίδρασης προσθήκης με το C<sub>60</sub>.

### 3.6) ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΟΥ C<sub>60</sub> ΣΤΟΝ ΕΝΟΛΑΙΘΕΡΑ **15**

Ο ενολαιθέρας **15** προκύπτει με αντικατάσταση ενός ολεφινικού υδρογόνου του **3** με μια ισχυρώς ηλεκτρονιοδοτική ομάδα, τη μεθοξυ ομάδα. Κατά συνέπεια, ο διπλός δεσμός έρχεται σε συζυγία, μέσω συντονισμού, με το κατειλημμένο γειτονικό τροχιακό του οξυγόνου της μεθοξυ ομάδας ενισχύοντας σημαντικά την ηλεκτρονική πυκνότητα του διπλού δεσμού. Επίσης, η μεθοξυ ομάδα σταθεροποιεί αποτελεσματικότερα κατιοντικά παρά ριζικά κέντρα. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να εμποδίσει την επαναδιευθέτηση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος και συνεπώς να μην οδηγήσει στο σχηματισμό κυκλοπεντανικών παραγώγων.

Η φωτοχημική αντίδραση του C<sub>60</sub> με τον ενολαιθέρα **15** πραγματοποιήθηκε κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες που αναφέρθηκαν για το υπόστρωμα **3**, αποδίδοντας μια κορυφή στο χρωματογράφημα του HPLC. Η πορεία της αντίδρασης παρακολούθηθηκε με HPLC και η απόδοση υπολογίστηκε 30% σε σχέση με το μη αντιδράσαν C<sub>60</sub>, ύστερα από 25 λεπτά ακτινοβολήσης. Το προϊόν της αντίδρασης απομονώθηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διχλωρομεθάνιο = 9/1) και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR. Από την ανάλυση του φάσματος είναι φανερό ότι σχηματίζονται τα δύο επαναδιευθετημένα κυκλοπεντανικά προϊόντα *syn-42* και *anti-42*. Η συνολική αντίδραση της φωτοχημικής προσθήκης του C<sub>60</sub> στον ενολαιθέρα **15** φαίνεται στο Σχήμα 126.

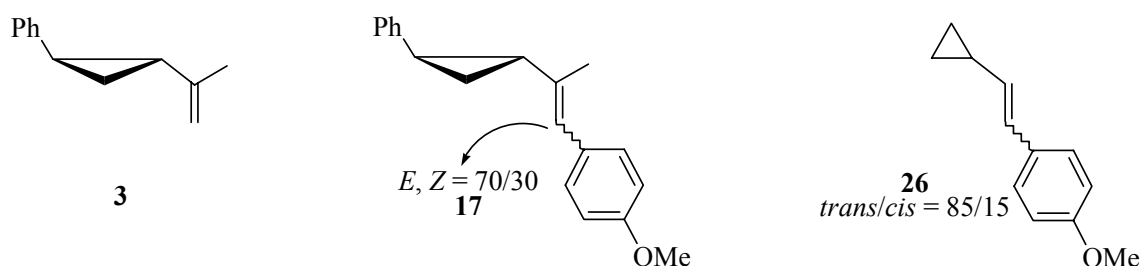


**Σχήμα 126:** Φωτοχημική προσθήκη του C<sub>60</sub> στον ενολαιθέρα **15**.

Συνεπώς, το C<sub>60</sub> παραγοντοποιείται με τον ενολαιθέρα **15** σύμφωνα με τον ήδη προτεινόμενο μηχανισμό. Η εισαγωγή μιας ηλεκτρονιοδοτικής ομάδας όπως είναι η μεθοξυ ομάδα δε διαφοροποιεί το μηχανισμό της αντίδρασης καθώς σχηματίζονται και σ' αυτή την περίπτωση κυκλοπεντανικά προϊόντα ενώ απουσιάζουν τα αντίστοιχα κυκλοβουτανικά.

### 3.7) ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΟΥ C<sub>60</sub> ΣΤΑ ΣΤΥΡΕΝΙΑ 17 ΚΑΙ 26

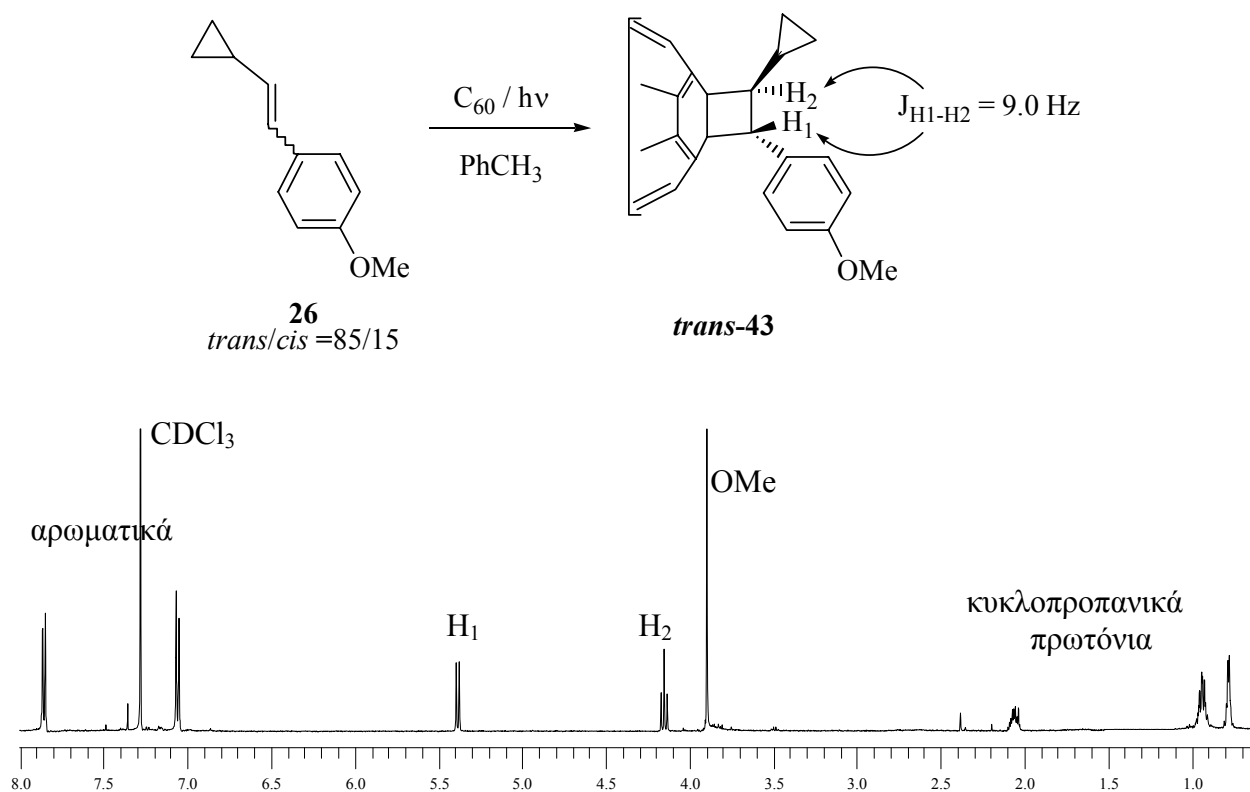
Το στυρένιο **17** προκύπτει με αντικατάσταση ενός ολεφινικού υδρογόνου του **3** με μια ισχυρώς ηλεκτρονιοδοτική ομάδα, τη *p*-μεθοξυφαινυλομάδα. Αναμένεται η χημική του συμπεριφορά του **17** έναντι του C<sub>60</sub> να μοιάζει μ' αυτή του ενολαιθέρα **15**. Ωστόσο, η ακτινοβόληση του διαλύματος του C<sub>60</sub> με 30πλάσια και 200πλάσια περίσσεια του **17** κάτω από αδρανείς συνθήκες δεν οδήγησαν στο σχηματισμό παραγώγων του C<sub>60</sub>. Η αδυναμία προσθήκης του C<sub>60</sub> στο **17** αποδίδεται στις έντονες στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ του C<sub>60</sub> στο στυρένιο **17** με αποτέλεσμα να μην σχηματίζονται προϊόντα προσθήκης.



Στη συνέχεια μελετήθηκε η αντίδραση προσθήκης του C<sub>60</sub> στο στυρένιο **26** που διαφέρει από το **17** στην υποκατάσταση της κυκλοπροπυλομάδας. Η παρουσία της φαινυλομάδας στον τριμελή δακτύλιο παίζει καθοριστικό ρόλο στο μηχανισμό της αντίδρασης όπως αποδεικνύεται παρακάτω.

Η αντίδραση του C<sub>60</sub> με 200πλάσια περίσσεια του μίγματος στυρενίου *trans*-**26** και *cis*-**26** σε αδρανή ατμόσφαιρα πραγματοποιήθηκε κάτω από φωτοχημικές συνθήκες. Η πορεία της αντίδρασης παρακολούθηθηκε με HPLC και η απόδοση υπολογίστηκε 35% σε σχέση με το μη αντιδράσαν C<sub>60</sub> ύστερα από 45 λεπτά ακτινοβόλησης. Το προϊόν της αντίδρασης απομονώθηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διχλωρομεθάνιο = 4/1) και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR. Από την ανάλυση του φάσματος είναι φανερό ότι σχηματίστηκε το κυκλοβουτανικό παράγωγο και κανένα κυκλοπεντανικό (Σχήμα 127). Η τιμή της σταθεράς σύζευξης των κυκλοβουτανικών πρωτονίων J<sub>H1-H2</sub> είναι ίση με 9.0 Hz που υποδηλώνει *trans*-στερεοχημεία στον κυκλοβουτανικό δακτύλιο, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και με τη βοήθεια πειραμάτων NOE.

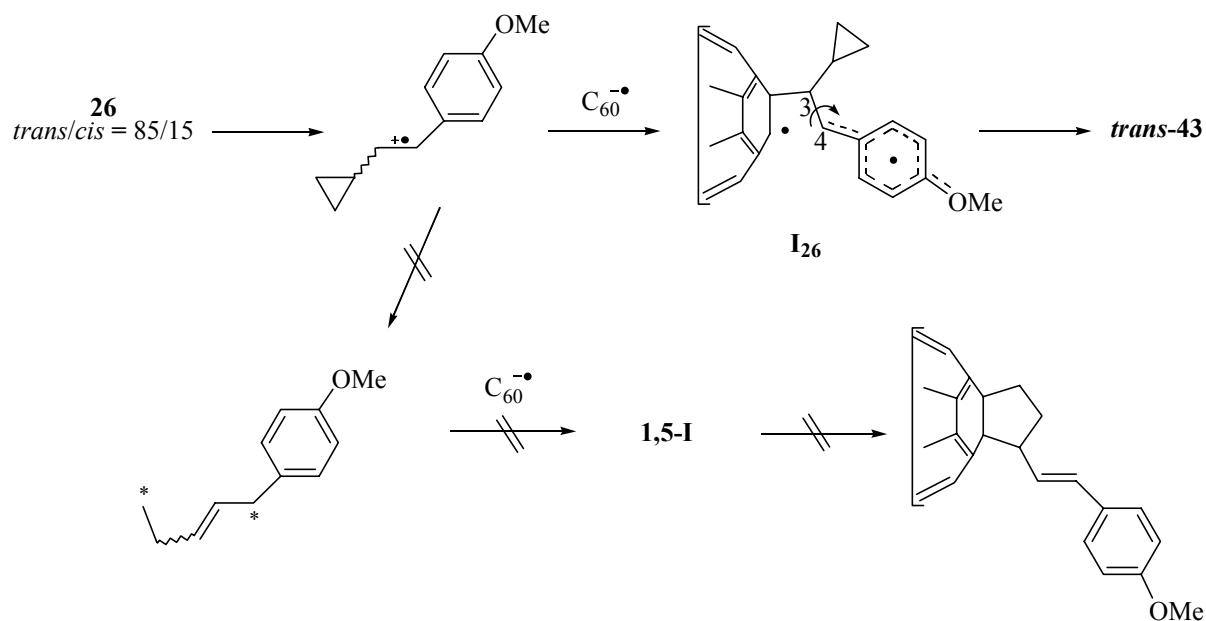




**Σχήμα 127:** Φωτοχημική προσθήκη του  $C_{60}$  στο μίγμα του στυρενίου **26** και φάσμα  $^1H$ -NMR του *trans*-**43**.

Το παραπάνω αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει το σχηματισμό του κυκλοβουτανικού προϊόντος **43** μέσω του 1,4-δίριζου ενδιάμεσου **I<sub>26</sub>** (Σχήμα 128). Στο ενδιάμεσο **I<sub>26</sub>**, η ρίζα απεντοπίζεται στον αρωματικό δακτύλιο ενώ ταυτόχρονα ο δεσμός  $C_3$ - $C_4$  του ενδιάμεσου περιστρέφεται ελεύθερα οδηγώντας στον αποκλειστικό σχηματισμό του θερμοδυναμικά σταθερότερου *trans*-αναλόγου στο τελευταίο στάδιο της προσθήκης. Όπως αναφέρθηκε, απουσιάζουν προϊόντα επαναδιευθέτησης όπως είναι τα κυκλοπεντανικά παράγωγα, και αποδίδεται στο γεγονός ότι η κατιοντική ρίζα του **26** δεν επαναδιευθετείται αλλά οδηγεί στο σχηματισμό του αντίστοιχου 1,4-δίριζου ενδιάμεσου.

Η αρχική στερεοχημεία του διπλού δεσμού του **26** (*trans/cis* = 85/15) δε διατηρείται στο κυκλοβουτανικό προϊόν του **43**. Αντιθέτως, στην περίπτωση της [2+2] κυκλοπροσθήκης του TCNE με το **26**, η αρχική στερεοχημεία του διπλού δεσμού διατηρείται στο κυκλοβουτανικό προϊόν του **28**. Είναι αξιοσημείωτο ότι στην περίπτωση του διπολικού μηχανισμού, κατά την αντίδραση του **26** με το TCNE, η κυκλοποίηση του 1,4-διπολικού ενδιάμεσου είναι ταχύτερη από την περιστροφή γύρω από τον δεσμό  $C_3$ - $C_4$ . Αντίθετα, στην περίπτωση της αντίδρασης με το  $C_{60}$ , προηγείται η περιστροφή γύρω από τον δεσμό  $C_3$ - $C_4$  προς το σχηματισμό του θερμοδυναμικά σταθερότερου [2+2] παραγώγου.

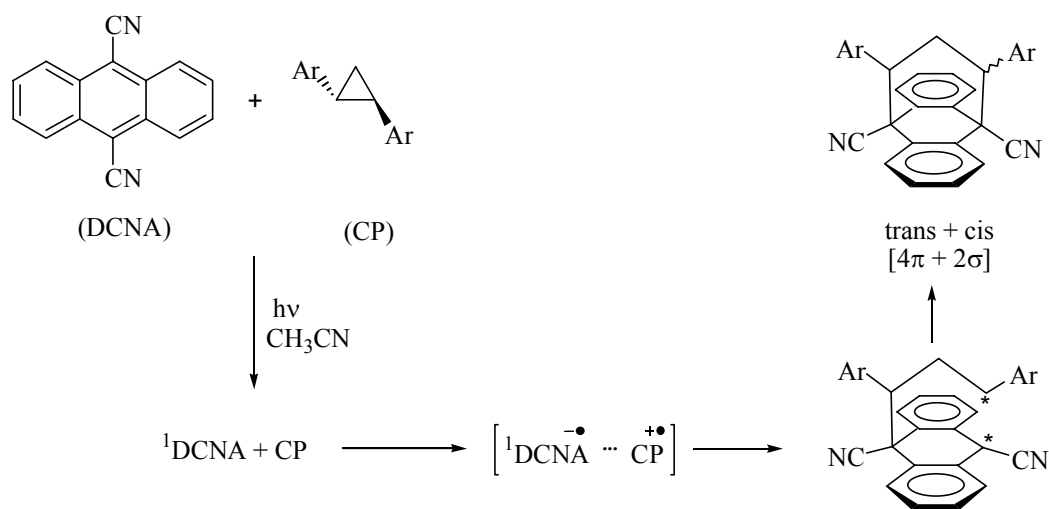


**Σχήμα 128:** Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> στο μίγμα του στυρενίου *trans*-26 και *cis*-26.

Η παρουσία της φαινυλομάδας στον τριμελή δακτύλιο παίζει καθοριστικό ρόλο στο μηχανισμό της αντίδρασης του C<sub>60</sub> με βινυλοκυκλοπροπάνια. Ένας μη υποκατεστημένος τριμελής δακτύλιος παραμένει ανέπαφος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης τόσο στην κατιοντική ρίζα του βινυλοκυκλοπροπανίου όσο και στο ενδιάμεσο με το C<sub>60</sub>. Αντιθέτως, η παρουσία ενός φαινυλίου στον τριμελή δακτύλιο ενισχύει τη διαδικασία της επαναδιευθέτησης στην κατιοντική ρίζα επιφέροντας αλλαγή στο μηχανισμό της αντίδρασης προσθήκης.

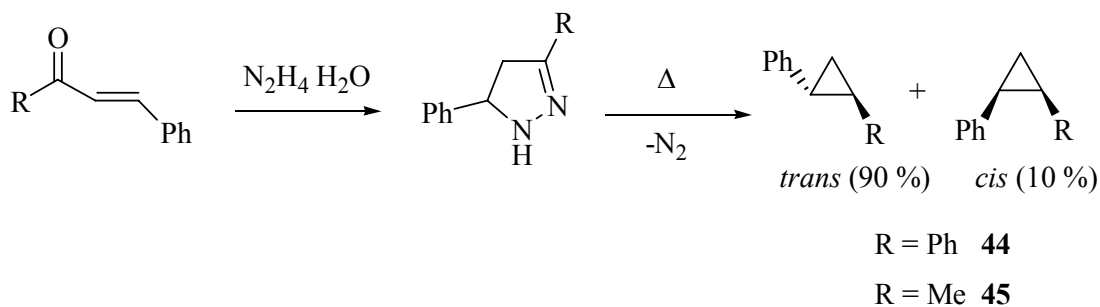
### 3.8) ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ C<sub>60</sub> ΜΕ ΤΟ 1,2-ΔΙΦΑΙΝΥΛΟ-ΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΟ (44) ΚΑΙ ΤΟ 1-ΦΑΙΝΥΛΟ-2-ΜΕΘΥΛΟΚΥΚΛΟΠΡΟΠΑΝΙΟ (45)

Ελάχιστα παραδείγματα έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία όσον αφορά στην φωτοχημική κυκλοπροσθήκη των αρυλοκυκλοπροπανίων με ακόρεστα υποστρώματα αποδίδοντας αλεικυκλικούς δακτυλίους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του 9,10-δικυανοανθρακενίου (DCNA) με 1,2-διαρυλοκυκλοπροπάνια (CP), στον πολικό διαλύτη του ακετονιτριλίου, που οδηγεί στο σχηματισμό των αντίστοιχων [4π+2σ] κυκλοπροϊόντων (Σχήμα 129).<sup>145</sup> Ο μηχανισμός είναι σταδιακός και περιλαμβάνει τη διάσπαση του δεσμού του CP που φέρει τους 1,2-υποκαταστάτες στην κατιοντική ρίζα του CP. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα μέσω του ζεύγους ριζικών ιόντων [<sup>1</sup>DCNA<sup>-•</sup> ... CP<sup>+•</sup>] που παράγεται ύστερα από μεταφορά ηλεκτρονίου από το CP στην διεγερμένη κατάσταση του DCNA (<sup>1</sup>DCNA). Στην περίπτωση που η αντίδραση πραγματοποιηθεί στον άπολο διαλύτη του βενζολίου τότε δεν σχηματίζεται κανένα κυκλοπροϊόν.



**Σχήμα 129:** Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του DCNA σε 1,2-διαρυλοκυκλοπροπάνια.

Για τη μελέτη της [2π+2σ] φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub> με CP συντέθηκαν το 1,2-διφαινυλοκυκλοπροπάνιο (44) και το 1-φαινυλο-2-μεθυλοκυκλοπροπάνιο (45), σύμφωνα με γνωστή βιβλιογραφική μέθοδο (Σχήμα 130).<sup>146</sup>



**Σχήμα 130:** Πορεία σύνθεσης των κυκλοπροπανίων **44** και **45**.

Ένα διάλυμα με C<sub>60</sub> και πολλαπλάσια περίσσεια του **44**, σε διαλύτη τολουόλιο και υπό αδρανή ατμόσφαιρα, δεν οδήγησε στο σχηματισμό προϊόντων προσθήκης κάτω από φωτοχημικές συνθήκες. Το ίδιο συνέβη και στην περίπτωση του **45**.

Η απουσία προϊόντων προσθήκης ανάμεσα στο C<sub>60</sub> και τα κυκλοπροπάνια **44** και **45** κάτω από φωτοχημικές συνθήκες, ενισχύει τον ήδη προτεινόμενο μηχανισμό προσθήκης του C<sub>60</sub> στα βινυλοκυκλοπροπάνια **3**, **7**, **11**, **15** και **21**. Σύμφωνα με αυτόν, η μεταφορά ηλεκτρονίου γίνεται από το διπλό δεσμό του βινυλοκυκλοπροπανίου στην <sup>3</sup>C<sub>60</sub> κατάσταση και όχι από τον κυκλοπροπανικό δεσμό που φέρει τους γειτονικούς 1,2-υποκαταστάτες του φαινυλίου και της αλκενυλομάδας.

Ανακεφαλαιώνοντας, στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε μια νέα κατηγορία φωτοχημικών αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης του C<sub>60</sub>, με παράλληλη μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης. Τα υποκατεστημένα-βινυλο φαινυλο κυκλοπροπάνια αντιδρούν μη αντιστρεπτά με το C<sub>60</sub>, μέσω μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίου από το διπλό δεσμό του υποκατεστημένο-βινυλο φαινυλο κυκλοπροπανίου στην ηλεκτρονιόφιλη τριπλή διεγερμένη κατάσταση του C<sub>60</sub>. Ο μηχανισμός είναι σταδιακός και περιλαμβάνει το σχηματισμό του δίριζου ενδιάμεσου, ύστερα από τη σύζευξη της επαναδιευθετημένης κατιοντικής ρίζας του βινυλοκυκλοπροπανίου και της ανιοντικής ρίζας του <sup>3</sup>C<sub>60</sub>. Το δίριζο ενδιάμεσο στη συνέχεια οδηγεί στο σχηματισμό πενταμελών αλεικυκλικών προϊόντων. Αξίζει να τονιστούν τα παρακάτω σημεία:

α) Το ζεύγος ριζικών ιόντων σχηματίζεται ύστερα από μεταφορά ηλεκτρονίου από το διπλό δεσμό του διυποκατεστημένου κυκλοπροπανίου στο <sup>3</sup>C<sub>60</sub>, και όχι από το δεσμό του τριμελούς δακτυλίου που φέρει τους γειτονικούς 1,2-υποκαταστάτες.

β) Η διάνοιξη του τριμελούς δακτυλίου πραγματοποιείται στην κατιοντική ρίζα του 1-φαινυλο-2-βινυλοκυκλοπροπανίου και οφείλεται στην παρουσία του θετικού φορτίου στον κυκλοπροπυλο καρβινυλο άνθρακα και όχι της αντίστοιχης ρίζας.

γ) Η σύζευξη των φορτίων μεταξύ της ανιοντικής ρίζας της τριπλής διεγερμένης κατάστασης του  $C_{60}$  και της κατιοντικής ρίζας του 1-φαινυλο-2-βινυλοκυκλοπροπανίου οδηγεί στο σχηματισμό του δίριζου ενδιάμεσου.

δ) Η απώλεια της αρχικής στερεοχημείας του διπλού δεσμού που φέρει τον δακτύλιο στα προϊόντα λαμβάνει χώρα στην επαναδιευθετημένη κατιοντική ρίζα των αλκενυλοκυκλοπροπανίων και όχι στο δίριζο ενδιάμεσο.

ε) Η αλλυλική ρίζα στο δίριζο ενδιάμεσο απεντοπίζεται μη επιτρέποντας την περιστροφή γύρω από το μερικά διασπασμένο διπλό δεσμό, στις περιπτώσεις των διενίων **7** και **11**.

στ) Η παρουσία του φαινυλίου στον τριμελή δακτύλιο κρίνεται απαραίτητη για τη διάνοιξη του δακτυλίου στην κατιοντική ρίζα των αλκενυλοκυκλοπροπανίων.

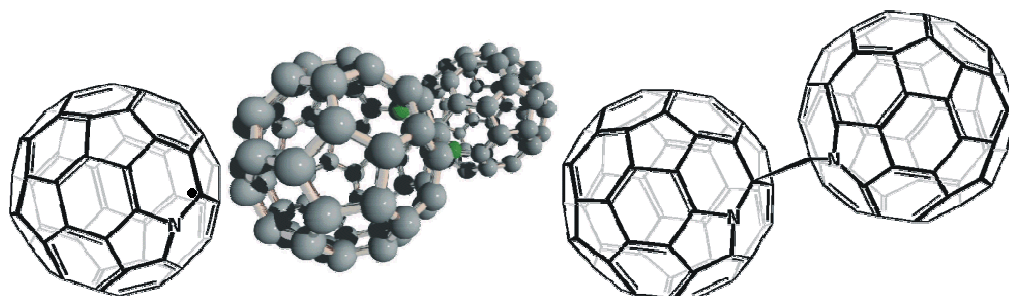
ζ) Η αντικατάσταση του βινυλικού μεθυλίου του **3**, με φαινύλιο στο υπόστρωμα **21**, δεν εμποδίζει την επαναδιευθέτηση του κυκλοπροπυλο καρβινυλο κατιόντος στην κατιοντική ρίζα του αλκενυλοκυκλοπροπανίου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> ΜΕ ΤΟ ΔΙΦΑΙΝΥΛΟΜΕΘΑΝΙΟ

#### 4.1) ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΑΖΑ[C<sub>60</sub>]ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟΥ

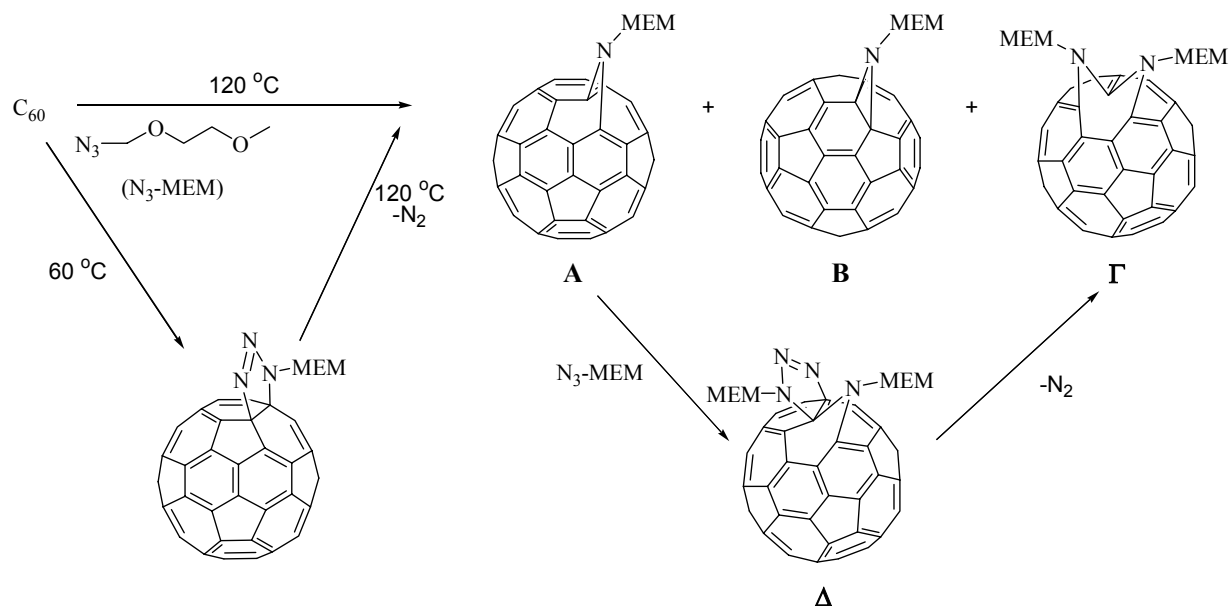
Τα ετεροφουλερένια προκύπτουν από τα φουλερένια με αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων άνθρακα με ετεροάτομα. Στην περίπτωση που ένα άτομο του C<sub>60</sub> αντικατασταθεί με το ετεροάτομο του αζώτου τότε προκύπτει το αζα[C<sub>60</sub>]φουλερένιο. Το 1995 τρεις ανεξάρτητες ερευνητικές ομάδες των Wudl, Hirsch<sup>147</sup> και Mattay<sup>148</sup> βρήκαν με ανάλυση φασματομετρίας μάζας ότι, τα αζωτούχα παράγωγα του C<sub>60</sub> επαναδιευθετούνται προς το αζα[C<sub>60</sub>]φουλερένιο. Βασιζόμενοι σ' αυτή την παρατήρηση, οι ομάδες των Wudl<sup>149</sup> και Hirsch<sup>150</sup> σχεδίασαν και συνέθεσαν το αζα[C<sub>60</sub>]φουλερένιο, σε παρασκευαστική κλίμακα.



**Σχήμα 131:** Δομή του αζα[C<sub>60</sub>]φουλερενίου και του διμερούς του, (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>.

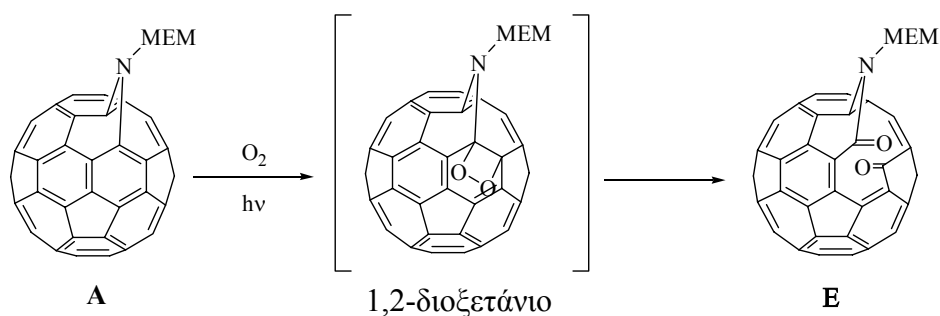
#### Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΟΥ WUDL<sup>149</sup>

Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη του μεθοξυαιθοξυμεθυλο αζιδίου (MEM-N<sub>3</sub>) στο C<sub>60</sub> (Σχήμα 132). Αυτή η αντίδραση προσθήκης δημοσιεύτηκε το 1993 και με θερμική αποβολή N<sub>2</sub> οδηγεί στο σχηματισμό της ανοικτής [5,6]-γεφυρωμένης δομής **A**, σαν κύριο προϊόν.<sup>151</sup> Επίσης, σχηματίζονται σε μικρότερα ποσοστά, η κλειστή [6,6]-γεφυρωμένη δομή του αζιριδίου παραγώγου του C<sub>60</sub> που συμβολίζεται **B** και το προϊόν της διπλής προσθήκης **Γ**. Εάν η αντίδραση λάβει χώρα στους 60 °C τότε παράγεται το τριαζολινοπαράγωγο **Δ** του C<sub>60</sub> που έχει απομονωθεί και χαρακτηριστεί πλήρως.<sup>152</sup>



**Σχήμα 132:** Το πρώτο στάδιο σύνθεσης του  $(C_{59}N)_2$  σύμφωνα με τη μέθοδο του Wudl.

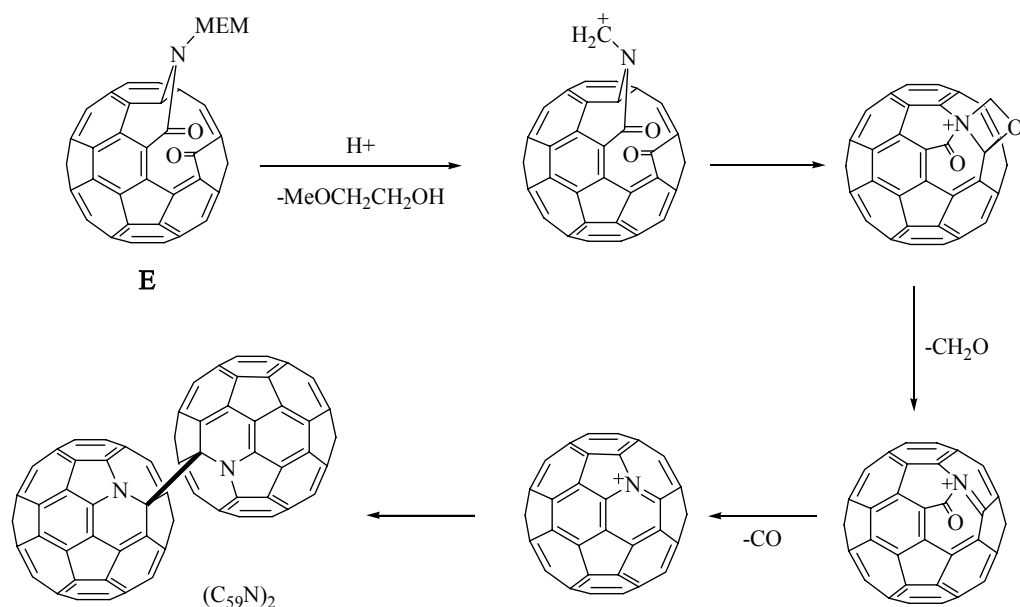
Στο δεύτερο στάδιο, το παράγωγο **A** αυτοοξειδώνεται φωτοχημικά, σχηματίζοντας αποκλειστικά την  $C_{60}$ -N-MEM-κετολακτάμη **E** (Σχήμα 133). Το πιθανό ενδιάμεσο της αυτοοξείδωσης είναι το 1,2-διοξετάνιο του παραγώγου **A**.<sup>153</sup> Η ένωση **E** χαρακτηρίστηκε πλήρως με φασματοσκοπία NMR, υπεριώδους-ορατού και FAB-MS.<sup>154</sup>



**Σχήμα 133:** Το δεύτερο στάδιο σύνθεσης του  $(C_{59}N)_2$  σύμφωνα με τη μέθοδο του Wudl.

Το τελευταίο στάδιο της σύνθεσης του αζα[ $C_{60}$ ]φουλερενίου, σύμφωνα με τη μέθοδο του Wudl, περιλαμβάνει την αντίδραση της κετολακτάμης **E** με περίσσεια *p*-τολουοσουλφονικού οξέος, σε διαλύτη 1,2-διχλωροβενζόλιο, σε αδρανή ατμόσφαιρα, στους  $180\text{ }^\circ\text{C}$  (Σχήμα 134).<sup>149</sup> Όπως φαίνεται στο Σχήμα 134, προτάθηκε η πρωτονίωση ενός αιθερικού οξυγόνου της κετολακτάμης **E** που προκαλεί την απόσπαση της 2-μεθοξυαιθανόλης και το σχηματισμό του N-μεθυλενικού καρβοκατιόντος. Αυτό, με κυκλοποίηση και διαδοχική απόσπαση φορμαλδεΐδης

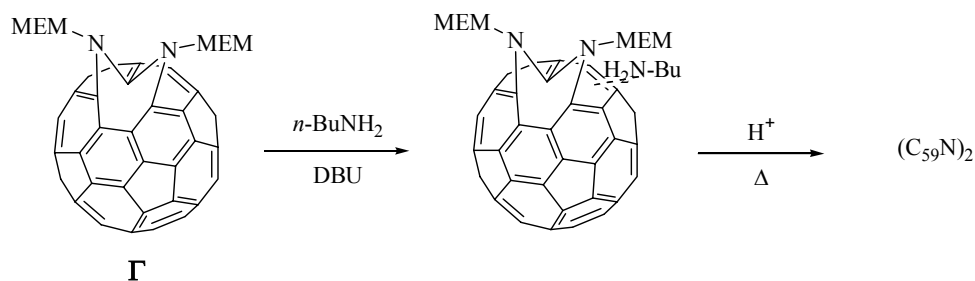
και μονοξειδίου του άνθρακα οδηγεί στο σχηματισμό της οξειδωμένης κατάστασης του αζα[C<sub>60</sub>]φουλερενίου. Με αναγωγή, πιθανόν από τη 2-μεθοξυαιθανόλη ή το H<sub>2</sub>O σχηματίζεται το μονομερές C<sub>59</sub>N<sup>•</sup> που διμερίζεται προς το (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>.



