ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

## ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

# ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

### **ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΟΜΕΝΕΣ ΠΡΟΣΘΗΚΕΣ ΦΘΑΛΙΚΩΝ** ΑΛΔΕΫΔΩΝ ΣΤΟ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟ C<sub>60</sub>

## ΝΙΚΗΤΑΣ Γ. ΜΑΛΛΙΑΡΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Μ. ΟΡΦΑΝΟΠΟΥΛΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΙΟΥΝΙΟΣ 2015

## ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

## ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ



# ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

# ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΟΜΕΝΕΣ ΠΡΟΣΘΗΚΕΣ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΑΛΔΕΫΔΩΝ ΣΤΟ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟ C<sub>60</sub>

ΝΙΚΗΤΑΣ Γ. ΜΑΛΛΙΑΡΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Μ. ΟΡΦΑΝΟΠΟΥΛΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΙΟΥΝΙΟΣ 2015

## UNIVERSITY OF CRETE DEPARTMENT OF CHEMISTRY

## ISOLATION AND SYNTHESIS OF NATURAL PRODUCTS WITH BIOLOGICAL ACTIVITY



## **MASTER THESIS**

# PHOTOCHEMICAL ADDITIONS OF PHTHALALDEHYDES TO FULLERENE C<sub>60</sub>

## NIKITAS G. MALLIAROS

## MASTER THESIS SUPERVISOR: M. ORFANOPOULOS

**HERAKLION JUNE 2015** 

# ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Επιβλέπων καθηγητής: Μιχαήλ Ορφανόπουλος Καθηγητής οργανικής χημείας

> Εμμανουήλ Στρατάκης Καθηγητής οργανικής χημείας

> Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης Καθηγητής οργανικής χημείας

#### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και το Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα «ΑΣΦΔ» για την απαραίτητη υλικοτεχνική υποδομή και το κατάλληλο περιβάλλον που μου εξασφάλισε για την εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Ιδιαίτερα οφείλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Μιχάλη Ορφανόπουλο. Η συνεχής παρακολούθηση και το αδιάλειπτο ενδιαφέρον του, οι εποικοδομητικές συμβουλές, η ενθάρρυνση, αλλά και η εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου κατά τη διάρκεια της εργασίας μου ήταν οι σημαντικότεροι λόγοι που κατάφερα να συνεχίσω και να ολοκληρώσω την έρευνά μου. Ελπίζω να αποτέλεσα ένα μικρό μέρος της μεγάλης κληρονομιάς του εργαστηρίου του.

Ευχαριστώ την τριμελή μου Επιτροπή, τον καθηγητή κ. Μ. Στρατάκη και τον καθηγητή κ. Γ. Βασιλικογιαννάκη που δέχτηκαν να κρίνουν την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Μανώλη Τζιράκη, για τις συμβουλές, την πολύτιμη γνώση στο πεδίο και την πειραματική του εμπειρία που μου μετέδωσε. Η συμβολή του υπήρξε καθοριστική.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Σ. Περγαντή και κ. Α. Σπύρο για τη βοήθειά τους σε εξειδικευμένες αναλύσεις με φασματομετρία μάζας και τεχνικές στη φασματοσκοπία NMR αντίστοιχα.

Ευχαριστώ το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Ε.Σ.Π.Α., 2012-2015» PE5\_(567), με κύρια ερευνήτρια τη Δρ. Μαρίζα Αλμπέρτη, που μου παρείχε 7μηνη χρηματοδότηση, εξασφαλίζοντας την απρόσκοπτη ενασχόληση μου με την έρευνα.

Ευχαριστώ πολύ τους στενούς μου φίλους Θοδωρή και Στράτο, για την παρέα και τη φιλία τους αλλά και όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές της Οργανικής Χημείας για το ευχάριστο κλίμα και τη συνεργασία.

Τέλος, οι μεγαλύτερες ευχαριστίες μου ανήκουν στους δικούς μου ανθρώπους, στους γονείς μου Γιώργο και Μαρία, στα αδέλφια μου Στέλιο και Κάλλια, και στην Πάντυ, που όλοι τους ήταν και είναι δίπλα μου σε κάθε στιγμή της ζωής μου.



## <u>ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ</u>

Ονοματεπώνυμο: Νικήτας Γ. Μαλλιαρός

Ημερομηνία/Τόπος γεννήσεως: 5 Μαρτίου 1988, Ηράκλειο Κρήτης

## <u>ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ/ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ</u>

- 2002-2005: Απολυτήριο Λυκείου, Πειραματικό Λύκειο Ηρακλείου (18.3)
- 2006: Εισαγωγή στο Τμήμα Χημείας των Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης
- 2007-2008: Βοηθός στα εργαστήρια Οργανικής Χημείας υπό την επίβλεψη του κ.
  Αγάθωνα Καταχανάκη
- 2013 (Μάρτιος-Σεπτέμβριος): Εκπόνηση Διπλωματικής Εργασίας πάνω στην Υπολογιστική Χημεία Περιβάλλοντος υπό την επίβλεψη της καθηγήτριας Μαρίας Κανακίδου με τίτλο: «Επίδραση των Οζειδίων του Αζώτου και του Ισοπρενίου στη συγκέντρωση του όζοντος στο ατμοσφαιρικό επιφανειακό στρώμα ανάμιζης»
- 2013 (Νοέμβριος): Απόκτηση Πτυχίου Χημείας με βαθμό 7.20 / 10
- 2013 (Οκτώβριος-σήμερα): Μεταπτυχιακός Φοιτητής στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης στον τομέα της Οργανικής Χημείας με ειδίκευση στην «Απομόνωση και Σύνθεση Φυσικών Προϊόντων με Βιολογική Δραστικότητα» υπό την επίβλεψη του καθηγητή Μιχαήλ Ορφανόπουλου.

Ερευνητικό πεδίο: Οργανική Σύνθεση και Φουλερενικά συστήματα

## ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΣΟΝΤΑ

- Άριστη γνώση της Αγγλικής γλώσσας, κάτοχος διπλώματος Proficiency of Michigan University
- Άριστη γνώση φασματογραφιών NMR και UV-vis, χρωματογραφιών HPLC και GC-MS
- Γνώση προγραμμάτων επεξεργασίας κειμένου και παρουσιάσεων, λειτουργικού Linux και γλώσσας προγραμματισμού Fortran στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας.

### ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ/ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- 2011: SYNAPS πάνω στη «Σύνθεση και Ρετροσύνθεση Φυσικών Προϊόντων» με τον υπεύθυνο καθηγητή κ. Χαράλαμπο Κατερινόπουλο από 18 έως 30 Ιουλίου 2011
- 2012 : ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» στις θεματικές περιοχές «Επιστήμες ζωής» και «Βασική έρευνα στις Φυσικές επιστήμες» από 9 έως 20 Ιουλίου 2012
- 2013: «Αέρια Χρωματογραφία Συζευγμένη με Φασματομετρία Μάζας (GC/MS)» που πραγματοποιήθηκε από την Ένωση Ελλήνων Χημικών στις 6 Απριλίου 2013
- 2014: Συμμετοχή ως σύνεδρος στο 4° Πανελλήνιο Συνέδριο Πράσινης Χημείας & βιώσιμης Ανάπτυζης που έλαβε χώρα στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων από 30 Οκτωβρίου έως 2 Νοεμβρίου με τίτλο εργασίας: «Ήπιες φωτοκαταλυτικές διεργασίες για τη σύνθεση νέων παραγώγων του Φουλερενίου C<sub>60</sub> μέσω ελευθέρων ριζών»
- 2015: Συμμετοχή ως σύνεδρος στο 12° Συνέδριο Χημείας Ελλάδος-Κύπρου με τίτλο: «Χημεία, πυλώνας ανάπτυξης στη μετά κρίση εποχή» που έλαβε χώρα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΚΕΔΕΑ) από 8 έως 10 Μαΐου 2015 με τίτλο εργασίας: «Νέες Παραγοντοποιήσεις του Φουλερενίου C<sub>60</sub> με Φθαλαλαδεΰδες μέσω Σχηματισμού Ελευθέρων Ριζών»

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Malliaros N. G.; Tzirakis M. D.; Orfanopoulos M. «Decatungstate-Mediated Additions of Phthalaldehydes to  $C_{60}$ » (in preparation).

## ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

• 2008-2013: Απασχόληση ως μουσικός

### **CURRICULUM VITAE**

Name:Nikitas G. MalliarosBirth date/place:5 March 1988, Heraklion, Greece

### **EDUCATION**

- 2006-2013: Bachelor's of Science degree in Chemistry (GPA: 7.20/10), Department of Chemistry, University of Crete, Greece
- 2007-2008: Teaching assistant in Organic Chemistry Laboratory I and II
- 2013 (March-September): Undergraduate Research Thesis entitled: «Influence of NO<sub>x</sub> and Isoprene on the Ozone Concentration in the Atmospheric Boundary Layer»
- 2013-current: Master's of Science degree in Organic Chemistry entitled: «Photochemical Additions of Phthalaldehydes to Fullerene C<sub>60</sub>»

### **QUALIFICATIONS**

- Proficiency of Michigan University
- Operation of NMR και UV-vis spectroscopy, HPLC & GC-MS Chromatography

### **SEMINARS/CONFERENCES**

- 2011 : Synthetic Applications on *«Synthesis and Retrosynthesis of Natural Products»* 18-30 July 2011
- 2012 : Seminar on *«Basic Research on Physical Sciences»* at «NCSR Demokritos»
  9-20 July 2012

- 2013: Seminar on «Gas Chromatography coupled with Mass Spectroscopy (GC/MS)» 6 April 2013
- 2014: Participation in the 4<sup>o</sup> Pan-Hellenic Conference of Green Chemistry held at Ioannina University from 30 October to 2 November. Title of Research: «Mild Photocatalytic Processes for the Functionalization of Fullerene C<sub>60</sub> through the Addition of Free Radicals»
- 2015: Participation in the 12° Chemistry Conference of Greece-Cyprus held at the Aristotle University of Thessaloniki 8-10 May. Title of Research: «Functionalization of C<sub>60</sub> with Phthalaldehydes through the Addition of Free Radicals»

### **RESEARCH PUBLICATIONS**

Malliaros N. G.; Tzirakis M. D.; Orfanopoulos M. «Decatungstate-Mediated Additions of Phthalaldehydes to  $C_{60}$ » (in preparation).

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα Υπογραφών	i
Ευχαριστίες	ii
Βιογραφικό Σημείωμα στα Ελληνικά	iii
Βιογραφικό Σημείωμα στα Αγγλικά	vi
Περιεχόμενα	viii
Περιληψη στα Ελληνικά	X
Περίληψη στα Αγγλικά	xi

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Εισαγωγή στη Χημεία του Φουλερενίου	.1
1.1. Γενικά	.1
1.2. Парабке υή, А $\pi$ ομόνωση και Χαρακτηρισμός των Φουλερενίων C $_{60}$ και C $_{70}$	.3
1.3. Δομή, Ιδιότητες και Χημική Δραστικότητα του Φουλερενίου C <sub>60</sub>	.5
1.4. Χημικές Αντιδράσεις του C <sub>60</sub>	11
2. Εισαγωγή στη Χημεία του Δεκαβολφραμικού Πολυοξο-ανιόντος $(W_{10}O_{32}{}^{4-})$	15
2.1. Πολυοξομεταλλικά Σύμπλοκα	15
2.2. Αντιδράσεις με Καταλύτη το Δεκαβολφραμικό Ανιόν $W_{10}O_{32}^{4-}$	18

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Προηγούμενες Προσθήκες Ριζών στο $C_{60}$ με Φωτοκαταλύτη το Δεκαβολφραμικά	5
Aνιόν $W_{10}O_{32}^{4}$	19
1.2. Μελέτες Νέων Παραγοντοποιήσεων του C <sub>60</sub> με τις Φθαλικές Αλδεΰδες <i>ο</i> -	
Φθαλαλδεΰδη και Ισοφθαλαλδεΰδη	24
1.2.1. Προσθήκη της ο-Φθαλαλδεΰδης στο $C_{60}$	24

1.2.2. Σύνθεση της $o$ -Φθαλαλδεΰδης-d <sub>1</sub>	30
1.2.3. Προσθήκη της Ισοφθαλαλδεύδης στο $C_{60}$	34
1.2.4. Μέτρηση του Διαμοριακού Πρωτοταγούς Ισοτοπικού Φαινομένου για την	
Αντίδραση της Ισοφθαλαλδεΰδης στο $C_{60}$	.42

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

<b>Α) Γενικό Πειραματικό Μέρος</b> 46
2.1. Όργανα και Πειραματικές Τεχνικές46
2.2. Καθαρισμός Διαλυτών47
<b>2.3.</b> Γενικές Συνθετικές Μέθοδοι47
2.3.1. Αναγωγή εστέρων με LiAlH4 ή LiAlD447
2.3.2. Οξείδωση πρωτοταγών αλκοολών σε αλδεΰδες με χλωροχρωμικό πυριδίνιο
(PCC)
2.3.3. Γενική μέθοδος φωτοχημικών αντιδράσεων προσθήκης στο $C_{60}$ με καταλύτη το
$(n-Bu_4N)_4W_{10}O_{32}48$

Αναλυτικό Πειραματικό Μέρος49
-------------------------------

ПАРАРТНМА:	ΦΑΣΜΑΤΑ	NMR, MS,	, UV-Vis	55
------------	---------	----------	----------	----

<b>ΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>
-----------------

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία περιλαμβάνει τη μελέτη νέων φωτοχημικών αντιδράσεων για την επιλεκτική χημική τροποποίηση του φουλερενίου C<sub>60</sub> με ισομερείς φθαλαλδεΰδες χρησιμοποιώντας ως φωτο-καταλύτη το τετραβουτυλο-αμμώνιο δεκαβολφραμικό σύμπλοκο (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub> (TBADT). Στην έρευνα που παρουσιάζεται πραγματοποιήθηκαν οι αντιδράσεις προσθήκης μέσω ελευθέρων άκυλο ριζών του *όρθο*- ισομερούς «*o*-φθαλαλδεΰδη» (1) και του μέτα- ισομερούς «ισοφθαλαδεΰδη» (2) στο φουλερένιο C<sub>60</sub>. Κατά την πορεία της έρευνας, προέκυψαν κάποια μη αναμενόμενα αποτελέσματα, πιθανά προϊόντα διπλής προσθήκης στο C<sub>60</sub>, τα οποία απομονώθηκαν, ταυτοποιήθηκαν και παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν οι συνθέσεις της ο-φθαλαλδεΰδης-d<sub>1</sub> (1-d<sub>1</sub>) και της ισοφθαλαδεΰδης-d<sub>2</sub> (2-d<sub>2</sub>) για τη μελέτη των αντίστοιχων κινητικών ισοτοπικόν φαινομένων με δευτέριο. Τέλος, υπολογίστηκε το διαμοριακό πρωτοταγές ισοτοπικό

#### SUMMARY

The present master thesis describes new photochemical reactions for the selective chemical modification of the fullerene  $C_{60}$  with isomeric phthalaldehydes, mediated by the polyoxometalate complex tetrabutylammonium decatungstate  $(n-Bu_4N)_4W_{10}O_{32}$  (TBADT). In this study, the additions via free acyl radicals of the *ortho*- isomer ophthalaldehyde and the *meta*- isomer isophthalaldehyde were investigated. Over the course of the current research, the unexpected and interesting products which occurred were isolated and characterized. Finally, the deuterium intermolecular primary isotopic effect for the addition of isophthalaldehyde to  $C_{60}$  was determined. For this purpose, the deuterated compounds o-phthalaldehyde-d<sub>1</sub> and isophthalaldehyde-d<sub>2</sub> were prepared and well characterized.

### 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

#### ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟΥ

#### **1.1.** Γενικά

Τα φουλερένια είναι η τρίτη πιο γνωστή αλλοτροπική μορφή του άνθρακα μετά το γραφίτη και το διαμάντι. Σε αντίθεση με άλλες γνωστές μορφές άνθρακα, όπως αυτήν του γραφίτη και του διαμαντιού, των οποίων η δομή μπορεί να λάβει θεωρητικά απεριόριστη έκταση, τα φουλερένια αποτελούν μια καθαρά μοριακή δομή του άνθρακα που διαθέτει συγκεκριμένες διαστάσεις, αναλόγως τον αριθμό των ατόμων άνθρακα κάθε ομόλογης σειράς. Η ανακάλυψη τους<sup>1–5</sup> έχει οδηγήσει στη δημιουργία ενός νέου και ευρέος πεδίου έρευνας στη φυσική, στη χημεία και στην επιστήμη υλικών. Σε αυτήν την οικογένεια σφαιρικών μορίων άνθρακα, κάθε άτομο συνδέεται μέσω ομοιοπολικών sp<sup>2</sup> δεσμών με τα τρία γειτονικά άτομα άνθρακα όπως συμβαίνει σε ένα φύλλο γραφίτη. Τα σχήματα των φουλερενίων είναι πολύεδρα. Ο αριθμός ατόμων άνθρακα ενός μορίου φουλερενίου ποικίλει από 20 έως μία αόριστα μεγάλη τιμή, πιθανότατα της τάξεως μερικών χιλιάδων, αν και το κατά πολύ σταθερότερο φουλερένιο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (C<sub>60</sub>) διατεταγμένα σε «κόλουρο εικοσάεδρο» (truncated icosahedron) (Σχήμα 1γ).



**Σχήμα 1:** (α) Εικοσάεδρο (αποτελείται από 20 ισόπλευρα τρίγωνα), (β) διάγραμμα «κοπής» των κορυφών ενός εικοσαέδρου, (γ) κόλουρο εικοσάεδρο, (δ) το κόλουρο εικοσάεδρο σύμφωνα με τον Piero della Francesca (*Libellus de Quinque Corporibus Regularibus*, 1492 manuscript at Bibliotheca Vaticana) και (ε) τον Leonardo da Vinci (L. Pacioli, *De Divina Proportione*, Bologna 1498).

