ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ ΝΤΑΡΑΡΑ
ΧΗΜΙΚΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΣΤΗΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΟΞΕΙΔΙΚΟΥΣ ΦΟΡΕΙΣ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΩΝ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2008

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΕΑΕΚ

ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ
ΣΥΓΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Η ΠΑΙΔΕΙΑ ΣΤΗΝ ΚΟΡΥΦΗ
Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Εκπαίδευσης και Αρχικής
Επαγγελματικής Κατάρτισης

Η συγκεκριμένη Διδακτορική Διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ το οποίο συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και Εθνικούς Πόρους.

ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΚΡΙΣΕΩΣ

Της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής του υποψήφιου διδάκτορα του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών στις Περιβαλλοντικές Επιστήμες του Πανεπιστημίου Πατρών

Ευάγγελου Δ. Νταραρά

Η επταμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε στην αριθμ. 2/15-11-2006 συνεδρίαση της Ειδικής Διατμηματικής Επιτροπής του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στις Περιβαλλοντικές Επιστήμες, συνήλθε τη Δευτέρα 21 Ιανουαρίου 2008 και ώρα 12:15 στην αίθουσα συνεδριάσεων του Τμήματος Χημείας, όπου ο κ. Ε. Νταραράς δημόσια και ενώπιον της ανέπτυξε τη διδακτορική του διατριβή με τίτλο «**Φωτοκαταλυτική Συμπεριφορά των Στηριζόμενων σε Οξειδικούς Φορείς Φουλερενίων**». Η επιτροπή αφού παρακολούθησε τον υποψήφιο προέβη σε εξέτασή του τόσο επί του περιεχομένου της διατριβής, όσο και σε γενικότερα θέματα οργανικής χημείας και κατάλυσης. Μετά την αποχώρηση του υποψηφίου η Εξεταστική Επιτροπή συνέχισε τη συνεδρίασή της και *αφού* ενέκρινε ότι η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην επιστήμη της Χημείας στα πλαίσια των Περιβαλλοντικών Επιστημών, ιδιαίτερα δε στον τομέα της Κατάλυσης, απονέμει δε σε αυτόν τον βαθμό: *ορίσιν*

Με βάση τα παραπάνω, η Εξεταστική Επιτροπή προτείνει ομόφωνα στην Ειδική Διατμηματική Επιτροπή του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στις Περιβαλλοντικές Επιστήμες του Πανεπιστημίου Πατρών να ανακηρύξει τον κ. Ευάγγελο Δ. Νταραρά σε Διδάκτορα με βαθμό:

Η ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ ΜΑΤΡΑΛΗΣ

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας,
Επιβλέπων

ΧΡΗΣΤΟΣ ΚΟΡΔΟΥΛΗΣ

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Μέλος Τριμελούς
Συμβουλευτικής Επιτροπής

ΣΩΤΗΡΙΟΣ ΓΚΛΑΒΑΣ

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Μέλος Τριμελούς
Συμβουλευτικής Επιτροπής

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΑΡΑΪΣΚΑΚΗΣ

Καθηγητής Τμήματος Χημείας

ΑΛΕΞΙΟΣ ΛΥΚΟΥΡΓΙΩΤΗΣ

Καθηγητής Τμήματος Χημείας

ΙΩΑΝΝΗΣ ΜΑΤΣΟΥΚΑΣ

Καθηγητής Τμήματος Χημείας

ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ ΤΣΙΒΓΟΥΛΗΣ

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας

Ευχαριστίες

Κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής μου είχα τη χαρά και την τύχη να συνεργαστώ με δύο ανθρώπους που με δίδαξαν να αντιμετωπίζω με συνέπεια και μεθοδικότητα την Επιστήμη και την Έρευνα.

Θα ήθελα κατ'αρχάς να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Χαράλαμπο Ματραλή, επιβλέποντα και αρωγό στην ολοκλήρωση αυτής της διατριβής. Αισθάνομαι ευγνώμων για την ανάθεση και επίβλεψη της διατριβής. Για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε σε θέματα ερευνητικά αλλά και στην ανάπτυξη του εργαστηρίου. Για τη στήριξη και τη βοήθειά του οποτεδήποτε χρειάστηκε. Και για την προσωπική σχέση και επαφή που μου προσέφερε γενναιόδωρα. Η τεκμηρίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων ήταν απέναντί του διαδικασία απαιτητική. Μετά το τέλος της, όμως, αισθανόμουν τη χωρίς αμφισβήτηση στέρεη βάση του κάθε βήματος της πορείας μου.

Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γεράσιμο Τσιβγούλη, ο οποίος ακούραστα και πάντοτε με προθυμία με καθοδήγησε στα μονοπάτια της Συνθετικής Οργανικής Χημείας. Το πάθος του για τη Χημεία και η διαρκής παρουσία του στο εργαστήριο ως επιβλέπων στο μέρος της Οργανικής Σύνθεσης αλλά και ως συνεργάτης, μου πρόσφερε ένα σημαντικό κεφάλαιο γνώσης και εμπειρίας στη Χημεία των Φουλερενίων, την Οργανική Σύνθεση αλλά και τη χημική σκέψη εν γένει. Ο προβληματισμός του για τα «πώς» και τα «γιατί» της Χημείας μπορούν να συγκριθούν μόνο με τη συναρπαστική περιέργεια ενός παιδιού για τον κόσμο γύρω του. Κι αυτό δεν μπορεί να αφήνει πράγματα αναπάντητα.

Ευχαριστώ, ακόμη, τον Καθηγητή κ. Χρήστο Κορδούλη, για τις συμβουλές του σε καίριες στιγμές της έως σήμερα πορείας μου, από την ημέρα που βρέθηκα ως φοιτητής στο εργαστήριό του μέχρι την ολοκλήρωση αυτής της διατριβής και για την τιμή που μου έκανε να αποτελεί μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής.

Επίσης, ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Σωτήριο Γκλαβά για την προθυμία του να με βοηθήσει όποτε αυτό ήταν αναγκαίο και για τις αυστηρές αλλά πάντοτε καλοπροαίρετες και εποικοδομητικές παρατηρήσεις του.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Αλέξιο Λυκουργιώτη, τον Καθηγητή κ. Γεώργιο Καραϊσκάκη και τον Καθηγητή κ. Ιωάννη Ματσούκα για την τιμή που μου έκαναν να αποτελέσουν μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής και να παρέχουν τις χρήσιμες συμβουλές και διορθώσεις τους.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Σπύρο Περλεπέ για τις άκρως εποικοδομητικές επιστημονικές και ποδοσφαιρικές συζητήσεις. Οι αστείρευτες γνώσεις του και στους δύο τομείς ήταν πάντοτε πηγή έμπνευσης και προβληματισμού. Επίσης, ευχαριστώ την Επίκουρη Καθηγήτρια κα Χριστίνα Παπαδοπούλου για τις συζητήσεις και τους προβληματισμούς που μοιράστηκε μαζί μου.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και συνεργάτες που ήταν υπεύθυνοι για το ευχάριστο, ήρεμο και θερμό κλίμα στο εργαστήριο: το Δρ.

Δημήτρη Νιάκολα, συνοδοιπόρο από την αρχή, τη συνάδελφο Χριστίνα Ανδρονίκου και το Μιχάλη Μάρκου (συνάδελφο επί τιμή), την υποψήφια διδάκτορα Μαίρη Κόλλια, τον Αλέξη Ματραλή για τη διασκεδαστική συνεργασία, το Δημήτρη Κάραλη και τον υποψήφιο διδάκτορα Τάσο Καμπόλη. Ακόμη, από το εργαστήριο της Οργανικής Χημείας, ευχαριστώ τους συναδέλφους Δρ. Κώστα Προύσαλη, τον υποψήφιο διδάκτορα Νίκο Κυρίτση και την Έλλη Πετρίδου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του Κέντρου Ενόργανης Ανάλυσης, κ. Δημήτρη Βαχλιώτη, για τα αμέτρητα φάσματα NMR που έλαβε και επεξεργάστηκε μέχρι το τέλος αυτής της διατριβής, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Δημήτρη Δελημάρη για τη βοήθεια στα πειράματα BET. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω το Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημείας για τη δυνατότητα χρήσης του εργαστηριακού εξοπλισμού και εκτέλεσης πειραμάτων DRS και UV-Vis.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την πατρική μου οικογένεια για τη στήριξη σε όλη την πορεία των σπουδών μου. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τη μητέρα μου Ασπασία για την παντοιοτρόπως εκδηλούμενη συμπαράστασή της στις αγωνίες που περνούσε μαζί μου.

Τέλος, ευχαριστώ τη γυναίκα μου Κατερίνα για την υπομονή και τη συμπαράστασή της που αυξάνονταν καθώς κλιμακώνονταν οι απαιτήσεις της διατριβής, και την κόρη μου Ασπασία για τη χαρά που μου πρόσφερε με τον ερχομό της. Πηγή αισιοδοξίας, η Κατερίνα με συντροφεύει σε όλα τα δύσκολα στάδια και με στηρίζει.

*Αφιερώνεται στην ιερή μνήμη
του Γέροντος Πορφυρίου*

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	xi
Συντομογραφίες	xvii
Περίληψη	1
Abstract.....	5
Σκοπός της διατριβής	9
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	11
1 Εισαγωγή	11
1.1 Γενικά	11
1.2 Ανακάλυψη των φουλερενίων.....	12
1.2.1 Γενικά	12
1.2.2 Ταξινόμηση – Ονοματολογία.....	14
1.2.3 Παρασκευές των φουλερενίων.....	17
1.3 Ανθρακικά Υλικά – Αλλοτροπικές μορφές.....	18
1.4 Ιδιότητες – Δομή των φουλερενίων	21
1.4.1 Γενικά	21
1.4.2 Φυσικοχημικές Ιδιότητες – Ηλεκτρονιακή Δομή του C ₆₀	22
1.4.3 Διαλυτότητα	26
2 Οργανική Χημεία των Φουλερενίων.....	30
2.1 Εισαγωγή.....	30
2.2 Δομικές και Ηλεκτρονικές Ιδιότητες του C ₆₀	31
2.2.1 Γενικά	31
2.2.2 Σχέση Δομής-Δραστικότητας.....	33
2.2.3 Γενικές Αρχές της Χημείας των Φουλερενίων	35
2.3 Τροποποίηση των φουλερενίων με οργανικά τμήματα.....	37
2.3.1 Κυκλοπροσθήκες	37
2.3.2 Υδρογόνωση	38
2.3.3 Αλογόνωση	38
2.3.4 Σχηματισμός Συμπλόκων των Μετάλλων Μετάπτωσης	39
2.3.5 Οξείδωση και Αντιδράσεις με Ηλεκτρόφιλα	39
2.3.5.1 Προσθήκη Οξυγόνου στο C ₆₀	40
2.3.5.1.1 C ₆₀ O	40
2.3.5.1.2 C ₆₀ O ₂	43
2.3.5.1.3 C ₆₀ O ₃	44
2.3.5.1.4 C ₆₀ O _n	44

2.4	Νουκλεόφιλες προσθήκες σε φουλερένια	45
2.4.1	Κυκλοπροπανίωση	47
2.4.1.1	Αντίδραση Bingel (Bingel–Hirsch)	47
2.4.1.2	Μη Μηλονικά Πρόδρομα Καρβανιόντα στην Σύνθεση των Μεθανοφουλερενίων	49
2.4.1.3	Εναλλακτικές Συνθήκες για την Αντίδραση Bingel	53
2.4.1.4	Η αντίδραση Bingel ως παρασκευαστική οδός για νέα φουλερενικά υλικά	55
2.4.1.5	Εφαρμογή της αντίδρασης Bingel σε νανοσωλήνες SWNT (Single Wall Nanotubes)	59
2.4.1.6	Αντίστροφη αντίδραση Bingel (retro–Bingel)	59
2.4.1.7	Κυκλοπροπανίωση μέσω θερμικής προσθήκης διαζω- ενώσεων	60
2.4.1.8	Κυκλοπροπανίωση μέσω προσθήκης καρβενίων	62
2.5	Εφαρμογές των τροποποιημένων φουλερενίων	62
2.5.1	Φωτοβολταϊκά	62
2.5.2	Συστήματα μεταφοράς φορτίου.....	63
2.5.3	Οπτικές Εφαρμογές	63
2.5.4	Κβαντικοί Υπολογιστές	64
2.5.5	Ιατρικές και Βιοτεχνολογικές Εφαρμογές	65
3	Οξυγόνο Απλής Κατάστασης	67
3.1	Ιστορική Αναδρομή	67
3.2	Ηλεκτρονιακή Διαμόρφωση του Οξυγόνου Απλής Κατάστασης.....	69
3.3	Τρόποι Σχηματισμού του Οξυγόνου Απλής Κατάστασης	70
3.4	Μηχανισμός Διέγερσης και Σχηματισμός του Οξυγόνου απλής κατάστασης	72
3.5	Απόσβεση του Οξυγόνου Απλής Κατάστασης	74
3.6	Βασική Χημεία του Οξυγόνου Απλής Κατάστασης	74
3.7	Αντίδραση Schenck–Ene.....	77
3.8	Εφαρμογές του Singet οξυγόνου.....	79
3.8.1	Επεξεργασία αποβλήτων	79
3.8.2	Οργανική σύνθεση – Παραγωγή Εξευγενισμένων χημικών ενώσεων	79
3.8.3	Φωτοδυναμικές διεργασίες	80
3.9	Πηγές Διέγερσης	80
3.10	Φωτοευαισθητοποιητές.....	80
3.10.1	Οργανικές χρωστικές και αρωματικά μόρια.....	81
3.10.2	Πορφυρίνες, φθαλοκυανίνες και παράγωγα	82
3.10.3	Ημιαγωγοί	83
3.10.4	Σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης	83
3.11	Ακινήτοποίηση των φωτοευαισθητοποιητών	83

3.12	Τα φουλερένια ως φωτοευαισθητοποιητές.....	84
3.12.1	Φωτοφυσικές ιδιότητες των φουλερενίων.....	84
3.12.2	Φωτοφυσικές ιδιότητες των παραγώγων των φουλερενίων και παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης.....	86
3.13	Περιβαλλοντικές Εφαρμογές της Παραγωγής Οξυγόνου Απλής Κατάστασης από Φουλερένια.....	88
4	Καταλυτική δράση των φουλερενίων.....	90
4.1	Φωτοκατάλυση.....	90
4.1.1	Ορισμοί.....	91
4.1.2	Φωτοοξυγονώσεις.....	92
4.1.3	Φωτοκαταλύτες C_{60} και Παραγωγή Οξυγόνου Απλής Κατάστασης.....	94
4.1.4	Ακινητοποίηση του C_{60} ή Παραγώγων του για τη χρήση τους ως φωτοευαισθητοποιητών της Παραγωγής Οξυγόνου απλής κατάστασης.....	97
4.1.5	Άλλες φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.....	103
4.1.5.1	Το C_{60} ως Ευαισθητοποιητής (Photosensitizer).....	103
4.1.5.2	Το C_{60} ως Καταλύτης.....	103
4.1.5.3	Το C_{60} ως Προωθητής.....	103
4.2	Κατάλυση από Οργανομεταλλικά Σύμπλοκα του C_{60}	104
4.2.1	Pd.....	104
4.2.2	Ru.....	107
4.2.3	Rh.....	107
4.3	Ηλεκτροκατάλυση.....	108
4.3.1	Φιλμ C_{60} σε ηλεκτρόδια.....	109
4.4	Άλλες Καταλυτικές Αντιδράσεις.....	110
4.4.1	Αντιδράσεις Υδρογόνωσης.....	110
4.4.1.1	Υδρογόνωση της Κινναμλδεΐδης.....	110
4.4.2	Μετατροπή Μεθανίου.....	111
4.4.3	Άλλες Αντιδράσεις.....	112
4.4.3.1	Αντιδράσεις που το C_{60} δεν δρα καταλυτικά.....	113
4.5	Το C_{60} ως φορέας.....	113
5	Αναλυτικές Τεχνικές.....	114
5.1	Εισαγωγή.....	114
5.2	Προσδιορισμός Ειδικών Επιφανειών – Μέθοδος B.E.T.	114
5.3	Φασματοσκοπία Υπεριώδους – Ορατού (UV-Vis).....	117
5.3.1	Γενικά.....	117
5.3.2	Διαπερατότητα και Απορροφητικότητα – Νόμος Lambert-Beer	119
5.3.3	Πειραματικές Διατάξεις – Εφαρμογές.....	120
5.4	Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (DRS).....	122

5.4.1	Γενικά	122
5.4.2	Εξίσωση Schuster-Kubelka-Munk	123
5.4.3	Ποσοτικοί Προσδιορισμοί με τη Μέθοδο DRS	125
5.4.4	Πρακτικές Προϋποθέσεις για τη Λήψη Φασμάτων DRS	126
5.4.4.1	Η Σφαίρα Ολοκλήρωσης.....	127
5.5	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	127
5.5.1	Γενικά	127
5.5.2	Θεωρητική Βάση της Φασματοσκοπίας NMR	128
5.5.2.1	Μαγνητική Προάσπιση των Πυρήνων	130
5.5.2.2	Χημικές Μετατοπίσεις.....	131
5.5.2.3	Πολλαπλότητα Κορυφών	132
5.5.2.4	Ποσοτική Ανάλυση	133
5.5.3	Φασματοσκοπία ^{13}C NMR.....	134
5.5.4	Βασική Περιγραφή ενός Φασματομέτρου NMR.....	135
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ		137
1	Εξωεδρική Παραγοντοποίηση του C_{60}	137
1.1	Γενικές πειραματικές μέθοδοι	137
1.2	Πορεία Σύνθεσης του Τελικού Προϊόντος (C_{60} -σιλανίου).....	138
1.3	Εναλλακτική Προσπάθεια Σύνθεσης του Τελικού Προϊόντος.....	144
1.4	Αντίδραση Ελέγχου.....	147
2	Παρασκευή Στηριγμένων Φωτοκαταλυτών	149
2.1	Γενικά	149
2.2	Φορείς.....	149
2.2.1	SiO_2	150
2.2.2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	150
2.3	Παρασκευή Φωτοκαταλυτών με τη μέθοδο Grafting	151
2.3.1	Πειραματική διαδικασία	151
2.4	Προσδιορισμός της Φόρτισης των Φωτοκαταλυτών που Παρασκευάστηκαν με τη Μέθοδο Grafting	153
2.4.1	Φωτομετρικοί προσδιορισμοί των C_{60} -παραγώγων.....	153
2.4.2	Αποκοπή του C_{60} από το φορέα	153
2.5	Παρασκευή Φωτοκαταλυτών με τη Μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού...	154
2.5.1	Έλεγχος έκπλυσης του C_{60} σε δείγματα που παρασκευάστηκαν με υγρό εμποτισμό	155
3	Αναλυτικές Τεχνικές	156
3.1	Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού	156
3.2	Προσδιορισμός Ειδικών Επιφανειών.....	156
3.3	Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (DRS)	156

4	Έλεγχος Θερμικής Σταθερότητας των Στερεών Καταλυτών	158
5	Καταλυτικές Δοκιμές	159
5.1	Διάταξη Διεξαγωγής Καταλυτικών Δοκιμών.....	159
5.2	Συνθήκες Διεξαγωγής Καταλυτικών Δοκιμών	161
5.3	Πειραματική πορεία.....	163
5.4	Ανάλυση δειγμάτων	164
	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	167
1	Γενικά.....	167
2	Οργανική Σύνθεση.....	169
2.1	Μέθοδος Ομοιοπολικής Σύνδεσης του C ₆₀ στην Επιφάνεια των Φορέων.....	169
2.2	Σχεδιασμός της Δομής του Φουλερενικού Παραγώγου.....	170
2.3	Παρασκευή Μορίου-Στόχου με Εισαγωγή του C ₆₀ σε Τελικό Στάδιο... ..	174
2.4	Παρασκευή Μορίου-Στόχου με Εισαγωγή του C ₆₀ σε Αρχικό Στάδιο	176
2.5	Φασματοσκοπικά Χαρακτηριστικά των Προϊόντων.....	182
3	Παρασκευές Φωτοκαταλυτών με τη Μέθοδο Grafting.	185
3.1	Προσδιορισμός της Φόρτισης των Φωτοκαταλυτών που Παρασκευάστηκαν με τη Μέθοδο Grafting	186
3.1.1	Φωτομετρικός προσδιορισμός της ποσότητας C ₆₀ -σιλανίου που δεν αντέδρασε.....	187
3.1.2	Αποκοπή του C ₆₀ από το φορέα	192
3.1.3	Αποκοπή από Καταλύτες Στηριγμένους σε SiO ₂	194
3.1.3.1	Φωτομετρικός προσδιορισμός του προϊόντος αποκοπής από SiO ₂	197
3.1.4	Αποκοπή από Καταλύτες Στηριγμένους σε Al ₂ O ₃	200
3.1.4.1	Φωτομετρικός προσδιορισμός του προϊόντος αποκοπής από Al ₂ O ₃	201
3.1.5	Σύγκριση μεθόδων προσδιορισμού της φόρτισης.....	202
4	Παρασκευές Φωτοκαταλυτών με τη Μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού	204
4.1	Έλεγχος έκπλυσης (leaching) του C ₆₀ σε δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού	205
5	Χαρακτηρισμός Στερεών Δειγμάτων	209
5.1	Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (DRS)	209
5.1.1	Καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting....	209
5.1.2	Καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.....	215

5.2 Προσδιορισμός Ειδικών Επιφανειών (B.E.T.)	219
6 Θερμική Σταθερότητα των Καταλυτών	221
6.1 Θερμική Σταθερότητα Καταλυτών Στηριγμένων σε SiO ₂	222
6.2 Θερμική Σταθερότητα Καταλυτών Στηριγμένων σε Al ₂ O ₃	228
7 Καταλυτικές Δοκιμές	234
7.1 Γενικά	234
7.2 Ανάλυση των Συστατικών του Μίγματος της Αντίδρασης.....	235
7.3 Φωτοκαταλυτικές δοκιμές.....	237
7.3.1 Φωτοκαταλύτες C ₆₀ Στηριγμένοι σε SiO ₂ που Παρασκευάστηκαν με τη Μέθοδο Grafting	237
7.3.2 Φωτοκαταλύτες C ₆₀ Στηριγμένοι σε SiO ₂ που Παρασκευάστηκαν με τη Μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού	242
7.3.3 Φωτοκαταλύτες C ₆₀ Στηριγμένοι σε Al ₂ O ₃ που Παρασκευάστηκαν με τη Μέθοδο Grafting	247
7.3.4 Φωτοκαταλύτες C ₆₀ Στηριγμένοι σε Al ₂ O ₃ που Παρασκευάστηκαν με τη Μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού	252
7.3.5 Φωτοκαταλυτικές Δοκιμές σε Ομογενή φάση	256
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	265
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	269
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	281

Συντομογραφίες

2m2b:	2-μεθυλ-2-βουτένιο
AcOEt:	οξικός αιθυλεστέρας
Bu:	βουτύλ-
C ₆₀ :	(C ₆₀ -h) _n [5,6]φουλερένιο
CDCl ₃ :	δευτεριωμένο χλωροφόρμιο
DBU:	1,8-διαζαδικυκλο[5.4.0]-ενδεκ-7-ένιο
DCC:	δικυκλοεξυλκαρβοδιιμίδιο
DHU:	δικυκλοεξυλουρία
DIC:	διισοπροπυλκαρβοδιιμίδιο
DMAP:	4-διμεθυλαμινοπυριδίνη
Et ₂ O:	διαιθυλαιθέρας
Et ₃ N:	τριαιθυλαμίνη
HOBT:	υδροξυ-1,2,3-βενζοτριαζόλιο
LDA:	διισοπροπυλαμίδιο του λιθίου
MeOH:	μεθανόλη
ODCB:	1,2-διχλωροβενζόλιο
OEt:	αιθοξυ-
PhMe:	τολουόλιο
Py:	πυριδίνη
Reflux:	βρασμός υπό επαναρροή
RT:	θερμοκρασία δωματίου
<i>t</i> -:	τριτοταγής
TFA:	τριφθοροξικό οξύ
THF:	τετραϋδροφουράνιο
TPP:	τετραφαινυλοπορφυρίνη
TsOH:	<i>p</i> -τολουολο-σουλφονικό οξύ
Δ:	θέρμανση

Περίληψη

Στόχος της εργασίας ήταν η ετερογενοποίηση της αντίδρασης φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου. Η αντίδραση αυτή είναι γνωστό ότι πραγματοποιείται σε ομογενή φάση. Η φωτοξείδωση αλκενίων πραγματοποιείται από το μοριακό οξυγόνο απλής κατάστασης (singlet oxygen), το οποίο παράγεται με τη μεσολάβηση κατάλληλων ενώσεων, που καλούνται φωτοευαισθητοποιητές. Το C_{60} είναι γνωστό για τη δράση του ως φωτοευαισθητοποιητής της παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης κατά την ακτινοβολήση με ορατή ακτινοβολία.

Στο πρώτο μέρος της διατριβής παρασκευάστηκαν φωτοκαταλύτες, που περιλάμβαναν το φωτοευαισθητοποιητή C_{60} και θα χρησιμοποιούνταν σε ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης. Για την παρασκευή των ετερογενών καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3). Εξετάστηκαν δύο μεθοδολογίες παρασκευής.

Η πρώτη ήταν η μέθοδος του Υγρού Εμποτισμού, η οποία αποτελεί συνήθη και απλή μέθοδο παρασκευής καταλυτών και οδηγεί, γενικώς, σε υλικά μη καλώς καθορισμένα.

Η δεύτερη μέθοδος περιλάμβανε την παρασκευή υλικών, στα οποία το C_{60} συνδέεται με το φορέα μέσω ομοιοπολικού δεσμού (μέθοδος Grafting). Για το σκοπό αυτό σχεδιάστηκε και παρασκευάστηκε ένα οργανικά τροποποιημένο παράγωγο του C_{60} (Σχήμα 1).

Σχήμα 1: C_{60} -παράγωγο που παρασκευάστηκε για την ακινητοποίηση του C_{60} στην επιφάνεια οξειδικών φορέων.

Το παράγωγο αυτό φέρει τις κατάλληλες οργανικές ομάδες που επιτρέπουν:

- Τη σταθερή και μόνιμη σύνδεση με το μόριο του C_{60} .
- Τη δυνατότητα σύνδεσης με την επιφάνεια του φορέα.
- Την ελεγχόμενη, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, και ποσοτική αποκοπή τμήματος που φέρει το C_{60} και την παραλαβή του σε διάλυμα.

Το τελευταίο χαρακτηριστικό του παραγώγου τέθηκε ως απαίτηση στο σχεδιασμό προκειμένου –με την παραλαβή του C_{60} σε διάλυμα– να είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ποσότητας C_{60} που ήταν συνδεδεμένη στο φορέα αλλά και ο έλεγχος της ακεραιότητας του φουλερενικού κλωβού. Αυτό είναι ιδιαίτερα

σημαντικό για τη διαπίστωση μεταβολών στο μόριο του C₆₀ μετά από τη χρήση του σε καταλυτικές διεργασίες ή μετά από χημική ή θερμική επεξεργασία του. Με τη δεύτερη μεθοδολογία παρασκευής επιτεύχθηκε επιπλέον βελτίωση της διασποράς και σταθερή σύνδεση του C₆₀ με την επιφάνεια των φορέων.

Παρασκευάστηκαν τέσσερις σειρές καταλυτών:

- Καταλύτες που συντέθηκαν με τη μέθοδο Grafting σε φορέα SiO₂.
- Καταλύτες που συντέθηκαν με τη μέθοδο Grafting σε φορέα Al₂O₃.
- Καταλύτες που συντέθηκαν με τη μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού σε φορέα SiO₂.
- Καταλύτες που συντέθηκαν με τη μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού σε φορέα Al₂O₃.

Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού περιείχαν για λόγους σύγκρισης την ίδια εκατοστιαία ποσότητα σε mol με τους αντίστοιχους που παρασκευάστηκαν στον ίδιο φορέα με τη μέθοδο Grafting.

Στο δεύτερο μέρος της διατριβής έγινε φυσικοχημική μελέτη των καταλυτών που παρασκευάστηκαν, με τη χρήση φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRS) και της μεθόδου προσδιορισμού των ειδικών επιφανειών BET, προκειμένου για τα στερεά δείγματα, και φασματοσκοπίας απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis) για τα υγρά δείγματα (προϊόντα αποκοπής, ενδιάμεσα προϊόντα της σύνθεσης κλπ). Από τα αποτελέσματα τόσο της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης όσο και από την φασματοσκοπία απορρόφησης των προϊόντων αποκοπής φάνηκε, ότι, αναφορικά με τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο Grafting, το C₆₀ βρισκόταν συνδεδεμένο στην επιφάνεια των φορέων με τη μορφή μονοϋποκατεστημένου μεθανοφουλερενικού παραγώγου.

Στο τρίτο μέρος, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της θερμικής σταθερότητας των υλικών που παρασκευάστηκαν προκειμένου να διακριβωθεί εάν το C₆₀ υφίσταται αλλοιώσεις με την αύξηση της θερμοκρασίας σε οξειδωτικές συνθήκες. Από τη μελέτη αυτή διαπιστώθηκε ότι η σύνδεση του C₆₀ στην επιφάνεια των φορέων με τη μέθοδο Grafting εμφανίζει γενικά παρόμοια θερμική σταθερότητα σε σχέση με τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού. Αναφορικά με τη θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η αποσύνθεση του C₆₀, φάνηκε ότι η εφαρμογή της μεθόδου Grafting επιφέρει μικρή σταθεροποίηση σε σχέση με τη μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού.

Στο τέταρτο μέρος της διατριβής έγινε ο έλεγχος της καταλυτικής συμπεριφοράς των υλικών που παρασκευάστηκαν. Τα υλικά εμφάνισαν στο σύνολο τους φωτοκαταλυτική δράση ως προς την αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου. Σε κάθε περίπτωση οι στηριγμένοι σε SiO₂ καταλύτες εμφάνισαν υψηλότερη δραστηριότητα από τους αντίστοιχους που παρασκευάστηκαν σε φορέα Al₂O₃.

Ακόμη, τα υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο Grafting σε φορέα SiO₂ παρουσίασαν την υψηλότερη δραστηριότητα ανάμεσα σε όλους καταλύτες που εξετάστηκαν. Η δραστηριότητά τους ήταν μάλιστα υψηλότερη και από την

αντίστοιχη που παρατηρήθηκε κατά τη χρήση ισομοριακής ποσότητας C_{60} σε ομογενή αντίδραση και συγκρίσιμη με αυτή των γνωστών φωτοκαταλυτών Rose Bengal και TPP (5,10,15,20-τετραφαινυλο-21H,23H-πορφυρίνης).

Στην περίπτωση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού παρουσιάστηκε σημαντική έκπλυση του καταλυτικώς δραστικού συστατικού (C_{60}) στο διαλύτη της αντίδρασης (χλωροφόρμιο). Το γεγονός αυτό καθιστά την αντίδραση με τη χρήση αυτών των καταλυτών σε μεγάλο βαθμό ομογενή και αναιρεί τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η ετερογενοποίηση των καταλυτικών διεργασιών, όπως η εύκολη απομάκρυνση του καταλύτη, η επαναχρησιμοποίησή του σε περισσότερους κύκλους αντίδρασης, κλπ.

Συμπερασματικά, η μέθοδος Grafting οδήγησε στο σχηματισμό καλώς καθορισμένων υλικών, τα οποία παρουσίασαν ικανοποιητική θερμική σταθερότητα και έδρασαν αποτελεσματικά στην αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου. Με τους καταλύτες αυτούς επιτυγχάνεται η ετερογενοποίηση της διεργασίας, δίνοντας ταυτόχρονα ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς τη δραστηριότητα καθώς και τη δυνατότητα να ελεγχθεί η ακεραιότητά τους μετά τη χρήση τους.

Abstract

The scope of this dissertation was the heterogenization of the photooxidation reaction of 2-methyl-2-butene. The reaction was known to be efficient under homogeneous conditions. The photooxidation of alkenes is conducted by singlet oxygen ($^1\Delta_g$) which is produced by photosensitizers. C_{60} is known for its photosensitizing ability to produce singlet oxygen under visible irradiation.

In the first part of this dissertation photocatalysts incorporating C_{60} as the photosensitizer were produced. The prepared catalysts would be used in heterogeneous photocatalytic oxidation reactions. Silica (SiO_2) and alumina (Al_2O_3) were used as the catalysts carriers. Two catalyst preparation methods were employed.

Incipient Wetness method, which is a well-known and simple catalyst preparation method was the first one employed. This method generally leads to poorly dispersed materials.

The second method involved the preparation of materials in which C_{60} is connected to the substrate through covalent bonding (Grafting method). For this purpose an organically functionalized C_{60} derivative was designed and prepared. (Scheme 1).

Scheme 1: C_{60} -derivative prepared for the immobilization of C_{60} on oxide carrier surface.

This derivative bears the appropriate organic functionalities which allow:

- The stable connection of the molecule of C_{60} to the surface of the carrier.
- The ability of covalent attachment to the carrier surface.
- The controlled –under the appropriate conditions– and quantitative detachment of the part which bears C_{60} , and its recovery in solution.

The last feature of this derivative has been a key requirement in our design in order to provide us with the ability to determine quantitatively the amount of C_{60} attached on the carrier surface and, in addition, to examine the fullerene core integrity, after C_{60} was recovered in solution. This is important because it allows us to examine possible changes in the C_{60} molecule after the material's use in catalytic processes or after its thermal or chemical treatment. The second method leads to improved dispersion of the supported C_{60} as well as to a solid connection of the C_{60} molecule with the carrier surface.

Four catalyst series were prepared:

- Catalysts prepared with the Grafting method using SiO_2 as carrier.
- Catalysts prepared with the Grafting method using Al_2O_3 as carrier.
- Catalysts prepared with the Incipient Wetness method using SiO_2 as carrier.
- Catalysts prepared with the Incipient Wetness method using Al_2O_3 as carrier.

The catalysts prepared with the Incipient Wetness method contained the same C_{60} molar percentage with the corresponding catalysts prepared with the Grafting method for comparison reasons.

The second part of the dissertation is comprised of the physicochemical study of the catalysts prepared. Solid materials were characterized with the use of Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) and BET Specific Surface Analysis method while soluble materials (detachment products, intermediates in organic synthesis, etc) were analyzed with the use of UV-Vis Spectroscopy. The results of DRS and UV-Vis showed that, referring to the grafted materials, C_{60} was in the form of a monosubstituted methanofullerene derivative.

The third part involved the study of the thermal stability of the materials prepared in order to examine possible C_{60} degradation with temperature rise under oxidative conditions. It was realized that materials prepared through Grafting show generally similar thermal behavior with the catalysts prepared with the Incipient Wetness method. Grafting method seemed to induce little stabilization regarding the temperature in which C_{60} degradation begins, compared to the Incipient Wetness method.

The fourth part of the dissertation comprises of the results of the catalytic behavior of the materials prepared. The materials were all efficient catalysts in the photooxidation reaction of 2-methyl-2-butene. In all cases, the supported on SiO_2 catalysts showed higher reactivity than the corresponding ones supported on Al_2O_3 .

Moreover, the catalysts prepared with the Grafting method on SiO_2 showed the highest reactivity among all the catalysts examined. The reactivity was higher than in the homogeneous case using equimolar solutions of C_{60} but lower to the reactivity recorded in the case of the well established photosensitizers Rose Bengal and Tetraphenylporphine (TPP).

In the case of the catalysts prepared by the Incipient Wetness method significant leaching of the catalytically active C_{60} was observed in the reaction solvent (chloroform). This fact makes the reaction partly homogeneous and negates the advantages of the heterogenization of the processes i.e. the easy separation of the catalyst, the reuse in many reaction cycles, etc.

In conclusion, the Grafting method led to the preparation of well-defined materials which showed acceptable thermal stability and were efficient catalysts in the photooxidation reaction of 2-methyl-2-butene. With the use of these catalysts the heterogenization of the process was achieved giving satisfactory results as far as

reactivity is concerned and in addition, the ability to examine the integrity of C_{60} after their use as catalysts.

Σκοπός της διατριβής

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η δυνατότητα ετερογενοποίησης φωτοκαταλυτικών διεργασιών στις οποίες το φουλερένιο C_{60} συμμετέχει ως το φωτοκαταλυτικώς δραστικό είδος. Ως αντίδραση ελέγχου της φωτοκαταλυτικής δράσης του C_{60} , χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-βουτενίου από το μοριακό οξυγόνο. Η αντίδραση αυτή είναι γνωστό, ότι πραγματοποιείται σε ομογενή φάση με τη μεσολάβηση του C_{60} και οδηγεί στην παρασκευή μίγματος ισομερών αλλυλικών υπεροξειδίων, μέσω σχηματισμού οξυγόνου απλής κατάστασης (singlet oxygen), βάσει του σχήματος:

Κεντρικός στόχος, λοιπόν, ήταν ο σχεδιασμός και η παρασκευή στερεών καταλυτών ικανών να προάγουν την αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-βουτενίου σε ετερογενή φάση.

Τα υλικά που θα παρασκευάζονταν προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως ετερογενείς φωτοκαταλύτες, έπρεπε να φέρουν συγκεκριμένα επιθυμητά χαρακτηριστικά αναφορικά με τον τρόπο σύνδεσης του C_{60} με την επιφάνεια των φορέων και τη δυνατότητα χαρακτηρισμού τους. Έτσι, ως επιπλέον στόχοι για τα υλικά που θα παρασκευάζονταν τέθηκαν οι εξής:

- Να εξασφαλίζεται σταθερή σύνδεση του C_{60} με την επιφάνεια των φορέων μέσω σχηματισμού ομοιοπολικού δεσμού.
- Να παρέχεται η δυνατότητα ποσοτικής απομάκρυνσης του C_{60} από την επιφάνεια του φορέα κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, εάν αυτό θα ήταν επιθυμητό, προκειμένου να είναι δυνατός ο χαρακτηρισμός του σε διάλυμα με συνήθεις μεθόδους φασματοσκοπικής ανάλυσης.
- Να διακρίνονται από υψηλή διασπορά του φωτοκαταλυτικώς δραστικού είδους (C_{60}) επάνω στην επιφάνεια των υλικών που θα χρησιμοποιούνταν ως φορείς. Ως φορείς επελέγησαν κλασικοί οξειδικοί φορείς που χρησιμοποιούνται στην ετερογενή κατάλυση, όπως το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2 , σίλικα) και η το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3 , αλούμινα).

Επιπλέον, ήταν αναγκαίο να αναπτυχθεί μία μεθοδολογία που θα επέτρεπε τον ποιοτικό προσδιορισμό και την ποσοτική ανάλυση του C_{60} που συνδέεται με την επιφάνεια του φορέα. Συγχρόνως, θα πρέπει να δίνεται η δυνατότητα ελέγχου της ακεραιότητας του C_{60} μετά από χρήση του υλικού σε καταλυτικές διεργασίες ή μετά από θερμική ή χημική επεξεργασία του.

Για την επίτευξη του παραπάνω στόχου έπρεπε να σχεδιαστεί και να υλοποιηθεί η σύνθεση ενός τροποποιημένου παραγώγου του C_{60} που θα συνδύαζε τα επιθυμητά χαρακτηριστικά που προαναφέρθηκαν. Καθώς κρίθηκε,

ότι οι γνωστές μέθοδοι παρασκευής καταλυτών δεν κάλυπταν τις απαιτήσεις που τέθηκαν για τα υλικά που θα παρασκευάζονταν, αποφασίστηκε ότι επιμέρους στόχος θα έπρεπε να είναι η εξεύρεση των μεθόδων οργανικής τροποποίησης του C_{60} , ώστε να εφοδιαστεί με τις κατάλληλες ομάδες για σύνδεση με το φορέα και ελεγχόμενη και ποσοτική απομάκρυνση από αυτόν δημιουργώντας ταυτόχρονα ένα υλικό υψηλής διασποράς σε δραστική φάση.

Στην πορεία της διατριβής διαπιστώθηκε πως ήταν αναγκαία η μελέτη της οξείδωσης του C_{60} με την αύξηση της θερμοκρασίας σε οξειδωτικό περιβάλλον, στα υλικά όπου αυτό βρισκόταν διεσπαρμένο στην επιφάνεια του φορέα. Το γεγονός αυτό θα καθόριζε το ανώτερο όριο θερμοκρασίας χρήσης των υλικών που συντέθηκαν.

Τέλος, θεωρήθηκε απαραίτητη η συγκριτική αξιολόγηση της δραστικότητας των υλικών του C_{60} που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ομοιοπολικής σύνδεσης. Για το λόγο αυτό έγινε σύγκριση με τη δραστικότητα που εμφάνισαν τόσο υλικά που παρασκευάστηκαν με μία κλασική μέθοδο παρασκευής στηριγμένων καταλυτών (Υγρός Εμποτισμός), όσο και κλασικοί φωτοευαίσθητοποιητές της αντίδρασης που χρησιμοποιούνται όταν αυτή πραγματοποιείται σε ομογενή φάση.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Η παρασκευή και απομόνωση σε μεγάλες ποσότητες των φουλερενίων, μιας κατηγορίας κοίλων κλειστών μορίων που αποτελούνται αποκλειστικά από άνθρακα, έγινε αιτία για μια αξιοσημείωτη διεπιστημονική ερευνητική δραστηριότητα ανάμεσα στα πεδία της χημείας, της φυσικής και της επιστήμης των υλικών με στόχο τη διερεύνηση των ιδιοτήτων, της χημικής δραστικότητάς τους και την αξιοποίησή τους σε διάφορες εφαρμογές.

Ο στοιχειακός άνθρακας αποτελεί για τους συνθετικούς χημικούς μια πρώτη ύλη μικρού ενδιαφέροντος. Οι χημικοί μετασχηματισμοί που μπορεί να υποστεί είναι περιορισμένοι. Το γεγονός αυτό ήρθε να ανατρέψει η ανακάλυψη των φουλερενίων, της λεγόμενης «τρίτης» αλλοτροπικής μορφής του άνθρακα. Στην πραγματικότητα, όπως θα δούμε αργότερα, τα φουλερένια είναι μια από τις πολλές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα που έχουν αναγνωριστεί. Σε αντίθεση με τις γνωστές μορφές άνθρακα, αυτή του γραφίτη και του αδάμαντα, όπου η δομή παράγεται από ένα εκτεταμένο τρισδιάστατο συνδυασμό των ατόμων άνθρακα που μπορεί να λάβει θεωρητικά απεριόριστη έκταση, τα φουλερένια διαθέτουν συγκεκριμένες διαστάσεις που καθορίζονται από τον αριθμό ανθράκων του κάθε μέλους της ομόλογης σειράς.

Τα φουλερένια αποτελούνται από συνδυασμό πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων. Οι πενταμελείς δακτύλιοι είναι υπεύθυνοι για την εμφάνιση της καμπυλότητας, η οποία λείπει από τον αποτελούμενο μόνο από εξαμελείς δακτυλίους γραφίτη. Το μικρότερο σταθερό και συγχρόνως το μεγαλύτερης αφθονίας φουλερένιο που παράγεται μέσω των συνήθων παρασκευαστικών πρωτοκόλλων είναι το I_h -συμμετρίας και σχήματος μπάλας ποδοσφαίρου Buckminsterfullerene C_{60} (Σχήμα 1.1). Το επόμενο μέλος της ομόλογης σειράς των φουλερενίων είναι το C_{70} ενώ ανώτερα μέλη είναι τα C_{74} , C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} κ.ο.κ. Η αρχή δόμησης των φουλερενίων είναι το θεώρημα του Euler, σύμφωνα με το οποίο για το κλείσιμο οποιουδήποτε σφαιρικού δικτύου που αποτελείται από n εξάγωνα, απαιτούνται 12 πεντάγωνα, με εξαίρεση την περίπτωση $n=1$.

Σχήμα 1.1: Το C_{60} -Buckminsterfullerene και η ιδίου σχήματος μπάλα ποδοσφαίρου.

Το C_{60} σύντομα έγινε ένα από τα πιο ενδιαφέροντα μόρια και είναι ανάμεσα σε αυτά που έχουν μελετηθεί περισσότερο στη Χημεία. Για τη συνθετική χημεία η πρόκληση και το ενδιαφέρον προκαλείται από τη δυνατότητα για σύνθεση εξωεδρικά τροποποιημένων παραγώγων του C_{60} και από τη δυνατότητα που υπάρχει για συνδυασμό των ιδιοτήτων του με αυτές άλλων χαρακτηριστικών ομάδων και υλικών. Ενδοεδρική τροποποίηση του C_{60} δεν ευνοείται λόγω της αδράνειας του εσωτερικού του κλωβού. Ο σχηματισμός ομοιοπολικών δεσμών στο εσωτερικό του κλωβού του C_{60} συνοδεύεται από μεγάλη αύξηση των τάσεων στο μόριο, σε αντίθεση με την εξωεδρική τροποποίηση, καθιστώντας τις αντιδράσεις ομοιοπολικής προσθήκης στο εσωτερικό μη πραγματοποιήσιμες ακόμη και με δραστικά είδη, όπως το F_2 .¹⁸ Τα φουλερένια διαθέτουν σφαιρικό σχήμα και είναι διαλυτά σε διάφορους οργανικούς διαλύτες, κάτι που είναι κρίσιμο για το χειρισμό τους σε χημικές αντιδράσεις.

1.2 Ανακάλυψη των φουλερενίων

1.2.1 Γενικά^{1,18}

Η δυνατότητα σχηματισμού των φουλερενίων είχε προβλεφθεί σε αρκετές μελέτες, κυρίως θεωρητικής φύσης, αρκετά πριν την τυχαία ως προς το στόχο αλλά εμπνευσμένη ως προς την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων ανακάλυψή τους το 1985. Το 1966 ο David Jones κάτω από το ψευδώνυμο Daedalus διατύπωσε την εικασία ότι αν μπορούσαν με κάποιο τρόπο να εισαχθούν πεντάγωνα ανάμεσα στα εξάγωνα ενός φύλλου γραφίτη, θα προκαλείτο κάμψη του γραφιτικού φύλλου, με αποτέλεσμα τον τελικό σχηματισμό γιγάντιων κλειστών δομών που θα αποτελούνταν από άνθρακα, σήμερα γνωστά ως γιγάντια φουλερένια.^{2,3} Στα τέλη της δεκαετίας του 1960 αρκετές ερευνητικές ομάδες αναζητούσαν την ύπαρξη μη-επίπεδων αρωματικών συστημάτων. Η σύνθεση του κοραννουλενίου⁴, Σχήμα 1.2α, ενός κοίλου μορίου που απαρτίζεται από πενταμελείς και εξαμελείς δακτυλίους, εμφανίζει αρωματικό χαρακτήρα και αποτελεί τμήμα του σχήματος του C_{60} (με τη διαφορά ότι οι ακραίοι άνθρακες είναι υδρογονωμένοι), ήταν το έναυσμα για να διατυπωθεί το 1970 από τον Eiji Osawa η εκτίμηση για τη σταθερότητα του C_{60} .⁵ Κινούμενοι από την ομοιότητα της δομής του κοραννουλενίου με τμήμα μιας μπάλας ποδοσφαίρου οι Osawa με τον Yoshida προέβλεψαν τον επόμενο χρόνο στο βιβλίο "Aromaticity" ότι το μόριο θα διέθετε σφαιρική I_h -συμμετρία όμοια με το σχήμα μιας μπάλας ποδοσφαίρου (Σχήμα 1.2β) προχωρώντας και στην, όπως αποδείχτηκε εκ των υστέρων, λανθασμένη εκτίμηση ότι θα επρόκειτο για ένα σουπεραρωματικό μόριο.⁶ Θεωρητικές εργασίες άλλων ερευνητών επιβεβαίωσαν^{7,8} και επέκτειναν τις εκτιμήσεις του Osawa και για την περίπτωση του C_{20} .^{7,9,10}

Σχήμα 1.2: α) Η δομή του κοραννουλενίου, β) η πρώτη δημοσιευμένη απεικόνιση του C_{60} (Yoshida και Osawa, 1971).

Η πρώτη φασματοσκοπική απόδειξη της ύπαρξης C_{60} και ανώτερων φουλερενίων ήρθε το 1984 από τους Rohlfiing, Cox και Kaldor των ερευνητικών εργαστηρίων της εταιρίας Exxon στο New Jersey των ΗΠΑ, οι οποίοι παρατήρησαν ότι κατά την εξάχνωση του γραφίτη με χρήση laser, σχηματίζονται μεγάλα συσσωματώματα άνθρακα C_n , όπου $n=30-190$.¹¹ Χρησιμοποιώντας time-of-flight φασματομετρία μάζας προσδιόρισαν την κατανομή μαζών και διαπίστωσαν ότι στην περιοχή των μεγάλων συσσωματωμάτων άνθρακα ($n \geq 30$) παράγονταν ιόντα μόνο με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Ανάμεσα στα παραγόμενα είδη περιλαμβάνονταν και τα C_{60} και C_{70} , πλην όμως δεν έγινε κάποια ειδική μνεία γι' αυτά από τους συγγραφείς.

Το επόμενο έτος, 1985, ο Harold Kroto (University of Sussex, UK), ο οποίος ασχολείτο με τις διεργασίες σχηματισμού ανθρακικών αλυσίδων σε γιγάντια άστρα, επισκέφθηκε τον Richard Smalley στο Rice University, στις ΗΠΑ. Ο Smalley είχε αναπτύξει μια τεχνική ανάλυσης μέσω φασματομετρίας μάζας προκειμένου να προσδιορίσει τα χημικά είδη που παράγονταν κατά την ακτινοβολήση με παλμικό laser ενός στερεού στόχου, εν προκειμένω γραφίτη. Η εργασία είχε ως στόχο την προσομοίωση σε εργαστηριακές συνθήκες του σχηματισμού χημικών ειδών, όπως τα κυανοπολυϊνία HC_7N και HC_9N , που είχαν ανιχνευτεί στο διάστημα. Αναπαράγοντας τις συνθήκες των Rohlfiing *et al.*¹¹ σύντομα διαπίστωσαν παρόμοια κατανομή προϊόντων στο φάσμα μάζας. Παράλληλα όμως, διαπίστωσαν ότι με κατάλληλη ρύθμιση των συνθηκών παράγονταν αποκλειστικά το χημικό είδος C_{60} , το οποίο έδινε κορυφή στο 720 του φάσματος μάζας και σε μικρότερο βαθμό το C_{70} . Αποκλείοντας τις λιγότερο πιθανές γεωμετρικές απαντήσεις για το σχήμα του C_{60} κατέληξαν σύντομα στο ορθό συμπέρασμα: Η ιδιαίτερη σταθερότητα του C_{60} οφείλεται στη σφαιρική δομή του, η οποία είναι αυτή του κόλουρου εικοσαέδρου με I_h συμμετρία.¹² Η ανακάλυψη των φουλερενίων οδήγησε στην απονομή του βραβείου Nobel Χημείας το 1996 στους τρεις κυριότερους ερευνητές Harold W. Kroto, Richard E. Smalley και Robert F. Curl.

Το όνομα αυτής της νέας αλλοτροπικής μορφής του άνθρακα προέρχεται από τον αμερικανό αρχιτέκτονα και εφευρέτη Richard Buckminster Fuller. Τα έργα του Fuller βασίζονταν σε γεωδαιτικές δομές, οι οποίες υπακούν στις ίδιες γεωμετρικές αρχές κατασκευής με τα φουλερένια. Η πιο γνωστή γεωδαιτική κατασκευή του Fuller είναι το περίπτερο των ΗΠΑ για την έκθεση EXPO '67 που έγινε στο Montreal.

Εικόνα 1.1: α) Ο γεωδαιτικός θόλος που κατασκεύασε ο Fuller για το περίπτερο των ΗΠΑ στην έκθεση ΕΧΡΟ '67 στο Βανκούβερ, β) γεωδαιτική κατασκευή στο Νότιο Πόλο (σταθμός βάσης).

Παρά την ανακάλυψή τους τα φουλερένια παρέμειναν άγνωστα ως προς τις ιδιότητές τους καθώς σχηματίζονταν σε πολύ μικρές ποσότητες χωρίς δυνατότητα απομόνωσης. Η δεύτερη σημαντική εξέλιξη σχετικά με τα φουλερένια ήταν η εύρεση μεθόδου παραγωγής τους σε απομονώσιμες ποσότητες. Αυτό έγινε το 1990 από τους Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos και Huffman, οι οποίοι προσπαθώντας να αναπαράγουν τις συνθήκες μέσω των οποίων παράγονται κόκκοι άνθρακα στο διάστημα, επιχείρησαν εξάχνωση του γραφίτη σε ηλεκτρικό τόξο κάτω από ατμόσφαιρα ηλίου. Το αποτέλεσμα ήταν ο σχηματισμός ενός προϊόντος διαλυτού στο βενζόλιο, το οποίο ανταποκρινόταν πλήρως στη φασματοσκοπική περιγραφή του C_{60} στο IR που περιλάμβανε τέσσερις ισχυρές, οξείες κορυφές επάνω στο συνεχές που οφειλόταν στη συνήθη αιθάλη που παραγόταν, ενώ οι μελέτες περίθλασης ακτίνων-Χ έδειξαν μόρια με το προβλεπόμενο μέγεθος για το C_{60} . Το προϊόν απομονώθηκε με εξάχνωση ή εκχύλιση με βενζόλιο προκειμένου να χαρακτηριστεί φασματοσκοπικά και κρυσταλλογραφικά.¹³ Με τη μέθοδο αυτή παράγονται μαζί με το C_{60} και ανώτερα μέλη της ομόλογης σειράς.

1.2.2 Ταξινόμηση – Ονοματολογία

Ο κλασικός ορισμός των φουλερενίων αναφέρεται στην ένωση η οποία αποτελείται αποκλειστικά από άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα που σχηματίζουν ένα πολυκυκλικό σύστημα ενωμένων δακτυλίων, τύπου κλωβού, και περιλαμβάνει 12 πενταμελείς δακτυλίους και τους υπόλοιπους εξαμελείς. Το πιο κλασσικό παράδειγμα είναι η δομή που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα, όπου τα άτομα και οι δεσμοί χαράσσουν το σχήμα ενός κολουρου εικοσάεδρου. Ο όρος φουλερένια έχει διευρυνθεί και περιλαμβάνει κάθε κλειστή δομή κλωβού που αποτελείται από 20 ή περισσότερα άτομα άνθρακα και αποτελείται συνολικά από ένα ανθρακικό σύστημα τριών διαστάσεων.

Πλήρως κορεσμένα φουλερένια, όπως για παράδειγμα το $C_{60}H_{60}$, καλούνται φουλεράνια (fulleranes) ενώ δομές που ομοιάζουν με τα φουλερένια στη δομή αλλά δε συμμορφώνονται στον ορισμό που δόθηκε πιο πάνω, όπως τα ετεροφουλερένια, τα νορφουλερένια, τα ομοφουλερένια και τα secoφουλερένια

καλούνται φουλεροειδή («αυτά που μοιάζουν με φουλερένια») (Σχήμα 1.3).¹ Αυτά αναφέρονται γενικώς ως φουλεροειδή αλλά ονομάζονται ως τροποποιημένα φουλερένια.

Σχήμα 1.3: Παραδείγματα (α) ετεροφουλερενίων, (β) ομοφουλερενίων, (γ) νορφουλερενίων και (δ) σεκοφουλερενίων.

Το όνομα του C_{60} που προκύπτει βάσει των κλασικών μεθόδων της IUPAC είναι πολύ μεγάλο και καθόλου χρηστικό για κοινή χρήση: Κυκλοτριάκονταεν[29.29.0.02,14,03,12,04,59,05,10,06,58,07,55,08,53,09,21,011,20,013,18,015,30,016,28,017,25,019,24,022,52,023,50,026,49,027,47,029,45,032,44,033,60,034,57,035,43,036,56,037,41,038,54,039,51,040,48,042,46]εξήκοντα-1, 3, 5(10), 6, 8, 11, 13(18), 14, 16, 19, 21, 23, 25, 27, 29(45), 30, 32(44), 33, 35(43), 36, 38(54), 39(51), 40(48), 41, 46, 49, 52, 55, 57, 59-τριάκονταένιο.

Στις αρχικές προτάσεις σχετικά με την υιοθέτηση ενός συστήματος ονοματολογίας προτάθηκε η ονομασία των φουλερενίων κατ' ανάλογο τρόπο με αυτό των αννουλενίων (Σχήμα 1.4),² για τα οποία ο αριθμός των ατόμων άνθρακα δηλώνεται εντός αγκυλών μπροστά από το όνομα.¹⁴ Για τα φουλερένια ο αριθμός των ατόμων άνθρακα συνοδεύεται από τη συμμετρία ομάδας σημείου (point group symmetry) και τον αριθμό του ισομερούς (με λατινική αρίθμηση για την περίπτωση που είναι περισσότερα από ένα, κάτι που είναι σημαντικό για τα ανώτερα φουλερένια). Έτσι, τα ονόματα των φουλερενίων C_{60} και C_{70} που προκύπτουν είναι αντίστοιχα $[60-I_h]$ φουλερένιο και $[70-D_{5h}]$ φουλερένιο, καθώς όμως από έναν τέτοιο τρόπο ονοματολογίας παραλείπεται σημαντικό μέρος της πληροφορίας κρίθηκε σκόπιμο να περιοριστεί μόνο στα δύο αυτά μόρια. Στις περισσότερες περιπτώσεις λόγω της ευρείας χρήσης των δύο ενώσεων γίνονται ακόμη μεγαλύτερες απλουστεύσεις και συχνά αναφέρονται ως $[60]$ φουλερένιο

¹ **Ετεροφουλερένια:** Δομές φουλερενίων όπου ένα ή περισσότερα άτομα άνθρακα έχουν αντικατασταθεί από άτομα άλλων στοιχείων, π.χ. άζωτο.

Ομοφουλερένια: Δομές που προκύπτουν από αντικατάσταση δεσμού(-ών) ανάμεσα σε άνθρακες από μεθυλινικές ομάδες.

Νορφουλερένια: Δομές που προκύπτουν με την απαλοιφή ατόμων άνθρακα από το φουλερενικό κλωβό. Οι δεσμοί που συνέδεαν το άτομο άνθρακα που απομακρύνθηκε με τους γειτονικούς άνθρακα καλύπτονται από άτομα υδρογόνου ή ετεροατόμου, π.χ. άζωτο ή βόριο.

Σεκοφουλερένια: Δομές που προκύπτουν από την απαλοιφή δεσμών ανάμεσα σε άτομα άνθρακα του αρχικού φουλερενίου.

² **Αννουλένια:** Πλήρως συζυγιακά μονοκυκλικά συστήματα υδρογονανθράκων. Τα τρία πρώτα μέλη της ομόλογης σειράς των αννουλενίων είναι το κυκλοβουταδιένιο, το βενζόλιο και το κυκλοοκτατετραένιο.

και [70]φουλερένιο και επίσης C_{60} και C_{70} καθώς δεν υπάρχουν άλλα σταθερά ισομερή αυτών των φουλερενίων, ώστε να προκαλείται σύγχυση.¹⁸

Σχήμα 1.4: Τα τρία πρώτα μέλη της ομόλογης σειράς των αννουλενίων: (α) κυκλοβουταδιένιο, (β) βενζόλιο, (γ) κυκλοοκτατετραένιο.

Το πλήθος των παραγώγων που προκύπτουν από την τροποποίηση των φουλερενίων και τα πολλά πιθανά τοποϊσομερή που προκύπτουν δημιουργεί την ανάγκη για μια απλούστερη μέθοδο ονοματολογίας. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε ειδική ονοματολογία που αφορά στα φουλερένια. Σύμφωνα με τις πιο πρόσφατες εισηγήσεις το προτεινόμενο συστηματικό όνομα για το εικοσαεδρικό C_{60} είναι $(C_{60}-I_h)[5,6]$ φουλερένιο και για το επόμενο μέλος της ομόλογης σειράς C_{70} είναι αντίστοιχα $(C_{70}-D_{5h})[5,6]$ φουλερένιο. Το περιεχόμενο της παρένθεσης δείχνει τον αριθμό των ατόμων άνθρακα και το σύμβολο της ομάδας σημείου (point group). Οι αριθμοί στις αγκύλες δείχνουν το μέγεθος των δακτυλίων που περιέχουν τα φουλερένια, καθώς, θεωρητικά, είναι πιθανή η ύπαρξη φουλερενίων με μέγεθος δακτυλίων διαφορετικό από πενταγωνικό ή εξαγωνικό (*quasi*-φουλερένια).

Η ονοματολογία των φουλερενίων πρέπει να περιλαμβάνει όλο το πλήθος των φουλερενίων αλλά και των παραγώγων του που προκύπτουν κατά την τροποποίηση των φουλερενίων και των πιθανών τοποϊσομερών που προκύπτουν κατά τις αντιδράσεις εξωεδρικής προσθήκης. Για την περιγραφή αυτού του πλήθους των ενώσεων είναι σημαντική η υιοθέτηση ενός **συστήματος αρίθμησης** των ανθράκων στα φουλερένια με τρόπο που δεν θα προκαλεί αμφισβητήσεις ή συγχύσεις. Η βάση για την αναγνώριση των ατόμων άνθρακα στα φουλερένια προτιμάται να ακολουθεί ελικοειδή και συνεχόμενη αρίθμηση και να είναι σαφώς καθορισμένη. Οι κανόνες για την ονοματολογία περιλαμβάνονται στις συστάσεις που εκδόθηκαν από την IUPAC το 2002 και το 2005.^{15,16} Οι συστάσεις που δόθηκαν βασίζονται σε τρεις κύριους κανόνες, οι οποίοι αντιπαρέρχονται την πολυπλοκότητα του σφαιρικού σχήματος χρησιμοποιώντας τους άξονες συμμετρίας του μορίου. Συγκεκριμένα ο βασικός κανόνας Fu-3.1.1 αναφέρει τα εξής: «*Εξετάζονται διαδοχικά οι κατάλληλοι άξονες περιστροφής, (C_n), από τον άξονα της υψηλότερης τάξης προς τον άξονα χαμηλότερης τάξης, έως ότου βρεθεί τουλάχιστον μία συνεχής σπειροειδής οδός, η οποία θα ξεκινά είτε από ένα δακτύλιο από τον οποίο θα περνά ένας κατάλληλος άξονας περιστροφής, είτε από άκρο ενός δεσμού που τέμνεται από έναν κατάλληλο άξονα περιστροφής είτε από ένα άτομο από όπου περνά ένας κατάλληλος άξονας περιστροφής. Η αρίθμηση των ανθράκων ξεκινά από το τέλος ενός τέτοιου συνεχούς σπειροειδούς σχήματος.*» Ένα παράδειγμα αυτού του τρόπου αρίθμησης δίνεται στο Σχήμα 1.5. Το C_{60} έχει πέντε ισοδύναμους άξονες C_5 που διέρχονται από αντιδιαμετρικά πεντάγωνα κάθε ένα από τα

οποία δίνει όμοιες συνεχόμενες σπειροειδείς οδούς προς όλες τις κατευθύνσεις ξεκινώντας από οποιοδήποτε άτομο του πενταγώνου. Έτσι, κάθε ένας από αυτούς τους άξονες μπορεί να ληφθεί ως άξονας αναφοράς.

Σχήμα 1.5: Αρίθμηση των ανθράκων του C_{60} βάσει των συστάσεων ονοματολογίας των φουλερενίων της IUPAC.¹⁵

Το μέλος της ομόλογης σειράς που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της διατριβής αυτής ήταν το $(C_{60}-h)[5,6]$ φουλερένιο. Για λόγους απλότητας στο κείμενο της διατριβής η αναφορά σε αυτό θα γίνεται με την απλουστευμένη μορφή του ονόματος, C_{60} .

1.2.3 Παρασκευές των Φουλερενίων^{17,18}

Η εργαστηριακή σύνθεση των φουλερενίων πραγματοποιείται με πολλούς τρόπους, οι περισσότεροι εκ των οποίων περιλαμβάνουν την παραγωγή πλάσματος ή αερίου πλούσιων σε άνθρακα. Για παράδειγμα φουλερένια παράγονται κατά την ωμική θέρμανση (resistive heating) ράβδων άνθρακα υπό κενό, μέσω εκκενώσεων πλάσματος συνεχούς ή εναλλασσόμενου ρεύματος ανάμεσα σε ηλεκτρόδια άνθρακα που βρίσκονται σε ατμόσφαιρα ηλίου, ή οξειδωτική ανάφλεξη μιγμάτων βενζολίου/αργού. Όλες οι μέθοδοι παράγουν μίγμα φουλερενίων διαφόρων μεγεθών με κύρια προϊόντα C_{60} και C_{70} , σε μικρότερη έκταση ανώτερα φουλερένια ενώ παράλληλα σχηματίζονται προσμίξεις όπως πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες και αιθάλη (soot). Το γεγονός αυτό καθιστά υποχρεωτική την περαιτέρω επεξεργασία του μίγματος φουλερενίων προκειμένου να διαχωριστούν τα διάφορα προϊόντα.

Η επεξεργασία πραγματοποιείται με εκχύλιση από κατάλληλους διαλύτες, αρχικά για να ληφθεί μίγμα φουλερενίων απαλλαγμένο από τις προσμίξεις του soot και κατόπιν με προσεκτική επιλογή διαλυτών γίνεται ο διαχωρισμός και ο καθαρισμός του κάθε ενός από τα φουλερένια που παράγονται. Στις περιπτώσεις όπου είναι απαραίτητη η χρήση φουλερενίων υψηλής καθαρότητας, πράγμα που σημαίνει ότι οι μέθοδοι διαχωρισμού με χρήση διαλυτών δεν είναι εφαρμόσιμες, καθώς είναι αναπόφευκτη η κρυστάλλωση

προσμίξεων διαλύτη στο πλέγμα των φουλερενίων, ο καθαρισμός τους πραγματοποιείται με τη μέθοδο της εξάχνωσης. Οι θερμοκρασίες εξάχνωσης κάποιων μελών των φουλερενίων είναι χαμηλές υπό κενό (για το C_{60} $T_s \sim 350^\circ\text{C}$ ¹⁹ και για το C_{70} $T_s \sim 460^\circ\text{C}$)²⁰ ενώ παρουσιάζουν αύξηση με το μοριακό βάρος.^{17,18}

Τα φουλερένια επίσης απαντώνται στη φύση στην κοινή ανθρακική κιθάλη,²¹ στο πλούσιο σε άνθρακα ορυκτό shungite²² και στο ορυκτό fulgurite.²³ Η παρουσία των φουλερενίων στα ορυκτά αυτά δεν αποτελεί, εντούτοις, γενικό κανόνα για την ύπαρξη φουλερενίων σε ορυκτά αλλά μάλλον οφείλεται σε τοπικής έκτασης φαινόμενα. Τα υψηλά ποσά ενέργειας που απαιτούνται κατά το σχηματισμό τους ανταποκρίνονται σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές που απαντώνται κατά την πτώση κεραυνών. Σε συνδυασμό με την υψηλή περιεκτικότητα των πετρωμάτων σε άνθρακα φαίνεται πως οδήγησαν στο σχηματισμό φουλερενίων στις περιοχές από όπου ελήφθησαν τα δείγματα.²⁴ Έχει επίσης αναφερθεί ότι κοινά ανθρακικά υλικά, όπως η βενζίνη²⁵ και ο λιθάνθρακας,²⁶ μπορούν να αποτελέσουν πρώτες ύλες για την παραγωγή φουλερενίων.

Η εύκολη και ευρείας κλίμακας παρασκευή φουλερενίων μέσω της εξάχνωσης του γραφίτη ή της καύσης υδρογονανθράκων αποτελεί την αδιαμφισβήτητη και πιο αποδοτική μέθοδο παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων φουλερενίων. Παρ' όλα αυτά έχουν στεφθεί με επιτυχία προσπάθειες ολικής σύνθεσης των φουλερενίων.^{27,28,29,30,31,32} Τέτοιου είδους προσπάθειες, αν και δεν μπορούν να συγκριθούν ως προς τις ποσότητες παραγόμενων φουλερενίων, έχουν τα εξής πλεονεκτήματα: α) μπορούν να παραχθούν συγκεκριμένα φουλερένια εκλεκτικά και κατ' αποκλειστικότητα, β) μπορούν να παραχθούν νέα ενδοεδρικά φουλερένια (φουλερένια που φέρουν κάποιο άτομο στο εσωτερικό του κλωβού), γ) ετεροφουλερένια (φουλερένια στα οποία ένα ή περισσότερα άτομα άνθρακα έχει αντικατασταθεί από κάποιο άλλο άτομο), δ) τροποποιημένα φουλερένια (φουλερένια τα οποία έχουν υποστεί οργανική τροποποίηση στην εξωτερική πλευρά του κλωβού) χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα πρωτόκολλα σύνθεσης.¹⁸

1.3 Ανθρακικά Υλικά – Αλλοτροπικές μορφές

Τα φουλερένια συχνά καλούνται τρίτη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, θεωρώντας ως γνωστές αλλοτροπικές μορφές αυτές του γραφίτη και του αδάμαντα. Ο χαρακτηρισμός αυτός δεν είναι ακριβής καθώς ο άνθρακας απαντά σε τουλάχιστον έξι κρυσταλλικές μορφές³³ επιπλέον αυτής των φουλερενίων, ενώ η ανακάλυψη των φουλερενίων, των νανοσωλήνων άνθρακα και άλλων δομών άνθρακα που σχηματίζονται κατά τη δημιουργία πλάσματος άνθρακα με τεχνικές εξάχνωσης υπό την επίδραση laser, εκτόξευσε τον αριθμό των αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα. Πράγματι, κάθε ένα από τα μέλη της ομόλογης σειράς των φουλερενίων αποτελεί ουσιαστικά μια νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα.

Ως αλλοτροπισμός ενός στοιχείου ορίζεται η ύπαρξη ενός στοιχείου σε στερεά κρυσταλλική κατάσταση σε τουλάχιστον δύο διακριτές μορφές που διαφέρουν μεταξύ τους στη χωρική διάταξη των ατόμων. Η έννοια του αλλοτροπισμού έχει κυρίως θερμοδυναμική βάση. Συχνά είναι αλληλεπικαλυπτόμενη με τις έννοιες του πολυμορφισμού και του πολυτυπισμού, που ως έννοιες εμπεριέχουν αντίστοιχα πληροφορίες που αφορούν την κρυσταλλογραφική κατάσταση και τη μεταβλητότητα της σφαίρας ένταξης σε δεύτερο και τρίτο επίπεδο. Έτσι, προκειμένου να χρησιμοποιείται για να περιγράψει με ακρίβεια τις διάφορες μορφές του άνθρακα, θα έπρεπε να χρησιμοποιείται ο τύπος των χημικών δεσμών ως παράγοντας διάκρισης.

Σχήμα 1.6: Διάφορες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα: α) γραφίτης, β) αδάμας, γ) lonsdaleite, δ) C_{60} , ε) C_{70} στ) νανοσωλήνες άνθρακα.

Η έννοια του αλλοτροπισμού, με τον τρόπο που χρησιμοποιείται συνήθως, μοιάζει αδύναμη να περιγράψει με τρόπο πρακτικό την πληθώρα των χημικών μορφών που έχουν ανακαλυφθεί αλλά και προβλεφθεί θεωρητικά για τον άνθρακα. Ο στοιχειακός άνθρακας απαντά σε πολλές μορφές και πλήθος μικτών δομών. Για το λόγο αυτό θα ήταν πιο πρόσφορο η κατηγοριοποίηση του άνθρακα να γίνεται κατά τρόπο που να συμπεριλαμβάνει πρακτικά τον ολόένα αυξανόμενο αριθμό μορφών στις οποίες απαντά. Ένα αποτελεσματικό σχήμα ταξινόμησης των μορφών του άνθρακα, που προτάθηκε από τους Heimann *et al.*³⁴, είναι η διάκριση μορφών ανάλογα με τον τύπο των χημικών δεσμών ανάμεσα στα άτομα άνθρακα, δηλαδή ανάλογα με τον υβριδισμό των τροχιακών σθένους. Με βάση αυτό το σύστημα ταξινόμησης υπάρχουν τρεις θεμελιώδεις αλλοτροπικές μορφές: ο αδάμας, ο γραφίτης και τα πολυύνια (γραμμικές αλυσίδες ανθράκων με εναλλασσόμενους απλούς και τριπλούς δεσμούς).³⁵ Κάθε μία από τις μορφές αυτές του στοιχειακού άνθρακα είναι χαρακτηριστική των τριών τύπων υβριδισμού, sp^3 , sp^2 και sp αντίστοιχα. Τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα και οι σχετικές δομές θεωρούνται ενδιάμεσες μορφές σε αυτό το σύστημα ταξινόμησης καθώς εμφανίζουν ενδιάμεσο υβριδισμό: αποκλίνουν από την επίπεδη διάταξη (sp^2) αλλά δεν διατάσσονται μεταξύ τους σε τετραεδρικές θέσεις (sp^3).

Η κατηγοριοποίηση των μορφών του άνθρακα με τον τρόπο που περιγράφηκε πιο πάνω φαίνεται στο Σχήμα 1.7. Το σύστημα αυτό έχει το πλεονέκτημα να συμπεριλαμβάνει και μορφές που δεν έχουν ακόμη ανακαλυφθεί. Από την κατάταξη αυτή αντιλαμβάνεται κανείς πως τα φουλερένια αποτελούν μία κατηγορία αλλοτροπικών μορφών και όχι μία συγκεκριμένη αλλοτροπική μορφή.

Σχήμα 1.7: Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα βάσει του συστήματος ταξινόμησης υβριδισμού των Heimann et al.,³⁴ όπως αναθεωρήθηκε από τον Cataldo.³⁵

Τα φουλερένια είναι εκ κατασκευής πεπερασμένων και συγκεκριμένων διαστάσεων δομές, σε αντίθεση με την περίπτωση του γραφίτη και του αδάμαντα, όπου το τρισδιάστατο πλέγμα θεωρητικά εκτείνεται στο άπειρο. Στην πράξη τα άτομα άνθρακα που βρίσκονται σε ακραίες θέσεις του πλέγματος φέρουν ελεύθερους δεσμούς, οι οποίοι καλύπτονται συνήθως από άτομα υδρογόνου. Έτσι τα φουλερένια εκτός των διαφορών στη διάσταση είναι ακόμη μία, θεωρητικά αλλά και πρακτικά, εξ ολοκλήρου αποτελούμενη από άτομα άνθρακα αλλοτροπική μορφή.

1.4 Ιδιότητες – Δομή των φουλερενίων

1.4.1 Γενικά

Η ιδιαίτερη δομή των φουλερενίων προκύπτει ως αποτέλεσμα του συνδυασμού της αρχής δόμησης των φουλερενίων, που είναι το θεώρημα του Euler, και του κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων, μιας σύστασης που αναφέρεται στην αυξημένη σταθερότητα συγκεκριμένων ισομερών που την πληρούν.

Αναλυτικά, το **θεώρημα του Euler** αναφέρει ότι για κάθε σχήμα που αποτελείται από n εξάγωνα απαιτούνται 12 πεντάγωνα για να κλείσει, με εξαίρεση την περίπτωση $n=1$. Συνεπώς τα πεντάγωνα στο πλέγμα των φουλερενίων είναι η απαραίτητη προϋπόθεση για τη δημιουργία κάμψης του επίπεδου δικτύου εξαγώνων. Κάθε φουλερένιο περιέχει $2(10+M)$ άτομα άνθρακα που αντιστοιχούν ακριβώς σε 12 πεντάγωνα και M εξάγωνα. Έτσι, το μικρότερο φουλερένιο που μπορεί να προκύψει θεωρητικά είναι το C_{20} . Με την αύξηση του αριθμού των εξαγώνων, δηλαδή του μεγέθους των φουλερενίων αυξάνεται δραματικά και ο αριθμός των πιθανών ισομερών που μπορούν να υπάρξουν για κάθε φουλερένιο με απλή εναλλαγή της θέσης των πενταγώνων και των εξαγώνων. Ενώ για $M=0$ υπάρχει ένα μόνο ισομερές, για $M=29$ ο αριθμός αυτός ξεπερνά τις 20000. Αυτός ο τεράστιος αριθμός πιθανών ισομερών μειώνεται δραματικά με την απαίτηση του **κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων** ('Isolated Pentagon Rule', IPR), σύμφωνα με τον οποίο οι ισομερείς δομές στις οποίες κάθε πεντάγωνο περιβάλλεται αποκλειστικά από εξάγωνα σταθεροποιούνται έναντι των δομών όπου απαντώνται γειτονικά πεντάγωνα. Η αποσταθεροποίηση που προκαλείται από τα γειτονικά πεντάγωνα οφείλεται α) σε συστήματα 8π -ηλεκτρονίων τύπου πενταλενίου και β) στην αύξηση της ενέργειας τάσης, ως συνέπεια της ενίσχυσης των γωνιών δεσμού. Τα μόρια που ακολουθούν τον IPR εμφανίζουν επίσης αυξημένη σφαιρικότητα του μορίου και κατανέμουν ομοιόμορφα τις τάσεις σε όλο το μόριο.¹⁸

Το ισομερές $(C_{60}-h)[5,6]$ φουλερένιο του C_{60} , με σχήμα που προσομοιάζει αυτού της μπάλας ποδοσφαίρου, είναι το μικρότερο σταθερό φουλερένιο. Έχει εικοσαεδρική δομή και είναι το μοναδικό C_{60} ισομερές που υπακούει στον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων. Οι δεσμοί στο μόριο διακρίνονται σε αυτούς που σχηματίζονται ανάμεσα σε ένα πεντάγωνο και ένα εξάγωνο ([5,6]δεσμοί) και τους βραχύτερους δεσμούς που εντοπίζονται ανάμεσα σε δύο εξάγωνα ([6,6]δεσμοί). Αυτή η εναλλαγή μηκών δεσμών δείχνει ότι στη δομή Kekulé ελάχιστης ενέργειας δεν υπάρχουν διπλοί δεσμοί στους πενταμελείς δακτυλίους αντίθετα είναι εντοπισμένοι στις ενώσεις των εξαμελών δακτυλίων. Το ζήτημα του αρωματικού χαρακτήρα του C_{60} τέθηκε πριν ακόμη την ανακάλυψη του μορίου. Οι θεωρητικές αναφορές έκαναν λόγο για ένα υπεραρωματικό μόριο⁶ ως τρισδιάστατο ανάλογο του βενζολίου. Η μελέτη του χαρακτήρα του C_{60} δεν απαντά άμεσα καταφατικά ή αποφατικά σχετικά με την αρωματικότητα του μορίου. Η μελέτη της αρωματικότητας λαμβάνοντας υπόψη κριτήρια δομικά,

ενεργειακά, δραστηριότητας, μαγνητικά αλλά και εξετάζοντας κριτήρια σφαιρικής αρωματικότητας δείχνει ένα μόριο που απέχει αρκετά από το να χαρακτηριστεί αρωματικό χωρίς να αποκλείονται κάποια επιμέρους χαρακτηριστικά αρωματικού χαρακτήρα.³⁶ Γενικά, το C_{60} μπορεί να χαρακτηριστεί μάλλον ως ένα ηλεκτρονιακά πτωχό πολυαλκένιο αποτελούμενο από μονάδες κυκλοεξατριενίου και κυκλοπεντανίου παρά ως ένα υπεραρωματικό μόριο.¹⁸

Η διάμετρος του C_{60} , όπως προσδιορίστηκε από μεθόδους NMR, είναι $7.10 \pm 0.07 \text{ \AA}$ και αν συνυπολογιστεί και το νέφος των π -ηλεκτρονίων των ατόμων άνθρακα, το μέγεθος του οποίου εκτιμάται σε $3.35 \text{ \AA}$, τότε η εξωτερική διάμετρος έχει μέγεθος $10.34 \text{ \AA}$.¹⁷ Ο όγκος του μορίου εκτιμάται σε $1.87 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$.

1.4.2 Φυσικοχημικές Ιδιότητες – Ηλεκτρονιακή Δομή του C_{60}

Θεωρητικοί υπολογισμοί των ενεργειακών σταθμών των μοριακών τροχιακών του C_{60} δείχνουν ότι το κατώτερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό LUMO (t_{1u} -συμμετρίας) και το LUMO+1 (t_{1g} -συμμετρίας) είναι τριπλά εκφυλισμένα και σχετικά χαμηλής ενέργειας. Ως εκ τούτου το C_{60} είναι ένα μάλλον ηλεκτραρνητικό μόριο που μπορεί να αναχθεί μέχρι το εξα- ανιόν. Το διάγραμμα Hückel των μοριακών τροχιακών του C_{60} φαίνεται στο Σχήμα 1.8.

Το C_{60} είναι από θερμοδυναμικής άποψης λιγότερο σταθερό από το γραφίτη και τον αδάμαντα. Οι ενθαλπίες σχηματισμού για τα δύο τελευταία είναι μηδέν και $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ανά άτομο άνθρακα αντίστοιχα ενώ για το C_{60} ανέρχεται σε $10.16 \text{ kcal mol}^{-1}$ ανά άτομο άνθρακα, όπως υπολογίστηκε θεωρητικά και προσδιορίστηκε θερμιδομετρικά.³⁷ Στον Πίνακα 1.1 συνοψίζονται κάποιες χαρακτηριστικές φυσικές σταθερές του C_{60} .

Πίνακας 1.1: Φυσικές σταθερές του C_{60} (Προσαρμογή πίνακα από αναφ. 17,18).

Μέγεθος	Τιμή	Αναφορά
Αριθμός διακριτών ανθράκων	1	–
Αριθμός διακριτών δεσμών	2	–
Όγκος μορίου	$1.87 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$	17
Μέση διάμετρος	$7.10 \text{ \AA}$	17
Μέση εξωτερική διάμετρος	$10.34 \text{ \AA}$	17
Μήκος [5,6] δεσμών	$1.45 \text{ \AA}$	38,39,40,41,42,43
Μήκος [6,6] δεσμών	$1.38 \text{ \AA}$	38,39,40,41,42,43
Ενέργεια σύνδεσης ανά άτομο C	7.40 eV	44
Ενθαλπία Σχηματισμού (ανά g ατόμου C)	10.16 kcal	37
Ηλεκτρονιακή συγγένεια	$2.65 \pm 0.05 \text{ eV}$	45
Ενέργεια συνοχής (Cohesive Energy) ανά άτομο C	1.4 eV atom^{-1}	46
Δυναμικό πρώτου ιονισμού	7.58 eV	47
Δυναμικό δεύτερου ιονισμού	11.5 eV	48
Optical Absorption Edge	1.65 eV	44
Κρυσταλλική δομή	FCC	55,13
Πυκνότητα (fcc)	1.72 g cm^{-3}	49

Το φάσμα απορρόφησης του C_{60} (Σχήμα 1.9) χαρακτηρίζεται από ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή 190–410 nm καθώς και από κάποιες ασθενείς που οφείλονται σε απαγορευμένες μεταπτώσεις στην περιοχή του ορατού. Η ταυτοποίηση των μεταπτώσεων στις οποίες οφείλονται οι κορυφές στο φάσμα απορρόφησης πραγματοποιήθηκε μέσω θεωρητικών υπολογισμών.^{50,51} Οι απορροφήσεις ανάμεσα στα 190–410 nm οφείλονται σε επιτρεπόμενες μεταπτώσεις ${}^1T_{1u} \rightarrow {}^1A_g$ και παρουσιάζουν μέγιστα σε μήκη κύματος 208, 253 και 326 nm και έναν ώμο στα 225 nm. Οι απορροφήσεις της περιοχής 410–620 nm είναι ασθενείς (συντελεστές μοριακής απόσβεσης $\epsilon_{\max} < 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) και οφείλονται σε μεταπτώσεις μεταξύ απλών καταστάσεων. Αυτές οι απορροφήσεις είναι υπεύθυνες για το πορφυρό χρώμα του φουλερενίου σε διάλυμα.

Σχήμα 1.8: Διάγραμμα μοριακών τροχιακών Hückel του C_{60} (Αναφ. 18).

Σχήμα 1.9: Φάσμα απορρόφησης του C_{60} σε CH_2Cl_2 . Το ένθετο διάγραμμα παρουσιάζει την περιοχή 420–700 nm σε μεγέθυνση 100x.

Το C_{60} παρουσιάζει ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες που το καθιστούν ενδιαφέρον ως δομικό στοιχείο για εφαρμογές παρασκευής φωτοσυνθετικών κεραίων³ ή μοντέλων κέντρων αντίδρασης. Στον Πίνακα 1.2 συνοψίζονται χαρακτηριστικά φωτοφυσικά μεγέθη του C_{60} .

Η αλληλεπίδραση του C_{60} με ορατή ή υπεριώδη ακτινοβολία οδηγεί στη διέγερση του μορίου από την θεμελιώδη κατάσταση στη διηγερμένη απλή κατάσταση. Λόγω του μικρού χρόνου ζωής της, γρήγορα η διηγερμένη απλή κατάσταση του C_{60} μεταπίπτει με υψηλή απόδοση στην ενεργειακά χαμηλότερη διηγερμένη τριπλή κατάσταση μέσω διεργασίας ενδοσυστηματικής διασταύρωσης. Οι κβαντικές αποδόσεις της διεργασίας είναι πολύ υψηλές.

Υπενθυμίζεται ότι ως singlet (απλή, S) χαρακτηρίζεται η ηλεκτρονιακή στάθμη ενέργειας ενός μορίου στην οποία το συνολικό spin είναι μηδέν, δηλαδή τα ζεύγη των ηλεκτρονίων έχουν όλα αντιπαράλληλο spin. Όταν το συνολικό spin είναι ίσο με ένα η ενεργειακή στάθμη χαρακτηρίζεται ως τριπλή (triplet, T). Οι τριπλές ενεργειακές καταστάσεις βρίσκονται χαμηλότερα ενεργειακά από τις αντίστοιχες απλές.

³ Η συντριπτική πλειοψηφία των χρωστικών ενός φωτοσυνθετικού οργανισμού δεν είναι χημικώς δραστικές αλλά λειτουργούν ως φωτοσυνθετικές κεραίες. Το σύστημα των φωτοσυνθετικών κεραίων είναι οργανωμένο κατά τρόπο που να συλλέγει και να διαβιβάζει την ενέργεια που δέχεται από την ηλιακή ακτινοβολία προς το σύμπλοκο του κέντρου αντίδρασης στο οποίο λαμβάνουν χώρα οι φωτοχημικές αντιδράσεις του οργανισμού.

Πίνακας 1.2: Φωτοφυσικές ιδιότητες του C_{60} (Αναφ. 18, 52 και 53).

Μέγεθος	Τιμή
E (singlet)	1.99 eV
E (triplet)	1.57 eV
$\lambda_{\max}$ (singlet)	920 nm
$\lambda_{\max}$ (triplet)	747 nm
ϵ (triplet)	20000 M ⁻¹ cm ⁻¹
τ (singlet)	1.3 ns
τ (triplet)	135 μ s
$E_{1/2}$ ($1^*C_{60}/C_{60}^{\cdot-}$)	1.44 V vs. SCE
$E_{1/2}$ ($3^*C_{60}/C_{60}^{\cdot-}$)	1.01 V vs. SCE
Φ (φθορισμού)	$1.0 \cdot 10^{-4}$
Φ (triplet)	0.96
k_q (οξυγόνο)	$1.6 \cdot 10^{-9}$ M ⁻¹ s ⁻¹
k_q (DABCO)	$2.5 \cdot 10^{-9}$ M ⁻¹ s ⁻¹
K_{ET} (διφαινύλιο)	$1.7 \cdot 10^{-10}$ M ⁻¹ s ⁻¹

Οι διηγερμένες τριπλές καταστάσεις του C_{60} υφίστανται διεργασίες αποδιέγερσης μέσω διαφόρων διεργασιών όπως μεταφορά ηλεκτρονίου, αλληλεπίδραση με το μοριακό οξυγόνο παράγοντας μοριακό οξυγόνο απλής κατάστασης (1O_2), μεταφορά ενέργειας triplet-triplet, κλπ. Συνοπτικά οι τρόποι αποδιέγερσης του διηγερμένου C_{60} δίνονται στο Σχήμα 1.10. Περισσότερα για τις διηγερμένες καταστάσεις του C_{60} και τους τρόπους αποδιέγερσης παρατίθενται σε επόμενο κεφάλαιο.

Σχήμα 1.10: Διεργασίες Διέγερσης και Αποδιέγερσης του C_{60} (Προσαρμογή από αναφορά 53).

Το εικοσαεδρικής συμμετρίας μόριο του C_{60} δίνει μόνο ένα σήμα στο φάσμα ^{13}C NMR σε $\delta=143.2$ ppm, όπως άλλωστε είναι αναμενόμενο λόγω της απόλυτης ισοδυναμίας των ανθράκων στο C_{60} .

Αναφορικά με το φάσμα δόνησης του C_{60} , σε αυτό διακρίνονται τέσσερις κορυφές οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις υψηλής συμμετρίας, $\tilde{\nu}$. Παρατηρούνται δε σε $\tilde{\nu} = 527, 577, 1183, 1429 \text{ cm}^{-1}$.

Πολλά ατομικά και μοριακά χημικά είδη βρέθηκε πως μπορούν να παρεμβληθούν στα μεγάλα κενά που σχηματίζονται ανάμεσα στο κρυσταλλικό πλέγμα των φουλερενίων, με ή χωρίς μεταφορά φορτίου. Τα στερεά φουλερένια συμπεριφέρονται σαν «μοριακά σφουγγάρια» τα οποία παγιδεύουν στο κρυσταλλικό τους πλέγμα σχεδόν όλα τα άτομα ή τα μόρια που έρχονται σε επαφή μαζί τους παρέχοντας μια σειρά από μοριακά μίγματα. Η μεταφορά φορτίου προς τα φουλερένια οδηγεί στο σχηματισμό αλάτων ή συμπλόκων δότη-δέκτη.⁵⁴ Τα φουλερένια έχουν αρκετά σταθερή δομή και ως αποτέλεσμα μπορούν να συμμετάσχουν σε διάφορες χημικές αντιδράσεις χωρίς να καταστρέφεται η δομή τους. Στις αντιδράσεις αυτές υφίστανται παραγοντοποίηση βάση των ιδιοτήτων τους που προσομοιάζουν αυτές των πολυαλκενίων.

Οι πρώτες μελέτες περίθλασης ακτίνων-Χ έδειξαν ότι σε θερμοκρασία δωματίου το C_{60} σε κρυσταλλική μορφή αποτελείται από σφαιροειδή μόρια διαμέτρου $7.1 \text{ \AA}$, που σχηματίζουν ένα τυχαίο μίγμα ανάμεσα στα κρυσταλλικά πλέγματα εξαγωνικό πυκνότατης συσσώρευσης (hexagonal close-packed, hcp) και κυβικό εδροκεντρωμένο (face-centered cubic, fcc).^{55,13} Προσεκτική όμως απομάκρυνση των μορίων διαλύτη με εξάχνωση έδειξε, ότι το σύστημα κρυστάλλωσης για το στερεό φουλερένιο είναι κυβικό εδροκεντρωμένο.⁵⁴

1.4.3 Διαλυτότητα^{56,18}

Η διαλυτότητα των φουλερενίων είναι γνωστή για πάνω από 150 γνωστούς διαλύτες, αριθμός που είναι πιθανώς ο υψηλότερος από κάθε άλλη χημική ουσία.⁵⁶ Στους διαλύτες περιλαμβάνονται από εξεζητημένοι και ιδιαίτερος τοξικοί διαλύτες μέχρι συνήθεις διαλύτες κοινής εργαστηριακής χρήσης, όπως το τολουόλιο, το 1,2-διμεθυλβενζόλιο και το 1,2-διχλωροβενζόλιο. Η γνώση της διαλυτότητας του C_{60} είναι απαραίτητη πληροφορία για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των μιγμάτων κατά την παρασκευή των φουλερενίων και κατά την επεξεργασία των μιγμάτων αντιδρώντων-προϊόντων μετά από χημική αντίδραση. Ο καθαρισμός και η απομόνωση των φουλερενίων βασίζεται σε χρωματογραφικές μεθόδους, στις οποίες καθοριστικό ρόλο ως προς το διαχωρισμό παίζει το σύστημα διαλυτών που χρησιμοποιείται. Ακόμη, καθώς η χημική τροποποίηση των φουλερενίων γίνεται τις περισσότερες φορές σε διάλυμα είναι κρίσιμο να γίνει η σωστή επιλογή του συστήματος που να επιτρέπει τη διαλυτοποίηση του C_{60} . Η διαλυτότητα του C_{60} σε διάφορους διαλύτες παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.3.

Μικρές μετατοπίσεις παρατηρούνται στα φάσματα Υπερύθρου (IR), Υπεριώδους (UV) αλλά και Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) κατά την αλληλεπίδραση του C_{60} με τους διάφορους διαλύτες.

Πίνακας 1.3: Διαλυτότητα του C_{60} σε διάφορους διαλύτες σε θερμοκρασία δωματίου ($T=298K$) (Αναφ. 56).

Διαλύτης	Γραμμομοριακό Κλάσμα ($\times 10^4$)	Molarity ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ		
Βενζόλιο	2.11	2.36
Τολουόλιο	4.14	3.89
1,2-διμεθυλβενζόλιο	14.7	12.1
1,2,4-τριμεθυλβενζόλιο	33.5	24.9
1,2,3,5-Τετραμεθυλβενζόλιο	43.3	29.0
Τετραλίνη	30.1	22.2
1,2-διχλωροβενζόλιο	42.0	37.5
1,3-διχλωροβενζόλιο	3.80	3.33
Ανισόλη	8.45	7.78
Βενζυλοχλωρίδιο	3.83	3.33
Βενζαλδεΐδη	0.59	0.54
1-μεθυλναφθαλένιο	64.7	45.8
1-φαινυλναφθαλένιο	129	69.4
ΑΛΚΑΝΙΑ		
n-Πεντάνιο	0.008	0.007
n-Εξάνιο	0.078	0.060
2-μεθυλπεντάνιο	0.032	0.026
3-μεθυλπεντάνιο	0.045	0.035
n-Επτάνιο	0.098	0.067
n-Οκτάνιο	0.056	0.035
ισοοκτάνιο	0.059	0.036
n-Εννεάνιο	0.154	0.086
n-Δεκάνιο	0.192	0.099
Δωδεκάνιο	0.287	0.126
Δεκατετράνιο	0.455	0.175
ΚΥΚΛΙΚΑ ΑΛΚΑΝΙΑ		
Κυκλοπεντάνιο	0.003	0.003
Κυκλοεξάνιο	0.054	0.050
Κυκλοεξένιο	1.66	1.68
cis-δεκαλίνη	4.7	3.1
trans-δεκαλίνη	2.9	1.8
ΑΛΟΓΟΝΟΑΛΚΑΝΙΑ		
Διχλωρομεθάνιο	0.23	0.36
Τριχλωρομεθάνιο	0.17	0.22
Τετραχλωρομεθάνιο	0.43	0.44
Τριβρωμομεθάνιο	6.83	7.83
Ιωδομεθάνιο	0.67	1.07
Ιωδοαιθάνιο	0.31	0.39
Τριχλωροαιθυλένιο	1.74	1.94
1,1,2,2-Τετραχλωροαιθάνιο	7.78	7.36
1,3-διιωδοπροπάνιο	4.41	3.84
1,2,3-Τριβρωμοπροπάνιο	11.4	9.74
Κυκλοεξυλιωδίδιο	14.5	11.2
ΑΛΚΟΟΛΕΣ		
Μεθανόλη	0.00002	0.000046
Αιθανόλη	0.001	0.0014
1-προπανόλη	0.004	0.0057

1-βουτανόλη	0.012	0.013
1-οκτανόλη	0.103	0.065
ΑΛΛΟΙ ΠΟΛΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ		
Ακετόνη	0.001	0.001
Ακετονιτρίλιο	0.000	0.000
<i>N,N</i> -διμεθυλοφορμαμίδιο	0.029	0.038
Νερό	3.2×10^{-23}	1.8×10^{-21}
ΑΛΛΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ		
Διθειάνθρακας	6.60	11.0
Τετραϋδροφουράνιο	0.07	0.08
Πυριδίνη	1.00	1.24
Πιπεριδίνη	72	74

Το C_{60} είναι μη διαλυτό σε πολικά συστήματα και σε οργανικούς διαλύτες που φέρουν δεσμούς-H, όπως η ακετόνη, η μεθανόλη και το τετραϋδροφουράνιο. Είναι ελάχιστα διαλυτό στα αλκάνια με τη διαλυτότητα να παρουσιάζει αύξηση με τον αριθμό των ατόμων του αλκανίου. Στους αρωματικούς διαλύτες και τον διθειάνθρακα παρατηρούνται μέτριες τιμές διαλυτότητας. Η διαλυτότητα αυξάνεται από το τολουόλιο προς το τριμεθυλβενζόλιο με την αύξηση του αριθμού των μέθυλο- υποκαταστατών. Αντίθετα εμφανίζει μεγάλη αύξηση η τιμή της διαλυτότητας με τη χρήση ναφθαλενίων. Παρ' όλα αυτά παρουσιάζονται ακόμη ορισμένες ανεξήγητες τάσεις, όπως η μεγάλη διαφορά στη διαλυτότητα των φουλερενίων στα διάφορα ισομερή θέσης, όπως το 1,2- και το 1,3-διμεθυλβενζόλιο, το 1,2- και το 1,3-διχλωροβενζόλιο και το 1,3,5- και το 1,2,4-τριμεθυλβενζόλιο. Οι διαλύτες αυτοί παρὰ τη μικρή διαφορά στις σχετικές θέσεις των υποκαταστατών εμφανίζουν διαφορές στη διαλυτότητα από 400-1000%. Τέλος, αν παρατηρήσουμε στον πίνακα τις τιμές της διαλυτότητας εκφρασμένες ως το κλάσμα σε mole γίνεται πρόδηλο ότι το C_{60} δεν είναι πολύ διαλυτό ακόμη και στους καλύτερους διαλύτες.

Η διαλυτότητα του C_{60} στο νερό είναι μηδενική. Καθώς το νερό αποτελεί διαλύτη για ένα μεγάλο αριθμό συστημάτων στη φύση πλήθος ερευνητικών προσπαθειών έγιναν προς την κατεύθυνση της διαλυτοποίησής του C_{60} σε υδατικά συστήματα κυρίως για να διερευνηθούν οι εφαρμογές του σε βιολογικές διεργασίες. Ενδεικτικά αναφέρουμε τις μεθόδους χημικής τροποποίησης του C_{60} με πολικές ομάδες, τη δημιουργία συμπλόκων υποδοχέα-υποστρώματος του C_{60} με γ-κυκλοδεξτρίνη, τη χρήση επιφανειακώς δραστικών ενώσεων και τη δημιουργία κολλοειδών συστημάτων διασποράς από διαλύματα του C_{60} σε τολουόλιο με χρήση υπερήχων.

Το C_{60} εμφανίζει κάποιες ιδιαιτερότητες σχετικά με την εξάρτηση της διαλυτότητας από τη θερμοκρασία. Έτσι, παρουσιάζεται μια ανώμαλη μείωση της διαλυτότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός πολύ ασυνήθιστο για τους μη-ηλεκτρολύτες, καθώς επίσης διαπιστώνεται η ύπαρξη θερμοκρασιών μέγιστης διαλυτότητας. Θερμοκρασίες μέγιστης διαλυτότητας έχουν αναφερθεί για τους διαλύτες τολουόλιο, CS_2 , 1,2-διμεθυλβενζόλιο, 1,2-διχλωροβενζόλιο, τετραλίνη και 1,2-διφαινυλακετόνη. Οι ιδιαιτερότητες

αυτές έχουν πλέον εξηγηθεί με βάση στοιχειώδεις θερμοδυναμικές εξισώσεις.^{57,58,59}

2 Οργανική Χημεία των Φουλερενίων

2.1 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη παρασκευαστικής μεθόδου από τους Krätschmer et al.⁶⁰ για την παραγωγή των φουλερενίων σε μεγάλες ποσότητες οδήγησε στη διαθεσιμότητα και την πρόσβαση στα διάφορα μέλη της ομόλογης σειράς των φουλερενίων παρέχοντας τη δυνατότητα για μελέτη της χημείας τους. Συνακόλουθα, αναπτύχθηκε πλήθος χημικών τροποποιήσεων των φουλερενίων παρέχοντας διάφορους τύπους παραγώγων. Έτσι, σήμερα τα φουλερένια αποτελούν ευέλικτες και χρήσιμες δομικές μονάδες για την οργανική χημεία εισάγοντας νέες ηλεκτρονιακές, γεωμετρικές, χημικές και φωτοφυσικές ιδιότητες. Ανάμεσα στα μέλη της ομόλογης σειράς των φουλερενίων περισσότερο έχει μελετηθεί το C₆₀. Ο λόγος γι' αυτό είναι η μεγάλη διαθεσιμότητα στην οποία υπάρχει σε σχέση με τα υπόλοιπα μέλη της σειράς. Το σφαιρικό του μέγεθος, εκτός από αισθητικώς ελκυστικό ως μόριο, είναι υπεύθυνο για τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που διαθέτει. Το C₆₀ μπορεί να θεωρηθεί ως το τρισδιάστατο ανάλογο του βενζολίου με τη διαφορά αφενός ότι τα όρια του π -συστήματος δεν είναι διακριτά λόγω του σχήματος του C₆₀ αφετέρου ότι δεν διαθέτει υδρογόνα τα οποία να μπορούν να λάβουν μέρος σε αντιδράσεις υποκατάστασης. Γίνεται κατ' αυτόν τον τρόπο εμφανής η κατ' αρχήν σημαντική διαφορά των φουλερενίων από τα κλασσικά επίπεδα αρωματικά συστήματα. Έτσι, οι πιθανές αντιδράσεις του εκτεταμένου δικτύου εναλλασσόμενων διπλών δεσμών έχουν κυρίως δύο κατευθύνσεις: τις αντιδράσεις προσθήκης και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Οι αντιδράσεις προσθήκης και οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις οδηγούν στη προσθήκη τμημάτων και αλάτων, αντίστοιχα, στο εξωτερικό μέρος του φουλερενίου. Περαιτέρω τροποποιήσεις των τμημάτων αυτών μπορούν να οδηγήσουν σε άλλες κατηγορίες παραγώγων των φουλερενίων, όπως ετεροφουλερένια (φουλερένια στα οποία ο κλωβός περιλαμβάνει και ένα ετεροάτομο πλην του άνθρακα), μερικές δομές ή προϊόντα διάσπασης των φουλερενίων, φουλερένια ανοικτού κλωβού, και ενδοεδρικά φουλερένια.

Η μεγαλύτερη κατηγορία παραγώγων είναι τα εξωεδρικά παράγωγα. Οι αντιδράσεις προσθήκης συγκεντρώνουν τη μεγαλύτερη δυναμική στη χημεία των φουλερενίων. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και για τη μελέτη της δραστικότητας και των χημικών ιδιοτήτων της επιφάνειας των φουλερενίων. Η ανάλυση της φύσης των αντιδράσεων προσθήκης και των γεωμετρικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων αντιδρώντων και προϊόντων μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα σχετικά με τις αρχές που διέπουν τη δραστικότητα των φουλερενίων, κάτι που θα παρουσιαστεί πιο κάτω στο κεφάλαιο. Με βάση τον Hirsch⁸⁷ το πιο σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει από τη μελέτη της δραστικότητας των φουλερενίων είναι ότι τα φουλερένια τράβηξαν την προσοχή

σε ένα χημικό κριτήριο που συχνά παραβλέπεται: στην εξάρτηση της δραστηριότητας από το σχήμα των μορίων.

2.2 Δομικές και Ηλεκτρονικές Ιδιότητες του C_{60} .

2.2.1 Γενικά

Το εικοσαεδρικό C_{60} ($[60-I_h]$ φουλερένιο) αποτελείται από 12 πεντάγωνα και 20 εξαγώνων (Σχήμα 2.1).

Σχήμα 2.1: Το μόριο του C_{60} ($[60-I_h]$ φουλερενίου) αποτελούμενο από συνδυασμό πενταγώνων και εξαγώνων, β) διάγραμμα Schlegel με αριθμημένα τα άτομα άνθρακα του C_{60} (βάσει του 61)

Το σχήμα του C_{60} βασίζεται στο θεώρημα του Euler σύμφωνα με το οποίο προβλέπεται ότι για να κλείσει ένα σχήμα αποτελούμενο από n εξαγώνων χρειάζεται η παρουσία 12 ακριβώς πενταγώνων (με εξαίρεση την περίπτωση όπου το $n=1$). Το ($[60-I_h]$ φουλερένιο) επιπλέον είναι το πρώτο σταθερό φουλερένιο διότι είναι το μικρότερο σε μέγεθος μέλος της ομόλογης σειράς που υπακούει στον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων (Isolated Pentagon Rule - IPR). Τα ανώτερα φουλερένια προκύπτουν από τη βασική αυτή δομική περιγραφή του C_{60} με απλή ένθεση εξαμελών δακτυλίων σε ισημερινές θέσεις του C_{60} χωρίς να μεταβληθεί ο αριθμός των πενταμελών δακτυλίων που παραμένει σταθερά 12, όσους καθορίζει η γεωμετρία ώστε να προκύψει κλειστό πολύεδρο.

Ο IPR προβλέπει ότι όλες οι δομές που περιλαμβάνουν πεντάγωνα ανάμεσα στα οποία παρεμβάλλονται εξαγώνων σταθεροποιούνται έναντι περιπτώσεων στις οποίες υπάρχουν γειτονικά πεντάγωνα. Η αποσταθεροποίηση που προκαλεί η γειτνίαση πενταγώνων οφείλεται: α) σε συστήματα 8π -ηλεκτρονίων τύπου πενταλενίου και β) στην αύξηση της ενέργειας τάσης, ως συνέπεια της ενίσχυσης των γωνιών δεσμού. Λόγω του σφαιρικού σχήματος του ακόρεστου δικτύου ανθράκων, οι άνθρακες πυραμιδοποιούνται. Αυτό έχει τις ακόλουθες συνέπειες:

1. Η απόκλιση από την επίπεδη διάταξη εισάγει μεγάλη ενέργεια τάσης. Ως εκ τούτου το C_{60} είναι θερμοδυναμικά πολύ λιγότερο σταθερό από τον

δισδιάστατο γραφίτη. Η ενέργεια τάσης του C_{60} εκτιμήθηκε από το Haddon ότι αποτελεί το 80% της συνολικής ενέργειας σχηματισμού του⁶⁴ (10.15 kcal/mol).⁶²

2. Τα άτομα άνθρακα του φουλερενίου που βρίσκονται σε συζυγία για να επιτύχουν την απόκλιση από την επίπεδη διάταξη πραγματοποιούν εκ νέου υβριδισμό των sp^2 σ και π τροχιακών, καθώς καθαρός p χαρακτήρας των π τροχιακών είναι πιθανός μόνο σε απολύτως επίπεδες περιπτώσεις.⁶⁴

Αναλυτικά, οι δεσμοί ανάμεσα στα τροχιακά των ατόμων άνθρακα της επιφάνειας του φουλερενίου αποκλίνουν σημαντικά από τις γωνίες των sp^2 -υβριδοποιημένων ανθράκων. Σε ένα sp^2 -υβριδοποιημένο άτομο άνθρακα υπάρχουν τρία σ - και ένα π -τροχιακό. Η γωνία ανάμεσα σε κάθε ένα από τα σ -τροχιακά και το π -τροχιακό είναι 90° (Σχήμα 2.2α). Η καμπυλότητα της επιφάνειας του C_{60} επιφέρει πυραμιδοποίηση (pyramidalization) των τροχιακών των ανθράκων (Σχήμα 2.2β). Αυτό οδηγεί σε εμφάνιση τάσης στο μόριο συνολικά. Η δραστηριότητα των φουλερενίων καθορίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την τεράστια τάση που δημιουργεί η σφαιρική γεωμετρία.⁶³ Μέτρο της τάσης είναι η γωνία πυραμιδοποίησης $\theta_p = (\theta_{\sigma\pi} - 90)^\circ$, όπου $\theta_{\sigma\pi}$ είναι η κοινή γωνία που σχηματίζεται από τον άξονα του π -τροχιακού του ατόμου και τα τρία σ -τροχιακά.