**Σχήμα 134:** Το τρίτο στάδιο σύνθεσης του (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> σύμφωνα με τη μέθοδο του Wudl.

#### Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΟΥ HIRSCH<sup>150</sup>

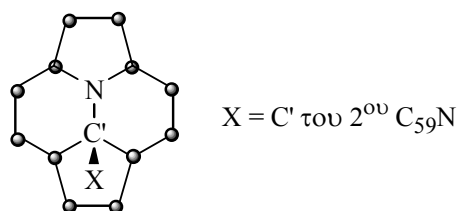
Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την παρασκευή του προϊόντος διπλής προσθήκης **Γ** παρουσία περίσσειας του αζιδίου MEM-N<sub>3</sub> στο C<sub>60</sub>, όπως φαίνεται στο Σχήμα 132.<sup>152a</sup> Ακολουθεί η αντίδραση του **Γ** με *n*-βουτυλαμίνη και DBU, σε τολουόλιο. Το αμινοπαράγωγο που προκύπτει, αντιδρά με περίσσεια *p*-τολουοσουλφονικού οξέος, σε διαλύτη 1,2-διγλωροβενζόλιο σε αδρανή ατμόσφαιρα που οδηγεί στο σχηματισμό του (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>. (Σχήμα 135).



**Σχήμα 135:** Πορεία σύνθεσης του (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> σύμφωνα με τη μέθοδο του Hirsch.



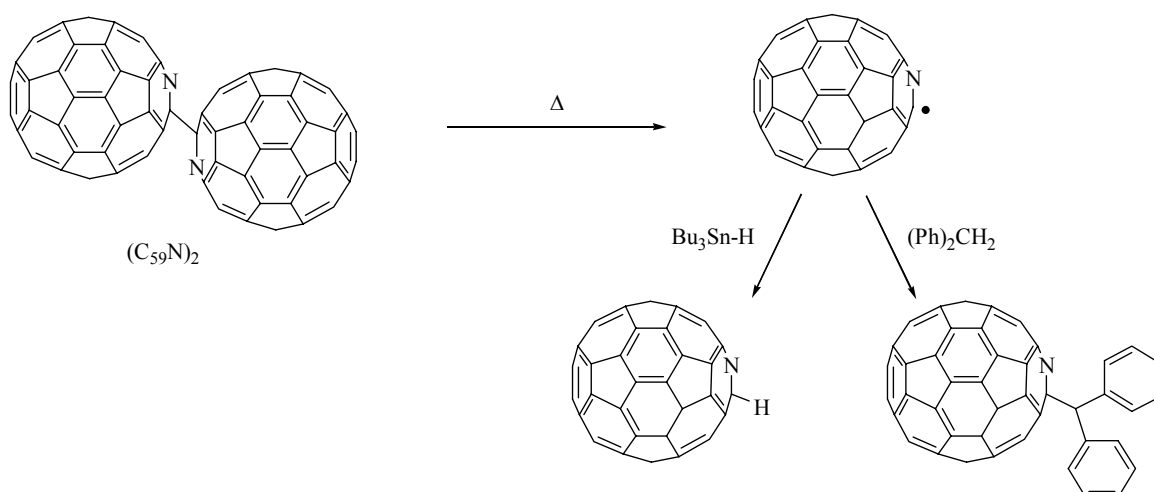
Επειδή το άζωτο διαθέτει ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο σε σχέση με τον άνθρακα, το αζα[C<sub>60</sub>]φουλερένιο φέρει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και απομονώνεται ως διμερές. Η δομή του διμερούς (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία <sup>13</sup>C-NMR.<sup>149,155</sup> Το φάσμα <sup>13</sup>C-NMR του (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> είναι ενδεικτικό για C<sub>2h</sub> συμμετρία καθώς διαθέτει 30 απορροφήσεις στην περιοχή 124 με 157 ppm και μια απορρόφηση στα 90.4 ppm για τον sp<sup>3</sup> άνθρακα C' (Σχήμα 136). Κάθε άτομο άνθρακα του δεσμού C'-C' μεταξύ των δύο αζα[C<sub>60</sub>]φουλερενίων γειτονεύει με το άζωτο και βρίσκεται στην ένωση δύο εξαγώνων ενός πυροκυκλικού δακτυλίου. Η δομή αυτή διευθετεί τα δύο αζώτου σε *trans* θέση<sup>156</sup> και συγχρόνως ελαχιστοποιεί τις ηλεκτροστατικές απώσεις. Ένας επιπλέον παράγοντας που συνεισφέρει στη σταθεροποίηση του μορίου είναι η συζυγία του σ-δεσμού C'-C' και των p<sub>z</sub> τροχιακών των ατόμων που συνδέονται άμεσα με τους C' άνθρακες, καθώς βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Η περιστροφή γύρω από το δεσμό του C'-C' καταστρέφει την συμμετρική δομή του (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> καθώς και την παραπάνω συζυγία.



**Σχήμα 136:** Πυροκυκλικός δακτύλιος του αζα[C<sub>60</sub>]φουλερενίου που φέρει το ετεροάτομο.

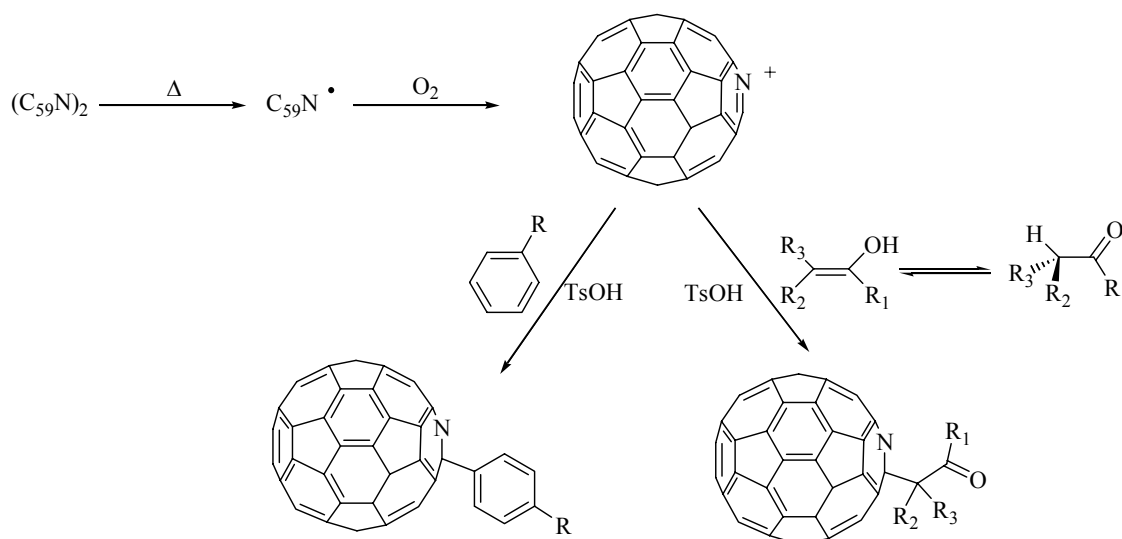
Η αντικατάσταση ενός ατόμου άνθρακα με άζωτο στη σφαίρα του C<sub>60</sub>, προκαλεί όχι μόνο αλλαγή στη δομή του φουλερενίου, αλλά και αλλαγή ηλεκτρονιακής φύσεως στον πυροκυκλικό δακτύλιο γύρω από τον δεσμό C'-N (6-6 δεσμό). Η ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας οδηγεί τόσο στην εξασθένηση του C'-C' δεσμού όσο και στην ισχυροποίηση των δύο C-N δεσμών του πενταγώνου και των Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>2</sup> που βρίσκονται στον ίδιο πυροκυκλικό δακτύλιο με το C'-N δεσμό. Σύμφωνα με θεωρητικές μελέτες, ο δεσμός C'-C' υπολογίστηκε μακρύτερος, περισσότερο από 0.05 Å σε σχέση με τους συνηθισμένους δεσμούς Csp<sup>3</sup>-Csp<sup>3</sup>,<sup>156</sup> με ενέργεια δεσμού ~18 kcal/mol,<sup>157</sup> περίπου όσο είναι η ενθαλπία σχηματισμού των διμερών των ριζών RC<sub>60</sub>.<sup>51</sup>

Η ρίζα του αζαφουλερενίου C<sub>59</sub>N· ανιχνεύτηκε με φασματοσκοπία EPR ύστερα από ακτινοβόληση<sup>158</sup> και θέρμανση<sup>159</sup> του διμερούς (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>. Επίσης, η ρίζα C<sub>59</sub>N· παγιδεύτηκε από έναν καλό δότη υδρογόνου όπως είναι το υδρίδιο του τριβουτυλοκασιτίερου<sup>160</sup> και το διφαινυλομεθάνιο (Σχήμα 137).<sup>93,161-163</sup>



**Σχήμα 137:** Παγίδευση της ρίζας  $C_{59}N\cdot$  από το διφαινυλομεθάνιο και το υδρίδιο του τριβουτυλοκασσιτέρου.

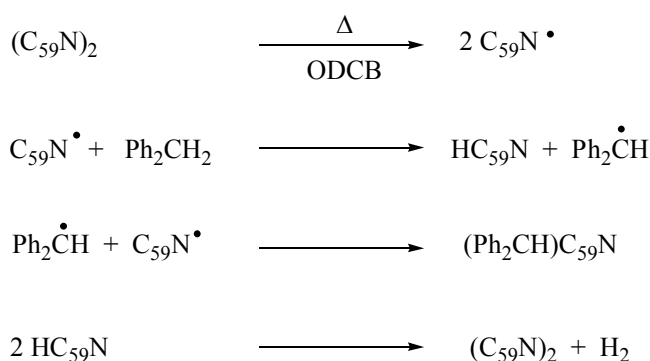
Παρουσία  $O_2$ , η ρίζα  $C_{59}N\cdot$  οξειδώνεται προς το κατιόν  $C_{59}N^+$  το οποίο ακολούθως συμμετέχει: α) σε ηλεκτρονιόφιλες αντιδράσεις αρωματικής υποκατάστασης με ηλεκτρονιακά πλούσιες αρωματικές ενώσεις<sup>93,162-164</sup> και β) σε αντιδράσεις τύπου Mannich με κετόνες και αλδεύδες.<sup>131,164-166</sup> Το ενδιάμεσο κατιόν  $C_{59}N^+$  προσβάλλει τον αρωματικό δακτύλιο σε *πάρ*-θέση στις αντιδράσεις αρωματικής υποκατάστασης, και την ενολική μορφή των κετονών και αλδευδών στις αντιδράσεις τύπου Mannich (Σχήμα 138).



**Σχήμα 138:** Αντιδράσεις της οξειδωμένης κατάστασης του αζα[ $C_{60}$ ]φουλερενίου,  $C_{59}N^+$ .

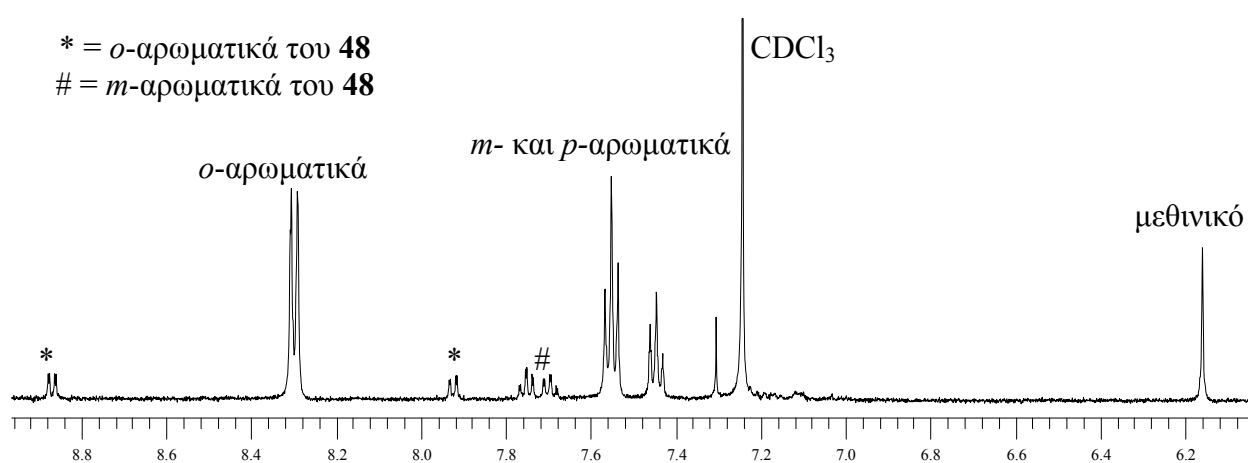
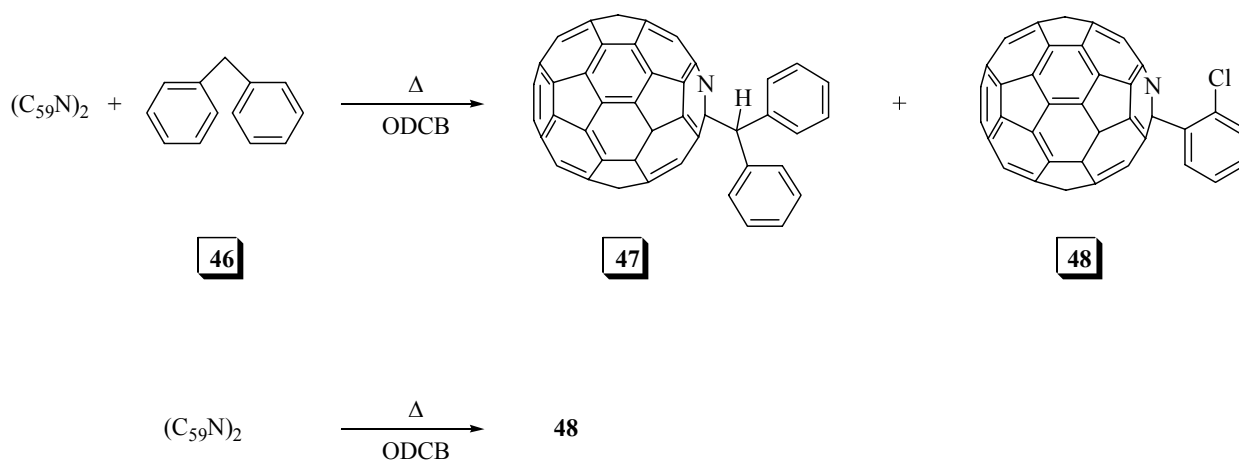
## 4.2) ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΦΑΙΝΥΛΟΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΤΟ (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>

Η πρώτη παραγοντοποίηση του (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> έγινε από την ομάδα του Wudl (Σχήμα 139) και περιλαμβάνει τη θερμική προσθήκη του διφαινυλομεθανίου στο (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> σε διαλύτη *o*-διγλωροβενζόλιο (ODCB).<sup>161</sup> Με θέρμανση, το διμερές του (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> διασπάται ομολυτικά προς το σχηματισμό της ρίζας C<sub>59</sub>N• η οποία ακολούθως εκκινεί μια αλυσιδωτή αντίδραση ελευθέρων ριζών. Το ένα μονομερές του αζα[C<sub>60</sub>]φουλερενίου παγιδεύεται με απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από το διφαινυλομεθάνιο ενώ το άλλο μονομερές συζευγνύεται με τη διφαινυλομεθανική ρίζα. Το σχηματιζόμενο HC<sub>59</sub>N δεν ανιχνεύεται στο διάλυμα της αντίδρασης διότι διμερίζεται προς (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> με ταυτόχρονη αποβολή H<sub>2</sub>. Ξεχωριστό πείραμα ελέγχου έδειξε ότι καθαρό δείγμα HC<sub>59</sub>N διμερίζεται με την πάροδο του χρόνου ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



**Σχήμα 139:** Θερμική αντίδραση προσθήκης του διφαινυλομεθανίου στο (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης, με τη βοήθεια H/D κινητικών ισοτοπικών φαινομένων. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η προσθήκη του (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> με το μη επισημασμένο διφαινυλομεθάνιο (**46**). Η αντίδραση έγινε σε διαλύτη ODCB με θέρμανση μέχρι βρασμού, σε αδρανή ατμόσφαιρα. Το αντιδρών χρησιμοποιήθηκε σε 100πλάσια περίσσεια σε σχέση με το (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>. Η πορεία της αντίδρασης παρακολούθηθηκε με χρωματογραφία HPLC και η απόδοση υπολογίστηκε 40% σε σχέση με το μη αντιδράσαν (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>, μετά από 40 ώρες. Το προϊόν απομονώθηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, τολουόλιο) και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR (Σχήμα 140).

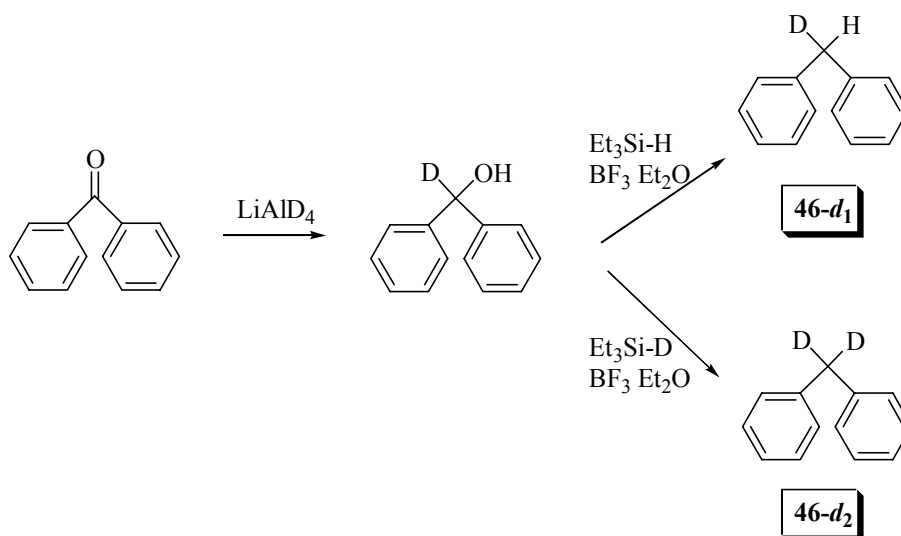


**Σχήμα 140:** Θερμική αντίδραση προσθήκης του διφαινυλομεθανίου στο  $(C_{59}N)_2$  και φάσμα  $^1H$ -NMR του προϊόντος. Πείραμα ελέγχου θερμικής αντίδρασης διαλύματος  $(C_{59}N)_2$  σε ODCB απουσία 46.

Στο φάσμα  $^1H$ -NMR του μίγματος της αντίδρασης (Σχήμα 140), το βενζυλικό πρωτόνιο του παραγώγου 47 εμφανίζεται στα 6.16 ppm ως απλή απορρόφηση, τα *πάρ*- και *μέτα*-αρωματικά πρωτόνια απορροφούν στα 7.44 και 7.55 ppm αντίστοιχα ως πολλαπλές απορροφήσεις, και τα *όρθο*-αρωματικά πρωτόνια απορροφούν στα 8.3 ppm ως μία διπλή απορρόφηση. Επιπλέον, στο φάσμα διακρίνεται και η ύπαρξη ενός παραπροϊόντος που διαθέτει μόνο αρωματικά πρωτόνια, δύο διπλές και δύο πολλαπλές απορροφήσεις. Ο σχηματισμός αυτού του παραπροϊόντος δεν αναφέρθηκε στην αντίστοιχη δημοσίευση<sup>161</sup> διότι το προϊόν της αντίδρασης καθαρίστηκε με χρωματογραφία HPLC χρησιμοποιώντας την ημιπαρασκευαστική κολώνα Cosmosil Buckyprep, ενώ στην παρούσα μελέτη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης ( $SiO_2$ , τολουόλιο). Επίσης, το ίδιο αρωματικό παράγωγο

απομονώθηκε σε ξεχωριστό πείραμα ελέγχου που πραγματοποιήθηκε απουσία διφαινυλομεθανίου (δηλ. θέρμανση μέχρι βρασμού διαλύματος  $(C_{59}N)_2$  σε διαλύτη *o*-διχλωροβενζολίου, υπό αδρανή ατμόσφαιρα) και αποδίδεται στο σχηματισμό του προϊόντος **48**. Το πρωτονιωμένο αζα $[C_{60}]$ φουλερένιο  $C_{59}NH$  δεν ανιχνεύτηκε στο φάσμα  $^1H$ -NMR του μίγματος της αντίδρασης καθώς απουσιάζει η χαρακτηριστική απορρόφηση του μοναδικού πρωτονίου στα 8.5 ppm.

Για τη μελέτη του μηχανισμού της μεταφοράς του υδρογόνου από το διφαινυλομεθάνιο στη ρίζα  $C_{59}N^{\cdot}$ , έγινε ισοτοπική επισήμανση του **46** με άτομα δευτερίου στο δευτεροταγή βενζυλικό άνθρακα. Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του διφαινυλομεθανίου-1- $d_1$  (**46- $d_1$** ) και του διφαινυλομεθανίου-1,1- $d_2$  (**46- $d_2$** ), για τον προσδιορισμό του πρωτοταγούς ενδομοριακού και διαμοριακού ισοτοπικού φαινομένου αντίστοιχα. Η πορεία σύνθεσης των επισημασμένων υποστρωμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 141.

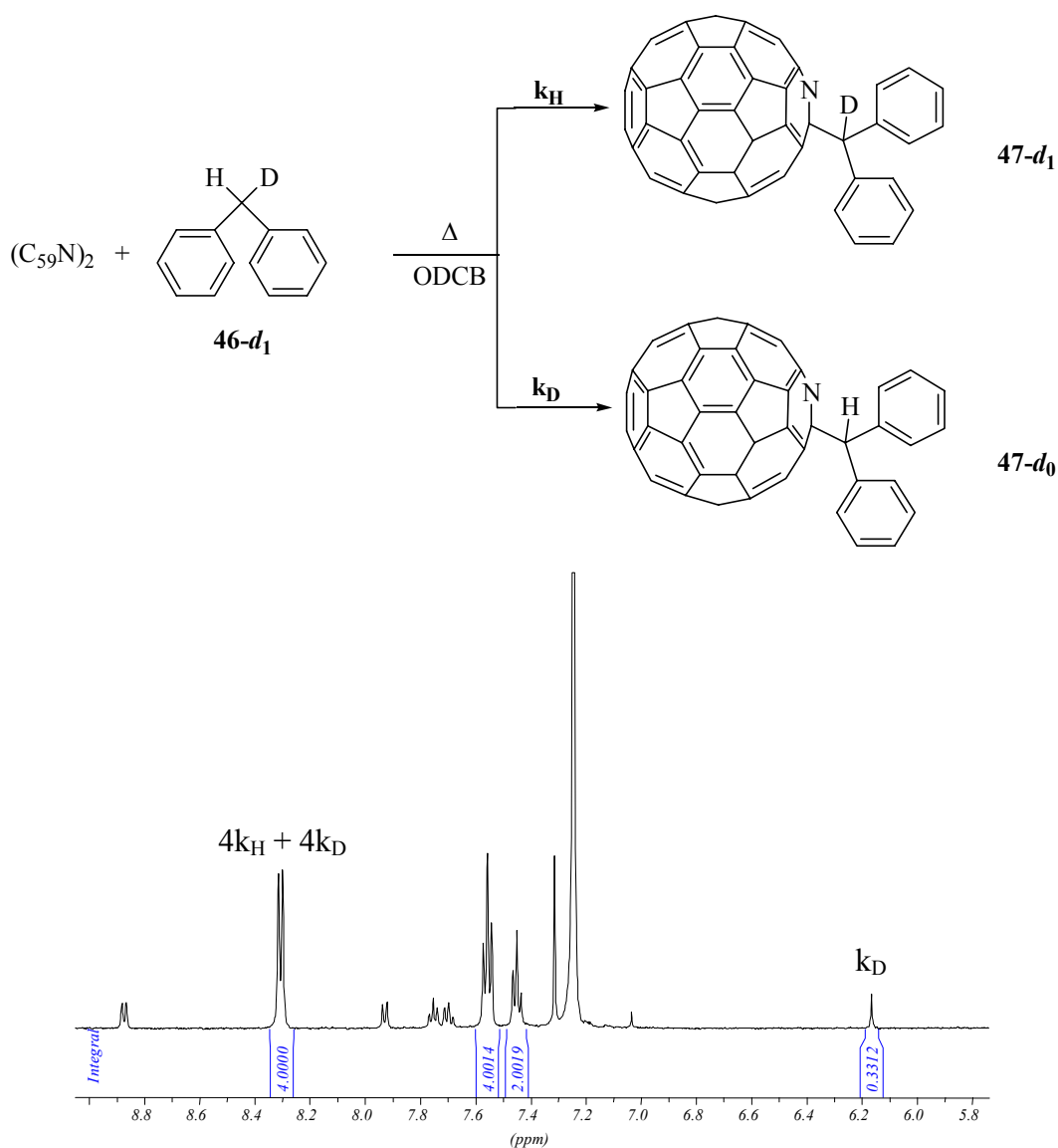


**Σχήμα 141:** Παρασκευή των επισημασμένων υποστρωμάτων **46- $d_1$**  και **46- $d_2$** .

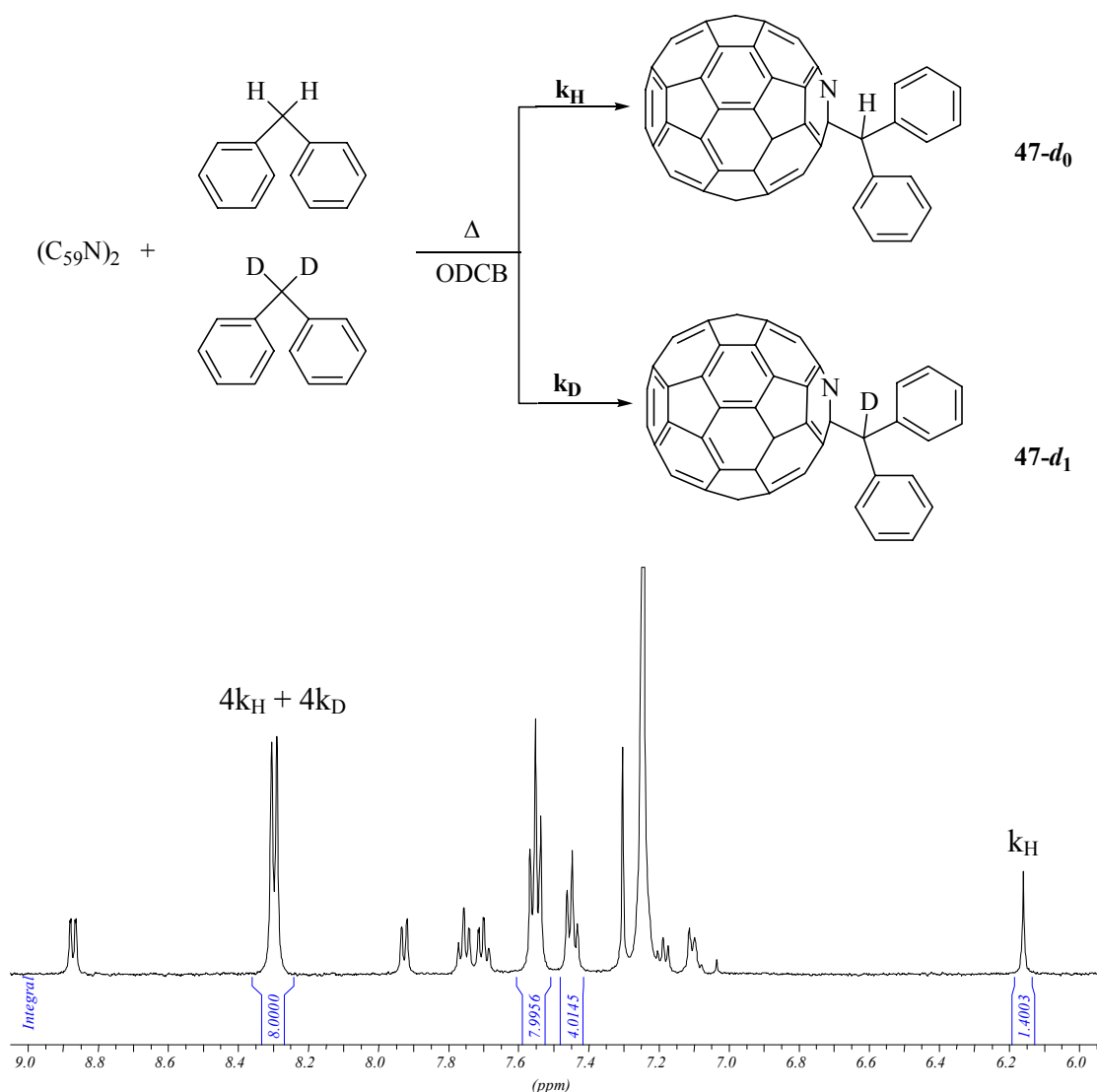
Για τον προσδιορισμό του πρωτοταγούς ενδομοριακού ισοτοπικού φαινομένου πραγματοποιήθηκε η αντίδραση του  $(C_{59}N)_2$  με 100πλάσια μοριακή περίσσεια του **46- $d_1$**  στις ίδιες πειραματικές συνθήκες που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε σε 37% ως προς το μη αντιδράσαν  $(C_{59}N)_2$ , μετά από 40 ώρες θέρμανσης. Ο καθαρισμός των προϊόντων έγινε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης ( $SiO_2$ , τολουόλιο) και ο χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία  $^1H$ -NMR. Το ενδομοριακό ισοτοπικό φαινόμενο υπολογίστηκε με ολοκλήρωση των κατάλληλων απορροφήσεων στο πρωτονιακό φάσμα των προϊόντων (Σχήμα 142). Συγκεκριμένα, ολοκληρώθηκαν οι κορυφές που αντιστοιχούν στο τριτοταγές βενζυλικό πρωτόνιο στα 6.16 ppm ( $k_D$ ) και στα *o*-αρωματικά πρωτόνια στα 8.3 ppm

$(4k_H + 4k_D)$ . Το συνολικό ενδομοριακό ισοτοπικό φαινόμενο βρέθηκε  $(k_H/k_D)_{\text{συν.}} = 2.0 \pm 0.05$  (Σχήμα 142). Το ισοτοπικό φαινόμενο που μετρήθηκε, λόγω της φύσης του υποστρώματος εκτός από το πρωτοταγές  $(k_H/k_D)_{\text{πρωτ.}}$  εμπεριέχει και το α-δευτεροταγές ισοτοπικό φαινόμενο, λόγω μεταβολής του  $sp^3$  υβριδισμού της βασικής κατάστασης σε  $sp^2$  στη μεταβατική κατάσταση του καθοριστικού για την ταχύτητα της αντίδρασης σταδίου και συνεισφέρει αρνητικά στη συνολική τιμή. Επομένως το συνολικό ισοτοπικό φαινόμενο εκφράζεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση (εξίσωση 1):

$$(k_H/k_D)_{\text{συν.}} = (k_H/k_D)_{\text{πρωτ.}} \times [(k_H/k_D)_{\alpha\text{-δευτ.}}]^{-1} = 2.0 \quad (1)$$



**Σχήμα 142:** Προσδιορισμός του πρωτοταγούς ενδομοριακού ισοτοπικού φαινομένου στην αντίδραση του  $46-d_1$  με το  $(C_{59}N)_2$  χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία  $^1H$ -NMR.



**Σχήμα 143:** Προσδιορισμός του πρωτοταγούς διαμοριακού ισοτοπικού φαινομένου ανάμεσα στο ισομοριακό μίγμα **46-d<sub>0</sub>** και **46-d<sub>2</sub>** και το (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR.

Για τον προσδιορισμό του πρωτοταγούς διαμοριακού ισοτοπικού φαινομένου πραγματοποιήθηκε συναγωνιστική αντίδραση του (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> με 100πλάσια μοριακή περίσσεια ισομοριακού μίγματος **46-d<sub>0</sub>** και **46-d<sub>2</sub>**, στις ίδιες πειραματικές συνθήκες που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε 38% σε σχέση με το μη αντιδράσαν (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>, μετά από 40 ώρες θέρμανσης. Ο καθαρισμός των προϊόντων έγινε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, τολουόλιο) και ο χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR. Το διαμοριακό ισοτοπικό φαινόμενο υπολογίστηκε με ολοκλήρωση των κατάλληλων απορροφήσεων στο πρωτονιακό φάσμα των προϊόντων. Συγκεκριμένα, ολοκληρώθηκαν οι απορροφήσεις που αντιστοιχούν στο τριτοταγές βενζυλικό πρωτόνιο στα 6.16 ppm (k<sub>H</sub>) και στα *ο*-αρωματικά πρωτόνια στα 8.3 ppm (4k<sub>H</sub> + 4k<sub>D</sub>). Το συνολικό διαμοριακό ισοτοπικό φαινόμενο

βρέθηκε  $k_H/k_D = 2.3 \pm 0.05$  (Σχήμα 143). Και σε αυτή την περίπτωση, το ισοτοπικό φαινόμενο που μετρήθηκε, εκτός από το πρωτοταγές  $(k_H/k_D)_{\text{πρωτ.}}$  εμπεριέχει και το α-δευτεροταγές ισοτοπικό φαινόμενο, για τον ίδιο λόγο, και συνεισφέρει θετικά στην συνολική τιμή του ισοτοπικού φαινομένου. Επομένως το συνολικό ισοτοπικό φαινόμενο εκφράζεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση (εξίσωση 2):<sup>128</sup>

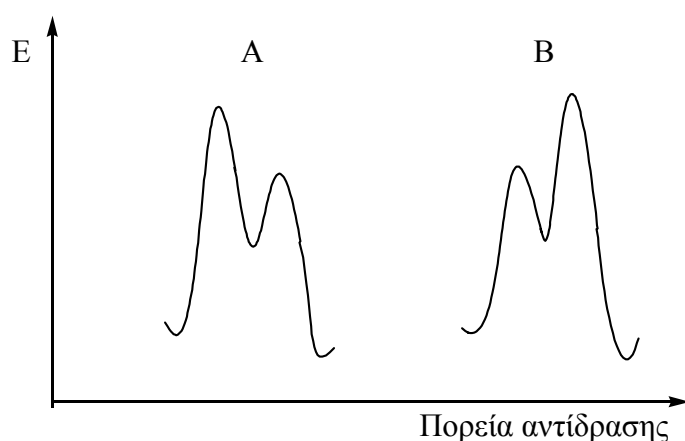
$$(k_H/k_D)_{\text{συν.}} = (k_H/k_D)_{\text{πρωτ.}} \times (k_H/k_D)_{\alpha\text{-δευτ.}} = 2.3 \quad (2)$$

Η διαφορά στις τιμές του συνολικού ενδομοριακού και διαμοριακού ισοτοπικού φαινομένου που μετρήθηκαν, αποδίδεται στη διαφορετική συνεισφορά του α-δευτεροταγούς ισοτοπικού φαινομένου. Στην πρώτη περίπτωση, το α-δευτεροταγές ισοτοπικό φαινόμενο είναι αντίστροφο  $(k_D/k_H)_{\alpha\text{-δευτ.}}$  ενώ στη δεύτερη είναι κανονικό  $(k_H/k_D)_{\alpha\text{-δευτ.}}$ . Με επίλυση των εξισώσεων 1 και 2, θεωρώντας ισότιμα τα δύο πρωτοταγή ισοτοπικά φαινόμενα, έχουμε:

$$(k_H/k_D)_{\text{πρωτ.}} = 2.14 \quad (3)$$

$$(k_H/k_D)_{\alpha\text{-δευτ.}} = 1.07 \quad (4)$$

Η μεταφορά του υδρογόνου από το διφαινυλομεθάνιο στη ρίζα  $C_{59}N\cdot$  είναι δυνατόν να λάβει χώρα με ένα σταδιακό μηχανισμό, σύμφωνα με τον οποίο, τα πιθανά στάδια που θα μπορούσαν να καθορίζουν την ταχύτητα της αντίδρασης είναι δύο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 144.

