

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

**«Νέες Παραγοντοποιήσεις και Μηχανιστικές Μελέτες
σε Αντιδράσεις του Φουλερενίου C_{60} και των
Ετεροφουλερενίων $(C_{59}N)_2$ και $C_{59}HN$ »**

ΓΕΩΡΓΙΟΣ Χ. ΒΟΥΓΙΟΥΚΑΛΑΚΗΣ

Επιβλέπων: Καθηγητής Μ. Ορφανόπουλος

ΗΡΑΚΛΕΙΟ
ΜΑΡΤΙΟΣ 2002

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

MASTER OF SCIENCE

**“Functionalization and Mechanistic Studies on the
Reactions of Fullerene C₆₀ and Heterofullerenes
(C₅₉N)₂ and C₅₉HN”**

GEORGIOS C. VOUGIOUKALAKIS

Supervisor: Professor M. Orfanopoulos

HERACLION

MARCH 2002

Στην οικογένεια μου

Περίληψη

Περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μιας σειράς νέων, αλκένυλο-υποκατεστημένων παραγώγων του φουλερενίου C_{60} , μέσω της αντίδρασης του διανιόντος του φουλερενίου C_{60}^{2-} με τα αντίστοιχα αλλυλικά βρωμίδια. Η αυτοευαισθητοποιούμενη φωτοοξείδωση (self-sensitized photooxygenation) των φουλερενικών παραγώγων αυτών οδήγησε στην απομόνωση των αντίστοιχων αυτοφωτοοξειδωμένων παραγώγων. Επιπλέον, απεδείχθη ότι το άτομο του υδρογόνου που βρίσκεται πάνω στο φουλερενικό σκελετό των αλκένυλο-υποκατεστημένων φουλερενικών παραγώγων δεν αντιδρά υπό τις συνθήκες της αυτοφωτοοξείδωσης. Η παρατηρηθείσα τοποεκλεκτικότητα στις αντιδράσεις αυτοφωτοοξείδωσης των εν λόγω παραγώγων οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι μη δεσμικές στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις (non-bonding steric interactions), που αναπτύσσονται στη μεταβατική κατάσταση σχηματισμού των αλλυλικών υδροϋπεροξειδίων, και όχι αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής ή ηλεκτρονικής φύσης είναι εκείνες που καθορίζουν το λόγο των προϊόντων της αντίδρασης.

Επιπλέον περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός έξι νέων μονομερών παραγώγων του αζα[60]φουλερενίου, κατά τη μέσω ελευθέρων ριζών αντίδραση του $C_{59}N^{\bullet}$ με άρυλοαλκάνια που διαθέτουν βενζυλικά άτομα υδρογόνου. Στη συνέχεια μελετάται ο μηχανισμός των αντιδράσεων αυτών με τη βοήθεια κινητικών ισοτοπικών φαινομένων. Τα πρωτοταγή, σε συνδυασμό με τα α - και β -δευτεροταγή κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα, υποδεικνύουν ότι η μέσω ελευθέρων ριζών αντίδραση του $C_{59}N^{\bullet}$ με άρυλοαλκάνια, που διαθέτουν βενζυλικά άτομα υδρογόνου, λαμβάνει χώρα μέσω ενός σταδιακού μηχανισμού, στον οποίο η απόσπαση του ατόμου υδρογόνου πραγματοποιείται στο καθορίζον την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο, με τη σύζευξη της ρίζας του άρυλοαλκανίου με το $C_{59}N^{\bullet}$ να ακολουθεί στο δεύτερο, γρήγορο στάδιο της αντίδρασης.

Abstract

The self-photooxygenation of C₆₀-allyl substituted *cis* alkenes occurs by the preferential abstraction of an allylic hydrogen next to the fullerene group. The non-bonding steric interactions are mainly responsible for the observed regioselectivity. The hydrogen atom linked to the fullerene frame is unreactive under the photooxygenation conditions.

An efficient reaction between the azafullerene dimer, (C₅₉N)₂ and arylalkanes led to the formation of six new azafullerene monoadducts. Furthermore, the reaction between aza[60]fullerene radical and the suitable deuterium labelled arylalkanes has been mechanistically studied. The measured primary and secondary kinetic isotope effects provide strong evidence for a stepwise mechanism, in which the hydrogen atom abstraction occurs in the first, rate-determining step of the reaction, followed by a second, faster, coupling of the two radicals.

Περιεχόμενα

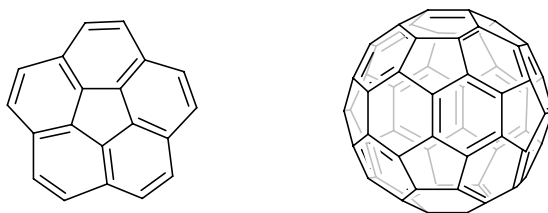
Περίληψη	iv
Abstract	v
Περιεχόμενα	vi
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στη χημεία του φουλερενίου C ₆₀	1
Κεφάλαιο 2: Σύνθεση και χημική δραστηριότητα του αζαφουλερενίου (C ₅₉ N) ₂	18
Κεφάλαιο 3: Σύνθεση, χαρακτηρισμός και αυτοοξειδώσεις ακόρεστων παραγώγων του C ₆₀	27
Κεφάλαιο 4: Σύνθεση, απομόνωση και χαρακτηρισμός νέων μονοπαραγώγων του αζαφουλερενίου (C ₅₉ N) ₂	31
Κεφάλαιο 5: Μηχανιστική μελέτη της μέσω ελευθέρων ριζών αντίδρασης του αζαφουλερενίου (C ₅₉ N) ₂ με αρένια	38
Κεφάλαιο 6: Πειραματικό μέρος	44
Βιβλιογραφία	57

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στη χημεία του φουλερενίου C₆₀

A) Ανακάλυψη των φουλερενίων

Η ουσιαστικά τυχαία ανακάλυψη των φουλερενίων, προσέφερε τη δυνατότητα επέκτασης της «χημικής αρχιτεκτονικής» από τη διδιάστατη χημεία του βενζολίου, στον σχεδόν χωρίς περιορισμούς τριδιάστατο χώρο. Για τους ερευνητές που εργάζονται στο πεδίο της χημείας των φουλερενίων, η ανακάλυψη απρόβλεπτων αλλά ταυτόχρονα εντυπωσιακών χημικών αντιδράσεων, δεν είναι ασυνήθιστο φαινόμενο. Επιπλέον, καθώς οι αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνουν μέρος τα φουλερένια διέπονται από ένα πολύπλοκο συνδυασμό φαινομένων, όπως είναι η τάση αύξησης της αρωματικότητας, οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις και ο ηλεκτρονιόφιλος χαρακτήρας τους, η ακριβής φύση των προϊόντων είναι συχνά αβέβαια.

Η παλαιότερη αναφορά σε ένα πιθανό μόριο C₆₀ εικοσαεδρικής δομής, καταγράφεται σε ένα άρθρο του E. Osawa που δημοσιεύθηκε το 1970. Συγκεκριμένα, ο Osawa είχε αναγνωρίσει ότι το κορανούλενιο αποτελεί τμήμα ενός υποθετικού σφαιρικού εικοσαεδρικού συστήματος τριών διαστάσεων, που μοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου.¹ Επιπλέον οι Bochvar και Gal'pern το 1973, όπως και ο Davinson το 1981, είχαν πραγματοποιήσει θεωρητικούς υπολογισμούς για μια σειρά αρωματικών μορίων, ένα εκ των οποίων ήταν και το C₆₀.² Ωστόσο, έπρεπε να περάσουν αρκετά χρόνια έως ότου ο συνδυασμός προηγμένης τεχνολογίας και κατάλληλων πειραματικών συνθηκών να οδηγήσει στην ανακάλυψη των φουλερενίων (Σχήμα 1).^{3,4,5}



Σχήμα 1 : Το κορανούλενιο και το φουλερένιο C₆₀.

Η ιστορία της ανακάλυψης του C₆₀ ξεκίνησε το 1981 στο Πανεπιστήμιο Rice από τον R. Smalley, ο οποίος μελετούσε το σχηματισμό clusters κατά τη διάρκεια εξαχνωσης γραφίτη με laser.⁶ Το 1985, στα πλαίσια της συνεργασίας του Smalley με

τους Kroto και Curl, ανιχνεύθηκε με φασματοσκοπία μάζας μια κορυφή στα 720 amu (το μοριακό ιόν του C₆₀).³ Η ένταση της κορυφής αυτής μεταβαλλόταν συναρτήσει των πειραματικών συνθηκών, ενώ σε συγκεκριμένες συνθήκες εμφανιζόταν ακόμα μια κορυφή στα 840 amu (το μοριακό ιόν του C₇₀). Αυτή ήταν η πρώτη ένδειξη της ύπαρξης του μορίου C₆₀, χωρίς ωστόσο να έχει προσδιοριστεί η δομή του. Οι Kroto, Smalley και Curl δημοσίευσαν στο περιοδικό *Nature* αυτή τους την ανακάλυψη, ενώ για το μόριο C₆₀ υπέθεσαν ότι έχει σφαιρική συμμετρία και το ονόμασαν Buckminsterfullerene προς τιμήν του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller.³ Αιτία το σφαιρικής συμμετρίας κτίριο που είχε κατασκευάσει ο Fuller το 1967, με τη βοήθεια αρχιτεκτόνων και μηχανικών από το MIT, το οποίο χρησίμευσε ως περίπτερο της έκθεσης των ΗΠΑ στο Μόντρεαλ του Καναδά. Από το 1985 έως το 1990, η ερευνητική δραστηριότητα στο πεδίο των φουλερενίων ήταν μάλλον περιορισμένης έκτασης. Θεωρητικές κυρίως μελέτες, επικεντρώθηκαν στην ανεύρεση της θερμότητας σχηματισμού και τη πρόβλεψη φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών του C₆₀. Ωστόσο, το 1990, οι Krätschmer, Lamb, Φωστηρόπουλος και Huffman δημοσίευσαν στο *Nature* την πρώτη απομόνωση και χαρακτηρισμό του C₆₀, με φασματοσκοπία υπερύθρου και περίθλαση ακτίνων X.⁷ Ο χαρακτηρισμός του C₆₀ με φασματοσκοπία NMR, από τον Kroto και τους συνεργάτες του, ακολούθησε λίγο αργότερα.⁸ Η μοναδική απορρόφηση στο φάσμα ¹³C NMR του C₆₀, στα 143.2 ppm, επιβεβαίωσε τη σφαιρική συμμετρία του μορίου. Το C₆₀ χαρακτηρίστηκε από το περιοδικό *Science* ως «μόριο της χρονιάς» του 1991, ενώ το 1996 το βραβείο Nobel Χημείας απονεμήθηκε στους Kroto, Smalley και Curl για αυτή τους την ανακάλυψη.

B) Παρασκευή, απομόνωση και χαρακτηρισμός των φουλερενίων C₆₀ και C₇₀

Από το 1991, το C₆₀ άρχισε να παρασκευάζεται σε ποσότητες γραμμαρίων και το ενδιαφέρον των επιστημόνων στους τομείς της χημείας, της φυσικής και της επιστήμης υλικών ήταν τεράστιο. Τα επόμενα δέκα χρόνια, ο αριθμός των δημοσιεύσεων αναφορικά με τα φουλερένια, σε όλα τα παραπάνω πεδία, αυξήθηκε εκθετικά.

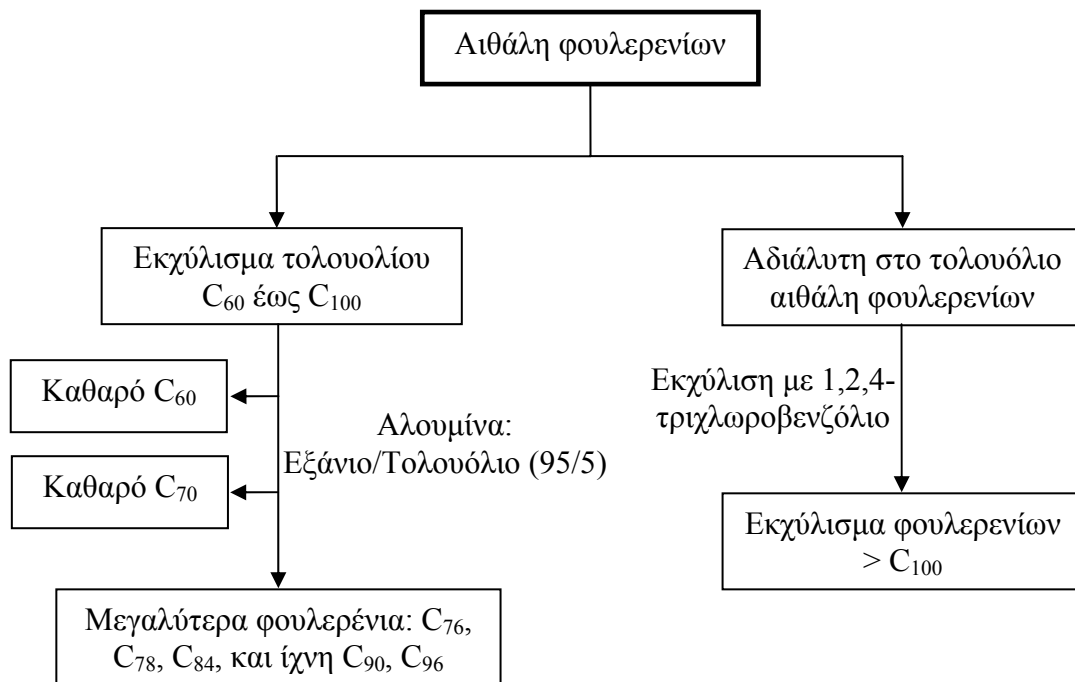
Η πρώτη τεχνική παρασκευής του C₆₀ σε ποσότητες γραμμαρίων αναπτύχθηκε από τους Krätschmer, Φωστηρόπουλο και Huffman.⁹ Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, ράβδοι γραφίτη θερμαίνονται σε υψηλή θερμοκρασία υπό ατμόσφαιρα He.¹⁰ Το προϊόν που προκύπτει αναφέρεται ως αιθάλη (soot) και περιέχει 10% C₆₀, φουλερένια

μεγαλύτερης τάξης (C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} , C_{90} , C_{96}), νανοσωλήνες άνθρακα και άμορφο άνθρακα. Στη συνέχεια, τα φουλερένια απομονώνονται από την αιθάλη είτε με εξάχνωση,¹¹ είτε με συνεχείς εκχυλίσεις με τολουόλιο.^{11,12} Το εκχύλισμα που προκύπτει περιέχει 80% C_{60} , 10% C_{70} και 10% μεγαλύτερα φουλερένια. Ο ποσοτικός διαχωρισμός του εκχυλίσματος στα επιμέρους φουλερένια πραγματοποιήθηκε το 1992 από τον Tour και τους συνεργάτες του.¹³ Σε αυτή την τεχνική, χρησιμοποιείται χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης, με στατική φάση μίγμα SiO_2 -ενεργού αλκαλικού άνθρακα και διαλύτη έκλουσης τολουόλιο.

Μία άλλη μέθοδος διαχωρισμού των φουλερενίων, από το εκχύλισμα του soot, είναι η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) με στατική φάση πήκτωμα πολυστυρενίου και κινητή φάση τολουόλιο.¹⁴ Επίσης, μια ποικιλία υλικών πληρώσεως, όπως C_{18} -αντίστροφης φάσης,¹⁵ γ -κυκλοδεξτρίνης¹⁶ και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων,¹⁷ έχουν χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό των φουλερενίων τόσο σε αναλυτική, όσο και σε παρασκευαστική κλίμακα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, χρησιμοποιείται ως κινητή φάση ένα μίγμα τολουολίου με κάποιο πολικό διαλύτη, όπως το ακετονιτρίλιο ή το διχλωρομεθάνιο. Το πλήρες πρωτόκολλο απομόνωσης των φουλερενίων από την αιθάλη, που αναπτύχθηκε από τον Diederich,¹⁸ παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.

Το φάσμα ^{13}C NMR του C_{60} εμφανίζει μόνο μια κορυφή στα 143.2 ppm,^{8,9,19} γεγονός που επιβεβαιώνει την εικοσαεδρική (I_h) του συμμετρία. Το φάσμα ^{13}C NMR του C_{70} εμφανίζει πέντε κορυφές στα 130.8 ppm (10 άτομα C), 144.4 ppm (20 άτομα C), 147.8 ppm (10 άτομα C), 148.3 ppm (20 άτομα C) και 150.8 ppm (10 άτομα C), ενδεικτικό της D_{5h} συμμετρίας του. Η δομή του C_{60} , όπως επίσης και εκείνη του C_{70} , έχουν επιβεβαιωθεί με κρυσταλλογραφικές μελέτες των συμπλόκων $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(n^2-C_{60})$,²⁰ $C_{60}(OsO_4)(4-tert\text{-βουτυλοπυριδίνη})_2$ ²¹ και $[(n^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$.²²

Στο φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV-VIS) του C_{60} ^{23,24} εμφανίζονται ισχυρές απορροφήσεις στα 213, 257 και 329 nm με συντελεστή απορρόφησης $\epsilon = 135.000$, 175.000 και 51.000 αντίστοιχα. Απορροφήσεις χαμηλότερης έντασης εμφανίζονται στα 500, 540, 570, 600 και 625 nm. Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του C_{70} ^{23,24} αποτελείται από έξι ισχυρές απορροφήσεις στα 214, 246, 331, 360, 378 και 468 nm, καθώς και από χαμηλότερης έντασης στα 500, 600, 620, 645 και 665 nm.



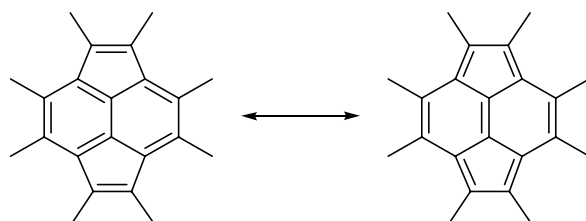
Σχήμα 2 : Το πρωτόκολλο απομόνωσης των φουλερενίων από την αιθάλη.

Γ) Δομή και χημική δραστηριότητα του φουλερενίου C₆₀

Κάθε φουλερένιο περιέχει $2(10+M)$ άτομα άνθρακα που αντιστοιχούν σε 12 πεντάγωνα και M εξάγωνα.²⁵ Σύμφωνα με τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων,²⁶ τόσο για ηλεκτρονικούς λόγους, όσο και για τον περιορισμό των τάσεων, η πιο σταθερή δομή των φουλερενίων είναι αυτή στην οποία οι πενταμελείς δακτύλιοι είναι απομονωμένοι μεταξύ τους. Το C₆₀ είναι το μικρότερο σταθερό φουλερένιο που υπακούει στον κανόνα αυτό, ενώ η χημική του συμπεριφορά υπακούει σε τέσσερις βασικές αρχές:

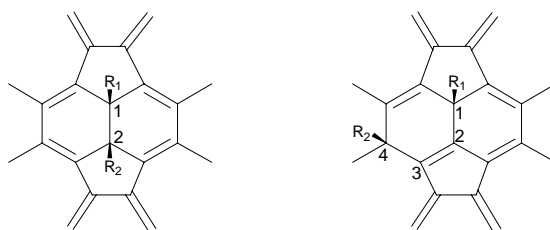
I) Οι δεσμοί μεταξύ δύο εξαμελών δακτυλίων (6-6 δεσμοί) είναι μικρότεροι σε μήκος από τους δεσμούς μεταξύ ενός πενταμελούς και ενός εξαμελούς δακτυλίου (5-6 δεσμοί).²⁷ Συγκεκριμένα, το μήκος των 6-6 δεσμών είναι 1.38 Å, ενώ το μήκος των 5-6 δεσμών είναι 1.45 Å. Μεταξύ των 12.500 πιθανών δομών κατά Kekule, η δομή με τη χαμηλότερη ενέργεια είναι αυτή στην οποία οι διπλοί δεσμοί είναι εντοπισμένοι στις ενώσεις των εξαμελών δακτυλίων, ενώ οι απλοί δεσμοί εντοπίζονται στις ενώσεις ενός πενταμελούς και ενός εξαμελούς δακτυλίου. Το C₆₀

μπορεί να θεωρηθεί σα μια σφαίρα η οποία οικοδομείται με τη συμπίκνωση του [5]-ραδιαλενίου και του κυκλοεξατριενίου προς το σχηματισμό 4π πυροκυκλικών δακτυλίων (Σχήμα 3). Συνένωση 8 πυροκυκλικών δακτυλίων δομεί το μόριο του C₆₀.



Σχήμα 3 : Οι δύο δομές συντονισμού ενός 4π πυροκυκλικού δακτυλίου.

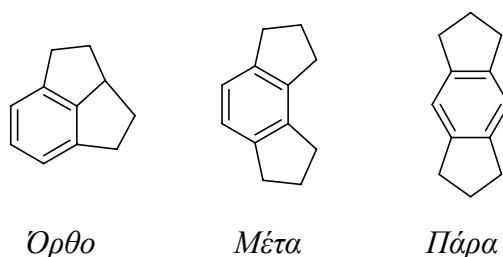
II) Το C₆₀ συμπεριφέρεται, στις χημικές του αντιδράσεις, σα μία ηλεκτρονιακά φτωχή πολυολεφίνη με εντοπισμένους διπλούς δεσμούς, δίνοντας αντιδράσεις προσθήκης στους 6-6 δεσμούς. Η τοποεκλεκτικότητα των αντιδράσεων του, κατευθύνεται από την τάση ελαχιστοποίησης των 6-5 διπλών δεσμών στο δίκτυο του φουλερενίου. Η 1,4-προσθήκη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία 5-6 διπλών δεσμών, επιβαρύνοντας το σύστημα με 8.5 kcal/mol, γεγονός που αποφεύγεται στην περίπτωση της 1,2-προσθήκης στο διπλό δεσμό.²⁸ Συνεπώς, γενικά ευνοούνται οι 1,2-προσθήκες, αν φυσικά δεν προκύπτουν στερεοχημικές παρεμποδίσεις, όπως συμβαίνει στην περίπτωση ογκωδών υποκαταστατών (Σχήμα 4).



Σχήμα 4 : Προϊόντα 1,2- και 1,4-προσθήκης στο μόριο του C₆₀.