Η ανακάλυψη των φουλερενίων έγινε το 1985 από τους Η. W. Kroto, R. F. Curl, J. R. Heath, S. C. O'Brien και R. E. Smalley.<sup>6-8</sup> Η δυνατότητα σχηματισμού των φουλερενίων είγε προβλεφθεί σε αρκετές μελέτες, κυρίως θεωρητικής φύσεως, αρκετά πριν την τυγαία ανακάλυψή τους το 1985, όμως δεν είχε δοθεί ιδιαίτερη προσοχή λόγω της έλλειψης επαρκών πειραματικών δεδομένων. Το 1966 διατυπώθηκε από τον David Jones η υπόθεση ότι υπάρχει η πιθανότητα σχηματισμού σφαιρικών μορίων αποτελούμενων αποκλειστικά από άτομα άνθρακα, προτείνοντας ότι αν εισαχθούν πεντάγωνα ανάμεσα στα εξάγωνα ενός φύλλου γραφίτη, θα προκληθεί κάμψη του γραφιτικού φύλλου, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό γιγάντιων κλειστών δομών από άνθρακα.<sup>9,10</sup> Την ίδια χρονιά, η σύνθεση και απομόνωση του κορανουλενίου  $(C_{20}H_{10})^{11}$  (Σχήμα 2α) αποτέλεσε το έναυσμα για να διατυπωθεί το 1970 από τον Eiji Osawa η εκτίμηση για τη σταθερότητα του  $C_{60}$ .<sup>12</sup> Προσπαθώντας να ανακαλύψει νέα υπεραρωματικά π-συστήματα τριών διαστάσεων, παρατήρησε ότι το κορανουλένιο αποτελούσε τμήμα μιας σφαίρας που έμοιαζε με μπάλα ποδοσφαίρου (Σχήμα 2β). Προέβλεψε έτσι ότι ένα τέτοιο σφαιρικό μόριο θα διέθετε εικοσαεδρική συμμετρία ( $I_h$ ).<sup>13</sup> To 1973, οι Bochvar και Gal'pern<sup>14,15</sup> δημοσίευσαν ένα θεωρητικό υπολογισμό Hückel για το  $C_{60}$  και το 1981 ο Davidson<sup>16</sup> εφάρμοσε γενικούς θεωρητικούς υπολογισμούς σε μια σειρά συμμετρικών μορίων συμπεριλαμβανομένου και του C<sub>60</sub>. Το 1986, ο υπολογισμός Hückel επαναλήφθηκε από τον Haymet.<sup>17</sup>

Η ανίχνευση του φουλερενίου C<sub>60</sub> στην ουσία ήταν ένα τυχαίο γεγονός: Ο καθηγητής Rick Smalley στο πανεπιστήμιο του Rice είχε ξεκινήσει μελέτες πάνω σε συσσωματώματα, ο σχηματισμός των οποίων στηριζόταν στην εξάχνωση φύλλων γραφίτη με επίδραση ακτινοβολίας laser.<sup>18</sup> Παράλληλα, ξεκίνησε μια συνεργασία ανάμεσα στους καθηγητές Curl, Smalley (πανεπιστήμιο Rice) και Kroto (πανεπιστήμιο Sussex), καθώς και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Jim Heath και Sean O'Brien. Κατά τη διάρκεια πειραμάτων ανιχνεύθηκε με φασματοσκοπία μάζας μια κορυφή στα 720 amu (το μοριακό ιόν του C<sub>60</sub>)<sup>6</sup>, η οποία ήταν πάντα παρούσα στα φάσματα μάζας, ανεξάρτητα από τις πειραματικές συνθήκες. Επίσης παρατηρήθηκε ότι μεταβάλλοντας τις συνθήκες αυτές, η ένταση της κορυφής στα 720 amu αυξανόταν, ενώ παράλληλα εμφανιζόταν και μια δεύτερη κορυφή στα 840 amu (το μοριακό ιόν του C<sub>70</sub>). Αναμφίβολα επρόκειτο για ένα πολύ σταθερό μόριο, γεγονός που αποδόθηκε στην σφαιρκή εικοσαεδρική συμμετρία του (Σχήμα 2γ).<sup>6</sup>

Οι τρεις καθηγητές δημοσίευσαν την ανακάλυψή τους αυτή στο περιοδικό Nature. Το μόριο αυτό ονομάστηκε  $C_{60}$  Buckminsterfullerene<sup>19</sup> προς τιμήν του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller,<sup>20–22</sup> ο οποίος αξιοποίησε τέτοια πολύεδρα στην κατασκευή γεωδαιτικών θόλων.

2



**Σχήμα 2:** (α) Η δομή του κορανουλενίου, (β) η πρώτη δημοσιευμένη απεικόνιση του C<sub>60</sub> (Osawa και Yoshida, 1971),<sup>13</sup> (γ) η δομή του φουλερενίου C<sub>60</sub>

To 1991, το C<sub>60</sub> χαρακτηρίστηκε ως το «μόριο της χρονιάς» από το περιοδικό Science, ενώ το το 1996 οι Harold W. Kroto, Richard E. Smalley και Robert F. Curl βραβεύτηκαν με το Nobel Χημείας για αυτήν τους την ανακάλυψη.

# 1.2.Παρασκευή, Απομόνωση και Χαρακτηρισμός των Φουλερενίων C<sub>60</sub> και C<sub>70</sub>

Το 1990 οι Krätschmer, Lamp, Φωστηρόπουλος και Huffman ανέφεραν για πρώτη φορά την ανάπτυξη μιας τεχνικής για την παρασκευή του C<sub>60</sub> σε ποσότητες γραμμαρίων. Η τεχνική αυτή περιλάμβανε τη θέρμανση ράβδων γραφίτη σε υψηλές θερμοκρασίες υπό ατμόσφαιρα He κατάλληλης πίεσης.<sup>23</sup> Το προϊόν που προκύπτει αναφέρεται σαν αιθάλη (soot) και περιέχει 10% C<sub>60</sub>, φουλερένια ανώτερης τάξεως (C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>90</sub>, C<sub>96</sub>), νανοσωλήνες άνθρακα και άμορφο άνθρακα. Στη συνέχεια τα φουλερένια απομονώνονται από την αιθάλη είτε με εξάχνωση,<sup>24</sup> είτε με συνεχείς εκχυλίσεις με τολουόλιο.<sup>24,25</sup> Το εκχύλισμα που προκύπτει περιέχει 80% C<sub>60</sub>, 10% C<sub>70</sub> και 10% μεγαλύτερα φουλερένια. Περαιτέρω εκχυλίσεις της αιθάλης με διαλύτες όπως πυριδίνη ή 1,2,3,4τετραμεθυλοβενζόλιο οδηγούν στην απομόνωση των ΄΄γιγαντιαίων΄΄ φουλερενίων.

Ο ποσοτικός διαχωρισμός του εκχυλίσματος στα επιμέρους φουλερένια πραγματοποιήθηκε το 1992 από τον Tour και τους συνεργάτες του.<sup>26</sup> Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιείται χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης, με στατική φάση αποτελούμενη από μίγμα SiO<sub>2</sub>-ενεργού αλκαλικού άνθρακα και διαλύτη έκλουσης τολουόλιο.

3



Σχήμα 3: Πρωτόκολλο για το διαχωρισμό και την απομόνωση των φουλερενίων από την αιθάλη που αναπτύχθηκε από τον Diederich.

Εναλλακτικά, ο διαχωρισμός των φουλερενίων από το εκχύλισμα της αιθάλης μπορεί να πραγματοποιηθεί με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) με στατική φάση πήκτωμα πολυστυρενίου και κινητή φάση τολουόλιο.<sup>27</sup> Επίσης, μια ποικιλία υλικών πληρώσεως όπως C<sub>18</sub>-αντίστροφης φάσης,<sup>28</sup> γ-κυκλοδεξτρίνη<sup>29</sup> και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες,<sup>30</sup> έχουν χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό των φουλερενίων τόσο σε αναλυτική, όσο και σε παρασκευαστική κλίμακα. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιείται ως διαλύτης έκλουσης μίγμα διαλυτών αποτελούμενο από τολουόλιο μαζί με κάποιο πολικό διαλύτη, όπως ακετονιτρίλιο ή διχλωρομεθάνιο.

Επίσης, έχουν αναφερθεί και άλλες μέθοδοι παρασκευής φουλερενίων σε μακροσκοπικές ποσότητες, βασιζόμενες στην εξάχνωση του άνθρακα. Συγκεκριμένα, μια τεχνική που αναπτύχθηκε από τον Smalley<sup>31</sup> εφαρμόζει εξάχνωση με ακίδες. Μια δεύτερη

βασίζεται στην εστίαση του ηλιακού φωτός<sup>32</sup> και μια τρίτη σχετίζεται με την άμεση θέρμανση του άνθρακα στους 2700 °C.<sup>33</sup>

Δύο άλλες τεχνικές παρασκευής φουλερενίων που στηρίζονται στην καύση του άνθρακα έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Η πρώτη πραγματοποιείται με καύση του άνθρακα σε πίεση 20 Torr, με αναλογία άνθρακα:οξυγόνου = 0.995, με 10% Ar και θερμοκρασία φλόγας 1800 °C.<sup>34</sup> Η δεύτερη μέθοδος στηρίζεται στην πυρόλυση του ναφθαλενίου στους 1000 °C σε ατμόσφαιρα αργού,<sup>35</sup> αποτελεί μια μέθοδο όμως με μικρή απόδοση καθώς παρατηρείται και ο σχηματισμός υδρογονωμένων φουλερενίων.

#### 1.3. Δομή, Ιδιότητες και Χημική Δραστικότητα του Φουλερενίου C<sub>60</sub>

Τα φουλερένια είναι κλειστές κοίλες δομές άνθρακα και αποτελούνται από 12 πεντάγωνα και n εξάγωνα (n  $\ge$  2) όπου κάθε άτομο άνθρακα έχει «περίπου» sp<sup>2</sup> υβριδισμό, κάτι που θα εξηγηθεί περαιτέρω παρακάτω. Υπάρχουν δύο βασικές αρχές δόμησης των φουλερενίων: (α) Το θεώρημα του Euler και (β) ο κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων (Isolated Pentagon Rule - IPR).

- Σύμφωνα με το θεώρημα του Euler, για το κλείσιμο οποιουδήποτε σφαιρικού δικτύου που αποτελείται από n εξάγωνα (n ≥ 2), απαραίτητη προϋπόθεση για τη δημιουργία κάμψης του επιπέδου είναι η ύπαρξη 12 πενταγώνων. Κάθε φουλερένιο περιέχει 2(10+M) άτομα άνθρακα που αντιστοιχούν σε 12 πεντάγωνα και M εξάγωνα.<sup>36</sup>
- Σύμφωνα με τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων, οι σταθερότερες ισομερείς δομές των φουλερενίων είναι αυτές στις οποίες κάθε πεντάγωνο περιβάλλεται αποκλειστικά από εξάγωνα, δηλαδή δεν απαντώνται γειτονικά πεντάγωνα.<sup>37</sup> Η αποσταθεροποίηση που προκαλείται από την ύπαρξη γειτονικών πενταγώνων οφείλεται: (α) σε συστήματα 8π-ηλεκτρονίων τύπου πενταλενίου και (β) στην αύξηση της ενέργειας τάσης, ως επακόλουθο της αύξησης της γωνίας των δεσμών. Το μικρότερο φουλερένιο για το οποίο ισχύει ο κανόνας των απομονωμένων πενταγώνων είναι το *I<sub>h</sub>*-C<sub>60</sub> (M=20),<sup>37,38</sup> που είναι και το μεγαλύτερο σε αφθονία φουλερένιο. Το αμέσως επόμενο δυνατό μέλος των φουλερενίων που υπακούει στον κανόνα είναι το *D<sub>5h</sub>*-C<sub>70</sub> (M=25).

Οι δομικές-ηλεκτρονιακές ιδιότητες του  $C_{60}$  που καθορίζουν τη χημική συμπεριφορά του είναι τρείς:<sup>39,40</sup>

(i) Παρόλο που όλα τα άτομα άνθρακα στο C<sub>60</sub> είναι χημικώς ισοδύναμα, υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη δεσμών: Οι μικρότερου μήκους «διπλοί» δεσμοί (~1.39 Å) υπάρχουν στη συνένωση δύο εξαγώνων ([6,6]-δεσμοί) και οι μεγαλύτερου μήκους «απλοί» δεσμοί (~1.44 Å) στη συνένωση ενός εξαγώνου με ένα πεντάγωνο ([5,6]-δεσμοί). Αυτό έχει αποδειχθεί από μια σειρά θεωρητικών<sup>41</sup> και πειραματικών<sup>42</sup> μελετών. Συνεπώς, ανάμεσα στις 12500 πιθανές δομές συντονισμού Kekulé, η δομή χαμηλότερης ενέργειας είναι εκείνη όπου όλοι οι διπλοί δεσμοί εντοπίζονται μεταξύ δύο εξαμελών δακτυλίων ([6,6]-δεσμοί), ενώ οι απλοί δεσμοί εντοπίζονται μεταξύ ενός πενταμελούς και ενός εξαμελούς δακτυλίου ([5,6]-δεσμοί). Το C<sub>60</sub> μπορεί να θεωρηθεί σα μια σφαίρα που προκύπτει από τη συνένωση οκτώ 4*nπ* συστημάτων πυρακυλενίου.<sup>43</sup> Κάθε ομάδα πυρακυλενίου απαρτίζεται από δύο εξάγωνα με χαρακτήρα κυκλοεξα-1,3,5-τριενίου και δύο πεντάγωνα με χαρακτήρα [5]ραδιαλενίου (Σχήμα 4α).



**Σχήμα 4:** (α) Δομές συντονισμού ενός  $4n\pi$  συστήματος πυρακυλενίου, (β) δομή του κυκλοεξατριενίου (βενζολίου) και (γ) δομή [5]ραδιαλενίου.

Επειδή το C<sub>60</sub> ικανοποιεί τόσο τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων όσο και τον κανόνα του εντοπισμού των διπλών δεσμών στους [6,6]-δεσμούς, ευνοείται η μετα διευθέτηση δύο πενταγώνων ως προς ένα εξάγωνο (Σχήμα 5).<sup>44</sup> Οι παραπάνω κανόνες, για σταθερά φουλερένια C<sub>n</sub> (όπου n είναι ο αριθμός ανθράκων), περιορίζουν τις τιμές του n στα 60, 70, 72, 76, 78, 84, 90 κτλ. Ο αριθμός των επιτρεπτών ισομερών για κάθε φουλερένιο είναι ένα ισομερές για το C<sub>60</sub>, ένα για το C<sub>70</sub>, ένα για το C<sub>72</sub>, πέντε για το C<sub>78</sub>, 24 για το C<sub>84</sub> και 46 για το C<sub>90</sub>.



Ορθο Μετα Παρα Σχήμα 5: Ορθο, μετα και παρα διευθέτηση δύο πενταγώνων σε σχέση με ένα εξάγωνο.

(*ii*) Λόγω του σφαιρικού σχήματος του C<sub>60</sub>, οι διπλοί δεσμοί του αποκλίνουν από το επίπεδο κατά 11.6°,<sup>45</sup> με αποτέλεσμα τα sp<sup>2</sup> υβριδισμένα άτομα άνθρακα να έχουν πυραμιδική δομή.

Τα συζυγιακά άτομα άνθρακα του φουλερενίου για να επιτύχουν την απόκλιση από την επίπεδη διάταξη πραγματοποιούν εκ νέου υβριδισμό των sp<sup>2</sup> σ- και π-τροχιακών, καθώς ο καθαρός p χαρακτήρας των π-τροχιακών είναι δυνατό να υπάρχει μόνο σε αυστηρά επίπεδη γεωμετρία. Σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς,<sup>45,46</sup> για τα άτομα άνθρακα του C<sub>60</sub> προκύπτει μέσος υβριδισμός sp<sup>2.278</sup>. Η καμπυλότητα της επιφάνειας του C<sub>60</sub> επιφέρει πυραμιδοποίηση των τροχιακών των ανθράκων (Σχήμα 6β), γεγονός που προκαλεί την εμφάνιση τάσης στο μόριο. Μέτρο αυτής της τάσης είναι η γωνία πυραμιδοποίησης θ<sub>p</sub> = (θ<sub>σπ</sub> – 90)°, όπου θ<sub>σπ</sub> είναι η γωνία μεταξύ του άξονα του πτροχιακού με κάθε ένα από τα τρία σ-τροχιακά. Σε ένα sp<sup>2</sup>-υβριδισμένο άτομο ισχύει θ<sub>p</sub> = 0, ενώ σε ένα sp<sup>3</sup>-υβριδισμένο άτομο άνθρακα ισχύει θ<sub>p</sub> = 19.5° (Σχήμα 6α,γ). Στην περίπτωση του C<sub>60</sub> έχει υπολογιστεί ότι θ<sub>p</sub> = 11.6°.



**Σχήμα 6**: Γωνίες πυραμιδοποίησης: (α)  $sp^2$ -υβριδισμένου ατόμου άνθρακα, (β) ατόμου άνθρακα στην επιφάνεια του C<sub>60</sub> και (γ)  $sp^3$ -υβριδισμένου ατόμου άνθρακα.

(iii) Το C<sub>60</sub> είναι ένα μόριο με ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα και μπορεί να αναχθεί εύκολα ενώ ταυτόχρονα οζειδώνεται πολύ δύσκολα. Αυτό εξηγείται θεωρητικά από το διάγραμμα των μοριακών του τροχιακών: Το τροχιακό LUMO ( $t_{1u}$ -συμμετρία) και το LUMO+1 ( $t_{1g}$ συμμετρία) είναι τριπλά εκφυλισμένα και σχετικά χαμηλής ενέργειας. Ως εκ τούτου, το C<sub>60</sub> είναι ένα μάλλον ηλεκτραρνητικό μόριο που μπορεί να δεχθεί έως και 6 ηλεκτρόνια, γεγονός που έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά.<sup>47</sup> Το διάγραμμα Hückel των μοριακών τροχιακών του C<sub>60</sub> φαίνεται στο Σχήμα 7:

Ene	rgy		
Î	t <sub>2g</sub> g <sub>u</sub>	<u> </u>	2.618 2.562
2 -	$g_g$	<b>—</b> — — — —	2.000
	h <sub>u</sub> h <sub>g</sub> t <sub>2u</sub>		1.618 1.438 1.303
1-			
0 -	t <sub>1g</sub> t <sub>1u</sub>		0.382 0.139
-1 -	$h_u$ $g_g h_g$	┤╴┤╴┤╴┤╴┤╴┤╴┤╴┤ ┤╴┤╴┤╴┤╴┤╴┤╴┤╴┤╴┤╴	-0.618 -1.000
-2 -	gu t₂u	╶╫╴╶╫╴╶╫╴ ╶╫╴╶╫╴╶╫╴	-1.562 -1.820
0	h <sub>g</sub> t <sub>1u</sub> a <sub>a</sub>	╫╫╫ ╫	-2.303 -2.757
-3 -	$\neg g$	4	-0.000

**Σχήμα 7**: Hückel μοριακά τροχιακά του C<sub>60</sub>.

Σύμφωνα με την προσέγγιση του Wudl,<sup>48</sup> η χημική δραστικότητα του C<sub>60</sub> οφείλεται στην τάση που έχει η κάθε μονάδα πυρακυλενίου πανω στο C<sub>60</sub> ως  $4n\pi$  σύστημα να προσλάβει δύο ηλεκτρόνια προκειμένου να μετατραπεί σε ένα σταθερό  $(4n+2)\pi$  αρωματικό σύστημα (Σχήμα 8). Έτσι, το C<sub>60</sub> αντιδρά εύκολα με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια όπως αμίνες, αντιδραστήρια Grignard και οργανομεταλλικές ενώσεις.



**Σχήμα 8**: Μετατροπή του  $4n\pi$  συστήματος πυρακυλενίου σε  $(4n+2)\pi$  αρωματικό σύστημα.

Με βάση τα δομικά και ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά του  $C_{60}$  που αναφέρθηκαν παραπάνω καθώς και τα πειραματικά αποτελέσματα που σχετίζονται με πλήθος αντιδράσεων του  $C_{60}$ , μπορούν να εξαχθούν οι ακόλουθοι κανόνες για τη δραστικότητα του  $C_{60}$ :

(i) Το C<sub>60</sub> συμπεριφέρεται ως μια ηλεκτρονιακά φτωχή πολυολεφίνη με εντοπισμένους διπλούς δεσμούς. Κατά συνέπεια, οι αντιδράσεις προσθήκης στο C<sub>60</sub> (όπως πυρηνόφιλη προσθήκη, προσθήκη ριζών, κυκλοπροσθήκες και σχηματισμός η<sup>2</sup>-συμπλόκων με μέταλλα μετάπτωσης) πραγματοποιούνται στους [6,6]-διπλούς δεσμούς.