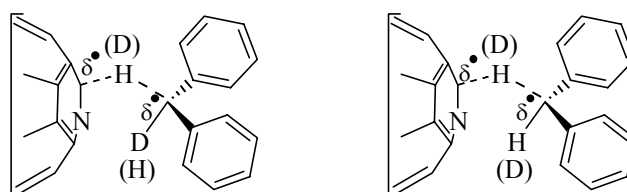


**Σχήμα 144:** Ενεργειακά διαγράμματα πιθανών σταδιακών μηχανισμών A και B, κατά τη μεταφορά του υδρογόνου από το διφαινυλομεθάνιο στη ρίζα του αζα[ $C_{60}$ ]φουλερενίου  $C_{59}N\cdot$ .



Στην περίπτωση του μηχανισμού A, το στάδιο της απόσπασης του υδρογόνου από το διφαινυλομεθάνιο στη ρίζα  $C_{59}N\cdot$  καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Στην περίπτωση του μηχανισμού B, η μεταφορά του υδρογόνου συμβαίνει σε γρήγορο στάδιο και ακολουθεί η σύζευξη της ρίζας  $C_{59}N\cdot$  με τη διφαινυλομεθανική ρίζα, στο καθοριστικό για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο. Η συσχέτιση ενδομοριακού και διαμοριακού ισοτοπικού φαινομένου, αποτελεί ένα ισχυρό κριτήριο για τη διάκριση ανάμεσα στους δύο προαναφερθέντες σταδιακούς μηχανισμούς.

Οι τιμές των κινητικών ισοτοπικών φαινομένων (εξισώσεις 1 έως 4) υποδεικνύουν ότι η απόσπαση του υδρογόνου λαμβάνει χώρα στο καθοριστικό για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 145. Επίσης, η κανονική τιμή του  $\alpha$ -δευτεροταγούς ισοτοπικού φαινομένου δικαιολογείται διότι μεταβάλλεται ο  $sp^3$  υβριδισμός της βασικής κατάστασης σε  $sp^2$  υβριδισμό στη μεταβατική κατάσταση, στο καθοριστικό για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο. Συνεπώς, οι τιμές αυτές αποκλείουν την περίπτωση του σταδιακού μηχανισμού B όπου: α) το πρωτοταγές διαμοριακό ισοτοπικό φαινόμενο θα αναμενόταν ίσο με τη μονάδα διότι η διάσπαση του δεσμού C-H(D) δε θα γινόταν στη μεταβατική κατάσταση του καθοριστικού για την ταχύτητα της αντίδρασης σταδίου (Σχήμα 144, B), και β) το  $\alpha$ -δευτεροταγές ισοτοπικό φαινόμενο θα αναμενόταν επίσης ίσο με τη μονάδα διότι καμία αλλαγή υβριδισμού δε θα γινόταν στη μεταβατική κατάσταση του καθοριστικού για την ταχύτητα της αντίδρασης σταδίου.



**Σχήμα 145:** Προτεινόμενες μεταβατικές καταστάσεις κατά τη μεταφορά υδρογόνου από το διφαινυλομεθάνιο στη ρίζα του  $\alpha\zeta\alpha$ [ $C_{60}$ ]φουλερενίου  $C_{59}N\cdot$ .

Οι τιμές των πρωτοταγών ισοτοπικών φαινομένων που μετρήθηκαν στη μελέτη αυτή είναι σχετικά μικρές έχοντας υπόψη τις τιμές που προβλέπει η θεωρία. Το γεγονός αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί με την ύπαρξη είτε μιας μη γραμμικής μεταβατικής κατάστασης (μη γραμμική μεταφορά του υδρογόνου από το υπόστρωμα στο  $\alpha\zeta\alpha$ [ $C_{60}$ ]φουλερένιο) είτε μιας γραμμικής μεταβατικής κατάστασης που μοιάζει στα αντιδρώντα (early transition state).<sup>128</sup>

Συνοψίζοντας, η θερμική αντίδραση του  $(C_{59}N)_2$  με το διφαινυλομεθάνιο λαμβάνει χώρα με σταδιακό μηχανισμό που περιλαμβάνει στο πρώτο και καθοριστικό στάδιο για την ταχύτητα της αντίδρασης, τη διάσπαση του δεσμού C-H(D), και στο δεύτερο, τη σύζευξη της διφαινυλομεθανικής ρίζας με τη ρίζα του αζα[ $C_{60}$ ]φουλερενίου.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### I) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Η λήψη των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , HMQC και HMBC έγινε σε φασματόμετρα 300 MHz MSL Bruker και 500 MHz AMX Bruker χρησιμοποιώντας τετραμεθυλοσιλάνιο σαν σήμα αναφοράς. Οι χημικές μετατοπίσεις αναγράφονται σε ppm.

Οι αναλύσεις αέριας χρωματογραφίας έγιναν με αέριο χρωματογράφο σε 5890 Series II της Hewlett-Packard με ανιχνευτή FID και τριχοειδή στήλη φαινυλομεθυλοσιλικόνης 30 μέτρων.

Τα φάσματα μάζας λήφθηκαν σε συσκευή αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (GC-MS) μοντέλο Shimadzu GCMS-QP5050 εφοδιασμένο με τριχοειδή στήλη Supelco (SPB-5, 30m x 0.25mm) και ανιχνευτή μάζας χημικού ιονισμού.

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

Ο καθαρισμός μη πτητικών υποστρωμάτων και των παραγώγων του φουλερενίου  $\text{C}_{60}$  και του  $\alpha\text{z}[\text{C}_{60}]$ φουλερενίου πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης<sup>167</sup> (flash column chromatography) χρησιμοποιώντας  $\text{SiO}_2$  (silica gel) 230-300 mesh ως υλικό πλήρωσης. Οι χρωματογραφικές αναλύσεις λεπτής στοιβάδας (TLC) έγιναν σε πλακίδια επικαλυμμένα με  $\text{SiO}_2$ .

Οι αντιδράσεις του  $\text{C}_{60}$  παρακολούθηθηκαν με υγρό χρωματογράφο υψηλής πίεσης (HPLC) Marathon III εφοδιασμένο με κολώνα Cosmosil 5C18-MS (4.6 ID x 250 mm) αντίστροφης φάσεως. Ο διαλύτης έκλουσης ήταν μίγμα ακετονιτριλίου/τολουολίου = 1/1 και ο ανιχνευτής απορρόφησης υπεριώδους ορατού, ο Fasma 500 UV-Vis. Στην περίπτωση των αντιδράσεων του  $(\text{C}_{59}\text{N})_2$  χρησιμοποιήθηκε ως στατική φάση κολώνα Separon C18 (7  $\mu\text{m}$ , 4.6 ID x 250 mm) αντίστροφης φάσεως και διαλύτης έκλουσης μίγμα ακετονιτριλίου/τολουολίου = 1/1.

Η ξήρανση των οργανικών εκχυλισμάτων πραγματοποιήθηκε με άνυδρο  $\text{MgSO}_4$ . Η απόσταξη των διαλυτών από τα διαλύματα των διαφόρων ουσιών έγινε με την βοήθεια περιστροφικού αποστακτήρα κενού (rotatory evaporator).

## II) ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

Ο καθαρισμός και η ξήρανση των διαλυτών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις πειραματικές μεθόδους που αναφέρονται στο Chemist Companion.<sup>168</sup>

Ο διαιθυλο αιθέρας και το τετραϋδροφουράνιο (THF) αποστάχτηκαν από νάτριο, υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου παρουσία βενζοφαινόνης σαν δείκτη. Ο διμεθυλαιθέρας της αιθυλενογλυκόλης (DME) προξηράνθηκε για 12 ώρες με νάτριο και ακολούθως θερμάνθηκε και αποστάχθηκε από το Na παρουσία βενζοφαινόνης. Όλοι οι αιθερικοί διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν αμέσως μετά την ξήρανσή τους.

Ο διθειάνθρακας, το διχλωρομεθάνιο και το χλωροφόρμιο αποστάχτηκαν από P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και διατηρήθηκαν σε μοριακά κόσκινα 4 Å.

Η πυριδίνη προξηράνθηκε με KOH, αποστάχθηκε από BaO και διατηρήθηκε σε μοριακά κόσκινα 4 Å.

Το βενζόλιο αποστάχθηκε από LiAlH<sub>4</sub> και διατηρήθηκε σε μοριακά κόσκινα 4 Å.

Η μεθανόλη αποστάχθηκε πάνω από Mg και διατηρήθηκε σε μοριακά κόσκινα 4 Å.

Το διμεθυλο σουλφοξείδιο (DMSO) προξηράνθηκε με NaOH αποστάχθηκε σε υψηλό κενό και διατηρήθηκε σε μοριακά κόσκινα 4 Å.

Τα αντιδραστήρια προμηθεύτηκαν από τις εταιρίες Aldrich, Merck, Fluka, Wiley και Lancaster και η καθαρότητα τους εξετάστηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR πριν τη χρήση τους.

## III) ΓΕΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

### A) ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ<sup>169</sup>

Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα και μαγνητικό αναδευτήρα τοποθετούνται 30 mmol οργανικού οξέος, 100 ml μεθανόλης και καταλυτική ποσότητα πυκνού H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό βρασμό για τουλάχιστον 12 ώρες και στη συνέχεια το μεγαλύτερο μέρος της μεθανόλης απομακρύνεται στον ρότορα. Ακολουθεί προσθήκη 200 ml αιθέρα και εκχύλιση της οργανικής στιβάδας με διάλυμα 15% NaHCO<sub>3</sub>, με νερό και τέλος με κορεσμένο διάλυμα NaCl. Μετά την ξήρανση της οργανικής στιβάδας με MgSO<sub>4</sub>, ο διαλύτης απομακρύνεται με απόσταξη υπό κενό. Εναλλακτικά, και στην

περίπτωση κυρίως πτητικών εστέρων, μετά το πέρας της αντίδρασης το μίγμα αποχύνεται σε διαχωριστική χοάνη όπου και προστίθενται περίπου 250 ml νερού οπότε και η οργανική φάση (εστέρας) διαχωρίζεται από την υδατική και συλλέγεται. Αν κριθεί αναγκαίο ο παραγόμενος εστέρας καθαρίζεται περαιτέρω είτε με απόσταξη είτε με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (flash). Η απόδοση της αντίδρασης κυμαίνεται από 60% έως 95%.

## **B) ΑΝΑΓΩΓΗ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ, ΕΣΤΕΡΩΝ ΚΑΙ ΟΞΕΩΝ ΜΕ $\text{LiAlH}_4$ Ή $\text{LiAlD}_4$ <sup>170</sup>**

Σε προξηραμένη τρίλαιμη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, προσθετική χοάνη και κάθετο ψυκτήρα, τοποθετούνται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου 10 mmol  $\text{LiAlH}_4$  (ή  $\text{LiAlD}_4$ , 40 ισοδύναμα), 30 ml άνυδρου αιθέρα (~25% περίσσεια ισοδυνάμων υδριδίου σε σχέση με το καρβονυλικό υπόστρωμα) και αναδεύονται ισχυρά για περίπου 15 λεπτά. Η φιάλη ψύχεται στους 0°C και ακολουθεί η στάγδην προσθήκη, υπό ισχυρή ανάδευση, είτε 30 mmol καρβονυλικής ένωσης ή εστέρα είτε 3 mmol οξέος διαλυμένου σε 30ml απόλυτου αιθέρα. Το μίγμα της αντίδρασης είτε αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου είτε θερμαίνεται μέχρι βρασμού και η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας ή με αέρια χρωματογραφία.

Μετά το τέλος της αντίδρασης ακολουθεί ψύξη στους 0 °C και επεξεργασία του συμπλόκου του αλουμινίου ως εξής: Προσθήκη n ml  $\text{H}_2\text{O}$  (όπου n η ποσότητα του αναγωγικού που είχε προστεθεί σε g), βρασμός του μίγματος της αντίδρασης για 15 λεπτά, ψύξη στους 0 °C, προσθήκη n ml διαλύματος 15%  $\text{NaOH}$ , βρασμός για 15 λεπτά, ψύξη στους 0 °C, προσθήκη 3n ml  $\text{H}_2\text{O}$  και βρασμός μέχρι να καταβυθιστεί λευκό ίζημα. Τα στερεά άλατα του Li και του Al απομακρύνονται με διήθηση. Το μίγμα της αντίδρασης εκχυλίζεται με διάλυμα 5%  $\text{NaHCO}_3$  και στη συνέχεια με κορεσμένο διάλυμα  $\text{NaCl}$ . Ακολουθεί ξήρανση με άνυδρο  $\text{MgSO}_4$  και απομάκρυνση του διαλύτη. Στην περίπτωση υδατοδιαλυτών αλκοολών η αιθερική στιβάδα ξηραίνεται κατευθείαν χωρίς την μεσολάβηση των εκχυλίσεων με τα υδατικά διαλύματα. Η απόδοση της αντίδρασης κυμαίνεται από 70% έως 95%.

## Γ. ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΠΡΩΤΟΤΑΓΩΝ ΑΛΚΟΟΛΩΝ ΣΕ ΑΛΔΕΥΔΕΣ ΜΕ ΧΛΩΡΟΧΡΩΜΙΚΟ ΠΥΡΙΔΙΝΙΟ (PCC)<sup>171</sup>

Σε ξηρή δίλαιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με προσθετική χοάνη τοποθετούνται 15 mmol χλωροχρωμικού πυριδινίου, PCC (50% περίσσεια) σε 30 ml ξηρού CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Στη συνέχεια προστίθενται στάγδην στους 0°C, 10 mmol αλκοόλης διαλυμένα σε 15 ml ξηρού CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ενώ το πορτοκαλί χρώμα του οξειδωτικού μετατρέπεται σταδιακά σε σκούρο καφέ έως μαύρο. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου και η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με αέρια χρωματογραφία. Μετά το τέλος της αντίδρασης προστίθενται 50 ml αιθέρα και το μίγμα ψύχεται στους -20 °C, οπότε τα άλατα του χρωμίου καθιζάνουν. Ακολουθεί διήθηση της οργανικής στιβάδας, ενώ η απομάκρυνση του διαλύτη στην περίπτωση πτητικών αλδευδών επιτυγχάνεται με προσεκτική απόσταξη. Η παραγόμενη αλδεύδη καθαρίζεται περαιτέρω με απόσταξη. Η απόδοση της αντίδρασης κυμαίνεται από 50 έως 70%.

## Δ) ΣΥΝΘΕΣΗ α,β-ΑΚΟΡΕΣΤΩΝ ΟΞΕΩΝ<sup>172</sup>

Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, προσθετική χοάνη και κάθετο ψυκτήρα, τοποθετούνται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου 100 mmol NaH (50% σε παραφινέλαιο) σε 100 ml ξηρού DME, ενώ ακολουθεί η στάγδην προσθήκη 31 mmol διαιθυλεστέρα του φωσφορώδους οξέος στους 0 °C. Ύστερα από ανάδευση μιας ώρας, το μίγμα της αντίδρασης ψύχεται στους 0 °C και ακολουθεί η προσθήκη 31 mmol α-βρωμοκαρβοξυλικού οξέος σε 30 ml DME. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση έως ότου να σταματήσει η έκλυση του αερίου H<sub>2</sub>. Στην συνέχεια προστίθενται 31 mmol αλδεύδης. Το μίγμα αναδεύεται, σε θερμοκρασία δωματίου και η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας. Μετά το τέλος της αντίδρασης προστίθενται 5 ml EtOH και στη συνέχεια το μίγμα της αντίδρασης αποχύνεται σε 500 ml H<sub>2</sub>O. Το ισχυρά βασικό διάλυμα εκπλένεται με Et<sub>2</sub>O για την απομάκρυνση του παραφινέλαιου και η υδατική φάση οξινίζεται με πυκνό HCl έως ότου το pH γίνει όξινο (~ 4). Ακολουθεί εκχύλιση της οξινισμένης υδατικής φάσης με Et<sub>2</sub>O, ξήρανση της αιθερικής στιβάδας με MgSO<sub>4</sub> και απομάκρυνση του διαλύτη στον ρότορα. Η απόδοση της αντίδρασης κυμαίνεται από 70% έως 80%.

## **Ε) ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΒΡΩΜΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΑΛΚΟΟΛΕΣ ΜΕ ΤΟ ΑΛΑΣ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΦΩΣΦΙΝΗΣ/ΒΡΩΜΙΟΥ<sup>173</sup>**

Σε ξηρή δίλιαιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, προσθετική χοάνη και ρεύμα αζώτου τοποθετούνται 30 mmol PPh<sub>3</sub> και 30 ml ξηρού CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Στη συνέχεια προστίθεται στάγδην στους 0 °C, 30 mmol Br<sub>2</sub> (2 M σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) και παρατηρείται ο ταυτόχρονος σχηματισμός του υποκίτρινου άλατος PPh<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα και ακολουθεί στάγδην προσθήκη 29 mmol της αλκοόλης (1M σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) στους 0 °C με ταυτόχρονη έκλυση HBr. Η αντίδραση ολοκληρώνεται μετά το τέλος της προσθήκης. Απομακρύνεται όσο δυνατόν περισσότερη ποσότητα CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> με απόσταξη υπό κενό και προστίθεται πεντάνιο για την καταβύθιση του παραγόμενου τριφαινυλοφωσφινοξειδίου. Μετά από 2-3 εκπλύσεις του ιζήματος με εξάνιο ανακτάται σχεδόν όλο το βρωμίδιο και ο διαλύτης απομακρύνεται με απόσταξη υπό κενό. Το βρωμίδιο απομονώνεται σε καθαρή κατάσταση είτε με χρωματογραφίας στήλης μεσαίας πίεσης είτε με απόσταξη σε κενό βρύσης ή αντλίας, ενώ η απόδοση κυμαίνεται από 60 έως 80%.

## **ΣΤ) ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΘΥΛΟ Ή ΦΑΙΝΥΛΟ ΚΕΤΟΝΩΝ ΑΠΟ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ<sup>174</sup>**

Σε ξηρή τρίλιαιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, προσθετική χοάνη, θερμόμετρο χαμηλής θερμοκρασίας και ρεύμα αζώτου τοποθετούνται 10 mmol καρβοξυλικού οξέος και 100 ml άνυδρου Et<sub>2</sub>O. Στη συνέχεια η φιάλη ψύχεται στους -78 °C και ακολουθεί η σταδιακή προσθήκη 23 mmol MeLi ή PhLi σε εξάνιο ελέγχοντας τη θερμοκρασία ώστε να μην ανέλθει σημαντικά. Μετά την προσθήκη, το μίγμα αναδεύεται στους -78 °C για 15 λεπτά και κατόπιν απομακρύνεται το παγόλουτρο ώστε η θερμοκρασία να ανέλθει στους 0 °C, όπου αφήνεται υπό ανάδευση. Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας. Ακολουθεί στάγδην προσθήκη H<sub>2</sub>O έως ότου διαυγάσει η οργανική στοιβάδα. Τα στερεά άλατα του Li απομακρύνονται με διήθηση. Ακολουθεί ξήρανση με άνυδρο MgSO<sub>4</sub> και απομάκρυνση του διαλύτη. Η μεθυλο κετόνη καθαρίζεται περαιτέρω με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης ώστε να απομακρυνθεί το παραπροϊόν της αντίστοιχης τριτοταγούς αλκοόλης που παράγεται σε ποσοστό 10-20%. Στην περίπτωση της φαινυλο κετόνης σχηματίζεται ως παραπροϊόν το διφαινύλιο που απομακρύνεται με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης. Η απόδοση της αντίδρασης κυμαίνεται από 80% έως 90%.

## **Z) ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΛΕΦΙΝΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WITTIG<sup>175</sup>**

i) Σε αυτόκλειστο δοχείο υψηλής πίεσης αναμιγνύονται 12 mmol PPh<sub>3</sub> με 10 mmol αλκυλοβρωμιδίου ή ιωδιδίου και το μίγμα θερμαίνεται στους 140 °C για μία μέρα. Μετά το τέλος της αντίδρασης το φωσφονιακό άλας εκπλένεται πολλές φορές με θερμό τολουόλιο και ακολουθεί ξήρανση στους 150 °C υπό κενό αντλίας για δύο ώρες. Σε μερικές περιπτώσεις η παρασκευή των φωσφονιακών αλάτων πραγματοποιείται σε διαλύτη τολουόλιο με θέρμανση στους 120 °C, οπότε το σχηματιζόμενο φωσφονιακό άλας καθιζάνει και διηθείται.

ii) Σε ξηρή δίλιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, προσθετική χοάνη και ρεύμα αζώτου τοποθετούνται 10 mmol φωσφονιακού άλατος και 15 ml ξηρού Et<sub>2</sub>O ή THF. Το μίγμα ψύχεται στους 0 °C και ακολουθεί η σταδιακή προσθήκη 10 mmol *n*-BuLi σε εξάνιο οπότε το διάλυμα χρωματίζεται κόκκινο, ενδεικτικό του σχηματισμού του υλιδίου. Ύστερα από ανάδευση μιας ώρας σε θερμοκρασία δωματίου, προστίθεται 8-9 mmol αλδεΐδης ή κετόνης σε 5 ml ξηρού Et<sub>2</sub>O στους 0 °C. Εάν το διάλυμα δεν αποχρωματιστεί πλήρως (συνήθως συμβαίνει στις περιπτώσεις των κετονών) τότε ακολουθεί βρασμός μέχρι τον πλήρη αποχρωματισμό του. Μετά την απόσταξη μεγαλύτερης ποσότητας των διαλυτών, προστίθεται στο υπόλειμμα 50 ml πεντάνιο ή πετρελαϊκός αιθέρας για την καταβύθιση του τριφαινυλοφωσφινοξειδίου (Ph<sub>3</sub>P=O) και των ανοργάνων αλάτων. Η οργανική στιβάδα απομονώνεται με διήθηση και τα στερεά εκπλένονται με πεντάνιο ή πετρελαϊκό αιθέρα. Ο διαλύτης απομακρύνεται στο ρότορα και ο τελικός καθαρισμός της ολεφίνης πραγματοποιείται είτε με χρωματογραφίας στήλης μεσαίας πίεσης είτε με απόσταξη σε κενό αντλίας. Η απόδοση της αντίδρασης κυμαίνεται από 40 έως 70%.

## **H) ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΟΥ ΤΕΤΡΑΚΥΑΝΟΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ (TCNE) ΣΕ ΑΚΟΡΕΣΤΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

Σε σωλήνα του NMR τοποθετούνται 0.4 mmol ακόρεστου υποστρώματος σε 0.5 ml δευτεριωμένου διαλύτη (CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>OD). Ακολουθεί η προσθήκη του στερεού τετρυανοαιθυλενίου (TCNE) και συνοδεύεται με έντονο χρωματισμό του μίγματος της αντίδρασης. Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR. Μόλις αποχρωματιστεί το διάλυμα, η αντίδραση προσθήκης έχει ολοκληρωθεί. Τα περισσότερα παράγωγα απομονώθηκαν σε στερεά κρυσταλλική μορφή με ανακρυστάλλωση από CDCl<sub>3</sub> και εξάνιο. Στην περίπτωση που σχηματίζονται περισσότερα από ένα προϊόντα, τότε αυτά απομονώνονται είτε με διαδοχική ανακρυστάλλωση είτε με χρωματογραφία στήλης μεσαίας



πίεσης (SiO<sub>2</sub>). Τα προϊόντα παγίδευσης σε CD<sub>3</sub>OD δεν υποβλήθηκαν σε καμία διαδικασία καθαρισμού.

### **Θ) ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΑΚΟΡΕΣΤΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΣΤΟ C<sub>60</sub>**

Σε μονόλαιμη ξηρή σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και ρεύμα αργού, τοποθετούνται 20 mg (0.027 mmol) C<sub>60</sub> σε 50 ml τολουολίου. Ακολουθεί η προσθήκη του ακόρεστου υποστρώματος, 0.81 mmol στην περίπτωση του υποκατεστημένου βινυλοκυκλοπροπανίου και 5.4 mmol στην περίπτωση του β,β-διμεθυλο-*p*-μεθοξυστυρενίου. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 30 λεπτά ώστε να διαλυθεί πλήρως το C<sub>60</sub> και ταυτόχρονα να απαερωθεί το διάλυμα. Η απαέρωση είναι μια αναγκαία διαδικασία για την αποτελεσματική απομάκρυνση του μοριακού οξυγόνου και συνεχίζεται μέχρι το τέλος της αντίδρασης. Στην αντίθετη περίπτωση, το C<sub>60</sub> δρα ως καλός φωτοευαισθητοποιητής και διεγείρει το μοριακό οξυγόνο στην απλή διεγερμένη κατάσταση (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) που οξειδώνει τα ακόρεστα υποστρώματα δίνοντας ανεπιθύμητα προϊόντα. Στην συνέχεια, το διάλυμα της αντίδρασης ψύχεται με παγόλουτρο και ακτινοβολείται με λάμπα ξένου μεταβλητής έντασης. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχεται με υγρή χρωματογραφία HPLC. Για την απομόνωση των προϊόντων απομακρύνεται το τολουόλιο σε κενό βρύσης, εκπλένονται τα στερεά με ακετονιτρίλιο (το ακετονιτρίλιο διαλύει μόνο το μη αντιδράσαν ακόρεστο υπόστρωμα) και τα προϊόντα καθαρίζονται με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>).

### **Ι) ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΤΟΥ ΔΙΦΑΙΝΥΛΟΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΤΟ (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>**

Σε δίλαιμη ξηρή σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, μαγνητικό αναδευτήρα και ρεύμα αργού, τοποθετούνται 10 mg (0.007 mmol) (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> και 0.8 mmol διφαινυλομεθανίου σε 20 ml 1,2-διχλωροβενζολίου (ODCB). Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται και απαερώνεται με κενό αντλίας. Η απαέρωση είναι μια αναγκαία διαδικασία για την αποτελεσματική απομάκρυνση του O<sub>2</sub> και συνεχίζεται μέχρι το τέλος της αντίδρασης. Στην αντίθετη περίπτωση, το O<sub>2</sub> οξειδώνει τη ρίζα του αζαφουλερενίου στο αντίστοιχο κατιόν του. Στην συνέχεια, το διάλυμα της αντίδρασης θερμαίνεται μέχρι βρασμού και η πορεία της αντίδρασης ελέγχεται με υγρή χρωματογραφία HPLC. Για την απομόνωση των προϊόντων απομακρύνεται το ODCB σε κενό αντλίας, εκπλένονται τα στερεά με ακετονιτρίλιο (το ακετονιτρίλιο διαλύει μόνο το μη αντιδράσαν υπόστρωμα) και τα προϊόντα καθαρίζονται με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, τολουόλιο).

## IV) ΑΝΑΛΥΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### β,β-Διμεθυλο-*p*-μεθοξυστυρένιο (1)

#### α) Παρασκευή του ισοπροπυλοτριφαινυλοφωσφονιακού βρωμιδίου

Σε αυτόκλειστο δοχείο θερμάνθηκαν για 24 ώρες στους 140 °C, 13.1 g (50 mmol) PPh<sub>3</sub> και 4.8 mL (52 mmol) ισοπροπυλοβρωμιδίου. Απομονώθηκαν 16 g (39 mmol) άλατος (92% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.29 (dd, 6H, J<sub>H-P</sub> = 19 Hz, J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz), 5.56 (m, 1H), 7.68 (m, 9H, αρωματικά), 7.95 (m, 6H, αρωματικά).

#### β) Αντίδραση Wittig του ισοπροπυλενοτριφαινυλοφωσφονιακού υλιδίου με την *p*-μεθοξυβενζαλδεΐδη

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο Wittig που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη THF. Για τον σχηματισμό του ισοπροπυλενοτριφαινυλοφωσφονιακού υλιδίου χρησιμοποιήθηκαν 5.0 g (13.0 mmol) του αντίστοιχου άλατος και 11.0 ml διαλύματος *n*-BuLi (1.4M σε εξάνιο). Στο κόκκινο διάλυμα του υλιδίου, προστέθηκαν 1.6 g (11.9 mmol) της *p*-μεθοξυβενζαλδεΐδης και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο) και απομονώθηκαν 1.3 g β,β-διμεθυλο-*p*-μεθοξυστυρενίου (1) (67% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.88 (s, 3H), 1.92 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 6.20 (s, 1H, βινυλικό) 6.85 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.6 Hz), 7.14 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.6 Hz). MS: m/z = 163 (M<sup>+</sup>, 100).

### (*E*)-1-(*p*-Μεθοξυφαινυλο)-2-μεθυλοπροπέν-1-ιο-3,3,3-*d*<sub>3</sub> (*trans*-1-*d*<sub>3</sub>)

#### α) (*E*)-2-(*p*-Μεθοξυφαινυλο)-1-μεθυλοακρυλικός μεθυλεστέρας

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μεθοδολογία σύνθεσης α,β-ακόρεστων οξέων που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Σε άνυδρο DME προστέθηκαν NaH (1.3 g, 27.0 mmol, 50% σε παραφινέλαιο) και κατόπιν 5.6 g 2-(διαιθυλοφωσφορώδους)προπιονικού μεθυλίου (25.0 mmol) στους 0 °C και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα. Ακολούθως προστέθηκαν 2.8 ml *p*-μεθοξυβενζαλδεΐδης (23.0 mmol) στους 0 °C και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα. Μετά το τέλος της αντίδρασης, προστέθηκαν 5 ml EtOH, 300 ml H<sub>2</sub>O και η υδατική φάση εκχυλίστηκε με Et<sub>2</sub>O. Απομονώθηκαν 3.5 g (17.0 mmol) (*E*)-μεθυλεστέρας με γεωμετρική καθαρότητα > 99% (74% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.11 (s, 3H, με αλληλική σχάση J = 1.0 Hz), 3.78 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 6.90 (d, 2H, αρωματικά J = 7.0 Hz), 7.36 (d, 2H, αρωματικά, J = 7.0 Hz), 7.63 (s, 1H, βινυλικό).

**β) (E)-3-(p-Μεθοξυφαινυλο)-2-μεθυλοπροπ-2-εν-1-όλη-1,1-d<sub>2</sub>**

Σε μίγμα 0.50 g LiAlD<sub>4</sub> (12.0 mmol) και 0.50 g AlCl<sub>3</sub> (4.0 mmol) σε άνυδρο Et<sub>2</sub>O κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα, προστέθηκαν 3.4 g (17.0 mmol) του (E)-2-(p-μεθοξυφαινυλο)-1-μεθυλοακρυλικός μεθυλεστέρας, στους 0 °C. Ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για δύο ώρες. Μετά το τέλος της αντίδρασης, έγινε επεξεργασία του συμπλόκου του Al με 2M διάλυμα HCl. Απομονώθηκαν 2.1 g (11.7 mmol) (E)-αλκοόλης (72% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.88 (s, 3H, με αλληλική σχάση J = 1.1 Hz), 3.80 (s, 3H), 6.44 (s, 1H, βινυλικό), 6.86 (d, 2H, αρωματικά, J = 7.0 Hz), 7.21 (d, 2H, αρωματικά, J = 7.0 Hz).

**γ) (E)-1-(p-Μεθοξυφαινυλο)-2-μεθυλο-3-χλωροπροπ-1-ένιο-3,3-d<sub>2</sub>**

Σε μίγμα 2.1 g της (E)-αλληλικής αλκοόλης (11.7 mmol) και 1.5 ml 2,6-λουτιδίνης (2,6-διμεθυλο πυριδίνη, 12.9 mmol) κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα, προστέθηκαν 0.55 g LiCl (13 mmol) διαλυμένα σε ελάχιστη δυνατή ποσότητα άνυδρου DMF. Το μίγμα της αντίδρασης ψύχεται στους 0 °C και προστίθεται 1 ml MeSO<sub>2</sub>Cl (12.9 mmol). Ύστερα από 10 ώρες ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου, το μίγμα της αντίδρασης επεξεργάστηκε με κορεσμένο υδατικό διάλυμα CuSO<sub>4</sub> για την απομάκρυνση της 2,6-λουτιδίνης. Αφού εκχυλίστηκε με Et<sub>2</sub>O, η αιθερική φάση συλλέχθηκε και ύστερα από ξήρανση απομονώθηκαν 2.0 g (10 mmol) (E)-αλληλικού χλωριδίου με γεωμετρική καθαρότητα > 96% (86% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.96 (s, 3H, με αλληλική σχάση J = 1.0 Hz), 3.79 (s, 3H), 6.84 (s, 1H, βινυλικό), 6.86 (d, 2H, αρωματικά, J = 6.8 Hz), 7.21 (d, 2H, αρωματικά, J = 6.8 Hz).

**δ) (E)-1-(p-Μεθοξυφαινυλο)-2-μεθυλοπροπέν-1-ιο-3,3,3-d<sub>3</sub> (trans-1-d<sub>3</sub>)**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο αναγωγής που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη THF. Χρησιμοποιήθηκαν 0.21 g (5 mmol) LiAlD<sub>4</sub> και 2.0 g (10 mmol) (E)-αλληλικού χλωριδίου. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διαιθυλαιθέρας = 10/1) και απομονώθηκαν 1.2 g *trans-1-d<sub>3</sub>* με γεωμετρική καθαρότητα > 95% (73% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.88 (s, 3H, με αλληλική σχάση J = 1.3 Hz), 3.80 (s, 3H), 6.20 (s, 1H, βινυλικό), 6.85 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.7 Hz), 7.14 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.7 Hz).

**1-(p-Μεθοξυφαινυλο)-2-μεθυλοπροπέν-1-ιο-3,3,3,2',2',2'-d<sub>6</sub> (1-d<sub>6</sub>)****α) 1-(p-Μεθοξυφαινυλο)-3-μεθυλο-3-υδροξυβουτανοϊκό οξύ-4,4,4,3',3',3'-d<sub>6</sub>**

Σε προξηραμένη δίλιμη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, προσθετική χοάνη και κάθετο ψυκτήρα, τοποθετήθηκαν υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου 3 ml άνυδρης δισοπροπυλαμίνης (5 mmol) σε ξηρό THF, ενώ ακολούθησε η στάγδην προσθήκη 13.7

ml *n*-BuLi (1.6M σε εξάνιο) στους 0 °C. Ύστερα από 15 λεπτά ανάδευση, 1.57 g (9.4 mmol) *p*-μεθοξυφαινυλοξικού οξέος προστέθηκαν στους 0 °C, ως 1M διάλυμα σε ξηρό THF. Ύστερα από μια ώρα ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το μίγμα της αντίδρασης ψύχθηκε στους -78 °C, οπότε έγινε η στάγδην προσθήκη 0.7 ml (9.5 mmol) ακετόνης-*d*<sub>6</sub> διαλυμένη σε ξηρό THF και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 ώρες. Το μίγμα της αντίδρασης προστέθηκε σε πάγο, εκχυλίστηκε με Et<sub>2</sub>O και η υδατική φάση οξινίστηκε με 6M HCl. Στη συνέχεια η υδατική στιβάδα εκχυλίστηκε με Et<sub>2</sub>O, η αιθερική φάση συλλέχθηκε και ύστερα από ξήρανση απομονώθηκαν 1.85 g (8.0 mmol) β-υδροξυ οξέος (85% απόδοση), με 96% ισοτοπική επισήμανση στα μεθύλια. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.55 (s, 1H), 3.77 (s, 3H), 6.84 (d, 2H, αρωματικά, J = 6.8 Hz), 7.29 (d, 2H, αρωματικά, J = 6.8 Hz).

**β) 3-(*p*-Μεθοξυφαινυλο)-4,4-διμεθυλοοξεταν-2-όνη-5,5,5,4',4',4'-*d*<sub>6</sub>**

Σε διάλυμα 1.85 g (8.0 mmol) β-υδροξυ οξέος σε άνυδρη πυριδίνη προστέθηκαν 2.05 ml (16.1 mmol) PhSO<sub>2</sub>Cl) στους 0 °C. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε στους -10 °C για 20 ώρες και ακολούθως επεξεργάστηκε με κορεσμένο υδατικό διάλυμα CuSO<sub>4</sub> για την απομάκρυνση της πυριδίνης. Αφού εκχυλίστηκε με Et<sub>2</sub>O, η αιθερική φάση συλλέχθηκε και ύστερα από ξήρανση απομονώθηκαν 1.14 g (5.4 mmol) της αντίστοιχης β-λακτόνης (67% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.78 (s, 3H), 4.54 (s, 1H), 6.88 (d, 2H, αρωματικά, J = 7.0 Hz), 7.10 (d, 2H, αρωματικά, J = 7.0 Hz).