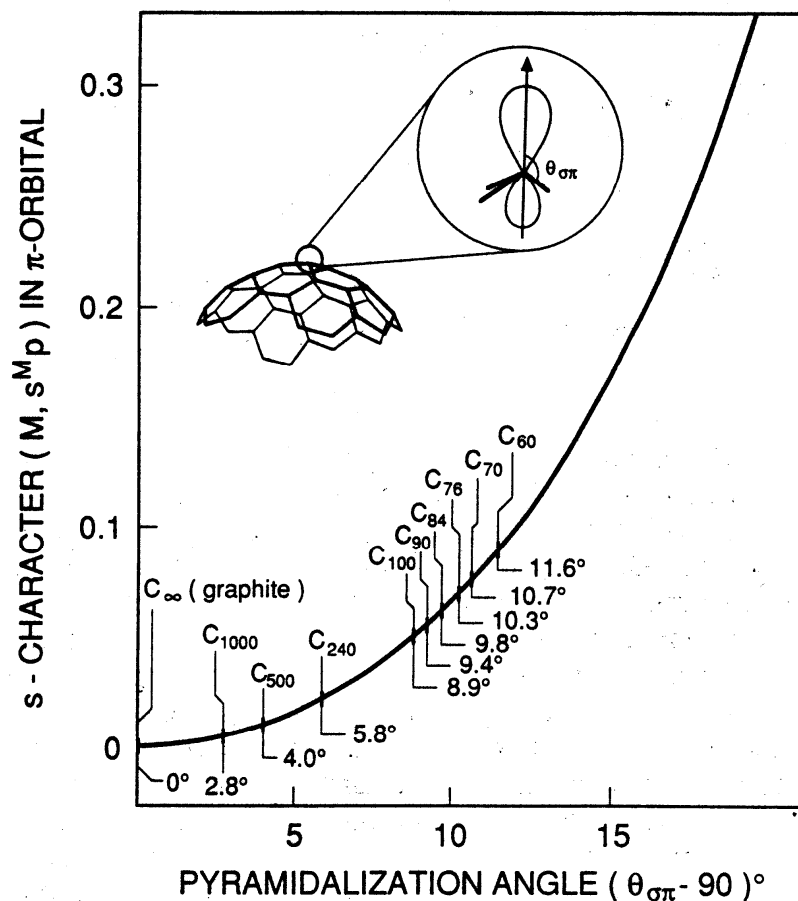
Επειδή το C₆₀ ικανοποιεί τόσο τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων, όσο και τον κανόνα του εντοπισμού των διπλών δεσμών στον 6-6 δεσμό, ευνοείται η

μέτα διευθέτηση δύο πενταγώνων σε σχέση με ένα εξάγωνο (Σχήμα 5).²⁹ Οι παραπάνω κανόνες, περιορίζουν τις τιμές του n στα 60, 70, 72, 76, 78, 84, 90 κτλ, για σταθερά φουλερένια C_n . Ο αριθμός των επιτρεπτών ισομερών των φουλερενίων είναι: ένα για το C_{60} , ένα για το C_{70} , ένα για το C_{72} , πέντε για το C_{78} , 24 για το C_{84} και 46 για το C_{90} .³⁰



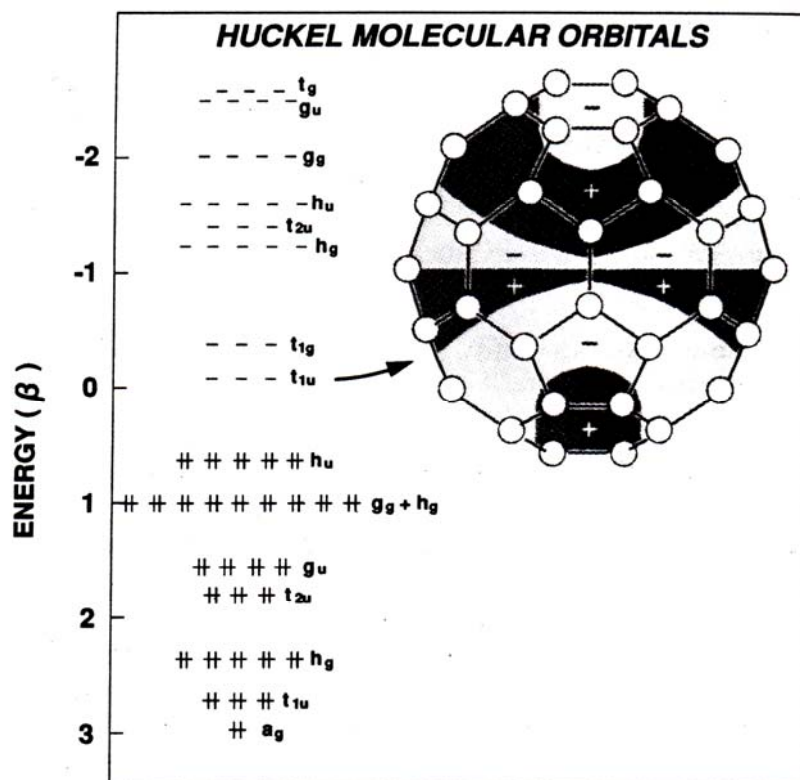
Σχήμα 5 : Όρθο, μέτα και πάρα διευθέτηση των πενταγώνων σε σχέση με ένα εξάγωνο.

III) Λόγω της σφαιρικής δομής του C_{60} (εικοσαεδρική συμμετρία, I_h), το δίκτυο των διπλών δεσμών του αποκλίνει από την επιπεδότητα κατά 11.6° .³¹ Τα sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα του C_{60} έχουν πυραμιδική δομή, προσφέροντας του ενέργεια τάσης που φθάνει το 80% της θερμότητας σχηματισμού του.³² Η κινητήρια δύναμη των αντιδράσεων προσθήκης του C_{60} , προέρχεται από τη μείωση της τάσης του δικτύου του φουλερενίου, που συνοδεύει την αλλαγή του υβριδισμού των ατόμων άνθρακα από sp^2 σε sp^3 . Για το λόγο αυτό, οι αντιδράσεις προσθήκης του C_{60} είναι εξώθερμες. Στην περίπτωση αντιδράσεων πολλαπλής προσθήκης στο C_{60} , η παρουσία πολλών προστιθεμένων ομάδων εισάγει επιπλέον τάση, οφειλόμενη στις στερεοχημικές απώσεις μεταξύ των γειτονικών ομάδων, με αποτέλεσμα η συνολική ενέργεια τάσης του φουλερενίου να μη μειώνεται. Η αναγωγή του C_{60} μπορεί να θεωρηθεί ενεργειακά ευνοούμενη διαδικασία, εφόσον είναι γνωστό ότι τα καρβανιόντα υιοθετούν πυραμιδική γεωμετρία. Ο υβριδισμός που προκύπτει, από θεωρητικούς υπολογισμούς,³³ για τα άτομα άνθρακα του C_{60} είναι $sp^{2.278}$ (Σχήμα 6).

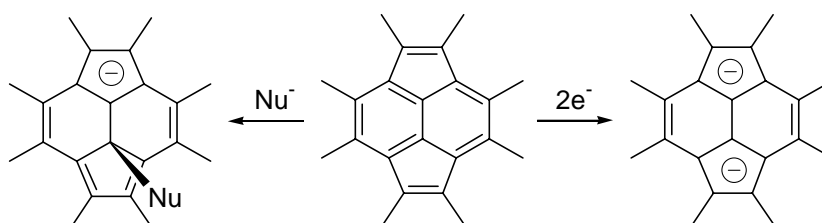


Σχήμα 6 : Η sp^2 πυραμιδική δομή των ατόμων άνθρακα των φουλερενίων C_n και η απόκλιση του δικτύου των διπλών δεσμών από την επιπεδότητα.

IV) Το C_{60} είναι ηλεκτρονιόφιλο μόριο, με συνέπεια να ανάγεται εύκολα, και να οξειδώνεται δύσκολα. Τα τροχιακά LUMO του C_{60} (χαμηλότερα μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά) είναι τριπλά εκφυλισμένα και συνεπώς μπορούν να δεχθούν έως έξι ηλεκτρόνια, γεγονός που έχει αποδειχθεί πειραματικά (Σχήμα 7).³⁴ Σύμφωνα με τον Wudl, η χημική δραστηριότητα του C_{60} οφείλεται στην τάση που έχει ένας πυροκυκλικός δακτύλιος, ως $4n\pi$ σύστημα, να προσλάβει δύο ηλεκτρόνια προκειμένου να σχηματίσει ένα σταθερό αρωματικό $(4n+2)\pi$ σύστημα (Σχήμα 8).³⁵ Αυτός είναι και ο λόγος της δραστηριότητας του C_{60} με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια όπως αμίνες, αντιδραστήρια Grignard και οργανομεταλλικές ενώσεις.



Σχήμα 7 : Μοριακά τροχιακά Huckel του C₆₀.



Σχήμα 8 : Μετατροπή ενός 4nπ πυροκυκλικού δακτυλίου σε (4n+2)π αρωματικό σύστημα.

Δ) Χημικές αντιδράσεις του C₆₀

1. Αντιδράσεις αναγωγής

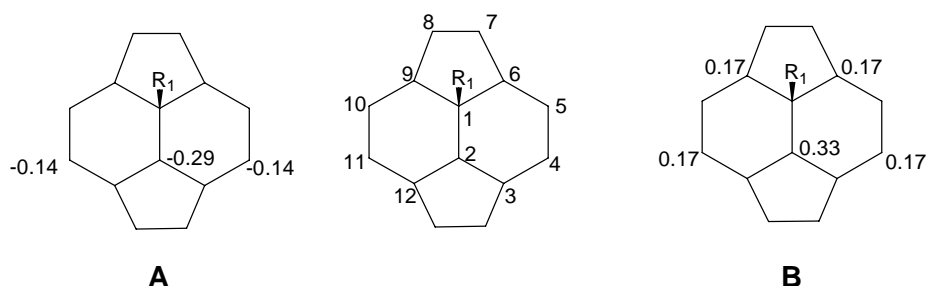
Το C₆₀, εξαιτίας του ηλεκτρονιόφιλου χαρακτήρα του, δίνει αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων με ηλεκτροθετικά μέταλλα,³⁶ οργανικούς δότες ηλεκτρονίων,³⁷ και ηλεκτροχημικές διεργασίες αναγωγής,^{38,39} σχηματίζοντας τα

αντίστοιχα άλατα.³⁸ Μερικά από τα άλατα αυτά παρουσιάζουν υπεραγωγίμες και σιδηρομαγνητικές ιδιότητες, ενώ αποτελούν δραστικά ενδιάμεσα στην περαιτέρω παραγοντοποίηση του C₆₀ με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια. Μελέτες κυκλικής βολταμετρίας απέδειξαν ότι το C₆₀ μπορεί να προσλάβει έως έξι ηλεκτρόνια, με την αντιστρεπτή μεταφορά ενός ηλεκτρονίου σε κάθε στάδιο.^{38,39}

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αναγωγή των φουλερενίων με αλκάλια και αλκαλικές γαίες. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται σε πολικούς διαλύτες, όπως το ακετονιτρίλιο, το τετρυδροφουράνιο και η αμμωνία, στους οποίους, σε αντίθεση με το ουδέτερο C₆₀, τα ανιόντα του είναι διαλυτά. Η ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας των αλάτων του C₆₀ είναι από τις σημαντικότερες στο πεδίο της έρευνας των φουλερενίων.⁴⁰ Το πρώτο άλας για το οποίο παρατηρήθηκε υπεραγωγιμότητα (T_c = 19.3 K) ήταν το K₃C₆₀, ενώ στη συνέχεια ακολούθησαν και άλλα απλά και μικτά άλατα.⁴¹

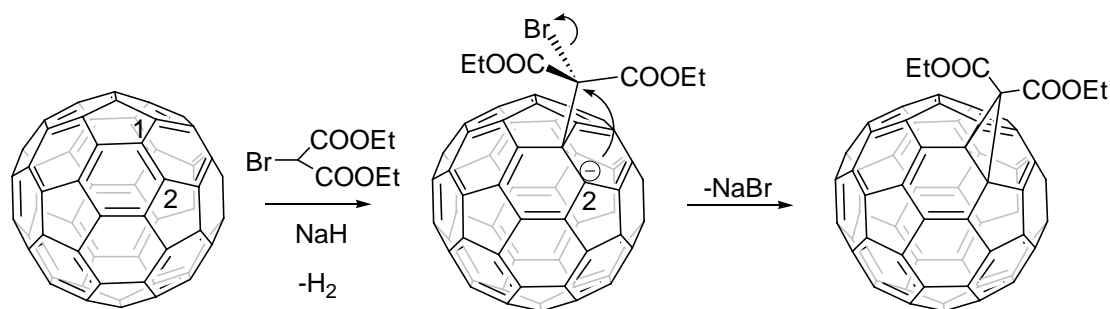
2. Αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης και προσθήκης μέσω ριζών

Το C₆₀ αντιδρά με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια, όπως τα αντιδραστήρια Grignard και οι οργανολιθικές ενώσεις,^{25,42} καθώς επίσης και με ρίζες,⁴³ δίνοντας πλήθος παραγώγων. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει το σχηματισμό των ενδιάμεσων R₁C₆₀⁻ ή R₁C₆₀[•], κατά την προσβολή του πυρηνόφιλου ή της ρίζας, αντίστοιχα. Το ενδιάμεσο R₁C₆₀⁻ αντιδρά στη συνέχεια με ηλεκτρονιόφιλα,^{42b} σταθερά καρβοκατιόντα,⁴⁴ ή ουδέτερα ηλεκτρονιόφιλα όπως αλκυλαλογονίδια,⁴⁵ δίνοντας παράγωγα του τύπου C₆₀R₁R₂. Κατά τις παραπάνω αντιδράσεις παρατηρείται ο σχηματισμός 1,2-, 1,4- και λιγότερο 1,6- προϊόντων διπροσθήκης. Τα αντιδραστήρια Grignard, για παράδειγμα, δίνουν 1,2-προϊόντα προσθήκης, εκτός από τις περιπτώσεις όπου οι 1,2-στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών είναι έντονες, οπότε σχηματίζονται 1,4-προϊόντα προσθήκης.⁴⁶ Η πυκνότητα φορτίου στο ενδιάμεσο R₁C₆₀⁻ είναι μεγαλύτερη στη θέση 2 και μικρότερη στις θέσεις 4 και 11 (Σχήμα 9/A). Στην περίπτωση του ενδιάμεσου R₁C₆₀[•] η πυκνότητα του spin εντοπίζεται κυρίως στη θέση 2 και λιγότερο στις θέσεις 4, 11, 6 και 9 (Σχήμα 9/B).



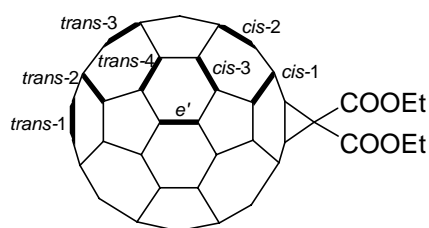
Σχήμα 9 : Κατανομή φορτίου (A) και κατανομή spin (B) στα ενδιάμεσα $R_1C_{60}^-$ και $R_1C_{60}^\cdot$ αντίστοιχα, όπου R_1 ο υποκαταστάτης *t*-Bu.

Οι αντιδράσεις του C_{60} με πυρηνόφιλα άτομα άνθρακα, που σχηματίζονται με αποπρωτονίωση αλογονοεστέρων και α -αλογονοκετονών με διάφορες βάσεις, οδηγούν στο σχηματισμό κυκλοπροπανικών προϊόντων στους 6-6 διπλούς δεσμούς του C_{60} (αντίδραση Bingel).⁴⁷ Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει στο πρώτο στάδιο την προσβολή του καρβανιόντος στον C-1 του 6-6 δεσμού και στη συνέχεια την πυρηνόφιλη υποκατάσταση του αλογόνου (S_N1) από τον C-2 (Σχήμα 10). Με τον ίδιο τρόπο πραγματοποιούνται και οι αντιδράσεις του C_{60} με φωσφονιακά υλίδια.⁴⁸



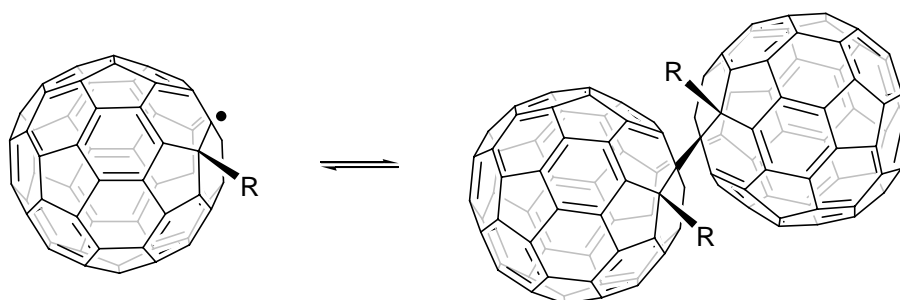
Σχήμα 10 : Ο μηχανισμός της αντίδρασης Bingel.

Το προϊόν της διπλής προσθήκης $C_{60}(C(COOEt)_2)_2$ προκύπτει από το μονοπαράγωγο και μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οκτώ πιθανών τοποϊσομερών. Η δεύτερη προσθήκη πραγματοποιείται επίσης σε 6-6 δεσμό και είναι τοποεκλεκτική υπέρ του ισημερινού (*e*) και του *trans*-3 προϊόντος (Σχήμα 11).⁴⁹

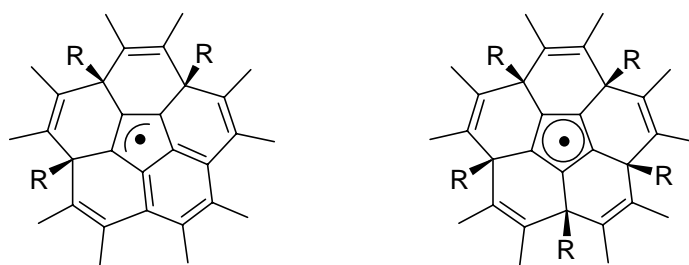


Σχήμα 11 : Πιθανά τοποϊσομερή του προϊόντος της διπλής προσθήκης $C_{60}(C(COOEt)_2)_2$.

Η προσθήκη ριζών, όπως R_3C^\bullet , R_3Si^\bullet , R_3Sn^\bullet , και RS^\bullet , στο μόριο του C_{60} έχει μελετηθεί εκτεταμένα. Τα προϊόντα προσθήκης $R_nC_{60}^\bullet$ ($n=1, 3, 5$)⁴³ ανιχνεύθηκαν με φασματοσκοπία ESR, από την οποία αντλήθηκαν χρήσιμες πληροφορίες για τη συμμετρία και τον εντοπισμό του ασύζευκτου ηλεκτρονίου σε αυτά. Η ένταση των σημάτων ESR, των άλκυλο ριζών RC_{60}^\bullet , είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενη.⁵⁰ Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της έντασης, γεγονός που εξηγείται με τη ισορροπία της ελεύθερης ρίζας με το διαμαγνητικό 1,4-διμερές $RC_{60}-C_{60}R$ (Σχήμα 12). Όταν οι αντιδράσεις προσθήκης ριζών πραγματοποιούνται με περίσσεια των πρόδρομων ενώσεων τους, τότε παρατηρείται ο σχηματισμός προϊόντων πολλαπλής προσθήκης, όπως αλλυλικές και κυκλοπενταδιενυλικές ενδιάμεσες ρίζες, από προσβολή τριών και πέντε άλκυλο ριζών αντίστοιχα, σε πάρα μεταξύ τους θέση ως προς τη δομική μονάδα του κορανουλενίου (Σχήμα 13).⁵¹

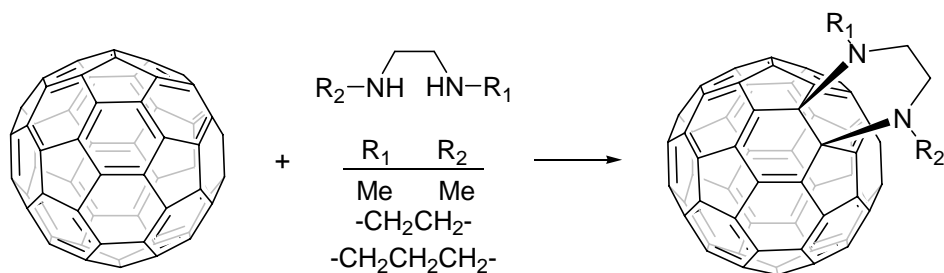


Σχήμα 12 : Ισορροπία της ελεύθερης ρίζας RC_{60}^\bullet με το διμερές $RC_{60}-C_{60}R$.



Σχήμα 13 : Αλλυλική και κυκλοπενταδιενυλική ρίζα του C₆₀.

Το C₆₀ αντιδρά επίσης με ουδέτερα ηλεκτρονιόφιλα, όπως είναι οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες,⁵² για τα οποία ο μηχανισμός της προσθήκης είναι σταδιακός. Στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από την αμίνη στο C₆₀, σχηματίζοντας ένα διπολικό ενδιάμεσο. Στη συνέχεια, η μεταφορά ενός πρωτονίου από το άτομο του αζώτου στο φουλερένιο οδηγεί στο σχηματισμό του αμινοπαραγώγου. Σε αντίθεση με τα προϊόντα προσθήκης πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων, τα προϊόντα υδρογονοαμίνωσης δεν είναι σταθερά μόρια, γεγονός που αποδίδεται στην αστάθεια του δεσμού C₆₀-N. Ωστόσο, σε αντιδιαστολή με τα υδρογονωμένα προϊόντα,⁵³ τα μη υδρογονωμένα φουλερένια είναι σταθερά, με χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτό της 1,4-προσθήκης της μορφολίνης και της 1,2-προσθήκης των *N,N'*-διμεθυλοαιθυλενοδιαμίνης, πιπεραζίνης και ομοπιπεραζίνης (Σχήμα 14).⁵⁴



Σχήμα 14 : Μη υδρογονωμένα 1,2-προϊόντα προσθήκης δευτεροταγών διαμινών στο C₆₀.

3. Οξειδώσεις και αντιδράσεις με ηλεκτρονιόφιλα

Παρόλο που η οξείδωση των φουλερενίων δεν είναι τόσο ευνοούμενη, όσο η αναγωγή τους, αρκετές αντιδράσεις οξείδωσης και ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης των φουλερενίων έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Το δυναμικό οξείδωσης του C_{60} , σε διάλυμα 0.1 M (*n*-Bu) $_4$ NPF $_6$ σε 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο, είναι +1.26 V σε σχέση με το αναφορικό ηλεκτρόδιο Fc/Fc $^+$ και η οξείδωση είναι αντιστρεπτή.⁵⁵ Η κατιοντική ρίζα του C_{60} που παράγεται ηλεκτροχημικά έχει μεγάλο χρόνο ζωής (>0.5 min), ενώ χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες πειραματικές συνθήκες, έχει αναφερθεί και ο σχηματισμός του δικατιόντος C_{60}^{2+} .⁵⁶

Τα φουλερένια αντιδρούν με το οξυγόνο σχηματίζοντας τα αντίστοιχα εποξειδία. Οξυγονωμένα φουλερένια $C_{60}O_n$ και $C_{70}O_n$ ανιχνεύονται στο μίγμα φουλερενίων που παράγεται με θερμική εξάχνωση του άνθρακα και ο σχηματισμός τους οφείλεται στην παρουσία μικρών ποσοτήτων οξυγόνου στον αντιδραστήρα παραγωγής.⁵⁷ Μικρές ποσότητες εποξειδωμένων φουλερενίων βρίσκονται σε δείγματα φουλερενίων ακόμα και όταν αυτά προηγουμένως έχουν καθαριστεί από τα εποξειδία με χρωματογραφία HPLC, όπως επίσης και σε όλες τις εμπορικά διαθέσιμες ποσότητες φουλερενίων, ανεξαρτήτως της μεθόδου παραγωγής τους. Το εποξείδιο $C_{60}O$, που μπορεί να απομονωθεί από την αντίδραση του C_{60} με διμέθυλοδιοξिरάνιο,⁵⁸ απομονώνεται με παρασκευαστική χρωματογραφία HPLC.⁵⁹

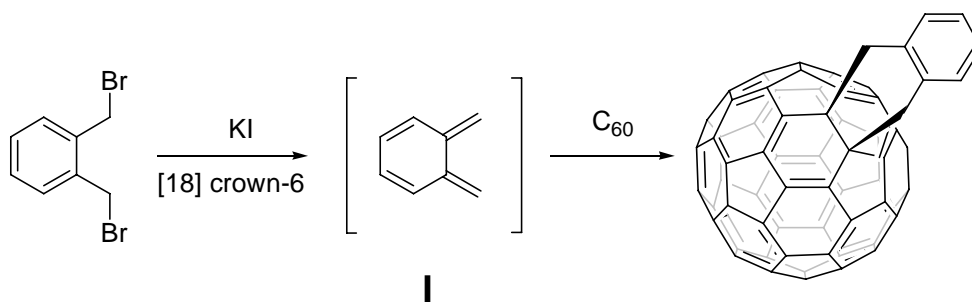
Τέλος, έχουν απομονωθεί φθοριωμένα,⁶⁰ χλωριωμένα,⁶¹ και βρωμιωμένα^{61b,62} παράγωγα του C_{60} , των οποίων η σταθερότητα είναι όμοια με αυτή των οργανικών αλογονιδίων, δηλαδή ακολουθεί τη σειρά βρώμο- < χλώρο- < φθοροφουλερένια.

4. Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης

Οι αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης είναι από τις περισσότερο μελετημένες αντιδράσεις προσθήκης του C_{60} και λαμβάνουν χώρα αποκλειστικά στους 6-6 δεσμούς του φουλερενίου. Οι δεσμοί αυτοί έχουν χαρακτήρα διενόφιλου, διπολαρόφιλου και ενόφιλου. Εδώ θα αναφερθούμε κυρίως στις [4+2], [3+2] και [2+2] κυκλοπροσθήκες, ενώ στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί ακόμα [2+1]^{42a,63} και [8+2].⁶⁴

Η [4+2] κυκλοπροσθήκη συζυγιακών διενίων είναι από τις περισσότερο συνηθισμένες αντιδράσεις του C_{60} . Τα διένια αντιδρούν απευθείας με το C_{60} ,⁶⁵ ή μετά

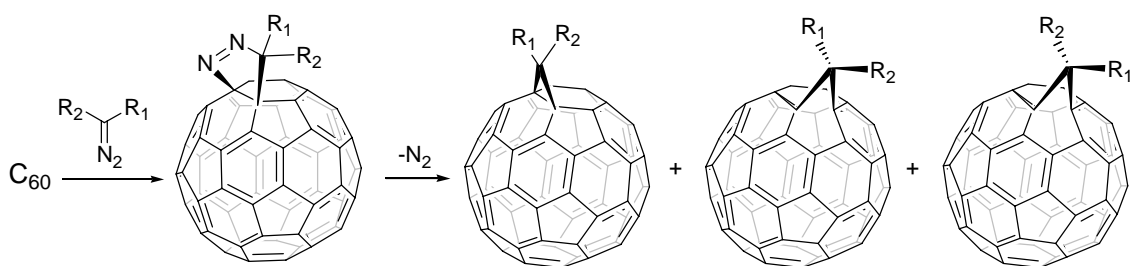
από *in situ* παρασκευή τους.⁶⁶ Στις [4+2] κυκλοπροσθήκες ο 6-6 διπλός δεσμός συμπεριφέρεται σαν ένα διενόφιλο αντιδραστήριο. Σε ορισμένες περιπτώσεις ο σχηματισμός των προϊόντων είναι αντιστρεπτός. Σε άλλες περιπτώσεις τα προϊόντα που σχηματίζονται είναι πολύ σταθερά, όπως για παράδειγμα όταν τα διένια είναι παράγωγα των *όρθο*-κίνοδιμεθανίων (Σχήμα 15). Σε αυτή την περίπτωση, η *retro*-Diels-Alder αντίδραση δεν ευνοείται, καθώς θα προκαλούσε την καταστροφή του αρωματικού δακτυλίου του παραγώγου και τον σχηματισμό του ασταθούς ενδιαμέσου **I**.



Σχήμα 15 : Αντίδραση [4+2] του C₆₀ με ένα *in situ* παραγόμενο διένο.

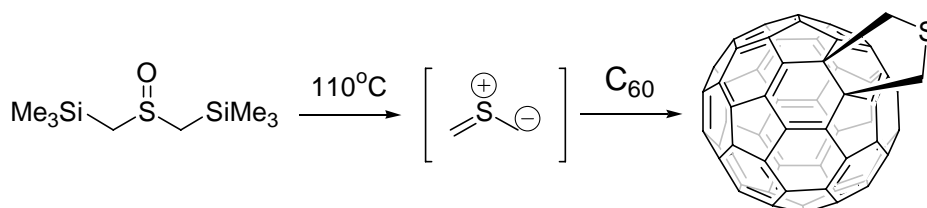
Πρόσφατα, δημοσιεύθηκαν μηχανιστικές μελέτες αναφορικά με την [4+2] αντίδραση κυκλοπροσθήκης του C₆₀ με τα γεωμετρικά ισομερή του 2,4-εξαδιενίου. Με βάση τη στερεοχημεία των προϊόντων των αντιδράσεων, προτάθηκε ότι η αντίδραση κυκλοπροσθήκης λαμβάνει χώρα με σύγχρονο μηχανισμό.⁶⁷ Επιπλέον, οι μετρήσεις κινητικών ισοτοπικών φαινομένων στις αντιδράσεις του C₆₀ με άκαμπτα *s-cis* διένια συνηγορούν υπέρ του σύγχρονου μηχανισμού, ενώ σύμφωνα με ανάλυση κατά Thornton, ο σχηματισμός των δεσμών λαμβάνει χώρα μέσω μιας συμμετρικής μεταβατικής κατάστασης.⁶⁸

Οι [3+2] αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης του C₆₀ με 1,3-δίπολα, όπως τα διαζωαλκάνια,⁶⁹ διαζωαμίδια⁷⁰ και διαζωεστέρες,³⁵ οδηγούν στη σύνθεση μεθανογεφυρωμένων φουλερενίων. Στις αντιδράσεις αυτές το C₆₀ δρα ως 1,3-διπολαρόφιλο. Στο πρώτο στάδιο, της [3+2] κυκλοπροσθήκης, έχουμε προσβολή του 6-6 διπλού δεσμού του C₆₀ και σχηματισμό ενός δακτυλίου διϋδροπυραζολίου, που παρουσιάζει αρκετή σταθερότητα ώστε να μπορεί να απομονωθεί. Θερμική ή φωτοχημική αποβολή N₂ οδηγεί στο σχηματισμό μίας κλειστής 1,2-γεφυρωμένης δομής και δυο ανοικτών 1,6-γεφυρωμένων δομών (Σχήμα 16).



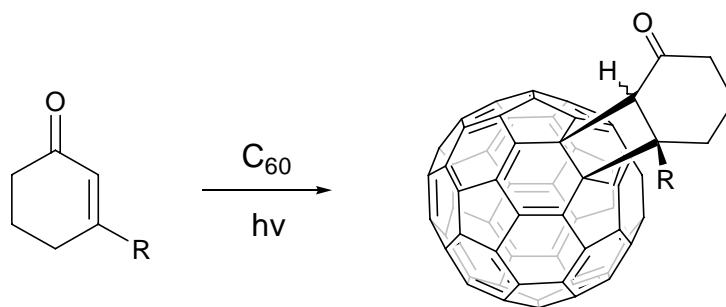
Σχήμα 16 : [3+2] κυκλοπροσθήκη του C₆₀ με διαζωαλκάνια.

Πρόσφατα, δημοσιεύθηκε η σύνθεση παραγώγων του φουλερενίου με ένα ενσωματωμένο δακτύλιο τετραϋδροθειοφαινίου, μέσω της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης του C₆₀ με θειοκαρβόνυλο υλίδια. Τα θειοκαρβόνυλο υλίδια, αντιδρούν *in situ* με το C₆₀, μετά την παρασκευή τους από μία *sila-Pummerer* επαναδιευθέτηση του δις(τριμεθυλοσιλυλομεθυλο)σουλφοξειδίου (Σχήμα 17).⁷¹



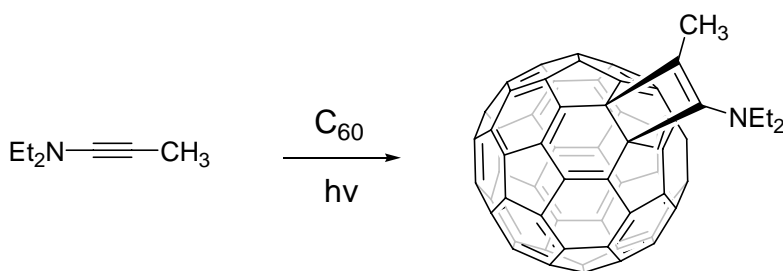
Σχήμα 17 : 1,3-Διπολική κυκλοπροσθήκη του C₆₀ με θειοκαρβόνυλο υλίδια.

Οι [2+2] αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης του C₆₀ πραγματοποιούνται θερμικά ή φωτοχημικά. Η πρώτη [2+2] κυκλοπροσθήκη που αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία είναι η θερμική κυκλοπροσθήκη του βενζυνίου.⁷² Επίσης, έχουν αναφερθεί [2+2] κυκλοπροσθήκες του C₆₀ με κυκλικές⁷³ (Σχήμα 18) και άκυκλες ενόνες.⁷⁴ Η αντίδραση κυκλοπροσθήκης δε λαμβάνει χώρα με ακτινοβόληση στα 532 nm, όπου απορροφά μόνο το C₆₀, δηλαδή το ³C₆₀ δεν προστίθεται στη βασική κατάσταση της ενόνης, αλλά αντίστροφα, η τριπλή κατάσταση της ενόνης αντιδρά με το C₆₀. Έχει προταθεί,⁷⁴ πως ο μηχανισμός περιλαμβάνει τη σταδιακή προσθήκη της ενόνης στο C₆₀, που οδηγεί στο σχηματισμό του αντίστοιχου 1,3-δίριζου ενδιαμέσου.



Σχήμα 18 : Η [2+2] αντίδραση κυκλοπροσθήκης του C₆₀ με κυκλικές ενόνες.

Ηλεκτρονιακά πλούσια αλκύνια, όπως οι υναμίνες, δίνουν αντιδράσεις [2+2] φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης με το C₆₀, ενώ η αντίστοιχη θερμική αντίδραση είναι πολύ αργή (Σχήμα 19).⁷⁵ Το προϊόν αυτής της αντίδρασης είναι φωτοευαίσθητο και με την έκθεση του στον αέρα και στο φως της ημέρας δίνει το αντίστοιχο οξαμίδιο, μέσω του ενδιάμεσου 1,2-διοξετανίου.



Σχήμα 19 : Η [2+2] αντίδραση κυκλοπροσθήκης του C₆₀ με υναμίνες.

5. Ενδοεδρικά φουλερένια

Η σφαιρική δομή των φουλερενίων επιτρέπει τον εγκλωβισμό ατόμων, μορίων ή ιόντων στην εσωτερική τους κοιλότητα. Στα ενδοεδρικά παράγωγα του φουλερενίου, το σύμβολο @ υποδηλώνει ότι το άτομο που αναγράφεται πριν από αυτό εντοπίζεται στο εσωτερικό του φουλερενίου.⁷⁶

Η παρασκευή ενδοεδρικών συμπλόκων των μετάλλων πραγματοποιείται με laser εξάχνωση μικτής ράβδου γραφίτη-οξειδίου του μετάλλου,⁷⁶ με arc εξάχνωση γραφίτη εμπλουτισμένου με οξείδια,⁷⁷ ή με προσθήκη του μετάλλου απευθείας στο φουλερένιο σε συνθήκες πλάσματος υψηλής ενέργειας.⁷⁸ Στη βιβλιογραφία έχει

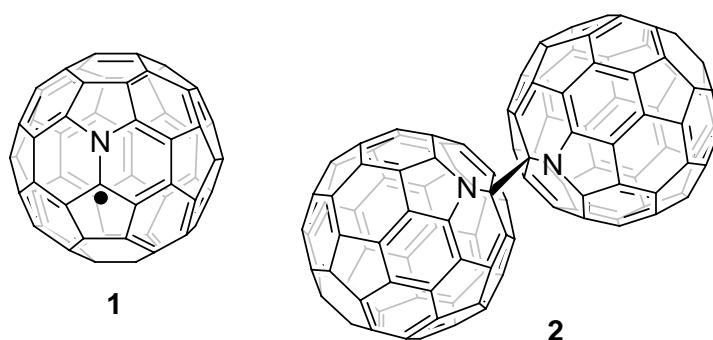
αναφερθεί η παρασκευή ενδοεδρικών συμπλόκων των φουλερενίων με La, Y, Sc, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, και Er. Επίσης, στο εσωτερικό των φουλερενίων έχουν εγκλειστεί άτομα ευγενών αερίων (He, Ne, Ar, Kr, Xe) σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας.⁷⁹ Με φασματοσκοπία ^3He NMR έχει παρατηρηθεί ότι ο πυρήνας του εγκλεισμένου στο C_{60} και C_{70} ^3He είναι προστατευμένος (μετατοπισμένος σε υψηλότερα πεδία) κατά 6 και 29 ppm αντίστοιχα σε σχέση με το ελεύθερο ^3He .^{79a} Η ισχυρή αυτή προστασία οφείλεται στην ύπαρξη εντόνων διαμαγνητικών ρευμάτων, τα οποία είναι περισσότερο έντονα στην περίπτωση του C_{70} . Ο μηχανισμός ενσωμάτωσης ατόμων ευγενών αερίων στην εσωτερική κοιλότητα των φουλερενίων δεν είναι γνωστός. Πιθανολογείται η προσωρινή διάνοιξη ενός, ή δύο δεσμών του φουλερενίου, με συνακόλουθη διείσδυση του ατόμου του ευγενούς αερίου στο εσωτερικό του φουλερενίου.⁸⁰

Κεφάλαιο 2: Σύνθεση και χημική δραστηριότητα του αζαφουλερενίου (C₅₉N)₂

A) Εισαγωγή στη χημεία του αζαφουλερενίου (C₅₉N)₂

1. Ιστορική αναδρομή

Τα ετεροφουλερένια⁸¹ αποτελούν την τρίτη θεμελιώδη ομάδα των παραγοντοποιημένων φουλερενίων, μαζί με τα εξωεδρικά⁸² και τα ενδοεδρικά⁸³ παράγωγα του C₆₀.⁸⁴ Ωστόσο, οι γνώσεις που αφορούν τη χημική τους δραστηριότητα και τις μεθόδους παραγοντοποίησής τους είναι μάλλον περιορισμένες.⁸⁵ Στα ετεροφουλερένια, ένα ή περισσότερα άτομα του ανθρακικού σκελετού έχουν αντικατασταθεί από ετεροάτομα όπως άζωτο,⁸⁶ βόριο,⁸⁷ πυρίτιο,⁸⁸ ή ακόμη από μέταλλα όπως αρσενικό ή γερμάνιο.⁸⁹ Στην περίπτωση των τρισθενών αζώτου και βορίου, η αντικατάσταση περιττού αριθμού ατόμων άνθρακα οδηγεί σε ρίζες οι οποίες διμερίζονται. Το 1995 οι ερευνητικές ομάδες των Hirsch⁹⁰ και Mattay⁹¹ βρήκαν με φασματομετρία μάζας, σε συνθήκες FAB και DCI, ότι συγκεκριμένα επιμινοφουλερένια και αζαομοφουλερένια αποτελούν πρόδρομα μόρια των ιμινιακών κατιόντων C₅₉N⁺ και C₆₉N⁺. Βασιζόμενοι σε αυτήν την παρατήρηση, οι ομάδες των Wudl⁸⁶ και Hirsch,⁹² συνέθεσαν και απομόνωσαν τα αζαφουλερένια C₅₉N και C₆₉N με τη μορφή των διμερών τους (C₅₉N)₂ και (C₆₉N)₂.



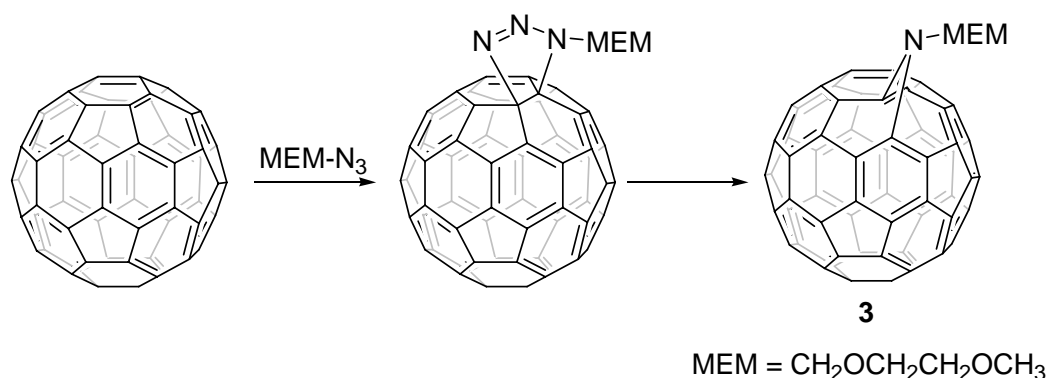
Σχήμα 20 : Δομή του αζα[60]φουλερενίου **1** και του διμερούς του, **2**.

Τόσο η μέθοδος του Wudl, όσο και η εναλλακτική μέθοδος που δημοσιεύθηκε από τον Hirsch, επιτρέπουν τη σύνθεση του αζαφουλερενίου σε επαρκείς ποσότητες για το χαρακτηρισμό και την εξέταση της χημικής του δραστηριότητας. Μέχρι σήμερα,

το αζαφουλερένιο είναι το μοναδικό ετεροφουλερένιο που μπορεί να απομονωθεί σε καθαρή μορφή.

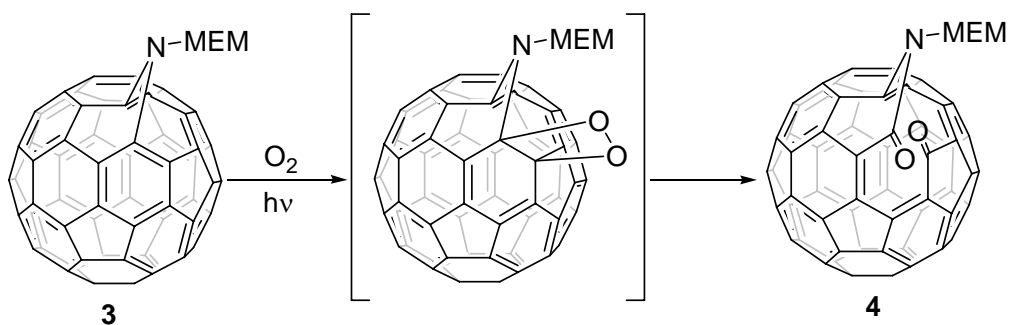
2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του αζαφουλερενίου (C₅₉N)₂

Το πρώτο βήμα στη σύνθεση του αζα[60]φουλερενίου **2**, σύμφωνα με τη μέθοδο του Wudl, περιλαμβάνει την 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη του μεθοξυαιθοξυμεθυλοαζιδίου (MEM-N₃) στο C₆₀. Το κύριο προϊόν, μετά τη θερμική αποβολή N₂, είναι το [5,6]-αζαομοφουλερένιο ανοικτού δακτυλίου **3** (Σχήμα 20).⁹³



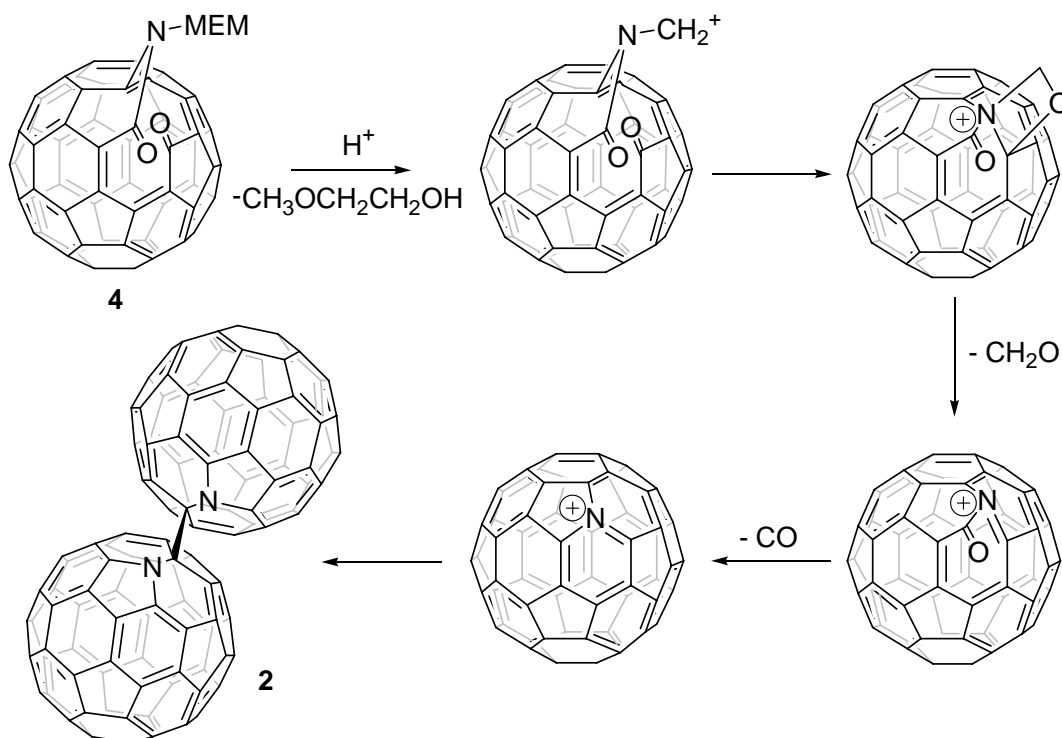
Σχήμα 20 : Το πρώτο στάδιο της σύνθεσης του αζα[60]φουλερενίου.

Στο επόμενο στάδιο, το **3** αυτοφωτοξειδώνεται, μέσω του ενδιάμεσου 1,2-διοξετανίου, οδηγώντας αποκλειστικά στη C₆₀-N-MEM-κετολακτάμη **4**.⁹⁴ Η εξήγηση που δόθηκε για αυτήν τη μη αναμενόμενη τοποεκλεκτικότητα, στηρίχθηκε στον εναμινικό χαρακτήρα και τη συνακόλουθη πόλωση των γειτονικών στη N-MEM ομάδα [6,6] δεσμών. Δηλαδή, το συγκεκριμένο τμήμα του παραγώγου **3** συμπεριφέρεται ως μια ηλεκτρονικά φτωχή εναμίνη.⁹⁵ Αξίζει να σημειωθεί, ότι η κετολακτάμη **4** ανήκει στην ομάδα συμμετρίας C₁ και κατά συνέπεια απομονώνεται ως ρακεμικό μίγμα των δύο εναντιομερών, τα οποία διαχωρίστηκαν με παρασκευαστικό HPLC σε στήλη με χειρόμορφη στατική φάση, από τον Wudl και τους συνεργάτες του.⁹⁶ Επιπλέον, όπως προαναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, αποτέλεσε το πρώτο παράγωγο του [60]φουλερενίου που διαθέτει έναν ανοικτό δακτύλιο πάνω στον ανθρακικό σκελετό.



Σχήμα 21 : Το δεύτερο στάδιο της σύνθεσης του αζα[60]φουλερενίου.

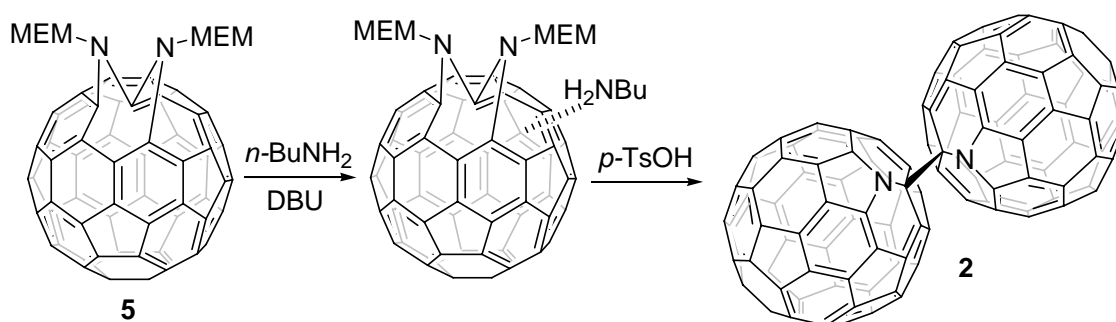
Τελικά, η κετολακτάμη **4** οδηγεί στο σχηματισμό του διμερούς του αζα[60]φουλερενίου, **2**, κατά την αντίδραση της με περίσσεια *p*-τολουοσουλφονικού οξέως υπό ατμόσφαιρα αργού σε διαλύτη 1,2-διχλωροβενζόλιο (ODCB).⁸⁶ Ο μηχανισμός που προτάθηκε για το σχηματισμό του **2** (Σχήμα 22) αρχικά περιλαμβάνει την απόσπαση ενός μορίου 2-μεθοξυαιθανόλης, προς σχηματισμό του αντίστοιχου *N*-μεθυλενικού καρβοκατιόντος.



Σχήμα 22: Το τελευταίο στάδιο της σύνθεσης του αζα[60]φουλερενίου.

Στη συνέχεια, με κυκλοποίηση και διαδοχική απόσπαση ενός μορίου φορμαλδεΐδης και ενός μορίου μονοξειδίου του άνθρακα, προκύπτει το ιμινιακό κατιόν του αζαφουλερενίου. Το τελευταίο, αναγόμενο είτε από το νερό, που περιέχεται στο *p*-τολουοσουλφονικό οξύ (*p*-TsOH), είτε από τη 2-μεθοξυαιθανόλη, οδηγεί στη ρίζα $C_{59}N^+$ που διμερίζεται προς $(C_{59}N)_2$. Η παραπάνω μέθοδος, βελτιστοποιήθηκε στη συνέχεια από τον Hirsch και τους συνεργάτες του ώστε να δίνει επαναλαμβανόμενα αποτελέσματα, καθιστώντας ταυτόχρονα τον καθαρισμό του διμερούς **2** με παρασκευαστικό HPLC μη απαραίτητο.^{85b}

Επιπλέον, η ερευνητική ομάδα του Hirsch πρότεινε μία εναλλακτική μέθοδο για τη παρασκευή του $(C_{59}N)_2$ (Σχήμα 23).⁹² Στο πρώτο στάδιο παρασκευάζεται το προϊόν διπλής προσθήκης του MEM-N₃ στο C₆₀ (**5**) παρουσία περίσσειας του αζιδίου MEM-N₃. Αυτό στη συνέχεια αντιδρά με *n*-βουτυλαμίνη και DBU σε διαλύτη τολουόλιο. Το αμινοπαράγωγο που προκύπτει αντιδρά με περίσσεια *p*-TsOH σε διαλύτη ODCB υπό ατμόσφαιρα αργού, οδηγώντας στην απομόνωση του διμερούς **2**.