(ii) 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 δε συμβαίνει στην περίπτωση των 1,2-προσθηκών (Σχήμα 9α,β).<sup>49</sup>

Εξαίρεση αποτελεί η προσθήκη ογκωδών ομάδων όπου λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων ευνοείται ο σχηματισμός 1,4-προϊόντων προσθήκης με ταυτόχρονη εισαγωγή [5,6]-διπλών δεσμών (Σχήμα 9β):



**Σχήμα 9**: Πιθανά προϊόντα προσθήκης στο  $C_{60}$ : (α) προϊόν 1,2-προσθήκης, (β) προϊόν 1,4- προσθήκης

#### 1.4. Χημικές Αντιδράσεις του C<sub>60</sub>

#### Ι. Αντιδράσεις Κυκλοπροσθήκης

Οι αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης αποτελούν μία από τις πλέον χρησιμοποιούμενες μεθόδους χημικής τροποποίησης των φουλερενίων.<sup>50,51</sup> Οι κυκλοπροσθήκες στα φουλερένια λαμβάνουν χώρα αποκλειστικά στους [6,6]-διπλούς δεσμούς και το C<sub>60</sub> δρα σαν διενόφιλο, διπολαρόφιλο ή ενόφιλο αντιδραστήριο. Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες κατηγορίες αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης στο φουλερένιο που είναι οι [4+2] κυκλοπροσθήκες -όμοια με τις αντιδράσεις Diels-Alder και Hetero-Diels-Alder- όπου το C<sub>60</sub> δρα ως διενόφιλο, οι [3+2] κυκλοπροσθήκες με 1,3-δίπολα και οι θερμικές ή φωτοχημικές [2+2] κυκλοπροσθήκες. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και [2+1]<sup>52</sup> καθώς και [8+2]<sup>53</sup> κυκλοπροσθήκες.

• Η [4+2] προσθήκη ενός μεγάλου αριθμού συζυγιακών διενίων στο C<sub>60</sub> είναι μία από τις πιο συνήθεις αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης.<sup>51,54</sup> Σε μερικές περιπτώσεις, όπως στην [4+2] κυκλοπροσθήκη του C<sub>60</sub> με ανθρακένια<sup>55</sup> ή το κυκλοπενταδιένιο,<sup>55a,56</sup> ο σχηματισμός των προϊόντων είναι αντιστρεπτός. Σε άλλες περιπτώσεις τα προϊόντα που σχηματίζονται είναι πολύ σταθερά ώστε δεν ευνοείται η retro-Diels-Alder αντίδραση, όπως για παράδειγμα κατά την αντίδραση παραγώγων των *ο*-κινοδιμεθανίων με το C<sub>60</sub> οπότε και προκύπτει ένας αρωματικός δακτύλιος.

• Οι θερμικές [3+2] κυκλοπροσθήκες διαζω-ενώσεων (π.χ. διαζωαλκάνια, διαζωαμίδια και διαζωεστέρες) ή αζιδίων με το  $C_{60}$  οδηγεί στο σχηματισμό φουλεροπυραζολινών ή φουλεροτριαζολινών αντίστοιχα. Θερμόλυση αυτών των προϊόντων μετά την αποβολή  $N_2$  δίνει ως κινητικά προϊόντα τα αντίστοιχα ανοιχτά [5,6]-γεφυρωμένα μεθανο- ή ιμινοφουλερένια, διατηρώντας ανέπαφο το σύστημα 60-π ηλεκτρονίων του αρχικού  $C_{60}$ .<sup>57</sup>

11

Οι [2+2] κυκλοπροσθήκες του φουλερενίου με ακόρεστα υποστρώματα πραγματοποιούνται θερμικά ή φωτοχημικά. Η πρώτη [2+2] κυκλοπροσθήκη στο C<sub>60</sub> που έχει αναφερθεί είναι η θερμική κυκλοπροσθήκη του βενζυνίου.<sup>58</sup>

Επίσης, έχουν αναφερθεί [2+2] κυκλοπροσθήκες με κυκλικές<sup>59</sup> και άκυκλες<sup>60</sup> ενόνες. Ο μηχανισμός που έχει προταθεί, περιλαμβάνει την προσθήκη της τριπλά διεγερμένης κατάστασης της ενόνης στο C<sub>60</sub>, που οδηγεί στο σχηματισμό ενός 1,4-δίριζου ενδιαμέσου.<sup>60</sup>

#### **ΙΙ.** Αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης και προσθήκης μέσω Ριζών

Το C<sub>60</sub> ως ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο αντιδρά με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια καθώς επίσης και με ρίζες. Κατά το πρώτο στάδιο της προσθήκης του πυρηνόφιλου αντιδραστηρίου ή της ρίζας στο C<sub>60</sub> σχηματίζεται το ενδιάμεσο RC<sub>60</sub><sup>-</sup> ή RC<sub>60</sub>· αντίστοιχα. Η πυκνότητα φορτίου ή spin του ενδιαμέσου είναι μεγαλύτερη στη θέση 2 και μικρότερη στις θέσεις 4 και 11 (πυρηνόφιλη προσθήκη, RC<sub>60</sub><sup>-</sup>) ή στις θέσεις 4, 11, 6 και 9 (ριζική προσθήκη, RC<sub>60</sub>·) ( Σχήμα 10).<sup>39</sup> Για παράδειγμα η ρίζα *t*-BuC<sub>60</sub>· έχει συμμετρία C<sub>s</sub> και το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο απεντοπίζεται στους δύο γειτονικούς εξαμελείς δακτυλίους (Σχήμα 10 Σχήμα ). Έτσι προκύπτουν 1,2-, 1,4-, καθώς και 1,6- προϊόντα προσθήκης.



**Σχήμα 10**: Κατανομή (α) φορτίου και (β) spin στα ενδιάμεσα *t*-BuC<sub>60</sub> και *t*-BuC<sub>60</sub>.

Όταν οι αντιδράσεις προσθήκης ριζών στο  $C_{60}$  πραγματοποιούνται με περίσσεια των πρόδρομων ενώσεων, τότε έχουμε το σχηματισμό προϊόντων πολλαπλής προσθήκης. Προκειμένου να προσδιοριστεί η δομή των προϊόντων αυτών, πραγματοποιήθηκαν ESR μελέτες με τη χρήση επισημασμένων με <sup>13</sup>C σε βενζυλική θέση βενζυλικών ριζών, οι οποίες απέδειξαν το σχηματισμό αλλυλικών και κυκλοπενταδιένυλο ριζικών ενδιαμέσων.<sup>61</sup>

Τα ενδιάμεσα αυτά προκύπτουν από την προσθήκη τριών ή πέντε άλκυλο ριζών, σε τρείς ή πέντε γειτονικούς διπλούς δεσμούς στη δομική μονάδα του [5]ραδιαλενίου, αντίστοιχα (Σχήμα 11).



Σχήμα 11: Αλλυλική και κυκλοπενταδιενυλική ρίζα του  $C_{60}$ .

#### ΙΙΙ. Τοποχημεία Πολλαπλής Προσθήκης στο Φουλερένιο C<sub>60</sub>

Τα περισσότερα εξωεδρικά παράγωγα του C<sub>60</sub> που μπορούν να συντεθούν σε παρασκευαστική κλίμακα σχηματίζονται από μία ή περισσότερες 1,2-προσθήκες σε [6,6]διπλούς δεσμούς. Για τη συστηματική μελέτη της τοποχημείας αυτών των αντιδράσεων έχει αναπτυχθεί ένα απλό πρωτόκολλο για τον προσδιορισμό της θέσης των υποκαταστατών στο φουλερενικό σκελετό.<sup>62</sup> Οι σχετικές θέσεις (όπως ortho-, meta- ή para- στη χημεία του βενζολίου) μεταξύ πλευρικών ομάδων που καταλαμβάνουν [6,6]δεσμούς σε παράγωγα του C<sub>60</sub> ονομάζονται cis-n (n=1–3), e', e'', trans-n (n = 1–4) (Σχήμα 12).



**Σχήμα 12:** Προσδιορισμός των σχετικών θέσεων των [6,6]-δεσμών σε παράγωγα του  $C_{60}$ . Το Α δηλώνει τη θέση της πρώτης πλευρικής ομάδας.

Αυτή η ονοματολογία μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε παράγωγα του  $C_{60}$  με κατειλημμένους [6,6]-δεσμούς. Επειδή η τοποχημεία πολλαπλών [5,6]-προϊόντων προσθήκης στο  $C_{60}$  και πολλαπλών προϊόντων ανώτερων φουλερενίων έχει αρχίσει να αναπτύσσεται σημαντικά, έχει εισαχθεί ένας γενικότερος αλγόριθμος για τον προσδιορισμό των σχετικών θέσεων των πλευρικών ομάδων, ο οποίος μπορεί να εφαρμοστεί τόσο για τον προσδιορισμό των [5,6]- όσο και των [6,6]-θέσεων σε παράγωγα όλων των φουλερενίων και των παραγώγων τους.<sup>63</sup> Η αρίθμηση των ατόμων άνθρακα στο  $C_{60}$  παρουσιάζεται στο Σχήμα. Η αρίθμηση αυτή είναι απαραίτητη για τον ακριβή προσδιορισμό ενός μεγάλου πλήθους πιθανών τοποϊσομερών παραγώγων που προκύπτουν από την εξωεδρική χημική τροποποίηση του  $C_{60}$ .<sup>64</sup>



**Σχήμα 13:** (α) Διάγραμμα Schlegel για το  $C_{60}$  με αρίθμηση των ατόμων άνθρακα. (β) Σύστημα αρίθμησης στη χαμηλότερης ενέργειας δομή Kekulé του  $C_{60}$ . (γ) Τρισδιάστατη αναπαράσταση του συστήματος αρίθμησης του  $C_{60}$ .
## 2. Εισαγωγή στη Χημεία του Δεκαβολφραμικού Πολυοξο-ανιόντος $(W_{10}O_{32}^{-4})$

#### 2.1. Πολυοξομεταλλικά Σύμπλοκα

Τα πολυοξομεταλλικά σύμπλοκα (PolyOxoMetallates POM) αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό ατόμων οξυγόνου (ή και άτομα υδρογόνου κάποιες φορές) και μέταλλα με αριθμό οξείδωσης +4 έως +6. Τις περισσότερες φορές τα ανιόντα αυτά αποτελούνται από οκτάεδρα MO<sub>6</sub> (M = μέταλλο), ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις από πεντάεδρα MO<sub>5</sub> και τετράεδρα MO<sub>4</sub>. Τα οκτάεδρα MO<sub>6</sub> περιέχουν δύο τελικές οξο-ομάδες και τέσσερις γέφυρες οξυγόνου, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 14.<sup>65</sup> Τα οκτάεδρα κατά το σχηματισμό ενός πολυανιόντος, ενώνονται έχοντας κοινή μια κορυφή ή ακμή (ή σπανίως μια επιφάνεια), με σκοπό τη μείωση των ηλεκτροστατικών απώσεων στα μεγαλύτερα οκτάεδρα.



Σχήμα 14: Σύνδεση οκταεδρικών (α) ακμών και (β) κορυφών στα πολυοξομεταλλικά σύμπλοκα. Το οξυγόνο καταλαμβάνει τις ακμές του οκταέδρου ενώ το μέταλλο βρίσκεται στο κέντρο του οκταέδρου.

Υπάρχουν δύο τύποι πολυοξομεταλλικών ανιόντων ως προς τη χημική τους σύνθεση, τα ισοπολυανιόντα (isopoly anions) και τα ετεροπολυανιόντα (heteropoly anions). Αυτά τα ανιόντα μπορούν να αναπαρασταθούν με τους ακόλουθους γενικούς τύπους (όπου Μ=μέταλλο και X = ετεροάτομο):

$[M_{\mu}O_{\psi}]^{\rho}$	Ισοπολυανιόντα
$[X_{\chi}M_{\mu}O_{\psi}]^{\nu_{-}}(\chi\!\leq\!\!\mu),$	Ετεροπολυανιόντα

Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει σύμπλοκα τα οποία αποτελούνται μόνο από μεταβατικά μέταλλα και οξυγόνο, ενώ στη δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνονται δύο ή

περισσότερα είδη μετάλλων (ετεροάτομα). Τα πιο συνήθη άτομα μετάλλων είναι το μολυβδαίνιο (Mo) και το βολφράμιο (W) και λιγότερο συχνά το βανάδιο (V) και το νιόβιο (Nb) ή μίγματα αυτών των στοιχείων, στην υψηλότερη οξειδωτική τους κατάσταση  $(d^0, d^0)$  $d^{1}$ ).<sup>65</sup> Σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα (π.χ.  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $B^{3+}$  κ.α.) μπορούν να εγκλωβιστούν σε ετεροπολυανιόντα και να λειτουργήσουν ως ετεροάτομα. Τα μέταλλα Mo(IV) και W(VI) αποτελούν τα ιδανικότερα μέταλλα στα πολυοξομεταλλικά σύμπλοκα λόγω i) του συνδυασμού ιοντικής ακτίνας και φορτίου και ii) της δυνατότητας των κενών d τροχιακών να σχηματίζουν π-δεσμούς μετάλλου-οξυγόνου. Παραδείγματα της πρώτης κατηγορίας (Ισοπολυανιόντα) για το μολυβδαίνιο αποτελούν το επταμολυβδαινικό  $Mo_7O_{24}^{6-}$  και το οκταμολυβδαινικό  $Mo_8O_{26}^{4-,66}$ , και για το βολφράμιο τα δωδεκαβολφραμικά  $^{67}$   $W_{12}O_{40}$   $^{8-}$  και  $H_2W_{12}O_{40}$   $^{6-68}$  και το δεκαβολφραμικό  $W_{10}O_{32}$   $^{4-69,70}$ Παραδείγματα της δεύτερης κατηγορίας (Ετεροπολυανιόντα) αποτελούν τα σύμπλοκα του βολφραμίου με ετεροάτομο το φώσφορο,<sup>71</sup> όπως το  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ,  $PW_9O_{34}^{8-}$ ,  $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$  ή το πυρίτιο,  $^{68a}$  όπως το SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup>. Άλλα παραδείγματα είναι τα σύμπλοκα του μολυβδαινίου με ετεροάτομα το Mn, το I και το Ru όπως τα  $MnMo_9O_{32}^{6-}$ ,  $IMo_6O_{24}^{5-}$  και  $PRuMo_{11}O_{39}^{4-}$ αντίστοιγα.

## Δομή και Δραστικότητα του Δεκαβολφραμικού Ανιόντος W<sub>10</sub>O<sub>32</sub><sup>4-</sup>

Μεταξύ των πολυοξομεταλλικών συμπλόκων το δεκαβολφραμικό  $W_{10}O_{32}^{4-}$ βρέθηκε να έχει σημαντικές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες κυρίως σε αντιδράσεις οξείδωσης οργανικών μορίων με μοριακό οξυγόνο. Το σύμπλοκο αυτό αποτελείται από 10 άτομα βολφραμίου και 32 άτομα οξυγόνου, διαθέτει συμμετρία  $D_{4h}$  και συνολικό φορτίο -4, έχοντας ως αντισταθμιστικό κατιόν το n-τετραβουτυλοαμμώνιο ή το K<sup>+</sup> (Σχήμα 15).



Σχήμα 15: Δομή του  $W_{10}O_{32}^{4-}$ .

Κατά τη φωτοχημική αντίδραση, το σύμπλοκο του βολφραμίου ( $W_{10}O_{32}^{4-}$ ) διεγείρεται ηλεκτρονιακά στην πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Σε αυτήν την κατάσταση, ένα ηλεκτρόνιο από το 2p τροχιακό του οξυγόνου του συμπλόκου μεταβαίνει στο κενό τροχιακό 5d του βολφραμίου, αφήνοντας έτσι μια ηλεκτρονιακή «οπή» στο άτομο του οξυγόνου (ligand-to-metal charge transfer, LMCT). Επειδή ο χρόνος ζωής της κατάστασης αυτής είναι αρκετά μικρός (~30 ps), έχει προταθεί ότι μετατρέπεται σε ένα πιο σταθερό ενδιάμεσο με χρόνο ζωής πάνω από 15 ns, το οποίο συμβολίζεται ως wO. Το ενδιάμεσο αυτό είναι υπεύθυνο για την οξείδωση οργανικών υποστρωμάτων SH<sub>2</sub>, σχηματίζοντας την ανηγμένη μορφή  $W_{10}O_{32}^{5-}$  και τα προϊόντα οξείδωσης [SH<sub>2</sub>]<sub>ox</sub>.



Σχήμα 16: Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού των διεγερμένων καταστάσεων του W<sub>10</sub>O<sub>32</sub><sup>4-</sup>.

Η δομή του ενδιαμέσου wO, στην οποία μεταβαίνει το σύμπλοκο μετά τη φωτοδιέγερση του, δεν αποσβένεται από μοριακό οξυγόνο. Αυτό το αποτέλεσμα αποδεικνύει ότι το σύμπλοκο δεν παράγει οξυγόνο απλής κατάστασης ( $^{1}O_{2}$ ). Σε αντίθεση με το wO, το ενδιάμεσο W<sub>10</sub>O<sub>32</sub><sup>5-</sup>, που δημιουργείται από μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το οργανικό υπόστρωμα στο οξυγόνο του διεγερμένου συμπλόκου wO, αποσβένεται με την παρουσία οξυγόνου στο διάλυμα.<sup>72–74</sup> Η ύπαρξη της διεγερμένης αυτής κατάστασης (wO) επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού. Από το φάσμα υπεριώδους-ορατού παρατηρήθηκε ότι το wO δεν είναι το ενδιάμεσο που προκύπτει από την αναγωγή του βολφραμίου. Το ενδιάμεσο αυτό πιστεύεται ότι προέρχεται από τον απεντοπισμό του διεγερμένου συμπλόκου moλογισμούς που πραγματοποιήθηκαν παρατηρήθηκε ότι η μορφή του διεγερμένου συμπλόκου που αντίδρά με τα οργανικά υποστρώματα (wO), δίδει μία απορρόφηση στα 780 nm, σε αντίθεση με την ανηγμένη μορφή W<sub>10</sub>O<sub>32</sub><sup>5-</sup> η οποία απορροφάει στα 390–420 nm και στα 780 nm.