**γ) 1-(*p*-Μεθοξυφαινυλο)-2-μεθυλοπροπέν-1-ιο-3,3,3,2',2',2'-*d*<sub>6</sub> (1-*d*<sub>6</sub>)**

Με θερμόλυση 1.14 g (5.4 mmol) της β-λακτόνης στους 100 °C υπό κενό αντλίας πραγματοποιήθηκε αποκαρβοξυλίωση προς το σχηματισμό του επιθυμητού 1-*d*<sub>6</sub>. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διαιθυλαιθέρας = 10/1) και απομονώθηκαν 0.65 g 1-*d*<sub>6</sub> (3.7 mmol) με 96% ισοτοπική καθαρότητα D στα βινυλικά μεθύλια. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.80 (s, 3H), 6.19 (s, 1H, βινυλικό), 6.85 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.6 Hz), 7.14 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.6 Hz). MS: m/z = 168 (M<sup>+</sup>, 100).

**1-(*p*-Μεθοξυφαινυλο)-2-μεθυλοπροπέν-1-ιο-1-*d*<sub>1</sub> (1-*d*<sub>1</sub>)**

**α) *p*-Μεθοξυφαινυλομεθανόλη-1,1-*d*<sub>2</sub>**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο αναγωγής που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε THF. Χρησιμοποιήθηκαν 0.74 g (17.6 mmol) *p*-μεθοξυβενζοϊκού μεθυλίου και απομονώθηκαν 2.1 g (14.8 mmol) δευτεριωμένης αλκοόλης (84%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.79 (s, 3H), 6.87 (d, 2H, αρωματικά, J = 6.8 Hz), 7.20 (d, 2H, αρωματικά, J = 6.8 Hz).

### **β) *p*-Μεθοξυβενζαλδεΐδη-1-*d*<sub>1</sub>**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο οξείδωσης με οξειδωτικό χλωροχρωμικό πυριδίνιο (PCC), που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 4.8 g (22.2 mmol) PCC και 2.1 g (14.8 mmol) *p*-μεθοξυφαινυλομεθανόλη-1,1-*d*<sub>2</sub>. Η αλδεΐδη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διαιθυλαιθέρας = 8/1) και απομονώθηκαν 1.6 g (11.7 mmol) *p*-μεθοξυβενζαλδεΐδης-1-*d*<sub>1</sub> (79%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.87 (s, 3H), 6.99 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.7 Hz), 7.82 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.7 Hz). MS: m/z = 137 (M<sup>+</sup>, 75).

### **γ) 1-(*p*-Μεθοξυφαινυλο)-2-μεθυλοπροπέν-1-ιο-1-*d*<sub>1</sub> (1-*d*<sub>1</sub>)**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο Wittig που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη THF, ανάμεσα στο ισοπροπυλενοτριφαινυλοφωσφονιακό υλίδιο και την *p*-μεθοξυβενζαλδεΐδη-1-*d*<sub>1</sub>. Για το σχηματισμό του τριφαινυλοφωσφονιακού υλιδίου χρησιμοποιήθηκαν 5.7 g (14.6 mmol) του αντίστοιχου άλατος και 12.0 ml διαλύματος *n*-BuLi (1.3M σε εξάνιο). Στο κόκκινο διάλυμα του υλιδίου, προστέθηκαν 1.6 g (11.7 mmol) της αλδεΐδης και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο) και απομονώθηκαν 1.3 g (8.0 mmol) 1-(*p*-μεθοξυφαινυλο)-2-μεθυλοπροπέν-1-ιο-1-*d*<sub>1</sub> (1-*d*<sub>1</sub>) (68% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.88 (s, 3H), 1.92 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 6.85 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.6 Hz), 7.14 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.6 Hz). MS: m/z = 163 (M<sup>+</sup>, 100).

## **[2+2] Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του β,β-διμεθυλο-*p*-μεθοξυστυρενίου (1) και των δευτεριωμένων αναλόγων του στο C<sub>60</sub>**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος ανάμεσα στο C<sub>60</sub> και σε 200πλάσια περίσσεια β,β-διμεθυλο-*p*-μεθοξυστυρενίου (1). Το μίγμα της αντίδρασης ακτινοβολήθηκε (φίλτρο pyrex λ > 280 nm) για 40 λεπτά στους 5 °C και το κυκλοπροϊόν καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, τολουόλιο/εξάνιο = 2/1) με 40% απόδοση.

### **6,6-{61,61-Διμεθυλο-62-(*p*-μεθοξυφαινυλο)}διυδρο[60]φουλερένιο (2)**

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.87 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 5.24 (s, 1H, βινυλικό), 6.83 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.7 Hz), 7.75 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.7 Hz).

**Στερεοχημικό κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο κατά την αντίδραση του C<sub>60</sub> με το *trans*-1-*d*<sub>3</sub>.**

Σχηματίστηκαν τα προϊόντα *trans*-2-*d*<sub>3</sub> και *cis*-2-*d*<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.87 (s, 3H του *trans*-2-*d*<sub>3</sub>), 2.10 (s, 3H του *cis*-2-*d*<sub>3</sub>), 3.66 (s, 3H του *trans*-2-*d*<sub>3</sub>+ 3H του *cis*-2-*d*<sub>3</sub>), 5.24 (s, 1H του *trans*-2-*d*<sub>3</sub>+1H του *cis*-2-*d*<sub>3</sub>), 6.83 (d, 2H του *trans*-2-*d*<sub>3</sub>+ 2H του *cis*-2-*d*<sub>3</sub>, J = 8.7 Hz), 7.75 (d, 2H του *trans*-2-*d*<sub>3</sub>+ 2H του *cis*-2-*d*<sub>3</sub>, J = 8.7 Hz).

Το στερεοχημικό κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο μετρήθηκε με ολοκλήρωση των κυκλοβουτανικών μεθυλίων στα 1.87 ppm που αντιστοιχεί στο *trans*-2-*d*<sub>3</sub> και στα 2.10 ppm που αντιστοιχεί στο *cis*-2-*d*<sub>3</sub>.

**β-Δευτεροταγές κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο κατά την αντίδραση του C<sub>60</sub> με το ισομοριακό μίγμα 1-*d*<sub>0</sub> και 1-*d*<sub>6</sub>**

Σχηματίστηκαν τα προϊόντα 2-*d*<sub>0</sub> και 2-*d*<sub>6</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.87 (s, 3H του 2-*d*<sub>0</sub>), 2.10 (s, 3H του 2-*d*<sub>0</sub>), 3.68 (s, 3H του 2-*d*<sub>0</sub> + 3H του 2-*d*<sub>6</sub>), 5.23 (s, 1H του 2-*d*<sub>6</sub>), 5.24 (s, 1H του 2-*d*<sub>0</sub>), 6.82 (d, 2H του 2-*d*<sub>0</sub> + 2H του 2-*d*<sub>6</sub>, J = 8.7 Hz), 7.74 (d, 2H του 2-*d*<sub>0</sub> + 2H του 2-*d*<sub>6</sub>, J = 8.7 Hz).

Το β-δευτεροταγές κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο μετρήθηκε κατά τον διαμοριακό συναγωνισμό μεταξύ του 2-*d*<sub>0</sub> και 2-*d*<sub>6</sub> με ολοκλήρωση των βινυλικών απορροφήσεων στα 5.23 και 5.24 ppm (k<sub>H</sub> + k<sub>D</sub>) και στα 1.87 ppm (3k<sub>H</sub>) ή 2.10 ppm (3k<sub>H</sub>).

**β-Δευτεροταγές κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο κατά την αντίδραση του C<sub>60</sub> με το ισομοριακό μίγμα 1-*d*<sub>0</sub> και 1-*d*<sub>1</sub>**

Σχηματίστηκαν τα προϊόντα 2-*d*<sub>0</sub> και 2-*d*<sub>1</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.87 (s, 3H του 2-*d*<sub>0</sub> + 3H του 2-*d*<sub>1</sub>), 2.10 (s, 3H του 2-*d*<sub>0</sub> + 3H του 2-*d*<sub>1</sub>), 3.68 (s, 3H του 2-*d*<sub>0</sub> + 3H του 2-*d*<sub>1</sub>), 5.24 (s, 1H του 2-*d*<sub>0</sub>), 6.83 (d, 2H του 2-*d*<sub>0</sub> + 2H του 2-*d*<sub>1</sub>, J = 8.7 Hz), 7.74 (d, 2H του 2-*d*<sub>0</sub> + 2H του 2-*d*<sub>1</sub>, J = 8.7 Hz).

Το β-δευτεροταγές κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο μετρήθηκε κατά τον διαμοριακό συναγωνισμό μεταξύ του 2-*d*<sub>0</sub> και 2-*d*<sub>1</sub> με ολοκλήρωση των βινυλικών απορροφήσεων στα 5.24 ppm (k<sub>H</sub>) και στα 6.83 ppm (2k<sub>H</sub> + 2k<sub>D</sub>) ή 7.74 ppm (2k<sub>H</sub> + 2k<sub>D</sub>).

### ***trans*-1-Ισοπροπενυλο-2-φαινυλοκυκλοπροπάνιο (3)**

#### **α) Σύνθεση της μεθυλο κετόνης του *trans*-2-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικού οξέος**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκε το *trans*-2-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικό οξύ και σχηματίστηκε κυρίως η αντίστοιχη μεθυλο κετόνη σε ποσοστό 85% καθώς και η διμεθυλοκαρβινόλη ως παραπροϊόν σε ποσοστό 15%. Η μεθυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνη απομονώθηκε καθαρή με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διαιθυλαιθέρας = 4/1, 80% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.41 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 7.63 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 4.37 Hz), 1.70 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 9.0 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 4.37 Hz), 2.25 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 9.0 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 4.37 Hz), 2.33 (s, 3H), 2.55 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 7.63 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 4.37 Hz), 7.12 (d, 2H, αρωματικά, J = 7.43 Hz), 7.24 (t, 1H, αρωματικά, J = 7.43 Hz), 7.31 (d, 2H, αρωματικά, J = 7.43 Hz).

#### **β) Παρασκευή του μεθυλοτριφαινυλοφωσφονιακού ιωδιδίου**

Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετήθηκαν 8.4 g (32 mmol) PPh<sub>3</sub> και 2 ml (32 mmol) CH<sub>3</sub>I σε διαλύτη τολουόλιο. Ύστερα από 12 ώρες ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου, το λευκό ίζημα που σχηματίστηκε, εκπλύθηκε με θερμό τολουόλιο. Απομονώθηκαν 12.5 g (31.0 mmol) άλατος (απόδοση 97%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.19 (d, 3H, J<sub>H-P</sub> = 13.2 Hz), 7.70-7.81 (m, αρωματικά, 15H).

#### **γ) Αντίδραση Wittig του μεθυλενοτριφαινυλοφωσφονιακού υλιδίου με την μεθυλο (*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο) κετόνη**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο Wittig που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη THF. Για τον σχηματισμό του μεθυλενοτριφαινυλοφωσφονιακού υλιδίου χρησιμοποιήθηκαν 5.3 g (13.0 mmol) του αντίστοιχου άλατος και 9.3 ml διαλύματος 1.5M *n*-BuLi σε εξάνιο. Στο κόκκινο διάλυμα του υλιδίου, προστέθηκαν 1.9 g (11.8 mmol) της μεθυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνης και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 ώρες. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο) και απομονώθηκαν 0.4 g (2.5 mmol) *trans*-1-ισοπροπενυλο-2-φαινυλοκυκλοπροπάνιο (3) (20% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.14 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.65 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.38 Hz), 1.27 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.65 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.38 Hz), 1.72 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.46 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.34 Hz), 1.78 (s, 3H), 2.01 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.65 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.21 Hz), 4.78 (s, 1H, βινυλικό), 4.80 (s, 1H, βινυλικό), 7.09 (d, 2H, αρωματικά, J = 7.42 Hz), 7.15 (t, 1H, αρωματικό, J = 7.42 Hz), 7.25 (t, 2H, αρωματικά, J = 7.42 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 15.2, 20.7, 24.0, 30.0, 108.6, 125.5, 125.8, 128.3, 142.9, 145.3.

### Η προσθήκη του TCNE στο *trans*-1-ισοπροπενυλο-2-φαινυλοκυκλοπροπάνιο (3)

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ . Ολοκληρώθηκε σε 24 ώρες και έδωσε δύο διαστερομερή [2+2] κυκλοβουτανικά προϊόντα **4a** και **4b**, σε ισομοριακή αναλογία καθώς και το διανοιγμένο προϊόν **5**. Ο λόγος (**4a** + **4b**)/**5** ισούται με 90/10.

$^1\text{H-NMR}$  των **4a** και **4b** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.00 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.65$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.38$  Hz), 1.32 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.65$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.38$  Hz), 1.41 (m, 2H), 1.56 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.65$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.38$  Hz), 1.61 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.65$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.38$  Hz), 1.66 (s, 3H), 1.76 (s, 3H), 1.81 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.65$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.21$  Hz), 1.24 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.65$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.21$  Hz), 2.73 (d, 1H, κυκλοβουτανικό,  $J = 13.36$  Hz), 2.82 (d, 1H, κυκλοβουτανικό,  $J = 13.34$  Hz), 2.83 (d, 1H, κυκλοβουτανικό,  $J = 13.36$  Hz), 2.95 (d, 1H, κυκλοβουτανικό,  $J = 13.34$  Hz), 7.15 (t, 4H, αρωματικά των **4a** και **4b**,  $J = 8.35$  Hz), 7.28 (t, 2H, αρωματικά των **4a** και **4b**,  $J = 8.35$  Hz), 7.35 (d, 4H, αρωματικά των **4a** και **4b**,  $J = 8.35$  Hz).

$^1\text{H-NMR}$  της ένωσης **5** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.78 (d, 1H,  $J = 13.83$  Hz), 3.10 (d, 1H,  $J = 13.83$  Hz), 5.31 (d, 1H, βινυλικό,  $J_{\text{trans}} = 17.33$  Hz), 5.36 (d, 1H, βινυλικό,  $J_{\text{cis}} = 10.66$  Hz), 5.92 (dd, 1H, βινυλικό,  $J_{\text{trans}} = 17.33$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 10.66$  Hz), 7.55 (t, 2H, αρωματικά,  $J = 7.39$  Hz), 7.65 (t, 1H, αρωματικά,  $J = 7.39$  Hz), 7.91 (d, 2H, αρωματικά,  $J = 7.39$  Hz), 8.38 (s, 1H).

### Αντίδραση παγίδευσης του ενδιάμεσου κατά την προσθήκη του TCNE στο *trans*-1-ισοπροπενυλο-2-φαινυλοκυκλοπροπάνιο (3) σε $\text{CD}_3\text{OD}$

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Ολοκληρώθηκε σε μια ημέρα και έδωσε το προϊόν παγίδευσης **E-6** του επαναδιευθετημένου διπολικού ενδιάμεσου.

$^1\text{H-NMR}$  του προϊόντος **E-6** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.80 (s, 3H), 2.48 (ddd, 1H, αλλυλικό,  $J_1 = 14.69$  Hz,  $J_2 = J_3 = 6.75$  Hz), 2.61 (ddd, 1H, αλλυλικό,  $J_1 = 14.69$  Hz,  $J_2 = J_3 = 6.75$  Hz), 2.96 (s, 2H, αλλυλικά), 4.25 (dd, 1H,  $J_1 = J_2 = 6.75$  Hz), 5.75 (dd, 1H,  $J_1 = J_2 = 6.75$  Hz), 7.28-7.39 (m, 5H, αρωματικά).



**(E,Z)-2-(trans-2'-Φαινυλοκυκλοπροπυλο)-5-μεθυλο-2,4-εξαδιένιο (E,Z-7)**

**α) Σύνθεση της μεθυλο κετόνης του trans-2-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικού οξέος**

Η αντίδραση περιγράφηκε στη σελίδα 160.

**β) Παρασκευή του τριφαινυλοφωσφονιακού άλατος του 1-βρωμο-3-μεθυλο-2-βουτενίου**

Σε αυτόκλειστο δοχείο θερμάνθηκαν για δύο ώρες στους 80 °C, 13.1 g (50 mmol) PPh<sub>3</sub> και 6.3 g (42 mmol) 1-βρωμο-3-μεθυλο-2-βουτενίου. Απομονώθηκαν 16 g (39 mmol) άλατος (92% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.28 (d, 3H, J = 3.9 Hz), 1.67 (d, 3H, J = 5.8 Hz), 4.52 (dd, 2H, J<sub>H-P</sub> = 14.5 Hz, J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz), 5.13 (m, 1H, βινυλικό), 7.63-7.90 (m, 15H, αρωματικά).

**γ) Αντίδραση Wittig του άλατος με την μεθυλο trans-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνη**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο Wittig που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη Et<sub>2</sub>O. Για τον σχηματισμό του φωσφονιακού υλιδίου χρησιμοποιήθηκαν 11 g (26.7 mmol) του άλατος και 20 ml διαλύματος *n*-BuLi (1.4M σε εξάνιο). Στο κόκκινο διάλυμα του υλιδίου, προστέθηκαν 3.9 g (24.3 mmol) μεθυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνης και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 ώρες. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο) και απομονώθηκαν 3.2 g (15.1 mmol) μίγματος (*E,Z*)-2-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-5-μεθυλο-2,4-εξαδιενίου (*E,Z-7*) σε αναλογία 80/20 (62% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR του (*E*)-γεωμετρικού ισομερούς (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.02 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.19 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.62 (s, 3H), 1.65 (1H, κρυμμένη κάτω από τις απορροφήσεις των μεθυλομάδων), 1.67 (s, 3H), 1.72 (s, 3H), 1.89 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.52 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.25 Hz), 5.94 (d, 1H, βινυλικό, J = 11.25 Hz), 6.01 (d, 1H, βινυλικό, J = 11.25 Hz), 7.00 (d, 2H, αρωματικά, J = 7.45 Hz), 7.06 (t, 1H, αρωματικό, J = 7.45 Hz), 7.17 (t, 2H, αρωματικά, J = 7.45 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.4, 14.6, 18.1, 23.7, 26.3, 32.4, 120.3, 121.1, 125.4, 125.7, 128.3, 133.0, 134.7, 143.0. <sup>1</sup>H-NMR του (*Z*)-γεωμετρικού ισομερούς (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.08 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.16 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.57 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.98 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.52 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.25 Hz), 2.00 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.52 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.25 Hz), 6.03 (d, 1H, βινυλικό, J = 11.42 Hz), 6.08 (d, 1H, βινυλικό, J = 11.42 Hz), 7.01 (d, 2H, αρωματικά, J = 7.45 Hz), 7.16 (t, 1H, αρωματικό, J = 7.45 Hz), 7.17 (t, 2H, αρωματικά, J = 7.45 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.7, 18.0, 20.2, 22.8, 25.9, 32.4, 120.8, 123.1, 125.5, 125.8, 128.3, 133.6, 134.7, 142.9.

### Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο μίγμα των *E,Z*-2-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-5-μεθυλο-2,4-εξαδιενίων (*E,Z*-7)

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ . Ολοκληρώθηκε σε 24 ώρες και έδωσε τέσσερα διαστερομερή [2+2] κυκλοβουτανικά προϊόντα **8a**, **8β**, **8γ** και **8δ**, καθώς και τα επαναδιευθετημένα βινυλοκυκλοπεντανικά παράγωγα **9a** και **9β**.

$^1\text{H-NMR}$  του κυριότερου διαστερομερούς **8** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.25 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.56$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.78$  Hz), 1.38 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.94$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.78$  Hz), 1.53 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.83 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.35$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.46$  Hz), 2.08 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.52$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.46$  Hz), 3.86 (d, 1H, κυκλοβουτανικό,  $J = 9.68$  Hz), 5.43 (d, 1H, βινυλικό,  $J = 9.68$  Hz), 7.10 (d, 2H, αρωματικά,  $J = 7.45$  Hz), 7.20 (t, 1H, αρωματικό,  $J = 7.45$  Hz), 7.30 (t, 2H, αρωματικά,  $J = 7.45$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 15.2, 15.3, 21.5, 24.6, 31.7, 39.1, 43.4, 50.1, 50.3, 108.8, 109.6, 109.8, 111.5, 125.8, 126.2, 128.5, 141.5, 149.4.

$^1\text{H-NMR}$  του κυριότερου διαστερομερούς *syn*-**9a** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.87 (s, 3H), 1.91 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 2.52 (ddd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{gem}} = 13.95$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 6.10$  Hz), 2.83 (ddd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{gem}} = 13.95$  Hz,  $J_{\text{anti}} = 12.50$  Hz), 3.73 (dd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{anti}} = 12.50$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 6.10$  Hz), 4.00 (dd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{anti}} = 12.50$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 6.10$  Hz), 6.08 (d, 1H, βινυλικό,  $J = 10.82$  Hz), 6.51 (d, 1H, βινυλικό,  $J = 10.82$  Hz), 7.52 (s, 5H, αρωματικά).

### Αντίδραση παγίδευσης του ενδιαμέσου κατά την προσθήκη του TCNE στο μίγμα των *E,Z*-2-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-5-μεθυλο-2,4-εξαδιενίων (*E,Z*-7) σε $\text{CD}_3\text{OD}$

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα σε διαλύτη  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Ολοκληρώθηκε σε 24 ώρες και έδωσε δύο στερεοϊσομερή προϊόντα παγίδευσης του επαναδιευθετημένου διπολικού ενδιαμέσου *E,Z*-**10** σε αναλογία 70/30.

$^1\text{H-NMR}$  του κυριότερου διαστερομερούς **10** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.50 (s, 3H), 1.52 (s, 6H), 2.51 (ddd, 1H, αλλυλικό,  $J_1 = 14.90$  Hz,  $J_2 = J_3 = 6.70$  Hz), 2.65 (ddd, 1H, αλλυλικό,  $J_1 = 14.90$  Hz,  $J_2 = J_3 = 6.70$  Hz), 4.21 (t, 1H,  $J = 6.70$  Hz), 5.58 (d, 1H, βινυλικό,  $J_{\text{trans}} = 15.75$  Hz), 5.65 (t, 1H, βινυλικό,  $J = 6.70$  Hz), 6.37 (d, 1H, βινυλικό,  $J_{\text{trans}} = 15.75$  Hz), 7.28-7.39 (m, 5H, αρωματικά).

## Μίγμα όλων των στερεοϊσομερών του 2-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-2,4-εξαδιενίου (*E,E*-11, *E,Z*-11, *Z,E*-11 και *Z,Z*-11)

### α) Σύνθεση της μεθυλο κετόνης του *trans*-2-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικού οξέος

Η αντίδραση περιγράφηκε στη σελίδα 160.

### β) Παρασκευή του τριφαινυλοφωσφονιακού άλατος του (*E*)-1-βρωμο-2-βουτενίου

Σε αυτόκλειστο δοχείο θερμάνθηκαν για δύο ώρες στους 80 °C, 2.6 g (10 mmol) PPh<sub>3</sub> και 1.3 g (10 mmol) (*E*)-1-βρωμο-2-βουτενίου. Απομονώθηκαν 3.0 g άλατος (90% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.51 (d, 3H, J = 5.6 Hz), 4.60 (dd, 2H, J<sub>H-P</sub> = 14.16 Hz, J<sub>H-H</sub> = 6.67 Hz), 5.17 (m, 1H, βινυλικό), 5.87 (m, 1H, βινυλικό), 7.57-7.74 (m, αρωματικά, 15H).

### γ) Αντίδραση Wittig του άλατος με τη μεθυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνη

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο Wittig που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη Et<sub>2</sub>O. Για τον σχηματισμό του φωσφονιακού υλιδίου χρησιμοποιήθηκαν 2.5 g (7.5 mmol) του άλατος και 6 ml διαλύματος *n*-BuLi (1.4M σε εξάνιο). Στο κόκκινο διάλυμα του υλιδίου, προστέθηκαν 1.1 g (6.8 mmol) της μεθυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνης και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 ώρες. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο) και απομονώθηκαν 0.7 g (3.54 mmol) μίγματος των τεσσάρων πιθανών γεωμετρικών ισομερών του 2-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-2,4-εξαδιενίου (*E,E*-11, *E,Z*-11, *Z,E*-11 και *Z,Z*-11) όπου *E,E* + *Z,E*/(*E,Z* + *Z,Z*) σε αναλογία 78/22 (50% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR του (*E,E*)-γεωμετρικού ισομερούς (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.00 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.17 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.58 (1H, κρυμμένη κάτω από τις απορροφήσεις των μεθυλομάδων), 1.67 (d, 3H, J = 6.72 Hz), 1.87 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.52 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.25 Hz), 5.52 (ddd, 1H, βινυλικό, J<sub>1</sub> = 14.92 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 6.72 Hz), 6.01 (d, 1H, βινυλικό, J = 10.83 Hz), 5.52 (dd, 1H, βινυλικό, J<sub>1</sub> = 14.92 Hz, J<sub>2</sub> = 10.83 Hz), 7.00 (d, 2H, αρωματικά, J = 7.45 Hz), 7.06 (t, 1H, αρωματικό, J = 7.45 Hz), 7.17 (t, 2H, αρωματικά, J = 7.45 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.6, 14.7, 18.2, 23.6, 31.7, 118.9, 123.6, 125.7, 126.6, 127.7, 128.2, 134.9, 142.9. MS: m/z = 198 (M<sup>+</sup>, 28).

### Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο μίγμα *E,E*-11, *E,Z*-11, *Z,E*-11 και *Z,Z*-11

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη CDCl<sub>3</sub>. Ολοκληρώθηκε σε 24 ώρες και σχηματίστηκαν όλα τα πιθανά διαστερομερή [2+2] κυκλοβουτανικά προϊόντα του 12.

<sup>1</sup>H-NMR του κυριότερου διαστερομερούς **12** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.17 (m, 1H), 1.28 (m, 1H), 1.38 (d, 3H, J = 6.63 Hz), 1.68 (s, 3H), 1.68 (m, 1H, κρυμμένη απορρόφηση), 2.00 (m, 1H), 3.07 (m, 1H, κυκλοβουτανικό), 3.61 (t, 1H, κυκλοβουτανικό, J = 9.63 Hz), 5.23 (d, 1H, βινυλικό, κρυμμένη απορρόφηση), 7.00-7.23 (m, 5H, αρωματικά).

### **Αντίδραση παγίδευσης του ενδιαμέσου κατά την προσθήκη του TCNE στο μίγμα *E,E*-11, *E,Z*-11, *Z,E*-11 και *Z,Z*-11 σε CD<sub>3</sub>OD**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη CD<sub>3</sub>OD. Ολοκληρώθηκε σε 24 ώρες και έδωσε προϊόντα παγίδευσης του επαναδιευθετημένου διπολικού ενδιαμέσου, του **14**.

<sup>1</sup>H-NMR του κυριότερου διαστερομερούς **14** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.48 (d, 3H, J = 6.63 Hz), 1.65 (s, 3H), 2.51 (ddd, 1H, αλλυλικό, J<sub>1</sub> = 14.90 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 6.80 Hz), 2.65 (ddd, 1H, αλλυλικό, J<sub>1</sub> = 14.90 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 6.80 Hz), 3.16 (m, 1H, αλλυλικό), 4.21 (t, 1H, J = 6.80 Hz), 5.24 (dd, 1H, βινυλικό, J<sub>trans</sub> = 15.37 Hz, J = 9.5 Hz), 5.53 (t, 1H, βινυλικό, J = 7.15 Hz), 6.33 (d, 1H, βινυλικό, J<sub>trans</sub> = 15.37 Hz), 7.28-7.35 (m, 5H, αρωματικά).

### ***E,Z*-1-Μεθοξυ-2-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-1-προπένιο (*E,Z*-15)**

#### **α) Σύνθεση της μεθυλο κετόνης του *trans*-2-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικού οξέος**

Η αντίδραση περιγράφηκε στη σελίδα 160.

#### **β) Αντίδραση Wittig του μεθοξυμεθυλενοτριφαινυλοφωσφονιακού υλιδίου με την μεθυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνη**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο Wittig που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη THF. Για τον σχηματισμό του υλιδίου χρησιμοποιήθηκαν 8.0 g (23.3 mmol) του μεθοξυμεθυλενοτριφαινυλοφωσφονιακού χλωριδίου (Merck) και 20 ml διαλύματος *n*-BuLi (1.2M σε εξάνιο). Στο κόκκινο διάλυμα του υλιδίου, προστέθηκαν 3.2 g (20 mmol) της μεθυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνης και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο) και απομονώθηκαν 1.5 g (8 mmol) ισομοριακού μίγματος *E* και *Z* 1-μεθοξυ-2-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-1-προπένιο (***E,Z*-15**) (35% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR του ισομοριακού μίγματος *E,Z*-ισομερών (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.00 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.08 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.12 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.22 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.4 (s, 3H), 1.53 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55

Hz,  $J_2 = J_3 = 5.43$  Hz), 1.58 (s, 3H), 1.85 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.55$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.43$  Hz), 2.05 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.55$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.43$  Hz), 2.14 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.55$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.43$  Hz), 3.54 (s, 3H), 3.57 (s, 3H), 5.91 (s, 1H, βινυλικό του E και Z), 7.10 (d, 2H, αρωματικά του E και Z,  $J = 7.45$  Hz), 7.16 (t, 1H, αρωματικό του E και Z,  $J = 7.45$  Hz), 7.27 (t, 2H, αρωματικά του E και Z,  $J = 7.45$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  του ισομοριακού μίγματος *E,Z*-ισομερών (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 11.5, 13.7, 13.9, 21.3, 22.3, 23.0, 26.9, 59.4, 112.6, 113.8, 125.3, 125.4, 125.7, 125.8, 128.2, 128.3, 142.7, 143.0, 143.2, 143.3.

### Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο ισομοριακό μίγμα *E,Z*-1-μεθοξυ-2-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-1-προπενίου (*E,Z*-15)

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ . Ολοκληρώθηκε σε 24 ώρες και σχηματίστηκε μίγμα τεσσάρων στερεοϊσομερών κυκλοπεντανικών παραγώγων *syn-E*-16, *syn-Z*-16, *anti-E*-16 και *anti-Z*-16. Ο λόγος *syn-E,Z*-16/*anti-E,Z*-16 = 85/15.

$^1\text{H-NMR}$  του κυριότερου διαστερεομερούς *syn-E*-16 (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.91 (s, 3H), 2.48 (ddd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{gem}} = 13.95$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 6.28$  Hz), 2.81 (ddd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{gem}} = 13.38$  Hz,  $J_{\text{anti}} = 12.90$  Hz), 3.62 (dd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{anti}} = 12.90$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 6.28$  Hz), 3.77 (s, 3H), 4.01 (dd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{anti}} = 12.90$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 6.28$  Hz), 6.35 (s, 1H, βινυλικό), 7.50 (s, 5H, αρωματικά).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 11.2, 32.9, 49.8, 51.2, 54.4, 55.4, 60.3, 105.0, 109.4, 110.0, 111.2, 112.2, 128.3, 129.6, 130.4, 131.2, 149.4.

$^1\text{H-NMR}$  του *syn-Z*-16 (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.84 (s, 3H), 2.43 (ddd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{gem}} = 13.95$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 7.57$  Hz), 2.85 (ddd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{gem}} = 13.38$  Hz,  $J_{\text{anti}} = 12.90$  Hz), 3.76 (s, 3H), 3.94 (dd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{anti}} = 12.90$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 7.57$  Hz), 4.32 (dd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{anti}} = 12.90$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 7.57$  Hz), 6.33 (s, 1H, βινυλικό), 7.48 (s, 5H, αρωματικά).

$^1\text{H-NMR}$  του *anti-E*-16 (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.91 (s, 3H), 2.68 (m, 2H, κυκλοπεντανικά), 3.71 (t, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J = 9.86$  Hz), 3.76 (s, 3H), 4.20 (t, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J = 9.86$  Hz), 6.38 (s, 1H, βινυλικό), 7.48 (s, 5H, αρωματικά).

$^1\text{H-NMR}$  του *anti-Z*-16 (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.91 (s, 3H), 2.68 (m, 2H, κυκλοπεντανικά), 3.76 (s, 3H), 4.21 (t, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J = 10.1$  Hz), 4.41 (dd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_1 = 10.62$  Hz,  $J_2 = 8.29$  Hz), 6.28 (s, 1H, βινυλικό), 7.48 (s, 5H, αρωματικά).

## Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο ισομοριακό μίγμα *E,Z*-15 σε CD<sub>3</sub>OD

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη CD<sub>3</sub>OD. Ολοκληρώθηκε σε 24 ώρες και δεν έδωσε κανένα προϊόν παγίδευσης του διπολικού ενδιάμεσου, αλλά το θερμοδυναμικά σταθερότερο βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο *syn-E*-16.

### *E,Z*-1-*p*-Μεθοξυφαινυλο-2-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-1-προπένιο (*E,Z*-17)

#### α) Σύνθεση της μεθυλο κετόνης του *trans*-2-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικού οξέος

Η αντίδραση περιγράφηκε στη σελίδα 160.

#### β) Παρασκευή του *p*-μεθοξυβενζυλοτριφαινυλοφωσφονιακού χλωριδίου

Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετήθηκαν 7.9 g (30.1 mmol) PPh<sub>3</sub> και 3 ml (30 mmol) *p*-μεθοξυβενζυλοχλωριδίου σε διαλύτη τολουόλιο. Το μίγμα θερμάνθηκε στους 140 °C για μια ημέρα. Το λευκό ίζημα που σχηματίστηκε, εκπλύθηκε με θερμό τολουόλιο. Απομονώθηκαν 10.1 g (24.1 mmol) άλατος (απόδοση 80%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.70 (s, 3H), 5.37 (d, 2H, J<sub>H-P</sub> = 13.8 Hz), 6.62 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.46 Hz), 7.00 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.46 Hz), 7.59-7.74 (m, αρωματικά, 15H).

#### γ) Αντίδραση Wittig του άλατος με την μεθυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνη

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο Wittig που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη Et<sub>2</sub>O. Για τον σχηματισμό του φωσφονιακού υλιδίου χρησιμοποιήθηκαν 4.2 g (10.0 mmol) του άλατος και 11 ml διαλύματος *n*-BuLi (1.2M σε εξάνιο). Στο κόκκινο διάλυμα του υλιδίου, προστέθηκαν 1.4 g (8.7 mmol) της μεθυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνης και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 ώρες. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο) και απομονώθηκαν 0.5 g (1.9 mmol) μίγματος *E* και *Z* 1-*p*-μεθοξυφαινυλο-2-(2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-1-προπενίων (*E,Z*-17) σε αναλογία 70/30 (20% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR του *E*-γεωμετρικού ισομερούς (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.09 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.28 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.75 (1H, κρυμμένη κάτω από την απορρόφηση της μεθυλομάδας), 1.77 (s, 3H), 2.00 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.52 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.25 Hz), 3.73 (s, 3H), 6.25 (s, 1H, βινυλικό), 6.80 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.6 Hz), 7.05-7.25 (m, αρωματικά, 7H).

<sup>1</sup>H-NMR του *Z*-γεωμετρικού ισομερούς (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.04 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.24 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.68 (s, 3H), 2.03 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.52 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.25 Hz), 2.09 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.52 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.25 Hz), 6.29 (s, 1H, βινυλικό),

6.67 (d, 2H, αρωματικά,  $J = 8.6$  Hz), 6.98 (d, 2H, αρωματικά,  $J = 8.6$  Hz), 7.05-7.25 (m, αρωματικά, 5H).

### **Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο μίγμα *E,Z*-17**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ . Ολοκληρώθηκε σε 48 ώρες και έδωσε το επαναδιευθετημένο κυκλοπεντανικό παράγωγο *syn-E-19*.

$^1\text{H-NMR}$  του *syn-E-19* (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.16 (s, 3H), 2.60 (ddd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{gem}} = 13.15$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 6.06$  Hz), 2.92 (ddd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{gem}} = 13.15$  Hz,  $J_{\text{anti}} = 13.02$  Hz), 3.79 (dd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{anti}} = 13.02$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 6.06$  Hz), 3.84 (s, 3H), 4.03 (dd, 1H, κυκλοπεντανικό,  $J_{\text{anti}} = 13.02$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 6.06$  Hz), 6.77 (s, 1H, βινυλικό), 6.93 (d, 2H, αρωματικά,  $J = 8.53$  Hz), 7.28 (d, 2H, αρωματικά,  $J = 8.53$  Hz), 7.52 (s, 5H, αρωματικά).