Σχήμα 23 : Η μέθοδος του Hirsch για τη σύνθεση του $(C_{59}N)_2$.

Παρόλο που η σωστή [6,6]-κλειστή δομή για το διμερές του αζαφουλερενίου **2** είχε προβλεφθεί από τον Andreoni και τους συνεργάτες του με βάση DFT θεωρητικούς υπολογισμούς,⁹⁷ η πειραματική απόδειξη, που στηρίχθηκε στο φάσμα ¹³C NMR, άργησε αρκετά. Αυτό συνέβη εξαιτίας του ιδιαίτερα μεγάλου χρόνου αποδιέγερσης του sp^3 άνθρακα, του οποίου το σήμα μπορεί να καταγραφεί για χρόνους καθυστέρησης τουλάχιστον 16 s,⁹⁸ σε αντιδιαστολή με τα περισσότερα παράγωγα του C₆₀, για τα οποία αρκούν χρόνοι της τάξης των 6-8 s. Το φάσμα ¹³C NMR του $(C_{59}N)_2$, το οποίο διαθέτει 30 απορροφήσεις στην περιοχή 124 έως 157 ppm και μία απορρόφηση στα 90.4 ppm για τον sp^3 άνθρακα μέσω του οποίου συνδέονται οι δύο σφαίρες, είναι ενδεικτικό για τη C_{2h} συμμετρία του. Επιπλέον, τα

δύο άτομα αζώτου βρίσκονται σε *trans* διαμόρφωση, η οποία ελαχιστοποιεί τις ηλεκτροστατικές απώσεις.⁹⁹ Η αντικατάσταση ενός ατόμου άνθρακα από ένα άτομο αζώτου στη σφαίρα του φουλερενίου, οδηγεί σε μερική ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στον πυροκυκλικό δακτύλιο γύρω από το δεσμό C-N, χωρίς ωστόσο να επιφέρει σημαντικές αλλαγές στα μοριακά τροχιακά του, όπως αποδείχθηκε θεωρητικά και πειραματικά, ενώ το επιπλέον ηλεκτρόνιο στη ρίζα **1**, εντοπίζεται κυρίως στο άτομο του αζώτου.¹⁰⁰

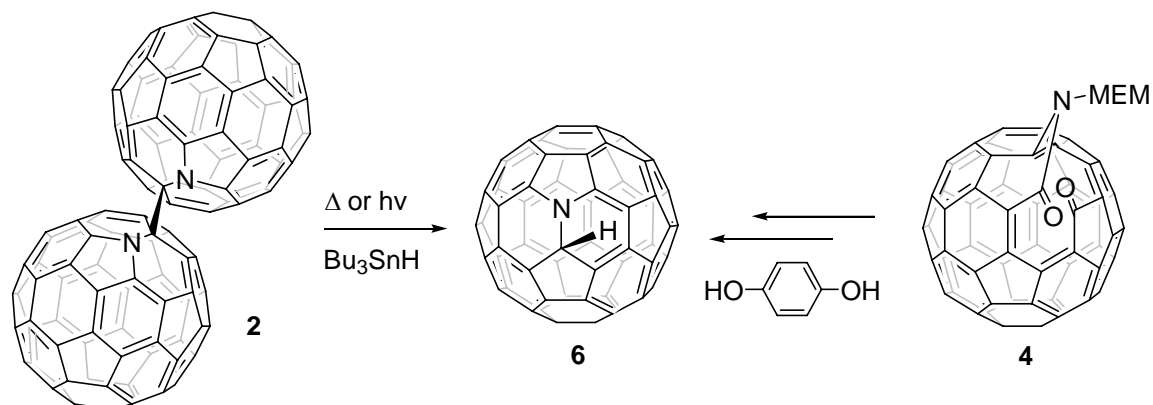
Σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς, η ενέργεια του διαμοριακού δεσμού στο διμερές **2**, είναι της τάξης των 18 kcal/mol,⁹⁷ όση περίπου και η ενθαλπία σχηματισμού των διμερών των ριζών RC_{60}^{\cdot} .¹⁰¹ Το ερώτημα που έμενε να απαντηθεί, ήταν εάν η θερμική ή φωτοχημική διάσπαση του δεσμού αυτού, θα μπορούσε να οδηγήσει στη δημιουργία της ρίζας του αζαφουλερενίου **1**. Πράγματι, η ρίζα ανιχνεύθηκε με φασματοσκοπία EPR τόσο θερμικά, όσο και χρησιμοποιώντας ακτινοβόληση με παλμικό laser στα 532 nm, ή με λάμπα Xe σε διαλύτη 1-χλωροναφθαλένιο.¹⁰²

3. Παραγοντοποίηση του αζαφουλερενίου ($C_{59}N$)₂

Ο σημαντικότερος ίσως λόγος για τον περιορισμένο αριθμό δημοσιευμένων μεθόδων παραγοντοποίησης του αζα[60]φουλερενίου, είναι η διμερής φύση με την οποία απομονώνεται. Αυτό σημαίνει ότι όλες οι τυπικές αντιδράσεις των φουλερενίων μπορούν να συμβούν και στις δύο σφαίρες του διμερούς, με αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλου αριθμού, δύσκολα απομονώσιμων ισομερών. Το πρόβλημα μπορεί να λυθεί μερικώς, με τη χρήση μονομερών παραγώγων του αζαφουλερενίου, αλλά και σε αυτήν την περίπτωση η παραγοντοποίηση δίνει περισσότερο πολύπλοκα μίγματα από ότι για το C_{60} , μιας και τα μονομερή του αζαφουλερενίου ανήκουν σε ομάδα χαμηλότερης συμμετρίας (C_s) από αυτή του C_{60} (I_h). Το γεγονός αυτό οδηγεί σε 16 πιθανά ισομερή, για μία μόνο προσθήκη σε κάποιο διπλό [6,6] δεσμό, εκ των οποίων μόνο τα τρία διαθέτουν C_s συμμετρία, ενώ όλα τα υπόλοιπα είναι μη συμμετρικά.

Οι αντιδράσεις μέσω ριζών αποτελούν την πρώτη κατηγορία αντιδράσεων στις οποίες βρέθηκε ότι λαμβάνει μέρος το αζα[60]φουλερένιο. Η ρίζα **1** μπορεί να παραχθεί και να αντιδράσει περαιτέρω, με θερμική ή φωτοχημική διάσπαση του

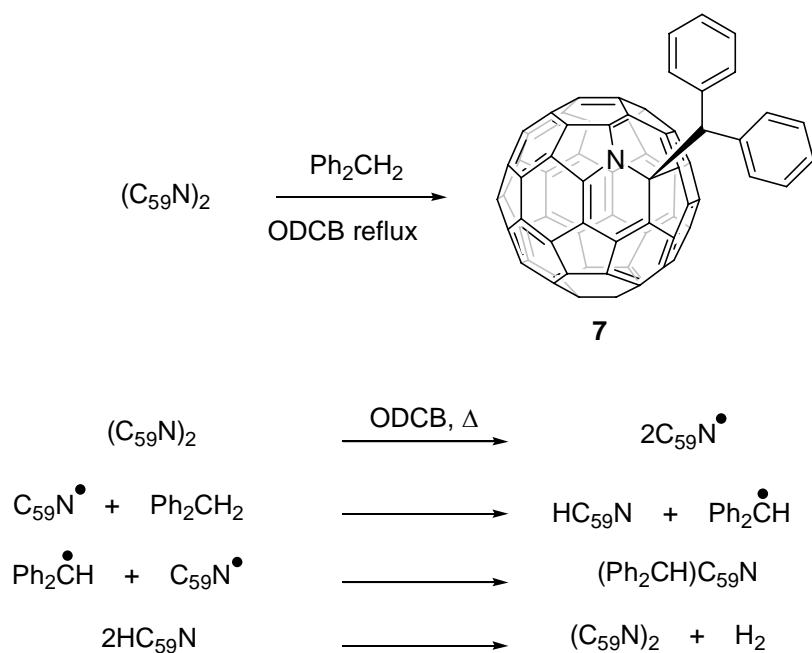
διμερούς **2**. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται το υδροαζα[60]φουλερένιο (**6**), το οποίο αποτελεί το απλούστερο παράγωγο του αζα[60]φουλερενίου (Σχήμα 24), κατά την αντίδραση παγίδευσης του **1** με υδρίδιο του τριβουτυλο κασσιτέρου. Το ίδιο παράγωγο μπορεί να ληφθεί και με προσθήκη περίσσειας υδροκινόνης στην τελευταία αντίδραση της συνθετικής πορείας του διμερούς, από το ενδιάμεσο **4**.



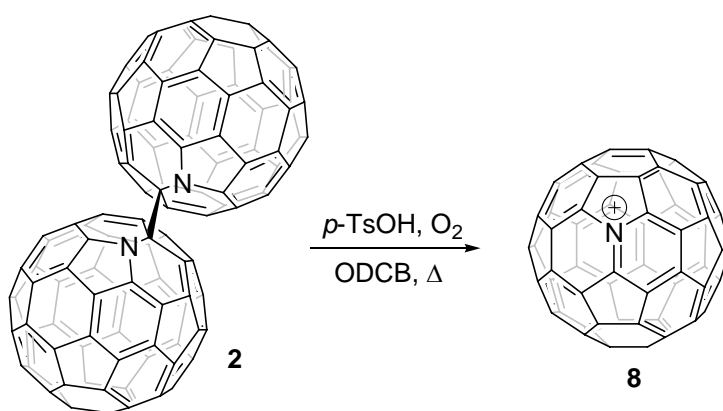
Σχήμα 24 : Οι δύο εναλλακτικές μέθοδοι σύνθεσης του υδροαζα[60]φουλερενίου.

Επιπλέον, ο Wudl με τους συνεργάτες του πέτυχαν ακόμη μία παραγοντοποίηση του αζα[60]φουλερενίου, θερμαίνοντας το διμερές **2** σε διαλύτη ODCB παρουσία διφαινυλομεθανίου, απομονώνοντας έτσι το παράγωγο **7**.¹⁰³ Ο μηχανισμός που προτάθηκε για αυτήν την αντίδραση παρουσιάζεται στο Σχήμα 25.

Η σημαντικότερη ωστόσο κατηγορία αντιδράσεων του αζαφουλερενίου, περιλαμβάνει την αντίδραση του ιμινιακού κατιόντος του φουλερενίου **8** (Σχήμα 26), με διάφορα πυρηνόφιλα μόρια. Ο σχηματισμός του ιμινιακού κατιόντος, το οποίο είναι ισοηλεκτρονιακό του C₆₀, πραγματοποιείται με θέρμανση του διμερούς **2**, σε διαλύτη ODCB, με περίσσεια *p*-TsOH παρουσία οξυγόνου. Σύμφωνα με τον Hirsch, το παραπάνω κατιόν σχηματίζεται κατά την αντίδραση οξείδωσης της ενδιάμεσης ρίζας του αζαφουλερενίου **1** από το οξυγόνο, ενώ ο ρόλος του *p*-TsOH δεν έχει διευκρινιστεί, αλλά εικάζεται ότι είναι απαραίτητο προκειμένου να παγιδεύει τις δραστικές μορφές οξυγόνου που παράγονται.¹⁰⁴ Το ιμινιακό κατιόν έχει αποδειχθεί ότι αντιδρά με πλούσια αρένια,¹⁰⁵ ενολοποιήσιμες καρβονυλικές ενώσεις¹⁰⁶ και αλκοόλες.¹⁰⁷ Στο Σχήμα 27 συνοψίζονται οι παραπάνω αντιδράσεις παραγοντοποίησης του αζα[60]φουλερενίου.

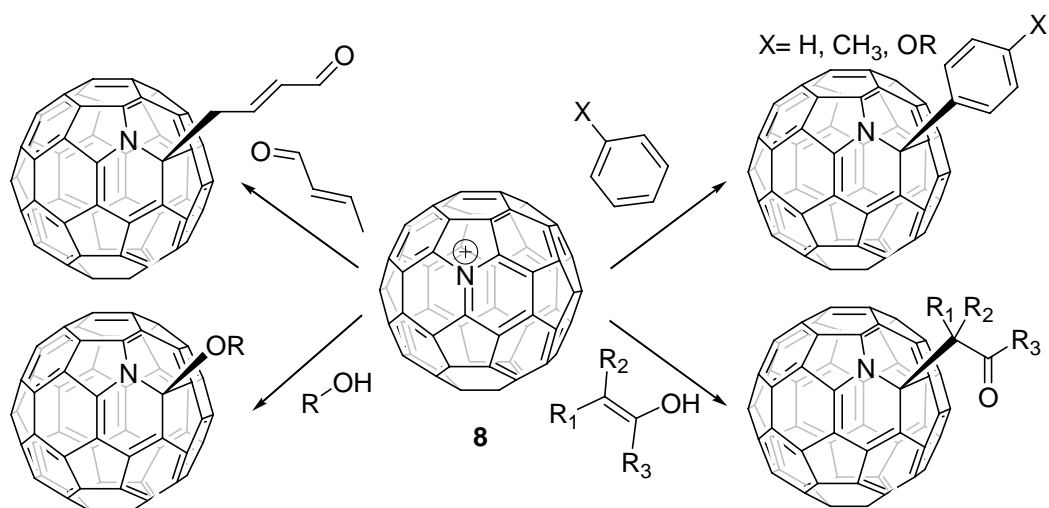


Σχήμα 25 : Η σύνθεση του παραγώγου του αζα[60]φουλερενίου **7**.



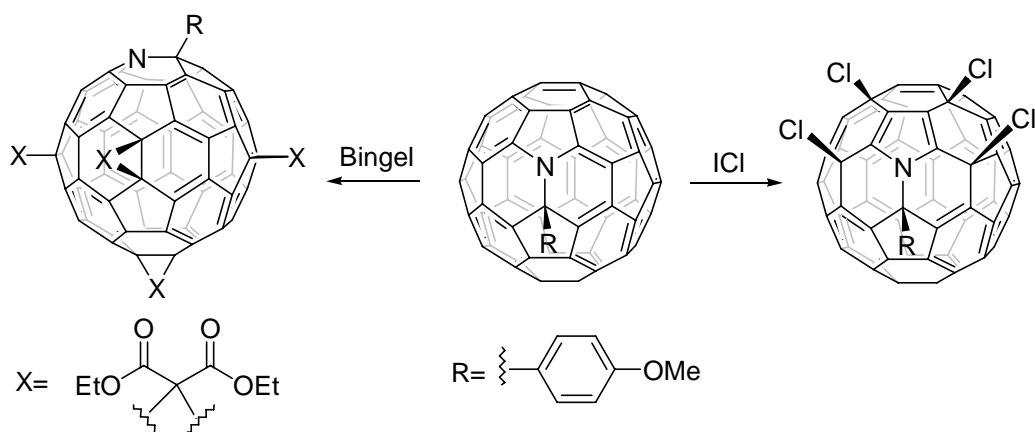
Σχήμα 26 : Ο σχηματισμός του μινιακού κατιόντος του αζα[60]φουλερενίου **8**.

Πρόσφατα, το μινιακό κατιον του αζα[60]φουλερενίου απομονώθηκε ως το μετά αργύρου(I)-δισ-καρβορανίου $[Ag(CB_{11}H_6Cl_6)_2]$ άλας, που προκύπτει κατά την οξείδωση του sp^3-sp^3 C-C δεσμού του διμερούς **2**, από εξαβρωμο(φαινυλο)καρβαζόλιο.¹⁰⁸ Η οξείδωση του $(C_{59}N)_2$ σε $C_{59}N^+$ αποδείχθηκε ότι είναι αντιστρεπτή, με το $C_{59}N^+$ να ανάγεται ξανά στο διμερές με αμάλγαμα Zn-Hg.



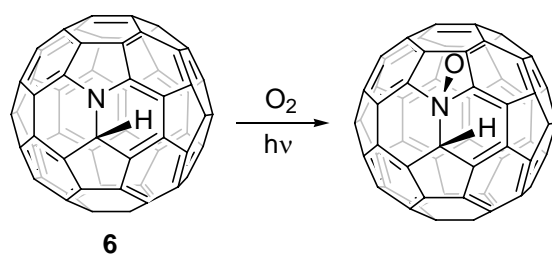
Σχήμα 27 : Οι αντιδράσεις του ιμινιακού κατιόντος του αζα[60]φουλερενίου.

Οι αντιδράσεις που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στον ανθρακικό σκελετό του αζαφουλερενίου είναι μόνο δύο και έχουν ως προϊόντα πολυποκατεστημένα παράγωγα υψηλής συμμετρίας, αρυλοπαραγώγων του αζαφουλερενίου (Σχήμα 28).¹⁰⁹



Σχήμα 28 : Πολυποκατεστημένα παράγωγα του αζα[60]φουλερενίου.

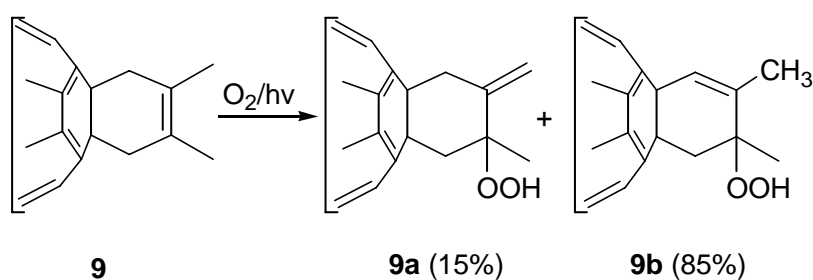
Τέλος, πρόσφατα αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία η απομόνωση του *N*-οξειδίου του υδροαζαφουλερενίου $C_{59}HNO$ (Σχήμα 29), η οποία επετεύχθη με αυτοφωτοξείδωση του υδροαζαφουλερενίου $C_{59}HN$ (**6**).¹¹⁰



Σχήμα 29 : Το *N*-οξείδιο του υδραζαφουλερενίου.

Κεφάλαιο 3: Σύνθεση, χαρακτηρισμός και αυτοοξειδώσεις ακόρεστων παραγώγων του C₆₀

Η τριπλή διεγερμένη κατάσταση του C₆₀ σχηματίζεται από τη βασική του κατάσταση με ακτινοβολήση και με κβαντική απόδοση που προσεγγίζει τη μονάδα.¹¹¹ Η τριπλή κατάσταση του C₆₀, μέσω μεταφοράς ενέργειας, διεγείρει το οξυγόνο, παράγοντας οξυγόνο απλής κατάστασης (¹O₂), δηλαδή λειτουργεί ως φωτοευαισθητοποιητής.¹¹² Μέχρι σήμερα υπάρχουν στη βιβλιογραφία μόνο δύο αναφορές που πραγματεύονται την αυτοοξείδωση παραγώγων του C₆₀.¹¹³ Για παράδειγμα, ο Rubin και οι συνεργάτες του ανέφεραν πρόσφατα μια μη αναμενόμενη τοποεκλεκτικότητα στις αυτοοξειδώσεις μιας σειράς παραγώγων του C₆₀, που παρασκευάστηκαν με [4+2] κυκλοπροσθήκες.^{111a} Συγκεκριμένα, ενώ η φωτοοξείδωση του 1,2-διμέθυλοκυκλοεξανίου παράγει κυρίως το έξω προϊόν της αντίδρασης ενίου, με λόγο 89/11, η αυτοοξείδωση του αντίστοιχου παραγώγου του C₆₀ δείχνει την αντίστροφη τοποεκλεκτικότητα (Σχήμα 30). Η εξήγηση που δόθηκε για αυτό το αποτέλεσμα, βασίστηκε κυρίως στις ηλεκτροστατικές και ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αρνητικά φορτισμένου οξυγόνου και του ηλεκτρονιακά φτωχού C₆₀ στο σχηματιζόμενο ενδοϋπερεποξειδίο.

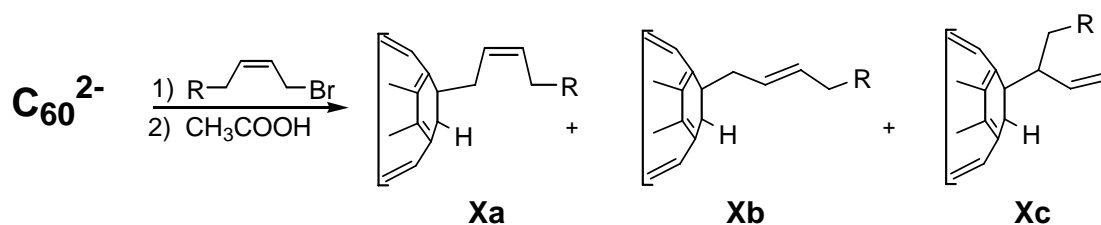


Σχήμα 30 : Τοποεκλεκτικότητα στην αντίδραση ενίου του παραγώγου **9** με ¹O₂.

Προκειμένου να μελετήσουμε εκτενέστερα το μηχανισμό της αυτοοξείδωσης των ακόρεστων παραγώγων του C₆₀, συνθέσαμε μια σειρά από C₆₀-άλυλο-υποκατεστημένα αλκενία.¹¹⁴ Η σύνθεση των επιθυμητών C₆₀-υποκατεστημένων αλκενίων, επετεύχθη με την αντίδραση του διανιόντος του C₆₀ (C₆₀²⁻), με τα κατάλληλα αλλυλικά βρωμίδια, που συνετέθησαν για αυτό το λόγο με γνωστές συνθετικές πορείες. Ο μηχανισμός της αντίδρασης του C₆₀²⁻ με αλκυλαλογονίδια έχει

μελετηθεί εκτενώς από τον Kadish και τους συνεργάτες του.¹¹⁵ Σύμφωνα με τις μελέτες τους, κατά την αντίδραση του C_{60}^{2-} με ένα αλκυλαλογονίδιο (RX), συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίου από το C_{60}^{2-} στο RX με σχηματισμό του ζεύγους ριζών $C_{60}^{\cdot-}$ $R^{\cdot}X$. Ακολουθεί διάσπαση του δεσμού RX και σχηματισμός του ενδιάμεσου ανιόντος $C_{60}R^{\cdot-}$. Αυτό μπορεί στη συνέχεια είτε να αντιδράσει με ένα άλλο μόριο αλκυλαλογονιδίου, μέσω μιας αντίδρασης διμοριακής πυρηνόφιλης υποκατάστασης (S_N2), είτε να πρωτονιωθεί από ένα δότη πρωτονίου, με σχηματισμό του 1,2-διύδρο υποκατεστημένου μόριου φουλερενίου.

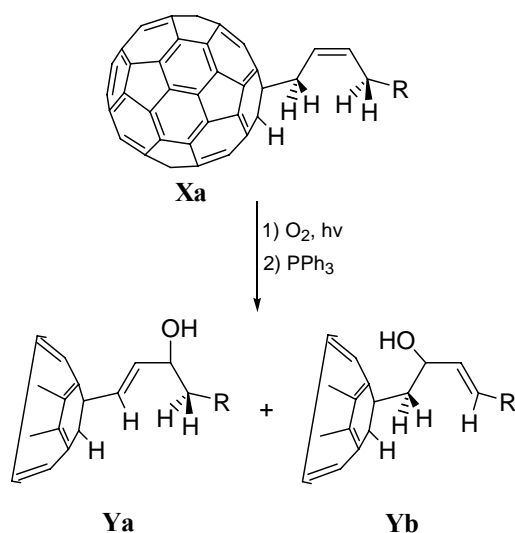
Τα C_{60} -άλυλο-διυποκατεστημένα αλκένια που συνετέθησαν, παρουσιάζονται στο Σχήμα 31 (**Xa**, **Xb** και **Xc**).