## 2.2. Αντιδράσεις με Καταλύτη το Δεκαβολφραμικό Ανιόν $W_{10}O_{32}^{4-}$

Στο παρελθόν έχει μελετηθεί ένας μεγάλος αριθμός αντιδράσεων του  $W_{10}O_{32}^{4-}$  με οργανικά υποστρώματα σε αερόβιες και μη συνθήκες.<sup>70</sup> Η οξείδωση οργανικών ενώσεων όπως αλκάνια,<sup>75-82</sup> αλκένια<sup>83-85</sup> και αλκοόλες.<sup>86-94</sup> είναι μία από τις πρώτες και περισσότερο μελετημένες αντιδράσεις καταλυόμενες από το  $W_{10}O_{32}^{4-}$ . Επίσης έχει μελετηθεί και η οξείδωση άλκυλο υποκατεστημένων βενζολίων.<sup>95</sup> Μέσα από μηχανιστικές μελέτες έχει αποδειχθεί ότι το ενδιάμεσο wO αντιδρά με τα αλκάνια,<sup>80,85,96</sup> αλκένια<sup>83,97</sup> ή αλκοόλες<sup>74,86-88,98,99</sup> μέσω μηχανισμού απόσπασης ατόμου υδρογόνου (Hydrogen Atom Transfer HAT).<sup>100-104</sup> Σε περιπτώσεις όπου υπάρχουν υποστρώματα που οξειδώνονται όπως αμίνες, αρωματικοί υδρογονάνθρακες και αλκένια, μπορεί να συνυπάρχει ή ακόμη και να είναι ο κύριος μηχανισμός αντίδρασης , ένας μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίου (Electron Transfer, ET).<sup>85,100,104</sup>

Ενώ οι αντιδράσεις με καταλύτη το δεκαβολφραμικό σύμπλοκο υπό αερόβιες συνθήκες έχουν μελετηθεί εκτενώς, η δραστικότητα του  $W_{10}O_{32}^{4-}$  υπό αναερόβιες συνθήκες έχει μελετηθεί πολύ λιγότερο. Τα τελευταία χρόνια το  $W_{10}O_{32}^{4-}$  έχει προσελκύσει σημαντικά το ερευνητικό ενδιαφέρον ως καταλύτης στην οργανική συνθετική χημεία. Η ενεργοποίηση του δεσμού C–H σε αλκάνια και αργότερα σε τολουόλια, ανισόλες αλδεΰδες και αμίδια αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτού του είδους αντιδράσεων.<sup>105,106,107,108,109,110</sup>

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## 1.1 Προσθήκες Ριζών στο $C_{60}$ με Φωτοκαταλύτη το Δεκαβολφραμικό Ανιόν $W_{10}O_{32}^{4-}$

#### Γενικά

Οι αντιδράσεις ελευθέρων ριζών ανήκουν στις πρώτες μελέτες αντιδράσεων χημικής τροποποίησης του  $C_{60}$  που ερευνήθηκαν.<sup>111</sup> Η προσθήκη ελευθέρων ριζών στο  $C_{60}$  οδηγεί συνήθως στο σχηματισμό προϊόντων πολλαπλής προσθήκης τα οποία πολύ δύσκολα διαχωρίζονται,<sup>112,113</sup> με τα προϊόντα απλής προσθήκης να ανιχνεύονται μόνο με φασματομετρικές αναλύσεις ή μελέτες ESR (Electron Spin Resonance) στα αρχικά στάδια των ριζικών αντιδράσεων.<sup>113,114</sup>

Οι αντιδράσεις ελευθέρων ριζών με φωτοκαταλύτη το  $(n-\text{Bu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ (tetrabutylammonium decatungstate, TBADT) έχουν μελετηθεί σε σημαντικό βαθμό και βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην οργανική σύνθεση,<sup>70</sup> όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Ωστόσο, δεν είχε υπάρξει κάποια μελέτη στο παρελθόν που να αφορά στην αποτελεσματική παραγωγή *i*) καρβίνυλο ριζών από υποκατεστημένα τολουόλια και ανισόλες, ή *ii*) στην παραγωγή άκυλο ριζών και α-υδρόξυ άλκυλο ριζών από αλδεΰδες και αλκοόλες αντίστοιχα με τη χρήση του φωτοκαταλύτη TBADT και στη συνέχεια την παγίδευση των ριζών αυτών από το C<sub>60</sub>.

Στις έρευνες που προηγήθηκαν της παρούσας διατριβής στο εργαστήριό μας, μελετήθηκαν για πρώτη φορά οι αντιδράσεις προσθήκης μέσω ελευθέρων ριζών στο φουλερένιο C<sub>60</sub> με καταλύτη το TBADT και διαφορετικά είδη οργανικών υποστρωμάτων τα οποία αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω.

19

## Ι. Αντιδράσεις Ελευθέρων Ριζών του C<sub>60</sub> με Υποκατεστημένα Τολουόλια και Ανισόλες

Στις προηγούμενες έρευνες έχει μελετηθεί εκτενώς η αντίδραση του C<sub>60</sub> με *p*υποκατεστημένα τολουόλια και καταλύτη το TBADT. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 17, τα κύρια προϊόντα από αυτήν την αντίδραση ήταν τα αντίστοιχα μονοϋποκατεστημένα 1άρυλο 1,2-διϋδρο[60]φουλερένια.<sup>107</sup>



όπου X = H,  $CH_3$ , Br,  $COOCH_3$ ,  $NO_2$ 

Σχήμα 17: Φωτοχημική αντίδραση του  $C_{60}$  με *p*-υποκατεστημένα τολουόλια και καταλύτη το  $(n-Bu_4N)_4W_{10}O_{32}$ .

Οι αντιδράσεις του φουλερενίου  $C_{60}$  με *p*-υποκατεστημένες ανισόλες μελετήθηκαν επίσης,<sup>107</sup> και η γενική αντίδραση παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα 18:



όπου X = H, OCH<sub>3</sub>, Br, NO<sub>2</sub>

**Σχήμα 18**: Φωτοχημική αντίδραση του  $C_{60}$  με *p*-υποκατεστημένες ανισόλες και καταλύτη το (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>.

## **ΙΙ.** Αντιδράσεις του C<sub>60</sub> με Αιθέρες

Η χημική τροποποίηση των αιθέρων μέσω ριζικών αντιδράσεων απόσπασης ενός α-αιθερικού υδρογόνου και εν συνεχεία η προσθήκη τους στο  $C_{60}$  έχει επίσης μελετηθεί για μια σειρά αιθέρων και θειοαιθέρων (Σχήμα 19) καθώς επίσης και για αιθέρες στέμματα (Σχήμα 20) με τη μεσολάβηση του TBADT.<sup>120</sup>



**Σχήμα 19:** Φωτοχημική αντίδραση του  $C_{60}$  με αιθέρες.



Σχήμα 20: TBADT-καταλυόμενες αντιδράσεις του C<sub>60</sub> με αιθέρες στέμματα

#### **ΙΙΙ.** Παραγοντοποίηση του C<sub>60</sub> με Αλκοόλες

Η παραγοντοποίηση του  $C_{60}$  με α-υδρόξυ άλκυλο ρίζες έχει επίσης μελετηθεί. Οι ρίζες αυτές σχηματίζονται από την ενεργοποίηση του α-δεσμού C–H σε βενζυλικές ή άλκυλο αλκοόλες (Σχήμα 21).<sup>121</sup>



Σχήμα 21: Φωτοχημική αντίδραση του  $C_{60}$  με αλκοόλες.

## IV. Αντιδράσεις Ακυλίωσης του C<sub>60</sub> με Αλδεΰδες

Οι αντιδράσεις ελευθέρων ριζών<sup>115</sup> και ειδικότερα η χρήση άκυλο ριζών ως μέσο για τη δημιουργία δεσμών άνθρακα-άνθρακα αποτελεί μία από τις σημαντικότερες προόδους της σύγχρονης συνθετικής οργανικής χημείας.

Πρόσφατα,<sup>109</sup> για πρώτη φορά παρουσιάστηκε η παραγωγή άκυλο ριζών από αλδεΰδες, με χρήση του δεκαβολφραμικού συμπλόκου (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub> για την επιλεκτική αντίδραση μόνο-ακυλίωσης του C<sub>60</sub>. Σημειώνεται δε ότι η καρβονυλομάδα σε αυτά τα φουλερενικά παράγωγα αποτελεί ένα σημαντικό κέντρο αντίδρασης για περαιτέρω χημική τροποποίηση του C<sub>60</sub>.



Σχήμα 22: Φωτοχημική αντίδραση ακυλίωσης του C<sub>60</sub> με αλδεΰδες.

Για την περαιτέρω διερεύνηση του μηχανισμού της παραπάνω αντίδρασης, μετρήθηκε το ενδομοριακό πρωτοταγές ισοτοπικό φαινόμενο κατά την αντίδραση του  $C_{60}$  με την τερεφθαλαλδεΰδη- $d_1$  και βρέθηκε να είναι ίσο με  $k_{\rm H}/k_{\rm D} = 2.00 \pm 0.08$ .



Terephthalaldehyde-d1

Σχήμα 23: Τερεφθαλαλδεΰδη-d<sub>1</sub>.

Η τιμή του παραπάνω ενδομοριακού ισοτοπικού φαινομένου  $(k_{\rm H}/k_{\rm D} = 2.00 \pm 0.08)$ υποδεικνύει ότι η σχάση του δεσμού C-H(D) που λαμβάνει χώρα στη μεταβατική κατάσταση του σταδίου σχηματισμού της άκυλο ρίζας, είναι το αργό -και άρα καθορίζον για την ταχύτητα- στάδιο. Το μέγεθος του ενδομοριακού πρωτοταγούς ισοτοπικού φαινομένου το οποίο μετρήθηκε στην παρούσα εργασία εμπίπτει στην περιοχή των τιμών  $(k_{\rm H}/k_{\rm D} \approx 2-3)$  που έχουν μετρηθεί στο παρελθόν σε πολλές περιπτώσεις οργανικών αντιδράσεων.<sup>116</sup>

Με βάση τα παραπάνω, ο γενικός μηχανισμός που προτάθηκε για τις αντιδράσεις προσθήκης των προαναφερθέντων οργανικών υποστρωμάτων στο  $C_{60}$  με καταλύτη το  $(n-Bu_4N)_4W_{10}O_{32}$  παρουσιάζεται στο Σχήμα 24:



**Σχήμα 24**: Ο γενικός προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης προσθήκης οργανικών υποστρωμάτων στο  $C_{60}$  με καταλύτη το  $(n-Bu_4N)_4W_{10}O_{32}$ 

# 1.2 Μελέτες Νέων Παραγοντοποιήσεων του C<sub>60</sub> με τις Φθαλικές Αλδεΰδες ο-Φθαλαλδεΰδη και Ισοφθαλαλδεΰδη

Ως συνέχεια της έρευνας πάνω στις αρωματικές αλδεΰδες και συγκεκριμένα στην προσθήκη της τερεφθαλδεΰδης στο φουλερένιο C<sub>60</sub>, θεωρήθηκε σημαντική η ολοκλήρωση της έρευνας αυτής και στις υπόλοιπες ισομερείς αρωματικές διαλδεΰδες. Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκαν μελέτες στις αντιδράσεις προσθήκης μέσω ελευθέρων ριζών στο φουλερένιο C<sub>60</sub> των αντίστοιχων δύο ισομερών φθαλικών αλδεϋδών ορθο-φθαλαλδεΰδη (Σχήμα 25).



Σχήμα 25: a) ορθο-φθαλαλδεΰδη (1) και b) ισο-φθαλαλδεΰδη (2)

#### 1.2.1. Προσθήκη της ο-Φθαλαλδεΰδης στο $C_{60}$

Στο πρώτο μέρος της παρούσας μελέτης, διερευνήθηκε η αντίδραση του C<sub>60</sub> με την *ο*φθαλαλδεΰδη (**1**) παρουσία του (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιήθηκε ακτινοβολώντας ένα διάλυμα του C<sub>60</sub> με 100 ισοδύναμα της *ο*-φθαλαλδεΰδης και 0.2 ισοδύναμα του (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub> σε ένα μίγμα C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl/CH<sub>3</sub>CN (85:15) σε θερμοκρασία 0-5 °C. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχθηκε με υγρή χρωματοχραφία HPLC με στήλη αντίστροφης φάσης (reverse phase column). Η ακριβής πειραματική διαδικασία και συνθήκες που ακολουθήθηκαν παρουσιάζονται αναλυτικότερα στο Πειραματικό Μέρος.

Στις παραπάνω συνθήκες, το προϊόν της αντίδρασης της ο-φθαλαλδεΰδης (1) με το C<sub>60</sub> παρατηρήθηκε ότι σχηματίζεται στα πρώτα 2-3 min της αντίδρασης. Αξίζει να σημειωθεί ότι ακτινοβόληση για επιπλέον χρόνο (5 min ή περισσότερο) οδήγησε σε δραματική μείωση της κορυφής στο HPLC που αντιστοιχεί στο κύριο προϊόν και την εμφάνιση αρκετών άλλων μη ταυτοποιήσιμων και απομονώσιμων κορυφών. Το γεγονός αυτό δεν επέτρεψε την περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης (20%).

Το προϊόν της αντίδρασης απομονώθηκε έπειτα από φυγοκεντρήσεις με ακετονιτρίλιο (CH<sub>3</sub>CN), καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub>) και στη συνέχεια απομόνωση με υγρή ημιπαρασκευαστική χρωματογραφία HPLC με κολώνα αντίστροφης φάσης. Το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του προϊόντος και η αναμενόμενη δομή **3** παρουσιάζονται στο Σχήμα 26:



**Σχήμα 26**: Το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR σε CDCl<sub>3</sub> του προϊόντος της αντίδρασης της ο-φθαλαλδεΰδης (1) με το C<sub>60</sub> και η αναμενόμενη δομή (3).

Το αναμενόμενο προϊόν **3** θα ήταν αυτό που προέρχεται από την προσθήκη της μίας εκ των δύο άκυλο ρίζας στο C<sub>60</sub>, αφήνοντας ελεύθερη την άλλη αλδεϋδομάδα, όπως στην αντίστοιχη περίπτωση της προσθήκης του πάρα- ισομερούς τερεφθαλδεΰδης. Ωστόσο, παρατηρώντας το παραπάνω <sup>1</sup>H-NMR φάσμα στο Σχήμα 26, εντύπωση προκαλούν δύο χαρακτηριστικά: *i*) η παντελής απουσία της αναμενόμενης χημικής απορρόφησης του αλδεϋδικού πρωτονίου και *ii*) η παρουσία της επιπλέον χημικής απορρόφησης (δ~7.15 ppm) η οποία δεν αντιστοιχεί σε κάποιο από τα πρωτόνια της αναμενόμενης δομής **3**. Αυτή η ασυμβατότητα μεταξύ αναμενόμενης δομής και φάσματος αποτέλεσε ισχυρή ένδειξη ότι το συγκεκριμένο προϊόν έχει διαφορετική δομή από την αναμενόμενη και θα χρειάζονταν περαιτέρω μελέτη για να προσδιοριστεί η ακριβής δομή του.

Μετά από βιβλιογραφική έρευνα που αφορούσε τις αντιδράσεις της ο-φθαλαλδεΰδης (1), βρέθηκε ότι στην ατμόσφαιρα, υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και παρουσία ριζών ΌΗ, η ο-φθαλαλδεΰδη (1) υφίσταται απόσπαση ατόμου υδρογόνου HAT (Hydrogen Atom Transfer) από την καρβονυλομάδα σχηματίζοντας μια άκυλο-ρίζα. Ανάμεσα στα πιθανά μονοπάτια που μπορεί να ακολουθήσει,<sup>123</sup> είναι και η ταχύτατη ενδομοριακή κυκλοποίηση προς το σχηματισμό της δευτεροταγούς ρίζας του φθαλιδίου (Σχήμα 27):



**Σχήμα 27**: Η πορεία της φωτόλυσης της ο-φθαλαλδεΰδης (1) και η ενδομοριακή κυκλοποίησή της προς τη δημιουργία τη ρίζας του φθαλιδίου (**eq. 1**)

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η πορεία που μπορεί να ακολουθήσει η ενδιάμεση άκυλορίζα της ο-φθαλαλδεΰδης (1) καταλήγοντας στη ρίζα του φθαλιδίου (eq. 1, Σχήμα 27) και στη συνέχεια η γρήγορη παγίδευσή της από το C<sub>60</sub> θα οδηγούσε στο προϊόν προσθήκης 1a, η δομή του οποίου φαίνεται στο Σχήμα 28.

Αρχικά, ο φωτοκαταλύτης TBADT αποσπά ένα άτομο υδρογόνου (HAT) από την ορθοφθαλαλδεΰδη (1) δημιουργώντας την άκυλο ρίζα. Τότε λαμβάνει χώρα μια ταχύτατη ενδομοριακή κυκλοποίηση προς τη ρίζα του φθαλιδίου, με σταθερά ταχύτητας πιθανότατα μεγαλύτερη από εκείνη της άμεσης δέσμευσης της άκυλο-ρίζας από το  $C_{60}$ . Στη συνέχεια, μόλις σχηματιστεί η ρίζα του φθαλιδίου δεσμεύεται από το φουλερένιο  $C_{60}$  με αποτέλεσμα το σχηματιστεί η ρίζα του φθαλιδίου δεσμεύεται από το φουλερένιο  $C_{60}$  με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός προϊόντος με τη δομή **1a** (Σχήμα 28), δηλαδή μία συμπυκνωμένη με αρωματικό δακτύλιο λακτόνη στην οποία *i*) απουσιάζει το αλδεϋδικό πρωτόνιο και *ii*) υπάρχει ένα πρωτόνιο πάνω στον πενταμελή λακτονικό δακτύλιο που αντιστοιχεί στη χημική μετατόπιση δ~7.15 ppm στο φάσμα <sup>1</sup>H-NMR (Σχήμα 28). Στο παράγωγο **1a** εξηγούνται πλήρως όλες οι απορροφήσεις και χημικές μετατοπίσεις των αντίστοιχων πρωτονίων του μορίου.



Σχήμα 28: Η προτεινόμενη δομή του προϊόντος 1a από την αντίδραση προσθήκης της οφθαλαλδεΰδης (1) στο φουλερένιο  $C_{60}$ .

Τα επιπλέον φασματοσκοπικά δεδομένα από μελέτες <sup>13</sup>C-NMR, HSQC και HMBC καθώς επίσης τα αποτελέσματα από φασματομετρία μάζας MALDI-MS (Παράρτημα) συμφωνούν απόλυτα με τη συγκεκριμένη δομή.

Για την περαιτέρω διευκρίνιση του μηχανισμού προσθήκης και το ρόλο του φωτοκαταλύτη, η αντίδραση επαναλήφθηκε υπό ακριβώς τις ίδιες συνθήκες παρουσία 1% D<sub>2</sub>O. Τυχόν ενσωμάτωση του δευτερίου στο φουλερενικό δίκτυο θα ήταν ισχυρή ένδειξη δημιουργίας, κατά το στάδιο της προσθήκης, ενός ανιοντικού φουλερενικού ενδιαμέσου  $C_{60}^{-}$ . Πράγματι, οι ολοκληρώσεις των κορυφών στο φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του προϊόντος (Σχήμα 29) έδειξαν 20-30% ενσωμάτωση δευτερίου στο φουλερενικό φλοιό, επιβεβαιώνοντας και σε αυτήν την περίπτωση τον προηγουμένως προταθέντα γενικό μηχανισμό. Με βάση λοιπόν τα παραπάνω αποτελέσματα, ο μηχανισμός που προτείνεται για την αντίδραση της προσθήκης της ο-φθαλαλδεΰδης (1) στο  $C_{60}$  με καταλύτη το TBADT παρουσιάζεται στο Σχήμα 30.