### **Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο μίγμα *E,Z*-17 σε $\text{CD}_3\text{OD}$**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Ολοκληρώθηκε σε 40 ώρες και δεν έδωσε κανένα προϊόν παγίδευσης του διπολικού ενδιάμεσου, αλλά το βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο *syn-E-19*.

### ***E,Z*-1-*p*-Μεθυλοφαινυλο-2-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-1-προπένιο (*E,Z*-18)**

#### **α) Σύνθεση της μεθυλο κετόνης του *trans*-2-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικού οξέος**

Η αντίδραση περιγράφηκε στη σελίδα 160.

#### **β) Παρασκευή του *p*-μεθυλοβενζυλοτριφαινυλοφωσφονιακού βρωμιδίου**

Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετήθηκαν 2.1 g (8 mmol)  $\text{PPh}_3$  και 1.5 g (8 mmol) *p*-μεθυλοβενζυλοβρωμιδίου σε διαλύτη τολουόλιο και το μίγμα θερμάνθηκε στους 140 °C για μια μέρα. Το λευκό ίζημα που σχηματίστηκε, εκπλύθηκε με θερμό τολουόλιο. Απομονώθηκαν 3.25 g (7.3 mmol) άλατος (απόδοση 90%).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.25 (s, 3H), 5.27 (d, 2H,  $J_{\text{H-P}} = 14.1$  Hz), 6.92 (d, 2H, αρωματικά,  $J = 7.97$  Hz), 6.95 (d, 2H, αρωματικά,  $J = 7.97$  Hz), 7.62-7.77 (m, αρωματικά, 15H).

#### **γ) Αντίδραση Wittig του άλατος με τη μεθυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνη**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο Wittig που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη Et<sub>2</sub>O. Για τον σχηματισμό του φωσφονιακού υλιδίου χρησιμοποιήθηκαν 3.25 g (7.3 mmol) του άλατος και 6.3 ml διαλύματος *n*-BuLi (1.2M σε εξάνιο). Στο κόκκινο διάλυμα του υλιδίου, προστέθηκαν 1.17 g (7.3 mmol) της μεθυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνης και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 ώρες. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο) και απομονώθηκαν 1.5 g (6 mmol) μίγματος *E* και *Z* 1-*p*-μεθυλοφαινυλο-2-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-1-προπενίων (***E,Z*-18**) σε αναλογία 70/30 (80% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR του *E*-γεωμετρικού ισομερούς (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.19 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.38 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.85 (1H, κρυμμένη κάτω από την απορρόφηση της μεθυλομάδας), 1.86 (s, 3H), 2.1 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.52 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.25 Hz), 2.37 (s, 3H), 6.47 (s, 1H, βινυλικό), 7.26-7.33 (m, αρωματικά, 9H). <sup>1</sup>H-NMR του *Z*-γεωμετρικού ισομερούς (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.15 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.35 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.55 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.43 Hz), 1.78 (s, 3H), 2.13 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.52 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.25 Hz), 2.22 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.52 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.25 Hz), 6.41 (s, 1H, βινυλικό), 7.26-7.33 (m, αρωματικά, 9H).

### Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο μίγμα *E,Z*-18

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη CDCl<sub>3</sub>. Ολοκληρώθηκε σε δέκα ημέρες και έδωσε το βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο *syn-E-20*.

<sup>1</sup>H-NMR του *syn-E-20* (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.16 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.60 (ddd, 1H, κυκλοπεντανικό, J<sub>gem</sub> = 13.15 Hz, J<sub>syn</sub> = 6.06 Hz), 2.92 (ddd, 1H, κυκλοπεντανικό, J<sub>gem</sub> = 13.15 Hz, J<sub>anti</sub> = 13.02 Hz), 3.79 (dd, 1H, κυκλοπεντανικό, J<sub>anti</sub> = 13.02 Hz, J<sub>syn</sub> = 6.06 Hz), 4.03 (dd, 1H, κυκλοπεντανικό, J<sub>anti</sub> = 13.02 Hz, J<sub>syn</sub> = 6.06 Hz), 6.80 (s, 1H, βινυλικό), 7.22 (m, 4H, αρωματικά), 7.52 (s, 5H, αρωματικά).

### Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο μίγμα *E,Z*-18 σε CD<sub>3</sub>OD

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη CD<sub>3</sub>OD. Ολοκληρώθηκε σε 40 ώρες και δεν έδωσε κανένα προϊόν παγίδευσης του διπολικού ενδιάμεσου, αλλά το βινυλοκυκλοπεντανικό παράγωγο *syn-E-20*.



## 1-(*trans*-2'-Φαινυλοκυκλοπροπυλο)στυρένιο (**21**)

### α) Σύνθεση της φαινυλο κετόνης του *trans*-2-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικού οξέος

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 1.5 g (9.25 mmol) *trans*-2-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικού οξέος και 12 ml διαλύματος PhLi (1.5M σε εξάνιο). Σχηματίστηκε κυρίως η φαινυλο κετόνη σε ποσοστό 85% καθώς και το παραπροϊόν του διφαινυλίου σε ποσοστό 15%. Η φαινυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνη απομονώθηκε καθαρή με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο) αποδίδοντας 1.6 g (7.2 mmol) (78% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.59 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 11 Hz, J<sub>2</sub> = 7 Hz, J<sub>3</sub> = 4 Hz), 1.96 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 11 Hz, J<sub>2</sub> = 5 Hz, J<sub>3</sub> = 4 Hz), 2.73 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 10.5 Hz, J<sub>2</sub> = 6.5 Hz, J<sub>3</sub> = 4 Hz), 2.93 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.5 Hz, J<sub>2</sub> = 5 Hz, J<sub>3</sub> = 4 Hz), 7.21 (d, 2H, αρωματικά, J = 7 Hz), 7.26 (t, 1H, αρωματικά, J = 7 Hz), 7.34 (t, 2H, αρωματικά, J = 7 Hz), 7.49 (t, 2H, αρωματικά, J = 7 Hz), 7.59 (t, 1H, αρωματικά, J = 7 Hz), 8.02 (d, 2H, αρωματικά, J = 7 Hz). MS: m/z = 222 (M<sup>+</sup>, 13).

### β) Παρασκευή του μεθυλοτριφαινυλοφωσφονιακού ιωδιδίου

Η αντίδραση περιγράφηκε στη σελίδα 160.

### γ) Αντίδραση Wittig του μεθυλενοτριφαινυλοφωσφονιακού υλιδίου με την φαινυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνη

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο Wittig που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη THF. Για τον σχηματισμό του φωσφονιακού υλιδίου χρησιμοποιήθηκαν 3.7 g (9.1 mmol) του αντίστοιχου άλατος και 7 ml διαλύματος *n*-BuLi (1.3M σε εξάνιο). Στο κόκκινο διάλυμα του υλιδίου, προστέθηκαν 1.6 g (7.2 mmol) της φαινυλο *trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνης και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 ώρες. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο) και απομονώθηκαν 0.5 g (2.3 mmol) 1-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)στυρενίου (**21**) (31% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.32 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.42 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.37 Hz), 1.44 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.51 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.42 Hz), 2.02 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.46 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.34 Hz), 2.04 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.65 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.21 Hz), 5.09 (s, 1H, βινυλικό), 5.41 (s, 1H, βινυλικό), 7.18-7.6 (m, 10H, αρωματικά). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 15.6, 26.2, 27.6, 30.0, 109.1, 125.5, 125.8, 127.3, 128.0, 128.2, 140.8, 142.3, 148.0. MS: m/z = 220 (M<sup>+</sup>, 39).

## Προσθήκη του TCNE στο 1-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)στυρένιο (21)

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ . Ολοκληρώθηκε σε 24 ώρες και έδωσε δύο [2+2] κυκλοβουτανικά προϊόντα **22a** και **22b** σε αναλογία 78/22, καθώς και τα δύο διανοιγμένα προϊόντα **23** και **24**. Ο λόγος των (**22a** + **22b**)/(**23** + **24**) = 67/33.

$^1\text{H-NMR}$  του κύριου κυκλοβουτανικού προϊόντος **22a** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.95 (ddd, 1H,  $J_1 = 9.23$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.86$  Hz), 1.32 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.38$  Hz,  $J_2 = J_3 = 6.00$  Hz), 1.77 (ddd, 1H,  $J_1 = 9.23$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.57$  Hz), 2.05 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.38$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.44$  Hz), 3.20 (d, 1H,  $J_{\text{gem}} = 13.1$  Hz), 3.62 (d, 1H,  $J_{\text{gem}} = 13.1$  Hz), 6.92 (d, 2H, αρωματικά,  $J = 7.31$  Hz), 7.13 (d, 2H, αρωματικά,  $J = 7.31$  Hz), 7.16-7.25 (m, 3H, αρωματικά) 7.46-7.52 (m, 3H, αρωματικά).

$^1\text{H-NMR}$  του δευτερεύοντος κυκλοβουτανικού προϊόντος **22b** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.95 (ddd, 1H,  $J_1 = 9.23$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.86$  Hz), 1.29 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.38$  Hz,  $J_2 = J_3 = 6.00$  Hz), 1.54 (ddd, 1H,  $J_1 = 9.23$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.57$  Hz), 2.15 (ddd, 1H,  $J_1 = 8.38$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.44$  Hz), 3.35 (d, 1H,  $J_{\text{gem}} = 12.9$  Hz), 3.62 (d, 1H,  $J_{\text{gem}} = 12.9$  Hz), 7.07 (m, 4H, αρωματικά), 7.21-7.28 (m, 3H, αρωματικά) 7.46-7.52 (m, 3H, αρωματικά).

$^1\text{H-NMR}$  του προϊόντος **23** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.10 (d, 1H,  $J_{\text{gem}} = 14.12$  Hz), 3.36 (d, 1H,  $J_{\text{gem}} = 14.12$  Hz), 5.52 (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 17.49$  Hz), 5.61 (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10.72$  Hz), 6.17 (dd, 1H,  $J_{\text{trans}} = 17.49$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 10.72$  Hz), 7.27-7.60 (m, 8H, αρωματικά), 7.76 (d, 2H,  $J = 7.30$  Hz), 8.25 (s, 1H).

$^1\text{H-NMR}$  του προϊόντος **24** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.82 (dd, 1H, αλλυλικό,  $J_{\text{gem}} = 16.00$  Hz,  $J_2 = 9.24$  Hz), 3.26 (ddd, 1H, αλλυλικό,  $J_{\text{gem}} = 16.00$  Hz,  $J_2 = 11.54$  Hz,  $J_3 = 5.08$  Hz), 3.45 (d, 1H, βενζυλικό,  $J = 11.54$  Hz), 3.57 (d, 1H, αλλυλικό,  $J_{\text{gem}} = 16.02$  Hz), 3.88 (d, 1H, αλλυλικό,  $J_{\text{gem}} = 16.02$  Hz), 6.44 (dd, 1H,  $J_2 = 9.24$  Hz,  $J_3 = 5.08$  Hz), 7.35-7.48 (m, 10H, αρωματικά).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 30.3, 37.2, 42.2, 46.8, 53.6, 109.8, 110.1, 111.0, 111.8, 126.1, 128.5, 128.7, 129.1, 129.5, 130.0, 130.9, 136.3, 138.5, 140.1.

## Παγίδευση του ενδιάμεσου κατά την προσθήκη του TCNE στο 21 σε $\text{CD}_3\text{OD}$

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Ολοκληρώθηκε σε 20 ώρες και έδωσε μίγμα δύο προϊόντων **E-25** και **Z-25** από παγίδευση του επαναδιευθετημένου διπολικού ενδιάμεσου.

<sup>1</sup>H-NMR του κυριότερου ισομερούς **25** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.70 (ddd, 1H, αλληλικό, J<sub>1</sub> = 14.78 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 7.71 Hz), 2.83 (ddd, 1H, αλληλικό, J<sub>1</sub> = 14.78 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 7.71 Hz), 3.36 (s, 2H, αλληλικά), 4.38 (t, 1H, J = 7.71 Hz), 6.06 (t, 1H, J = 7.71 Hz), 7.16-7.39 (m, 10H, αρωματικά).

### ***trans/cis*-β-Κυκλοπροπυλο-*p*-μεθοξυστυρένιο (*trans/cis*-**26**)**

#### **α) Παρασκευή του *p*-μεθοξυβενζυλοτριφαινυλοφωσφονιακού χλωριδίου**

Η αντίδραση περιγράφηκε στη σελίδα 167.

#### **β) Αντίδραση Wittig του άλατος με την κυκλοπροπανοκαρβαλδεΐδη**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο Wittig που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη Et<sub>2</sub>O. Για τον σχηματισμό του υλιδίου χρησιμοποιήθηκαν 4.2 g (10.0 mmol) του άλατος και 11 ml διαλύματος *n*-BuLi (1.2M σε εξάνιο). Στο κόκκινο διάλυμα του υλιδίου, προστέθηκαν 0.65 ml (8.7 mmol) της κυκλοπροπανοκαρβαλδεΐδης και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 ώρες. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο) και απομονώθηκαν 1.2 g (7 mmol) μίγματος *trans/cis* β-κυκλοπροπυλο-*p*-μεθοξυστυρενίων (***trans/cis*-26**) σε αναλογία 85/15 αντίστοιχα (70% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR του *trans*-ισομερούς (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.49 (m, 2H), 0.80 (m, 2H), 1.55 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 5.61 (dd, 1H, βινυλικό, J<sub>trans</sub> = 15.75 Hz, J<sub>2</sub> = 8.77 Hz), 6.42 (d, 1H, βινυλικό, J<sub>trans</sub> = 15.75 Hz), 6.83 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.63 Hz), 7.24 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.63 Hz). <sup>13</sup>C-NMR του *trans*-ισομερούς (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.1, 14.4, 55.3, 113.9, 126.6, 130.7, 132.6, 158.5.

<sup>1</sup>H-NMR του *cis*-ισομερούς (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.49 (m, 2H), 0.80 (m, 2H), 1.87 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 5.01 (dd, 1H, βινυλικό, J<sub>cis</sub> = 11.43 Hz, J<sub>2</sub> = 10.0 Hz), 6.30 (d, 1H, βινυλικό, J<sub>cis</sub> = 11.43 Hz), 6.89 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.58 Hz), 7.39 (d, 2H, αρωματικά, J = 8.58 Hz). <sup>13</sup>C-NMR του *cis*-ισομερούς (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.1, 14.4, 55.3, 113.6, 126.9, 129.8, 130.7, 135.1, 158.2.

#### **Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο μίγμα *trans/cis*-**26****

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη CDCl<sub>3</sub>. Το *trans*-ισομερές καταναλώνεται σε πέντε ημέρες ενώ το *cis*-ισομερές σε 14 ημέρες αποδίδοντας τα [2+2] κυκλοβουτανικά προϊόντα ***trans*-28** και ***cis*-28** αντίστοιχα.

<sup>1</sup>H-NMR του ***trans*-28** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.49 (m, 1H), 0.57 (m, 1H), 0.85 (m, 1H), 0.89 (m, 1H), 1.25 (m, 1H), 2.98 (dd, 1H, J<sub>trans</sub> = 9.9 Hz, J = 9.0 Hz), 3.88 (s, 3H), 4.25 (d, 1H, J<sub>trans</sub> = 9.9

Hz), 7.03 (d, 2H, αρωματικά,  $J = 8.55$  Hz), 7.29 (d, 2H, αρωματικά,  $J = 8.55$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.0, 5.4, 10.8, 38.7, 41.4, 53.8, 54.2, 55.2, 108.7, 109.0, 109.7, 110.0, 114.9, 122.0, 128.7 161.1.

### **1-Κυκλοπροπυλο-*p*-μεθοξυστυρένιο (27)**

#### **α) Παρασκευή του μεθυλοτριφαινυλοφωσφονιακού ιωδιδίου**

Η αντίδραση περιγράφηκε στη σελίδα 160.

#### **β) Αντίδραση Wittig του μεθυλενοτριφαινυλοφωσφονιακού υλιδίου με την κυκλοπροπυλο *p*-μεθοξυφαινυλο κετόνη**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο Wittig που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη THF. Για τον σχηματισμό του υλιδίου χρησιμοποιήθηκαν 3.3 g (8 mmol) του αντίστοιχου άλατος και 6.2 ml διαλύματος *n*-BuLi (1.3M σε εξάνιο). Στο κόκκινο διάλυμα του υλιδίου, προστέθηκαν 1.13 g (6.4 mmol) της κυκλοπροπυλο *p*-μεθοξυφαινυλο κετόνης και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 ώρες. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης ( $\text{SiO}_2$ , εξάνιο) και απομονώθηκαν 0.7 g (4 mmol) 1-κυκλοπροπυλο-*p*-μεθοξυστυρενίου (**27**) (63% απόδοση).  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.61 (m, 2H), 0.85 (m, 2H), 1.65 (m, 1H), 3.85 (s, 3H), 4.89 (s, 3H, βινυλικό), 5.23 (s, 3H, βινυλικό), 6.91 (d, 2H, αρωματικά,  $J = 8.68$  Hz), 7.58 (d, 2H, αρωματικά,  $J = 8.68$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.2, 15.3, 55.1, 107.2, 113.1, 127.0, 134.0, 148.4, 159.1.

#### **Αντίδραση προσθήκης του TCNE στο 27**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων προσθήκης του TCNE σε ακόρεστα υποστρώματα, σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ . Ολοκληρώθηκε σε 24 ώρες και έδωσε το [2+2] κυκλοβουτανικό προϊόν **29**.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.15 (ddd, 1H,  $J_1 = 15.25$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.42$  Hz), 0.33 (ddd, 1H,  $J_1 = 15.25$  Hz,  $J_2 = J_3 = 5.42$  Hz), 0.80 (m, 1H), 0.86 (m, 1H), 1.84 (m, 1H), 3.26 (d, 1H,  $J_{\text{gem}} = 12.9$  Hz), 3.63 (d, 1H,  $J_{\text{gem}} = 12.9$  Hz), 3.87 (s, 3H), 7.03 (m, 4H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.8, 2.9, 19.4, 32.3, 41.0, 47.0, 55.4, 55.5, 109.2, 109.6, 110.7, 111.4, 114.2, 127.2, 127.5, 160.0.

***trans/cis-2-(trans-2'-Φαινυλοκυκλοπροπυλο)-1-προπένιο-1-d<sub>1</sub> (trans/cis-3-d<sub>1</sub>)***

**α) Σύνθεση της μεθυλο κετόνης του *trans-2-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικού οξέος***

Η αντίδραση περιγράφηκε στη σελίδα 160.

**β) Τριφαινυλοφωσφονιακό αλάτι του διβρωμομεθανίου<sup>176</sup>**

Διάλυμα 10 g (38 mmol) τριφαινυλοφωσφίνης και 15 g (85.5 mmol) διβρωμομεθανίου σε 90 ml τολουολίου θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 24 ώρες. Ακολούθησε ψύξη στους 0 °C, διήθηση και έκπλυση του στερεού άλατος με θερμό τολουόλιο. Το διήθημα θερμάνθηκε εκ νέου για 24 ώρες αποδίδοντας επιπλέον ποσότητα άλατος. Συνολικά απομονώθηκαν 13.7 g βρωμομεθυλενοτριφαινυλοφωσφονιακού άλατος (82% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.85 (d, 2H, J<sub>H-P</sub> = 5.8 Hz), 7.69 (m, 6H), 7.80 (m, 3H), 7.94 (m, 6H).

**γ) *trans/cis-1-Βρωμο-2-(trans-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-1-προπένιο***

Σε μίγμα 13.7 g (31.4 mmol) του βρωμομεθυλενοτριφαινυλοφωσφονιακού άλατος σε ξηρό THF προστέθηκαν, σε αδρανή ατμόσφαιρα, 3.6 g (32.0 mmol) στερεού *t*-BuOK στους -78 °C. Το χρώμα του υλιδίου που σχηματίστηκε ήταν κίτρινο. Η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι πολύ σημαντικός παράγοντας, διότι σε θερμοκρασία δωματίου το σχηματιζόμενο υλίδιο καταστρέφεται από την *t*-BuOH που παράγεται από τη βάση. Μετά από μια ώρα ανάδευση στους -78 °C, προστέθηκαν 4.8 g (30.0 mmol) μεθυλο *trans-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο* κετόνης διαλυμένη σε ξηρό THF. Μετά από μια ώρα ανάδευση στους -78 °C, το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και η μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύτη απομακρύνθηκε σε κενό βρύσης. Ακολούθησε η προσθήκη του πεντανίου οπότε το αδιάλυτο Ph<sub>3</sub>PO υπέστη καθίζηση. Για την απομάκρυνση της μη αντιδράσασας κετόνης (50%) και των Ph<sub>3</sub>PO, το προϊόν καθαρίστηκε με χρωματογραφίας στήλης μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο) και απομονώθηκαν 2.5 g (10.5 mmol) βινυλο βρωμιδίου με γεωμετρική καθαρότητα 70% *trans* και 30% *cis* (35% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR μίγματος *trans*- και *cis*-βινυλο βρωμιδίου (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.17 (ddd, 1H του *trans*, J<sub>1</sub> = 11.04 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.52 Hz), 1.23 (ddd, 1H του *cis*, J<sub>1</sub> = 11.04 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.52 Hz), 1.27 (ddd, 1H του *trans*, J<sub>1</sub> = 11.04 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.52 Hz), 1.32 (ddd, 1H του *cis*, J<sub>1</sub> = 11.04 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.52 Hz), 1.63 (s, 3H του *cis*), 1.79 (ddd, 1H του *trans*, J<sub>1</sub> = 8.58 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.33 Hz), 1.81 (s, 3H του *trans*), 2.04 (ddd, 1H του *trans*, J<sub>1</sub> = 8.58 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.33 Hz), 2.19 (ddd, 1H του *cis*, J<sub>1</sub> = 8.76 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.33 Hz), 2.36 (ddd, 1H του *cis*, J<sub>1</sub> = 8.76 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.33 Hz), 6.03 (s, 1H των *trans* και *cis*), 7.11 (d, 2H αρωματικά των *trans* και *cis*, J = 7.35 Hz), 7.20 (t, 1H αρωματικά των *trans* και *cis*, J = 7.35 Hz), 7.31 (d, 2H αρωματικά των *trans* και *cis*, J = 7.35 Hz).

#### δ) *trans/cis*-2-(*trans*-2'-Φαινυλοκυκλοπροπυλο)-1-προπένιο-1-*d*<sub>1</sub> (*trans/cis*-3-*d*<sub>1</sub>)

Σε διάλυμα 2.5 g (10.5 mmol) *trans/cis*-1-βρωμο-2-(*trans*-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-1-προπένιου σε THF προστέθηκαν 16.2 ml διαλύματος *t*-BuLi (1.3M σε εξάνιο), σε αδρανή ατμόσφαιρα, στους -78°C. Το διάλυμα αναδεύτηκε για μία ώρα στους -78 °C και ακολούθησε η προσθήκη περίσσειας D<sub>2</sub>O στους -78 °C. Αμέσως μετά την προσθήκη, το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε στους 0 °C και αναδεύτηκε για 30 λεπτά. Το μίγμα της αντίδρασης εκχυλίστηκε με 5% διάλυμα NH<sub>4</sub>Cl και ξηράνθηκε με MgSO<sub>4</sub>. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με χρωματογραφίας στήλης μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο) και απομονώθηκαν 1.33 g (8.4 mmol) **3-*d*<sub>1</sub>** με γεωμετρική καθαρότητα 70% *trans* και 30% *cis* (80% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.14 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.65 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.38 Hz), 1.27 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.65 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.38 Hz), 1.72 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.46 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.34 Hz), 1.78 (s, 3H), 2.01 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 8.65 Hz, J<sub>2</sub> = J<sub>3</sub> = 5.21 Hz), 4.76 (s, 1H, βινυλικό του *cis*-**3-*d*<sub>1</sub>**), 4.78 (s, 1H, βινυλικό του *trans*-**3-*d*<sub>1</sub>**), 7.09 (d, 2H, αρωματικά, J = 7.42 Hz), 7.15 (t, 1H, αρωματικό, J = 7.42 Hz), 7.25 (t, 2H, αρωματικά, J = 7.42 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 15.2, 20.7, 24.0, 30.0, 108.6 (t, J<sub>C-D</sub> = 23.4 Hz), 125.5, 125.8, 128.3, 142.9, 145.3.

#### Φωτοχημική αντίδραση του C<sub>60</sub> με το *trans*-1-ισοπροπενυλο-2-φαινυλοκυκλοπροπάνιο (**3**) και με το μίγμα *trans/cis*-**3-*d*<sub>1</sub>**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος ανάμεσα στο C<sub>60</sub> και σε 30πλάσια περίσσεια του βινυλοκυκλοπροπανίου **3**. Το μίγμα της αντίδρασης ακτινοβολήθηκε (φίλτρο pyrex λ > 280 nm) για 20 λεπτά στους 5 °C και το κυκλοπροϊόν **30** καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διχλωρομεθάνιο = 4/1) σε 25% απόδοση.

#### 6,6-{61-Φαινυλο-63-(1'-μεθυλοαιθυλενο)κυκλοπεντανο}διυδρο[60]φουλερένιο (**30**)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.28 (s, 3H), 2.94 (ddd, 1H, J<sub>gem</sub> = 13 Hz, J<sub>syn</sub> = 4.38 Hz), 3.74 (ddd, 1H, J<sub>gem</sub> = 13 Hz, J<sub>anti</sub> = 13 Hz), 4.63 (dd, 1H, J<sub>anti</sub> = 13 Hz, J<sub>syn</sub> = 4.38 Hz), 5.03 (dd, 1H, J<sub>anti</sub> = 13 Hz, J<sub>syn</sub> = 4.38 Hz), 5.40 (s, 1H, βινυλικό), 5.41 (s, 1H, βινυλικό), 7.33 (t, 1H, αρωματικό, J = 7.37 Hz), 7.41 (t, 2H, αρωματικό, J = 7.37 Hz), 7.70 (d, 2H, αρωματικό, J = 7.37 Hz).

#### Στερεοχημική μελέτη κατά τη φωτοχημική αντίδραση του C<sub>60</sub> με το μίγμα *trans/cis*-**3-*d*<sub>1</sub>**

<sup>1</sup>H-NMR του μίγματος *trans/cis*-**30-*d*<sub>1</sub>** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.28 (s, 3H του *trans*-**30-*d*<sub>1</sub>** + 3H του *cis*-**30-*d*<sub>1</sub>**), 2.94 (ddd, 1H του *trans*-**30-*d*<sub>1</sub>** + 1H του *cis*-**30-*d*<sub>1</sub>**, J<sub>gem</sub> = 13 Hz, J<sub>syn</sub> = 4.38 Hz), 3.74 (ddd, 1H του *trans*-**30-*d*<sub>1</sub>** + 1H του *cis*-**30-*d*<sub>1</sub>**, J<sub>gem</sub> = 13 Hz, J<sub>anti</sub> = 13 Hz), 4.63 (dd, 1H του *trans*-

**30-d<sub>1</sub>** + 1H του **cis-30-d<sub>1</sub>**,  $J_{\text{anti}} = 13$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 4.38$  Hz), 5.03 (dd, 1H του **trans-30-d<sub>1</sub>** + 1H του **cis-30-d<sub>1</sub>**,  $J_{\text{anti}} = 13$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 4.38$  Hz), 5.40 (s, 1H ενός γεωμετρικού ισομερούς, βινυλικό), 5.41 (s, 1H ενός γεωμετρικού ισομερούς, βινυλικό), 7.33 (t, 1H του **trans-30-d<sub>1</sub>** + 1H του **cis-30-d<sub>1</sub>**, αρωματικό,  $J = 7.37$  Hz), 7.41 (t, 2H του **trans-30-d<sub>1</sub>** + 2H του **cis-30-d<sub>1</sub>**, αρωματικά,  $J = 7.37$  Hz), 7.70 (d, 2H του **trans-30-d<sub>1</sub>** + 2H του **cis-30-d<sub>1</sub>**, αρωματικά,  $J = 7.37$  Hz).

### **Φωτοχημική αντίδραση του C<sub>60</sub> με το μίγμα E,Z-2-(trans-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-5-μεθυλο-2,4-εξαδιενίων (E,Z-7)**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος ανάμεσα στο C<sub>60</sub> και σε 30πλάσια περίσσεια του μίγματος **E,Z-7**. Το μίγμα της αντίδρασης ακτινοβολήθηκε (φίλτρο pyrex  $\lambda > 280$  nm) για 5 λεπτά στους 5 °C οπότε καταναλώθηκε το 60% του C<sub>60</sub> αποδίδοντας τρία κυκλοπαράγωγα, το **31** με πενταμελή δακτύλιο, το **32** με επταμελή δακτύλιο και το **33** με εννεαμελή δακτύλιο. Ο μερικός διαχωρισμός των κυκλοπροϊόντων έγινε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διχλωρομεθάνιο = 4/1). Πρώτα εκλούνται μαζί τα κυκλοπαράγωγα **32** και **E,Z-33** και κατόπιν το κύριο κυκλοπαράγωγο **31**. Ο λόγος **31**/(**32** + **33**) = 60/40.

### **6,6-{61-Φαινυλο-63-(1',4'-διμεθυλο-1',3'-πενταδιενυλο)κυκλοπεντανο}**

#### **διωδρο[60]φουλερένιο (31)**

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.85 (s, 3H), 1.90 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.94 (ddd, 1H,  $J_{\text{gem}} = 13$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 4.38$  Hz), 3.83 (ddd, 1H,  $J_{\text{gem}} = 13$  Hz,  $J_{\text{anti}} = 13$  Hz), 4.70 (dd, 1H,  $J_{\text{anti}} = 13$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 4.38$  Hz), 5.05 (dd, 1H,  $J_{\text{anti}} = 13$  Hz,  $J_{\text{syn}} = 4.38$  Hz), 6.15 (d, 1H, βινυλικό,  $J = 10.92$  Hz), 6.65 (d, 1H, βινυλικό,  $J = 10.92$  Hz), 7.30 (t, 1H, αρωματικό,  $J = 7.56$  Hz), 7.41 (t, 2H, αρωματικό,  $J = 7.56$  Hz), 7.70 (d, 2H, αρωματικό,  $J = 7.56$  Hz). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 16.77, 18.31, 26.37, 34.61, 59.80, 63.95, 75.73, 76.00, βινυλικές απορροφήσεις από 121 έως 157 ppm.

### **6,6-{61-Φαινυλο-64-μεθυλο-65-(2'-μεθυλο-1'-προπενυλο)-63-**

#### **κυκλοεπτενο}διωδρο[60]φουλερένιο (32) καθώς και**

### **6,6-(61,61,64-Τριμεθυλο-67-φαινυλοκυκλοδιεν-62,Z-64,E/Z-**

#### **εννεανο)διωδρο[60]φουλερένιο (33α + 33β)**

<sup>1</sup>H-NMR του μίγματος **32** + **33** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.73 (s, 3H του **33β**), 1.78 (s, 3H του **33β**), 1.84 (s, 3H του **33β**), 1.91 (s, 3H του **32** ή **33α**), 1.95 (s, 3H του **32** ή **33α**), 2.00 (s, 3H του **32** ή **33α**), 2.14 (s, 3H του **32** ή **33α**), 2,19 (s, 3H του **32** ή **33α**), 2.20 (s, 3H του **32** ή **33α**), 3.03 (m, 1H του **33α**), 3.14 (m, 1H του **33β**), 2.30 (ευρεία d, 1H του **32**,  $J = 16.0$  Hz), 3.88 (dd, 1H του **33α**,  $J_1 = 13.18$  Hz,  $J_2 = 8.52$  Hz), 3.96 (dd, 1H του **33β**,  $J_1 = 12.98$  Hz,  $J_2 = 8.16$  Hz), 4.07 (ευρεία t, 1H του **32**,  $J = 16.0$  Hz), 4.55 (d, 1H του **33α**, βενζυλικό,  $J = 9.86$  Hz), 4.70 (d, 1H του

**33β**, βενζυλικό,  $J = 10.0$  Hz), 4.95 (d, 1H του **32**,  $J = 9.17$  Hz), 5.80 (t, 1H του **33α**, βινυλικό,  $J = 8.52$  Hz), 5.83 (t, 1H του **33β**, βινυλικό,  $J = 8.16$  Hz), 6.09 (s, 1H του **32**, βινυλικό), 6.17 (d, 1H του **32**, βενζυλικό,  $J = 16.0$  Hz), 6.42 (d, 1H του **33α**, βινυλικό,  $J = 16.5$  Hz), 6.43 (d, 1H του **33β**, βινυλικό,  $J = 16.46$  Hz), 6.57 (d, 1H του **33β**, βινυλικό,  $J = 16.46$  Hz), 6.64 (d, 1H του **33α**, βινυλικό,  $J = 16.5$  Hz), 6.85 (d, 1H του **32**, βινυλικό,  $J = 9.17$  Hz), 7.04-6.67 (m, 5H του **32** + 5H του **33α** + 5H του **33β**).

### **Φωτοχημική αντίδραση του C<sub>60</sub> με το μίγμα των τεσσάρων ισομερών του 2-(trans-2'-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-2,4-εξαδιενίων (E,E-11, E,Z-11, Z,E-11 και Z,Z-11)**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος ανάμεσα στο C<sub>60</sub> και σε 30πλάσια περίσσεια του μίγματος **11**. Το μίγμα της αντίδρασης ακτινοβολήθηκε (φίλτρο pyrex  $\lambda > 280$  nm) για 20 λεπτά στους 5 °C και 75% του C<sub>60</sub> καταναλώθηκε αποδίδοντας δύο κυκλοπαράγωγα, το **34** με πενταμελή δακτύλιο και το **35** με εννεαμελή δακτύλιο. Ο διαχωρισμός των κυκλοπροϊόντων δεν πέτυχε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>) αλλά με παρασκευαστικό HPLC (κολώνα αντίστροφης φάσης C<sub>18</sub>). Πρώτα εκλούεται το κύριο κυκλοπαράγωγο **34** και κατόπιν το κυκλοπαράγωγο **35**. Ο λόγος **34/35** = 75/25.

### **6,6-{61-Φαινυλο-63-(1'-μεθυλο-1',E-3',E/Z-πενταδιενυλο)κυκλοπεντανο}διωδρο[60]φουλερένιο (syn-E,E-34 και syn-E,Z-34)**

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.79 (d, 3H του **E,Z-34**,  $J = 7.89$  Hz), 1.81 (d, 3H του **E,E-34**,  $J = 6.73$  Hz), 2.20 (s, 3H του **E,E-34**), 2.21 (s, 3H του **E,Z-34**), 2.87 (ddd, 1H του **E,E-34**,  $J_{gem} = 13.0$  Hz,  $J_{syn} = 4.53$  Hz), 2.91 (ddd, 1H του **E,Z-34**,  $J_{gem} = 13.0$  Hz,  $J_{syn} = 4.53$  Hz), 3.80 (ddd, 1H του **E,E-34** + **E,Z-34**,  $J_{gem} = 13.0$  Hz,  $J_{anti} = 13.0$  Hz), 4.62 (dd, 1H του **E,E-34**,  $J_{anti} = 13.0$  Hz,  $J_{syn} = 4.53$  Hz), 4.70 (dd, 1H του **E,E-34**,  $J_{anti} = 13.0$  Hz,  $J_{syn} = 4.53$  Hz), 5.02 (dd, 1H του **E,E-34** + **E,Z-34**,  $J_{anti} = 13.0$  Hz,  $J_{syn} = 4.38$  Hz), 5.61 (qd, 1H του **E,Z-34**, βινυλικό,  $J_{trans} = 13.9$  Hz,  $J_2 = 7.89$  Hz), 5.80 (qd, 1H του **E,E-34**, βινυλικό,  $J_{trans} = 13.9$  Hz,  $J_2 = 6.73$  Hz), 6.42 (m, 2H του **E,E-34** + 1H του **E,Z-34**, βινυλικό), 6.76 (d, 1H του **E,Z-34**, βινυλικό,  $J = 11.1$  Hz), 7.33 (t, 1H του **E,E-34** + **E,Z-34**, αρωματικό,  $J = 7.31$  Hz), 7.42 (t, 2H του **E,E-34** + **E,Z-34**, αρωματικά,  $J = 7.31$  Hz), 7.70 (d, 2H του **E,E-34** + **E,Z-34**, αρωματικά,  $J = 7.31$  Hz).