Σε ένα sp^2 -υβριδοποιημένο άτομο η προτιμώμενη διάταξη είναι η ομοεπίπεδη διάταξη των σ -τροχιακών, οπότε $\theta_p = 0$. Ένα sp^3 -υβριδοποιημένο άτομο άνθρακα με τετραεδρική συμμετρία διαθέτει γωνία $\theta_p = 19.5^\circ$ (Σχήμα 2.2γ). Στην περίπτωση του C_{60} τα άτομα άνθρακα παρότι sp^2 -υβριδοποιημένα διαθέτουν γωνία 11.6° κάτι που εμφανώς δείχνει ότι προτιμώμενη γεωμετρία είναι η τετραεδρική. Συνεπώς κάθε αντίδραση η οποία οδηγεί στη μετατροπή ενός sp^2 -υβριδοποιημένου ατόμου σε sp^3 εκτονώνει την τάση στο σημείο του φουλερενικού κλωβού που γίνεται η αντίδραση και αμβλύνει τις τάσεις στο υπόλοιπο σύστημα των 59 ανθράκων του κλωβού. Η γωνία πυραμιδοποίησης επιφέρει τάση της τάξης των 8.5 kcal/mol/άτομο C και έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη συνολική ενθαλπία σχηματισμού του C_{60} (10.15 kcal/mol/άτομο C).

Συνεπώς, αντιδράσεις οι οποίες οδηγούν σε κορεσμό των ατόμων άνθρακα, διευκολύνονται από την μείωση της τάσης και κάτι τέτοιο ευνοεί ισχυρά τις αντιδράσεις εξωεδρικής προσθήκης στη χημεία των φουλερενίων.^{64,65,66}

Σχήμα 2.2: Γωνίες πυραμιδοποίησης α) sp^2 -υβριδοποιημένου ατόμου ($\theta_p=0$), β) ατόμου άνθρακα στην επιφάνεια του C_{60} ($\theta_p=11.6^\circ$), γ) sp^3 -υβριδοποιημένου ατόμου άνθρακα ($\theta_p=19.5^\circ$).

2.2.2 Σχέση Δομής-Δραστικότητα

Μετά από τις παραπάνω περιγραφές γίνεται σαφές ότι χημική συμπεριφορά του C_{60} καθορίζεται κυρίως από το σφαιρικό σχήμα του μορίου. Αυτό είναι που καθορίζει και την ηλεκτρονική δομή του. Η ηλεκτρονική δομή των μη-επίπεδων ευρισκόμενων σε συζυγία οργανικών μορίων αναλύθηκε από τον Haddon χρησιμοποιώντας διανυσματική ανάλυση των π -τροχιακών (π -orbital axis vector analysis - POAV). Για το C_{60} βρέθηκε υβριδισμός του σ -δεσμού $sp^{2.278}$ και ένας μερικός s -χαρακτήρας της τάξης του 0.085 (POAV1) ή 0.081 (POAV2). Η συνέπεια αυτών είναι ότι τα π -τροχιακά εκτείνονται πολύ περισσότερο προς την εξωτερική επιφάνεια παρότι προς το εσωτερικό του C_{60} . Η θεώρηση αυτή υπονοεί, επιπλέον, ότι το C_{60} είναι μέτρια ηλεκτραρνητικό μόριο καθώς λόγω του εκ νέου υβριδισμού τα χαμηλά ευρισκόμενα π^* τροχιακά εμφανίζουν επίσης σημαντικό s χαρακτήρα.

Η κλειστή στιβάδας ηλεκτρονική διαμόρφωση του C_{60} που αποτελείται από 60 π -ηλεκτρόνια έχει ως αποτέλεσμα ένα πλήρως κατειλημμένο HOMO (ανώτατο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό) το οποίο βρίσκεται ενεργειακά περίπου 1.8 eV χαμηλότερα από το αντίστοιχο αντιδεσμικό LUMO (κατώτατο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό).^{67,68,69} Τόσο το γεγονός ότι το LUMO είναι τριπλά εκφυλισμένο όσο και η χαμηλή ενέργεια του καθιστούν το C_{60} αρκετά καλό δέκτη ηλεκτρονίων με ικανότητα να προσλαμβάνει μέχρι και έξι ηλεκτρόνια κατά την αναγωγή^{70,71} σε στερεή κατάσταση είτε σε διάλυμα. Το γεγονός αυτό επιφέρει μεγάλη αύξηση στη διαλυτότητα των ανηγμένων ειδών σε σχέση με το αρχικό C_{60} .

Η χημική συμπεριφορά του C_{60} εξαρτάται κι από άλλον ένα λόγο δομικού χαρακτήρα. Οι εξαμελείς δακτύλιοι του φουλερενίου δεν είναι κλασσικά αρωματικοί παρότι διαθέτουν ένα σύστημα εναλλασσόμενων απλών και διπλών δεσμών. Οι δεσμοί στην ένωση δύο εξαγώνων ([6,6]-δεσμοί) είναι πιο βραχείς από τους δεσμούς που βρίσκονται ανάμεσα σε ένα πεντάγωνο και ένα εξαγώνο

([5,6]-δεσμοί). Το γεγονός αυτό αποδείχθηκε μέσα από μια σειρά θεωρητικών^{72,73,74,75} και πειραματικών^{76,77} μελετών. Προσεγγιστικά, ο [6,6]-δεσμός έχει μήκος 1.38 Å ενώ το μήκος του [5,6]-δεσμού είναι 1.45 Å. Στις δομές Kekulé χαμηλότερης ενέργειας του C₆₀ οι διπλοί δεσμοί βρίσκονται στην ένωση των εξαγώνων ([6,6] διπλοί δεσμοί) ενώ δεν υπάρχουν διπλοί δεσμοί στους πενταμελείς δακτυλίους. Έτσι, η συνολική εικόνα του μορίου του C₆₀ θα μπορούσε να αποδοθεί ως σύντηξη εξαγώνων που εμφανίζουν χαρακτήρα 1,3,5-κυκλοεξατριενίου και πενταγώνων με χαρακτήρα [5]-ραντιαλενίου (Σχήμα 2.3).

Σχήμα 2.3: Δομές κυκλοεξατριενίου και [5]ραντιαλενίου

Ο λόγος για την εναλλαγή μήκους δεσμού στο C₆₀ δεν μπορεί να εξηγηθεί λόγω τάσης για δύο λόγους. Αρχικά, η ενέργεια τάσης οφείλεται κυρίως στον πυραμιδισμό των ατόμων άνθρακα και αυτό δεν εξαρτάται από την ύπαρξη ή μη εναλλαγής μήκους δεσμών. Δεύτερον, στο C₆₀⁶⁻ η εναλλαγή στα μήκη δεσμών μειώνεται σημαντικά και στο C₆₀¹²⁻ σχεδόν εξαφανίζεται.^{78,79} Η διαφορά στο μήκος δεσμού ανάμεσα σε [6,6]-δεσμούς και σε [5,6]-δεσμούς συνδέεται μάλλον άμεσα με τη συμμετρία του C₆₀ και την κατάληψη των μοριακών π -τροχιακών του. Η σμίκρυνση του ενός τύπου δεσμού ισοδυναμεί με μερικό εντοπισμό των π -τροχιακών σε συγκεκριμένους δεσμούς. Αυτό μπορεί εύκολα να εξηγηθεί μελετώντας τα μοριακά τροχιακά του C₆₀ και αναλύοντας τη φύση των συνοριακών τροχιακών του φουλερενικού συστήματος.⁸⁷

Οι ειδικές χημικές ιδιότητες του C₆₀ είναι άμεση συνέπεια της σφαιρικής του δομής με τους δεσμούς εναλλασσόμενου μήκους στην ουδέτερή του κατάσταση και τη συνακόλουθη ηλεκτροφιλικότητα. Πολλά από τα παράγωγα των φουλερενίων διατηρούν τις τυπικές ιδιότητες του αρχικού φουλερενίου, όπως η εναλλαγή του μήκους δεσμού και η ηλεκτροφιλικότητα. Επίσης, για τα παράγωγα ισχύει ότι η χαρακτηριστική σφαιρική δομή του φουλερενικού κλωβού και οι στερεοηλεκτρονικές ιδιότητες που αναλύθηκαν πιο πάνω είναι αυτά που καθορίζουν τη δραστικότητα.

Αναφορικά με τη ευκολία αναγωγής του, το C₆₀ εμφανίζει ένα ιδιαίτερα χαμηλό δυναμικό αναγωγής που επιτρέπει το σχηματισμό μέχρι και του εξα-ανιόντος και βρίσκεται σε συμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις σχετικά με την ύπαρξη ενός πολύ χαμηλού τριπλά εκφυλισμένου LUMO στο C₆₀. Αντίθετα η οξείδωση του είναι σχετικά δύσκολη.

2.2.3 Γενικές Αρχές της Χημείας των Φουλερενίων

Με βάση τα παραπάνω και σε συνδυασμό με πειραματικά αποτελέσματα που έχουν αναφερθεί μπορούν να σκιαγραφηθούν κάποιες γενικές αρχές αναφορικά με τη χημεία του C₆₀:

1. Το C₆₀ συμπεριφέρεται σαν ένα πτωχό ηλεκτρονικά πολύ-αλκένιο, με εντοπισμένους διπλούς δεσμούς, και όχι σαν αρωματικός υδρογονάνθρακας. Στις χαρακτηριστικές του αντιδράσεις περιλαμβάνονται κυκλοπροσθήκες καθώς και προσθήκες νουκλεόφιλων, ελεύθερων ριζών και καρβενίων κατά μήκος των δεσμών που βρίσκονται ανάμεσα σε δύο εξαμελείς δακτυλίους (6,6 δεσμοί). Πραγματοποιούνται επίσης υδρογονώσεις,, αλογονώσεις, αντιδράσεις υδροβορίωσης, υδρογονομετάλλωσης, και αντιδράσεις σχηματισμού η²-μεταλλικών συμπλόκων ^{80,81}.
2. Η σημαντικότερη κινητήρια δύναμη για την προσθήκη στα φουλερένια είναι η εκτόνωση της τάσης που δημιουργείται λόγω του πυραμιδισμού των ατόμων άνθρακα, η οποία οδηγεί σε αλλαγή του υβριδισμού των ανθράκων της επιφάνειας που αντιδρούν από sp² σε sp³, κάτι που ανιχνεύεται άμεσα από τη φασματοσκοπία ¹³C NMR. Οι δομές των μονοϋποκατεστημένων παραγώγων του C₆₀ υποδεικνύουν ότι κατά την υποκατάσταση λαμβάνει χώρα μείωση των τάσεων, πράγμα που έχει ισχυρή επίδραση στις περαιτέρω αντιδράσεις προσθήκης.⁸² Καθώς οι αντιδράσεις προσθήκης των φουλερενίων είναι κατά κανόνα εξώθερμες και εξωεργικές, λόγω της μείωσης των τάσεων, είναι συχνά δύσκολο να σταματήσουν στο επίπεδο της προσθήκης σε ένα σημείο. Αντιθέτως παράγονται πολύ-υποκατεστημένα προϊόντα με ενδιαφέρουσες δομές και ιδιότητες. Σε μεγάλο βαθμό υποκατάστασης οι εξαμελείς δακτύλιοι που δεν έχουν αντιδράσει μετατρέπονται σε αρωματικούς δακτυλίους και σταματά η υποκατάσταση. Η σημασία της ελάττωσης της τάσης φαίνεται επίσης και από το γεγονός ότι στα ανώτερα φουλερένια η αντίδραση στις καμπύλες περιοχές του μορίου ευνοείται σε σχέση με την αντίδραση στις πιο επίπεδες περιοχές όπου η δομή μοιάζει με του γραφίτη ακριβώς λόγω της ελάττωσης της τάσης.
3. Λόγω του s χαρακτήρα των π-τροχιακών που προκαλείται λόγω του πυραμιδισμού και τη συνακόλουθη άπωση ανάμεσα στα ζεύγη ηλεκτρονίων σθένους (επανυβριδισμός), το C₆₀ είναι σχετικά ηλεκτραρνητικό μόριο, με εύκολη πρόσβαση σε αντιδράσεις αναγωγής και νουκλεόφιλης προσθήκης.⁸⁷
4. Η τοποεκλεκτικότητα των αντιδράσεων προσθήκης κατευθύνεται από την αποφυγή σχηματισμού [5,6]-διπλών δεσμών καθώς κάτι τέτοιο συνοδεύεται από ενεργειακό κόστος 8.5 kcal/mol. Έτσι η 1,2-προσθήκη δίνει [6,6]-παράγωγα κλειστού δακτυλίου, με δύο sp³ άτομα άνθρακα να βρίσκονται στο φουλερένιο, και σε μερικές περιπτώσεις [6,5]-παράγωγα γνωστά ως φουλεροειδή (fulleroids) (ανάλογα των

γεφυρωμένων αννουλενίων, όπου όλα τα άτομα του φουλερενίου διαθέτουν ακόμη sp^2 -υβριδισμό.

Σχήμα 2.4: Παράδειγμα ανοικτού [6,5]-παράγωγο (φουλεροειδούς)

Στις περιπτώσεις αυτές η δομή του παραγώγου παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτή του C_{60} .⁸⁷ Οι δομές χαμηλότερης ενέργειας περιέχουν μόνο [6,6]-διπλούς δεσμούς. 1,4-προσθήκες (εισαγωγή ενός [5,6]-διπλού δεσμού) και 1,6-προσθήκες στις θέσεις 1 και 16 (εισαγωγή δύο [5,6]-διπλών δεσμών) λαμβάνουν χώρα μόνο με στερεοχημικά απαιτητικούς υποκαταστάτες. Γενικά, τα [6,5]-ανοικτά παράγωγα είναι από θερμοδυναμικής πλευράς πιο σταθερά από τις αντίστοιχα [6,5]-κλειστές δομές (οι οποίες περιέχουν αναγκαστικά [5,6]-διπλούς δεσμούς) αλλά λιγότερο σταθερά από τα αντίστοιχα [6,6]-κλειστά παράγωγα.⁸³ Κάτω από την επίδραση φωτός ή θέρμανσης είναι δυνατό σε κάποιες περιπτώσεις να συμβεί ισομερείωση από τις [6,5]-κλειστές δομές σε [6,6]-κλειστές δομές.^{84,85}

5. Η συμπλοκοποίηση με μέταλλα μετάπτωσης είναι η^2 -τύπου αλλά όχι η^5 -τύπου ή η^6 -τύπου.⁸⁷
6. Λόγω του πυραμιδισμού των ατόμων άνθρακα και του άκαμπτου σκελετού του C_{60} , η εξωτερική κυρτή επιφάνεια του μορίου είναι πολύ δραστική ως προς τις αντιδράσεις προσθήκης και συγχρόνως η εσωτερική κοίλη επιφάνεια είναι αδρανής (χημικός κλωβός Faraday). Το γεγονός αυτό επιτρέπει την εισαγωγή στον αδρανή κλωβό ιδιαιτέρως δραστικών ειδών και την παρατήρηση και τη ρύθμιση των κυματοσυναρτήσεών τους. Αυτή η έκδηλη εξάρτηση της δραστικότητας από το σχήμα, η οποία φάνηκε για πρώτη φορά στην περίπτωση του C_{60} διαπιστώθηκε πως αποτελεί γενική αρχή των τοπικών προτιμήσεων της δραστικότητας.⁸⁷
7. Δις-υποκατάσταση στο C_{60} , ακόμη κι όταν συμβαίνει σε [6,6]-διπλούς δεσμούς μόνο, είναι μια περίπλοκη υπόθεση καθώς υπάρχουν 8 πιθανές θέσεις υποκατάστασης. Η εκλεκτικότητα της δεύτερης αντίδρασης υποκατάστασης καθορίζεται από τις διαφορές στην τάξη του δεσμού και τους συντελεστές LUMO κάθε θέσης.

2.3 Τροποποίηση των φουλερενίων με οργανικά τμήματα

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται συνοπτικά κάποιες από τις κυριότερες μεθόδους παραγοντοποίησης των φουλερενίων με μεθόδους οργανικής σύνθεσης. Οι κυκλοπροσθήκες μαζί με τις νουκλεόφιλε προσθήκες αποτελούν τις πιο αποτελεσματικές και κυρίως χρησιμοποιούμενες μεθόδους χημικής τροποποίησης των φουλερενίων δίνοντας τη δυνατότητα να συντεθεί μια πληθώρα από λειτουργικά παράγωγα των φουλερενίων. Το ενδιαφέρον στο κεφάλαιο αυτό εστιάζεται κυρίως στην αντίδραση κυκλοπροπανίωσης, συχνά αναφερόμενης ως αντίδρασης Bingel (ή Bingel-Hirsch), και τις τροποποιήσεις της, καθώς η μέθοδος αυτή αποτέλεσε την οδό μετασχηματισμού του C_{60} στο παράγωγο που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των καταλυτικών υλικών της παρούσας διατριβής. Περισσότερα σχετικά με τις κυκλοπροσθήκες γενικά αλλά και με την γενικότερη χημεία των φουλερενίων περιγράφονται στην πρώτη εκτενή μονογραφία σχετικά με την οργανική χημεία των φουλερενίων από τον Hirsch⁶⁶ και την αναθεωρημένη έκδοση από τους Hirsch και Brettreich⁵³⁵, καθώς επίσης και στα συγγράμματα των Wilson *et al.*¹⁴⁵, των Mateo-Alonso *et al.*⁸⁶, Hirsch⁸⁷ και των Tagmatarchis και Prato⁸⁸.

2.3.1 Κυκλοπροσθήκες⁸⁷

Οι κυκλοπροσθήκες στα φουλερένια λαμβάνουν χώρα αποκλειστικά στους [6,6]-διπλούς δεσμούς και το C_{60} δρα είτε ως διένιο είτε ως διενόφιλο. Αυτού του είδους οι χημικές τροποποιήσεις των φουλερενίων έχουν συμβάλλει σημαντικά στη γνώση της χημείας των φουλερενίων καθώς μέσω της κυκλοπροσθήκης έχει παρασκευαστεί πλήθος μονο- και πολύ-υποκατεστημένων παραγώγων καθιστώντας τις αντιδράσεις αυτές ένα ισχυρό εργαλείο για την παραγοντοποίηση των φουλερενίων καθώς σχεδόν κάθε χαρακτηριστική ομάδα μπορεί να συνδεθεί ομοιοπολικά στο φουλερένιο μέσω κυκλοπροσθήκης της κατάλληλης πρόδρομης ένωσης. Τα προϊόντα κυκλοπροσθήκης έχουν μεγάλη σταθερότητα, κάτι που είναι απαραίτητο προκειμένου τα προϊόντα κυκλοπροσθήκης να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω χημική τροποποίηση της προστιθέμενης πλευρικής αλυσίδας, κάτι που ενδιαφέρει ιδιαίτερα εφαρμογές που σχετίζονται με τη σύνθεση υλικών. Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης είναι οι [4+2] κυκλοπροσθήκες, που προσομοιάζουν με τις αντιδράσεις Diels-Alder και Hetero-Diels-Alder, όπου το C_{60} δρα ως διενόφιλο, οι [3+2] κυκλοπροσθήκες με 1,3-δίπολα, οι θερμικές ή φωτοχημικές [2+2] κυκλοπροσθήκες, οι [2+1] κυκλοπροσθήκες και άλλες περιπτώσεις, όπως οι [8+2] κυκλοπροσθήκες. Οι γενικές περιπτώσεις κυκλοπροσθηκών συνοψίζονται στο Σχήμα 2.5.

Σχήμα 2.5: Αντιδράσεις Κυκλοπροσθήκης σε C_{60} .⁸⁷

2.3.2 Υδρογόνωση

Τα υδρογονωμένα φουλερένια είναι ενώσεις που φέρουν έναν ή περισσότερους διπλούς δεσμούς που έχουν υποστεί υδρογόνωση. Οι υδρογονώσεις ήταν από τις πρώτες αντιδράσεις που επιχειρήθηκαν. Η αρχική πρόκληση ήταν ο σχηματισμός πλήρως υδρογονωμένων προϊόντων κάτι που αποδείχτηκε μέχρι σήμερα αδύνατο λόγω της αστάθειας των πολυυδρογονωμένων φουλερενίων. Εντούτοις έχει πραγματοποιηθεί με επιτυχία ο σχηματισμός υδρογονωμένων φουλερενίων κατώτερου βαθμού υδρογόνωσης, όπως τα $C_{60}H_2$, $C_{60}H_4$, $C_{60}H_6$, αλλά και των $C_{60}H_{18}$ και $C_{60}H_{36}$. Ανώτερα φουλερένια έχουν συντεθεί μέχρι της προσθήκης 44 ατόμων υδρογόνου ή και παραπάνω. Στις περιπτώσεις όμως αυτές λαμβάνει χώρα διάσπαση του φουλερενικού κλωβού και το μόριο χάνει τη δομική του ακεραιότητα. Η αιτία για την αστάθεια των πολυυδρογονωμένων φουλερενίων έχει απαντηθεί μερικώς μέσω θεωρητικών υπολογισμών και ο λόγος φαίνεται πως είναι η αυξημένη τάση που εισάγεται σε βαθμό ανάλογο με την προσθήκη των υδρογόνων στο μόριο του C_{60} . Τα υδρογονωμένα φουλερένια έχουν προταθεί για εφαρμογές όπως η αποθήκευση υδρογόνου, καθώς το αρκετά σταθερό $C_{60}H_{36}$ έχει χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου της τάξης του 4.8%. Η αντίδραση υδρογόνωσης είναι πλήρως αντιστρεπτή χρησιμοποιώντας 2,3-διχλωρο-5,6-δικυανοβενζοκινόνη (DDQ) κάτω από συνθήκες βρασμού υπό επαναρροή σε τολουόλιο.⁸⁹ Επίσης έχουν προταθεί ως πρόσθετα σε κελιά ιόντων λιθίου, όπου έχει παρατηρηθεί αύξηση του χρόνου ζωής τους σημαντικά με την προσθήκη μικρού ποσοστού υδροφουλερενίων.⁵³⁵

2.3.3 Αλογόνωση¹⁴⁵

Η αλογόνωση των φουλερενίων είναι αντίδραση ριζών, η οποία μπορεί να γίνει με τα αλογόνα φθόριο, χλώριο και βρώμιο αλλά όχι με το ιώδιο. Η αδυναμία ιωδίωσης μπορεί να αποδοθεί στο συνδυασμό του ασθενούς δεσμού ανάμεσα σε άνθρακα και ιώδιο και στην ανάγκη για τους ογκώδεις

υποκαταστάτες να είναι απομακρυσμένοι. Σε διαφορετική περίπτωση θα ήταν αναγκαία η μεταφορά ενός διπλού δεσμού σε πενταγωνικό δακτύλιο, κάτι που όπως αναφέρθηκε δεν ευνοείται. Τα αλογονωμένα φουλερένια αποβάλλουν το αλογόνο με θέρμανση στους 150°C περίπου. Η κατάταξη ανάλογα με τη σταθερότητα είναι φθορο- >χλωρο- >βρωμο- φουλερένια. Στην περίπτωση των τελευταίων η διάσπαση είναι πιο γρήγορη, όσο πιο ολίγα άτομα βρωμίου είναι παρόντα. Η διαλυτότητα παρουσιάζει ανάλογη σειρά με τα φθόροφουλερένια να είναι τα περισσότερο διαλυτά και τα βρωμοφουλερένια να είναι αρκετά δυσδιάλυτα σε βαθμό που να δυσχεραίνεται σημαντικά η σύνθεσή τους. Τα αλογονοφουλερένια είναι πολύ πιο δραστικά από τα αντίστοιχα αλογονοαλκάνια και είναι ευαίσθητα σε νουκλεόφιλες υποκαταστάσεις από την υγρασία της ατμόσφαιρας, ειδικά παρουσία και κάποιου άλλου διαλύτη.

2.3.4 Σχηματισμός Συμπλόκων των Μετάλλων Μετάπτωσης

Η έλλειψη ηλεκτρονίων από τα φουλερένια, εκτός από τις θεωρητικές προβλέψεις, τις ηλεκτροχημικές δοκιμές και τις αντιδράσεις με νουκλεόφιλα, αποδείχτηκε και από το σχηματισμό συμπλόκων με τα μέταλλα μετάπτωσης. Η συμπεριφορά του C_{60} έναντι μετάλλων μετάπτωσης προσομοιάζει με αυτή των ηλεκτρονιακά πτωχών ολεφινών: τα μέταλλα μετάπτωσης συνδέονται με τα φουλερένια με δεσμούς η^2 -τύπου σε έναν ή περισσότερους π -δεσμούς του συστήματος του φουλερενίου, ή συνδέονται με αυτά μέσω αντιδράσεων υδρογονομετάλλωσης (hydrometallation).

2.3.5 Οξείδωση και Αντιδράσεις με Ηλεκτρόφιλα^{87,535}

Αν και η αναγωγή των φουλερενίων είναι πολύ πιο εύκολη από την οξείδωση εντούτοις έχουν αναφερθεί αρκετές περιπτώσεις οξειδωτικής παραγοντοποίησης των φουλερενίων καθώς και ηλεκτρόφιλες προσθήκες στο C_{60} .⁵³⁵ Οξυγονωμένα φουλερένια $C_{60}O_n$ έχουν βρεθεί στο μίγμα φουλερενίων που δημιουργείται κατά την εξάερση του γραφίτη.^{90,91} Ο σχηματισμός αυτός οφείλεται στο μικρό ποσό μοριακού οξυγόνου που είναι παρόν στον αντιδραστήρα. Μίγματα $C_{60}O_n$ (με $n \leq 5$) μπορούν επίσης να παραχθούν μέσω ηλεκτροχημικής οξείδωσης του C_{60} ⁹² ή μέσω φωτόλυσης του ανεπεξέργαστου εκχυλίσματος του φουλερενίου.⁹¹ Πιο δραστικές συνθήκες, όπως ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία σε εξάνιο ή θέρμανση παρουσία οξυγόνου,^{90,91,92} οδηγούν σε εκτεταμένη οξυγόνωση και τελικά θραυσμάτωση του C_{60} .^{93,94} Ελεγχόμενες οξυγονώσεις και οσμυλιώσεις οδηγούν σε καλώς καθορισμένα προϊόντα. Σύμπλοκα του ιριδίου με οξυγονωμένο C_{60} καθώς και μονο- και πολυυποκατεστημένα προϊόντα οσμυλιωμένων C_{60} έχουν παρασκευαστεί και χαρακτηριστεί μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων-Χ και φασματοσκοπίας NMR. Επίσης, έχει παρατηρηθεί πρόοδος και στη διερεύνηση και μελέτη των πλήρως ανθρακικών κατιόντων C_{60}^{n+} . Πρόσφατα, απομονώθηκε ένα αρκετά σταθερό άλας του C_{60}^+ και προσδιορίστηκαν τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά των κατιόντων C_{60}^{2+} και C_{60}^{3+} . Η σύνθεση του άλατος του C_{60}^+ ξεκαθάρισε την αβεβαιότητα και έδειξε ότι αυτό που πραγματικά σχηματιζόταν ήταν το κατιόν

και όχι κάποιο προϊόν διάσπασης του C_{60} . Αντιδράσεις νίτρωσης και οξειδωτικής σουλφούρωσης παράγουν πολυυποκατεστημένα προϊόντα που χρησιμοποιούνται ως αρχικές πρώτες ύλες για την παρασκευή υλικών συνθετικού ενδιαφέροντος: υδρόλυση αυτών των χημικών ειδών με νερό παρέχει πολικές, υδατοδιαλυτές φουλερενόλες (πολύ-υδροξυλιωμένα φουλερένια), ενώ η αμινόλυση οδηγεί σε πολυαμινο-προϊόντα που χρησιμοποιούνται ως συνδετικές μονάδες σε πολυμερή ή ως πυρήνες δενδριμερών. Η αλληλεπίδραση των φουλερενίων με οξέα Lewis έχει χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό του C_{60} από το C_{70} καθώς και για τη διεξαγωγή προσθήκης φουλερενίων σε αρωματικά και την προσθήκη αλογονωμένων υδρογονανθράκων στο C_{60} .

Το ενδιαφέρον που έχει αυτή η κατηγορία αντιδράσεων των φουλερενίων για την παρούσα διατριβή έγκειται στη φύση της καταλυτικής αντίδρασης που μελετήθηκε, η οποία ήταν οξείδωση ολεφινών από το O_2 . Η σταθερότητα των φουλερενίων στην οξείδωση καθορίζει και το χρόνο ζωής του καταλύτη. Παράλληλα το ενδιαφέρον προκύπτει και από την ανάγκη να διαπιστωθεί κατά πόσο τα υλικά που συντέθηκαν είναι ανθεκτικά ως προς την οξείδωση παρουσία αέρα τόσο κατά την ακτινοβόληση του συστήματος με ορατή ακτινοβολία όσο και στην αύξηση θερμοκρασίας της αντίδρασης.

2.3.5.1 Προσθήκη Οξυγόνου στο C_{60} .

Έχουν αναφερθεί πολλοί τρόποι για το σχηματισμό πολυοξυγονωμένων παραγώγων του C_{60} . Μίγματα $C_{60}O_n$ έχουν παραχθεί με ηλεκτροχημική οξείδωση⁹⁵, φωτοοξείδωση^{96,539,97} και οζονίωση^{98,99}. Παράγονται επίσης ως παραπροϊόντα κατά τη σύνθεση των φουλερενίων⁹⁶. Η προσθήκη O_2 στο μόριο του C_{60} έχει αναφερθεί για κλειστές και ανοικτές δομές του φουλερενικού κλωβού. Από τις πρώτες αντιδράσεις που μελετήθηκαν ήταν η εποξείδωση του C_{60} .

2.3.5.1.1 $C_{60}O$

Το [6,6]-κλειστό μονοεποξείδιο $C_{60}(O)$ ήταν ένα από τα πρώτα παράγωγα του φουλερενίου που μελετήθηκαν. Αρχικά οι Wood et al.⁹¹ προσπαθώντας να ερμηνεύσουν τις κορυφές στα φάσματα μάζας του μίγματος C_{60} / C_{70} που παραγόταν με εκκένωση τόξου (arc-welding), παρατήρησαν την εμφάνιση μεταξύ άλλων και κορυφών που αντιστοιχούσαν στο σχηματισμό $C_{60}O$ και $C_{70}O$. Κατά την ακτινοβόληση με λάμπα υδραργύρου διαλυμάτων soot αυξανόταν η ένταση της κορφής που αποδιδόταν στο $C_{60}O$. Περαιτέρω ακτινοβόληση οδήγησε σε προϊόντα του τύπου $C_{60}O_n$, όπου $n=2-5$.

Το 1992 οι Creegan et al.⁵³⁹ αναφέρουν για πρώτη φορά το σχηματισμό του εποξειδίου $C_{60}O$ μέσω **φωτοοξείδωσης** που επιτεύχθηκε κάτω από ακτινοβόληση βενζολικού διαλύματος του C_{60} για 18 ώρες παρουσία O_2 σε θερμοκρασία δωματίου, σε απόδοση που έφτασε έως 16%. Ο φωτοχημικός σχηματισμός του $C_{60}O$ από το C_{60} πιθανότατα προχωρά μέσω αντίδρασης του οξυγόνου απλής κατάστασης με την κατώτατη τριπλή κατάσταση του C_{60} .¹⁰⁰

Υψηλότερες αποδόσεις σε μονο-οξυγονωμένο παράγωγο καθώς και παράλληλος σχηματισμός ανώτερων οξειδίων επιτυγχάνεται με την αντίδραση

οξειδωσης με *m*-υπεροξυχλωροβενζοϊκό οξύ (MCPBA). Τα κύρια προϊόντα είναι το οξειδία με πλήθος ανθράκων $n=1-3$.^{101,102,111,114}

Σχηματισμός του εποξειδίου $C_{60}O$ πραγματοποιήθηκε και κατά την **αντίδραση του C_{60} με διμεθυλοδιοξिरάνιο**, το οποίο έδωσε παράλληλα και το 1,3-διοξολανικό παράγωγο. Κατόπιν θέρμανσης στους 110 °C διαλυμάτων του $C_{60}O$ σε τολουόλιο για 24 ώρες παρατηρήθηκε διάσπαση του εποξειδίου σε C_{60} . Αντίθετα ανάλογα πειράματα με το 1,3-διοξολανικό παράγωγο έδειξαν ότι παρέμεινε αμετάβλητο υπό τις ίδιες συνθήκες. Αναφορικά με τη σταθερότητα του έναντι της ουδέτερης αλουμίνας, η οποία χρησιμοποιείται για το χρωματογραφικό διαχωρισμό των φουλερενίων διαπιστώθηκε στην ίδια μελέτη ότι το $C_{60}O$ μετατρέπεται σε C_{60} σε ποσοστό άνω του 90% κατά τη διέλευσή του από τη στήλη¹⁰³. Η παρουσία οξυγονωμένων C_{60} αναφέρεται και κατά την παρασκευή φουλερενίων μεγαλύτερου μεγέθους¹⁰⁴.

Μελετώντας την εμφάνιση οξυγονωμένων παραγώγων των φουλερενίων οι Thorp et al.⁹⁵ διαπίστωσαν το σχηματισμό $C_{60}O$ με την εφαρμογή **ηλεκτροχημικών μεθόδων**. Η ηλεκτρολυτική αναγωγή του C_{60} οδήγησε στο σχηματισμό $C_{60}O$, $C_{60}O_2$, $C_{60}O_3$, $C_{60}O_4$ με έναν μηχανισμό εποξειδωσης αρχικά της ηλεκτροχημικά ανηγμένης θέσης διπλού δεσμού στο μόριο του C_{60} και κατόπιν διαδοχικής εποξειδωσης γειτονικών διπλών δεσμών. Η περιοχή γύρω από το δεσμό που γίνεται η πρώτη εποξειδωση αφενός καθίσταται πιο ηλεκτρόφιλη λόγω της παρουσίας του εποξειδικού δεσμού αφετέρου επιφέρει διατάραξη του μορίου ενεργοποιώντας κατ' αυτόν τον τρόπο του γειτονικούς διπλούς δεσμούς ως προς την εποξειδωση. Διαπίστωσαν επίσης ότι παρατεταμένη αναγωγή παρουσία H_2O και O_2 προκαλεί καταρχάς θραυσμάτωση του C_{60} και κατόπιν σχηματισμό οξυγονωμένων ειδών του προϊόντος της θραυσμάτωσης (π.χ. $C_{50}H_{10}O$).

Ένα διαφορετικό πιθανό ισομερές του $C_{60}O$ είναι το ανοικτού δακτυλίου 1,6-γεφυρωμένο παράγωγο. Μάλιστα, θεωρητικοί υπολογισμοί προβλέπουν ότι το παράγωγο αυτό είναι μεγαλύτερης σταθερότητας, αν και ο σχηματισμός του δεν είχε παρατηρηθεί φωτοχημικά είτε με οξείδωση από υπεροξείδια ή διοξिरάνιο ή οζονόλυση. Το 2001 οι Weisman et al. συνέθεσαν και χαρακτήρισαν το **[5,6]-ισομερές ανοικτού οξειδοαννουλενίου** του $C_{60}(O)$ [οξα-ομο[60]φουλερένιο]¹⁰⁵. Το ισομερές αυτό αποτελεί προϊόν προσθήκης οξυγόνου στο C_{60} διαθέτοντας αιθερική δομή ($-C-O-C-$) σε αντίθεση με την εποξειδική ανοικτού τύπου δομή που αναφέρθηκε πιο πάνω. Για τη σύνθεσή του παρασκευάστηκε αρχικά το $C_{60}O_3$ με οζονίωση.⁹⁸ Στη συνέχεια ακτινοβολήση κάτω από λάμπα φθορισμού έδωσε σχεδόν ποσοτικά το ισομερές [5,6]- $C_{60}O$. Μελέτη των δύο ισομερών $C_{60}O$, εποξειδίου και ανοικτού τύπου, έδειξε διακριτά χαρακτηριστικά ανάμεσα στα δύο μόρια τόσο ως προς το φάσμα απορρόφησης όσο και τις φωτοφυσικές ιδιότητες. Οι διαφορές αναφορικά με τα φάσματα απορρόφησης φαίνονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Διαφορές ανάμεσα στα $\lambda_{\max}$ απορρόφησης των C_{60} , $C_{60}O$ (εποξειδίου) και $C_{60}O$ (αννουλενίου)

	$\lambda_{\max 1}$	$\lambda_{\max 2}$	$\lambda_{\max 3}$	$\lambda_{\max 4}$	$\lambda_{\max 5}$	$\lambda_{\max 6}$	$\lambda_{\max 7}$	$\lambda_{\max 8}$	$\lambda_{\max 9}$
C_{60}	213	257	329	404	500	540	570	600	625
	212	256	328	–	424 ¹⁰⁷	435	494		680
$C_{60}O$ (εποξειδίο)					(sharp)	(broad)	(broad)		(weak–broad)
[5,6]– $C_{60}O$ (αννουλενίο)			336	–	–	447	535		680
						(broad)	(broad)		(weak–broad)
[5,6]– $C_{60}CH_2$			340						
[6,6]– $C_{60}CH_2$	219	259	325		432				

Τα φάσματα των οξυγονωμένων παραγώγων του C_{60} αντιπαραβάλλονται με αυτά του C_{60} και του [5,6]– $C_{60}CH_2$ ¹⁰⁶, ενός ανοικτού παραγώγου του C_{60} . Εκτός από μία ζώνη απορρόφησης στα 680 nm το φάσμα του [5,6]– $C_{60}O$ μοιάζει μάλλον με το φάσμα απορρόφησης του C_{60} διευρυμένο. Η ομοιότητα αυτή είναι σύμφωνη με την [5,6]–παραγοντοποίηση, η οποία διατηρεί 60 ηλεκτρόνια σε π -σύστημα. Συγκριτικά με το εποξείδιο, στο [5,6]– $C_{60}O$ παρουσιάζονται μετατοπίσεις των κορυφών απορρόφησης προς το ερυθρό. Επίσης, απουσιάζει η χαρακτηριστική οξεία απορρόφηση των [6,6]–κλειστών C_{60} –παραγώγων σε $\lambda=424\text{nm}$ ¹⁰⁷.

Στον Πίνακα 2.2 φαίνονται οι κορυφές που εμφανίζονται στο ^{13}C NMR φάσμα των δύο ισομερών $C_{60}O$ ^{104,105}. Η κορυφή σε $\delta=90.18$ ppm στο φάσμα του $C_{60}O$ οφείλεται στους sp^3 άνθρακες του εποξειδικού δακτυλίου επιβεβαιώνει την κλειστή 1,2–εποξειδική δομή του μορίου.

Πίνακας 2.2: Διαφορές ανάμεσα στα ^{13}C NMR φάσματα των C_{60} , $C_{60}O$ (εποξειδίου) $C_{60}O$ (αννουλενίου) και $C_{60}CH_2$ (αννουλενίου)

	δ_1	δ_2	δ_3	Συμμετρία
C_{60}		143		C_{2v}
$C_{60}O$ (εποξειδίο)	90.18	140–146		C_{2v}
[5,6]– $C_{60}O$ (αννουλενίο)		133.3–145.4	152.0	C_s
[5,6]– $C_{60}CH_2$ (αννουλενίο) ¹⁰⁶	38.85	135.15–149.25		

Περαιτέρω αποδείξεις σχετικά με την εποξειδική δομή παρασχέθηκαν από τον προσδιορισμό με ακτίνες–X ενός συμπλόκου $(\eta^2-C_{60}O)-Ir$ και του αντιστοιχού $(\eta^2-C_{60}O_2)$ συμπλόκου, ^{101,102,111} όπου η εποξειδική σύνδεση είναι πρόδηλη.

Συνοπτικά η πορεία σχηματισμού και διάσπασης των ισομερών $C_{60}O$ όπως αναφέρεται από τους Weisman et al. έχει ως εξής. Μέσω της μεθόδου οζονίωσης στο σκοτάδι παρασκευάζεται το [6,6]–κλειστό οζονίδιο $C_{60}O_3$. Κατόπιν μέσω θερμόλυσης απουσία φωτός το $C_{60}O_3$ μετατρέπεται σε [6,6]–κλειστό εποξείδιο και μόνο ενώ μέσω φωτόλυσης μετατρέπεται σε [5,6]–κλειστό οξειδοαννουλενίο. Κατά τη διάσπασή του τελευταίου παράγονται το $C_{60}O$ εποξείδιο καθώς και διμερή, τριμερή φουλερενικά είδη. Το [5,6]– $C_{60}O$ είναι αρκετά σταθερό ώστε να

μπορεί να παραμείνει σε αραιά διαλύματα σε θερμοκρασία δωματίου για μερικές ημέρες.

Η οζονίωση, όπως φάνηκε στην εργασία των Chibante και Heymann¹⁰⁸, είναι η κύρια διεργασία της βαθμιαίας διάσπασης του C_{60} σε διαλύματα. Γίνεται γρήγορα και σε ρυθμό μεγαλύτερο από την καταστροφή του C_{60} που προκαλεί το O_2 κατά 5 τάξεις μεγέθους. Το κρυσταλλικό C_{60} καταστρέφεται επίσης από το O_3 , σε πολύ πιο αργό ρυθμό χωρίς τελικά να σχηματίζει οξειδία $C_{60}O_n$. Με αφορμή αυτές τις παρατηρήσεις οι Heymann et al.⁹⁸ προχώρησαν σε ενδελεχή μελέτη του μηχανισμού δράσης του O_3 στο C_{60} σε διαλύματα και στη στερεά φάση. Διαπιστώθηκε ο σχηματισμός του οζονιδίου $C_{60}O_3$, το οποίο διασπάται θερμικά προς το εποξειδίο $C_{60}O$ με μηχανισμό διάσπασης πρώτης τάξης (first-order decay). Το οζονίδιο που σχηματίζεται έχει τη δομή μιας 1,2,3-τριοξολάνης ή πρωτογενούς οζονιδίου (primary ozonide) (Σχήμα 2.6).

Σχήμα 2.6

Τα πρωτογενή οζονίδια σχηματίζονται μέσω 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης του O_3 στο διπλό δεσμό. Μετά το σχηματισμό τους, γίνεται πλήρης διάσπαση του δεσμού C-C μέσω σχηματισμού ενός ενδιάμεσου καρβονυλικού οξειδίου προς σχηματισμό 1,2,4-τριοξολάνης, δομές που ονομάζονται οζονίδια. Εντούτοις, στη συγκεκριμένη περίπτωση κάτι τέτοιο θα απαιτούσε ένα ή δύο άτομα οξυγόνου να εισέλθουν στον κλωβό του C_{60} . Αντί αυτού λαμβάνει χώρα μερική διάσπαση του οζονιδίου προς $C_{60}O$ και μοριακό οξυγόνο. Στις περιπτώσεις που μελετήθηκαν φαίνεται πως σημαντικό ρόλο παίζει και η επίδραση του διαλύτη καθώς η διάσπαση του οζονιδίου γίνεται πολύ ταχύτερα στο τολουόλιο από ότι στο εξάνιο κάτι που σε παρόμοιες περιπτώσεις έχει ερμηνευτεί ότι συμβαίνει λόγω σχηματισμού ασθενών συμπλόκων θεμελιώδους κατάστασης του φουλερενίου με τα αρωματικά μόρια του διαλύτη μέσω π - π αλληλεπιδράσεων^{109, 110}.

2.3.5.1.2 $C_{60}O_2$

Υπάρχουν 8 πιθανά ισομερή του $C_{60}O_2$ για την περίπτωση όπου δύο εποξειδικά οξυγόνα προστίθενται στο C_{60} σε θέσεις 6:6 και χωρίς διάνοιξη του κλωβού. Με ανάλυση ακτίνων-Χ προσδιορίστηκε επίσης ένα ισομερές του διεποξειδίου $C_{60}(O)_2$ ¹¹¹. Ως οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιήθηκε το *m*-υπεροξυχλωροβενζοϊκό οξύ. Τα κρυσταλλογραφικά αποτελέσματα σε συνδυασμό με φασματοσκοπία ^{13}C NMR έδειξαν ότι το ισομερές που απομονώθηκε ήταν C_5 -συμμετρίας και από τα τρία πιθανά ισομερή αυτής της συμμετρίας ήταν το εικονιζόμενο στο Σχήμα 5.5 ενώ ανάλογα αποτελέσματα ελήφθησαν με τη χρήση διοξιρανίων ως οξειδωτικών¹¹².

Σχήμα 2.7

Η μέθοδος αυτή επέτρεψε τον σχηματισμό και απομόνωση και άλλων προϊόντων προσθήκης οξυγόνου στο C_{60} όπως άλλων τοποϊσομερών των διεποξειδίων καθώς και τριεποξειδίων. Το $C_{60}O_2$ είναι ασταθές στην επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό είναι και ο λόγος για το μη σχηματισμό ανώτερων οξυγονωμένων προϊόντων κατά την παρασκευή $C_{60}O$ με τη φωτοχημική μέθοδο.⁹⁹

2.3.5.1.3 $C_{60}O_3$

Στην περίπτωση του $C_{60}O_3$ υπάρχουν 43 πιθανά εποξειδικά ισομερή. Αναφορικά με το τριεποξείδιο $C_{60}(O)_3$ έχουν αναγνωριστεί τρία ισομερή του, C_s , C_2 και C_{3v} -συμμετρίας^{112,113,114}. Οι Fusco et al.¹¹² μελέτησαν τη δυνατότητα οξείδωσης του C_{60} χρησιμοποιώντας διοξिरάνια, καθώς είναι γνωστό ότι αποτελούν εκλεκτικούς παράγοντες οξείδωσης πλήθους οργανικών ενώσεων κάτω από ήπιες συνθήκες¹¹⁵, και το μίγμα προϊόντων που προέκυψε αποτελείτο από οξείδια του C_{60} διαφόρων βαθμών προσθήκης O_2 .

Τα τριεποξείδια που ανιχνεύθηκαν διέθεταν C_s ή C_2 -συμμετρία. Και στις δύο περιπτώσεις οι τρεις εποξειδικοί δακτύλιοι βρίσκονται σε στενή γειτνίαση και εντοπίστηκαν σε συνένωση δακτυλίων σε θέσεις [6,6]. Κάτι τέτοιο δείχνει ότι κατά τη διαδοχική μεταφορά οξυγόνου από το διοξिरάνιο στο φουλερενικό κλωβό οι [6,6] διπλοί δεσμοί C-C που βρίσκονται κοντά σε εποξειδικές λειτουργικές ομάδες οξειδώνονται πιο εύκολα, όπως προβλέπεται άλλωστε με βάση θεωρητικές μελέτες^{116,117,118}. Με τη μέθοδο αυτή φάνηκε επίσης ότι δεν συμβαίνει διάσπαση του κλωβού μέχρι το σημείου του σχηματισμού τριεποξειδίων¹¹² παρά τη χρήση των υψηλής δραστηριότητας διοξिरανίων ως αντιδραστηρίων εκλεκτικής οξείδωσης. Αργότερα¹¹⁴ ταυτοποιήθηκε και η ύπαρξη του C_{3v} -ισομερούς, όπου τα τρία άτομα οξυγόνου προστίθενται στον ίδιο βενζολικό (benzenoid) δακτύλιο του C_{60} (Σχήμα 2.8).

Σχήμα 2.8

2.3.5.1.4 $C_{60}O_n$

Άλλες προσθήκες οξυγόνου στο μόριο του C_{60} με διάφορες ομάδες όπως υδροξυλομάδες και αλκοξυομάδες έχουν επίσης αναφερθεί. Συγκεκριμένα, φουλερενόλες (fullerenols) που συνήθως περιέχουν πάνω από 6 υδροξυλομάδες

συνδεδεμένες στο C_{60} παράγονται κυρίως μέσω της χρήσης μίγματος HNO_3/H_2SO_4 ¹¹⁹, nitronium tetrafluoroborate¹²⁰, και ατμίζοντος θειικού οξέος¹²¹. Τα αλκοξείδια προστίθενται στο C_{60} δίνοντας περίπλοκα πολυπαραγοντοποιημένα προϊόντα¹²². Ο διαχωρισμός και ο χαρακτηρισμός των μιγμάτων που προκύπτουν κατά την παρασκευή τους είναι δύσκολος και ο μηχανισμός της αντίδρασης παραμένει αβέβαιος σε μερικές περιπτώσεις. Επίσης η διόλη $C_{60}(OH)_2$ παρασκευάστηκε με προσθήκη RuO_4 ακολουθούμενη από όξινη υδρόλυση¹²³. Ένας αριθμός από αλκόξυ-[60]φουλερενικά παράγωγα παρασκευάστηκαν και απομονώθηκαν^{124,125}, όπως το $1,4-(MeO)_2C_{60}$ ¹²⁶ στις περισσότερες περιπτώσεις σε χαμηλές αποδόσεις και κατόπιν επίπονης διαδικασίας διαχωρισμού με τη χρήση HPLC. Ενώ ακόμη έχει αναφερθεί ο σχηματισμός μικτών υπεροξειδίων του τύπου $C_{60}(O)_m(OO^tBu)_n$ ($m = 0, n = 2, 4, 6$ ή $m = 1, n = 0, 2, 4, 6$)¹²⁷, όπως το $C_{60}(O)(OO^tBu)_4$ χρησιμοποιώντας περίσσεια *tert*-βουτυλ-υδροϋπεροξειδίου και οργανομεταλλικές ενώσεις ως καταλύτες (π.χ. $Ru(PPh_3)_3Cl_2$)¹²⁸.

Οι παρασκευές των οξυγονωμένων παραγώγων που αναφέρθηκαν πιο πάνω ήταν επί το πλείστον στοχευμένες προσπάθειες σύνθεσής τους. Ο σχηματισμός των οξυγονωμένων παραγώγων κατά την έκθεση του C_{60} στον αέρα παρουσία φωτός γίνεται αυθόρμητα.^{129,130,131} Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μια επιμόλυνση των δειγμάτων C_{60} σε κάθε περίπτωση. Η κύρια ακαθαρσία των δειγμάτων είναι το διμερές $C_{120}O$ (Σχήμα 2.9), το οποίο προέρχεται πιθανότατα από την αντίδραση του C_{60} με το δραστικό οξείδιο του C_{60} , το $C_{60}O$, μέσω $[2+2]$ -κυκλοπροσθήκης.¹²⁹

Σχήμα 2.9

2.4 Νουκλεόφιλες προσθήκες σε φουλερένια

Σε προηγούμενη παράγραφο αναφέρθηκε ότι το C_{60} είναι ένα μάλλον ηλεκτραρνητικό σύστημα. Σε συνδυασμό με τους εναλλασσόμενους εντοπισμένους διπλούς και απλούς δεσμούς το προφίλ γεωμετρικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων που σχηματίζεται οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το C_{60} έχει τη συμπεριφορά μάλλον μιας ηλεκτρονικά πτωχής συζευγμένης πολυολεφίνης, που αποτελείται από μονάδες κυκλοεξατριενίων και [5]-ραντιαλενίων, παρά μιας «υπεραρωματικής» ένωσης. Κατά συνέπεια, το C_{60} αντιδρά άμεσα με νουκλεόφιλα και ρίζες και δίνει προϊόντα προσθήκης με νουκλεφιλα που περιέχουν άνθρακα, άζωτο, φώσφορο και οξυγόνο, όπως αλκυλ-, αρυλ-, υδρογονο-, σιλυλ-, αμινο- και φωσφόρυλο- προϊόντα.⁵³⁵ Οι νουκλεόφιλες προσθήκες ανήκουν στις πρώτες αντιδράσεις της χημείας των φουλερενίων που μελετήθηκαν. Στην περίπτωση των αντιδράσεων με νουκλεόφιλα το αρχικά σχηματιζόμενο νουκλεόφιλο $Nu_nC_{60}^{n-}$ μπορεί να σταθεροποιηθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

1. Προσθήκη ηλεκτρόφιλων E^+ , όπως H^+ ή καρβοκατιόντα, παρέχοντας $C_{60}(E\text{Nu})_n$.¹³²
2. Προσθήκη ουδέτερων ηλεκτρόφιλων $E-X$, όπως αλκυλαλογονίδια, παρέχοντας $C_{60}(E\text{Nu})_n$.¹³³
3. S_Ni ή αντίδραση εσωτερικής προσθήκης, παρέχοντας μεθανοφουλερένια¹⁴³ και κυκλοεξενοφουλερένια¹³⁴ αντίστοιχα.
4. Οξείδωση (από τον αέρα) δίνοντας, για παράδειγμα, $C_{60}\text{Nu}_2$.¹³⁵

Σχήμα 2.10: Νουκλεόφιλες Αντιδράσεις και Αντιδράσεις Ριζών σε C_{60} .^{87, 136}

Τα γενικά παραδείγματα νουκλεόφιλων προσθηκών παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.10. Παρά το γεγονός ότι υπάρχει καταρχήν ένας μεγάλος αριθμός πιθανών ισομερών που σχηματίζονται κατά την προσθήκη διαφόρων μορίων στο C_{60} , ο προτιμώμενος τρόπος προσθήκης είναι η 1,2 προσθήκη (ανάμεσα σε δύο εξαμελείς δακτυλίους). Μόνο σε περιπτώσεις όπου υπάρχει συνδυασμός στεreoχημικά απαιτητικών adducts μπορούν να λάβουν χώρα προσθήκες σε θέσεις 1,4 ή 1,6 ή 1,16.⁸⁷

Η τοποχημεία αυτών των προσθηκών καθορίζεται από μια σημαντική αρχή της χημείας του C_{60} : την ελαχιστοποίηση των [5,6]-διπλών δεσμών στη δομή Kekulé ελάχιστης ενέργειας. Αν το μέγεθος των δύο εισερχομένων τμημάτων σε ένα υποκατεστημένο διϋδρο[60]φουλερένιο δεν προκαλεί στεreoχημικές παρεμποδίσεις, προκύπτουν 1,2-διϋδρο[60]φουλερένια καθώς είναι οι θερμοδυναμικώς πιο σταθερές δομές μετά από την προσθήκη των δύο τμημάτων στο [6,6]-διπλό δεσμό. Αυτό το πρότυπο προσθήκης αντιπροσωπεύει τη μόνη δομή Kekulé η οποία δεν περιλαμβάνει δεσμό που να βρίσκεται σε πενταμελή

δακτύλιο. Ακόμη, στα 1,2-διϋδρο[60]φουλερένια η εναλλαγή των μηκών δεσμού ανάμεσα στους [6,6]-δεσμούς και στους [5,6]-δεσμούς διατηρείται πλήρως ενώ σημαντικές διαφοροποιήσεις στο μήκος του δεσμού παρατηρούνται μόνο στην άμεση γειτονιά των εισερχομένων τμημάτων.¹³⁷ Το γεγονός αυτό εξυπηρετεί στην κατά προσέγγιση θεώρηση των 1,2-διϋδρο[60]φουλερενίων ως ελάχιστα διαφοροποιημένων μορίων C_{60} από στερεοχημικής άποψης. Η παρουσία ενός διπλού δεσμού σε πενταμελή δακτύλιο στο C_{60} συνοδεύεται από ενεργειακό κόστος περίπου 8.5 kcal/mol.^{138,66} Στις περιπτώσεις των 1,4-, 1,6- και 1,16-παραγώγων η δομή Kekulé ελάχιστης ενέργειας περιλαμβάνει δύο διπλούς δεσμούς σε πενταμελείς δακτυλίου στο C_{60} , όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.11.

Σχήμα 2.11: Θέσεις προσθήκης στο C_{60} .

Άλλα σχήματα προσθήκης, σε θέσεις διαφορετικές από αυτές που έχουν αναφερθεί, στα οποία οι προστιθέμενες ομάδες βρίσκονται συνδεδεμένα σε πιο απομακρυσμένες θέσεις από αυτές που περιγράφηκαν πιο πάνω απαιτούν τη μετατόπιση περισσότερων διπλών δεσμών εντός πενταμελών δακτυλίων ([5,6]-διπλών δεσμών) και δεν έχουν παρατηρηθεί έως τώρα.

2.4.1 Κυκλοπροπανίωση

Οι αντιδράσεις κυκλοπροπανίωσης συγκαταλέγονται ανάμεσα στις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες αντιδράσεις τοποεκλεκτικής παραγοντοποίησης των φουλερενίων. Η κυκλοπροπανίωση επιτυγχάνεται με τρεις κυρίως προσεγγίσεις: α) δημιουργία νουκλεόφιλων ανθράκων από α -αλογονοεστέρες και ακόλουθη προσθήκη σε φουλερένια (αντίδραση Bingel), β) θερμική προσθήκη διαζω- ενώσεων ακολουθούμενη από φωτόλυση ή θερμόλυση, και γ) προσθήκη ελεύθερων καρβενικών ειδών.

2.4.1.1 Αντίδραση Bingel (Bingel-Hirsch)

Η αντίδραση Bingel αποτελεί μια αρκετά απλή προσέγγιση στην παραγοντοποίηση των φουλερενίων. Πρόκειται για μία αντίδραση κυκλοπροπανίωσης πάνω στο φουλερενικό κλωβό, η οποία πραγματοποιείται αποκλειστικά στους διπλούς δεσμούς που βρίσκονται ανάμεσα σε δύο εξαμελείς δακτυλίου του φουλερενίου παρέχοντας, τελικά, μεθανοφουλερένια.

Η αντίδραση περιλαμβάνει δύο στάδια: αρχικά λαμβάνει χώρα νουκλεόφιλη προσθήκη-απόσπαση ανιόντων α -αλογονοεστέρων ή α -αλογονοκετονών πάνω στο φουλερένιο και στη συνέχεια υποκατάσταση του αλογόνου προς σχηματισμό του αντίστοιχου μεθανοφουλερενίου μέσω μηχανισμού ενδομοριακής νουκλεόφιλης υποκατάστασης (S_N), παρουσία κάποιας βάσης. Οι κλασσικές

συνθήκες της αντίδρασης που περιγράφονται στην πρωτότυπη εργασία του Bingel¹⁴³ περιλαμβάνουν αντίδραση του C₆₀ με διαιθυλβρωμομηλονικό εστέρα **1** παρουσία υδριδίου του νατρίου ως βάσης. Στην εργασία αυτή φάνηκε ότι η δημιουργία του νουκλεόφιλου κέντρου άνθρακα που μπορεί να προκύψει από απόσπαση πρωτονίου από α -αλογονοεστέρες ή α -αλογονοκετόνες οδηγεί στην κυκλοπροτανίωση του C₆₀. Τα ενδιάμεσα RC₆₀⁻ που προκύπτουν κατά την αντίδραση σχηματίζουν παράγωγα διϋδροφουλερενίου μέσω ενδομοριακής νουκλεόφιλης υποκατάστασης (*S_N*) όταν το αλκύλιο R περιέχει αποχωρούσα ομάδα.

Εξίσωση 2.1

Η αποπροτανίωση του διαιθυλβρωμομηλονικού εστέρα **1** από το NaH οδηγεί στο σχηματισμό του νουκλεόφιλου ανιόντος **2** το οποίο στη συνέχεια προσβάλλει το C₆₀ δίνοντας το ενδιάμεσο **3**. Απόσπαση του Br⁻ μέσω κυκλοποίησης δίνει το μεθανοφουλερένιο **4**. Όπως βρέθηκε από τα φάσματα ¹H και ¹³C NMR για τα προϊόντα των αντιδράσεων που μελετήθηκαν από τον Bingel, οι νουκλεόφιλες προσθήκες που ακολουθούνται από *S_N* αντιδράσεις συμβαίνουν αποκλειστικά πάνω στους [6,6] διπλούς δεσμούς του φουλερενικού κλωβού. Οι χημικές μετατοπίσεις που παρατηρούνται στα ¹³CNMR φάσματα για τους άνθρακες του C₆₀ που αντιδρούν βρίσκονται στην περιοχή 66–76 ppm σε όλες τις περιπτώσεις των 1,2-μεθανοφουλερενίων αποδεικνύοντας τη δομή κυκλοπροτανίου.^{139,140,141}

Σχήμα 2.12: Μηχανισμός της αντίδρασης Bingel.

Το NaH επιλέχθηκε ως βάση για την αντίδραση διότι είναι μη νουκλεόφιλη και όχι λόγω της ισχύος της ως βάση. Πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βάσεις καθώς δίνουν προϊόντα προσθήκης στο C₆₀.¹⁴² Στο τέλος της αντίδρασης το προϊόν είναι μολυσμένο με C₆₀ που δεν αντέδρασε αλλά και παραπροϊόντα πολλαπλής προσθήκης στο C₆₀. Ωστόσο, η απομόνωση των μονο-παραγώγων πραγματοποιείται εύκολα με χρωματογραφία στήλης.

Οι κύριοι λόγοι για τους οποίους η αντίδραση Bingel έχει αποδειχθεί χρήσιμη είναι το γεγονός ότι πραγματοποιείται κάτω από ήπιες συνθήκες αντίδρασης, σε θερμοκρασία δωματίου και παράγει αποκλειστικά

μεθανοφουλερένια από προσθήκη σε 6,6-δεσμούς.^{143,144} Οι αρχικοί εστέρες είναι ευρέως διαθέσιμοι ενώ μπορεί να συμβεί περαιτέρω χημική τροποποίηση της εστερικής ομάδας σε ένα μεθανοφουλερένιο που έχει ήδη συντεθεί. Το χαρακτηριστικό αυτό παρέχει τη δυνατότητα της σύνδεσης με το φουλερενικό σκελετό κάθε χημικής ομάδας που ικανοποιεί τις συνθετικές απαιτήσεις για το σχηματισμό υβριδικών οργανοφουλερενικών υλικών με χαρακτηριστικές φυσικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές ή μηχανικές ιδιότητες. Λαμβάνοντας ακόμη υπόψη κάποιες βελτιώσεις που έχουν γίνει στις αρχικές συνθήκες της αντίδρασης Bingel διαπιστώνεται ότι η μεθοδολογία αυτή είναι ιδιαίτερα ευέλικτη και αποτελεσματική σχετικά με την τροποποίηση του C₆₀.

Στις επόμενες τρεις ενότητες αναπτύσσονται τροποποιήσεις της μεθόδου καθώς και κάποιες πρόσφατες εφαρμογές της αντίδρασης Bingel. Συγκεκριμένα, 1) Παραλλαγές της μεθόδου με χρήση πρόδρομων καρβανιόντων άλλων πλην των μηλονικών. 2) Εναλλακτικές μέθοδοι για την πραγματοποίηση των ίδιων αντιδράσεων με αφετηρία που δεν περιλαμβάνει το βρωμομηλονικό. 3) Χρήση της αντίδρασης Bingel για την παρασκευή νέων φουλερενικών υλικών.¹⁴⁵

2.4.1.2 Μη Μηλονικά Πρόδρομα Καρβανιόντα στην Σύνθεση των Μεθανοφουλερενίων

Ήδη κατά την αρχική διερεύνηση των συνθηκών για την παρασκευή μεθανοφουλερενίων ο Bingel εξέτασε εκτός από την περίπτωση των βρωμομηλονικών ως πρόδρομων ενώσεων και βρωμοκετοεστέρες ή βρωμοκετόνες.¹⁴³ Πιο συγκεκριμένα ασχολήθηκε με τις αντιδράσεις των 2-χλωροακετοξικού μεθυλεστέρα **5α**, ω-βρωμοακετοφαινόνης **5β** και δεσυχλωριδίου **5γ** με C₆₀ παρουσία 1,8-διαζα-δισ-κυκλο[5.4.0]ενδεκ-7-ενίου (DBU) ως βοηθητικής βάσης για την αποπρωτονίωση προς το ενδιάμεσο καρβανιόν. Οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν στο σχηματισμό των μεθανοφουλερενίων **6α-γ** όπως φαίνεται στην Εξίσωση 2.2.

5α-γ

6α-γ

Εξίσωση 2.2

α: R₁=Me, R₂=Cl, R₃=C(O)COCH₃

β: R₁=Ph, R₂=Br, R₃=H

γ: R₁=, R₂=Cl R₃=Ph

Ένα άλλο παράδειγμα αναφέρεται στη χρήση των ημιεστέρων του μηλονικού **7**, όπου το ενδιάμεσο αποκαρβοξυλιώνεται *in situ* (Εξίσωση 2.3).¹⁴⁶

Εξίσωση 2.3

7

Η αντίδραση Bingel δεν πραγματοποιείται μόνο με τη χρήση καρβονυλικών ενώσεων που φέρουν όξινο πρωτόνιο συνδεδεμένο με άτομο C. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.3 υπάρχει ένας αριθμός από οργανικά υποστρώματα που διαθέτουν όξινο πρωτόνιο συνδεδεμένο με άτομο C με τα οποία έχει πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Στον ίδιο Πίνακα δίνονται επίσης οι συνθήκες αντίδρασης για κάθε ένα από τα υποστρώματα.

Πίνακας 2.3: Υποστρώματα της αντίδρασης Bingel.

Υπόστρωμα	Συνθήκες	Αναφ.	Υπόστρωμα	Συνθήκες	Αναφ.
 8	DBU, Τολουόλιο, 20°C, 32%	153	 9	NEt ₃ , ODCB, 20°C, 19%	150
 10	LDA, Τολουόλιο, -78°C, 40%	147	 11	DBU, Τολουόλιο, 20°C, 41%	148
 12	LDA, Τολουόλιο, -78°C, 15%	147	 13	I ₂ -NaH, Τολουόλιο, 20°C, 38%	149
 14	πυριδίνη, ODCB, 20°C, 31%	150	 15	DBU, Τολουόλιο, 20°C, 55%	151,152

Το διπυριδιλοχλωρομεθάνιο **8** που φαίνεται στον παραπάνω Πίνακα, αντιδρά με το C₆₀ παρουσία DBU παρέχοντας το μεθανοφουλερένιο **16** σε απόδοση 32% (Εξίσωση 2.4).

Εξίσωση 2.4

Λόγω του γεγονότος ότι το **16** είναι μη διαλυτό, η αντίδραση βελτιώθηκε σημαντικά με τη χρήση του πιο διαλυτού πενταμεθανοφουλερενικού προδρόμου **17** προς παρασκευή του **18** (Εξίσωση 2.5). Το Pgr-C-Pgr μεθανοφουλερενικό προϊόν **18** χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή διμερών συμπλόκων του Pt τύπου κυκλοφάνιου (cyclophane).¹⁵³

Από τα παραδείγματα του Πίνακα 2.3 ενδιαφέρον παρουσιάζει το ακετυλениκό παράγωγο **15**, το οποίο αντιπροσωπεύει τα πρόδρομα μόρια για το σχηματισμό μιας νέας αλλοτροπικής μορφής του άνθρακα που αποτελούν υβρίδια ακετυλενίου-φουλερενίου.¹⁵¹ Αποπροστασία των σιλυλ-προστατευμένων ακετυλενικών ομάδων και σύζευξη των ακετυλομάδων κάτω από συνθήκες Eglinton-Glaser¹⁵⁴ θα έπρεπε να οδηγεί σε διάφορα C₆₀-ολιγομερή όπως το **20** (με $n \geq 3$), όπου οι μονάδες του C₆₀ θα συνδέονταν μεταξύ τους αποκλειστικά με ακετυλενικές γέφυρες (Εξίσωση 2.6). Μέχρι σήμερα η παρασκευή τους δεν έχει καταστεί εφικτή, εντούτοις τροποποιημένα ανάλογα τους έχουν συντεθεί δίνοντας υβρίδια ακετυλενίου-C₆₀.¹⁵⁵

Η αντίδραση του C₆₀ με τα φωσφονικά υλίδια προκαλεί επίσης ήπια μετατροπή προς μεθανοφουλερένια μέσω ενός παρόμοιου μηχανισμού προσθήκης/απόσπασης σε δύο στάδια (Εξίσωση 2.7).¹⁵⁶ Στο πρώτο στάδιο το καρβανιόν πραγματοποιεί νουκλεόφιλη προσθήκη σε έναν [6,6]-δεσμό ενώ σε δεύτερο στάδιο λαμβάνει χώρα ενδομοριακή νουκλεόφιλη υποκατάσταση, *S_N*, σχηματίζοντας τον κυκλοπροπανικό δακτύλιο.

Εξίσωση 2.7

Αυτή η σειρά των υλιδίων **21** στην οποία το R είναι αλκυλ-, αρυλ- ή θειοφαινυλ-ομάδα αντιδρά πολύ γρήγορα με το C₆₀ δίνοντας σε κάποιες περιπτώσεις μόνο προϊόντα πολλαπλής προσθήκης. Οι αποδόσεις κυμαίνονται στην περιοχή 15–25%.

Σε μια παρόμοια εργασία χρησιμοποιούνται υλίδια του θείου **22α-ε**. Η προσέγγιση αυτή είναι πιο γενική και παρέχει 1,2-μεθανοφουλερένια σε ακόμη υψηλότερες αποδόσεις (Εξίσωση 2.8). Παρόλα αυτά ανάλογα με το υλίδιο εκκίνησης οι αποδόσεις διαφέρουν σημαντικά (37–87%).^{157,158}

Εξίσωση 2.8

- α.** R = CO₂Et
- β.** R = CO₂-*t*-Bu
- γ.** R = CH=CHCOOEt
- δ.** R = CON(Et)₂
- ε.** R = CPh

Η ένωση **22β** (όπου R = *tert*-βουτυλκαρβοξύ) λειτουργεί ως πρόδρομη για την παρασκευή μεθανοφουλερενικού καρβοξυλικού οξέος, το οποίο είναι σημαντική πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση ενός πλήθους φουλερενικών παραγώγων.

1,2-Μεθανοφουλερένια παράγονται επίσης μέσω αντίδρασης σιλυλ-νουκλεόφιλων με τη μεσολάβηση ιόντων φθορίου. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν σιλυλ-κετεν-ακετάλες, σιλυλ-κετεν-θειοακετάλες και σιλυλ-ενολ-αιθέρες που προέρχονταν από α -αλογονωμένες καρβονυλικές ενώσεις. Οι αποδόσεις κυμαίνονταν από 20–67% ενώ ως πηγή ιόντων φθορίου χρησιμοποιήθηκε KF/18-crown-6.¹⁵⁹ Ανάλογη φωτοχημική αντίδραση με σιλυλ-κετεν-ακετάλες, η οποία πραγματοποιήθηκε απουσία F⁻, έδωσε ως προϊόν οξικό διϋδροφουλερένιο και όχι μεθανοφουλερένιο.¹⁶⁰ Το πλεονέκτημα της μεθόδου με το φθόριο είναι η αντίδραση κυκλοπροπανίωσης πραγματοποιείται κάτω από ουδέτερες συνθήκες επεκτείνοντας τις δυνατότητες και το πεδίο εφαρμογής της αντίδρασης Bingel πέρα από τις βασικές συνθήκες.

Οι αντιδράσεις τόσο με τα υλίδια φωσφόρου και θείου όσο και παρουσία ιόντων φθορίου εκτός από το ότι παρέχουν μια νέα συνθετική οδό για 1,2-μεθανοφουλερένια, δίνουν επίσης τη δυνατότητα παρασκευής

μεθανοφουλερενίων τα οποία φέρουν τη φορμυλ-ομάδα πλάι στον άνθρακα σύνδεσης με το C₆₀ επιτρέποντας την εύκολη μετατροπή σε ιμίνες μέσω διάφορων αρωματικών αμινών.

Στην κατηγορία αυτή των αντιδράσεων Bingel περιλαμβάνεται και η παρασκευή χειρόμορφων μεθανοφουλερενίων από την 2-βρωμο ετεροκυκλική ένωση **23**.¹⁶¹ Η ένωση αυτή είναι διαθέσιμη και στις δύο εναντιομερείς μορφές της και είναι δυνατή η απομόνωση καθάρων εναντιομερών παραγώγων του C₆₀ μετά από αντίδραση σε ποσοστό περίπου 50%. Η ένωση **23** αποτελεί ένα προστατευμένο εστέρα που προκύπτει από τον αντίστοιχο μηλονικό.¹⁶²

Μια ενδιαφέρουσα παραλλαγή της αντίδρασης Bingel δόθηκε από τους McClenaghan *et al.*¹⁶³ Η παραπλήσια δομή του βαρβιτουρικού οξέος με τους διαιθυλομηλονικούς εστέρες που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση Bingel παρότρυνε τους συγγραφείς να επιχειρήσουν τη σύνδεσή του με το C₆₀. Πραγματοποιήθηκε έτσι σε αντίδραση ενός σταδίου η εισαγωγή του βαρβιτουρικού οξέος (το οποίο φέρει πέντε θέσεις για σχηματισμό δεσμών υδρογόνου) στο C₆₀. Η αντίδραση έγινε με επιτυχία χρησιμοποιώντας τροποποιημένες συνθήκες Bingel (CBr₄, DBU) ενώ για τη βελτίωση της απόδοσης και την αποφυγή σχηματισμού παραπροϊόντων χρησιμοποιήθηκε 5-βρωμοβαρβιτουρικό οξύ **24** (Εξίσωση 2.10).

2.4.1.3 Εναλλακτικές Συνθήκες για την Αντίδραση Bingel

Μία από τις τροποποιήσεις που έχουν προκύψει για την αντίδραση Bingel είναι η *in situ* παραγωγή των α-αλογονοεστέρων και οι α-αλογονοκετονών αντί της χρήσης τους ως αρχικά αντιδραστήρια παρακάμπτοντας έτσι τα χρονοβόρα στάδια της παρασκευής και της απομόνωσής τους. Για την προσθήκη στο C₆₀ νουκλεόφιλων που είναι παράγωγα του μηλονικού ή 1,3-δικετόνες η *in situ* παρασκευή επιτυγχάνεται είτε με ιώδιο^{146,164,165} είτε με τετραβρωμομεθάνιο¹⁶⁶ χρησιμοποιώντας ως βάση, συνήθως, DBU. Οι παραλλαγές αυτές της αντίδρασης Bingel έχουν απόδοση που κυμαίνεται από 30-60%, ενώ σε κάποιες

περιπτώσεις μόνο μία από τις δύο παραλλαγές είναι εφαρμόσιμη με ικανοποιητικές αποδόσεις.

Στην περίπτωση που ως πρόδρομες ενώσεις για την αντίδραση Bingel χρησιμοποιούνται περίπλοκα παράγωγα του μηλονικού, η σύνθεση των αντίστοιχων βρωμομηλονικών είναι είτε δύσκολη ή χαμηλής απόδοσης λόγω του δύσκολου διαχωρισμού ανάμεσα στο μη υποκατεστημένο μηλονικό, το μονοβρωμο- και το διβρωμο-μηλονικό. Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί προσεγγίσεις όπου το δραστικό μονοβρωμιωμένο παράγωγο παράγεται *in situ*. Κι αυτό είναι δυνατό διότι παρά το γεγονός ότι κατά την *in situ* παρασκευή του μονοβρωμο-μηλονικού παράγεται και το διβρωμο-μηλονικό και παραμένει και μηλονικό που δεν αντέδρασε εντούτοις μόνο το μονοβρωμο-μηλονικό δίνει το επιθυμητό μεθανοφουλερένιο. Στην αντίδραση χρησιμοποιείται ως βάση DBU και ως πηγή βρωμίου CBr_4 . Η αντίδραση αυτή είναι ήπια και έχει βρει εφαρμογή στις tether directed κυκλοποιήσεις σε φουλερένια. Με τον όρο “tether directed” περιγράφονται αντιδράσεις στις οποίες προσθήκη μίας ομάδας στο C_{60} έχει ως αποτέλεσμα λόγω στερεοχημικής επίδρασης την κατεύθυνση επόμενων προστιθέμενων ομάδων σε συγκεκριμένες θέσεις διπλών δεσμών επάνω στο C_{60} . Παραδείγματα τέτοιου είδους αντιδράσεων, οι οποίες προχωρούν ομαλά και με καλές αποδόσεις προς τα αντίστοιχα μεθανοφουλερένια **25α-δ**, αποτελούν οι περιπτώσεις που περιγράφονται στην Εξίσωση 2.11.¹⁶⁶

Παρόμοια πορεία με ικανοποιητικές αποδόσεις περιλαμβάνει τη χρήση I_2 αντί πηγής βρωμίου, και βάσης DBU.¹⁶⁵ Σχηματίζεται έτσι *in situ* μονοϊωδο-μηλονικό, το οποίο κατόπιν προστίθεται στο C_{60} , όπως φαίνεται στην Εξίσωση 5.12.¹⁴⁶

Πρόσφατα παρουσιάστηκε μία εξίσου αποτελεσματική μέθοδος χωρίς τη χρήση διαλυτών. Η ανόργανη βάση Na_2CO_3 χρησιμοποιήθηκε σε αντικατάσταση

του DBU σε μία μηχανοχημική εκδοχή της αντίδρασης κάτω από συνθήκες άλεσης με υψηλή ταχύτητα δόνησης ("high-speed vibration milling") με απόδοση 40–50% με αντιδρών βρωμομηλονικό διαιθυλεστέρα.¹⁶⁷

2.4.1.4 Η αντίδραση Bingel ως παρασκευαστική οδός για νέα φουλερενικά υλικά

Τα παράγωγα του φουλερενίου που προκύπτουν από την αντίδραση Bingel προσφέρουν ένα σημείο σύνδεσης επάνω στο φουλερενικό κλωβό. Αυτό καθιστά εφικτή την πρόσδεση στο φουλερενίο ποικίλων ομάδων και συνεπώς το σχηματισμό νέων παραγώγων του φουλερενίου με χρήσιμες και ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Για παράδειγμα, η υδρόλυση του μεθανοφουλερενίου **4** προς το αντίστοιχο μηλονικό οξύ **28** ή την απόσπαση της *t*-Bu ομάδας του μεθανοφουλερενίου **29** προς το καρβοξυλικό οξύ **30** δίνει δύο είδη τροποποιημένων φουλερενίων που μπορούν να συνδεθούν σε πολλούς τύπους πλευρικών αλυσίδων (Σχήμα 5.3).

Το δι-οξύ **28** που σχηματίζεται μπορεί να ενεργοποιηθεί με DCC/*N*-υδροξυσουκινιμίδιο και να δώσει την ένωση **31** ως αποτέλεσμα αποκαρβοξυλίωσης και του σχηματισμού εστέρα.¹⁶⁸ Η ένωση **31** μπορεί κατόπιν να συζευχθεί με *n*-βουτυλαμίνη, βενζυλαμίνη και μορφολίνη και να δώσει τα αμίδια **32α-γ** (Εξίσωση 2.13) σε αποδόσεις 5%, 15% και 12% αντίστοιχα.

Εναλλακτικά μπορούμε να παρασκευάσουμε το αμίδιο **32β** χρησιμοποιώντας το οξύ **30**. Αυτό μετατρέπεται με SOCl_2 στο χλωρίδιο του οξέος **33** και αντιδρά με βενζυλαμίνη προς σχηματισμό του αμιδίου **32β** (Εξίσωση 2.14).¹⁵⁷

C₆₀-πράγωγα έχουν επίσης παρασκευαστεί με σύζευξη του οξέος **30** με διάφορες μονοπροστατευμένες γλυκόλες χρησιμοποιώντας DCC, τα οποία στη συνέχεια μετατράπηκαν σε διάφορες δυάδες φουλερενίου-πορφυρίνης **34**, όπως φαίνεται στην Εξίσωση 2.15.¹⁶⁹ Το οξύ **30** αποτελεί επίσης πρόδρομη ένωση για την παρασκευή του αναλόγου φουλερενίου/πεπτιδίου **35** (Εξίσωση 2.16).¹⁷⁰

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις η ενεργοποιημένη ακυλομάδα του μεθανοφουλερενίου (ή το αντίστοιχο τετραεδρικό ενδιάμεσο) παρεμποδίζεται αναπόφευκτα από την παρακείμενη σφαίρα του C₆₀ κατά την προσβολή από το νουκλεόφιλο. Προκειμένου να παρασκευαστεί μια πιο δραστική και λιγότερο παρεμποδιζόμενη πρόδρομη ένωση χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση Bingel για το σχηματισμό του καρβοξυλικού οξέος **36** στο οποίο η ακυλομάδα βρίσκεται σε μεγαλύτερη απόσταση από τη σφαίρα του C₆₀ (Εξίσωση 2.17).^{171,172} Σύζευξη του οξέος **36** με τη μορφολίνη μέσω DCC δίνει τελική απόδοση 72% στο αμίδιο **37**. Το οξύ **36** έχει βρει αρκετές άλλες εφαρμογές ως συνδετική μονάδα ανάμεσα στο φουλερένιο και άλλα μόρια.

Ένα μόριο «προσαρμογέας» γενικής εφαρμογής για την αντίδραση Bingel είναι το δις-μηλονυλοκαρβοξυλικό οξύ **38**, το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνδεση με διάφορα δενδριμερή πολυαμίδια μέσω της ελεύθερης αμινομάδας που διαθέτουν. Η ακόλουθη αντίδραση με το C₆₀ έδωσε το μεθανοφουλερένιο **39** με απόδοση 26% (Εξίσωση 2.18).¹⁷³

Η αξιοπιστία της αντίδρασης Bingel την έχει καταστήσει επίσης χρήσιμο εργαλείο στην πραγματοποίηση tether-directed αντιδράσεων. Στις αντιδράσεις αυτές τοποθετούνται στα δύο άκρα του συνδετικού φορέα (tether) οι κατάλληλες δραστικές ομάδες, οι οποίες θα συνδεθούν με συγκεκριμένη στεreoχημεία επάνω στην επιφάνεια του φουλερενίου. Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν διαφορετικά ισομερή του παραγώγου C₆₀-(tethered-μορίου), τα οποία διαφέρουν μόνο κατά τη σχετική θέση των διπλών δεσμών στους οποίους έχει γίνει η σύνδεση με το tethered-μόριο.^{164,174}

Ένα σημαντικό πεδίο στο οποίο έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς η αντίδραση κυκλοπροπανίωσης είναι η παρασκευή φουλεροδενδριμερών,^{175,176,177,178} (παραδείγμα στο)όπου το φουλερένιο έχει το ρόλο είτε του λειτουργικού πυρήνα^{172,173,179,180,181,182} είτε του κλάδου του δενδριμερούς.^{183,184,185,186} Τα δενδριμερή μπορούν να λειτουργήσουν ως δομικά υλικά για την κατασκευή υλικών υψηλής οργάνωσης με ακρίβεια στην κλίμακα νανομέτρου χάρη στην καλώς καθορισμένη τρισδιάστατη δομή τους. Στα πλαίσια αυτού του πεδίου περιλαμβάνεται η παρασκευή μέσω κυκλοπροπανίωσης θερμοτροπικών υγρών κρυστάλλων που περιέχουν φουλερένια. Έχουν παρασκευαστεί διάφορα υλικά υγρών κρυστάλλων τα οποία αποτελούν προϊόντα μονο- προσθήκης,^{187,188,189} εξα- προσθήκης¹⁹⁰ είτε φέρουν ακόμη δενδριτικά τμήματα.^{191,192}

Οι συνθήκες που περιγράφηκαν πιο πάνω για την αντίδραση Bingel δείχνουν ότι η αντίδραση αυτή αποτελεί μία μέθοδο που αποτελεί ισχυρό εργαλείο στη σύνθεση φουλερενικών παραγώγων επιτρέποντας την προσθήκη

σχεδόν κάθε λειτουργικής ομάδας ή μορίου στην επιφάνεια του C_{60} . Τα προϊόντα είναι θερμικώς σταθερά κάτι που είναι προϋπόθεση προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε παρασκευές νέων υλικών και βιολογικές εφαρμογές. Η χημική τροποποίηση του μορίου του C_{60} μπορεί να του προσδώσει τα χαρακτηριστικά που θα επιτρέψουν τη χρήση του και εφαρμογή των ιδιοτήτων του σε υδατικά συστήματα¹⁹³ καθώς και συστήματα βιολογικού ενδιαφέροντος ενώ καθιστά απλή τη σύνδεσή του με πολυμερή. Παραδείγματα αποτελούν η χρήση της αντίδρασης για σύνδεση του C_{60} με πεπτίδια και τμήματα DNA,¹⁹⁴ πολυμερή,¹⁹⁵ ακετυλένια,¹⁵⁵ δενδριμερή,^{196,197} πορφυρίνες,^{198,199,200,201,202,203} μακροκυκλικές ενώσεις²⁰³ και υποδοχείς για σχηματισμό υπερμοριακών συμπλόκων.^{203,204}

Σχήμα 2.13: Παράδειγμα φουλεροδενδριμερούς (βλ. αναφ.182).

2.4.1.5 Εφαρμογή της αντίδρασης Bingel σε νανοσωλήνες SWNT (Single Wall Nanotubes)

Η αντίδραση Bingel έχει εφαρμοστεί με επιτυχία και στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα.^{205,206,207} Η εισαγωγή των πρόσθετων τμημάτων στην περίπτωση των νανοσωλήνων γίνεται σε βαθμό που δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί λόγω του γεγονότος ότι οι νανοσωλήνες δεν έχουν σταθερό μήκος και οι θέσεις αντίδρασης αυξάνουν σε αριθμό με την αύξηση του μήκους του σωλήνα. Κατά την αρχική προσπάθεια προσδιορισμού της έκτασης της παραγοντοποίησης μέσω της αντίδρασης Bingel δεν πάρθηκαν παρά ενδεικτικά ποσοτικά αποτελέσματα σχετικά με την έκταση της παραγοντοποίησης χρησιμοποιώντας AFM (Atomic Force Microscopy) σε παράγωγα που έφεραν μεθυλ-θειομάδες ικανές για σύνδεση με νανοσωματίδια χρυσού.²⁰⁵ Ο χρυσός λειτουργεί ως παράγοντας σήμανσης στη συγκεκριμένη τεχνική και με αυτόν τον τρόπο επιτρέπει τον εντοπισμό των σημείων στα οποία έχει γίνει παραγοντοποίηση. Εντούτοις η μέθοδος αυτή δεν είναι εφαρμόσιμη στον προσδιορισμό της έκτασης της παραγοντοποίησης σε ευρύτερη κλίμακα. Όταν οι συνθήκες είναι τέτοιες, ώστε η παραγοντοποίηση να είναι εκτενής, παρατηρείται περιοδικότητα στα σημεία εισαγωγής των πρόσθετων τμημάτων στους νανοσωλήνες ανάλογη με τη γεωμετρία των νανοσωλήνων.²⁰⁶ Η χρήση μικροκυμάτων στο παρασκευαστικό στάδιο παρέχει τη δυνατότητα ελέγχου της έκτασης της παραγοντοποίησης.²⁰⁷ Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων μετά από εκτενή παραγοντοποίηση μέσω της αντίδρασης Bingel διατηρούνται σχεδόν αμετάβλητες. Το γεγονός αυτό προσδίδει ιδιαίτερη αξία στη συγκεκριμένη μέθοδο παραγοντοποίησης νανοσωλήνων άνθρακα σε αντιδιαστολή με προηγούμενες προσπάθειες προς αυτήν την κατεύθυνση καθώς προκύπτουν υλικά με εξαιρετική διαλυτότητα και εγγενείς ηλεκτρονικές ιδιότητες του νανοσωλήνα χαρακτηριστικά απαραίτητα για την παρασκευή μοριακών συσκευών βασισμένων στους νανοσωλήνες.

2.4.1.6 Αντίστροφη αντίδραση Bingel (retro-Bingel)

Εφαρμόζοντας μεθόδους ηλεκτροχημικής αναγωγής στο παράγωγο του C₆₀ 4 οι Kessinger et al.²⁰⁸ έδειξαν ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί η αντίστροφη πορεία του σχηματισμού του μεθανοφουλερενίου και να απομακρυνθεί το τμήμα που προστέθηκε με την αντίδραση Bingel. Συγκεκριμένα κατά την ηλεκτροχημική αναγωγή με δύο ηλεκτρόνια παρατηρήθηκε²⁰⁹ ταχεία διάνοιξη του δακτυλίου του μεθανοφουλερενίου και αντίστροφη αντίδραση Michael με τελικό προϊόν C₆₀. Η χρησιμότητα της αντίστροφης αντίδρασης Bingel στη σύνθεση αφορούσε αρχικά το διαχωρισμό και την παρασκευή καθαρών εναντιομερών του C₇₆. Η αντίδραση αυτή (retro-Bingel) έχει πραγματοποιηθεί με επιτυχία σε μια σειρά από μεθανοφουλερένια, όπως μηλονυλο-C₆₀,^{208,210} διαλκοξυφωσφόρυλμεθυλ-C₆₀,²¹¹ μεθανοφουλερενικά παράγωγα (spiro-μεθανοφουλερένια) από αντίδραση με καρβένια^{212,213,214}, καθώς και μεθανο-C₆₀ παράγωγα αμινοξέων.²¹⁵

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η retro-Bingel αντίδραση δις-μεθανοφουλερενίων που φέρουν μία ιμινο- και μία εστερική ομάδα πλάι στον κυκλοπροπανικό

δακτύλιο.^{216,217} Κάτω από ήπιες αναγωγικές συνθήκες, αρχικά με επεξεργασία με BF_3 σε διαιθυλαιθέρα και κατόπιν προσθήκη ακετονιτριλίου και κυανοβοροϋδριδίου του νατρίου, γίνεται διάνοιξη του κυκλοπροπανικού δακτυλίου και λαμβάνεται μίγμα 1,2-διϋδροφουλερυλγλυκίνης και C_{60} σε ποσοστά 42 % και 12 % αντίστοιχα. Εντούτοις η διάνοιξη ενός από τους δύο κυκλοπροπανικούς δακτυλίου είναι πιθανότερη ενώ ο δεύτερος παραμένει ως έχει. Αυτή η ιδιότητα καθιστά τους δις-κυκλοπροπανικούς ιμινοεστέρες κατευθυντική και προστατευτική ομάδα για την παραγοντοποίηση των φουλερενίων.²¹⁸

Η ηλεκτροχημική αναγωγή των μεθανοφουλερενίων και η απομάκρυνση του πρόσθετου οργανικού τμήματος (addend) μέσω της retro-Bingel αντίδρασης έδωσε η δυνατότητα για την επέκταση της χρήσης της αντίδρασης Bingel ως αντίδρασης προστασίας έναντι περαιτέρω παραγοντοποίησης του C_{60} . Επιπροσθέτως, στις συνθήκες της retro-Bingel αντίδρασης οι φουλεροπυρρολιδίνες, που χρησιμοποιούνται κατά την τροποποίηση των φουλερενίων μέσω της αντίδρασης Prato,^{219,220,221} είναι σταθερές. Ο συνδυασμός των παραπάνω καθιστά την αντίδραση Bingel σε συνδυασμό με την αντιστροφή της (στρατηγική Bingel/retro-Bingel), έναν ικανοποιητικό τρόπο προστασίας-αποπροστασίας του C_{60} ενώ το addend μπορεί να λειτουργήσει και σαν κατευθυντική ομάδα κατά την περαιτέρω παραγοντοποίηση του C_{60} .²²² Από τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω καθίσταται σαφές ότι στην retro-Bingel αντίδραση, για τη χρήση των C_{60} -παραγώγων τύπου Bingel πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η απουσία αναγωγικών συνθηκών που θα προκαλούσαν σχάση του κυκλοπροπανικού δακτυλίου και απομάκρυνση του τροποποιητή του φουλερενίου.

2.4.1.7 Κυκλοπροπανίωση μέσω θερμικής προσθήκης διαζω- ενώσεων

Η σύνθεση μεθανοφουλερενίων επιτυγχάνεται επίσης κατά την προσθήκη διαζω- ενώσεων σε φουλερένια. Τα ασταθή πυραζολινικά παράγωγα που σχηματίζονται αρχικά μετατρέπονται σε μεθανοφουλερένια κατά τη θερμική ή φωτοχημική επεξεργασία απελευθερώνοντας άζωτο.^{223,224} Θερμικά παράγεται με προσθήκη στον [5,6] δεσμό το [5,6]-ανοικτό φουλεροειδές ενώ φωτοχημικά παράγεται τόσο το [5,6]-ανοικτό φουλεροειδές όσο και το [6,6]-μεθανοφουλερένιο με προσθήκη σε [6,6] δεσμό.^{225,226} Η σχετική αναλογία των προϊόντων εξαρτάται από τις διαζω- ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως αντιδρώντα.^{85,227,228}

Σχήμα 2.14: C₆₀-κυκλοπροπανικά παράγωγα που προκύπτουν κατά την προσθήκη διαζω- ενώσεων μετά τη θερμική και τη φωτοχημική επεξεργασία του ασταθούς ενδιάμεσου πυραζολινικού παραγώγου.

Η μέθοδος σύνθεσης μεθανοφουλερενίων μέσω προσθήκης διαζω-ενώσεων έχει χρησιμοποιηθεί στη σύνθεση πλήθους υλικών που έφεραν διάφορες λειτουργικές ομάδες. Το γεγονός αυτό οφείλεται αφενός στη μεγάλη ποικιλία υποκατεστημένων διαζωμεθανίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιδρώντα^{229,230,231} αφετέρου στη δυνατότητα για *in situ* παρασκευή διαζωενώσεων με χημικές μεθόδους.^{229,232,233,234} Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα *in situ* παρασκευής διαζωενώσεων ή διαζωμηλονικών είναι η διάσπαση τοσυλδραζονών παρουσία βάσης που οδηγεί στην ακόλουθη σύνδεση των *in situ* παραγόμενων διαζωενώσεων με το C₆₀. Ένα παράδειγμα αυτής της κατηγορίας αντιδράσεων δίνεται στην Εξίσωση 2.19.

Εξίσωση 2.19

Έτσι, μπορούν να πραγματοποιηθούν οι κατάλληλες αντιδράσεις εστεροποίησης ή αμιδικής συμπύκνωσης ώστε να ληφθούν τα επιθυμητά προϊόντα. Για παράδειγμα, ο μεθυλεστέρας του αντίστοιχου μεθανοφουλερενίου μπορεί να υποστεί περαιτέρω τροποποίηση προς καρβοξυλικό οξύ δίνοντας έτσι τη δυνατότητα να προκύψουν διάφορα παράγωγα με βάση το μεθανοφουλερένιο,^{235,236} ενώ σε άλλη περίπτωση προκύπτει απευθείας ένα καρβοξυλικό οξύ μεθανοφουλερενίου.^{227,237}

2.4.1.8 Κυκλοπροπανίωση μέσω προσθήκης καρβενίων

Τέλος, η τρίτη μεθοδολογία παρασκευής μεθανοφουλερενίων βασίζεται στην προσθήκη στα φουλερένια των ιδιαίτερα δραστικών καρβενίων. Τυπικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας κυκλοπροπανίωσης είναι η αντίδραση τριχλωροξικού νατρίου κάτω από πυρολυτικές συνθήκες, η οποία δίνει διχλωροκαρβένιο. Κατόπιν το διχλωροκαρβένιο προστίθεται στο C_{60} παρέχοντας το αντίστοιχο μεθανοφουλερένιο.²³⁸

2.5 Εφαρμογές των τροποποιημένων φουλερενίων⁸⁸

Ο συνδυασμός των μοναδικών δομικών, φυσικοχημικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των φουλερενίων σε συνδυασμό με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των ομάδων που προστίθενται κατά τη χημική τροποποίηση τους μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων υλικών με τεράστια δυναμική σε ευρέως διαδεδομένες και εντυπωσιακές τεχνολογικές και βιολογικές εφαρμογές. Έχει παρασκευαστεί πλήθος οργανοφουλερενικών υλικών με ευοίωνες προοπτικές αναφορικά με εφαρμογές στη νανοτεχνολογία και τη βιοτεχνολογία, όπως σε ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές συσκευές, φωτοβολταϊκά, LEDs (light emitting diodes), θερμοτροπικούς υγρούς κρυστάλλους, αισθητήρες, μέσα αποθήκευσης της πληροφορίας, καθώς και στη φωτοδιάσπαση του DNA, στην παρεμπόδιση της HIV πρωτεΐσης, της φωτοδυναμική θεραπεία του καρκίνου και την πυρηνική ιατρική. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν κάποια παραδείγματα μεθανοφουλερενίων με ενδιαφέρον σε εφαρμογές.

2.5.1 Φωτοβολταϊκά

Η υψηλή ηλεκτρονική συγγένεια των φουλερενίων οδήγησε γρήγορα στη σκέψη ότι θα μπορούσαν να σχηματίσουν σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου με ασθενείς δότες, όπως συζυγιακά πολυμερή, χρήσιμα σε εφαρμογές φωτοβολταϊκών. Πράγματι, η παρασκευή τέτοιων συστημάτων επιβεβαίωσε την αρχική εκτίμηση και έδειξε επιπρόσθετα ότι κατά τη φωτοδιέγερση των σύνθετων υλικών –όταν και τα συστατικά του σύνθετου υλικού, φουλερένια και συζυγιακά πολυμερή είναι καλύτεροι δέκτες και δότες ηλεκτρονίων, αντίστοιχα– η μεταφορά ηλεκτρονίων γίνεται πολύ πιο αποτελεσματικά. Η χρήση τους για την παρασκευή φωτοδιόδων επεκτάθηκε σύντομα από τη χρήση C_{60} ^{239,240} στην ενσωμάτωση μεθανοφουλερενίων και άλλων παραγώγων. Τα παράγωγα του C_{60} παρέκαμπταν εμπόδια γεωμετρικής φύσης και έδωσαν φωτοδιόδους με βελτιωμένες φωτοαποδόσεις.^{241,242,243,244}

Πρόσφατα, ο σχεδιασμός και η σύνθεση ηλιακών κελιών με σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες οδήγησε σε υλικά, όπου η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα δύο συστατικά, δότη και δέκτη ηλεκτρονίων, πραγματοποιείται σε όλη τη μάζα της συσκευής ενισχύοντας ακόμη περισσότερο το κύκλωμα του φωτοπαραγόμενου ρεύματος. Τα υλικά αυτά (“bulk heterojunction” συστήματα) αποτελούνται από ένα σκελετό συζυγιακού πολυμερούς (δότη ηλεκτρονίων) που φέρει άμεσα συνδεδεμένες ομοιοπολικά μέσω grafting ή tethering τις μονάδες

των φουλερενικών παραγώγων που λειτουργούν ως δέκτες των ηλεκτρονίων.^{245,246}

2.5.2 Συστήματα μεταφοράς φορτίου

Τα φουλερένια όπως προαναφέρθηκε είναι πολύ καλοί δέκτες ηλεκτρονίων. Τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά είναι η χαμηλή ενέργεια επανοργάνωσης (reorganization) και η επιτάχυνση του διαχωρισμού του φωτοεπαγόμενου φορτίου που παρουσιάζουν σε διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων. Οι νέες προσδοκώμενες εφαρμογές περιλαμβάνουν συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα, και η μίμηση της φυσικής φωτοσύνθεσης.^{247,248,249,250,251} Οι διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων μπορούν να ρυθμιστούν μέσω της ομοιοπολικής σύνδεσης δότη και δέκτη που έχουν ενσωματωμένες μονάδες φουλερενίων. Επιπρόσθετα, δίνεται η δυνατότητα στα συστήματα αυτά να μειώσουν την έκταση και την ταχύτητα ανασυνδυασμού του φορτίου (charge recombination) ρυθμίζοντας κατάλληλα την απόσταση ή τη χωρική διάταξη της μονάδας του δότη από τη μονάδα του δέκτη χρησιμοποιώντας ανάλογα ευλύγιστες ή άκαμπτες ομάδες υδρογονανθρακικών αλυσίδων ή ακόμη και στεροειδή ως γέφυρες, διατηρώντας ταυτόχρονα υψηλό βαθμό στο διαχωρισμό του φορτίου.^{252,253}

Έχουν παρασκευαστεί αρκετά υλικά αποτελούμενα από υβριδικά συστήματα δότη-δέκτη ηλεκτρονίων χρησιμοποιώντας οργανοφουλερένια που συντέθηκαν μέσω της αντίδρασης κυκλοπροπανίωσης Bingel. Η πλειοψηφία αυτών των υβριδικών συστημάτων διαθέτει ως μονάδα δέκτη ηλεκτρονίων πάντοτε το φουλερενικό κλωβό, ενώ το ρόλο του δότη παίρνουν χημικές οντότητες όπως πορφυρίνες, τετραθειαφουλβαλένια, φερροκένια, κινόνες ή αρωματικές ενώσεις πλούσιες σε ηλεκτρόνια που απορροφούν στην περιοχή του ορατού.^{254,255,256,257} Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον ερευνητικά ως προς τις τεχνολογικές εφαρμογές παρουσιάζουν α) η παρασκευή και διευθέτηση οξειδοαναγωγικώς ενεργών δομικών μονάδων στις οποίες να μπορεί να πραγματοποιηθεί μεταφορά ηλεκτρονίων σε περισσότερα από ένα βήματα, β) ο σχεδιασμός υπερμοριακών συστημάτων με χρωμοφόρα που δεν είναι συνδεδεμένα ομοιοπολικά και γ) η ενίσχυση της ιδιότητας του υβριδικού υλικού ως ηλεκτρονιακού δέκτη.^{258,259}

2.5.3 Οπτικές Εφαρμογές

Το απεντοπισμένο π -σύστημα ηλεκτρονίων του φουλερενίου παίζει σημαντικό ρόλο στην ύπαρξη των ασυνήθιστων φωτοφυσικών ιδιοτήτων του. Το φάσμα απορρόφησης του C_{60} εμφανίζει ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους και πολύ ασθενή στην περιοχή του ορατού. Τα μονο-υποκατεστημένα φουλερένια έχουν διαφοροποιημένο φάσμα ειδικά στην περιοχή του ορατού, όπου η απορρόφηση φθάνει μέχρι την περιοχή του εγγύς υπεριώδους, σε αντίθεση με το C_{60} το οποίο δεν εμφανίζει αυτήν την απορρόφηση.

Ο οπτικός περιορισμός (optical limiting)⁴ είναι εξ ορισμού ένα μη-γραμμικό οπτικό φαινόμενο που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της οπτικής απορρόφησης με την αύξηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Λόγω του γεγονότος ότι η φωτοδιηγερμένη τριπλή κατάσταση του C_{60} μπορεί να απορροφά ακτινοβολία πιο αποτελεσματικά από τη θεμελιώδη, καθώς αυξάνεται η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας δεν αυξάνεται γραμμικά.^{260,261} Ακόμη, το φάσμα απορρόφησης των μονο-υποκατεστημένων φουλερενίων διευρύνεται προς το εγγύς υπεριώδες ενώ η συμμετρία των τροποποιημένων υλικών είναι μικρότερη, σε σχέση με το μη υποκατεστημένο C_{60} . Λόγω των παραπάνω γεγονότων τα τροποποιημένα φουλερένια δημιουργούν την προσδοκία για τη χρήση τους σε εφαρμογές οπτικού περιορισμού.²⁶²

Τα τροποποιημένα παράγωγα του C_{60} που φέρουν ομάδες πυριτίου μπορούν, γενικά, να διασπαρθούν ομογενώς σε γυάλινα υποστρώματα μέσω ομοιοπολικής σύνδεσής τους στο οξειδικό πλέγμα του γυαλιού, αποτρέποντας τη συσσωμάτωση των φουλερενίων παράγοντας κατ' αυτόν τον τρόπο υλικά ικανά για χρήσεις οπτικού περιορισμού.^{263,264}

2.5.4 Κβαντικοί Υπολογιστές

Η θεωρία της κβαντικής πληροφορίας έχει παρουσιάσει μεγάλη πρόοδο τα τελευταία χρόνια. Αποτέλεσμα είναι η ένταση των προσπάθειών για την εύρεση πρακτικών εφαρμογών που θα επιτρέψουν τη δημιουργία κβαντικών υπολογιστών. Η προσπάθεια για εύρεση τέτοιων εφαρμογών απευθύνεται κυρίως στους τομείς της νανοτεχνολογίας και αφορούν το μοριακό σχεδιασμό και την κατασκευή τέτοιων συσκευών. Αρχικά είχε δοθεί έμφαση στη χρήση νανოსωλήνων άνθρακα για τις εφαρμογές αυτές. Πρόσφατα, το ενδιαφέρον προσέλκυσαν ενδοεδρικά φουλερένια που περιέχουν άζωτο ή φωσφόρο στο φουλερενικό κλωβό. Παρά το γεγονός ότι πρόκειται για δύο πολύ δραστικά στοιχεία ο εγκλωβισμός εντός του φουλερενικού κλωβού τα καθιστά αδρανή ως προς την εσωτερική επιφάνεια του C_{60} . Το spin των ηλεκτρονίων των εγκλωβισμένων ατόμων μπορεί να παίζει το ρόλο της κβαντικής πληροφορίας, με αντιστοίχιση των καταστάσεων «άνω» και «κάτω» του spin στις στοιχειώδεις κβαντικές καταστάσεις-πληροφορίες «0» και «1».

⁴ Ο οπτικός περιοριστής όπως υποδηλώνεται από την ονομασία του, είναι σχεδιασμένος να διατηρεί την ένταση, την ενέργεια, τη ροή ενός οπτικού συστήματος κάτω από μία συγκεκριμένη μέγιστη τιμή. Τέτοιες συσκευές παρουσιάζουν ενδιαφέρον στην προστασία ευαίσθητων οπτικών αισθητήρων και άλλων στοιχείων οπτικών διατάξεων, που χρησιμοποιούν laser, αλλά και των οφθαλμών σε εφαρμογές laser. Συχνά, κατά τη χρήση laser, ακτινοβολία υψηλής ενέργειας είναι δυνατόν να διαφύγει από τις κοινές διατάξεις προστασίας των ηλεκτρονικών ή το βλέφαρο, αντίστοιχα. Καθώς τα μηχανικά αυτά όργανα αυτά έχουν σχετικά αργούς χρόνους απόκρισης στους παλμούς laser, η διάρκεια των οποίων επαρκεί για την καταστροφή των οργάνων, αναζητούνται οπτικοί περιοριστές ταχείας απόκρισης στους παλμούς laser. Τέτοια χαρακτηριστικά προσφέρονται από χημικές ενώσεις με μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες.