φθαλαλδεύδης με το  $C_{60}$ παρουσία 1%  $D_2O$ 



**Σχήμα 30**: Ο προτεινόμενος μηχανισμός της φωτοκαταλυόμενης με TBADT προσθήκης μέσω ριζών της ο-φθαλαλδεΰδης (1) στο  $C_{60}$  προς το σχηματισμό της λακτόνης 1a.

Τα αρχικά στάδια της αντίδρασης περιλαμβάνουν την ταυτόχρονη φωτοχημική διέγερση του (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub> και του C<sub>60</sub>. Η υψηλότερης ενέργειας απλή διεγερμένη κατάσταση του  $C_{60}$  ( ${}^{1}C_{60}^{*}$ ) μεταπίπτει μέσω διασυστημικής διασταύρωσης (Intersystem Crossing, ISC) στην ενεργειακά χαμηλότερη και άρα πιο σταθερή τριπλή διεγερμένη κατάσταση με μεγαλύτερο χρόνο ζωής ( ${}^{3}C_{60}^{*}$ ). $^{117,118}$  Παράλληλα, η ακτινοβόληση του δεκαβολφραμικού ανιόντος  $W_{10}O_{32}^{4-}$  οδηγεί σε μία ενδιάμεση διεγερμένη κατάσταση λόγω μεταφοράς φορτίου (charge-transfer excited state)  $W_{10}O_{32}^{4-*}$  με αρκετά μικρό χρόνο ζωής (~30 ps), η οποία μεταπίπτει σε μία άλλη ενδιάμεση κατάσταση (wO) με μεγαλύτερο χρόνο ζωής (της τάξεως των ns).<sup>99</sup> Το ενδιάμεσο αυτό αντιδρά με την αλδεΰδη 1 αποδίδοντας την αντίστοιχη οργανική ρίζα και την ανηγμένη μορφή του συμπλόκου  $(W_{10}O_{32}^{5-})$ . Αυτή η οργανική ρίζα υφίσταται μια ταχύτατη ενδομοριακή κυκλοποίηση προς την αντίστοιχη ρίζα του φθαλιδίου (eq. 1, Σχήμα 27). Η ανηγμένη μορφή ( $W_{10}O_{32}^{5-}$ ) οξειδώνεται από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση του  $C_{60}$  ( ${}^{3}C_{60}^{*}$ ) καταλήγοντας στην αρχική κατάσταση  $(W_{10}O_{32}^{4})$ , αποδίδοντας ταυτόχρονα το ριζικό ανιόν του φουλερενίου  $(C_{60}$ ). Τέλος, η σύζευξη του  $C_{60}$  με την οργανική ρίζα του φθαλιδίου ακολουθούμενη από πρωτονίωση ή δευτερίωση του προκύπτοντος παραγοντοποιημένου ανιόντος (RC<sub>60</sub>) οδηγεί στο σχηματισμό του τελικού προϊόντος  $RC_{60}H(D)$ . Στην περίπτωση προσθήκης  $D_2O$ στο μίγμα της αντίδρασης, το προαναφερθέν παραγοντοποιημένο ανιόν του φουλερενίου δεσμεύει το δευτέριο στο φλοιό του, όπως έδειξε το αντίστοιχο πείραμα.

### 1.2.2. Σύνθεση της ο-Φθαλαλδεΰδης-d1

Για την περαιτέρω διερεύνηση της αντίδρασης της προσθήκης της ο-φθαλαλδεΰδης στο C<sub>60</sub> έγινε η προσπάθεια σύνθεσης της *ο*-φθαλαλδεΰδης-d<sub>1</sub> (**1-d**<sub>1</sub>) για τη μελέτη του ενδομοριακού πρωτοταγούς ισοτοπικού φαινομένου. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η αναγωγή της λακτόνης φθαλιδίου (**4**) με LiAlD<sub>4</sub> προς τη δημιουργία της αντίστοιχης διόλης 1,2-βενζοδιμεθανόλης-d<sub>2</sub> (**5-d**<sub>2</sub>). Η αντίδραση παρουσιάζεται στο Σχήμα 31, ενώ το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα της ανακρυσταλλωμένης διόλης στο Σχήμα 32:



Σχήμα 31: Η αντίδραση αναγωγής του φθαλιδίου 4 με LiAlD<sub>4</sub> προς τη διόλη 5-d<sub>2</sub>.



Σχήμα 32: <sup>1</sup>H-NMR φάσμα σε CDCl<sub>3</sub> της ένωσης 5-d<sub>2</sub>.

Στη συνέχεια, ένα μέρος του προϊόντος **5-d**<sub>2</sub> που απομονώθηκε από την παραπάνω αντίδραση κατεργάστηκε με Pyridinium Chlorochromate (PCC) σε περίσσεια με σκοπό την οξείδωσή του προς το σχηματισμό της ο-φθαλαλαδεΰδης-d<sub>1</sub>.

Η αναλυτική πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται στο πειραματικό μέρος. Η αντίδραση της οξείδωσης με PCC ελεγχόταν με χρωματογραφία λεπτής στιβάδος και παράλληλα με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR. Αρχικά, παρατηρήθηκε η γρήγορη κατανάλωση του αντιδρώντος και ο σχηματισμός μιας ενδιάμεσης -όπως αποδείχθηκε- ένωσης (η αλδόλη 6, Σχήμα 33). Σε πρώτο στάδιο, η ενδιάμεση ένωση 6 άρχισε να μετατρέπεται στο μεγαλύτερο ποσοστό της στα δευτεριωμένα και μη φθαλίδια 4 και σε ένα πολύ μικρό ποσοστό στην επιθυμητή ο-φθαλαλδεύδη-d<sub>1</sub> (1-d<sub>1</sub>). Με την πάροδο του χρόνου μάλιστα, η μετατροπή αυτή ήταν σχεδόν αποκλειστικά σε φθαλίδιο. Μετά το πέρας της αντίδρασης, η απόδοση της αντίδρασης σε ο-φθαλαλδεΰδη ήταν αμελητέα σε σχέση με την απόδοση του φθαλιδίου (~80%).



Σχήμα 33: Η αντίδραση οξείδωσης της 5-d<sub>2</sub> με PCC.

Μετά από βιβλιογραφική έρευνα με στόχο την εύρεση μιας διαφορετικής μεθόδου παρασκευής της ο-φθαλαλδεΰδης-d<sub>1</sub> (**1-d**<sub>1</sub>), βρέθηκε ένα διαφορετικό πρωτόκολλο οξείδωσης αλκοολών προς αλδεΰδες.<sup>124</sup> Στη μέθοδο αυτήν χρησιμοποιείται ένα σύμπλοκο του Cerium (IV), το DinitratoCerium Chromate Dihydrate (DCCD) [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] CrO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Σε μία μάλιστα από τις περιπτώσεις οξειδώνει τη διόλη 1,2-βενζοδιμεθανόλη σε ο-φθαλαλδεΰδη σε πολύ ικανοποιητική απόδοση, δίδοντας ως δευτερεύον προϊόν και σε μικρή απόδοση το φθαλίδιο.<sup>124</sup>

Αρχικά παρασκευάστηκε το σύμπλοκο [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] CrO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O σύμφωνα με το πρωτόκολλο που περιγράφεται στο πειραματικό μέρος. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η αντίδραση οξείδωσης της διόλης **5-d**<sub>2</sub> προς την ο-φθαλαλδεΰδη-d<sub>1</sub> με προσθήκη του DCCD σε περίσσεια. Η πορεία της αντίδρασης ελεγχόταν με χρωματογραφία λεπτής στιβάδος TLC και φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR. Όπως και στην αντίδραση οξείδωσης της διόλης **5-d**<sub>2</sub>

με το PCC (Σχήμα 33), από τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης η αρχική διόλη 5-d<sub>2</sub> μετατράπηκε σχεδόν ποσοτικά στην ενδιάμεση αλδόλη 6. Η αλδόλη 6 σταδιακά μετατρεπόταν σε ο-φθαλαλδεΰδη και σε φθαλίδιο. Καθώς μειωνόταν η συγκέντρωση του DCCD, όπως και στην περίπτωση της οξείδωσης με το PCC, η ενδιάμεση αλδόλη μετατρεπόταν σε ολοένα και αυξανόμενο ποσοστό σε φθαλίδιο 4, ενώ παράλληλα ένα ολοένα και μικρότερο ποσοστό μετατρεπόταν σε ο-φθαλαλδεΰδη. Συμπερασματικά, η απόδοση της αντίδρασης με DCCD σε ο-φθαλαλδεΰδη-d<sub>1</sub> (1-d<sub>1</sub>) (~15%), αν και μεγαλύτερη από εκείνην της αντίδρασης με το PCC, δεν ήταν επαρκής έτσι ώστε να δώσει ικανοποιητική ποσότητα 1-d<sub>1</sub> για την επόμενη αντίδραση με το C<sub>60</sub> για τον υπολογισμό του ενδομοριακού πρωτοταγούς ισοτοπικού φαινομένου. Το μίγμα της αντίδρασης υπέστη καθαρισμό και διαχωρισμό μέσω χρωματογραφίας στήλης (SiO<sub>2</sub>). Τα προϊόντα της αντίδρασης απομονώθηκαν και το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα της καθαρής ο-φθαλαλδεΰδης-d<sub>1</sub> (1-d<sub>1</sub>) καθώς και του μίγματος φθαλιδίου 4-d<sub>0</sub>/d<sub>1</sub>/d<sub>2</sub> παρουσιάζονται στα Σχήματα 34 και 35 αντίστοιχα:



Σχήμα 34: Το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα σε CDCl<sub>3</sub> της ο-φθαλαλδεΰδης-d<sub>1</sub> (1-d<sub>1</sub>).

Όσον αφορά στο σχηματισμό του φθαλιδίου  $4-d_0/d_1/d_2$ , από τα <sup>1</sup>H-NMR φάσματα που προέκυψαν κατά τον έλεγχο της πορείας της αντίδρασης και από το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα του απομονωμένου προϊόντος (Σχήμα 35), εξήχθησαν ενδιαφέροντα συμπεράσματα ως προς το μηχανισμό της οξείδωσης της 1,2-βενζοδιμεθανόλης-d<sub>2</sub> (**5-d**<sub>2</sub>).



Σχήμα 35: Το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα σε CDCl<sub>3</sub> του μίγματος φθαλιδίων  $4-d_0/d_1/d_2$  από την οξείδωση της  $5-d_2$  με το DCCD.

Στο φάσμα του Σχήματος 35, η ένταση της ολοκλήρωσης της χημικής απορρόφησης (δ~5.29 ppm) υποδεικνύει την ύπαρξη ενός αρκετά μεγάλου πρωτοταγούς ενδομοριακού ισοτοπικού φαινομένου κατά τη σχάση του δεσμού C-H(D) στην πρώτη οξείδωση της **5-d**<sub>2</sub> προς την αλδόλη **6**. Σύμφωνα με υπολογισμούς, το ισοτοπικό φαινόμενο δευτερίου κατά την αντίδραση οξείδωσης της **5-d**<sub>2</sub> βρέθηκε να είναι, κατά προσέγγιση,  $k_{\rm H}/k_{\rm D} = 8$ , έτσι ώστε το προϊόν **4-d**<sub>2</sub> να είναι το κύριο, με σχετικό ποσοστό ~90%, προϊόν, με δευτερεύοντα προϊόντα τα **4-d**<sub>0</sub> και **4-d**<sub>1</sub> σε ποσοστό 8% και 2% αντίστοιχα (Σχήμα 36). Ίσως η αντίδραση αυτή παρουσιάζει ενδιαφέρον για περαιτέρω μελέτη που πιθανώς να οδηγήσει σε βελτιωμένη απόδοση της διαλδεΰδης **1-d**<sub>1</sub>.



Σχήμα 36: Φάσμα μάζας ηλεκτροψεκασμού του μίγματος φθαλιδίων 4-d<sub>0</sub>/d<sub>1</sub>/d<sub>2</sub> σε μεθανόλη

#### 1.2.3. Προσθήκη της Ισοφθαλαλδεΰδης στο C<sub>60</sub>

Στο δεύτερο στάδιο της έρευνας, η τελευταία μελέτη που πραγματοποιήθηκε προκειμένου να ολοκληρωθεί ο κύκλος των αντιδράσεων προσθήκης των φθαλικών αλδεϋδών στο φουλερένιο  $C_{60}$  ήταν η διερεύνηση της αντίδρασης προσθήκης της ισοφθαλαλδεΰδης (2) στο  $C_{60}$  παρουσία του (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>. Η αντίδραση χρειάστηκε να επαναληφθεί αρκετές φορές σε διαφορετικές συνθήκες, με σκοπό τη διερεύνηση σχηματισμού ενός ή περισσοτέρων προϊόντων. Στην πορεία αυτής της έρευνας βρέθηκαν κάποια απρόσμενα και ενδιαφέροντα αποτελέσματα τα οποία παρουσιάζονται σε αυτήν την ενότητα.

Η αρχική αντίδραση πραγματοποιήθηκε με ακτινοβόληση διαλύματος C<sub>60</sub> που περιείχε 100 ισοδύναμα ισοφθαλαλδεΰδης (2) και 0.2 ισοδύναμα του καταλύτη TBADT σε μίγμα C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl/CH<sub>3</sub>CN (85:15) σε θερμοκρασία 0-10° C. Ο έλεγχος της πορείας της αντίδρασης έγινε με αναλυτική υγρή χρωματογραφία HPLC. Μετά από 45-50 min ακτινοβόλησης, η αντίδραση διακόπηκε.

Στο μίγμα της αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν φυγοκεντρήσεις με CH<sub>3</sub>CN, έπειτα φιλτράρισμα με celite και τελικά διαχωρισμός με ημιπαρασκευαστική υγρή χρωματογραφία HPLC (Σχήμα 37):



**Σχήμα 37**: Το χρωματογράφημα από ημιπαρασκευαστικό HPLC για το μίγμα της πρώτης αντίδρασης του  $C_{60}$  με την ισοφθαλαλαδεΰδη σε διαλύτη τολουόλιο/εξάνιο 56:44

Σημειώνεται ότι στο παραπάνω χρωματογράφημα του Σχήματος 37, εκτός του αντιδρώντος  $C_{60}$  και του κυρίου προϊόντος **2a** εμφανίστηκε και μία κορυφή ασθενούς έντασης, στην οποία αρχικώς δε δόθηκε ιδιαίτερη βαρύτητα. Το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα του προϊόντος **2a** που απομονώθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 38:



Σχήμα 38: Το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα σε CDCl<sub>3</sub> του προϊόντος απλής προσθήκης 2a της αντίδρασης της ισοφθαλαλδεύδης με το C<sub>60</sub>.



**Σχήμα 39**: Το UV-Vis φάσμα της ένωσης **2a** σε CHCl<sub>3</sub>. Παρατηρείται η χαρακτηριστική απορρόφηση στα **432.50 nm** που υποδηλώνει την 1,2-προσθήκη στο C<sub>60</sub>

Η αντίδραση επαναλήφθηκε με σκοπό την απομόνωση μεγαλύτερης ποσότητας του προϊόντος που απαιτείτο για περαιτέρω μελέτες. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με εκείνη της πρώτης αντίδρασης. Η πορεία της αντίδρασης ελεγχόταν με αναλυτική υγρή χρωματογραφία HPLC. Αξίζει να σημειωθεί ότι το προϊόν εμφάνιζε τον ίδιο χρόνο κατακράτησης t<sub>r</sub> με το προϊόν της πρώτης αντίδρασης (σε ίδια χρωματογραφική στήλη και με ίδια αναλογία διαλυτών, Toluene/CH<sub>3</sub>CN 50:50). Μετά το πέρας της αντίδρασης, επαναλήφθηκε η διαδικασία των φυγοκεντρήσεων με CH<sub>3</sub>CN και του φιλτραρίσματος με celite για τον καθαρισμό του μίγματος. Τέλος, το μίγμα περάστηκε από ημιπαρασκευαστική υγρή χρωματογραφία HPLC (Σχήμα 40) για την πλήρη απομόνωση του προϊόντος.



**Σχήμα 40**: Το χρωματογράφημα από ημιπαρασκευαστικό HPLC για το μίγμα της δεύτερης αντίδρασης του  $C_{60}$  με την ισοφθαλαλαδεΰδη σε διαλύτη τολουόλιο/εξάνιο 56:44

Το παραπάνω χρωματογράφημα (Σχήμα 40) έδειξε ότι η κορυφή που αντιστοιχεί στο προϊόν 2a ήταν παρούσα μεν, αλλά ήταν αρκετά χαμηλότερης έντασης σε σχέση με την πρώτη αντίδραση (Σχήμα 37). Παράλληλα, η δεύτερη (αμελητέας έντασης) κορυφή που εμφανίστηκε στην πρώτη αντίδραση (Σχήμα 40), πλέον βρέθηκε σε αρκετά μεγαλύτερη αναλογία. Αυτό σημαίνει ότι το προϊόν(τα) που αντιστοιχεί στη δεύτερη κορυφή είναι σημαντικό και χρίζει απομόνωσης και χαρακτηρισμού. Οι συγκεκριμένες συνθήκες που οδηγούν σε διαφορετικούς λόγους προϊόντων, δεν είναι ακόμη απολύτως διευκρινισμένες. Μερικοί πιθανοί παράγοντες που επηρεάζουν τη δημιουργία του ενός προϊόντος έναντι του άλλου, (ή ακόμη και τη μετατροπή του ενός προϊόντος στο άλλο) ίσως είναι η αναλογία ισοδυνάμων φουλερενίου-ισοφθαλαλδεΰδης, καθώς επίσης και ο χρόνος ακτινοβόλησης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία T=-45° C και σε θερμοκρασία T=70° C και δεν παρατηρήθηκε εξάρτηση του σχηματισμού κάποιου από τα δύο προϊόντα από τη θερμοκρασία. Το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα που αντιστοιχεί στο προϊόν **2b** παρουσιάζεται στο Σχήμα 41:



Σχήμα 41: Το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα σε CDCl<sub>3</sub> του προϊόντος 2b και οι δύο προτεινόμενες δομές αυτού.

Παρατηρώντας το <sup>1</sup>Η-ΝΜR φάσμα του προϊόντος **2b**, αρχικά εξετάστηκε το ενδεχόμενο της ύπαρξης δύο διαφορετικών ενώσεων, εξαιτίας της παρουσίας των δύο χημικών απορροφήσεων που αντιστοιχούν σε δύο αλδεϋδικά πρωτόνια. Για να διερευνηθεί αυτή η πιθανότητα, επιχειρήθηκε διαχωρισμός με ημι-παρασκευαστική υγρή χρωματογραφία HPLC. Προσπάθειες διαχωρισμού με την αλλαγή συστήματος διαλυτών δεν έδειξε τον παραμικρό διαχωρισμό κορυφών. Η κορυφή **2b** (Σχήμα 40) συλλέχθηκε σε δύο κλάσματα. Το πρώτο κλάσμα αντιστοιχεί στη χρονική άνοδο του καταγραφέα, ενώ το δεύτερο στο τελείωμα της κορυφής. Έτσι, το κάθε κλάσμα αναλύθηκε ξεχωριστά με φασματοσκοπία NMR και όπως προέκυψε, τα δύο <sup>1</sup>H-NMR φάσματα ήταν πανομοιότυπα με το αρχικό (Σχήμα 41), τόσο στις χημικές απορροφήσεις όσο στις ολοκληρώσεις αυτών. Το αποτέλεσμα αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι πιθανότατα το **2b** είναι ένα μόριο και όχι δύο ξεχωριστά μόρια. Συλλέχθηκαν επιπλέον φασματοσκοπικά δεδομένα για το παράγωγο **2b**, όπως φάσματα UV-Vis, <sup>13</sup>C-NMR και HMBC (Παράρτημα).