<i>Allylic bromide</i> (R-)	<i>Fullerene adducts</i>		
	Xa (%)	Xb (%)	Xc (%)
H-	10a (60)	-	10c (40)
CH ₃ -	11a (77)	11b (8)	11c (15)
Ph-	12a (67)	12b (20)	12c (13)
(CH ₃) ₂ CH-	13c (74)	13b (15)	13c (11)
(CH ₃) ₃ C-	14a (80)	14b (11)	14c (9)

Σχήμα31 :Σύνθεση διυποκατεστημένων αλκένυλο παραγώγων του C_{60} .

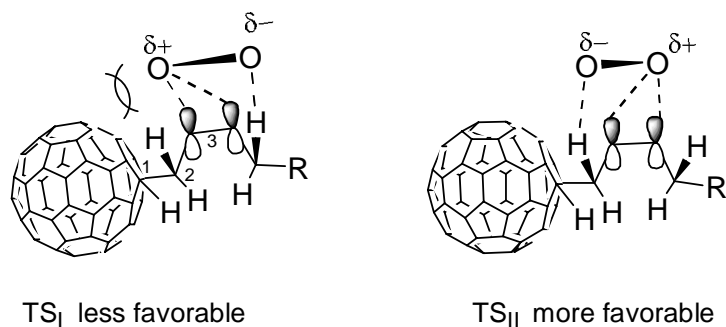
Οι αυτοοξειδώσεις για τα μίγματα των ισομερών **Xa/Xb/Xc**, πραγματοποιήθηκαν σε τολουόλιο με ακτινοβόληση του διαλύματος παρουσία οξυγόνου. Τα ποσοστά των αλκοολών που παρήχθησαν, μετά την αναγωγή των υδροϋπεροξειδίων από τριφαίνυλοφωσφίνη, παρουσιάζονται στο Σχήμα 32. Από αυτά μπορούμε να διαπιστώσουμε την τοποεκλεκτικότητα της αντίδρασης ενίου μεταξύ του οξυγόνου απλής κατάστασης και των διυποκατεστημένων παραγώγων **Xa**.



Xa	R-	Ya (%)	Yb (%)
10a	H	15a (67)	15b (33)
11a	CH₃-	16a (70)	16b (30)
12a	Ph-	17a (66)	17b (34)
13a	(CH₃)₂CH-	18a (59)	18b (41)
14a	(CH₃)₃C-	19a (52)	19b (48)

Σχήμα 32 :Αποτελέσματα αυτοοξειδώσεων των παραγώγων **10a-14a**.

Από τα αποτελέσματα του πίνακα στο Σχήμα 32, διαπιστώνουμε ότι υπάρχει μια προτίμηση για δημιουργία του νέου διπλού δεσμού πλησίον της σφαίρας του φουλερενίου. Η ερμηνεία της παρατηρούμενης τοποεκλεκτικότητας, προκύπτει από προσεκτική εξέταση των πιθανών μεταβατικών καταστάσεων TS_I και TS_{II}, που οδηγούν στα προϊόντα της αντίδρασης (Σχήμα 33).

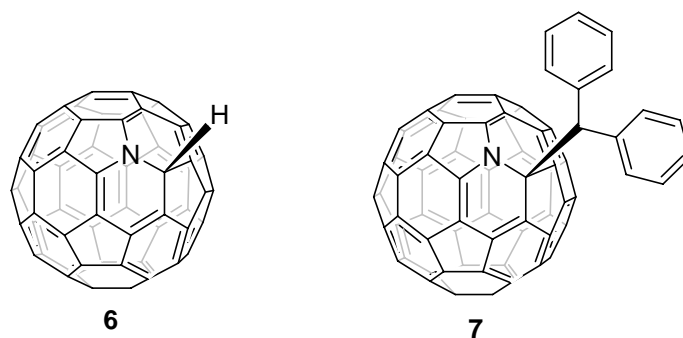


Σχήμα 33 :Οι δυο πιθανές μεταβατικές καταστάσεις, για την απόσπαση υδρογόνου.

Στη μεταβατική κατάσταση TS_{II} , που οδηγεί στο σχηματισμό του κυρίως προϊόντος, οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι μικρότερες από αυτές της μεταβατικής κατάστασης TS_I . Όσο το μέγεθος του υποκαταστάτη R αυξάνει, οι ενεργειακές διαφορές των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων για τις δύο μεταβατικές καταστάσεις μειώνονται και γίνονται περίπου ισοενεργειακές στην περίπτωση όπου υποκαταστάτης R είναι η τερτ-βούτυλο ομάδα. Πειράματα σε διαλύτες διαφορετικής πολικότητας από το τολουόλιο, όπως το βενζονιτρίλιο και το 1,2-δίχλωροβενζόλιο, έδωσαν τα ίδια αποτελέσματα, αποδεικνύοντας ότι αυτή η τοποεκλεκτικότητα, είναι ανεξάρτητη από την πολικότητα του διαλύτη.

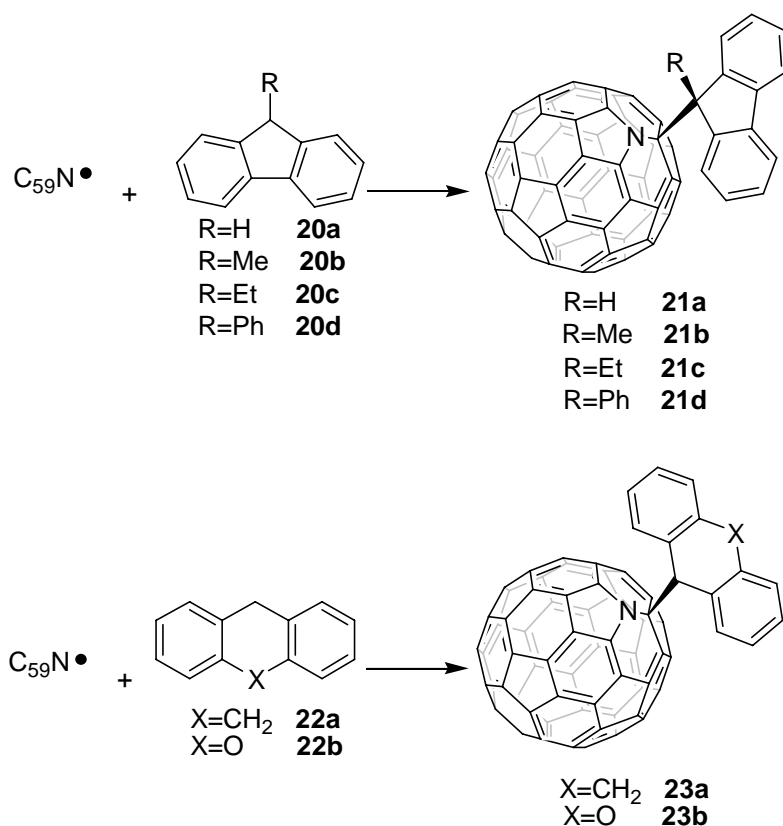
Κεφάλαιο 4: Σύνθεση, απομόνωση και χαρακτηρισμός νέων μονοπαραγώγων του αζαφουλερενίου ($C_{59}N$)₂

Έχει ήδη αναφερθεί η αντίδραση της αζα[60]φουλερένυλο ρίζας **1** με δότες ατόμου υδρογόνου, προς σχηματισμό του υδροαζα[60]φουλερενίου **6**, καθώς και με το διφαινυλομεθάνιο προς σχηματισμό του μονοπαραγώγου **7**. Αυτά τα παράγωγα του αζαφουλερενίου, τα οποία σχηματίζονται από τις μέσω ελευθέρων ριζών αντιδράσεις του, είναι και τα μοναδικά που έχουν απομονωθεί έως σήμερα.



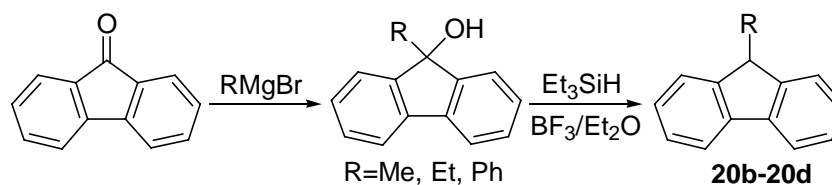
Σχήμα 34 : Τα παράγωγα του αζα[60]φουλερενίου **6** και **7**.

Κατά τη διάρκεια των προσπαθειών μας να μελετήσουμε μηχανιστικά τη μέσω ελευθέρων ριζών αντίδραση του **1**, με μετρήσεις κινητικών ισοτοπικών φαινομένων, παρατηρήσαμε ότι εκτός του διφαινυλομεθανίου κανένα από τα αλκυλιωμένα παράγωγα του δεν αντιδρά με τη ρίζα **1**. Αντίθετα, η αντίδραση του **1** με το φλουορένιο (**20a**), όπως επίσης και τα αλκυλιωμένα παράγωγα του φλουορενίου **20b-20d**, οδήγησε στην απομόνωση και το χαρακτηρισμό των νέων μονοπαραγώγων του αζα[60]φουλερενίου **21a-21d**.¹¹⁶ Επιτυχής αποδείχθηκε επίσης η αντίδραση του **1** με τα αρένια **22a-22b**, καθώς απομονώθηκαν τα παράγωγα του αζα[60]φουλερενίου **23a** και **23b** (Σχήμα 35).



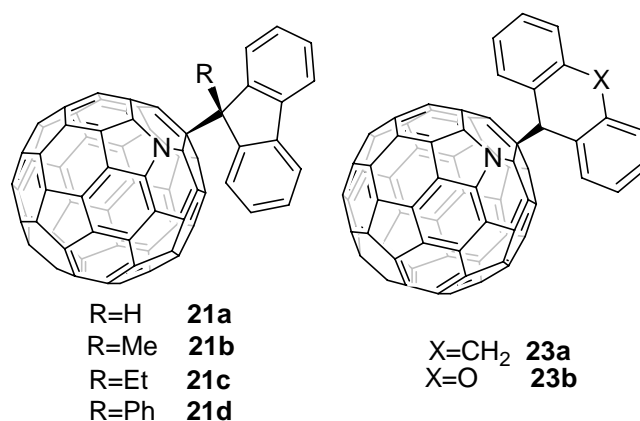
Σχήμα 35 : Τα παράγωγα του αζα[60]φουλερενίου **21a-21d** και **23a-23b**.

Τα υποκατεστημένα φλουορένια **20b-20d** παρασκευάσθηκαν ποσοτικά από τις αντίστοιχες αλκοόλες με αναγωγή από το σύμπλοκο του αιθερικού τριφθοριούχου βορίου με τριαιθυλοσιλάνιο.¹¹⁷ Οι αλκοόλες, παρασκευάσθηκαν από την αντίδραση της 9-φλουορενόνης με το κατάλληλο αντιδραστήριο Grignard (Σχήμα 36). Τα υποστρώματα **20a**, **22a** και **22b** είναι εμπορικά διαθέσιμα.



Σχήμα 36 : Παρασκευή των υποκατεστημένων φλουορενίων **20b-20d**.

Τα υποκατεστημένα αζα[60]φουλερένια **21a-21d** και **23a-23b** ελήφθησαν από την αντίδραση της αζαφουλερένυλο ρίζας **1** με τα αντίστοιχα αρένια. Για το λόγο αυτό, απαερωμένα διαλύματα του διμερούς **2**, σε κάθε περίπτωση μαζί με το αντίστοιχο αρένιο, σε διαλύτη 1,2-διχλωροβενζόλιο (ODCB), θερμάνθηκαν στους 160 °C για 3-9 ώρες υπό ατμόσφαιρα αργού, ενώ για την παρακολούθηση της πορείας των αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκε υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC). Μετά την απόσταξη του ODCB, στο μίγμα κάθε αντίδρασης έγιναν 4-6 εκπλύσεις-φυγοκεντρήσεις με ακετονιτρίλιο ή/και ακετόνη, προκειμένου να απομακρυνθεί το εναπομείναν αρένιο. Τα προϊόντα **21a-21d** και **23a-23b** απομονώθηκαν με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης (SiO₂, εξάνιο) ως στερεά μαύρου χρώματος (Σχήμα 37).

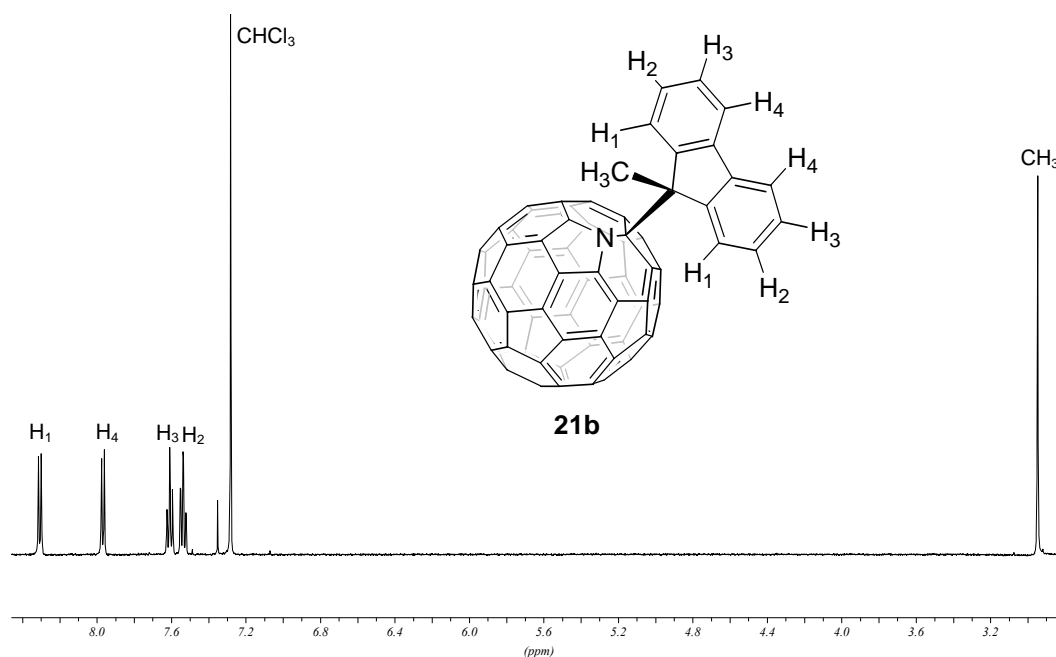


Παράγωγο	R	X	Απόδοση (%) ^a	Χρόνος αντίδρασης (h)
21a	H	-	41	9
21b	Me	-	30	8
21c	Et	-	35	6
21d	Ph	-	20	4
23a	-	CH ₂	30	4
23b	-	O	24	3

^a Με βάση το απομονωμένο προϊόν.

Σχήμα 37 : Παρασκευή των παραγώγων του αζα[60]φουλερενίου **21a-21d** και **23a-23b**.

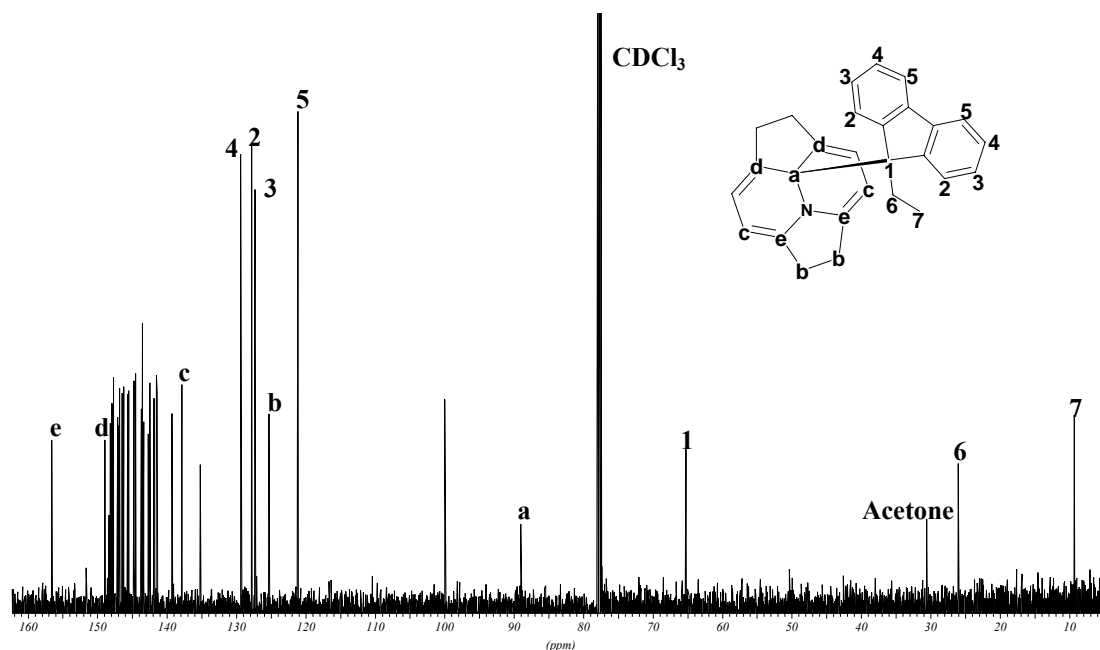
Όλα τα μονοπαράγωγα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία NMR. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν πειράματα ^1H , ^{13}C , DEPT, COSY και HMQC. Επίσης, χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία μάζας (FAB-MS), υπερύθρου (FT-IR) και υπεριώδους-ορατού (UV-VIS). Τα διαλύματα των μονοπαραγώγων του αζα[60]φουλερενίου **21a-21d** και **23a-23b** είναι πράσινα, ενώ τα UV-VIS φάσματα τους είναι σχεδόν πανομοιότυπα με αυτό του $(\text{C}_{59}\text{N})_2$, κάτι που είναι σύνηθες για όλα τα παράγωγα του αζα[60]φουλερενίου που έχουν αναφερθεί έως σήμερα στη βιβλιογραφία. Οι απορροφήσεις που παρουσιάζουν είναι στα 380, 450, 595, 730 και 817 nm. Τα φάσματα υπερύθρου των **21a-21d** και **23a-23b** είναι παρόμοια, με ισχυρές χαρακτηριστικές απορροφήσεις στους 524 και 1510 κυματάριθμους (cm^{-1}). Τέλος στα φάσματα μάζας όλων των νέων παραγώγων εντοπίστηκαν οι κορυφές των αντίστοιχων μοριακών ιόντων. Στα Σχήματα 38 και 39 παρατίθενται ενδεικτικά τα φάσματα ^1H NMR και ^{13}C NMR των **21b** και **21c** αντίστοιχα.



Σχήμα 38 : Το φάσμα ^1H NMR του **21b**.

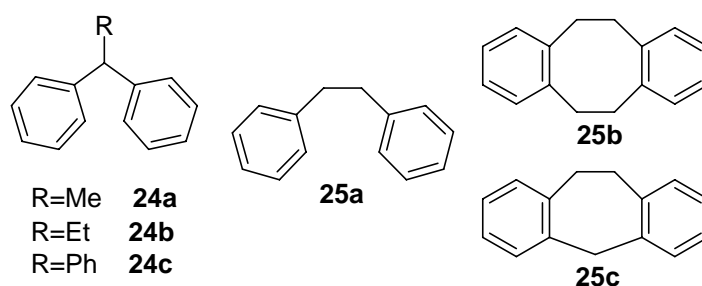
Όπως προαναφέρθηκε, έγιναν προσπάθειες και για τη σύνθεση παραγώγων του αζα[60]φουλερενίου, κατά την αντίδραση του με τα αλκυλιωμένα παράγωγα του διφαινυλομεθανίου **24a-24c** (Σχήμα 40). Οι προσπάθειες αυτές απέβησαν άκαρπες, ενώ ταυτόχρονα παρατηρήθηκε σταδιακή καταστροφή του διμερούς

αζα[60]φουλερενίου. Το ίδιο παρατηρήθηκε, και με τα υποστρώματα **25a-25c** που παρουσιάζονται στο Σχήμα 40. Σημειώνεται ότι τα υποστρώματα **24c** και **25a-25c** είναι εμπορικά διαθέσιμα.



Σχήμα 39 : Το φάσμα ^{13}C NMR του **21c**.

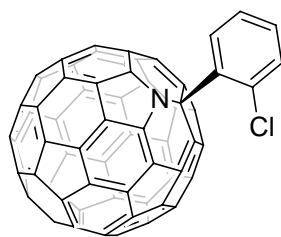
Η δραματική διαφορά δραστηρότητας, μεταξύ των υποκατεστημένων διφαινυλομεθανίων και των αντίστοιχων υποκατεστημένων φλουορενίων, οφείλεται προφανώς στην επίπεδη δομή των πρώτων, που είναι προτιμητέα για αντίδραση με την αζαφουλερένυλο ρίζα. Αυτό, συμβαίνει τόσο για στερεοχημικούς, μια και η προσέγγιση του **1** καθίσταται ευκολότερη, όσο και για ηλεκτρονικούς λόγους, καθώς οι σχηματιζόμενες φλουορένυλο ρίζες είναι σταθερότερες από τις αντίστοιχες διφαινυλο ρίζες, λόγω αποτελεσματικότερης συζυγίας. Η άκαμπτη επίπεδη δομή του φλουορενίου φαίνεται να είναι επίσης ο λόγος για τη μεγάλη διαφορά δραστηρότητας μεταξύ του φλουορενίου και του διφαινυλομεθανίου, μιας και το πρώτο αντιδρά πολύ γρηγορότερα (4 ώρες έναντι 48 για το διφαινυλομεθάνιο), αλλά και σε χαμηλότερη θερμοκρασία (160 °C έναντι 180 °C), με την αζα[60]φουλερένυλο ρίζα **1**.



Σχήμα 58 : Τα υποστρώματα **29a-29c** και **30a-30c**.

Επιπλέον, η αργή καταστροφή του διμερούς **2**, κατά τις προσπάθειες παραγοντοποίησης του με τα υποστρώματα **24a-24c** και **25a-25c**, θα πρέπει να αποδοθεί σε πολλαπλές προσθήκες ελευθέρων ριζών στους [6,6] διπλούς δεσμούς του ανθρακικού σκελετού του αζα[60]φουλερενίου. Είναι άλλωστε γνωστό ότι οι ελεύθερες ρίζες δίνουν προϊόντα πολλαπλής προσθήκης με τα φουλερένια, τα οποία λειτουργούν ως «σφουγγάρια ελευθέρων ριζών».¹¹⁸ Προφανώς, οι ιδίου τύπου ανεπιθύμητες αντιδράσεις προσθήκης πραγματοποιούνται και στην περίπτωση των **20a-20d** και **22a-22b**, αλλά αυτή τη φορά η σύζευξη του **1** με τη ρίζα του αρενίου στο α άτομο άνθρακα ως προς το άτομο αζώτου, υπερισχύει. Περαιτέρω, η μη απομόνωση παραγώγου του αζα[60]φουλερενίου, κατά την αντίδραση του με τα υποστρώματα **25a-25c**, μπορεί να εξηγηθεί από την μεγάλη δραστηριότητα και κατά συνέπεια χαμηλή εκλεκτικότητα για σύζευξη στην α θέση, σε σχέση με προσθήκη σε οποιονδήποτε [6,6] διπλό δεσμό του ανθρακικού σκελετού του **1**, των βενζυλικών ριζών που προκύπτουν, σε σχέση με τις διβενζυλικές ρίζες για τα **20a-20d**, **22a-22b** αλλά και για το διφαινυλομεθάνιο.

Τέλος, οι μικρότεροι χρόνοι καθώς και οι χαμηλότερες θερμοκρασίες που απαιτούνται στις αντιδράσεις παρασκευής των **21a-21d** και **23a-23b**, σε σχέση με το παράγωγο **7**, καθιστούν μη απαραίτητη τη χρήση παρασκευαστικού HPLC για τον καθαρισμό τους, μια και τα παραπροϊόντα των αντιδράσεων είναι σαφώς περιορισμένα. Το σημαντικότερο παραπροϊόν όλων των παραπάνω αντιδράσεων είναι το παράγωγο **26** (Σχήμα 41), που προκύπτει κατά την αντίδραση του **1** με το ODCB και είναι αδύνατον να διαχωριστεί από τα προϊόντα της αντίδρασης χωρίς παρασκευαστικό HPLC. Σημειώνεται, ότι το **26** δεν έχει αναφερθεί έως σήμερα στη βιβλιογραφία, ενώ ο μηχανισμός σχηματισμού του είναι άγνωστος.



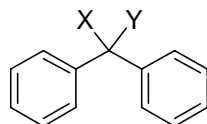
26

Σχήμα 41 : Το παραπροϊόν της αντίδρασης του αζα[60]φουλερενίου κατά τις μέσω ελευθέρων ριζών αντιδράσεις του σε διαλύτη ODCB.