Έχουν παρασκευαστεί αρκετά σταθερά διμερή του C_{60} που φέρουν ένα εγκλωβισμένο άτομο N και είναι του τύπου $N@(C_{60})_2$.²⁶⁵ Κατ' αυτόν τον τρόπο μπορούν να σχεδιαστούν μοριακές διευθετήσεις καλά απομονωμένων spin χρησιμοποιώντας αυτού του είδους ενδοεδρικά φουλερένια. Χρησιμοποιώντας ως αρχικά αντιδραστήρια καθαρά ενδοεδρικά φουλερένια είναι δυνατό να προκύψουν διμερή διπλά ενδοεδρικών φουλερενίων με μακριές ενδιάμεσες αλυσίδες. Σε αυτήν την περίπτωση τα ενδοεδρικά φουλερένια θα είναι του ίδιου τύπου. Ένα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 2.15.

Σχήμα 2.15: Ενδοεδρικά φουλερένια με εφαρμογές στην κβαντική πληροφορία.⁸⁸

2.5.5 Ιατρικές και Βιοτεχνολογικές Εφαρμογές

Μεθανοφουλερενικά παράγωγα έχουν παρασκευαστεί και χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε ένα πλήθος ιατρικών και βιοτεχνολογικών εφαρμογών, όπως η φωτοδιάσπαση του DNA, η παρεμπόδιση της HIV πρωτεάσης,²⁶⁶ νευροπροστασία²⁶⁷ και απόπτωση (apoptosis).²⁶⁸ Ακόμη, η ιδιότητα του C_{60} να λειτουργεί ως φωτοευαίσθητοποιητής για την παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης κατά την απόσβεση της τριπλής διηγερμένης κατάστασης του, δίνει τη δυνατότητα για χρήση του C_{60} ή των παραγώγων του σε αντικαρκινικές εφαρμογές.²⁶⁹ Στο σχεδιασμό παραγώγων υποψήφιων για χρήση σε τέτοιου είδους εφαρμογές πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα εξής: α) η εισαγωγή των ομάδων τροποποίησης πρέπει να τοποθετείται σε συγκεκριμένες θέσεις του κλωβού, ώστε να είναι δυνατή η δημιουργία ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ή δεσμών υδρογόνου με τα αμινοξέα στόχους, και β) να ενσωματώνονται στο φουλερένιο πολικές ομάδες προκειμένου να καθίσταται το οργανοφουλερενικό υλικό υδατοδιαλυτό.

Η δυνατότητα συμμετοχής του C_{60} σε βιολογικές και ιατρικού ενδιαφέροντος εφαρμογές αποτέλεσε κίνητρο για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη παραγώγων συμβατών με βιολογικά περιβάλλοντα. Η αναζήτηση τρόπων για να χρησιμοποιηθούν οι ξεχωριστές ιδιότητες του C_{60} σε διαλύτες με μεγάλη πολικότητα και ιδιαίτερα στο νερό, οδήγησε σε μια σειρά από προσπάθειες για την παρασκευή υδατοδιαλυτών παραγώγων.^{66,145,221,535} Η ομοιοπολική σύνδεση οργανικών τμημάτων στους διπλούς δεσμούς που συνδέουν δύο εξαμελείς δακτυλίους στο μόριο του C_{60} παρείχε προϊόντα με ελκυστικά χαρακτηριστικά από πολύ υδατοδιαλυτά παράγωγα μέχρι και παράγωγα ικανά για στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων.²⁵⁴

Η χαμηλή διαλυτότητα των φουλερενίων αποτελεί το μεγαλύτερο μειονέκτημα για την ανάπτυξη ιατρικών εφαρμογών τους. Κατ' αρχήν, το

πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με την εισαγωγή πολικών πλευρικών αλυσίδων²⁷⁰ ή με τη σύνθεση θετικά φορτισμένων παραγώγων του C₆₀,²⁷¹ τρόποι που ενισχύουν την πολικότητα, τη διαλυτότητα και τη συνάφεια με τις βιολογικές μεμβράνες. Το περισσότερο υδατοδιαλυτό παράγωγο του φουλερενίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο κυκλοπροπανίωσης και ήταν ένα δενδριμερές του C₆₀ που έφερε 18 υδροξυλομάδες.¹⁷³ Σε άλλες αναφορές σχετικά με τη σύνδεση των οργανοφουλερενικών υλικών σε υποδοχείς και την παρεμπόδιση ενζυμικής δράσης, βρέθηκε ότι μονομηλονικά παράγωγα του C₆₀ απενεργοποιούν εκλεκτικά τη νευρωνική συνθάση του οξειδίου του αζώτου με τρόπο που να αποτρέπεται από την ταυτόχρονη παρουσία της δισμουτάσης του σουπεροξειδίου και καταλάσης.²⁷² Περισσότερα παραδείγματα σχετικά με τη χρήση μεθανοφουλερενίων σε ιατρικές εφαρμογές αναφέρονται στα άρθρα ανασκόπησης των Bosi *et al.*,²⁶⁶ των Dugan *et al.*,²⁶⁷ Da Ros και Prato²⁶⁸

Ενδοεδρικά μεθανοφουλερένια έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετα για την ενίσχυση της αντίθεσης σε εφαρμογές μαγνητικής τομογραφίας. Σε αυτές τις εφαρμογές χρησιμοποιούνται χηλικά σύμπλοκα του γαδολινίου. Η χρήση ενδοεδρικών φουλερενίων αποτρέπει την τοξική δράση του Cd³⁺ καθώς το κρατά μακριά από το περιβάλλον των ιστών και βιομορίων, εντός του αδρανούς φουλερενικού κλωβού χωρίς να παρεμποδίζει τη λειτουργία του στη μαγνητική τομογραφία. Παράλληλα είναι δυνατή η εισαγωγή περισσότερων του ενός ατόμων Gd ενισχύοντας τη δράση του. Το κύριο πρόβλημα για την εφαρμογή των ενδοεδρικών Gd@C₆₀ είναι η χαμηλή διαλυτότητα στα πολικά συστήματα των κυττάρων. Αποτελεσματική τροποποίηση με τις κατάλληλες ομάδες καθιστούν το σύστημα διαλυτό σε πολικούς διαλύτες. Τροποποίηση μέσω της αντίδρασης Bingel παρείχε ένα προϊόν που περιείχε δέκα μηλονυλο-ομάδες, Gd@C₆₀[C(COONa)₂]₁₀.²⁷³ Το παράγωγο αυτό παρουσίασε την ίδια αποτελεσματικότητα με αυτή του εμπορικά διαθέσιμου χηλικού συμπλόκου του γαδολινίου ως προς τη μαγνητική απεικόνιση, διαθέτοντας τα πλεονεκτήματα που αναφέρθηκαν πιο πάνω.

3 Οξυγόνο Απλής Κατάστασης

3.1 Ιστορική Αναδρομή

Η ύπαρξη ενός ασύζευκτου ζεύγους στην ηλεκτρονιακή δομή του μοριακού οξυγόνου καθώς και η δυνατότητα μιας ηλεκτρονιακής κατάστασης συζευγμένου spin προβλέφθηκε το 1924 από τον Lewis. Το 1928 ο Mulliken ανέφερε ότι οι παραμαγνητικές ιδιότητες του οξυγόνου οφείλονται στο παράλληλο spin των δύο εξώτατων ηλεκτρονίων του μορίου του οξυγόνου και προέβλεψε την ύπαρξη δυο χαμηλής ενέργειας διηγερμένων καταστάσεων του οξυγόνου ($^1\Sigma^+$ και $^1\Delta_g$).²⁷⁴ Η φασματοσκοπική ανακάλυψη αρχικά της υψηλότερης ενεργειακά από τις δύο διηγερμένες καταστάσεις $^1\Sigma^+$ (37.5 kcal mol⁻¹ πάνω από τη θεμελιώδη τριπλή κατάσταση)²⁷⁵ και κατόπιν της χαμηλότερης ενεργειακά διηγερμένης κατάστασης $^1\Delta_g$ (22.5 kcal mol⁻¹ πάνω από τη θεμελιώδη τριπλή κατάσταση)²⁷⁶ ολοκλήρωσε την πρώτη εικόνα σχετικά με το μοριακό οξυγόνο απλής κατάστασης (singlet oxygen). Παράλληλα η διαπίστωση από τον Kautsky της ύπαρξης μετασταθών ενδιάμεσων ειδών κατά τις αντιδράσεις φωτοοξυγόνωσης,^{277,278,279} υπονόησε σαφώς τη σύνδεση ανάμεσα στη φύση των ειδών που συμμετείχαν στις αντιδράσεις αυτές και στις πρόσφατα ανακαλυφθείσες καταστάσεις του οξυγόνου και οδήγησε στην εκτίμηση ότι επρόκειτο για το O₂($^1\Delta_g$).

Παρόλα αυτά, οι διορατικές εκτιμήσεις του Kautsky και γενικότερα το αντικείμενο των διηγερμένων καταστάσεων του μοριακού οξυγόνου δεν προσέλκυσαν την προσοχή των ερευνητών παρά μόλις το 1963, όταν οι Khan και Kasha απέδωσαν τη χημειοφωταύγεια που παρατηρήθηκε κατά την αντίδραση ανάμεσα στα υποχλωριώδη και το υπεροξείδιο στο μοριακό οξυγόνο απλής κατάστασης που απελευθερωνόταν κατά την αντίδραση.²⁸⁰ Οι πρωτοποριακές εργασίες των Foote και Wexler^{281,282,283} με την παρουσίαση φωτοευαισθητοποιούμενων οξειδώσεων οργανικών υποστρωμάτων σε διάλυμα, και των Corey και Taylor²⁸⁴ που παρατήρησαν σχηματισμό ανάλογων προϊόντων κατά την οξείδωση παραγώγων του ανθρακένιου κατόπιν ακτινοβόλησης και διέγερσης του μοριακού οξυγόνου από ηλεκτρική εκκένωση, προκάλεσαν αναζωπύρωση του ενδιαφέροντος προς τη χημική δράση του οξυγόνου απλής κατάστασης. Έκτοτε οι φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες αυτής της πλούσιας ενεργειακά μορφής του μοριακού οξυγόνου έχουν γίνει αντικείμενο εκτενούς μελέτης.

Το μοριακό οξυγόνο χαρακτηρίζεται από μία μοναδική διαμόρφωση λόγω του γεγονότος ότι οι δύο διηγερμένες απλές καταστάσεις βρίσκονται ενεργειακά αρκετά κοντά στην τριπλή θεμελιώδη. Η διαμόρφωση αυτή παρέχει τη δυνατότητα για πολύ πλούσια και εύκολα πραγματοποιούμενη χημεία, ενώ είναι η αιτία σημαντικών φωτοφυσικών αλληλεπιδράσεων. Συγκεκριμένα, φωτοευαισθητοποιούμενες αντιδράσεις της πρώτης διηγερμένης κατάστασης, O₂($^1\Delta_g$), παίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλές φωτοχημικές και φωτοβιολογικές

διεργασίες, όπως φωτοξείδωση, φωτοδιασπάσεις, καταστροφή του DNA, διεργασίες γήρανσης συμπεριλαμβανομένης και της φωτοκαρκινογένεσης. Ακόμη, αντιδράσεις του $O_2(^1\Delta_g)$ σχετίζονται με σημαντικές εφαρμογές σε πεδία όπως η οργανική σύνθεση, η επιστήμη των πολυμερών, οι διεργασίες λεύκανσης, με πιο σημαντική από όλες τη φωτοδυναμική θεραπεία του καρκίνου (Photodynamic Therapy-PDT), η οποία έχει ήδη τεθεί σε εφαρμογή σε πολλές χώρες για τη θεραπεία διαφόρων ειδών όγκων.²⁸⁵

Ανάμεσα στις δύο διηγερμένες καταστάσεις απλής κατάστασης του μοριακού οξυγόνου η χαμηλότερη ενεργειακά $^1\Delta_g$ κατάσταση είναι η μακροβιότερη με χρόνο ζωής που σε διάλυμα κυμαίνεται ανάμεσα στα 3μs - 300 ms. Ο χρόνος αυτός είναι επαρκής για την πραγματοποίηση αντιδράσεων. Αντίθετα η $^1\Sigma_g^+$ εμφανίζει σε διάλυμα μέγιστο χρόνο ζωής 130-200ns.²⁸⁵ Για το λόγο αυτό οι περισσότερες φωτοευαισθητοποιούμενες οξυγονώσεις πραγματοποιούνται από τη $^1\Delta_g$ διηγερμένη απλή κατάσταση του μοριακού οξυγόνου. Ο όρος singlet oxygen είναι δυνατό να προκαλέσει σύγχυση, τόσο ανάμεσα στις δύο διηγερμένες απλές καταστάσεις ($^1\Sigma_g^+$ και $^1\Delta_g$), όσο και σε αυτές του ατόμου του οξυγόνου σε 1S και 1D διηγερμένες καταστάσεις. Γι' αυτό προτείνεται^{286,287} η χρήση της πλήρους περιγραφής του χημικού είδους με τη μορφή, π.χ. $O_2(^1\Delta_g)$. Εντούτοις, λόγω του ότι οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται από το διηγερμένο μοριακό οξυγόνο γίνονται, όπως προαναφέρθηκε, σχεδόν αποκλειστικά από την $^1\Delta_g$ κατάσταση και ακόμη λόγω του ότι η παρούσα μελέτη δεν εξετάζει, στις διάφορες διεργασίες που μελετήθηκαν, τις μορφές και τη συμμετοχή του ατομικού οξυγόνου είτε σε θεμελιώδη είτε σε διηγερμένη κατάσταση, στο εξής με τον όρο singlet οξυγόνο ή οξυγόνο απλής κατάστασης θα δηλώνεται η $^1\Delta_g$ διηγερμένη απλή (singlet) μορφή του μοριακού οξυγόνου, εκτός αν δηλώνεται διαφορετικά στο κείμενο.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθούμε στους τρόπους παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης και θα επικεντρωθούμε στην παραγωγή από φωτοευαισθητοποιητές. Ιδιαίτερη επισκόπηση σε ξεχωριστό υποκεφάλαιο θα γίνει αναφορικά με τη δράση των φουλερενίων και των παραγώγων τους ως φωτοευαισθητοποιητών της παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης. Εξετάζεται ακόμη η επίδραση που έχει η ακινητοποίηση των χρωστικών (φωτοευαισθητοποιητών) σε φορείς στην παραγωγή του 1O_2 .

Ανάμεσα στις εφαρμογές της χρήσης του οξυγόνου απλής κατάστασης η ανασκόπηση που γίνεται αφορά τις ακόλουθες κύριες κατηγορίες εφαρμογών: α) την επεξεργασία αποβλήτων, β) τη σύνθεση εξευγενισμένων χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή άλλων χημικών ουσιών (fine chemicals), και γ) φωτοδυναμικές εφαρμογές όπως αποστείρωση αίματος, παρασκευή ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων που ενεργοποιούνται από την ηλιακή ακτινοβολία και φωτοδυναμική θεραπεία του καρκίνου.

3.2 Ηλεκτρονική Διαμόρφωση του Οξυγόνου Απλής Κατάστασης

Παρά τη φαινομενική απλότητα του το μόριο του O_2 παρουσιάζει μια σειρά από μάλλον ασυνήθιστες ιδιότητες αναφορικά με τη μαγνητική συμπεριφορά, τη φασματοσκοπία, τις διεργασίες μεταφοράς ενέργειας και τη χημική δραστηριότητα. Οι ιδιαιτερότητες αυτές είναι αποτέλεσμα της open-shell ηλεκτρονικής δομής του μορίου. Δύο άτομα οξυγόνου, το κάθε ένα από τα οποία έχει έξι ηλεκτρόνια, συνδέονται δίνοντας μια αρχική διαμόρφωση μοριακού τροχιακού $(K)(K)(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$. Με την εξαίρεση των πρώτων δύο εκφυλισμένων αντιδεσμικών $\pi_{g,x}$ και $\pi_{g,y}$ τροχιακών, όλα τα μοριακά τροχιακά είναι διπλά κατειλημμένα. Ο Mulliken πρώτος πρόβλεψε ότι αυτή η ειδική ηλεκτρονική διαμόρφωση θα έδινε αφορμή για την ύπαρξη τριών ηλεκτρονικών καταστάσεων που θα βρίσκονταν κοντά ενεργειακά: τη Σ τριπλή θεμελιώδη κατάσταση και τις διηγεργμένες Σ και Δ απλές καταστάσεις, οι οποίες βρίσκονται χαμηλά ενεργειακά.²⁸⁸

Σχήμα 3.1: Μοριακά τροχιακά της θεμελιώδους κατάστασης του $O_2(^3\Sigma_g^-)$ και των διηγεργμένων απλών καταστάσεων του μοριακού οξυγόνου $O_2(^1\Delta_g)$ και $O_2(^1\Sigma_g^+)$.

Η ηλεκτρονική διαμόρφωση των τριών καταστάσεων διαφέρει μόνο ως προς τη δομή των π-αντιδεσμικών τροχιακών. Στο Σχήμα 3.1 δίνονται οι διαμορφώσεις των μοριακών τροχιακών για τη θεμελιώδη κατάσταση του O_2 ($^3\Sigma_g^-$) και τις διηγερμένες απλές καταστάσεις του μοριακού οξυγόνου $O_2(^1\Delta_g)$ και $O_2(^1\Sigma_g^+)$. Όπως φαίνεται, η διαμόρφωση των μοριακών τροχιακών για την πρώτη διηγερμένη κατάσταση $^1\Delta_g$ είναι $(K)(K)(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4[(1\pi_g^+)(1\pi_g^+)]$. Η δεύτερη διηγερμένη κατάσταση, $^1\Sigma_g^+$ διαθέτει παρόμοια διαμόρφωση με τη θεμελιώδη με τη διαφορά ότι τα δύο τελευταία ηλεκτρόνια έχουν αντιπαράλληλα spin. Οι διαφορές ανάμεσα στις τρεις καταστάσεις φαίνονται πιο παραστατικά στο Σχήμα 3.2.

Σχήμα 3.2: Διαμόρφωση των ηλεκτρονίων στα π^* τροχιακά του O_2 στη θεμελιώδη κατάσταση $^3\Sigma_g^-$ και στις διηγερμένες $^1\Delta_g$ και $^1\Sigma_g^+$.

Η $^1\Sigma_g^+$ βρίσκεται $37.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ πάνω από τη θεμελιώδη τριπλή κατάσταση²⁷⁵ ενώ η χαμηλότερη ενεργειακά διηγερμένη κατάσταση $^1\Delta_g$ βρίσκεται $22.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ πάνω από τη θεμελιώδη τριπλή κατάσταση.²⁷⁶ Η μετάπτωση από τη $^1\Delta_g$ κατάσταση στη $^3\Sigma_g^-$ είναι απαγορευμένη από το spin, γι' αυτό το λόγο το $O_2(^1\Delta_g)$ έχει σχετικά μεγάλους χρόνους ζωής. Αντιθέτως, η δεύτερη διηγερμένη κατάσταση του οξυγόνου $O_2(^1\Sigma_g^+)$ είναι βραχύβια λόγω της επιτρεπόμενης από το spin μετάπτωσης προς τη $^1\Delta_g$ κατάσταση. Λόγω του ότι η κατάσταση $^1\Delta_g$ είναι μετασταθής οι μεταπτώσεις $^1\Delta_g \leftrightarrow ^3\Sigma_g^-$ παρατηρούνται στα 1268.7 nm τόσο στα φάσματα απορρόφησης όσο και στα φάσματα εκπομπής παρά το γεγονός ότι είναι απαγορευμένες λόγω spin και συμμετρίας.^{289,290} Ο προσδιορισμός μάλιστα του οξυγόνου απλής κατάστασης και της κβαντικής απόδοσης παραγωγής του γίνεται από την άμεση ανίχνευση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας που παράγεται κατά την αποδιέγερσή του σε $\lambda = 1269 \text{ nm}$.²⁹¹

3.3 Τρόποι Σχηματισμού του Οξυγόνου Απλής Κατάστασης

Το οξυγόνο απλής κατάστασης μπορεί να παραχθεί με χημικό ή φυσικό τρόπο, ενζυματικά ή φωτοχημικά. Στο Σχήμα 3.3 δίνεται ένα ενδεικτικό διάγραμμα των τρόπων σχηματισμού του. Στο σχήμα ασφαλώς δεν εξαντλούνται τα παραδείγματα παρά αποτελεί μια γενική παρουσίαση των μεθόδων σχηματισμού του οξυγόνου απλής κατάστασης. Περισσότερα μπορεί κανείς να βρει σε εξειδικευμένα συγγράμματα.^{292,293,294}

Σχήμα 3.3: Χημικοί, φωτοχημικοί, ενζυμικοί και άλλοι τρόποι σχηματισμού του οξυγόνου απλής κατάστασης.^{294, 295, 296, 297}

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος για το σχηματισμό οξυγόνου απλής κατάστασης είναι μέσω φωτοδιέγερσης ευαισθητοποιητών ή ακριβέστερα, με τη μεταφορά ενέργειας από μια διηγερμένη κατάσταση ενός ευαισθητοποιητή –η οποία σχηματίζεται με την απορρόφηση φωτός συγκεκριμένης περιοχής μήκους κύματος– προς το O_2 θεμελιώδους ($^3\Sigma_g^-$) κατάσταση. Αυτός ο τρόπος σχηματισμού συνιστά μια απλή και ελεγχόμενη μέθοδο για την παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης, καθώς απαιτεί μόνο ακτινοβολία κατάλληλης περιοχής μήκους κύματος, οξυγόνο, και ένα φωτοευαισθητοποιητή ικανό να απορροφά ακτινοβολία και να μεταφέρει την ενέργεια που απαιτείται για τη διέγερση του οξυγόνου στην απλή κατάσταση. Ο σχηματισμός οξυγόνου απλής κατάστασης στη φύση μέσω ευαισθητοποίησης ευνοείται ισχυρά, διότι α) οι ενέργειες διέγερσης και προς τις δύο διηγερμένες καταστάσεις $^1\Sigma_g^+$ και $^1\Delta_g$ είναι αρκετά χαμηλά, ώστε να βρίσκονται πιο κάτω από τις ενέργειες των τριπλών καταστάσεων πολλών οργανικών μορίων, και τις περισσότερες φορές η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στην τριπλή θεμελιώδη και τις απλές διηγερμένες καταστάσεις είναι αρκετά μικρή ώστε η αντίδραση να πραγματοποιείται γρήγορα, αλλά αρκετά μεγάλη ώστε να μην είναι αντιστρεπτή, β) λόγω της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης του μοριακού οξυγόνου η αποδιέγερση μέσω μεταφοράς ενέργειας τόσο των διηγερμένων απλών όσο και των τριπλών

καταστάσεων είναι επιτρεπόμενου spin, σε αντίθεση με πολλές ανταγωνιστικές διεργασίες απενεργοποίησης, και γ) λόγω του μικρού μεγέθους του, το μόριο του O_2 διαχέεται εξαιρετικά ταχέως σε πολλά μέσα και λόγω της υψηλής ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης οξυγόνου σχεδόν καμία διαμοριακή διεργασία δεν μπορεί να ανταγωνιστεί την απόσβεση του οξυγόνου.

Έτσι, κάθε διηγεμένο μόριο το οποίο είναι αρκετά μακρόβιο, ώστε να υποστεί διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, είναι πιθανό να αποσβεστεί από το θεμελιώδες O_2 ($^3\Sigma_g^-$) παρέχοντας τις διηγεμένες καταστάσεις του O_2 . Γι' αυτό και η φωτοευαισθητοποίηση προς οξυγόνο απλής κατάστασης παρατηρείται σε κάθε σχεδόν χημικό σύστημα στο οποίο συμβαίνει απορρόφηση φωτός παρουσία μοριακού οξυγόνου. Σε πολλές περιπτώσεις η απορρόφηση ενέργειας είναι αρκετή ώστε να παραχθεί και η υψηλότερη απλή κατάσταση $^1\Sigma_g^+$. Όμως, η επιτρεπόμενου spin αποδιέγερση $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g$ γίνεται σε κάθε διάλυμα πλήρως και με μεγάλη ταχύτητα και τελικώς το σύνολο του $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ανακτάται ως $^1\Delta_g$.²⁸⁵ Γι' αυτό το λόγο και η πλειονότητα των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται από το οξυγόνο απλής κατάστασης οφείλονται στη $^1\Delta_g$ κατάσταση.

Από τις πρώτες εργασίες πάνω στο οξυγόνο απλής κατάστασης φάνηκε η δυνατότητα του να οξειδώνει υποστρώματα τα οποία παρέμεναν ανεπηρέαστα από το O_2 στη θεμελιώδη κατάσταση. Λόγω του ηλεκτρόφιλου χαρακτήρα του, που περιγράφεται από το γεγονός ότι είναι περίπου κατά 1 V πιο οξειδωτικό στη διηγεμένη απλή κατάσταση, μπορεί να αντιδρά γρήγορα με ακόρεστους διπλούς δεσμούς, ουδέτερα νουκλεόφιλα όπως σουλφίδια και αμίνες καθώς και με ανιόντα, παρέχοντας έτσι χρήσιμα και ευέλικτα συνθετικά εργαλεία.²⁸⁹

3.4 Μηχανισμός Διέγερσης και Σχηματισμός του Οξυγόνου απλής κατάστασης

Η διαδικασία σχηματισμού του οξυγόνου απλής κατάστασης δίνεται συνοπτικά στην Εξίσωση 3.1. Η διεργασία ξεκινά με την απορρόφηση ενός φωτονίου ($h\nu$) υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας από το μόριο του φωτοευαισθητοποιητή, P, προκειμένου να μεταβεί σε απλές διηγεμένες καταστάσεις, $^1P^*$ (οι οποίες με ταχεία αποδιέγερση μετατρέπονται στην χαμηλότερη ενεργειακά από τις απλές διηγεμένες καταστάσεις). Γρήγορα η διηγεμένη απλή κατάσταση $^1P^*$ μετατρέπεται σε τριπλή διηγεμένη κατάσταση, $^3P^*$, μέσω ενδοσυστηματικής διασταύρωσης⁵ (Intersystem Crossing). Ο χρόνος ζωής του $^3P^*$ είναι μεγαλύτερος (συνήθως της τάξης των μs) από το χρόνο ζωής του $^1P^*$ (συνήθως ns) και έτσι είναι εφικτή η μεταφορά της ενέργειας από το $^3P^*$ προς το διαλυμένο οξυγόνο προς σχηματισμό οξυγόνου απλής κατάστασης, $O_2(^1\Delta_g)$, ενώ το $^3P^*$ επανέρχεται στη θεμελιώδη κατάσταση P και επανεκκινεί τη διαδικασία απορροφώντας ένα νέο φωτόνιο.

⁵ Η ενδοσυστηματική διασταύρωση είναι φωτοφυσική διαδικασία, η οποία συνίσταται σε ισοενεργειακή μετάπτωση μεταξύ δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας, π.χ. απλή σε τριπλή.

Εξίσωση 3.1

Με αυτόν τον τρόπο κάθε μόριο του φωτοευαισθητοποιητή P μπορεί να παράγει μεγάλο αριθμό μορίων οξυγόνου απλής κατάστασης (συνήθως 10^3 – 10^5) προτού απενεργοποιηθεί από αντίδραση του ίδιου με το οξυγόνο απλής κατάστασης μέσω κάποιας άλλης διεργασίας.

Πιο συγκεκριμένα, η αποδιέγερση του φωτοευαισθητοποιητή P πραγματοποιείται με δύο πιθανούς μηχανισμούς, τύπου I και τύπου II. Κατά το μηχανισμό τύπου I δεν παράγεται το επιθυμητό οξυγόνο απλής κατάστασης και ο διηγερμένος φωτοευαισθητοποιητής λειτουργεί ως εκκινήτης της δημιουργίας ελεύθερων ριζών ($R\cdot$), οι οποίες μπορούν στη συνέχεια να αποσπάσουν πρωτόνια από άλλα μόρια και να ξεκινήσουν αντιδράσεις αλυσιδωτές ελεύθερων ριζών. Κατά τη διαδικασία αυτή παράγονται υπεροξειδικές ρίζες από αντίδραση των $R\cdot$ με το O_2 σε θεμελιώδη κατάσταση. Εναλλακτικά, μεταφορά ηλεκτρονίου από το διηγερμένο φωτοευαισθητοποιητή προς το O_2 σε θεμελιώδη κατάσταση μπορεί να δώσει σουπεροξειδικό ανιόν. Οι ταχύτητες αντίδρασης στις αντιδράσεις τύπου I εξαρτώνται από τη συγκέντρωση και το είδος του φωτοευαισθητοποιητή και του υποστρώματος.^{298,299} Αποδιέγερση του φωτοευαισθητοποιητή μέσω μηχανισμού τύπου I ευνοούν ενώσεις που οξειδώνονται εύκολα, όπως οι φαινόλες και εύκολα αναγόμενες ενώσεις, όπως οι κινόνες.³⁰⁰

Ο μηχανισμός τύπου II αφορά στον επιθυμητό σχηματισμό οξυγόνου απλής κατάστασης με την πορεία που περιγράφηκε πιο πάνω. Είναι αυτός που ακολουθείται κατά κύριο λόγο σε συστήματα που περιλαμβάνουν O_2 και κάποιο φωτοευαισθητοποιητή καθώς πραγματοποιείται κατά 99% έναντι 1% του μηχανισμού τύπου I.³⁰¹ Η ταχύτητα της αντίδρασης μηχανισμού τύπου II καθορίζεται κυρίως από τη διαλυτότητα και τη συγκέντρωση του O_2 . Πρέπει να σημειωθεί ότι ανάμεσα στους δύο μηχανισμούς η βασική διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι στο μηχανισμό τύπου I η αρχική αλληλεπίδραση είναι ανάμεσα στο φωτοευαισθητοποιητή και ένα οργανικό μόριο-υπόστρωμα ενώ στο μηχανισμό τύπου II είναι ανάμεσα στο φωτοευαισθητοποιητή και το οξυγόνο.³⁰²

Συνολικά λοιπόν, η παρουσία O_2 σε ένα σύστημα που περιλαμβάνει ένα φωτοευαισθητοποιητή και ακτινοβολία οδηγεί σχεδόν πλήρως στο σχηματισμό οξυγόνου απλής κατάστασης, όσο αυτό εξακολουθεί να είναι διαθέσιμο στο σύστημα. Οι πορείες συνολικά διέγερσης και αποδιέγερσης του συστήματος ακτινοβολία-φωτοευαισθητοποιητής- O_2 με τις πιθανές πορείες των ενδιάμεσων δίνονται στο Σχήμα 3.4.^{289,303} Οι συμβολισμοί S_0 , S_1 και T_0 , T_1 του διαγράμματος δηλώνουν τη θεμελιώδη απλή, τη διηγερμένη απλή και τη θεμελιώδη τριπλή και διηγερμένη κατάσταση αντίστοιχα. Τα επίπεδα ενέργειας με το σκουρόχρωμο γέμισμα αντιστοιχούν στο φωτοευαισθητοποιητή ενώ αυτά χωρίς γέμισμα αντιστοιχούν στο O_2 . Στο σχήμα δίνονται επίσης οι ενέργειες και οι χρόνοι ζωής των διηγερμένων καταστάσεων.

Σχήμα 3.4: Διάγραμμα καταστάσεων του φωτοευαισθητοποιητή και των ειδών του O_2 κατά την ακτινοβολήση.^{289,303}

3.5 Απόσβεση του Οξυγόνου Απλής Κατάστασης

Μετά τη δημιουργία του το οξυγόνο απλής κατάστασης μπορεί να απενεργοποιηθεί από άλλα χημικά είδη και να επιστρέψει στη θεμελιώδη κατάσταση. Η απόσβεση γίνεται κυρίως με δύο τρόπους:

1. *Φυσική απόσβεση*, όπου η αλληλεπίδραση οδηγεί μόνο στην απενεργοποίηση του οξυγόνου απλής κατάστασης χωρίς να σχηματιστεί κάποιο προϊόν ή να καταναλωθεί το O_2 με κάποιο τρόπο ($^1O_2 + A \xrightarrow{kp} ^3O_2 + A$), και
2. *Χημική απόσβεση*, όπου ο αποσβέστης αντιδρά με το οξυγόνο απλής κατάστασης δίνοντας ένα νέο προϊόν ($^1O_2 + A \xrightarrow{kc} P$).

Μέσω της χημικής απόσβεσης το οξυγόνο απλής κατάστασης πραγματοποιεί σημαντικές κατηγορίες αντιδράσεων, όπως η Diels–Alder και η αντίδραση ενίου και τα πλεονεκτήματα που παρέχει μια τέτοια προσέγγιση, όπως παρουσιάζονται παρακάτω, καθιστούν το οξυγόνο απλής κατάστασης ένα πολύ ισχυρό και ευέλικτο εργαλείο στην οργανική σύνθεση.

3.6 Βασική Χημεία του Οξυγόνου Απλής Κατάστασης

Αντίθετα από το παραμαγνητικό οξυγόνο τριπλής κατάστασης, το οποίο συμμετέχει σε διεργασίες μέσω ελευθέρων ριζών, το διαμαγνητικό οξυγόνο

απλής κατάστασης πραγματοποιεί αντιδράσεις δύο ηλεκτρονίων ανάλογες με αυτές του αιθυλενίου. Θεμελιώδεις αντιδράσεις στη χημεία του οξυγόνου απλής κατάστασης είναι οι αντιδράσεις σε διπλούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα. Διακρίνονται τρεις κατηγορίες αντιδράσεων αυτού του είδους: 1) η αντίδραση Schenck-Ene (αντίδραση ενίου), 2) η [4+2] προσθήκη και 3) η [2+2] προσθήκη, οι οποίες απεικονίζονται στις παρακάτω εξισώσεις.

Εξίσωση 3.2: Αντίδραση Schenck-Ene

Εξίσωση 3.3: [4+2] κυκλοπροσθήκη

Εξίσωση 3.4: [2+2] κυκλοπροσθήκη

Η αντίδραση ενίου είναι η εκτενέστερα μελετημένη αντίδραση της χημείας του οξυγόνου απλής κατάστασης. Πραγματοποιείται με την αντίδραση ανάμεσα στο οξυγόνο απλής κατάστασης και ολεφίνες και δίνει ως προϊόντα αλλυλικά υδροπεροξείδια. Αυτά με τη σειρά τους μπορούν να μετατραπούν στις συνθετικά πολύτιμες αλλυλικές αλκοόλες.^{297,304} Η αντίδραση θα εξεταστεί σε μεγαλύτερη έκταση σε επόμενη παράγραφο.

Η [2+2] κυκλοπροσθήκη πραγματοποιείται με ολεφίνες πλούσιες σε ηλεκτρόνια καθώς και σε αλκένια που στερούνται ή έχουν γεωμετρικώς μη προσβάσιμα αλλυλικά υδρογόνα.³⁰⁵ Τα προϊόντα είναι διοξετάνες, οι οποίες είναι συχνά ευαίσθητα μόρια, τα οποία διασπώνται θερμικά προς καρβονυλικές ενώσεις.³⁰⁴

Η [4+2] κυκλοπροσθήκη (αναφέρεται και ως Diels-Alder-singlet oxygen αντίδραση) οδηγεί στο σχηματισμό ενδοπεροξειδίων. Τα ενδοπεροξείδια που παράγονται είναι ευέλικτα ενδιάμεσα που μπορούν να μετατραπούν σε στοχευμένα οξυγονωμένα παράγωγα μέσω διάφορων συνθετικών διεργασιών.³⁰⁶ Η αντίδραση πραγματοποιείται εύκολα με τόσο με μη-κυκλικά όσο και με κυκλικά και αρωματικά 1,3-διένια. Τα διένια μπορούν να περιέχουν στο μόριο τους κύριες λειτουργικές ομάδες, δευτερεύουσες λειτουργικές ομάδες ή

ετεροάτομα. Η πλειοψηφία των αντιδράσεων [4+2] του οξυγόνου απλής κατάστασης θεωρούνται ως σύγχρονες⁶ διεργασίες τύπου Diels Alder.

Οι τρεις κατηγορίες αντιδράσεων είναι συναγωνιστικές σε ένα βαθμό. Οι παράγοντες που καθορίζουν το τελικό προϊόν έχουν περιγραφεί σε μία πολύ ενδιαφέρουσα ανασκόπηση από τον Clennan.³⁰²

Λόγω του ηλεκτρόφιλου χαρακτήρα του, το οξυγόνο απλής κατάστασης αντιδρά εύκολα με ετεροατομικά κέντρα ενός μορίου που φέρουν ζεύγη ηλεκτρονίων. Είναι γνωστές οι αντιδράσεις του οξυγόνου απλής κατάστασης με τα στοιχεία θείο, σελήνιο, φώσφορο και άζωτο καθώς και με σύμπλοκα μετάλλων όπως ροδίου και ιριδίου. Η φωτοξείδωση σουλφιδίων ήταν ένα από τα παραδείγματα οξείδωσης ετεροατόμων που έτυχαν εκτενούς μελέτης. Τα προϊόντα που προκύπτουν είναι σουλφοξείδια. Ενδιαφέρουσα κατηγορία ετεροατομικών κέντρων οργανικών μορίων που αντιδρούν με το οξυγόνο απλής κατάστασης είναι οι αμίνες, οι οποίες προκαλούν τόσο φυσική όσο και χημική απόσβεση του οξυγόνου απλής κατάστασης.^{307,308,304}

Σημαντική κατηγορία αντιδράσεων που πραγματοποιούνται από το οξυγόνο απλής κατάστασης είναι οι φωτοοξυγονώσεις ετεροκυκλικών ενώσεων. Αντιδράσεις με κατηγορίες ενώσεων, όπως φουράνια, βενζοφουράνια, πυρρόλια, ινδόλια, ιμιδαζόλια, πουρίνες, οξαζόλες, θειαζόλες, και θειοφαίνια έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς (κυρίως οι πενταμελείς) ετεροκυκλικοί δακτύλιοι είναι κυκλικά συστήματα που απαντούν συχνά σε μόρια βιολογικού ενδιαφέροντος και χρησιμοποιούνται συχνά στην οργανική σύνθεση.

Πρόσφατα επιχειρήθηκε η μελέτη της χημείας του οξυγόνου απλής κατάστασης σε ετερογενή συστήματα. Το ενδιαφέρον προκλήθηκε από τη συσχέτιση που υπάρχει ανάμεσα στις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιούνται οι οξειδώσεις στα ετερογενή συστήματα (π.χ. ζεόλιθοι) και σε βιολογικά και περιβαλλοντικά συστήματα. Επιπρόσθετα, η εκμετάλλευση της κλειστής και περιορισμένων διαστάσεων πορώδους δομής στερεών όπως οι ζεόλιθοι, δημιούργησε την περιέργεια και την προσδοκία, ότι με αυτά τα μέσα θα μπορούσε να ενισχυθεί ο έλεγχος της στερεοχημείας και της τοποεκλεκτικότητας στις αντιδράσεις με το οξυγόνο απλής κατάστασης. Πράγματι, παρατηρήθηκαν σε αρκετές περιπτώσεις δραματικές αλλαγές στην τοποχημεία της αντίδρασης ene του οξυγόνου απλής κατάστασης, όταν οι αντιδράσεις έγιναν με τη χρήση ζεολιθών.^{309,310,311,312,313} Εκτός από τους ζεόλιθους η παραγωγή και οι αντιδράσεις του οξυγόνου απλής κατάστασης έχουν μελετηθεί σε συστήματα μικκυλίων και κυστιδίων λιποσωμάτων, τα οποία μπορούν να λειτουργήσουν ως μοντέλα του κυτταρικού περιβάλλοντος. Το ενδιαφέρον προκαλείται από το γεγονός ότι το οξυγόνο απλής κατάστασης παίζει ρόλο στη φωτοδυναμική θεραπεία του καρκίνου.^{314,315,304}

⁶ Πραγματοποιούνται μέσω ενός στοιχειώδους βήματος.

Χρήσιμες ανασκοπήσεις που αναφέρονται γενικά στη χημεία του οξυγόνου απλής κατάστασης έχουν γίνει πρόσφατα από τους Clennan,³⁰² Clennan και Pace³⁰⁴, Wasserman και Ives²⁹⁷ και ακόμη εκτενέστερα έχουν παρουσιαστεί οι αντιδράσεις του οξυγόνου απλής κατάστασης σε μονογραφίες παλαιότερα.^{293,316}

3.7 Αντίδραση Schenck–Ene

Η αντίδραση Schenck–Ene ανακαλύφθηκε τη δεκαετία του 1940 από τον Schenck.^{317,318} Αναφέρεται στο σχηματισμό αλλυλικών υδροπεροξειδίων από ολεφίνες μέσα από μια διεργασία που περιλαμβάνει αρχικά την απόσπαση ενός αλλυλικού υδρογόνου και κατόπιν τη μετακίνηση του διπλού δεσμού της ολεφίνης. Τα προϊόντα της αντίδρασης είναι μια κατηγορία ενώσεων με μεγάλο συνθετικό ενδιαφέρον: α) Αναγωγή των ενώσεων αυτών δίνει αλλυλικές αλκοόλες, οι οποίες αποτελούν σημαντικά ενδιάμεσα για την παρασκευή άλλων ενώσεων.^{297,320} β) Αντίδραση με ισοπροποξειδίο του τιτανίου δίνει εποξειδικές αλκοόλες από ολεφίνες σε αντίδραση που πραγματοποιείται χωρίς ενδιάμεσο διαχωρισμό σε ένα αντιδραστήρα (one-pot reaction). γ) Αφυδάτωση των αλλυλικών υδροπεροξειδίων δίνει από την κατάλληλα επιλεγμένη αρχική ολεφίνη συνθετικά χρήσιμες ενόνες με υποκαταστάτες πυριτίου ή κασσιτέρου ($-\text{SiR}_3$ ή $-\text{SnR}_3$) σε α -άτομο C ως προς το διπλό δεσμό.³²⁴ Τα παραδείγματα αυτά αποτελούν λίγες μόνο από τις παρασκευαστικές διεξόδους που παρέχουν οι αλλυλικές αλκοόλες, ενώ και τα ίδια τα αλλυλικά υδροπεροξειδία αποτελούν παρασκευαστικά μόρια-στόχους κυρίως στη σύνθεση φυσικών προϊόντων.²⁹⁷

Η αντίδραση Schenck–Ene έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον περισσότερο από όλες τις αντιδράσεις που πραγματοποιεί το οξυγόνο απλής κατάστασης όχι μόνο για τις συνθετικές εφαρμογές που έχει αλλά και λόγω του αμφιλεγόμενου μηχανισμού.³¹⁹ Το θέμα του μηχανισμού της αντίδρασης Schenck–Ene αποτέλεσε πεδίο διαφωνίας σχετικά με το αν πρόκειται για σύγχρονη διαδικασία (αντίδραση που πραγματοποιείται μέσω ενός στοιχειώδους βήματος) ή σταδιακή (αντίδραση που πραγματοποιείται βήμα-βήμα). Σταδιακές διαδικασίες που προτάθηκαν ήταν ο σχηματισμός δίριζου³²⁰, διπολικού ιόντος (zwitterion)³²¹, ο σχηματισμός exciplex καθώς και ο σχηματισμός υπερεποξειδικών ενδιάμεσων.³²² Κινητικές μελέτες ισοτοπικού φαινομένου για την φωτοοξυγόνωση τρις- και τετρα-υποκατεστημένων *cis*-αλκενίων ενισχύουν το μη-αντιστρεπτό σχηματισμό ενός υπερεποξειδικού ενδιάμεσου. Επίσης, σε συμφωνία με την άποψη περί σχηματισμού υπερεποξειδικού ενδιάμεσου είναι το γεγονός ότι η χωροδιαταξική διευθέτηση των αλλυλικών υδρογόνων καθορίζει τη στερεοχημεία του αλλυλικού υδροπεροξειδίου που παράγεται, μέσα από μία διαδικασία, η οποία διατηρεί το αλλυλικό υδρογόνο που μετακινείται στην ίδια πλευρά του π -συζυγιακού συστήματος (suprafacial process).^{323,324,319} Πιθανώς ακόμη είναι ο αντιστρεπτός σχηματισμός exciplex (exciplex είναι ένα βραχύβιο (ns) ετεροδιμερές, στο οποίο τουλάχιστον ένα από τα δύο μέρη βρίσκεται σε ηλεκτρονικά διηγερμένη κατάσταση -στην περίπτωση αυτή την ολεφίνη και το ηλεκτρονικά διηγερμένο οξυγόνο απλής κατάστασης).

Σύγχρονη

Δίριζο

Δίπολο ιόν (zwitterion)

Υπερεποξειδίο

Exciplex

Η αντίδραση Schenck-Ene παρουσιάζει ενδιαφέρουσα τοποχημεία και στερεοχημεία. Το οξυγόνο απλής κατάστασης είναι πολύ δραστικό αντιδραστήριο οξείδωσης, κατά συνέπεια όταν ένα πιθανό υπόστρωμα διαθέτει περισσότερα από ένα αλλυλικά υδρογόνα είναι πιθανή η υποκατάσταση σε όλες τις θέσεις, κάτι που οδηγεί σε σχηματισμό μίγματος προϊόντων. Συνεπώς, πρέπει να επιτευχθεί ο έλεγχος της αντίδρασης με εκλεκτική υποκατάσταση στις επιθυμητές θέσεις αλλυλικών υδρογόνων (τόπο—εκλεκτικότητα). Με τη χρήση κατάλληλων υποκαταστατών και του κατάλληλου χημικού περιβάλλοντος το οξυγόνο απλής κατάστασης μπορεί να κατευθυνθεί προς την επιθυμητή θέση προσβολής στα μόρια του υποστρώματος.³²⁵

Προκειμένου να γίνει αποτελεσματική χρήση των δυνατοτήτων που παρέχει η χημεία της αντίδρασης Schenck-Ene πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κάποιες βασικές παρατηρήσεις που έχουν προκύψει από την αντίδραση με διάφορα υποστρώματα. α) Κατ' αρχάς το οξυγόνο απλής κατάστασης έχει την τάση να αποσπά αλλυλικά υδρογόνα από την πλευρά του διπλού δεσμού της ολεφίνης που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη υποκατάσταση ή ακριβέστερα το μεγαλύτερο «συνωστισμό» ομάδων. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως “*cis-effect*”.^{324,326} β) *gem*-υποκατεστημένες ολεφίνες δίνουν προϊόντα κατά προτίμηση με απόσπαση αλλυλικού υδρογόνου από τη geminal θέση (“*gem-effect*”).^{324,326} γ) Η ύπαρξη δύο αλλυλικών υδρογόνων που βρίσκονται στην ίδια πλευρά του διπλού δεσμού της ολεφίνης οδηγεί σε σταθεροποίηση του υπερεποξειδικού ενδιάμεσου που σχηματίζεται, λόγω της ταυτόχρονης αλληλεπίδρασης του οξυγόνου απλής κατάστασης με τα δύο υδρογόνα. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε *anti*-“*cis-effect*” προϊόντα.³²⁶ δ) Ογκώδεις ομάδες κατευθύνουν την απόσπαση προς το αλλυλικό υδρογόνο που βρίσκεται πλησιέστερα σε αυτές (“*large group non-bonded effect*”).^{324,326} ε) Πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η παρουσία σε α- ή β-θέση ομάδων που έλκουν ηλεκτρόνια. Αν και δεν υπάρχει η ίδια τάση για όλες τις περιπτώσεις, εντούτοις η παρουσία τους επηρεάζει γενικά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης.³²⁶ Αναφορικά με τη στερεοεκλεκτικότητα πρέπει να σημειωθεί ότι ελλείψει ιδιαίτερων στερεοχημικών χαρακτηριστικών του διατομικού μορίου του οξυγόνου, η στερεοεκλεκτικότητα της αντίδρασης καθορίζεται αποκλειστικά από το υπόστρωμα.

Το θέμα της κατεύθυνσης τόπο- και στερεοεκλεκτικότητας και των κανόνων που εφαρμόζονται καλύπτεται σε μεγάλη έκταση παραδειγμάτων στις ανασκοπήσεις των Wasserman και Ives,²⁹⁷ των Prein και Adam,³²⁴ του Clennan,³²⁵ των Stratakis και Orfanopoulos,³¹⁹ και των Clennan και Pace.³⁰⁴

3.8 Εφαρμογές του Singet οξυγόνου

3.8.1 Επεξεργασία αποβλήτων

Σημαντική εργασία έχει γίνει αναφορικά με περιβαλλοντικές εφαρμογές της φωτεινισθητοποιούμενης παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης. Οι μελέτες αφορούν αντιδράσεις οξείδωσης και τη χρήση τους στην επεξεργασία αποβλήτων. Οι κύριες κατευθύνσεις των μελετών αφορούν επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν φαινόλες και φαινολικά παράγωγα καθώς και σουλφιδικές ενώσεις.

Οι φαινόλες και τα παράγωγά τους είναι μία κατηγορία τοξικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα των βιομηχανιών παραγωγής χρωμάτων και χάρτου καθώς και των διυλιστηρίων. Η οξείδωση των φαινολών έχει μελετηθεί με φωτοευαισθητοποιητές όπως η ηωσίνη, το μπλε του μεθυλενίου, η ριβοφλαβίνη, και η Zn(II)-τετραφαινυλπορφυρίνη.

Επίσης σημαντική στην επεξεργασία αποβλήτων είναι η οξείδωση σε υδατικά διαλύματα των θειούχων σε θειικά άλατα. Τα θειούχα βρίσκονται ως παραπροϊόντα βιομηχανικών διεργασιών, όπως η διύλιση πετρελαίου, η επεξεργασία δερμάτων με ταννίνες, η παραγωγή οπτάνθρακα (κωκ), ο καθαρισμός του φυσικού αερίου, ακόμη και η επεξεργασία τροφίμων.

3.8.2 Οργανική σύνθεση – Παραγωγή Εξευγενισμένων χημικών ενώσεων

Το οξυγόνο απλής κατάστασης έχει πολύ χρήσιμες εφαρμογές στην οργανική σύνθεση. Για παράδειγμα, μέσω της αντίδρασης ενίου πραγματοποιούνται παρασκευές φυσικών προϊόντων που φέρουν τμήματα αλλυλικών αλκοολών (τερπένια, αλκαλοειδή). Ανάλογα παραδείγματα συνθετικών εφαρμογών πραγματοποιούνται και μέσω των ενδοπεροξειδίων που λαμβάνονται ως προϊόντα της [4+2] προσθήκης.^{297,317} Τόσο τα ενδοπεροξειδία όσο και οι αλλυλικές αλκοόλες αποτελούν σημαντικές αρχικές ενώσεις στη συνθετική οργανική χημεία καθώς επιτρέπουν την αποτελεσματική εισαγωγή οξυγόνου σε πλήθος οργανικών υποστρωμάτων. Επίσης, η οργανολογία των αντιδράσεων είναι σχετικά απλή και η επεξεργασία και η απομόνωση των προϊόντων συχνά συνίστανται μόνο στην απομάκρυνση του διαλύτη. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν το οξυγόνο απλής κατάστασης χρήσιμο για τη σύνθεση εξευγενισμένων χημικών ενώσεων.⁷

⁷ Οι εξευγενισμένες χημικές ενώσεις (fine chemicals) παράγονται σε μεσαία κλίμακα (100–10000 τόνους ετησίως) και χρησιμοποιούνται στην παρασκευή άλλων χημικών ενώσεων.

3.8.3 Φωτοδυναμικές διεργασίες

Ως φωτοδυναμική επίδραση ονομάζεται η καταστροφή ιστών των ζωντανών οργανισμών μέσω του συνδυασμού ενός φωτοευαισθητοποιητή, ορατής ακτινοβολίας και οξυγόνου. Το οξυγόνο απλής κατάστασης παίζει τον κύριο ρόλο σε αυτό το φαινόμενο ενώ οι εφαρμογές της φωτοδυναμικής επίδρασης περιλαμβάνουν τη θεραπεία του καρκίνου (PDT),³⁰³ την αποστείρωση του αίματος³²⁷ και την παρασκευή νέων ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων.^{328,329,330}

3.9 Πηγές Διέγερσης

Για την παραγωγή του οξυγόνου απλής κατάστασης μπορεί να χρησιμοποιηθούν διάφορες πηγές ακτινοβολίας. Έτσι είναι εφαρμόσιμες τόσο οι πηγές μονοχρωματικής ακτινοβολίας (laser) όσο και πηγές που εκπέμπουν πολυχρωματική ακτινοβολία (λυχνίες) με την προϋπόθεση ότι διαθέτουν αρκετή ένταση ώστε να παραχθεί οξυγόνο απλής κατάστασης σε χρόνους πρακτικής εργαστηριακής διάρκειας. Τέτοιες πηγές μπορεί να είναι: α) πολύ οικονομικές ευρέως φάσματος πηγές, όπως λυχνίες προβολέα διαφανειών, β) μέσου κόστους, όπως λυχνίες ξένου με φίλτρο, και γ) υψηλού κόστους μονοχρωματικές πηγές laser, συνεχείς ή παλμικές.

Η χρήση φίλτρων συστήνεται για την απομάκρυνση ακτινοβολίας μικρού μήκους κύματος (UV), η οποία μπορεί να προκαλέσει σημαντικές αλλαγές σε κάποια μόρια που απορροφούν άμεσα σε αυτήν την περιοχή, αλλά και για την απομάκρυνση της υπέρυθρης ακτινοβολίας, η οποία μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος.³³¹

3.10 Φωτοευαισθητοποιητές

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται γνωστοί φωτοευαισθητοποιητές για την παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης. Συγκεκριμένα, οι κατηγορίες φωτοευαισθητοποιητών που θα εξεταστούν είναι: α) οργανικές χρωστικές και αρωματικά μόρια, β) πορφυρίνες, φθαλοκυανίνες και σχετικές μακροκυκλικές ενώσεις, γ) ημιαγωγοί και δ) σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης.

Υπάρχουν αρκετές κατηγορίες μορίων που απορροφούν ακτινοβολία στην περιοχή UV-Vis και ευαισθητοποιούν το σχηματισμό του οξυγόνου απλής κατάστασης. Για να λειτουργήσει μία ένωση ως φωτοευαισθητοποιητής είναι αναγκαίο να διαθέτει: 1) μεγάλο μοριακό συντελεστή απορρόφησης στη φασματική περιοχή της ακτινοβολίας διέγερσης, 2) μια τριπλή κατάσταση κατάλληλης ενέργειας ($E_T \geq 95 \text{ kJ mol}^{-1} \cong 25.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, που είναι η ενέργεια διέγερσης του $\text{O}_2(^1\Delta_g)$), ώστε να είναι δυνατή η αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας στο O_2 θεμελιώδους κατάστασης, 3) μεγάλη κβαντική απόδοση σχηματισμού της τριπλής κατάστασης ($\Phi > 0.4$) και μεγάλους χρόνους ζωής της τριπλής κατάστασης τους ($\tau_T > 1 \text{ } \mu\text{s}$), καθώς η απόδοση του

φωτοευαισθητοποιητή εξαρτάται από την κατώτερη διηγεμένη τριπλή κατάσταση και 4) να είναι σταθερή στην επίδραση ακτινοβολίας.^{331,289}

3.10.1 Οργανικές χρωστικές και αρωματικά μόρια

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν χρωστικές α) παράγωγα του ξανθενίου, όπως το Rose Bengal και η ηωσίνη, β) κινόνες και παράγωγά τους, γ) πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες και δ) χρωστικές που φέρουν το χρωμοφόρο του φαινοθειαζινίου, όπως το μπλε του μεθυλενίου. Διαθέτουν τριπλές καταστάσεις που έχουν την κατάλληλη ενέργεια για την ευαισθητοποίηση του O_2 .

Παράγωγα του ξανθενίου : Rose Bengal, ερυθροσίνη Β, φλουορεσκεΐνη, Μπλε της ηωσίνης. Εμφανίζουν ισχυρές ζώνες απορρόφησης στην πράσινη περιοχή του ορατού φάσματος (480–550 nm) και παράγουν οξυγόνο απλής κατάστασης σε υψηλές κβαντικές αποδόσεις (π.χ. Rose Bengal $\Phi_A = 0.76^{332}$). Αύξηση του αριθμού και της ατομικής μάζας των αλογόνων – υποκαταστατών του σκελετού ξανθενίου προκαλεί μετατόπιση του μεγίστου της απορρόφησης προς το ερυθρό. Ακόμη, η παρουσία βαρύτερων αλογόνων αυξάνει την απόδοση της ενδοσυστηματικής διασταύρωσης προς την τριπλή κατάσταση της χρωστικής, κάτι που αποτελεί σημαντικό κριτήριο για έναν φωτοευαισθητοποιητή. Γι' αυτό το λόγο τα τετραϊωδο- παράγωγα, όπως το Rose Bengal και η ερυθροσίνη Β είναι γενικώς πιο αποτελεσματικοί ως φωτοευαισθητοποιητές από άλλα αλογονωμένα παράγωγα.

Αρωματικοί υδρογονάνθρακες : Ναφθαλένια,^{333,334} ανθρακένια³³⁵ και διφαινύλια³³⁶ έχουν μελετηθεί ως προς τη δυνατότητα φωτοευαισθητοποίησης.

Κινόνες και παράγωγά τους : Οι κινόνες απαντούν σε πολλά βιολογικά συστήματα και παίζουν σημαντικό ρόλο σε βιολογικές διεργασίες. Ως προς την ικανότητά τους για φωτοευαισθητοποίηση έχει βρεθεί ότι παρουσιάζουν υψηλές κβαντικές αποδόσεις και αποτελούν εξαιρετικούς φωτοευαισθητοποιητές της παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης σε μη πρωτικούς διαλύτες (π.χ. $\Phi_A = 0.69$ για το ανθρακινό-2-σουλφονικό οξύ και την 1,8-διϋδροξυανθρακινόνη). Συγχρόνως είναι και ήπιοι αποσβέστες του οξυγόνου απλής κατάστασης μέσω φυσικής απενεργοποίησης. Στο νερό οι αντίστοιχες κβαντικές αποδόσεις κινούνται σε χαμηλότερες αλλά αποδεκτές τιμές (0.11–0.44). Στην κατηγορία των κινονών ανήκουν και οι υποκρελλίνες και τα αμινοπαράγωγά τους, οι οποίες έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον ως εν δυνάμει φωτοευαισθητοποιητές στη φωτοδυναμική θεραπεία του καρκίνου.²⁸⁹

Παράγωγα του φαινοθειαζινίου : Το μπλε του μεθυλενίου είναι ο πιο γνωστός εκπρόσωπος της κατηγορίας. Εμφανίζει ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή 550–700 nm και αξιόλογη κβαντική απόδοση ($\Phi_A = 0.52$). Άλλοι εκπρόσωποι της κατηγορίας είναι τα Azure A, B, C, η θειονίνη και το Νέο μπλε του μεθυλενίου.

3.10.2 Πορφυρίνες, φθαλοκυανίνες και παράγωγα

Οι φωτοευαισθητοποιητές της κατηγορίας αυτής έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον λόγω της παρουσίας τους σε συστήματα στη φύση, κάτι που τους καθιστά ιδανικούς υποψηφίους σε περιπτώσεις που είναι επιθυμητή η παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης σε βιολογικά συστήματα. Συνήθως δεν είναι κυτταροτοξικοί παράγοντες απουσία φωτός. Απορροφούν στην περιοχή UV-Vis του φάσματος και λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής της τριπλής κατάστασής τους δίνουν υψηλές κβαντικές αποδόσεις. Κάποιες πορφυρίνες υφίστανται γρήγορα φωτοαποχρωματισμό. Αυτό μπορεί να είναι αρνητικό σε κάποιες βιομηχανικές διεργασίες, όμως μπορεί να είναι πλεονέκτημα σε βιολογικά συστήματα, όπου είναι επιθυμητή η διάσπαση του φωτοευαισθητοποιητή μετά τη χρήση του. Σημαντικό χαρακτηριστικό τους είναι ότι με την επιλογή και εισαγωγή κατάλληλων υποκαταστατών στο μόριο τους μπορεί να επιτευχθεί ρύθμιση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων τους. Οι πιο κοινοί εκπρόσωποι των πορφυρινών είναι συμμετρικά υποκατεστημένα ανάλογα όπως η τετραφαινυλοπορφυρίνη (TPP). Οι ενώσεις αυτές έχουν την ικανότητα να απορροφούν ένα μεγάλο κλάσμα του φάσματος του ηλιακού φωτός (π.χ. TPP: 46%).³³⁷ Οι φθαλοκυανίνες είναι παράγωγα των πορφυρινών από τις οποίες διαφέρουν στο ότι οι υπομονάδες πυρρολίου συνδέονται μέσω ατόμων αζώτου.

3.10.3 Ημιαγωγοί

Ημιαγωγοί, όπως η TiO_2 και το ZnO είναι γνωστοί για την παραγωγή δραστικών ειδών οξυγόνου, όπως ρίζες υδροξυλίου και ανιόντα σουπεροξειδίου. Εντούτοις, είναι ικανοί να παράγουν και οξυγόνο απλής κατάστασης, όπως φάνηκε από αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μόνο από το οξυγόνο απλής κατάστασης και δίνουν καθορισμένα προϊόντα ενδεικτικά του μηχανισμού που περιλαμβάνει οξυγόνο απλής κατάστασης.³³⁸

3.10.4 Σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης

Αν και οι περισσότερες μελέτες αναφορικά με τη φωτοευαισθητοποίηση του οξυγόνου αφορούν σε οργανικά μόρια, εντούτοις έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης που λειτουργούν ως αποτελεσματικοί φωτοευαισθητοποιητές. Τέτοιες περιπτώσεις είναι σύμπλοκα των μετάλλων Ru, Os, Cr, Pt, Pd. Πολλά σύμπλοκα του Ru αποτελούν πιο αποτελεσματικούς φωτοευαισθητοποιητές από το μπλε του μεθυλενίου, που είναι ένας από τους πιο γνωστούς και ευρύτερα μελετημένους φωτοευαισθητοποιητές, και συγκρίσιμοι με το ευρέως χρησιμοποιούμενο Rose Bengal. Οι κβαντικές αποδόσεις για το Ru και το Cr μπορούν να ανέλθουν μέχρι $\Phi_{\Delta} = 0.86$.

Παρότι μόρια σε τριπλή διηγεμένη κατάσταση μπορούν να είναι αποτελεσματικοί φωτοευαισθητοποιητές για την παραγωγή του οξυγόνου απλής κατάστασης, σε πολλές περιπτώσεις είναι εξίσου δραστικά έναντι των ειδών των οποίων τη δημιουργία προάγουν. Καθώς αναφέρθηκε το οξυγόνο είναι ισχυρό ηλεκτρόφιλο και μπορεί να αντιδράσει με ολεφίνες ή διένια. Τα οργανικά συστήματα που αποτελούν φωτοευαισθητοποιητές περιέχουν μεγάλα συζυγιακά συστήματα, τα οποία μπορούν να αποτελέσουν τμήματα προσβολής από το οξυγόνο απλής κατάστασης. Έτσι όμως καταστρέφεται η συζυγία και η ικανότητα των μορίων να απορροφούν ακτινοβολία στην επιθυμητή περιοχή του φάσματος. Συνεπώς πολλές φορές τα μόρια που βοηθούν στο σχηματισμό οξυγόνου απλής κατάστασης, τα ίδια αντιδρούν και κατ' αυτόν τον τρόπο υφίστανται φωτοαποχρωματισμό και φωτοδιάσπαση.^{8,289} Για την παρασκευή φωτοευαισθητοποιητών με βελτιωμένα χαρακτηριστικά πρέπει να αποτρέπεται η αντίδραση του οξυγόνου απλής κατάστασης με το φωτοευαισθητοποιητή.³³⁹

3.11 Ακίνητοποίηση των φωτοευαισθητοποιητών

Η σύνδεση των φωτοευαισθητοποιητών με ένα στερεό υπόστρωμα αν και συνοδεύεται συνήθως από μείωση στην κβαντική απόδοση, λόγω του γεγονότος ότι μεσολαβεί το επιπλέον στάδιο της διάχυσης του οξυγόνου μέσα από τους

⁸ Ως φωτοδιάσπαση (photodegradation) καλείται η διεργασία κατά την οποία το οξυγόνο απλής κατάστασης αντιδρά με το υλικό οδηγώντας στην τροποποίησή του, ενώ φωτοαποχρωματισμός (photobleaching) καλείται η διεργασία διάσπασης ειδικά των χρωστικών από το οξυγόνο απλής κατάστασης.

πόρους του στερεού, διαθέτει μια σειρά από πλεονεκτήματα, τα οποία καθιστούν την ακινητοποίηση πλεονεκτική διαδικασία ιδιαίτερα όταν οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται οι φωτοευαισθητοποιητές ξεφεύγουν από τη μικροκλίμακα. Για παράδειγμα, κατά το καθαρισμό του νερού η δυνατότητα που παρέχεται από έναν ακινητοποιημένο φωτοευαισθητοποιητή για επαναχρησιμοποίηση του μέσω μίας απλής διήθησης έχει περιβαλλοντικό και οικονομικό ενδιαφέρον. Στη φωτοχημική σύνθεση η ακινητοποίηση των φωτοευαισθητοποιητών επιτρέπει την εύκολη απομάκρυνσή τους από το μίγμα της αντίδρασης και διευκολύνει τον καθαρισμό των προϊόντων. Ακόμη, καθώς δεν τίθεται ζήτημα διάλυσης του φωτοευαισθητοποιητή στο διαλύτη, αφού η διεργασία είναι ετερογενείς, παρακάμπτονται τα προβλήματα διαλυτότητας που συχνά εμφανίζονται. Η ευελιξία που δίνεται από αυτό το γεγονός είναι ιδιαίτερης σημασίας στη σύνθεση εξευγενισμένων χημικών ενώσεων. Η ακινητοποίηση αυξάνει επίσης σε κάποιες περιπτώσεις τη φωτοσταθερότητα των υλικών επιτρέποντας την επιμήκυνση του χρόνου ζωής των ετερογενοποιημένων φωτοευαισθητοποιητών, χωρίς σημαντική απώλεια στη δραστηριότητα.^{340,341} Εντούτοις δεν μπορεί να είναι ακόμη βέβαιο αν το γεγονός της επιμήκυνσης του χρόνου ζωής οφείλεται πράγματι σε αύξηση της φωτοσταθερότητας που προκαλείται από την ακινητοποίηση ή στο ότι λόγω των χαμηλότερων ρυθμών παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης που εμφανίζουν οι ετερογενοποιημένοι φωτοευαισθητοποιητές προχωρά βραδύτερα και η καταστροφής τους μέσω της διεργασίας του φωτοαποχρωματισμού. Σε κάθε περίπτωση το αρχικό ζήτημα της μείωσης της κβαντικής απόδοσης που προκαλεί η ακινητοποίηση των φωτοευαισθητοποιητών αντισταθμίζεται πλήρως από τα πλεονεκτήματα που παρέχει η επαναχρησιμοποίηση των ετερογενών υλικών που προκύπτουν.

3.12 Τα φουλερένια ως φωτοευαισθητοποιητές

3.12.1 Φωτοφυσικές ιδιότητες των φουλερενίων

Τα φουλερένια έχουν ιδιαίτερα ελκυστικές φωτοφυσικές ιδιότητες, οι οποίες τα καθιστούν κατάλληλα για συμμετοχή σε πληθώρα εφαρμογών, όπως ημιαγωγοί, μη γραμμικά οπτικά υλικά, καταλύτες, συσσωρευτές ηλιακής ενέργειας, συσκευές φωταύγειας, φαρμακευτικές εφαρμογές κλπ. Στα χαρακτηριστικά αυτά συγκαταλέγονται το μεγάλο μήκος κύματος απορρόφησης που βρίσκεται στην περιοχή του ορατού και του εγγύς υπεριώδους (C_{60} : S-S απορρόφηση: 530, 920 nm και T-T απορρόφηση: 400, 740 nm), η υψηλή κβαντική απόδοση (1.0 βάσει του σχηματιζόμενου οξυγόνου απλής κατάστασης)³⁴² ανεξαρτήτως του μήκους κύματος της διέγερσης^{343,344} και η έλλειψη οξείας τοξικότητας, με εξαίρεση σπάνιες περιπτώσεις,³⁴⁵ απουσία φωτός. Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά παρουσιάζονται δύο κύρια εμπόδια στη χρήση των φουλερενίων: α) η χαμηλή διαλυτότητα τους γενικά^{346,347,348} και ειδικά σε βιολογικού ενδιαφέροντος συστήματα³⁴⁹ και β) η αβεβαιότητα του μηχανισμού δράσης τους αναφορικά με τα βιολογικά συστήματα.

Κατά την επίδραση ακτινοβολίας το C_{60} πραγματοποιεί αντιδράσεις μεταφοράς ενέργειας (φωτοχημικές αντιδράσεις τύπου II –βλ. ανωτέρω)³⁴² ή μεταφοράς φορτίου (φωτοχημικές αντιδράσεις τύπου I). Η πρώτη μελέτη σχετικά με τις φωτοχημικές ιδιότητες των φουλερενίων από τους Arbogast *et al.* περιέγραψε την ύπαρξη μιας διηγερμένης κατάστασης του C_{60} ($^1C_{60}^*$ και $^3C_{60}^*$).³⁴² Σχεδόν ταυτόχρονα διαπιστώθηκε η ύπαρξη της διηγερμένης τριπλής κατάστασης με μεθόδους EPR.³⁵⁰

Το γενικό σχήμα που προτάθηκε από τους παραπάνω συγγραφείς κατά τη διεργασία της διέγερσης του C_{60} από ακτινοβολία περιγράφεται στην Εξίσωση 3.5. Αρχικά, το C_{60} σε θεμελιώδη κατάσταση διεγείρεται στην κατώτατη διηγερμένη απλή κατάσταση ($^1C_{60}^*$) (χρόνος ζωής 650–1450 ps^{351,352,353,354,355,356,387}), η οποία στη συνέχεια μετατρέπεται στην κατώτατη τριπλή κατάσταση ($^3C_{60}^*$) με κβαντική απόδοση σχεδόν μονάδα ($\Phi_f=1$) μέσω διεργασίας ενδοσυστηματικής διασταύρωσης.^{342,343,344,356,358} Ο χρόνος ζωής της τριπλής διηγερμένης κατάστασης είναι αρκετά μεγάλος, ώστε παρουσία οξυγόνου να παρέχει οξυγόνο απλής κατάστασης μέσω μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας τύπου II. Έτσι, το $^3C_{60}^*$ αποσβέννυται από το μοριακό οξυγόνο, το οποίο διεγείρεται προς τη διηγερμένη απλή κατάσταση ($O_2(^1\Delta_g)$). Διαγνωστικό εργαλείο για τη εξακρίβωση της διέγερσης του C_{60} και της μεταφοράς ενέργειας στο O_2 αποτελεί η εκπομπή του οξυγόνου απλής κατάστασης στην περιοχή του υπερύθρου ($\lambda_{max}\sim 1268$ nm) κατά την αποδιέγερσή του στη θεμελιώδη κατάσταση.

Εξίσωση 3.5

Έχουν αναφερθεί αντιδράσεις του φωτοδιηγερμένου C_{60} που πραγματοποιούνται μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου παρουσία κάποιου δότη ηλεκτρονίων (Εξίσωση 3.6). Οι Krusic *et al.* ανέφεραν τη δημιουργία της ανιοντικής ρίζας $C_{60}^{\bullet-}$ μέσω φωτόλυσης και παρουσία ενός δότη ηλεκτρονίων.³⁵⁷ Κατόπιν οι Arbogast *et al.* περιέγραψαν τη δημιουργία της ανιοντικής ρίζας $C_{60}^{\bullet-}$ κατά την ακτινοβόληση του C_{60} παρουσία αμινών και ανέφεραν το υψηλό δυναμικό πρώτης αναγωγής του $^3C_{60}^*$ ($E_1=+1.14$ V vs SCE σε βενζονιτρίλιο).^{358,359}

Εξίσωση 3.6

Η πορεία που ακολουθεί η φωτοδιέγερση του C_{60} καθορίζεται ανάλογα με την πολικότητα του διαλύτη και την παρουσία ή μη αναγωγικών συνθηκών. Σε υδατικά διαλύματα ευδιάλυτων παραγώγων του C_{60} φάνηκε πως παράγονται άλλα δραστικά είδη οξυγόνου και όχι οξυγόνο απλής κατάστασης.^{360,361} Με βάση το μηχανισμό τύπου II παρουσία οξυγόνου παράγεται οξυγόνο απλής κατάστασης, ενώ αν ο μηχανισμός είναι τύπου I, παρουσία ενός δότη

ηλεκτρονίων το αντίστοιχο προϊόν είναι η ανιοντική ρίζα του σουπεροξειδίου ($O_2^{\cdot-}$), η οποία κατόπιν μπορεί να δώσει τη ρίζα υδροξυλίου ($\cdot OH$).³⁶⁰ Σε βιολογικά συστήματα, όπου η παρουσία του NADH σε ένα πολικό διαλύτη δημιουργεί τις συνθήκες για μηχανισμό τύπου II, τα δραστικά είδη του οξυγόνου που παράγονται και προκαλούν περαιτέρω χημικές αλλαγές στα βιολογικά συστήματα είναι τα ανηγμένα είδη του οξυγόνου $O_2^{\cdot-}$ και $\cdot OH$.³⁶⁰

3.12.2 Φωτοφυσικές ιδιότητες των παραγώγων των φουλερενίων και παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης

Τα μονο-υποκατεστημένα παράγωγα του C_{60} έχουν εξίσου σημαντικές και παρόμοιες φωτοφυσικές ιδιότητες με αυτές του C_{60} .³⁶² Διαθέτουν ισχυρές ζώνες απορρόφησης στο υπεριώδες ($\epsilon \approx 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) καθώς και ευρείες και ασθενείς ζώνες στο ορατό.^{363,364,365,366,367,368,369,370} Παρόμοιες με αυτές του C_{60} .^{371,372,373} Διαγνωστικές κορυφές για τα γεφυρωμένα (δακτύλιοι πάνω σε [6,6] θέσεις στο C_{60}) μεθανοφουλερένια εμφανίζονται περίπου στα 430 (οξεία κορυφή) και 705 nm ($\epsilon_{\max} \approx 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).^{363,364,374,375,376,377,378,379,380} Ιδιαίτερα ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι μεθανοφουλερένια με αρκετά διαφορετικές χαρακτηριστικές ομάδες στην κυκλοπροπανική γέφυρα του addend παρουσιάζουν πρακτικά την ίδια φωτοφυσική συμπεριφορά.³⁹⁷

Συνολικά, τα φάσματα του C_{60} των [5,6] και των [6,6] μεθανοφουλερενικών μονο-υποκατεστημένων παραγώγων παρουσιάζουν σχεδόν τα ίδια χαρακτηριστικά στην περιοχή του UV: αποτελούνται από τρεις κύριες ζώνες απορρόφησης στα 325, 259 και 219 nm. Στην περιοχή του ορατού, τα φάσματα των κλειστών 1,2-γεφυρωμένων παραγώγων διαφέρουν σημαντικά από αυτά τόσο του C_{60} όσο και των αντίστοιχων ανοικτών 1,6-γεφυρωμένων παραγώγων. Τρεις νέες ζώνες σε σχέση με το φάσμα του C_{60} εμφανίζονται: μια οξεία ζώνη σε $\lambda_{\max}$ κοντά στα 430 nm, μια ευρεία ζώνη περίπου στα 492 nm και μια ομάδα ασθενών απορροφήσεων στην περιοχή 650–700 nm με ισχυρότερη την απορρόφηση περίπου στα 695 nm. Για τα κλειστά 1,2-γεφυρωμένα κυκλοπροπανικά παράγωγα όπως προαναφέρθηκε χαρακτηριστικότερη είναι η κορυφή σε $\lambda_{\max} \approx 430 \text{ nm}$. Σε αντίθεση, τα φάσματα των ανοικτών 1,6-μεθανοφουλερενίων μοιάζουν περισσότερο με αυτό του C_{60} . Οι παρατηρήσεις αυτές δείχνουν ότι η διαταραχή του π -συστήματος του C_{60} διαταράσσεται λιγότερο στην περίπτωση των ανοικτών παραγώγων σε σχέση με των κλειστών, αναφορικά με την περιοχή απορρόφησης στο ορατό. Χρωματικά αυτό αποδίδεται με διατήρηση του χαρακτηριστικού πορφυρού χρώματος του C_{60} και στα ανοικτά παράγωγα. Αντίθετα τα κλειστού τύπου μονο-υποκατεστημένα παράγωγα έχουν βαθύ κόκκινο ή καστανοκόκκινο χρώμα.³⁸¹

Για το C_{60} , όπως προαναφέρθηκε, η κβαντική απόδοση της τριπλής κατάστασης είναι σχεδόν μονάδα λόγω του υψηλού ρυθμού ενδοσυστηματικής διασταύρωσης. Για τα υποκατεστημένα φουλερένια η κβαντική απόδοση της παραγωγής της τριπλής διηγερμένης κατάστασης, Φ_T , είναι μικρότερη από 1.^{398,363,382,383} Ειδικά, τα μόνο-υποκατεστημένα φουλερένια έχουν υψηλή κβαντική απόδοση τριπλής διηγερμένης κατάστασης (0.85–1).^{363,383} ενώ για τα

μεθανοφουλερένια η τιμή είναι περίπου 0.8.^{398,384} Οι χρόνοι ζωής των διηγεμένων τριπλών καταστάσεων του C_{60} ^{342,344,356,385,386,387} και των μονο-υποκατεστημένων³⁶³ παραγώγων του είναι 20–140 μs ανάλογα με τις συνθήκες. Οι χρόνοι ζωής για τις διηγεμένες απλές καταστάσεις μονο-υποκατεστημένων παραγώγων είναι 1.1–1.6 ns.³⁶⁴

Επίσης, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η κβαντική απόδοση της παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης, Φ_A , είναι ίση με την κβαντική απόδοση της τριπλής κατάστασης, Φ_T , τόσο για το C_{60} όσο και για πολλά από τα παράγωγά κλειστού³⁸⁸ και ανοικτού³⁸⁹ κλωβού αλλά και για τα ανώτερα φουλερένια C_{70} ³⁹⁰ και C_{76} .³⁹¹ Κατά συνέπεια, η Φ_A μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα μέτρο για την έμμεση εκτίμηση των Φ_T για τα φουλερένια.³⁹²

Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι μικρές διαταραχές του π -συζυγιστικού συστήματος του C_{60} δεν επιφέρουν σημαντική διαφοροποίηση στις φωτοφυσικές ιδιότητες σε σχέση με αυτές του C_{60} . Μεγαλύτερος βαθμός υποκατάστασης οδηγεί, όμως, σε σημαντικές αλλαγές. Αλλαγές στις φωτοφυσικές ιδιότητες επηρεάζουν την παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης. Η μελέτη της σχέσης που υπάρχει ανάμεσα στη δομή των παραγώγων και τις φωτοφυσικές ιδιότητες είναι απαραίτητο στοιχείο που πρέπει να εξετάζεται κατά τη χρήση παραγώγων του C_{60} ως φωτοευαίσθητοποιητών της παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης. Στην κατεύθυνση αυτή έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες που εξετάζουν την επίδραση από το βαθμό υποκατάστασης του C_{60} , τις σχετικές θέσεις των υποκαταστατών και το είδος τους.

Η κβαντική απόδοση παραγωγής του οξυγόνου απλής κατάστασης από τα περισσότερα παράγωγα του φουλερενίου είναι μικρότερη από αυτή του C_{60} , η οποία είναι μονάδα. Στις περιπτώσεις των μονο-υποκατεστημένων παραγώγων η τιμή της Φ_A είναι 0.7–1,^{342,343,344,363,383} Πολύ-υποκατεστημένα φουλερένια εμφανίζουν μείωση στην παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης, λόγω της μεγάλης διατάραξης του π -συζυγιστικού συστήματος που συμβαίνει ακριβώς λόγω της πολλαπλής υποκατάστασης.^{393,394,395,398,399}

Οι Prat *et al.*³⁹⁵ μελέτησαν μια ομόλογη σειρά μεθανοφουλερενίων και έδειξαν ότι αυξάνοντας τον αριθμό των υποκαταστατών και διαταράσσοντας το π -συζυγιστικό σύστημα σε διάφορες θέσεις του φουλερενικού κλωβού προκαλούνται συστηματικές αλλαγές στις ιδιότητες της τριπλής κατάστασης. Οι αλλαγές αυτές αντικατοπτρίζονται τόσο στα φάσματα απορρόφησης της θεμελιώδους κατάστασης όσο και στην παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης: Η πρώτη παρατήρηση που γίνεται για τα φάσματα μονο-υποκατεστημένων παραγώγων είναι η εξαφάνιση της κοιλιάδας στην περιοχή των 435 nm. Είναι γνωστό ότι διαδοχικές προσθήκες μηλονικών τμημάτων έχουν γενικά ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση των ζωνών απορρόφησης στα μεγαλύτερα μήκη κύματος του ορατού τμήματος του φάσματος. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς μειώνεται η επιφάνεια του μορίου που μετέχει στη συζυγία.^{395,396} Επίσης, τα τύπου Bingel παράγωγα (φουλερενικά παράγωγα που φέρουν κυκλοπροπανικούς δακτυλίους και έχουν προκύψει από προσθήκη διαλκυλ-μηλονικών addends) χαρακτηρίζονται από την έλλειψη της ασθενούς ζώνης απορρόφησης των φουλερενίων πάνω από 700 nm, σε αντίθεση με τα μη-

κυκλοπροπανικά μονο-παράγωγα, τα οποία τη διατηρούν.^{395,397} Με ανάλογο τρόπο επηρεάζεται η κβαντική απόδοση ως προς το οξυγόνο απλής κατάστασης: αύξηση του αριθμού των υποκαταστατών οδηγεί σε μείωση της κβαντικής απόδοσης του οξυγόνου απλής κατάστασης ($\Phi_{\Delta}=0.93$ για το μονο-υποκατεστημένο μεθανοφουλερένιο - $\Phi_{\Delta}=0.11$ για το πεντα-υποκατεστημένο). Στην ειδική περίπτωση του εξα-υποκατεστημένου μεθανοφουλερενίου με τους υποκαταστάτες στη μέγιστη δυνατή απομάκρυνση, η συμπεριφορά διαφοροποιείται δραματικά. Αυτό αποδίδεται στην εξαφάνιση της δομής του πυρακυλενίου, που είναι η δομική μονάδα του C_{60} και την παρουσία ως μόνης πηγής συζυγίας των διφαινυλίων που απομένουν και των κυκλοπροπανικών τύπου Bingel δακτυλίων. Η κβαντική απόδοση ως προς το οξυγόνο απλής κατάστασης είναι $\Phi_{\Delta}=0.16$.

Σχετικά με την παραγωγή 1O_2 από παράγωγα του C_{60} , οι Hamano *et al.* απέδειξαν ότι είναι ανεξάρτητη από το είδος των addends που προστίθενται στο C_{60} , μειώνεται όμως ανάλογα με τον αριθμό των addends.³⁹⁸ Μάλιστα addends που βρίσκονται σε κοντινές θέσεις επάνω στο C_{60} προκαλούν μεγαλύτερη μείωση από ότι όταν βρίσκονται σχετικά απομακρυσμένοι μεταξύ τους. Η παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης είναι σχεδόν ανεξάρτητη από το είδος του διαλύτη.³⁹⁴

Οι Foley *et al.*³⁹⁹ εξετάζοντας υδατοδιαλυτά παράγωγα του C_{60} με δύο addends που παρασκεύασαν διαπίστωσαν ότι οι θέσεις της υποκατάστασης του δεύτερου addend έχουν επίδραση στις φωτοφυσικές ιδιότητες. Τα δις-υποκατεστημένα παράγωγα είχαν ως εκ τούτου κβαντικές αποδόσεις ως προς το οξυγόνο απλής κατάστασης 0.63–0.96.

Οι Chin *et al.*⁴⁰⁰ παρασκεύασαν ένα τρις-adduct του C_{60} που έδωσε τελικά ένα εξα-υποκατεστημένο παράγωγο στους έξι άνθρακες ενός και μόνο δακτυλίου. Ο κορεσμός του δακτυλίου προκάλεσε μεγάλη τοπική διαταραχή του π -συζυγιακού συστήματος του C_{60} . Τα αποτελέσματα αυτού του κορεσμού για το φάσμα UV-Vis στη θεμελιώδη κατάσταση έδειξαν σημαντικές διαφορές σε σχέση με το C_{60} αλλά παρουσίασαν παρόμοια χαρακτηριστικά με άλλα πολύ-υποκατεστημένα παράγωγα του C_{60} . Αναφορικά με την τριπλή κατάσταση ως αποτέλεσμα ήταν σημαντική διαφοροποίηση στις ιδιότητες σε σχέση με το C_{60} . Το φάσμα απορρόφησης στα μεγαλύτερα μήκη κύματος δείχνει μια υψοχρωμική μετατόπιση, ενώ τόσο ο χρόνος ζωής όσο και η κβαντική απόδοση της τριπλής κατάστασης ελαττώνονται. Η ενέργεια της τριπλής κατάστασης είναι παρόμοια με αυτή του C_{60} . Τέλος, η κβαντική απόδοση παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης, Φ_{Δ} , είναι σημαντικά μικρότερη (~ 0.60). Ο περιορισμός στην παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης οφείλεται στη μειωμένη απόδοση της ενδοσυστηματικής διασταύρωσης του εξα-παραγώγου του C_{60} .

3.13 Περιβαλλοντικές Εφαρμογές της Παραγωγής Οξυγόνου Απλής Κατάστασης από Φουλερένια

Οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των φουλερενίων έχουν προταθεί ως βάση για την οξειδωση και απολύμανση κατά την επεξεργασία νερού. Η παραγωγή

του οξυγόνου απλής κατάστασης από τα φουλερένια με μεγάλη κβαντική απόδοση, όπως έχει θεμελιωθεί από τις μελέτες που προαναφέρθηκαν σε αυτό το κεφάλαιο, αλλά και η δυνατότητα παραγωγής του ιόντος του σουπεροξειδίου ($O_2^{\cdot-}$) μέσω μηχανισμού τύπου I, παρέχουν τη βάση για τη στήριξη εφαρμογών απολύμανσης υδάτων με χρήση υδατοδιαλυτών παραγώγων του C_{60} . Οι φουλερόλες (πολύ-υδροξυλιωμένα παράγωγα του C_{60}) έχουν τη δυνατότητα παραγωγής δραστικών ειδών οξυγόνου, όπως οξυγόνου απλής κατάστασης και ανιόντος σουπεροξειδίου, καίτοι σε μικρότερη απόδοση από το C_{60} , εντούτοις σε τουλάχιστον συγκρίσιμη απόδοση από άλλους γνωστούς φωτοευαισθητοποιητές, κάτω από ακτινοβολήση υπεριώδους αλλά και ορατής ακτινοβολίας. Συγχρόνως εμφανίζουν μικρότερη τοξικότητα σε καλλιέργειες ανθρώπινων ιστών. Τα χαρακτηριστικά αυτά προκρίνουν τις φουλερόλες για χρήση σε συστήματα απολύμανσης υδάτων παρουσία φωτός.⁴⁰¹ Οι Badireddy *et al.*⁴⁰² ανέφεραν πρόσφατα τη χρήση φουλερολών για την καταστροφή του βακτηριοφάγου MS2 σε υδατικά δείγματα. Ο συγκεκριμένος μικροοργανισμός είναι μορφολογικά παρόμοιος με τον ιό της ηπατίτιδας A και της πολιομυελίτιδας. Όταν χρησιμοποιήθηκε αιώρημα φουλερόλης κάτω από ακτινοβολήση ορατού φωτός, ο ρυθμός απενεργοποίησής του, παρουσίασε αύξηση του κατά 125% σε σχέση με την απολύμανση χρησιμοποιώντας μόνο ακτινοβολία UVA (315–400 nm),. Απενεργοποίηση του MS2 επιτεύχθηκε και απουσία ακτινοβολίας, όταν χρησιμοποιήθηκε NADH ως αναγωγικό (μηχανισμός τύπου I).

4 Καταλυτική δράση των φουλερενίων

Ήδη από την αρχή της διερεύνησης της συμπεριφοράς των φουλερενίων και των πιθανών εφαρμογών τους, η κατάλυση είχε αναγνωριστεί ως ένα από τα πεδία με ενδιαφέρον για τη χημεία των φουλερενίων.⁴⁰³ Έκτοτε η καταλυτική δράση των φουλερενίων έχει μελετηθεί σε ένα ευρύ φάσμα αντιδράσεων. Επιγραμματικά, στις αντιδράσεις περιλαμβάνονται αντιδράσεις υδρογόνωσης, αφυδρογόνωσης, ισομερισμού, κυκλοποίησης, φωτοοξυγόνωσης και γενικότερα φωτοξείδωσης, ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις κ.λ.π.

Η συμμετοχή του C_{60} σε καταλυτικές αντιδράσεις μπορεί να αναφέρεται στις εξής κατευθύνσεις:

1. το C_{60} μπορεί να συμμετέχει ως καταλύτης στην καταλυτική αντίδραση,
2. το C_{60} μπορεί να αποτελεί υποκαταστάτη ενός συμπλόκου μετάλλου μετάπτωσης που πραγματοποιεί την καταλυτική αντίδραση,
3. το C_{60} συμμετέχει σε ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις είτε ως καταλύτης είτε ως διαμεσολαβητής της μεταφοράς φορτίου,
4. το C_{60} μπορεί να λειτουργεί ως φορέας σε ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις.

Το κύριο ενδιαφέρον αυτού του κεφαλαίου εντοπίζεται στην πρώτη κατηγορία, όπου το C_{60} δρα ως καταλύτης της αντίδρασης. Εντούτοις θα γίνει σύντομη αναφορά και στις τρεις άλλες περιπτώσεις κατάλυσης με τη συμμετοχή φουλερενίων.

Ειδικότερα, το κεφάλαιο αυτό εστιάζει στις περιπτώσεις όπου καταλύτες C_{60} συμμετέχουν σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Κυρίως περιγράφονται οι αντιδράσεις φωτοοξείδωσης, οι οποίες έχουν τύχει και της εκτενέστερης μελέτης. Το C_{60} λόγω της δυνατότητάς του να παράγει οξυγόνο απλής κατάστασης (singlet oxygen, 1O_2) παίζει σημαντικό ρόλο σε αντιδράσεις φωτοξείδωσης δρώντας ως φωτοευαισθητοποιητής για την παραγωγή του 1O_2 . Αν και η κατηγορία αυτή των φωτο-ευαισθητοποιούμενων αντιδράσεων διακρίνεται από τις φωτοκαταλυόμενες αντιδράσεις (συζήτηση για τις διαφορές γίνεται πιο κάτω), παρόλα αυτά και η κατηγορία αυτών των αντιδράσεων εμπίπτει στο σύνολο των αντιδράσεων όπου το C_{60} προάγει την πραγματοποίησή τους.

4.1 Φωτοκατάλυση

Το C_{60} μπορεί να ενεργοποιήσει μία αντίδραση είτε μέσω μεταφοράς φορτίου είτε μέσω μεταφοράς ενέργειας. Συχνά αναφέρεται στη βιβλιογραφία η παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης από το C_{60} , το οποίο δρα ως φωτοευαισθητοποιητής. Επιπρόσθετα, διαθέτει το πλεονέκτημα να μην προσβάλλεται το ίδιο από το οξυγόνο απλής κατάστασης που αυτό παράγει,

όπως συμβαίνει με άλλους φωτοευαισθητοποιητές παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης.

Η συμμετοχή του C_{60} στην προώθηση μίας αντίδρασης μπορεί να αφορά καταλυτική δράση είτε να δρα ως φωτοευαισθητοποιητής είτε και τα δύο συγχρόνως. Σε κάποιες περιπτώσεις έχει αναφερθεί και η συμμετοχή του C_{60} ως φορέα-προωθητή μιας καταλυόμενης από άλλο δραστικό συστατικό αντίδρασης. Παρακάτω δίνονται οι ορισμοί κάποιων εννοιών που χρησιμοποιούνται σε πολλές περιπτώσεις στο κείμενο. Λόγω των λεπτών διαφορών ανάμεσα σε έννοιες όπως φωτοκατάλυση και φωτοευαισθητοποίηση ή φωτοξείδωση και φωτοοξυγόνωση οι έννοιες αυτές θεωρούμε ότι μπορούν να χρησιμοποιούνται στη παρούσα μελέτη χωρίς σημαντικό λάθος. Ωστόσο, έχουν σημασία στη μελέτη της βιβλιογραφίας, όπου παρατηρείται ασάφεια σχετικά με το χαρακτηρισμό των αντιδράσεων, ως προς το μηχανισμό δράσης.

4.1.1 Ορισμοί

Με βάση την προτεινόμενη από την IUPAC ορολογία,^{404,405} **φωτοκατάλυση** είναι κατά τον πιο απλό ορισμό η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης λόγω της δράσης ενός καταλύτη. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο παραπάνω ορισμός αποτελεί μια γενική περιγραφή του γεγονότος ότι η ακτινοβολία και ο καταλύτης ή εκκινητής είναι *απαραίτητες* οντότητες για την πορεία της αντίδρασης. Ο καταλύτης μπορεί να επιταχύνει τη φωτοαντίδραση αλληλεπιδρώντας με το ή τα υποστρώματα είτε στη θεμελιώδη είτε στη διηγεμένη κατάσταση τους και/ή με το πρωτεύον προϊόν ανάλογα με το μηχανισμό της φωτοαντίδρασης. Αυτή η περιγραφή περιλαμβάνει και τη φωτοευαισθητοποίηση. Παρόλ' αυτά, μια τέτοια διεργασία που επισήμως ορίζεται ως μια διεργασία όπου η φωτοχημική αλλαγή που συμβαίνει σε μια μοριακή οντότητα είναι αποτέλεσμα της αρχικής απορρόφησης ακτινοβολίας από ένα άλλο μοριακό είδος, το φωτοευαισθητοποιητή, δεν είναι απαραίτητα καταλυτική. Αυτό εξαρτάται από το αν κανείς θα λάβει υπόψη τα φωτόνια, καθώς η φωτοευαισθητοποίηση είναι μια διεργασία μη-καταλυτική ως προς τα φωτόνια (τα φωτόνια καταναλώνονται χωρίς να αναπαράγονται στο τέλος της αντίδρασης).

Η **φωτοευαισθητοποίηση** (*photosensitization*) είναι η διεργασία λόγω της οποίας λαμβάνει χώρα μία φωτοχημική αλλαγή ή μια φωτοφυσική διεργασία σε κάποια (μοριακή) οντότητα ως αποτέλεσμα της αρχικής απορρόφησης ακτινοβολίας από μία άλλη χημική οντότητα, που ονομάζεται φωτοευαισθητοποιητής. Ένας **φωτοευαισθητοποιητής** (*photosensitizer*) είναι ένα υπόστρωμα το οποίο απορροφά ακτινοβολία, και στη συνέχεια εκκινεί μια φωτοχημική ή φωτοφυσική διεργασία σε ένα άλλο σύστημα, ενώ στο τέλος της ανακτάται πλήρως. Στην περίπτωση κατά την οποία προκαλείται χημική μεταβολή, η έννοια του φωτοευαισθητοποιητή είναι ισοδύναμη σημασίας με αυτή του φωτοκαταλύτη.

Οι **φωτοξείδωσεις** είναι αντιδράσεις οξείδωσης επαγόμενες από το φως. Κοινά παραδείγματα διεργασιών είναι: 1) η απώλεια ενός ή περισσότερων

ηλεκτρονίων από ένα χημικό είδος ως αποτέλεσμα της φωτοδιέγερσής του. 2) Η αντίδραση μιας ουσίας με δραστικά είδη οξυγόνου (Reactive Oxygen Species–ROS: π.χ. $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{HOO}\bullet$, H_2O_2 , $^1\text{O}_2$) κάτω από την επίδραση του φωτός. Όταν το οξυγόνο παραμένει στο προϊόν, τότε η διεργασία καλείται επίσης φωτοοξυγόνωση. 3) Αντιδράσεις στις οποίες ούτε το υπόστρωμα ούτε το μοριακό οξυγόνο είναι ηλεκτρονικά διεγερμένες αναφέρονται ως φωτοεκκινούμενες αντιδράσεις.

Η **φωτοοξυγόνωση** που αναφέρθηκε πιο πάνω αφορά στην ενσωμάτωση του οξυγόνου σε μια μοριακή οντότητα. Η ενσωμάτωση μπορεί να γίνει με τρεις μηχανισμούς: Τύπου I) Αντίδραση του μοριακού οξυγόνου *τριπλής κατάστασης* (triplet, $^3\text{O}_2$) με ρίζες που σχηματίζονται φωτοχημικά. Τύπου II) Αντίδραση του φωτοχημικά παραγόμενου μοριακού οξυγόνου *απλής κατάστασης* ($^1\text{O}_2$) με μοριακές οντότητες που τελικώς παράγουν νέες μοριακές οντότητες που περιέχουν οξυγόνο, Τύπου III) Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσω μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίου δίνοντας την ανιοντική ρίζα του υπεροξειδίου ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ως δραστικό είδος.

Ο όρος **μοριακό οξυγόνο απλής κατάστασης** (*singlet*) αναφέρεται στο μοριακό οξυγόνο (διοξυγόνο), O_2 , σε μια διεγερμένη απλή (singlet) κατάσταση. Η θεμελιώδης κατάσταση του $^1\text{O}_2$ είναι τριπλή $^3\Sigma_g^-$. Οι δύο μετασταθείς απλές καταστάσεις που προέρχονται από τη διαμόρφωση της θεμελιώδους είναι $^1\Delta_g$ και $^1\Sigma_g^-$. Ο όρος οξυγόνο απλής κατάστασης (singlet oxygen) χωρίς τη διευκρίνιση αναφορικά με το συγκεκριμένο χημικό είδος, είναι δυνατό επίσης να προκαλέσει σύγχυση, καθώς μπορεί επίσης να αναφέρεται στο άτομο του οξυγόνου σε ^1S και ^1D διεγερμένες καταστάσεις. Ενώ η θεμελιώδης κατάσταση του ατόμου του οξυγόνου είναι μια τριπλή ^3P κατάσταση, οι ^1S και ^1D καταστάσεις προέρχονται επίσης από τη διαμόρφωση της θεμελιώδους κατάστασης. Η παραγωγή, οι ιδιότητες και οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται από το μοριακό οξυγόνο απλής κατάστασης αναφέρονται στο κεφάλαιο 3 της διατριβής.

4.1.2 Φωτοοξυγονώσεις

Οι φωτοοξυγονώσεις συνιστούν μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες αντιδράσεων που έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον στα πλαίσια της Πράσινης και Αειφορικής Χημείας. Ειδικά η περίπτωση της φωτοοξυγόνωσης με οξυγόνο απλής κατάστασης ($^1\text{O}_2$), το οποίο παράγεται μέσω μεταφοράς ενέργειας από ένα ηλεκτρονικά διεγερμένο μόριο χρωστικής (dye), είναι γνωστή ως ένας από τους πιο «καθαρούς» τρόπους για την παραγωγή οξυγονωμένων προϊόντων. Η παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης από διέγερση χρωστικών χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές σε σχέση με παραγωγή $^1\text{O}_2$ που σχηματίζεται από την αντίδραση του όζοντος με τριφαινυλοφωσφίδια, οξείδωση υποχλωριώδους οξέος από υπεροξείδιο του υδρογόνου, θερμική διάσπαση ενδοπεροξειδίων (π.χ. υπεροξείδιο του 9,10-διφαινυλνθρακενίου) και λοιπά.^{406,407}

Η έντονη ανάγκη για εξεύρεση νέων μεθόδων εκτέλεσης των χημικών αντιδράσεων αειφορικού χαρακτήρα δημιούργησαν ένα πεδίο σύγχρονης έρευνας στο οποίο εξετάζονται συστήματα φωτοοξυγόνωσης προκειμένου να αντικαταστήσουν τα υπάρχοντα, στα οποία θα χρησιμοποιούνται ήπιες συνθήκες αντίδρασης με ενεργοποίηση από ορατό φως, χρήση οξυγόνου, σε υδατικά διαλύματα και χαμηλές θερμοκρασίες.^{408,409,410,411} Η φωτοκαταλυτική οξυγόνωση οργανικών υποστρωμάτων αρκετά διαφορετικών μεταξύ τους παρουσιάζει ενδιαφέρον τόσο συνθετικά όσο και αναφορικά με εξελιγμένες μεθόδους οξείδωσης που βρίσκουν εφαρμογή στην επεξεργασία λυμάτων.^{411,412,413}

Ειδικά στην περίπτωση της μείωσης της τοξικότητας των λυμάτων η αποτελεσματική απομάκρυνση των ρυπαντών προάγεται αποτελεσματικά από συστήματα που παρουσιάζουν περισσότερους από έναν μηχανισμούς ενεργοποίησης της φωτοοξυγόνωσης. Τέτοιες περιπτώσεις επιτυγχάνονται με το σχεδιασμό και τη δημιουργία υβριδικών συστημάτων φωτοκαταλυτών, όπου συνδυάζονται ανόργανα και οργανικά συστατικά σε διάφορες αναλογίες παρέχοντας ποικιλία δυνατοτήτων ως προς τη φωτοξείδωση των υποστρωμάτων. Τέτοιες περιπτώσεις αναφέρθηκαν με την τροποποίηση της επιφάνειας της τιτάνιας, η οποία έδωσε ολοκληρωμένα ετερογενή συστήματα με υψηλή απόδοση στη φωτοκατάλυση^{410,414} και η χρήση πολυοξομεταλλικών-φουλερενικών υβριδικών καταλυτών.⁵⁵²

Ένα άλλο ζήτημα που προσελκύει το ενδιαφέρον από πλευράς Πράσινης και Αειφορικής Χημείας είναι ο σχεδιασμός αντιδράσεων χωρίς να είναι αναγκαία η χρήση οργανικών διαλυτών.⁴¹⁵ Εντούτοις πολύ λίγες είναι οι αναφορές σχετικά με αντιδράσεις φωτοοξυγόνωσης που πραγματοποιούνται απουσία διαλύτη. Οι Griesbeck *et al.*⁴¹⁶ πρόσφατα ανέφεραν ένα σύστημα ευαίσθητοποιητή συνδεδεμένου σε πολυμερή χρησιμοποιώντας τετραστυρυλπορφυρίνη και πρωτοπορφυρίνη IX. Η ανάπτυξη μεθοδολογίας εκτέλεσης αντιδράσεων φωτοοξυγόνωσης είναι από την πλευρά της Πράσινης και Αειφορικής Χημείας ιδιαίτερα ελκυστική καθώς ως πηγή φωτός για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων αυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί το ηλιακό φως. Συστήματα φωτοοξυγόνωσης χωρίς τη χρήση διαλυτών επιτρέπουν την επιμήκυνση του χρόνου ζωής του $^1\text{O}_2$ (χαρακτηριστικά στον αέρα ο χρόνος ζωής του $^1\text{O}_2$ είναι περίπου 2700s ενώ στο νερό είναι 3.3μs και στο CDCl_3 640μs)^{406,407} καθώς και την παράκαμψη του συστήματος τροφοδοσίας με φυσαλίδες που διαφορετικά απαιτείται.

Οι γνωστοί φωτοευαίσθητοποιητές που έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε αντιδράσεις φωτοοξυγόνωσης μέσω παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης, όπως το κυανούν του μεθυλενίου⁴¹⁷, το Rose Bengal⁴¹⁷, οι πορφυρίνες⁴¹⁷, το C_{60} ^{418,421,422} παραμένουν στο σύστημα της αντίδρασης και μετά το τέλος της πρέπει να απομακρυνθούν με απόσταξη ή χρωματογραφία. Προκειμένου να αντιμετωπιστεί αυτό το ζήτημα αναπτύχθηκαν καταλύτες στους οποίους η χρωστική ήταν ακινητοποιημένη σε κάποιο φορέα όπως πολυμερικά σφαιρίδια ή ζεόλιθοι.⁴¹⁹ Οι στερεοί καταλύτες μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με διήθηση και να επαναχρησιμοποιηθούν. Είναι ακόμη γνωστό

ότι το C₆₀ διαθέτει μεγαλύτερη ικανότητα παραγωγής ¹O₂ σε σχέση με το Rose Bengal και το κυανούν του μεθυλενίου.⁴²⁰

4.1.3 Φωτοκαταλύτες C₆₀ και Παραγωγή Οξυγόνου Απλής Κατάστασης

Ως ευαισθητοποιητής για την παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης, το C₆₀ χρησιμοποιήθηκε από νωρίς σε γνωστές από τη χημεία του ¹O₂ αντιδράσεις (βλ. Κεφάλαιο 3 Θεωρητικού Μέρους). Ήδη από το 1994 οι Tokuyama *et al.*⁴²¹ και οι Orfanopoulos *et al.*⁴²² παρουσίασαν τη συνεισφορά του C₆₀ σε αντιδράσεις φωτοοξυγόνωσης μέσω της ευαισθητοποίησης της παραγωγής ¹O₂, παρουσία ακτινοβολίας υπεριώδους-ορατού.