### **6,6-{64,67-Διμεθυλο-61-Φαινυλοκυκλοδιεν-63,E/Z-65,E-εννεανο}διωδρο[60]φουλερένιο (35)**

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.97 (s, 3H του **E,E-35**), 1.99 (s, 3H του **Z,E-35**), 2.15 (d, 3H του **E,E-35** + **Z,E-35**,  $J = 6.83$  Hz), 2.97 (m, 1H του **E,E-35**), 3.09 (m, 1H του **Z,E-35**), 3.85 (t, 1H του **E,E-35** + **Z,E-35**,  $J = 9.25$  Hz), 3.91 (dd, 1H του **E,E-35**,  $J_1 = 14.18$  Hz,  $J_2 = 6.75$  Hz), 3.99



(m, 1H του **Z,E-35**), 4.61 (d, 1H του **E,E-35**,  $J = 9.6$  Hz), 4.77 (d, 1H του **Z,E-35**,  $J = 9.6$  Hz), 5.78 (t, 1H του **E,E-35**, βινυλικό,  $J = 8.52$  Hz), 5.83 (t, 1H του **Z,E-35**, βινυλικό,  $J = 8.16$  Hz), 6.20 (dd, 1H του **Z,E-35**, βινυλικό,  $J_1 = 16.18$  Hz,  $J_2 = 9.25$  Hz), 6.31 (dd, 1H του **E,E-35**, βινυλικό,  $J_1 = 15.88$  Hz,  $J_2 = 9.25$  Hz), 6.46 (d, 1H του **Z,E-35**, βινυλικό,  $J = 16.16$  Hz), 6.59 (d, 1H του **E,E-35**, βινυλικό,  $J = 15.88$  Hz), 7.31 (t, 1H του **E,E-35 + Z,E-35**, αρωματικό,  $J = 7.62$  Hz), 7.39 (t, 2H του **E,E-35 + Z,E-35**, αρωματικά,  $J = 7.62$  Hz), 7.59 (d, 2H του **Z,E-35**, αρωματικά,  $J = 7.62$  Hz), 7.66 (d, 2H του **E,E-35**, αρωματικά,  $J = 7.62$  Hz).

### ***E,Z*-(2',*E*-μεθοξυ-3',*E*-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-5-μεθυλο-2,4-εξαδιένιο (*E,Z*-36)**

#### **α) Παρασκευή του 2,*E*-μεθοξυ-3,*E*-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικού αιθυλίου <sup>118</sup>**

Σε ξηρή δίλιαιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, προσθετική χοάνη και ρεύμα αζώτου τοποθετήθηκαν 3.4 g (25.6 mmol) *cis*-β-μεθοξυστυρενίου, 0.42 g (2.63 mmol) άνυδρου CuSO<sub>4</sub> και 10 ml ξηρού βενζολίου. Στη συνέχεια προστέθηκαν στάγδην, στους 75 °C, 5.4 ml (51.2 mmol) διαζωοξικό αιθυλεστέρα (N<sub>2</sub>C-CO<sub>2</sub>Et) διαλυμένο σε 20 ml βενζολίου για χρονικό διάστημα δύο ωρών (προσοχή έκλυση N<sub>2</sub>). Το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία βρασμού για δύο επιπλέον ώρες και μετά σε θερμοκρασία δωματίου για 12 ώρες. Μετά το τέλος της αντίδρασης, το μίγμα που προέκυψε, επεξεργάστηκε με νερό και η οργανική φάση ακολούθως επεξεργάστηκε με κορεσμένο διάλυμα NaCl, ξηράθηκε με MgSO<sub>4</sub> και ο διαλύτης απομακρύνθηκε σε κενό βρύσης. Απομονώθηκαν 2.8 g (12.8 mmol) 2,*E*-μεθοξυ-3,*E*-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικού αιθυλίου (50% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.23 (t, 3H,  $J = 7.2$  Hz), 2.21 (dd, 1H,  $J_1 = 6.3$  Hz,  $J_2 = 2.7$  Hz), 2.69 (t, 1H,  $J = 6.6$  Hz), 3.29 (s, 3H), 3.83 (dd, 1H,  $J_1 = 7.2$  Hz,  $J_2 = 2.7$  Hz), 4.16 (q, 2H,  $J = 7.2$  Hz), 7.20-7.32 (m, 5H, αρωματικά).

#### **β) Παρασκευή του 2,*E*-μεθοξυ-3,*E*-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικού οξέος**

Σε μονόλιαιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα τοποθετήθηκαν 2.8 g (12.8 mmol) 2,*E*-μεθοξυ-3,*E*-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικού αιθυλίου και 1 g NaOH και 50 ml μίγματος νερού-αιθανόλης. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε σε θερμοκρασία βρασμού για μια ώρα. Μετά το τέλος της αντίδρασης, το ισχυρά βασικό διάλυμα εκπλύθηκε με Et<sub>2</sub>O για την απομάκρυνση των οργανικών προσμίξεων και η υδατική φάση οξινίστηκε με πυκνό HCl έως pH = 4. Ακολούθησε εκχύλιση της οξινισμένης υδατικής φάσης με Et<sub>2</sub>O, ξήρανση της αιθερικής στιβάδας με MgSO<sub>4</sub> και απομάκρυνση του διαλύτη υπό κενό βρύσης. Απομονώθηκαν 2.1 g (11.0 mmol) 2,*E*-μεθοξυ-3,*E*-φαινυλοκυκλοπροπυλο-καρβοξυλικού οξέος (86% απόδοση). Η *cis* διευθέτηση των ομάδων του φαινυλίου και της μεθοξυ στον τριμελή δακτύλιο πιστοποιήθηκε με πειράματα NOE. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.22 (dd, 1H,  $J_1 = 6.03$  Hz,  $J_2$

= 2.43 Hz), 2.81 (t, 1H,  $J = 6.03$  Hz), 3.38 (s, 3H), 3.92 (dd, 1H,  $J_1 = 7.17$  Hz,  $J_2 = 2.43$  Hz), 7.26-7.36 (m, 5H, αρωματικά).

#### γ) Σύνθεση της μεθυλο κετόνης του 2,Ε-μεθοξυ-3,Ε-φαινυλοκυκλοπροπυλοκαρβοξυλικού οξέος

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Απομονώθηκαν 1.6 g (8.4 mmol) μεθυλο 2,Ε-μεθοξυ-3,Ε-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνης (77% απόδοση).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.38 (s, 3H), 2.56 (dd, 1H,  $J_1 = 5.84$  Hz,  $J_2 = 2.31$  Hz), 2.83 (t, 1H,  $J = 6.35$  Hz), 3.32 (s, 3H), 3.85 (dd, 1H,  $J_1 = 6.91$  Hz,  $J_2 = 2.31$  Hz), 7.25-7.35 (m, 5H, αρωματικά). MS:  $m/z = 147$  (M-43, 93).

#### δ) Παρασκευή του τριφαινυλοφωσφονιακού άλατος του 1-βρωμο-3-μεθυλο-2-βουτενίου

Η αντίδραση περιγράφηκε στη σελίδα 162.

#### ε) Αντίδραση Wittig του άλατος με τη μεθυλο 2,Ε-μεθοξυ-3,Ε-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνη

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο Wittig που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη  $\text{Et}_2\text{O}$ . Για τον σχηματισμό του υλιδίου χρησιμοποιήθηκαν 4.1 g (10.0 mmol) του άλατος και 7.2 ml διαλύματος  $n\text{-BuLi}$  (1.4M σε εξάνιο). Στο κόκκινο διάλυμα του υλιδίου, προστέθηκαν 1.6 g (8.4 mmol) μεθυλο 2,Ε-μεθοξυ-3,Ε-φαινυλοκυκλοπροπυλο κετόνης και ακολούθησε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 ώρες. Η ολεφίνη καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης ( $\text{SiO}_2$ , εξάνιο) και απομονώθηκαν 1.4 g (5.88 mmol) μίγματος *E,Z*-(2',Ε-μεθοξυ-3',Ε-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-5-μεθυλο-2,4-εξαδιενίου (***E,Z*-36**) σε αναλογία 74/26 (70% απόδοση).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.72 (s, 3H του ***Z*-36**), 1.74 (s, 3H του ***Z*-36**), 1.77 (s, 3H του ***E*-36**), 1.80 (s, 3H του ***E*-36 + *Z*-36**), 1.84 (s, 3H του ***E*-36**), 2.09 (dd, 1H του ***E*-36**,  $J_1 = 6.25$  Hz,  $J_2 = 3.47$  Hz), 2.24 (t, 1H,  $J = 6.78$  Hz), 2.39 (dd, 1H του ***Z*-36**,  $J_1 = 6.25$  Hz,  $J_2 = 3.47$  Hz), 3.24 (s, 3H του ***E*-36 + *Z*-36**), 3.52 (dd, 1H του ***E*-36**,  $J_1 = 6.73$  Hz,  $J_2 = 3.53$  Hz), 3.61 (dd, 1H του ***E*-36**,  $J_1 = 6.73$  Hz,  $J_2 = 3.53$  Hz), 6.03 (d, 1H, βινυλικό,  $J = 11.25$  Hz), 6.06 (d, 1H, βινυλικό,  $J = 11.25$  Hz), 6.14 (d, 1H, βινυλικό,  $J = 11.25$  Hz), 6.21 (d, 1H, βινυλικό,  $J = 11.25$  Hz), 7.20-7.35 (m, 5H, αρωματικά).

$^{13}\text{C-NMR}$  του *E*-γεωμετρικού ισομερούς (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 15.73, 18.08, 26.27, 30.16, 35.12, 58.11, 65.62, 120.52, 120.74, 125.60, 127.87, 127.93, 132.60, 137.48.

#### Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του μίγματος *E,Z*-36 στο $\text{C}_{60}$

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος ανάμεσα στο  $\text{C}_{60}$  και σε 30πλάσια περίσσεια του μίγματος ***E,Z*-36**. Το μίγμα της αντίδρασης ακτινοβολήθηκε (φίλτρο pyrex  $\lambda > 280$  nm) για 15 λεπτά στους 5 °C οπότε

καταναλώθηκε το 75% του C<sub>60</sub> αποδίδοντας ένα κυκλοπαράγωγο, το ***syn-E-37***. Το κυκλοπροϊόν καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διχλωρομεθάνιο = 4/1).

**6,6-{61-Μεθοξυ-62-φαινυλο-63-(1',4'-διμεθυλο-1',3'-  
πενταδιενυλο)κυκλοπεντανο}διυδρο[60]φουλερένιο (*syn-E-37*)**

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.69 (s, 3H), 1.82 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 3.71 (d, 1H, J = 13.15 Hz), 4.29 (d, 1H, J = 10.35 Hz), 4.52 (dd, 1H, J<sub>1</sub> = 13.15 Hz, J<sub>2</sub> = 10.35 Hz), 6.06 (d, 1H, βινυλικό, J = 10.98 Hz), 6.37 (d, 1H, βινυλικό, J = 10.98 Hz), 7.35 (t, 1H, αρωματικό, J = 7.39 Hz), 7.43 (t, 2H, αρωματικό, J = 7.39 Hz), 7.55 (d, 2H, αρωματικό, J = 7.39 Hz).

**Φωτοχημική αντίδραση του C<sub>60</sub> με το 1-(*trans-2'*-φαινυλοκυκλοπροπυλο)στυρένιο (21)**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος ανάμεσα στο C<sub>60</sub> και σε 30πλάσια περίσσεια του στυρενίου **21**. Το μίγμα της αντίδρασης ακτινοβολήθηκε (φίλτρο pyrex λ > 280 nm) για 20 λεπτά στους 5 °C οπότε καταναλώθηκε το 20% του C<sub>60</sub> αποδίδοντας ένα μίγμα κυκλοπαράγωγων. Ο μερικός διαχωρισμός των κυκλοπροϊόντων έγινε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διχλωρομεθάνιο = 9/1). Πρώτα εκλύονται μαζί τα κύρια κυκλοπαράγωγα ***syn-39*** (41%) και ***α-anti-39*** (42%), και μετά τα δευτερεύοντα κυκλοπαράγωγα ***β-anti-39*** (5%), **40** (5%) και **41** (7%).

**6,6-{61-Φαινυλο-63-(1'-φαινυλο αιθυλενο)κυκλοπεντανο}διυδρο[60]φουλερένιο (39)**

<sup>1</sup>H-NMR του ***syn-39*** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.12 (ddd, 1H, J<sub>gem</sub> = 13 Hz, J<sub>syn</sub> = 4.16 Hz), 3.93 (ddd, 1H, J<sub>gem</sub> = 13 Hz, J<sub>anti</sub> = 13 Hz), 5.10 (dd, 1H, J<sub>anti</sub> = 13 Hz, J<sub>syn</sub> = 4.16 Hz), 5.25 (dd, 1H, J<sub>anti</sub> = 13 Hz, J<sub>syn</sub> = 4.16 Hz), 5.76 (s, 1H, βινυλικό), 5.86 (s, 1H, βινυλικό), 7.54 (d, 2H, αρωματικό, J = 7.44 Hz), 7.71 (d, 2H, αρωματικό, J = 7.07 Hz), 7.20-7.35 (m, 6H, αρωματικά).

<sup>1</sup>H-NMR του ***α-anti-39*** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.43 (ddd, 1H, J<sub>gem</sub> = 13 Hz, J<sub>2</sub> = 4.98 Hz), 3.79 (ddd, 1H, J<sub>1</sub> = 13 Hz, J<sub>2</sub> = 7.1 Hz), 5.46 (dd, 1H, J<sub>1</sub> = 11.23 Hz, J<sub>2</sub> = 5.36 Hz), 5.51 (dd, 1H, J<sub>1</sub> = 6.46 Hz, J<sub>2</sub> = 3.83 Hz), 5.83 (s, 1H, βινυλικό), 6.08 (s, 1H, βινυλικό), 7.59 (d, 2H, αρωματικό, J = 7.31 Hz), 7.77 (d, 2H, αρωματικό, J = 7.45 Hz), 7.20-7.35 (m, 6H, αρωματικά).

**Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του C<sub>60</sub> με το ισομοριακό μίγμα *E* και *Z*-1-μεθοξυ-2-(*trans-2'*-φαινυλοκυκλοπροπυλο)-1-προπενίου (*E,Z*-15)**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος ανάμεσα στο C<sub>60</sub> και σε 30πλάσια περίσσεια του ισομοριακού μίγματος ***E,Z*-15**. Το μίγμα της αντίδρασης ακτινοβολήθηκε (φίλτρο pyrex λ > 280 nm) για 25 λεπτά στους 5

°C οπότε καταναλώθηκε το 30% του C<sub>60</sub> αποδίδοντας μίγμα κυκλοπαράγωγων *syn-42* και *anti-42* σε αναλογία 40/60 αντίστοιχα. Τα κυκλοπαράγωγα καθαρίστηκαν με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διχλωρομεθάνιο = 9/1).

#### **6,6-{61-Φαινυλο-63-(1'-μεθυλο-2'-μεθοξυαιθυλενο)κυκλοπεντανο}διωδρο[60]φουλερένιο (42)**

<sup>1</sup>H-NMR του *syn-42* (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.97 (s, 3H), 2.94 (ddd, 1H, J<sub>gem</sub> = 13 Hz, J<sub>syn</sub> = 4.38 Hz), 3.68 (s, 3H), 3.74 (ddd, 1H, J<sub>gem</sub> = 13 Hz, J<sub>anti</sub> = 13 Hz), 4.43 (dd, 1H, J<sub>anti</sub> = 13 Hz, J<sub>syn</sub> = 4.38 Hz), 4.98 (dd, 1H, J<sub>anti</sub> = 13 Hz, J<sub>syn</sub> = 4.38 Hz), 6.41 (s, 1H, βινυλικό), 7.30-7.32 (m, 3H, αρωματικά), 7.66 (d, 2H, αρωματικό, J = 7.32 Hz).

<sup>1</sup>H-NMR του *anti-42* (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.21 (s, 3H), 3.13 (ddd, 1H, J<sub>gem</sub> = 13.45 Hz, J<sub>2</sub> = 5.36 Hz), 3.46 (m, 1H), 3.56 (s, 3H), 5.33 (dd, 1H, J<sub>1</sub> = 10.30 Hz, J<sub>2</sub> = 6.34 Hz), 5.61 (dd, 1H, J<sub>1</sub> = 7.17 Hz, J<sub>2</sub> = 5.02 Hz), 6.13 (s, 1H, βινυλικό), 7.30-7.32 (m, 3H, αρωματικά), 7.73 (d, 2H, αρωματικό, J = 7.56 Hz).

#### **Φωτοχημική κυκλοπροσθήκη του C<sub>60</sub> με το μίγμα *trans/cis-β-κυκλοπροπυλο-p-μεθοξυστυρένιο (trans/cis-26)***

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος ανάμεσα στο C<sub>60</sub> και σε 200πλάσια περίσσεια του μίγμα *trans/cis-26*. Το μίγμα της αντίδρασης ακτινοβολήθηκε (φίλτρο pyrex λ > 280 nm) για 45 λεπτά στους 5 °C και το κυκλοπροϊόν καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διχλωρομεθάνιο = 4/1) με 35% απόδοση. Σχηματίστηκε μόνο το κυκλοβουτανικό προϊόν *trans-43*. Η *trans*-στερεοχημεία του κυκλοπαράγωγου πιστοποιήθηκε με πειράματα NOE.

#### **6,6-{61-*p*-Μεθοξυ φαινυλο-62-κυκλοπροπυλο}διωδρο[60]φουλερένιο (*trans-43*)**

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.79 (m, 2H), 0.95 (m, 2H), 2.02 (m, 1H), 3.91 (s, 3H), 4.16 (t, 1H, J = 9.01 Hz), 5.39 (d, 1H, J<sub>trans</sub> = 9.01 Hz), 7.07 (d, 2H, αρωματικό, J = 8.53 Hz), 7.86 (d, 2H, αρωματικό, J = 8.53 Hz).

#### ***trans/cis-1,2-Διφαινυλοκυκλοπροπάνιο (trans/cis-44)*<sup>177</sup>**

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα και προσθετική χοάνη τοποθετήθηκαν 5 ml υδραζίνης (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) και 5 ml αιθανόλης. Ακολούθως προτέθηκαν στάγδην διάλυμα 5 g 1,3-διφαινυλο-2-προπεν-1-όνης (chalcone, 24.0 mmol) σε αιθανόλη στο υπό βρασμό διάλυμα της υδραζίνης, για χρονικό διάστημα 60 λεπτών. Το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε περαιτέρω μέχρι βρασμού για 30 λεπτά όπου ολοκληρώθηκε και ο σχηματισμός του αντίστοιχου 3,5-πυρραζολίου. Στη συνέχεια απομακρύνθηκε η αιθανόλη και η περίσσεια της

υδραζίνης με απόσταξη. Το 3,5-πυρραζόλιο θερμάνθηκε στους 200-230 °C, για μία ώρα, ώστε να επιτευχθεί η αποσύνθεση της με την αποβολή N<sub>2</sub>. Το κυκλοπροπάνιο που σχηματίστηκε καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διαιθυλαιθέρας = 10/1) και απομονώθηκαν 2.35 g (12.11 mmol) μίγματος *trans/cis*-1,2-διφαινυλοκυκλοπροπανίου (*trans/cis*-44) σε αναλογία 90/10 αντίστοιχα (50% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.44 (dd, 2H του *cis*-44, J<sub>1</sub> = 12 Hz, J<sub>2</sub> = 6.16 Hz), 1.51 (t, 2H του *trans*-44, J = 7.18 Hz), 2.23 (t, 2H του *trans*-44, J = 7.41 Hz), 2.54 (dd, 2H του *cis*-44, J<sub>1</sub> = 12 Hz, J<sub>2</sub> = 8.34 Hz), 7.00 (d, 4H του *cis*-44, αρωματικά, J = 7.17 Hz), 7.05-7.30 (m, 6H του *cis*-44), 7.20 (d, 4H του *trans*-44, αρωματικά, J = 7.52 Hz), 7.25 (t, 2H του *trans*-44, αρωματικά, J = 7.52 Hz), 7.35 (t, 4H του *trans*-44, αρωματικά, J = 7.52 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 17.98 (1C του *cis*-44 + *trans*-44), 24.08 (2C του *cis*-44), 27.79 (2C του *trans*-44), 125.34 (του *cis*-44), 125.51 (του *trans*-44), 125.54 (του *trans*-44), 127.41 (του *cis*-44), 128.16 (του *trans*-44), 128.74 (του *cis*-44), 137.83 (του *cis*-44), 142.29 (του *trans*-44). MS: m/z = 194 (M<sup>+</sup>, 100).

### ***trans/cis*-1-Φαινυλο-2-μεθυλοκυκλοπροπάνιο (*trans/cis*-45)<sup>177</sup>**

Η σύνθεση του μίγματος *trans/cis*-45 πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του Γιάννη Λυκάκη, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

### **Αζα[C<sub>60</sub>]φουλερένιο (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>**

Η σύνθεση του (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του Γιώργου Βουγιουκαλάκη, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

### **Διφαινυλομεθάνιο (46)**

#### **α) Διφαινυλομεθανόλη**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο αναγωγής που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη THF. Χρησιμοποιήθηκαν 3.0 g (16.5 mmol) διφαινυλο κετόνης, 0.3 g (7.9 mmol) LiAlH<sub>4</sub> και απομονώθηκαν 1.3 g (7.3 mmol) αλκοόλης (92%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.26 (d, -OH, J = 3.39 Hz), 5.88 (d, 1H, J = 3.39 Hz), 7.30 (t, 1H, αρωματικά, J = 7.24 Hz), 7.37 (t, 2H, αρωματικά, J = 7.24 Hz), 7.41 (d, 2H, αρωματικά, J = 7.24 Hz).

#### **β) Διφαινυλομεθάνιο (46)<sup>178</sup>**

Σε ξηρή δύλιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με προσθετική χοάνη υπό αδρανή ατμόσφαιρα τοποθετήθηκαν 1.3 g (7.3 mmol) διφαινυλομεθανόλης και 2.4 ml Et<sub>3</sub>SiH (15.0 mmol) διαλυμένα σε 20 ml ξηρού CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Στη συνέχεια προστέθηκαν 1.4 ml συμπλόκου

BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (11.25 mmol), στους 0 °C. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για 30 λεπτά και το προϊόν καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, εξάνιο/διαιθυλαιθέρας = 3/1). Απομονώθηκαν 1.4 g (6.14 mmol) της ένωσης **46** (84% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.98 (s, 2H), 7.19 (t, 6H, αρωματικά, J = 7.7 Hz), 7.28 (t, 4H, αρωματικά, J = 7.9 Hz).

### **Διφαινυλομεθάνιο-1-d<sub>1</sub> (46-d<sub>1</sub>)**

#### **α) Διφαινυλομεθανόλη-1-d<sub>1</sub>**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο αναγωγής που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, σε διαλύτη THF. Χρησιμοποιήθηκαν 3.0 g (16.5 mmol) διφαινυλο κετόνης, 0.33 g (7.9 mmol) LiAlD<sub>4</sub> και απομονώθηκαν 1.3 g (7.3 mmol) αλκοόλης (92%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.22 (s, -OH), 7.30 (t, 1H, αρωματικά, J = 7.24 Hz), 7.37 (t, 2H, αρωματικά, J = 7.24 Hz), 7.41 (d, 2H, αρωματικά, J = 7.24 Hz).

#### **β) Διφαινυλομεθάνιο-1-d<sub>1</sub> (46-d<sub>1</sub>)<sup>178</sup>**

Η αντίδραση περιγράφηκε παραπάνω. Χρησιμοποιήθηκαν 0.65 g (3.65 mmol) διφαινυλο μεθανόλης-1-d<sub>1</sub> και απομονώθηκαν 0.7 g (3.07 mmol) της ένωσης **46-d<sub>1</sub>** (84% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.98 (s, 1H), 7.19 (t, 6H, αρωματικά, J = 7.7 Hz), 7.28 (t, 4H, αρωματικά, J = 7.9 Hz).

### **Διφαινυλομεθάνιο-1,1-d<sub>2</sub> (46-d<sub>2</sub>)**

Η συνθετική πορεία είναι ανάλογη με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω. Στη θέση του Et<sub>3</sub>SiH χρησιμοποιήθηκε το Et<sub>3</sub>SiD. Απομονώθηκαν 0.7 g (3.07 mmol) της ένωσης **46-d<sub>2</sub>** (84% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.19 (t, 6H, αρωματικά, J = 7.7 Hz), 7.28 (t, 4H, αρωματικά, J = 7.9 Hz).

### **Θερμική αντίδραση προσθήκης του (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> με το διφαινυλομεθάνιο (46) και με τα δευτεριωμένα ανάλογά του**

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος ανάμεσα στο (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub> και σε 100πλάσια περίσσεια του διφαινυλομεθανίου **46** σε διαλύτη *o*-διχλωροβενζόλιο (ODCB). Το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 40 ώρες και το προϊόν καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO<sub>2</sub>, τολουόλιο) με απόδοση 45%.

### **1-Αζαφουλερενυλο-1,1-διφαινυλομεθάνιο (47)**

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.16 (s, 1H), 7.45 (t, 2H,  $J = 7.46$  Hz), 7.56 (t, 4H,  $J = 7.46$  Hz), 8.30 (d, 4H,  $J = 7.46$  Hz).

### **Πρωτοταγές ενδομοριακό ισοτοπικό φαινόμενο κατά την αντίδραση του $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ με το 46- $d_1$**

$^1\text{H-NMR}$  του μίγματος **47- $d_0$**  + **47- $d_1$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.16 (s, 1H του **47- $d_0$** ), 7.45 (t, 2H του **47- $d_0$**  + 2H του **47- $d_1$** ,  $J = 7.46$  Hz), 7.56 (t, 4H του **47- $d_0$**  + 4H του **47- $d_1$** ,  $J = 7.46$  Hz), 8.30 (d, 4H του **47- $d_0$**  + 4H του **47- $d_1$** ,  $J = 7.46$  Hz). Το πρωτοταγές ενδομοριακό κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο μετρήθηκε με ολοκλήρωση του βενζυλικού πρωτονίου στα 6.16 ppm ( $k_D$ ) και των *ο*-αρωματικών πρωτονίων ( $4k_H + 4k_D$ ).

### **Πρωτοταγές διαμοριακό ισοτοπικό φαινόμενο κατά την αντίδραση του $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ με το ισομοριακό μίγμα 46- $d_0$ και 46- $d_2$**

$^1\text{H-NMR}$  του μίγματος **47- $d_0$**  + **47- $d_1$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.16 (s, 1H του **47- $d_0$** ), 7.45 (t, 2H του **47- $d_0$**  + 2H του **47- $d_1$** ,  $J = 7.46$  Hz), 7.56 (t, 4H του **47- $d_0$**  + 4H του **47- $d_1$** ,  $J = 7.46$  Hz), 8.30 (d, 4H του **47- $d_0$**  + 4H του **47- $d_1$** ,  $J = 7.46$  Hz). Το πρωτοταγές διαμοριακό κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο μετρήθηκε με ολοκλήρωση του βενζυλικού πρωτονίου στα 6.16 ppm ( $k_H$ ) και των *ο*-αρωματικών πρωτονίων ( $4k_H + 4k_D$ ).

### **1-Αζαφουλερενυλο-2-γλωροβενζόλιο (48)**

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.70 (dd, 1H,  $J_1 = 7.43$  Hz,  $J_2 = 6.30$  Hz), 7.76 (dd, 1H,  $J_1 = 7.40$  Hz,  $J_2 = 6.52$  Hz), 7.92 (d, 1H,  $J = 7.74$  Hz), 8.87 (d, 1H,  $J = 7.69$  Hz).

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Smalley, R. E. *Nature*, **1985**, 318, 162.
2. Kroto, H. W. *Science*, **1988**, 242, 1139.
3. Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Science*, **1988**, 242, 1017.
4. Jones, D. E. *New Sci.*, **1966**, 32, 245.
5. Bochvar, D. A.; Gal'pern, E. G. *Proc. Acad. Sci. USSR*, **1973**, 209, 239.
6. Davidson, R. A. *Theor. Chim. Acta*, **1981**, 58, 193.
7. α) Osaka, E. *Kagaku*, **1970**, 25, 854. β) Yoshida, Z.; Osaka, E. *Aromaticity*, **1971**, 174.
8. Dietz, T. G.; Duncan, M. A.; Powers, D. E.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 6511.
9. Kratshmer, W.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 170, 167.
10. Huffman, D. R. *Adv. Phys.*, **1977**, 26, 129.
11. α) Fostiropoulos, K. *Ph.D. Dissertation*, University of Heidelberg, **1991**. β) Yeretizian, C. Wiley, J. B.; Holezer, K.; Su, T.; Nguyen, R. B.; Kaner, R. B.; Whetten, R. L. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 97, 10097.
12. α) Ajie, H.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; Kratschmer, W.; Rubin, Y.; Schriver, K. E.; Sensharma, D.; Whetten, R. L. *J. Chem. Phys.*, **1990**, 94, 8630. β) Parker, D. H.; Chetterjee, K.; Wurz, P.; Lykke, K. R.; Pellin, M. J.; Stock, L. M.; Hemminger, J. *Carbon*, **1992**, 30, 29.
13. α) Scrivens W. A.; Bedworth, P. V.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7917. β) Isaacs, L.; Wehrsig, A.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta*, **1993**, 76, 1231.
14. α) Meier, S. M.; Selegue, J. P. *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 1924. β) Gügel, A.; Becker, M.; Hammel, D.; Mindach, L.; Räder, J.; Simon.; Wagner, M.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 646. γ) Gügel, A.; Müllen, K. *J. Chromatogr.*, **1993**, 628, 23.
15. α) Mittelbach, A.; Hönle, W.; Schnering, H. G.; Carlson, J.; Janiak, R.; Quast, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1640. β) Ettl, R.; Chao, I.; Diederich, F.; Whetten, R. L. *Nature*, **1992**, 353, 149. γ) Diederich, F.; Whetten, R. L.; Thilgen, C.; Ettl, R.; Chao, I.; Alvarez, M. M. *Science*, **1991**, 254, 1768.
16. Cabrena, K.; Wieland, D.; Schäfer, M. *J. Chromatogr.*, **1993**, 644, 396.
17. Kimata, K.; Hosoya, K.; Araki, T.; Tanaka, M. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 282.
18. Thilgen, C.; Diederich, F.; Whetten, R. L. *In Buckminsterfullerenes*, Billups, W. E.;



- Ciufolini, Eds.; VCH Weinheim, 1993, pp 59.
19. Haufler, R. E.; Conciencao, J.; Chibante, L. P.; Chai, Y.; Byrne, N. E.; Flanagan, S.; Haley, M. M.; O'Brien, S. C.; Pan, C.; Xiao, Z.; Billups, W. E.; Ciufolini, M. A.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L.; Wilson, L. J.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 8634.
  20. Fields, C. L.; Pittis, J. R.; Hale, M. J.; Bingham, C.; Lewandowski, A.; King, D. E. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 8701.
  21. Peters, G.; Jansen, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 223.
  22. α) Howard, J. B.; McKinnin, J. T.; Makarovskiy, Y.; Lafleur, A.; Johnson, M. E. *Nature*, **1991**, 352, 139. β) Howard, J. B.; McKinnin, J. T.; Johnson, M. E. Makarovskiy, Y.; Lafleur, A. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6657. γ) Howard, J. B.; Lafleur, A.; Makarovskiy, Y.; Mita, S.; Pope, C. J.; Yadav, T. K. *Carbon*, **1992**, 30, 1183. δ) Pope, C. J.; Marr, J. B.; Howard, J. B. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 11001.
  23. Taylor, R.; Lang, G. J.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *Nature*, **1993**, 354, 728.
  24. α) Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1051. β) Johnson, R. D.; Meijer, G.; Salem, J. R.; Bethune, D. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3619. γ) Diederich, F.; Whetten, R. L. *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 119.
  25. Fagan, P. J.; Calabrese, J. C.; Malone, B. *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 134.
  26. Hawkins, J. M. *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 150.
  27. Balch, A. L.; Catalano, V. J.; Lee, J. W.; Olmstead, M. M.; Parkin, S. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8953.
  28. Manalova, N.; Rashkov, I.; Beguin, F.; Damme, H. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1993**, 1725.
  29. Geckeler, K. E.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 3850.
  30. Hirsch, A. *Synthesis*, **1995**, 895.
  31. Schmalz, G. T.; Seitz, W.; Klein, J. D.; Hite, E. G. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 130, 203.
  32. α) Yannoni, C. S.; Bernier, P. P.; Bethune, D. S.; Meijer, G.; Salem, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3190. β) David, W. I.; Ibberson, R. M.; Mathewman, J. C.; Prassides, K.; Dennis, T. J. S.; Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature*, **1991**, 353, 147. γ) Hedberg, K.; Hedberg, L.; Bethune, D. S.; Brown, C. A.; Dorn, H. C.; Johnson, R. D.; De Vries, M. *Science*, **1991**, 254, 410. δ) Liu, S.; Lu, Y. J.; Kappes, M. M.; Ibers, J. A. *Nature*, **1991**, 353, 408.
  33. Matsuzawa, N.; Dixon, D. A.; Fukunaga, T. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 7594.

34. Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.2*, **1992**, 3.
35. Fowler, P. W.; Manolopoulos, D. E.; Batten, R. C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1991**, 87, 3103.
36. Balasubramanian, K. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 206, 210.
37. Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 127.
38. Beckhaus, H. D.; Rüchardt, C.; Kao, M.; Diederich, F.; Foote, C. S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 63.
39. Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 3385.
40. α) Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1051. β) Dubois, D.; Kadish, K. M.; Flanagan, S.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7773. γ) Flanagan, S.; Haufler, R. E.; Chibante, L. P.; Wilson L. J.; Dubois, D.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4364.
41. Wudl, F. *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 157.
42. α) Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3978. β) Oshawa, Y.; Saji, T. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1992**, 781. γ) Fhou, F.; Jeloulet, C.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 11004.
43. α) Greaney, M. A.; Gorun, S. M. *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 7142. β) Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F.; Sugden, A. K. *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 7117. γ) Heath, G. A.; McGrady, J. E.; Martin, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1992**, 1272. δ) Dubois, D.; Jones, M. T.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6446. ε) Lawson, D. R.; Feldheim, D. L.; Foss, C. A.; Dorhout, P. K.; Elliot, C. M.; Martin, C. R.; Parkinson, B. *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139, 68.
44. α) Kato, T.; Kodama, T.; Oyana, M.; Shida, T.; Nakagawa, T.; Matsui, Y.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Yamauchi, K.; Achiba, Y. *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 180, 446. β) ) Kato, T.; Kodama, T.; Oyana, M.; Okazaki, S.; Shida, T.; Nakagawa, T.; Matsui, Y.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Yamauchi, K.; Achiba, Y. *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 186, 35. γ) Gasyna, Z.; Andrews, L.; Schatz, P. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 7142.
45. Koga, N.; Morokuma, K. *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 196, 191.
46. Allemand, P. M.; Srdanov, G.; Koch, A.; Khemani, K. C.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2780.
47. Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murphy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T.; Ramirez, A. P.; Kortan, A. R. *Nature*, **1991**, 350, 600.
48. α) Holczer, R. L.; Klein, O.; Huang, S. M.; Kaner, R. B.; Fu, K. J.; Whetten, R. L.;

- Diederich, F. *Science*, **1991**, 252, 1154. β) Stephens, P. W.; Mihaly, L.; Lee, P. L.; Whetten, R. L.; Huang, S. M.; Kaner, R. B.; Diederich, F.; Holczer, R. L. *Nature*, **1991**, 351, 632.
49. α) Zhou, O.; Fischer, J. E.; Coustel, N.; Kycian, S.; Zhu, Q.; McGhie, A. R.; Romanov, W. J.; McCauley, J. P.; Smith, A. B.; Cox, D. E. *Nature*, **1991**, 351, 462. β) Kelty, S. P.; Chen, C. C.; Lieber, C. M. *Nature*, **1991**, 223. γ) Tanigaki, K.; Ebbesen, T. W. *Nature*, **1991**, 352, 222. δ) Tanigaki, K.; Hirosawa, I.; Ebbesen, T. W.; Mizuki, J.; Shimakawa, Y.; Kubo, Y.; Tsai, J. S.; Kuroshima, S. *Nature*, **1992**, 356, 419.
50. Diederich, F.; Isaacs, L.; Philp, D. *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 243.
51. α) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Hill, S. A.; Wasserman, E. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 3576. β) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Hill, S. A.; Wasserman, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5454. γ) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Hill, S. A.; Wasserman, E. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.2*, **1992**, 1425. δ) Krusic, P. J.; Roe, D. C.; Johnston, E.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 1736. ε) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Knight, Jr. L. B. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 204, 481. στ) Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1992**, 1259. ζ) Cremonini, M. A.; Lunazzi, L.; Placucci, G.; Krusic, P. J. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 4735. η) Fagan, P. J.; Chase, B.; Calabrese, J. C.; Dixon, D. A.; Harlow, R.; Krusic, P. J.; Matsusawa, N.; Tebbe, F. N.; Thorn, D. L.; Wasserman, E. *Carbon*, **1992**, 30, 1213.
52. Hirsch, A.; Grösser, T.; Skiebe, A.; Soi, A. *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1061.
53. Okamura, H.; Murata, Y.; Minoda, M.; Komatsu, K.; Miyamoto, T.; Wan, T. S. M. *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 8500.
54. α) Fagan, P. J.; Krusic, P. J.; Evans, D. H.; Lerke, S. A.; Johnston, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9697. β) Andreson, H. L.; Faust, R.; Rubin, Y.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1366.
55. α) Bingel, C. *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1957. β) Hirsch, A.; Lampart, I.; Karfunkel, H. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 437.
56. Bestmann, H. J.; Hadawi, D.; Röder, T.; Moll, C. *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 9017.
57. α) Hirsch, A.; Li, Q.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 1309. β) Shedari, R.; Govindaraj, A.; Nagarajan, R.; Pradeep, T.; Rao, C. N. R. *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 23, 2069. γ) Skiebe, A.; Klos, A.; Gotschy, B. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 220, 138.
58. Davey, S. N.; Leigh, D. A.; Moody, A. E.; Tetler, L. W.; Wade, F. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 397.