Κεφάλαιο 5: Μηχανιστική μελέτη της μέσω ελευθέρων ριζών αντίδρασης του αζαφουλερενίου (C₅₉N)₂ με αρένια

Τα ενδομοριακά και διαμοριακά κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα, αποτελούν ένα ισχυρό μέσο για τη μελέτη της δομής της μεταβατικής κατάστασης μιας αντίδρασης.¹¹⁹ Προκειμένου να μελετηθεί μηχανιστικά η μέσω ελευθέρων ριζών αντίδραση της αζαφουλερένυλο ρίζας **1** με αρένια, με τη βοήθεια H/D κινητικών ισοτοπικών φαινομένων, παρασκευάστηκαν τα υποστρώματα: διφαινυλομεθάνιο-1-*d*₁ (**27-d**₁) και διφαινυλομεθάνιο-1,1-*d*₂ (**27-d**₂).¹²⁰ Παρασκευάστηκαν επίσης τα 9-μεθυλο-9*H*-φλουορένιο (**20b**), 9-μεθυλο(1,1,1-*d*₃)-9*H*-φλουορένιο **20b-d**₃ και 9-μεθυλο(1,1,1-*d*₃)-9*D*-φλουορένιο **20b-d**₄. Για την παρασκευή των υποστρωμάτων **20b-d**₃ και **20b-d**₄ χρησιμοποιήθηκε η ίδια μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 36. Και για τα δύο χρησιμοποιήθηκε CD₃MgI, αντί για CH₃MgI, ενώ για το δεύτερο χρησιμοποιήθηκε EtSiD αντί για EtSiH, στο δεύτερο βήμα της παρασκευής. Για τον προσδιορισμό του πρωτοταγούς ενδομοριακού κινητικού ισοτοπικού φαινομένου χρησιμοποιήθηκε το υπόστρωμα **27-d**₁, ενώ για τον προσδιορισμό των πρωτοταγών, *α*- και *β*-δευτεροταγών διαμοριακών ισοτοπικών φαινομένων χρησιμοποιήθηκαν τα ισομοριακά μίγματα **27/27-d**₂, **20b/20b-d**₃ και **20b/20b-d**₄. Για την προετοιμασία των ισομοριακών μιγμάτων χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία ¹H NMR, με ολοκλήρωση των κατάλληλων απορροφήσεων.

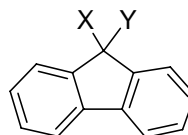
Όλες οι αντιδράσεις μεταξύ του διμερούς **2** και των κατάλληλα ισοτοπικά επισημασμένων υποστρωμάτων, πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη απαερωμένο ODCB με 100-πλάσια μοριακή περίσσεια υποστρώματος, στις ίδιες πειραματικές συνθήκες που αναφέρθηκαν και προηγουμένως. Για τις αντιδράσεις των διφαινυλομεθανίων χρησιμοποιήθηκαν 40 ώρες θέρμανσης στους 180 °C, ενώ για αυτές των υποκατεστημένων φλουορενίων 4 ώρες θέρμανσης στους 160 °C. Ο καθαρισμός των προϊόντων έγινε με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης. Τα ενδομοριακά και διαμοριακά ισοτοπικά φαινόμενα, τα οποία μετρήθηκαν με ολοκλήρωση των κατάλληλων απορροφήσεων στα φάσματα ¹H NMR (500 MHz) των προϊόντων, παρουσιάζονται στο Σχήμα 42. Στο Σχήμα 43 παρουσιάζεται ενδεικτικά το φάσμα ¹H NMR για τον διαμοριακό συναγωνισμό **20b/20b-d**₃.



27 X=H, Y=H

27-d₁ X=H, Y=D

27-d₂ X=D, Y=D



20b X=CH₃, Y=H

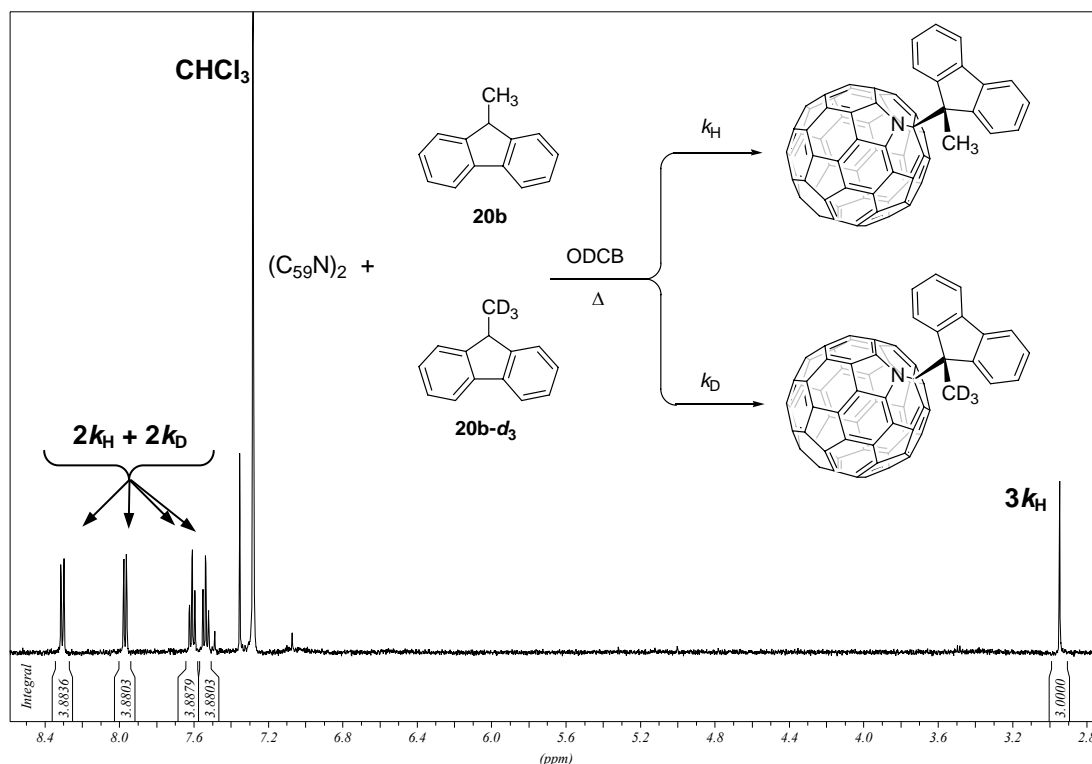
20b-d₃ X=CD₃, Y=H

20b-d₄ X=CD₃, Y=D

Υπόστρωμα	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	k_H/k_D
27/27-d₂	40	180	2.30 ± 0.04
27-d₁	40	180	2.00 ± 0.04
20b/20b-d₄	4	160	3.85 ± 0.08
20b/20b-d₃	4	160	1.06 ± 0.02

Σχήμα 42 : Τα ενδομοριακά και διαμοριακά ισοτοπικά φαινόμενα που μετρήθησαν.

Το ισοτοπικό φαινόμενο για το διαμοριακό συναγωνισμό **20b/20b-d₃** υπολογίστηκε με ολοκλήρωση των κορυφών που αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια που απορροφούν στα 8.30 ή 7.97, ή 7.60 ppm ($2k_H + 2k_D$) και στα μεθυλικά πρωτόνια που απορροφούν στα 2.95 ppm ($3k_H$). Το συνολικό διαμοριακό κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί β -δευτεροταγές ισοτοπικό φαινόμενο, βρέθηκε $(k_H/k_D)_{\text{obs}} = 1.06 \pm 0.02$. Το ισοτοπικό φαινόμενο που μετρήθηκε οφείλεται στο συναγωνισμό τριών ατόμων υδρογόνου με τρία άτομα δευτερίου και κατά συνέπεια το β -δευτεροταγές ισοτοπικό φαινόμενο ανά άτομο H/D υπολογίζεται σε $(k_H/k_D)_{\beta\text{-secondary}} = \{(k_H/k_D)_{\text{obs}}\}^{-3} = 1.02$.



Σχήμα 43 : Το φάσμα ^1H NMR (500 MHz) για τον διαμοριακό συναγωνισμό **20b/20b-d₃**.

Αντίστοιχα, το ισοτοπικό φαινόμενο για τον διαμοριακό συναγωνισμό **20b/20b-d₄** υπολογίστηκε με ολοκλήρωση των κορυφών που αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια που απορροφούν στα 8.30 ή 7.97, ή 7.60 ppm ($2k_{\text{H}} + 2k_{\text{D}}$) και στα μεθυλικά πρωτόνια που απορροφούν στα 2.95 ppm ($3k_{\text{H}}$). Το συνολικό διαμοριακό κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο, το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση εμπεριέχει το πρωτοταγές, $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{primary}}$, εκτός του β -δευτεροταγούς ισοτοπικού φαινομένου, βρέθηκε $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{obs}} = 3.85 \pm 0.08$. Υποθέτοντας ότι η συνεισφορά του β -δευτεροταγούς ισοτοπικού φαινομένου είναι ίδια με αυτήν στην περίπτωση του συναγωνισμού **20b/20b-d₃**, χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (1) που ακολουθεί, βρέθηκε ότι $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{primary}} = 3.63$.

$$(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{obs}} = (k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{primary}} \cdot \{(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\beta\text{-secondary}}\}^3 = 3.85 \quad (1)$$

Εργαζόμενοι ανάλογα για τον ενδομοριακό και διαμοριακό συναγωνισμό, **27-d₁** και **27/27-d₂** αντίστοιχα, καταλήγουμε στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 44.

Υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν	Τύπος ισοτοπικού φαινομένου	k_H/k_D
27, 27-d₁, 27-d₂	πρωτοταγές	2.14
27, 27-d₁, 27-d₂	α -δευτεροταγές	1.07
20b, 20b-d₃, 20b-d₄	πρωτοταγές	3.63
20b, 20b-d₃, 20b-d₄	β -δευτεροταγές	1.02

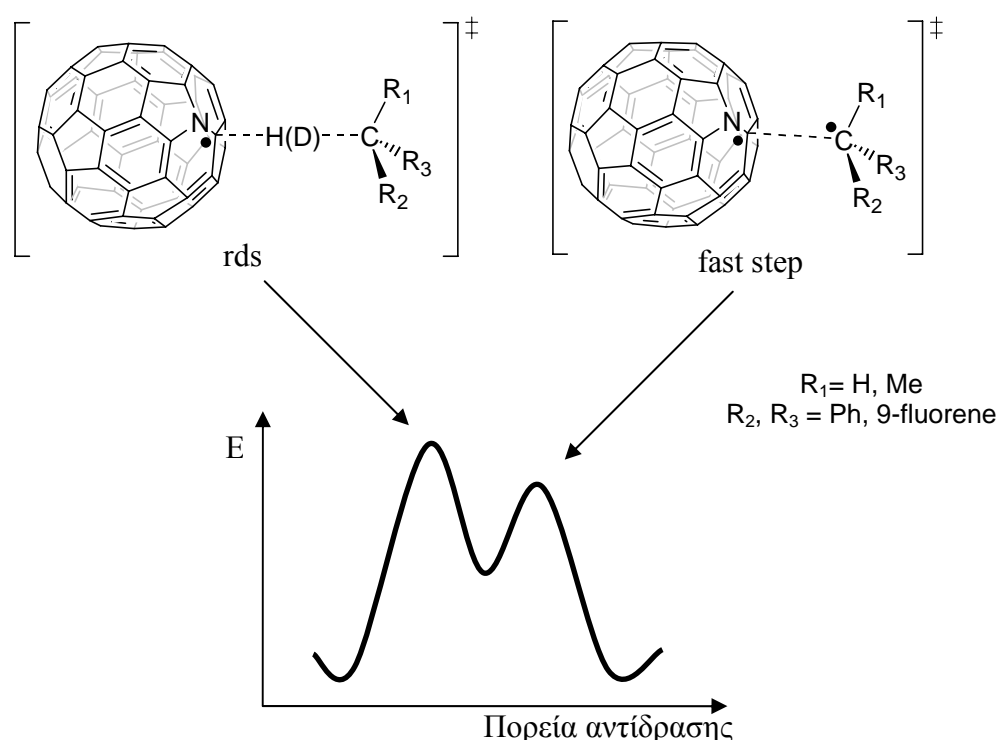
Σχήμα 44 : Τα πρωτοταγή καθώς και τα α - και β -δευτεροταγή ισοτοπικά φαινόμενα που υπολογίστηκαν για τη μέσω ελευθέρων ριζών αντίδραση του $C_{59}N^*$ με αρένια.

Τόσο τα πρωτοταγή, όσο και τα δευτεροταγή ισοτοπικά φαινόμενα που υπολογίστηκαν, υποδεικνύουν ότι η μέσω ελευθέρων ριζών αντίδραση του $C_{59}N^*$ με το διφαινυλομεθάνιο και το 9-μεθυλο-9H-φλουορένιο λαμβάνει χώρα μέσω ενός σταδιακού μηχανισμού, στον οποίο η απόσπαση του ατόμου υδρογόνου πραγματοποιείται στο καθορίζον την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο, με τη σύζευξη της ρίζας του αρενίου με το $C_{59}N^*$ να ακολουθεί στο δεύτερο, γρήγορο στάδιο της αντίδρασης. Αναλυτικότερα:

α) Η ύπαρξη πρωτοταγούς κινητικού ισοτοπικού φαινομένου (2.14 και 3.63 για διφαινυλομεθάνια και φλουορένια αντίστοιχα) αποδεικνύει την διάσπαση του δεσμού C-H(D) στο αργό (καθορίζον την ταχύτητα της αντίδρασης) στάδιο. Αν η διάσπαση αυτή συνέβαινε στο γρήγορο στάδιο δεν θα παρατηρούσαμε ισοτοπικό φαινόμενο, δηλαδή αυτό θα ήταν ίσο με τη μονάδα.

β) Η ύπαρξη του κανονικού (μεγαλύτερου της μονάδας) α -δευτεροταγούς ισοτοπικού φαινομένου (1.07), εξηγείται με βάση τη μεταβολή του υβριδισμού από sp^3 σε sp^2 για το άτομο C από το οποίο αποσπάται το άτομο του υδρογόνου (δευτερίου) στο αργό στάδιο της αντίδρασης. Και σε αυτήν την περίπτωση απόσπαση στο γρήγορο στάδιο θα σήμαινε ισοτοπικό ίσο με τη μονάδα.

γ) Το β-δευτεροταγές ισοτοπικό φαινόμενο εμφανίζεται συνήθως εξαιτίας της υπερσυζυγίας που παρατηρείται, όταν στο καθοριστικό για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο αναπτύσσεται κάποιο κατιόν ή ρίζα σε β-θέση ως προς τα ισότοπα H/D που συναγωνίζονται.¹²⁷ Συνεπώς και εδώ η ύπαρξη του β-δευτεροταγούς ισοτοπικού φαινομένου (1.02 ανά άτομο υδρογόνου) δικαιολογείται με βάση τη δημιουργία της ρίζας του 9-μεθυλο-9H-φλουορενίου στο καθορίζον την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο. Το προτεινόμενο ενεργειακό διάγραμμα για την αντίδραση παρουσιάζεται στο Σχήμα 45.



Σχήμα 45 : Το προτεινόμενο ενεργειακό διάγραμμα για τη μέσω ελευθέρων ριζών αντίδραση του C_{59}N^+ με αρένια.

Η μέτρηση πρωτοταγών ισοτοπικών φαινομένων με τιμές μικρότερες αυτών που προβλέπονται από τη θεωρία, μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη μιας μη γραμμικής μεταβατικής κατάστασης (μη γραμμική μεταφορά υδρογόνου), ή στην ύπαρξη μιας γραμμικής μεταβατικής κατάστασης που μοιάζει στα αντιδρώντα (early transition state).¹¹⁹ Επιπλέον, η μέτρηση μεγαλύτερου πρωτοταγούς κινητικού ισοτοπικού φαινομένου για το 9-μεθυλο-9H-φλουορένιο, από ότι για το

διφαινυλομεθάνιο (3.63 και 2.14 αντίστοιχα), μπορεί να οφείλεται είτε σε μια περισσότερο γραμμική μεταβατική κατάσταση, είτε σε μια περισσότερο συμμετρική μεταβατική κατάσταση για το πρώτο, σε σχέση με το δεύτερο.

Πειραματικό Μέρος

A) Γενικές τεχνικές

Η λήψη των φασμάτων ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT, COSY και HMQC έγινε στα φασματόμετρα 300 MHz MSL Bruker και 500 MHz AMX Bruker του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου του Sussex.

Τα φάσματα FT-IR ελήφθησαν σε φασματόμετρο Perkin-Elmer 1760X Fourier transform infrared spectrometer, χρησιμοποιώντας δισκία KBr. Τα φάσματα UV-VIS ελήφθησαν σε φασματόμετρο Hitachi U-2001 UV/Visible spectrometer. Η μέτρηση των σημείων τήξεως πραγματοποιήθηκε σε συσκευή Electrothermal melting point apparatus.

Οι αναλύσεις αέριας χρωματογραφίας έγιναν με αέριο χρωματογράφο 5890 Series II της Hewlett-Packard, με ανιχνευτή FID και τριχοειδή στήλη φαινυλο μεθυλο σιλικόνης 30 και 60 μέτρων.

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

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

Ο καθαρισμός των μη πτητικών υποστρωμάτων, καθώς και των παραγώγων του [60]φουλερενίου και αζα[60]φουλερενίου, έγινε με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης¹²¹ (flash column chromatography) χρησιμοποιώντας ως υλικό πλήρωσης SiO_2 (silica gel) 230-300 mesh ASTM. Οι χρωματογραφικές αναλύσεις λεπτής στοιβάδας (TLC) έγιναν σε πλακίδια επικαλυμμένα με SiO_2 (F₂₅₄). Η ξήρανση των οργανικών εκχυλισμάτων πραγματοποιήθηκε με άνυδρα MgSO_4 και Na_2SO_4 , ενώ η απόσταξη των διαλυτών, από τα διαλύματα των διαφόρων ουσιών, έγινε με τη βοήθεια περιστροφικού αποστακτήρα κενού (rotary evaporator).

Οι αντιδράσεις του C_{60} παρακολούθηθηκαν με υγρό χρωματογράφο υψηλής πίεσης (HPLC) Marathon III, εφοδισμένο με κολώνα Cosmosil 5C18-MS (4.6 ID x 250 mm) αντίστροφης φάσεως. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε μίγμα ακετονιτριλίου/τολουολίου = 1/1. Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο Fasma

500 UV-VIS ανιχνευτής απορρόφησης υπεριώδους ορατού και η ανίχνευση του C₆₀ και των παραγώγων του έγινε στα 329 nm. Ο διαλύτης έκλυσης που χρησιμοποιήθηκε για τις αντιδράσεις του (C₅₉N)₂ ήταν μίγμα ακετονιτριλίου/τολουολίου = 45/55, ενώ η ανίχνευση του έγινε στα 326 nm.

B) Καθαρισμός διαλυτών

Ο καθαρισμός και η ξήρανση των διαλυτών πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τις μεθόδους που περιγράφονται στο Chemist Companion 180.¹²² Ο διαίθυλο αιθέρας και το τετραϋδροφουράνιο (THF) αποστάχθηκαν από Na παρουσία βενζοφαινόνης, υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Το διχλωρομεθάνιο και το χλωροφόρμιο αποστάχθηκαν παρουσία P₂O₅ και διατηρήθηκαν σε MS 4Å. Το εξάνιο χρησιμοποιήθηκε μετά από απλή απόσταξη. Τέλος, το CH₃CN και η Et₃N χρησιμοποιήθηκαν αφού ξηράθηκαν με MS 4 Å.

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

Γ) Γενικές συνθετικές μέθοδοι

1) Αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων, εστέρων και οξέων με LiAlH₄ ή LiAlD₄¹²³

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

Μετά το τέλος της αντίδρασης, ακολουθεί ψύξη στους 0 °C και επεξεργασία του συμπλόκου του αλουμινίου ως εξής: Προσθήκη n ml H₂O (όπου n η ποσότητα του αναγωγικού που είχε προστεθεί σε gr), βρασμός του μίγματος της αντίδρασης για 15 λεπτά, ψύξη στους 0 °C, προσθήκη n ml διαλύματος 15% NaOH, βρασμός για 15

λεπτά, ψύξη στους 0 °C, προσθήκη 3n ml H₂O και βρασμός μέχρι να καταβυθιστεί λευκό ίζημα. Τα στερεά άλατα του Li και του Al απομακρύνονται με διήθηση. Το μίγμα της αντίδρασης εκχυλίζεται με διάλυμα 5% NaHCO₃ και στη συνέχεια με κορεσμένο διάλυμα NaCl. Ακολουθεί ξήρανση με άνυδρο MgSO₄ και απομάκρυνση του διαλύτη. Στην περίπτωση υδατοδιαλυτών αλκοολών, η αιθερική στιβάδα ξηραίνεται κατευθείαν, χωρίς την μεσολάβηση των εκχυλίσεων με τα υδατικά διαλύματα. Η απόδοση της αντίδρασης κυμαίνεται από 70% έως 95%.

2) Παρασκευή βρωμιδίων από αλκοόλες, με το άλας τριφαινυλοφωσφίνης/βρωμίου¹²⁴

Σε ξηρή δίλαιμη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, προσθετική χοάνη και υπό ρεύμα αζώτου, τοποθετούνται 30 mmoles PPh₃ και 30 ml ξηρού CH₂Cl₂. Στη συνέχεια προστίθενται στάγδην, στους 0 °C, 30 mmoles Br₂ (2 M σε CH₂Cl₂) οπότε παρατηρείται ο σχηματισμός του υποκίτρινου άλατος PPh₃Br₂. Το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα και ακολουθεί στάγδην προσθήκη 29 mmoles της αλκοόλης (1M σε CH₂Cl₂) στους 0 °C, με ταυτόχρονη έκλυση HBr. Η αντίδραση ολοκληρώνεται αμέσως μετά το τέλος της προσθήκης. Απομακρύνεται όσο δυνατόν περισσότερη ποσότητα CH₂Cl₂, με απόσταξη υπό κενό και προστίθεται πεντάνιο ή εξάνιο για την καταβύθιση του παραγόμενου τριφαινυλοφωσφινοξειδίου. Μετά από 2-3 εκπλύσεις του ιζήματος, ανακτάται σχεδόν όλο το βρωμίδιο και ο διαλύτης απομακρύνεται με απόσταξη υπό κενό. Το βρωμίδιο απομονώνεται σε καθαρή κατάσταση είτε με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης, είτε με απόσταξη σε κενό βρύσης ή αντλίας, ενώ η απόδοση κυμαίνεται από 60 έως 80%.

3) Αντίδραση Grignard¹²⁵

Σε δίλαιμη φιάλη των 150 ml, ξηραμένη με φλόγα και εφοδιασμένη με προσθετική χοάνη, τοποθετούνται, υπό αδρανή ατμόσφαιρα, 12 mmoles λεπτοκομμένου Mg και 20 ml άνυδρου αιθέρα. Κατόπιν, προστίθενται 10 mmoles αλκυλαλογονιδίου, διαλυμένα σε 10 ml αιθέρα, σταδιακά, μέχρι να γίνει η έναρξη της αντίδρασης, που διαπιστώνεται από θόλωμα που λαμβάνει χώρα μέσα στη φιάλη του αντιδρώντος μίγματος. Σε περίπτωση μη δραστικών αλκυλαλογονιδίων, όπως το

νεοπεντυλο βρωμίδιο ή το βρωμοβενζόλιο, προστίθεται μικρή ποσότητα ιωδομεθανίου ή ένας κρύσταλλος ιωδίου, προκειμένου να βοηθήσει την έναρξη σχηματισμού της οργανομαγνησιακής ένωσης. Το διάλυμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού για 0.5-1 ώρα, οπότε το μεγαλύτερο μέρος του Mg έχει καταναλωθεί. Μετά από ψύξη στους 0 °C, 9-10 mmoles της αλδεΐδης ή της κετόνης, μαζί με 10 ml αιθέρα. Ακολουθεί ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1-12 ώρες, μέχρι πλήρους εξαφάνισης της καρβονυλικής ένωσης (έλεγχος με TLC ή GC). Το διάλυμα επαναψύχεται με παγόλυτρο και προστίθεται 1 ml H₂O στάγδην. Τα άλατα του Mg καθιζάνουν και η οργανική στιβάδα, που διαυγάζει, εκχυλίζεται με 30 ml κορεσμένου διαλύματος NaCl και ξηραίνεται με MgSO₄. Η υπό κενό απομάκρυνση του διαλύτη αποδίδει την αλκοόλη.