Αναλυτικά, οι Tokuyama *et al.*⁴²¹ ανέφεραν τη δράση του C₆₀ καθώς και παραγώγων του σε αντιδράσεις τύπου Diels–Alder^{ix} και ενίου^x, οι οποίες είναι τυπικά παραδείγματα αντιδράσεων που πραγματοποιούνται από το ¹O₂. Η δράση του C₆₀ διαπιστώθηκε πως ήταν παρόμοια σε μηχανισμό με γνωστών ευαισθητοποιητών παραγωγής ¹O₂, δηλαδή η συμμετοχή του περιοριζόταν στην ευαισθητοποίηση της παραγωγής του ¹O₂ και η εν συνεχεία αντίδραση με τα αλκενικά υποστρώματα γινόταν αποκλειστικά από το ¹O₂, χωρίς σχηματισμό κάποιου συμπλόκου του με το C₆₀. Το γεγονός αυτό αποδείχθηκε με την αντίδραση φωτοοξυγόνωσης του λεμονενίου (57), κατά την οποία παράγεται μίγμα έξι προϊόντων. Η σχετική αναλογία των προϊόντων ήταν ίδια με αυτή που προέκυψε εφαρμόζοντας τεκμηριωμένες μεθόδους κατά τις οποίες παράγεται ¹O₂. Στον Πίνακα 4.1 δίνονται οι αντιδράσεις που μελετήθηκαν για τη δράση του C₆₀ και των παραγώγων του ως φωτοευαισθητοποιητές. Πρόκειται για τις Diels–Alder μετατροπές του α-τερπινενίου (43) προς ασκαριδόλη (44) και του φουραν-2-ικού οξέος (55) στην αντίστοιχη λακτόνη (56) και για τις αντιδράσεις ενίου των β-myrcene (45), (+)-pulegone (48) και 4-μεθυλπεντ-3-εν-2-όλης (52). Αναφορικά με τα παράγωγα του C₆₀ διαπιστώθηκε ότι η δράση των μεθανοφουλερενικών παραγώγων που δοκιμάστηκαν ήταν ανάλογη με αυτή του C₆₀ (ελαφρά μειωμένη), ενώ ελάττωση στη δραστηριότητα ως προς την παραγωγή ¹O₂ παρατηρήθηκε μόνο όταν χρησιμοποιήθηκε ένα προϊόν προσθήκης έξι ομάδων στο C₆₀. Η παρατήρηση αυτή ήταν ενδεικτική του γεγονότος ότι εκτεταμένη παραγοντοποίηση του C₆₀ έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιαίτερων

^{ix} Αντίδραση [4+2] κυκλοπροσθήκης ανάμεσα σε ένα διένιο (μόριο πλούσιο σε ηλεκτρόνια) και ένα διενόφιλο (μόριο πτωχό ηλεκτρονικά) που φέρει ομάδες που έλκουν ηλεκτρόνια, π.χ. κυανο- ή καρβονυλομάδες, προς σχηματισμό κυκλικού προϊόντος.

^x Γνωστή και ως Alder–ene αντίδραση. Γίνεται ανάμεσα σε ένα ένιο (μόριο πλούσιο σε ηλεκτρόνια), το οποίο είναι αλκένιο που φέρει αλλυλικό υδρογόνο (CH₂=CH₂-CH₂-H, CH₂=CH₂-CH₂-: αλλύλ- ομάδα, H: υδρογόνο σε αλλυλική θέση) και ένα ενόφιλο (μόριο πτωχό σε ηλεκτρόνια) που συνήθως έχει κάποιο πολλαπλό δεσμό στο μόριου. Το προϊόν είναι ένα υποκατεστημένο αλκένιο με το διπλό δεσμό του ενίου να έχει μετατοπιστεί προς την αλλυλική θέση. Όταν πραγματοποιούνται με τη μεσολάβηση οξυγόνου απλής κατάστασης αναφέρονται συχνά ως Schenck–Ene αντιδράσεις.

φυσικοχημικών χαρακτηριστικών που διαθέτει το μόριο λόγω του σφαιρικού του χαρακτήρα. Η διατάραξη του π -συστήματος του μορίου είναι η αιτία της ουσιαστικής αλλαγής των φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Μεταγενέστερη μελέτη της επίδρασης της παραγοντοποίησης στις φωτοφυσικές ιδιότητες του C_{60} επιβεβαίωσε το γεγονός, ότι αύξηση της παραγοντοποίησης έχει σαν αποτέλεσμα τη θραυσμάτωση της συζυγίας του C_{60} που καθορίζεται από τη βασική δομική μονάδα του C_{60} , το πυρακυλένιο.⁴²³ Η κβαντική απόδοση ως προς το 1O_2 ήταν συνάρτηση της συζυγιακής επιφάνειας του μορίου. Εισαγωγή ενός πρόσθετου οργανικού τμήματος διασπά τη συζυγία και αυτό φάνηκε χαρακτηριστικά στην περίπτωση της προσθήκης έξι πρόσθετων όπου προκλήθηκε σημαντική μείωση της παραγωγής 1O_2 . Παρόλα αυτά πρέπει να σημειωθεί πως μικρής έκτασης παραγοντοποίηση μέσω πρόσθετων τμημάτων κυκλοπροπανικού τύπου επιφέρει μικρές μεταβολές στις φωτοφυσικές ιδιότητες του C_{60} καθώς είναι μικρή η διατάραξη της συζυγίας.

Πίνακας 4.1 : Αντιδράσεις φωτοοξυγόνωσης από 1O_2 με φωτοευαισθητοποιητή C_{60} και παράγωγα του (Tokuyama et al.⁴²¹).

α.α.	Αντιδρώντα	Προϊόντα	Τύπος Αντίδρασης					
1	43	44	Diels-Alder					
2	45	46	47	<i>Alder-Ene</i>				
3	48	49	50	51	<i>Alder-Ene</i>			
4	52	53	54	<i>Alder-Ene</i>				
5	55	56	Diels-Alder					
6	57	58	59	60	61	62	63	<i>Alder-Ene</i>

Οι Orfanopoulos *et al.*⁴²² χρησιμοποίησαν ως αντίδραση μελέτης της δράσης του C₆₀ ως φωτοευαισθητοποιητή τη φωτοοξείδωση του 2-μεθυλ-2-βουτενίου και του (E)-2-μεθυλ-2-πεντενίου-1,1,1-d₃. Στην περίπτωση του 2-μεθυλ-2-βουτενίου τα προϊόντα ήταν ισομοριακό μίγμα αλλυλικών υδροπεροξειδίων (Εξίσωση 4.1) ανεξάρτητα από την πολικότητα του διαλύτη.⁴²⁴ Σε δοκιμές άλλων ερευνητών^{436,441} δε γίνεται αναφορά στο σχηματισμό των δύο ισομερών υδροπεροξειδίων παρά αναφέρουν μόνο μια γενική αντίδραση φωτοοξυγόνωσης. Εντούτοις είναι γνωστό ότι οι αντιδράσεις σχηματισμού αλλυλικών υπεροξειδίων μέσω του οξυγόνου απλής κατάστασης επηρεάζονται από το χημικό περιβάλλον και από την επίδραση των διαλυτών. Ως αποτέλεσμα, προκύπτει μίγμα προϊόντων, η σχετική αναλογία των οποίων ποικίλει. Στην περίπτωση της οξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου σχηματίζονται δύο ισομερή αλλυλικών υδροπεροξειδίων. σε ισομοριακές ποσότητες.⁴²⁵

Η αντίδραση φωτοοξείδωσης του (E)-2-μεθυλ-2-πεντενίου-1,1,1-d₃ προχωρά κατά παρόμοιο τρόπο με αυτόν που περιγράφεται στη βιβλιογραφία για την περίπτωση που χρησιμοποιούνται διαφορετικοί φωτοευαισθητοποιητές παραγωγής ¹O₂.^{426,427,428}

Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν και σε υδατικά διαλύματα ή διαλύματα άλλων πολικών διαλυτών για την αντίδραση φωτοοξυγόνωσης του 4-[2-(3-μεθυλ-2-βουτενυλ)]βενζοϊκού νατρίου (71) σε πολικούς διαλύτες (Εξίσωση 4.3).⁴²⁴

Οι αντιδράσεις Diels-Alder και ενίου έχουν έκτοτε χρησιμοποιηθεί σε πολλές περιπτώσεις στη διερεύνηση της δράσης του C₆₀ αναφορικά με την ευαισθητοποίηση της παραγωγής ¹O₂ και έχουν προκύψει χρήσιμα συμπεράσματα τόσο ως προς τη δυνατότητα πραγματοποίησης της αντίδρασης

σε διάφορα υποστρώματα, όσο και ως προς τη δομή που πρέπει ή μπορεί να διαθέτουν τα παράγωγα του C₆₀ προκειμένου να δράσουν ως φωτοευαίσθητοποιητές.^{429,430,431,442}

Η αντίδραση σχηματισμού πυρρολιδινών είναι μια τυπική αντίδραση [2+3] κυκλοπροσθήκης η οποία όμως δεν πραγματοποιείται σε μη φουλερενικά συστήματα. Τα φουλερένια σχηματίζουν φουλεροπυρρολιδίνες μέσω της αντίδρασης Prato.⁴³² Εκτός από την αντίδραση προσθήκης με τη συμμετοχή του ως αντιδραστήριο, το C₆₀ βρέθηκε ότι δρα επίσης ως ευαίσθητοποιητής για την ίδια αντίδραση σε μη φουλερενικά φτωχά σε ηλεκτρόνια αλκάνια, όπως τα μηλεϊνικά ιμίδια. Σχηματίζονται με αυτόν τον τρόπο 2,5-διμεθοξυδικαρβονυλικές πυρρολιδίνες από την αντίδραση ανάμεσα σε ιμινοδιοξικό διμεθυλεστέρα και μηλεϊνικά ιμίδια (Εξίσωση 4.4).

Εξίσωση 4.4

Το C₆₀ προωθεί την αντίδραση μέσω ενός μηχανισμού ριζών, ο οποίος ξεκινά με την παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης (¹O₂) από το C₆₀. Πιθανός ρόλος του οξυγόνου απλής κατάστασης είναι η απόσπαση δύο ατόμων που βρίσκονται σε α-θέση ως προς το άζωτο που οδηγεί στο σχηματισμό 1,3-διπόλου και H₂O₂. Σε σχέση με άλλους κλασσικούς φωτοευαίσθητοποιητές το C₆₀ δεν υφίσταται διάσπαση με την πρόοδο της αντίδρασης, καθώς είναι σχετικά αδρανές ως προς το οξυγόνο απλής κατάστασης. Κατά την πορεία της αντίδρασης μπορεί να λάβει χώρα προσθήκη του ιμινοδιοξικού μεθυλεστέρα και στο ίδιο το C₆₀, δίνοντας την αντίστοιχη φουλεροπυρρολιδίνη, η οποία επίσης δρα ως φωτοευαίσθητοποιητής.^{433,434}

4.1.4 Ακίνητοποίηση του C₆₀ ή Παραγώγων του για τη χρήση τους ως Φωτοευαίσθητοποιητών της Παραγωγής Οξυγόνου απλής κατάστασης.

Η χρήση του C₆₀ ως φορέα περιορίζεται από το γεγονός ότι διαθέτει χαμηλή ειδική επιφάνεια και θερμοκρασία εξάχνωσης, ενώ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου λαμβάνουν χώρα διεργασίες οξειδωτικής διάσπασης ή τροποποίησης του καταλύτη. Σε επόμενη παράγραφο γίνεται εκτενέστερη αναφορά με σχετικά παραδείγματα. Το κύριο ενδιαφέρον εστιάζεται στη χρήση του C₆₀ ή παραγώγων του ως καταλύτες. Για λόγους ετερογενοποίησης των διεργασιών με τα συνακόλουθα πλεονεκτήματα της ακίνητοποίησης, όπως εύκολη απομάκρυνση του καταλύτη, παράκαμψη προβλημάτων διαλυτότητας, αύξηση

της θερμικής σταθερότητας και των κύκλων χρήσης του καταλύτη κλπ αλλά και της αύξησης της ειδικής επιφάνειας του ακινητοποιημένου σε κάποιο φορέα C_{60} σε σχέση με το στερεό C_{60} , αναπτύχθηκε ενδιαφέρον για την παρασκευή ετερογενών υλικών που περιέχουν C_{60} στηριγμένο σε διάφορους φορείς. Οι δυνατές προσεγγίσεις παρασκευής ετερογενών υλικών που έχουν ακολουθηθεί είναι μέσω φυσικής προσρόφησης είτε μέσω χημικής τροποποίησης των υλικών. Η ακινητοποίηση μέσω φυσικής προσρόφησης οδηγεί σε μη-καλώς καθορισμένα υλικά.^{435,439,440} Αντίθετα, η ομοιοπολική σύνδεση παραγώγων του C_{60} , που περιγράφεται στα περισσότερα παραδείγματα που ακολουθούν, οδηγεί σε καλώς καθορισμένα υλικά και τελικά στο σχηματισμό υλικών, όπου το C_{60} συνδέεται μονομοριακά στην επιφάνεια του φορέα.

Μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση ακινητοποίησης του C_{60} σε κάποιο φορέα προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σε καταλυτικές αντιδράσεις παρουσιάστηκε από τους Jensen *et al.*⁴³⁶, οι οποίοι χρησιμοποίησαν σφαιρίδια ρητίνης για την εναπόθεση του C_{60} . Συγκεκριμένα, σφαιρίδια ρητίνης αμινομεθυλπολυστυρολίου (Aminomethylated poly(styrene-*co*-divinylbenzene) -PL-AMS), εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα C_{60} σε τολουόλιο, ώστε τα μόρια C_{60} να συνδεθούν με τις ελεύθερες αμινομάδες της ρητίνης. Το προϊόν χρησιμοποιήθηκε σε καταλυτικές αντιδράσεις είτε ως είχε (Καταλύτης I) είτε κατόπιν τροποποίησης του με πολύ(αλλυλαμίνη) (Καταλύτης II). Η τροποποίηση είχε σκοπό την καλύτερη διασπορά των σφαιριδίων σε υδατικά διαλύματα.

Στον Πίνακα 4.2 δίνονται οι αντιδράσεις στις οποίες δοκιμάστηκαν οι καταλύτες I και II. Οι τρεις πρώτες αντιδράσεις α, β και γ είναι αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσω 1O_2 (αντιδράσεις Diels-Alder, ενίου και οξείδωση φαινολών). Η αντίδραση δ του πίνακα δοκιμάστηκε με τον Καταλύτη II γιατί γίνεται σε υδατική φάση. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 330nm. Όλες οι αντιδράσεις ήταν επιτυχείς και με τους δύο καταλύτες και σε μικρότερους χρόνους σε σχέση με άλλους γνωστούς φωτοευαισθητοποιητές που δοκιμάστηκαν, όπως το Rose Bengal και το κυανό του μεθυλενίου. Οι καταλύτες έχουν το πλεονέκτημα της επαναχρησιμοποίησης καθώς έδωσαν τα ίδια αποτελέσματα ως προς τα προϊόντα ακόμη και σε πέντε κύκλους αντίδρασης.

Η ακινητοποίηση του C_{60} σε σφαιρίδια πολυμερών χρησιμοποιήθηκε και στη σύνθεση ενός ετερογενούς φωτοευαισθητοποιητή από τους Latassa *et al.*⁴³⁷. Η σύνθεση του υλικού έγινε με ομοιοπολική σύνδεση του C_{60} στην επιφάνεια

σφαιριδίων πολυσιλοξανίου με σύζευξη ενός καρβοξυλιωμένου παραγώγου του C₆₀ και των αμινομάδων της επιφάνειας των σφαιριδίων (Εξίσωση 4.5).

Πίνακας 4.2: Αντιδράσεις που καταλύονται από τους καταλύτες I και II.

Υπάρχουν αρκετές αναφορές για τη συμμετοχή του C₆₀ ως φωτοευαίσθητοποιητή της παραγωγής ¹O₂ σε αντιδράσεις ενίου και Diels-Alder κυκλοπροσθήκης. Σε αυτήν την περίπτωση το C₆₀ χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση εκλεκτικής φωτοξείδωσης των σουλφιδίων σε σουλφοξείδια από ¹O₂. Η φωτοξείδωση των σουλφιδίων δοκιμάστηκε για μια σειρά από θειοαιθέρες με αλκύλ-, βενζύλ- και φαινύλ- υποκαταστάτες. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη και οι αποδόσεις ήταν από καλές έως άριστες για τα επιθυμητά αλειφατικά ή βενζυλικά σουλφίδια. Ο ρόλος της μεθανόλης είναι αποφασιστικής σημασίας αναφορικά με την εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η εκλεκτικότητα ως προς σουλφοξείδια καθορίζεται από το ¹O₂, το οποίο είναι το χημικό είδος που κάνει την οξείδωση. Σε πρωτικούς διαλύτες, όπως η μεθανόλη, η φυσική απόσβεση του ¹O₂ ελαχιστοποιείται σε σχέση με τους απρωτικούς και σαν αποτέλεσμα στην αντίδραση λαμβάνονται υψηλότερες αποδόσεις σε σουλφοξείδιο.⁴³⁸

74

75

Εξίσωση 4.5

Αντιδράσεις φωτοξείδωσης αλκενίων και αρυλ- υποκατεστημένων ολεφινών μελέτησαν οι Vakros *et al.*^{439,440} Συγκεκριμένα μελέτησαν την αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-επτενίου (Εξίσωση 4.6) με τη χρήση καταλυτών C₆₀/Al₂O₃ και C₆₀/SiO₂. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο

του υγρού εμποτισμού από διαλύματα C_{60} σε 1,2-διχλωροβενζόλιο και η τελική φόρτιση ήταν 2% κ.β. σε C_{60} .

Κατά τη μέθοδο παρασκευής που ακολουθήθηκε το C_{60} συνδέεται με μη ομοιοπολικό τρόπο με την επιφάνεια του φορέα. Για το λόγο αυτό η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε διαλύτες στους οποίους το C_{60} δεν είναι διαλυτό (CH_3CN , MeOH , εξάνιο, DMSO , H_2O) προκειμένου να αποφεύγεται διαλυτοποίηση του C_{60} που έχει εναποτεθεί στην επιφάνεια του φορέα και να διατηρείται η ετερογένεια της καταλυτικής διεργασίας. Η αντίδραση φωτοοξειδωσης του 2-μεθυλ-2-επτενίου προχωρά μέσω παραγωγής $^1\text{O}_2$ από το C_{60} δίνοντας τα αντίστοιχα αλλυλικά υδροπεροξειδία και η παρουσία των φορέων δε φαίνεται να διαφοροποιεί το μηχανισμό αυτό. Στην περίπτωση των πιο σύνθετων αρυλ-αλκενίων η αντίδραση είναι δυνατό να προχωρά είτε μέσω οξυγόνου απλής κατάστασης είτε μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου είτε παράλληλα και με τους δύο μηχανισμούς. Ο μηχανισμός καθορίζεται από το συγκεκριμένο αρυλ-αλκένιο το οποίο χρησιμοποιείται αλλά και από την πολικότητα του διαλύτη. Για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό η αντίδραση φωτοοξειδωσης ήταν κατά δύο τάξεις μεγέθους πιο δραστήρια σε σχέση με το μη εμποτισμένο στερεό C_{60} που χρησιμοποιήθηκε για σύγκριση, ενώ οι φορείς σε πείραμα ελέγχου παρουσίασαν ελάχιστη δραστηριότητα.

Σε παρόμοια κατεύθυνση αναφορικά με τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η παρασκευή ετερογενών καταλυτών χρησιμοποιώντας οξειδικούς φορείς οι Hino *et al.*⁴⁴¹ παρασκεύασαν καταλύτες που περιείχαν το C_{60} συνδεδεμένο ομοιοπολικά στην επιφάνεια τροποποιημένης με αμινομάδες SiO_2 . Οι στερεοί καταλύτες δοκιμάστηκαν με επιτυχία σε αντιδράσεις φωτοοξυγόνωσης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3.

Σχήμα 4.1: Καταλύτες φωτοοξυγόνωσης (Αναφορά 441).

Τα στερεά που παρασκευάστηκαν λειτούργησαν καταλυτικά στην πραγματοποίηση αντιδράσεων τύπου Diels-Alder, τύπου ενίου, στην οξείδωση φαινολών και σουλφιδίων σε συστήματα υγρής φάσης (φωτοευαισθητοποιητής σε ετερογενή φάση) αλλά και σε συστήματα χωρίς την παρουσία διαλύτη (αντίδραση στερεής φάσης) και διέθεταν τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης σε επόμενο κύκλο αντίδρασης.

Πίνακας 4.3: Αντιδράσεις φωτοοξυγόνωσης από καταλύτες C_{60} /αμινοπροπυλ- SiO_2

	Αντιδρόν	Προϊόν		
1	79	80		
2	81	82		
3	64	83		
4	84	85	86	87
5	88	89	90	
6	91	92		
7	93	94		

Νωρίτερα οι Fukuoaka *et al.*⁴⁴² είχαν μελετήσει την αντίδραση φωτοοξείδωσης του κυκλοεξενίου από O_2 σε υγρή φάση κάτω από ακτινοβόληση Υπεριώδους-Ορατού φωτός σε καταλύτες C_{60}/SiO_2 . Πιο συγκεκριμένα παρασκεύασαν δείγματα C_{60} σε μεσοπορώδη σίλικα FSM-16 με εξάχνωση του C_{60} στους 773K κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου σε χαμηλή πίεση (10^{-3} torr) για 100-150 ώρες. Τα μεσοπορώδη υλικά όπως τα MCM-41 και FSM-16 διαθέτουν μεγάλους και ομοιόμορφους πόρους διαμέτρου 2-10 nm και υψηλές ειδικές επιφάνειες της τάξης των $1000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.^{443,444} Είναι υλικά μεγάλου ενδιαφέροντος για την ετερογενή κατάλυση καθώς η δομή των πόρων είναι κατάλληλη για τη δημιουργία καλώς καθορισμένων καταλυτικώς ενεργών θέσεων ενώ η διάχυση στο εσωτερικό των πόρων διευκολύνεται λόγω του μεγάλου μεγέθους τους.⁴⁴⁵ Για την αντίδραση της αλλυλικής οξείδωσης υποστρωμάτων, όπως αυτή της φωτοοξείδωσης του κυκλοεξενίου που μελετήθηκε από τους συγγραφείς, είναι γνωστό και από τα προηγούμενα παραδείγματα ότι σε ομογενή φάση λαμβάνει χώρα μέσω σχηματισμού 1O_2 προκαλούμενου από τη φωτοευαισθητοποίηση του C_{60} . Με την ακινητοποίηση του C_{60} σε φορέα FSM-16 παρατηρήθηκε ενίσχυση της καταλυτικής δράσης του. Διαπιστώθηκε επίσης η συμμετοχή και μιας δεύτερης οδού στην παρασκευή των προϊόντων μέσω ελευθέρων ριζών. Η αλλυλική

οξείδωση του κυκλοεξενίου δίνει ως κύριο προϊόν υδροπεροξειδίο του κυκλοεξενίου (**96**) καθώς και 2-κυκλοεξεν-1-όλη (**97**), 2-κυκλοεξεν-1-όνη (**98**) (Εξίσωση 4.7) και άλλα προϊόντα οξείδωσης σε ελάχιστες συγκεντρώσεις.

Εξίσωση 4.7

Συγχρόνως βρέθηκε ότι το βενζόλιο που ήταν ο διαλύτης της ετερογενούς αντίδρασης αποτελεί και αυτό υποστρώμα της οξείδωσης παρέχοντας φαινόλη. Η οξείδωση του βενζολίου προς φαινόλη γίνεται έμμεσα από το υδροπεροξειδίο του κυκλοεξενίου (**96**).

Διαπιστώθηκε επίσης σε αντίθεση με προηγούμενες αναφορές αντιδράσεων παραγωγής 1O_2 με ευαισθητοποίηση από C_{60} ότι και το ίδιο το C_{60} υφίσταται δομικές αλλαγές (οξείδωση) όταν η αντίδραση γίνεται ομογενώς σε διαλύτη βενζόλιο, οι οποίες επιβραδύνονται με την εναπόθεση του C_{60} στο φορέα FSM-16 διατηρώντας υψηλή τη δραστηριότητα του καταλύτη.

Καθώς η φωτοοξυγόνωση είναι μια διεργασία ιδιαίτερα χρήσιμη για λόγους που προαναφέρθηκαν, η χρήση καταλυτών που την ενεργοποιούν σε μέσα διαφορετικά από οργανικούς διαλύτες και ειδικά στο νερό, αποκτά επιπρόσθετο ενδιαφέρον διότι διευρύνει το εύρος δράσης τους. Οι Bonchio *et al.*⁴⁴⁶ παρασκεύασαν υβριδικά υλικά αποτελούμενα από παράγωγα του C_{60} και πολυοξομεταλλικούς πυρήνες προκειμένου να τα χρησιμοποιήσουν στην ετερογενή κατάλυση της διάσπασης τοξικών οργανικών ρύπων σε υγρά απόβλητα, όπου διαλύτης είναι το νερό. Τα πολυοξομεταλλικά ανιόντα είναι ανόργανα σύμπλοκα με γενικό τύπο $[M_mO_y]^{p-}$ ή $[X_xM_mO_y]^{q-}$, όπου $M=W, Mo, V$ κλπ και $X=Si, P, As, Sb$ κλπ. Συχνά αναφέρονται ως τα ετερογενή ανάλογα ημιαγωγικών οξειδίων των μετάλλων που είναι φωτοδραστικώς ενεργά. Ο συνδυασμός τους με το C_{60} με ομοιοπολική σύνδεση παρέχει τη δυνατότητα χρήσης της ιδιότητας του C_{60} να ευαισθητοποιεί την παραγωγή 1O_2 και της δυνατότητας που παρέχει το ανιόν για ρύθμιση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων ανάλογα με τα ανόργανα συστατικά που το αποτελούν και του αντισταθμιστικού ανιόντος. Έτσι, ρύθμιση των υδρόφιλων-υδρόφοβων συστατικών μπορεί να δώσει υλικά διαλυτά σε κάποιους διαλύτες και ως εκ τούτου να επιτρέπει τον εύκολο χαρακτηρισμό τους. Στην προκειμένη περίπτωση, φουλεροπυρολλιδίνες που έφεραν μία ομάδα αλκοξειδίου του πυριτίου χρησιμοποιήθηκαν ώστε να συνδεθεί το μόριο του C_{60} με τα τέσσερα νουκλεόφιλα άτομα οξυγόνου της επιφάνειας του $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$. Παρασκευάστηκαν δύο στερεά, που διέφεραν στο μήκος της αλυσίδας που συνδέει το C_{60} με το ανιόν. Τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν στην καταλυτική φωτοοξείδωση οργανικών ενώσεων, όπως φαινόλης και του μεθυλεστέρα της L-μεθειονίνης, που λειτούργησαν ως ενδεικτικά υποστρώματα για τις αντιδράσεις φωτοοξείδωσης σε απόβλητα. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν λειτούργησαν αποτελεσματικά στην φωτοοξυγόνωση σε ετερογενή φάση των

δύο υποστρωμάτων κάτω από ήπιες συνθήκες (25°C και 1 atm) και ακτινοβολήση από ορατό φως ($\lambda > 375\text{nm}$), ενώ παρέμειναν σταθεροί για τρεις κύκλους καταλυτικών αντιδράσεων. Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλάμβανε την παραγωγή $^1\text{O}_2$.

4.1.5 Άλλες φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις

4.1.5.1 Το C_{60} ως Ευαισθητοποιητής (Photosensitizer)

Το C_{60} δρα ως ευαισθητοποιητής σε αντιδράσεις δι-σιλανίωσης (bis-silylation) –αντίδραση δισιλιρανίων με ακόρεστες ενώσεις όπως νιτρίλια, αλδεΐδες και κετόνες– χρησιμοποιώντας ορατή ακτινοβολία, τόσο σε πολικούς⁴⁴⁷ όσο και σε μη πολικούς διαλύτες.⁴⁴⁸ Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει μια διεργασία φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίου από το C_{60} προς το δισιλιράνιο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2 για την αντίδραση δισιλιρανίου με ακετοφαινόνη.

Σχήμα 4.2: Μηχανισμός της αντίδρασης δισιλιρανίου με ακετοφαινόνη.

Υδατοδιαλυτά παράγωγα του C_{60} προκαλούν σχάση της διπλής έλικας του DNA κάτω από επίδραση ακτινοβολίας, μέσω ενεργοποίησης του μοριακού οξυγόνου.^{449,450}

4.1.5.2 Το C_{60} ως Καταλύτης

Η φωτοκαταλυτική δράση του C_{60} έχει χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση *cis-trans* ισομερισμού του 1,6-δισ-στυρυλ-1,3,5-κυκλοεπτατριενίου, όπου το C_{60} δρα τόσο ως καταλύτης ως και ως φωτοευαισθητοποιητής (triplet sensitizer). Η κβαντική απόδοση της αντίδρασης διπλασιάστηκε με την παρουσία του C_{60} ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης του C_{60} προκάλεσε αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης μέχρι και διπλασιασμού της.⁴⁵¹

4.1.5.3 Το C_{60} ως Προωθητής

Το C_{60} έχει χρησιμοποιηθεί στην εκλεκτική οξείδωση του προπενίου προς ακετόνη.⁴⁵² Το καταλυτικά δραστικό υλικό αποτελείτο από οξομολυβδενό- ή Fe(II) -τετραφαινολοπορφυρίνες και C_{60} ενσωματωμένα σε μεσοπορώδη υλικά (FSM-16). Η εισαγωγή των μεταλλοπορφυρινών και του C_{60} στους πόρους του υλικού έγινε με εξάχνωση στους 573K υπό κενό. Τα $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$ και $\text{Fe(II)}(\text{tpp})$

δρουν ως παγίδες O_2 το οποίο υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας και του C_{60} προκαλεί οξείδωση του προπενίου προς ακετόνη. Οι συγγραφείς προτείνουν ένα μηχανισμό μεταφοράς του O_2 από τις μεταλλοπορφυρίνες προς το C_{60} , με σύνδεση του επάνω στο μόριο του C_{60} , κάτι τέτοιο όμως δεν φαίνεται πιθανό λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι το O_2 υπό τις συνθήκες που αναφέρονται στην εργασία δεν δύναται να σχηματίσει εποξειδικές γέφυρες με το C_{60} . Συνεπώς ο ρόλος του C_{60} δεν μπορεί να εκληφθεί ως «μεταφορικός» του O_2 από τη μεταλλοπορφυρίνη προς το προπένιο αλλά μάλλον δρα ως ενεργοποιητής της οξείδωσης.

4.2 Κατάλυση από Οργανομεταλλικά Σύμπλοκα του C_{60}

Οι ξεχωριστές ιδιότητες και τα δομικά χαρακτηριστικά του C_{60} , των παραγώγων του και υλικών που βασίζονται στο C_{60} εισάγουν τη δημιουργία ενός νέου πεδίου που συνδυάζει την οργανική χημεία και τη χημεία ένταξης (coordination chemistry) αποκτώντας έτσι σπουδαία σημασία για την κατάλυση. Το C_{60} χαρακτηρίζεται από ασυνήθιστο συνδυασμό χαρακτηριστικών όπως ικανοποιητική θερμική σταθερότητα, μεγάλη χωρητικότητα σε υδρογόνο, δυνατότητα διαφόρων τύπων ένταξης, ευρύ φάσμα απορρόφησης, μεγάλη διάρκεια ζωής των φωτοδιεγερμένων καταστάσεων. Αυτά τα χαρακτηριστικά επιτρέπουν το χαρακτηρισμό του C_{60} , για παράδειγμα, ως ενός πολυλειτουργικού υποκαταστάτη σε αντιδράσεις μετατροπής υδρογονανθράκων στις οποίες συμμετέχουν σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης. Ένας τέτοιος υποκαταστάτης σαν το C_{60} θα μπορούσε για παράδειγμα να αλλάζει τον τρόπο ένταξης του ανάλογα με την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου, να λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων ή/και υδρογόνου σε αντιδράσεις με δότες υδρογόνου, κ.λ.π.

Οι καταλυτικές ιδιότητες οργανομεταλλικών συμπλόκων του C_{60} έχουν γίνει αντικείμενο μελέτης για πλήθος αντιδράσεων. Η παρασκευή οργανομεταλλικών συμπλόκων των φουλερενίων δίνει σύμπλοκες ενώσεις όπου το μέταλλο είναι ενταγμένο στην εξωτερική πλευρά του C_{60} με η^2 -διπλούς δεσμούς πάνω σε [6,6] δεσμούς στο C_{60} .^{453,454} Το C_{60} παρέχει τη δυνατότητα στα μέταλλα να συνδεθούν άμεσα στην επιφάνειά του μέσω των η^2 -δεσμών (δρώντας ως αλκένιο που έχει τάση να έλκει ηλεκτρόνια) και να επιτευχθεί έτσι η καλύτερη δυνατή διασπορά τους. Επιπροσθέτως, ως ογκώδες μόριο, το C_{60} είναι δυνατόν να προκαλεί ενδιαφέρουσες στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις. Έχει παρασκευαστεί ένας μεγάλος αριθμός συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης με υποκαταστάτη C_{60} .⁴⁵⁵ Αναφορικά με καταλυτική δράση έχουν χρησιμοποιηθεί σύμπλοκα μετάλλου- C_{60} με τα μέταλλα παλλάδιο, ρουθίνιο και ρόδιο.

4.2.1 Pd

Τα σύμπλοκα Pd είναι γενικώς δραστικά ως προς αντιδράσεις ισομερισμού ή υδρογόνωσης. Το σύμπλοκο του Pd με τέτραφαινυλοφωσφίνη $Pd(PPh_3)_4$ είναι δραστικός καταλύτης για τον ισομερισμό και την υδρογόνωση, όχι όμως για την

αντίδραση κυκλοποίησης, το δε C_{60} δεν είναι δραστικό έναντι καμίας από τις τρεις κατηγορίες αντιδράσεων. Μηχανικό μίγμα των δύο εμφάνισε ίδια συμπεριφορά με αυτή του συμπλόκου $Pd(PPh_3)_4$. Αντίθετα, το σύμπλοκο $C_{60}[Pd(PPh_3)_2]$ εμφανίστηκε δραστικό και εκλεκτικό ως προς την κυκλοποίηση του 1-επτενίου προς 1,2-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο σε ατμόσφαιρα H_2 . Η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 40–80°C, καθώς σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται διάσπαση του συμπλόκου προς C_{60} .⁴⁵⁶

Σύμπλοκα του C_{60} έχουν αναφερθεί σε διάφορες αντιδράσεις ως καταλύτες υδρογόνωσης. Το ίδιο σύμπλοκο του C_{60} με το $Pd(PPh_3)_4$ που χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση κυκλοποίησης αλκενίων, χρησιμοποιήθηκε επίσης στην υδρογόνωση ακετυλενικών αλκοολών σε ομογενή φάση.⁴⁵⁷ Το σύμπλοκο $C_{60}[Pd(PPh_3)_2]$ καταλύει εκλεκτικά την αναγωγή του τριπλού δεσμού της δεϋδρολιναλοόλης **99** (3,7-διμεθυλ-οκτεν-6-ιν-1-ολη-3, DHL), μίας ενδιάμεσης ένωσης κατά τη βιομηχανική παρασκευή των βιταμινών Α και Ε και αρωματικών ενώσεων, προς λιναλοόλη **100** (3,7-διμεθυλ-οκταδιεν-1,6-ολη-3, LN) χωρίς να επηρεάζει τον άλλο διπλό δεσμό του μορίου. Στην Εξίσωση 4.8 φαίνεται η αντίδραση που γίνεται παρουσία $C_{60}[Pd(PPh_3)_2]$ και δίνει τη LN **100**, καθώς και η πλήρης αναγωγή προς διϋδρολιναλοόλη **101** (2,6-διμεθυλ-οκτεν-2-ολη-6, DiHL) που εμφανίζεται ως παραπροϊόν σε ποσοστό μόλις 1% με το συγκεκριμένο καταλύτη.

Εξίσωση 4.8: Αναγωγή της δεϋδρολιναλοόλης **99** (3,7-διμεθυλ-οκτεν-6-ιν-1-ολη-3, DHL) προς λιναλοόλη **100** (3,7-διμεθυλ-οκταδιεν-1,6-ολη-3, LN).

Ένα διαφορετικό σύμπλοκο του C_{60} με Pd, το $C_{60}[Pd(OAc)_2(PPh_3)]_3$, έχει επίσης χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις υδρογόνωσης. Παρατηρήθηκε πλήρης μετατροπή του διφαινυλακετυλενίου, φαινυλακετυλενίου, κυκλοεξενίου και εξ-1-ενίου προς 1,2-διφαινυλαιθάνιο, φαινυλαιθάνιο, κυκλοεξάνιο και εξάνιο αντίστοιχα σε ταχύτερους χρόνους από καταλύτες Pd/ενεργό άνθρακα, που είναι γνωστός καταλύτης για αυτές τις αντιδράσεις.⁴⁵⁸ Στη μελέτη αυτή ο ρόλος του C_{60} είναι στην πραγματικότητα ο ρόλος του φορέα, καθώς το μέταλλο είναι αυτό που δρα καταλυτικά στην υδρογόνωση. Το C_{60} φιλοξενεί στην επιφάνειά του τρία άτομα Pd τα οποία είναι διαθέσιμα για κατάλυση. Υπάρχει, δηλαδή βελτιστοποίηση της διασποράς ενώ πιθανή συμμετοχή του C_{60} λόγω της αλληλεπίδρασης του με το μέταλλο δεν μπορεί να αποκλειστεί.

Το C_{60} έχει χρησιμοποιηθεί ως μοριακό ικρίωμα για την πρόσδεση του εν δυνάμει τριδοντικής ένταξης μονοανιονικού δις-αμινοαρυλ-υποκαταστάτη NCN ($[C_6H_2\{CH_2NMe_2\}_2-2,6-R-4]^-$).⁴⁵⁹ Η σύνδεση ανάμεσα στο NCN και το C_{60} πραγματοποιείται μέσω διαζω-προσθήκης ή αντίδρασης Bingel. Το NCN λειτουργεί ως τριδοντικός υποκαταστάτης ως προς το Pd που εισάγεται ως $Pd(OAc)_2$. Παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες σύμπλοκα στα

οποία το NCN συνδεόταν με το C₆₀ μέσω spacers διαφορετικού μήκους και δομής, ενώ όλα είχαν ως αντισταθμιστικό ανιόν BF₄⁻, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3.

Σχήμα 4.3

Τα σύμπλοκα αυτά διαπιστώθηκε ότι παρουσίασαν καταλυτική δράση για την αντίδραση αλδολικής συμπύκνωσης ανάμεσα σε βενζαλδεΐδη και ισοκυανοοξικό μεθυλεστέρα συγκρίσιμη με αυτή του γνωστού για την αντίδραση μη στηριγμένου καταλύτη NCN-Pd (Εξίσωση 4.9).

Εξίσωση 4.9: Αντίδραση αλδολικής συμπύκνωσης ανάμεσα σε βενζαλδεΐδη και ισοκυανοοξικό μεθυλεστέρα

Το ενδιαφέρον της διερεύνησης αυτής προέκυπτε από το γεγονός ότι οι ενώσεις αυτές θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως εναλλακτικές περιπτώσεις καταλυτών στηριγμένων σε νανοσωλήνες άνθρακα και ανθρακικών ινών. Τα σύμπλοκα C₆₀-L-NCN·PdCl που παρασκευάστηκαν διαθέτουν το πλεονέκτημα αφενός να λειτουργούν σε ομογενή φάση αλλά να είναι δυνατόν να απομακρυνθούν από το σύστημα μέσω μεμβράνης νανοδιήθησης ακριβώς λόγω του μεγέθους που προσδίδει στο μόριο το C₆₀. Για το σύμπλοκο C₆₀-C(Me)-(NCN)PdCl η συγκράτηση ήταν 72%. Δοκιμές των ίδιων υλικών για την αντίδραση Michael ανάμεσα σε μεθυλ-βινυλκετόνη και κυανοοξικό μεθυλεστέρα έδειξαν ότι η αντίδραση παρουσία αυτών των καταλυτών όχι μόνο ήταν σημαντικά πιο αργή αλλά και ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης οι καταλύτες υφίσταντο απενεργοποίηση και διάσπαση (Εξίσωση 4.10).

Εξίσωση 4.10: Διπλή αντίδραση Michael ανάμεσα σε μεθυλ-βινυλκετόνη και κυανοοξικό μεθυλεστέρα

4.2.2 Ru

Υλικά παρασκευασμένα με C_{60} και ρουθίνιο έχουν μελετηθεί για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς και για την υδρογόνωση της 2-κυκλοεξενόνης σε υγρή φάση.^{460,461} Τα υλικά αυτά είναι εκλεκτικά στις χαμηλές θερμοκρασίες όμως με αύξηση της θερμοκρασίας υφίστανται αναγωγή ενώ σχηματίζεται και μεταλλικό Ru, ελαττώνοντας την εκλεκτικότητα.⁴⁶⁰

Μικτά υλικά K-Ru/ C_{60} - C_{70} στα οποία το C_{60} λειτουργεί ως φορέας χρησιμοποιήθηκαν και στη σύνθεση αμμωνίας.⁴⁶² Συγκριτικά, έγιναν δοκιμές με την ίδια δραστική φάση και φορείς SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, ενεργό άνθρακα, οξειδία σπάνιων γαιών και ζεόλιθους, όπου το K-Ru/ C_{60} - C_{70} παρουσίασε την υψηλότερη δραστικότητα ανάμεσα στους φορείς. Η αυξημένη δραστικότητα αποδίδεται από τους συγγραφείς στο γεγονός της ενίσχυσης της μεταφοράς φορτίου από το K στο Ru λόγω του C_{60} , ενώ η αυξημένη ειδική επιφάνεια του υλικού που αναφέρουν δεν τεκμηριώνεται ώστε να αποτελέσει κριτήριο για την αύξηση της δραστικότητας, καθώς είναι γενικώς γνωστή η χαμηλή τιμή της ειδικής επιφάνειας του C_{60} .

4.2.3 Rh

Λόγω των πενταμελών δακτυλίων του C_{60} μπορεί να δράσει ως ινδενυλικού (indenyl) τύπου υποκαταστάτης για το Rh. Οι Togano *et al.*⁴⁶³ αναφέρουν την παρασκευή του $Rh[C_{60}(PhCH_2)_2Ph](cod)$ ($cod=1,5$ -κυκλοοκταδιένιο), ενός συμπλόκου του Rh που ανήκει στα η^5 -σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης (Σχήμα 4.4). Το σύμπλοκο του Rh παρουσίασε αξιόλογη καταλυτική δράση στην αντίδραση τριμερισμού υποκατεστημένων αλκινίων, ή οποία δίνει υποκατεστημένα βενζολικά παράγωγα, και την αντίδραση υδροβορίωσης. Για λόγους σύγκρισης αναφέρεται ότι η δραστικότητα και η τοποεκλεκτικότητα για την αντίδραση τριμερισμού των αλκινίων ήταν παραπλήσια με αυτή του $Rh(Ind)(cod)$ ($Ind=ινδενυλ-$), ο οποίος είναι γνωστός καταλύτης της αντίδρασης. Για την αντίδραση υδροβορίωσης παρατηρήθηκε αλλαγή στην επιμέρους κατανομή των τεσσάρων προϊόντων που προκύπτουν, σε σχέση με τα προϊόντα που παράγονται χρησιμοποιώντας τον γνωστό καταλύτη $Rh(Ind)(C_2H_4)_2$.

Σχήμα 4.4

Ένα διαφορετικό σύμπλοκο του ροδίου με C_{60} , όπου το C_{60} λειτουργεί ως υποκαταστάτης του Rh, χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση υδροφορμυλίωσης αλκενίων, όπως το αιθυλένιο και το προπυλένιο. Η συγκεκριμένη αντίδραση παρουσιάζει βιομηχανικό ενδιαφέρον καθώς παράγονται με αυτόν τον τρόπο

αλδεΐδες, που αποτελούν ενδιάμεσα στη σύνθεση πλαστικών και απορρυπαντικών. Η τροποποίηση του γνωστού για την αντίδραση καταλύτη $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ με την εισαγωγή ενός μορίου C_{60} οδήγησε στο $\text{RhH}(\text{CO})(\text{C}_{60})(\text{PPh}_3)_2$, το οποίο αν και έδωσε συγκρίσιμη δραστηριότητα και τοποεκλεκτικότητα σχετικά με την παραγωγή βουτανάλης από προπένιο ενίσχυσε τη θερμική σταθερότητα του συμπλόκου, επιτρέποντας τη διεξαγωγή της αντίδρασης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 90°C που διασπάται ο κλασσικός καταλύτης.⁴⁶⁴

Τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα του C_{60} αποτελούν παραδείγματα όπου ο καταλύτης παρουσιάζει ενδιαφέροντα αποτελέσματα ως προς τη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα σε ήπιες συνθήκες. Εντούτοις, σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις λαμβάνουν χώρα δομικές αλλαγές που επηρεάζουν τόσο το C_{60} όσο και το μέταλλο, όπως για παράδειγμα αναγωγή του C_{60} από το υδρογόνο ή σχηματισμός αδρανούς μεταλλικής φάσης.^{465,466} Το γεγονός αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη στρατηγικών ακινητοποίησης του C_{60} σε στερεά υποστρώματα προκειμένου να είναι δυνατή η εκμετάλλευση των ιδιοτήτων των υποστρωμάτων. Η θερμική σταθερότητα, η μηχανική αντοχή, αλλά και η εκμετάλλευση των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στο φορέα και το C_{60} αποτέλεσαν πεδίο διερεύνησης των προσπαθειών στήριξης του C_{60} , η οποία επιχειρήθηκε με ομοιοπολική σύνδεση (grafting) μέσω αμινομάδων,⁴⁶⁷ πυριδίνης,⁴⁶⁸ φαινανθρολίνης⁴⁶⁹ ή σιλυλ- ομάδων.^{470,471}

4.3 Ηλεκτροκατάλυση

Οι ενδιαφέρουσες ηλεκτροχημικές ιδιότητες των φουλερενίων αποτέλεσαν αφετηρία για τη διερεύνηση των δυνατοτήτων που ανοίγονται ως προς τις ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες υλικών που βασίζονται σε φουλερένια. Μεγάλος αριθμός χημικών αντιδράσεων πραγματοποιείται ή ενισχύεται από την μεταφορά φορτίου από τα ηλεκτρόδια προς τα φουλερένια. Λόγω των διαδοχικής και αντιστρεπτής οξειδωτικής κι αναγωγικής μεταφοράς ηλεκτρονίων τα φουλερένια δρουν αφενός ως καταλύτες αφετέρου ως διαμεσολαβητές στη μεταφορά φορτίου και έτσι λειτουργούν ως διακόπτες για την ενεργοποίηση της οξείδωσης ή της αναγωγής στοχευμένων χημικών ενώσεων.⁴⁷²

Στις ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το φουλερένιο συνήθως τα αντιδραστήρια βρίσκονται στο διάλυμα και η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ένα χημικώς τροποποιημένο ηλεκτρόδιο (chemically modified electrode –CME), στην επιφάνεια του οποίου έχει ακινητοποιηθεί με κάποιο τρόπο το φουλερένιο. Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων των χημικώς τροποποιημένων ηλεκτροδίων είναι οι χημικοί αισθητήρες, οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές βιομοριακής ανίχνευσης ή στον έλεγχο παρακολούθησης περιβαλλοντικών παραμέτρων.⁴⁷³

Το πλήθος των αντιδράσεων που καταλύονται εκλεκτικά μέσω της μεταφοράς φορτίου από τα ηλεκτρόδια C_{60} ^{474,475,476,477,478,479,480} είναι μεγάλο και η εκτενής αναφορά στις ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις του C_{60} ξεφεύγει από τους σκοπούς αυτής της διατριβής. Παρακάτω γίνεται μια ενδεικτική μόνο

αναφορά σε κάποιες αντιδράσεις, όπου το C_{60} έχει συνδεθεί με την επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου με τη μορφή λεπτών υμενίων (φιλμ).

4.3.1 Φιλμ C_{60} σε ηλεκτρόδια

Το C_{60} αποτελεί δραστικό καταλύτη κατά την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή των α,ω -διωδοαλκανίων.⁴⁸¹ Κατά παρόμοιο τρόπο με αυτό των ανιοντικών ριζών των αρωματικών υδρογονανθράκων τα ανιόντα C_{60}^{n-} ($n=1-3$) δρουν ως οξειδοαναγωγικοί καταλύτες για την έμμεση αναγωγή των αλογονωμένων υδρογονανθράκων.⁴⁷⁴ Τα προϊόντα που προκύπτουν είναι κατά κύριο λόγο αλκάνια, αλκένια, μονοϊωδοαλκυλικά παράγωγα. Εντούτοις με κάποια α,ω -διωδοαλκάνια παρατηρείται προσθήκη στο C_{60} . Η αντίδραση αναγωγής έχει μελετηθεί τόσο με τη χρήση του C_{60} σε διάλυμα όσο και σε στερεή κατάσταση. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο εργασίας λευκόχρυσου σε διάλυμα 0.1M εξαφθοροφωσφορικού τετραβουτυλαμμωνίου ((TBA)PF₆) σε βενζονιτρίλιο παρατηρήθηκε ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή της ομόλογης σειράς των α,ω -διωδοαλκανίων από τα ανιόντα C_{60}^{n-} ($n=2$ και 3). Αντίστοιχα σε ηλεκτρόδιο τροποποιημένο με φιλμ C_{60} παρατηρήθηκε ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή της ομόλογης σειράς των α,ω -διωδοαλκανίων από τα ανιόντα C_{60}^{n-} ($n=1$ και 2) σε διάλυμα ακετονιτρίλιου. Το C_{60} είναι πιο δραστικό επίσης από ανώτερα φουλερένια για την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή 1,2-διαλογονοαιθανίων, όμως συγκριτικά με αυτά παρέχει μίγμα προϊόντων και σχηματισμό προϊόντων προσθήκης με τα 1,2-διαλογονοαιθάνια.⁴⁸²

Λεπτά υμένια C_{60} τοποθετήθηκαν με ηλεκτροφόρηση από αιωρήματα C_{60} σε ακετονιτρίλιο πάνω σε επιφάνειες οπτικώς διάφανων ηλεκτροδίων (optically transparent electrodes -OTE). Τα υμένια διαθέτουν μεγάλο πορώδες και μεγάλη ειδική επιφάνεια και είναι αρκετά σταθερά σε οξειδωτικά δυναμικά. Είναι συνεπώς κατάλληλα για την πραγματοποίηση οξειδωτικών διεργασιών. Οξειδωτικές διεργασίες όπως η οξείδωση της μεθανόλης είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για κελιά καυσίμων άμεσης τροφοδοσίας από μεθανόλη (Direct Methanol Fuel Cells -DMFC) και η αντίδραση πραγματοποιείται με μεθόδους ηλεκτροκατάλυσης και καταλύτες Pt/Ru. Τα ηλεκτρόδια που φέρουν μόνο υμένια C_{60} δεν προάγουν την αντίδραση οξείδωσης της μεθανόλης, ενώ τα ηλεκτρόδια Pt παρουσιάζουν τη μισή απόδοση σε σχέση με τα τροποποιημένα με C_{60} ηλεκτρόδια Pt. Τα νανοδομημένα φουλερενικά υμένια διαπιστώθηκε ότι λειτουργούν ως αγωγίμος φορέας για την εναπόθεση νανοσωματιδίων Pt και προάγουν την καταλυτική δραστηριότητα ως προς την οξείδωση της μεθανόλης. Μάλιστα φάνηκε πως η αύξηση της κάλυψης από C_{60} προκαλεί και αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης.⁴⁸³

4.4 Άλλες Καταλυτικές Αντιδράσεις

4.4.1 Αντιδράσεις Υδρογόνωσης

Είναι γνωστό ότι τα φουλερένια διαθέτουν τη δυνατότητα να αποθηκεύουν ή να μεταφέρουν υδρογόνο και ως εκ τούτου έχουν προταθεί ως καταλύτες υδρογόνωσης.^{461,484,485} Καταλύτες C₆₀ που δρουν καταλυτικά σε αντιδράσεις υδρογόνωσης έχουν παρασκευαστεί με ευγενή μέταλλα^{460,461,486}. Καταλυτικά συστήματα που φέρουν C₆₀ έχουν χρησιμοποιηθεί στην υδρογόνωση της κινναμαλδεΐδης όπως φαίνεται παρακάτω.

4.4.1.1 Υδρογόνωση της Κινναμαλδεΐδης

Η καταλυτική δράση του C₆₀ ως προς την αντίδραση υδρογόνωσης της κινναμαλδεΐδης μελετήθηκε ανεξάρτητα από τους Lashdaf *et al.*⁴⁸⁷ και τους Coq *et al.*⁴⁸⁸ Τα πιθανά προϊόντα φαίνονται στην Εξίσωση 4.11. Οι Lashdaf *et al.* παρασκεύασαν έναν καταλύτη στον οποίο είχε γίνει εναπόθεση ρουθηνίου πάνω στο C₆₀ με τη μέθοδο του εμποτισμού. Συγχρόνως παρασκευάστηκαν καταλύτες Ru/C και Pd/C, σε φορέα ενεργό άνθρακα, οι οποίοι είναι γνωστοί καταλύτες σε αντιδράσεις υδρογόνωσης. Όταν χρησιμοποιήθηκαν 5% Ru/C₆₀ ή 5% Ru/C ως καταλύτες στην αντίδραση ελήφθη μίγμα προϊόντων αποτελούμενο από υδροκινναμαλδεΐδη, κινναμωμική αλκοόλη, μεθυλ-στυρόλιο, φαινυλ-προπάνιο και 3-φαινυλ-1-προπανόλη. Συγχρόνως, όταν διαλύτης της αντίδρασης ήταν η αιθανόλη παράγονταν ακετάλες. Χρήση του καταλύτη 5% Pd/C σε διαλύτη αιθανόλη έδωσε ως προϊόντα μόνο υδροκινναμαλδεΐδη και την αντίστοιχη ακετάλη. Ο καταλύτης Ru/C₆₀ είχε γενικώς χαμηλότερη δραστικότητα. Παρουσίασε όμως εξαιρετική εκλεκτικότητα ως προς την κινναμωμική αλκοόλη. Το γεγονός αυτό δείχνει την αλλαγή στον τρόπο δράσης των καταλυτών Ru λόγω της συμμετοχής του κατά τα λοιπά αδρανούς ως προς την αντίδραση C₆₀. Ο καταλύτης Ru/C₆₀ ευνοεί την υδρογόνωση του δεσμού C=O στο μόριο της κινναμαλδεΐδης ενώ ο καταλύτης Ru/C καταλύει κυρίως την υδρογόνωση σε δεσμούς C=C. Τέλος, ο καταλύτης Pd/C ευνοεί αποκλειστικά την υδρογόνωση διπλών δεσμών ανάμεσα στους άνθρακες.

Την ίδια περίοδο οι Coq *et al.*⁴⁸⁸ παρασκεύασαν έναν καταλύτη λευκοχρύσου πάνω σε σίλικα πάνω στην οποία είχε προηγουμένως συνδεθεί C₆₀ με ομοιοπολικό τρόπο. Το υλικό που παρασκευάστηκε χρησιμοποιήθηκε με θετικά αποτελέσματα στην αντίδραση εκλεκτικής υδρογόνωσης της κινναμαλδεΐδης προς κινναμωμική αλκοόλη (Εξίσωση 4.11). Συγχρόνως προτάθηκε ένας μηχανισμός για την αντίδραση, προκειμένου να εξηγηθεί η εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή κινναμωμικής αλκοόλης.

Εξίσωση 4.11

Για τη σύνδεση του C_{60} με τη σίλικα προηγήθηκε τροποποίηση της επιφάνειας της με διαιθόξυμεθυλοσιλάνιο (silanization), ώστε να είναι δυνατός ο σχηματισμός δεσμού Si-C ανάμεσα στην επιφάνεια του οξειδίου και το C_{60} . Η πρόσδεση του C_{60} πραγματοποιήθηκε μέσω αντίδρασης υδροσιλάνιωσης (hydrosilylation) και το υλικό που προέκυψε διέθετε πολύ καλή θερμική σταθερότητα, καθώς το C_{60} απομακρύνθηκε από την επιφάνεια μετά από θέρμανση στους 850K, 800K και 750K, σε ατμόσφαιρα αργού, υδρογόνου και αέρα αντίστοιχα. Για την αντίδραση υδρογόνωσης της κινναμαλδεΐδης που χρησιμοποιήθηκε ως μοντέλο σχετικά με την καταλυτική δράση του υλικού, είναι γνωστό ότι οι κλασσικοί καταλύτες υδρογόνωσης που βασίζονται σε Pt, παρουσιάζουν αρκετά χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς κινναμωμική αλκοόλη. Η συμμετοχή του C_{60} προκάλεσε αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς το επιθυμητό προϊόν σε μετατροπές πάνω από 90%. Οι συγγραφείς εξηγούν το αποτέλεσμα βάσει κατάλληλου προσανατολισμού που προάγουν τα grafted μόρια C_{60} που βρίσκονται πλησίον των σωματιδίων Pt με μέγεθος 3nm ανάμεσα στο φαινολικό δακτύλιο της κινναμαλδεΐδης και στα σωματίδια του μετάλλου. Η αλληλεπίδραση αυτή, όπως εκτιμούν, ευνοεί την προσρόφηση της κινναμαλδεΐδης στο Pt μέσω δεσμών C=O.

4.4.2 Μετατροπή Μεθανίου

Με αφορμή την ικανότητα των φουλερενίων να προάγουν τη διάσπαση και το σχηματισμό ισχυρών δεσμών και να συμμετέχουν σε αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου, οι Hirschon *et al.*⁴⁸⁹ μελέτησαν φουλερενικά υλικά και ειδικότερα fullerene soot στην αντίδραση μετατροπής του μεθανίου σε ανώτερους υδρογονάνθρακες. Οι Sen *et al.*⁴⁹⁰ ανέφεραν ότι ηλεκτρόφιλοι παράγοντες είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί καταλύτες για την ενεργοποίηση του μεθανίου και τα φουλερένια είναι ισχυρά ηλεκτρόφιλα. Σε συνδυασμό με διαπιστώσεις των συγγραφέων και άλλων ότι το C_{60} καταλύει αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου κάτι ιδιαίτερα χρήσιμο για την ενεργοποίηση του μεθανίου, για παράδειγμα αντιδράσεις σύζευξης,⁴⁹¹ αντιδράσεις μετα-αλκυλίωσης, και αντιδράσεις διάσπασης ισχυρών δεσμών. Πράγματι φάνηκε πως ο καταλύτης ενεργοποιεί το δεσμό C-H του μεθανίου ελαττώνοντας το κατώφλι της αντίδρασης μετατροπής του μεθανίου σε σχέση με τη θερμική μέθοδο διάσπασής του κατά 250°C και

κατά 150°C σε σχέση με τη χρήση άλλων ανθρακικών υλικών που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες. Χρήση καλίου ως προωθητή αυξάνεται δραματικά η εκλεκτικότητα προς ανώτερους υδρογονάνθρακες. Το γεγονός αυτό με μια πρώτη εκτίμηση αποδόθηκε στη σταθεροποίηση των αλκυλικών ριζών στην επιφάνεια του C₆₀, το οποίο δρα σαν «συλλέκτης ριζών» ('radical sponge'), όπως αποδόθηκε εμφατικά.

Η καταλυτική διάσπαση του μεθανίου από καταλύτες άνθρακα παράγει υδρογόνο ελεύθερο από CO και CO₂. Το γεγονός αυτό καθιστά αυτόν τον τρόπο παραγωγής του περιβαλλοντικά φιλικό καθώς δεν απελευθερώνονται θερμοκηπικά αέρια, οικονομικά δε πολύ ελκυστικό καθώς δεν απαιτείται διαχωρισμός των αερίων μετά το στάδιο της παραγωγής. Η χρήση καταλυτών άνθρακα προσφέρει μια σειρά από πλεονεκτήματα, όπως ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και στην παρουσία θείου στην τροφοδοσία, μη σχηματισμό καρβιδίων μετάλλων που θα εμποδίζαν την αναγέννηση του καταλύτη, παραγωγή ενός εμπορικά αξιοποιήσιμου προϊόντος, όπως ο άνθρακας που αποτίθεται ως coke, και ελάττωση του συνολικού κόστους της διεργασίας και τέλος συνολική μείωση του παραγόμενου CO₂ από όλα τα στάδια της διεργασίας. Η καταλυτική δράση του C₆₀ για την αντίδραση ήταν μικρή σε σχέση με τα υπόλοιπα ανθρακικά δείγματα που δοκιμάστηκαν, σημαντική όμως ήταν η δραστηριότητα του fullerene soot που αποτελείται από C₆₀/C₇₀ και θραύσματα τους και είναι το μη διαχωρισμένο μίγμα που προκύπτει κατά την παραγωγή των φουλερενίων με εκκένωση ηλεκτρικού τόξου.⁴⁹² Το C₆₀ παρουσίασε ιδιαίτερη συμπεριφορά καθώς στα αρχικά στάδια της διεργασίας η ήπια αρχικά δραστηριότητα εμφάνισε μια σημαντική αύξηση για χρονικό διάστημα 10 min και έπειτα μια απότομη μείωση και σταθεροποίηση του ρυθμού διάσπασης του μεθανίου. Η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε να ερμηνευτεί από το σχηματισμό δραστικών ενδιάμεσων, όπως συσσωματώματα ατόμων άνθρακα, που σταθεροποιούνται από τα φουλερένια.⁴⁹³

4.4.3 Άλλες Αντιδράσεις

Παρουσία C₆₀ πραγματοποιείται η αντίδραση σχηματισμού διφαινυλοκαρβοδιιμιδίου από φαινυλ-ισοκυανικά, το οποίο κατόπιν με βρασμό υπό επαναρροή σε διαλύτη ξυλόλιο υφίσταται πολυμερισμό προς ένα εξαμερές. Η απόδοση στο τελικό προϊόν ήταν 60% ενώ το C₆₀ ανακτήθηκε πλήρως μετά το τέλος της αντίδρασης χωρίς αλλοιώσεις.⁴⁹⁴

Δενδριμερή πρόσθετα οργανικά τμήματα του C₆₀ έχουν δώσει θετικά αποτελέσματα στην αντίδραση κυκλοπροπανάωσης του στυρολίου με διαζωξικό αιθυλεστέρα, εντούτοις με χαμηλότερες μετατροπές αλλά μεγαλύτερη διαστεροεκλεκτικότητα σε κάποιες περιπτώσεις.⁴⁹⁵

Οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του C₆₀ το καθιστούν ικανό σύστημα για τη δέσμευση του N₂ υπό μορφή αμμωνίας κάτω από ήπιες συνθήκες. Η διεργασία περιλαμβάνει ένα σύμπλοκο C₆₀/γ-κυκλοδεξτρίνης (1:2) που δρα αναγωγικά υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, ενός δότη ηλεκτρονίων όπως το

διθειονώδες νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) και άζωτο σε ατμοσφαιρική πίεση. Σε θερμοκρασία αντίδρασης 60°C το N_2 μετατρέπεται σε NH_3 σε μία ώρα με απόδοση 33%. Οι παράγοντες που αναφέρθηκαν πιο πάνω είναι απαραίτητοι για την πραγματοποίηση της αντίδρασης καθώς απουσία ενός από αυτούς δεν παράγεται αμμωνία.⁴⁹⁶

4.4.3.1 Αντιδράσεις που το C_{60} δεν δρα καταλυτικά

Εντούτοις τα φουλερένια δεν μπορούν να βρουν εφαρμογή σε συστήματα που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες, όπως φάνηκε και σε δοκιμές που έγιναν για τη χρήση τους ως καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης, όπου φάνηκε ότι εκτός από το ότι δεν υπήρξε βελτίωση της διεργασίας σε κανένα από τα επιμέρους στοιχεία της, υπήρξε συγχρόνως και καταστροφή τους.⁴⁹⁷

4.5 Το C_{60} ως φορέας

Όπως αναφέρθηκε ανάμεσα στο C_{60} και τα μέταλλα μετάπτωσης σχηματίζονται δεσμοί η^2 -τύπου, οι οποίοι οδηγούν στην ισχυρή πρόσδεση του μετάλλου στον C_{60} . Εντούτοις, το στερεό C_{60} διαθέτει χαμηλή ειδική επιφάνεια ($S_{\text{BET}}=10-20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ενώ εξαχνώνεται στους 707 K . Τα χαρακτηριστικά αυτά αποτρέπουν τη χρήση του ως φορέα, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις το ζητούμενο από έναν φορέα είναι να διαθέτει θερμική σταθερότητα στις υψηλές θερμοκρασίες, όπου λαμβάνει χώρα η προκατεργασία των περισσότερων καταλυτών αλλά και η πλειοψηφία των καταλυτικών αντιδράσεων, και μεγάλη ειδική επιφάνεια, ώστε να αυξάνεται η διασπορά της δραστικής φάσης. Παρόλα αυτά, η εισαγωγή ενός μετάλλου και η αναγωγή κάτω από ήπιες συνθήκες οδήγησε στο σχηματισμό υλικών με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από αυτή του αρχικού στερεού C_{60} .⁴⁸⁴ Το νέο υβριδικό υλικό που παρασκευάστηκε από Ru και C_{60} ($\text{C}_{60}\text{Ru}_x(\text{CO})_y$ με $x \approx 3$) διέθετε ειδική επιφάνεια $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ενώ το αρχικό στερεό C_{60} είχε ειδική επιφάνεια $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Το υλικό αυτό αποτελείται από μονάδες C_{60} που συνδέονται μέσω πολύ μικρών συσσωματωμάτων Ru . Οι καταλύτες αυτοί χρησιμοποιήθηκαν, όπως αναφέρθηκε στην υδρογόνωση της 2-κυκλοεξανόνης σε κυκλοεξανόνη.⁴⁶¹ Το μειονέκτημα της μη σταθερότητας σε υψηλές θερμοκρασίες ήταν εμφανές όταν ο ίδιος καταλύτης χρησιμοποιήθηκε κατά την αντίδραση $\text{CO} + \text{H}_2$, όπου η δραστικότητα μειώθηκε σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω δομικών αλλαγών στο C_{60} .

Ένα οργανομεταλλικό «πολυμερές» του C_{60} με τα Pd και Pt εμφάνισε δραστικότητα σε αντιδράσεις υδρογόνωσης διπλών και τριπλών δεσμών ανάμεσα σε άνθρακες σε θερμοκρασία δωματίου. Κατά την αναγωγή του διφαινυλακετυλενίου ο καταλύτης $\text{C}_{60}(\text{Pd}, \text{Pt})_n$ ($n=1-7$) παρουσίασε υψηλή εκλεκτικότητα προς το *cis*-στιλβένιο, που αποδίδεται στις στερεοχημικές επιδράσεις του ογκώδους C_{60} . Προτάθηκε από τους συγγραφείς ότι υπάρχουν δύο είδη ατόμων Pd στο C_{60}Pd_n : το ένα δρα ως σύνδεσμος ανάμεσα στα μόρια C_{60} και το δεύτερο είδος βρίσκεται στην επιφάνεια και είναι το καταλυτικώς δραστικό.⁴⁸⁶

5 Αναλυτικές Τεχνικές

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι κυριότερες αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση αυτής της διατριβής. Το μεγαλύτερο μέρος αποτελείται από μια σύντομη περιγραφή αναλυτικών τεχνικών συνήθους χρήσης είτε στο πεδίο της Κατάλυσης είτε στην Οργανική Σύνθεση. Λόγω της διαθεματικότητας της διατριβής κρίθηκε σκόπιμο να γίνει μία σύντομη αναφορά σχετικά με τις τεχνικές στον αναγνώστη που δεν είναι εξοικειωμένος με τη χρήση κάποιων από αυτές. Πιο αναλυτικές και σε βάθος περιγραφές καθώς και εξειδικευμένες εφαρμογές τους μπορεί να βρει κανείς στη σχετική βιβλιογραφία που αναφέρεται στα επιμέρους κεφάλαια των αναλυτικών τεχνικών.

5.2 Προσδιορισμός Ειδικών Επιφανειών – Μέθοδος

B.E.T. 498,499,500

Η ερμηνεία της συμπεριφοράς της καταλυτικής δράσης υλικών απαιτεί διερεύνηση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των καταλυτών ώστε να διαπιστωθούν οι λόγοι που οδηγούν στην εμφανιζόμενη δραστηριότητα. Στις περισσότερες περιπτώσεις –συμπεριλαμβανομένων αυτών που μελετώνται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής– τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες χαρακτηρίζονται από υψηλό πορώδες, δηλαδή διαθέτουν ένα εκτεταμένο δίκτυο πόρων στο εσωτερικό των μικροτεμαχιδίων του στερεού καταλύτη. Η πιο βασική παράμετρος της υφής ενός καταλύτη που εξετάζεται κατά τη διερεύνηση ενός στερεού καταλύτη είναι η ειδική επιφάνεια. Ως ειδική επιφάνεια ορίζεται η επιφάνεια του καταλύτη ανά μονάδα μάζας και εκφράζεται συνήθως σε $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Η επιφάνεια αυτή αποτελείται από την εξωτερική επιφάνεια του μικροτεμαχιδίου και την εσωτερική επιφάνεια της πορώδους δομής του.

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας γίνεται συνήθως με μεθόδους προσρόφησης και συγκεκριμένα με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmett και Teller γνωστή ως «μέθοδος BET» από τα αρχιγράμματα των επωνύμων των συγγραφέων.⁵⁰¹ Η μέθοδος αναπτύχθηκε πριν από περίπου εβδομήντα χρόνια, εντούτοις εξακολουθεί να είναι η πιο συχνή μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας. Για τον προσδιορισμό χρησιμοποιείται η φυσική προσρόφηση κάποιου αδρανούς αερίου σε σταθερή θερμοκρασία. Συνήθως το αέριο αυτό είναι N_2 και η προσρόφηση γίνεται στη θερμοκρασία υγροποίησης του αζώτου (77 K).

Η θεωρία των Brunauer, Emmett και Teller είναι μια επέκταση της θεωρίας του Langmuir σχετικά με τη μονοστρωματική προσρόφηση για πολυστρωματική προσρόφηση. Αρχικά περιλαμβάνει κάποιες βασικές παραδοχές σχετικά με τον τρόπο της πολυστρωματικής προσρόφησης των μορίων του αερίου στη στερεή

επιφάνεια: Αρχικά γίνεται δεκτό ότι η εξίσωση Langmuir ισχύει για κάθε στρώμα προσροφημένων μορίων. Ακόμη, τα μόρια κάθε στρώματος που είναι εκτεθειμένα βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία με τα μόρια του αερίου που προσροφάται και η εξάτμιση-συμπύκνωση πραγματοποιείται μόνο σε επιφάνειες οι οποίες είναι εκτεθειμένες, με άλλα λόγια δεν μπορεί να πραγματοποιηθούν από τα κατώτερα στρώματα προσρόφησης. Αυτό σημαίνει ότι όπου η επιφάνεια είναι καλυμμένη από ένα στρώμα μορίων υπάρχει ισορροπία ανάμεσα στα μόρια του στρώματος και το αέριο. Εάν έχουν δημιουργηθεί δύο στρώματα προσρόφησης, τότε το ανώτερο στρώμα προσρόφησης βρίσκεται σε ισορροπία με το αέριο κ.ο.κ. Καθώς η ισορροπία είναι δυναμική η πραγματική περιοχή, η οποία είναι καλυμμένη από μονόστρωμα, από δύο στρώματα ή περισσότερα μπορεί να ποικίλλει αλλά ο αριθμός των μορίων σε κάθε στρώμα θα παραμένει σταθερός. Ακόμη, τα μόρια του αερίου προσροφώνται με φυσικό τρόπο στην επιφάνεια του στερεού επ' άπειρον, μέχρι υγροποίησης του προσροφώμενου αερίου στους πόρους του στερεού. Τέλος, η θερμότητα προσρόφησης είναι ανεξάρτητη της κάλυψης και ίση με τη θερμότητα συμπύκνωσης του προσροφώμενου αερίου για όλα τα στρώματα κάλυψης εκτός του πρώτου. Με την υπόθεση αυτή θεωρούμε ότι το δεύτερο αλλά και τα επόμενα στρώματα κάλυψης είναι ισοδύναμα με την υγρή κατάσταση κάτι που ισχύει για τα περισσότερα στρώματα μακριά από την επιφάνεια αλλά όχι για τα κοντινά στην επιφάνεια. Παρ' όλα αυτά είναι χρήσιμη και εφαρμόζεται χωρίς μεγάλα σφάλματα κατά την εξαγωγή των Εξίσωσης BET.

Η πρακτική αξία της μεθόδου είναι ότι επιτρέπει τον πειραματικό προσδιορισμό του αριθμού των μορίων που σχηματίζουν το μονόστρωμα στην επιφάνεια ενός στερεού χωρίς στην πραγματικότητα να σχηματίζεται ποτέ ακριβώς ένα μονόστρωμα. Έτσι, γνωρίζοντας τις διαστάσεις της κάθετης διατομής του μορίου είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί η θεωρία BET για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του στερεού.

Η εξάρτηση του όγκου V του N_2 που προσροφάται σε δεδομένη μάζα στερεού καταλύτη και σταθερή θερμοκρασία, από το λόγο P/P_0 , όπου P η πίεση του N_2 και P_0 η τάση των ατμών του υγρού N_2 , έχει συνήθως μορφή που δίνεται από το Σχήμα 5.1.

Παρατηρείται, ότι αρχικά ο όγκος του προσροφούμενου N_2 αυξάνει με το λόγο P/P_0 . Αυτό συμβαίνει μέχρι όλη η επιφάνεια του πορώδους στερεού καλυφθεί με ένα μονόστρωμα μορίων N_2 . Επιπρόσθετη αύξηση της πίεσης οδηγεί σε πολυστρωματική προσρόφηση που καταλήγει σε υγροποίηση του N_2 στους πόρους του καταλύτη όταν $P/P_0 \rightarrow 1$. Η πολυστρωματική προσρόφηση εξηγεί και την απότομη αύξηση του όγκου στην περιοχή τιμών P/P_0 κοντά στη μονάδα.

Σχήμα 5.1: Ισόθερμες προσρόφησης (α) και εκρόφησης (β) αζώτου σε πορώδες στερεό.

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στον προσδιορισμό του όγκου που αντιστοιχεί σε μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας του δείγματος και εφαρμογή της παρακάτω εξίσωσης:

$$S = \sigma \cdot \frac{V_m}{V_M} \cdot N_A \quad \text{Εξίσωση 5.1}$$

όπου S η επιφάνεια του δείγματος,
 σ η επιφάνεια του μορίου N_2 στους 77 K ($\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$),
 V_M ο μοριακός όγκος του N_2 ($V_M = 22400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ στους 0°C και $P = 1 \text{ bar}$),
 V_m ο όγκος N_2 (cm^3) που αντιστοιχεί σε μονοστρωματική κάλυψη (προσδιορίζεται σε κανονικές συνθήκες),
 N_A ο αριθμός Avogadro.

Το δεξιό μέλος της σχέσης αυτής δίνει τη συνολική επιφάνεια που καταλαμβάνουν τα μόρια N_2 που σχηματίζουν μία μονομοριακή προσροφημένη στοιβάδα. Η επιφάνεια αυτή υποτίθεται ίση προς την επιφάνεια του δείγματος. Ο προσδιορισμός τιμής V_m γίνεται με τη βοήθεια της Εξίσωσης BET (Εξίσωση 5.2).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Εξίσωση 5.2 (BET)}$$

όπου $C = e^{\frac{Q_1 - Q_2}{R \cdot T}} = \text{σταθερά}$

Q_1 , Q_2 η θερμότητα προσρόφησης και η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του N_2 αντίστοιχα.

Η σχέση αυτή περιγράφει την «ισόθερμη» καμπύλη που φαίνεται στο Σχήμα 5.1 και μπορεί να εφαρμοσθεί για την περιοχή τιμών P/P_0 από 0.05 ως 0.35. Παρατηρείται πως ο προσδιορισμός του όγκου του N_2 , που προσροφάται σε διάφορες πιέσεις, επιτρέπει τη χάραξη ευθείας (Σχήμα 5.2) από την κλίση α και

την τεταγμένη επί την αρχή β της οποίας προσδιορίζεται η τιμή του V_m με τη βοήθεια της Εξίσωσης.

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$$

Εξίσωση 5.3

Σχήμα 5.2: Γραμμικός μετασχηματισμός τμήματος της ισόθερμης που φαίνεται στο Σχήμα 5.1 με τη βοήθεια της Εξίσωσης BET.⁵⁰⁰

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας γίνεται είτε μέσω μιας δυναμικής πειραματικής μεθόδου ή με τη βοήθεια της στατικής μεθόδου εφαρμογής της θεωρίας των Brunauer, Emmett και Teller.⁵⁰² Στόχος των μεθόδων αυτών είναι η κατασκευή των καμπυλών που περιγράφονται στο Σχήμα 5.2. Αυτό απαιτεί τον προσδιορισμό τιμών όγκου προσροφούμενου N_2 σε διάφορες πιέσεις. Η στατική μέθοδος που προσδιορισμού των ειδικών επιφανειών, που ακολουθήθηκε στην παρούσα διατριβή περιγράφεται στο Πειραματικό Μέρος.

5.3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους – Ορατού (UV-Vis)^{503,504,507}

5.3.1 Γενικά

Η φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-Vis) βασίζεται στη μεταβολή της οπτικής πυκνότητας μιας δέσμης ακτινοβολίας κατά τη διέλευση από ένα δείγμα που περιέχει συστατικά που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με την ακτινοβολία.

Η υπεριώδης-ορατή περιοχή του φάσματος θεωρείται γενικά ότι εκτείνεται από τα 200 έως τα 800 nm και οι ενέργειες φωτονίων που αντιστοιχούν στην περιοχή είναι 150 έως 36 kcal·mol⁻¹. Οι ενεργειακές διαφορές που αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις ανάμεσα στις ηλεκτρονιακές καταστάσεις πολλών οργανικών μορίων και ανόργανων ιόντων μορίων βρίσκονται σε αυτή την περιοχή ενεργειών και καταγράφονται από τη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού. Κατά την απορρόφηση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας από μόρια ή ιόντα πραγματοποιείται μεταβολή στη διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σθένους.

Οι τύποι μετάπτωσης και οι περιοχές που συνήθως ανιχνεύονται φαίνονται στον Πίνακα 5.1. Συστήματα απλών δεσμών έχουν την τάση να εμφανίζουν μεταπτώσεις από σ-δεσμικά σε σ-αντιδεσμικά τροχιακά ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) και συχνά, εφόσον υπάρχουν μη δεσμικά τροχιακά, ανάμεσα σε n -μη δεσμικά τροχιακά σε σ-αντιδεσμικά τροχιακά ($n \rightarrow \sigma^*$). Συνήθως, απορροφήσεις που οφείλονται σε αυτές τις μεταπτώσεις εμφανίζονται κάτω από τα 200 nm, παρ' όλα αυτά σε κάποιες περιπτώσεις μπορούν να παρατηρηθούν και σε μήκη κύματος πάνω από τα 200 nm. Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις διπλών δεσμών ή π-συστημάτων σε αντιδεσμικά τροχιακά παρέχουν τις πιο συχνά απαντώμενες ζώνες απορρόφησης στην περιοχή του UV-Vis. Τέτοιες μεταπτώσεις είναι μεταπτώσεις από π-δεσμικά σε π-αντιδεσμικά τροχιακά ($\pi \rightarrow \pi^*$) και από n -μη δεσμικά τροχιακά σε π-αντιδεσμικά τροχιακά ($n \rightarrow \pi^*$). Οι δεσμοί και οι χαρακτηριστικές ομάδες που δίνουν απορροφήσεις στο UV-Vis ονομάζονται χρωμοφόρα.

Πίνακας 5.1 : Τύποι ηλεκτρονικών μεταπτώσεων μορίων στη Φασματοσκοπία UV-Vis.

Μετάπτωση	Περιοχή μήκους κύματος (nm)	Παραδείγματα
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<200	C-C, C-H
$n \rightarrow \sigma^*$	160-260	H ₂ O, CH ₃ OH, CH ₃ Cl
$\pi \rightarrow \pi^*$	200-500	C=C, C=O, C=N, C≡C
$n \rightarrow \pi^*$	250-600	C=O, C=N, N=N, N=O

Ομάδες εντός του μορίου μπορούν να επηρεάσουν την ένταση ή το μήκος κύματος ενός χρωμοφόρου ακόμη και χωρίς να παρουσιάζουν απορρόφηση οι ίδιες στην περιοχή μήκους κύματος που εξετάζεται. Τέτοιες ομάδες καλούνται αυξόχρωμες. Η μετατόπιση του μήκους κύματος χαρακτηρίζεται ως βαθυχρωμική αν η μετατόπιση λαμβάνει χώρα προς το ερυθρό (μεγαλύτερα μήκη κύματος) ή υποχρωμική αν γίνεται προς το υπεριώδες (μικρότερα μήκη κύματος). Η ενίσχυση της απορρόφησης σε κάποιο μήκος κύματος καλείται υπερχρωμία ενώ η μείωση της απορρόφησης καλείται υποχρωμία.

Εκτός από τις οργανικές ενώσεις και τα ανόργανα ιόντα με τη φασματοσκοπία UV-Vis είναι δυνατό να γίνει ανίχνευση μετάλλων μετάπτωσης. Τα μέταλλα μετάπτωσης έχουν μη συμπληρωμένα d -τροχιακά και πραγματοποιούν μεταπτώσεις $d-d$ κατά τη διέγερση από υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία. Το μήκος κύματος στο οποίο γίνεται η απορρόφηση της ακτινοβολίας καθορίζεται από το μέταλλο μετάπτωσης (δηλ. από τον αρχικό αριθμό d -ηλεκτρονίων) τον αριθμό ένταξης, την ισχύ των ατόμων-δοτών (βασικότητα) και τη γεωμετρία ένταξης.

Μια πιο σημαντική κατηγορία απορροφήσεων στο UV-Vis για τα σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης-υποκαταστατών είναι αυτή που οφείλεται σε μεταφορά φορτίου. Το φωτόνιο που απορροφάται σε αυτή την περίπτωση προκαλεί το

σχηματισμό ενός είδους διηγεμένης κατάστασης που προκύπτει από τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη.

Η απορρόφηση που οφείλεται σε μεταφορά φορτίου είναι πολύ σημαντική διότι παρέχει υψηλές τιμές απορρόφησης αποτελώντας έτσι μια πολύ ευαίσθητη αναλυτική μέθοδο. Η απορρόφηση λόγω μεταφοράς φορτίου είναι δυνατή και για μεταφορά του ηλεκτρονίου από τον υποκαταστάτη προς το μέταλλο.

5.3.2 Διαπερατότητα και Απορροφητικότητα – Νόμος Lambert-Beer

Η μείωση της ακτινοβολίας κατά τη διέλευση από ένα δείγμα περιγράφεται ποσοτικά από δύο ξεχωριστούς αλλά σχετιζόμενους όρους, τη διαπερατότητα και την απορροφητικότητα. Ως διαπερατότητα ορίζεται ο λόγος ανάμεσα στην ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα, I , προς την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας I_0 .

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Εξίσωση 5.4}$$

Η μείωση της ακτινοβολίας κατά τη διέλευση από ένα δείγμα οδηγεί σε διαπερατότητα μικρότερη του 1. Η Εξίσωση 5.4 δεν παρέχει πληροφορίες σχετικά με τους παράγοντες που οδηγούν στη μείωση της ακτινοβολίας παρά μόνο καταγράφει την παρατηρούμενη μείωση. Εκτός από τα απορροφώντα είδη του διαλύματος που ενδιαφέρουν την ανάλυση, στη μείωση της ακτινοβολίας συμμετέχουν ακόμη φαινόμενα όπως η ανάκλαση και η απορρόφηση από τις κυψελίδες που περιέχουν το δείγμα, απορρόφηση από άλλα συστατικά του δείγματος εκτός του μετρούμενου και σκέδαση της ακτινοβολίας. Η απαλοιφή αυτών των παρεμποδίσεων γίνεται με τη χρήση μιας κυψελίδας αναφοράς που περιέχει τα συστατικά του δείγματος πλην του μετρούμενου, η απορρόφηση της οποίας μετρείται και αφαιρείται από την απορρόφηση του δείγματος. Ως I_0 , τελικά, λαμβάνεται η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από την κυψελίδα αναφοράς.

Εναλλακτικά, η μείωση της ακτινοβολίας εκφράζεται με το μέγεθος της απορροφητικότητας (οπτική πυκνότητα), το οποίο περιγράφεται ως εξής:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{Εξίσωση 5.5}$$

Η γραφική παράσταση της απορροφητικότητας έναντι του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συνιστά το φάσμα απορρόφησης του δείγματος. Η απορροφητικότητα χρησιμοποιείται ευρύτερα σε σχέση με τη διαπερατότητα λόγω της γραμμικής σχέσης της με τη συγκέντρωση του συστατικού που προσδιορίζεται, κάτω από ορισμένες συνθήκες, γεγονός που παρέχει πρακτική αξία για τον ποσοτικό προσδιορισμό συστατικών.

Ανάμεσα στην απορροφητικότητα και τη συγκέντρωση ενός συστατικού που απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υπάρχει η παρακάτω σχέση:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Εξίσωση 5.6**Νόμος Lambert-Beer**

Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως νόμος των Lambert-Beer και δείχνει ότι η απορροφητικότητα, A , του δείγματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης, c , μιας ουσίας που βρίσκεται σε κυψελίδα μήκους b . Ο παράγοντας ϵ ονομάζεται μοριακός συντελεστής απορρόφησης και είναι ένας συντελεστής αναλογίας χαρακτηριστικός του προσδιοριζόμενου είδους και εξαρτώμενος από το μήκος κύματος, λ .

Η σχέση γραμμικότητας που δηλώνει ο νόμος Lambert-Beer ισχύει εφόσον πληρούνται ορισμένες προϋποθέσεις:

1. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική.
2. Τα διαλύματα που εξετάζονται είναι πολύ αραιά (ώστε να μην υφίστανται αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μόρια του δείγματος που απορροφούν).
3. Τα φωτόνια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας διατρέχουν ίσες αποστάσεις μέσω του δείγματος (παράλληλες δέσμες ακτινοβολίας χωρίς εσωτερικές ανακλάσεις).
4. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία δε μεταβάλλει τον πληθυσμό της θεμελιώδους κατάστασης των απορροφώντων μορίων (αποφεύγονται μη-γραμμικά οπτικά μέσα όπως πηγές laser).
5. Το μέσο απορρόφησης είναι ομογενές και δεν σκεδάζει ή ανακλά την προσπίπτουσα ακτινοβολία.

Η απορροφητικότητα είναι ιδιότητα προσθετική. Εάν σε ένα δείγμα απορροφούν n χημικά είδη σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος, η συνολική απορρόφηση είναι το άθροισμα των επιμέρους απορροφήσεων:

$$A = b \cdot \sum_i^n \epsilon_i \cdot c_i$$

Εξίσωση 5.7**5.3.3 Πειραματικές Διατάξεις – Εφαρμογές**

Οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται για την καταγραφή των φασμάτων υπεριώδους-ορατού διακρίνονται σε απλής και διπλής δέσμης. Στο Σχήμα 5.3 δίνεται η σχηματική αναπαράσταση μιας διάταξης διπλής δέσμης. Αποτελείται από την πηγή της ακτινοβολίας (συνήθως λάμπες βολφραμίου για την ορατή περιοχή και δευτερίου για την υπεριώδη), τη συσκευή επιλογής του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (μονοχρωμάτορας), τις κυψελίδες που περιέχουν το δείγμα ή την αναφορά, τον ανιχνευτή και τον καταγραφέα των αποτελεσμάτων.

Τα όρια ανίχνευσης των φασματοφωτομέτρων εξαρτώνται από τις μοριακές απορροφητικότητες των χρωμοφώρων ομάδων που εξετάζονται. Οι μοριακές απορροφητικότητες, ϵ , των ισχυρών ζωνών απορρόφησης κυμαίνονται

γενικά ανάμεσα στο 10^4 και $10^5 \text{ L}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Τιμές κάτω από 10^3 χαρακτηρίζονται ως ασθενείς απορροφήσεις και προέρχονται συνήθως από απαγορευμένες μεταπτώσεις. Λαμβάνοντας ως παράδειγμα ένα όργανο με δυνατότητα ακριβούς μέτρησης της απορρόφησης μέχρι την τιμή 3.0000 χρησιμοποιώντας κυψελίδες μήκους 10.00 cm είναι δυνατό να προσδιοριστεί συγκέντρωση μέχρι και 3.00 $\mu\text{M/L}$. Η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων που μπορούν να ληφθούν κάτω από βέλτιστες συνθήκες είναι της τάξης του 0.5% ως προς την προσδιοριζόμενη συγκέντρωση.

Σχήμα 5.3: Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου υπεριώδους-ορατού.

Χρησιμοποιώντας τις φασματοφωτομετρικές μεθόδους ανάλυσης παρέχεται η δυνατότητα για ποιοτική ταυτοποίηση αλλά και ποσοτικό προσδιορισμό οργανικών μορίων με πολλαπλούς διπλούς δεσμούς ή χαρακτηριστικές ομάδες που απορροφούν στο UV-Vis και ανόργανων που διαθέτουν κενά d-τροχιακά και συμπληρωμένη στοιβάδα σθένους. Ακόμη είναι δυνατός ο προσδιορισμός διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως σταθερών διάστασης κλπ. Ο ποσοτικός προσδιορισμός βασίζεται στο νόμο των Lambert-Beer. Αρχικά, σχεδιάζεται μια πρότυπη καμπύλη που αντιστοιχεί στις απορροφήσεις διαφόρων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης για συγκεκριμένο μήκος κύματος [$A=f(C)$]. Στη συνέχεια, στο ίδιο μήκος κύματος λαμβάνεται η απορρόφηση του δείγματος άγνωστης συγκέντρωσης στο προσδιοριζόμενο συστατικό και με παρεμβολή στην πρότυπη καμπύλη υπολογίζεται η συγκέντρωσή του.

Οι φασματοφωτομετρικές μέθοδοι ανάλυσης συγκαταλέγονται στις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες αναλυτικές τεχνικές. Πολλές μέθοδοι είναι διαθέσιμες για ένα μεγάλο εύρος προσδιοριζόμενων συστατικών (οργανικών, ανόργανων, φυσικών, συνθετικών, έγχρωμων ή μη) και διάφορους τύπους δειγμάτων, όπως *in-situ* βιολογικά δείγματα έως τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων στο χάλυβα. Η ανάλυση με τη χρήση UV-Vis φασματοσκοπίας χρησιμοποιείται στις χρωματογραφικές αναλύσεις, σε διαγνωστικά ιατρικά τεστ (π.χ. προσδιορισμός γλυκόζης στο αίμα), στη βιομηχανία (π.χ. προσδιορισμός σιδήρου στο κρασί), σε περιβαλλοντικές αναλύσεις (προσδιορισμός μετάλλων, αμετάλλων και οργανικών ενώσεων σε δείγματα

νερού και λυμάτων), στην εγκληματολογία (π.χ. ανίχνευση ναρκωτικών, αλκοόλης), κλπ.

5.4 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (DRS) 505,506,507

5.4.1 Γενικά

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS) είναι φασματοσκοπική τεχνική που βασίζεται στην ανάκλαση από ένα κονιοποιημένο δείγμα ακτινοβολίας της περιοχής του υπεριώδους, ορατού και εγγύς υπεριώδους φωτός. Είναι μέθοδος ανάλυσης αδιαφανών στερεών υλικών, η οποία μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη συμμετρία και το σθένος χημικών ειδών που βρίσκονται σε ένα στερεό δείγμα, την ποσότητα στην οποία περιέχονται στην καταλυτική επιφάνεια και τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα στηριγμένα είδη μεταξύ τους και με το φορέα. Με τη μέθοδο αυτή καταγράφονται μεταπτώσεις d-d και μεταφοράς φορτίου. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως *in situ* τεχνική ενώ παρέχει τη δυνατότητα για ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων. Μειονέκτημα της τεχνικής αποτελεί το γεγονός της ύπαρξης ευρέων και αλληλεπικαλυπτόμενων ζωνών απορρόφησης που αυξάνουν την πολυπλοκότητα και τη δυσκολία της ανάλυσης των αποτελεσμάτων. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται συμπληρωματικά με άλλες τεχνικές ανάλυσης στερεών καθώς συχνά δεν μπορεί να δώσει άμεσα και αδιαμφισβήτητα συμπεράσματα.

Σχήμα 5.4: Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης: Τρόποι αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας κατά την πρόσπτωση σε αδιαφανές στερεό δείγμα (R_{mirr} κατοπτρικά ανακλώμενη ακτινοβολία, R_{dif} διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία, R_{Abs} ακτινοβολία που απορροφάται από το δείγμα).

Κατ' αρχάς η επιφάνεια του δείγματος ακτινοβολείται είτε με διάχυτο φως είτε με μια δέσμη παράλληλων ακτίνων υπό σταθερή γωνία πρόσπτωσης. Κατόπιν καταγράφεται ο λόγος της διάχυτα ανακλώμενης ακτινοβολίας από το απείρου πάχους δείγμα προς τη διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία από ένα

ιδανικό μη απορροφητικό δείγμα αναφοράς ως συνάρτηση του μήκους κύματος λ . Ο λόγος των δύο εντάσεων ακτινοβολίας συνιστά την ανακλαστικότητα του δείγματος, R .

Η ακτινοβολήση των δειγμάτων που βρίσκονται σε μορφή σκόνης οδηγεί σε διάχυση της ακτινοβολίας από το δείγμα. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ένα κονιοποιημένο δείγμα υφίσταται μερικώς απορρόφηση από το δείγμα, μερικώς σκέδαση ενώ ένα μικρό μέρος είναι δυνατό να υποστεί κατοπτρική ανάκλαση. Ο παράγοντας της ανάκλασης είναι δυνατό να καταστεί αμελητέος με κατάλληλη ρύθμιση των γεωμετρικών παραμέτρων της διάταξης ακτινοβολήσης και ανίχνευσης της ακτινοβολίας καθώς και με τη χρήση κατάλληλα κονιοποιημένων δειγμάτων, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι μικρές ανακλαστικές επιφάνειες στο δείγμα. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία που εξέρχεται από το δείγμα συλλέγεται και ανιχνεύεται στη σφαίρα ολοκλήρωσης, η οποία είναι ειδικά σχεδιασμένη διάταξη για τη φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης. Τα χαρακτηριστικά της σφαίρας ολοκλήρωσης περιγράφονται σε επόμενη παράγραφο. Τα βασικά μέρη μιας διάταξης DRS φαίνονται στο Σχήμα 5.5.

Σχήμα 5.5: Διάταξη φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης.

5.4.2 Εξίσωση Schuster-Kubelka-Munk

Η γενική εξίσωση που περιγράφει την αλλαγή στην ένταση μιας δέσμης ακτινοβολίας δεδομένου μήκους κύματος κατά τη διέλευση από ένα στοιχειώδες τμήμα ds ενός μέσου είναι η εξίσωση μεταφοράς ακτινοβολίας (Εξίσωση 5.8).

$$\frac{-dI}{\kappa \rho ds} = I - \frac{j}{\kappa} \quad \text{Εξίσωση 5.8}$$

Στην παραπάνω εξίσωση I είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε δεδομένο μήκος κύματος, dI/ds η μεταβολή της έντασης με το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας ds , ρ η πυκνότητα του μέσου, κ ένας συντελεστής εξασθένησης που αντιστοιχεί στη συνολική απώλεια λόγω απορρόφησης και σκέδασης και j η συνάρτηση σκέδασης.

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να λυθεί εισάγοντας απλοποιήσεις που σχετίζονται με παραμέτρους που προκύπτουν από τις πειραματικές συνθήκες. Οι προτάσεις που οδηγούν στην απλοποίηση της εξίσωσης μεταφοράς ακτινοβολίας εισήχθησαν αρχικά από τον Schuster⁵⁰⁸ το 1905 και επεκτάθηκαν από τους Kubelka και Munk⁵⁰⁹ το 1931 θεμελιώνοντας θεωρητικά τη μέθοδο DRS.

Με βάση τη θεωρία των Schuster–Kubelka–Munk η προσπίπτουσα και η σκεδαζόμενη ροή ακτινοβολίας αντικαθίστανται από δύο προσεγγιστικές ροές ακτινοβολίας I και J , οι οποίες είναι κάθετες στο επίπεδο της μακροσκοπικής επιφάνειας του στερεού δείγματος και έχουν αντίθετη φορά, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.6. Η ροή I αντιστοιχεί στη μονοχρωματική διάχυτη ακτινοβολία ενώ η ροή J αντιστοιχεί στη ροή της διάχυτα σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Σχήμα 5.6: Ροή ακτινοβολίας στην επιφάνεια ενός στερεού δείγματος σύμφωνα με την προσέγγιση των Kubelka–Munk.

Αν το δείγμα θεωρηθεί ότι διαθέτει άπειρο πάχος, η διάχυτη ανάκλαση του δείγματος (R_∞) σχετίζεται με δύο πειραματικά προσδιοριζόμενα μεγέθη: το συντελεστή φαινόμενης απορρόφησης (K) και το συντελεστή φαινόμενης σκέδασης (S). Η σχέση που τα συνδέει καλείται εξίσωση Schuster–Kubelka–Munk (Εξίσωση 5.9):

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad \text{Εξίσωση 5.9}$$

Εξίσωση Schuster–Kubelka–Munk

Η εξίσωση ισχύει εφόσον πληρούνται οι παρακάτω συνθήκες:

1. Το κονιοποιημένο δείγμα υφίσταται διάχυτη μονοχρωματική ακτινοβολία.
2. Ισοτροπική σκέδαση του φωτός.
3. Άπειρο πάχος του δείγματος.
4. Μικρή συγκέντρωση ειδών που απορροφούν.
5. Ομοιόμορφη κατανομή των ειδών που απορροφούν στο δείγμα.
6. Απουσία φθορισμού.

Οι συντελεστές K και S είναι χαρακτηριστικοί για το κάθε υλικό ενώ συνδέονται με τους αντίστοιχους πραγματικούς συντελεστές απορρόφησης α_ν και σκέδασης σ_ν σε συχνότητα ν μέσω των σχέσεων

$$\alpha_v = \eta K$$

Εξίσωση 5.10

$$\sigma_v = \chi S$$

Εξίσωση 5.11

5.4.3 Ποσοτικοί Προσδιορισμοί με τη Μέθοδο DRS

Οι τιμές των συντελεστών αναλογίας η και χ των παραπάνω εξισώσεων έχουν υπολογιστεί και χαραχθεί για ένα μεγάλο εύρος τιμών του λόγου K/S και προκύπτει ότι για μικρές απορροφήσεις οι τιμές των η και χ είναι αντιστοίχως ίσες με 1/2 και 4/3. Από τις δύο παραπάνω εξισώσεις η εξίσωση Schuster-Kubelka-Munk μετασχηματίζεται ως εξής:

$$\frac{\alpha_v}{\sigma_v} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \cdot \frac{\eta}{\chi}$$

Εξίσωση 5.12

Για τιμές του λόγου K/S μεταξύ 0 και 0.3 ο λόγος η/χ είναι σχεδόν σταθερός και ίσος με 3/8. Για δείγματα που απορροφούν πιο ισχυρά ($K/S > 0.3$ ή $R_\infty < 0.5$) ο λόγος η/χ μειώνεται. Έτσι, για χαμηλές συγκεντρώσεις απορροφώντων ειδών η εξίσωση Schuster-Kubelka-Munk αποτελεί μια καλή απεικόνιση του φάσματος απορρόφησης και επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό τους με βάση το μετασχηματισμό της εξίσωσης:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} = \frac{\alpha C}{S} = kC$$

Εξίσωση 5.13

Οι συντελεστές α και k είναι σταθερές αναλογίας. Σε δεδομένο μήκος κύματος λ και για ένα μεγάλο εύρος ακτινοβολίας ο συντελεστής φαινόμενης σκέδασης S είναι σταθερός. Αυτό δε συμβαίνει στην περιοχή του υπερύθρου, όπου ο συντελεστής φαινόμενης σκέδασης S δεν είναι πάντα σταθερός με την αλλαγή του μήκους κύματος. Γενικά, όταν το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερο από το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος, τότε ο συντελεστής σκέδασης S εξαρτάται από αυτό.

Έτσι, η Εξίσωση 5.13 δείχνει ότι η συσχέτιση ανάμεσα στο $F(R_\infty)$ και τη συγκέντρωση των ειδών που απορροφούν είναι γραμμική. Με βάση τα παραπάνω φαίνεται ότι ο προσδιορισμός του $F(R_\infty)$ σε κάθε μήκος κύματος ισοδυναμεί με την καταγραφή του φάσματος απορρόφησης του στερεού υλικού που εξετάζεται.

Κατά ανάλογο τρόπο με τη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού σε διάλυμα είναι δυνατή η πραγματοποίηση ποσοτικών προσδιορισμών χρησιμοποιώντας τα φάσματα DRS αραιών δειγμάτων. Αν σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, λ , όπου εμφανίζεται μέγιστη απορρόφηση λάβουμε μετρήσεις του $F(R_\infty)$ στερεών υλικών γνωστής περιεκτικότητας στο συστατικό που μας ενδιαφέρει είναι δυνατό να χαράξουμε καμπύλη αναφοράς $F(R_\infty) = f(C)$. Η γραφική παράσταση είναι ευθεία με κλίση k (βλ. Εξίσωση 5.13). Η μέτρηση του $F(R_\infty)$ παρόμοιου υλικού άγνωστης συγκέντρωσης οδηγεί με χρήση της Εξίσωσης 5.13 στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του.

5.4.4 Πρακτικές Προϋποθέσεις για τη Λήψη Φασμάτων DRS

Στην προηγούμενη παράγραφο αναφέρθηκαν οι συνθήκες που πρέπει να πληρούνται ώστε να ισχύει η εξίσωση Schuster-Kubelka-Munk και να είναι εφικτή η λήψη φασμάτων DRS με ορθό τρόπο. Σε πρακτικό επίπεδο, η προετοιμασία του δείγματος και η τοποθέτησή του εντός της κυψελίδας μέτρησης είναι καθοριστικής σημασίας για το αποτέλεσμα που λαμβάνεται.

Προκειμένου να θεωρείται το δείγμα ομοιόμορφο και να πληρούνται οι απαιτήσεις για διάχυτη μονοχρωματική ακτινοβολία και ιστροπική σκέδαση του φωτός το στερεό πρέπει να είναι καλά πακτωμένο στην κυψελίδα μέτρησης και να αποτελείται από μεγέθη σωματιδίων τυχαίας κατανομής και συγκρίσιμου μεγέθους. Γι' αυτό και συνιστάται το κοσκίνισμα του δείγματος πριν τον προσδιορισμό. Το μέγεθος των σωματιδίων πρέπει να είναι αρκετά μικρό ώστε να ελαχιστοποιούνται οι κατοπτρικές ανακλάσεις από την επιφάνεια των σωματιδίων, αλλά να παραμένει τέτοιο, ώστε να αποφεύγεται η εξάρτηση του συντελεστή σκέδασης από το μήκος κύματος. Οι κατάλληλες τιμές μεγέθους των σωματιδίων κυμαίνονται από 1–10 nm.

Η συνθήκη για δείγμα άπειρου πάχους ικανοποιείται συνήθως με πάχος δείγματος εντός της κυψελίδας μεγαλύτερο από 2 mm. Σε λεπτόκοκκα δείγματα (π.χ. χρησιμοποιώντας φορείς Aerosil Degussa ή Cab-O-Sil Cabot) απαιτείται μεγαλύτερο πάχος δείγματος και ειδικές διατάξεις κυψελίδων.

Η επιλογή των στερεών που χρησιμοποιούνται σαν αναφορά στο DRS γίνεται με τέτοιο τρόπο, ώστε τα υλικά να είναι πλήρως ανακλαστικά σε μεγάλο εύρος μηκών κύματος. Ακόμη πρέπει να είναι χημικώς σταθερά έναντι της υγρασίας και διαφόρων χημικών ενώσεων να μην παρουσιάζεται φθορισμός. Κλασικά υλικά που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης καθώς προσεγγίζουν το ιδανικό υλικό αναφοράς είναι το θειικό βάριο (BaSO_4) και το οξειδίο του μαγνησίου (MgO). Μειονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι τα υψηλά ποσά υγρασίας και η γρήγορη γήρανση που εμφανίζουν αντίστοιχα. Τα υλικά αυτά έχουν σήμερα αντικατασταθεί από το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) και το Spectralon που είναι άριστα ανακλαστικά υλικά στην περιοχή του UV-Vis.

Αντί για κάποια εξωτερική αναφορά που φέρει τα χαρακτηριστικά του πλήρως ανακλαστικού δείγματος μπορεί εναλλακτικά να χρησιμοποιηθεί ως αναφορά ο φορέας (π.χ. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 κλπ) του στηριγμένου υλικού. Με τον τρόπο αυτό αφαιρείται η απορρόφηση ακτινοβολίας που οφείλεται στο φορέα, η οποία μπορεί να παρεμποδίζει ή να επικαλύπτει απορροφήσεις που οφείλονται στη στηριζόμενη φάση. Αναφορά και δείγματα πρέπει να έχουν ομοιόμορφη επιφάνεια ώστε να μην υπάρχει εσφαλμένη αυξητική ένδειξη απορρόφησης. Χρησιμοποιώντας το φορέα ως αναφορά σε ίδιου τύπου κυψελίδες DRS με του δείγματος ελαχιστοποιούνται παρεμποδισμοί που οφείλονται στις κυψελίδες.

5.4.4.1 Η Σφαίρα Ολοκλήρωσης

Τα φασματοφωτόμετρα που χρησιμοποιούνται για τη λήψη φασμάτων διάχυτης ανάκλασης είναι τα ίδια που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού με τη διαφορά ότι είναι εφοδιασμένα με ένα εξάρτημα που παρέχει τη δυνατότητα μέτρησης της ανακλώμενης ακτινοβολίας από τα στερεά δείγματα. Το εξάρτημα καλείται σφαίρα ολοκλήρωσης και φέρει επικάλυψη της εσωτερικής επιφάνειας με ανακλαστικά υλικά που εμφανίζουν υψηλή ανακλαστικότητα. Τα υλικά αυτά είναι ταυτόσημα με αυτά που χρησιμοποιούνται ως αναφορά κατά τη λήψη των φασμάτων DRS (BaSO_4 , MgO , Spectralon κλπ). Η γεωμετρία της σφαίρας είναι τέτοια, ώστε η διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία από το δείγμα και από την αναφορά να εστιάζεται στον ανιχνευτή, ο οποίος βρίσκεται στο κέντρο της σφαίρας ολοκλήρωσης.

5.5 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)^{510,511,512,513,514,515}

5.5.1 Γενικά

Η φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) αποτελεί το πιο ισχυρό αναλυτικό εργαλείο για την ανάλυση της δομής μορίων στην οργανική χημεία. Είναι μη καταστρεπτική τεχνική και απαιτούνται πολύ μικρές ποσότητες δείγματος για την ανάλυση. Οι πληροφορίες που παρέχει αυτό το είδος φασματοσκοπίας σχετικά με τη δομή των ενώσεων είναι πολλές και συχνά αρκούν για τον προσδιορισμό της δομής πολλών μορίων. Σε πιο πολύπλοκες περιπτώσεις χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές φασματοσκοπίας και χημικής ανάλυσης για τον καθορισμό της δομής.