59. Kampe, K. D.; Egger, N.; Vogel, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1174.
60. α) Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Parkinson, B. A.; Malone, B.; Holler, Jr. E. R.; Keizer, P. N.; Morton, J. M.; Preston, K. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 6274. β) Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Keizer, P. N.; Morton, J. M.; Preston, K. F. *Science*, **1991**, 254, 1183.
61. α) Diederich, F.; Ettl, R.; Rubin, Y.; Whetten, R. L.; Beck, R.; Alvarez, M.; Anz, S.; Sehsharma, D.; Wudl, F.; Khemani, K. C.; Koch, A. *Science*, **1991**, 252, 548. β) Wood, J. M.; Kahr, B.; Hoke, S. H.; Dejarne, L.; Cooks, R. G.; Ben-Amotz, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5907.
62. Creegan, K. M.; Robbins, J. L.; Robbins, W. K.; Millar, J. M.; Sherwood, R. D.; Tindall, P. J.; Cox, D. M.; Smith, A. B.; McCauley, J. P. Jr.; Jones, D. R.; Gallagher, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1103.
63. Elmes, Y.; Silverman, S. K.; Sheu, C.; Kao, M.; Foote, C. S.; Alvarez, M.; Whetten, R. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 364.
64. Weisman, R. B.; Heymann, D.; Bachilo, S. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9720.
65. α) Hawkins, J. M.; Lewis, T. A.; Loren, S. D.; Meyer, A.; Heath, L. R.; Shibato, Y.; Saykally, R. J. *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 6250. β) Hawkins, J. M.; Meyer, A.; Lewis, T. A.; Loren, S. D.; Hollander, F. J. *Science*, **1991**, 252, 312. γ) Hawkins, J. M.; Loren, S. D.; Meyer, A.; Nunlist, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7770. δ) Hawkins, J. M. *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 150. ε) Hawkins, J. M.; Meyer, A.; Lewis, T. A.; Bunz, U.; Nunlist, R.; Ebbesen, T. W.; Tanigaki, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7954.
66. Taylor, R. *Chem. Eur. J.*, **2001**, 19, 4075.
67. α) Olah, G. A.; Bucsi, I.; Lamberd, C.; Aniszfeld, R.; Trivedi, N. J.; Sensharma, D. K.; Prakash, G. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 9385. β) Tebbe, F. N.; Becker, J. Y.; Chase, D. B.; Firment, L. E.; Holler, E. R.; Malone, B. S.; Krusic, P. J.; Wasserman, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 9900. γ) Birkett, P. R.; Avent, A. G.; Darwish, A. D.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1230.
68. α) Tebbe, F. N.; Harlow, R. L.; Chase, D. B.; Thorn, D. L.; Campbell, G. C. Jr.; Calabrese, J. C.; Herron, N.; Young, R. J.; Wasserman, E. *Science*, **1992**, 256, 822. β) Birkett, P. R.; Hithcock, P. B.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature*, **1992**, 357, 476.
69. α) Tokuyama, H.; Nakamura, M.; Nakamura, E. *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 7429. β) Merlic, C. A.; Bendorf, H. D. *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 33, 9529. γ) Tsuda, M.; Ishida, T.; Kurono, S.; Ohashi, M. *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 6911. δ) An, Y. Z.; Rubin, Y.; Schaller, C.; McElvany, S. W. *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 2927.

70. Beer, E.; Feuerer, M.; Knorr, A.; Mirlach, A.; Daub, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1087.
71. α) Kräutler, B.; Puchberger, M. *Helv. Chim. Acta*, **1993**, 76, 1626. β) Rubin, Y.; Khan, S.; Fredberg, D. I.; Yeretziyan, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 344. γ) An, Y. Z.; Anderson, J. L.; Rubin, Y. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 4799. δ) Linssen, T. G.; Durr, K.; Hirsch, A.; Hanak, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 103. ε) Khan, S. I.; Oliver, A. M.; Paddon-Row, M. N.; Rubin, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4919.
72. α) Belik, P.; Gügel, A.; Spikermann, J.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 78. β) Gügel, A.; Kraus, A.; Spikermann, J.; Belik, P.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 559. γ) Diederich, F.; Jonas, U.; Gramlich, V.; Hermann, A.; Ringsdorf, H.; Thilgen, C. *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2445. δ) Iyoda, M.; Sultana, F.; Sasaki, S.; Yoshida, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1929. ε) Zhang, X.; Foote, C. S. *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 5235.
73. α) Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K.; Wudl, F.; Almarsson, Ö. *Science*, **1991**, 254, 1186. β) Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7301. γ) Shi, S.; Khemani, K.; Li, Q.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10656. δ) Prato, M.; Suzuki, T.; Wudl, F.; Lucchini, V.; Maggini, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 7876. ε) Isaacs, L.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta*, **1993**, 76, 2454. στ) Prato, M.; Bianco, A.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Toniolo, C.; Wudl, F. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 5578. ζ) Diederich, F.; Isaacs, L.; Philp, D. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.1*, **1994**, 391.
74. Isaacs, L.; Wehrsig, A.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta*, **1993**, 76, 1231.
75. Skiebe, A.; Hirsch, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 335.
76. α) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9798. β) Maggini, M.; Scorrano, G.; Bianco, A.; Toniolo, C.; Sijbesma, R. P.; Wudl, F.; Prato, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 305.
77. Arbogast, J. W.; Foote, C. S.; Kao, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2277.
78. α) Akasaka, T.; Ando, W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10366. β) Akasaka, T.; Maeda, Y.; Wakahara, T.; Okamura, M.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Kobayashi, K.; Nagase, S.; Kako, M.; Nakadaira, Y.; Horn, E. *Org. Lett.*, **1999**, 1, 1509.
79. Hoke II, S. H.; Molstad, J.; Dilattato, D.; Jay, M. J.; Carlson, D.; Kahr, B.; Cooks, R. G. *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 5069.
80. Zhang, X.; Foote, C. S. *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5456.
81. α) Zhang, X.; Romero, A.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 11024. β) Zhang, X.; Romero, A.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 4271.

82. Vassilikogiannakis, G.; Chronakis, N.; Orfanopoulos, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9911.
83. α) Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 24, 4323. β) Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 7394.
84. α) Wilson, S. R.; Kaprinidis, N.; Wu, Y.; Schuster, D. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8495. β) Wilson, S. R.; Wu, Y.; Kaprinidis, N.; Schuster, D. I. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 6548. γ) Schuster, D. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 5639.
85. Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 3392.
86. Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Zhang, Q.; Liu, Y.; Curl, R. F.; Kroto, H. W.; Tittel, F. K.; Smalley, R. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7779.
87. Cai, Y.; Guo, T.; Jin, C.; Haufler, R. E.; Chibante, L. P.; Fure, J.; Wang, L.; Alford, J. M.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 7564.
88. α) Shinohara, H.; Sato, Y.; Saito, Y.; Ohkohchi, M.; Ando, Y. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 3571. β) Gillan, E. G.; Yerezian, C.; Min, K. S.; Alvarez, M. M.; Whetten, L. R.; Kaner, R. B. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6869. γ) Alvarez, M. M.; Gillan, E. G.; Holczer, K.; Kaner, R. B.; Min, K. S.; Whetten, L. R. *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 10561. δ) Suzuki, S.; Kawata, S.; Shiromura, H.; Yamauchi, K.; Kato, K.; Achiba, Y. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 7159. ε) Bandow, S.; Kitagawa, H.; Mitani, T.; Inokuchi, H.; Saito, Y.; Yamauchi, K.; Hayashi, N.; Sato, Y.; Shinohara, H. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 9609. στ) Johnston, R. M.; De Vries, M. S.; Salem, J.; Bethune, D. S.; Yannoni, C. S. *Nature*, **1992**, 355, 239. ζ) Shinohara, H.; Sato, Y.; Ohkohchi, M.; Ando, Y.; Komada, T.; Shida, T.; Saito, Y. *Nature*, **1992**, 357, 52.
89. Bandow, S.; Shinohara, H.; Saito, Y.; Ohkohchi, M.; Ando, Y. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 6101.
90. α) Saunders, M.; Jimenez-Vazquez, H. A.; Cross, R. J.; Mroczkowski, S.; Freedberg, D. I.; Anet, F. A. *Science*, **1991**, 367, 256. β) Saunders, M.; Jimenez-Vazquez, H. A.; Cross, R. J.; Mroczkowski, S.; Cross, M. L.; Giblin, D. E.; Poreda, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2193.
91. Shimshi, R.; Cross, R. J.; Saunders, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1163.
92. Hirsch, A. *The Chemistry of Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994.
93. Hirsch, A. *Top. Curr. Chem., Fullerenes and Related Structures*, New York, Springer, 1998, 199.
94. Griller, D.; Ingold, K. U. *Acc. Chem. Res.*, **1980**, 13, 317.
95. Beckwith, A. L. *J. Tetrahedron*, **1981**, 37, 3073.

96. Newcomb, M. *Tetrahedron*, **1993**, 49, 1151.
97. α) Johnson, L.; Luszytk, J.; Wayner, D. D. M.; Abeywickreyma, A. N.; Beckwith, A. L. J.; Scaiano, J. C.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4595. β) Chateaufneuf, J.; Ingold, K. U. *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 1629. γ) Franz, J. A.; Bushaw, B. A.; Alnajar, M. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 268. δ) Barton, D. H. R.; Crich, D.; Motherwell, W. B. *Tetrahedron*, **1985**, 41, 3901.
98. α) Mathew, L.; Warkentin, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7981. β) Newcomb, M.; Glenn, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 275. γ) Bowry, V. W.; Luszytk, J.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5687.
99. α) Beckwith, A. L. J.; Bowry, V. W.; *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 2681. β) Beckwith, A. L. J.; Moad, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans2*, **1980**, 1473.
100. α) Wagner, P. J.; Liu, K. C.; Noguchi, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3837. β) Castellino, A. J.; Bruice, T. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 7512. γ) Engel, P. S.; He, S. L.; Banks, J. T.; Ingold, K. U.; Luszytk, J. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 1210.
101. Bowry, V. W.; Luszytk, J.; Ingold, K. U. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 923.
102. Hollis, R.; Hughes, L.; Bowry, V. W.; Ingold, K. U. *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 4284.
103. α) Newcomb, M.; Johnson, C. C.; Manek, M. B.; Varik, T. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10915. β) Choi, S. Y.; Toy, P. H.; Newcomb, M. *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 8609. γ) Newcomb, M.; Choi, S. Y.; Toy, P. H. *Can. J. Chem.*, **1999**, 77, 1123.
104. Martin-Esker, A. A.; Johnson, C. C.; Horner, J. J.; Newcomb, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9174.
105. Rudolph, A.; Weedon, A. *Can. J. Chem.*, **1990**, 68, 1590.
106. Adam, W.; Curci, R.; D'Accolti, L.; Dinoi, A.; Fusco, C.; Gasparri, F.; Kluge, R.; Paredes, R.; Schulz, M.; Smerz, A. K.; Veloza, L. A.; Weinkötz, S.; Winde, R. *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 105.
107. α) Vanni, R.; Garden, S. J.; Banks, J. T.; Ingold, K. U. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 7999. β) Simakov, P. A.; Choi, S.-Y.; Newcomb, M. *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 8187. γ) Curci, R.; D'Accolti, L.; Fusco, C. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 7087.
108. Roberts, D. D. *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 5661.
109. Saunders, M.; Jiménez-Vázquez, H. A. *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 375.
110. Olah, G. A.; Reddy, V. P.; Prakash, G. K. *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 69.
111. Steitwieser, A. *Solvolytic Displacement Reactions*; McGraw-Hill: NY, 1962; pp138-40.
112. Richey, H. G. In *Carbonium Ions*; Olah, G. A., Schleyer, P. V. R., Eds.; Wiley: NY, 1972; Vol. III, Chapter 25.

113. Wiberg, K. B.; Hess, B. A.; Ashe, A. J. In *Carbonium Ions*; Olah, G. A., Schleyer, P. V. R., Eds.; Wiley: NY, 1972; Vol. III, Chapter 26.
114. Lowry, T. H.; Richardson, K. S. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed.; Harper and Row; NY, 1987; pp 454-463.
115. Mazur, R. H.; White, W. N.; Semenov, D. A.; Lee, C. C.; Silver, M. S.; Roberts, J. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 4390.
116. Wiberg, K. B.; Shobe, D.; Nelson, G. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10645.
117. α) Newcomb, M.; Chestney, D. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9753. β) Newcomb, M.; Le Tadic-Biadatti, M.-H.; Chestney, D. L.; Roberts, E. S.; Hollenberg, P. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12085.
118. α) Le Tadic-Biadatti, M.-H.; Newcomb, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 1467. β) Newcomb, M.; Choi, S. Y.; Horner, J. *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1225.
119. Vassilikogiannakis, G.; Hatzimarinaki, M.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 8180.
120. Hatzimarinaki, M.; Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 4667.
121. Brittelli, D. R. *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 2514.
122. Jorgenson, M. J. *Tetrahedron Lett.*, **1962**, 13, 559.
123. Collington, E. W.; Meyers, A. I. *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 3044.
124. Grdina, M. B.; Orfanopoulos, M.; Stephenson, L. M. *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 2936.
125. Adam, W.; Baeza, J.; Liu, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 2000.
126. α) Mislow, K.; Graeve, R.; Gordon, J. A. Walh, G. H. Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1199 και **1964**, 86, 1733. β) Fry, J. L.; Badger, R. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 6276.
127. Stevenson, D. P.; Ibers, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1960**, 33, 762.
128. α) Carpenter, K. B. *Determination of Organic Reaction Mechanism*, John Wiley, **1984**. β) Melander, L.; Saunders, W. H. *Reaction rates of isotopic molecules*, Willey Interscience, New York, **1980**.
129. α) Fatiati, A. J. *Synthesis*, **1987**, 749-89. β) το ίδιο 959-78.
130. α) Huisgen, R. *Acc. Chem. Res.*, **1977**, 199-206. β) το ίδιο 117-124.
131. Williams, J. K.; Wiley, D. W.; McKusick, B. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 2210-15.
132. Rappaport, Z. "The Chemistry of the Cyano Group" NY: John Wiley and Sons, 1970.
133. Steiner, G.; Huisgen, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 5056-58.
134. Huisgen, R.; Steiner, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 5054-55.
135. α) Huisgen, R.; Schug, R.; Steiner, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1974**, 13, 80-81. β)



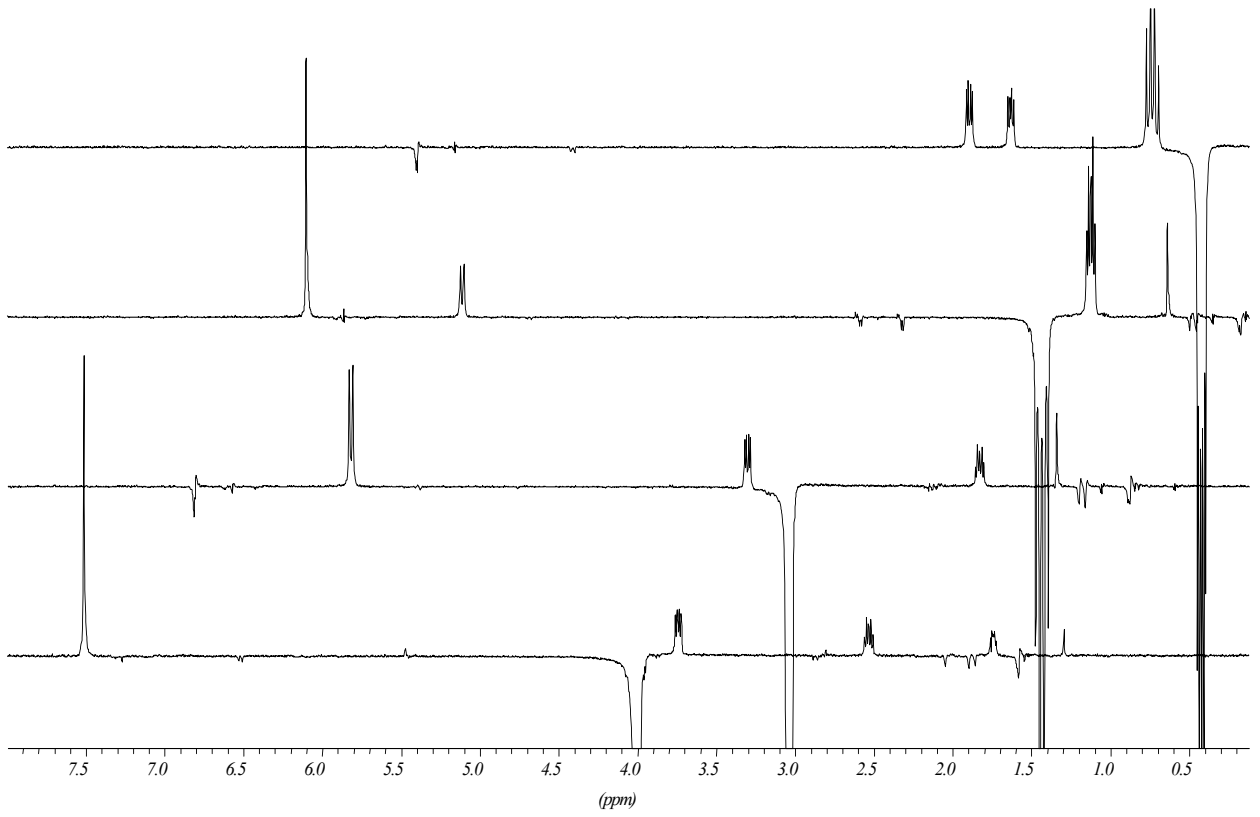
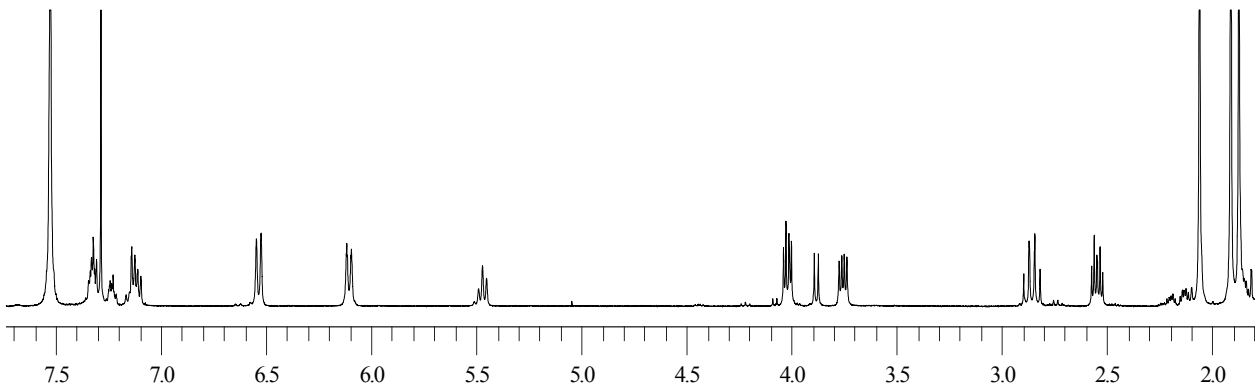
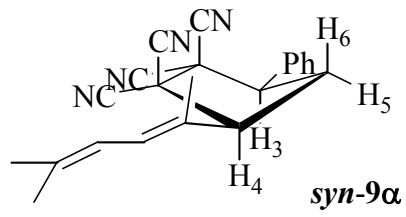
- Karle, I.; Flippen, J.; Huisgen, R.; Schug, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5285-87. γ)  
Schug, R.; Huisgen, R. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1975**, 60.
136. α) Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 3075. β)  
Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 8891.
137. α) Effenberger, F.; Podszun W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1969**, 8, 976. β) Nishida,  
S.; Moritani, I.; Teraji, T. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1970**, 501-2. γ) Nishida, S.;  
Moritani, I.; Teraji, T. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1971**, 36-7. δ) Nishida, S. *Angew.  
Chem. Int. Ed. Engl.*, **1972**, 11, 328.
138. α) Kataoka, F.; Nishida, S. *Chem. Lett.* **1980**, 1115-18. β) Tsuji, T.; Nishida, S. *Acc.  
Chem. Res.*, **1984**, 17, 56-61.
139. Nishida, S.; Murakami, M.; Mizuno, T.; Tsuji, T.; Oda, H.; Shimizu, N. *J. Org. Chem.*,  
**1984**, 49, 3929-32.
140. α) Shimizu, N.; Ishizuka, S.; Tsuji, T.; Nishida, S. *Chem. Lett.*, **1975**, 751-6. β) Shimizu,  
N.; Fujioka, T.; Ishizuka, S.; Tsuji, T.; Nishida, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 5972.
141. Paquette, L. A.; Ham, W. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3025.
142. α) Zhang, X.; Foote, C. S. *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 5235. β) Zhang, X.; Willems, M.;  
Foote, C. S. *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 7429.
143. Matsumoto, M.; Kuroda, K. *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 4021.
144. α) Walling, C.; Thaler, W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3877. β) Krusic, P. J.; Meakin,  
P.; Smart, B. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 6211. γ) Korth, H.-G.; Trill, H.; Sustmann,  
R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 4483.
145. Ichinose, N.; Mizuno, K.; Hiromoto, Z.; Otsuji, Y. *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 5619.
146. *Org. Synth. Coll.*, Vol.5, 1973, pp929.
147. Lamparth, I.; Nuber, B.; Schick, G.; Skiebe, A.; Grösser, T.; Hirsch, A. *Angew. Chem.  
Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2257.
148. Averdung, J.; Luftmann, H.; Schlachter, I.; Mattay, J. *Tetrahedron.*, **1995**, 51, 6977.
149. Hummelen, J. C.; Knight, B.; Pavlovich, J.; González, R.; Wudl, F. *Science*, **1995**, 269,  
1554.
150. Nuber, B.; Hirsch, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1421.
151. Prato, M.; Chan, L. Q.; Wudl, F.; Lucchinni, V. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1148.
152. α) Grösser, T.; Prato, M.; Lucchinni, V.; Hirsch, A.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed.  
Engl.*, **1995**, 34, 1341. β) Nuber, B.; Hampel, F.; Hirsch, A. *J. Chem. Soc., Chem.  
Commun.*, **1996**, 1799.
153. Hummelen, J. C.; Prato, M.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7003.

154. O'Brien, S.; Heath, J. R.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 220.
155. Bellavia-Lund, C.; Keshavarz-K, M.; Collins, T.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8101.
156. Curioni, A.; Andreoni, W. *Mol. Nanostruct.*, **1997**, 81.
157. Andreoni, W.; Curioni, A.; Holczer, K.; Prassidis, K.; Keshavarz-K.; Hummelen, J. C.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11335.
158. α) Gruss, A.; Dinse, K.-P.; Hirsch, A.; Nuber, B.; Reuther, U. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8728. β) Hasharoni, K.; Bellavia-Lund, C.; Keshavarz-K, M.; Srdanov, G.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11128.
159. Simon, F.; Arčon, D.; Tagmatarchis, N.; Garaj, S.; Forro, L.; Prassides, K. *J. Chem. Phys. A*, **1999**, 103, 6969.
160. Keshavarz-K, M.; González, R.; Hicks, R. B.; Srdanov, G.; Srdanov, V. I.; Collins, T.; Hummelen, J. C.; Bellavia-Lund, C.; Wudl, F.; Holczer, K. *Nature*, **1996**, 383, 147.
161. Bellavia-Lund, C.; González, R.; Hummelen, J. C.; Hicks, R. G.; Sastre, A.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2946.
162. Hirsch, A.; Nuber, B. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 795.
163. Hirsch, A.; Reuther, U. *Carbon*, **2000**, 1539.
164. Hirsch, A.; Nuber, B. *Chem. Commun.*, **1998**, 405.
165. Hauke, F.; Hirsch, A. *Chem. Commun.*, **1999**, 2199.
166. Hauke, F.; Hirsch, A. *Tetrahedron*, **2001**, 3697.
167. Still, W. C.; Khan, M.; Mita A. *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 2923.
168. Gordon, A. J.; Ford, R. A. *The Chemist Companion*, John Wiley and sons, New York, **1972**.
169. Vogel's, *Textbook of practical Organic Synthesis*, 5<sup>th</sup> Edition, Longman, London and New York, 1989, p.695.
170. α) Fischer and Fischer, Reagents for Organic Synthesis, Vol. 1, p. 584. β) Harwood, L. M.; Moody, C. J.; Percy, J. M. *Experimental Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, Blackwell, Science, **1999**, p. 481.
171. Corey, E. J.; Suggs, J. W. *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 2647.
172. Brittelli, D. *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 2514.
173. Wiley, G. A.; Herskowitz, R. L.; Rein, B. M.; Chung, B. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 964.
174. Paquette, L. A.; Ham, W. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3025.
175. Wittig, G.; Schollkopf, U. *Chem. Ber.*, **1954**, 87, 1318.

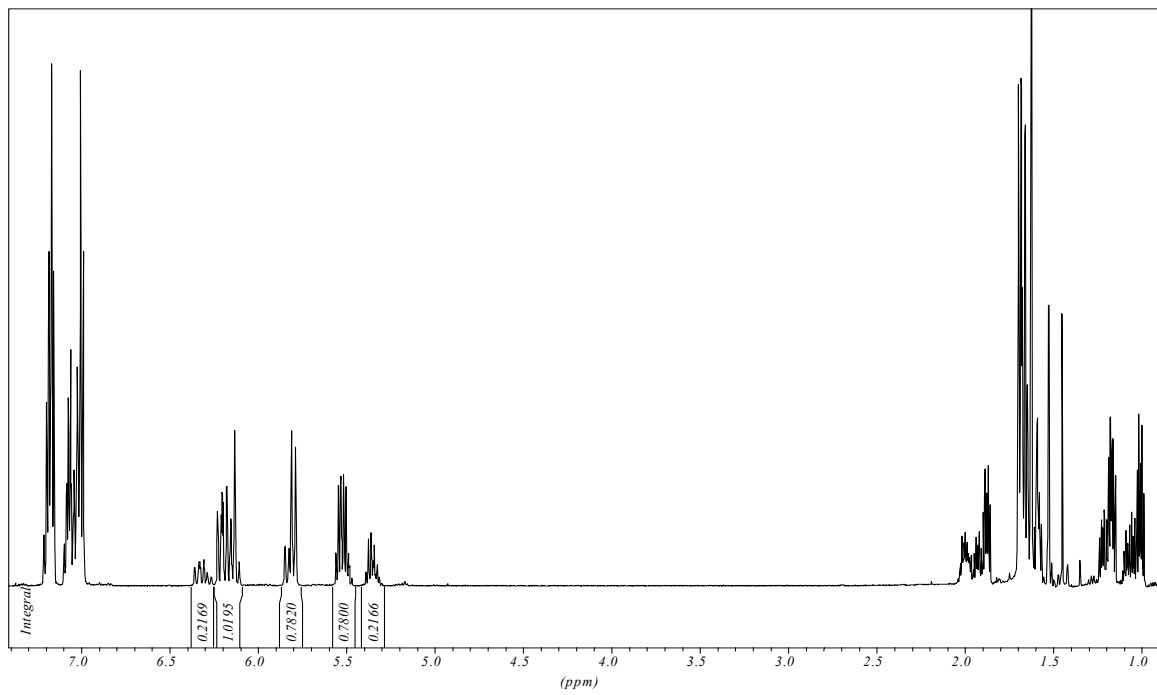
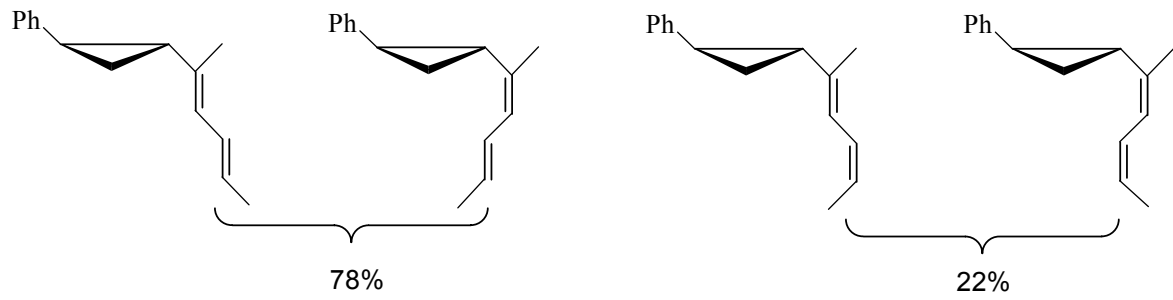
176. Matsumoto, M.; Kuroda, K. *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 24021.
177. *Org. Synthesis*, Vol. V, pp929.
178. Orfanopoulos, M.; Smonou, I. *Synth. Com.*, **1988**, 18, 833.

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: Φάσματα NMR, MS**

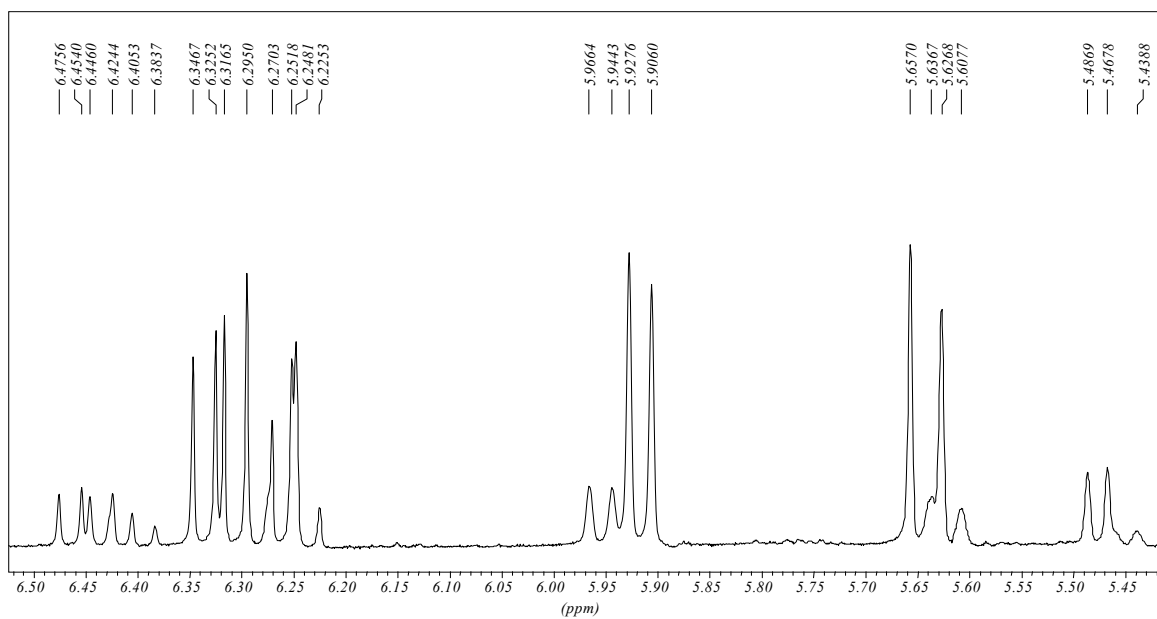
$^1\text{H-NMR}$  και φάσματα διαφοράς NOE του βινυλοκυκλοπεντανικού παραγώγου *syn-9\alpha*



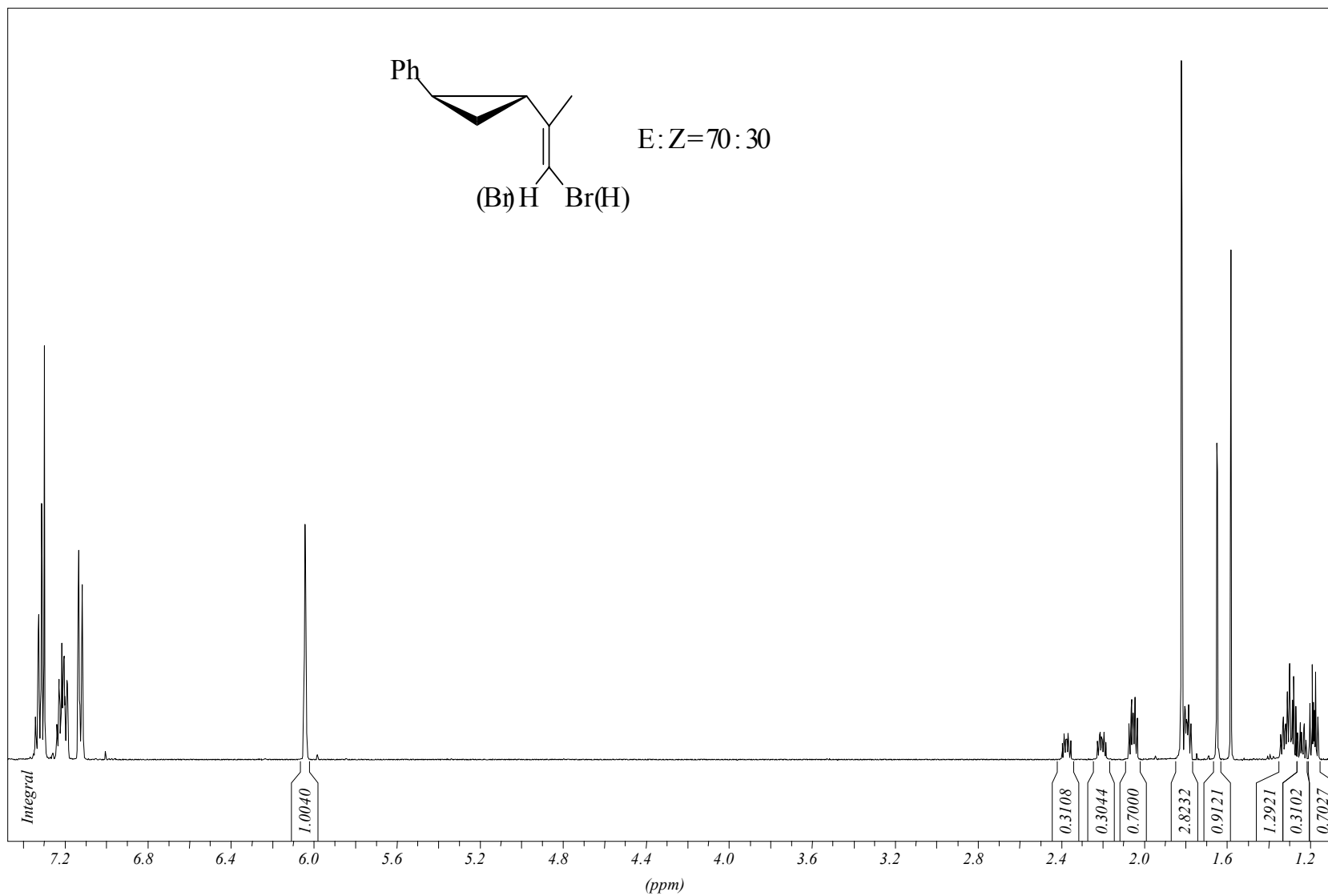
<sup>1</sup>H-NMR του μίγματος των τεσσάρων στερεοϊσομερών *E,E*-11, *E,Z*-11, *Z,E*-11 και *Z,Z*-11