Παρακάτω στο Σχήμα 42 παρουσιάζεται ενδεικτικά το UV-Vis φάσμα της ένωσης **2b** με τη χαρακτηριστική απορρόφηση στα  $\lambda = 432.50$  nm:



Σχήμα 42: Το UV-Vis φάσμα του παραγώγου 2b σε CHCl<sub>3</sub>.

Για την προσπάθεια διευκρίνησης της ακριβούς δομής του προϊόντος **2b** έγιναν περαιτέρω μελέτες με πειράματα NOE (Nuclear Overhauser Effect). Πραγματοποιήθηκαν ακτινοβολήσεις σε όλες τις χημικές απορροφήσεις, κάποιες από τις οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 43:







Δομή 2bB



**Σχήμα 43**: Φάσματα ΝΟΕ διαφοράς για το προϊόν **2b**. Φαίνονται οι δύο προτεινόμενες δομές **2bA** και **2bB** ενός πιθανού παραγώγου διπλής προσθήκης.

Από τη μελέτη των παραπάνω φασμάτων ΝΟΕ (Σχήμα 43) εξήχθησαν κάποια ενδιαφέροντα συμπεράσματα για τη δομή του προϊόντος **2b**:

i) Η ακτινοβόληση του φαινυλικού υδρογόνου ανάμεσα στις καρβονυλικές ομάδες της μίας αλδεΰδης-υποκαταστάτη (δ 8.51 ppm) (Σχήμα 43 β) έδωσε θετικό σήμα NOE και για τα δύο υδρογόνα που -πιθανότατα- ανήκουν στο φουλερενικό φλοιό και εμφανίζουν τις χημικές απορροφήσεις δ 6.86 ppm και δ 7.82 ppm. Ωστόσο, το αντίστοιχο υδρογόνο της άλλης αλδεΰδης-υποκαταστάτη (δ 8.93 ppm) (Σχήμα 43 ζ), όταν ακτινοβολήθηκε δεν έδωσε καθόλου σήμα NOE για κανένα από τα φουλερενικά υδρογόνα. Αυτό σημαίνει ότι το ένα υδρογόνο έχει «επαφή» με τα δύο φουλερενικά υδρογόνα, ενώ το αντίστοιχό του, δεν έχει κάποια «επαφή».

ii) Η ακτινοβόληση ενός εκ των δύο φουλερενικών υδρογόνων κάθε φορά (δ 6.86 ppm ή δ 7.82 ppm) (Σχήμα 43 γ και δ) έδωσε και στις δύο περιπτώσεις θετικό σήμα NOE για το άλλο φουλερενικό υδρογόνο και αντίστροφα. Το γεγονός αυτό αποτελεί ισχυρότατη ένδειξη ότι τα υδρογόνα αυτά δε θα μπορούσαν να ανήκουν σε διαφορετικά μόρια, αλλά αντιθέτως, βρίσκονται σε ένα και μοναδικό μόριο.

Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα των πειραμάτων ΝΟΕ και <sup>1</sup>H-NMR, σε συνδυασμό με την ανάλυση όλων των μέχρι στιγμής αποτελεσμάτων της έρευνας, προτείνεται μια πιθανή δομή για το προϊόν **2b**, η οποία φαίνεται στο <sup>1</sup>H-NMR φάσμα στην κορυφή του Σχήματος 43. Προτείνεται δηλαδή ότι ίσως πρόκειται για ένα προϊόν διπλής προσθήκης στο  $C_{60}$ .

Μετά από υπολογιστική μελέτη με τη χρήση Molecular Mechanics (MMFF), βρέθηκε ότι, σε περίπτωση ύπαρζης ενός παράγωγου διπλής προσθήκης **2bA**, υπάρχουν 27 πιθανά διαμορφομερή, με μέγιστη ενεργειακή διαφορά έως 3 Kcal/mol. Οι τέσσερις πιο σταθερές διαμορφώσεις ευθύνονται για το 66% της τελικής δομής. Οι υπόλοιπες 23 διαμορφώσεις έχουν συνεισφορά από 0.1% έως 4%. Παρακάτω, στο Σχήμα 45, παρουσιάζεται μία από τις 4 πιο σταθερές διαμορφώσεις του πιθανού παραγώγου διπλής προσθήκης **2bA**. Στο Σχήμα 44 αντίστοιχα, παρουσιάζεται μία από τις σταθερότερες διαμορφώσεις του προϊόντος **2a**.

Σημειώνεται ότι τα μέχρι στιγμής φασματοσκοπικά δεδομένα για τη δομή του **2bA** δε δικαιολογούν την απουσία σχάσης *j* (coupling) μεταξύ των ΄΄γειτονικών΄΄ φουλερενικών υδρογόνων (Σχήματα 42 και 43, 6.86 ppm ή δ 7.82 ppm). Επομένως, δε μπορεί να αποκλειστεί μια διαφορετική δομή όπως εκείνη της 1,3 προσθήκης των δύο

υποκαταστατών όπως φαίνεται από τη δομή **2bB** (Σχήμα 43). Για την αποσαφήνιση της ακριβούς δομής του **2b** απαιτούνται περισσότερα φασματοσκοπικά δεδομένα (<sup>13</sup>C-NMR, HSQC, HMBC) όπως επίσης και ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους (HR-MS).



Σχήμα 44: Τρισδιάστατο μοντέλο με MM2 (Molecular Mechanics) μίας από τις σταθερότερες διαμορφώσεις του προϊόντος απλής προσθήκης 2a



**Σχήμα 45:** Τρισδιάστατο μοντέλο MMFF (με Molecular Mechanics) μίας από τις τέσσερις σταθερότερες διαμορφώσεις ενός *πιθανού* παραγώγου διπλής προσθήκης με τη δομή **2bA** 

### 1.2.4. Μέτρηση του Διαμοριακού Πρωτοταγούς Ισοτοπικού Φαινομένου για την Αντίδραση της Ισοφθαλαλδεΰδης στο C<sub>60</sub>

#### Σύνθεση της Ισοφθαλαλδεΰδης-d2

Στο τελευταίο μέρος της παρούσας έρευνας πραγματοποιήθηκε η μελέτη για τη μέτρηση του διαμοριακού πρωτοταγούς ισοτοπικού φαινομένου, για την επιπλέον διερεύνηση της αντίδρασης της προσθήκης της ισοφθαλαλδεΰδης (2) στο  $C_{60}$ . Για το σκοπό αυτό, ακολουθήθηκε η πορεία σύνθεσης της ισοφθαλαλδεΰδης-d<sub>2</sub> (2-d<sub>2</sub>) όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 46:



Σχήμα 46: Η πορεία σύνθεσης της ένωσης 2-d2

Σε πρώτο στάδιο, ο διμεθυλο ισοφθαλικός εστέρας **7** ανήχθη στην 1,3-βενζοδιμεθανόλη **8-d**<sub>4</sub> χρησιμοποιώντας LiAlD<sub>4</sub> με απόδοση  $\alpha = 80\%$ . Στη συνέχεια, ένα μέρος της **8-d**<sub>4</sub> τέθηκε προς αντίδραση με περίσσεια PCC δίδοντας την ισοφθαλαλδεΰδη-d<sub>2</sub> (**2-d**<sub>2</sub>) σε απόδοση  $\alpha = 80\%$ .



Σχήμα 47: Το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα σε CDCl<sub>3</sub> των ενώσεων a) ισοφθαλαλδεΰδη- $d_0$  και b) ισοφθαλαλδεΰδη- $d_2$ 

#### Μέτρηση του Διαμοριακού Πρωτοταγούς Ισοτοπικού Φαινομένου

Αρχικά παρασκευάστηκε το ισομοριακό μίγμα της ισοφθαλαλδεΰδης- $d_0/d_2$  κατόπιν κατάλληλης ζύγισης και επαλήθευσης με <sup>1</sup>H-NMR φασματοσκοπία (Σχήμα 48):



Σχήμα 48: Το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα σε CDCl<sub>3</sub> του ισομοριακού μίγματος της ισοφθαλαλδεΰδης- $d_0/d_2$ 

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η αντίδραση του C<sub>60</sub> με το μίγμα 2-d<sub>0</sub>/2-d<sub>2</sub> (Σχήμα 49). Σε διάλυμα C<sub>60</sub> έγινε η προσθήκη 100 ισοδυνάμων του ισομοριακού μίγματος των αλδεϋδών και 0.2 ισοδυνάμων του καταλύτη TBADT σε μίγμα C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl/CH<sub>3</sub>CN (85:15), υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, σε θερμοκρασία 0-10° C και ακτινοβόληση για χρονικό διάστημα 55 min.



Σχήμα 49: Αντίδραση του ισομοριακού μίγματος της ισοφθαλαλδεΰδης- $d_0/d_2$  με το C<sub>60</sub>

Μετά από φυγοκεντρήσεις με CH<sub>3</sub>CN, φιλτράρισμα από celite και πέρασμα από ημιπαρασκευαστική υγρή χρωματογραφία HPLC το προϊόν που απομονώθηκε έδωσε το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα που φαίνεται στο Σχήμα 50:



Σχήμα 50: Το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα σε CDCl<sub>3</sub> του προϊόντος της αντίδρασης της ισοφθαλαλδεΰδης-d<sub>0</sub>/d<sub>2</sub> με το C<sub>60</sub>

Το διαμοριακό πρωτοταγές ισοτοπικό φαινόμενο δευτερίου για την αντίδραση προσθήκης της ισο-φθαλαλδεΰδης στο  $C_{60}$  υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση των απορροφήσεων των κατάλληλων υδρογόνων (Σχήμα 50) και βρέθηκε ίσο με  $K_H/K_D = 2.11 \pm 0.06$ .

Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι και σε αυτήν την περίπτωση το αργό στάδιο της αντίδρασης είναι η απόσπαση H(D) παρουσία του φωτοκαταλύτη και συμφωνεί με αντίστοιχες τιμές του διαμοριακού πρωτοταγούς ισοτοπικού φαινομένου που έχουν βρεθεί κατά την προσθήκη αλδεϋδών στο  $C_{60}$  σε παλαιότερες μελέτες.<sup>109</sup>

#### Συμπεράσματα

- Κατά την προσθήκη της ο-φθαλαλδεΰδης (1) στο φουλερένιο C<sub>60</sub> απομονώθηκε, και χαρακτηρίστηκε το μη αναμενόμενο προϊόν 1a και διερευνήθηκε ο μηχανισμός με τον οποίο αυτό προκύπτει. Αποδεικνύεται ότι η άκυλο ρίζα που αρχικά δημιουργείται παρουσία του φωτοκαταλύτη TBADT, ισομερίζεται ταχύτατα σε ρίζα φθαλιδίου που τελικά παγιδεύεται από το C<sub>60</sub>.
- Η προσθήκη D<sub>2</sub>O στο μίγμα διαλυτών της αντίδρασης είχε σαν αποτέλεσμα την ενσωμάτωση D στο φλοιό του C<sub>60</sub>. Το αποτέλεσμα αυτό έδειξε ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει το ανιόν του φουλερενίου C<sub>60</sub><sup>-</sup> σαν ενδιάμεσο.
- Το διαμοριακό πρωτοταγές ισοτοπικό φαινόμενο της αντίδρασης προσθήκης της ισοφθαλαλδεΰδης στο C<sub>60</sub> μετρήθηκε και βρέθηκε ίσο με K<sub>H</sub>/K<sub>D</sub>= 2.11 ± 0.06. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι το αργό και καθοριστικό για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο είναι η σχάση του δεσμού C-H(D) προς το σχηματισμό της άκυλο ρίζας.
- Τα πειραματικά αποτελέσματα και τα μέχρι στιγμής <sup>1</sup>H-NMR και NOE φασματοσκοπικά δεδομένα δείχνουν ότι το προϊόν 2b θα μπορούσε να είναι ένα προϊόν διπλής προσθήκης που δημιουργείται επίσης κατά την αντίδραση της ισοφθαλαλδεΰδης στο C<sub>60</sub>. Προτείνονται δύο δομές για το προϊόν 2b, η δομή 2bA και η δομή 2bB η οποία μπορεί να εξηγήσει την απουσία σχάσης μεταξύ των δύο φουλερενικών πρωτονίων σε αντίθεση με τη δομή 2bA (Σχήμα 43). Μετά από υπολογιστικές μελέτες MM2 και MMFF, βρέθηκαν οι σταθερότερες διαμορφώσεις του παραγώγου 2a και 27 πιθανές διαμορφώσεις για ένα ενδεχόμενο παράγωγο διπλής προσθήκης με δομή 2bA, εκ των οποίων παρουσιάστηκε η χαμηλότερη ενεργειακά διαμόρφωση. Ωστόσο, η αποσαφήνιση της πραγματικής δομής του προϊόντος 2b απαιτεί επιπλέον φασματοσκοπικά δεδομένα (<sup>13</sup>C-NMR, HSQC, HMB) και φασματομετρία μάζας HR-MS. Επίσης, οι συνθήκες κάτω από τις οποίες παρατηρείται η διακύμανση του λόγου των δύο προϊόντων 2a και 2b χρίζουν περαιτέρω διερεύνησης.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

#### Α) Γενικό Πειραματικό Μέρος

#### 2.1. Όργανα και Πειραματικές Τεχνικές

Η λήψη των φασμάτων <sup>1</sup>Η NMR, COSY, NOE διαφοράς, ομοπυρηνικής αποσύζευξης, <sup>13</sup>C, HSQC και HMBC έγινε σε φασματόμετρο 500 MHz AMX Bruker, χρησιμοποιώντας την κορυφή των πρωτονίων του εκάστοτε δευτεριωμένου διαλύτη ως σήμα αναφοράς. Οι χημικές μετατοπίσεις αναγράφονται σε ppm. Οι δευτεριωμένοι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν χλωροφόρμιο- $d_1$  (CDCl<sub>3</sub>) ή μίγμα δευτεριωμένου χλωροφορμίου $d_1$  με διθειάνθρακα (CDCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>), ή *o*-διχλωροβενζόλιο- $d_4$  (*o*-DCB- $d_4$ ).

Τα φάσματα μάζας MALDI (θετικών ή αρνητικών ιόντων) για τα παράγωγα του φουλερενίου  $C_{60}$  καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας μήτρα DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile).

Τα φάσματα UV-VIS ελήφθησαν σε φασματόμετρο Shimadzu MultiSpec-1501 UV/Visible.

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με λυχνία Xe μεταβλητής έντασης Cermax 300W (LX300F, ILC technology) (390 <  $\lambda$  < 770 nm).

Ο καθαρισμός των μη πτητικών ενώσεων έγινε με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (flash column chromatography) χρησιμοποιώντας ως υλικό πλήρωσης SiO<sub>2</sub> (silica gel 60, SDS, 230-400 mesh ASTM). Οι χρωματογραφικές αναλύσεις λεπτής στοιβάδος (TLC) έγιναν σε πλακίδια επικαλυμμένα με SiO<sub>2</sub> (MERCK). Η ξήρανση των οργανικών εκχυλισμάτων πραγματοποιήθηκε με άνυδρο MgSO<sub>4</sub> ή Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ενώ η απόσταξη των διαλυτών από τα διαλύματα των διαφόρων ουσιών, έγινε με τη βοήθεια περιστροφικού αποστακτήρα κενού βρύσης ή αντλίας μεμβράνης (rotary evaporator).

Οι αντιδράσεις προσθήκης στο C<sub>60</sub> ελέγχονταν με υγρό χρωματογράφο υψηλής πίεσης (HPLC) εφοδιασμένο με αναλυτική στήλη Cosmosil 5C18-MS (4.6 × 250 mm, Nacalai Tesque) αντίστροφης φάσης. Χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής υπεριώδους-ορατού (Fasma

500 UV-VIS), με ανίχνευση στα 310 nm. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε μίγμα τολουολίου/ακετονιτριλίου σε αναλογία 1/1, με ταχύτητα ροής 1 mL/min.

Τα περισσότερα από τα παράγωγα του φουλερενίου  $C_{60}$  έχουν καθαριστεί και απομονωθεί πλήρως με ημι-παρασκευαστική υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (semipreparative HPLC), χρησιμοποιώντας ημιπαρασκευαστική στήλη Cosmosil 5PBB (10 × 250 mm, Nacalai Tesque) κανονικής φάσης. Χρησιμοποιήθηκε σταθερή ή βαθμιδωτή ροή μίγματος διαλυτών (τολουόλιο/εξάνιο) με ταχύτητα ροής 5 mL/min.

#### 2.2. Καθαρισμός Διαλυτών

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ξηράνθηκαν σύμφωνα με τις μεθόδους που υπάρχουν στο Chemist Companion.<sup>120</sup> Ο διαιθυλαιθέρας, το τετραϋδροφουράνιο και το βενζόλιο αφού προξηράνθηκαν με Na, αποστάχθηκαν υπό αδρανή ατμόσφαιρα από Na παρουσία βενζοφαινόνης ως δείκτη. Τα αντιδραστήρια προμηθεύτηκαν από τις εταιρίες Aldrich, Merck και Fluka, ενώ η καθαρότητά τους εξετάστηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR πριν από τη χρήση τους.

#### 2.3. Γενικές Συνθετικές Μέθοδοι

#### 2.3.1. Αναγωγή εστέρων με LiAlH4 ή LiAlD4

Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, προσθετική χοάνη και κάθετο ψυκτήρα, τοποθετούνται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, 10 mmol LiAlH<sub>4</sub> ή LiAlD<sub>4</sub>, (40 ισοδύναμα, ~25% περίσσεια ισοδυνάμων υδριδίου σε σχέση με το καρβονυλικό υπόστρωμα) σε 30 mL άνυδρου αιθέρα και ακολουθεί ισχυρή ανάδευση για περίπου 15 λεπτά. Η φιάλη ψύχεται στους 0 °C και ακολουθεί στάγδην προσθήκη, υπό ισχυρή ανάδευση, 20 mmol εστέρα διαλυμένα σε 30 mL άνυδρου αιθέρα. Το μίγμα της αντίδρασης είτε αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου, είτε θερμαίνεται μέχρι βρασμού και η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC). Μετά το τέλος της αντίδρασης, για την ευκολότερη απομάκρυνση των αλάτων, ακολουθεί ψύξη στους 0 °C και επεξεργασία του συμπλόκου του αλουμινίου ως εξής: Προσθήκη n mL H<sub>2</sub>O (όπου n η ποσότητα του αναγωγικού που είχε προστεθεί σε gr), βρασμός του μίγματος της αντίδρασης για 15 λεπτά, ψύξη στους 0 °C, προσθήκη 3n mL H<sub>2</sub>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% NaHCO<sub>3</sub> και στη συνέχεια με κορεσμένο διάλυμα NaCl. Ακολουθεί ξήρανση με άνυδρο MgSO<sub>4</sub> και απομάκρυνση του διαλύτη. Στην περίπτωση των υδατοδιαλυτών αλκοολών η αιθερική στοιβάδα ξηραίνεται κατευθείαν χωρίς τη μεσολάβηση των εκχυλίσεων με τα υδατικά διαλύματα.