Η τεχνική βασίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας της περιοχής των ραδιοκυμάτων από το δείγμα, η οποία προκαλεί αλλαγή στο μαγνητικό spin πυρήνων που βρίσκονται εντός μαγνητικού πεδίου. Η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι αρκετά μικρή για να προκαλέσει ηλεκτρονιακές, περιστροφικές ή δονητικές διεγέρσεις, επαρκεί όμως για την αλλαγή του προσανατολισμού των πυρήνων σε σχέση με την κατεύθυνση του πεδίου. Το μαγνητικό πεδίο παράγεται από έναν πολύ ισχυρό, ομογενή ηλεκτρομαγνήτη και η ακτινοβολία από μια γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων. Η διάταξη περιλαμβάνει ακόμη έναν ανιχνευτή ραδιοσυχνοτήτων, τους σωλήνες όπου τοποθετείται το δείγμα και την ηλεκτρονική διάταξη καταγραφής και ολοκλήρωσης των αποτελεσμάτων. Το φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού που προκύπτει είναι ένα διάγραμμα με τετμημένη τη συχνότητα απορρόφησης της ακτινοβολίας και τεταγμένη την ένταση των απορροφήσεων.

Το NMR χρησιμοποιείται για τη μελέτη ενός σημαντικού αριθμού πυρήνων που αφορούν την οργανική χημεία, όπως ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F και ^{31}P . Ξεχωριστό ενδιαφέρον για την οργανική χημεία έχει η ανάλυση των πυρήνων ^1H και ^{13}C ,

καθώς ο άνθρακας και το υδρογόνο αποτελούν τα κύρια συστατικά των οργανικών ενώσεων. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την ποιοτική ταυτοποίηση και τη δομική ανάλυση οργανικών υλικών και για τη μελέτη κινητικών παραμέτρων, κυρίως από φάσματα των πυρήνων ^1H και ^{13}C . Είναι ακόμη χρήσιμη για την ποσοτική ανάλυση αν και δεν είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη γι' αυτό το σκοπό. Για ιστορικούς λόγους, καθώς η πρώτη εφαρμογή της Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού αφορούσε τον πυρήνα ^1H , ο όρος NMR χρησιμοποιείται για να δηλώνει τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού του πρωτονίου, διαφορετικά δηλώνεται ο πυρήνας που μελετάται, π.χ. ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR κλπ.

Μειονέκτημα της μεθόδου συνιστά η περίπλοκη και υψηλού κόστους οργανολογία. Ακόμη, για λόγους που θα αναφερθούν πιο κάτω υπάρχει περιορισμένος αριθμός διαλυτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη φασμάτων πρωτονίου διότι υπάρχει η απαίτηση να είναι δευτεριωμένοι.

Εκτός από τα φάσματα ενώσεων που βρίσκονται σε διάλυμα η φασματοσκοπία NMR είναι εφαρμόσιμη και σε στερεά δείγματα μετά από κατάλληλη προσαρμογή της πειραματικής διάταξης.

Η φασματοσκοπία NMR έχει μελετηθεί σε βάθος και αποτελεί για χρόνια ευρέως διαδεδομένη τεχνική που έχει ωθήσει σημαντικά τους τομείς της οργανικής σύνθεσης και της βιοχημείας. Στη συνέχεια θα αναφερθούμε συνοπτικά στις βασικές αρχές αυτού του είδους φασματοσκοπίας και τις παραμέτρους που εξετάζονται κατά την λήψη των φασμάτων. Εξαιρετικά εγχειρίδια για περαιτέρω βασική μελέτη δίνονται στις αναφορές 512, 513, 514 ενώ περισσότερες λεπτομέρειες παρουσιάζονται στα συγγράμματα των αναφορών 515, 516, 517, 518, 519, 520.

5.5.2 Θεωρητική Βάση της Φασματοσκοπίας NMR

Για να γίνει κατανοητή η βάση της Φασματοσκοπίας NMR πρέπει αρχικά να υπενθυμίσουμε ορισμένα χαρακτηριστικά του πυρήνα των ατόμων. Τα πυρηνικά σωματίδια έχουν ιδιοπεριστροφή (spin) γύρω από άξονες που διέρχονται από το κέντρο τους. Η στροφορμή τους είναι κβαντισμένη και καθορίζεται από τον κβαντικό αριθμό στροφορμής που για τα πρωτόνια και τα νετρόνια παίρνει τιμές $\frac{1}{2}$ και $-\frac{1}{2}$. Αποτέλεσμα της στροφορμής των πυρηνικών σωματιδίων είναι οι πυρήνες να έχουν μια συνολική στροφορμή που να δίνεται από τα σχέση

$$\frac{h}{2\pi} \cdot [I(I+1)]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Εξίσωση 5.14}$$

όπου I είναι ο πυρηνικός κβαντικός αριθμός στροφορμής. Ο κβαντικός αριθμός I είναι μια χαρακτηριστική σταθερά του πυρήνα και εξαρτάται από τον αριθμό των πυρηνικών σωματιδίων και τη συμμετρία κατανομής του φορτίου του πυρήνα. Μπορεί να υπολογιστεί από την ατομική μάζα και τον ατομικό αριθμό. Διακρίνουμε τις εξής τρεις περιπτώσεις: α) όταν η ατομική μάζα είναι περιττός αριθμός και ο ατομικός αριθμός είναι περιττός ή άρτιος, τότε ο πυρηνικός κβαντικός αριθμός στροφορμής έχει τιμή κλασματική με παρονομαστή 2, β) όταν

η ατομική μάζα είναι άρτιος αριθμός και ο ατομικός αριθμός είναι περιττός, τότε ο πυρηνικός κβαντικός αριθμός στροφορμής έχει ακέραιη τιμή (διαφορετική του μηδενός) και γ) όταν η ατομική μάζα είναι άρτιος αριθμός και ο ατομικός αριθμός είναι επίσης άρτιος, τότε ο πυρηνικός κβαντικός αριθμός στροφορμής έχει τιμή μηδέν. Προκειμένου ένας πυρήνας να είναι ανιχνεύσιμος από τη φασματοσκοπία NMR πρέπει να μην ανήκει στην τελευταία κατηγορία, δηλαδή θα πρέπει ο πυρηνικός κβαντικός αριθμός στροφορμής να είναι μη-μηδενικός.

Το πρωτόνιο είναι ο απλούστερος πυρήνας. Το γεγονός ότι διαθέτει περιττό ατομικό αριθμό και ατομική μάζα δηλώνει με βάση τα προηγούμενα ότι θα έχει spin διαφορετικό του μηδενός και θα είναι ανιχνεύσιμος από τη φασματοσκοπία NMR. Για τη μελέτη των βασικών αρχών της φασματοσκοπίας NMR θα χρησιμοποιήσουμε το πρωτόνιο ως παράδειγμα.

Κατά την περιστροφή ενός πυρήνα γύρω από τον άξονά του παράγεται ένα μαγνητικό πεδίο παράλληλο με τον άξονα περιστροφής. Η δημιουργία του μαγνητικού πεδίου είναι ανάλογη με αυτή που συμβαίνει κατά τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος από κυκλικό αγωγό. Ο πυρήνας αποκτά μαγνητική ροπή, το οποίο προσομοιάζει με ένα στοιχειώδη μαγνήτη. Εάν τοποθετήσουμε το μαγνήτη στο μαγνητικό πεδίο ενός μεγαλύτερου μαγνήτη στρέφεται ώστε να προσανατολιστεί με τη φορά του μαγνητικού πεδίου, κατάσταση η οποία βρίσκεται χαμηλότερα ενεργειακά σε σχέση με τον προσανατολισμό αντίθετα από τη φορά του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Κατ' αναλογία κατά την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου σε έναν πρωτόνιο θα υπάρχει προσανατολισμός του spin με ή αντίθετα με το εξωτερικό πεδίο.

Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου η μαγνητική ροπή των πρωτονίων έχει τυχαία διεύθυνση. Κατά την εφαρμογή του εξωτερικού πεδίου κάθε πρωτόνιο λαμβάνει υποχρεωτικά μία εκ των δύο διευθετήσεων, με ή αντίθετα από το πεδίο. Λόγω του γεγονότος ότι η διεύθυνση με τη φορά του εξωτερικού πεδίου βρίσκεται ενεργειακά πιο χαμηλά, ο πληθυσμός των πρωτονίων που τη λαμβάνουν είναι μεγαλύτερος.

Σχήμα 5.7: Διευθέτηση των πρωτονίων κατά την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Σε ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στις δύο καταστάσεις του spin είναι μεγαλύτερη σε σχέση με ένα ασθενέστερο πεδίο. Η σχέση που συνδέει την ένταση του μαγνητικού πεδίου και την ενεργειακή

διαφορά ανάμεσα στις δύο καταστάσεις είναι σχέση αναλογίας και εκφράζεται από την εξίσωση

$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot H_0 \quad \text{Εξίσωση 5.15}$$

όπου ΔE : η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στις δύο καταστάσεις

h : η σταθερά του Planck

H_0 : η ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου

γ : ο γυρομαγνητικός λόγος (για το πρωτόνιο $26753 \text{ sec}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$)

Ο γυρομαγνητικός λόγος, γ , είναι μια σταθερά η οποία εξαρτάται από τη μαγνητική ροπή του υπό μελέτη πυρήνα. Η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στις δύο καταστάσεις είναι μικρή. Για παράδειγμα, όταν το εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο είναι της τάξης των 25000 gauss , η διαφορά ενέργειας είναι μόλις $4 \cdot 10^{-5} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Αυτή η μικρή διαφορά ενέργειας ανιχνεύεται από τη φασματοσκοπία NMR. Κατά την αλληλεπίδραση του πυρήνα με την ακτινοβολία η απορρόφηση της ενέργειας οδηγεί στη μετάπτωση του πυρήνα από την ευθυγράμμιση με το πεδίο στην αντίθετη διεύθυνση. Ο συνδυασμός του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και της κατάλληλης ακτινοβολίας που οδηγεί στη μετάπτωση του spin καλείται *συντονισμός*.

Λαμβάνοντας υπόψη την εξίσωση της ενέργειας $E=h \cdot \nu$ από την Εξίσωση 5.15 προκύπτει ότι η συχνότητα της ακτινοβολίας, ν , που οδηγεί στο συντονισμό είναι ανάλογη του εφαρμοζόμενου πεδίου, H_0 και του γυρομαγνητικού λόγου, γ :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \gamma \cdot H_0 \quad \text{Εξίσωση 5.16}$$

Στα φασματόμετρα NMR χρησιμοποιούνται πολύ ισχυροί ηλεκτρομαγνήτες προκειμένου η διαφορά ενέργειας ΔE να είναι μεγάλη και να ανιχνεύεται κατά το δυνατόν ευκολότερα χρησιμοποιώντας ακτινοβολία της περιοχής των ραδιοσυχνοτήτων.

5.5.2.1 Μαγνητική Προάσπιση των Πυρήνων

Στη μέχρι τώρα εξέταση των αρχών της φασματοσκοπίας NMR οι πυρήνες θεωρήθηκαν ως αυτόνομα περιστρεφόμενα φορτισμένα σωματίδια, τα οποία επάγουν τη δημιουργία ενός μαγνητικού πεδίου λόγω της περιστροφής τους. Μια τέτοια θεώρηση δε λαμβάνει υπόψη την παρουσία των ηλεκτρονίων, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στα φάσματα NMR. Τα περιστρεφόμενα γύρω από τους πυρήνες ηλεκτρόνια λόγω του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου επάγουν το σχηματισμό ενός μικρής έντασης μαγνητικού πεδίου αντίθετου προς το εξωτερικά εφαρμοζόμενο κατ' αναλογία με το μαγνητικό πεδίο που σχηματίζεται όταν ένας κυκλικός αγωγός εισέλθει σε ένα μαγνητικό πεδίο: λόγω του πεδίου προκαλείται κίνηση των ηλεκτρονίων στον κυκλικό αγωγό και η ροή των ηλεκτρονίων επάγει με τη σειρά της τη δημιουργία ενός μαγνητικού πεδίου αντίθετης φοράς προς το εξωτερικό πεδίο.

Το συνολικό αποτέλεσμα της ύπαρξης του αντίθετης φοράς πεδίου που προκαλούν τα ηλεκτρόνια είναι τελικά ο πυρήνας να δέχεται ένα συνολικό μαγνητικό πεδίο μικρότερης έντασης από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο και να λαμβάνει χώρα *προάσπιση* του πυρήνα λόγω των ηλεκτρονίων. Έτσι, το πραγματικό μαγνητικό πεδίο που υφίσταται ο πυρήνας είναι μικρότερο από το εξωτερικό και ως εκ τούτου προκειμένου να υπάρξει συντονισμός απαιτείται να αυξηθεί κατά τι το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, για την ίδια συχνότητα.

Ο βαθμός προάσπισης ενός πρωτονίου από τα ηλεκτρόνια διαφέρει ανάλογα με το χημικό περιβάλλον. Για παράδειγμα, η γειτνίαση του πρωτονίου με ένα ηλεκτραρνητικό άτομο προκαλεί μετατόπιση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους ανάμεσα στο ηλεκτραρνητικό άτομο και το πρωτόνιο προς τη μεριά του πρώτου. Έτσι, η προάσπιση από το ηλεκτρόνιο είναι ελαττωμένη και θεωρούμε ότι τα συγκεκριμένα πρωτόνια υφίστανται αποπροάσπιση. Λόγω της πολυπλοκότητας του χημικού περιβάλλοντος των πρωτονίων σε μια οργανική ένωση η προάσπιση που υφίσταται κάθε πρωτόνιο στις διάφορες θέσεις είναι διαφορετική. Από την ένταση του πεδίου στην οποία λαμβάνει χώρα ο συντονισμός για κάθε πρωτόνιο λαμβάνονται οι εξής πληροφορίες: α) ο αριθμός των διαφορετικών απορροφήσεων δείχνει το αριθμό των διαφορετικών τύπων των πρωτονίων στο μόριο, β) ο βαθμός προάσπισης που δείχνεται από τις απορροφήσεις συχνά υποδηλώνει την ηλεκτρονική δομή στο εγγύτερο περιβάλλον του πρωτονίου. Επιπλέον χαρακτηριστικά των φασμάτων NMR που παρέχουν σημαντικές πληροφορίες είναι: η ένταση της κάθε κορυφής που υποδηλώνει τον αριθμό των ισοδύναμων πρωτονίων στα οποία οφείλεται και ο τρόπος σχάσης των κορυφών, ο οποίος παρέχει πληροφορίες σχετικά με τα πρωτόνια του άμεσου περιβάλλοντος.

5.5.2.2 Χημικές Μετατοπίσεις

Η διαφοροποίηση στις θέσεις των απορροφήσεων στο φάσμα NMR που προκαλούνται από την προάσπιση και την αποπροάσπιση ονομάζεται χημική μετατόπιση. Η ακριβής συχνότητα στην οποία λαμβάνει χώρα ο συντονισμός, όπως αναφέρθηκε στην Εξίσωση 5.16 είναι συνάρτηση τόσο του γ όσο και του H_0 . Καθώς, εφόσον εξετάζεται ο ίδιος πυρήνας, π.χ. πρωτόνιο, το γ παραμένει σταθερό η συχνότητα εμφανίζει μια άμεση εξάρτηση από την ένταση του μαγνητικού πεδίου. Κάτι τέτοιο αποτελεί πρόβλημα για δύο βασικούς λόγους: αφενός, αποτελέσματα που λαμβάνονται σε φασματομέτρα NMR που χρησιμοποιούν διαφορετικής έντασης μαγνήτες δεν είναι μεταξύ τους συγκρίσιμα, καθώς οι συχνότητες συντονισμού για τους ίδιους πυρήνες διαφέρουν. Αφετέρου, οι διαφορές ανάμεσα στις συχνότητες συντονισμού των διαφόρων πρωτονίων είναι τόσο μικρές ώστε για να γίνει διάκριση να εξετάζονται συχνότητες που διαφέρουν στο έκτο δεκαδικό ψηφίο, κάνοντας την συγκεκριμένη κλίμακα συχνοτήτων δύσχρηστη.

Για τους λόγους αυτούς οι χημικές μετατοπίσεις εξετάζονται ως προς ενώσεις που θεωρούνται πρότυπες και στις οποίες αποδίδεται συγκεκριμένη τιμή στην κλίμακα. Η συνηθέστερη ένωση που χρησιμοποιείται ως αναφορά στις

φασματοσκοπίες ^1H - και ^{13}C NMR είναι το τετραμεθυλσιλάνιο (tetramethyl silane, TMS) στα χημικώς ισοδύναμα πρωτόνια του οποίου αποδίδεται τιμή χημικής μετατόπισης μηδέν. Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων των υπόλοιπων πρωτονίων ενός δείγματος υπολογίζονται μετά από σύγκριση με τη συχνότητα στην οποία γίνεται ο συντονισμός για τα πρωτόνια του TMS.

Καθώς τα φασματόμετρα NMR πραγματοποιούν σάρωση του μαγνητικού πεδίου λειτουργώντας σε σταθερή συχνότητα θα ανέμενε κανείς η τετμημένη του φάσματος να εκφράζεται σε μονάδες έντασης μαγνητικού πεδίου, gauss. Λόγω της αναλογίας που υπάρχει ανάμεσα στο μαγνητικό πεδίο και τη συχνότητα συντονισμού (Εξίσωση 5.16) οι τιμές αυτές μπορούν να μετατραπούν σε τιμές συχνότητας. Έτσι αρχικά καταγράφεται η συχνότητα απορρόφησης από έναν πυρήνα. Προκειμένου η κλίμακα να είναι ανεξάρτητη του εκάστοτε χρησιμοποιούμενου οργάνου η διαφορά ανάμεσα στην τιμή της συχνότητας που απορροφά το υπό μελέτη πρωτόνιο και το TMS διαιρείται με την συχνότητα λειτουργίας του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται. Συνοπτικά ο προσδιορισμός της χημικής μετατόπισης γίνεται ως εξής: α) υπολογίζεται οι διαφορά στις συχνότητες που απορροφά το υπό μελέτη πρωτόνιο και τα πρωτόνια του TMS (σε Hz), β) διαιρούμε τη διαφορά συχνότητας με την συχνότητα λειτουργίας του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (σε MHz), γ) η χημική μετατόπιση που υπολογίζεται συμβολίζεται με το γράμμα δ και έχει μονάδες ppm (parts per million), καθώς προκύπτουν από τη διαίρεση Hz (συχνότητα απορρόφησης σε σχέση με το πρότυπο) και MHz (συχνότητα λειτουργίας οργάνου). Κατ' αυτόν τον τρόπο η χημική μετατόπιση εκφρασμένη σε ppm είναι ανεξάρτητη του εφαρμοζόμενου πεδίου ή της συχνότητας λειτουργίας του φασματόμετρου NMR.

$$\text{χημική μετατόπιση (ppm)} = \frac{\text{μετατόπιση σε σχέση με το TMS (Hz)}}{\text{συχνότητα λειτουργίας οργάνου (MHz)}}$$

Εξίσωση 5.17

Άτομα που προκαλούν αποπροάσπιση των πρωτονίων προκαλούν χημικές μετατοπίσεις προς υψηλότερες τιμές συχνότητας (μετατόπιση προς τα αριστερά στην κλίμακα δ) ενώ άτομα που προκαλούν προάσπιση οδηγούν σε χημική μετατόπιση προς χαμηλότερες τιμές συχνότητας (μετατόπιση προς τα δεξιά).

5.5.2.3 Πολλαπλότητα Κορυφών

Εκτός από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο που υφίσταται κάθε πρωτόνιο και το επαγόμενο μαγνητικό φορτίο των ηλεκτρονίων που το περιβάλλουν κάθε πρωτόνιο δέχεται και την επίδραση των μαγνητικών πεδίων πρωτονίων που βρίσκονται σε γειτονικές θέσεις. Το γεγονός αυτό προκαλεί σχάση των κορυφών των πρωτονίων. Έτσι, η χημική μετατόπιση ενός πρωτονίου δεν εμφανίζεται πάντοτε σαν μία απλή κορυφή σε κάποια τιμή συχνότητας αλλά συχνά σαν πολλαπλές κορυφές η πολλαπλότητα των οποίων καθορίζεται από το πλήθος των άμεσα γειτονικών πρωτονίων. Η εξήγηση του φαινομένου βασίζεται στις

δύο πιθανές καταστάσεις που μπορεί να βρεθεί ο πληθυσμός των γειτονικών πρωτονίων, είτε παράλληλα είτε αντιπαράλληλα από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Τα πρωτόνια H^a στο Σχήμα 5.8 βρίσκονται σε σχεδόν ίδιο αριθμό στις δύο πιθανές καταστάσεις. Το γεγονός αυτό προκαλεί προάσπιση των πρωτονίων H^b εκ μέρους των πρωτονίων H^a που ενισχύουν το μαγνητικό πεδίο και αποπροάσπιση εκ μέρους αυτών που βρίσκονται αντίθετα με αυτό. Ως αποτέλεσμα εμφανίζεται σχάση της απλής κορυφής που αναμενόταν σε δύο κορυφές που βρίσκονται η μια σε μικρότερη και η άλλη σε μεγαλύτερη συχνότητα.

Σχήμα 5.8: Σύζευξη spin, ερμηνεία

Η επίδραση των πρωτονίων H^a στα πρωτόνια H^b δεν είναι μονόδρομη. Ανάλογη επίδραση στο μαγνητικό πεδίο των H^a προκαλούν και τα πρωτόνια H^b με αποτέλεσμα την αντίστοιχη σχάση της κορυφής τους στο φάσμα. Γενικά, ένα πρωτόνιο υφίσταται την επίδραση του μαγνητικού πεδίου γειτονικών πρωτονίων που βρίσκονται σε απόσταση το πολύ τριών δεσμών, δηλαδή βρίσκονται σε γειτονικούς άνθρακες που συνδέονται μεταξύ τους, όπως στο σχήμα. Η πολλαπλότητα των κορυφών υπολογίζεται για τις περιπτώσεις όπου όλα τα γειτονικά υδρογόνα είναι μαγνητικώς ισοδύναμα από τον κανόνα $N+1$: Η σχάση ενός σήματος από N ισοδύναμα πρωτόνια προκαλεί στην εμφάνιση $N+1$ κορυφών στη θέση της απλής. Το σχετικό εμβαδόν των κορυφών που προκύπτουν δίνεται από το τρίγωνο του Pascal.

Οι αποστάσεις ανάμεσα στις κορυφές που έχουν προέλθει από σχάση δίνουν επιπρόσθετες δομικές πληροφορίες. Οι αποστάσεις αυτές ονομάζονται σταθερές σύζευξης και είναι ίσες για τα πρωτόνια που έχουν προκαλέσει σχάση μεταξύ τους. Μετρώνται σε Hz και οφείλονται στη φύση των δεσμών που συνδέουν τα πρωτόνια. Είναι ανεξάρτητες του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και της συχνότητας που εφαρμόζεται.

5.5.2.4 Ποσοτική Ανάλυση

Η φασματοσκοπία ^1H NMR δίνει πληροφορίες σχετικά με το πλήθος των πρωτονίων στα οποία οφείλονται οι κορυφές. Τα όργανα NMR έχουν τη δυνατότητα να ολοκληρώνουν το εμβαδό των κορυφών του φάσματος. Τα εμβαδά είναι ανάλογα του πλήθους των ισοδυνάμων πρωτονίων στα οποία

οφείλονται και κατά συνέπεια είναι διαγνωστικά εργαλεία που επιβεβαιώνουν την προέλευση των κορυφών.

Χρησιμοποιώντας εσωτερικά πρότυπα, τα οποία δεν επηρεάζουν τη μορφή των κορυφών που οφείλονται στα προσδιοριζόμενα συστατικά, είναι εφικτός ο ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών.

5.5.3 Φασματοσκοπία ^{13}C NMR

Ο πυρήνας του ^{12}C , του ισότοπου που συνιστά το 99% των ατόμων άνθρακα, δεν είναι ενεργός στη φασματοσκοπία NMR καθώς διαθέτει άρτιο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων και ως εκ τούτου μηδενικό spin. Αντίθετα κάτι τέτοιο πραγματοποιείται από το ισότοπο ^{13}C , το οποίο συνιστά περίπου το 1% του συνόλου των ατόμων άνθρακα. Λόγω του περιττού αριθμού νετρονίων διαθέτει μαγνητικό spin $\frac{1}{2}$, ίσο με του πρωτονίου. Εντούτοις τα φάσματα ^{13}C NMR είναι κατά πολύ ασθενέστερα των αντίστοιχων του ^1H λόγω της μικρής αφθονίας του ισότοπου που προκαλεί την εμφάνιση των φασμάτων αλλά και του μικρότερου κατά 75% γυρομαγνητικού λόγου του ^{13}C σε σχέση με του ^1H . Για το λόγο αυτό είναι αναγκαία η εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων, που εφαρμόζουν μαθηματική ανάλυση μετασχηματισμών Fourier πλήθους φασμάτων που συλλέγονται και σταθμίζονται ώστε να ληφθεί το τελικό φάσμα. Η μέθοδος ^{13}C απαιτεί περισσότερο χρόνο για τη λήψη μεγάλου αριθμού φασμάτων και την επεξεργασία τους (μερικά λεπτά ή ώρες σε σχέση με τα δευτερόλεπτα που απαιτεί η αντίστοιχη εξαγωγή φασμάτων ^1H).

Οι κορυφές στα φάσματα ^{13}C NMR απαντούν σε μεγαλύτερες τιμές χημικών μετατοπίσεων (περίπου 15 με 20 φορές). Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς τα άτομα άνθρακα βρίσκονται πλησιέστερα στις χαρακτηριστικές ομάδες που προκαλούν τις χημικές μετατοπίσεις (ηλεκτραρνητικές ομάδες) σε σχέση με τα πρωτόνια που συνδέονται με αυτούς. Ως αναφορά για την κλίμακα των χημικών μετατοπίσεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και πάλι το TMS.

Τα φάσματα ^{13}C NMR εμφανίζουν κάποιες σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα αντίστοιχα του ^1H NMR. Έτσι, προκειμένου να ληφθούν τα φάσματα πρέπει η συχνότητα λειτουργίας να είναι κατά 75% μικρότερη, κατ' αναλογία με το γυρομαγνητικό λόγο, ώστε να υπάρχει συντονισμός. Η κορυφές που λαμβάνονται με τη μέθοδο μετασχηματισμών Fourier δε δίνουν εμβαδά πάντα ανάλογα με τον αριθμό των ανθράκων στους οποίους αντιστοιχούν και κατά συνέπεια δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν με αξιοπιστία για αυτό το σκοπό. Η σχάση των κορυφών διαφέρει σε σχέση με αυτή που παρατηρείται στο ^1H NMR καθώς λόγω της μικρής περιεκτικότητας σε ^{13}C (~1%) είναι μάλλον απίθανο να υπάρξουν στο ίδιο μόριο δύο γειτονικά άτομα ^{13}C αλλά ακόμη και αν συμβεί το σήμα που θα καταγραφεί θα είναι πολύ ασθενές. Παρόλα αυτά οι κορυφές των ανθράκων υφίστανται σχάση από τα πρωτόνια με τα οποία συνδέονται, οι οποίες όμως είναι πολύπλοκες και δύσκολες να ερμηνευτούν. Λόγω της σχάσης από τα πρωτόνια τα φάσματα ^{13}C NMR περιέχουν περίπλοκες κορυφές οφειλόμενες στους ^{13}C . Για την απλοποίηση των φασμάτων εφαρμόζεται συνεχής

ακτινοβολήση ραδιοσυχνοτήτων ευρέος φάσματος της περιοχής όπου απορροφούν τα πρωτόνια, ώστε να βρίσκονται διαρκώς σε συντονισμό (proton spin decoupling). Τα άτομα άνθρακα σε αυτήν την περίπτωση δέχονται ένα μέσο όρο καταστάσεων των πρωτονίων (προάσπιση-αποπροάσπιση) και εμφανίζουν μόνο μια απλή κορυφή, καθώς κάθε σχάση άνθρακα-υδρογόνου έχει απαλειφθεί. Η διαδικασία αυτή παρέχει απλά φάσματα χάνοντας όμως πολύτιμες πληροφορίες κατά την απλοποίηση. Μια ενδιαμέση επεξεργασία, η οποία διατηρεί μέρος της πληροφορίας είναι η off-resonance decoupling. Χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο λαμβάνονται φάσματα που περιέχουν σχάσεις των κορυφών των ^{13}C οφειλόμενες μόνο στα πρωτόνια που είναι συνδεδεμένα με αυτούς. Χαρακτηριστικά, στα φάσματα το σήμα που οφείλεται στο TMS εμφανίζεται ως μια τετραπλή κορυφή σε 0 ppm.

5.5.4 Βασική Περιγραφή ενός Φασματομέτρου NMR

Η απλούστερη περιγραφή για τα φασματομέτρα NMR περιλαμβάνει τα εξής βασικά τμήματα:

1. Έναν ηλεκτρομαγνήτη που διαθέτει έναν ευαίσθητο ρυθμιστή με δυνατότητα να έχει υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια στη δημιουργία μαγνητικού πεδίου.
2. Μια γεννήτρια ραδιοκυμάτων ικανή να εκπέμπει σε συγκεκριμένες συχνότητες.
3. Έναν ανιχνευτή για τη μέτρηση της εκπεμπόμενης ενέργειας ραδιοσυχνοτήτων από το δείγμα.
4. Έναν καταγραφέα που θα παρέχει καταγραφή της ανιχνευόμενης ενέργειας έναντι του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

Στο Σχήμα 5.9 δίνονται τα βασικά μέρη ενός φασματομέτρου NMR.

Σχήμα 5.9: Διάγραμμα ενός φασματομέτρου NMR.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 Εξωεδρική Παραγοντοποίηση του C₆₀

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται τα πειραματικά πρωτόκολλα που ακολουθήθηκαν κατά την παρασκευή του τροποποιημένου παραγώγου του C₆₀ (C₆₀-σιλάνιο) που συνδέθηκε στην επιφάνεια των φορέων (105). Το παράγωγο που συντέθηκε φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Ο σχεδιασμός του μορίου του συγκεκριμένου παραγώγου του C₆₀ καθώς και η στρατηγική που ακολουθήθηκε αναλύονται στο επόμενο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων.

105

Σχήμα 1.1: C₆₀-παράγωγο στόχος για την ακινητοποίηση του C₆₀ στην επιφάνεια οξειδικών φορέων.

1.1 Γενικές πειραματικές μέθοδοι

Μεγάλο μέρος των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για τη σύνθεση του τελικού προϊόντος έγινε κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις το αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν αργό. Οι διαδικασίες καθαρισμού των προϊόντων με χρωματογραφία στήλης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ως ακίνητη φάση σίλικα (Silica gel, Merck grade 9385, 230–400 mesh, 60Å, Aldrich). Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στις χρωματογραφικές αναλύσεις ήταν αναλυτικής καθαρότητας.

Το C₆₀ καθαρότητας 99.5+% αγοράστηκε από τις εταιρίες SES Research (Houston, USA) και MTR Ltd. (Cleveland, USA). Τα υπόλοιπα αντιδραστήρια προέρχονταν από τον όμιλο Sigma-Aldrich. Το CDCl₃ της εταιρίας Merck που χρησιμοποιήθηκε στις αντιδράσεις φωτοξείδωσης φυλασσόταν σε σκοτεινό θάλαμο χαμηλής θερμοκρασίας και περιείχε φύλλο αργύρου ως σταθεροποιητή.

Οι διαλύτες, χλωροφόρμιο, διχλωρομεθάνιο, τολουόλιο, *ο*-διχλωροβενζόλιο, τετραϋδροφουράνιο, μεθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας, διαιθυλαιθέρας, που χρησιμοποιήθηκαν στις αντιδράσεις ήταν των εταιριών Merck, Aldrich, Carlo Erba, αναλυτικής καθαρότητας και φυλάσσονταν πάνω από μοριακούς ηθμούς για απομάκρυνση της υγρασίας. Το τετραϋδροφουράνιο πριν από κάθε χρήση –είτε ως διαλύτης χρωματογραφίας είτε ως διαλύτης αντίδρασης– υφίστατο καθαρισμό για την απομάκρυνση της υδροκινόνης, που

περιέχεται ως σταθεροποιητής. Αρχικά γινόταν reflux πάνω από LiAlH_4 για 30 λεπτά και κατόπιν απόσταξη μέχρι λήψης ~90% του αρχικού όγκου (σ.ζ. ~65°C). Το γκριζο υπόλειμμα απορριπτόταν κατόπιν αδρανοποίησης διαδοχικά με οξικό αιθυλεστέρα, ισοπροπυλική αλκοόλη και νερό. Στις αντιδράσεις παρασκευής του τελικού προϊόντος (C_{60} -σιλάνιο) χρησιμοποιήθηκε χλωροφόρμιο που είχε προηγουμένως υποστεί απόσταξη πάνω από P_2O_5 (σ.ζ. ~60°C). Το απόσταγμα τόσο για την περίπτωση του CHCl_3 όσο και για το THF φυλασσόταν σε σκοτεινό μέρος πάνω από μοριακούς ηθμούς μέχρι τη χρήση και καταναλωνόταν σε σύντομο χρόνο μετά την απόσταξη.

Η ξήρανση των προϊόντων συνίστατο στην απομάκρυνση των διαλυτών περιστροφικό εξατμιστή υπό κενό (rotary evaporator). Σε όλες τις περιπτώσεις πλην αυτής του σχηματισμού πτητικών προϊόντων ακολουθούσε ξήρανση του στερεού σε αντλία λαδιού ($P \approx 0.2 \text{ mm Hg}$) μέχρι λήψης προϊόντος σταθερού βάρους και καλών φασματοσκοπικών δεδομένων.

Η πρόοδος των αντιδράσεων ελεγχόταν τακτικά με χρήση χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας. Χρησιμοποιούνταν πλάκες χρωματογραφίας Silica gel F₂₅₄ σε φύλλο αλουμινίου, της εταιρίας Merck. Τα αποτελέσματα της έκλουσης γίνονταν ορατά κάτω από ακτινοβολία στο υπεριώδες (254 ή 365nm) είτε με ατμούς ιωδίου ενώ για την περίπτωση των παραγώγων του C_{60} η παρατήρηση γινόταν στο ορατό, αφού δίνουν έγχρωμα προϊόντα.

Τα φάσματα NMR (^1H , ^{13}C) ελήφθησαν σε φασματόμετρο Bruker 400 MHz DPX Avance. Ο διαλύτης σε όλες τις περιπτώσεις ήταν δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3). Η χημική μετατόπιση, δ , αναφέρεται σε τιμές ppm ενώ η κλίμακα των φασμάτων προκύπτει χρησιμοποιώντας ως εσωτερικό πρότυπο τετραμεθυλοσιλάνιο ($\delta=0.00$) ή CHCl_3 ($\delta=7.26$, για τα φάσματα ^1H NMR και 77.0 για τα φάσματα ^{13}C NMR). Στις περιγραφές των φασμάτων NMR αναφέρονται οι εξής συντομεύσεις σχετικά με την πολλαπλότητα των κορυφών: s: απλή κορυφή, d: διπλή, t: τριπλή, q: τετραπλή, m: πολλαπλή, br: ευρεία. Τα φάσματα NMR παρατίθενται σε σχετικό παράρτημα στο τέλος της διατριβής.

Τέλος, τα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο Varian Cary-3 στην περιοχή 200–800nm με ταχύτητα σάρωσης 100nm/min. Ο διαλύτης σε όλες τις περιπτώσεις ήταν διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) εκτός αν αναγράφεται διαφορετικά. Στις περιγραφές των φασμάτων χρησιμοποιούνται οι συντομογραφίες sh: ώμος και br: ευρεία κορυφή και σε παρένθεση δίνονται οι μοριακοί συντελεστές απορρόφησης, ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

1.2 Πορεία Σύνθεσης του Τελικού Προϊόντος (C_{60} -σιλανίου)

Η σύνθεση του μορίου-στόχος, C_{60} -σιλανίου (**105**), που σχεδιάστηκε προκειμένου να συνδεθεί το μόριο του C_{60} με την επιφάνεια των οξειδικών φορέων επιχειρήθηκε με δύο τρόπους εκ των οποίων μόνο ο ένας οδήγησε σε επιτυχή αποτελέσματα. Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζεται η πειραματική

μέθοδος που έδωσε τελικά το επιθυμητό προϊόν με επιτυχία.⁵²¹ Η ολοκληρωμένη πορεία σύνθεσης του C₆₀-σιλανίου περιλάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

1. Σύνθεση του 2-φορμυλοξυ-οξικού *t*-βουτυλεστέρα (107).
2. Σύνθεση του 2-υδροξυ-οξικού *t*-βουτυλεστέρα (108).
3. Σύνθεση του μηλονικού αιθυλ- 2-*t*-βουτοξυ-2-οξοαιθυλ- διεστέρα (110).
4. Σύνθεση του C₆₀-εστέρα (111).
5. Σύνθεση του C₆₀-οξέος (113).
6. Σύνθεση του C₆₀-σιλανίου (105).

Σύνθεση του 2-φορμυλοξυ-οξικού *t*-βουτυλεστέρα (107):

Η παρασκευή του 2-φορμυλοξυ-οξικού *t*-βουτυλεστέρα **107** βασίστηκε στη μέθοδο των Jurayj *et al.*⁵²² Σε θερμοκρασία δωματίου διαλύθηκε μυρμηκικό οξύ (960.4 mg, 20.86 mmol) σε οξικό αιθυλεστέρα (23 mL) και προστέθηκε τριαιθυλαμίνη (2.353 g, 23.22 mmol) προκειμένου να γίνει απόσπαση του όξινου πρωτονίου του μυρμηκικού οξέος. Μετά 5 λεπτά στο διάλυμα προστέθηκε βρωμοοξικός *t*-βουτυλεστέρας (**106**) (2.797 g, 14.36 mmol) και αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες. Το μυρμηκικό ανιόν που σχηματίστηκε με την προσθήκη της τριαιθυλαμίνης στο προηγούμενο στάδιο πραγματοποιεί υποκατάσταση του βρωμίου οδηγώντας στο επιθυμητό προϊόν **107** ενώ το βρώμιο παρέχει το αντίστοιχο άλας με την τριαιθυλαμίνη. Ακολούθησε ταχεία διήθηση και πλύσεις του στερεού (το οποίο αποτελείται από άλατα βρωμιούχου τριαιθυλαμίνης και μυρμηκικής τριαιθυλαμίνης) με διαιθυλαιθέρα (2x20 mL), ώστε να παραληφθεί στο διήθημα η ποσότητα του προϊόντος που τυχόν έχει παραμείνει στην επιφάνεια των κρυστάλλων. Το διήθημα εκχυλίστηκε με ημικορεσμένο υδατικό διάλυμα NaCl (25 mL), για απομάκρυνση των αλάτων που παράγονται ως παραπροϊόντα και δεν κρυσταλλώθηκαν στα προηγούμενα στάδια (salting out), και ακολούθησε ξήρανση της οργανικής φάσης (MgSO₄). Ο διαλύτης απομακρύνθηκε υπό κενό σε περιστροφικό εξατμιστή και το προκύπτον στερεό υπέστη ξήρανση σε αντλία νερού (10 λεπτά). Το επιθυμητό προϊόν ήταν λευκό στερεό και πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία ¹H NMR (1.7806 g, απόδοση 77%).

¹H NMR¹¹ (CDCl₃) δ σε ppm: 8.13 (s, 1H, -CHO), 4.58 (s, 2H, -CH₂-), 1.48 (s, 9H, -CH₃).

¹¹ Όπως προαναφέρθηκε, τα φάσματα ¹H NMR των ενώσεων που παρασκευάστηκαν δίνονται στο παράρτημα, το οποίο βρίσκεται στο τέλος της διατριβής.

Σύνθεση του 2-υδροξυ-οξικού *t*-βουτυλεστέρα (108):

Η παρασκευή του 2-υδροξυ-οξικού *t*-βουτυλεστέρα **108** έγινε βάσει της μεθόδου των Jurayj *et al.*⁵²² Μίγμα του 2-φορμυλοξυ-οξικού *t*-βουτυλεστέρα (**107**) (1.7806 g, 11.12 mmol) και όξινου ανθρακικού νατρίου (1.8678 g, 22.23 mmol) σε διαλύτη H₂O (34.2 mL) αφέθηκε μετά την προσθήκη μεθανόλης (11.5 mL) για αντίδραση υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Η μεθανόλη προστέθηκε για την αύξηση της διαλυτότητας του προϊόντος, η οποία στο διαλύτη της αντίδρασης (H₂O) είναι μικρή. Μετά από 19 ώρες προστέθηκε H₂O (11.5 mL) και ακολούθησε εκχύλιση με διαιθυλαιθέρα (3x30 mL), ώστε να διαχωριστεί το προϊόν από τα άλατα μυρμηκικού νατρίου, που σχηματίζεται κατά την αντίδραση, και όξινου ανθρακικού νατρίου που χρησιμοποιείται ως αντιδρών, τα οποία παραμένουν στην υδατική φάση. Ακολούθησε διαχωρισμός των φάσεων και έγινε ξήρανση της οργανικής φάσης (MgSO₄). Ο διαλύτης απομακρύνθηκε υπό κενό σε περιστροφικό εξατμιστή και το προϊόν υπέστη ξήρανση σε αντλία νερού. Προέκυψε άχρωμο πτητικό υγρό (1.0178 g, απόδοση 70%), το οποίο πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία ¹H NMR.

¹H NMR (CDCl₃) δ σ ppm: 4.02 (d, *J*=5.2 Hz, 2H, -CH₂-), 2.39 (t, *J*=5.2 Hz, 1H, -OH), 1.50 (s, 9H, -C(CH₃)₃).

Σύνθεση του μηλονικού αιθυλ- 2-*t*-βουτοξυ-2-οξοαιθυλ- διεστέρα (110):

Για τη σύνθεση του αιθυλ- 2-*t*-βουτοξυ-2-οξοαιθυλ- διεστέρα **110** ακολουθήθηκε τροποποιημένη η μέθοδος σύνθεσης των Nierengarten *et al.*⁵⁴⁶ Σε διάλυμα 2-υδροξυ-οξικού *t*-βουτυλεστέρα (**108**) (1.0178 g, 7.70 mmol) σε διχλωρομεθάνιο (27.7 mL) προστέθηκε πυριδίνη (1.5190 g, 19.20 mmol) υπό ανάδευση κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα (Ar) (για αποκλεισμό της υγρασίας, η οποία σε επόμενο στάδιο θα οδηγούσε σε σχηματισμό παραπροϊόντων με την ένωση **109**). Το διάλυμα παρέμεινε σε θερμοκρασία 0°C για 5 λεπτά και κατόπιν προστέθηκε 3-οξο-3-χλωροπροπανικός αιθυλεστέρας (**109**) (1.6266 g, 10.80 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε να θερμανθεί αργά μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (~1 ώρα) όπου παρέμεινε για αντίδραση επί 25 ώρες. Ακολούθησε ταχεία διήθηση του μίγματος υπό κενό και πλύσεις του στερεού με CH₂Cl₂. Στο διήθημα προστέθηκε επιπλέον CH₂Cl₂ (μέχρι συνολικού όγκου 50 mL) και έγιναν πλύσεις με υδατικό διάλυμα NaCl 5% κ.β., pH=2 (2x50 mL), προκειμένου να απομακρυνθεί η πυριδίνη και τα σχηματιζόμενο χλωριούχο άλας της, που προκύπτει ως παραπροϊόν, και πλύσεις με υδατικό διάλυμα NaHCO₃ 5% (1x50mL) προκειμένου να απομακρυνθεί το σχηματιζόμενο από το

χλωρίδιο **109** αντίστοιχο οξύ, που προκύπτει ως παραπροϊόν. Μετά το διαχωρισμό των φάσεων έγινε ξήρανση της οργανικής φάσης (Na_2SO_4). Ο διαλύτης απομακρύνθηκε με εξάτμιση υπό κενό σε περιστροφικό εξάτμιστή και το προϊόν υπέστη ξήρανση σε αντλία νερού παρέχοντας κιτρινωπό υγρό. Ακολούθησε καθαρισμός του προϊόντος με χρωματογραφία στήλης χρησιμοποιώντας ως διαλύτη έκλουσης 1:1 εξάνιο/ Et_2O και το επιθυμητό προϊόν ελήφθη ως άχρωμο υγρό (1.6358 g, απόδοση 86%), η δομή του οποίου πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία ^1H NMR.

^1H NMR (CDCl_3) δ σε ppm: 4.56 (s, 2H, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$), 4.22 (q, $J=7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.48 (s, 2H, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$), 1.48 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.29 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Σύνθεση του C_{60} -εστέρα (**111**):

Η σύνθεση του C_{60} -εστέρα **111** πραγματοποιήθηκε βάσει της τροποποιημένης μεθόδου Bingel που περιγράφεται από τους Niergarten *et al*,⁵³³ κατόπιν κατάλληλων προσαρμογών. Κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα (Ar) διαλύθηκε C_{60} (0.6671 g, 0.926 mmol) σε τολουόλιο (358 mL) απουσία φωτός, καθώς διαπιστώθηκε ότι η ακτινοβολία οδηγεί σε σχηματισμό παραπροϊόντων που προκαλούν μείωση της συνολικής απόδοσης στο επιθυμητό προϊόν. Μετά την πλήρη διάλυση του C_{60} προστέθηκε μηλονικός αιθυλ- 2-*t*-βουτοξυ-2-οξοαιθυλ- διεστέρας (**110**) (0.1884 g, 0.765 mmol). Ακολούθησε προσθήκη διαλύματος I_2 (0.2344 g, 0.924 mmol) και 1,8-διαζαδικυκλο[5.4.0]ενδεκ-7-ενίου (DBU) (0.2744 g, 1.80 mmol), ως βοηθητικής βάσης για την απόσπαση των όξινων πρωτονίων του άνθρακα που αποτέλεσε το σημείο σύνδεσης με το μόριο του C_{60} . Το μίγμα αφέθηκε ολονύκτια υπό ανάδευση. Μετά από 15 ώρες έγινε διήθηση του μίγματος της αντίδρασης και απομακρύνθηκε κίτρινο-καφέ στερεό παραπροϊόν. Το βαθέως πορφυρού χρώματος διήθημα συμπυκνώθηκε μέχρι όγκου ~8 mL και προστέθηκε ποσότητα CH_2Cl_2 (10 mL). Το στερεό που σχηματίστηκε (C_{60} που δεν αντέδρασε) απομακρύνθηκε με διήθηση υπό κενό ενώ το διήθημα συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού πριν τον περαιτέρω καθαρισμό του με χρωματογραφία στήλης. Ως διαλύτης έκλουσης της χρωματογραφίας χρησιμοποιήθηκε τολουόλιο. Συλλέχθηκαν δύο κλάσματα που αντιστοιχούσαν στο επιθυμητό προϊόν C_{60} -εστέρα (**111**) πορφυρού χρώματος (0.4181 g, απόδοση 57%) και στο δις-υποκατεστημένο βαθύ κόκκινο προϊόν προσθήκης (**112**) (0.1388 g, απόδοση 38%). Η πιστοποίηση των δύο προϊόντων που προέκυψαν,

πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους-ορατού και ^1H NMR.

C_{60} -εστέρας (111): ^1H NMR (CDCl_3) δ σε ppm: 4.87 (s, 2H, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$), 4.60 (q, $J=7.0$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.54 (s, 9H, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.51 (t, $J=7.0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$). UV-Vis (CH_2Cl_2): **226** (94300), **256** (129200), **325** (39200), 364 (sh, 12300), 393 (sh, 4850), 401 (sh, 3450), 413 (2400), **425** (2550), **490** (br, 1550), 555 (sh, 980), 604 (sh, 570), 630 (sh, 340), **687** (200).

C_{60} -διεστέρας (112): ^1H NMR (CDCl_3) δ σε ppm: 4.88–4.71 (m, 4H, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ και στους δύο κλάδους), 4.57–4.44 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ και στους δύο κλάδους), 1.52 (s, 9H, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ α' κλάδος), 1.50 (s, 9H, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ β' κλάδος), 1.44 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ α' κλάδος), 1.41 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ β' κλάδος).

UV-Vis (CH_2Cl_2): **226**, **251**, **325**, 306 (sh), 358 (sh), 396, 408, **420**, **480** (br), 520 (sh), 542, 645.

Σύνθεση του C_{60} -οξέος (113):

Η αποπροστασία της καρβοξυλομάδας του C_{60} -εστέρα προς C_{60} -οξύ πραγματοποιήθηκε βάσει συνδυασμού σχετικών μεθόδων αποπροστασίας που έχουν αναφερθεί από τους Anderson *et al.*,⁵²³ Boles Bryan *et al.*⁵²⁴ και Nierengarten *et al.*⁵⁴⁶ Κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα (Ar) διαλύθηκε C_{60} -εστέρας (111) (206.5 mg, 0.214 mmol) σε CH_2Cl_2 (15.5 mL). Στο διάλυμα προστέθηκε τριφθοροξικό οξύ (TFA) (6.20 mL) και το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 40 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθησε απομάκρυνση των διαλυτών σε περιστροφικό εξάτμιστή υπό κενό, μέχρι ξηρού. Το στερεό που προέκυψε πλύθηκε με διαιθυλαιθέρα (3x10 mL), προκειμένου να απομακρυνθεί το TFA και το διαλυτό στον αιθέρα μέρος απομακρύνθηκε με φυγοκέντρηση από το στερεό υπόλειμμα. Κατόπιν στο στερεό υπόλειμμα προστέθηκε απεσταγμένο THF. Το διαλυτό μέρος συλλέχθηκε με φυγοκέντρηση ενώ το στερεό υπόλειμμα υπέστη επεξεργασία με THF (4x1.5 mL), ώστε να απομονωθεί το διαλυτό στο THF C_{60} -οξύ. Τα διαλύματα της επεξεργασίας με THF μετά την ένωσή τους συμπυκνώθηκαν υπό κενό σε περιστροφικό εξάτμιστή και ξηράθηκαν σε αντλία λαδιού. Ελήφθη κόκκινο-χρυσίζον στερεό (181.0 mg, απόδοση 93%), το οποίο ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία ^1H NMR.

^1H NMR (CDCl_3) δ σε ppm: 5.06 (s, 2H, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$), 4.60 (q, $J=7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.51 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): 227 (75350), 258 (98800), 326 (31100), 365 (sh, 10650), 393 (sh, 4730), 401 (sh, 3600), 414 (2670), 426 (2500), 470 (br, 1820), 486 (br, 1800), 548 (sh, 1140), 615 (sh, 530), 650 (240), 688 (230).

Σύνθεση του C_{60} -σιλανίου (105):

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του C_{60} -σιλανίου **105** βασίστηκε σε ανάλογες αντιδράσεις σύζευξης του C_{60} -οξέος **113** με αμίνες, όπως αναφέρονται από τους Nierengarten *et al.*⁵⁴⁶ Έτσι, σε υπό ανάδευση μίγμα C_{60} -οξέος (**113**) (156.4 mg, 0.172 mmol) και $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ 2:1 (44.1 mL) προστέθηκε υδροξυ-1,2,3-βενζοτριαζόλιο (30.4 mg, 0.214 mmol) και δικυκλοεξυλκαρβοδιιμίδιο (76.2 mg, 0.369 mmol) κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα (Ar, ώστε να αποφεύγεται παρουσία υγρασίας που θα προκαλούσε κατανάλωση του DCC, λόγω σχηματισμού της αντίστοιχης δικυκλοεξυλουρίας, αλλά και υδρόλυση των τριαιθοξυ- ομάδων του αμινοσιλανίου **114**, που προστίθεται στο επόμενο στάδιο) και σε θερμοκρασία 0°C . Το μίγμα παρέμεινε υπό ανάδευση για 45 λεπτά στους 0°C . Κατόπιν αφέθηκε να θερμανθεί στη θερμοκρασία περιβάλλοντος για 30 λεπτά και προστέθηκε 3-αμινο-προπυλ-τριαιθοξυσιλάνιο (**114**) (53.4 mg, 0.241 mmol). Το σύστημα παρέμεινε υπό ανάδευση ολονύκτια. Ακολούθησε ταχεία διήθηση υπό κενό –κατά την οποία απομακρύνθηκε αδιάλυτο πορφυρό-καφέ στερεό– και συμπύκνωση του διαλύτη στο διήθημα μέχρι όγκου ~5 mL. Το συμπυκνωμένο διάλυμα προστέθηκε στάγδην σε μεθανόλη (40 mL) και παρέμεινε για 1 ώρα προκειμένου να καταβυθιστεί το προϊόν. Ακολούθησε διήθηση του στερεού υπό κενό. Το στερεό διαλύθηκε πλήρως μετά από προσθήκη CH_2Cl_2 (12 mL). Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη και την ξήρανση σε αντλία λαδιού ελήφθη βαθύ κόκκινο στερεό προϊόν (141.8 mg, απόδοση 74%), το οποίο ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία ^1H NMR ως το επιθυμητό προϊόν C_{60} -σιλάνιο **105**.

^1H NMR (CDCl_3) δ σε ppm: 6.70 (t, $J=7.0$ Hz, 1H, $-\text{NH}-$), 4.98 (s, 2H, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}-$), 4.62 (q, $J=7.2$ Hz, 2H, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.83 (q, $J=7.0$ Hz, 6H, $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$), 3.38 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}-$), 1.73–1.63 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.51 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.23 (t, $J=7.0$ Hz, 9H, $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$), 0.68 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{Si}-$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): 226 (104200) 256 (133500), 325 (41700), 366 (sh, 13100) 392 (sh, 5800), 401 (sh, 4100), 413 (3000), 425 (3200), 484 (br, 1900), 553 (sh, 1200), 604 (580), 686 (200).

1.3 Εναλλακτική Προσπάθεια Σύνθεσης του Τελικού Προϊόντος

Η προσπάθεια εύρεσης της κατάλληλης πορείας για τη σύνθεση του μορίου που αποτέλεσε το συνθετικό στόχο (C_{60} -σιλάνιο **105**) επιχειρήθηκε αρχικά μέσω μιας μεθοδολογίας, όπου οι αντιδράσεις δεν περιλάμβαναν αντιδράσεις με το C_{60} προς σχηματισμό παραγώγων του, παρά μόνο στο τελικό στάδιο της σύνδεσης του πλήρους βραχίονα σύνδεσης στο C_{60} . Ο λόγος ήταν η αποφυγή του χειρισμού του C_{60} στις αντιδράσεις, καθώς ήταν γνωστά τα προβλήματα διαλυτότητας στους κοινούς διαλύτες, και πιθανώς και των παραγώγων του. Επιπρόσθετος λόγος ήταν η ελαχιστοποίηση των απωλειών του C_{60} κατά το παρασκευαστικό στάδιο, λόγω του υψηλού κόστους του συγκεκριμένου αντιδραστήριου κατά την περίοδο εκείνη. Έτσι, αρχικά επιχειρήθηκε σε πρώτο στάδιο η σύνθεση του ανθρακικού βραχίονα που επρόκειτο να συνδέσει το C_{60} με την επιφάνεια των φορέων, και σε επόμενο στάδιο η σύνδεσή του με το C_{60} . Η μεθοδολογία αυτή επιχειρήθηκε πρώτη χρονικά, δεν οδήγησε όμως στο επιθυμητό αποτέλεσμα καθώς το στάδιο της σύνδεσης του βραχίονα με το C_{60} αποδείχθηκε αρκετά πολύπλοκο αναφορικά με το διαχωρισμό του μίγματος των προϊόντων που προέκυψαν.

Για το λόγο αυτό δίνεται παρακάτω η εναλλακτική πορεία σύνθεσης συμπεριλαμβάνοντας την προσπάθεια σύνδεσης του βραχίονα με το C_{60} στο τελικό στάδιο. Τα στάδια που αφορούν μέχρι και τη σύνθεση του μηλονικού αιθυλ- 2-*t*-βουτοξυ-2-οξοαιθυλ- διεστέρα (**110**) ήταν κοινά με αυτά που ακολουθήθηκαν στην πορεία που περιγράφηκε προηγουμένως. Η εναλλακτική συνθετική πορεία αποτελείται επιπλέον από τις εξής ενδιάμεσες αντιδράσεις:

1. Σύνθεση του 2-(3-αιθοξυ-3-οξοπροπανοϋλοξυ)οξικού οξέος (**115**) [Πραγματοποιήθηκε με δύο μεθόδους: α) χρησιμοποιώντας $TsOH \cdot H_2O$ ως παράγοντα αποπροστασίας, β) χρησιμοποιώντας TFA ως παράγοντα αποπροστασίας].
2. Σύνθεση του μηλονικού αιθυλ- 2-οξο-2-(3-(τριαιθοξυσιλυλ)προπυλαμινο)αιθυλ- διεστέρα (**116**).
3. Προσπάθεια Σύνθεσης του C_{60} -σιλάνιου **105** από το σιλάνιο **116**

Σύνθεση του 2-(3-αιθοξυ-3-οξοπροπανοϋλοξυ)οξικού οξέος (115**) [Μέθοδος $TsOH \cdot H_2O$]:**

Η συνθετική μέθοδος που ακολουθήθηκε βασίστηκε πάνω στην παρόμοια συνθετική πορεία των Anderson *et al.*⁵²³ μετά από κατάλληλες τροποποιήσεις. Έτσι, σε διάλυμα τολουολίου (2 mL) του μηλονικού αιθυλ- 2-*t*-βουτοξυ-2-οξοαιθυλ- διεστέρα (**110**) (34.4 mg, 0.140 mmol) προστέθηκε ένυδρο *π*-

τολουολο-σουλφονικό οξύ (4.3 mg, $2.26 \cdot 10^{-2}$ mmol) και ακολούθησε βρασμός υπό επαναρροή για 1 ώρα κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα. Από το μίγμα που προέκυψε απομακρύνθηκε ο διαλύτης σε περιστροφικό εξάτμιστή υπό κενό. Στο υπόλειμμα της συμπύκνωσης προστέθηκε CH_2Cl_2 (2x10 mL) και έγινε εκχύλιση με 80% κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaCl (2.5 mL, pH~2, προκειμένου να απομακρυνθεί το *π*-τολουολο-σουλφονικό οξύ που δεν αντέδρασε). Στη συνέχεια έγινε ξήρανση της οργανικής φάσης (MgSO_4), απομάκρυνση του διαλύτη και ξήρανση σε αντλία λαδιού μέχρι τη λήψη προϊόντος σταθερού βάρους. Ακολούθησε καθαρισμός του προϊόντος με χρωματογραφία στήλης βαθμιδωτής έκλουσης (gradient) χρησιμοποιώντας ως διαλύτες έκλουσης αρχικά καθαρό CH_2Cl_2 έως μίγμα 1:1 CH_2Cl_2 /μεθανόλη και το προϊόν ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία ^1H NMR (13.2 mg, απόδοση 50%).

¹H NMR (CDCl₃) δ σ ppm: 4.54 (b, 2H, -C(O)OC_H2C(O)OH), 4.17 (q, *J*=6.6 Hz, 2H, -C_H2CH₃), 3.51 (s, 2H, -OC(O)C_H2C(O)O-), 1.26 (t, *J*=6.6 Hz, 3H, -CH₂CH₃).

Σύνθεση του 2-(3-αιθοξυ-3-οξοπροπανούλοξυ)οξικού οξέος (115) [Μέθοδος TFA]:

Η αποπροστασία της καρβοξυλομάδας προς C₆₀-οξύ πραγματοποιήθηκε βάσει συνδυασμού των μεθόδων αποπροστασίας που έχουν αναφερθεί από τους Anderson *et al*.⁵²³ και Boles Bryan *et al*.⁵²⁴ Κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα (Ar), σε θερμοκρασία δωματίου διαλύθηκε μηλονικός αιθυλ- 2-*t*-βουτοξυ-2-οξοαιθυλ-διεστέρας (**110**) (103 mg, 0.419 mmol) σε CH₂Cl₂ (0.5 mL) και στο διάλυμα προστέθηκε τριφθοροξικό οξύ (TFA) (740 mg, 6.49 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης παρέμεινε υπό ανάδευση για 2 ώρες. Κατόπιν προστέθηκε CH₂Cl₂ (10 mL) και έγινε εκχύλιση με 66% κορεσμένο διάλυμα NaCl, ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια TFA. Ακολούθησε ξήρανση της οργανικής φάσης (MgSO₄). Στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνθηκε σε περιστροφικό εξατμιστή υπό κενό και έγινε ξήρανση σε αντλία λαδιού μέχρι τη λήψη προϊόντος σταθερού βάρους (59.7 mg, απόδοση 75%) ενώ ανάλυση με φασματοσκοπία ¹H NMR έδειξε ότι επρόκειτο για το επιθυμητό προϊόν.

¹H NMR (CDCl₃) δ σ ppm: 4.75 (s, 2H, -C(O)OC_H2C(O)OH), 4.23 (q, *J*=7.2 Hz, 2H, -C_H2CH₃), 3.50 (s, 2H, -OC(O)C_H2C(O)O-), 1.29 (t, *J*=7.2 Hz, 3H, -CH₂CH₃).

Σύνθεση του μηλονικού αιθυλ- 2-οξο-2-(3-(τριαιθοξυσιλυλ)προπυλαμινο)αιθυλ-
 διεστέρα (116):

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του σιλανίου **116** βασίστηκε σε ανάλογες αντιδράσεις σύζευξης του οξέων με αμίνες, όπως αναφέρονται από τους Nierengarten *et al.*⁵⁴⁶ Μίγμα 2-(3-αιθοξυ-3-οξοπροπανοϋλοξυ)οξικό οξέος (**115**) (59 mg, 0.310 mmol) και υδροξυ-1,2,3-βενζοτριαζολίου (50.3 mg, 0.354 mmol) διαλύθηκαν σε CH₂Cl₂ (10 mL) κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα (Ar, για αποφυγή υδρόλυσης του DCC και των αιθοξυ- ομάδων του σιλανίου), σε θερμοκρασία 0°C. Μετά από 10 λεπτά προστέθηκε δικυκλοεξυλκαρβοδιιμίδιο (0.832 mg, 0.403 mmol) και το μίγμα παρέμεινε υπό ανάδευση για 30 λεπτά στους 0°C. Κατόπιν προστέθηκε 3-αμινοπροπυλ-τριαιθοξυσιλάνιο (**114**) (82.3 mg, 0.372 mmol) και η θερμοκρασία του διαλύματος ανήλθε στα επίπεδα περιβάλλοντος όπου και παρέμεινε για αντίδραση ολονύκτια. Ακολούθησε ταχεία διήθηση υπό κενό και απομάκρυνση του διαλύτη μέχρι ξηρού. Μετά από προσθήκη CH₂Cl₂ (2 mL) έγινε διήθηση του μίγματος και καθαρισμός με χρωματογραφία στήλης βαθμιδωτής έκλουσης (gradient) χρησιμοποιώντας ως διαλύτες έκλουσης αρχικά καθαρό CH₂Cl₂ έως μίγμα 1:1 CH₂Cl₂/διαιθυλαιθέρα. Το προϊόν που ελήφθη μετά την απομάκρυνση των διαλυτών σε περιστροφικό εξατμιστή υπό κενό και την ξήρανση σε αντλία λαδιού ήταν λευκό στερεό (49.4 mg, απόδοση 40%), η ταυτοποίηση του οποίου έγινε με φασματοσκοπία ¹H NMR.

¹H NMR (CDCl₃) δ σε ppm: 7.10 (b, 1H, -NH-), 4.69 (s, 2H, -C(O)OCH₂C(O)NH-), 4.24 (q, *J*=7.0 Hz, 2H, -C(O)OCH₂CH₃), 3.82 (q, *J*=7.0 Hz, 6H, -Si(OCH₂CH₃)₃), 3.50 (s, 2H, -C(O)OCH₂C(O)O-), 3.30 (m, *J*=7.2 Hz, 2H, -CH₂NH-), 1.72-1.62 (m, 2H, -CH₂CH₂Si-, ακαθαρσία DHU), 1.31 (t, *J*=7.0 Hz, 3H, -C(O)OCH₂CH₃), 1.22 (t, *J*=7.0 Hz, 9H, -Si(OCH₂CH₃)₃), 0.65 (t, *J*=8.4 Hz, 2H, -CH₂Si-).

Προσπάθεια Σύνθεσης του C₆₀-σιλανίου **105** από το σιλάνιο **116**:

Η πορεία σύνθεσης του C₆₀-σιλανίου **105** βασίστηκε στην τροποποιημένη αντίδραση Bingel.^{525,546} Μίγμα μηλονικού αιθυλ- 2-οξο-2-(3-(τριαιθοξυσιλυλ)προπυλαμινο)αιθυλ- διεστέρα (**116**) (10 mg, 2.54·10⁻² mmol) και C₆₀ (20 mg, 2.78·10⁻² mmol) διαλύθηκαν σε τολουόλιο (16 mL) κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά την πλήρη διάλυση του C₆₀ προστέθηκε διάλυμα ιωδίου (6.4 mg, 2.52·10⁻² mmol) και 1,8-διαζαδικυκλο[5.4.0]-ενδεκ-7-ένιο (DBU) (15.2 mg, 9.98·10⁻² mmol). Απουσία φωτός (για την αποφυγή αντιδράσεων σχηματισμού παραπροϊόντων, όπως διμερισμού του C₆₀ και των παραγώγων του) το μίγμα παρέμεινε για αντίδραση επί 46 ώρες. Προέκυψε διάλυμα πορφυρού χρώματος και καφέ-μαύρο υπόλειμμα. Ακολούθησε διήθηση και το στερεό υπόλειμμα διαλυτοποιήθηκε με

προσθήκη τολουολίου ενώ το διάλυμα συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού παρέχοντας καφέ στερεό. Προσπάθεια επαναδιάλυσής του τελευταίου με CH_2Cl_2 (διαλύτης όπου το προϊόν είναι διαλυτό) απέβη άκαρπη αποκλείοντας περαιτέρω επεξεργασία του προϊόντος.

1.4 Αντίδραση Ελέγχου

Το C_{60} -παράγωγο **105** σχεδιάστηκε έτσι, ώστε να φέρει την τριαιθοξυσιλυλ- ομάδα ως ομάδα σύνδεσης με την επιφάνεια των οξειδικών υλικών. Προκειμένου να ελεγχθεί ότι η σύνδεση είναι επιτυχής και σταθερή ακριβώς λόγω της παρουσίας της τριαιθοξυσιλυλ- ομάδας και της σύνδεσής της με το φορέα (δηλαδή ότι σχηματίζεται ομοιοπολικός δεσμός ανάμεσα στο C_{60} -παράγωγο και το φορέα) και ότι η σύνδεση δεν πραγματοποιείται μέσω κάποιου άλλου σημείου του μορίου, σχεδιάστηκε και συντέθηκε ένα παράγωγο του C_{60} που έφερε τις ίδιες ομάδες με το **105** εκτός, μόνο, από την ομάδα σύνδεσης. Το παράγωγο αυτό έφερε συνδεδεμένη στο ένα άκρο του *n*-εξυλαμίνη αντί για την τριαιθοξυσιλυλ- ομάδα.

Σύνθεση της C_{60} -*n*-εξυλαμίνης (118**):**

Κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα (Ar) διαλύθηκε C_{60} -οξύ (**113**) (10.0 mg, $1.10 \cdot 10^{-2}$ mmol) σε $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ 2:1 (3 mL). Κατόπιν προστέθηκε στο διάλυμα υδροξυ-1,2,3-βενζοτριαζόλιο (1.9 mg, $1.34 \cdot 10^{-2}$ mmol) και δι-κυκλο-εξυλ-καρβοδιιμίδιο (4.5 mg, $2.18 \cdot 10^{-2}$ mmol) σε θερμοκρασία 0°C . Το μίγμα παρέμεινε υπό ανάδευση για 30 λεπτά στους 0°C . Κατόπιν αφέθηκε για 30 λεπτά, ώστε να επανέλθει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, και ακολούθησε προσθήκη *n*-εξυλαμίνης (**117**) (1.6 mg, $1.58 \cdot 10^{-2}$ mmol). Το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση ολονύκτια. Μετά από 16 ώρες το μίγμα της αντίδρασης προστέθηκε στάγδην σε μεθανόλη (25 mL) και παρέμεινε υπό ήπια ανάδευση για 15 λεπτά προκειμένου να καταβυθιστεί το προϊόν. Ακολούθησε διήθηση του στερεού και κατόπιν ανάκτησή του με προσθήκη CH_2Cl_2 (12 mL). Ο διαλύτης απομακρύνθηκε σε περιστροφικό εξατμιστή υπό κενό και έγινε ξήρανση σε αντλία λαδιού. Το πορφυρό στερεό προϊόν που ελήφθη (8.7 mg, απόδοση 80%), ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία ^1H NMR και απορρόφησης υπεριώδους-ορατού.

^1H NMR (CDCl_3) δ σε ppm: 6.63 (t, $J=7.2$ Hz, 1H, $-\text{NH}-$), 4.98 (s, 2H, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}-$), 4.62 (q, $J=7.2$ Hz, 2H, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.37 (q, $J=6.8$ Hz, 2H, $-\text{NHCH}_2-$), 1.58–1.54 (m, 2H, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$), 1.52 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.40–1.25 (m, 6H, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 0.89 (t, $J=6.8$ Hz, 3H, $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): **228, 257, 326**, 363 (sh), 393 (sh), 402 (sh), 415, **426, 490 (br)**, 554 (sh), 594 (sh), 615 (sh), **687**.

2 Παρασκευή Στηριγμένων Φωτοκαταλυτών

2.1 Γενικά

Η σύνθεση των στηριζόμενων καταλυτών είναι δυνατό να γίνει με διάφορους τρόπους, όπως απλό εμποτισμό, προσρόφηση-ιονανταλλαγή, εμβολιασμό, εναπόθεση-καθίζηση, grafting κ.ά. Η μέθοδος που ακολουθείται εξαρτάται τόσο από τα χαρακτηριστικά που είναι επιθυμητό να διαθέτει ο καταλύτης που πρόκειται να παρασκευαστεί όσο και από το είδος και τα χαρακτηριστικά της ένωσης εισαγωγής και του φορέα.

Στις περιπτώσεις που επιδιώκεται παρασκευή καταλύτη που περιέχει σχετικά μεγάλες ποσότητες ενεργού συστατικού η απλούστερη μέθοδος είναι ο απλός εμποτισμός. Ο φορέας εμβαπτίζεται σε διάλυμα πρόδρομης ενώσεως που περιέχει το ενεργό συστατικό. Ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη μέχρι ξηρού. Κατά την ξήρανση γίνεται εναπόθεση των ενεργών μορίων στον φορέα. Διακρίνονται τρεις κατηγορίες απλού εμποτισμού: ο ξηρός εμποτισμός, ο υγρός και ο διαδοχικός ξηρός. Κατά τον ξηρό εμποτισμό ο όγκος του παρασκευαζόμενου διαλύματος είναι ίσος προς τον όγκο των πόρων του φορέα. Δεν μπορεί να εφαρμοστεί στις περιπτώσεις όπου η ποσότητα της πρόδρομης ένωσης που πρέπει να αποτεθεί είναι σχετικά μεγάλη για να διαλυθεί στον συγκεκριμένο όγκο διαλύτη. Στην περίπτωση αυτή μπορεί να εφαρμοστεί διαδοχικός ξηρός εμποτισμός. Κατά τον υγρό εμποτισμό η ποσότητα διαλύτη είναι σημαντικά μεγαλύτερη απ' αυτή του όγκου των πόρων του φορέα. Ακολουθεί η εμβάπτιση του φορέα στο διάλυμα και η βραδεία εξάτμιση του διαλύτη. Η εξάτμιση γίνεται με ταυτόχρονη ανάδευση του μίγματος ενώ συχνά πραγματοποιείται κάτω από χαμηλή πίεση σε διάταξη περιστροφικού εξάτμιστή.

Η περίπτωση της παρασκευής καταλυτών με τη μέθοδο του grafting συνίσταται στην ομοιοπολική σύνδεση του δραστικού συστατικού με την επιφάνεια του φορέα. Το γεγονός αυτό προσφέρει το πλεονέκτημα του ελέγχου της διασποράς του δραστικού συστατικού στο φορέα καθώς δεν ευνοεί το σχηματισμό συσσωματωμάτων του δραστικού συστατικού, όπως συχνά παρατηρείται χρησιμοποιώντας άλλες μεθόδους παρασκευής καταλυτών. Επιπροσθέτως οδηγεί στη σταθερή και μόνιμη σύνδεση του στο φορέα και αποτρέπει τη διαλυτοποίηση του δραστικού συστατικού σε περιπτώσεις που ο καταλύτης πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε κάποιο υγρό μέσο στο οποίο το δραστικό συστατικό είναι διαλυτό.

2.2 Φορείς

Η ακινητοποίηση του C_{60} πραγματοποιήθηκε στους φορείς σίλικα (SiO_2) και γ -αλουμίνα ($\gamma-Al_2O_3$). Πριν την προσθήκη του ενεργού συστατικού $-C_{60}$ ή C_{60} -σιλάνιο στη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και του grafting αντίστοιχα- οι

φορείς υπέστησαν προκατεργασία με θέρμανση σε οξειδωτική ατμόσφαιρα προκειμένου να αποκτήσουν δομή που δε θα υπόκειται σε μεταβολές κατά τη χρήση των υλικών ως καταλύτες λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας. Συγχρόνως, με την προκατεργασία, επιτυγχάνεται απομάκρυνση του προσροφημένου ύδατος στην επιφάνεια των φορέων αφήνοντας ελεύθερες τις επιφανειακές υδροξυλομάδες προς σύνδεση με το οργανικά τροποποιημένο παράγωγο του C₆₀ κατά τη μέθοδο του grafting.

2.2.1 SiO₂

Χρησιμοποιήθηκε SiO₂ της εταιρίας Aldrich (Kieselgel Merck Typ 9385, ειδική επιφάνεια 319m²/g) και το μέγεθος των σωματιδίων ήταν της τάξης των 230–440 mesh. Αρχικά τοποθετήθηκε σε κάψα πορσελάνης και εντός φούρνου, όπου υπέστη πύρωση στους 500 °C για 14.5 ώρες. Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας ήταν 5 °C/min. Μετά την πύρωση η SiO₂ τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα και φυλάχθηκε μέχρι τη χρήση της. Στις περιπτώσεις όπου μεσολάβησε μακροχρόνια παραμονή εντός του ξηραντήρα, πριν τη χρήση της προηγήθηκε ξήρανση στους 180 °C για απομάκρυνση τυχόν προσροφημένης υγρασίας στο φορέα.

2.2.2 γ-Al₂O₃

Η γ-Al₂O₃ που χρησιμοποιήθηκε υπέστη μακρύ στάδιο προκατεργασίας βάσει πειραματικών πρωτοκόλλων που προέρχονταν από προηγούμενη εμπειρία του εργαστηρίου και τροποποιήθηκαν κατάλληλα για τις ανάγκες της συγκεκριμένης εφαρμογής. Η γ-Al₂O₃ (AKZO) ήταν αρχικά σε μορφή πελλετών. Το πρώτο στάδιο αφορούσε τη λειοτριβήση των πελλετών, που έγινε σε μηχανικό τριβείο, και το κοσκίνισμα της λειοτριβημένης ποσότητας. Το επιθυμητό κλάσμα της κλασματικής ανάλυσης ήταν το κλάσμα 63–90 μm (ή 230–170 mesh). Στο επόμενο στάδιο πραγματοποιήθηκε πλύση του κλάσματος >230 mesh. Έγιναν δύο στάδια πλύσεων: στο πρώτο στάδιο προστέθηκε στο στερεό 1L τρις-απεσταγμένο νερό και το αιώρημα παρέμεινε υπό ανάδευση για 3 ώρες. Μετά από διακοπή της ανάδευσης το στερεό αφέθηκε να καθιζήσει για 30 min και έγινε απόχυση 0.5L από το υπερκείμενο. Στο δεύτερο στάδιο προστέθηκε εκ νέου 1L τρις-απεσταγμένου νερού (συνολικός όγκος νερού 1.5L) και αφέθηκε για ανάδευση ολονύκτια. Μετά από 14 ώρες διακόπηκε η ανάδευση και το αιώρημα αφέθηκε για καθιζήση για 4 ώρες. Το υπερκείμενο αποχύθηκε πλήρως και τοποθετήθηκε στη συνέχεια σε κάψα πορσελάνης στους 120°C για ξήρανση ολονύκτια. Κατόπιν το ξηρό προϊόν πυρώθηκε στους 600 °C για 19 ώρες. Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας ήταν 5 °C/min. Μετά την πύρωση η γ-Al₂O₃ τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα και φυλάχθηκε μέχρι τη χρήση της. Η ειδική επιφάνεια μετά από προσδιορισμό με τη στατική μέθοδο BET υπολογίστηκε ότι ήταν 191m²/g). Στις περιπτώσεις όπου μεσολάβησε μακροχρόνια παραμονή εντός του ξηραντήρα, πριν τη χρήση της προηγήθηκε ξήρανση στους 180 °C για απομάκρυνση τυχόν προσροφημένης υγρασίας στο φορέα.

2.3 Παρασκευή Φωτοκαταλυτών με τη μέθοδο Grafting

Παρακάτω περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνδεση του C_{60} -σιλανίου, που παρασκευάστηκε στο στάδιο της οργανικής τροποποίησης του C_{60} , με την επιφάνεια των οξειδικών φορέων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη. Συγκεκριμένα περιγράφεται, ως αντιπροσωπευτικό παράδειγμα, η παρασκευή ποσότητας 6.000g του δείγματος 2Gr-SiO₂ -στηριγμένου C_{60} -σιλανίου σε SiO₂ με ονομαστική τιμή περιεκτικότητας 0.50 % κ.β. σε C_{60} -σιλάνιο. Κατ' ανάλογο τρόπο παρασκευάστηκαν και τα υπόλοιπα δείγματα σε SiO₂ και Al₂O₃.

2.3.1 Πειραματική διαδικασία

Τοποθετούνται 5.970g SiO₂ σε σφαιρική φιάλη και προστίθεται τολουόλιο (100 mL). Το αιώρημα τίθεται σε βρασμό υπό επαναρροή (reflux) και μετά 30 min απομακρύνεται ο ψυκτήρας για διάστημα 2 min, ώστε ποσότητα διαλύτη να διαφύγει παρασύροντας υγρασία που τυχόν παρέμενε προσροφημένη στο φορέα. Προστίθενται 30.0 mg C_{60} -σιλάνιο **105** ($2.69 \cdot 10^{-2}$ mmol) και το μίγμα αφήνεται σε συνθήκες reflux για αντίδραση επί 6 ώρες. Μετά την ψύξη του αιωρήματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το αιώρημα διηθείται σε υάλινο πορώδη ηθμό και ακολουθούν πλύσεις του στερεού, προκειμένου να διασφαλιστεί η απομάκρυνση του C_{60} -σιλανίου που δεν αντέδρασε, με την ακόλουθη σειρά διαλυτών: τολουόλιο, THF, THF/MeOH 1:1, CH₂Cl₂/MeOH 2:1 και Et₂O. Η παραπάνω σειρά διαλυτών βασίσθηκε στη καλή διαλυτότητα διαφόρων παραγώγων του φουλερενίου στα συστήματα αυτά. Τα διηθήματα συλλέγονται και συμπυκνώνονται μέχρι ξηρού (Θσυμπύκνωσης < 40°C) και στη συνέχεια ξηραίνονται σε αντλία κενού προκειμένου να γίνει ποσοτικός προσδιορισμός της ποσότητας C_{60} -σιλανίου που δεν αντέδρασε. Ο στερεός καταλύτης τοποθετείται σε ξηραντήρα κενού όπου παραμένει υπό κενό για τουλάχιστον 30 min (μέχρι σταθερού βάρους) ώστε να απομακρυνθούν οι υπολειμματικοί διαλύτες από την επιφάνεια του στερεού. Τα δείγματα μετά την ξήρανση φυλάσσονται σε πλαστικά δοχεία σε χαμηλή θερμοκρασία (~ -20°C) προληπτικά για την αποφυγή τυχόν διάσπασης από συνδυασμό περιβαλλοντικών συνθηκών (φως, υγρασία και αυξημένη θερμοκρασία).

Σχήμα 2.1: Σύνδεση του C_{60} -σιλανίου στην επιφάνεια της SiO₂.

Η πραγματική φόρτιση των δειγμάτων προσδιορίστηκε μέσω φωτομετρικής ανάλυσης του C₆₀-σιλανίου που δεν προσδέθηκε κατά τα στάδια της σύνδεσης με το φορέα.

Συνολικά με τη μέθοδο grafting παρασκευάστηκαν δείγματα στηριγμένα σε SiO₂ και σε Al₂O₃, στα ποσοστά που φαίνονται στον Πίνακα 2.1. Τα δείγματα αυτά τέθηκαν κατόπιν σε έλεγχο ως προς την φωτοκαταλυτική δράση τους.

Πίνακας 2.1: Δείγματα C₆₀-σιλανίου 105 σε SiO₂ και Al₂O₃ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting για τη διερεύνηση φωτοκαταλυτικής δράσης.

α.α.	Δείγμα	Ονομαστική φόρτιση σε C ₆₀ -σιλάνιο (% κ.β.)
1	1Gr-SiO ₂	0.25
2	2Gr-SiO ₂	0.50
3	3Gr-SiO ₂	1.00
4	4Gr-SiO ₂	2.00
5	5Gr-SiO ₂	4.00
6	1Gr-Al ₂ O ₃	0.25
7	2Gr-Al ₂ O ₃	0.50
8	3Gr-Al ₂ O ₃	2.00

Στα αρχικά στάδια διερεύνησης της δυνατότητας σύνθεσης μικτών υλικών παρασκευάστηκαν, χωρίς να γίνει περαιτέρω διερεύνηση της πραγματικής φόρτισής τους και της φωτοκαταλυτικής τους δράσης, οι καταλύτες που φαίνονται στον Πίνακα 2.2. Εξαίρεση αποτελεί ο καταλύτης 6Gr-SiO₂, (δε φαίνεται στον ανωτέρω Πίνακα) τα αποτελέσματα του οποίου πρόκειται να εκτεθούν στη συνέχεια. Ο καταλύτης αυτός αποτέλεσε το πιλοτικό δείγμα για την οριστικοποίηση τόσο της μεθοδολογίας σύνθεσης και αποκοπής των υλικών όσο και των συνθηκών διεξαγωγής της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης και των θερμικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 2.2: Δείγματα C₆₀-σιλανίου 105 σε SiO₂ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting.

α.α.	Δείγμα	Ονομαστική φόρτιση σε C ₆₀ -σιλάνιο (% κ.β.)
1	6Gr-SiO₂	0.50
2	7Gr-SiO ₂	0.50
3	8Gr-SiO ₂	0.95
4	9Gr-SiO ₂	1.00
5	10Gr-SiO ₂	2.00
6	11Gr-SiO ₂	2.70
7	12Gr-SiO ₂	4.00

2.4 Προσδιορισμός της Φόρτισης των Φωτοκαταλυτών που Παρασκευάστηκαν με τη Μέθοδο Grafting

Ο προσδιορισμός της φόρτισης των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους. Αρχικά επιχειρήθηκε ο προσδιορισμός της φόρτισης με τη μέθοδο της αποκοπής του οργανικού τμήματος που συνδέει το C_{60} με την επιφάνεια του φορέα, προκειμένου να ληφθεί το τροποποιημένο C_{60} σε διάλυμα. Το προϊόν της αποκοπής του C_{60} προσδιοριζόταν στη συνέχεια φωτομετρικά οπότε και προέκυπτε η ποσότητα που ήταν ομοιοπολικά συνδεδεμένη στο φορέα.

Με το δεύτερο τρόπο η φόρτιση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting υπολογίστηκε από τον απευθείας φωτομετρικό προσδιορισμό της ποσότητας του C_{60} -σιλανίου 105 που τελικά δεν αντέδρασε με το φορέα κατά τη διαδικασία του grafting.

2.4.1 Φωτομετρικοί προσδιορισμοί των C_{60} -παραγώγων

Για το φωτομετρικό προσδιορισμό της ποσότητας του C_{60} -σιλανίου 105 που τελικά δεν αντέδρασε με το φορέα γινόταν αρχικά χάραξη της πρότυπης καμπύλης του C_{60} -σιλανίου σε διαλύτη CH_2Cl_2 και σε $\lambda_{max}=256$ ή $325nm$. Ελήφθησαν υπόψη οι απορροφήσεις πέντε πρότυπων διαλυμάτων. Στους υπολογισμούς για την εξαγωγή της πρότυπης καμπύλης συμπεριλήφθηκε και το σημείο 0,0, καθώς προηγείτο μηδενισμός του οργάνου με λευκό δείγμα.

Τα διηθήματα που προέκυπταν κατά τη διαδικασία παρασκευής συλλέγονταν και οι διαλύτες απομακρύνονταν με εξάτμιση υπό κενό. Ακολουθούσε διάλυση του στερεού υπολείμματος σε ξηρό CH_2Cl_2 και γινόταν φωτομετρικός προσδιορισμός της ποσότητας που δε συνδέθηκε στο φορέα.

2.4.2 Αποκοπή του C_{60} από το φορέα

Κατ' ανάλογο τρόπο πραγματοποιήθηκαν οι φωτομετρήσεις για το προϊόν αποκοπής με τη διαφορά ότι ως ένωση αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ο C_{60} -εστέρας 111. Οι φωτομετρήσεις έγιναν σε $\lambda_{max}=325nm$.

Για παράδειγμα, το δείγμα $2Gr-SiO_2$ με ονομαστική φόρτιση 0.50% σε C_{60} -σιλάνιο υποβλήθηκε στην παρακάτω διαδικασία αποκοπής του οργανικού τμήματος προκειμένου να γίνει ο φωτομετρικός προσδιορισμός του προσδεδεμένου C_{60} . Ποσότητα 200 mg του $2Gr-SiO_2$ αναμίχθηκε με μεθανόλη (4 mL) και πυκνό H_2SO_4 (0.50 mL). Ακολούθησε βρασμός υπό επαναρροή για 10 ώρες. Μετά την ψύξη του αιωρήματος έγινε διήθηση και πλύση του στερεού με μεθανόλη (3x5mL), όπου τα παράγωγα του φουλερενίου δεν είναι διαλυτά. Το διήθημα απορρίφθηκε και ακολούθησαν πλύσεις με $CH_2Cl_2/MeOH$ 2:1 (3x5mL), CH_2Cl_2 (3x5mL), THF (3x5mL) και Et_2O (2x5mL). Τα διηθήματα αναμίχθηκαν και οι διαλύτες απομακρύνθηκαν σε περιστροφικό εξάτμιστή υπό κενό. Τέλος, το στερεό προϊόν συμπύκνωσης υπέστη ξήρανση σε αντλία κενού και διαλυτοποίηση σε CH_2Cl_2 , πριν την εκτέλεση του φωτομετρικού προσδιορισμού.

UV-Vis προϊόντος αποκοπής (CH_2Cl_2): **256**, **326**, 361 (sh), 392 (sh), 401 (sh), 414, **425**, 455, **488 (br)**, 557 (sh), 604 (sh), 615 (sh), 630 (sh), 678, **688**.

Πριν την εκτέλεση του φωτομετρικού προσδιορισμού χαράχτηκε πρότυπη καμπύλη με βάση διαλύματα του C_{60} -εστέρα **111** γνωστής συγκέντρωσης.

Ανάλογη διαδικασία ακολουθήθηκε και για τον έλεγχο της αποκοπής στα στηριγμένα με τη μέθοδο grafting δείγματα σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Για παράδειγμα, ποσότητα 401 mg του $2\text{Gr-Al}_2\text{O}_3$ αναμίχθηκε με μεθανόλη (4 mL) και πυκνό H_2SO_4 (0.50 mL). Ακολούθησε βρασμός υπό επαναρροή για 19 ώρες. Μετά την ψύξη του αιωρήματος έγινε διήθηση και πλύση του στερεού με μεθανόλη (3x5mL). Το διήθημα απορρίφθηκε και ακολούθησαν πλύσεις με $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 2:1 (3x5mL), CH_2Cl_2 (3x5mL), THF (3x5mL) και Et_2O (2x5mL). Τα διηθήματα αναμίχθηκαν και οι διαλύτες απομακρύνθηκαν σε περιστροφικό εξάτμιστή υπό κενό. Τέλος, το στερεό προϊόν συμπύκνωσης υπέστη ξήρανση σε αντλία κενού πριν την εκτέλεση του φωτομετρικού προσδιορισμού.

2.5 Παρασκευή Φωτοκαταλυτών με τη Μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού

Η ποσότητα του C_{60} που περιείχαν οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού (Υ.Ε.) υπολογίστηκε ώστε να είναι ίση σε mol με την πραγματική φόρτιση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο Grafting, όπως αυτή προέκυψε για το κάθε δείγμα από τις φωτομετρικές αναλύσεις που περιγράφηκαν πιο πάνω.

Για την παρασκευή των δειγμάτων η αναγκαία ποσότητα C_{60} διαλυόταν σε τολουόλιο. Μετά την πλήρη διάλυση του C_{60} , η οποία διαρκούσε περίπου 50 min, προστίθετο στη φιάλη ποσότητα φορέα ανάλογα με την επιθυμητή φόρτιση σε C_{60} . Η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος C_{60} ήταν σε όλες τις περιπτώσεις $3.59 \cdot 10^{-4}$ M. Η φιάλη τοποθετούνταν στον περιστροφικό εξάτμιστή και ακολουθούσε εξισορρόπηση του αιωρήματος για 20 min. Ακολουθούσε ήπια εξάτμιση ($\Theta \approx 30^\circ\text{C}$) του διαλύτη υπό κενό ($P \approx 35$ mbar), με συνεχή περιστροφική ανάδευση μέχρι ξηρού. Ο χρόνος εξάτμισης του διαλύτη ποικίλλει ανάλογα με την παρασκευαζόμενη ποσότητα καταλύτη. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για την απομάκρυνση 152 mL τολουολίου, που απαιτήθηκαν για την παρασκευή περίπου 3 g του δείγματος $3\text{Gr-Al}_2\text{O}_3$ (με ονομαστική τιμή περιεκτικότητας 2.00% κ.β. σε C_{60} -σιλάνιο), η εξάτμιση ολοκληρώθηκε σε 40 min. Τα δείγματα παρέμεναν στον περιστροφικό εξάτμιστή θερμαινόμενα υπό κενό για ακόμη 15 min σε ένα πρώτο στάδιο ξήρανσης και στη συνέχεια τοποθετούνταν στο πυριαντήριο (90°C) για ξήρανση ολονύκτια.

Συνολικά με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού παρασκευάστηκαν τα στηριγμένα σε SiO_2 και Al_2O_3 δείγματα που φαίνονται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Δείγματα για τη διερεύνηση φωτοκαταλυτικής δράσης που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

α.α.	Δείγμα	Ονομαστική Φόρτιση σε C ₆₀ (% κ.β.)
1	1WI-SiO ₂	0.25
2	2WI-SiO ₂	0.50
3	3WI-SiO ₂	1.00
4	4WI-SiO ₂	2.00
5	5WI-SiO ₂	4.00
6	6WI-SiO ₂	0.50
7	1WI-Al ₂ O ₃	0.25
8	2WI-Al ₂ O ₃	0.50
9	3WI-Al ₂ O ₃	2.00

2.5.1 Έλεγχος έκπλυσης του C₆₀ σε δείγματα που παρασκευάστηκαν με υγρό εμποτισμό

Δείγματα που παρασκευάστηκαν με υγρό εμποτισμό υπέστησαν διαδικασία πλύσεων με την ίδια σειρά διαλυτών που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διαδικασία παρασκευής με τη μέθοδο grafting καταλυτών ίσης εκατοστιαίας σύστασης σε mol. Δηλαδή, πραγματοποιήθηκαν πλύσεις με τολουόλιο, THF, THF/MeOH 1:1, CH₂Cl₂/MeOH 2:1 και Et₂O. Τυχόν ποσότητες διαλυτών που παρέμεναν προσροφημένες στο στερεό απομακρύνθηκαν σε ξηραντήρα υπό κενό (~2 mmHg) και με ακόλουθη ξήρανση στο πυριαντήριο (90°C)

3 Αναλυτικές Τεχνικές

3.1 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού

Τα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης Cary 3 UV-Vis της εταιρίας Varian, ελεγχόμενο από υπολογιστή μέσω πακέτου λογισμικού Cary. Οι κυψελίδες που χρησιμοποιούνταν ήταν κατασκευασμένες από χαλαζία και οπτικής διαδρομής 1 cm. Η καταγραφή των φασμάτων γινόταν στην περιοχή 200–800 nm με ταχύτητα σάρωσης 100 nm/min.

3.2 Προσδιορισμός Ειδικών Επιφανειών

Ο προσδιορισμός των ειδικών επιφανειών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της στατικής πειραματικής μεθόδου B.E.T. Η διάταξη που χρησιμοποιείται στη στατική μέθοδο προσδιορισμού των ειδικών επιφανειών περιλαμβάνει μία γυάλινη κυψελίδα στην οποία τοποθετείται το δείγμα, μια βαθμολογημένη αεριοπροχοΐδα, ένα μανόμετρο και ένα σύστημα κενού.

Αρχικά το δείγμα ζυγίζεται και τοποθετείται στην κυψελίδα. Στη συνέχεια θερμαίνεται υπό κενό ώστε να εκροφηθούν τυχόν προσροφημένα μόρια από την επιφάνεια του στερεού και η κυψελίδα εισάγεται σε υγρό άζωτο. Στην κυψελίδα εισάγεται αέριο He υπό ατμοσφαιρική πίεση. Καθώς το ήλιο δεν προσροφάται από το στερεό γίνεται δυνατή η μέτρηση του όγκου της κυψελίδας από τον όγκο του ηλίου που εισήχθη. Κατόπιν εισάγεται μια μικρή ποσότητα N₂ και μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας καταγράφεται η τιμή της πίεσης και η μεταβολή στην ένδειξη της αεριοπροχοΐδας. Αυτό επαναλαμβάνεται για διάφορες τιμές εισαγόμενου N₂. Ο όγκος του αζώτου που προσροφήθηκε σε κάθε πίεση υπολογίζεται αφαιρώντας τον όγκο της κυψελίδας που υπολογίστηκε αρχικά από τον όγκο του αζώτου που αντιστοιχεί σε κάθε μεταβολή της ένδειξης της αεριοπροχοΐδας.

Τα πειράματα προσδιορισμού των ειδικών επιφανειών πραγματοποιήθηκαν σε μια διάταξη προσδιορισμού Autosorb-1 της εταιρίας Quantachrome. Το βάρος του δείγματος ήταν της τάξης των 50–200 mg. Η αρχική θέρμανση για την εκρόφηση προσροφημένων αερίων από την επιφάνεια (degassing) γινόταν στους 60°C (333.2 K). Κατόπιν η προσρόφηση του αζώτου γινόταν στη θερμοκρασία υγροποίησης του αζώτου (77.4 K). Η διάρκεια της ανάλυσης του κάθε δείγματος ήταν περίπου 2 ώρες.

3.3 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (DRS)

Με τη φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης είναι δυνατό να διαπιστώσουμε αν υπάρχει αλληλεπίδραση του C₆₀ με το φορέα με αποτέλεσμα την αλλαγή της κατανομής των d-ηλεκτρονίων (d-d μεταπτώσεις).

Για τα πειράματα DRS χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο Cary 3 UV-Vis της εταιρίας Varian, ελεγχόμενο από υπολογιστή μέσω πακέτου λογισμικού Cary και για τα πειράματα φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης ήταν εφοδιασμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης διαμέτρου 75 mm, εσωτερικά επικαλυμμένη με BaSO_4 ανακλαστικότητας $>98\%$ για την ορατή και υπεριώδη περιοχή. Ο μονοχρωμάτορας του οργάνου διέθετε ραβδώσεις $30 \times 35 \text{ mm}$, 1200 γρ/mm , γωνία διάχυσης 8.6° , οπτικό μήκος 25 cm . Ως αναφορά κατά την καταγραφή των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε ο φορέας (SiO_2 ή Al_2O_3 ανάλογα με την περίπτωση). Για την περίπτωση των φασμάτων DRS των φορέων ως αναφορά χρησιμοποιήθηκαν δίσκοι από πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE).

Ο φορέας αναφοράς στην περίπτωση των υλικών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting, είχε υποστεί την ίδια κατεργασία με το φορέα που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή των υλικών, δηλαδή πύρωση στους 500°C (SiO_2) ή 600°C (Al_2O_3), πλύσεις με σειρά διαλυτών (τολουόλιο, THF, THF/MeOH 1:1, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 2:1 και Et_2O) και ξήρανση σε χαμηλή θερμοκρασία ($120\text{--}130^\circ\text{C}$) ολονύκτια. Αναφορικά με τα υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, οι φορείς αναφοράς υπέστησαν τις ίδιες διαδικασίες πύρωσης, εμποτισμού και ξήρανσης με τους καταλύτες με μόνη διαφορά ότι στο διάλυμα εμποτισμού δεν περιεχόταν C_{60} (λευκός εμποτισμός).

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κυψελίδες χαλαζία και το πάχος του κάθε δείγματος ήταν σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερο από 1 mm , ώστε να ικανοποιείται η απαίτηση για συνθήκες απείρου πάχους και η καταγραφόμενη ανακλαστικότητα να αντιστοιχεί στην R_∞ . Εξασφαλίστηκε, έτσι, σχεδόν σταθερός συντελεστής σκέδασης για το σύνολο των δειγμάτων για κάθε μήκος κύματος της περιοχής $200\text{--}800 \text{ nm}$ που εξετάστηκε. Οι συνθήκες αυτές είναι απαραίτητες προκειμένου να είναι δυνατή η ποσοτική ερμηνεία των αποτελεσμάτων βάσει της εξίσωσης Schuster-Kubelka-Munk. Τέλος, η ταχύτητα σάρωσης ήταν 100 nm/min .

Τα στερεά δείγματα των καταλυτών, λόγω της πολύ ισχυρής απορρόφησης, χρειάστηκε να αραιώνονται με τη χρήση φορέα που είχε υποστεί την ίδια ακριβώς προκατεργασία, ώστε να εμπίπτουν στα όρια μέσα στα οποία η εξίσωση Schuster-Kubelka-Munk μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή και ποσοτικών συμπερασμάτων. Σε όλες τις περιπτώσεις οι αραιώσεις πραγματοποιούνται με τον αντίστοιχο φορέα που είχε υποστεί την ίδια ακριβώς προκατεργασία με το εξεταζόμενο δείγμα.

4 Έλεγχος Θερμικής Σταθερότητας των Στερεών Καταλυτών

Ο έλεγχος της σταθερότητας των συνδεδεμένων στους οξειδικούς φορείς φουλερενίων σε οξειδωτική ατμόσφαιρα μελετήθηκε για ένα εύρος θερμοκρασιών από θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 400°C. Συγκεκριμένα, από τους στηριγμένους σε SiO₂ καταλύτες τη διαδικασία του θερμικού ελέγχου σταθερότητας υπέστη ο καταλύτης 6Gr-SiO₂ ενώ από τους στηριγμένους σε Al₂O₃ ο καταλύτης 2Gr-Al₂O₃. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν επίσης για τους αντίστοιχους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού δηλαδή τους 6WI-SiO₂ και 2WI-Al₂O₃.

Τα δείγματα τοποθετούνταν σε χωνευτήρια και μέσα σε φούρνο για 3 ώρες. Στη συνέχεια τοποθετούνταν σε ξηραντήρα μέχρι να κρυώσουν (~15 min) λαμβανόταν το φάσμα διάχυτης ανάκλασης. Στη συνέχεια το δείγμα επανατοποθετούταν στο φούρνο σε θερμοκρασία 25°C υψηλότερα και επαναλαμβάνονταν η διαδικασία. Για τα στηριγμένα σε SiO₂ δείγματα οι θερμοκρασίες που εξετάστηκαν ήταν από 110–400°C ενώ για τα στηριγμένα στην Al₂O₃ ήταν 50–400°C. Ως αναφορά για τη λήψη των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης αλλά και στις αραιώσεις που πραγματοποιούνταν στα δείγματα πριν τη λήψη του φάσματος χρησιμοποιούνταν οι αντίστοιχοι φορείς που είχαν υποστεί την ίδια ακριβώς θερμική επεξεργασία με το δείγμα. Λαμβανόταν ακόμη το φάσμα του φορέα σε κάθε θερμοκρασία, ώστε να ελεγχθεί εάν επέρχονται μεταβολές στο φορέα με τη θέρμανση.

Πραγματοποιήθηκε ακόμη έλεγχος εάν επέκταση του χρόνου θέρμανσης σε κάποια θερμοκρασία είχε επίδραση στα υλικά. Αυτό γινόταν με μία επιπλέον ώρα θέρμανσης μετά την ολοκλήρωση της λήψης των φασμάτων. Τα φάσματα των τριών ωρών θέρμανσης σε μία θερμοκρασία και των τεσσάρων ωρών συγκρίνονταν και εάν ήταν ταυτόσημα συνεχιζόταν η διαδικασία στην επόμενη θερμοκρασία. Τα δείγματα όταν δεν βρίσκονταν στο φούρνο φυλάσσονταν σε ξηραντήρα.

5 Καταλυτικές Δοκιμές

Η φωτοκαταλυτική δράση του ακινητοποιημένου σε οξειδικούς φορείς C_{60} εξετάστηκε για την αντίδραση οξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου από μοριακό οξυγόνο κάτω από την επίδραση ακτινοβολίας της ορατής περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

5.1 Διάταξη Διεξαγωγής Καταλυτικών Δοκιμών

Τα βασικά μέρη της πειραματικής διάταξης που πραγματοποιήθηκαν οι καταλυτικές δοκιμές είναι: ο αντιδραστήρας, η πηγή της ακτινοβολίας, η διάταξη ρύθμισης της ροής οξυγόνου και η διάταξη ρύθμισης της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα. Η διάταξη περιγράφεται σχηματικά στο Σχήμα 5.1 και στη συνέχεια γίνεται ανάλυση των μερών που την αποτελούν.

Σχήμα 5.1: Σχηματικό διάγραμμα διάταξης διεξαγωγής φωτοκαταλυτικών δοκιμών.

Σχήμα 5.2: Λεπτομέρεια (αντιδραστήρα) της διάταξης διεξαγωγής φωτοκαταλυτικών δοκιμών.

Οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε έναν αντιδραστήρα batch, κατασκευασμένο από γυαλί pyrex, συνολικού όγκου 25 mL. Ο αντιδραστήρας ήταν τοποθετημένος σε υδατόλουτρο για την διατήρηση της θερμοκρασίας σε σταθερά επίπεδα. Το μίγμα της αντίδρασης βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Κατά τη διάρκεια των δοκιμών γινόταν περιοδική καταγραφή της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα και του υδατόλουτρου, ώστε να επιβεβαιώνεται η σταθερότητα της θερμοκρασίας του πειράματος. Η εισαγωγή του οξυγόνου στο μίγμα τη αντίδρασης γινόταν μέσω γυάλινου σωλήνα βυθισμένου στο μίγμα της αντίδρασης. Ο σωλήνας ήταν εφοδιασμένος με πορώδη υάλινο δίσκο στην έξοδο του αερίου, προκειμένου να επιτυγχάνεται καλύτερη διασπορά του αερίου στο μίγμα με μορφή πολλών μικρών φυσαλίδων. Η έξοδος της περίσσειας των αερίων του μίγματος της αντίδρασης γινόταν από γυάλινο σωλήνα μήκους 160 mm που ψυχόταν εξωτερικά με συνεχή ροή ψυχρού ύδατος προκειμένου να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες των υγρών συστατικών του μίγματος. Ο αντιδραστήρας και η πηγή της ακτινοβολίας ήταν τοποθετημένα μέσα σε θάλαμο εσωτερικά καλυμμένο με ανακλαστικές επιφάνειες ώστε να αυξάνεται το ποσό της ακτινοβολίας που έφτανε στον αντιδραστήρα και να ελαχιστοποιούνται κατά το δυνατό οι απώλειες της ακτινοβολίας.

Η ρύθμιση της θερμοκρασίας στο υδατόλουτρο γινόταν με εξωτερική διάταξη ψύξης-θέρμανσης. Σε μια δεξαμενή ύδατος όγκου 40 L ήταν τοποθετημένη συσκευή ψύξης HAAKE EK12. Η ρύθμιση της ακριβούς θερμοκρασίας του ύδατος της δεξαμενής και η μεταφορά προς το υδατόλουτρο που περιέβαλε τον αντιδραστήρα πραγματοποιείτο με τη χρήση ενός κυκλοφορητή της εταιρίας MGW LAUDA τύπου GP S15/12 ελεγχόμενου από μια ηλεκτρονική μονάδα ρύθμισης της κυκλοφορίας και θέρμανσης του ύδατος της δεξαμενής (MGW LAUDA, Universal Relaisbox R2 Electronic). Το θερμοστατούμενο νερό μεταφερόταν μέσω σωλήνων στην εσωτερική δεξαμενή θερμοστάτησης εντός του θαλάμου ακτινοβολίας.

Η διάταξη ρύθμισης της ροής του οξυγόνου αποτελείτο από ένα ρυθμιστή ροής μάζας της εταιρίας BROOKS τύπου 5850 TR series εύρους ροών λειτουργίας 0–40 ml/min και μια ηλεκτρονική μονάδα ρύθμισης της ροής της εταιρίας BROOKS μοντέλο 0154. Πριν από τη λειτουργία προηγήθηκε βαθμονόμηση του ρυθμιστή ροής μάζας και χαράχτηκε η σχετική καμπύλη βαθμονόμησης. Η τυπική απόκλιση της ροής μάζας κυμάνθηκε ανάμεσα σε $0.5 \cdot 10^{-3}$ – $2.2 \cdot 10^{-3}$ mmol O_2 /min για το συνολικό εύρος των εφαρμοζόμενων ροών.

Η πηγή της ακτινοβολίας ήταν μια λυχνία πολυχρωματικής ακτινοβολίας Philips Halotone, Plus line pro, UV Block ισχύος 300 W. Η λυχνία διέθετε εκ κατασκευής τη δυνατότητα αποκλεισμού της υπεριώδους ακτινοβολίας έτσι δεν χρησιμοποιήθηκε κανένα φίλτρο για την παρεμπόδιση της υπεριώδους ακτινοβολίας μεταξύ της πηγής και του αντιδραστήρα. Η απόσταση από τον αντιδραστήρα ήταν 10 cm.

Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης λαμβάνονταν δείγματα από το μίγμα των αντιδρώντων για τον έλεγχο της προόδου της αντίδρασης. Τα δείγματα αναλύονταν σε φασματόμετρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) Bruker 400 MHz DPX Avance προκειμένου να ελεγχθεί η παραγωγή των προϊόντων και η σχετική αναλογία των συστατικών του μίγματος.

5.2 Συνθήκες Διεξαγωγής Καταλυτικών Δοκιμών

Οι καταλυτικές δοκιμές εκτελέστηκαν για τις σειρές καταλυτικών δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting, με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού καθώς και για τις περιπτώσεις καταλυτών ομογενούς φάσης $-C_{60}$, TPP, Rose Bengal. Το C_{60} έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν σε ανάλογες αντιδράσεις, ενώ τα TPP (Σχήμα 5.3α) και Rose Bengal (Σχήμα 5.3β) αποτελούν γνωστούς φωτοευαισθητοποιητές του σχηματισμού οξυγόνου απλής κατάστασης.