Η προσθήκη οργανολιθικών ενώσεων σε κετόνες, προς σχηματισμό τριτοταγών καρβινολών, πραγματοποιείται προσθέτοντας 12 mmoles της οργανομεταλλικής ένωσης σε διάλυμα 10 mmoles της καρβονυλικής ένωσης σε άνυδρο αιθέρα στους -78 °C. Σε πολλές περιπτώσεις, λόγω της δράσης της οργανολιθιακής ένωσης ως βάση, με το τέλος της αντίδρασης ανακτώνται σημαντικά ποσά της αρχικής καρβονυλικής ένωσης.

4) Αναγωγή αρυλοαλκοολών και κετονών με Et₃SiH και BF₃/Et₂O¹¹⁷

Σε ξηρή δίλιμη φιάλη των 150 ml, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα και μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται υπό ατμόσφαιρα αργού 5 mmoles της αρυλο αλκοόλης σε άνυδρο διχλωρομεθάνιο. Αφού το διάλυμα της αντίδρασης ψυχθεί στους 0 °C, προστίθενται στάγδην 20 mmoles Et₃SiH και στη συνέχεια 10 mmoles διαλύματος BF₃/Et₂O. Το μίγμα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, με συνεχή ανάδευση, οπότε αρχίζει η αντίδραση που είναι αρκετά εξώθερμη. Μετά από 30 λεπτά έως και μία ώρα, η αντίδραση ψύχεται στους 0 °C και προστίθενται 2.5 ml υδατικού διαλύματος NaOH 10%, με ταυτόχρονη ισχυρή ανάδευση. Μετά από 10-15 λεπτά προστίθενται 50 ml αιθέρα και πραγματοποιείται μία εκχύλιση με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaHCO₃ και μία με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaCl. Ακολουθεί ξήρανση με MgSO₄ και απομάκρυνση του διαλύτη στο ρότορα, οπότε απομονώνεται ο κορεσμένος υδρογονάνθρακας.

5) Γενική μέθοδος θερμικών αντιδράσεων του $(C_{59}N)_2$ (μέσω ελευθέρων ριζών)

Σε ξηρή δίλαιμη σφαιρική φιάλη 100 ml, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα και μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετούνται 20 mg $(C_{59}N)_2$ ($13.8 \cdot 10^{-3}$ mmoles) μαζί με 300-πλάσια μοριακή περίσσεια από το προς αντίδραση υπόστρωμα, σε διαλύτη 40 ml ODCB. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται και απαερώνεται με πέντε κύκλους αργού-κενού, προκειμένου να απομακρυνθεί πλήρως το O_2 . Αυτό είναι απαραίτητο προκειμένου να αποφευχθεί η οξείδωση της ρίζας $C_{59}N^{\cdot}$ στο μινιακό κατιόν του, $C_{59}N^+$. Στη συνέχεια, το διάλυμα της αντίδρασης θερμαίνεται στους 160 °C για 3-9 ώρες, ενώ η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με υγρή χρωματογραφία HPLC. Μετά την ψύξη του διαλύματος της αντίδρασης, το ODCB απομακρύνεται υπό χαμηλή πίεση στους 55 °C και τα στερεά πλένονται και φυγοκεντρούνται με ακετονιτρίλιο ή/και ακετόνη 4-6 φορές, προκειμένου να απομακρυνθούν τα εναπομείναντα υπόστρωμα και ODCB που έχουν εγκλωβιστεί στα στερεά της αντίδρασης. Τέλος, το προϊόν της αντίδρασης καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης και διαλύτη εξάνιο. Το εναπομείναν $(C_{59}N)_2$ εκλούεται πρώτο, ακολουθούμενο από τα πολικότερα παράγωγα του. Η απόδοση των αντιδράσεων, ως προς το παράγωγο που απομονώνεται, κυμαίνεται από 20 έως 41%.

Αζα[60]φουλερένιο $(C_{59}N)_2$ (2)

α) 2-Μεθοξυαιθοξυμεθυλο αζίδιο (MEM-N₃)

Σε ξηρή σφαιρική δίλαιμη φιάλη 250 ml, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα και μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετήθηκαν 4.39 g (4 ml, 35 mmoles) 2-μεθοξυαιθοξυμεθυλο χλωριδίου, 4.55 g (70 mmoles, 2 ισοδύναμα ως προς το χλωρίδιο) NaN_3 και 100 ml ξηρού ακετονιτριλίου, υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Το διάλυμα της αντίδρασης θερμάνθηκε μέχρι βρασμού, υπό συνεχή ανάδευση, για 3 ώρες. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου, προσετέθησαν 100 ml αιθέρα (Et_2O), η οργανική στιβάδα εκχυλίστηκε με κορεσμένο υδατικό διάλυμα $NaCl$ και ξηράθηκε με άνυδρο $MgSO_4$. Η συμπύκνωση τέλος της οργανικής στιβάδας, παρείχε 3.74 g (81% απόδοση) του MEM-N₃ ως ένα υποκίτρινο έλαιο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 4.70 (s, 2H), 3.76 (m, 2H), 3.58 (m, 2H), 3.39 (s, 3H).

β) [5,6]-Αζαομοφοουλερένιο ανοικτού δακτυλίου (3)

Σε σφαιρική δίλαιομη φιάλη 250 ml τοποθετήθηκαν 1.44 g (2 mmol) C₆₀ και 100 ml ODCB. Ακολούθησε διάλυση του C₆₀ με υπέρηχους για 15 λεπτά, προσετέθησαν 656 mg (5 mmol, 2.5 ισοδύναμα) MEM-N₃ και η φιάλη εφοδιάστηκε με κάθετο ψυκτήρα και μαγνητικό αναδευτήρα. Το διάλυμα της αντίδρασης απαερώθηκε υπό ανάδευση, με πέντε κύκλους αργού-κενού. Στη συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε μέχρι βρασμού (σημείο ζέσεως ODCB: 180 °C), υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, ενώ ολόκληρος ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος με λεπτό φύλλο αλουμινίου προκειμένου να αποκλείεται η έκθεση του αντιδρώντος μίγματος στο φως του εργαστηρίου. Ο βρασμός συνεχίστηκε για 4 ώρες και στη συνέχεια, πάντα απουσία φωτός, αφέθηκε να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησε καθαρισμός με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης, στην οποία το μίγμα της αντίδρασης χρωματογραφήθηκε ως είχε, χωρίς δηλαδή να συμπυκνωθεί πρωτύτερα. Η αποφυγή έκθεσης του μίγματος και ακολούθως των προϊόντων της αντίδρασης στο φως ήταν συνεχής, σε όλη τη διάρκεια του διαχωρισμού. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε ODCB, μέχρις ότου σταμάτησε να εξέρχεται το εναπομείναν C₆₀, κάτι που διαπιστώθηκε, χωρίς να είναι απαραίτητη η παρακολούθηση της πορείας του διαχωρισμού με TLC, με βάση το χρώμα του εξερχόμενου από τη στήλη διαλύματος, καθώς είναι γνωστό ότι τα διαλύματα του C₆₀ είναι έντονα ιώδη. Ο διαχωρισμός συνεχίστηκε με τολουόλιο, οπότε εξήλθαν ακόμη δύο προϊόντα με πολύ παραπλήσιους χρόνους ανάκτησης, εκ των οποίων το προϊόν **3** εξήλθε πρώτο. Τελικά απομονώθηκαν 246 mg (15% απόδοση) του **3** ως ένα μαύρο στερεό. ¹H NMR (500 MHz, CS₂/CDCl₃): δ 5.36 (s, 2H), 4.25 (m, 2H), 3.79 (m, 2H), 3.50 (s, 3H).

γ) C₆₀-N-MEM-κετολακτάμη (4)

Σε σφαιρική μονόλαιμη φιάλη Pyrex 500 ml, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετήθηκαν 164 mg (0.2 mmol) του [5,6]-αζαομοφοουλερενίου ανοικτού δακτυλίου **3**, 80 ml τολουολίου και 320 ml ODCB. Ακολούθησε πλήρης διάλυση του αντιδρώντος με υπέρηχους για 15 λεπτά. Στη συνέχεια, το διάλυμα ακτινοβολήθηκε υπό συνεχή ανάδευση και αργή ροή οξυγόνου (1 φουσαλίδα/δευτερόλεπτο), μέσω φίλτρου Kapton ή K₂Cr₂O₇ 1% (w/w). Η αντίδραση διατηρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου σε όλη τη διάρκεια της ακτινοβολήσης, ενώ η πορεία της παρακολουθήθηκε με υγρή χρωματογραφία HPLC. Η ακτινοβολήση

συνεχίστηκε για 15 ώρες και ακολούθησε καθαρισμός με στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης, στην οποία το μίγμα της αντίδρασης «φορτώθηκε» ως είχε, χωρίς δηλαδή να συμπυκνωθεί πρωτίτερα. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε αρχικά τολουόλιο, έως ότου εκλούστηκε το ελάχιστο αντιδρών που δεν έχει αυτοφωτοοξειδωθεί. Έπειτα, ακολούθησε η έκλουση του προϊόντος με 10% EtOAc σε τολουόλιο και τελικά απομονώθηκαν 144 mg (85% απόδοση) του **4** ως μαύρο στερεό. ¹H-NMR (500 MHz, CS₂/CDCl₃): δ 6.38 (d, *J*= 10 Hz, 1H), 6.00 (d, *J*= 10 Hz, 1H), 4.03 (m, 2H), 3.60 (m, 2H), 3.36 (s, 3H).

δ) Αζα[60]φουλερένιο (C₅₉N)₂ (2)

Σε δόλιμη σφαιρική φιάλη 500 ml τοποθετήθηκαν 352 mg (0.412 mmoles) της C₆₀-N-MEM-κετολακτάμης **4**, μαζί με 350 ml ODCB. Το διάλυμα της αντίδρασης απερώθηκε υπό ανάδευση, με πέντε κύκλους αργού-κενού. Ακολούθως, το διάλυμα θερμάνθηκε στους 150 °C, υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, και σε αυτό προσετέθησαν 1.174 g (6.18 mmoles, 15 ισοδύναμα) *p*-TsOH. Η θέρμανση, υπό ανάδευση και αδρανή ατμόσφαιρα αργού, συνεχίστηκε για 2 ώρες. Μετά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου, το μίγμα της αντίδρασης χρωματογραφήθηκε ως είχε σε στήλη χρωματογραφίας μεσαίας πίεσης. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε τολουόλιο, με το οποίο το αζα[60]φουλερένιο εκλούστηκε αμέσως. Ακολούθησε απόσταξη του μίγματος διαλυτών, αρχικά στον περιστροφικό αποστακτήρα κενού (απομάκρυνση του τολουολίου) και στη συνέχεια υπό υψηλό κενό στους 55 °C, ενώ τελικά, απομονώθηκαν 236 mg (80% απόδοση) (C₅₉N)₂ ως ένα μαύρο στερεό. ¹³C NMR (125 MHz, ODCB-*d*₄): δ 156.42, 149.01, 148.27, 148.13, 147.98, 147.85, 147.10, 147.04, 146.76, 146.30, 146.26, 145.62, 145.44, 145.31, 145.10, 144.80, 144.44, 143.70, 143.30, 142.64, 142.29, 142.17, 141.80, 141.47, 141.39, 140.54, 138.33, 136.76, 125.34, 90.66.

9-Μεθυλο-9H-φλουορένιο (20b)

Η σύνθεση του **20b** πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του Ιωάννη Λυκάκη, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2003**.

9-Αιθυλο-9H-φλουορενίο (20c)

α) Παρασκευή της 9-αιθυλο-9H-φλουορενόλης

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο Grignard που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 4.51 g (25 mmoles) φλουορενόνης, 4.68 g (30 mmoles) CH₃CH₂I και 911 mg (37.5 mmoles) Mg. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχθηκε με αέρια χρωματογραφία. Μετά από ανάδευση 12 ωρών σε θερμοκρασία δωματίου, απομονώθηκαν 4.86 g (92% απόδοση) της τριτοταγούς αλκοόλης, ως στερεό χρώματος πορτοκαλί, το οποίο χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.65 (d, *J*= 7.4 Hz, 2H), 7.59 (d, *J*= 7.3 Hz, 2H), 7.39 (t, *J*= 7.3 Hz, 2H), 7.34 (t, *J*= 7.3 Hz, 2H), 2.22 (q, *J*= 7.5 Hz, 2H), 2.09 (s, OH), 0.58 (t, *J*= 7.5 Hz, 3H).

β) Αναγωγή της 9-αιθυλο-9H-φλουορενόλης

Η 9-αιθυλο-9H-φλουορενόλη ανάχθηκε στο αντίστοιχο αλκάνιο σύμφωνα με την γενική μέθοδο αναγωγής με Et₃SiH και BF₃/Et₂O. Χρησιμοποιήθηκαν 4.86 g (23.09 mmoles) της αλκοόλης, 7.38 ml (46.19 mmoles) Et₃SiH και 5.85 ml (46.19 mmoles) διαλύματος BF₃/Et₂O. Τελικά, μετά από ανάδευση για 1 ώρα στους 0 °C και χρωματογραφικό καθαρισμό, απομονώθηκαν 3.24 g του αλκανίου **20c** (73% απόδοση). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.80 (d, *J*= 7.4 Hz, 2H), 7.55 (d, *J*= 7.3 Hz, 2H), 7.40 (t, *J*= 7.3 Hz, 2H), 7.36 (t, *J*= 7.3 Hz, 2H), 4.00 (t, *J*= 7.4 Hz, 1H), 2.13 (m, 2H), 0.93 (t, *J*= 7.5 Hz, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 147.72, 141.85, 127.38, 127.30, 124.82, 120.27, 49.00, 26.24, 10.28.

9-Φαινυλο-9H-φλουορενίο (20d)

Η σύνθεση του φλουορενίου **20d** πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του Ιωάννη Λυκάκη, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2003**.

9-Αζαφουλερενυλο-9H-φλουορενίο (21a)

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, μεταξύ του (C₅₉N)₂ και 300-πλάσιας περίσσειας του φλουορενίου **20a**. Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 9 ώρες και η απόδοση της αντίδρασης ήταν 41%. m.p. > 360 °C; IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2914, 1510, 1446, 1421, 1183, 1091, 1021, 806, 738, 576, 523; UV-VIS (CS₂): λ_{max} (nm)= 378, 450,

595, 730, 817; MS (FAB): m/z 888 (M^+), 722 ($C_{59}N^+$); 1H NMR (500 MHz, CS_2 - $CDCl_3$): δ 8.47 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 8.01 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.65 (m, 2H), 7.55 (m, 2H), 6.13 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 156.29, 150.74, 148.52, 148.49, 148.39, 147.95, 147.87, 147.18, 147.09, 146.84, 146.30, 145.67, 145.51, 144.82, 144.58, 143.69, 143.59, 143.35, 142.69, 142.39, 141.70, 141.50, 139.74, 138.03, 135.18, 129.46, 128.64, 127.74, 126.44, 125.17, 121.04, 85.38, 58.44.

9-Αζαφουλερενυλο-9-μεθυλοφλουορενίο (21b)

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, μεταξύ του $(C_{59}N)_2$ και 300-πλάσιας περίσσειας 9-μεθυλο-9H-φλουορενίου **20b**. Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 8 ώρες και η απόδοση της αντίδρασης ήταν 30%. mp > 360 °C; IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2920, 1510, 1441, 1422, 1185, 1083, 983, 761, 740, 672, 577, 524, 483; UV-VIS (CS_2): λ_{max} (nm)= 379, 450, 593, 730, 816; MS (FAB): m/z 902 (M^+), 722 ($C_{59}N^+$); 1H NMR (500 MHz, CS_2 - $CDCl_3$): δ 8.30 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.96 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.60 (m, 2H), 7.53 (m, 2H), 2.95 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 156.62, 148.89, 148.32, 148.07, 147.94, 147.93, 147.72, 147.12, 147.03, 146.99, 146.80, 146.45, 146.25, 145.62, 145.48, 144.82, 144.76, 143.69, 143.34, 142.68, 142.41, 141.89, 141.49, 141.34, 139.34, 137.90, 135.23, 129.41, 127.86, 127.23, 125.22, 121.04, 88.91, 59.80, 20.05.

9-Αζαφουλερενυλο-9-αιθυλοφλουορενίο (21c)

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, μεταξύ του $(C_{59}N)_2$ και 300-πλάσιας περίσσειας 9-αιθυλο-9H-φλουορενίου **20c**. Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 6 ώρες και η απόδοση της αντίδρασης ήταν 35%. m.p. > 360 °C; IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2917, 1510, 1443, 1423, 1185, 1088, 1007,, 965, 841, 761, 742, 679, 577, 523, 483; UV-VIS (CS_2): λ_{max} (nm)= 384, 451, 596, 731, 817; MS (FAB): m/z 916 (M^+), 722 ($C_{59}N^+$); 1H NMR (500 MHz, CS_2 - $CDCl_3$): δ 8.24 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.96 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.61 (m, 2H), 7.54 (m, 2H), 3.89 (q, $J=6.9$ Hz, 2H), 0.91 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 156.59, 148.17, 147.90, 147.70, 147.12, 146.46, 146.24, 145.63, 145.50, 144.78, 144.76, 144.53, 143.54, 142.44, 141.89, 141.51, 141.40, 141.34, 137.86, 129.38, 127.82, 127.30, 121.11, 89.04, 65.27, 26.02, 9.32.

9-Αζαφουλερενυλο-9-φαινυλοφλουορένιο (21d)

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, μεταξύ του (C₅₉N)₂ και 300-πλάσιας περίσσειας 9-φαινυλο-9*H*-φλουορενίου **20d**. Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 4 ώρες και η απόδοση της αντίδρασης ήταν 20%. m.p. > 360 °C; IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2915, 1490, 1449, 1421, 1186, 1091, 1080, 903, 845, 737, 696, 581, 524, 482; UV-VIS (CS₂): λ_{\max} (nm)= 384, 450, 595, 728, 813; MS (FAB): m/z 964 (M⁺), 722 (C₅₉N⁺); ¹H NMR (500 MHz, CS₂-CDCl₃): δ 8.68 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.62 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.98 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.58 (m, 6H), 7.47 (t, J = 7.7 Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 156.71, 147.66, 147.53, 147.03, 147.01, 146.75, 146.46, 146.45, 146.24, 145.48, 144.81, 144.47, 143.70, 143.36, 142.86, 142.73, 142.50, 141.83, 141.54, 141.34, 138.92, 137.65, 130.56, 129.94, 129.57, 129.25, 128.57, 127.83, 121.04, 30.53.

9-Αζαφουλερενυλο-9,10-διϋδροανθρακένιο (23a)

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, μεταξύ του (C₅₉N)₂ και 300-πλάσιας περίσσειας του διϋδροανθρακενίου **22a**. Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 4 ώρες και η απόδοση της αντίδρασης ήταν 30%. m.p. > 360 °C; IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2914, 1510, 1449, 1419, 1184, 1091, 1004, 953, 881, 744, 725, 649, 577, 523, 484, 448; UV-VIS (CS₂): λ_{\max} (nm)= 386, 452, 599, 739, 827; MS (FAB): m/z 902 (M⁺), 722 (C₅₉N⁺); ¹H NMR (500 MHz, CS₂-CDCl₃): δ 8.06 (m, 2H), 7.57 (m, 2H), 7.51 (m, 4H), 6.13 (s, 1H), 4.59 (d, J = 20 Hz, 1H), 4.28 (d, J = 20 Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 155.83, 149.24, 148.41, 148.22, 148.12, 147.89, 147.80, 147.20, 147.02, 146.81, 146.46, 146.25, 145.64, 145.51, 144.90, 144.82, 144.59, 143.64, 143.30, 142.63, 142.32, 141.93, 141.60, 141.39, 141.37, 139.74, 138.71, 138.09, 134.94, 133.51, 132.21, 129.17, 128.62, 126.91, 125.00, 58.92, 37.35.

9-Αζαφουλερενυλοξανθένιο (23b)

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, μεταξύ του (C₅₉N)₂ και 300-πλάσιας περίσσειας ξανθενίου (**22b**). Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 3 ώρες και η απόδοση της αντίδρασης ήταν 24%. m.p. > 360 °C; IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2953, 2917, 2846, 1510, 1475, 1456, 1421, 1252, 1177, 1091, 1084, 898, 857, 746, 719, 690, 650, 577,

523, 482; UV-VIS (CS₂): λ_{\max} (nm)= 448, 596, 741, 824; MS (FAB): m/z 904 (M⁺), 722 (C₅₉N⁺); ¹H NMR (500 MHz, CS₂-CDCl₃): δ 8.01 (m, 2H), 7.54 (m, 2H), 7.37 (m, 4H), 6.09 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 155.89, 154.53, 148.37, 148.25, 148.20, 147.82, 147.19, 147.04, 146.43, 145.46, 144.86, 144.80, 143.31, 142.63, 141.91, 141.47, 141.44, 141.40, 139.76, 138.09, 135.21, 132.29, 130.20, 124.83, 123.88, 119.49, 117.62, 87.78, 52.82.

Μεθυλο-διφαινυλομεθάνιο (24a)

α) Παρασκευή της μεθυλοδιφαινυλομεθανόλης

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο Grignard που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 3.64 g (20 mmoles) της βενζοφαινόνης, 2.88 g (22 mmoles) CH₃I και 729 mg (30 mmoles) Mg. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχθηκε με αέρια χρωματογραφία. Μετά από ανάδευση 12 ωρών σε θερμοκρασία δωματίου, απομονώθηκαν 3.39 g (85% απόδοση) της τριτοταγούς αλκοόλης, ως ένα λευκό στερεό, το οποίο χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.44 (d, J = 7.4 Hz, 4H), 7.34 (t, J = 7.3 Hz, 4H), 7.26 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 2.19 (s, OH), 1.98 (s, 3H).

β) Αναγωγή της μεθυλοδιφαινυλομεθανόλης

Η μεθυλοδιφαινυλομεθανόλη ανάχθηκε στο αντίστοιχο αλκάνιο σύμφωνα με τη γενική μέθοδο αναγωγής με Et₃SiH και BF₃/Et₂O. Χρησιμοποιήθηκαν 1.983 g (10 mmoles) της αλκοόλης, 3.19 ml (20 mmoles) Et₃SiH και 2.53 ml (20 mmoles) διαλύματος BF₃/Et₂O. Τελικά, μετά από ανάδευση για 1 ώρα στους 0 °C και χρωματογραφικό καθαρισμό, απομονώθηκαν 1.35 g του αλκανίου **24a** (74% απόδοση). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.37 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 7.31 (d, J = 7.3 Hz, 4H), 7.27 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 4.24 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 1.73 (d, J = 7.0 Hz, 3H).

Αιθυλοδιφαινυλομεθάνιο (24b)

α) Παρασκευή της αιθυλοδιφαινυλομεθανόλης

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο Grignard που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος. Χρησιμοποιήθηκαν 3.64 g (20 mmoles) της βενζοφαινόνης, 3.43 g (22 mmoles) CH₃CH₂I και 729 mg (30 mmoles) Mg. Η πορεία της αντίδρασης ελέγχθηκε με αέρια χρωματογραφία. Μετά από ανάδευση 12

ωρών σε θερμοκρασία δωματίου, απομονώθηκαν 3.25 g (80% απόδοση) της τριτοταγούς αλκοόλης, ως ένα λευκό στερεό, το οποίο χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.43 (d, $J= 7.4$ Hz, 4H), 7.33 (t, $J= 7.3$ Hz, 4H), 7.26 (d, $J= 7.3$ Hz, 2H), 2.22 (q, $J= 7.5$ Hz, 2H), 2.09 (s, OH), 0.58 (t, $J= 7.5$ Hz, 3H).