## 2.3.2. Οξείδωση πρωτοταγών αλκοολών σε αλδεΰδες με χλωροχρωμικό πυριδίνιο (PCC)

Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα και προσθετική χοάνη, τοποθετούνται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, 15 mmol χλωροχρωμικού πυριδινίου (PCC, 50% περίσσεια σε σχέση με την αλκοόλη) σε 30 mL άνυδρου διχλωρομεθανίου ή τετραϋδροφουρανίου. Στη συνέχεια, προστίθενται στάγδην στους 0 °C, 10 mmol της αλκοόλης διαλυμένα σε 15 mL ξηρού CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Το πορτοκαλί χρώμα του οξειδωτικού μετατρέπεται σταδιακά σε σκούρο καφέ έως μαύρο. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου και η πορεία ελέγχεται με TLC. Μετά το τέλος της αντίδρασης, προστίθενται 50 mL αιθέρα ή πεντανίου και το μίγμα ψύχεται στους -20 °C οπότε τα άλατα του χρωμίου καθιζάνουν. Ακολουθεί διήθηση της οργανικής στοιβάδας. Η απομάκρυνση του διαλύτη στην περίπτωση των πτητικών αλδεϋδών επιτυγχάνεται με κλασματική απόσταξη. Ο καθαρισμός της παραγόμενης αλδεΰδης πραγματοποιείται είτε με περαιτέρω απόσταξη είτε με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης.

## 2.3.3. Γενική μέθοδος φωτοχημικών αντιδράσεων προσθήκης στο $C_{60}$ με καταλύτη το $(n-Bu_4N)_4W_{10}O_{32}$

Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται 20 mg (0.028 mmol)  $C_{60}$  σε 90 mL μίγματος  $C_6H_5Cl/CH_3CN$  (85:15). Στο διάλυμα που προκύπτει διαβιβάζεται για περίπου 30 λεπτά ρεύμα Ar προκειμένου να απομακρυνθεί το διαλυμένο οξυγόνο. Η απαέρωση είναι μια αναγκαία διαδικασία που λαμβάνει χώρα καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, γιατί το μοριακό οξυγόνο παρουσία του  $C_{60}$ , που είναι ένας καλός φωτοευαισθητοποιητής, διεγείρεται στην απλή διεγερμένη κατάσταση ( $^1O_2$ ) και μπορεί να αντιδράσει είτε με τα υποστρώματα είτε -δυσκολότερα- με το ίδιο το φουλερένιο οδηγώντας σε ανεπιθύμητα προϊόντα. Ακολουθεί η προσθήκη του οργανικού

υποστρώματος και του καταλύτη (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>. Αρχικά, αυτό το διάλυμα αναδεύεται στο σκοτάδι για 30 λεπτά υπό συνεχή ροή Ar και στη συνέχεια ψύχεται στους 0–5 °C και ακτινοβολείται με λάμπα ξένου (Xe) μεταβλητής έντασης. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχεται με HPLC. Το χρώμα του διαλύματος από βαθύ μωβ αρχικά, μετατρέπεται σε καφέ με την πάροδο του χρόνου, ενδεικτικό του σχηματισμού παραγώγων του φουλερενίου. Για την απομόνωση των προϊόντων, η μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύτη απομακρύνεται με απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση και το στερεό υπόλειμμα ξεπλένεται 4-6 φορές με CH<sub>3</sub>CN (με φυγοκέντρηση). Στη συνέχεια πραγματοποιείται χρωματογραφικός διαχωρισμός (SiO<sub>2</sub>) ή/και ημιπαρασκευαστική χρωματογραφία υψηλής πίεσης (semipreparative HPLC).

#### B) Αναλυτικό Πειραματικό Μέρος

<u>ο-Φθαλαλδεΰδη-d<sub>1</sub> (1-d<sub>1</sub>)</u>

α) Παρασκευή της 1,2-βενζοδιμεθανόλης-d2



Η αλκοόλη αυτή παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο αναγωγής εστέρων με LiAlD<sub>4</sub> που περιγράφεται στις γενικές συνθετικές μεθόδους του παρόντος κεφαλαίου. Χρησιμοποιήθηκαν 2.6g (20 mmols) φθαλιδίου και 0.55g (13 mmols) LiAlD<sub>4</sub>. Απομονώθηκαν 2.3g (17 mmols) 1,2-βενζοδιμεθανόλης-d<sub>2</sub> (85% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.25 (s, 2H), 4.69 (s,2H), 7.32 (m, 4H, αρωματικά).

## β) Οξείδωση της 1,2-βενζοδιμεθανόλης-d<sub>2</sub> με το Dinitrato Cerium(IV) Chromate Dihydrate (DCCD)



#### i) Παρασκευή του DCCD

Σε 50 ml καυτού απεσταγμένου H<sub>2</sub>O που περιείχε 15g (50 mmols) Διχρωμικού Καλίου K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> προστέθηκαν υπό έντονη ανάδευση 80 ml διαλύματος απεσταγμένου H<sub>2</sub>O που περιείχε 27,4g (50 mmols) του συμπλόκου Cerium Ammonium Nitrate (CAN) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce<sup>+4</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]. Απομονώθηκαν 15g (35 mmols) DCCD (70% απόδοση) το οποίο και αφέθηκε προς ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες προτού χρησιμοποιηθεί.

#### ii) Οξείδωση της 1,2-βενζοδιμεθανόλης-d2 με το DCCD

Σε 170 ml ξηρό βενζόλιο διαλύθηκαν 1.3g (10mmols) 1,2-βενζοδιμεθανόλης-d<sub>2</sub> και 4 ισοδύναμα DCCD (17g) και το διάλυμα θερμάνθηκε σε reflux για 3 ώρες. Απομονώθηκαν 500 mg φθαλιδίου-d<sub>0</sub>/d<sub>1</sub>/d<sub>2</sub>, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.29 (s, ολοκλήρωση 0.178H), 7.49 (m, 2H), 7.65 (t, 1H), 7.87 (d, 1H) και 20 mg ο-φθαλαλδεΰδης-d<sub>1</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.79 (m, 2H), 7.98 (m, 2H), 10.54 (s, 1H)

Ισοφθαλαλδεΰδη-d<sub>2</sub>


#### γ) Αναγωγή του διμεθυλο ισοφθαλικού εστέρα 7

Η 1,3-βενζοδιμεθανόλη-d<sub>4</sub> (**8-d**<sub>4</sub>) συντέθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο αναγωγής εστέρων που περιγράφεται στις γενικές πειραματικές μεθόδους. Χρησιμοποιήθηκαν 3 g (15.5 mmols) του διμεθυλο ισοφθαλικού εστέρα **7** και 0.85 g (20 mmols) LiAlD<sub>4</sub> σε διαλύτη άνυδρο διαιθυλαιθέρα και απομονώθηκαν 2.0 g 1,3-βενζοδιμεθανόλης-d<sub>4</sub> (80% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>): δ 5.23 (s, OH) 7.33 (m, 4H, αρωματικά).

#### δ) Οξείδωση της 1,3-βενζοδιμεθανόλης-d4 σε ισοφθαλαλδεΰδη-d2

Η οξείδωση της 1,3-βενζοδιμεθανόλης-d<sub>4</sub> σε ισοφθαλαλδεΰδη-d<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη γενική μέθοδο της οξείδωσης πρωτοταγών αλκοολών σε αλδεΰδες με χλωροχρωμικό πυριδίνιο (PCC) που περιγράφεται παραπάνω. Χρησιμοποιήθηκαν 580 mg (4 mmols) 1,3-βενζοδιμεθανόλης-d<sub>4</sub> και 2.64 g (12 mmols) PCC. Απομονώθηκαν 434 mg ισοφθαλαλδεΰδης- d<sub>2</sub> ( 80% απόδοση). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.73 (t, 1H), 8.16 (d, 1H), 8.17 (d, 1H) 8.39 (t, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>): 129.93, 131.01, 134.64, 136.95 (t), 190.73 (t).

### ε) Αντίδραση του C<sub>60</sub> με την ο-φθαλαλδεΰδη (1)



Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας τη γενική μέθοδο φωτοχημικής προσθήκης οργανικών υποστρωμάτων στο C<sub>60</sub> με καταλύτη το  $W_{10}O_{32}^{4-}$ , η οποία περιγράφεται στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 30 mg (0.042 mmol) C<sub>60</sub>, 100 ισοδύναμα (4.2 mmol) της ο-φθαλαλδεΰδης (1) και 28 mg (0.008 mmol) (Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub> σε 80 mL μίγματος C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl/CH<sub>3</sub>CN (85:15). Για την επανάληψη της αντίδρασης με προσθήκη 1% D<sub>2</sub>O, προστέθηκε περίπου 1ml D<sub>2</sub>O στο μίγμα των διαλυτών πριν τη διαδικασία απαέρωσης. Ο καθαρισμός του τελικού προϊόντος **1a** πραγματοποιήθηκε με ημιπαρασκευαστική χρωματογραφία υψηλής πίεσης (διαλύτης έκλουσης: 80:20 Toluene/

Hexane, ταχύτητα ροής: 5 ml/min, ανίχνευση στα 310 nm). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.13 (s, 1H), 7.15 (s, 1H C<sub>60</sub>-H), 7.83 (t, 1H), 7.95 (t, 1H), 8.26 (broad t, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 55.9, 68.17, 87.04, 124.57, 125.31, 126.71, 128.21, 129.05, 130.88, 134.90, 137.71, 138.37, 140.48, 143.11, 144.33, 144.52, 144.86, 145.52, 145.62, 145.68, 146.30, 146.36, 146.46, 146.65, 146.78, 147.37, 149.04, 152.43, 125.83, 169.70. HR-MS (DCTB): m/z calcd for C<sub>68</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>): 854.0362, found 854.0361. HR-MS (DCTB): m/z calcd for C<sub>68</sub>H<sub>5</sub>DO<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>): 855.0425, found 855.0402.

στ) Αντιδράσεις του C<sub>60</sub> με την ισοφθαλαλδεΰδη (2)



Oi αντιδράσεις αυτές επίσης πραγματοποιήθηκαν ακολουθώντας τη γενική μέθοδο φωτοχημικής προσθήκης οργανικών υποστρωμάτων στο  $C_{60}$  με καταλύτη το  $W_{10}O_{32}^{4-}$ , η οποία περιγράφεται στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 20 mg  $C_{60}$  (0.028 mmol)  $C_{60}$ , 100 ισοδύναμα (2.8 mmol) της ισοφθαλαλδεΰδης (2) και 19 mg (0.006 mmol) (Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub> $W_{10}O_{32}$  σε 90 mL μίγματος  $C_6H_5$ Cl/CH<sub>3</sub>CN (85:15). Χρησιμοποιήθηκε φιλτράρισμα με celite και όχι πέρασμα από χρωματογραφία στήλης με SiO<sub>2</sub> γιατί στη δεύτερη περίπτωση παρατηρήθηκε υδρόλυση των προϊόντων. Τα προϊόντα 2a και 2b απομονώθηκαν με ημι-παρασκευαστική χρωματογραφία υψηλής πίεσης (διαλύτης έκλουσης: 60:40 Toluene/ Hexane, ταχύτητα ροής: 5 ml/min, ανίχνευση στα 310 nm).

**2a:** <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.38 (s, 1H, C<sub>60</sub>-H), 7.89 (t, 1H), 8.26 (d, 1H), 8.92 (d, 1H), 9.15 (s, 1H), 10.22 (s, 1H). UV-vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max} = 432.50$  nm.

**2b:** <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.85 (s, 1H), 7.77 (t, 1H), 7.82 (t+s, 1H+1H), 8.02 (m, 1H), 8.23 (m, 2H), 8.50 (s, 1H), 8.71 (m, 1H), 8.93 (t, 1H). UV-vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max} = 432.50$  nm.

ε) Πρωτοταγές διαμοριακό ισοτοπικό φαινόμενο κατά την αντίδραση του  $C_{60}$  με το ισομοριακό μίγμα 2-d<sub>0</sub>/2-d<sub>2</sub>



Η αντίδραση του C<sub>60</sub> με το ισομοριακό μίγμα της ισοφθαλαλδεΰδης-d<sub>0</sub>/d<sub>2</sub> για τον υπολογισμό του πρωτοταγούς διαμοριακού ισοτοπικού φαινομένου πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας τη γενική μέθοδο φωτοχημικής προσθήκης οργανικών υποστρωμάτων στο C<sub>60</sub> με καταλύτη το W<sub>10</sub>O<sub>32</sub><sup>4-</sup>. Χρησιμοποιήθηκαν 40 mg C<sub>60</sub> (0.055 mmol) C<sub>60</sub>, 100 ισοδύναμα (5.5 mmol) του μίγματος **2-d<sub>0</sub>/2-d<sub>2</sub>** και 37 mg (0.011 mmol) (Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub> σε 120 mL μίγματος C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl/CH<sub>3</sub>CN (85:15). Ο καθαρισμός του τελικού προϊόντος πραγματοποιήθηκε με ημι-παρασκευαστική χρωματογραφία υψηλής πίεσης (διαλύτης έκλουσης: 60:40 Toluene/ Hexane, ταχύτητα ροής: 5 ml/min, ανίχνευση στα 310 nm). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.40 (s, 1H/D, C<sub>60</sub>-H), 7.89 (t, 1H), 8.26 (m, 1H), 8.92 (m, 1H), 9.14 (t, 1H), 10.22 (s, 1H/D). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 36.17, 56.23, 127.22, 128.03, 128.82, 129.80, 132.40, 133.53, 134.70, 135.19, 135.49, 136.38, 139.13, 139.74, 140.54, 140.65, 140.81, 141.14, 141.16, 142.07, 142.32, 143.33, 143.72, 144.45, 144.49, 144.72, 144.80, 145.29, 145.43, 145.51, 145.69, 145.86, 146.27, 146.47, 148.70, 150.74, 189.61, 191.94.

Το διαμοριακό πρωτοταγές ισοτοπικό φαινόμενο μετρήθηκε κατά το διαμοριακό συναγωνισμό μεταξύ του **2-d**<sub>0</sub> και **2-d**<sub>2</sub> με ολοκλήρωση της απορρόφησης στα 9.14 ppm  $(k_H+k_D)$  η οποία αντιστοιχεί στο αρωματικό πρωτόνιο που βρίσκεται μεταξύ των δύο καρβονυλομάδων και με ολοκλήρωση της απορρόφησης στα 10.228 ppm  $(k_H)$  που αντιστοιχεί στο αλδεϋδικό πρωτόνιο.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΦΑΣΜΑΤΩΝ <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, HSQC, HMBC, NOE, UV-Vis, MS



Σχήμα 26



Σχήμα 29







Σχήμα 34



Σχήμα 35



Σχήμα 38



Σχήμα 40



Σχήμα 43: Φάσματα διαφοράς NOE για το προϊόν διπλής προσθήκης 2b στο  $C_{60}$ 



Σχήμα 43 (συνέχεια)







Σχήμα 48







 $^{13}\text{C-NMR}$  fásma tou proióntos 1a th<br/>ς antídrashs th<br/>ς fealaldeúdhs me to  $\mathrm{C}_{60}$ 



HSQC fásma tou proióntos 1a th<br/>ς antídrashs th<br/>ς féalaldeűdhs me to  $C_{60}$ 



HMBC fásma tou proióntoc 1a the antídrashe the fibre fibre  $\mu\epsilon$  to  $C_{60}$ 



HMBC fásma tou proióntos  $\mathbf{2b}$  the antídrashe the fbalaldeüdhe me to  $C_{60}$ 



UV-Vis φάσμα του παραγώγου 2b σε  $CDCl_3$  (Schma 42) από την προσθήκη της ισοφθαλαλδεΰδης στο  $C_{60}$ 



UV-Vis fásma tou paragágou 2a se  $CDCl_3$  (Schma 39) apó thu proshíkh the isoffalaldeůdh sto  $C_{60}$ 



HR-MALDI-MS (DCTB): m/z (%): 856.0443 (26), 855.0402 (53,  $M^+$ , calcd for C<sub>68</sub>H<sub>5</sub>DO<sub>2</sub><sup>+</sup>: 855.0425), 721.0073 (100, C<sub>60</sub>H<sup>+</sup>, calcd for C<sub>60</sub>H<sup>+</sup>: 721.0073).



HR-MALDI-MS (DCTB): m/z (%): 856.0424 (18), 855.0393 (48), 854.0361 (67,  $M^+$ , calcd for C<sub>68</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 854.0362), 721.0073 (100, C<sub>60</sub>H<sup>+</sup>, calcd for C<sub>60</sub>H<sup>+</sup>: 721.0073).

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. Smalley, R. E The Sciences 1991, 31, 22.
- 2. Kroto, H. W.; Allaf, A. W.; Balm, S. P. Chem. Rev. 1991, 91, 1213.
- 3. Kroto, H. W. Angew. Chem. 1992, 31, 111.
- Baggott, J. Perfect Symmetry: The Accidental Discovery of Buckminsterfullerene, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- 5. Aldersey-Williams, H. *The Most Beautiful Molecule: An Adventure in Chemistry*, Aurum Press, London, **1995**.
- Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* 1985, *318*, 162.
- 7. Kroto, H. W. Science 1988, 242, 1139.
- 8. Curl, R. F.; Smalley, R. E. Science 1988, 242, 1017.
- 9. Jones, D. E. H. New Scientist 1966, 32, 245.
- Jones, D. E. H. Hollow molecules, in The Inventions of Daedalus, Freeman: Oxford, 1982, 118-119.
- 11. Barth, W. E. Lawton, R. G. J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 1730.
- 12. Osawa, E. Kagaku (in Japanese), 1970, 25, 854; Chem. Abstr. 1971, 74, 75698v.
- 13. Yoshida, Z., Osawa, E. Aromaticity (in Japanese), Kagakudojin: Kyoto, 1971, 174.
- 14. Bochvar, D. A.; Gal'pern, E. G. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1973, 209, 610; Μετάφραση στα Αγγλικά: Proc. Acad. Sci. USSR, 1973, 209, 239.
- 15. Stankevich, I. V.; Nikerov, M. V.; Bochvar, D. A. Russian Chem. Rev. 1984, 53, 640.
- 16. Davidson, R. A. Theor. Chim. Acta 1981, 58, 193.
- 17. Haymet, A. D. J. J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 319.
- 18. Dietz, T. G.; Duncan, M. A.; Powers, D. E.; Smalley, R. E. J. Chem. Phys. 1981, 74, 6511.
- Nickon, A.; Silversmith, E. F. Organic Chemistry-The Name Game: Modern Coined Terms and Their Origins, Pergamon: New York, 1987.
- Fuller, R. B. Inventions-The Patented Works of Buckminster Fuller, St. Martin's Press: New York, 1983.
- 21. Marx, R. W. The Dimaxion World of Buckminsterfuller, Reinhold, New York, 1960.
- 22. Baldwin, J. BuckyWorks, Wiley: New York, 1996.