για την αντίδραση. Η συγκέντρωση του 2-μεθυλ-2-βουτενίου ήταν 0.344 M. Στο μίγμα της αντίδρασης προστέθηκε ακόμη μεθανόλη σε ποσότητα 100 mL, αφενός προκειμένου να δράσει ως σταθεροποιητής του CDCl_3 , αποτρέποντας τη διάσπασή του προς φωσγένιο (COCl_2), αφετέρου να βελτιώσει τεχνικά την εικόνα των φασμάτων ^1H NMR αποτρέποντας την εμφάνιση διευρυμένων κορυφών που προκαλούνται από τις υπεροξυ- ομάδες ($-\text{OOH}$). Ακόμη, η μεθανόλη μειώνει τη φυσική απόσβεση του οξυγόνου απλής κατάστασης^{437,438} που παράγεται με φωτοευαισθητοποίηση από το C_{60} , επιμηκύνοντας το χρόνο ζωής του και κάνοντας το διαθέσιμο για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για την οξείδωση του 2-μεθυλ-2-βουτενίου. Ο συνολικός όγκος του διαλύματος ήταν 12.64 mL.

Η παροχή μάζας του O_2 κυμαινόταν σε εύρος τιμών 0.3905–0.4099 mmol · min⁻¹ (που αντιστοιχούσαν σε ογκομετρικές ροές της περιοχής 9.46–9.95 mL · min⁻¹).

Σχετικά με τη θερμοκρασία διεξαγωγής των καταλυτικών δοκιμών λήφθηκε πρόνοια ώστε να είναι αρκετά χαμηλή προκειμένου να ελαχιστοποιείται η εξάτμιση του διαλύτη και των πτητικών συστατικών του μίγματος της αντίδρασης, και τέτοια ώστε να μπορεί να ρυθμίζεται σε σταθερή τιμή και επαναλήψιμα από τη διάταξη θερμοστάτησης που χρησιμοποιείτο. Η θερμοστάτηση του συστήματος μέσω μιας διάταξης που θα μπορούσε να κρατήσει τη θερμοκρασία σε χαμηλά επίπεδα ήταν απαραίτητη, καθώς η πηγή της ακτινοβολίας προκαλούσε σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας. Έτσι, με την πηγή της ακτινοβολίας σε απόσταση 10 cm από την επιφάνεια του μίγματος της αντίδρασης, η θερμοκρασία εκτέλεσης των καταλυτικών δοκιμών ρυθμίστηκε στους 21.5°C (294.7 K). Πρέπει να αναφερθεί, ότι η γεωμετρία της διάταξης καταλυτικών δοκιμών, δηλαδή οι σχετικές θέσεις της πηγής, του αντιδραστήρα και των παρελκομένων του αντιδραστήρα ήταν σταθερή και όμοια σε όλες τις καταλυτικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν.

Η εξέλιξη της αντίδρασης εξετάστηκε για χρονικό διάστημα 6 ωρών. Σε χρόνους αντίδρασης 1, 2, 3, 4 και 6 ωρών γινόταν διακοπή της αντίδρασης (παύση της ακτινοβολίας και της παροχής O_2) αναμονή για 1 min, ώστε να διαχωριστεί ο στερεός καταλύτης από το διάλυμα και λαμβάνονταν δείγματα όγκου 595 μL από το μίγμα της αντίδρασης για ανάλυση με την τεχνική ^1H NMR. Τα δείγματα εισάγονταν σε σωλήνα NMR κατόπιν διήθησης, για απομάκρυνση στερεού φωτοκαταλύτη που τυχόν είχε παρεισφρήσει κατά τη λήψη του δείγματος από το μίγμα. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό εφαρμόστηκε η σύγκριση με γνωστή ποσότητα εξωτερικού προτύπου. Έτσι, σε κάθε σωλήνα NMR μετά την λήψη του δείγματος προστίθετο 1,2-διχλωροβενζόλιο όγκου 10 μL ($8.88 \cdot 10^{-2}$ mmol). Κατόπιν, και μέχρι την ανάλυση του, το δείγμα παρέμενε προστατευμένο από την ηλιακή ακτινοβολία και σε χαμηλή θερμοκρασία, ώστε να αποφεύγεται αφενός η περαιτέρω αντίδραση στο δείγμα αφετέρου η εξάτμιση των συστατικών του μίγματος, και η ανάλυση ολοκληρωνόταν εντός το πολύ 15 ωρών από τη λήψη του δείγματος.

Προκαταρκτική σύγκριση των φασμάτων ^1H NMR ενός δείγματος που πάθρηκαν το μεν πρώτο αμέσως μετά τη λήψη από το μίγμα της αντίδρασης και το δεύτερο 24 ώρες αργότερα, έδειξε ότι στο διάστημα που μεσολαβεί και υπό τις συνθήκες που φυλάσσονταν τα δείγματα δεν προκαλούνταν αλλαγές τόσο στα ποιοτικά όσο και στα ποσοτικά χαρακτηριστικά του φάσματος.

Είναι προφανές ότι με αυτόν τον τρόπο δειγματοληψίας πραγματοποιείται ελάττωση της ποσότητας του μίγματος της αντίδρασης που τίθεται για τη συνέχεια της αντίδρασης. Εκ των αποτελεσμάτων όμως προκύπτει ότι δεν αλλοιώνεται η τάση της προόδου της αντίδρασης.

Πίνακας 5.1 : Πειραματικές συνθήκες καταλυτικών δοκιμών

Αντιδραστήρας	Pyrex batch
Διαλύτης	CDCl_3
$m_{\text{καταλύτη}}$	0.1500 g
$C_{2\text{m}2\text{b}}$	$0.344 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
C_{ODCB}	$0.147 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
V_{MeOH}	100 μL
V_{CDCl_3}	12.00 mL
V_{total}	12.64 mL
Ροή μάζας O_2	$0.3905\text{--}0.4099 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$
$\Theta_{\text{αντίδρασης}}$	294.7 K
Χρόνος αντίδρασης	6 h
Φασματική περιοχή ακτινοβολίας	Ορατό
Απόσταση πηγής	10 cm
Ισχύς πηγής	300 W

Τα πειράματα που περιλάμβαναν φωτοκαταλύτες σε ομογενή κατάσταση ακολούθησαν την ίδια πειραματική διαδικασία με τις εξής διαφορές: η εισαγωγή της επιθυμητής ποσότητας φωτοκαταλύτη γίνεται από πρότυπο διάλυμα του, το οποίο έχει παρασκευαστεί σε CDCl_3 , ενώ μετά τη δειγματοληψία δε λαμβάνει χώρα διήθηση του δείγματος καθώς δεν υπάρχουν σε αυτήν την περίπτωση αδιάλυτα στερεά.

5.3 Πειραματική πορεία

Αρχικά ρυθμίζεται η ροή του O_2 εκτός αντιδραστήρα (by-pass) και αναμένουμε, ώστε να σταθεροποιηθεί. Στον αντιδραστήρα, ο οποίος βρίσκεται ήδη θερμοστατούμενος, εισάγονται 12.00 mL CDCl_3 , 100 μL MeOH και 536 μL 2-μεθυλ-2-βουτενίου υπό ήπια ανάδευση. Κατόπιν προστίθενται 0.1500 g στερεού καταλύτη. Ο υάλινος σωλήνας παροχής O_2 συνδέεται στον αντιδραστήρα και ενεργοποιείται το σύστημα ψύξης του αντιδραστήρα. Το O_2 διαβιβάζεται μέσω του αντιδραστήρα, και τίθεται σε λειτουργία η πηγή της ακτινοβολίας. Αυτή η χρονική στιγμή αποτελεί το χρόνο έναρξης της αντίδρασης. Η αντίδραση αφήνεται να εξελιχθεί υπό συνεχή ανάδευση για χρόνο 6 ωρών. Σε χρόνους αντίδρασης 1, 2, 3, 4 και 6 ωρών διακόπτεται η

ακτινοβολήση και η παροχή O_2 τίθεται σε θέση by-pass. Λαμβάνονται δείγματα όγκου 595 μL από το μίγμα της αντίδρασης προκειμένου να αναλυθούν με την τεχνική 1H NMR και το σύστημα τίθεται εκ νέου σε συνθήκες αντίδρασης μέχρι την επόμενη δειγματοληψία. Το δείγμα μετά την προσθήκη 10 μL 1,2-διχλωροβενζολίου κλείνεται με parafilm για να αποφευχθεί εξάτμιση των συστατικών και οδηγείται προς ανάλυση άμεσα ή το πολύ εντός 15 ωρών.

5.4 Ανάλυση δειγμάτων

Η εκτίμηση της προόδου της αντίδρασης γινόταν με βάση τα φάσματα 1H NMR του μίγματος. Οι μετατροπές υπολογίστηκαν με βάση την κατανάλωση αντιδρώντος (2-μεθυλ-2-βουτενίου). Συγκεκριμένα για το 2-μεθυλ-2-βουτένιο χρησιμοποιήθηκε η κορυφή σε $\delta=1.68$ ppm (3H, singlet), η οποία αντιστοιχεί στα πρωτόνια A που σημειώνονται στο Σχήμα 5.4. Για την ποσοτική ανάλυση των προϊόντων και τη σχετική αναλογία των δύο προϊόντων της αντίδρασης οξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου χρησιμοποιήθηκαν οι κορυφές σε $\delta=1.34$ ppm (6H, singlet) και $\delta=1.24-1.26$ ppm (3H, doublet) αντίστοιχα (πρωτόνια B και Γ στο Σχήμα 5.4).

Σχήμα 5.4: Πρωτόνια που εξετάζονται κατά τον ποσοτικό προσδιορισμό με την τεχνική NMR

Στο Σχήμα 5.5 δίνεται ενδεικτικά ένα φάσμα 1H NMR του μίγματος της αντίδρασης μετά την παρέλευση κάποιου χρόνου από την έναρξη της αντίδρασης. Στο φάσμα επισημαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του μίγματος.

Σχήμα 5.5: Τυπικό φάσμα ελέγχου της προόδου της αντίδρασης φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου από O_2 . Στο ένθετο γράφημα φαίνονται οι κορυφές που εξετάζονται κατά την ποσοτική ανάλυση του μίγματος (A, B και Γ που αντιστοιχούν σε αντιδρών, προϊόν 1, προϊόν 2).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1 Γενικά

Η ενότητα της παρουσίασης των αποτελεσμάτων χωρίζεται σε πέντε βασικά μέρη.

Στο πρώτο μέρος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν στην οργανική σύνθεση του τροποποιημένου C_{60} που επιλέχθηκε ως κατάλληλο για την ομοιοπολική σύνδεση του C_{60} με την επιφάνεια των οξειδικών φορέων. Αρχικά, αναπτύσσεται η σκοπιμότητα της ομοιοπολικής σύνδεσης με τους φορείς και το σκεπτικό του τρόπου ομοιοπολικής σύνδεσης που επιλέχθηκε. Κατόπιν δίνεται ο σχεδιασμός του μορίου που επιλέχθηκε ως υποψήφιο για τη σύνδεση με τις επιφάνειες των οξειδίων και παρουσιάζεται η πειραματική υλοποίηση του σχεδιασμού. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπικής μελέτης τόσο του τελικού όσο και των ενδιάμεσων προϊόντων, που πραγματοποιήθηκε με σκοπό την πιστοποίηση της δομής τους.

Το δεύτερο μέρος περιλαμβάνει τη σύνθεση των στερεών υλικών με τη μέθοδο της ομοιοπολικής σύνδεσης της πρόδρομης ένωσης που παρασκευάστηκε με μεθόδους συνθετικής οργανικής χημείας (Grafting). Κατόπιν, αναπτύσσονται δύο μεθοδολογίες προσδιορισμού με τη χρήση φωτομετρικών προσδιορισμών της πραγματικής φόρτισης των υλικών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting. Το δεύτερο μέρος περιλαμβάνει ακόμη τη σύνθεση καταλυτών με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και τη διερεύνηση της σταθερότητας σύνδεσης της ενεργής φάσης (C_{60}) με την επιφάνεια του φορέα παρουσία διαλυτών (leaching).

Στο τρίτο μέρος παρουσιάζονται οι μελέτες φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των υλικών που παρασκευάστηκαν με τις δύο μεθοδολογίες σύνθεσης. Συγκεκριμένα, γίνεται παράθεση των αποτελεσμάτων της μελέτης με χρήση της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRS) και του προσδιορισμού των ειδικών επιφανειών των υλικών που παρασκευάστηκαν.

Το τέταρτο μέρος αποτελείται από τη διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας των υλικών κάτω από οξειδωτικές συνθήκες. Η διερεύνηση πραγματοποιείται προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η αντίδραση χωρίς τα υλικά να υφίστανται μεταβολές λόγω οξείδωσης.

Τέλος, στο πέμπτο μέρος της παρουσίασης των αποτελεσμάτων δίνονται τα αποτελέσματα της καταλυτικής δραστηρότητας των υλικών που παρασκευάστηκαν ως προς την αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου, γίνεται σύγκριση ανάμεσα στα καταλυτικά αποτελέσματα των υλικών που διέφεραν ως προς την παρασκευαστική μέθοδο, καθώς και ανάμεσα σε αυτά που διέφεραν ως προς το φορέα στήριξης. Ακόμη, προκειμένου να εκτιμηθεί η δραστηρότητα των υλικών που παρασκευάστηκαν σε σχέση με τη

δραστικότητα γνωστών φωτοκαταλυτών για την αντίδραση φωτοξείδωσης αλκενίων, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διερεύνησης που έγινε σε ομογενή φάση χρησιμοποιώντας κλασικούς φωτοκαταλύτες της αντίδρασης, συμπεριλαμβανομένου και του C_{60} .

2 Οργανική Σύνθεση

Σε αυτήν την ενότητα θα παρουσιαστούν:

1. το σκεπτικό που οδήγησε στην επιλογή του τρόπου ομοιοπολικής σύνδεσης του C_{60} στην επιφάνεια των οξειδικών φορέων,
2. ο σχεδιασμός του φουλερενικού παραγώγου, ώστε αυτό να πληροί ορισμένες προδιαγραφές,
3. η παρασκευή του φουλερενικού παραγώγου που σχεδιάστηκε (με δύο μεθόδους σύνθεσης, εκ των οποίων η μία αποδείχτηκε επιτυχής) και, τέλος,
4. τα αποτελέσματα της φασματοσκοπικής μελέτης του προϊόντος με στόχο την πιστοποίηση της δομής του.

Βασικός στόχος της διατριβής, ήταν η παρασκευή καλώς καθορισμένων υλικών που θα περιείχαν το μόριο του C_{60} σε υψηλή διασπορά στην επιφάνεια των οξειδικών φορέων (μονομοριακή διασπορά), ώστε αφενός να βελτιστοποιείται η αξιοποίηση του περιεχόμενου στον καταλύτη C_{60} αφετέρου να μειώνεται το κόστος παρασκευής ανά μονάδα μάζας, με τη μεγαλύτερη δυνατή αξιοποίηση του ενεργού συστατικού (C_{60}). Επιπροσθέτως, ήταν επιθυμητό η σύνδεση του C_{60} στην επιφάνεια των οξειδίων να είναι μεν σταθερή στις συνθήκες χρήσης αυτών των υλικών, αλλά, επιπλέον, αναστρέψιμη υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Η ικανοποίηση της τελευταίας αυτής απαίτησης θα μας επέτρεπε να αποκόποουμε, όποτε το επιθυμούμε, το C_{60} από την επιφάνεια του φορέα και να το συλλέξουμε ποσοτικά. Οι λόγοι που καθιστούν επιθυμητή τη δυνατότητα αυτή θα αναφερθούν παρακάτω (Παρ. 2.2).

Οι κλασσικές μέθοδοι σύνθεσης καταλυτών αδυνατούν να δώσουν αποτελεσματικές λύσεις προκειμένου να παρασκευαστούν υλικά που θα διαθέτουν τα παραπάνω χαρακτηριστικά που τέθηκαν ως κύριες απαιτήσεις.

Η παρασκευή υλικών με βάση τις προδιαγραφές που τέθηκαν επιχειρήθηκε μέσω του σχεδιασμού ενός μορίου που θα έφερε ως λειτουργική μονάδα το μόριο του C_{60} και επιπλέον θα μπορούσε να συνδεθεί σταθερά και αντιστρεπτά, εάν αυτό θα ήταν επιθυμητό, με την επιφάνεια του φορέα. Η χάραξη της πορείας σύνθεσης του καταλύτη κρίθηκε ότι ήταν δυνατό να οδηγήσει σε επιτυχή αποτελέσματα χρησιμοποιώντας μεθόδους οργανικής σύνθεσης. Έτσι, σχεδιάστηκε η οργανική τροποποίηση του C_{60} με ομάδες τέτοιες, οι οποίες να είναι ικανές να συνδέουν τα δύο βασικά συστατικά του καταλυτικού υλικού (C_{60} και φορέα) με ομοιοπολικό τρόπο, ικανοποιώντας το σύνολο των παραπάνω απαιτήσεων.

2.1 Μέθοδος Ομοιοπολικής Σύνδεσης του C_{60} στην Επιφάνεια των Φορέων.

Η ομοιοπολική σύνδεση του C_{60} στην επιφάνεια του οξειδικού φορέα μπορεί να γίνει ακολουθώντας μια από τις παρακάτω δύο εναλλακτικές μεθοδολογίες.

Στην πρώτη, συντίθεται ένα παράγωγο του C_{60} ικανό να προσδεθεί με μετέπειτα αντίδραση στην επιφάνεια του οξειδικού φορέα. Για το σκοπό αυτό το παράγωγο του C_{60} φέρει μία δραστική ομάδα (π.χ. $-Si(OEt)_3$, $-SiCl_3$) σε κατάλληλη θέση.⁵²⁶

Στη δεύτερη, αντίθετα, παραγοντοποιείται η επιφάνεια της SiO_2 ούτως ώστε να φέρει ομάδες με γνωστή δραστικότητα έναντι του C_{60} (π.χ., η εισαγωγή τροποποιητών στην επιφάνεια που διαθέτουν ελεύθερες αμινομάδες ικανές να συνδεθούν με το C_{60} , ή η σιλανίωση της SiO_2 με διαιθοξυμεθυλσιλάνιο, η οποία δημιουργεί στην επιφάνειά της ομάδες $Si-H$ ικανές να αντιδράσουν ομοιοπολικά με το C_{60}).^{527,528,529,530,531,532}

Αν και οι δύο μεθοδολογίες οδηγούν στην ομοιοπολική σύνδεση του C_{60} , η πρώτη μπορεί να θεωρηθεί πλεονεκτική, δεδομένου ότι η ποσοτική παραγοντοποίηση της επιφάνειας της SiO_2 δεν είναι πάντα εύκολη, ενώ η τροποποίηση της επιφάνειάς της ώστε να μην περιέχει υδροξυλομάδες πιθανόν να μεταβάλλει τις ιδιότητες του τελικού καταλύτη. Το C_{60} αποτελεί ουσιαστικά ένα μόριο με πολλές δυνατότητες σύνδεσης (πολλαπλοί διπλοί δεσμοί) και ως εκ τούτου είναι ελάχιστες οι αντιδράσεις που δεν οδηγούν σε σχηματισμό παραπροϊόντων. Ο διαχωρισμός αυτών είναι σχετικά απλός στην υγρή φάση (π.χ. μέσω τεχνικών χρωματογραφίας) ενώ είναι αδύνατος στη δεύτερη προσέγγιση όπου το προϊόν είναι προσδεμένο στη SiO_2 . Για τους λόγους αυτούς στη σύνθεση των καταλυτών ακολουθήθηκε η πρώτη μεθοδολογία.

2.2 Σχεδιασμός της Δομής του Φουλερενικού Παραγώγου.

Το παράγωγο του C_{60} , το οποίο πρόκειται να συνδεθεί ομοιοπολικά με την επιφάνεια των φορέων, θα πρέπει καταρχήν να περιλαμβάνει, εκτός βέβαια από το C_{60} , δύο ακόμη ομάδες: Αυτήν στην οποία θα συνδέεται το C_{60} και αυτήν με την οποία αυτό το παράγωγο του C_{60} θα συνδέεται στο φορέα (ομάδες α και δ, αντίστοιχα, στο Σχήμα 2.1).

Ανάμεσα στους βασικούς στόχους της διατριβής, που είχαν τεθεί αρχικά, σημαντική απαίτηση ήταν ο εφοδιασμός του σχεδιαζόμενου προς σύνδεση με την επιφάνεια C_{60} -παραγώγου με μία ομάδα που θα είχε τη δυνατότητα να αποκόπτεται με τρόπο ποσοτικό και μη καταστρεπτικό κάτω από κατάλληλες συνθήκες, παρέχοντας **σε διάλυμα** το τμήμα του μορίου που φέρει το C_{60} .

Ο λόγος για τον οποίο ελήφθη πρόνοια για την ύπαρξης μιας τέτοιας ομάδας ήταν η ανάγκη για έλεγχο της ακεραιότητας του φουλερενικού κλωβού μετά τη χρήση του σε καταλυτικές διεργασίες ή μετά τη θερμική επεξεργασία του σύνθετου υλικού C_{60} -παραγώγου/οξειδικού φορέα. Με την αποκοπή του τμήματος που φέρει το C_{60} είναι δυνατή η μελέτη του σε διάλυμα με απλές μεθόδους ανάλυσης, όπως η φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού. Έτσι, είναι δυνατό να ελεγχθεί εάν το C_{60} μετά τη χρήση του σε διάφορες διεργασίες παραμένει με τη μορφή του C_{60} ή μετατρέπεται σε παράγωγα αυτού ή αν διασπάται.

Επιπροσθέτως, η πλήρης αποκοπή παρέχει τη δυνατότητα ποσοτικής μελέτης του C_{60} που είχε συνδεθεί με την επιφάνεια του φορέα και με την

αποκοπή παρελήφθη σε διάλυμα. Μπορεί κατ' αυτόν τον τρόπο να γίνει με υγρές μεθόδους ποσοτικός προσδιορισμός της ποσότητας C_{60} που είχε εναποτεθεί στην επιφάνεια και να προσδιοριστεί με ακρίβεια η σύσταση του μικτού υλικού ως προς το C_{60} , πριν τη χρήση του σε καταλυτικές διεργασίες. Ακόμη, μετά από χρήση του υλικού, μπορεί να γίνει προσδιορισμός της ποσότητας C_{60} που παραμένει χωρίς να έχει υποστεί μεταβολές κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

Προκειμένου, λοιπόν, να υπάρχει η δυνατότητα της ελεγχόμενης αποκοπής απαιτείται το μόριο στόχος να περιλαμβάνει ακόμη μία ομάδα (ομάδα β στο σχήμα), η οποία να μπορεί να διασπαστεί κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, απελευθερώνοντας έτσι ένα διαλυτό παράγωγο του C_{60} .

Τέλος, απαιτείται μια ακόμη ομάδα επέκτασης (spacer) για την ελάττωση στερεοχημικών παρεμποδίσεων ή/και ηλεκτρονικών αλληλεπιδράσεων οι οποίες έδωσαν, στο παρελθόν, προβλήματα κατά τη σύνθεση^{533,534}, ενώ, ταυτοχρόνως, θα διευκολύνει για τους ίδιους λόγους την αντίδραση αποκοπής στο μετέπειτα στάδιο (ομάδα γ στο σχήμα).

Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση του μορίου - στόχου, της πρόσδεσής του στην επιφάνεια της SiO_2 και της ελεγχόμενης αποκοπής του. **α:** ομάδα που συνδέει το C_{60} με το υπόλοιπο μόριο, **β:** ομάδα ικανή για αποκοπή μέσω χημικής αντίδρασης κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, **γ:** ομάδα επέκτασης (spacer), **δ:** ομάδα συνδέουσα το οργανικό μόριο στον οξειδικό φορέα.

Υπάρχουν διάφορα τμήματα διαθέσιμα για αυτές τις ομάδες. Η μεταξύ τους συμβατότητα, η συμβατότητα των αντιδράσεων στις οποίες θα συμμετέχουν κατά την πορεία σύνθεσης του τελικού C_{60} -παραγώγου, καθώς και η απλότητα χρήσης, αποτέλεσαν τους κύριους παράγοντες επιλογής.

Ομάδα α. Από πρακτικής σκοπιάς, οι περισσότερο ελκυστικές από τις διάφορες ομάδες με τις οποίες αντιδρά το C_{60} είναι η αμινομάδα ($-NH_2$), η αλδεϋδομάδα $-CHO$, και η ομάδα $-OCO-CH_2-COO-$, επειδή για την αντίδρασή τους με το C_{60} δεν απαιτούνται τόσο δραστικές συνθήκες ώστε να δημιουργηθούν προβλήματα με τα υπόλοιπα τμήματα του μορίου.⁵³⁵ Εντούτοις προβλήματα εκτεταμένης πολύ-υποκατάστασης και σχηματισμού πολύπλοκων μιγμάτων κατά την προσθήκη αμινομάδων⁵³⁶ προκρίνουν τις δύο άλλες επιλογές ως πιθανές για εφαρμογή. Λόγω της εκτεταμένης βιβλιογραφίας που υπήρχε σχετικά με την προσθήκη της ομάδας $-OCO-CH_2-COO-$ σε φουλερένια αλλά και της δυνατότητας ευέλικτης τροποποίησής της μετά την προσθήκη της στο C_{60} , η ομάδα αυτή επιλέχθηκε για τη σύνδεση με το C_{60} .

Ομάδα β. Θεωρητικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε προστατευτική ομάδα της Οργανικής Χημείας, αφού ουσιαστικά αντιστοιχεί σε ένα συνδυασμό (ομάδα – προστατευτική ομάδα) που εξ' ορισμού μπορεί να διαχωριστεί κάτω από κατάλληλες συνθήκες. Επιλέχθηκε μία από τις απλούστερες περιπτώσεις, συγκεκριμένα εκείνη της εστεροποιημένης καρβοξυλικής ομάδας, οπότε ο διαχωρισμός (ή αποπροστασία) επιτυγχάνεται πολύ εύκολα με υδρόλυση κάτω από όξινες ή αλκαλικές συνθήκες.

Ομάδα γ. Στην απλούστερη περίπτωση, ως ομάδα επέκτασης (spacer) μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία αλειφατική αλυσίδα. Για τη δημιουργία του spacer επιλέχθηκε η προσθήκη στο μόριο-στόχο της αμινοπροπυλ- ομάδας. Στην πραγματικότητα, όμως, το ρόλο του spacer στο μόριο που συντέθηκε, φέρει το συνολικό τμήμα που παρεμβάλλεται ανάμεσα στην ομάδα σύνδεσης με το C₆₀ β και την ομάδα σύνδεσης με το φορέα δ, μέρη του οποίου είναι η αμινοπροπυλ- ομάδα και η ομάδα -CH₂C(O)- (βλ. Σχήμα 2.2, ομάδα γ).

Ομάδα δ. Ουσιαστικά, υπάρχουν μόνο δύο επιλογές: Η ομάδες -SiCl₃ και -Si(OR)₃ (όπου R μεθύλιο ή αιθύλιο), δεδομένου ότι ο δεσμός -Si-O-X-CH₂-R είναι ικανοποιητικά σταθερός μόνο στη περίπτωση όπου το X είναι Si. Η ομάδα -Si(OR)₃ είναι λιγότερο δραστική από την -SiCl₃ και, συνεπώς, οι ενώσεις που τη περιέχουν είναι ευκολότερες στην επεξεργασία, γεγονός που οδήγησε στην επιλογή της -Si(OC₂H₅)₃.

Η ανωτέρω μελέτη, σε συνδυασμό με τις διαθέσιμες συνθετικές πληροφορίες, οδήγησε στην δομή του μορίου στόχου (βλ. Σχήμα 2.2) για τη σύνδεση του C₆₀ με την επιφάνεια των οξειδικών φορέων.

Σχήμα 2.2: Δομή του C₆₀-παραγώγου το οποίο σχεδιάστηκε να συνδεθεί με την επιφάνεια των οξειδικών φορέων. α) ομάδα σύνδεσης με το C₆₀, β) ομάδα διασπώμενη ελεγχόμενα, γ) ομάδα επέκτασης, δ) ομάδα σύνδεσης με το φορέα.

Η σύνθεση του C₆₀-παραγώγου σχεδιάστηκε να επιχειρηθεί με δύο προσεγγίσεις, οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.3. Και στις δύο περιπτώσεις ακολουθείται ένα κοινό παρασκευαστικό μέρος τριών βημάτων που οδηγεί στο σχηματισμό του εστέρα 110. Κατόπιν οι πορείες διαχωρίζονται ανάλογα με το στάδιο εισαγωγής του C₆₀ στον ανθρακικό βραχίονα.

Σχήμα 2.3: Προσεγγίσεις στη σύνθεση του C₆₀-σιλανίου 105. Αντιδραστήρια και συνθήκες: (i) Et₃N, AcOEt, (απόδοση 77%), RT, (ii) Na₂CO₃ (απόδοση 70%) (iii) 3-οξο-3-χλωροπροπανικός αιθυλεστέρας, Py, CH₂Cl₂, 0°C→RT (απόδοση 86%), (iv) και (ix) TFA, CH₂Cl₂, RT (απόδοση 75% και 93%, αντίστοιχα), (v) TsOH·H₂O, PhMe, reflux, (απόδοση 50%), (vi) (EtO)₃SiCH₂CH₂CH₂NH₂, DCC, HOBT, CH₂Cl₂, 0°C→RT (απόδοση 40%), (vii) και (viii)

C₆₀, DBU, I₂, PhMe, RT (απόδοση 0% και 57%, αντίστοιχα), (x) (EtO)₃SiCH₂CH₂CH₂NH, DCC, HOBT, CHCl₃/CH₃CN, 0°C→RT (απόδοση 74%), (xi) SiO₂/Al₂O₃, PhMe, reflux.

Αρχικά, με την πρώτη προσέγγιση επιχειρήθηκε η πορεία μέσω σύνθεσης του πλήρους ανθρακικού βραχίονα που θα συνδέσει το μόριο του C₆₀ με την επιφάνεια του φορέα. Αυτό γίνεται μέσω του σχηματισμού των ενδιάμεσων **115** και **116** ενώ η εισαγωγή του C₆₀ γίνεται στο τελικό στάδιο. Σκοπός αυτής της μεθοδολογίας ήταν η παράκαμψη τυχόν προβλημάτων διαλυτότητας που θα εισήγαγε η παρουσία του σχετικά δυσδιάλυτου C₆₀. Αν και η σύνθεση του **116** πραγματοποιήθηκε χωρίς ιδιαίτερα προβλήματα, βρέθηκε ότι δεν αντιδρά περαιτέρω προς το προϊόν **105**, αλλά προς άλλα προϊόντα αγνώστου δομής. Είναι πιθανόν ότι το ενδιάμεσο καρβανιόν που σχηματίζεται κατά την αντίδραση του **116** προς το **105** αντιδρά με την ομάδα -SiOR₃.⁵³⁷

Στη δεύτερη προσέγγιση πραγματοποιείται η εισαγωγή του C₆₀ στο στάδιο αμέσως μετά το σχηματισμό του εστέρα **110** και η σύνθεση του τελικού προϊόντος περνά από το σχηματισμό δύο ενδιάμεσων παραγώγων του C₆₀. Η μέθοδος αυτή αποδείχτηκε πειραματικώς εφικτή σε αντίθεση με την πρώτη, η οποία δεν οδήγησε στο επιθυμητό προϊόν.

Στην παρουσίαση των μεθόδων που ακολουθεί, αναφέρεται πρώτη η προσέγγιση που επιχειρήθηκε αρχικά χωρίς να οδηγήσει στο επιθυμητό προϊόν, και στη συνέχεια αναλύεται η επιτυχημένη πορεία σύνθεσης.

2.3 Παρασκευή Μορίου-Στόχου με Εισαγωγή του C₆₀ σε Τελικό Στάδιο

Οι πρώτες ενέργειες σχετικά με την υλοποίηση του σχεδιασμού που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, αφορούσαν στην ολοκληρωμένη σύνθεση του βραχίονα που θα αποτελούσε τη συνδετική αλυσίδα ανάμεσα στο C₆₀ και τον οξειδικό φορέα και κατόπιν στη σύνδεσή του με το C₆₀.

Το ενδεχόμενο της ενσωμάτωσης του παραγοντοποιημένου C₆₀ σε αρχικό στάδιο της πορείας σύνθεσης του C₆₀-παραγώγου εμπεριείχε το ρίσκο της χαμηλής διαλυτότητας, που όπως είναι γνωστό χαρακτηρίζει το C₆₀. Η χαμηλή διαλυτότητα ήταν πιθανό να χαρακτηρίζει και τα μετέπειτα ενδιάμεσα παράγωγα του C₆₀ ή και το τελικό προϊόν.^{533,538} Επιπλέον, με τη χρήση του C₆₀ σε αρχικό στάδιο της συνθετικής πορείας αυξανόταν το κόστος της σύνθεσης λόγω της απώλειας, στα ενδιάμεσα στάδια της πορείας, ποσότητας του σχετικά ακριβού αντιδραστήριου (C₆₀). Έτσι κρίθηκε καλύτερο να συντεθεί αρχικά ο βραχίονας που θα έφερε όλες τις ομάδες που απαιτούνταν. Σε επόμενο στάδιο θα ακολουθούσε η σύνδεση του βραχίονα με το C₆₀ ενώ η τελική φάση θα περιλάμβανε τη σύνδεση του τμήματος "βραχίονας-C₆₀" με τον οξειδικό φορέα. Το παρασκευαστικό σχήμα που ακολουθήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 2.4.

Το κοινό παρασκευαστικό στάδιο ανάμεσα στις δύο μεθόδους (βλ. Σχήμα 2.3) περιλάμβανε σε πρώτη φάση το σχηματισμό της ένωσης **107** μέσω

υποκατάστασης του βρωμίου στο κατάλληλο βρωμίδιο (**106**) από το μυρμηκικό οξύ. Ήπια αλκαλική υδρόλυση (NaHCO_3) της ένωσης **107** οδήγησε στην εκλεκτική διάσπαση μόνο του φορμυλόξυ-εστερικού δεσμού του μορίου παρέχοντας την αλκοόλη **108**.⁵²² Η παρασκευή του εστέρα **110** πραγματοποιήθηκε μέσω μιας τυπικής αντίδρασης εστεροποίησης ανάμεσα στην αλκοόλη **108** και το χλωρίδιο **109** σε θερμοκρασία δωματίου παρουσία πυριδίνης ως βάσης.⁵⁴⁶ Οι αποδόσεις των τριών σταδίων ήταν 77%, 70% και 86% αντίστοιχα (συνολική απόδοση 46%).

Σχήμα 2.4: Αρχική προσπάθεια σύνθεσης του C_{60} -σιλανίου **105**.

Μετά το στάδιο της παρασκευής της ένωσης **110** επιχειρήθηκε, όπως προαναφέραμε, η σύνθεση του τμήματος που απαιτείτο για τη σύνδεση με το C_{60} . Σε πρώτη φάση πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση της *t*-Bu ομάδας κάτω από όξινες συνθήκες προς σχηματισμό του οξέος **115** (αποπροστασία του οξέος **115**). Αυτό έγινε με δύο τρόπους: χρησιμοποιώντας είτε *π*-τολουολοσουλφονικό οξύ ως καταλύτη είτε τριφθοροξικό οξύ. Οι αποδόσεις στις δύο περιπτώσεις ήταν 50 και 75% αντίστοιχα.

Η σύνθεση του πλήρους βραχίονα έγινε με την προσθήκη του αμινοσιλανίου **114** στο οξύ **115** κάτω από τυπικές συνθήκες⁵⁴⁶ σχηματισμού αμιδικού δεσμού: η παρουσία 1-υδροξυ-βενζοτριζολίου και δικυκλοεξυλκαρβοδιιμιδίου ενεργοποιεί την καρβοξυλομάδα του οξέος **115** και το ενεργοποιημένο ενδιάμεσο αντιδρά κατόπιν με την αμινομάδα του αμινοσιλανίου **114** σχηματίζοντας τον αμιδικό δεσμό (Σχήμα 2.5). Η αντίδραση ολοκληρώνεται με το σχηματισμό του πλήρους ανθρακικού βραχίονα (ένωση **116**) έχοντας απόδοση 40%.

Σχήμα 2.5: Μηχανισμός της αντίδρασης σχηματισμού του C_{60} -σιλανίου 105.

Στο επόμενο στάδιο της αντίδρασης επιχειρήθηκε η σύνδεση της ένωσης 116 με το C_{60} . Κατά την παραγοντοποίηση τύπου Bingel-Hirsch λαμβάνει χώρα *in situ* σχηματισμός ενός α -αλογονοεστέρα παρουσία βάσης, ο οποίος στη συνέχεια προσβάλλει τους [6,6]-διπλούς δεσμούς του C_{60} παρέχοντας το προϊόν προσθήκης. Στην προκειμένη περίπτωση επιχειρήθηκε ο σχηματισμός του α -ιωδοεστέρα παρουσία βάσης DBU. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε διαλύτη τολουόλιο σε θερμοκρασία δωματίου. Εντούτοις, οι συνθήκες που εφαρμόζονται για την αντίδραση Bingel-Hirsch δεν οδήγησαν στο επιθυμητό αποτέλεσμα (ένωση 105). Το σχηματιζόμενο σιλάνιο 116 δεν κατέστη δυνατό να συνδεθεί με το C_{60} . Αντίθετα παράγεται ένα μίγμα προϊόντων του οποίου η σύσταση δεν κατέστη δυνατόν να προσδιοριστεί. Πιθανώς, η αδυναμία σύνθεσης της ένωσης 105 μέσω αυτής της πορείας αντιδράσεων να οφείλεται στην αντίδραση της τριαιθοξυσιλυλ- ομάδας με το ενδιάμεσο καρβανιόν που σχηματίζεται κατά την αντίδραση του 116 προς το 105 κάτω από τις συνθήκες αντίδρασης που εφαρμόστηκαν.⁵³⁷

2.4 Παρασκευή Μορίου-Στόχου με Εισαγωγή του C_{60} σε Αρχικό Στάδιο

Η αδυναμία σύνθεσης του επιθυμητού προϊόντος με εισαγωγή του C_{60} στο τελικό στάδιο της σύνθεσης που περιγράφηκε πιο πάνω, οδήγησε στην εναλλακτική πορεία σύνθεσης που περιγράφεται στο Σχήμα 2.6. Έτσι, ως εναλλακτική πορεία ακολουθήθηκε η σύνθεση μέσω των ενδιάμεσων 111 και 113 τα οποία έχουν ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία^{533,534} και μάλιστα έχει επιβεβαιωθεί η ικανότητά της ένωσης 113 να δίνει αντιδράσεις δημιουργίας αμιδικού δεσμού με αμίνες.^{533,534} Η πορεία σύνθεσης και οι συνθήκες των αντιδράσεων που οδήγησαν στο τροποποιημένο παράγωγο 105, το οποίο κατόπιν συνδέθηκε με την επιφάνεια του φορέα, φαίνονται στο Σχήμα 2.6. Κάτω από τις συνθήκες αυτές κατέστη δυνατή η σύνθεση του 105 με ολική απόδοση (από το ενδιάμεσο 110) ίση με 39%.

Σχήμα 2.6: Πορεία σύνθεσης του C₆₀-σιλανίου 105.

Το πρώτο στάδιο της πορείας περιλάμβανε την παραγοντοποίηση του C₆₀ μέσω της αντίδρασης τύπου Bingel–Hirsch. Παρουσία DBU ως βάσης και ιωδίου παράγεται αρχικά ο α-ιωδοεστέρας του 110, ο οποίος κατόπιν προσβάλλει το C₆₀ σε θέσεις [6,6]-διπλών δεσμών του C₆₀ σχηματίζοντας το σταθερό κυκλοπροπανικό παράγωγο του C₆₀ 111 (C₆₀-εστέρας). Ο μηχανισμός σχηματισμού του C₆₀-εστέρα φαίνεται στο Σχήμα 2.7.

Σχήμα 2.7: Μηχανισμός σχηματισμού του C₆₀-εστέρα 111.

Η παραγοντοποίηση αυτού του τύπου δεν περιορίζεται μόνο στο σχηματισμό του μονοϋποκατεστημένου παραγώγου. Αντιθέτως, λόγω της παρουσίας πολλών θέσεων [6,6]-διπλών δεσμών στο μόριο του C₆₀ η προσβολή από το ενδιάμεσο καρβανιόν μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα πολλαπλής υποκατάστασης. Στο παρασκευαστικό στάδιο, κατά τη διαδικασία καθαρισμού του C₆₀-εστέρα με χρωματογραφία στήλης εμφανίστηκε ένας αριθμός ζωνών διαχωρισμού ανιχνεύσιμων στο ορατό οι οποίες αντιστοιχούν στο C₆₀ και σε παράγωγά του. Πέρα από αυτές που οφείλονται στο μονοϋποκατεστημένο C₆₀-εστέρα 111 και το C₆₀ που δεν αντέδρασε, απομονώθηκε μια ακόμη ζώνη, η οποία οφείλεται σε προϊόν ανώτερης υποκατάστασης σύμφωνα με το R_f και τα φασματοσκοπικά δεδομένα. Ετσι, στο Σχήμα 2.8 φαίνονται τα φάσματα υπεριώδους-ορατού του C₆₀-εστέρα 111 και του παραπροϊόντος που απομονώθηκε κατά το χρωματογραφικό διαχωρισμό. Το φάσμα του παραπροϊόντος εμφανίζει στοιχεία ο συνδυασμός των οποίων χαρακτηρίζει τις

περιπτώσεις των δις-υποκατεστημένων προϊόντων προσθήκης στο C_{60} : α) η κορυφή σε $\lambda_{\max}=420\text{nm}$ που χαρακτηρίζει μονο- και δις- υποκατεστημένα μεθανοφουλερενικά παράγωγα διατηρείται,⁵³⁴ β) σε σχέση με το φάσμα του C_{60} -εστέρα παρουσιάζονται οι εξής διαφορές: η ευρεία κορυφή στην περιοχή 500–650nm εμφανίζεται υψοχρωμικά αλλά και υπερχρωμικά μετατοπισμένη σε μήκη κύματος 440–550nm· η κορυφή του C_{60} -εστέρα σε $\lambda_{\max}\approx 680\text{--}700\text{nm}$ απουσιάζει στο φάσμα του παραπροϊόντος, όπως χαρακτηριστικά συμβαίνει στην περίπτωση των δις-υποκατεστημένων παραγώγων και σε αντίθεση με τα μονοϋποκατεστημένα.⁵³⁴ Τέλος, πρέπει να αποκλειστεί η περίπτωση C_{60} -παραγώγων που φέρουν πάνω από δύο υποκαταστάτες καθώς η δομή του φάσματος αλλάζει σημαντικά (η σχετική ανάλυση των χαρακτηριστικών πολύ-υποκατάστασης περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο, όπου δίνονται ακόμη με λεπτομέρειες τα χαρακτηριστικά των φασμάτων των μονοϋποκατεστημένων μεθανοφουλερενίων). Από τη μελέτη των φασμάτων απορρόφησης που παρατίθενται στο Σχήμα 2.8 προκύπτει ότι το παραπροϊόν διαθέτει τα γνωρίσματα που χαρακτηρίζουν τα δις-υποκατεστημένα μεθανοφουλερένια.

Σχήμα 2.8: Φάσματα υπεριώδους-ορατού του C_{60} -εστέρα **111** (—) και του παραπροϊόντος C_{60} -δις-εστέρα **112** (- - -) που προέκυψε κατά τη σύνθεση του C_{60} -εστέρα.

Το φάσμα ^1H NMR του παραπροϊόντος δείχνει ομοιότητα ως προς τη θέση και τη μορφή των κορυφών σε σχέση με το φάσμα του C_{60} -εστέρα **111**. Στην περίπτωση πολλαπλής προσθήκης, καθώς η υποκατάσταση γίνεται σε όλες τις περιπτώσεις από το ίδιο μόριο –τον εστέρα **110**– η χημική μετατόπιση δεν αναμένεται να διαφέρει από την περίπτωση του C_{60} -εστέρα **111**. Εντούτοις υπάρχει μια σημαντική διαφορά, η οποία εντοπίζεται στο γεγονός της εμφάνισης επάλληλων κορυφών στο φάσμα ταυτόσημων με τις κορυφές που

αναμένονταν με βάση το φάσμα του μονοϋποκατεστημένου παραγώγου 111. Ενδεικτικά στο Σχήμα 2.9 δίνεται η περιοχή 1.65–1.25ppm στην οποία φαίνονται οι κορυφές που οφείλονται στα πρωτόνια $(CH_3)_3C-$ ($\delta=1.52ppm$, s, 9H) και $CH_3CH_2(O)CO-$ ($\delta=1.44ppm$, t, 3H). Η παρουσία επάλληλων κορυφών ελαφρώς μετατοπισμένων οφείλεται στην ύπαρξη ασύμμετρων κέντρων άνθρακα. Τα ασύμμετρα κέντρα εντοπίζονται στα σημεία σύνδεσης των βραχιόνων με το C_{60} και μόνο στην περίπτωση που η δεύτερη υποκατάσταση δεν έχει γίνει συμμετρικά στο μόριο του C_{60} .

Σχήμα 2.9: Φάσμα 1H NMR παραπροϊόντος της σύνθεσης του C_{60} -εστέρα 111 (περιοχή 1.65–1.25ppm).

Αν και από τα διαθέσιμα στοιχεία δεν μπορεί να γίνει προσδιορισμός της συγκεκριμένης θέσης του [6,6]-διπλού δεσμού όπου έχει γίνει η δεύτερη υποκατάσταση εντούτοις από το φάσμα 1H NMR προκύπτει ότι αυτό δεν μπορεί να είναι το *trans*-1 ισομερές (122) καθώς σε μια τέτοια περίπτωση το μόριο θα ήταν συμμετρικό και το άτομο άνθρακα που εξετάζεται θα έπαυε να αποτελεί ασύμμετρο κέντρο. Η μορφή του φάσματος αποτελεί και μια έμμεση επιβεβαίωση ότι το παραπροϊόν είναι ένας δις-υποκατεστημένος C_{60} -εστέρας.

Σχήμα 2.10: Πιθανές θέσεις υποκατάστασης σε μεθανοφουλερένια (αριστερά στο σχήμα). Παράδειγμα συμμετρικής υποκατάστασης (δεξιά στο σχήμα).

Το επόμενο στάδιο της πορείας σχηματισμού του μορίου-στόχος **105** ήταν η αποπροστασία της καρβοξυλομάδας από την *t*-Bu ομάδα. Όπως αποδείχθηκε η αποπροστασία αυτή είναι δύσκολη και προσεκτική ρύθμιση των συνθηκών είναι απαραίτητη αλλιώς η απόδοση μειώνεται σημαντικά ενώ ο διαχωρισμός των παραγομένων μιγμάτων είναι εξαιρετικά δύσκολος. Αρχικά η μέθοδος που επιχειρήθηκε, όπως και στην περίπτωση της αποπροστασίας του εστέρα **110**, περιλάμβανε τη χρήση *π*-τολουόλιο-σουλφονικού οξέος ως καταλύτη. Η χαμηλή απόδοση και ο χρονοβόρος και μέτριος διαχωρισμός των προϊόντων οδήγησε στην εφαρμογή της χρήσης TFA ως μέσο αποπροστασίας. Για τη ρύθμιση των πειραματικών παραμέτρων στο στάδιο της αποπροστασίας του C₆₀-εστέρα με THF απαιτήθηκαν πολλά πειράματα και αρκετός χρόνος καθώς το προϊόν της αντίδρασης ήταν χαμηλής διαλυτότητας ενώ μικρές μεταβολές των παραμέτρων χαρακτηρίζονταν από σημαντικές αλλαγές στη σύσταση του μίγματος των προϊόντων. Κρίθηκε απαραίτητο η αντίδραση να πραγματοποιηθεί απουσία φωτός. Κατά την επεξεργασία του προϊόντος, μετά από έλεγχο της διαλυτότητας του προϊόντος με σειρά διαλυτών, διαπιστώθηκε ότι το επιθυμητό προϊόν ήταν διαλυτό σε THF. Η δυνατότητα διαλυτοποίησης του προϊόντος στο THF αποτέλεσε το μέσο για το διαχωρισμό του C₆₀-οξέος.

Το τελικό στάδιο της σύνθεσης ήταν ο σχηματισμός του αμιδικού δεσμού ανάμεσα στο C₆₀-οξύ **113** και το 3-αμινοπροπυλ-τριαιθοξυσιλάνιο **114** (Σχήμα 2.6). Τυπικές συνθήκες σχηματισμού αμιδικού δεσμού ακολουθήθηκαν όπως και στην περίπτωση του σχηματισμού της ένωσης **116**: 1-υδροξυ-βενζοτριάζολιο και δικυκλοεξυλκαρβοδιιμίδιο χρησιμοποιήθηκαν ως ενεργοποιητές της καρβοξυλομάδας του C₆₀-οξέος και ακολουθήσε σύζευξη με την αμινομάδα του αμινοσιλανίου **114**. Η επιβεβαίωση της δομής του C₆₀-σιλανίου έγινε με τη χρήση φασματοσκοπίας ¹H-NMR. Στο Σχήμα 2.11 φαίνεται η αντιστοίχιση των κορυφών της ένωσης **105** που παρασκευάστηκε με τα πρωτόνια στα οποία οφείλεται η εμφάνισή τους. Η πολλαπλότητα των κορυφών είναι η προβλεπόμενη με βάση τους κανόνες της φασματοσκοπίας NMR και οι αντίστοιχες ολοκληρώσεις είναι σύμφωνες με τον αριθμό των πρωτονίων στα οποία αντιστοιχούν. Η κορυφή σε δ=5.300ppm οφείλεται στην παρουσία του διαλύτη στον οποίο έγινε η παρασκευή της ένωσης **105** (CH₂Cl₂), ενώ η κορυφή σε δ=1.553ppm αντιστοιχεί στην -αναπόφευκτη- ύπαρξη υγρασίας στο δείγμα. Η χρήση του διισοπροπυλκαρβοδιιμιδίου (DIC) αντί για δικυκλοεξυλκαρβοδιιμίδιο οδήγησε σε χαμηλότερες αποδόσεις (22%) και δεν ακολουθήθηκε περαιτέρω. Η απόδοση της αντίδρασης σύζευξης ήταν 74% και της συνολικής πορείας σύνθεσης από την εισαγωγή του εστέρα **110** στο C₆₀ με τη μέθοδο Bingel-Hirsch μέχρι το σχηματισμό του C₆₀-σιλανίου **105**, 39%. Το προϊόν χρησιμοποιούνταν σε σύντομο χρονικό διάστημα μετά την παρασκευή του σε αντίδραση σύνδεσης με τους οξειδικούς φορείς προκειμένου να αποφεύγεται υδρόλυση της σχετικά ευαίσθητης τριαιθοξυσιλ- ομάδας κατά την παραμονή, κάτι που θα καθιστούσε αδύνατη τη σύνδεση με τις επιφανειακές υδροξυλομάδες των φορέων. Η υδρόλυση επιταχύνεται παρουσία καταλυτικών ποσοτήτων οξέος.

Σχήμα 2.11: ¹H NMR φάσμα της ένωσης 105.

2.5 Φασματοσκοπικά Χαρακτηριστικά των Προϊόντων

Η αντίδραση κυκλοπροπανίωσης του C_{60} με τη χρήση της μεθόδου Bingel χρησιμοποιώντας την ομάδα $-O(O)C-CH_2-C(O)O-$ είναι γνωστό ότι δεν περιορίζεται στην απλή προσθήκη μιας μόνο ομάδας.⁵³⁵ Αντίθετα παράγεται μίγμα προϊόντων διαφόρων βαθμών υποκατάστασης του C_{60} . Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος γίνεται με απλή χρωματογραφία στήλης.

Η χρήση της φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού αποτελεί σημαντικό εργαλείο για τη μελέτη και το χαρακτηρισμό των τροποποιημένων παραγώγων του C_{60} και τη διάκριση ανάμεσα στα διάφορα προϊόντα απλής ή πολλαπλής υποκατάστασης. Τα επιμέρους χαρακτηριστικά των φασμάτων απορρόφησης των διαφόρων παραγώγων του C_{60} δίνουν τη δυνατότητα αποτελεσματικής διάκρισης του τύπου και του βαθμού υποκατάστασης του C_{60} .

Σε αυτήν την παράγραφο αναλύονται τα χαρακτηριστικά των φασμάτων απορρόφησης κυκλοπροπανικών παραγώγων διαφόρων βαθμών υποκατάστασης. Ακόμη γίνεται περιγραφή του φάσματος του C_{60} και των ενδιάμεσων παραγώγων του C_{60} με διάφορους υποκαταστάτες που παρασκευάστηκαν κατά τη σύνθεση του **105**.

Στη συνέχεια γίνεται συγκριτική μελέτη των φασμάτων απορρόφησης των προϊόντων των διάφορων σταδίων της συνθετικής πορείας. Ακόμη γίνεται σύγκριση και με το φάσμα του μη τροποποιημένου C_{60} . Έτσι, στο Σχήμα 2.12 παρατίθενται τα UV-Vis φάσματα του C_{60} και των C_{60} -εστέρα **111**, C_{60} -οξέος **113**, C_{60} -σιλανίου **105** και C_{60} -εξυλαμίνης **118** που παρασκευάστηκαν.

Στο φάσμα του C_{60} διακρίνονται τα τυπικά χαρακτηριστικά που είναι γνωστά με βάση τη βιβλιογραφία.^{548,549} Το C_{60} στην περιοχή 220–400 εμφανίζει τρεις χαρακτηριστικές κορυφές σε $\lambda_{\max}=229$, 258 και 329nm. Στην περιοχή 400–700nm παρουσιάζει μία χαρακτηριστική οξεία κορυφή σε $\lambda_{\max}=408$ nm και μία ζώνη απορρόφησης στην περιοχή 500–650nm στην οποία διακρίνονται μέγιστα σε $\lambda_{\max}=540$, 600 και 680nm.

Τα φάσματα των μονοϋποκατεστημένων παραγώγων είναι γνωστό ότι προσομοιάζουν προς το εποξείδιο $C_{60}O$ ⁵³⁹ και έχουν μεταξύ τους ταυτόσημες απορροφήσεις σε όλες τις περιπτώσεις. Συγκεκριμένα, στην περιοχή του υπεριώδους διακρίνονται οι τρεις κορυφές που οφείλονται στο C_{60} σε $\lambda_{\max}=226$, 256 και 325nm, εμφανίζοντας μικρή υποχρωμική μετατόπιση σε σχέση με το C_{60} . Παρατηρείται, ακόμη, μετατόπιση της οξείας κορυφής του φάσματος του C_{60} από τα 408nm σε μήκος κύματος 428nm. Η μετατόπιση αυτή είναι χαρακτηριστική των [6,6]-γεφυρωμένων μονοϋποκατεστημένων παραγώγων.⁵⁴⁰ Ακόμη, εμφανίζεται μια χαρακτηριστική ευρεία απορρόφηση με μέγιστο περίπου στα 490nm και χάνεται η λεπτή υφή του φάσματος του C_{60} μεταξύ 500–650nm.⁵⁴¹ Τέλος, στο όριο της απορρόφησης (end absorption), σε $\lambda_{\max}=690$ nm, διακρίνεται επίσης μια μικρή πλην σαφώς διαφοροποιημένη από το C_{60} και τις

περιπτώσεις πολλαπλής υποκατάστασης κορυφή, η οποία είναι χαρακτηριστική των μονοϋποκατεστημένων παραγώγων.^{541,542,543,544,545}

Σχήμα 2.12: Φάσματα απορρόφησης του C_{60} (—), C_{60} -εστέρα 111 (----), C_{60} -οξέος 113 (·····), C_{60} -σιλάνιου 105 (-·-·-) και C_{60} -εξυλαμίνης 118 (·····). Στο ένθετο φάσμα δίνεται η περιοχή 380–720nm σε μεγέθυνση.

Τα χαρακτηριστικά των φασμάτων απορρόφησης τεσσάρων μονοϋποκατεστημένων παραγώγων που συντέθηκαν είναι σε συμφωνία με αυτά που περιγράφηκαν πιο πάνω σχετικά με τα μονο-υποκατεστημένα C_{60} -παραγωγά. Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται αφορούν κυρίως τη βελτίωση του διαχωρισμού των δύο κορυφών ανάμεσα σε $\lambda=256$ και 325nm . Μόνο στην περίπτωση του C_{60} -οξέος διακρίνεται ένα επιπλέον χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί το φάσμα σε σχέση με τα υπόλοιπα και αυτό είναι οι υπερχρωμικές μετατοπίσεις στη ζώνη των ασθενών απορροφήσεων του ορατού τμήματος του φάσματος.

Από τη μελέτη των φασμάτων απορρόφησης που παρατίθενται στο Σχήμα 2.12 πρέπει να αποκλειστεί η περίπτωση πολύ-υποκατεστημένων C_{60} -παραγώγων. Για την τεκμηρίωση του αποκλεισμού της περίπτωσης πολλαπλής υποκατάστασης χρειάζεται μια σύντομη περιγραφή των βασικών χαρακτηριστικών των φασμάτων πολύ-υποκατεστημένων μεθανοφουλερενικών παραγώγων. Η υποκατάσταση με τη μέθοδο Bingel οδηγεί μέχρι και σε έξα-υποκατεστημένα παραγωγά. Ξεκινώντας την περιγραφή από την περίπτωση προσθήκης δύο υποκαταστατών στο C_{60} είναι γνωστό ότι στο φάσμα του μορίου δεν διακρίνονται μεγάλες αλλαγές. Τα γενικά γνωρίσματα είναι παρόμοια με αυτά των μονοϋποκατεστημένων παραγώγων. Η διαφορά που αξιοποιείται στη διάκριση των φασμάτων των μόνο- από τα

δισ-υποκατεστημένα παράγωγα είναι το γεγονός ότι η χαρακτηριστική κορυφή στα 690nm εξαφανίζεται. Ακόμη, η ευρεία κορυφή στην περιοχή 500–650nm υφίσταται τόσο υψοχρωμική (περίπου στα 450nm) όσο και υπερχρωμική μετατόπιση.⁵³⁴

Προσθήκη τριών ή και περισσότερων υποκαταστατών οδηγεί σε εξαφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής σε $\lambda_{\max}=430$ ενώ όσο αυξάνεται ο αριθμός των υποκαταστατών τόσο μειώνεται το όριο της απορρόφησης στο ορατό, με τα εξάκис υποκατεστημένα παράγωγα μόλις να απορροφούν σε $\lambda_{\max}$ μέχρι 430nm. Το γεγονός που είναι υπεύθυνο για τη μεγάλη υψοχρωμική μετατόπιση του μέγιστου μήκους κύματος απορρόφησης (end absorption) είναι η αύξηση του πλήθους των υποκαταστατών, η οποία προκαλεί μείωση της έκτασης της συζυγίας του π -χρωμοφόρου του φουλερενικού κλωβού. Η μορφή του φάσματος απορρόφησης εξαρτάται σημαντικά από τη σχετική θέση των υποκαταστατών, δηλαδή τα ισομερή που σχηματίζονται.^{534,546}

Συνοψίζοντας, προκύπτει λοιπόν, ότι διαγνωστική αξία για την παρουσία [6,6]-γεφυρωμένων μονοϋποκατεστημένων παραγώγων αποκτά η ταυτόχρονη ύπαρξη των κορυφών σε $\lambda_{\max}=428$ και 690nm. Απουσία της πρώτης δηλώνει υποκατάσταση με περισσότερους από δύο υποκαταστάτες ή μη-υποκατάσταση. Απουσία της δεύτερης ενώ υφίσταται η πρώτη κορυφή, δηλώνει δισ-υποκατεστημένο προϊόν.

Από τα φάσματα που περιγράφηκαν πιο πάνω γίνεται φανερό ότι τόσο στην περίπτωση των ενδιάμεσων όσο και του τελικού προϊόντος η δομή είναι αυτή των [6,6]-γεφυρωμένων μονοϋποκατεστημένων παραγώγων. Παρατηρείται ακόμη, ότι η σχετική αναλογία των κορυφών των C_{60} -παραγώγων στην περιοχή του υπεριώδους παραμένει σταθερή ανάμεσα στα διάφορα παράγωγα. Το χαρακτηριστικό αυτό έχει σημασία για την περίπτωση των φωτομετρήσεων των προϊόντων αποκοπής που θα εκτεθεί σε επόμενη παράγραφο.

3 Παρασκευές Φωτοκαταλυτών με τη Μέθοδο Grafting.

Ο σχεδιασμός του C₆₀-παραγώγου έγινε με γνώμονα τη σταθερή ομοιοπολική σύνδεσή του με την επιφάνεια των οξειδικών φορέων. Η μέθοδος σύνδεσης (grafting) που πραγματοποιήθηκε ανάμεσα στο C₆₀-σιλάνιο **105** και τα οξείδια SiO₂ και Al₂O₃ οδήγησε στην αποτελεσματική σύνδεση του C₆₀ με την επιφάνεια των φορέων, όπως είχε αρχικά σχεδιαστεί. Η σύνδεση έγινε κάτω από συνθήκες βρασμού υπό επαναρροή (reflux) σε διαλύτη τολουόλιο. Κατόπιν το υλικό πλύθηκε με διάφορα συστήματα διαλυτών (κατά σειρά έκπλυσης: τολουόλιο, THF, THF/MeOH 1:1, CH₂Cl₂/MeOH 2:1 και Et₂O), ώστε να διασφαλισθεί η απομάκρυνση οργανικού τμήματος που δεν συνδέθηκε με το στερεό υπόστρωμα.

Για την επιβεβαίωση της ομοιοπολικής σύνδεσης του C₆₀-σιλανίου **105** με τη SiO₂ σχεδιάστηκε ένα πείραμα ελέγχου με ενώσεις μοντέλα, οι οποίες φέρουν όλα τα δομικά χαρακτηριστικά της ένωσης **105** πλην της ομάδας πρόσδεσης με το φορέα [-Si(OEt)₃]. Με τον τρόπο αυτό επιχειρήθηκε να διαπιστωθεί εάν η σύνδεση με την επιφάνεια πραγματοποιείται αποκλειστικά μέσω χημικού δεσμού ανάμεσα στην τριαιθοξυσιλυλ- ομάδα και την επιφάνεια, εάν υπάρχει επιπλέον κάποιο άλλο σημείο της ένωσης **105** με αυτή τη δυνατότητα ή εάν η σύνδεση του C₆₀-σιλανίου στην επιφάνεια του φορέα οφείλεται ακόμη και σε φυσική προσρόφηση. Ως ενώσεις μοντέλα χρησιμοποιήθηκαν ο C₆₀-εστέρας **111** και η C₆₀-εξυλαμίνη **118** που συντέθηκε ειδικά για το πείραμα ελέγχου του τρόπου σύνδεσης από το C₆₀-οξύ **113** (Σχήμα 3.1).

Οι παρασκευές που σχεδιάστηκαν περιλάμβαναν τη σύνθεση καταλυτών διαφόρων φορτίσεων, χρησιμοποιώντας δύο κλασικούς οξειδικούς φορείς που χρησιμοποιούνται στην κατάλυση, σίλικά και την αλούμινα.

Συνολικά με τη μέθοδο grafting παρασκευάστηκαν δύο σειρές καταλυτών: 6 καταλύτες σε φορέα SiO_2 και 3 καταλύτες σε φορέα Al_2O_3 , οι ονομαστικές φορτίσεις των οποίων φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Δείγματα στηριγμένου C_{60} σε οξειδικούς φορείς που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting για τη διερεύνηση φωτοκαταλυτικής δράσης.

α.α.	Δείγμα	Ονομαστική φόρτιση σε C_{60} -σιλάνιο (% κ.β.)
1	1Gr- SiO_2	0.25
2	2Gr- SiO_2	0.50
3	3Gr- SiO_2	1.00
4	4Gr- SiO_2	2.00
5	5Gr- SiO_2	4.00
6	6Gr- SiO_2	0.50
7	1Gr- Al_2O_3	0.25
8	2Gr- Al_2O_3	0.50
9	3Gr- Al_2O_3	2.00

Κάτω από τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν για την ομοιοπολική σύνδεση του μορίου φορέα του C_{60} (C_{60} -σιλάνιου **105**) με την επιφάνεια των οξειδικών φορέων, μέρος της ποσότητας του C_{60} -σιλάνιου παραμένει στο διάλυμα χωρίς να αντιδράσει με την επιφάνεια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ονομαστική φόρτιση του υλικού που παρασκευάζεται να διαφέρει από την πραγματική. Ήταν συνεπώς αναγκαίο πριν τη συνέχιση του παρασκευαστικού τμήματος της διατριβής να γίνει προσδιορισμός της πραγματικής φόρτισης των δειγμάτων σε C_{60} -σιλάνιο και κατ' επέκταση σε C_{60} . Οι πληροφορίες σχετικά με τη φόρτιση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting είναι απαραίτητες, καθώς σε αυτές βασίζονται οι υπολογισμοί της φόρτισης των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού σε επόμενο στάδιο.

3.1 Προσδιορισμός της Φόρτισης των Φωτοκαταλυτών που Παρασκευάστηκαν με τη Μέθοδο Grafting

Καθώς η φόρτιση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν δεν είναι δυνατό να θεωρηθεί ταυτόσημη με την ονομαστική της τιμή, αναζητήθηκαν τρόποι για τον προσδιορισμό της ποσότητας του C_{60} που ήταν ομοιοπολικά συνδεδεμένο με τους φορείς. Οι τρόποι ήταν επιθυμητό να έχουν όσο το δυνατό άμεσο και αξιόπιστο αποτέλεσμα και να χαρακτηρίζονται από απλότητα στο αναλυτικό μέρος.

Ως απλούστερος τρόπος προβάλλει η ζύγιση της ποσότητας C₆₀-σιλανίου που δεν αντέδρασε. Κατά το παρασκευαστικό στάδιο του τελικού καταλύτη με τη μέθοδο grafting, μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης τα διηθήματα που προκύπτουν από τις πλύσεις συλλέγονται και ξηραίνονται, ώστε να ληφθεί η ποσότητα του C₆₀-σιλανίου που δεν αντέδρασε. Ζύγιση αυτής της ποσότητας δίνει μια πρώτη εκτίμηση της ποσότητας που δε συνδέθηκε στο φορέα και της τελικής φόρτισης. Εντούτοις, ο τρόπος αυτός παρουσιάζει το μειονέκτημα στο γεγονός ότι οι ποσοτικοί προσδιορισμοί που επιτυγχάνονται μέσω των ζυγίσεων δεν χαρακτηρίζονται από την αναλυτική ακρίβεια και το όριο ανίχνευσης άλλων απλών μεθόδων ποσοτικού προσδιορισμού (π.χ. UV-Vis). Ακόμη, στο στάδιο της επεξεργασίας του στερεού υπολείμματος (διήθηση, ξήρανση) ενδέχεται να υπάρχει αυξητική εκτίμηση του βάρους λόγω της παρουσίας διαλυτών ή και λεπτών σωματιδίων του φορέα που μπορεί να διέλθουν από τον υάλινο πορώδη ηθμό. Γι' αυτό ο τρόπος αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο ως πρώτη εκτίμηση της ποσότητας C₆₀-σιλανίου που δεν αντέδρασε.

Οι φωτομετρικές μέθοδοι παρέχουν μια άμεση και ικανοποιητικά ακριβή μέθοδο προσδιορισμού της ποσότητας του υπολείμματος της αντίδρασης. Χρησιμοποιήθηκαν δύο προσεγγίσεις για τον προσδιορισμό της ποσότητας του C₆₀ που συνδέθηκε με το φορέα: η πρώτη συνίσταται στον προσδιορισμό της ποσότητας που τελικώς δεν αντέδρασε και συλλέχθηκε μετά την αντίδραση και η δεύτερη από τον προσδιορισμό της ποσότητας του C₆₀ που συνδέθηκε στο φορέα μετά από μια διαδικασία αποκοπής του οργανικού τμήματος που φέρει το C₆₀.

3.1.1 Φωτομετρικός προσδιορισμός της ποσότητας C₆₀-σιλανίου που δεν αντέδρασε.

Όπως αναφέρθηκε, κατά την παρασκευή των καταλυτών με τη μέθοδο grafting, μετά το στάδιο της αντίδρασης σύνδεσης του C₆₀-σιλανίου 105 με το φορέα ακολουθεί διήθηση του μίγματος της αντίδρασης. Στη συνέχεια γίνονται πλύσεις με μία σειρά οργανικών διαλυτών προκειμένου να απομακρυνθεί από τον καταλύτη η ποσότητα του C₆₀-παραγώγου που δεν αντέδρασε και βρίσκεται προσροφημένο στην επιφάνεια του φορέα. Τα διηθήματα που προκύπτουν από αυτή τη διεργασία περιέχουν την ποσότητα C₆₀-παραγώγου που δεν αντέδρασε.

Η πραγματική φόρτιση των καταλυτών μπορεί να υπολογιστεί εάν είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ποσότητας του C₆₀-σιλανίου που δεν αντέδρασε. Για το λόγο αυτό τα διηθήματα συλλέγονταν και οι διαλύτες απομακρύνονταν με εξάτμιση υπό κενό. Ακολουθούσε διάλυση του στερεού υπολείμματος στον κατάλληλο διαλύτη (CH₂Cl₂) και γινόταν φωτομετρικός προσδιορισμός της ποσότητας που δε συνδέθηκε στο φορέα. Η φόρτιση του καταλύτη σε C₆₀-σιλάνιο υπολογίζεται κατόπιν με απλή αφαίρεση της ποσότητας που δεν αντέδρασε από την ποσότητα που είχε αρχικά εισαχθεί στο μίγμα της αντίδρασης και επί τοις εκατό αναγωγή της ποσότητας C₆₀-παραγώγου που περιέχεται στη δεδομένη μάζα του καταλύτη.

Στο Σχήμα 3.2 φαίνεται το φάσμα απορρόφησης του C₆₀-σιλανίου. Οι κορυφές σε $\lambda_{\max}=256$ nm και $\lambda_{\max}=325$ nm μπορούν να αξιοποιηθούν ως προς το φωτομετρικό προσδιορισμό του C₆₀-σιλανίου, καθώς σε αυτά τα μήκη κύματος αφενός δεν υπάρχουν παρεμποδιστικές απορροφήσεις από το CH₂Cl₂ αφετέρου είναι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των μεθανοφουλερενίων και δεν υφίστανται μεταβολές λόγω του διαφορετικού υποκαταστάτη κάθε C₆₀-παραγώγου που συντέθηκε και μελετήθηκε.

Σχήμα 3.2: Φάσμα απορρόφησης του C₆₀-σιλανίου 105.

Καθώς οι παρασκευές των καταλυτών έγιναν σε διαφορετικές χρονικές περιόδους, κρίθηκε σκόπιμο πριν από κάθε παρτίδα καταλυτών που παρασκευαζόταν να γίνεται εκ νέου χάραξη της πρότυπης καμπύλης ως προς το C₆₀-σιλάνιο. Κατά συνέπεια, οι φωτομετρικοί προσδιορισμοί των ποσοτήτων C₆₀-σιλανίου που δεν αντέδρασε κατά την αντίδραση σύνδεσης με την επιφάνεια του φορέα, δεν έχουν γίνει όλοι με την ίδια πρότυπη καμπύλη.

Συγκεκριμένα, για την πραγματοποίηση των φωτομετρικών προσδιορισμών χαράχτηκαν τρεις πρότυπες καμπύλες C₆₀-σιλανίου 105 που χρησιμοποιήθηκαν στις φωτομετρήσεις καταλυτών σε τρεις φάσεις. Η πρώτη φάση περιλάμβανε τους καταλύτες 2Gr-Al₂O₃, 2Gr-SiO₂, 3Gr-SiO₂, 4Gr-SiO₂, η δεύτερη από τους καταλύτες 5Gr-SiO₂, 3Gr-Al₂O₃ και η τρίτη τον καταλύτη 1Gr-SiO₂. Στην περίπτωση του καταλύτη 1Gr-Al₂O₃ δεν πραγματοποιήθηκε φωτομετρικός προσδιορισμός. Η σύσταση του δείγματος υπολογίστηκε με αφαίρεση του βάρους του C₆₀-σιλανίου που συλλέχθηκε μετά τις πλύσεις από το αρχικό βάρος πριν την αντίδραση.

Στην πρώτη φάση φωτομετρικών προσδιορισμών (που αφορούσε τους καταλύτες 2Gr-Al₂O₃, 2Gr-SiO₂, 3Gr-SiO₂, 4Gr-SiO₂), η χάραξη της πρότυπης

καμπύλης του C_{60} -σιλανίου έγινε σε $\lambda_{\max}=256.7$ nm λαμβάνοντας υπόψη τις απορροφήσεις πέντε διαλυμάτων C_{60} -σιλανίου γνωστής συγκέντρωσης. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν από πυκνό διάλυμα C_{60} -σιλανίου συγκέντρωσης $C_{\alpha\rho\chi}=1.996 \cdot 10^{-4}$ M με αραιώσεις διαφόρων όγκων του πυκνού διαλύματος σε τελικό όγκο 10mL. Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων κυμαίνονταν στην περιοχή $1 \cdot 10^{-6}$ M – $8 \cdot 10^{-6}$ M και οι απορροφήσεις που προέκυπταν ήταν της τάξης περιοχής 0.10–0.90. Ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης ϵ σε $\lambda_{\max}=256.7$ nm βρέθηκε $111878 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ο Πίνακας 3.2 περιλαμβάνει τους όγκους που ελήφθησαν από το πυκνό διάλυμα για την παρασκευή των διαλυμάτων, τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων και τα αποτελέσματα του φωτομετρικού προσδιορισμού. Στο Σχήμα 3.3 φαίνεται η πρότυπη καμπύλη που προέκυψε, η οποία περιγράφεται από την Εξίσωση 3.1.

Πίνακας 3.2: Φωτομετρήσεις C_{60} -σιλανίου 105 σε $\lambda_{\max}=256.7$ nm (1^η φάση φωτομετρήσεων, καταλύτες 2Gr-Al₂O₃, 2Gr-SiO₂, 3Gr-SiO₂, 4Gr-SiO₂).

α.α.	$V_{\alpha\rho\chi}$ διαλύματος (μL)	C (10 ⁶ ×M)	Απορρόφηση
1	0	0.000	0.0000
2	50	0.998	0.1073
3	100	1.996	0.2123
4	200	3.992	0.4365
5	300	5.989	0.6583
6	400	7.985	0.8949

Σχήμα 3.3: Πρότυπη καμπύλη για το C_{60} -σιλάνιο 105 σε $\lambda_{\max}=256.7$ nm (1^η φάση φωτομετρήσεων, καταλύτες 2Gr-Al₂O₃, 2Gr-SiO₂, 3Gr-SiO₂, 4Gr-SiO₂).

$$A = 111878 \cdot C - 5.94 \cdot 10^{-3}$$

Εξίσωση 3.1

Κατ' ανάλογο τρόπο, έγινε πριν την επόμενη φάση φωτομετρικών προσδιορισμών εκ νέου χάραξη πρότυπης καμπύλης του C_{60} -σιλανίου. Τα υλικά

των οποίων η φόρτιση υπολογίστηκε κατά τη δεύτερη φάση φωτομετρήσεων ήταν τα 5Gr-SiO_2 και $3\text{Gr-Al}_2\text{O}_3$. Έγινε χάραξη της πρότυπης καμπύλης σε $\lambda_{\max}=256.3 \text{ nm}$ χρησιμοποιώντας έξι σημεία που αντιστοιχούσαν σε πέντε διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης, λαμβάνοντας υπόψη και το σημείο 0,0. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν από πυκνό διάλυμα C_{60} -σιλανίου συγκέντρωσης $C_{\alpha\rho\chi}=9.01 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ με αραιώσεις διαφόρων όγκων του πυκνού διαλύματος σε τελικό όγκο 10mL . Ο Πίνακας 3.3 συνοψίζει τα σχετικά στοιχεία. Ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης ϵ σε $\lambda_{\max}=256.3 \text{ nm}$ βρέθηκε $133516 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Η πρότυπη καμπύλη δίνεται από την Εξίσωση 3.2 και γραφικά παριστάνεται στο Σχήμα 3.4.

Πίνακας 3.3: Φωτομετρήσεις C_{60} -σιλανίου 105 σε $\lambda_{\max}=256.3\text{nm}$ (2^η φάση φωτομετρήσεων, καταλύτες 5Gr-SiO_2 , $3\text{Gr-Al}_2\text{O}_3$).

α.α.	$V_{\alpha\rho\chi}$ διαλύματος (μL)	C ($10^6 \times \text{M}$)	Απορρόφηση
1	0	0.000	0.0000
2	8	0.721	0.0912
3	15	1.350	0.1717
4	30	2.700	0.3459
5	50	4.500	0.5754
6	70	6.310	0.8357

Σχήμα 3.4: Πρότυπη καμπύλη για το C_{60} -σιλάνιο 105 σε $\lambda_{\max}=256.3\text{nm}$ (2^η φάση φωτομετρήσεων, καταλύτες 5Gr-SiO_2 , $3\text{Gr-Al}_2\text{O}_3$).

$$A = 133516 \cdot C - 0.0137$$

Εξίσωση 3.2

Τέλος, αναφορικά με τον καταλύτη 1Gr-SiO_2 , ο φωτομετρικός προσδιορισμός της ποσότητας που δε συνδέθηκε, βασίστηκε στη χάραξη πρότυπης καμπύλης του C_{60} -σιλανίου 105 σε $\lambda_{\max}=325.0 \text{ nm}$. Χρησιμοποιήθηκαν

έξι διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης, συμπεριλαμβανομένου του σημείου 0,0. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν από πυκνό διάλυμα C_{60} -σιλανίου συγκέντρωσης $C_{αρχ}=9.01 \cdot 10^{-4}$ M με αραιώσεις διαφόρων όγκων του πυκνού διαλύματος σε τελικό όγκο 10mL. Ο Πίνακας 3.4 συνοψίζει τα σχετικά στοιχεία. Ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης ϵ σε $\lambda_{max}=325.0$ nm βρέθηκε 41687 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$. Η πρότυπη καμπύλη δίνεται από την Εξίσωση 3.3 και παριστάνεται γραφικά στο Σχήμα 3.5.

Πίνακας 3.4: Φωτομετρήσεις C_{60} -σιλανίου 105 σε $\lambda_{max}=325.0nm$ (3^η φάση φωτομετρήσεων, καταλύτης 1Gr-SiO₂).

α.α.	$V_{αρχ}$ διαλύματος (μ L)	C ($10^5 \times M$)	Απορρόφηση
1	0	0.000	0.0000
2	25	0.225	0.0881
3	100	0.901	0.3819
4	150	1.351	0.5725
5	200	1.802	0.7475
6	250	2.252	0.9343

Σχήμα 3.5: Πρότυπη καμπύλη για το C_{60} -σιλάνιο σε $\lambda_{max}=325.0nm$ (3^η φάση φωτομετρήσεων, καταλύτης 1Gr-SiO₂).

$$A = 41687 \cdot C + 6.36 \cdot 10^{-4}$$

Εξίσωση 3.3

Όπως έχει προαναφερθεί, τα υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting υπέστησαν πλύσεις με τη σειρά των οργανικών διαλυτών (τολουόλιο, THF, THF/MeOH 1:1, CH₂Cl₂/MeOH 2:1 και Et₂O) προκειμένου να απομακρυνθεί τμήμα του C_{60} -σιλανίου που δεν προσδέθηκε στην επιφάνεια των φορέων. Τα διηθήματα που συλλέγονταν μετά τις πλύσεις υφίσταντο συμπύκνωση και ξήρανση. Στη συνέχεια γινόταν διάλυση του στερεού σε διαλύτη CH₂Cl₂. Ο

φωτομετρικός προσδιορισμός που πραγματοποιούνταν στο προϊόν της συμπύκνωσης χρησιμοποιώντας τις παραπάνω πρότυπες καμπύλες, οδηγεί στον υπολογισμό των ποσοτήτων C₆₀-σιλάνιου **105** που δεν αντέδρασαν κατά τη σύνθεση των καταλυτών με τη μέθοδο grafting. Μετά από αφαίρεση των ποσοτήτων αυτών από την ποσότητα που είχε αρχικά εισαχθεί προς σύνδεση προκύπτουν οι πραγματικές ποσότητες που αντέδρασαν με την επιφάνεια των φορέων.

Ο Πίνακας 3.5 συνοψίζει τα αποτελέσματα αναφορικά με τις φορτίσεις που προέκυψαν μετά από τους φωτομετρικούς προσδιορισμούς. Συγκεκριμένα, δίνεται το σύνολο των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting σε φορέα SiO₂ και Al₂O₃, οι *ονομαστικές* επί τοις εκατό κατά βάρος τιμές της φόρτισης των καταλυτών σε C₆₀-σιλάνιο και οι επί τοις εκατό κατά βάρος τιμές της φόρτισης που υπολογίστηκαν από τους φωτομετρικούς προσδιορισμούς των ποσοτήτων C₆₀-σιλάνιου που περιέχονταν στα υγρά έκπλυσης. Ακόμη, δίνεται η εκατοστιαία γραμμομοριακή φόρτιση (% mol) σε C₆₀ για το κάθε δείγμα. Οι % mol τιμές της φόρτισης σε C₆₀ είναι ίσες με τις αντίστοιχες τιμές σε C₆₀-σιλάνιο, καθώς πρόκειται για μονοϋποκατεστημένα μεθανοφουλερένια, πράγμα που σημαίνει ότι κάθε προσδιοριζόμενο μόριο C₆₀-σιλάνιου περιέχει και έχει προκύψει από ένα μόριο C₆₀. Είναι χρήσιμες καθώς βάσει αυτών υπολογίστηκαν οι ποσότητες C₆₀ που προστέθηκαν κατά την παρασκευή των καταλυτών με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

Πίνακας 3.5: Φορτίσεις καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting, όπως προσδιορίστηκαν από το φωτομετρικό προσδιορισμό της ποσότητας που δεν αντέδρασε με το φορέα.

α.α.	Δείγμα	$\lambda_{\max}$ Φωτομέτρησης (nm)	Ονομαστική φόρτιση σε C ₆₀ -σιλάνιο (% κ.β.)	Φωτομετρικά Προσδιοριζόμενη Φόρτιση σε C ₆₀ -σιλάνιο (% κ.β.)	Φωτομετρικά Προσδιοριζόμενη Φόρτιση σε C ₆₀ (10 ⁴ % mol)
1	1Gr-SiO ₂	325.0	0.25	0.180	1.618
2	2Gr-SiO ₂	256.7	0.50	0.337	3.030
3	3Gr-SiO ₂	256.7	1.00	0.736	6.618
4	4Gr-SiO ₂	256.7	2.00	1.478	13.290
5	5Gr-SiO ₂	256.3	4.00	3.021	27.164
6	1Gr-Al ₂ O ₃	–	0.25	0.229	2.059
7	2Gr-Al ₂ O ₃	256.7	0.50	0.418	3.759
8	3Gr-Al ₂ O ₃	256.3	2.00	1.976	17.768

3.1.2 Αποκοπή του C₆₀ από το φορέα

Κεντρικής σημασίας στη παρούσα έρευνα είναι η δυνατότητα αποκοπής του παραγώγου του φουλερενίου σε οποιοδήποτε μετέπειτα στάδιο ώστε να μπορεί να επιβεβαιωθεί μέσω του διαλυτού αποσπώμενου τμήματος τόσο η ποσότητα του στηριζόμενου φουλερενίου όσο και η μη μεταβολή της δομής του. Για το σκοπό αυτό, ένα δείγμα από τη σειρά των καταλυτών σε φορέα SiO₂ (2Gr-

SiO₂, ονομαστικής φόρτισης 0.50 % κ.β. σε C₆₀-σιλάνιο) και ένα δείγμα από τη σειρά των καταλυτών σε φορέα Al₂O₃ (2Gr- Al₂O₃, ονομαστικής φόρτισης 0.50 % κ.β. σε C₆₀-σιλάνιο) εξετάστηκαν ως προς τη δυνατότητα ποσοτικής αποκοπής του C₆₀ και φωτομετρικού προσδιορισμού της ποσότητας C₆₀-παραγώγου που αποκόπηκε. Συγκεκριμένα, τα δείγματα αφέθηκαν να αντιδράσουν κάτω από συνθήκες που οδηγούν σε διάσπαση του εστερικού δεσμού (βρασμός σε MeOH/H₂SO₄).

Αλλαγές της δομής του φουλερενικού κλωβού σε βαθμό που να αλλοιώνεται ο χαρακτήρας του μορίου και οι φωτοφυσικές ιδιότητές του –που κατά κύριο λόγο εμπλέκονται στο αντικείμενο της διατριβής– μπορούν να γίνουν αντιληπτές με απλή καταγραφή του φάσματος απορρόφησης. Η δυνατότητα ελέγχου της ακεραιότητας του φουλερενικού κλωβού που παρέχεται με τη μέθοδο της αποκοπής αποτέλεσε έναν από τους κεντρικούς στόχους της διατριβής. Με τη μέθοδο της αποκοπής ελέγχεται η ακεραιότητα του φουλερενικού κλωβού πριν τη χρήση του υλικού, μετά τη χρήση του σε αντίδραση ή μετά από θερμική κατεργασία του. Συγχρόνως, παρέχονται πληροφορίες σχετικά με την ποσότητα C₆₀ που ήταν συνδεδεμένη στον αρχικό στερεό καταλύτη, εκτελώντας απλή φωτομέτρηση του προϊόντος αποκοπής.

Ανάμεσα στις δύο μεθόδους φωτομετρικού προσδιορισμού της ποσότητας C₆₀ που περιεχόταν στα δείγματα (τον άμεσο προσδιορισμό που εκτέθηκε προηγουμένως και τον προσδιορισμό του προϊόντος αποκοπής), η πρώτη χρονικά στην εξέλιξη της διατριβής αλλά και ως ιδέα για την εκτίμηση της ποσότητας C₆₀ που συνδέθηκε στο φορέα ήταν η μέθοδος της αποκοπής του οργανικού τμήματος που συνέδεε τον οξειδικό φορέα με το C₆₀. Όπως προαναφέρθηκε, κατά το σχεδιασμό του πρόδρομου μορίου που θα λειτουργούσε ως φορέας σύνδεσης του C₆₀ με την επιφάνεια των οξειδικών φορέων, SiO₂ και Al₂O₃, είχε ληφθεί υπόψη η χρησιμότητα της ύπαρξης μιας ομάδας επάνω στον βραχίονα που θα επέτρεπε την απομάκρυνση του συνδεδεμένου με το C₆₀ οργανικού μέρους ελεγχόμενα και ποσοτικά, υπό την μορφή διαλυτού παραγώγου του C₆₀. Τέτοιο σημείο στο μόριο του C₆₀-σιλανίου που παρασκευάστηκε είναι η εστεροποιημένη καρβοξυλική ομάδα που επισημαίνεται στο Σχήμα 3.6α.

Στο μόριο υπάρχουν ακόμη δύο θέσεις με πιθανότητα να υποστούν διάσπαση του δεσμού κάτω από όξινες συνθήκες. Οι θέσεις αυτές επισημαίνονται στο Σχήμα 3.6 (περιπτώσεις β, γ).

Το αποτέλεσμα διάσπασης του C₆₀ στις δύο άλλες θέσεις δεν δημιουργεί παρεμπόδισεις στον ποσοτικό προσδιορισμό του C₆₀. Στην περίπτωση β η αιθυλομάδα του εστερικού δεσμού μετατρέπεται σε μεθυλομάδα χωρίς να οδηγεί σε παραλαβή του C₆₀ σε διάλυμα. Η περίπτωση διάσπασης του αμιδικού δεσμού, περίπτωση γ, οδηγεί στην παραλαβή του τμήματος που φέρει το C₆₀ σε διάλυμα, πλην όμως πραγματοποιείται δύσκολα υπό τις συνθήκες που εφαρμόστηκαν. Στα προϊόντα της αποκοπής μέσω των περιπτώσεων α και γ είναι δυνατό να προκύψει αντικατάσταση της αιθυλ- εστεροποιημένης καρβοξυλομάδας από

μια μεθυλομάδα (διάσπαση τύπου β). Έτσι, μπορούν να προκύψουν συνολικά τέσσερα πιθανά προϊόντα αποκοπής.

Σχήμα 3.6: α) Σημείο αποκοπής του C₆₀-σιλανίου **105**. β, γ) Άλλες πιθανές θέσεις αποκοπής

Συνοψίζοντας, η παραλαβή του C₆₀ σε διάλυμα μετά από όξινη υδρόλυση πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο μέσω της διάσπασης του δεσμού της εστεροποιημένης καρβοξυλικής ομάδας και σε μικρό βαθμό στον αμιδικό δεσμό, και οδηγεί στη λήψη ενός έως και τεσσάρων προϊόντων όπου ασχέτως με την ακριβή δομή τους είναι μονουποκατεστημένοι εστέρες του γενικού τύπου ROCOC(C₆₀)COOR οι οποίοι μπορούν να προσδιορισθούν με επιλεκτική φωτομέτρηση στα 325 ή 257nm όπως αναλύεται στη συνέχεια.

Σχήμα 3.7: Πιθανά προϊόντα αποκοπής, α) μετεστεροποίηση μιας καρβοξυλικής ομάδας, β) μετεστεροποίηση δύο καρβοξυλικών ομάδων, γ) σχάση αμιδικού δεσμού, δ) σχάση αμιδικού δεσμού και μετεστεροποίηση ακραίας καρβοξυλικής ομάδας.

3.1.3 Αποκοπή από Καταλύτες Στηριγμένους σε SiO₂

Η διαδικασία της αποκοπής για το σκοπό που σχεδιάστηκε έπρεπε να παρέχει δύο βασικές πληροφορίες: α) ότι πραγματοποιείται πλήρως και β) ποιά

ήταν η ποσότητα C_{60} που περιεχόταν στο δείγμα. Για τη λήψη της πρώτης πληροφορίας έγινε χρήση της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης: απουσία απορρόφησης στο δείγμα μετά την αποκοπή επιβεβαιώνει την ποσοτική απομάκρυνση. Για τη δεύτερη πληροφορία εφαρμόστηκε η μέθοδος του φωτομετρικού προσδιορισμού στο διαλυτό μέρος του προϊόντος αποκοπής.

Ανάμεσα στους στηριγμένους σε SiO_2 καταλύτες, η διαδικασία της αποκοπής πραγματοποιήθηκε για το δείγμα $2Gr-SiO_2$, το οποίο είχε ονομαστική φόρτιση 0.50 % κ.β. σε C_{60} -σιλάνιο. Η μελέτη με φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (DRS) του δείγματος πριν και μετά από την αντίδραση αποκοπής (Σχήμα 3.8) έδειξε την πρακτικώς πλήρη αποκοπή του C_{60} .

Σχήμα 3.8: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis του δείγματος $2Gr-SiO_2$ πριν και μετά τη διαδικασία της αποκοπής του συνδεδεμένου C_{60} -σιλάνιου.

Το φάσμα απορρόφησης του διαλυτού προϊόντος της αποκοπής φαίνεται στο Σχήμα 3.9. Στο διάγραμμα φαίνονται ακόμη και τα φάσματα του C_{60} -σιλάνιου 105, του C_{60} -εστέρα 111 και C_{60} -οξέος 113. Τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά του προϊόντος αποκοπής, για την περιοχή του υπεριώδους στην οποία πραγματοποιούνται οι φωτομετρήσεις, δε διαφέρουν από αυτά των μονοϋποκατεστημένων παραγώγων που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Έτσι, παρατηρούμε τη γενική ομοιότητα του φάσματος με τα φάσματα του C_{60} -εστέρα και του C_{60} -οξέος (Σχήμα 3.9): Το φάσμα του προϊόντος αποκοπής διατηρεί τις κορυφές σε $\lambda_{max}=226, 256nm$ και $326nm$, που οφείλονται στην παρουσία του C_{60} , ενώ η ευρεία κορυφή σε $\lambda_{max}=488nm$, χαρακτηριστική των μεθανοφουλερενίων, διατηρείται και στο φάσμα του προϊόντος αποκοπής. Ακόμη, διακρίνεται η χαρακτηριστική κορυφή των μονο- και δις- υποκατεστημένων μεθανοφουλερενίων, σε $\lambda_{max}=425nm$ καθώς επίσης είναι εμφανής η δεύτερη

χαρακτηριστική κορυφή των μονοϋποκατεστημένων μεθανοφουλερενίων σε $\lambda_{\max}=688\text{nm}$, η οποία εμφανίζεται στο φάσμα των μονοϋποκατεστημένων αλλά απουσιάζει από τα δις- ή ανώτερα υποκατεστημένα μεθανοφουλερενία.⁵³⁴

Η μονοϋποκατάσταση του C_{60} , στην οποία οδήγησε η συνθετική προσέγγιση που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των καταλυτών, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση συγκεκριμένων κοινών και ελάχιστα μεταβαλλόμενων χαρακτηριστικών γνωρισμάτων ανάμεσα στα φάσματα των ενδιαμέσων ενώσεων του C_{60} και του τελικού C_{60} -σιλανίου **105**. Η επανάληψη της περιγραφής των χαρακτηριστικών γνωρισμάτων των μονοϋποκατεστημένων C_{60} -παράγωγων και στην περίπτωση του προϊόντος αποκοπής επιβεβαιώνει ότι ο τύπος της υποκατάστασης δε μεταβλήθηκε κατά την αποκοπή. Το προϊόν αποκοπής διατηρεί ακόμη τα γνωρίσματα που αφορούν το συζυγιακό π -χρωμοφόρο του C_{60} με την ύπαρξη των τριών χαρακτηριστικών απορροφήσεων του C_{60} στο υπεριώδες που απουσιάζουν στην περίπτωση διάνοιξης ή θραυσμάτωσης του φουλερενικού κλωβού. Προκύπτει έτσι, ότι μετά τη διαδικασία της αποκοπής η ακεραιότητα του φουλερενικού κλωβού διατηρείται.

Σχήμα 3.9: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του προϊόντος αποκοπής του καταλύτη $2Gr-SiO_2$. Απεικονίζονται ακόμη τα φάσματα των C_{60} -σιλανίου **105**, του C_{60} -εστέρα **111** και C_{60} -οξέος **113**. Στο ένθετο φάσμα απεικονίζεται η περιοχή 380–720 nm σε μεγέθυνση.

Έχοντας, μετά την αποκοπή, σε μορφή διαλυτού παράγωγου το σύνολο του C_{60} που είχε συνδεθεί στην επιφάνεια της SiO_2 , μπορεί να εκτελεστεί φωτομετρικός προσδιορισμός του προϊόντος που αποκόπηκε και να προσδιοριστεί η ποσότητα που είχε συνδεθεί με τη SiO_2 , συνεπώς και η φόρτιση του καταλύτη σε C_{60} .

3.1.3.1 Φωτομετρικός προσδιορισμός του προϊόντος αποκοπής από SiO₂

Η διαδικασία αποκοπής πραγματοποιήθηκε για το δείγμα 2Gr-SiO₂ με ονομαστική φόρτιση 0.50% σε C₆₀-σιλάνιο. Τα προϊόντα αποκοπής (1-4 πιθανά προϊόντα) που λαμβάνονται μετά την αποκοπή, διαθέτουν όμοια φασματοσκοπικά στοιχεία, όπως φάνηκε πιο πάνω, δίνοντας τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις των παραγώγων των φουλερενίων σε $\lambda_{\max}=226$, 256 και 325nm. Καίτοι το προϊόν αποκοπής δεν είναι ένα και μοναδικό, ώστε να χαραχτεί πρότυπη καμπύλη βάσει αυτού, το γεγονός της ομοιότητας των φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών των προϊόντων αποκοπής με τα υπόλοιπα μεθανοφουλερενικά παράγωγα που συντέθηκαν επιτρέπει την εκτίμηση της ποσότητας του C₆₀ που παραλαμβάνεται σε διάλυμα υπό τη μορφή παραγώγου του. Αυτό γίνεται χρησιμοποιώντας για τον ποσοτικό προσδιορισμό την πρότυπη καμπύλη που χαράσσεται για ένα διαθέσιμο C₆₀-παράγωγο με δομική προσέγγιση στα προϊόντα αποκοπής. Ανάμεσα στα τρία πλησιέστερα δομικά ανάλογα των προϊόντων αποκοπής με σχεδόν ταυτόσημα φάσματα απορρόφησης, τον C₆₀-εστέρα 111, το C₆₀-οξύ 113 και το C₆₀-σιλάνιο 105, επιλέχθηκε για λόγους διαλυτότητας και ευκολότερης διαθεσιμότητας ο C₆₀-εστέρας.

Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στη χάραξη της πρότυπης καμπύλης, παρασκευάστηκαν από αρχικό διάλυμα C₆₀-εστέρα συγκέντρωσης $1.783 \cdot 10^{-4}$ M. Ο Πίνακας 3.6 περιέχει τους όγκους που χρησιμοποιήθηκαν από το πρότυπο διάλυμα, τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που προέκυψαν και τις αντίστοιχες απορροφήσεις σε $\lambda_{\max}=325.5$ nm. Το φάσμα απορρόφησής του C₆₀-εστέρα φαίνεται στο Σχήμα 3.10 ενώ στο Σχήμα 3.11 δίνεται η πρότυπη καμπύλη που υπολογίστηκε.

Πίνακας 3.6: Φωτομετρήσεις C₆₀-εστέρα 111 σε $\lambda_{\max}=325.5$ nm.

α.α.	V _{αρχ.} διαλύματος (mL)	C (10 ⁶ xM)	Απορρόφηση
1	0.000	0.000	0.0000
2	0.150	2.675	0.1080
3	0.300	5.349	0.2098
4	0.600	10.70	0.4243
5	0.900	16.05	0.6324
6	1.200	21.40	0.8374

Σχήμα 3.10: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του C₆₀-εστέρα 111. Ένθετο σχήμα: περιοχή 380-800nm)

Σχήμα 3.11: Πρότυπη καμπύλη του C₆₀-εστέρα 111 που χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των προϊόντων αποκοπής.

Η εξίσωση της πρότυπης καμπύλης είναι

$$A = 39175 \cdot C - 1.94 \cdot 10^{-3}$$

Εξίσωση 3.4

Το προϊόν της αποκοπής μετά από διάλυση σε CH₂Cl₂ και φωτομέτρηση προσδιορίστηκε με βάση την Εξίσωση 3.4 ότι ήταν 0.651mg, από αρχική ποσότητα 200.0mg καταλύτη που εισήχθησαν στο πείραμα αποκοπής. Κατόπιν αυτών προκύπτει ότι η φωτομετρικά προσδιοριζόμενη με τη βοήθεια της μεθόδου της αποκοπής φόρτιση του καταλύτη σε C₆₀-σιλάνιο ήταν **0.329% κ.β.**

Με ανάλογη μεθοδολογία προσδιορίστηκε η φόρτιση του δείγματος 6Gr-SiO₂ ονομαστικής φόρτισης σε C₆₀-σιλάνιο 0.50% κ.β. Η αποκοπή ήταν πρακτικώς πλήρης (Σχήμα 3.12) και το προϊόν διατηρούσε τα χαρακτηριστικά των μονοϋποκατεστημένων μεθανοφουλερενίων (Σχήμα 3.13).

Μετά την αποκοπή, ακολουθώντας παρόμοιους υπολογισμούς με αυτούς που εκτέθηκαν ανωτέρω, προέκυψε ότι η φόρτιση του δείγματος 6Gr-SiO₂ σε C₆₀-σιλάνιο ήταν **0.252%**.

3.1.4 Αποκοπή από Καταλύτες Στηριγμένους σε Al₂O₃

Η δυνατότητα αποκοπής του συνδεδεμένου C₆₀ ελέγχθηκε και για το στηριγμένο σε Al₂O₃ δείγμα 2Gr-Al₂O₃, με ονομαστική φόρτιση 0.50 % κ.β. σε C₆₀-σιλάνιο. Στο Σχήμα 3.14 φαίνονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης του δείγματος που ελήφθησαν πριν και μετά την αποκοπή.

Και στην περίπτωση του στηριγμένου σε Al₂O₃ καταλύτη, όπως και στους καταλύτες σε SiO₂, η διαδικασία της αποκοπής οδηγεί σε πρακτικώς πλήρη απομάκρυνση του C₆₀ από την επιφάνεια του φορέα. Σημειώνεται, ότι η διαδικασία αποκοπής στην περίπτωση των στηριγμένων με τη μέθοδο grafting σε Al₂O₃ καταλυτών απαιτεί περισσότερο χρόνο (19 ώρες έναντι 10 στην περίπτωση της SiO₂).

Σχήμα 3.14: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis του δείγματος 2Gr-Al₂O₃ πριν και μετά τη διαδικασία της αποκοπής του συνδεδεμένου C₆₀-σιλάνιου.

Σχήμα 3.15: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του προϊόντος αποκοπής του καταλύτη 2Gr-Al₂O₃. Απεικονίζονται ακόμη τα φάσματα των C₆₀-σιλανίου **105**, του C₆₀-εστέρα **111** και C₆₀-οξέος **113**. Στο ένθετο φάσμα απεικονίζεται η περιοχή 380–720 nm σε μεγέθυνση.

Στο Σχήμα 3.15 φαίνεται το φάσμα του προϊόντος αποκοπής από την επιφάνεια της Al₂O₃. Όπως και στην περίπτωση της αποκοπής από την επιφάνεια της SiO₂ το προϊόν της αποκοπής διαθέτει τα χαρακτηριστικά ενός μονοϋποκατεστημένου παραγώγου του C₆₀, δείχνοντας ότι η διαδικασία της αποκοπής δεν προκάλεσε μεταβολές στο φουλερениκό κλωβό ή στο είδος της υποκατάστασης. Παρατηρούνται και πάλι οι κορυφές σε λ_{max}=226, 256nm και 326nm, που οφείλονται στην παρουσία του C₆₀, η χαρακτηριστική των μεθανοφουλερενίων ευρεία κορυφή σε λ_{max}=488nm καθώς και οι χαρακτηριστικός των μονοϋποκατεστημένων μεθανοφουλερενίων συνδυασμός κορυφών σε λ_{max}=425 και 688nm.⁵³⁴

Ενεργώντας κατά ανάλογο τρόπο με την περίπτωση του στηριγμένου σε SiO₂ καταλύτη, το αποκοπόμενο προϊόν μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά με μεθόδους φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού και από το αποτέλεσμα να υπολογιστεί η φόρτιση του καταλύτη σε C₆₀-σιλάνιο.

3.1.4.1 Φωτομετρικός προσδιορισμός του προϊόντος αποκοπής από Al₂O₃

Το σκεπτικό του φωτομετρικού προσδιορισμού με τη χρήση φασματοφωτομετρικά παρόμοιων ενώσεων με τα προϊόντα αποκοπής εκτέθηκε προηγουμένως στην περίπτωση της αποκοπής του συνδεδεμένου σε SiO₂ C₆₀-παραγώγου. Με ανάλογο τρόπο προσδιορίστηκε φωτομετρικά η ποσότητα που αποκόπηκε και στην περίπτωση του καταλύτη 2Gr-Al₂O₃. Ο προσδιορισμός

έγινε σε $\lambda_{\max}=256.7\text{nm}$ χρησιμοποιώντας ως πρότυπη καμπύλη αυτή που χαράχτηκε για το C₆₀-σιλάνιο **105** και περιγράφεται από την Εξίσωση 3.1. Η ποσότητα του συνδεδεμένου C₆₀-σιλανίου που αποκόπηκε από δείγμα 401.5mg του καταλύτη ήταν 1.60mg. Συνεπώς, η φόρτιση του καταλύτη 2Gr-Al₂O₃ σε C₆₀-σιλάνιο βρέθηκε **0.399% κ.β.**

3.1.5 Σύγκριση μεθόδων προσδιορισμού της φόρτισης

Η μέθοδος της αποκοπής δοκιμάστηκε για δύο αντιπροσωπευτικά δείγματα της κάθε μίας σειράς καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting σε φορέα SiO₂ και σε φορέα Al₂O₃. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι φορτίσεις των καταλυτών, όπως προσδιορίστηκαν αφενός από τον απευθείας φωτομετρικό προσδιορισμό της ποσότητας C₆₀-σιλανίου που δεν συνδέθηκε με την επιφάνεια του φορέα κατά το στάδιο της παρασκευής, αφετέρου μετά το φωτομετρικό προσδιορισμό του προϊόντος αποκοπής. Ακόμη στον πίνακα δίνεται η ονομαστική φόρτιση των δειγμάτων σε C₆₀-σιλάνιο. Οι εκτιμήσεις της πραγματικής φόρτισης του C₆₀-σιλανίου που περιέχεται σε κάθε δείγμα καταλύτη διαφέρουν ανάμεσα στις δύο μεθόδους σε ποσοστό 2 και 5% αντίστοιχα.

Πίνακας 3.7: Δείγματα για τη διερεύνηση φωτοκαταλυτικής δράσης που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο Grafting.

α.α.	Δείγμα	Ονομαστική Φόρτιση σε C ₆₀ -σιλάνιο (% κ.β.)	Φόρτιση βάσει απευθείας φωτομετρικού προσδιορισμού (% κ.β.)	Φόρτιση βάσει αποκοπής (% κ.β.)
1	2Gr-SiO ₂	0.50	0.337	0.329
2	2Gr-Al ₂ O ₃	0.50	0.418	0.399

Η μέθοδος της αποκοπής επιβεβαιώνει τους υπολογισμούς των φορτίσεων που προκύπτουν μετά τον απευθείας προσδιορισμό της φόρτισης με φωτομέτρηση της ποσότητας που δεν αντέδρασε με το φορέα κατά την αντίδραση σύνδεσης. Ακόμη επιβεβαιώνει τη χρησιμότητά της ως μεθόδου ελέγχου της ακεραιότητας του C₆₀-παραγώγου που βρίσκεται στην επιφάνεια των καταλυτών και ειδικά του τμήματος του C₆₀ που –όπως θα εκτεθεί παρακάτω– αποτελεί το φωτοευαίσθητοποιητή για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Η εφαρμογή της μετά από θερμική επεξεργασία του στερεού καταλύτη ή τη συμμετοχή του σε αντίδραση, επιτρέπει τον έλεγχο της ακεραιότητας της δομής των καταλυτικών δραστικών συστατικών (C₆₀) όσο και τον προσδιορισμό της ακριβούς δομής του συνδεδεμένου παραγώγου στην επιφάνεια του στερεού απαιτώντας εξαιρετικά μικρές ποσότητες ουσίας προϊόντος αποκοπής. Ακόμη, εφαρμόζοντάς την σε δείγματα που δεν έχουν υποστεί καμία επεξεργασία και δεν έχουν εισαχθεί σε αντίδραση, κάνει εφικτό τον προσδιορισμό της φόρτισης του καταλύτη σε C₆₀-σιλάνιο.

