

Η Χημεία των Φουλερενίων, η Μετάθεση των Ολεφινών και άλλες Ιστορίες

Γεώργιος Χ. Βουγιουκαλάκης

*Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος»,
Ινστιτούτο Φυσικοχημείας, E-mail: vougiouk@chem.demokritos.gr*

Η δημιουργία μιας οπής στην επιφάνεια του φουλερενίου C₆₀ οδηγεί στην απομόνωση φουλερενικών παραγώγων ανοικτού κλωβού, μίας σχετικά νέας οικογένειας χημικά τροποποιημένων φουλερενίων με ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Στην παρούσα ομιλία, θα περιγραφεί η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μιας σειράς τέτοιων παραγώγων.¹ Οι αντιδράσεις μέσω των οποίων πραγματοποιείται η σύνθεση των φουλερενικών παραγώγων είναι απόλυτα τοποεκλεκτικές, με αποτέλεσμα την απομόνωση μόνο ενός παραγώγου κάθε φορά, παρόλο που οι πρόδρομες ενώσεις διαθέτουν παραπάνω από μία πιθανές δραστικές θέσεις. Επίσης, θα συζητηθεί η ανάπτυξη νέων μεθόδων παραγοντοποίησης του αζαφουλερενίου (C₅₉N)₂,² του μοναδικού ετεροφουλερενίου που μπορεί να συντεθεί με χημικό τρόπο, η σύνθεση μιας σειράς νέων μονομερών παραγώγων αυτού, καθώς και η μελέτη του μηχανισμού των σχετικών αντιδράσεων με τη βοήθεια κινητικών ισοτοπικών φαινομένων.³

Οι πρόσφατες εξελίξεις στο πεδίο της ολεφινικής μετάθεσης έχουν ενισχύσει σημαντικά τις δυνατότητες της οργανικής σύνθεσης, με πολλές εφαρμογές στη σύνθεση φυσικών προϊόντων και άλλων οργανικών ενώσεων. Στην παρούσα διάλεξη θα παρουσιαστεί ο σχεδιασμός, η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μιας σειράς νέων οργανομεταλλικών καταλυτών ολεφινικής μετάθεσης, οι οποίοι φέρουν ως κεντρικό μέταλλο το ρουθίνιο.⁴ Οι καταλύτες αυτοί αποδεικνύονται ιδιαίτερα αποτελεσματικοί σε όλα τα είδη αντιδράσεων μετάθεσης ολεφινών, όπως για παράδειγμα σε αντιδράσεις μετάθεσης κλεισίματος δακτυλίου, διασταυρωμένης μετάθεσης και μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου. Ορισμένοι από τους καταλύτες ξεπερνούν σε δραστικότητα τους εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες δεύτερης γενιάς, ενώ στα ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά της μεταθετικής δραστικότητας κάποιων εξ' αυτών συμπεριλαμβάνεται η διαφοροποίηση της *E/Z* εκλεκτικότητας τους σε αντιδράσεις διασταυρωμένης μετάθεσης και μακροκυκλικού κλεισίματος δακτυλίου, σε σχέση με όλους τους εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες.⁵

Επιπλέον, θα περιγραφεί η εφαρμογή ενός καταλυτικού συστήματος με βάση ένα νέο σύμπλοκο του νικελίου(II) στο βινυλικό πολυμερισμό του νορβορνενίου.⁶ Για την *in situ* ενεργοποίηση του συμπλόκου του νικελίου χρησιμοποιείται μεθυλαλουμινοξάνιο. Θα συζητηθεί η επίδραση του χρόνου της αντίδρασης πολυμερισμού, των ισοδυνάμων του μεθυλαλουμινοξανίου και της συγκέντρωσης του μονομερούς που χρησιμοποιούνται στη δραστικότητα του καταλυτικού συστήματος, στη χημική απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού, καθώς και στα μοριακά βάρη και την κατανομή μοριακών βαρών των παραγομένων πολυνορβορνενίων.

Τέλος, θα παρουσιαστεί η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μίας σειράς νέων μεταλλο-οργανικών ενώσεων του ρουθινίου, καθώς και η εφαρμογή τους, ως φωτοευαισθητοποιητές, σε ευαισθητοποιούμενες ηλιακές κυψελίδες.⁷

¹ Vougioukalakis, G. C.; Prassides, K.; Orfanopoulos, M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1245-1247.

² Vougioukalakis, G. C.; Orfanopoulos, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15956-15957.

³ Vougioukalakis, G. C.; Roubelakis, M. M.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4124-4130.

⁴ Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2234-2245.

⁵ Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7545-7556.

⁶ Vougioukalakis, G. C.; Stamatopoulos, I.; Petzetakis, N.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Terzis, A.; Kyritsis, P.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5241-5250.

⁷ Vougioukalakis, G. C.; Stergiopoulos, T.; Kantonis, G.; Kontos, A. G.; Papadopoulos, K.; Stublla, A.; Potvin, P. G.; Falaras, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2010**, *214*, 22-32.