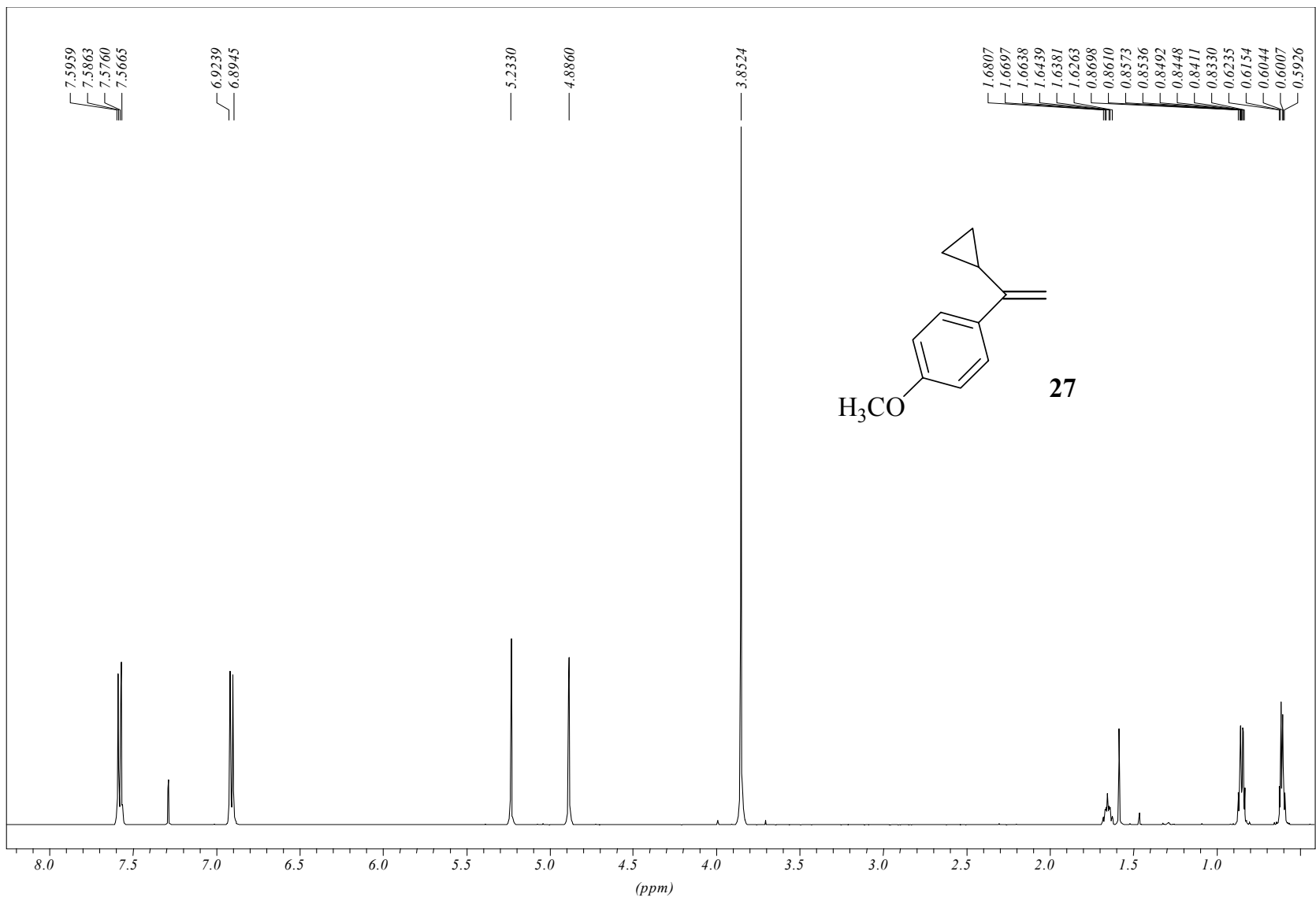


Πείραμα ομοπηρικής αποσύζευξης του μίγματος όλων των στερεοϊσομερών του **11** ύστερα από ακτινοβόληση στις διπλές απορροφήσεις των βινυλικών μεθυλίων



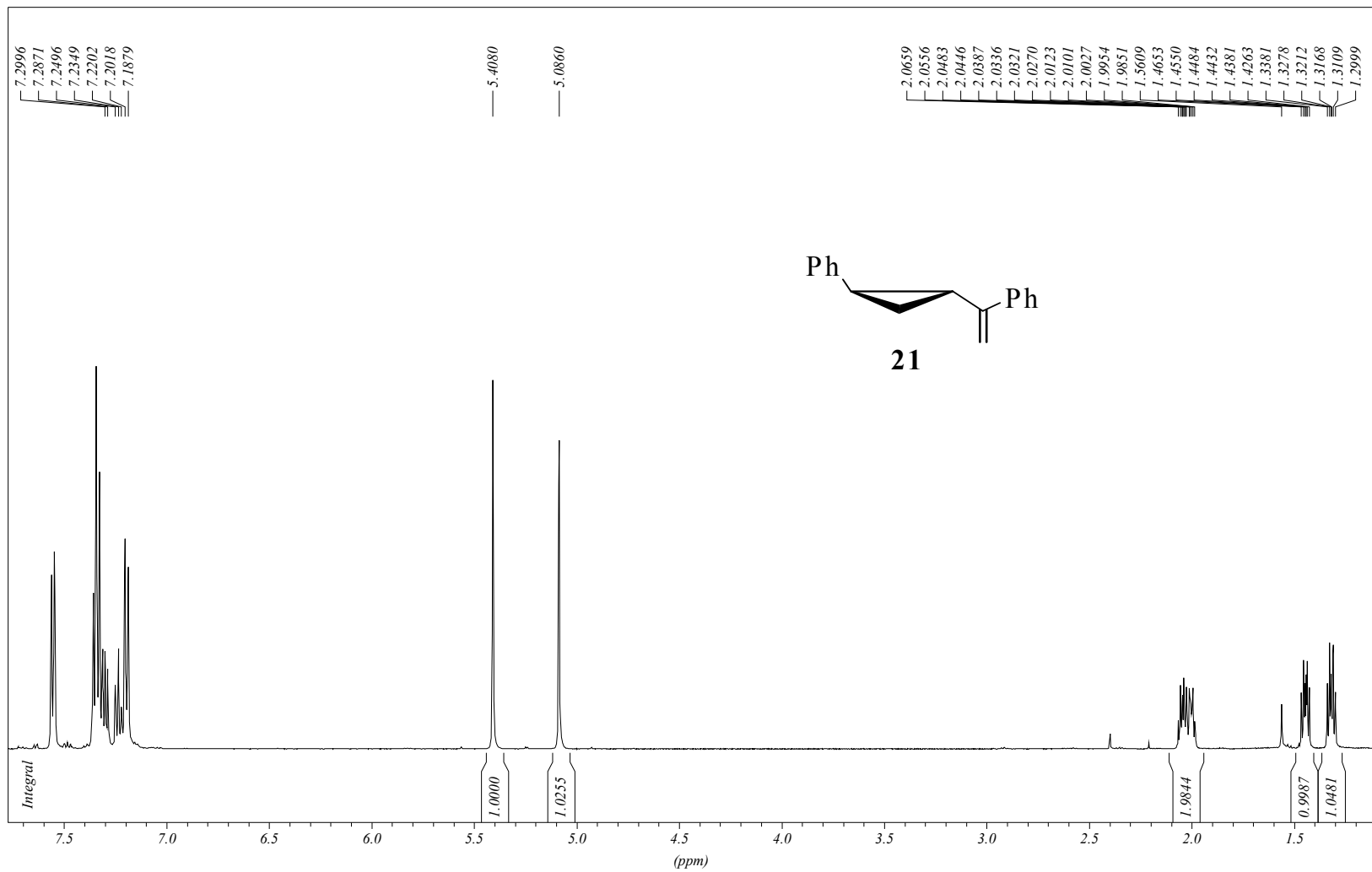
<sup>1</sup>H-NMR του βινυλοβρωμιδίου για τη σύνθεση του μίγματος *trans*-3-d<sub>1</sub> και *cis*-3-d<sub>1</sub>





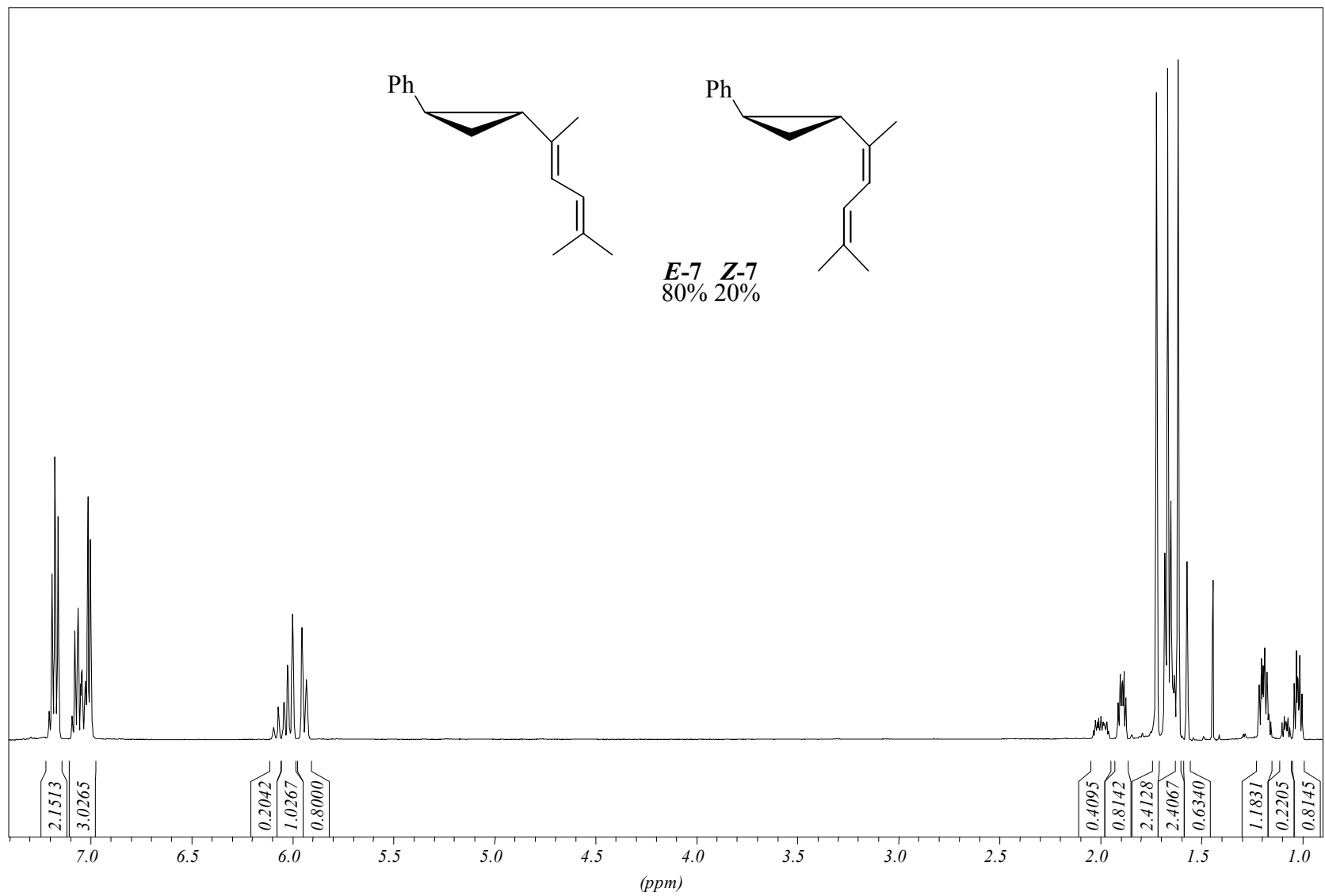
<sup>1</sup>H-NMR του στυρενίου 27

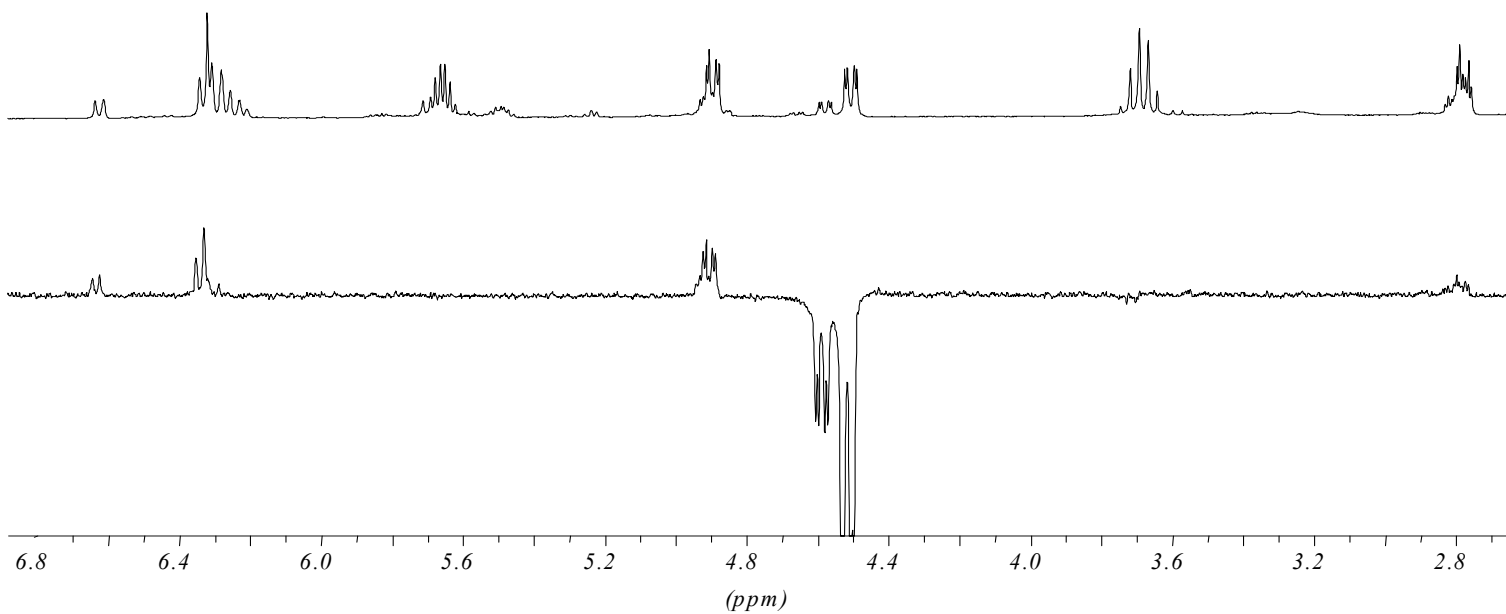
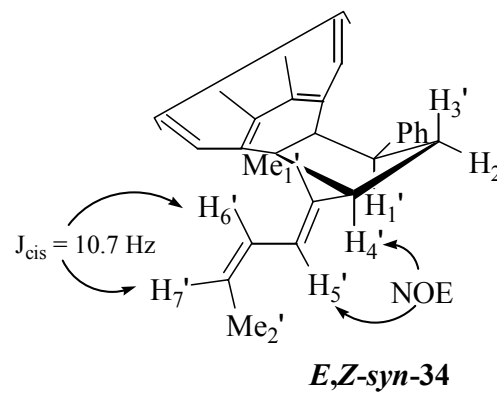
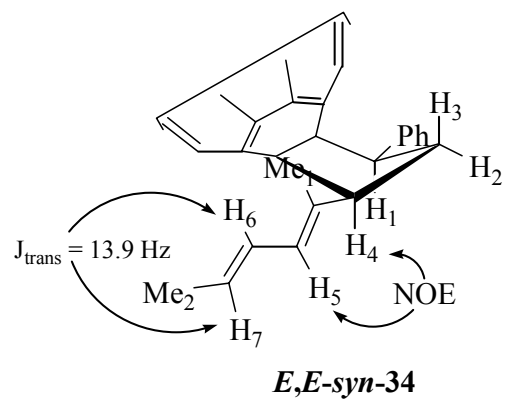




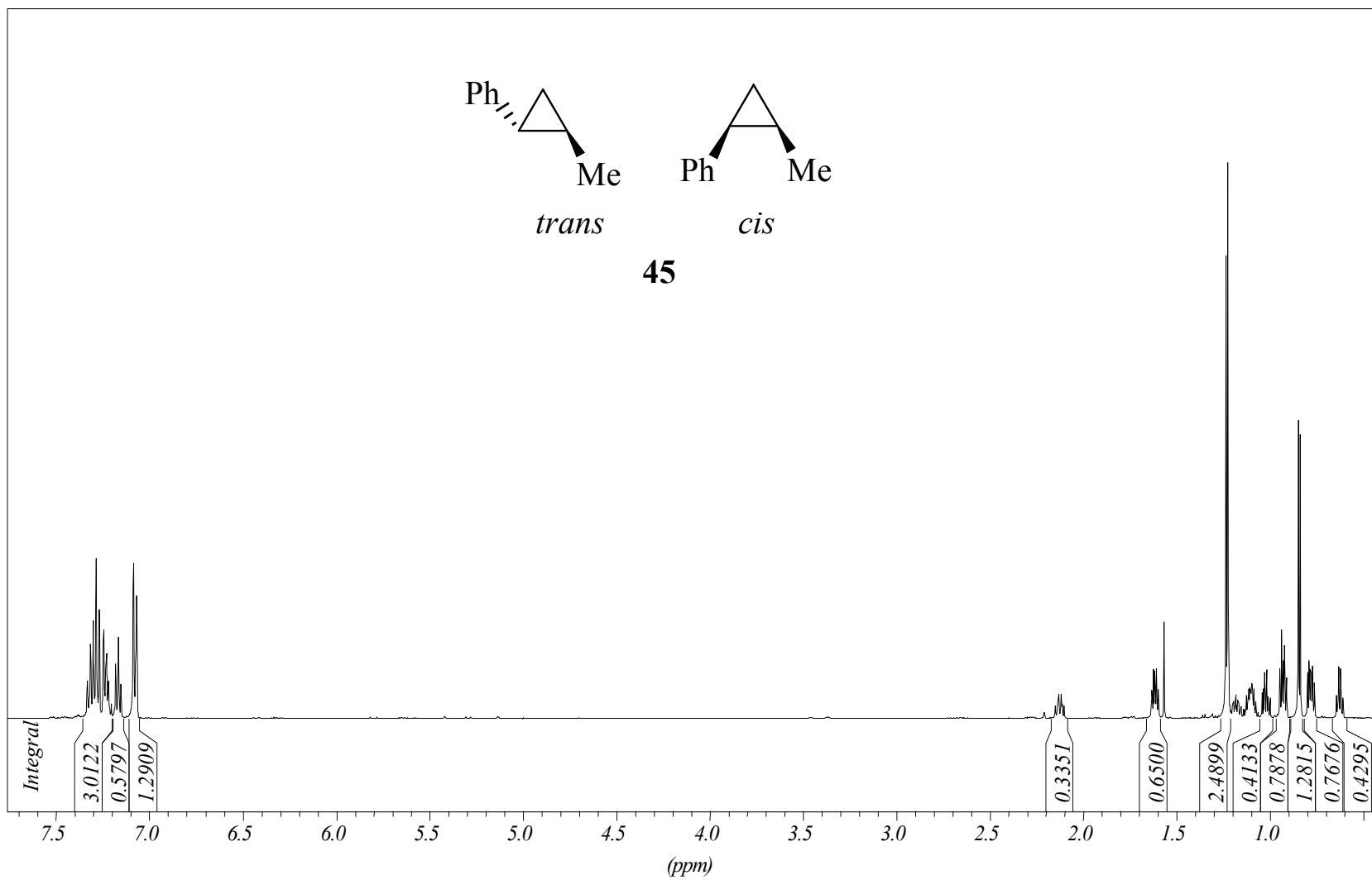
<sup>1</sup>H-NMR του στερεοϊσμερού 21

<sup>1</sup>H-NMR του μίγματος διεπίων **E-7** και **Z-7**

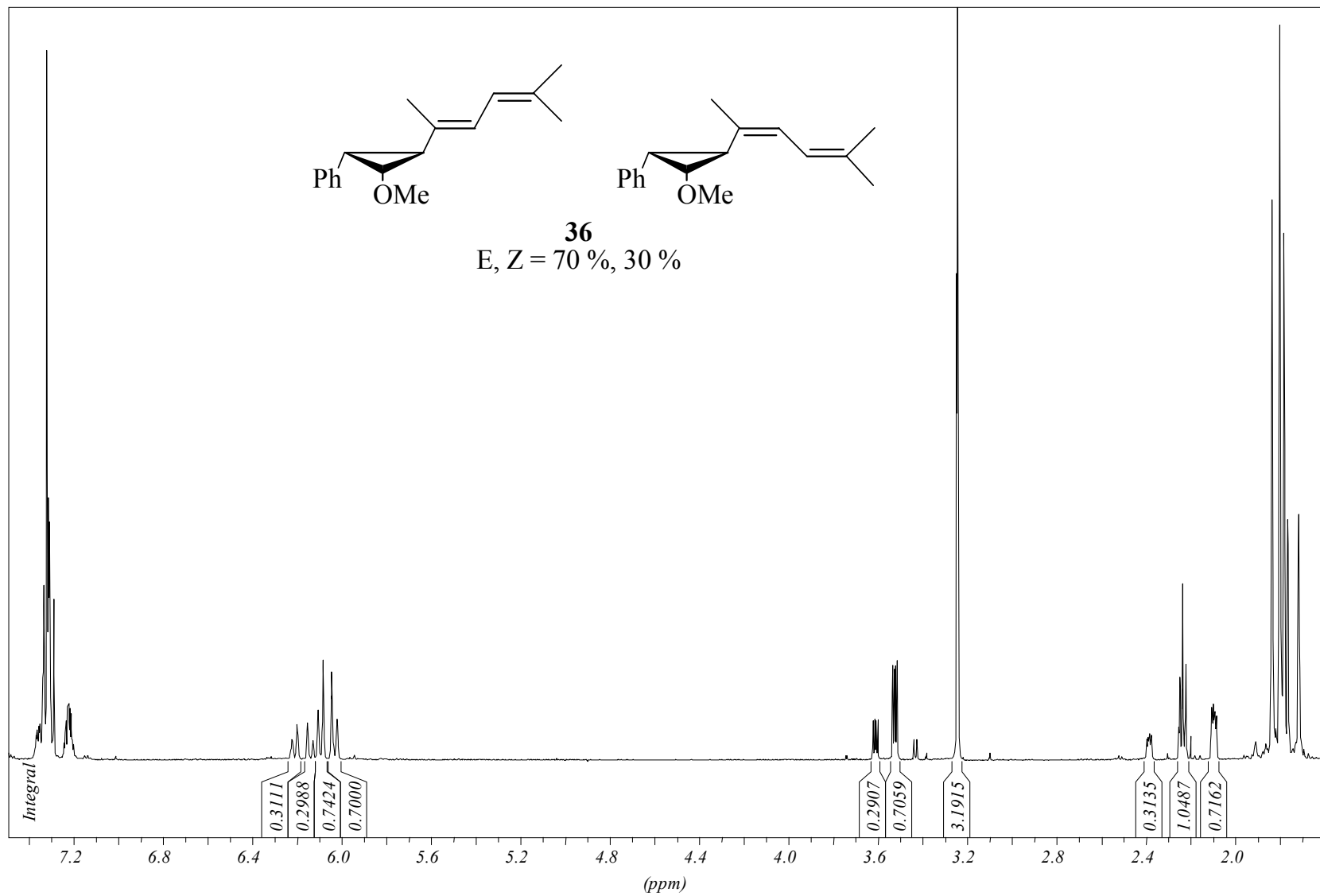




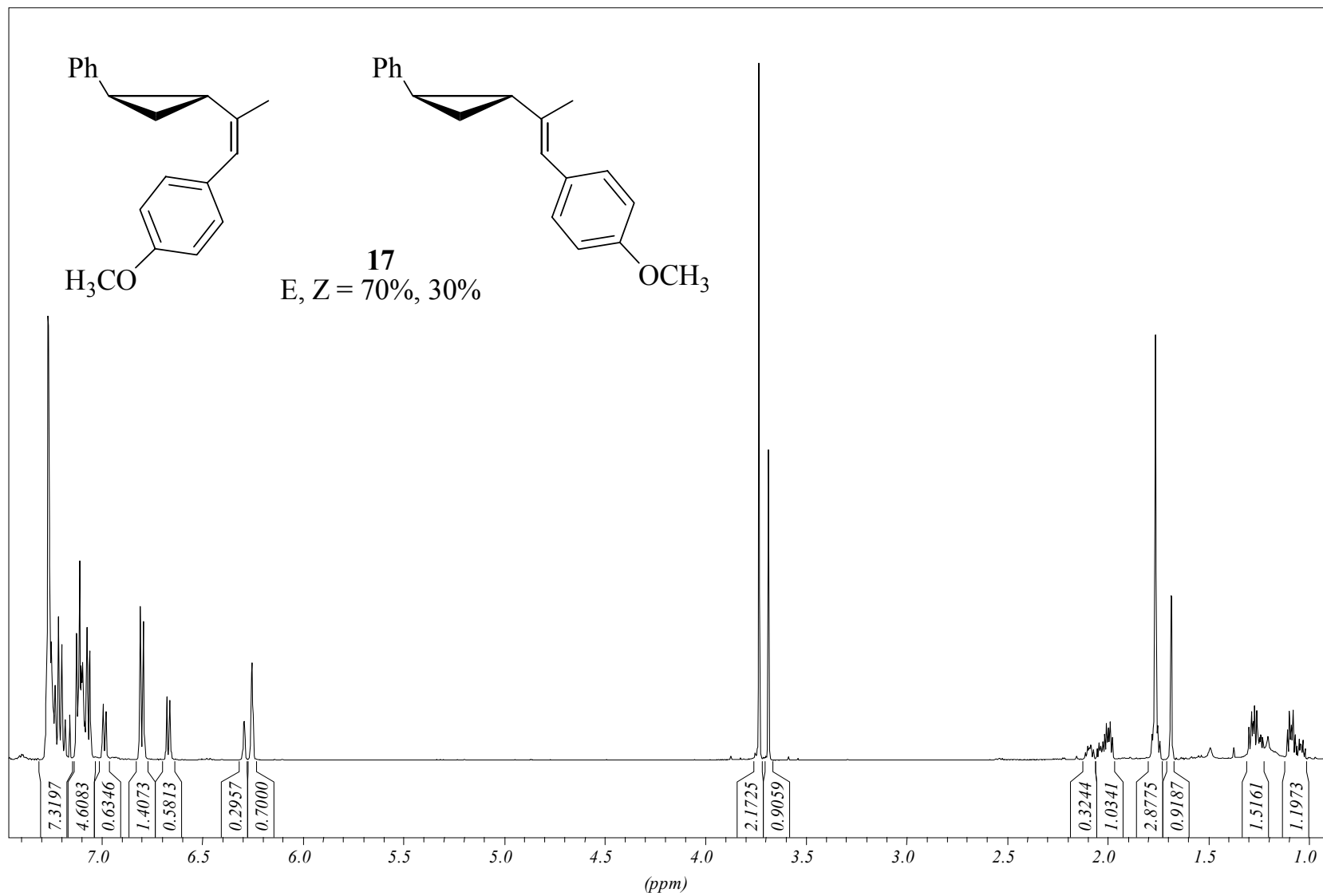
<sup>1</sup>H-NMR του μίγματος *trans*-45 και *cis*-45



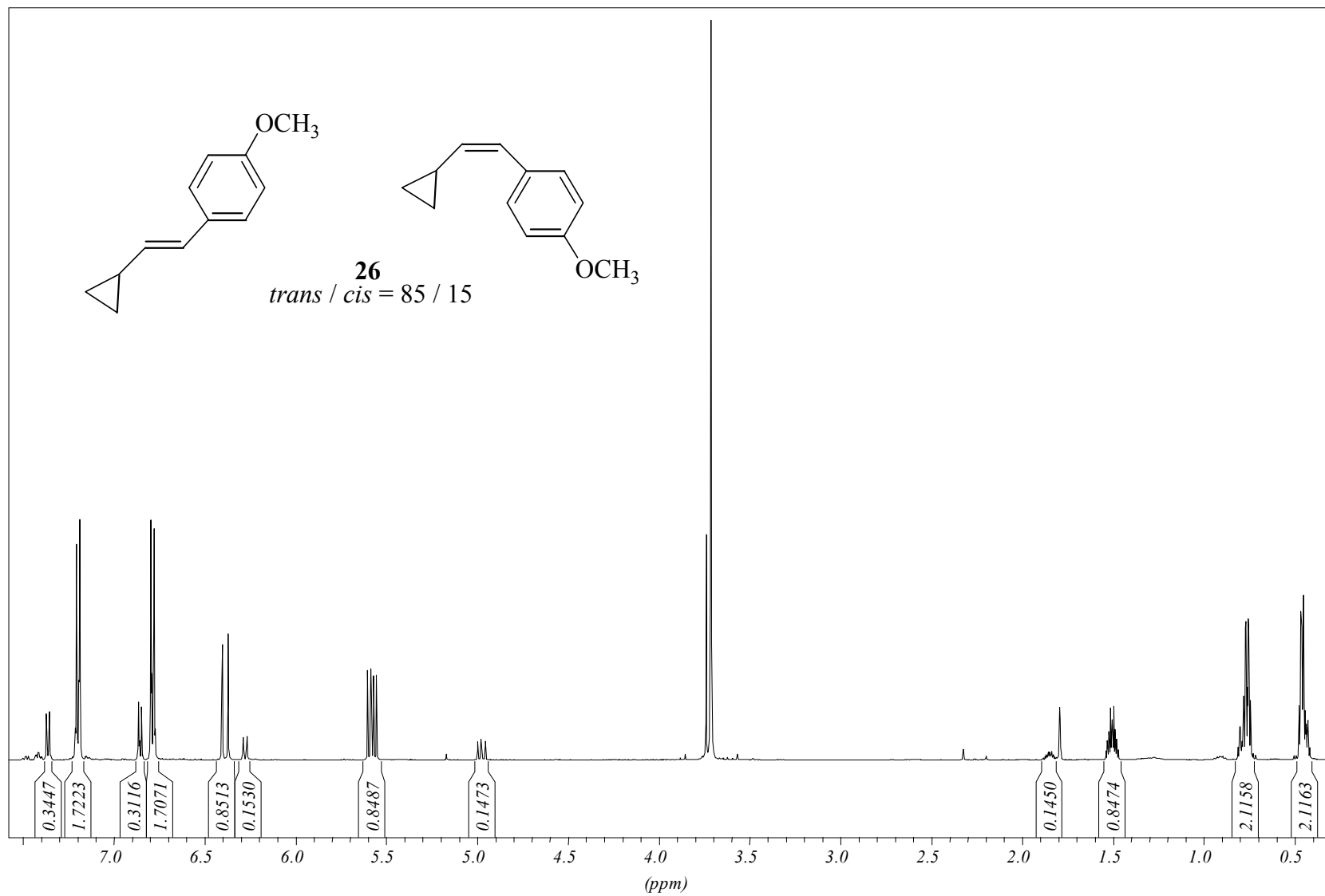
<sup>1</sup>H-NMR του μίγματος διαβίων E-36 και Z-36

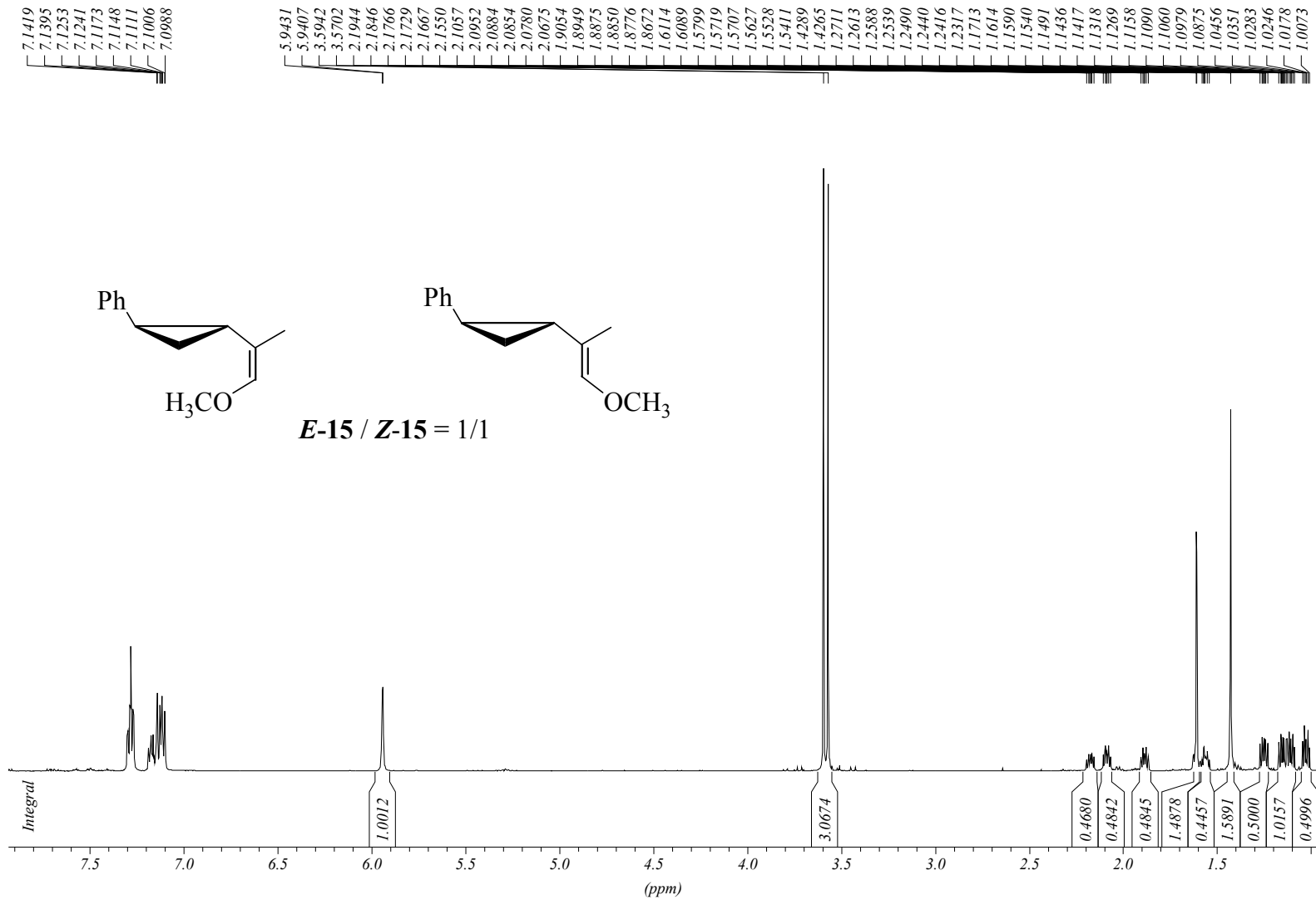


<sup>1</sup>H-NMR του μίγματος στερεοϊσών E-17 και Z-17



<sup>1</sup>H-NMR του μίγματος στερεοϊσμερών *trans*-**26** και *cis*-**26**





<sup>1</sup>H-NMR του ισομοριακού μίγματος *trans*-15 και *cis*-15