Καθώς η μέθοδος της αποκοπής είναι περισσότερο χρονοβόρα (αφού απαιτεί τη διεξαγωγή αντίδρασης και επεξεργασία των προϊόντων αποκοπής συνολικής διάρκειας περίπου δύο ημερών) και με δεδομένο ότι η διαφορά με τη μέθοδο του απευθείας προσδιορισμού είναι μικρότερη από 5%, κρίθηκε αποδεκτό για τους περαιτέρω υπολογισμούς να ληφθεί υπόψη ο προσδιορισμός της φόρτισης των υπολοίπων δειγμάτων μέσω της μεθόδου του άμεσου προσδιορισμού της ποσότητας που δεν προσδέθηκε στο φορέα κατά τη διαδικασία σύνθεσης (Πίνακας 3.5).

Μετά την παρουσίαση των τρόπων προσδιορισμού της φόρτισης, είτε με τη μέθοδο της αποκοπής είτε με τη μέθοδο του άμεσου προσδιορισμού της ποσότητας που δεν αντέδρασε, προκύπτει ο παρακάτω συγκεντρωτικός Πίνακας 3.8, που περιλαμβάνει τις φορτίσεις που προέκυψαν μετά από τους φωτομετρικούς προσδιορισμούς. Με έντονα πλάγια γράμματα σημειώνονται οι τιμές φόρτισης που χρησιμοποιήθηκαν στους περαιτέρω υπολογισμούς.

Πίνακας 3.8: Φορτίσεις των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο *grafting*.

α.α.	Καταλύτης	Ονομαστική Φόρτιση (%κ.β. C ₆₀ -σιλάνιο)	Απευθείας Φωτομετρικός Προσδιορισμός		Μέθοδος Αποκοπής	
			Φόρτιση (%κ.β. C ₆₀ -σιλάνιο)	Φόρτιση (10 ⁴ % mol C ₆₀)	Φόρτιση (%κ.β. C ₆₀ -σιλάνιο)	Φόρτιση (10 ⁴ % mol C ₆₀)
1	1Gr-SiO ₂	0.25	0.180	1.618	–	–
2	2Gr-SiO ₂	0.50	0.337	3.030	0.329	2.958
3	3Gr-SiO ₂	1.00	0.736	6.618	–	–
4	4Gr-SiO ₂	2.00	1.478	13.290	–	–
5	5Gr-SiO ₂	4.00	3.021	27.164	–	–
6	6Gr-SiO ₂	0.50	0.360*	3.237	0.252	2.266
7	1Gr-Al ₂ O ₃	0.25	0.229	2.059	–	–
8	2Gr-Al ₂ O ₃	0.50	0.418	3.759	0.399	3.588
9	3Gr-Al ₂ O ₃	2.00	1.976	17.768	–	–

*Προσδιορίστηκε με αφαίρεση του βάρους της ποσότητας που δεν αντέδρασε και όχι με φωτομετρικό προσδιορισμό.

4 Παρασκευές Φωτοκαταλυτών με τη Μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού

Προκειμένου να γίνει αξιολόγηση της παρασκευαστικής μεθόδου grafting, η οποία κρίθηκε πλεονεκτική αναφορικά με τη διασπορά του ενεργού συστατικού και τα επιπλέον χαρακτηριστικά που τέθηκαν ως απαιτήσεις, παρασκευάστηκε μια σειρά καταλυτών χρησιμοποιώντας τη γνωστή μέθοδο παρασκευής στερεών καταλυτών του Υγρού Εμποτισμού. Η μέθοδος αυτή δεν οδηγεί σε καλώς διεσπαρμένα υλικά, αποτελεί όμως μία πρώτη παρασκευαστική προσέγγιση για τη μελέτη της καταλυτικής δράσης διαφόρων υλικών. Χαρακτηρίζεται από την απλότητα του πρωτοκόλλου και τη συντομία του χρόνου παρασκευής των δειγμάτων.

Μετά την παρασκευή των καταλυτών με τη μέθοδο grafting και τον προσδιορισμό της εκατοστιαίας κατά βάρος σύστασης σε C₆₀-σιλάνιο με φωτομετρικό προσδιορισμό της ποσότητας που δεν αντέδρασε, υπολογίστηκε η εκατοστιαία γραμμομοριακή σύσταση των καταλυτών (% mol). Ο υπολογισμός αυτός πραγματοποιήθηκε προκειμένου να παρασκευαστούν καταλύτες με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού της ίδιας εκατοστιαίας γραμμομοριακής σύστασης και η σύγκριση των δύο μεθόδων να γίνει στη βάση της ίδιας ποσότητας σε mol C₆₀. Οι στηριγμένοι σε SiO₂ και Al₂O₃ καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού φαίνονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Δείγματα για τη διερεύνηση φωτοκαταλυτικής δράσης που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

α.α.	Δείγμα	Φόρτιση (% κ.β. σε C ₆₀)	Φόρτιση (10 ⁴ % mol C ₆₀)	Αντίστοιχος Grafted Καταλύτης Ισομοριακής Φόρτισης σε C ₆₀
1	1WI-SiO ₂	0.117	1.623	1Gr-SiO ₂
2	2WI-SiO ₂	0.218	3.025	2Gr-SiO ₂
3	3WI-SiO ₂	0.477	6.619	3Gr-SiO ₂
4	4WI-SiO ₂	0.957	13.280	4Gr-SiO ₂
5	5WI-SiO ₂	1.958	27.170	5Gr-SiO ₂
6	6WI-SiO ₂	0.324	4.496	-
7	1WI-Al ₂ O ₃	0.148	2.054	1Gr-Al ₂ O ₃
8	2WI-Al ₂ O ₃	0.259	3.594	2Gr-Al ₂ O ₃
9	3WI-Al ₂ O ₃	1.280	17.762	3Gr-Al ₂ O ₃

Το δραστικό συστατικό των καταλυτών που προάγει την υπό μελέτη αντίδραση φωτοξείδωσης των ολεφινών και στις δύο περιπτώσεις είναι το C₆₀. Συνεπώς, η σύγκριση της δραστικότητας ανάμεσα στους δύο τρόπους παρασκευής πρέπει να γίνεται ανάμεσα σε καταλύτες που περιέχουν την ίδια ποσότητα του δραστικού συστατικού, C₆₀. Καθώς στην πρώτη περίπτωση το C₆₀ βρίσκεται συνδεδεμένο με την επιφάνεια των οξειδικών φορέων με τη μορφή ενός παραγώγου του, στην εκατοστιαία κατά βάρος σύσταση συμπεριλαμβάνεται και το βάρος του βραχίονα που συνδέει το C₆₀ με το φορέα.

Κρίθηκε λοιπόν σκόπιμο η σύγκριση των υλικών που συντέθηκαν με τις δύο μεθόδους παρασκευής να γίνει ανάμεσα σε καταλύτες που περιείχαν την ίδια ποσότητα mol δραστικού υλικού.

4.1 Έλεγχος έκπλυσης (leaching) του C₆₀ σε δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού

Πριν από τη χρήση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού στην φωτοκαταλυτική αντίδραση οξείδωσης αλκενίων ήταν απαραίτητο να ελεγχθεί η σταθερότητα της σύνδεσης του C₆₀ στην επιφάνεια των οξειδίων. Ο προφανής λόγος ήταν η διατήρηση των συνθηκών *ετερογενούς* φωτοκατάλυσης χωρίς απώλεια δραστικού συστατικού προς το διάλυμα.

Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού τέθηκαν υπό δοκιμή για την αντίδραση φωτοκαταλυτικής δράσης στις ίδιες συνθήκες με τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting. Ο διαλύτης στον οποίο πραγματοποιείται η φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο. Οι ποσότητες C₆₀ που εισάγονται στο καταλυτικό σύστημα ($<4 \cdot 10^{-4}$ M) βρίσκονται εντός των ορίων της διαλυτότητας στο CHCl₃, η οποία εκφρασμένη σε molarity είναι 0.22 M. Στην περίπτωση των grafted καταλυτών η διαλυτότητα στο CHCl₃ του C₆₀-σιλανίου που συνδέεται με την επιφάνεια του φορέα είναι ακόμη μεγαλύτερη. Εντούτοις, η σταθερή ομοιοπολική σύνδεση που πραγματοποιείται ανάμεσα στο C₆₀-παράγωγο και το φορέα εγγυάται τη δέσμευση και παραμονή του δραστικού συστατικού (C₆₀) στο φορέα. Κατά συνέπεια παρακάμπτονται ζητήματα διαλυτοποίησης του C₆₀-σιλανίου στο ετερογενές «υγρής-στερεής» φάσης σύστημα της αντίδρασης.

Κάτι τέτοιο, όμως, δεν μπορεί να θεωρηθεί ως δεδομένο και στην περίπτωση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Η εναπόθεση του C₆₀ στο φορέα, σε αυτήν την περίπτωση δεν πραγματοποιείται μέσω κάποιας ομοιοπολικής σύνδεσης. Τα μόρια του C₆₀ εναποτίθενται στην επιφάνεια των πόρων κατά τη βαθμιαία εξάτμιση του διαλύτη στο στάδιο της παρασκευής και οι δυνάμεις που συνδέουν τις δύο φάσεις (φορέα και C₆₀) είναι πολύ ασθενέστερες από τις δυνάμεις του ομοιοπολικού δεσμού. Η σύνδεση των μορίων του φορέα με την επιφάνεια είναι αναγκαίο να είναι ισχυρή, προκειμένου να αποφεύγεται μετανάστευση (leaching) του C₆₀ που βρίσκεται στηριγμένο στο φορέα προς το διαλύτη της αντίδρασης. Έτσι, προτού τεθούν σε καταλυτικές δοκιμές οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και προκειμένου να διερευνηθεί εάν το C₆₀ παραμένει στο φορέα, πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα καταλυτών εκπλύσεις με την ίδια αλληλουχία διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στο στάδιο της παρασκευής των grafted καταλυτών. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε ενδεικτικά για ένα δείγμα από κάθε σειρά καταλυτών (σε

φορέα SiO_2 και Al_2O_3) που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

Ο στηριγμένος σε SiO_2 καταλύτης 6WI- SiO_2 , με φόρτιση 0.324% κ.β. σε C_{60} , υπέστη αρχικά πλύσεις με τους ακόλουθους διαλύτες: τολουόλιο, THF, THF/MeOH 1:1, CH_2Cl_2 /MeOH 2:1 και Et_2O . Οι όγκοι των διαλυτών ήταν ανάλογοι με αυτούς που χρησιμοποιήθηκαν κατά την επεξεργασία ίδιας ποσότητας grafted καταλύτη. Μετά από ξήρανση υπό κενό σε ξηραντήρα που περιείχε P_2O_5 ελήφθησαν τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των υλικών). Τα φάσματα πριν και μετά τις εκπλύσεις με τους διαλύτες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1.

Σχήμα 4.1: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis του καταλύτη 6WI- SiO_2 α) πριν (—) και β) μετά την έκπλυση με τη σειρά διαλυτών: τολουόλιο, THF, THF/MeOH 1:1, CH_2Cl_2 /MeOH 2:1 και Et_2O (· · · · ·), γ) μετά την έκπλυση με τολουόλιο, Et_2O (----).

Ανάμεσα στους παραπάνω διαλύτες το C_{60} εμφανίζει τη μεγαλύτερη διαλυτότητα στο τολουόλιο. Έτσι, σε άλλο δείγμα του ίδιου καταλύτη πραγματοποιήθηκαν πλύσεις μόνο με τολουόλιο και Et_2O . Το φάσμα του καταλύτη που προέκυψε μετά από πλύσεις μόνο με τολουόλιο και Et_2O παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1. Το αποτέλεσμα ήταν η απομάκρυνση του C_{60} σε μεγάλο βαθμό όπως φαίνεται από το αντίστοιχο φάσμα διάχυτης ανάκλασης. Παρατηρείται το γεγονός ότι οι πλύσεις με τολουόλιο αρκούν για την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του C_{60} που είχε εναποτεθεί στην επιφάνεια της SiO_2 .

Η διαφορά στη σταθερότητα της σύνδεσης του C_{60} με τη SiO_2 ανάμεσα στους δύο τρόπους παρασκευής των καταλυτών καταδεικνύεται από τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των υλικών μετά από τη διαδικασία των εκπλύσεων με τη σειρά των διαλυτών (Σχήμα 4.2). Στην περίπτωση των grafted

καταλυτών οι εκπλύσεις αποτελούν μέρος της επεξεργασίας του υλικού πριν την ολοκλήρωση της παρασκευής του. Με τις πλύσεις απομακρύνεται η ποσότητα C_{60} -σιλανίου που δεν αντέδρασε και παραμένει φυσικώς ροφημένη στο φορέα ενώ η υπόλοιπη ποσότητα συνδέεται σταθερά ομοιοπολικά στην επιφάνεια του φορέα.

Στην περίπτωση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού η διαδικασία παρασκευής δεν περιλαμβάνει στάδιο εκπλύσεων. Η στήριξη του καταλύτη γίνεται απλά με την εξάτμιση του πρότυπης συγκέντρωσης μητρικού διαλύματος. Διαπιστώθηκε, ότι οι εκπλύσεις απομακρύνουν σημαντικό μέρος της ποσότητας του C_{60} που έχει εναποτεθεί.

Σχήμα 4.2: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis των καταλυτών (α) $2Gr-SiO_2$ (—) και (β) $6WI-SiO_2$, μετά την έκπλυση με τη σειρά διαλυτών: τολουόλιο, THF, THF/MeOH 1:1, CH_2Cl_2 /MeOH 2:1 και Et_2O .

Η διάλυση του C_{60} πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την χρήση του υλικού σε ετερογενή κατάλυση σε αιώρημα, καθώς αφενός καταργούνται τα πλεονεκτήματα που έχει η ετερογενοποίηση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης (ευκολότερος διαχωρισμός καταλύτη, επαναχρησιμοποίηση σε περισσότερους του ενός κύκλους αντίδρασης κλπ.) αφετέρου δυσχεραίνει ο διαχωρισμός των προϊόντων στο τελικό μίγμα της αντίδρασης. Η εύκολη απομάκρυνση του C_{60} από την επιφάνεια της SiO_2 στους καταλύτες που παρασκευάζονται με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, με απλές εκπλύσεις του καταλύτη υποδηλώνει ότι η σύνδεση του C_{60} με το φορέα γίνεται κυρίως μέσω φυσικής προσρόφησης κατά την εναπόθεση των μορίων του C_{60} στο εσωτερικό των πόρων του φορέα. Ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων του C_{60} με τη SiO_2 τέτοιων που να φανερώνουν

ισχυρή σύνδεση ανάμεσα στην ενεργό φάση και το φορέα πρέπει μάλλον να αποκλειστούν.

Ανάλογα συμπεράσματα προέκυψαν κατά την πραγματοποίηση της ίδιας μελέτης για το στηριγμένο σε γ - Al_2O_3 καταλύτη 2WI- Al_2O_3 (0.259% κ.β. σε C_{60}). Πραγματοποιήθηκαν εκπλύσεις με το σύνολο των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην επεξεργασία των grafted καταλυτών (τολουόλιο, THF, THF/MeOH 1:1, CH_2Cl_2 /MeOH 2:1 και Et_2O). Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που καταγράφηκαν φαίνονται στο Σχήμα 4.3. Το C_{60} απομακρύνεται από την επιφάνεια του καταλύτη στο μεγαλύτερο βαθμό πράγμα που φανερώνει την ασθενή σύνδεση του C_{60} με το υπόστρωμα και σε αυτήν την περίπτωση.

Εκτός από τους ελέγχους με τους διαλύτες που αναφέρθηκαν ανωτέρω, σε κάθε περίπτωση ελέγχθηκε η έκπλυση του C_{60} προκειμένου τόσο για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting όσο και για αυτούς που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, κάτω από συνθήκες αντίδρασης (όπου ο διαλύτης ήταν δευτεριωμένο χλωροφόρμιο), όπως θα αναφερθεί στην παράγραφο 1.1 που περιγράφονται οι καταλυτικές δοκιμές.

Κατά συνέπεια, η μέθοδος του υγρού εμποτισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή καταλυτών που θα χρησιμοποιηθούν σε ετερογενή κατάλυση σε υγρή φάση *μόνο* στην περίπτωση όπου το C_{60} δε θα διαλύεται στο διαλύτη της αντίδρασης. Διαφορετικά η εκτεταμένη έκπλυση του C_{60} προς το διαλύτη αναιρεί τον ετερογενή χαρακτήρα της αντίδρασης..

Σχήμα 4.3: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis του καταλύτη 2WI- Al_2O_3 α) πριν (—) και β) μετά την έκπλυση με τη σειρά διαλυτών: τολουόλιο, THF, THF/MeOH 1:1, CH_2Cl_2 /MeOH 2:1 και Et_2O (----).

5 Χαρακτηρισμός Στερεών Δειγμάτων

Η φυσικοχημική ανάλυση των δειγμάτων των καταλυτών που παρασκευάστηκαν περιλάμβανε τη μελέτη με τη μέθοδο φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRS) και τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειάς τους. Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης ελήφθησαν προκειμένου να διερευνηθεί η δομή και ο τρόπος σύνδεσης του φουλερενίου στην επιφάνεια του φορέα, καθώς και κατά πόσο τα χαρακτηριστικά της πρόδρομης ένωσης διατηρούνται μετά τη διαδικασία ενσωμάτωσης του C₆₀ στο στερεό φορέα.

Ο προσδιορισμός των ειδικών επιφανειών πραγματοποιήθηκε προκειμένου να διερευνηθεί εάν η σύνδεση του C₆₀ με τις επιφάνειες των φορέων με τη μία ή την άλλη μέθοδο παρασκευής προκαλεί μεταβολές στο πορώδες σύστημα των οξειδικών φορέων. Κάτι τέτοιο θα επηρέαζε το πλήθος των διαθέσιμων θέσεων για αντίδραση στη στερεή επιφάνεια των υλικών και θα μπορούσε να μεταβάλλει τις εμφανιζόμενες δραστηριότητες.

5.1 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (DRS)

Οι στερεοί καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting και τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χαρακτηρίστηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης. Στις επόμενες παραγράφους αναλύονται διαδοχικά τα φάσματα των καταλυτών που παρασκευάστηκαν σε φορέα SiO₂ και σε Al₂O₃ με τη μέθοδο grafting και κατόπιν, τα αντίστοιχα στηριγμένα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

5.1.1 Καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting σε φορέα SiO₂ παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1.

Σχήμα 5.1: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting σε φορέα SiO₂.

Εξετάζοντας τα φάσματα του συνόλου των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting (Σχήμα 5.1) παρατηρούμε τα εξής κοινά χαρακτηριστικά:

1. κύριο γνώρισμα των φασμάτων είναι η κορυφή που παρουσιάζεται σε $\lambda_{\max}=325\text{nm}$. Ενώ το μέγιστο παρατηρείται στο ίδιο μήκος κύματος ανάμεσα στα φάσματα, εντούτοις με την αύξηση της φόρτισης η κορυφή διευρύνεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος.
2. Σε $\lambda_{\max}=421\text{nm}$ παρατηρείται μια μικρή, χαρακτηριστικού σχήματος κορυφή.
3. Στην περιοχή 440–650nm εμφανίζεται μια ευρεία ζώνη απορροφήσεων με μέγιστο σε μήκος κύματος περίπου 480nm.
4. Στα φάσματα των καταλυτών μεγαλύτερης φόρτισης (4Gr-SiO₂ και 5Gr-SiO₂) διακρίνονται ώμοι σε $\lambda_{\max}=600$ και 680nm.
5. Στην περιοχή του υπεριώδους μέχρι περίπου τα 260nm δεν εμφανίζονται απορροφήσεις. Αιτία για το γεγονός αυτό είναι η πολύ ισχυρή απορρόφηση του φορέα (SiO₂) στην περιοχή αυτή. Η απορρόφηση του φορέα είναι πολύ ισχυρότερη από οποιοδήποτε είδος που θα μπορούσε να απορροφά στην περιοχή αυτή (π.χ. C₆₀) και αφαιρούμενη από το φάσμα του υπό εξέταση δείγματος –καθώς χρησιμοποιείται ως αναφορά– απαλείφει και τις υπόλοιπες κορυφές ειδών που πιθανόν απορροφούν.

Η μορφή των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης των grafted καταλυτών προσομοιάζει σημαντικά με αυτή των φασμάτων απορρόφησης υπεριώδους–

ορατού του C₆₀-σιλανίου, που ήταν η πρόδρομη ένωση για την παρασκευή τους, και γενικά με τα φάσματα των μονοϋποκατεστημένων μεθανοφουλερενίων. Πράγματι με σύνθεση των φασμάτων UV-Vis των C₆₀-σιλανίου **105**, C₆₀-εστέρα **111** και του φάσματος διάχυτης ανάκλασης –ενδεικτικά από τους grafted καταλύτες– του 4Gr-SiO₂, παρατηρείται σχεδόν ταύτιση των χαρακτηριστικών που τα διακρίνουν στην περιοχή του ορατού (Σχήμα 5.2). Ανάλογη σύγκριση δεν είναι εφικτή για την περιοχή του υπεριώδους, καθώς όπως αναφέρθηκε, υπάρχει η ισχυρή παρεμπόδιση λόγω απορρόφησης της SiO₂.

Σχήμα 5.2: UV-Vis φάσματα του C₆₀-σιλανίου **105**, του C₆₀-εστέρα **111** και φάσμα διάχυτης ανάκλασης του στηριγμένου με τη μέθοδο grafting στη SiO₂ καταλύτη 4Gr-SiO₂.

Συνοψίζοντας, το φάσμα διάχυτης ανάκλασης του στηριζόμενου στην σίλικα φουλερενικού παραγώγου έδωσε τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις των μεθανοφουλερενίων και μάλιστα έδειξε ότι αυτό είναι μονοϋποκατεστημένο όπως αναμενόταν. Υπενθυμίζεται, ότι ενώ το φουλερένιο παρουσιάζει απορροφήσεις στη περιοχή 400–415 nm και περί τα 540 nm, τα μονοϋποκατεστημένα μεθανοφουλερένια απορροφούν στη περιοχή 420–430 nm και περί τα 490 nm. Οι κορυφές αυτές διακρίνονται εμφανώς σε όλα τα συντιθέμενα στερεά δείγματα (Σχήμα 5.1). Επιπροσθέτως, στα μεγαλύτερης φόρτισης δείγματα διακρίνεται εμφανώς η κορυφή στα 680nm, βάσει της οποίας επιβεβαιώνεται ότι πρόκειται για μόνο- και όχι για δις-υποκατεστημένα παράγωγα.^{533,534,547} Γενικώς παρατηρείται μικρή υποχρωμική μετατόπιση της τάξης των 10nm των κορυφών στο φάσμα διάχυτης ανάκλασης του στερεού σε σχέση με τα φάσματα απορρόφησης του C₆₀-σιλανίου και του

C₆₀-εστέρα. Τέλος, τα υλικά που παρασκευάστηκαν παρουσιάζουν στην υπεριώδη περιοχή τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις που οφείλονται στο π -χρωμοφόρο του φουλερενικού κλωβού και αποδίδονται η μεν κορυφή στα 325nm σε μεταπτώσεις τύπου $3^1T_{1u}-1^1A_g$ ενώ ο ώμος περίπου στα 280nm σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις τύπου $4^1T_{1u}-1^1A_g$ και $5^1T_{1u}-1^1A_g$.⁵⁴⁸

Στο Σχήμα 5.3 φαίνονται τα φάσματα των δειγμάτων με ονομαστική φόρτιση 0.50% κ.β. σε C₆₀-σιλάνιο που παρασκευάστηκαν σε δύο διαφορετικές φάσεις της διατριβής. Ο καταλύτης 6Gr-SiO₂, όπως προαναφέρθηκε, είχε παρασκευαστεί σε αρχικό στάδιο της μελέτης του τρόπου σύνθεσης των grafted καταλυτών αποτελώντας πιλοτικό δείγμα για τις περαιτέρω ενέργειες, ενώ ο καταλύτης 2Gr-SiO₂ συντέθηκε αφότου είχαν καθοριστεί οι βέλτιστες συνθήκες για την παρασκευή τόσο του οργανικού τμήματος που έφερε το C₆₀ όσο και της μεθόδου σύνδεσης με το φορέα.

Σχήμα 5.3: Φάσμα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis των καταλυτών (α) 2Gr-SiO₂, (β) 6Gr-SiO₂.

Τα βασικά χαρακτηριστικά του φάσματος είναι όμοια: οξεία κορυφή σε $\lambda_{\max}=325\text{nm}$, παρουσία μικρής έντασης διακριτής κορυφής στα 421nm, ευρεία ζώνη χαμηλής έντασης στην περιοχή μηκών κύματος 440–600nm και εμφάνιση ώμου περίπου στα 275nm. Το γεγονός ότι οι κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα του καταλύτη 6Gr-SiO₂ είναι λιγότερο ξεκάθαρες, πρέπει να αποδοθεί μάλλον στις συνθήκες λήψης του φάσματος παρά σε δομικές ή άλλες διαφορές ανάμεσα στα δύο υλικά.

Ανάλογη μελέτη των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης και της σύγκρισης της μορφής τους σε σχέση με το φάσμα της πρόδρομης ένωσης, C₆₀-σιλάνιο 105, σε διάλυμα πραγματοποιήθηκε για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν σε φορέα Al₂O₃. Στο Σχήμα 5.4 δίνονται τα φάσματα σε κλίμακα ενώ στο Σχήμα 5.5 έχει γίνει μεγέθυνση των φασμάτων των καταλυτών 1Gr-Al₂O₃ και 2Gr-Al₂O₃, ώστε να είναι πιο εύκολη η σύγκριση της μορφής τους.

Σχήμα 5.4: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting σε φορέα Al_2O_3 .

Τα γενικά χαρακτηριστικά των φασμάτων που παρατηρούνται είναι τα εξής:

1. Σε μήκος κύματος περίπου 262–265nm εμφανίζεται μια οξεία κορυφή ανεξαρτήτως της φόρτισης.
2. Σε $\lambda_{\text{max}}=335\text{nm}$ εμφανίζεται κορυφή που αποτελεί το κύριο χαρακτηριστικό των φασμάτων. Με την αύξηση της φόρτισης η κορυφή αυτή διευρύνεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος κατά παρόμοιο τρόπο με την περίπτωση των στηριγμένων με τη μέθοδο grafting σε SiO_2 δειγμάτων.
3. Στα δείγματα μεγαλύτερης φόρτισης είναι ευδιάκριτη μικρής έντασης κορυφή σε μήκος κύματος περίπου 698nm.
4. Λόγω της διευρυμένης κορυφής στα 335nm δεν είναι δυνατό να παρατηρηθούν με λεπτομέρεια χαρακτηριστικά του φάσματος στην περιοχή του ορατού και συγκεκριμένα από 400–600nm όπου, όπως παρουσιάστηκε σε προηγούμενη ενότητα σχετικά με τα φάσματα απορρόφησης του C_{60} και των παραγώγων του, διακρίνονται χαρακτηριστικές δομές του φάσματος. Εντούτοις, σε μήκος κύματος περίπου 625nm παρατηρείται ο σχηματισμός ώμου, ενώ σχηματισμός ώμου παρατηρείται και σε $\lambda_{\text{max}}=427\text{nm}$. Αιχμές που παρουσιάζονται στο φάσμα κυρίως του δείγματος $3\text{Gr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ δεν αντιστοιχούν σε απορροφήσεις αλλά σε πειραματικό σφάλμα κατά τη λήψη του φάσματος (πιθανότατα οφείλεται σε σκέδαση της προσπίπτουσας

ακτινοβολίας σε ανομοιογενή τεμαχίδια της εκτιθέμενης στην ακτινοβολία επιφάνειας).

Σχήμα 5.5: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο *grafting* σε φορέα Al₂O₃. (Μεγέθυνση των φασμάτων των 1Gr-Al₂O₃ και 2Gr-Al₂O₃)

Αν και σε αυτήν την περίπτωση, η μορφή του φάσματος δεν είναι τόσο φανερά παραπλήσια της δομής των φασμάτων απορρόφησης υπεριώδους-ορατού των πρόδρομων ενώσεων **105** και **111**, όπως παρατηρήθηκε στην περίπτωση των στηριγμένων σε SiO₂ καταλυτών, εντούτοις είναι και πάλι δυνατό να προκύψουν κάποιοι παραλληλισμοί των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης με τα σχετικά φάσματα απορρόφησης. Έτσι, παρατηρούνται οι κορυφές στην περιοχή του υπεριώδους σε $\lambda_{\text{max}}=265$ και 335nm που οφείλονται στην απορρόφηση του π -χρωμοφόρου του C₆₀ και συγκεκριμένα σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις τύπου $6^1\text{T}_{1u}-1^1\text{A}_g$ και $3^1\text{T}_{1u}-1^1\text{A}_g$ αντίστοιχα.⁵⁴⁸ Ακόμη διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των μονοϋποκατεστημένων μεθανοφουλερενίων στα 427 και 698nm .

Ανακεφαλαιώνοντας, με την καταγραφή των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο *grafting* διαπιστώθηκε, ότι κατά τη σύνδεση του φουλερενίου με την επιφάνεια, η δομή του μόνο-υποκατεστημένου μεθανοφουλερενικού παραγώγου διατηρείται, γεγονός που αντικατοπτρίζεται με ιδιαίτερη έμφαση στην περίπτωση όπου φορέας είναι η SiO₂ από την ταύτιση των κορυφών στα φάσματα διάχυτης ανάκλασης με τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης των μονο-υποκατεστημένων μεθανοφουλερενίων σε διάλυμα.

5.1.2 Καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των στηριγμένων σε SiO_2 καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού φαίνονται συγκεντρωτικά στο Σχήμα 5.6. Στο σχήμα έχει συμπεριληφθεί και το φάσμα απορρόφησης του C_{60} σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

Σχήμα 5.6: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού σε φορέα SiO_2 .

Τα βασικά χαρακτηριστικά που διακρίνονται στα φάσματα διάχυτης ανάκλασης είναι τα εξής:

1. Σε $\lambda_{\text{max}}=337\text{nm}$ εμφανίζεται μία ισχυρή απορρόφηση.
2. Σε μικρότερα μήκη κύματος ($\sim 300\text{nm}$) ως προς την κύρια απορρόφηση στα 337nm εμφανίζεται ώμος.
3. Μια ευρεία ζώνη απορρόφησης παρατηρείται στην περιοχή $420\text{--}540\text{nm}$, η οποία αυξάνεται σε ένταση με τη φόρτιση.
4. Μικρής έντασης κορυφή παρατηρείται σε μήκος κύματος περίπου 590nm , η οποία μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος με την αύξηση της φόρτισης.
5. Σε μήκη κύματος μικρότερα από τα 250nm όπως επίσης και σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 690nm , δεν εμφανίζονται απορροφήσεις. Υπενθυμίζεται ότι η SiO_2 παρουσιάζει πολύ ισχυρές απορροφήσεις σε μήκη κύματος μικρότερα από τα 280nm πράγμα που δυσχεραίνει, αν δεν αποκλείει, την παρατήρηση κορυφών στην περιοχή αυτή.

Είναι φανερή η αντιστοίχιση της κύριας κορυφής σε $\lambda_{\max}=337\text{nm}$ που διακρίνεται στα φάσματα διάχυτης ανάκλασης με την απορρόφηση στο φάσμα του C_{60} σε μήκος κύματος 330nm , ενώ ο ώμος περίπου στα 300nm πιθανότατα αντιστοιχεί στην κορυφή του φουλερενίου στα 258nm , το τελείωμα της οποίας αρχίζει να εμφανίζεται στα μήκη κύματος που παύει να υφίσταται η απορρόφηση του φορέα. Προκειμένου να μελετηθεί η μορφή των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης στην ορατή περιοχή του φάσματος γίνεται σύγκριση με το φάσμα του C_{60} μετά από μεγέθυνση της περιοχής $380\text{--}700\text{nm}$ (Σχήμα 5.7).

Σχήμα 5.7: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού σε φορέα SiO_2 . Περιοχή $380\text{--}700\text{nm}$.

Διαπιστώνεται πως η λεπτή υφή του φάσματος του C_{60} στην περιοχή $450\text{--}650\text{nm}$ εξαφανίζεται στα φάσματα διάχυτης ανάκλασης. Το χαρακτηριστικό αυτό αντικαθίσταται από μια ευρεία ζώνη απορρόφησης μετατοπισμένη σε μικρότερα μήκη κύματος, ενώ είναι εμφανείς στα φάσματα διάχυτης ανάκλασης κορυφές στην περιοχή $595\text{--}620\text{nm}$, οι οποίες παρουσιάζουν μικρή μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος αυξανόμενης της φόρτισης. Η αδυναμία παρατήρησης της λεπτής υφής στα φάσματα διάχυτης ανάκλασης δεν αποδίδεται σε κάποια δομική αλλαγή στο C_{60} αλλά στην τεχνική DRS, κατά τη χρήση της οποίας, λόγω της μεγάλης ποσότητας του φορέα, καθίσταται δυσχερής ή αδύνατη η παρατήρηση λεπτομερειών, όπως οι μικρές διαδοχικές κορυφές της περιοχής $450\text{--}650\text{nm}$ του φάσματος του C_{60} .

Η γενική μορφή του φάσματος είναι γενικώς σε συμφωνία με το φάσμα διάχυτης ανάκλασης που έχει αναφερθεί από τους Vakros *et al.*³⁹ για καταλύτη $\text{C}_{60}/\text{SiO}_2$ φόρτισης 2% κ.β. σε C_{60} που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του εμποτισμού. Η μικρή αραιώση του δείγματος έδωσε πολύ ισχυρές

απορροφήσεις, οι οποίες είναι πιθανότατα υπεύθυνες για τις διαφορές που παρατηρούνται. Έτσι, και στην περίπτωση που αναφέρεται από τους συγγραφείς, το φάσμα διέθετε τη χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης σε $\lambda \sim 340\text{--}350\text{nm}$, μια ευρεία ζώνη απορρόφησης ανάμεσα στα 420 και τα 580nm, μια ασθενέστερη κορυφή σε $\lambda \sim 610\text{nm}$ και έναν ώμο σε $\lambda \sim 290\text{nm}$. Οι διαφοροποιήσεις εντοπίζονται στη σχετική ένταση των κορυφών μεταξύ τους, όπου η ευρεία ζώνη απορρόφησης ανάμεσα στα 420 και τα 580nm εμφανίζεται ιδιαίτερα ενισχυμένη.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού με τη φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού σε φορέα Al_2O_3 (Σχήμα 5.8).

Σχήμα 5.8: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού σε φορέα Al_2O_3 .

Η ανάλυση των χαρακτηριστικών των φασμάτων DRS διευκολύνεται με την παράθεση του φάσματος απορρόφησης υπεριώδους-ορατού του C_{60} σε διαλύτη CH_2Cl_2 . Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις του C_{60} σε διάλυμα για την περιοχή του υπεριώδους. Συγκεκριμένα, εμφανίζουν κορυφές απορρόφησης σε μήκη κύματος 228, 258 και 345nm κατ' αναλογία με τις απορροφήσεις του C_{60} σε αυτά τα μήκη κύματος. Στην περιοχή του ορατού η απορρόφηση του C_{60} είναι σαφώς μειωμένη σε σχέση με το υπεριώδες. Αντίθετα, στα φάσματα των στηριγμένων καταλυτών παρουσιάζεται ενίσχυση της απορρόφησης της ακτινοβολίας, η οποία, μάλιστα, αυξάνεται με τη φόρτιση των υλικών. Τα στερεά υλικά εμφανίζουν ευρείες ζώνες απορρόφησης στο ορατό με κέντρα σε μήκη κύματος 435, 610, 672nm. Η

σύγκριση των απορροφήσεων ανάμεσα στα στερεά δείγματα και το C_{60} για την περιοχή του ορατού φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 5.9.

Σχήμα 5.9: Σύγκριση απορροφήσεων ανάμεσα στα φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού σε φορέα Al_2O_3 και το φάσμα του C_{60} σε διάλυμα (CH_2Cl_2). Περιοχή 380–800nm.

Η ευρεία ζώνη απορροφήσεων του C_{60} της περιοχής 450–570nm, η οποία οφείλεται σε μεταπτώσεις δόνησης,^{548,549} μετατοπίζεται σε μικρότερα μήκη κύματος και οι σχετικές κορυφές παρουσιάζουν ενίσχυση της απορρόφησης (βλ. βέλη στο Σχήμα 5.9). Η λεπτή υφή που χαρακτηρίζει το φάσμα του C_{60} στην περιοχή 450–650nm και σε αυτήν την περίπτωση εξαφανίζεται.

Συγκρίνοντας τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που ελήφθησαν στη SiO_2 και την Al_2O_3 διαπιστώνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις διατηρούνται σε σχέση με το φάσμα απορρόφησης του C_{60} τα εξής χαρακτηριστικά:

1. Βασικό γνώρισμα των φασμάτων είναι η οξεία κορυφή σε μήκος κύματος 337–345nm, η οποία εμφανίζεται βαθυχρωμικά μετατοπισμένη σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή σε $\lambda_{max}=330nm$ στο φάσμα του C_{60} .
2. Η λεπτή υφή που χαρακτηρίζει το φάσμα του C_{60} στην περιοχή 450–650nm δε διακρίνεται στα φάσματα διάχυτης ανάκλασης όταν μετά την εναπόθεσή του στους φορείς.
3. Η αύξηση της φόρτισης προκαλεί σημαντική υπερχρωμική μετατόπιση της ζώνης απορρόφησης στην περιοχή 420–540nm.

4. Η κορυφή στα ~600nm του φάσματος απορρόφησης του C₆₀ διατηρείται και μετά την εναπόθεσή του στους φορείς που μελετήθηκαν, μετατοπισμένη στην περιοχή 595–620nm.
5. Η ισχυρή απορρόφηση των φορέων στην περιοχή του υπεριώδους καθιστά μη αξιοποιήσιμη την περιοχή του φάσματος κάτω από τα 280nm.

Το γενικό σχήμα του φάσματος είναι και σε αυτήν την περίπτωση παρόμοιο με αυτό που αναφέρεται από τους Vakros *et al*³⁹ για καταλύτη C₆₀/Al₂O₃ φόρτισης 2% κ.β. σε C₆₀ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του εμποτισμού. Εντούτοις, δεν είναι δυνατή η παρατήρηση της κορυφής σε λ~610nm των φάσματος που φαίνονται στο Σχήμα 5.9.

5.2 Προσδιορισμός Ειδικών Επιφανειών (B.E.T.)

Προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η τροποποίηση των καταλυτών με την προσθήκη της στηριγμένης φάσης (C₆₀ ή C₆₀-σιλάνιο) επιφέρει μεταβολές στην υφή τους ανάλογη με τη φόρτιση, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των ειδικών επιφανειών των στηριγμένων δειγμάτων αλλά και των φορέων με τη στατική μέθοδο B.E.T. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι τιμές των ειδικών επιφανειών που προσδιορίστηκαν.

Πίνακας 5.1 : Ειδικές επιφάνειες καταλυτών που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο B.E.T.

α.α	Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)
1	SiO ₂	319
2	1Gr-SiO ₂	320
3	2Gr-SiO ₂	348
4	3Gr-SiO ₂	348
5	4Gr-SiO ₂	352
6	5Gr-SiO ₂	344
7	6Gr-SiO ₂	406
8	1WI-SiO ₂	335
9	2WI-SiO ₂	341
10	3WI-SiO ₂	341
11	4WI-SiO ₂	340
12	5WI-SiO ₂	340
13	6WI-SiO ₂	338
14	Al ₂ O ₃	191
15	1Gr-Al ₂ O ₃	197
16	2Gr-Al ₂ O ₃	182
17	3Gr-Al ₂ O ₃	191
18	3Gr-Al ₂ O ₃ (Επανάληψη)	187
19	1WI-Al ₂ O ₃	191
20	2WI-Al ₂ O ₃	193
21	3WI-Al ₂ O ₃	192

Παρατηρούμε ότι οι τιμές των ειδικών επιφανειών των στηριγμένων σε SiO_2 καταλυτών, ανεξάρτητα από τον τρόπο παρασκευής, είναι παραπλήσιες μεταξύ τους και λίγο μεγαλύτερες από την ειδική επιφάνεια του φορέα. Η μικρή αύξηση, αν και βρίσκεται στα όρια σφάλματος της τεχνικής, μπορεί να αξιολογηθεί ως επιβεβαίωση της παρατήρησης που αναφέρεται στη βιβλιογραφία σχετικά με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας φορέων μετά την τροποποίηση με C_{60} , η οποία αποδίδεται στο σφαιρικό σχήμα του μορίου. Μοναδική εξαίρεση στα δείγματα που μελετήθηκαν αποτελεί ο καταλύτης 6Gr-SiO_2 , ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο grafting στο στάδιο της αρχικής διερεύνησης συνθηκών, παρασκευαστικών μεθόδων και θερμικής σταθερότητας. Η τιμή του είναι εμφανώς αυξημένη τόσο σε σχέση με το φορέα όσο και με τα υπόλοιπα δείγματα.

Αναφορικά με τους στηριγμένους σε Al_2O_3 καταλύτες, οι τιμές των ειδικών επιφανειών, ανεξαρτήτως του τρόπου παρασκευής των δειγμάτων, δεν παρουσιάζουν μεταβολές μεγαλύτερες από το σφάλμα της τεχνικής και έχουν τιμές περίπου μισές από αυτές που προσδιορίστηκαν για τους στηριγμένους σε SiO_2 καταλύτες.

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσδιορισμού των ειδικών επιφανειών των καταλυτών προκύπτει ότι η τροποποίηση δεν επιφέρει σημαντικές μεταβολές στην ειδική επιφάνεια των υλικών σε σχέση με τους μη τροποποιημένους φορείς. Κατά συνέπεια η σύγκριση των δειγμάτων σε επίπεδο καταλυτικής δραστηριότητας δεν επηρεάζεται από την υφή του εκάστοτε καταλύτη ανάμεσα σε αυτούς που μελετήθηκαν. Ακόμη, η ειδική επιφάνεια είναι ανεξάρτητη τόσο της μεθόδου παρασκευής όσο και της φόρτισης, ενώ εξαρτάται μόνο από το φορέα που χρησιμοποιείται.

6 Θερμική Σταθερότητα των Καταλυτών

Πριν τη διερεύνηση της καταλυτικής δράσης τέθηκε ο προβληματισμός σχετικά με τη θερμοκρασία διεξαγωγής της καταλυτικής αντίδρασης. Η αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία ήταν επιθυμητή προκειμένου να αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης, προσέκρουε κυρίως στο κατά πόσο το C_{60} ήταν δυνατό να διατηρεί την ακεραιότητά του σε οξειδωτικό περιβάλλον σε θερμοκρασία πάνω από τις συνθήκες δωματίου. Για το λόγο αυτό σχεδιάστηκε και πραγματοποιήθηκε προκαταρκτικός έλεγχος της θερμικής σταθερότητας των καταλυτών που παρασκευάστηκαν. Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε για τα grafted δείγματα $6Gr-SiO_2$ και $2Gr-Al_2O_3$ και για τα αντίστοιχα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού $6WI-SiO_2$ και $2WI-Al_2O_3$.

Πριν από την έναρξη της διαδικασίας ελέγχου θερμικής σταθερότητας σε όλες τις περιπτώσεις των καταλυτών που εξετάστηκαν, προηγήθηκε κατεργασία του φορέα ακολουθώντας τα ίδια στάδια με αυτά της παρασκευής του εκάστοτε καταλύτη. Συγκεκριμένα, για τους grafted καταλύτες πραγματοποιήθηκε η πλήρης διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά τη σύνδεση του C_{60} -σιλανίου με τους φορείς, δηλαδή βρασμός υπό επαναρροή για τον ίδιο χρόνο, πλύσεις με τη σειρά διαλυτών που ακολουθήθηκε στη διαδικασία grafting, ξήρανση του υλικού. Στις περιπτώσεις του υγρού εμποτισμού πραγματοποιήθηκε ένα στάδιο λευκού εμποτισμού και κατόπιν ξήρανση σύμφωνα με την αντίστοιχη πορεία των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

Στα υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού οι πιθανές μεταβολές που διερευνούνταν με την αύξηση της θερμοκρασίας αφορούσαν στη δομή του C_{60} που είχε εναποτεθεί στην επιφάνεια του φορέα. Αντίθετα, στα grafted υλικά, εκτός του φουλερενικού κλωβού τμήμα ευαίσθητο στην οξείδωση αποτελεί και ο βραχίονας μέσω του οποίου έχει γίνει η σύνδεση του C_{60} με την επιφάνεια του φορέα. Προκειμένου να γίνει κατανοητή στο μεγαλύτερο βαθμό η προέλευση των μεταβολών ως αναλυτικό εργαλείο στη μελέτη των υλικών χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης. Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των υλικών λαμβάνονταν μετά από κάθε στάδιο θέρμανσης.

Παράλληλα, γινόταν ο ανάλογος έλεγχος για τους φορείς με τη λήψη των αντίστοιχων φασμάτων διάχυτης ανάκλασης. Αν και λόγω της προκατεργασίας που είχαν υποστεί οι φορείς (πύρωση στους 500 και 600°C, αντίστοιχα) δεν αναμενόταν μεταβολή είτε της κρυσταλλικής δομής είτε της υφής τους, οι φορείς υφίσταντο την ίδια ακριβώς διαδικασία θέρμανσης με τα υπό μελέτη υλικά. Υπενθυμίζεται ότι οι φορείς τοποθετούνταν παράλληλα με τα εξεταζόμενα δείγματα στο πυριαντήριο για τα ίδια χρονικά διαστήματα και χρησιμοποιούνταν ως αναφορά κατά τη λήψη των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης των καταλυτών.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικές μελέτες σχετικά με τη διάρκεια της θέρμανσης σε κάθε θερμοκρασία και αποφασίστηκε η διάρκεια της θέρμανσης σε κάθε θερμοκρασία να είναι τρεις ώρες. Διαπιστώθηκε τόσο στην περίπτωση των grafted καταλυτών όσο και στην περίπτωση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, ότι η παράταση του χρόνου θέρμανσης σε δεδομένη θερμοκρασία πέρα από τις τρεις ώρες δεν προκαλούσε περαιτέρω μεταβολές στη δομή του φάσματος. Ενδεικτικά δίνονται στο Σχήμα 6.1 τα φάσματα που ελήφθησαν για τους καταλύτες 6Gr-SiO₂ και 6WI-SiO₂ μετά από θέρμανση των καταλυτών για τρεις και τέσσερις ώρες στους 175°C και στους 150°C αντίστοιχα.

Σχήμα 6.1: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis που ελήφθησαν μετά από θέρμανση 3h και 4h για τους καταλύτες (α) 6Gr-SiO₂ στη θερμοκρασία των 175°C και (β) 6WI-SiO₂ στη θερμοκρασία των 150°C.

6.1 Θερμική Σταθερότητα Καταλυτών Στηριγμένων σε SiO₂.

Αφετηρία στη μελέτη της θερμικής σταθερότητας ήταν ο έλεγχος του καταλύτη 6WI-SiO₂ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Το φάσμα του καταλύτη πριν την έναρξη της διαδικασίας των θερμάνσεων δίνεται στο Σχήμα 6.2.

Σχήμα 6.2: Φάσμα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis του καταλύτη 6WI-SiO₂.

Μετά από βαθμιαία αύξηση της θερμοκρασίας από τους 110°C έως τους 400°C ανά 25°C (με εξαίρεση τη μετάβαση από τους 110°C στους 150°C) και παραμονή του καταλύτη επί τρεις ώρες σε κάθε θερμοκρασία ελήφθησαν τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που φαίνονται στο Σχήμα 6.3.

Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 6.3 η μορφή του φάσματος παραμένει σχεδόν αμετάβλητη μέχρι τη θερμοκρασία των 150°C ενώ από τη θερμοκρασία των 175°C και άνω παρατηρούνται οι πρώτες μεταβολές με άμβλυνση του ώμου απορρόφησης, ο οποίος εμφανίζεται σε $\lambda \sim 450\text{nm}$. Από τη θερμοκρασία των 200°C μέχρι τη θερμοκρασία των 400°C, όπου και παύει να υφίσταται απορρόφηση οφειλόμενη στο C₆₀, παρατηρείται σταδιακή ελάττωση της έντασης της απορρόφησης και διεύρυνση των κορυφών φάσματος που βαθμιαία εκφυλίζονται σε μία ευρεία κορυφή με $\lambda_{\text{max}}=390\text{nm}$. Η μείωση αυτή παρατηρείται εντονότερα κατά τη μετάβαση ανάμεσα στις θερμοκρασίες 325 και 350°C. Στη θερμοκρασία των 400°C το στερεό δείγμα έχει λευκό χρώμα και η κορυφή που οφείλεται στο στηριγμένο συστατικό πρακτικώς εξαφανίζεται.

Σχήμα 6.3: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis του καταλύτη 6WI-SiO₂ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, μετά από θέρμανση σε βαθμιαία αυξανόμενες θερμοκρασίες στην περιοχή 110–400°C.

Ανάλογη διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τον καταλύτη 6Gr-SiO₂ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο grafting, το φάσμα διάχυτης ανάκλασης του οποίου φαίνεται στο Σχήμα 5.3β.

Ο έλεγχος της θερμικής σταθερότητας έγινε στις ίδιες θερμοκρασίες με αυτές που ακολουθήθηκαν στον καταλύτη 6WI-SiO₂ για τους ίδιους χρόνους παραμονής σε κάθε θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.4.

Σχήμα 6.4: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis του καταλύτη 6Gr-SiO₂ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο grafting, μετά από θέρμανση σε βαθμιαία αυξανόμενες θερμοκρασίες στην περιοχή 110–400°C.

Τα χαρακτηριστικά του φάσματος διάχυτης ανάκλασης παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητα μέχρι τη θερμοκρασία των 175°C. Από τη θερμοκρασία των 200°C και άνω η οξεία απορρόφηση σε $\lambda_{\max}=328\text{nm}$ διαφοροποιείται και διευρύνεται. Ακόμη, η μικρή αλλά διακριτή κορυφή σε $\lambda_{\max}=428\text{nm}$, που χαρακτηρίζει τα μονοϋποκατεστημένα μεθανοφουλερένια και διατηρείται ως ώμος στα υλικά που παρασκευάζονται με τη μέθοδο grafting, εξαφανίζεται όταν η θέρμανση γίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 200°C. Άνω των 350°C η συνολική απορρόφηση του δείγματος μειώνεται δραματικά και σε θερμοκρασία 400°C παύει πρακτικώς να υφίσταται.

Προκειμένου να γίνει κατανοητή η έκταση της μεταβολής μετά από κάθε αύξηση της θερμοκρασίας, στα δείγματα που εξετάστηκαν πιο πάνω, ως πιο παραστατικό ποιοτικό μέτρο των μεταβολών που συμβαίνουν χρησιμοποιήθηκε η σχετική ένταση της μέγιστης κορυφής απορρόφησης του εκάστοτε δείγματος σε σχέση με την απορρόφηση που παρουσιάζει το δείγμα μετά τη θέρμανση στους 110°C. Οι τιμές του άξονα γ υπολογίζονται από τη σχέση

$$\gamma = \frac{F(R_{\infty})_{330nm} \text{ σε θερμοκρασία } T}{F(R_{\infty})_{330nm} \text{ σε θερμοκρασία } 110^{\circ}C} \quad \text{Εξίσωση 6.1}$$

Σχήμα 6.5: Σχετική ένταση κορυφών απορρόφησης σε $\lambda_{max}=330nm$ στα φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis των καταλυτών 6WI-SiO₂ και 6Gr-SiO₂ που λαμβάνονται κατά τη θερμική επεξεργασία σε $\Theta=110-400^{\circ}C$.

Από το Σχήμα 6.5 διαπιστώνεται ότι η μείωση της έντασης της κορυφής απορρόφησης στην περίπτωση του καταλύτη που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού είναι σχεδόν γραμμική. Αντίθετα, στην περίπτωση του grafted καταλύτη η ένταση παραμένει σχετικά σταθερή μέχρι τους 325°C και στη συνέχεια μειώνεται σημαντικά. Οι παρατηρήσεις αυτές υποδηλώνουν θετική επίδραση της παρασκευαστικής μεθόδου grafting στη σταθερότητα έναντι της οξείδωσης.

Παρά το γεγονός ότι τα φάσματα διαφοροποιούνται κατά τη θέρμανση σε σχέση με το φάσμα του αρχικού δείγματος που δεν έχει υποστεί θερμάνσεις, τόσο στην περίπτωση του δείγματος που παρασκευάστηκε με υγρό εμποτισμό όσο και στην περίπτωση του grafted υλικού η αλλαγή της μορφής της κορυφής συνίσταται κυρίως στη διεύρυνση της κύριας κορυφής, τη μείωση γενικά της απορρόφησης και στην άμβλυνση των χαρακτηριστικών (π.χ. εξάφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής των μονοϋποκατεστημένων μεθανοφουλερενίων στα

430nm στους grafted καταλύτες ή βαθμιαία εξαφάνιση της χαρακτηριστικής ευρείας ζώνης απορρόφησης του C₆₀ στην περιοχή 450–650nm στην περίπτωση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με υγρό εμπότισμό). Όμως το γενικό σχήμα του φάσματος παραμένει ουσιαστικά το ίδιο: κορυφή περίπου στα 330nm, απουσία απορροφήσεων κάτω από τα 270nm, ασθενείς απορροφήσεις στην περιοχή του ορατού και απουσία απορροφήσεων πάνω από 700nm. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανώς η μεταβολή του C₆₀ γίνεται βαθμιαία και ακολουθεί κάποια πορεία, η οποία δεν οδηγεί στην άμεση καταστροφή του αλλά στην τροποποίησή του κατά τρόπο, ώστε να διατηρείται το σχήμα του μορίου και η συζυγία των διπλών δεσμών που είναι υπεύθυνη για τις παρατηρούμενες απορροφήσεις από το C₆₀.

Τα φάσματα τόσο του grafted όσο και του υλικού που παρασκευάστηκε με υγρό εμπότισμό εμφανίζουν μία διεύρυνση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία των 200°C. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό δεσμών του C₆₀ με το οξυγόνο (σχηματισμός εποξειδικών δομών, γεφυρών οξυγόνου, πολυοξυγονωμένων παραγώγων κλπ),⁵⁵⁰ σε συμφωνία με παρατηρήσεις των Nisha *et al.*⁵⁵¹ για θερμική αλλοίωση του μη τροποποιημένου C₆₀ κατά τη θέρμανση πάνω από τους 200°C λόγω σχηματισμού ενός “πολυσυμπυκνώματος” που αποτελείται από α) υαλώδη άνθρακα, β) ένα άμορφο σύμπλοκο C₆₀-O-C₆₀ και γ) μια αδιευκρίνιστη κρυσταλλική φάση με καρβονυλικούς δεσμούς. Το άμορφο σύμπλοκο που αναφέρεται περιλαμβάνει άθικτες μονάδες C₆₀ συνδεδεμένες μεταξύ τους με γέφυρες οξυγόνου. Στην παρουσία αυτών μπορεί να αποδοθεί και η διατήρηση των γενικών χαρακτηριστικών της δομής του φάσματος του C₆₀ στα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των καταλυτών. Ο υαλώδης άνθρακας, αντίθετα, αποτελείται από υπολείμματα C₆₀ που έχουν προκληθεί από τη διάνοιξη του φουλερениκού κλωβού λόγω οξείδωσης. Διαπιστώθηκε επίσης, χρησιμοποιώντας θερμοσταθμική ανάλυση (TGA), ότι κατά τη μετάβαση από τους 250°C ως τους 400°C η μείωση βάρους του “πολυσυμπυκνώματος” είναι σχεδόν γραμμική ενώ στους 450°C υπάρχει πλήρης εξαφάνισή του.

Στα δείγματα που μελετήθηκαν παρατηρήθηκε βαθμιαία ελάττωση της συνολικής απορρόφησης μέχρι τους 325°C και σημαντική μείωση μετά από τη θερμοκρασία αυτή. Με βάση τα προεκτεθέντα η μείωση μπορεί να αποδοθεί στην έναρξη της καύσης του “πολυσυμπυκνώματος” μετά τους 325°C και στην ολοκλήρωσή της στους 400°C. Η μείωση της θερμοκρασίας πλήρους οξείδωσης του “πολυσυμπυκνώματος” μπορεί να ερμηνευτεί από το γεγονός ότι στην περίπτωση της μελέτης των Nisha *et al.* το δείγμα που μελετήθηκε ήταν μη στηριγμένο κρυσταλλικό C₆₀ ενώ στην μελέτη που παρουσιάστηκε πιο πάνω το C₆₀ βρισκόταν διεσπαρμένο στην επιφάνεια της SiO₂ άρα η επιφάνεια ανά μονάδα μάζας ήταν μεγαλύτερη από το bulk C₆₀. Ως εκ τούτου η διαθεσιμότητα για την αντίδραση οξείδωσης από τον αέρα στην περίπτωση του διεσπαρμένου –είτε με τη μέθοδο του υγρού εμπότισμού είτε με την ακόμη πιο αποτελεσματική μέθοδο διασποράς, τη μέθοδο grafting– C₆₀, είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με την περίπτωση οξείδωσης του bulk C₆₀. Για το λόγο αυτό και οι θερμοκρασίες

στις οποίες παρατηρούνται οι μεταβολές (325°C) και η ολοκλήρωση της οξειδωσης (εξαφάνιση κορυφής απορρόφησης, 400°C) είναι χαμηλότερες σε σχέση με τις αναφερόμενες για το bulk C₆₀.

Αν θεωρηθεί ότι το σύνολο των απορροφήσεων του φάσματος σε θερμοκρασίες πάνω από τους 200°C οφείλεται στο “πολυσυμπύκνωμα” που σχηματίζεται, τότε το εμβαδό της επιφάνειας που βρίσκεται ανάμεσα στην καμπύλη του φάσματος και τον άξονα των μηκών κύματος, λ, μπορεί να ληφθεί ως μέτρο της ποσότητας του πολυσυμπυκνώματος. Μετά από υπολογισμό των εμβαδών των κορυφών σε κάθε θερμοκρασία (Πίνακας 6.1), φάνηκε πως το “πολυσυμπύκνωμα” υφίσταται δραματική αλλαγή της δομής του –πιθανώς οξειδωση– πάνω από τη θερμοκρασία των 275°C που τελικώς οδηγεί στην καταστροφή του μορίου. Ανάλογη συμπεριφορά, αν και με μικρότερη έκταση σχηματισμού του “πολυσυμπυκνώματος” παρατηρείται στο δείγμα που παρασκευάστηκε με υγρό εμποτισμό.

Πίνακας 6.1: Εμβαδά ολοκλήρωσης των κορυφών των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης UV-Vis των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με το μέθοδο του υγρού εμποτισμού και τη μέθοδο Grafting σε φορέα SiO₂.

α.α.	Θερμοκρασία	Υγρός Εμποτισμός	Grafting
		Εμβαδόν	Εμβαδόν
1	200	21,1	22,5
2	225	20,9	35,8
3	250	19,5	45,9
4	275	15,9	36,3
5	300	10,1	33,1
6	325	9,8	26,3
7	350	2,3	11,9
8	375	1,8	3,9
9	400	0,4	0,7

6.2 Θερμική Σταθερότητα Καταλυτών Στηριγμένων σε Al₂O₃.

Όσον αφορά τους στηριγμένους σε φορέα Al₂O₃ καταλύτες ο έλεγχος της θερμικής συμπεριφοράς πραγματοποιήθηκε για το δείγμα 2WI-Al₂O₃, που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, και για το grafted δείγμα 2Gr-Al₂O₃.

Στο Σχήμα 6.6 φαίνεται το φάσμα διάχυτης ανάκλασης του καταλύτη 2WI-Al₂O₃, που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, πριν την έναρξη της διαδικασίας των θερμάνσεων.

Σχήμα 6.6: Φάσμα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis του καταλύτη $2WI-Al_2O_3$.

Μετά από βαθμιαία αύξηση της θερμοκρασίας από τους 50°C έως τους 400°C ανά 25°C και παραμονή του καταλύτη επί τρεις ώρες σε κάθε θερμοκρασία ελήφθησαν τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που φαίνονται στο Σχήμα 6.7.

Σχήμα 6.7: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis του καταλύτη 2WI-Al₂O₃, που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, μετά από θέρμανση σε βαθμιαία αυξανόμενες θερμοκρασίες στην περιοχή 50–400°C.

Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 6.7 τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης του δείγματος παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητα μέχρι και τη θερμοκρασία των 125°C. Κατά την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οι κορυφές του φάσματος εκφυλίζονται σε μία κύρια κεντρική κορυφή με μέγιστο απορρόφησης περίπου στα 430–440nm, η οποία απορροφά σε όλο το εύρος της περιοχής 200–800nm του φάσματος, που μελετάται. Το σχήμα της κορυφής παραμένει πρακτικώς ίδιο με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ μετά τους 300°C η ένταση της κορυφής μειώνεται σημαντικά μέχρι εξαφάνισής της στη θερμοκρασία των 400°C.

Με τον ίδιο τρόπο πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος της θερμικής συμπεριφοράς του δείγματος $2\text{Gr-Al}_2\text{O}_3$, που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο grafting: η θερμοκρασία αυξανόταν σταδιακά κατά 25°C από τους 50 έως τους 400°C . Το δείγμα παρέμενε σε κάθε θερμοκρασία επί τρεις ώρες. Τα φάσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.8.

Σχήμα 6.8: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis του καταλύτη $2\text{Gr-Al}_2\text{O}_3$, που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο grafting, μετά από θέρμανση σε βαθμιαία αυξανόμενες θερμοκρασίες στην περιοχή $50\text{--}400^\circ\text{C}$.

Όπως φαίνεται από το σχήμα, το φάσμα του υπό μελέτη υλικού παραμένει σχεδόν αμετάβλητο μέχρι τη θερμοκρασία των 175°C . Πάνω από αυτή τη

θερμοκρασία παύουν να διακρίνονται ξεχωριστές κορυφές απορρόφησης και δημιουργείται μια ευρεία κορυφή με μέγιστο στα 410–430nm, η οποία απορροφά σε όλο σχεδόν το πλάτος του φάσματος, όπως και στην περίπτωση του στηριγμένου με υγρό εμποτισμό δείγματος στην Al_2O_3 . Πάνω από τους 200°C παρατηρείται ενίσχυση της έντασης της κορυφής μέχρι τους 275°C, οπότε και σταδιακά αρχίζει η μείωση της απορρόφησης που οδηγεί στην πλήρη εξαφάνιση της απορρόφησης στους 400°C.

Οι μεταβολές της απορρόφησης με τη θερμοκρασία γίνονται πιο εμφανείς με την παρουσίαση του διαγράμματος που φαίνεται στο Σχήμα 6.9. Στο διάγραμμα παρουσιάζονται τα σχετικά εμβαδά των κορυφών απορρόφησης ως προς το εμβαδόν των κορυφών στο φάσμα του δείγματος μετά από θέρμανση στους 50°C. Οι τιμές του άξονα y υπολογίζονται από τη σχέση

$$\%y = \frac{\text{Εμβαδόν κορυφής σε θερμοκρασία } T}{\text{Εμβαδόν κορυφής σε θερμοκρασία } 50^{\circ}C} \cdot 100 \quad \text{Εξίσωση 6.2}$$

Σχήμα 6.9: Σχετικά εμβαδά των κορυφών απορρόφησης στα φάσματα διάχυτης ανάκλασης UV-Vis των καταλυτών $2Gr-Al_2O_3$ και $2WI-Al_2O_3$ που λαμβάνονται κατά τη θερμική επεξεργασία σε $\Theta=50-400^{\circ}C$.

Με βάση τα υπολογιζόμενα εμβαδά το “πολυσυμπύκνωμα” φαίνεται πως υφίσταται δραματική αλλαγή της δομής του –πιθανώς οξείδωση– πάνω από τη θερμοκρασία των 275°C για τον grafted καταλύτη και των 300°C για τον καταλύτη που παρασκευάστηκε με υγρό εμποτισμό, που τελικώς οδηγεί στην καταστροφή του μορίου.

Εξετάζοντας τη θερμική συμπεριφορά στον αέρα του δείγματος $2Gr-Al_2O_3$ σε σχέση με την παρατηρούμενη συμπεριφορά του καταλύτη $2WI-Al_2O_3$, που

παρασκευάστηκε με υγρό εμποτισμό, διαπιστώνουμε ότι και στις δύο περιπτώσεις η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί αρχικά στην αλλοίωση των χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος διάχυτης ανάκλασης και κατόπιν στη βαθμιαία μείωση της απορρόφησης που οφείλεται στο C_{60} . Στην περίπτωση του grafted υλικού, η μεταβολή της μορφής του φάσματος του καταλύτη πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες κατά $25-50^{\circ}\text{C}$ υψηλότερες σε σχέση με την ανάλογη μεταβολή που συμβαίνει στο δείγμα που παρασκευάστηκε με υγρό εμποτισμό. Φαίνεται λοιπόν, όπως και στην περίπτωση των στηριγμένων σε SiO_2 καταλυτών, ότι η σύνδεση του C_{60} στην επιφάνεια της Al_2O_3 με τη μέθοδο grafting ενισχύει τη θερμική σταθερότητά του στον αέρα. Δε μεταβάλλει όμως τη θερμοκρασία πλήρους απομάκρυνσης των προϊόντων στα οποία μετασχηματίζεται το C_{60} κατά την οξείδωση (“πολυσυμπύκνωμα”).

Οι μεταβολές που παρατηρούνται στο φάσμα πριν από την έναρξη της σταδιακής μείωσης της έντασης της κορυφής μπορούν και σε αυτήν την περίπτωση να αποδοθούν στην ανάπτυξη της πολυσυμπυκνωμένης φάσης που αποτελείται τόσο από άθικτα μόρια C_{60} , όσο και από τμήματα C_{60} και προϊόντα οξείδωσής του. Ως αποτέλεσμα της διασποράς του C_{60} στην επιφάνεια της Al_2O_3 , η θερμοκρασία στην οποία ολοκληρώνεται η οξείδωση του “πολυσυμπυκνώματος” είναι χαμηλότερη κατά 50°C από την αναφερόμενη στη βιβλιογραφία για το bulk C_{60} .⁵⁵¹

7 Καταλυτικές Δοκιμές

7.1 Γενικά

Η ετερογενοποίηση της αντίδρασης φωτοξείδωσης ολεφινών με τη μεσολάβηση του C_{60} ως φωτοευαισθητοποιητή αποτέλεσε κύριο στόχο αυτής της διατριβής. Προσπάθειες ετερογενοποίησης αυτής της κατηγορίας αντιδράσεων έχουν αναφερθεί στο παρελθόν σε διάφορους φορείς, όπως οξείδια (Al_2O_3 και SiO_2),^{439,440} ζεόλιθους⁴⁴² ρητίνες,⁴³⁶ τροποποιημένα με αμινομάδες οξείδια,⁴⁴¹ πολυοξομεταλλικά άλατα.⁵⁵² Στις τρεις τελευταίες περιπτώσεις η σύνδεση του C_{60} με το φορέα έγινε με σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών ανάμεσα στο C_{60} ή κάποιο παράγωγό του και το φορέα. Στην παρούσα διατριβή ως πρόσθετος στόχος τέθηκε η δυνατότητα ακριβούς ελέγχου αφενός της σύστασης του εναποτιθέμενου C_{60} με τη μέθοδο της ομοιοπολικής σύνδεσης (Grafting) αφετέρου της ακεραιότητας του C_{60} μετά τη χρήση του καταλυτικού υλικού.

Μετά την επιτυχή σύνθεση των υλικών με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά στα προηγούμενα στάδια της διατριβής, τέθηκαν σε δοκιμή της φωτοκαταλυτικής τους δράσης στην αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου. Είναι γνωστό από προηγούμενες μελέτες ότι η αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου με τη μεσολάβηση κλασσικών φωτοευαισθητοποιητών -TPP, Rose Bengal⁴²⁵- αλλά και από το C_{60} ⁴²² πραγματοποιείται από το οξυγόνο απλής κατάστασης μέσω της αντίδρασης Schenck-Ene και οδηγεί στο σχηματισμό δύο ισομερών αλλυλικών υδροπεροξειδίων.⁴²² Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η υποκατάσταση παράγει ισομοριακές ποσότητες των δύο ισομερών. Οι δύο πιθανές θέσεις υποκατάστασης εκατέρωθεν του διπλού δεσμού οδηγούν στα προϊόντα που φαίνονται στην Εξίσωση 7.1.

Εξίσωση 7.1: Αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου προς ισομοριακό μίγμα 3-υδροπεροξυ-3-μεθυλοβουτενίου-1 (**123**) και 3-υδροπεροξυ-2-μεθυλοβουτενίου-1 (**124**).

Στη συνέχεια αυτής της ενότητας παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των καταλυτικών δοκιμών για τα υλικά που παρασκευάστηκαν με τις δύο μεθόδους σύνθεσης και στους δύο φορείς (SiO_2 και Al_2O_3). Προηγείται η παρουσίαση της μεθόδου ανάλυσης των αποτελεσμάτων. Η ενότητα ολοκληρώνεται με την παράθεση των αποτελεσμάτων ομογενούς φωτοκατάλυσης χρησιμοποιώντας τους κλασσικούς φωτοευαισθητοποιητές TPP, Rose Bengal και το C_{60} .

7.2 Ανάλυση των Συστατικών του Μίγματος της Αντίδρασης

Πριν εκτεθούν τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς των υλικών που παρασκευάστηκαν κρίνεται σκόπιμο να γίνει αναφορά στη μέθοδο ανάλυσης των συστατικών του μίγματος της αντίδρασης. Όπως αναφέρθηκε στο Πειραματικό Μέρος, ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με ολοκλήρωση των κατάλληλων κορυφών που αντιστοιχούν στο αντιδρών και στα προϊόντα, στα φάσματα NMR δειγμάτων που λαμβάνονταν από το μίγμα της αντίδρασης. Τα δείγματα λαμβάνονταν σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα από την έναρξη της αντίδρασης και μετά από διήθηση για την απομάκρυνση του στερεού φωτοκαταλύτη, οδηγούνταν προς ανάλυση. Μετά την ανάλυση με τη μέθοδο NMR λαμβάνονταν τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων, προκειμένου να διαπιστωθεί εάν κατά τη χρήση του στερεού φωτοκαταλύτη στην αντίδραση προκαλείτο έκπλυση του C₆₀ ή του συνδεδεμένου παραγώγου του από το φορέα.

Σχήμα 7.1: Πρωτόνια που εξετάζονται στον έλεγχο της φωτοοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου με φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού.

Οι κορυφές των συστατικών του μίγματος στα φάσματα NMR φαίνονται στον Πίνακα 7.1. Στον πίνακα περιλαμβάνονται ακόμη οι κορυφές που οφείλονται στο εσωτερικό πρότυπο (1,2-δichλωροβενζόλιο) και το διαλύτη (CDCl₃). Όπως φάνηκε στο φάσμα του μίγματος για μια τυχαία χρονική στιγμή στην εξέλιξη της αντίδρασης, όπου συνυπάρχουν όλα τα συστατικά, κατάλληλες κορυφές χωρίς αλληλεπικαλύψεις ήταν, για τον υπολογισμό της μετατροπής, η κορυφή σε $\delta=1.68$ ppm (3H, singlet) που οφείλεται στο 2-μεθυλ-2-βουτένιο, η οποία αντιστοιχεί στα πρωτόνια Α που σημειώνονται στο Σχήμα 7.1. Για την ποσοτική ανάλυση των προϊόντων και τη σχετική αναλογία των δύο προϊόντων της αντίδρασης οξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου κατάλληλες κορυφές ήταν οι κορυφές σε $\delta=1.34$ ppm (6H, singlet) και $\delta=1.25$ ppm (3H, doublet) αντιστοιχα (πρωτόνια Β και Γ στο Σχήμα 7.1, αντιστοιχα). Ως αναφορά για τον ποσοτικό προσδιορισμό ελήφθη η κορυφή σε $\delta=7.20$ ppm που αντιστοιχεί στη χημική μετατόπιση των πρωτονίων Μ του 1,2-δichλωροβενζολίου, που χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο. Από τη γνωστή συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου υπολογίζεται η συγκέντρωση του 2-μεθυλ-2-βουτενίου στο μίγμα.

Η ακρίβεια της μεθόδου ποσοτικής ανάλυσης των συστατικών του μίγματος ελέγχθηκε με τη βοήθεια διαλυμάτων που περιείχαν

2-μεθυλ-2-βουτένιο και 1,2-διχλωροβενζόλιο σε γνωστές συγκεντρώσεις. Σε κάθε διάλυμα προσδιορίστηκε η τιμή του λόγου των συγκεντρώσεων:

$$c = \frac{C_{2m2b}}{C_{o-dichl}}$$

Κατόπιν ελήφθησαν τα φάσματα ^1H NMR των διαλυμάτων και υπολογίστηκαν οι λόγοι των εμβαδών της κορυφής σε $\delta=1.68\text{ppm}$ (που αντιστοιχεί στα πρωτόνια Α του 2-μεθυλ-2-βουτενίου) προς την κορυφή σε $\delta=7.20\text{ppm}$ (που αντιστοιχεί στα πρωτόνια Μ του 1,2-διχλωροβενζολίου):

$$s = \frac{S_{2m2b(1.68\text{ppm})}}{S_{o-dichl(7.20\text{ppm})}}$$

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε για τέσσερα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων. Κατόπιν της σύγκρισης του λόγου c , που υπολογίστηκε από τις γνωστές τιμές συγκέντρωσης, και του λόγου s , που υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση των κορυφών, σε διαλύματα διαφόρων αναλογιών συγκεντρώσεων 2-μεθυλ-2-βουτενίου και 1,2-διχλωροβενζολίου, προέκυψε ότι η διαφορά των θεωρητικών από τις πειραματικά προσδιοριζόμενες αναλογίες συγκεντρώσεων ήταν μικρότερες από 5%.

Πίνακας 7.1: Χημικές μετατοπίσεις (ppm) στα φάσματα ^1H NMR του μίγματος της αντίδρασης.

Συστατικό	Πρωτόνιο	Χημική Μετατόπιση, δ (ppm)	Πολλαπλότητα
A	1.68	s
	B	1.60	s
	C	5.19	m
	D	1.56	m
E	1.34	s
	F	5.30	s
	G	5.25	s
	H	5.93	dd
I	1.25	d
	J	5.03	s
	K	4.98	s
	L	1.76	s
	M	4.49	q
N	7.44	m
	O	7.20	m
MeOH	CH ₃ -	3.48	s
	HO-	1.00-1.12	br
CHCl ₃		7.26	s

7.3 Φωτοκαταλυτικές δοκιμές

Οι φωτοκαταλυτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν για τις τέσσερις σειρές καταλυτών που παρασκευάστηκαν, δηλαδή για τους στηριγμένους σε SiO_2 καταλύτες που παρασκευάστηκαν α) με τη μέθοδο grafting, β) με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και για τους στηριγμένους σε Al_2O_3 καταλύτες που παρασκευάστηκαν αντιστοίχως α) με τη μέθοδο grafting και β) με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Ακόμη, πραγματοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικές δοκιμές σε ομογενή φάση χρησιμοποιώντας 5,10,15,20-Τετραφαινυλο-21H,23H-πορφυρίνη (TPP), δις-τριαιθυλαμμωνιακό άλας του Rose Bengal και C_{60} σε διάλυμα προκειμένου να γίνει σύγκριση της παρατηρούμενης δραστηριότητας με τη δραστηριότητα ανάλογης φόρτισης ετερογενών καταλυτών που παρασκευάστηκαν.

Πραγματοποιήθηκαν ακόμη καταλυτικές δοκιμές χρησιμοποιώντας τους φορείς ως καταλύτες προκειμένου να διαπιστωθεί εάν διέθεταν φωτοκαταλυτική δράση. Έγιναν ακόμη δοκιμές απουσία καταλύτη, ώστε να διερευνηθεί εάν το 2-μεθυλ-2-βουτένιο μετατρέπεται σε προϊόντα χωρίς τη μεσολάβηση φωτοκαταλύτη (blank πείραμα). Και στις τρεις περιπτώσεις (SiO_2 , Al_2O_3 , blank) η μετατροπή που καταγράφηκε μετά από 6 ώρες αντίδρασης ήταν μικρότερη από 2%, τιμή που εμπίπτει στα όρια του πειραματικού σφάλματος της τεχνικής NMR που χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών του μίγματος της αντίδρασης, όπως φάνηκε πιο πάνω. Συνεπώς, η μετατροπή του 2-μεθυλ-2-βουτενίου που καταγράφεται κατά τη χρήση των υλικών που παρασκευάστηκαν, οφείλεται αποκλειστικά στη φωτοκαταλυτική τους δράση για την υπό μελέτη αντίδραση.

Πραγματοποιήθηκαν πέντε δειγματοληψίες από το κάθε μίγμα αντίδρασης σε χρόνους 1, 2, 3, 4 και 6 ωρών και υπολογίστηκαν οι μετατροπές και οι σχετικές αναλογίες των δύο ισομερών προϊόντων. Στα αποτελέσματα που δίνονται στη συνέχεια περιλαμβάνονται: α) η εξέλιξη της μετατροπής με το χρόνο για κάθε καταλύτη και β) οι σχετικές αναλογίες των ισομερών αλλυλικών υδροπεροξειδίων που παρήχθησαν, για το σύνολο των καταλυτών κάθε σειράς. Πρέπει να αναφερθεί, ότι οι συγκρίσεις ανάμεσα στα καταλυτικά συστήματα γίνονται στη βάση της συγκέντρωσης του αιωρήματος σε C_{60} . Έτσι, για τα στερεά δείγματα γίνεται αναγωγή της ποσότητας C_{60} που είναι στηριγμένη στο υλικό, σε συγκέντρωση, με τη βοήθεια του όγκου του διαλύματος, που σε κάθε περίπτωση ήταν 12.64ml.

7.3.1 Φωτοκαταλύτες C_{60} Στηριγμένοι σε SiO_2 που Παρασκευάστηκαν με τη Μέθοδο Grafting

Στον Πίνακα 7.2 δίνονται οι μετατροπές που υπολογίστηκαν για την αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου με τη χρήση στηριγμένων σε SiO_2 φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting. Δίνονται ακόμη οι σχετικές αναλογίες των δύο ισομερών προϊόντων που παρήχθησαν. Για

λόγους σύγκρισης δίνονται ακόμη τα αποτελέσματα των καταλυτικών δοκιμών που αφορούν σε blank πείραμα, σε χρήση του φορέα ως καταλύτη και στην ομογενή φωτοκαταλυτική αντίδραση με χρήση C_{60} ως φωτοκαταλύτη, σε συγκέντρωση $3.615 \cdot 10^{-5}$ M (συγκρίσιμη με αυτή του καταλύτη 2Gr-SiO₂). Ακόμη στο Σχήμα 7.2 δίνονται οι συνολικές μετατροπές ως προς 2-μεθυλ-2-βουτένιο με την πάροδο του χρόνου για το σύνολο των grafted φωτοκαταλυτών σε SiO₂ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting, καθώς και για την αντίδραση ομογενούς φωτοκατάλυσης με C_{60} ως φωτοκαταλύτη.

Πίνακας 7.2: Καταλύτες C_{60} που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο *Grafting* σε φορέα SiO_2 , μετατροπές ως προς 2-μεθυλ-2-βουτένιο και σχετικοί λόγοι ανάμεσα στα ισομερή προϊόντα της αντίδρασης.

Καταλύτης	Φόρτιση σε C_{60} ή C_{60} -σιλάνιο % mol ($\times 10^4$)	C_{60} ($10^5 \times M$)	Χρόνος Αντίδρασης									
			1 h		2 h		3 h		4 h		6 h	
			Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124
Blank	0	0	0	–	0	–	0	–	1.8	18:82	1.7	17:83
SiO_2	0	0	0	–	0	–	0	–	0	–	0	–
1Gr- SiO_2	1.618	1.921	3.6	33:67	6.6	40:60	9.0	46:54	13.4	47:53	31.6	45:55
2Gr- SiO_2	3.030	3.597	7.1	46:54	17.5	46:54	27.5	46:54	41.3	48:52	66.7	50:50
3Gr- SiO_2	6.618	7.856	15.5	46:54	31.8	46:54	46.9	48:52	64.6	45:55	87.2	49:51
4Gr- SiO_2	13.290	15.778	24.8	48:52	47.1	45:55	65.4	52:48	80.5	51:49	95.9	51:49
5Gr- SiO_2	27.164	32.246	23.6	48:52	50.5	49:51	75.0	46:54	89.4	47:53	100.0	50:50
6Gr- SiO_2	2.266	2.690	8.0	47:53	18.3	44:56	23.9	49:51	33.5	49:51	57.2	51:49
C_{60}	–	3.615	4.6	42:58	10.0	46:54	15.4	49:51	21.1	49:51	40.2	50:50

Σχήμα 7.2: Διάγραμμα απεικόνισης της εξέλιξης της αντίδρασης φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου με το χρόνο των στηριγμένων σε SiO_2 φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting.

Από τις μετατροπές που καταγράφηκαν παρατηρείται ότι η δραστηριότητα των καταλυτών αυξάνεται με την φόρτιση. Η αύξηση είναι σχεδόν γραμμική μέχρι και τη φόρτιση των $6.618 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (3Gr-SiO_2) και για χρόνο αντίδρασης μέχρι 4 ώρες. Επίσης, γραμμική είναι και η αύξηση της μετατροπής με το χρόνο για τους ίδιους καταλύτες. Σε μεγαλύτερες φορτίσεις οι μετατροπές πλησιάζουν ασυμπτωτικά τη μέγιστη τιμή μετά από 6 ώρες αντίδρασης. Το 2-μεθυλ-2-βουτένιο οδηγείται σε πλήρη μετατροπή στις 6 ώρες αντίδρασης στην περίπτωση του καταλύτη 5Gr-SiO_2 και σχεδόν πλήρη από τον καταλύτη 4Gr-SiO_2 .

Σε σχέση με την ομογενή αντίδραση, η σύγκριση με τον ίσης συγκέντρωσης σε C_{60} καταλύτη 2Gr-SiO_2 , δείχνει ότι η στήριξη του C_{60} στη SiO_2 με τη μέθοδο grafting οδήγησε σε σημαντική αύξηση της δραστηριότητας (σχεδόν διπλασιασμό της) γεγονός που καταδεικνύει την ευνοϊκή επίδραση της ετερογενοποίησης του φωτοκαταλύτη με τη συγκεκριμένη μέθοδο. Στην περίπτωση της μεθόδου grafting, το C_{60} υφίσταται μικρή τροποποίηση με τη μετατροπή του σε μονοϋποκατεστημένο μεθανοφουλερένιο, η οποία με βάση τη βιβλιογραφία ελάχιστα επηρεάζει την κβαντική απόδοση στην παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης (βλ. κεφάλαιο 3 Θεωρητικού Μέρους). Η εκατοστιαία μετατροπή του 2-μεθυλ-2-βουτενίου δε φαίνεται να εξαρτάται αποκλειστικά από την κβαντική απόδοση σχηματισμού του οξυγόνου απλής κατάστασης καθώς η στήριξη στην επιφάνεια της SiO_2 αναμένεται να προκαλεί αν όχι μείωση, τουλάχιστον διατήρηση της δραστηριότητας στα ίδια επίπεδα με εκείνα που παρατηρούνται στην ομογενώς καταλυόμενη αντίδραση. Αντίθετα, η δραστηριότητα ενισχύθηκε

σε σημαντικό βαθμό, όπως έδειξε η σύγκριση με την περίπτωση της ομογενούς φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.

Ανάλογα αποτελέσματα ενίσχυσης της καταλυτικής δράσης έχουν στο παρελθόν αναφερθεί και από τους Fukuoaka *et al.*⁴⁴² κατά την αντίδραση αλληλικής οξείδωσης του κυκλοεξενίου χρησιμοποιώντας ως φωτοευαισθητοποιητή C_{60} , το οποίο είχε εναποτεθεί με εξάχνωση σε ζεόλιθους τύπου FSM-16. Οι συγγραφείς, στην περίπτωση που μελέτησαν, διαπίστωσαν ότι και το ίδιο το C_{60} υφίσταται δομικές αλλαγές (οξείδωση) όταν η αντίδραση γίνεται ομογενώς σε διαλύτη βενζόλιο, οι οποίες επιβραδύνονται με την εναπόθεση του C_{60} στο φορέα FSM-16 διατηρώντας υψηλή τη δραστικότητα του καταλύτη. Στην παρούσα διατριβή δεν διερευνήθηκε η περίπτωση της οξείδωσης του C_{60} κατά την καταλυτική αντίδραση. Πιθανότατα, όμως, δεν αποτελεί τη μοναδική αιτία για την ενίσχυση της δραστικότητας. Εάν ο μοναδικός λόγος της ενίσχυσης της δραστικότητας ήταν η μείωση της ταχύτητας οξείδωσης του C_{60} (μείωση του ρυθμού καταστροφής του) που βρίσκεται στην επιφάνεια του φορέα, μικρή μόνο θα ήταν η βελτίωση καθώς, όπως είναι γνωστό, η οξείδωση ή η παραγοντοποίηση του C_{60} με έναν υποκαταστάτη επιφέρει μικρή μείωση στην κβαντική απόδοση του σχηματισμού οξυγόνου απλής κατάστασης (βλ. κεφάλαιο 3 Θεωρητικού Μέρους). Στην περίπτωση της αντίδρασης φωτοοξείδωσης με τη χρήση στηριγμένου C_{60} με τη μορφή τροποποιημένου παραγώγου (μέθοδος grafting) η αύξηση στη δραστικότητα ήταν διπλάσια σε σχέση με την ομογενή αντίδραση. Ακόμη, οι παρατηρήσεις των Fukuoaka *et al.*⁴⁴² πραγματοποιήθηκαν για στηριγμένους καταλύτες C_{60} σε ζεόλιθο FSM-16 που είχε παρασκευαστεί με εξάχνωση του C_{60} και εναπόθεση στο φορέα, και σε διαλύτη βενζόλιο. Το σύστημα αντίδρασής τους εμφανίζει αναλογίες με τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διατριβή με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Εντούτοις, όπως θα φανεί και στη συνέχεια από τα αποτελέσματα των καταλυτικών δοκιμών για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με υγρό εμποτισμό, δεν παρατηρείται ανάλογη ενίσχυση της δραστικότητας.

Εκτός, λοιπόν, της παρατήρησης των Fukuoaka *et al.*⁴⁴² σχετικά με την ενίσχυση της δραστικότητας κατά την ετερογενοποίηση λόγω μείωσης του ρυθμού οξείδωσης του C_{60} που προκαλείται από τη στήριξη στο φορέα, φαίνεται πως υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που συμβάλλουν θετικά ως προς τη δραστικότητα των στηριγμένων καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting.

Αναφορικά με τη σχετική αναλογία των προϊόντων, σε όλες τις περιπτώσεις (μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος της μεθόδου ανάλυσης) φαίνεται ότι προκύπτουν ισομοριακές ποσότητες των ισομερών αλληλικών υδροπεροξειδίων γεγονός που σημαίνει ότι οι καταλύτες δεν παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς κάποιο από τα προϊόντα.

Όπως αναφέρθηκε σε κάθε δειγματοληψία μετά τη λήψη του φάσματος NMR για τον ποσοτικό προσδιορισμό λαμβάνονταν τα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η συμμετοχή του καταλύτη στην αντίδραση είχε σαν αποτέλεσμα απομάκρυνση του C_{60} από την

επιφάνειά του. Διαπιστώθηκε ότι, όσον αφορά τους grafted καταλύτες σε SiO_2 , σε καμία περίπτωση δεν παρατηρήθηκε leaching του C_{60} , όπως φάνηκε από την απουσία των χαρακτηριστικών κορυφών του στο φάσμα απορρόφησης του μίγματος της αντίδρασης. Οι κορυφές σε μήκη κύματος κάτω των 300nm οφείλονται στις απορροφήσεις των υπόλοιπων συστατικών του μίγματος της αντίδρασης. Ενδεικτικά στο Σχήμα 7.3 δίνονται τα φάσματα του μίγματος της αντίδρασης πριν την εισαγωγή του καταλύτη στο μίγμα και μετά την πραγματοποίηση 6 ωρών αντίδρασης. Το παράδειγμα που φαίνεται στο Σχήμα 7.3 αφορά στον καταλύτη 5Gr- SiO_2 , ο οποίος ήταν ο καταλύτης με τη μεγαλύτερη φόρτιση σε C_{60} -σιλάνιο ανάμεσα στους grafted καταλύτες που παρασκευάστηκαν σε φορέα SiO_2 .

Σχήμα 7.3: Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού του μίγματος της αντίδρασης φωτοξείδωσης με καταλύτη 5Gr- SiO_2 πριν την εισαγωγή του καταλύτη και μετά την παρέλευση 6 ωρών αντίδρασης.

7.3.2 Φωτοκαταλύτες C_{60} Στηριγμένοι σε SiO_2 που Παρασκευάστηκαν με τη Μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού

Στην περίπτωση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, το C_{60} εναποτέθηκε στην επιφάνεια των οξειδικών φορέων σε μη παραγοντοποιημένη μορφή. Η μέθοδος του υγρού εμποτισμού επιτυγχάνει τη διασπορά του δραστικού συστατικού στο εσωτερικό σύστημα των πόρων ενός πορώδους υλικού με τρόπο, όμως, που δεν αποτρέπει το σχηματισμό συσσωματωμάτων. Κατά συνέπεια η μονομοριακή διασπορά που θα προσέγγιζε τη συμπεριφορά του διαλυμένου C_{60} , όσον αφορά τη διαθεσιμότητα για

αντίδραση, είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ιδιαίτερα για αυξανόμενες τιμές φόρτισης.

Επιπροσθέτως, με βάση το πρωτόκολλο εργασίας που πραγματοποιήθηκε η αντίδραση, οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χαρακτηρίζονται από σημαντικό πρόβλημα leaching. Το γεγονός είναι εύκολα αντιληπτό από το ιώδη χρωματισμό που αποκτά το διάλυμα της αντίδρασης μετά από κάποιο χρόνο αντίδρασης, χαρακτηριστικό των διαλυμάτων του C_{60} , και πιστοποιείται από τα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού στα δείγματα που λαμβάνονται για την ανάλυση με τη μέθοδο NMR. Σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν η ποσότητα του C_{60} που εισάγεται στο μίγμα της αντίδρασης βρίσκεται εντός των ορίων της διαλυτότητας στο διαλύτη που χρησιμοποιείται ($CDCl_3$). Η διάλυση του C_{60} και η μετανάστευση από την επιφάνεια του φορέα στον οποίο έχει εναποτεθεί, προς το διάλυμα καταργεί σε μεγάλο βαθμό την ετερογενοποίηση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η φωτοκαταλυτική αντίδραση πραγματοποιείται κανονικά, γίνεται όμως εν μέρει σε ομογενή φάση.

Στον Πίνακα 7.3 δίνονται οι μετατροπές που υπολογίστηκαν για την αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου με τη χρήση στηριγμένων σε SiO_2 φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Δίνονται ακόμη οι σχετικές αναλογίες των δύο ισομερών προϊόντων που παρήχθησαν. Δίνονται ακόμη τα αποτελέσματα των καταλυτικών δοκιμών που αφορούν σε blank πείραμα, σε χρήση του φορέα ως καταλύτη και στην ομογενή φωτοκαταλυτική αντίδραση με χρήση C_{60} ως φωτοκαταλύτη, σε συγκέντρωση $3.615 \cdot 10^{-5}$ M (συγκρίσιμη με αυτή του καταλύτη 2WI- SiO_2). Ακόμη στο Σχήμα 7.4 δίνεται διάγραμμα των συνολικών μετατροπών ως προς 2-μεθυλ-2-βουτένιο με την πάροδο του χρόνου για το σύνολο των φωτοκαταλυτών σε SiO_2 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και δοκιμάστηκαν, καθώς και για την ομογενή φωτοκαταλυτική αντίδραση με C_{60} ως φωτοκαταλύτη.

Πίνακας 7.3: Καταλύτες C_{60} που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού σε φορέα SiO_2 , μετατροπές ως προς 2-μεθυλ-2-βουτένιο και σχετικοί λόγοι ανάμεσα στα ισομερή προϊόντα της αντίδρασης.

Καταλύτης	Φόρτιση σε C_{60} ή C_{60} -σιλάνιο % mol ($\times 10^4$)	C_{60} ($10^5 \times M$)	Χρόνος Αντίδρασης									
			1 h		2 h		3 h		4 h		6 h	
			Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124
Blank	0	0	0	–	0	–	0	–	1.8	18:82	1.7	17:83
SiO_2	0	0	0	–	0	–	0	–	0	–	0	–
1WI- SiO_2	1.623	1.927	2.7	36:64	5.5	39:61	6.3	42:58	9.6	46:54	16.6	48:52
2WI- SiO_2	3.025	3.591	5.0	40:60	9.2	45:55	13.3	49:51	19.7	48:52	34.2	52:48
3WI- SiO_2	6.619	7.858	5.9	41:59	11.4	46:54	14.1	50:50	20.4	51:49	40.5	50:50
4WI- SiO_2	13.28	15.780	7.0	45:55	14.0	47:53	21.6	48:52	29.9	53:47	46.1	46:54
5WI- SiO_2	27.17	32.257	9.9	46:54	19.5	48:52	30.3	50:50	39.2	50:50	61.9	53:47
C_{60}	–	3.615	4.6	42:58	10.0	46:54	15.4	49:51	21.1	49:51	40.2	50:50

Σχήμα 7.4: Διάγραμμα απεικόνισης της εξέλιξης της αντίδρασης φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου με το χρόνο των στηριγμένων σε SiO_2 φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

Από το Σχήμα 7.4 διαπιστώνουμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με υγρό εμποτισμό η μετατροπή αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με το χρόνο. Ακόμη, η αύξηση της φόρτισης οδηγεί σε αύξηση της δραστηριότητας. Εντούτοις, σε όλες τις περιπτώσεις η δραστηριότητα των καταλυτών είναι μικρότερη από τη αντίστοιχη των ίσης εκατοστιαίας φόρτισης σε mol των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting. Χαρακτηριστικά ο καταλύτης με την υψηλότερη δραστηριότητα ανάμεσα στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με υγρό εμποτισμό εμφανίζει συγκρίσιμη δραστηριότητα με τον καταλύτη 3Gr-SiO₂ που έχει μόλις την υποτετραπλάσια φόρτιση σε mol. Πιο παραστατικά η σύγκριση ανάμεσα στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting και αυτούς που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού φαίνεται στο Σχήμα 7.5, όπου δίνεται η μεταβολή της δραστηριότητας με τη φόρτιση για χρόνο αντίδρασης 6 ωρών.

Σε σχέση με την περίπτωση της ομογενούς φωτοκατάλυσης, ο αντίστοιχης συγκέντρωσης σε mol C₆₀ καταλύτης 2WI-SiO₂ παρουσιάζει συγκρίσιμη δραστηριότητα, ενώ είναι σχεδόν ταυτόσημη με τη δραστηριότητα του καταλύτη 3WI-SiO₂. Και στην περίπτωση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με υγρό εμποτισμό δεν φαίνεται να υπάρχει εκλεκτικότητα ως προς κάποιο από τα ισομερή προϊόντα.

Σε προηγούμενο υποκεφάλαιο (0) παρουσιάστηκε ο έλεγχος leaching του C₆₀ από την επιφάνεια των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με υγρό εμποτισμό και διαπιστώθηκε ότι πράγματι η επεξεργασία με διαλύτες προκαλεί

απομάκρυνση του C_{60} από το φορέα. Πράγματι, στα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού του μίγματος της αντίδρασης που ελήφθησαν, διαπιστώνεται η έκπλυση του C_{60} . Στο Σχήμα 7.6 φαίνεται το φάσμα απορρόφησης του για την περίπτωση του καταλύτη 5WI-SiO₂ πριν την αντίδραση και μετά τη συμπλήρωση των 6 ωρών αντίδρασης. Είναι εμφανείς οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις του C_{60} που εμφανίζονται στην περιοχή του υπεριώδους σε μήκη κύματος 256 και 329nm.

Σχήμα 7.5: Γραφική παράσταση της % μετατροπής συναρτήσει της συγκέντρωσης του C_{60} στο μίγμα της αντίδρασης, C , για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους *Grafting* και υγρού εμποτισμού σε φορέα SiO₂ στις 6 ώρες αντίδρασης.

Αν και ποσοτικοποίηση της έκπλυσης του C_{60} δεν πραγματοποιήθηκε είναι φανερό ότι η ποσότητα του C_{60} που περνά στο διάλυμα καθιστά την φωτοκαταλυτική αντίδραση εν μέρει ομογενούς φάσης χωρίς όμως αυτό να αντικατοπτρίζεται και σε βελτίωση των μετατροπών. Η σύγκριση της ομογενούς φωτοκατάλυσης με την περίπτωση του ίσης συγκέντρωσης καταλύτη 2WI-SiO₂ δείχνει ότι η διασπορά με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού του C_{60} στη SiO₂ όχι μόνο δεν οδηγεί στην ίδια δραστηριότητα αλλά αντιθέτως είναι υπεύθυνη για τη μικρή μείωση που παρατηρείται.

Όπως προαναφέρθηκε, η έκπλυση του C_{60} από την επιφάνεια του φορέα γίνεται σε μεγάλο βαθμό αλλά όχι πλήρως, στο χρόνο αντίδρασης που εξετάστηκε. Η βέλτιστη εκμετάλλευση, ως προς την παραγωγή του οξυγόνου απλής κατάστασης του φωτοκαταλυτικώς δραστικού C_{60} γίνεται κατά την ομογενή αντίδραση, όπου κάθε μόριο C_{60} είναι διαθέσιμο για παραγωγή O_2 . Στην περίπτωση της ομογενούς αντίδρασης αφενός δεν τίθεται το πρόβλημα του σχηματισμού συσσωματωμάτων C_{60} , με τον τρόπο που αυτή γίνεται στους

πόρους ενός στερεού καταλύτη, αφετέρου δεν υπάρχει παρεμπόδιση της ροής ακτινοβολίας λόγω της παρουσίας του φορέα. Η μείωση της δραστηριότητας σε σχέση με την ομογενή αντίδραση που παρατηρείται στην περίπτωση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού οφείλεται πιθανότατα στον σχηματισμό συσσωματωμάτων C_{60} , τα οποία δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια του φορέα κατά τη σύνθεση του καταλύτη και τα οποία δεν μεταφέρθηκαν ποσοτικά (μέσω της έκπλυσης) στο διάλυμα. Στα συσσωματώματα αυτά ποσότητες μορίων C_{60} παραμένει ανενεργή μη ερχόμενη σε επαφή με τα αντιδρώντα.

Σχήμα 7.6: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis του μίγματος της αντίδρασης φωτοξείδωσης με καταλύτη 5WI-SiO₂.

7.3.3 Φωτοκαταλύτες C_{60} Στηριγμένοι σε Al_2O_3 που Παρασκευάστηκαν με τη Μέθοδο Grafting

Στον Πίνακα 7.4 δίνονται οι μετατροπές που υπολογίστηκαν για την αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου με τη χρήση στηριγμένων σε Al_2O_3 φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting. Δίνονται επίσης οι σχετικές αναλογίες των δύο ισομερών προϊόντων που παρήχθησαν. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται ακόμη τα αποτελέσματα των καταλυτικών δοκιμών που αφορούν σε blank πείραμα, σε χρήση του φορέα ως καταλύτη και στην ομογενή φωτοκαταλυτική αντίδραση με χρήση C_{60} ως φωτοκαταλύτη, σε συγκέντρωση $3.615 \cdot 10^{-5}$ M. Τέλος, στο Σχήμα 7.7 δίνονται οι συνολικές μετατροπές ως προς 2-μεθυλ-2-βουτένιο με την πάροδο του χρόνου για το σύνολο των grafted φωτοκαταλυτών σε Al_2O_3 που παρασκευάστηκαν,

καθώς και για την αντίδραση ομογενούς φωτοκατάλυσης με C_{60} ως φωτοκαταλύτη.

Σχήμα 7.7: Διάγραμμα απεικόνισης της εξέλιξης της αντίδρασης φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου με το χρόνο των στηριγμένων σε Al_2O_3 φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting.

Πίνακας 7.4: Καταλύτες C_{60} που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο *Grafting* σε φορέα Al_2O_3 , μετατροπές ως προς 2-μεθυλ-2-βουτένιο και σχετικοί λόγοι ανάμεσα στα ισομερή προϊόντα της αντίδρασης.

Καταλύτης	Φόρτιση σε C_{60} ή C_{60} -σιλάνιο % mol ($\times 10^4$)	C_{60} ($10^5 \times M$)	Χρόνος Αντίδρασης									
			1 h		2 h		3 h		4 h		6 h	
			Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124
Blank	0	0	0	–	0	–	0	–	1.8	18:82	1.7	17:83
Al_2O_3	0	0	0	–	0	–	0	–	1.7	11:89	1.9	100:0
1Gr- Al_2O_3	2.059	2.444	5.3	44:56	11.9	47:53	17.9	48:52	27.7	46:54	44.4	50:50
2Gr- Al_2O_3	3.588	4.259	7.4	44:56	14.1	49:51	24.6	49:51	35.0	50:50	60.3	51:49
3Gr- Al_2O_3	17.768	21.092	15.6	46:54	34.9	51:49	47.9	52:48	58.6	50:50	79.8	48:52
C_{60}	–	3.615	4.6	42:58	10.0	46:54	15.4	49:51	21.1	49:51	40.2	50:50

Από τα αποτελέσματα που καταγράφονται, παρατηρείται ότι η μετατροπή παρουσιάζει αύξηση σχεδόν γραμμική με το χρόνο αντίδρασης. Επιπλέον, αυξάνεται με τη φόρτιση σε C_{60} -σιλάνιο. Σε όλες τις περιπτώσεις των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με grafting σε Al_2O_3 η δραστητικότητα είναι μεγαλύτερη από την παρατηρούμενη στο αντίστοιχο πείραμα ομογενούς φωτοκατάλυσης. Πρέπει εδώ να σημειωθεί, ότι η συγκέντρωση του C_{60} στην περίπτωση της ομογενούς αντίδρασης είναι μεγαλύτερη από αυτή στον grafted καταλύτη σε Al_2O_3 με τη μικρότερη φόρτιση. Εντούτοις ο grafted καταλύτης εμφανίζει σε όλες τις περιπτώσεις υψηλότερη δραστητικότητα. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι, όπως και στην περίπτωση των στηριγμένων σε SiO_2 grafted καταλυτών, η μέθοδος σύνθεσης φαίνεται να επιδρά θετικά στη μετατροπή που καταγράφεται. Ακόμη, από τα αποτελέσματα της ανάλυσης των προϊόντων, οι καταλύτες δεν φαίνεται να είναι εκλεκτικοί ως προς κάποιο από αυτά.

Αναφορικά με το leaching των στηριγμένων σε Al_2O_3 grafted καταλυτών παρατηρήθηκε ότι όπως και στην περίπτωση της παρασκευής καταλυτών σε φορέα SiO_2 με τη μέθοδο grafting, μετά την ολοκλήρωση της καταλυτικής αντίδρασης δεν υπάρχει ανιχνεύσιμη ποσότητα C_{60} στο διάλυμα της αντίδρασης πράγμα που επιβεβαιώνει τη σταθερή σύνδεσή του στην επιφάνεια της Al_2O_3 . Στο Σχήμα 7.8 φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis του μίγματος της αντίδρασης πριν την εισαγωγή του καταλύτη και μετά από 6 ώρες φωτοκαταλυτικής αντίδρασης παρουσία του καταλύτη με τη μεγαλύτερη φόρτιση σε C_{60} -σιλάνιο, ανάμεσα στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο Grafting σε φορέα Al_2O_3 , συγκεκριμένα, του 3Gr- Al_2O_3 .

Σχήμα 7.8: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis του μίγματος της αντίδρασης φωτοξειδωσης με καταλύτη 3Gr- SiO_2 .

Στη συνέχεια πραγματοποιείται σύγκριση της δραστηριότητας ανάμεσα στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ομοιοπολικής σύνδεσης στους δύο διαφορετικούς φορείς, SiO_2 και Al_2O_3 . Το παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 7.9) απεικονίζει τη μετατροπή του 2-μεθυλ-2-βουτενίου συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για το σύνολο των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με το μέθοδο grafting, τόσο σε SiO_2 όσο και σε Al_2O_3 , καθώς και για την ομογενή αντίδραση.

Σχήμα 7.9: Σύγκριση της εξέλιξης της αντίδρασης φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου με το χρόνο ανάμεσα στους στηριγμένους φωτοκαταλύτες με τη μέθοδο grafting σε SiO_2 και Al_2O_3 .

Διαπιστώνεται ότι ο καταλύτης $3\text{Gr-Al}_2\text{O}_3$ (με φόρτιση $17.768 \cdot 10^{-4} \text{ \% mol C}_{60}$) με τη μεγαλύτερη φόρτιση σε C_{60} ανάμεσα στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν σε φορέα Al_2O_3 είναι μόλις συγκρίσιμος ως προς τη δραστηριότητα με το στηριγμένο σε SiO_2 καταλύτη 3Gr-SiO_2 ($6.618 \cdot 10^{-4} \text{ \% mol C}_{60}$), ο οποίος όμως έχει υποτριπλάσια φόρτιση σε C_{60} . Ανάλογα, παρατηρείται ότι ο καταλύτης $2\text{Gr-Al}_2\text{O}_3$ ($3.588 \cdot 10^{-4} \text{ \% mol C}_{60}$) είναι λιγότερο δραστήριος από τους μικρότερης φόρτισης στηριγμένους σε SiO_2 καταλύτες 2Gr-SiO_2 ($3.030 \cdot 10^{-4} \text{ \% mol C}_{60}$) και 6Gr-SiO_2 ($2.266 \cdot 10^{-4} \text{ \% mol C}_{60}$), αν και οι διαφορές στη φόρτιση δεν είναι τόσο μεγάλες όσο στην πρώτη περίπτωση. Ο καταλύτης $1\text{Gr-Al}_2\text{O}_3$ ($2.059 \cdot 10^{-4} \text{ \% mol C}_{60}$) δεν φαίνεται να ακολουθεί αυτήν την τάση, καθώς είναι μεγαλύτερης δραστηριότητας από τον 1Gr-SiO_2 ($1.618 \cdot 10^{-4} \text{ \% mol C}_{60}$) και μικρότερης δραστηριότητας από τον μεγαλύτερης φόρτισης 6Gr-SiO_2 ($2.266 \cdot 10^{-4} \text{ \% mol C}_{60}$).