β) Αναγωγή της αιθυλοδιφαινυλομεθανόλης

Η αιθυλοδιφαινυλομεθανόλη ανάχθηκε στο αντίστοιχο αλκάνιο σύμφωνα με τη γενική μέθοδο αναγωγής με Et_3SiH και $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$. Χρησιμοποιήθηκαν 2.08 g (10 mmoles) της αλκοόλης, 3.19 ml (20 mmoles) Et_3SiH και 2.53 ml (20 mmoles) διαλύματος $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$. Τελικά, μετά από ανάδευση για 1 ώρα στους 0 °C και χρωματογραφικό καθαρισμό, απομονώθηκαν 1.32 g του αλκανίου **24b** (68% απόδοση). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.37 (t, $J= 7.4$ Hz, 4H), 7.31 (d, $J= 7.3$ Hz, 4H), 7.27 (d, $J= 7.3$ Hz, 2H), 4.00 (t, $J= 7.4$ Hz, 1H), 2.13 (m, 2H), 0.93 (t, $J= 7.5$ Hz, 3H).

Διφαινυλομεθάνιο (27) και δευτεριωμένα ανάλογα του 27-d₁ και 27-d₂

Η σύνθεση των **27**, **27-d₁** και **27-d₂**, όπως επίσης και οι μετρήσεις των ισοτοπικών φαινομένων κατά τις αντιδράσεις τους μέσω ριζών με το αζα[60]φουλερένιο, πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής της Μαρίας Χατζημαρινάκη, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2002**.

Δευτεριωμένα ανάλογα του 9-μεθυλο-9H-φλουορενίου 20b-d₃ και 20b-d₄

Η σύνθεση των **20b-d₃** και **20b-d₄** πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του Ιωάννη Λυκάκη, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2003**.

Διαμοριακά κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα κατά το συναγωνισμό των ισομοριακών μιγμάτων 20b/20b-d₄ και 20b/20b-d₃, στις αντιδράσεις τους με την ελεύθερη ρίζα του (C₅₉N)₂

Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν, σύμφωνα με τη γενική μέθοδο θερμικών αντιδράσεων του $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ μέσω ελευθέρων ριζών που περιγράφηκε στο γενικό πειραματικό μέρος, με 10, 50 και 300 ισοδύναμα των ισομοριακών μιγμάτων **20b/20b-d₄** και **20b/20b-d₃**.

α) Διαμοριακό κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο κατά το συναγωνισμό 20b/20b-d₄

Φάσμα ¹H NMR του ισομοριακού μίγματος **20b/20b-d₄** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.80 (d, *J*= 7.4 Hz, 2H του **20b** + 2H του **20b-d₄**), 7.55 (d, *J*= 7.3 Hz, 2H του **20b** + 2H του **20b-d₄**), 7.40 (t, *J*= 7.3 Hz, 2H του **20b** + 2H του **20b-d₄**), 7.36 (t, *J*= 7.3 Hz, 2H του **20b** + 2H του **20b-d₄**), 3.99 (q, *J*= 7.4 Hz, 1H του **20b**), 1.57 (d, *J*= 7.5 Hz, 3H του **20b**).

Φάσμα ¹H NMR του μίγματος **21b/21b-d₃** (500 MHz, CS₂-CDCl₃): δ 8.30 (d, *J*= 7.5 Hz, 2H του **21b** + 2H του **21b-d₃**), 7.96 (d, *J*= 7.5 Hz, 2H του **21b** + 2H του **21b-d₃**), 7.60 (m, 2H του **21b** + 2H του **21b-d₃**), 7.53 (m, 2H του **21b** + 2H του **21b-d₃**), 2.95 (s, 3H του **21b**). Το κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο μετρήθηκε με ολοκλήρωση των μεθυλικών πρωτονίων στα 2.95 ppm ($3k_{\text{H}}$) και των αρωματικών στα 8.30 ή 7.96 ή 7.60 ή 7.53 ppm ($2k_{\text{H}} + 2k_{\text{D}}$).

β) Διαμοριακό κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο κατά το συναγωνισμό 20b/20b-d₃

Φάσμα ¹H NMR του ισομοριακού μίγματος **20b/20b-d₃** (500 MHz, CDCl₃): δ 7.80 (d, *J*= 7.4 Hz, 2H του **20b** + 2H του **20b-d₃**), 7.55 (d, *J*= 7.3 Hz, 2H του **20b** + 2H του **20b-d₃**), 7.40 (t, *J*= 7.3 Hz, 2H του **20b** + 2H του **20b-d₃**), 7.36 (t, *J*= 7.3 Hz, 2H του **20b** + 2H του **20b-d₃**), 3.99 (q, *J*= 7.4 Hz, 1H του **20b** + 1H του **20b-d₃**), 1.57 (d, *J*= 7.5 Hz, 3H του **20b**).

Φάσμα ¹H NMR του μίγματος **21b/21b-d₃** (500 MHz, CS₂-CDCl₃): δ 8.30 (d, *J*= 7.5 Hz, 2H του **21b** + 2H του **21b-d₃**), 7.96 (d, *J*= 7.5 Hz, 2H του **21b** + 2H του **21b-d₃**), 7.60 (m, 2H του **21b** + 2H του **21b-d₃**), 7.53 (m, 2H του **21b** + 2H του **21b-d₃**), 2.95 (s, 3H του **21b**). Το κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο μετρήθηκε με ολοκλήρωση των μεθυλικών πρωτονίων στα 2.95 ppm ($3k_{\text{H}}$) και των αρωματικών στα 8.30 ή 7.96 ή 7.60 ή 7.53 ppm ($2k_{\text{H}} + 2k_{\text{D}}$).

Βιβλιογραφία

- 1 Osawa, E. *Kagaku* **1970**, 25, 854.
- 2 a) Bochvar, D. A.; Gal'pern, E. G.; *Proc. Acad. Sci. USSR*, **1973**, 209, 239, b) Davinson, R. A. *Theor. Chim. Acta* **1981**, 58, 193.
- 3 Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S.C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162.
- 4 Kroto, H. W. *Science* **1988**, 242, 1139.
- 5 Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Science* **1988**, 242, 1017.
- 6 Dietz, T. G.; Duncan, M. A.; Powers, D. E.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 6511.
- 7 Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, 347, 354.
- 8 Taylor, R.; Hare, J. P.; Abdul-Sada, A. K.; Kroto, H. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1423.
- 9 Krätschmer, W.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 170, 167.
- 10 Huffman, D. R. *Adv. Phys.* **1977**, 26, 129.
- 11 Yeretzian, C.; Wiley, J. B.; Holczner, K.; Su, T.; Nguyen, R. B.; Kaner, R. B.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10097.
- 12 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.
- 13 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.
- 14 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.
- 15 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, c) Diederich, F.; Whetten, R. L.; Thilgen, C.; Ettl, R.; Chao, I.; Alvarez, M. M. *Science* **1991**, 254, 1768.
- 16 Cabrena, K.; Wieland, D.; Schafer, M. *J. Chromatogr.* **1993**, 644, 396.
- 17 Kimata, K.; Hosoya, K.; Araki, T.; Tanaka, M. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 282.
- 18 Thilgen, C.; Diederich, F.; Whetten, R. L. in *Buckminsterfullerenes*, Billups, W. E.; Ciufolini, Eds.; VCH Weinheim, **1993**, pp 59.
- 19 a) Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1051, b) Johnson, R. D.; Meijer, G.; Salem, J. R.; Bethune, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3619, c) Diederich, F.; Whetten, R. L. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 119.
- 20 Fagan, P. J.; Calabrese, J. C.; Malone, B. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 134.
- 21 Hawkins, J. M. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 150.
- 22 Balch, A. L.; Catalano, V. J.; Lee, J. W.; Olmstead, M. M.; Parkin, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8953.
- 23 Manalova, N.; Rashkov, I.; Beguin, F.; Damme, H. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1993**, 1725.
- 24 Geckler, K. E.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3850.
- 25 Hirsch, A. *Synthesis* **1995**, 895.
- 26 Schmaltz, G. T.; Seitz, W.; Klein, J. D.; Hite, E. G.; *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 130, 203.
- 27 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. F.; 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. *Nature* **1991**, 354, 408.
- 28 Matsuzawa, N.; Dixon, D. A.; Fukunaga, T. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7594.
- 29 Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 3.
- 30 a) Fowler, P. W.; Manolopoulos, D. E.; Batten, R. C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, 87, 3103, b) Balasubramanian, K. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 206, 210.
- 31 Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 127.

-
- 32 Beckhaus, H. D.; Ruchardt, C.; Kao, M.; Diederich, F.; Foote, C. S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 63.
- 33 Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3385.
- 34 a) Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1051, b) Dubois, D.; Kadish, K. M.; Flanagan, S.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7773, c) Flanagan, S.; Haufler, R. E.; Chibante, L. P.; Wilson, L. J.; Dubois, D.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4364.
- 35 Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157.
- 36 a) Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murphy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T. M.; Ramirez, A. P.; Kortan, A. R. *Nature* **1991**, *350*, 600, b) Tanigaki, K.; Hirosawa, I.; Ebessen, T. W.; Mizuki, J.; Shimakawa, Y.; Kubo, Y.; Tsai, J. S.; Kuroshima, S. *Nature* **1992**, *356*, 419.
- 37 a) Allemand, P. M.; Klemani, K. C.; Koch, A.; Wudl, F.; Holezer, K.; Donovan, S.; Gruner, J.; Thompson, J. D. *Science* **1991**, *253*, 301, b) Yoshisawa, K.; Sato, T.; Tanaka, K.; Yamaba, T.; Okahara, K. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 498.
- 38 Fhou, F.; Jeloulet, C.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 11004.
- 39 a) Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978, b) Oshawa, Y.; Saji, T. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, 781.
- 40 Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murfy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T.; Ramirez, A. P.; Kortan, A. R. *Nature* **1991**, *350*, 600.
- 41 a) Holczer, R. L.; Klein, O.; Huang, S. M.; Kaner, R. B.; Fu, K. J.; Whetten, R. L.; Diederich, F. *Science* **1991**, *252*, 1154, b) Stephens, P. W.; Mihaly, L.; Lee, P. L.; Wheten, R. L.; Huang, S. M.; Kaner, R. B.; Diederich, F.; Holczer, R. L. *Nature* **1991**, *351*, 632, c) Tanigaki, K.; Ebbsen, T. W. *Nature* **1991**, *352*, 222, d) Tanigaki, K.; Hirosawa, I.; Ebbsen, T. W.; Mizuki, J.; Shimakawa, Y.; Kubo, Y.; Tsai, J. C.; Kuroshima, S. *Nature* **1992**, *356*, 419.
- 42 a) Diederich, F.; Isaacs, L.; Philip, D. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 243, b) Murata, Y.; Motoyama, K.; Komatsu, K.; Wan, T. S. M. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5077.
- 43 a) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Hill, S. A.; Wasserman, E. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3576, b) Cremonini, M. A.; Lunazzi, L.; Placucci, J.; Krusic, P. J. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4735, c) Ford, W. T.; Nishioka, T.; Qiu, F.; D'Souza, F.; Choi, J.; Kutner, W.; Noworyta, K. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6257, d) Ford,

-
- W. T.; Nishioka, T.; Qiu, F.; D'Souza, F.; Choi, J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5780.
- 44 Hirsch, A.; Grosser, T.; Skiebe, A.; Soi, A. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1061.
- 45 Okamura, H.; Murata, Y.; Minoda, M.; Komatsu, K.; Miyamoto, T.; Wan, T. S. *M. J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8500.
- 46 a) Fagan, P. J.; Krusic, P. J.; Evans, D. H.; Lerke, S. A.; Johnston, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9697, b) Anderson, H. L.; Faust, R.; Rubin, Y.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1366.
- 47 Bingel, C. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957.
- 48 Bestman, H. J.; Hadawi, D.; Roder, T.; Moll, C. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9017.
- 49 Hirsch, A.; Lamparth, I.; Karfunkel, H. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437.
- 50 a) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Hill, S. A.; Wasserman, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5454, b) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Wasserman, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1425.
- 51 a) Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Parkinson, B. A.; Malone, B.; Holler, E. R.; Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6274, b) Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *Science* **1991**, *254*, 1183.
- 52 a) Hirsch, A.; Li, Q.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1309. b) Shedari, R.; Gonvidaraj, A.; Nagarajian, R.; Pradeep, T.; Rao, C. N. R. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2069.
- 53 Davey, S. N.; Leigh, D. A.; Moody, A. E.; Tetler, L. W.; Wade, F. A. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 397.
- 54 Kampe, K. D.; Egger, N.; Vogel, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1174.
- 55 a) Jehoulet, C.; Bard, A. J.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5456, b) Dubois, D.; Kadish, K. M.; Flanagan, S.; Wilson, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7773, c) Xie, Q.; Arias, F.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9818.
- 56 Petrie, S.; Javahery, G.; Wang, J.; Bohme, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9177.

-
- 57 a) Diederich, F.; Ettl, R.; Rubin, Y.; Whetten, R. L.; Beck, R.; Alvarez, M.; Anz, S.; Sehsharma, D.; Wudl, F.; Khemani, K. C.; Koch, A. *Science* **1991**, *252*, 548, b) Wood, J. M.; Kahr, B.; Hoke, S. H.; Dejarme, L.; Cooks, R. G.; Ben-Amotz, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5907.
- 58 Elmes, Y.; Silverman, S. K.; Sheu, C.; Kao, M.; Foote, C. S.; Alvarez, M.; Whetten, R. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 364.
- 59 Creegan, K. M.; Robbins, J. L.; Robbins, W. K.; Millar, J. M.; Sherwood, R. D.; Tindal, P. J.; Cox, D. M.; Smith, A. B.; McCauley, J. P.; Jones, D. R.; Gallagher, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1103.
- 60 a) Gakh, A. A.; Tuinman, A. A.; Adcock, J. L.; Sachleben, R. A.; Compton, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 819, b) Boltalina, O. V.; Borschevskii, A. Y.; Sidorov, L. N.; Street, J. M.; Taylor, R. *Chem. Commun.* **1996**, 529.
- 61 a) Olah, G. A.; Bucsi, I.; Lamberd, C.; Aniszfeld, R.; Trivendi, N. J.; Sensharma, D. K.; Prakash, G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9385, b) Birket, B. R.; Avent, A. G.; Darwish, A. D.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1993**, 1230.
- 62 a) Tebbe, F. N.; Harlow, R. L.; Chase, D. B.; Thorn, D. L.; Campbell, G. C.; Calabrese, J. C.; Herron, N.; Young, R. J.; Wasserman, E. *Science* **1992**, *256*, 822, b) Birket, B. R.; Hithcock, P. B.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature* **1992**, *357*, 479.
- 63 Merlic, C. A.; Bendorf, H. D. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9529.
- 64 Beer, E.; Feuerer, M.; Knorr, A.; Mirlach, A.; Daub, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1087.
- 65 a) Krautler, B.; Puchberger, M. *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1626, b) Rubin, Y.; Khan, S.; Fredberg, D. I.; Yertzian, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 344, c) Linssen, T. G.; Durr, K.; Hirsch, A.; Hanack, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 103.
- 66 a) Belik, P.; Gugel, A.; Kraus, A.; Spikerman, J.; Mullen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 78, b) Iyoda, M.; Sultana, F.; Sasaki, S.; Yoshida, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1929, c) Zhang, X.; Foote, C. S. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5235.
- 67 Chronakis, N.; Froudakis, G.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3284.
- 68 Chronakis, N.; Orfanopoulos, M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 545.

-
- 69 a) Suzumi, T.; Li, Q.; Khemani, K. C.; Wudl, F.; Almarsson, O. *Science* **1991**, 254, 1186, b) Shi, S.; Khemani, K. C.; Li, Q.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10656, c) Prato, M.; Suzuki, T.; Wudl, F.; Lucchini, V.; Mangini, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7876.
- 70 Skiebe, A.; Hirsh, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 335.
- 71 a) Ishida, H.; Ohno, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1543, b) Ishida, H.; Itoh, K.; Ohno, M. *Tetrahedron* **2001**, 57, 1737.
- 72 Hoke, S. H.; Molstad, J.; Dilatto, D.; Lay, M. J.; Carlson, D.; Kahr, B.; Cooks, R. G. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5069.
- 73 Wilson, S. R.; Karpinidis, N.; Wu, Y.; Schuster, D. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8495.
- 74 Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3392.
- 75 Zhang, X.; Romero, A.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11024.
- 76 Gai, Y.; Guo, T.; Jin, C.; Haufler, R. E.; Chjibande, L. P. F.; Fure, J.; Wang, L.; Alford, J. M.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7564.
- 77 a) Shinohara, H.; Sato, H.; Saito, Y.; Ohkohchi, M.; Ando, Y. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3571, b) Johnston, R. M.; De Vries, M. S.; Salem, J.; Bethune, D. S.; Yannoni, C. S. *Nature* **1992**, 355, 239, c) Shinohara, H.; Sato, H.; Ohkohchi, M.; Ando, Y.; Kodama, T.; Shida, T.; Kato, T.; Saito, Y. *Nature* **1992**, 357, 52.
- 78 Stevenson, S.; Rice, G.; Glass, T.; Harich, K.; Cromer, F.; Jordan, M. R.; Craft, J.; Hadju, E.; Bible, R.; Olmstead, M. M.; Maitra, K.; Fisher, A. J.; Balch, A. L.; Dorn, H. C. *Nature* **1999**, 401, 55.
- 79 a) Saunders, M.; Jimenez-Vasquez, H. A.; Cross, R. J.; Mroczkowski, S.; Freedberg, D. I.; Anet, F. A. L. *Science* **1994**, 367, 256, b) Saunders, M.; Jimenez-Vasquez, H. A.; Cross, R. J.; Mroczkowski, S.; Cross, M. L.; Giblin, D. E.; Poreda, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2193.
- 80 Shimshi, R.; Cross, R. J.; Saunders, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1163.
- 81 Hummelen, J. C.; Bellavia-Lund, C.; Wudl, F. Heterofullerenes, in *Top. Curr. Chem.* **1999**, 199, 93.
- 82 a) Hirsh, A. in *The chemistry of Fullerenes*; G. Thieme: Stuttgart, New York, 1994, b) Dieterich, F.; Thilgen, C. *Science* **1996**, 271, 317, c) Hirsh, A. Principles of Fullerene Reactivity, in *Top. Curr. Chem.* **1999**, 199, 1.
- 83 Shinohara, H. *Rep. Prog. Phys.* **2000**, 63, 843.

-
- 84 Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354.
- 85 Για άρθρα επισκόπησης αναφορικά με τη σύνθεση και την παραγοντοποίηση των αζαφουλερενίων δεξ: a) Hirsch, A.; Nuber, B. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 795, b) Reuther, U.; Hirsch, A. *Carbon* **2000**, 1539.
- 86 Hummelen, J. C.; Knight, B.; Pavlovich, J.; Gonzalez, R.; Wudl, F. *Science* **1995**, *269*, 1554.
- 87 Guo, T.; Jin, C.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4948.
- 88 Kimura, T.; Sugai, T.; Shinohara, H. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 269.
- 89 Ohtsuki, T.; Ohno, K.; Shiga, K.; Kawazoe, Y.; Maruyama, Y.; Masumoto, K. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 1531.
- 90 Lamparth, I.; Nuber, B.; Schick, G.; Skiebe, A.; Grosser, T.; Hirsch, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2257.
- 91 Averdung, J.; Luftmann, H.; Schlachter, I.; Mattay, J. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6977.
- 92 Nuber, B.; Hirsch, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1421.
- 93 Prato, M.; Li, Q. C.; Wudl, F.; Luchini, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1148.
- 94 Hummelen, J. C.; Prato, M.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7003.
- 95 Grosser, T.; Prato, M.; Lucchini, V.; Hirsch, A.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1343
- 96 Hummelen, J. C.; Keshavarz, K. M.; van Dongen, J. L. J.; Jansen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Wudl, F. *Chem. Commun.* **1998**, 281.
- 97 Andreoni, W.; Curioni, A.; Holchzer, K.; Prassides, K.; Keshvarz, K. M.; Hummelen, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11335.
- 98 Bellavia-Lund, C.; Keshavarz, K. M.; Collins, T.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8101.
- 99 Curioni, A.; Andreoni, W. *Mol. Nanostruct.* **1997**, 81.
- 100 a) Pichler, T.; Knupfer, M.; Golden, M. S.; Haffner, S.; Friedlein, R.; Fink, J.; Andreoni, W.; Curioni, A.; Keshavarz, K. M.; Bellavia-Lund, C.; Sastre, A.; Hummelen, J. C.; Wudl, F. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4249, b) Haffner, S.; Pichler, T.; Knupfer, M.; Umlauf, B.; Friedlein, R.; Golden, M. S.; Fink, J.; Keshavarz, K. M.; Bellavia-Lund, C.; Sastre, A.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.

-
- Eur. Phys. B* **1998**, *1*, 11, c) Oszlanyi, G.; Baumgartner, G.; Faigel, G.; Granasy, L.; Forro, L. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 5.
- 101 Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Hill, S. A.; Wasserman, E. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3576.
- 102 a) Gruss, A.; Dinse, K. P.; Hirsch, A.; Reuther, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8728, b) Hasharoni, K.; Bellavia-Lund, C.; Keshavarz, K. M.; Sradov, K.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11128.
- 103 Bellavia-Lund, C.; Gonzalez, R.; Hummelen, J. C.; Hicks, R. G.; Sastre, A.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2946.
- 104 Nuber, B.; Hirsch, A. *Chem. Commun.* **1998**, 405.
- 105 Hauke, F.; Hirsch, A.; Liu, S. G.; Echegoyen, L.; Swartz, A.; Luo, C.; Guldi, D. M. *CHEMPHYSCHEM* **2002**, *3*, 195.
- 106 a) Hauke, F.; Hirsch, A. *Chem. Commun.* **1999**, 2199, b) Hauke, F.; Swartz, A.; Guldi, D. M. Hirsch, A. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2088.
- 107 Hauke, F.; Hirsch, A. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3697.
- 108 Kim, K. C.; Hauke, F.; Hirsch, A.; Boyd, P. D. W.; Carter, E.; Armstrong, R. S.; Lay, P. A.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* in press.
- 109 a) Reuther, U.; Hirsch, A. *Chem. Commun.* **1998**, 1401, b) Hauke, F.; Hirsch, A. *Chem. Commun.* **2001**, 1316.
- 110 Tagmatarchis, N.; Shinohara, H.; Pichler, T.; Krause, M.; Kuzmany, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 2361.
- 111 a) Arbogast, J. W.; Darmany, A. P.; Foote, C. S.; Rubin, Y.; Diederich, F. N.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Wheten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 11, b) Arbogast, J. W.; Foote, C. S.; Kao, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2277.
- 112 a) Orfanopoulos, M.; Kambourakis, S. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1945, b) Orfanopoulos, M.; Kambourakis, S. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 435, c) Tokuyama, h.; Nakamura, E. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1135.
- 113 a) An, Y. Z.; Viado, A. L.; Arce, M. J.; Rubin, Y. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8330, b) Vassilikogiannakis, G.; Chronakis, N.; Orfanopoulos, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9911.
- 114 Chronakis, N.; Vougioukalakis, G. C.; Orfanopoulos, M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, (in press).

-
- 115 Fukuzumi, S.; Suenobu, T.; Hirasaka, T.; Arakawa, R.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9220.
- 116 Vougioukalakis, G. C.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron Lett.* submitted.
- 117 Orfanopoulos, M.; Smonou, I. *Synth. Comm.* **1988**, *18*, 833.
- 118 Morton, J. R.; Negri, F.; Preston, K. F. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 63.
- 119 a) Melander, L.; Saunders, W. H. in *Reaction Rates of Isotopic Molecules* Willey-Interscience, N. Y. **1980**, b) Carpender, B. K. in *Determination of Organic Reaction Mechanisms* John Willey, N. Y. **1984**.
- 120 Η σύνθεση των υποστρωμάτων **15**, **15-d1** και **15-d2**, καθώς και η μηχανιστική μελέτη της μέσω ελευθέρων ριζών αντίδρασης του αζα[60]φουλερενίου με τα διφαινυλομεθάνια περιγράφονται αναλυτικά: Χατζημαρινάκη, Μ. *Μελέτη του μηχανισμού της φωτοχημικής κυκλοπροσθήκης του φουλερενίου C60 με αλκένια*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας-Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, Φεβρουάριος **2002**.
- 121 Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- 122 Gordon, A. J.; Ford, R. A.; *The Chemist Companion*, John Wiley and sons, New York, **1972**.
- 123 Jorgensen, M. J. *Tetrahedron Lett.* **1962**, *13*, 159.
- 124 Wiley, G. A.; Herskowitz, R. L.; Rein, B. M.; Chung, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 964.
- 125 Vogel's, *Textbook of practical Organic Synthesis*, 4th Edition, Longman, London and New York, **1978**, pp 366.