- 23. Krätschmer, W.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. Chem. Phys. Lett. 1990, 170, 167.
- Yeretzian, C.; Wiley, J. B.; Holczer, K.; Su, T.; Nguyen, R. B.; Kaner, R. B.; Whetten, R. L. J. Phys. Chem. 1993, 97, 10097.
- (a) Ajie, H.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, F.; Huffman, D. R.; Krätschmer, W.; Rubin, Y.; Schriver, K. E.; Sensharma, D.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630. (b) Parker, D. H.; Chetterjee, K.; Wurz, P.; Lykke, K. R.; Pellin, M. J.; Stock, L. M.; Hemminger, J. *Carbon* **1992**, *30*, 29.
- 26. (a) Scrivens, W. A.; Bedworth, P. V.; Tour, J. M. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 7917.
  (b) Isaacs, L.; Wehrsig, A.; Diederich, F. Helv. Chim. Acta 1993, 76, 1231.
- 27. (a) Meier, S. M.; Selegue, J. P. J. Org. Chem. 1992, 57, 1924. (b) Gugel, A.; Becker, M.; Hammel, D.; Mindach, L.; Rader, J.; Simon, T.; Wagner, M.; Mullen, K. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1992, 31, 646.
- 28. (a) Mittelbach, A.; Honle, W.; Schnering, H. G.; Carlson, J.; Janiak, R.; Quast, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1992, *31*, 1640. (b) Ettl, R.; Chao, I.; Diederich, F.; Whetten, R. L. *Nature* 1992, *353*, 149.
- 29. Cabrena, K.; Wieland, D.; Schafer, M. J. Chromatogr. 1993, 644, 396.
- 30. Kimata, K.; Hosoya, K.; Araki, T.; Tanaka, M. J. Org. Chem. 1993, 58, 282.
- 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.; Billlups, 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.
- 32. Fields, C. L.; Pittis, J. R.; Hale, M. J.; Bingham, C.; Lewandowski, A.; King, D. E. J. *Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8701.
- 33. Peters, G.; Jansen, M. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1992, 31, 223.
- 34. (a) Howard, J. B.; McKinnin, J. T.; Makarovsky, Y.; Lafleur, A.; Johnson, M. E. *Nature* 1991, *352*, 139. (b) Howard, J. B.; McKinnin, J. T.; Johnson, M. E.; Makarovsky, Y.; Lafleur, A. *J. Phys. Chem.* 1992, *96*, 6657. (c) Howard, J. B.; Lafleur, A.; Makarovsky, Y.; Mita, S.; Pope, C. J.; Yadav, T. K. *Carbon* 1992, *30*, 1183. (d) Pope, C. J.; Marr, J. B.; Howard, J. B. *J. Phys. Chem.* 1993, *97*, 11001.
- 35. Taylor, R.; Lang, G. J.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. Nature 1993, 354, 728.
- 36. Hirsch, A. Synthesis 1995, 895.
- 37. Schmalz, G. T.; Seitz, W.; Klein, J. D.; Hite, E. G. Chem. Phys. Lett. 1986, 130, 203.

- 38. Kroto, H. W. Nature 1987, 329, 529.
- 39. Hirsch, A. The Chemistry of the Fulerenes, Thieme: New York, 1994.
- 40. Hirsch, A. J. Phys. Chem. Solids 1997, 58, 1729.
- 41. (a) Schulman, M.; Disch, R. L.; Miller, M. A.; Peck, R. C. Chem. Phys. Lett. 1987, 141,
  45. (b) Lüthi, H. P.; Almöf, J. Chem. Phys. Lett. 1987, 135, 357. (c) Dunlap, D. I. Int. J. Quantum Chem. Symp. 1988, 22, 257. (d) Scuseria, G. E. Chem. Phys. Lett. 1991, 176,
  423. (e) Häser, M.; Almhöf, J.; Scuseria, G. E. Chem. Phys. Lett. 1991, 181, 497.
- 42. (a) Yannoni, C. S.; Bernier, P. P.; Bethune, D. S.; Meijer, G.; Salem, J. R. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3190. (b) 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. (c) Hedberg, K.; Hedberg, L.; Bethune, D. S.; Brown, C. A.; Dorn, H. C.; Johnson, R. D.; De Vries, M. Science 1991, 254, 410. (d) Liu, S.; Lu, Y. J.; Kappes, M. M.; Ibers, J. A. Nature 1991, 353, 408.
- 43. Trost, B. M.; Bright, G. M.; Frihart, C.; Brittelli, D. J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 737.
- 44. Taylor, R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1992, 3.
- 45. Haddon, R. C. Acc. Chem. Res. 1992, 25, 127.
- 46. (a) Haddon, R. C. J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 2837. (b) Haddon, R. C. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 1676. (c) Haddon. R. C. Acc. Chem. Res. 1988, 21, 243. (d) Haddon, R. C. J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 3385.
- 47. (a) Dubois, D.; Kadish, K. M.; Flanagan, S.; Wilson, L. J. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 7773. (b) Flanagan, S.; Haufler, R. E.; Chibante, L. P.; Wilson, L. J.; Dubois, D.; Kadish, K. M. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 4364. (c) Ohsawa, Y.; Saji, T. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 781. (d) Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 3978.
- 48. Wudl, F. Acc. Chem. Res. 1992, 25, 157.
- 49. Matsuzawa, N.; Dixon, D. A.; Fukunaga, T. J. Phys. Chem. 1992, 96, 7594.
- (a) Thilgen, C.; Diederich, F. Chem. Rev. 2006, 106, 5049. (b) Giacalone, F.; Martin, N. Chem. Rev. 2006, 106, 5136.
- 51. Yurovskaya, M. A.; Trushkov, I. V. Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2002, 51, 367.
- 52. (a) Tokuyama, H.; Nakamura, M.; Nakamura, E. *Tetrahedron Lett.* 1993, *34*, 7429. (b)
  Merlic, C. A.; Bendorf, H. D. *Tetrahedron Lett.* 1994, *35*, 9529. (c) Tsuda, M.; Ishida, T.;

Kurono, S.; Ohashi, M. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6911. (d) An, Y. Z.; Rubin, Y.; Schaller, C.; McElvany, S. W. J. Org. Chem. **1994**, *59*, 2927.

- 53. Beer, E.; Feuerer, M.; Knorr, A.; Mirlach, A.; Daub, J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1994, 33, 1087.
- 54. Άρθρα ανασκόπησης στην [2+4] αντίδραση του φουλερενίου: (a) Sliwa, W. Fullerene Sci. Technol. 1997, 5, 1133. (b) Hudhomme, P. C. R. Chimie 2006, 9, 881. (c) Briggs, J. B.; Miller, G. P. C. R. Chimie 2006, 9, 916.
- 55. (a) Tsuda, M.; Ishida, T.; Nogami, T.; Kurono, S.; Ohashi, M. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 1296. (b) Schlueter, J. A.; Seaman, J. M.; Taha, S.; Cohen, H.; Lykke, K. R.; Wang, H. H.; Williams, J. M. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 972. (c) Komatsu, K.; Murata, Y.; Sugita, N.; Takeuchi, K.; Wan, T. S. M. Tetrahedron. Lett. 1993, 34, 8473. (d) Lamparth, I.; Maichle-Mössmer, C.; Hirsch, A. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1607.
- So. Rotello, V. M.; Howard, J. B.; Yadev, T.; Conn, M. M.; Viani, E.; Giovane, L. M.; Lafleur, A. L. *Tetrahedron. Lett.* **1993**, *34*, 1561.
- 57. (a) Prato, M.; Li, Q.; Wudl, F.; Lucchini, V. J. Am. Chem. Soc. 1993 115, 1148. (b) Banks, M. R.; Cadogan, J. I. G.; Gosney, I.; Hodgson, P. K. G.; Langridge-Smith, P.R. R.; Rankin, D. W. H. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 1365. (c) Banks, M. R.; Cadogan, J. I. G.; Gosney, I.; Hodgson, P. K. G.; Langridge-Smith, P. R. R.; Millar, J. R. A.; Taylor, A. T. Tetrahedron Lett. 1994, 35, 9067. (d) Ishida, T.; Tanaka, K.; Nogami, T. Chem. Lett. 1994, 561.
- 58. (a) Tsuda, M.; Ispida, T.; Nogami, T.; Kurono, S.; Ohashi, M. *Chem. Lett.* 1992, 2333.
  (b) Hoke, S. H.; Molstad, J.; Dilato, D.; Jay, M. J.; Carlson, D.; Kahr, B.; Cooks, R. G. *J. Org. Chem.* 1992, *57*, 5069.
- 59. (a) Wilson, S. R.; Kaprinidis, N.; Wu, Y.; Schuster, D. I. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 8495. (b) Wilson, S. R.; Wu, Y.; Kaprinidis, N.; Schuster, D. I. J. Org. Chem. 1993, 58, 6548. (c) Schuster, D. I. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 5639. (d) Jensen, A. W.; Khong, A.; Saunders, M.; Wilson, S. R.; Schuster, D. I. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 7303.
- 60. Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. J. Org. Chem. 1999, 64, 3392.
- 61. (a) 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. (b) Krusic, P.

J.; Wasserman, E.; Keizer, P. N.; Morton, J. M.; Preston, K. F. Science 1991, 254, 1183.

- 62. Hirsch, A.; Lamparth, I.; Karfunkel, H. R. Angew. Chem. **1994**, 106, 453; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1994**, 33, 437.
- 63. Hirsch, A.; Lamparth, I.; Schick, G. Liebigs Ann. 1996, 1725.
- 64. Godly, E. W.; Taylor, R. Pure Appl. Chem. 1997, 69, 1411.
- Pope, M. T. 'Heteropoly and Isopoly Oxometallates' in 'Inorganic Chemistry Concepts' 8th ed. Jorgensen, C. K.; Lappert, M. F.; Lippard, S. J.; Margrave, J. L.; Niedenzu, K.; Noth, H.; Parry, R. W.; Yamatera, H., Springer Verlag: West Berlin, 1983. (b) Pope, M. T., in 'Heteropoly and Isopoly Oxometallates' Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1993.
- 66. (a) Papaconstantinou, E. Chem. Soc. Rev. 1989, 18, 1. (b) Pope, M. T.; Dale, B. W. Q. Rev. Chem. Soc. 1968, 22, 527.
- 67. (a) Lipscomb, W. N. Inorg. Chem. 1965, 4, 132. (b) Weiss, G. Z. Anorg. Allg. Chem. 1969, 368, 279.
- (a) Pope, M. T.; Varga, G. M. Jr. Chem. Commun. 1966, 653. (b) Tytko, K. H.; Glemser, O. Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1976, 19, 239. (c) Pungor E.; Halasz, A. J. Inorg. Nucl. Chem. 1970, 32, 1187.
- 69. Tanielian, C. Coordin. Chem. Rev. 1998, 178, 1165.
- 70. Tzirakis, M. D.; Lykakis, I. N.; Orfanopoulos, M. Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 2609.
- 71. (a) Keggin, J. F. *Nature* 1933, *131*, 908. (b) Signer, R.; Cross, H. *Helv. Chim. Acta.* 1934, *17*, 1076. (c) Dawson, B. *Acta Crystallogr.* 1953, *6*, 113.
- 72. (a) Yamase, T.; Takabaysashi, N.; Kaji, M. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984, 793. (b)
  Yamase, T.; Usami, T. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1988, 183.
- 73. Akid, R.; Darwent, J. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1985, 395.
- 74. Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. Inorg. Chem. 1992, 31, 163.
- 75. Chambers, R. C; Hill, C. L. Inorg. Chem., 1989, 28, 2509.
- 76. Ermolenko, L. P.; Giannotti, C. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1996, 1205.
- Maldotti, A.; Molinari, A.; Argazzi, R.; Amadelli, R.; Battioni, P.; Mansuy, D. J. Mol. Catal. A 1996, 114, 141.
- Maldotti, A.; Molinari, A.; Bergamini, P.; Amadelli, R.; Battioni, P.; Mansuy, D. J. Mol. Catal. A 1996, 113, 147.

- 79. Maldotti, A; Amadelli, R.; Carassiti, R.; Molinari, A. Inorg. Chim. Acta 1997, 256, 309.
- 80. Ermolenko, L. P.; Delaire, J. A.; Giannotti, C. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1997, 25.
- Molinari, A.; Maldotti, A.; Amadelli, R.; Sgobino, A.; Carassiti, V. Inorg. Chim. Acta 1998, 272, 197.
- 82. Lykakis, I. N.; Orfanopoulos, M. Tetrahedron Lett. 2004, 45, 7645.
- Molinari, A.; Amadelli, R.; Carassiti, V.; Maldotti, A. Eur. J. Inorg. Chem. 2000, 91, 296.
- 84. Maldotti, A.; Andreotti, L.; Molinari, A.; Varani, G.; Cerichelli, G.; Chiarini, M. *Green Chemistry*, **2001**, *3*, 42.
- 85. Tanielian, C.; Seghrouchni, R.; Schweitzer, C. J. Phys. Chem. A 2003, 107, 1102.
- 86. Nomiya, K.; Sugie, Y.; Miyazaki, T.; Miwa, M. Polyhedron 1986, 5, 1267.
- 87. Nomiya, K.; Miyazaki, T.; Maeda, K.; Miwa, M. Inorg. Chim. Acta 1987, 65, 127.
- 88. Nomiya, K.; Maeda, K.; Miyazaki, T.; Miwa, M. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1987, 961.
- 89. Nosaka, Y.; Takei, T.; Fujii, N. J. Photochem. Photobiol. A 1995, 92, 173.
- 90. Moriguchi, I.; Orishikida, K.; Tokuyama, Y.; Watabe, H.; Kagawa, S.; Teraoka, Y. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2430.
- 91. Guo, M.-L. Green Chem. 2004, 6, 271.
- 92. Chhikara, B, S.; Tehlan, S.; Kumar, A. Synlett 2005, 1, 63.
- 93. Maldotti, A.; Molinari, A.; Bigi, F. J. Catal. 2008, 253, 312.
- 94. Carraro, M.; Sartorel, A.; Scorrano, G.; Carofiglio, T.; Bonchio, M. Synthesis 2008, 1971.
- 95. Attanasio, D.; Suber, L.; Thorslund, K. Inorg. Chem. 1991, 30, 590.
- 96. Lykakis, I. N.; Orfanopoulos, M. Tetrahedron Lett. 2005, 46, 7835.
- 97. Lykakis, I.N.; Vougioukalakis, G. C.; Orfanopoulos, M. J. Org. Chem. 2006, 71, 8740.
- 98. Lykakis, I. N.; Tanielian, C.; Orfanopoulos, M. Org. Lett. 2003, 5, 2875.
- (a) Tanielian, C.; Lykakis, I. N.; Seghrouchni, R.; Cougnona, F.; Orfanopoulos, M. J. Mol. Catal. A 2007, 262, 170. (b) Lykakis, I. N.; Tanielian, C.; Seghrouchni, R; Orfanopoulos, M. J. Mol. Catal. A 2007, 262, 176.
- 100. Duncan, D. C.; Fox, M. A. J. Phys. Chem. A 1998, 102, 4559.
- 101. Kothe, T.; Martschke, R.; Fischer, H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1998, 503.

- 102. Tanielian, C.; Mechin, R.; Seghrouchni, R.; Schweitzer, C. *Photochem. Photobiol.*2000, 71, 12.
- 103. Tanielian, C.; Schweitzer, C.; Seghrouchni, R.; Esch, M.; Mechin, R. Photochem. Photobiol. Sci. 2003, 2, 297.
- 104. Texier, I.; Delaire, J. A.; Giannotti, C. Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 1205.
- 105. Zheng, Z.; Hill, C. L. Chem. Commun. 1998, 2467.
- 106. (a) Dondi, D.; Fagnoni, M.; Molinari, A.; Maldotti, A.; Albini, A. *Chem. Eur. J.* 2004, *10*, 142. (b) Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albini, A. *Chem. Eur. J.* 2006, *12*, 4153. (c) Dondi, D.; Cardarelli, A. M.; Fagnoni, M.; Albini, A. *Tetrahedron* 2006, *62*, 5527. (d) Dondi, D.; Ravelli, D.; Fagnoni, M.; Mella, M.; Molinari, A.; Maldotti, A.; Albini, A. *Chem. Eur. J.* 2009, *15*, 7949.
- 107. Tzirakis M. D.; Orfanopoulos M. Org. Lett. 2008, 10, 873-876.
- 108. Esposti, S.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albini, A. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2007, 46, 2531.
- 109. Tzirakis, M. D.; Orfanopoulos M. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 4063.
- 110. Angioni, S.; Ravelli, D.; Emma, D.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albini, A. Adv. Synth. Catal. 2008, 350, 2209.
- 111. Tumanskii B.; Kalina O. Radical Reactions of Fullerenes and their Derivatives, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001
- 112. (a) Gan, L. C. R. Chimie 2006, 9, 1001. (b) Kareev, I. E.; Kuvychko, I. V.; Lebedkin, S. F.; Miller, S. M.; Anderson, O. P.; Seppelt, K.; Strauss, S. H.; Boltalina, O. V. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 8362. (c) Taylor, R. Chem. Eur. J. 2001, 7, 4074.
- 113. (a) Morton, J. R.; Negri. F.; Preston, K. F. *Acc. Chem. Res.* 1998, *31*, 63. (b) Fagan, P. J.; Krusic, P. J.; McEwen, C. N.; Lazar, J.; Parker, D. H.; Herron, N.; Wasserman, E. *Science* 1993, 262, 404.
- 114. (a) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J. *Hyperfine Interactions* 1994, 86, 763. (b)
   Tumanskii, B. L. *Russ. Chem. Bull.* 1996, 45, 2267.
- 115. (a) *Radicals in Synthesis I and II*; Gansäuer, A., Ed.; *Top. Curr. Chem.* 263-264, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg 2006. (b) *Radicals in Organic Synthesis*; Renaud, P. and Sibi, M. P., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001, Vols. 1 and 2.

- 116. (a) Melander, L.; Saunders, W. H. *Reaction Rates of Isotopic Molecules*; John Wiley & Sons: New York, **1980**. (b) Carpenter, B. K. *Determination of Organic Reaction Mechanism*; John Wiley & Sons: New York, **1984**.
- 117. Arbogast, J. W.; Foote, C. S.; Kao, M. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 2277.
- 118. Arbogast, J.; Darmanyan, A.; Foote, C. S.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M.; Anz, S.; Whetten, R. J. Phys. Chem. 1991, 95, 11.
- 119. Texier, I.; Delouis, J. F.; Delaire, J. A.; Giannotti, C.; Plaza, P.; Martin, M. M. Chem. Phys. Lett. **1999**, 311, 139.
- 120. Tzirakis M. D.; Orfanopoulos M. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 5891-5893.
- 121. Tzirakis M. D.; Alberti M. N.; Orfanopoulos M. Chem. Commun. 2010, 46, 8228-8230.
- 122. Gordon, A. J.; Ford, R. A. *The Chemist Companion*, Ed.: John Wiley & Sons: New York, **1972**.
- 123. Wang L.; Arey J.; Atkinson R. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 5465-5471
- 124. Firouzabadi H.; Iranpoor N.; Kiaeezadeh F.; Toofan J. Synth. Comm., 1984, 14(10), 973-981