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η λήψη των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης των καταλυτών που παρασκευάστηκαν σε φορέα Al_2O_3 απαιτούσε

σημαντικά μικρότερη αραιώση με το φορέα σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα σε SiO_2 , προκειμένου οι απορροφήσεις να βρίσκονται στην περιοχή $F(R_\infty) < 0.30$, όπως ήταν επιθυμητό. Συγκεκριμένα, προκειμένου να ληφθούν τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης, οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν σε φορέα SiO_2 υφίσταντο αραιώση με το φορέα έτσι, ώστε το τελικό ποσοστό καταλύτη στο δείγμα DRS να είναι 4%. Για τα δείγματα DRS σε Al_2O_3 το αντίστοιχο ποσοστό καταλύτη στο αραιωμένο δείγμα ήταν 25%.

Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την παρατηρούμενη μεταβολή της δραστηριότητας με την αύξηση της φόρτισης που περιγράφηκε πιο πάνω πιθανώς σχετίζεται με τη διαθεσιμότητα του C_{60} στην επιφάνεια της Al_2O_3 . Η χαμηλή ένταση της απορρόφησης στα φάσματα DRS στην περίπτωση της Al_2O_3 ενδεχομένως να σχετίζεται με τη σύνδεση του C_{60} -σιλανίου σε θέσεις βαθύτερα στο πορώδες της Al_2O_3 . Σε μια τέτοια περίπτωση η διείσδυση της ακτινοβολίας προς τις υπομονάδες C_{60} που βρίσκονται βαθύτερα στους πόρους του καταλύτη είναι πιο δύσκολη και οι καταλυτικές θέσεις καθίστανται λιγότερο ενεργές ως προς την παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης. Μία άλλη πιθανή ερμηνεία θα ήταν η έμφραξη των πόρων στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν σε φορέα Al_2O_3 , σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι στους στηριγμένους σε SiO_2 καταλύτες, λόγω του ογκώδους μορίου του C_{60} -σιλανίου που συνδέεται με την επιφάνεια. Κάτι τέτοιο θα προκαλούσε πρακτικώς την αδρανοποίηση μορίων C_{60} -σιλανίου συνδεδεμένων βαθύτερα στους πόρους. Προκειμένου, όμως, να διαπιστωθεί κάτι τέτοιο με βεβαιότητα θα ήταν αναγκαίες μετρήσεις της κατανομής της μέσης διαμέτρου και του όγκου των πόρων των καταλυτών.

7.3.4 Φωτοκαταλύτες C_{60} Στηριγμένοι σε Al_2O_3 που Παρασκευάστηκαν με τη Μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού

Στον Πίνακα 7.5 δίνονται οι μετατροπές που υπολογίστηκαν για την αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου με τη χρήση στηριγμένων σε Al_2O_3 φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Δίνονται επίσης οι σχετικές αναλογίες των δύο ισομερών προϊόντων που παρήχθησαν. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται ακόμη τα αποτελέσματα των καταλυτικών δοκιμών που αφορούν σε blank πείραμα, σε χρήση του φορέα ως καταλύτη και στην ομογενή φωτοκαταλυτική αντίδραση με χρήση C_{60} ως φωτοκαταλύτη, σε συγκέντρωση $3.615 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Τέλος, στο Σχήμα 7.10 δίνεται διάγραμμα που απεικονίζει την εξέλιξη της αντίδρασης με την πάροδο του χρόνου για το σύνολο των φωτοκαταλυτών σε Al_2O_3 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, καθώς και για την αντίδραση ομογενούς φωτοκατάλυσης με C_{60} ως φωτοκαταλύτη.

Από τα στοιχεία του πίνακα και από τα διαγράμματα στο Σχήμα 7.10 παρατηρείται ότι και στην περίπτωση αυτή, η συνολική μετατροπή αυξάνεται με το χρόνο σχεδόν γραμμικά καθώς επίσης και με τη φόρτιση. Σε σχέση με τους αντίστοιχα ίσης φόρτισης καταλύτες που παρασκευάστηκαν με grafting σε φορέα Al_2O_3 παρουσιάζουν μειωμένη δραστηριότητα αν και οι διαφορές δεν είναι τόσο μεγάλες όσο αυτές που παρατηρούνται ανάμεσα στους καταλύτες grafted

και υγρού εμποτισμού που παρασκευάστηκαν σε φορέα SiO_2 . Συγκρίνοντας τη δραστικότητα ανάμεσα στον καταλύτη $2\text{WI-Al}_2\text{O}_3$ και την ομογενή φωτοκαταλυτική αντίδραση διαπιστώνουμε ότι αν και η συγκέντρωση του C_{60} είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του στηριγμένου καταλύτη εντούτοις η δραστικότητα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι μειωμένη. Φαίνεται, δηλαδή, πως η στήριξη του C_{60} στην Al_2O_3 με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, όπως και στην περίπτωση της στήριξης στη SiO_2 , προκαλεί μείωση της δραστικότητας. Η σύγκριση ανάμεσα στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο grafting και αυτούς που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού φαίνεται στο Σχήμα 7.11 όπου δίνεται η μεταβολή της δραστικότητας με τη φόρτιση για χρόνο αντίδρασης 6 ωρών. Τέλος, δε φαίνεται να υπάρχει εκλεκτικότητα ως προς κάποιο από τα προϊόντα.

Πίνακας 7.5: Καταλύτες C_{60} που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού σε φορέα Al_2O_3 , μετατροπές ως προς 2-μεθυλ-2-βουτένιο και σχετικοί λόγοι ανάμεσα στα ισομερή προϊόντα της αντίδρασης.

Καταλύτης	Φόρτιση σε C_{60} ή C_{60} -σιλάνιο % mol ($\times 10^4$)	C_{C60} ($10^5 \times M$)	Χρόνος Αντίδρασης									
			1 h		2 h		3 h		4 h		6 h	
			Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124
Blank	0	0	0	–	0	–	0	–	1.8	18:82	1.7	17:83
Al_2O_3	0	0	0	–	0	–	0	–	1.7	11:89	1.9	100:0
1WI- Al_2O_3	2.054	2.438	3.8	42:58	7.4	42:58	9.8	45:55	13.5	47:53	23.2	49:51
2WI- Al_2O_3	3.594	4.266	4.6	43:57	9.9	45:55	15.9	45:55	20.4	49:51	35.9	51:49
3WI- Al_2O_3	17.762	21.083	9.3	46:54	18.3	47:53	28.6	51:49	39.0	50:50	67.7	51:49
C_{60}	–	3.615	4.6	42:58	10.0	46:54	15.4	49:51	21.1	49:51	40.2	50:50

Σχήμα 7.10: Διάγραμμα απεικόνισης της εξέλιξης της αντίδρασης φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου με το χρόνο των στηριγμένων σε Al₂O₃ φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

Σχήμα 7.11: Γραφική παράσταση της % μετατροπής συναρτήσει της συγκέντρωσης του C₆₀ στο μίγμα της αντίδρασης, C, για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους Grafting και υγρού εμποτισμού σε φορέα Al₂O₃ στις 6 ώρες αντίδρασης.

Στο Σχήμα 7.12 φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης του μίγματος της αντίδρασης φωτοξείδωσης πριν την εισαγωγή του καταλύτη στο μίγμα και μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας χρησιμοποιώντας καταλύτη 3WI-Al₂O₃. Κατά παρόμοιο τρόπο με την περίπτωση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού σε φορέα SiO₂ παρατηρείται και σε αυτήν την περίπτωση έκπλυση του C₆₀ (εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών του στο υπεριώδες σε λ_{max}=256 και 329nm) από την επιφάνεια του καταλύτη όπου είχε εναποτεθεί προς το διάλυμα της αντίδρασης.

Σχήμα 7.12: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis του μίγματος της αντίδρασης φωτοξείδωσης με καταλύτη 3WI-SiO₂.

7.3.5 Φωτοκαταλυτικές Δοκιμές σε Ομογενή φάση

Παράλληλα με τις δοκιμές που διεξήχθησαν στην ετερογενή φάση χρησιμοποιώντας τους φωτοκαταλύτες που σχεδιάστηκαν και συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτοξείδωσης της ίδιας αντίδρασης σε ομογενή φάση για λόγους σύγκρισης. Έτσι, χρησιμοποιήθηκαν το τριαιθυλαμμωνιακό άλας¹² του Rose Bengal (RB)⁵⁵³ και η τετραφαινυλοπορφυρίνη (TPP), δύο γνωστοί φωτοευαισθητοποιητές της παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης, καθώς επίσης και C₆₀. Η εισαγωγή των φωτοευαισθητοποιητών στα πειράματα ομογενούς φωτοκατάλυσης γινόταν σε συγκεντρώσεις ίσες με τις συγκεντρώσεις του C₆₀ που εισάγονταν στο μίγμα της αντίδρασης κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ετερογενούς

¹² Το συγκεκριμένο άλας του RB χρησιμοποιείται για λόγους διαλυτότητας.

φωτοκατάλυσης με τους καταλύτες 2Gr-SiO₂ και 2WI-SiO₂. Στον Πίνακα 7.6 περιέχονται οι συγκεντρώσεις C₆₀ των ετερογενών καταλυτών, υπολογίζοντας τα mol που εισάγονται από την προσθήκη -σύμφωνα με το πειραματικό πρωτόκολλο- 0.1500g φωτοκαταλύτη στο μίγμα της αντίδρασης, συνολικού όγκου 12.64mL, και βάσει των φορτίσεων των φωτοκαταλυτών που υπολογίστηκαν σε προηγούμενο στάδιο. Δίνονται, ακόμη, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των φωτοευαισθητοποιητών που χρησιμοποιούνται στα πειράματα ομογενούς φάσης.

Πίνακας 7.6: Συγκεντρώσεις φωτοκαταλυτών στο μίγμα της αντίδρασης για την οξείδωση του 2-μεθυλ-2-βουτενίου σε ομογενή φάση.

α.α.	Φωτοκαταλύτης	C (10 ⁵ · mol · L ⁻¹)
1	2Gr-SiO ₂	3.597
2	2WI-SiO ₂	3.591
3	C ₆₀	3.615
4	TPP	3.598
5	RB	3.594

Ο Πίνακας 7.7 περιλαμβάνει τα αποτελέσματα των πειραμάτων φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου που πραγματοποιήθηκαν σε ομογενή φάση. Στον πίνακα φαίνονται ακόμη τα αποτελέσματα για τους καταλύτες 2Gr-SiO₂ και 2WI-SiO₂ που περιέχουν παρόμοιες φορτίσεις και πραγματοποιούνται σε ετερογενή φάση. Στη συνέχεια παρουσιάζεται με μορφή διαγράμματος η εξέλιξη της αντίδρασης με το χρόνο (Σχήμα 7.13).

Σχήμα 7.13: Σύγκριση % μετατροπής στην αντίδρασης φωτοοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου συναρτήσει του χρόνου ανάμεσα σε καταλύτες ομογενούς και ετερογενούς φάσης.

Πίνακας 7.7: Καταλύτες ομογενούς-ετερογενούς φάσης που χρησιμοποιήθηκαν στην αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου, μετατροπές ως προς 2-μεθυλ-2-βουτένιο και σχετικοί λόγοι ανάμεσα στα ισομερή προϊόντα της αντίδρασης.

Καταλύτης	Φόρτιση σε C ₆₀ ή C ₆₀ -σιλάνιο % mol (x10 ⁴)	C _{C60} (10 ⁵ xM)	Χρόνος Αντίδρασης									
			1 h		2 h		3 h		4 h		6 h	
			Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124	Μετατροπή (%)	Αναλογία 123:124
2Gr-SiO ₂	3.030	3.597	7.1	46:54	17.5	46:54	27.5	46:54	41.3	48:52	66.7	50:50
2WI-SiO ₂	3.025	3.591	5.0	40:60	9.2	45:55	13.3	49:51	19.7	48:52	34.2	52:48
C ₆₀	–	3.615	4.6	42:58	10.0	46:54	15.4	49:51	21.1	49:51	40.2	50:50
TPP	–	3.598	21.6	50:50	44.3	52:48	72.0	46:54	91.5	47:53	100.0	51:49
RB	–	3.594	21.1	47:53	37.5	51:49	54.9	51:49	66.1	51:49	78.1	51:49

Παρατηρούμε από το διάγραμμα, ότι ανάμεσα στους φωτοκαταλύτες που έχουν την ίδια συγκέντρωση στο φωτοκαταλυτικώς ενεργό συστατικό αναμφίβολα την υψηλότερη δραστηριότητα εμφανίζει η TPP σε κάθε χρονική στιγμή. Στην περίπτωση αυτή, το 2-μεθυλ-2-βουτένιο καταναλώνεται πλήρως με την ολοκλήρωση των 6 ωρών αντίδρασης. Υψηλότερη επίσης δραστηριότητα από τους στηριγμένους καταλύτες εμφανίζει και το RB. Συγκρίσιμοι σε δραστηριότητα με τους φωτοκαταλύτες αυτούς είναι οι grafted καταλύτες που παρασκευάστηκαν σε φορέα SiO_2 3Gr- SiO_2 , 4Gr- SiO_2 , 5Gr- SiO_2 (Σχήμα 7.14). Οι καταλύτες αυτοί έχουν συγκέντρωση ενεργού συστατικού (C_{60}) διπλάσια έως και δεκαπλάσια από τους φωτοκαταλύτες ομογενούς φάσης TPP και RB.

Σχήμα 7.14: Σύγκριση % μετατροπής στην αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου συναρτήσει του χρόνου ανάμεσα σε καταλύτες ομογενούς και τους βέλτιστους καταλύτες ετερογενούς φάσης

Ανάμεσα στα υλικά που περιλαμβάνουν το C_{60} ως φωτοκαταλυτικώς ενεργό συστατικό, ο grafted καταλύτης εμφανίζει σχεδόν διπλάσια δραστηριότητα σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, τόσο σε σχέση με τον καταλύτη που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού όσο και από το C_{60} σε ομογενή φάση. Οι δύο τελευταίοι καταλύτες εμφανίζουν την ίδια δραστηριότητα σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.

Ακόμη, από τα δεδομένα που περιλαμβάνει ο Πίνακας 7.7 παρατηρείται, ότι κανένας από τους φωτοκαταλύτες δεν είναι εκλεκτικός ως προς κάποιο από τα ισομερή αλλυλικά υδροπεροξειδία που προκύπτουν από την αντίδραση.

Η αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή υπήρξε αντικείμενο μελέτης των εργασιών που

πραγματοποιήθηκαν από τους Orfanopoulos *et al.*⁴²² και Tagmatarchis *et al.*^{430,431} Στις περιπτώσεις αυτές οι αντιδράσεις πραγματοποιείτο σε ομογενή φάση. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα (βλ. παράγραφο 4.1.3 Θεωρητικού Μέρους), οι Orfanopoulos *et al.*⁴²² παρατήρησαν ότι το C₆₀ σε διαλύματα CDCl₃ είναι αποτελεσματικός φωτοευαισθητοποιητής της παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης, αν και με χαμηλότερη δραστηριότητα απ' τους κλασικούς φωτοευαισθητοποιητές TPP και Rose Bengal, όταν αυτοί χρησιμοποιούνταν υπό τις ίδιες συνθήκες και συγκεντρώσεις με το C₆₀. Ενδεικτικά αναφέρεται, ότι σε διαλύτη CDCl₃ και για συγκέντρωση φωτοευαισθητοποιητή 2·10⁻⁴ M οι συγγραφείς κατέγραψαν για την περίπτωση του C₆₀, μετατροπή 40% μετά από 45 λεπτά αντίδρασης. Αντίστοιχα στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε Rose Bengal ως φωτοευαισθητοποιητής, η μετατροπή που καταγράφηκε ήταν 90% και παρατηρήθηκε σε πολύ μικρότερο χρόνο (15 λεπτά). Σε όλες τις περιπτώσεις το προκύπτον μίγμα των προϊόντων ήταν ισομοριακό μίγμα των αλλυλικών υδροπεροξειδίων **123** και **124**.

Στις εργασίες των Tagmatarchis *et al.*^{430,431} ως φωτοευαισθητοποιητές χρησιμοποιήθηκαν C₅₉HN-υδροαζαφουλερένιο και (C₅₉N)₂-δισ-αζαφουλερένιο (μονομερές και διμερές αντίστοιχα ετεροφουλερένιο, στα οποία έχει γίνει υποκατάσταση ενός ατόμου άνθρακα από άζωτο). Οι καταγραφόμενες μετατροπές ήταν περίπου το ήμισυ των αντίστοιχων του C₆₀, όπως αναμενόταν από την αντίστοιχη κβαντική απόδοση παραγωγής των αζαφουλερενίων σε σχέση με το C₆₀.

Από τη βιβλιογραφία, στο βαθμό που μπορούμε να γνωρίζουμε, δεν προκύπτει ότι η αντίδραση φωτοοξειδωσίας του 2-μεθυλ-2-βουτενίου έχει μελετηθεί για ετερογενή συστήματα που περιλαμβάνουν C₆₀ ή κάποιο παράγωγό του. Ωστόσο, έχουν αναφερθεί περιπτώσεις στις οποίες ετερογενείς καταλύτες που περιέχουν C₆₀ ή παράγωγά του χρησιμοποιήθηκαν σε παρόμοιες αντιδράσεις ενίου. Οι περιπτώσεις αυτές αναφέρθηκαν εκτενώς στο θεωρητικό μέρος (βλ. παράγραφο 4.1.4 Θεωρητικού Μέρους) και σχολιάζονται στη συνέχεια.

Οι Latassa *et al.*⁴³⁷ μελέτησαν περιπτώσεις αντιδράσεων ενίου χρησιμοποιώντας παρόμοια καταλυτικά συστήματα ακινητοποιημένων μεθανοφουλερενίων. Οι συγγραφείς παρατήρησαν μέτριες έως καλές μετατροπές για την αντίδραση οξειδωσίας σουλφιδίων χρησιμοποιώντας ένα μεθανοφουλερενικό παράγωγο στηριγμένο σε πολυμερικά σφαιρίδια. Ανάλογα αποτελέσματα αναφέρουν και οι Tokuyama *et al.*⁴²¹ για την αντίδραση ενίου που πραγματοποιήθηκαν σε ομογενή φάση χρησιμοποιώντας μεθανοφουλερένια. Συγκεκριμένα, κατέγραψαν ίσες ή λίγο μικρότερες μετατροπές σε σχέση με το μη τροποποιημένο C₆₀. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή για τους grafted καταλύτες στους οποίους το C₆₀ βρίσκεται με τη μορφή ενός μεθανοφουλερενικού παραγώγου δείχνουν όχι μόνο διατήρηση της δραστηριότητας σε επίπεδα συγκρίσιμα με αυτές του μη τροποποιημένου C₆₀ σύμφωνα με τα προαναφερθέντα αλλά

αύξηση της μετατροπής των στηριγμένων μεθανοφουλερενίων σε σχέση με την αντίδραση με φωτοκαταλύτη το μη τροποποιημένο C₆₀ σε ομογενή φάση.

Παρόμοιους καταλύτες με τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού στην παρούσα διατριβή αναφέρουν στις εργασίες τους οι Vakros *et al.*^{439,440} Αν και άμεση αντιπαραβολή των αποτελεσμάτων με τα ληφθέντα στην παρούσα διατριβή δεν μπορεί να γίνει, λόγω των διαφορετικών μιγμάτων αντίδρασης εντούτοις αξίζει να αναφερθεί ότι σε αντίθεση με τα εδώ αναφερόμενα αποτελέσματα, τη μεγαλύτερη δραστηριότητα εμφάνισε ο στηριγμένος με εμποτισμό σε φορέα Al₂O₃ καταλύτης. Οι διαφορές που παρατηρούνται έγκεινται κυρίως στο διαλύτη της αντίδρασης, (CH₃CN έναντι CDCl₃ στην παρούσα περίπτωση) που καθιστά δυνατή τη χρήση καταλυτών που παρασκευάστηκαν με μεθόδους εμποτισμού, καθώς το C₆₀ δεν είναι διαλυτό στο CH₃CN και δεν αντιμετωπίζεται πρόβλημα έκπλυσής του, και στην υπό μελέτη αντίδραση. Και σε αυτήν την περίπτωση⁴⁴⁰ η δραστηριότητα των στερεών καταλυτών είναι μικρότερη της αντίστοιχης των κλασικών φωτοευαισθητοποιητών παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης Rose Bengal και κυανού του μεθυλενίου.

Τέλος, τόσο οι Jensen *et al.*⁴³⁶ όσο και οι Hino *et al.*⁴⁴² εξετάζοντας την ετερογενή φωτοκαταλυτική δράση, ως προς την αντίδραση ενίου, παραγώγων του C₆₀ συνδεδεμένων με ομοιοπολικό τρόπο σε πολυμερικά σφαιρίδια και σίλικα αντίστοιχα, αναφέρουν την επιτυχή ετερογενοποίηση των καταλυτικών αντιδράσεων. Ακόμη, αναφέρουν την επιτάχυνση των αντιδράσεων από τα υλικά που παρασκεύασαν, σε σχέση με αντίστοιχες περιπτώσεις ακινητοποίησης Rose Bengal και κυανού του μεθυλενίου.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις καταλυτικές δοκιμές διαπιστώθηκαν τα εξής:

- Τα υλικά που παρασκευάστηκαν και με τις δύο μεθόδους στήριξης, τόσο στη SiO₂ όσο και στην Al₂O₃ λειτούργησαν αποτελεσματικά ως φωτοκαταλύτες για την αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου.
- Η στήριξη του C₆₀ στην επιφάνεια της SiO₂ και της Al₂O₃ με τη μέθοδο Grafting οδήγησε σε καταλύτες υψηλότερης δραστηριότητας από τους αντίστοιχους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Η θετική επίδραση της μεθόδου στήριξης φαίνεται χαρακτηριστικά από το γεγονός ότι η ετερογενής αντίδραση με τη χρήση grafted καταλυτών οδήγησε σε υλικά συγκρίσιμα σε δραστηριότητα με τους καλύτερους καταλύτες για την αντίδραση σε ομογενή φάση TPP και Rose Bengal.
- Η δραστηριότητα ως προς την αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου αυξάνεται με τη φόρτιση σε C₆₀, για την περιοχή φορτίσεων που μελετήθηκε ($1.6 \cdot 10^{-4}$ – $2.7 \cdot 10^{-3}$ % mol C₆₀), ανεξάρτητα από τη μέθοδο παρασκευής ή το είδος του υποστρώματος.

- Η ετερογενοποίηση της διεργασίας και στήριξη του C_{60} με τη μέθοδο *Grafting* ενισχύει τη δραστικότητα ως προς την αντίδραση σε σχέση με την ομογενή αντίδραση. Το γεγονός αυτό φανερώνει τη θετική επίδραση που έχει η μέθοδος στήριξης, όχι μόνο λόγω καλύτερης διασποράς του C_{60} αλλά και πιθανής μείωσης του ρυθμού οξείδωσης του C_{60} που προκαλείται από τη στήριξη στο φορέα καθώς και άλλων παραγόντων που δεν κατέστη δυνατό να προσδιοριστούν.
- Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο *Grafting* σε φορέα SiO_2 παρουσίασαν υψηλότερη δραστικότητα από την περίπτωση όπου φορέας ήταν η Al_2O_3 .
- Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού παρουσιάζουν σοβαρό πρόβλημα *leaching*. Το γεγονός δημιουργεί σημαντικό μειονέκτημα στη χρήση τους σε ετερογενείς συνθήκες, όταν το C_{60} εμφανίζει σημαντική διαλυτότητα στο διαλύτη της αντίδρασης
- Αντίθετα, οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο *Grafting* δεν αντιμετώπισαν πρόβλημα απομάκρυνσης του C_{60} ακόμη και στις μεγαλύτερες φορτίσεις, ως αποτέλεσμα της ισχυρής ομοιοπολικής σύνδεσης του C_{60} -σιλανίου με το φορέα.
- Οι καταλύτες που δοκιμάστηκαν δεν εμφάνισαν σε καμία περίπτωση εκλεκτικότητα προς κάποιο από τα ισομερή αλλυλικά υδροπεροξειδία που παράγονται κατά την αντίδραση φωτοοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου, σε συμφωνία με προηγούμενες παρατηρήσεις για την αντίδραση σε ομογενή φάση.
- Η στήριξη του C_{60} με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού προκαλεί μείωση της δραστικότητας σε σχέση με την παρατηρούμενη δραστικότητα σε ομογενή φάση. Αυτό είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι, παρά το μεγάλο ποσοστό έκπλυσης, μέρος του C_{60} παραμένει στην επιφάνεια του φορέα. Η δυνατότητα του C_{60} , που έχει μείνει στο φορέα, για παραγωγή 1O_2 είναι μικρότερη από το εν διαλύσει C_{60} , λόγω της μη διαθεσιμότητας των μορίων C_{60} που βρίσκονται στο εσωτερικό των μικροκρυσταλλινών C_{60} της επιφάνειας του φορέα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε μια νέα μεθοδολογία σύνδεσης ενός παραγώγου του C_{60} σε SiO_2 και Al_2O_3 και μελετήθηκε η δραστηριότητα των παραγόμενων υλικών έναντι οξειδωτικών αντιδράσεων σε σύγκριση είτε με ομογενή κατάλυση είτε με υλικά που προέκυψαν από υγρό εμπότισμό. Η διασπορά του καταλύτη (εδώ του C_{60}) σε κάποιο φορέα όπως η σίλικα και η αλούμινα έχει ως στόχο την αποφυγή συσσωματωμάτων του καταλύτη τα οποία εμφανίζουν μειωμένη επιφάνεια και κατ' επέκταση μειωμένη δραστηριότητα. Επίσης, για πρώτη φορά στο πεδίο των φουλερενίων επιχειρείται η σύνδεση του παραγώγου του C_{60} να γίνει μέσω τμήματος ικανού να αποκόπτεται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και να οδηγεί σε διαλυτά φουλερενικά παράγωγα. Η δυνατότητα της ελεγχόμενης αποκοπής αναμένεται να συμβάλλει καθοριστικά στο πρόβλημα του ποσοτικού προσδιορισμού των στηριζόμενων C_{60} , ή των παραγώγων τους, τα οποία διατηρούν την αρχική δομή τους (χωρίς να έχουν μετατραπεί σε διάφορα ανθρακούχα υπολείμματα) μετά από διάφορες θερμικές ή χημικές κατεργασίες, καθώς και μετά την παραμονή τους στον καταλυτικό αντιδραστήρα.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε με επιτυχία ο σχεδιασμός και η σύνθεση των ανωτέρω υλικών. Τα υλικά που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν με διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές. Τόσο στη περίπτωση στήριξης σε σίλικα όσο και σε αλούμινα η δομή του παραγώγου του C_{60} έφερε τα δομικά στοιχεία που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:

α = ομάδα σύνδεσης με το C_{60} ,

β = ομάδα διασπώμενη ελεγχόμενα,

γ = ομάδα επέκτασης,

δ = ομάδα σύνδεσης με το φορέα.

Η επιλογή των συγκεκριμένων ομάδων που φαίνονται στο ανωτέρω σχήμα για τα διάφορα δομικά στοιχεία βασίστηκε σε διάφορες πληροφορίες όπως βιβλιογραφικά δεδομένα, ευκολία αντιδράσεων, συμβατότητα αντιδράσεων, αποφυγή παρεμποδίσεων κ.λ.π.

Η δυνατότητα αποκοπής του φουλερενίου ως διαλυτού παραγώγου από τα υλικά αυτά επιβεβαιώθηκε και πειραματικά μέσω υδρόλυσης με όξινο διάλυμα μεθανόλης. Όπως βρέθηκε στο προϊόν αποκοπής το φουλερένιο βρίσκεται υπό την μορφή διαλυτού μονοϋποκατεστημένου μεθανοφουλερενικού παραγώγου. Η ακεραιότητα του φουλερενικού δακτυλίου αλλά και ο προσδιορισμός της ποσότητας του αποδείχθηκε ότι μπορεί να γίνει εύκολα και ποσοτικά μέσω της φασματοσκοπίας υπεριώδους ορατού.

Ακολούθησε η σύνθεση των καταλυτών με βάση τη τεχνική του υγρού εμποτισμού σύμφωνα με γνωστές από τη βιβλιογραφία μεθόδους.

Η σύγκριση μεταξύ των δύο κατηγοριών καταλυτών έδειξε ότι οι grafted καταλύτες υπερτερούν σημαντικά στα χαρακτηριστικά έναντι αυτών που παρήχθησαν με υγρό εμποτισμό. Συγκεκριμένα:

α) Το C_{60} προσδένεται πιο ισχυρά στο φορέα (SiO_2 ή Al_2O_3) στην περίπτωση του grafting σε σχέση με τον υγρό εμποτισμό. Αυτό φαίνεται απ' το ότι κατά την πλύση του υλικού με μια καθορισμένη σειρά διαλυτών, όπου το C_{60} και το C_{60} -παράγωγο που χρησιμοποιούμε εμφανίζουν μέτρια ως πολύ καλή διαλυτότητα, παρατηρούμε ότι η ποσότητα του φουλερενίου που απομακρύνεται στην περίπτωση του υγρού εμποτισμού είναι πολύ μεγάλη, ενώ στην περίπτωση του grafting κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται. Αυτό φανερώνει ότι κατά τον υγρό εμποτισμό το C_{60} απλώς εναποτέθηκε στο φορέα χωρίς να αναπτυχθεί ιδιαίτερη σύνδεσή του με το υπόστρωμα. Απόδειξη αποτελεί το γεγονός ότι με πλύσεις με διάφορους διαλύτες το μεγαλύτερο ποσοστό του C_{60} απομακρύνθηκε από τα εμποτισμένα δείγματα. Αντίθετα η ομοιοπολική σύνδεση στην περίπτωση του grafting δημιουργεί ισχυρή σύνδεση του C_{60} πάνω στο φορέα που δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου από τις πλύσεις.

β) Όσον αφορά την θερμική σταθερότητα του C_{60} πάνω στη SiO_2 και την Al_2O_3 , το grafted υλικό εμφανίζει γενικά παρόμοια θερμική σταθερότητα στον αέρα με το δείγμα που παρασκευάστηκε με υγρό εμποτισμό. Μικρή μόνο σταθεροποίηση διαπιστώνεται ότι προκαλείται στην περίπτωση των grafted καταλυτών αναφορικά με τη θερμοκρασία στην οποία ξεκινά η αποσύνθεση του C_{60} .

Ως προς την υφή των καταλυτών, βρέθηκε ότι η στήριξη του C_{60} στην επιφάνεια των φορέων με οποιονδήποτε από τους δύο τρόπους που αυτή έγινε (Grafting και Υγρός Εμποτισμός), δεν επηρεάζει την ειδική επιφάνεια σε σχέση με αυτή του φορέα. Ακόμη, η ειδική επιφάνεια δε φάνηκε να μεταβάλλεται με την αύξηση της φόρτισης σε C_{60} για την περιοχή φορτίσεων που μελετήθηκε ($1.6 \cdot 10^{-4}$ – $2.7 \cdot 10^{-3}$ % mol C_{60}).

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις καταλυτικές δοκιμές διαπιστωθήκαν τα εξής:

- Τα υλικά που παρασκευάστηκαν και με τις δύο μεθόδους στήριξης, τόσο στη SiO_2 όσο και στην Al_2O_3 λειτούργησαν αποτελεσματικά ως φωτοκαταλύτες για την αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου.
- Η στήριξη του C_{60} στην επιφάνεια της SiO_2 και της Al_2O_3 με τη μέθοδο Grafting οδήγησε σε καταλύτες υψηλότερης δραστηριότητας από τους αντίστοιχους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Η αιτία για τη διαφορά στη δραστηριότητα ανάμεσα στις δύο

μεθόδους σύνθεσης πιθανότατα οφείλεται στην καλύτερη διασπορά της δραστικής φάσης στην περίπτωση του grafting.

- Η δραστικότητα ως προς την αντίδραση αυξάνεται με τη φόρτιση σε C_{60} .
- Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο Grafting σε φορέα SiO_2 παρουσίασαν υψηλότερη δραστικότητα από την περίπτωση όπου φορέας ήταν η Al_2O_3 .
- Ανάμεσα στη χρήση grafted καταλυτών και στην ομογενή φωτοκατάλυση χρησιμοποιώντας ισομοριακές ποσότητες C_{60} , οι στηριγμένοι καταλύτες εμφανίζουν αυξημένη δραστικότητα. Η βελτίωση της δραστικότητας του C_{60} αποδίδεται στις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται λόγω της στήριξης στο φορέα.
- Η στήριξη του C_{60} με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού προκαλεί μείωση της δραστικότητας σε σχέση με την παρατηρούμενη δραστικότητα σε ομογενή φάση. Αυτό αποδίδεται στη δημιουργία συσσωματωμάτων C_{60} στον καταλύτη, γεγονός που καθιστά τμήμα του στηριζόμενου C_{60} μη προσιτό στα αντιδρώντα και, συνεπώς, ανενεργό.
- Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού παρουσιάζουν σοβαρό πρόβλημα leaching κατά τη χρήση τους στην αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου, όταν χρησιμοποιείται χλωροφόρμιο ως διαλύτης.
- Αντίθετα, οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο Grafting δεν αντιμετώπισαν πρόβλημα απομάκρυνσης του C_{60} κατά τη χρήση τους ως καταλύτες, ακόμη και στις μεγαλύτερες φορτίσεις.
- Οι καταλύτες που δοκιμάστηκαν, δεν εμφάνισαν σε καμία περίπτωση εκλεκτικότητα προς κάποιο από τα ισομερή αλλυλικά υδροπεροξειδία που παράγονται κατά την αντίδραση φωτοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου σε συμφωνία με την περίπτωση της ομογενούς αντίδρασης. Κατά συνέπεια οι φορείς δεν φαίνεται να προκαλούν αξιοσημείωτη επίδραση ως προς την εκλεκτικότητα έναντι ενός από τα προϊόντα.

Συνοψίζοντας, στη παρούσα διατριβή συντέθηκαν με επιτυχία σειρές στηριγμένων καταλυτών με δραστικό συστατικό το φουλερένιο και φορείς είτε τη σίλικα είτε την αλούμινα. Η στήριξη έγινε τόσο με τη μέθοδο του grafting όσο και με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Στη πρώτη μάλιστα περίπτωση για πρώτη φορά παρουσιάζεται η δυνατότητα ελεγχόμενης αποκοπής του φουλερενίου για ευκολότερο χαρακτηρισμό. Σύγκριση των καταλυτών αυτών μεταξύ τους αλλά και σε σχέση με απλή ομογενή κατάλυση έδειξε ότι τα καλύτερα αποτελέσματα τα δίνουν οι συντιθέμενοι grafted καταλύτες αφού παρουσιάζουν καλή καταλυτική συμπεριφορά, ευκολία διαχωρισμού των προϊόντων της αντίδρασης και λόγω της σχεδίασής τους ευκολία στο χαρακτηρισμό τους.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΦΑΣΜΑΤΑ ^1H NMR

μηλονικός αιθυλ- 2-οξο-2-(3-(τριαθοξυσιλυλ)προπυλαμινο)αιθυλ- διεστέρας

* Δικυκλοεξυλουρία
(παρπαρόϊόν)

2-(3-αιθοξυ-3-οξοπροπανοϋλοξυ)οξικό οξύ

* ακαθαρσίες

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ¹ Taylor, R. *Lecture Notes on Fullerene Chemistry, A Handbook for Chemists*, Imperial College Press: London, 1999.
- ² Jones, D.E.H. *New Scientist* **1966** 35, 245.
- ³ Jones, D.E.H. 'Hollow molecules', in *The Inventions of Daedalus*, Freeman: Oxford, 1982, pp. 118–119.
- ⁴ Barth, W.E.; Lawton, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971** 93 1730–1745.
- ⁵ Osawa, E. *Kagaku (Kyoto)* **1970** 25 854.
- ⁶ Yoshida, Z.; Osawa, E. *Aromaticity (Kagakudojin)*: Kyoto **1971**, pp. 174–178.
- ⁷ Bochvar, D.A.; Gal'pern, E.G. *Proc. Acad. Sci., USSR* **1973** 209 239–241.
- ⁸ Stankevich, I.V.; Nikerov, M.V.; Bochvar, D.A. *Rus. Chem. Rev.* **1984** 53 640–655.
- ⁹ Davidson, R.A. *Theor. Chim. Acta* **1981** 58 193–231.
- ¹⁰ Haymet, A.D.J. *Chem. Phys. Lett.* **1985** 122 421–424.
- ¹¹ Rohlffing, E.A.; Cox, D.M.; Kaldor, A. *J. Chem. Phys.* **1984** 81 3322–3330.
- ¹² Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. *Nature* **1985** 318 162–163.
- ¹³ Krätschmer, W.; Lamb, L.D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D.R. *Nature* **1990** 347 354–358.
- ¹⁴ Godly, E.w.; Taylor, R. *Pure Appl. Chem.* **1997** 69 1411–1434.
- ¹⁵ Powell, W.H.; Cozzi, F.; Moss, G.P.; Thilgen, C.; Hwu, R.J.-R.; Yerin, A. *Pure Appl. Chem.* **2002** 74 629–695.
- ¹⁶ Cozzi, F.; Powell, W.H.; Thilgen, C. *Pure Appl. Chem.* **2005** 77 843–923.
- ¹⁷ Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P.C. Eds., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* Academic Press: San Diego, 1996.
- ¹⁸ Hirsch, A.; Brettreich, M. *Fullerenes, Chemistry and Reactions* Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- ¹⁹ Abrefah, J.; Olander, D.R.; Balooch, M.; Siekhaus, W.J. *Appl. Phys. Lett.* **1992** 60 1313–1314.
- ²⁰ Pan, C.; Sampson, M.P.; Chai, Y.; Hauge, R.H.; Margrave, J.L. *J. Phys. Chem.* **1991** 95 2944–2946.
- ²¹ McKinnon, J.T.; Bell, W.L.; Barkley, R.M. *Combust. Flame* **1992** 88 102–112.
- ²² Buseck, P.R.; Tsipursky, S.J.; Hettich, R. *Science* **1992** 257 215–217.
- ²³ Daly, T.K.; Buseck, P.R.; Williams, P.; Lewis, C.F. *Science* **1993** 259 1599–1601.
- ²⁴ Ebbesen, T.W.; Hiura, H.; Hedenquist, J.W.; de Ronde, C.E.J.; Andersen, A.; Often, M.; Melezhik, V.A.; Buseck, P.R.; Tsipursky, S. *Science* **1995** 268 1634–1635.
- ²⁵ Yoshida, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992** 31 L505–L507.
- ²⁶ Pang, L.S.K.; Vassallo, A.M.; Wilson, M.A. *Nature* **1991** 352 480.
- ²⁷ Rubin, Y. *Chem. Eur. J.* **1997** 3 1009–1016.
- ²⁸ Rubin, Y.; Parker, T.C.; Pastor, S.J.; Jalisatgi, S.; Boule, C.; Wilkins, C.L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998** 37 1226–1229.
- ²⁹ Tobe, Y.; Nakanishi, H.; Sonoda, M.; Wakabayashi, T.; Achiba, Y. *Chem. Commun.* **1999** 1625–1626.
- ³⁰ Ansems, R.B.M.; Scott, L.T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000** 122 2719–2724.

- ³¹ Boorum, M.M.; Vasil'ev, Y.V.; Drewello, T.; Scott, L.T. *Science* **2001** *294* 828–831.
- ³² Prinzbach, H.; Weller, A.; Landenberger, P.; Wahl, F.; Worth, J.; Scott, L.T.; Gelmont, M.; Olevano, D.; van Issendorff, B. *Nature* **2000** *407* 60–63.
- ³³ Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements, 2nd Ed.* Butterworth–Heinemann: Oxford, 1998, pp. 274–282.
- ³⁴ Heimann, R.B.; Evsyukov, S.E.; Koga, Y. *Carbon* **1997** *35* 1654–1658.
- ³⁵ Cataldo, F. *Polyhedron* **2004** *23* 1889–1896.
- ³⁶ Bühl, M.; Hirsch, A. *Chem. Rev.* **2001** *101* 1153–1183.
- ³⁷ Beckhaus, H.D.; Rüchardt, C.; Kao, M.; Diederich, F.; Foote, C.S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992** *31* 63–64.
- ³⁸ Schulman, M.; Disch, R.L.; Miller, M.A.; Peck, R.C. *Chem. Phys. Lett.* **1987** *141* 45–48.
- ³⁹ Lüthi, H.P.; Almlöf, J. *Chem. Phys. Lett.* **1987** *135* 357–360.
- ⁴⁰ Scuseria, G.E. *Chem. Phys. Lett.* **1991** *176* 423–427.
- ⁴¹ Häser, M.; Almhöf, J. Scuseria, G.E. *Chem. Phys. Lett.* **1991** *181* 497–500.
- ⁴² Yannoni, C.S.; Bernier, P.P.; Bethune, D.S.; Meijer, G.; Salem, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991** *113* 3190–3192.
- ⁴³ Hedberg, K.; Hedberg, L.; Bethune, D.S.; Brown, C.A.; Dorn, H.C.; Jounson, R.D.; de Vries, M. *Science* **1991** *254* 410–412.
- ⁴⁴ Saito, S.; Oshiyama, A. *Phys. Rev. B* **1991** *44* 11532–11535.
- ⁴⁵ Lichtenberger, D.L.; Nebesny, K.W.; Ray, C.D.; Huffman, D.R.; Lamb, L.D. *Chem. Phys. Lett.* **1991** *176* 203–208.
- ⁴⁶ Tokmakoff, A.; Haynes, D.R.; George, S.M. *Chem. Phys. Lett.* **1991** *186* 450–455.
- ⁴⁷ De Vries, J.; Steger, H.; Kamke, B.; Menzel, C.; Weisser, B.; Kamke, W.; Hertel, I.V. *Chem. Phys. Lett.* **1992** *188* 159–162.
- ⁴⁸ Steger, H.; De Vries, J.; Kamke, B.; Kamke, W.; Drewello, T. *Chem. Phys. Lett.* **1992** *194* 452–456.
- ⁴⁹ Stephens, P.W.; Mihaly, L.; Lee, P.L.; Whetten, R.L.; Huang, S.M.; Kaner, R.; Diederich, F.; Holczer, K. *Nature* **1991** *351* 632–633.
- ⁵⁰ Gasyna, Z.; Schatz, P.N.; Hare, J.P.; Dennis, T.J.; Kroto, H.W.; Taylor, R.; Walton, D.R.M. *Chem. Phys. Lett.* **1991** *183* 283–291.
- ⁵¹ Leach, S.; Vervloet, M.; Desprès, A.; Bréheret, E.; Hare, J.P.; Dennis, T.J.; Kroto, H.W.; Taylor, R.; Walton, D.R.M. *Chem. Phys.* **1992** *160* 451–466.
- ⁵² Foote, C.S. *Top. Curr. Chem.* **1994** *169* 347–363.
- ⁵³ Guldi, D.M.; Kamat, P.V. 'Photophysical Properties of Fullerenes' in *Fullerenes: Chemistry Physics and Technology*, Kadish, K.M.; Ruoff, R.S., Eds.; Wiley–Interscience: New York, 2000 pp. 225–281.
- ⁵⁴ Prassides, K.; Margadonna, S. "Structures of Fullerene–Based Solids" in *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology* Kadish, K.M.; Ruoff, R.S. Eds. Wiley–Interscience: New York, 2000, pp. 555–610.
- ⁵⁵ Heiney, P.A.; Fischer, J.E.; McGhie, A.R.; Romanow, W.J.; Denenstein, A.M.; McCauley, J.P., Jr.; Smith, A.B.; Cox, D.E. *Phys. Rev. Lett.* **1991** *66* 2911–2914.

- ⁵⁶ Korobov, M.V.; Smith, A.L. "Solubility of the Fullerenes" in *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*, Kadish, K.M.; Ruoff, R.S. Eds.; Wiley-Interscience: New York, 2000, pp. 53–89.
- ⁵⁷ Korobov, M.V.; Mirakian, A.L.; Avramenko, N.V.; Ruoff, R.S. *Dokl. Akad. Nauk.* **1996** *349* 346–349.
- ⁵⁸ Smith, A.L.; Walter, E.; Korobov, M.V.; Gurvich, O. *J. Phys. Chem.* **1996** *100* 6775–6780.
- ⁵⁹ Korobov, M.V.; Mirakian, A.L.; Avramenko, N.V.; Valeev, E.F.; Neretin, I.S.; Slovokhotov, Y.L.; Smith, A.L.; Olofsson, G.; Ruoff, R.S. *J. Phys. Chem.* **1998** *102* 3712–3717.
- ⁶⁰ Krätschmer, W.; Lamb, L.D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D.R. *Nature* **1990** *347* 354–358.
- ⁶¹ Godly, E.W.; Taylor, R. *Pure Appl. Chem.* **1997** *69* 1411–1434.
- ⁶² Beckhaus, H.-D.; Rüchardt, C.; Kao, M.; Diederich, F.; Foote, C.S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992** *31* 63–64.
- ⁶³ Niyogi, S.; Hamon, M.A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik P.; Sen, R.; Itkis, M.E.; Haddon, R.C. *Acc. Chem. Res.* **2002** *35* 1105–1113.
- ⁶⁴ Haddon, R.C. *Science* **1993** *261* 1545–1550.
- ⁶⁵ Taylor, R.; Walton, D.M.R. *Nature* **1993** *363* 685–693.
- ⁶⁶ Hirsch, A. *The Chemistry of Fullerenes*; Thieme: Stuttgart, 1994.
- ⁶⁷ Haddon, R.C.; Brus, L.E.; Raghavachari, K. *Chem. Phys. Lett.* **1986** *125* 459–464.
- ⁶⁸ Haddon, R.C.; Brus, L.E.; Raghavachari, K. *Chem. Phys. Lett.* **1986** *131* 165–169.
- ⁶⁹ Yang, S.H.; Pettiette, C.L.; Conceicao, J.; Cheshnovsky, O.; Smalley, R.E. *Chem. Phys. Lett.* **1987** *139* 233–238.
- ⁷⁰ Echegoyen, L.; Echegoyen, L.E. *Acc. Chem. Res.* **1998** *31* 593–601.
- ⁷¹ Arias, F.; Echegoyen, L.; Wilson, S.R.; Lu, Q.; Lu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1995** *117* 1422–1427.
- ⁷² Schulman, M.; Disch, R.L.; Miller, M.A.; Peck, R.C. *Chem. Phys. Lett.* **1987** *141* 45–48.
- ⁷³ Lüthi, H.P.; Almlöf, J. *Chem. Phys. Lett.* **1987** *135* 357–360.
- ⁷⁴ Scuseria, G.E. *Chem. Phys. Lett.* **1991** *176* 423–427.
- ⁷⁵ Häser, M.; Almhöf, J. Scuseria, G.E. *Chem. Phys. Lett.* **1991** *181* 497–500.
- ⁷⁶ Yannoni, C.S.; Bernier, P.P.; Bethune, D.S.; Meijer, G.; Salem, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991** *113* 3190–3192.
- ⁷⁷ Hedberg, K.; Hedberg, L.; Bethune, D.S.; Brown, C.A.; Dorn, H.C.; Jounson, R.D.; de Vries, M. *Science* **1991** *254* 410–412.
- ⁷⁸ Andreoni, W.; Gygi, F.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1992** *68* 823–826.
- ⁷⁹ Kohanoff, J.; Andreoni, W.; Parrinello, M. *Chem. Phys. Lett.* **1992** *198* 472–477.
- ⁸⁰ Rasinkangas, M.; Pakkanen, T.T.; Pakkanen, T.A. *J. Organomet. Chem.* **1994** *476* C6–C8.
- ⁸¹ Fagan, P.J.; Calabrese, J.C.; Malone, B. *Acc. Chem. Res.* **1992** *25* 134–142.
- ⁸² Nuber, B.; Hampel, F.; Hirsch, A. *Chem. Commun.* **1996** 1799–1800.
- ⁸³ Prato, M.; Lucchini, V.; Maggini, M.; Stimpfli, E.; Scorrano, G.; Eiermann, M.; Suzuki, T.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993** *115* 8479–8480.

- ⁸⁴ Eiermann, M.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994** *116* 8364–8365.
- ⁸⁵ Janssen, R.A.J.; Hummelen, J.C.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995** *117* 544–545.
- ⁸⁶ Mateo-Alonso, A.; Bonifazi, D.; Prato, M. "Functionalization and applications of [60]fullerene" in *Carbon Nanotechnology*, Dai, L. Ed. Elsevier: Amsterdam, 2006 pp 155–189.
- ⁸⁷ Hirsch, A. *Top. Curr. Chem.* **1999** *199* 1–65.
- ⁸⁸ Tagmatarchis, N.; Prato, M. *Struct. Bond.* **2004** *109* 1–39.
- ⁸⁹ Haufler, R.E.; Conceicao, J.; Chibante, L.P.F.; Chai, Y.; Byrne, N.E.; Flanagan, S.; Haley, M.M.; O'Brien, S.C.; Pan, C.; Xiao, Z.; Billups, W.E.; Ciufolini, M.A.; Hauge, R.H.; Margrave, J.L.; Wilson, L.J.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. *J. Phys. Chem.* **1990** *94* 8634–8636.
- ⁹⁰ Diederich, F.; Ettl, R.; Rubin, Y.; Whetten, R.L.; Beck, R.; Alvarez, M.; Anz, S.; Shensharma, D.; Wudl, F.; Khemani, K.C.; Koch, A. *Science* **1991** *252* 548–551.
- ⁹¹ Wood, J.M.; Kahr, B.; Hoke, S.H., II; Dejarne, L.; Cooks, R.G.; Ben-Amotz, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991** *113* 5907–5908.
- ⁹² Thorp, H.H.; Karlsbeck, W.A. *J. Electroanal. Chem.* **1991** *314* 363–370.
- ⁹³ Creegan, K.M.; Robbins, K.L.; Robbins, W.K.; Millar, J.M.; Sherwood, R.D.; Tindall, P.J.; Cox, D.M.; Smith, A.B., III; McCauley, J.P., Jr.; Jones, D.R.; Gallagher, R.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1103–1105.
- ⁹⁴ Vassalo, A.M.; Pang, L.S.K.; Coke-Carck, P.A.; Wilson, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991** *113* 7820–7821.
- ⁹⁵ Thorp, H. H.; Kalsbeck, W. A. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *314*, 363–370.
- ⁹⁶ Wood, J. M.; Kahr, B.; Hoke, S. H., II; Dejarne, L.; Cooks, R. G.; Ben-Amotz, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5907–5908.
- ⁹⁷ Millar, J. M.; Creegan, K. M.; Robbins, J. L.; Robbins, W. K.; Sherwood, R. D.; Tindall, P. J.; Cox, D. M. *Synth. Met.* **1993**, *59*, 317–331.
- ⁹⁸ Heymann, D.; Bachilo, S. M.; Weisman, R. B.; Cataldo, F.; Fokkens, R. H.; Nibbering, N. M. M.; Vis, R. D.; Chibante, L. P. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11473–11479.
- ⁹⁹ Heymann, D.; Chibante, L. P. F. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *207*, 339–342.
- ¹⁰⁰ Schuster, D.I.; Baran, P.S.; Hatch, R.K.; Khan, A.U.; Wilson, S.R. *Chem. Commun.* **1998** 2493–2494.
- ¹⁰¹ Balch, A.L.; Costa, D.A.; Lee, J.W.; Noll, B.C.; Olmstead, M.M. *Inorg. Chem.* **1994** *33* 2071–2072.
- ¹⁰² Balch, A.L.; Costa, D.A.; Noll, B.C.; Olmstead, M.M. *Inorg. Chem.* **1996** *35* 458–462.
- ¹⁰³ Elmes, Y.; Silverman, S. K.; Sheu, C.; Kao, M.; Foote, C. S.; Alvarez, M. M.; Whetten, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 351–353.
- ¹⁰⁴ Diederich, F.; Ettl, R.; Rubin, Y.; Whetten, R.L.; Beck, R.; Alvarez, M.; Anz, S.; Shensharma, D.; Wudl, F.; Khemani, K.C.; Koch, A. *Science*, **1991**, *252*, 548–551.
- ¹⁰⁵ Weisman, R. B.; Heymann, D.; Bachilo, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9720–9721.
- ¹⁰⁶ Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K. C.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7301–7302.

- ¹⁰⁷ Smith, A. B.; Strongin, R. M.; Brard, L.; Furst, G. T.; Romanow, W.J.; Owens, K. G.; Goldschmidt, R. J.; King, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5492–5502.
- ¹⁰⁸ Chibante, L. P. F.; Heymann D. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, *57*, 1879–1881.
- ¹⁰⁹ Seshadri, R.; Rao, C. N. R.; Pal, H.; Mukherjee, T.; Mittal, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *205*, 395–398.
- ¹¹⁰ Rath, M. C.; Pal, H.; Mukherjee, T. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4993–5002.
- ¹¹¹ Balch, A. L.; Costa, D. A.; Noll, B. C.; Olmstead, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8926–8932.
- ¹¹² Fusco, C.; Seraglia, R.; Curci, R.; Lucchini, V. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8363–8368.
- ¹¹³ Hamano, T.; Mashino, T.; Hirobe, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1537–1538.
- ¹¹⁴ Tajima, Y.; Takeuchi, K. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1696–1698.
- ¹¹⁵ Curci, R.; Dinoi, A.; Rubino, M. F. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 811–822..
- ¹¹⁶ Manoharan, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1093–1098.
- ¹¹⁷ Feng, J.; Ren, A.; Tian, W.; Ge, M.; Li, Z.; Sun, C.; Zheng, X.; Zerner, M. C. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *76*, 23–43.
- ¹¹⁸ Curry, N. P.; Doust, B.; Jelski, D. A. *J. Clust. Sci.* **2001**, *12*, 385–390.
- ¹¹⁹ Chiang, L. Y.; Swirczewski, J.; Chang, S. H.; Chowdhury, S. K.; Cameron, S.; Creggan, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1791–1793.
- ¹²⁰ Chiang, L. Y.; Upasani, R. B.; Swirczewski, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10154–10157.
- ¹²¹ Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Miller, G.; Soled, S.; Cameron, S. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3960–3968.
- ¹²² Wilson, S. R.; Wu, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10334–10337.
- ¹²³ Meier, M. S.; Kiegiel J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1717–1719.
- ¹²⁴ Avent, A. G.; Birkett, P. R.; Darwish, A. D.; Houlton, S.; Taylor, R.; Thomson, K. S. T.; Wei, X. W. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 782–786.
- ¹²⁵ Wang, G.; Shu, L.; Wu, S.; Wu, H.; Lao, X. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1071–1072.
- ¹²⁶ Zhang, W.; Gan, L. B.; Huang, C. H., *Chin. J. Chem.*, **1998**, *16*, 478–480.
- ¹²⁷ Huang, S.; Xiao, Z.; Wang, F.; Gan, L.; Zhang, X.; Hu, X.; Zhang, S.; Lu, M.; Pan, O.; Xu, L. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2442–2453.
- ¹²⁸ Gan, L. B.; Huang, S. H.; Zhang, X. A.; Zhang, A. X.; Cheng, B. C.; Cheng, H.; Li, X. L.; Shang, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13384–13385.
- ¹²⁹ Taylor, R.; Barrow, M.P.; Drewello, T. *Chem. Commun.* **1998** 2497–2498.
- ¹³⁰ Paul, P.; Bolskar, R.D.; Clark, A.M.; Reed, C.A. *Chem. Commun.* **2000** 1229–1230.
- ¹³¹ Paul, P.; Kim, K.-C.; Sun, D.; Boyd, P.D.W.; Reed, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002** *124* 4394–4401.
- ¹³² Hirsch, A.; Grösser, T.; Skiebe, A.; Soi, A. *Chem. Ber.* **1993** *126* 1061–1067.
- ¹³³ Okamura, H.; Murata, Y.; Minoda, M.; Komatsu, K.; Miyamoto, T.; Wan, T.S.M. *J. Org. Chem.* **1996** *61* 8500–8502.
- ¹³⁴ Ganapathi, P.S.; Friedmann, S.H.; Kenyon, G.L.; Rubin, Y. *J. Org. Chem.* **1995** *60* 2954–2955.

- ¹³⁵ Schick, G.; Kampe, K.-D.; Hirsch, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995** 2023–2024.
- ¹³⁶ Murata, Y.; Motoyama, K.; Komatsu, K.; Wan, T.S.M. *Tetrahedron* **1996** *52* 5077–5090.
- ¹³⁷ Djojo, F.; Herzog, A.; Lamparth, I.; Hampl, F.; Hirsch, A. *Chem. Eur. J.* **1996** *2* 1537–1547.
- ¹³⁸ Matsuzawa, N.; Dixon, D.A.; Fukunaga, T. *J. Phys. Chem.* **1992** *96* 7594–7604.
- ¹³⁹ Vasella, A.; Uhlmann, P.; Waldraff, Ch.A.A.; Diederich, F.; Thilgen, C.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992** *31* 1388–1390.
- ¹⁴⁰ Isaacs, L.; Wehrsig, A.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1993** *76* 1231–1250.
- ¹⁴¹ Günther, H.; Schmickler, H.; Bremser, W.; Strauber, F.A.; Vogel, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973** *12* 570–572.
- ¹⁴² Hirsch, A.; Li, Q.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991** *30* 1309–1310.
- ¹⁴³ Bingel, C. *Chem. Ber.* **1993** *126* 1957–1959.
- ¹⁴⁴ Hirsch, A.; Lamparth, I.; Karfunkel, H.R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994** *33* 437–438.
- ¹⁴⁵ Wilson, S.R.; Schuster, D.I.; Nuber, B.; Meier, M.S.; Maggini, M.; Prato, M.; Taylor, R. “Organic Chemistry of Fullerenes” in *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology* Kadish, K.M.; Ruoff, R.S. Eds. Wiley-Interscience: New York, 2000.
- ¹⁴⁶ Nierengarten, J.-F.; Nicoud, J.-F. *Tetrahedron Lett.* **1997** *38* 7737–7740.
- ¹⁴⁷ Benito, A.M.; Darwish, A.D.; Kroto, H.W.; Meidine, M.F.; Taylor, R.; Walton, D.R.M. *Tetrahedron Lett.* **1996** *37* 1085–1086.
- ¹⁴⁸ Pellicciari, R.; Natalini, B.; Amori, L.; Marinozzi, M.; Seraglia, R. *Synlett* **2000** 1816–1818.
- ¹⁴⁹ Cheng, F.; Yang, X.; Zhu, H.; Song, Y. *Tetrahedron Lett.* **2000** *41* 3947–3950.
- ¹⁵⁰ Keshavarz-K., M.; Knight, B.; Haddon, R.C.; Wudl, F. *Tetrahedron* **1996** *52* 5149–5159.
- ¹⁵¹ Timmerman, P.; Anderson, H.L.; Faust, R.; Nierengarten, J.-F.; Habicher, T.; Seiler, P.; Diederich, F. *Tetrahedron* **1996** *52* 4925–4947.
- ¹⁵² Anderson, H.L.; Faust, R.; Rubin, Y.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994** *33* 1366–1368.
- ¹⁵³ Habicher, T.; Nierengarten, J.F.; Gramlich, V.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998** *37* 1916–1919.
- ¹⁵⁴ Ως συνθήκες Eglinton–Glaser αναφέρεται η οξειδωτική σύζευξη τερματικών αλκινίων χρησιμοποιώντας $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{πυριδίνη}$.
- ¹⁵⁵ Isaacs, L.; Diederich, F.; Haldimann, R.F. *Helv. Chim. Acta* **1997** *80* 317–342.
- ¹⁵⁶ Bestmann, H.J.; Hadawi, D.; Roder, T.; Moli, C. *Tetrahedron Lett.* **1994** *35* 9017–9020.
- ¹⁵⁷ Wang, Y.; Cao, J.; Schuster, D.I.; Wilson, S.R. *Tetrahedron Lett.* **1995** *38* 6843–6846.
- ¹⁵⁸ Hamada, M.; Hino, T.; Kinbara, K.; Saigo, K. *Tetrahedron Lett.* **2001** *42* 5069–5071.
- ¹⁵⁹ Hino, T.; Kinbara, K.; Saigo, K. *Tetrahedron Lett.* **2001** *42* 5065–5067.

- ¹⁶⁰ Mikami, K.; Matsumoto, S.; Ishida, A.; Takamuku, S.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995** *117* 11134–11141.
- ¹⁶¹ Djojo, F.; Hirsch, A. *Chem. Eur. J.* **1998** *4* 344–356.
- ¹⁶² Grant, T.G.; Meyers, A.I. *Tetrahedron* **1994** *50* 2297–2360.
- ¹⁶³ McClenaghan, N.D.; Absalon, C.; Bassani, D.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003** *125* 13004–13005.
- ¹⁶⁴ Nierengarten, J.-F.; Gramlich, V.; Cardullo, F.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996** *35* 2101–2103.
- ¹⁶⁵ Nakamura, Y.; Suzuki, M.; Imai, Y.; Nishimura, Y. *Org. Lett.* **2004** *6* 2797–2799.
- ¹⁶⁶ Camps, X.; Hirsch, A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1997** 1595–1596.
- ¹⁶⁷ Wang, G.-W.; Zhang, T.-H.; Li, Y.-J.; Lu, P.; Zhan, H.; Liu, Y.-C.; Murata, Y.; Komatsu, K. *Tetrahedron Lett.* **2003** *44* 4407–4409.
- ¹⁶⁸ Lamparth, I.; Schick, G.; Hirsch, A. *Liebigs Ann.* **1997** 253–258.
- ¹⁶⁹ Baran, P.S.; Monaco, R.R.; Khan, A.U.; Schuster, D.I.; Wilson, S.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997** *119* 8363–8364.
- ¹⁷⁰ Toniolo, C.; Bianco, A.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M.; Marastoni, M.; Tomatis, S.; Spisani, S.; Palu, G.; Blair, E. *J. Med. Chem.* **1994** *37* 4548–4562.
- ¹⁷¹ Nierengarten, J.-F.; Herrmann, A.; Tykwinski, R.R.; Rüttimann, M.; Diederich, F.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **1997** *80* 293–316.
- ¹⁷² Nierengarten, J.-F.; Habicher, T.; Kessinger, R.; Cardullo, F.; Diederich, F.; Gramlich, V.; Gisselbrecht, J.-P.; Boudon, C.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **1997** *80* 2238–2276.
- ¹⁷³ Brettreich, M.; Hirsch, A. *Tetrahedron Lett.* **1998** *39* 2731–2734.
- ¹⁷⁴ Diederich, F.; Kessinger, R. *Acc. Chem. Res.* **1999** *32* 537–545.
- ¹⁷⁵ Nierengarten, J.-F. *Top. Curr. Chem.* **2003** *228* 87–110.
- ¹⁷⁶ Even, M.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Guldi, D.M.; Prato, M.; Deschenaux, R. *Chem. Eur. J.* **2001** *7* 2595–2604.
- ¹⁷⁷ Guillon, D.; Nierengarten, J.-F.; Gallani, J.-L.; Eckert, J.-F.; Rio, Y.; Carreon M. de P.; Dardel, B.; Deschenaux, R. *Macromol. Symp.* **2003** *192* 63–74.
- ¹⁷⁸ Hirsch, A.; Vostrowsky, O. *Top. Curr. Chem.* **2001** *217* 51–93.
- ¹⁷⁹ Rio, Y.; Nicoud, J.-F.; Rehspringer, J.-L.; Nierengarten, J.-F. *Tetrahedron Lett.* **2000** *41* 10207–10210.
- ¹⁸⁰ Herzog, A.; Hirsch, A.; Vostrowsky, O. *Eur. J. Org. Chem.* **2000** 171–180.
- ¹⁸¹ Camps, X.; Schönberger, H.; Hirsch, A. *Chem. Eur. J.* **1997** *3* 561–567.
- ¹⁸² Camps, X.; Dietel, E.; Hirsch, A.; Pyo, S.; Echegoyen, L.; Hackbarth, S.; Röder, B. *Chem. Eur. J.* **1999** *5* 2362–2373.
- ¹⁸³ Nierengarten, J.-F.; Felder, D.; Nicoud, J.-F. *Tetrahedron Lett.* **1999** *40* 269–272.
- ¹⁸⁴ Nierengarten, J.-F.; Felder, D.; Nicoud, J.-F. *Tetrahedron Lett.* **1999** *40* 273–276.
- ¹⁸⁵ Nierengarten, J.-F.; Felder, D.; Nicoud, J.-F. *Tetrahedron Lett.* **2000** *41* 41–44.
- ¹⁸⁶ Felder, D.; Nierengarten, H.; Gisselbrecht, J.-P.; Boudon, C.; Leize, E.; Nicoud, J.-F.; Gross, M.; Van Dorsselaer, A.; Nierengarten, J.-F. *New J. Chem.* **2000** *24* 687–695.
- ¹⁸⁷ Chuard, T.; Deschenaux, R. *Helv. Chim. Acta* **1996** *79* 736–741.
- ¹⁸⁸ Deschenaux, R.; Even, M.; Guillon, D. *Chem. Commun.* **1998** 537–538.

- ¹⁸⁹ Dardel, B.; Deschenaux, R.; Even, M.; Serrano, E. *Macromolecules* **1999** *32* 5193–5198.
- ¹⁹⁰ Chuard, T.; Deschenaux, R.; Hirsch, A.; Schönberger, H. *Chem. Commun.* **1999** 2103–2104.
- ¹⁹¹ Campidelli, S.; Deschenaux, R. *Helv. Chim. Acta* **2001** *84* 589–593.
- ¹⁹² Dardel, B.; Guillon D.; Heinrich, B.; Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.* **2001** *11* 2814–2831.
- ¹⁹³ Richardson, C.F.; Schuster, D.I.; Wilson, S.R. *Org. Lett.* **2000** *2* 1011–1014.
- ¹⁹⁴ Bosi, S.; Da Ros, T.; Spalluto, G.; Prato, M. *Eur. J. Med. Chem.* **2003** *38* 913–923.
- ¹⁹⁵ Geckeler, K.E.; Samal, S. *Polym. Int.* **1999** *48* 743–757.
- ¹⁹⁶ Nierengarten, J.-F.; Armaroli, N.; Accorsi, G.; Rio, Y.; Eckert, J.-F. *Chem. Eur. J.* **2003** *9* 36–41.
- ¹⁹⁷ Hirsch, A.; Vostrowsky, O. *Eur. J. Org. Chem.* **2001** 9 829–848.
- ¹⁹⁸ Bonifazi, D.; Scholl, M.; Song, F.; Echegoyen, L.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003** *42* 4966–4970.
- ¹⁹⁹ Armaroli, N.; Marconi, G.; Echegoyen, L.; Bourgeois, J.-P.; Diederich F. *Chem. Eur. J.* **2000** *6* 1629–1645.
- ²⁰⁰ Guldi, D.M.; Hirsch, A.; Scheloske, M.; Dietel, E.; Troisi, A.; Zerbetto, F.; Prato, M. *Chem. Eur. J.* **2003** *9* 4968–4979.
- ²⁰¹ Guldi, D.M.; Luo, C.; Prato, M.; Troisi, A.; Zerbetto, F.; Scheloske, M.; Dietel, E.; Bauer, W.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001** *123* 9166–9167.
- ²⁰² Guldi, D.M. *Chem. Soc. Rev.* **2002** *31* 22–36.
- ²⁰³ Meijer, M.D.; Van Klink, G.P.M.; Van Koten, G. *Coord. Chem. Rev.* **2002** *230*, 141–163.
- ²⁰⁴ Gutiérrez-Nava, M.; Nierengarten, H.; Masson, P.; Van Dorsselaer, A.; Nierengarten, J.-F. *Tetrahedron Lett.* **2003** *44* 3043–3046.
- ²⁰⁵ Coleman, K.S.; Bailey, S.R.; Fogden, S.; Green, M.L.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003** *125* 8722–8723.
- ²⁰⁶ Worsley, K.A.; Moonosawmy, K.R.; Kruse, P. *Nano Lett.* **2004** *4* 1541–1546.
- ²⁰⁷ Umeyama, T.; Tezuka, N.; Fujita, M.; Matano, Y.; Takeda, N.; Murakoshi, K.; Yoshida, K.; Isoda, S.; Imahori, H. *J. Phys. Chem. C* **2007** *111* 9734–9741.
- ²⁰⁸ Kessinger, R.; Crassous, J.; Herrmann, A.; Rüttimann, M.; Echegoyen, L.; Diederich, F.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998** *37* 1919–1922.
- ²⁰⁹ Arias, F.; Yang, Y.; Echegoyen, L.; Lu, Q.; Wilson, S.R. *Proc. Electrochem. Soc.* **1995** *95–10* 200.
- ²¹⁰ Moonen, N.N.P.; Thilgen, C.; Diederich, F.; Echegoyen, L. *Chem. Commun.* **2000** 335–336.
- ²¹¹ Yanilkin, V.V.; Nastapova, N.V.; Gubskaya, V.P.; Morozov, V.I.; Berezhnaya, L.S.; Nuretdinov, I.A. *Russ. Chem. Bull.* **2002** *51* 72–77.
- ²¹² Herranz, M.A.; Beulen, M.W.; Rivera, J.A.; Echegoyen, L.; Díaz, M.C.; Illescas, B.; Martín, N. *J. Mater. Chem.* **2002** *12* 2048–2053.
- ²¹³ Beulen, M.W.J.; Echegoyen, L.; Rivera, J.A.; Herranz, M.A.; Martín-Domenech, A.; Martín, N. *Chem. Commun.* **2000** 917–918.

- ²¹⁴ Beulen, M.W.; Rivera, J.A.; Herranz, M.A.; Illescas, B.; Martin, N.; Echegoyen, L. *J. Org. Chem.* **2001** *66* 4393–4398.
- ²¹⁵ Burley, G.A.; Keller, P.A.; Pyne, S.G.; Ball, G.E. *J. Org. Chem.* **2002** *67* 8316–8330.
- ²¹⁶ Burley, G.A.; Keller, P.A.; Pyne, S.G.; Ball, G.E. *Chem. Commun.* **1998** 2539–2540.
- ²¹⁷ Burley, G.A.; Keller, P.A.; Pyne, S.G.; Ball, G.E. *Chem. Commun.* **2000** 1717–1718.
- ²¹⁸ Burley, G.A.; Keller, P.A.; Pyne, S.G.; Ball, G.E. *Chem. Commun.* **2001** 563–564.
- ²¹⁹ Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993** *115* 9798–9799.
- ²²⁰ Tagmatarchis, N.; Prato, M. *Synlett* **2003** 768–779.
- ²²¹ Prato, M.; Maggini, M. *Acc. Chem. Res.* **1998** *31* 519–526.
- ²²² Hirsch, A.; Brettreich, M. *Fullerenes, Chemistry and Reactions* Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- ²²³ Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* **1992** *25* 157–161.
- ²²⁴ Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K.C.; Wudl, F.; Almarsson, Ö. *Science* **1992** *254* 1186–1188.
- ²²⁵ Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K.C.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992** *114* 7301–7302.
- ²²⁶ Smith, A.B. III; Strongin, R.M.; Brard, L.; Furst, G.T.; Romanow, W.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993** *115* 5829–5830.
- ²²⁷ Isaacs, L.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1993** *76* 2454–2464.
- ²²⁸ Hall, M.H.; Lu, H.; Shevlin, P.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001** *123* 1349–1354.
- ²²⁹ Hummelen, J.C.; Knight, B.W.; LePeq, F.; Wudl, F. *J. Org. Chem.* **1995** *60* 532–538.
- ²³⁰ Knol, J.; Hummelen, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000** *122* 3226–3227.
- ²³¹ Meijer, M.D.; Rump, M.; Gossage, R.A.; Jastrzebski, J.H.T.B.; van Koten, G. *Tetrahedron Lett.* **1998** *39* 6773–6776.
- ²³² An, Y.-Z.; Rubin, Y.; Schaller, C.; McElvany, S.W. *J. Org. Chem.* **1994** *59* 2927–2929.
- ²³³ Anderson, H.L.; Faust, R.; Rubin, Y.; Diederich, F.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994** *33* 1366–1368.
- ²³⁴ Li, Z.; Bouhadir, K.H.; Shevlin, P.B. *Tetrahedron Lett.* **1996** *37* 4651–4654.
- ²³⁵ Sastre, A.; Gouloumis, A.; Vázquez, P.; Torres, T.; Doan, V.; Schwarz, B.J.; Wudl, F.; Echegoyen, L.; Rivera, J. *Org. Lett.* **1999** *1* 1807–1810.
- ²³⁶ Ravaine, S.; Le Pecq, F.; Mingotaud, C.; Delhaes, P.; Hummelen, J.C.; Wudl, F.; Patterson, L.K. *J. Phys. Chem.* **1995** *99* 9551–9557.
- ²³⁷ Isaacs, L.; Wehrsig, A.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1993** *76* 1231–1250.
- ²³⁸ Tsuda, M.; Ishida, T.; Nogami, T.; Kurono, S.; Ohashi, M. *Tetrahedron Lett.* **1993** *43* 6911–6912.
- ²³⁹ Sariciftci, N.S.; Smilowitz, L.; Heeger, A.J.; Wudl, F. *Science* **1992** *258* 1474–1476.
- ²⁴⁰ Sariciftci, N.S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V.I.; Heeger, A.J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Appl. Phys. Lett.* **1993** *62* 585–587.
- ²⁴¹ Hummelen, J.C.; Knight, B.W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, Y.; Wilkins, C.L. *J. Org. Chem.* **1995** *60* 532–538.
- ²⁴² Janssen, R.A.J.; Hummelen, J.C.; Lee, K.; Pakbaz, K.; Sariciftci, N.S.; Heeger, A.J.; Wudl, F. *J. Chem. Phys.* **1995** *103* 788–793.

- 243 Yu, G.G.; Gao, J.; Hummelen, J.C.; Wudl, F.; Heeger, A.J. *Science* **1995** *270* 1789–1791.
- 244 Shaheen, S.E.; Brabec, C.J.; Sariciftci, N.S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J.C. *Appl. Phys. Lett.* **2001** *78* 841–843.
- 245 Cravino, A.; Sariciftci, N.S. *J. Mater. Chem.* **2002** *12* 1931–1943.
- 246 Wang, Y.; Suna, A.; *J. Phys. Chem. B* **1997** *101* 5627–5638.
- 247 Guldi, D.M.; Prato, M. *Acc. Chem. Res.* **2000** *33* 695–703.
- 248 Imahori, H.; Sakata, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **1999** 2445–2457.
- 249 Gust, D.; Moore, T.A.; Moore, A.L. *Acc. Chem. Res.* **2001** *34* 40–48.
- 250 Guldi, D.M. *Chem. Commun.* **2000** 321–327.
- 251 Guldi, D.M. *Chem. Soc. Rev.* **2002** *31* 22–36.
- 252 Imahori, H.; Tkachenko, N.V.; Vehmanen, V.; Tamaki, K.; Lemmetyinen, H.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. A* **2001** *105* 1750–1756.
- 253 Guldi, D.M.; Luo, C.; Prato, M.; Troisi, A.; Zerbetto, F.; Scheloske, M.; Dietel, E.; Bauer, W.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001** *123* 9166–9167.
- 254 Prato, M. *J. Mater. Chem.* **1997** *7* 1097–1109.
- 255 Prato, M. *Top. Curr. Chem.* **1999** *199* 173–187.
- 256 Fukuzumi, S.; Imahori, H.; Yamada, Y.; El-Khouly, M.E.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Guldi, D.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001** *123* 2571–2575.
- 257 Imahori, H.; Guldi, D.M.; Tamaki, K.; Yoshida, Y.; Luo, C.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001** *123* 6617–6628.
- 258 Williams, R.M.; Koeberg, M.; Lawson, J.M.; An, Y.-Z.; Rubin, Y.; Paddon-Row, M.N.; Verhoeven, J.W. *J. Org. Chem.* **1996** *61* 5055–5062.
- 259 Bourgeois, J.P.; Diederich, F.; Echegoyen, L.; Nierengarten, J.-F. *Helv. Chim. Acta* **1998** *81* 1835–1844.
- 260 Tutt, L.W.; Kost, A. *Nature* **1992** *356* 225–226.
- 261 Kost, A.; Tutt, L.W.; Klein, M.B.; Dougherty, T.K.; Elias, W.E. *Opt. Lett.* **1993** *18* 334.
- 262 Brusatin, G.; Signorini, R. *J. Mater. Chem.* **2002** *12* 1964–1977.
- 263 Kraus, A.; Schneider, M.; Gugel, A.; Mullen, K. *J. Mater. Chem.* **1997** *7* 763–765.
- 264 Maggini, M.; DeFaveri, C.; Scorrano, G.; Prato, M.; Brusatin, G.; Guglielmi, M.; Meneghetti, M.; Signorini, R.; Bozio, R. *Chem. Eur. J.* **1999** *5* 2501–2510.
- 265 Goedde, G.; Waiblinger, M.; Jakes, P.; Weiden, N.; Dinse, K.-P.; Weidinger, A. *Chem. Phys. Lett.* **2001** *334* 12–17.
- 266 Bosi, S.; Da Ros, T.; Spalluto, G.; Prato, M. *Eur. J. Med. Chem.* **2003** *38* 913–923.
- 267 Dugan, L.L.; Lovett, E.G.; Quick, K.L.; Lotharius, J.; Lin, T.T.; O'Malley, K.L. *Parkinsonism Relat. D.* **2001** *7* 243–246.
- 268 DaRos, T.; Prato, M. *Chem. Commun.* **1999** 663–669.
- 269 Foote, C.S. *Top. Curr. Chem.* **1994** *169* 347–363.
- 270 Tomberli, V.; DaRos, T.; Bosi, S.; Prato, M. *Carbon* **2000** *38* 1551–1555.
- 271 Bosi, S.; DaRos, T.; Castellano, S.; Banfi, E.; Prato, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000** *10* 1043–1045.
- 272 Wolff, D.J.; Mialkowski, K.; Richardson, C.F.; Wilson, S.R. *Biochemistry* **2001** *40* 37–45.

- 273 Dagani, R. *Chem. Eng. News* **2002** 80 (24) 32–35.
- 274 Mulliken, R.S. *Nature (London)* **1928** 122 505–.
- 275 Childs, W.H.J.; Mecke, R. *Z. Physik* **1931** 68 344–361.
- 276 Herzberg, G. *Nature (London)* **1934** 133 759–.
- 277 Kautsky, H. *Trans. Faraday Soc.* **1939** 35 216–219.
- 278 Kautsky, H.; de Bruijn, H. *Naturwissenschaften* **1931** 19 1043.
- 279 Kautsky, H.; de Bruijn, H.; Neuwirth, R.; Baumeister, W. *Chem. Ber.* **1933** 66 1588–1600.
- 280 Khan, A.U.; Kasha, M. *J. Chem. Phys.* **1963** 39 2105–2106.
- 281 Foote, C.S. *Science* **1968** 162 963–970.
- 282 Foote, C.S.; Wexler, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1964** 86 3879–3880.
- 283 Foote, C.S.; Wexler, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1964** 86 3880–3881.
- 284 Corey, E.J.; Taylor, W.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1964** 86 3881–3882.
- 285 Schweizer, C.; Schmidt, R. *Chem. Rev.* **2003** 103 1685–1757 και οι περιεχόμενες στο άρθρο αναφορές.
- 286 Serpone, N.; Emeline, A.V. *Int. J. Photoenergy* **2002** 4 91–131.
- 287 Serpone, N.; Salinaro, A. *Pure Appl. Chem.* **1999** 71 303–320.
- 288 Mulliken, R.S. *Phys. Rev.* **1928** 32 186–222.
- 289 DeRosa, M.C.; Crutchley, R.J. *Coord. Chem. Rev.* **2002** 233–234 351–371.
- 290 Long, C.A.; Kearns, D.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975** 97 2018–2020.
- 291 Wilkinson, F.; Helman, W.P.; Ross, A.B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993** 22 113–262.
- 292 Kruk, I. *Environmental Toxicology and Chemistry of Oxygen Species, The Handbook of Environmental Chemistry, vol. 2 I*; Springer: New York, 1998.
- 293 Wasserman, H.H.; Murray, R.W.E. (Eds.); *Singlet Oxygen*; Academic Press: New York, 1979.
- 294 Krinsky, N.I. *Trends Biochem. Sci.* **1977** 2 35–38.
- 295 Kearns, D.R. *Chem. Rev.* **1971** 71 395–427.
- 296 Miyamoto, S.; Martinez, G.R.; Medeiros, M.H.G.; Di Mascio, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003** 125 6172–6179.
- 297 Wasserman, H.H.; Ives, J.L. *Tetrahedron* **1981** 37 1825–1852.
- 298 Foote, C.S. *Photochem. Photobiol.* **1991** 54 659–659.
- 299 Marks, G.T.; Lee, E.D.; Aikens, D.A.; Richtol, H.H. *Photochem. Photobiol.* **1984** 39 323–328.
- 300 Korycka-Dahl, M.B.; Richardson, T. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1978** 10 209–240.
- 301 Kepka, A.; Grossweiner, L.I. *Photochem. Photobiol.* **1972** 14 621–639.
- 302 Clennan, E.L. *Tetrahedron* **1991** 47 1343–1382.
- 303 Bonnett, R. *Chem. Soc. Rev.* **1995** 19–.
- 304 Clennan, E.L.; Pace, A. *Tetrahedron* **2005** 61 6665–6691.
- 305 Wieringa, J.H.; Strating, J.; Wynberg, H.; Adam, W. *Tetrahedron Lett.* **1972** 13 169–172.
- 306 Clennan, E.L.; Foote, C.S. Endoperoxides. *In Organic Peroxides*, Ando, W., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: New York, 1992; pp 255–318.
- 307 Ogryzio, E.A.; Tang, C.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1970** 92 5034–5036.
- 308 Smith, W.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1972** 94 186–190.

- 309 Robbins, R.J.; Ramamurthy, V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997** 1071–1072.
- 310 Clennan, E.L.; Sram, J.P. *Tetrahedron Lett.* **1999** 40 5275–5278.
- 311 Stratakis, M.; Froudakis, G. *Org. Lett.* **2000** 2 1369–1372.
- 312 Ramamurthy, V.; Lakshminarasimhan, P.; Grey, C.P.; Johnston, L.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998** 2411–2424.
- 313 Clennan, E.L.; Sram, J.P. *Tetrahedron* **2000** 56 6945–6950.
- 314 Martinez, G.R.; Ravanat, J.-L.; Cadet, J.; Miyamoto, S.; Medeiros, M.H.G.; Di Mascio, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004** 126 3056–3057.
- 315 Li, H.-R.; Wu, L.-Z.; Tung, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000** 122 2446–2451.
- 316 Frimer, A.A., Ed. *Singlet O₂, Reaction Modes and Products*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1985, Vol. II.
- 317 Schenck, G.O. *Naturwissenschaften* **1948** 35 28–29.
- 318 Schenck, G.O.; Eggert, H.; Denk, W. *Liebigs Ann. Chem.* **1953** 584 177–198.
- 319 Stratakis, M.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron* **2000** 56 1595–1615 και οι περιεχόμενες στο άρθρο αναφορές.
- 320 Harding, L.B.; Goddard, W.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980** 102 439–449.
- 321 Jefford, C.W. *Tetrahedron Lett.* **1979** 20 985–988.
- 322 Stephenson, L.M.; Grdina, M.J.; Orfanopoulos, M. *Acc. Chem. Res.* **1980** 13 419–425.
- 323 Orfanopoulos, M.; Stephenson, L.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980** 102 1417–1418.
- 324 Prein, M.; Adam, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996** 35 477–494 και οι περιεχόμενες στο άρθρο αναφορές.
- 325 Clennan, E.L. *Tetrahedron* **2000** 56 9151–9179.
- 326 Alberti, M.N.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron* **2006** 62 10660–10675.
- 327 Sharman, W.M.; Allen, C.M.; Van Lier, J.E. *Drug Discov. Today* **1999** 4 507–517.
- 328 Rebeiz, C.A.; Reddy, K.N.; Nandihalli, O.B.; Velu, J. *Enzyme Microb. Technol.* **1984** 6 390–401.
- 329 Ben Amor, T.; Jori, G. *Insect. Biochem. Mol. Biol.* **2000** 30 915–925.
- 330 Rebeiz, C.A.; Gut, L.J.; Lee, K.; Juvik, J.A.; Rebeiz, C.C.; Bouton, C.E. *Crit. Rev. Plant Sci.* **1995** 14 329–366.
- 331 Kochevar, I.E.; Redmond, R.W. *Photosensitized production of Singlet oxygen, Methods in Enzymology, vol. 319*; Parker, L.; Sies, H., Eds.; Academic Press: New York, 2000 pp 20–28.
- 332 Nardello, V.; Brault, D.; Chavalle, P.; Aubry, J.-M. *J. Photochem. Photobiol. B* **1997** 39 146–155.
- 333 Grewer, C.; Brauer, H.-D. *J. Phys. Chem.* **1994** 98 4230–4235.
- 334 McGarvey, D.J.; Szekeres, P.G.; Wilinon, F. *Chem. Phys. Lett.* **1992** 199 314–319.
- 335 Olea, A.F.; Wilkinson, F. *J. Phys. Chem.* **1995** 99 4518–4524.
- 336 Wilkinson, F.; Abdel-Shafi, A.A. *J. Phys. Chem. A* **1999** 103 5425–5435.
- 337 Darwent, J.R.; Douglas, P.; Harriman, A.; Porter, G.; Richoux, M.-C. *Coord. Chem. Rev.* **1982** 44 83–126.
- 338 Yamamoto, Y.; Imai, N.; Mashima, R.; Konaka, R.; Inoue, M.; Dunlap, W. *Methods in Enzymology, vol. 319*, Parker, L.; Sies, H., Eds.; Academic Press: New York, 2000 pp 29–37.

- 339 Το θέμα της βελτιστοποίησης των φωτοευαισθητοποιητών αναπτύσσεται ανάμεσα σε άλλα στην εμβριθή ανασκόπηση της αναφοράς 285.
- 340 Gerdes, R.; Bartels, O.; Schneider, G.; Wöhrle, D.; Schulz-Ekloff, G. *Polym. Adv. Technol.* **2001** *12* 152–160.
- 341 Suzuki, M.; Bartels, O.; Gerdes, R.; Schneider, G.; Wöhrle, D.; Schulz-Ekloff, G.; Kimura, M.; Hanabusa, K.; Shirai, H. *Chem. Lett.* **1999** *28* 579–580.
- 342 Arbogast, J.W.; Darmany, A.P.; Foote, C.S.; Rubin, Y.; Diederich, F.N.; Alvarez, M.M.; Anz, S.J.; Whetten, R.L. *J. Phys. Chem.* **1991** *95* 11.
- 343 Terazima, M.; Hirota, N.; Shinohara, H.; Saito, Y. *J. Phys. Chem.* **1991** *95* 9080–9085.
- 344 Hung, R.R.; Grabowski, J.J. *J. Phys. Chem.* **1991** *95* 6073–6075.
- 345 Tsuchiya, T.; Oguri, I.; Yamakoshi, Y.N.; Miyata, N. *FEBS Lett.* **1996** *393* 139–145.
- 346 Marcus, Y.; Smith, A.L.; Korobov, M.V.; Mirakyan, A.L.; Avramenko, N.V.; Stukalin, E.B. *J. Phys. Chem. B* **2001** *105* 2499–2506.
- 347 Ruoff, R.S.; Tse, D.S.; Malhotra, R.; Lorents, D.C. *J. Phys. Chem.* **1993** *97* 3379–3383.
- 348 Korobov, M.V.; Smith, A.L. in *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*, Kadish, K.M.; Ruoff, R.S., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 2000, p 63.
- 349 Heymann, D. *Fullerene Sci. Technol.* **1996** *4* 509–515.
- 350 Wasieliwski, M.R.; O'Neill, M.P.; Lykke, K.R.; Pellin, M.J.; Gruen, D.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991** *113* 2774–2776.
- 351 Ebbesen, T.W.; Tanigaki, K.; Kuroshima, S. *Chem. Phys. Lett.* **1991** *181* 501–504.
- 352 Sension, R.J.; Phillips, C.M.; Szarka, A.Z.; Romanow, W.J.; McGhie, A.R., McCauley, J.P., Jr.; Smith, A.B., III; Hochstrasser, R.M. *J. Phys. Chem.* **1991** *95* 6075–6078.
- 353 Lee, M. Song, O.-K.; Seo, J.-C.; Kim, D.; Suh, Y.D.; Jin, S.M.; Kim, S.K. *Chem. Phys. Lett.* **1992** *196* 325–329.
- 354 Kim, D.; Lee, M. Suh, Y.D.; Kim, S.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992** *114* 4429–4430.
- 355 Gevaert, M.; Kamat, P.V. *J. Phys. Chem.* **1992** *96* 9883–9888.
- 356 Palit, D.K.; Sapre, A.V.; Mittal J.P.; Rao, C.N.R. *Chem. Phys. Lett.* **1992** *195* 1–6.
- 357 Krusic, P.J.; Wasserman, E.; Parkinson, B.A.; Malone, B.; Holler, E.R., Jr.; Keizer, P.N.; Morton, J.R.; Preston, K.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991** *113* 6274–6275.
- 358 Arbogast, J.W.; Foote, C.S.; Kao, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992** *114* 2277–2279.
- 359 Armaroli, N.; Accorsi, G.; Felder, D.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Eur. J.* **2002** *8* 2314–2323.
- 360 Yamakoshi, Y.; Umezawa, N.; Ryu, A.; Arakane, K.; Miyata, N.; Goda, Y.; Masumizu, T.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003** *125* 12803–12809.
- 361 Yamakoshi, Y.; Sueyoshi, S.; Fukuhara, K.; Miyata, N.; Masumizu, T.; Kohno, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998** *120* 12363–12564.
- 362 Foote, C.S. *Top. Curr. Chem.* **1994** *169* 347–363.
- 363 Anderson, J.L.; An, Y.-Z.; Rubin, Y.; Foote, C.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994** *116* 9763–9764.
- 364 Lin, S.-K.; Shiu, L.-L.; Chien, K.-M.; Luh, T.-Y.; Lin, T.-I. *J. Phys. Chem.* **1995** *99* 105–111.

- ³⁶⁵ Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K.C.; Wudl, F.; Almarsson, Ö *Science* **1991** *257* 1186–1188.
- ³⁶⁶ Suzuki, T.; Li, Q.; Khemani, K.C.; Wudl, F.; Almarsson, Ö *J. Am. Chem. Soc.* **1992** *114* 7300–7301.
- ³⁶⁷ Prato, M.; Li, Q.C.; Wudl, F.; Lucchini, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1993** *115* 1148–1150.
- ³⁶⁸ Prato, M.; Suzuki, T.; Foroudian, H.; Li, Q.; Khemani, K.; Wudl, F.; Leonetti, J.; Little, R.D.; White, T.; Rickborn, B.; Yamago, S.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993** *115* 1594–1595.
- ³⁶⁹ Arias, F.; Xie, Q.; Wu, Y.; Lu, Q.; Wilson, S.R. Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994** *116* 6388–6394.
- ³⁷⁰ Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Isaacs, L.; Anderson, H.L.; Faust, R.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1995** *78* 1334–1344.
- ³⁷¹ Ajie, H.; Alvarez, M.M.; Anz, S.J.; Beck, R.D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D.R.; Krätschmer, W.; Rubin, Y.; Shriver, K.E.; Sensharma, D.; Whetten, R.L. *J. Phys. Chem.* **1990** *94* 8630–8633.
- ³⁷² Reber, C.; Yec, L.; McKiernan, J.; Zink, J.I.; Williams, R.S.; Tong, W.M.; Ohlberg, D.A.A.; Whetten, R.L.; Diederich, F. *J. Phys. Chem.* **1991** *95* 2127–2129.
- ³⁷³ Palewska, K.; Sworakowski, J.; Chojnacki, H.; Meister, E.C.; Wild, U.P. *J. Phys. Chem.* **1993** *97* 12167–12172.
- ³⁷⁴ Creegan, K.M.; Robbins, J.L.; Robins, W.K.; Millar, J.M.; Sherwood, R.D.; Tindall, P.J.; Cox, D.M.; Smith, A.B., III; McCauley, J.P., Jr.; Jones, D.R.; Gallagher, R.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992** *114* 1103–1105.
- ³⁷⁵ Rubin, Y.; Khan, S.; Freedberg, D.I.; Yeretizian, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993** *115* 344–345.
- ³⁷⁶ Isaacs, L.; Wehrsig, A.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1993** *76* 1231–1250.
- ³⁷⁷ Diederich, F.; Jonas, U.; Gramlich, V.; Herrmann, A.; Ringsdorf, H.; Thilgen, C. *Helv. Chim. Acta* **1993** *76* 2445–2453.
- ³⁷⁸ Isaacs, L.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1993** *76* 2454–2464.
- ³⁷⁹ Diederich, F.; Isaacs, L.; Philp, D. *Chem. Soc. Rev.* **1994** 243–255.
- ³⁸⁰ Smith, A.B., III; Strongin, R.M.; Brard, L.; Furst, G.T.; Romanow, W.J.; Owens, K.G.; Goldschmidt, R.J.; King, R.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995** *117* 5492–5502.
- ³⁸¹ Hirsch, A.; Brettreich, M., *Fullerenes, Chemistry and Reactions*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005 p.123.
- ³⁸² Luo, C.; Fujitsuka, M.; Watanabe, A.; Ito, O.; Gan, L.; Huang, Y.; Huang, C.-H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998** *94* 527–532.
- ³⁸³ Bensasson, R.V.; Bienvenue, E.; Janot, J.-M.; Leach, S.; Seta, P.; Schuster, D.I.; Wilson, S.R.; Zhao, H. *Chem. Phys. Lett.* **1995** *245* 566–570.
- ³⁸⁴ Armaroli, N.; Diederich, F.; Dietrich-Buchecker, C.O.; Flamigni, L.; Marconi, G.; Nierengarten, J.-F.; Sauvage, J.P. *Chem. Eur. J.* **1998** *4* 406–416.
- ³⁸⁵ Mikami, K.; Matsumoto, S.; Ishida, A.; Takamuku, S.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995** *117* 11134–11141.
- ³⁸⁶ Gevaert, M.; Kamat, P.V. *J. Phys. Chem.* **1992** *96* 9883–9888.
- ³⁸⁷ Suavé, G.; Dimitrijević, N.M.; Kamat, P.V. *J. Phys. Chem.* **1995** *99* 1199–1203.

- 388 Bensasson, R.V.; Bienvenüe, E.; Fabre, C.; Janot, J.-M.; Land, E.J.; Leach, S.; Leboulaire, V.; Rassat, A.; Roux, S.; Seta, P. *Chem. Eur. J.* **1998** *4* 270–278.
- 389 Stackow, R.; Schick, G.; Jarrosson, T.; Rubin, Y.; Foote, C.S. *J. Phys. Chem. B* **2000** *104* 7914–7918.
- 390 Bensasson, R.V.; Schwell, M.; Fanti, M.; Wachter, N.K.; Lopez, J.O.; Janot, J.-M.; Birkett, P.R.; Land, E.J.; Leach, S.; Seta, P.; Taylor, R.; Zerbetto, F. *Chem. Phys. Chem.* **2001** *2* 109–114.
- 391 Bensasson, R.V.; Bienvenüe, E.; Janot, J.-M.; Land, E.J.; Leach, S.; Seta, P. *Chem. Phys. Lett.* **1998** *283* 221–226.
- 392 Kordatos, K.; Da Ros, T. Prato, M.; Leach, S.; Land, E.J.; Bensasson, R.V. *Chem. Phys. Lett.* **2001** *334* 221–228.
- 393 Palit, D.K.; Mohan, H.; Birkett, P.R.; Mittal, J.P. *J. Phys. Chem. A* **1997** *101* 5418–5422.
- 394 Nakamura, Y.; Taki, M.; Tobita, S.; Shizuka, H.; Yokoi, H.; Ishiguro, K.; Sawaki, Y.; Nishimura, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999** 127–130.
- 395 Prat, F.; Stackow, R.; Bernstein, R.; Qian, W.; Rubin, Y.; Foote, C.S. *J. Phys. Chem. A* **1999** *103* 7230–7235.
- 396 Cardullo, F.; Seiler, P.; Isaacs, L.; Nierengarten, J.-F.; Haldimann, R.F.; Diederich, F.; Mordasini-Denti, T.; Thiel, W.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.P.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **1997** *80* 343–371.
- 397 Για περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τα φάσματα απορρόφησης των μεθανοφουλερενίων βλ. Ma, B.; Bunker, C.E.; Guduru, R.; Zhang, X.-F.; Sun, Y.-P. *J. Phys. Chem. A* **1997** *101* 5626–5632.
- 398 Hamano, T.; Okuda, K.; Mashino, T.; Hirobe, M.; Arakane, K.; Ryu, A.; Mashiko, S.; Nagano, T. *Chem. Commun.* **1997** 21–22.
- 399 Foley, S.; Bosi, S.; Larroque, C.; Prato, M.; Janot, J.M.; Seta, P. *Chem. Phys. Lett.* **2001** *350* 198–205.
- 400 Chin, K.K.; Chuang, S.-C.; Hernandez, B.; Selke, M.; Foote, C.S.; Garcia-Garibay, M.A. *J. Phys. Chem. A* **2006** *110* 13662–13666.
- 401 Pickering, K.D.; Wiesner, M.R. *Environ. Sci. & Technol.* **2005** *39* 1359–1365.
- 402 Badireddy, A.R.; Hotze, E.M.; Chellam, S.; Alvarez, P.; Wiesner, M. *Environ. Sci. & Technol.* **2007** DOI: 10.1021/es0708215.
- 403 Coq, B.; Planeix, J.M.; Brotons, V. *Appl. Catal. A* **1998** *173* 175–183.
- 404 Serpone, N.; Emeline, A.V. *Int. J. Photoenergy* **2002** *4* 91–131.
- 405 Serpone, N.; Salinaro, A. *Pure Appl. Chem.* **1999** *71* 303–320.
- 406 Clennan, E.L.; Pace, A. *Tetrahedron* **2005** *61* 6665–6691.
- 407 *Singlet Oxygen*; Frimer, A.A., Ed.; CRC Press, Boca Raton, **1985**; Vol. I.
- 408 Griesbeck, A.G.; Bartoscheck, A. *Chem. Commun.* **2002** 1594–1595.
- 409 Bonchio, M.; Carofiglio, T.; Carraro, M.; Fornasier, R.; Tonellato, U. *Org. Lett.* **2002** *4* 4635–4637.
- 410 Maldotti, A.; Molinari, A.; Amadelli, R. *Chem. Rev.* **2002** *102* 3811–3836.
- 411 DeRosa, M.C.; Crutchley, R.J. *Coord. Chem. Rev.* **2002** *233–234* 351–371.
- 412 Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.M. *Chem. Rev.* **1993** *93* 671–698.
- 413 Meunier, B.; Sorokin, A. *Acc. Chem. Res.* **1997** *30* 470–476.

- ⁴¹⁴ Obare, S.O.; Ito, T.; Balfour, M.H.; Meyer, G.J. *Nano Lett.* **2003** *3* 1151–1153.
- ⁴¹⁵ Tanaka, K.; Toda, F. *Chem. Rev.* **2000** *100* 1025–1074.
- ⁴¹⁶ Griesbeck, A.G.; El-Idreesy, T.T. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005** *4* 205–209.
- ⁴¹⁷ Rabek, J. F. ¹O₂ Oxidation of Polymers and their Stabilization. In *Singlet O₂*; Frimer, A.A., Ed.; Polymers and Biomolecules; CRC Press: Boca Raton, FL, **1985**; Vol. IV, p 36.
- ⁴¹⁸ (α) Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology; Kadish, K. M., Ruoff, R. S., Eds.; John Wiley and Sons: New York, **2000**; (β) Anderson, J. L.; An, Y.-Z.; Rubin, Y.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994** *116* 9763–9764; (γ) Arbogast, J. W.; Darmanyan, A. P.; Foote, C. S.; Rubin, Y.; Diederich, F. N.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1991** *95* 11–12; (δ) Hung, R. R.; Grabowski, J. J. *J. Phys. Chem.* **1991** *95* 6073–6075.
- ⁴¹⁹ (α) Zhou, W.; Clennan, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999** *121* 2915–2916; (β) Madhavan, D.; Pitchumani, K. *Tetrahedron* **2001** *57* 8391–8394; (γ) Soggiu, N.; Cardy, H.; Jiwan, J. L. H.; Leray, I.; Soumillon, J. P.; Lacombe, S. *J. Photochem. Photobiol.* **1999** *124* 1–8; (δ) Li, X.; Ramamurthy, V. *Tetrahedron Lett.* **1996** *37* 5235–5238; (ε) Blosssey, E. C.; Neckers, D. C.; Thayer, A. L.; Schaap, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1973** *95* 5820–5822.
- ⁴²⁰ Nagano, T.; Arakane, K.; Ryu, A.; Masunaga, T.; Shinmoto, K.; Mashioko, S.; Hirobe, M. *Chem. Pharm. Bull.* **1994** *42* 2291–2294.
- ⁴²¹ Tokuyama, H.; Nakamura, E. *J. Org. Chem.* **1994** *59* 1135–1138.
- ⁴²² Orfanopoulos, M.; Kambourakis, S. *Tetrahedron Lett.* **1994** *35* 1945–1948.
- ⁴²³ Prat, F.; Stackow, R.; Bernstein, R.; Qian, W.; Rubin, Y.; Foote, C. S. *J. Phys. Chem. A* **1999** *103* 7230–7235.
- ⁴²⁴ Orfanopoulos, M.; Kambourakis, S. *Tetrahedron Lett.* **1995** *36* 435–438.
- ⁴²⁵ Grdina, B.; Orfanopoulos, M.; Stephenson, L.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979** *101* 3111–3112.
- ⁴²⁶ Orfanopoulos, M.; Grdina, M.B.; Stephenson, L.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979** *110* 275–276.
- ⁴²⁷ Schulte-Elte, K.H.; Muller, B.L.; Rautenstrauch, V. *Helv. Chim. Acta* **1978** *61* 2777–2783.
- ⁴²⁸ Stephenson, L.M.; Grdina, M.B.; Orfanopoulos, M. *Acc. Chem. Res.* **1980** *13* 419–425.
- ⁴²⁹ Takabatake, T.; Miyazawa, T.; Hasegawa, M.; Foote, C.S. *Tetrahedron Lett.* **2001** *42* 987–989.
- ⁴³⁰ Tagmatarchis, N.; Shinohara, H.; Fujitsuka, M.; Ito, O. *J. Org. Chem.* **2001** *66* 8026–8029.
- ⁴³¹ Tagmatarchis, N.; Shinohara, H. *Org. Lett.* **2000** *2* 3551–3554.
- ⁴³² Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993** *115* 9798–9799.
- ⁴³³ Shi, Y.; Gan, L.; Wei, X.; Jin, S.; Zhang, S.; Meng, F.; Wang, Z.; Yan, C. *Org. Lett.* **2000** *2* 667–669.
- ⁴³⁴ Cheng, H.; Gan, L.; Shi, Y.; Wei, X. *J. Org. Chem.* **2001** *66* 6369–6374.

- ⁴³⁵ Zhang, Y.; Liu, R.; Teng, Y.; Fang, E.; Huang, Z.; Zeng, X. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1996** *58* 91–96.
- ⁴³⁶ Jensen, A.W.; Daniels, C. *J. Org. Chem.* **2003** *68* 207–210.
- ⁴³⁷ Latassa, D.; Enger, O.; Thilgen, C.; Habicher, T.; Offermanns, H.; Diederich, F. *J. Mater. Chem.* **2002** *12* 1993–1995.
- ⁴³⁸ Foote, C. S.; Peters, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1971** *93* 3795–3796.
- ⁴³⁹ Vakros, J.; Panagiotou, G.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A.; Vougioukalakis, G.C.; Angelis, Y.; Orfanopoulos, M. *Catal. Lett.* **2003** *89* 269–273.
- ⁴⁴⁰ Vougioukalakis, G.C.; Angelis, Y.; Vakros, J.; Panagiotou, G.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A.; Orfanopoulos, M. *Synlett* **2004** *6* 971–974.
- ⁴⁴¹ Hino, T.; Anzai, T.; Kuramoto, N. *Tetrahedron Lett.* **2006** *47* 1429–1432.
- ⁴⁴² Fukuoka, A.; Fujishima, K.; Chiba, M.; Yamagishi, A.; Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Ichikawa, M. *Catal. Lett.* **2000** *68* 241–244.
- ⁴⁴³ Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu C.T.-W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992** *114* 10834–10843.
- ⁴⁴⁴ Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993** 680–682.
- ⁴⁴⁵ Corma, A. *Chem. Rev.* **1997** *97* 2373–2419.
- ⁴⁴⁶ Bonchio, M.; Carraro, M.; Scorrano, G.; Bagno, A. *Adv. Synth. Catal.* **2004** *346* 648–654.
- ⁴⁴⁷ Maeda, Y.; Sato, R.; Wakahara, T.; Okamura, M.; Akasaka, T.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Kobayashi, K.; Nagase, S.; Kako, M.; Nakadaira, Y.; Horn, E. *J. Organomet. Chem.* **2000** *611* 414–419.
- ⁴⁴⁸ Akasaka, T.; Ando, W.; Kobayashi, K.; Nagase, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993** *115* 10366–10367.
- ⁴⁴⁹ Yamakoshi, Y.; Sueyoshi, S.; Fukuhara, K.; Miyata, N.; Masumizu, T.; Kohno, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998** *120* 12363–12364.
- ⁴⁵⁰ Bernstein, R.; Prat, F.; Foote, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999** *121* 464–465.
- ⁴⁵¹ Brink, M.; Jonson, H.; Sundahl, M. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998** *112* 149–153.
- ⁴⁵² Tachibana, J.; Chiba, M.; Ichikawa, M.; Imamura, T.; Sasaki, Y. *Supramol. Sci.* **1998** *5* 281–287.
- ⁴⁵³ Rasinkangas, M.; Pakkanen, T.T.; Pakkanen, T.A. *J. Organomet. Chem.* **1994** *476* C6–C8.
- ⁴⁵⁴ Fagan, P.J.; Calabrese, J.C.; Malone, B. *Acc. Chem. Res.* **1992** *25* 134–142.
- ⁴⁵⁵ Balch, A.L.; Olmstead, M.M. *Chem. Rev.* **1998** *98* 2123–2165.
- ⁴⁵⁶ Liu, Y.; Liu, P.; Zhao, Z.-Y.; Liu, S.-M.; Yin, Y.-Q. *Appl. Catal. A* **1998** *167* L1–L6.
- ⁴⁵⁷ Sulman, E.; Matveeva, V.; Semagina, N.; Yanov, I.; Bashilov, V.; Sokolov, V.; *J. Mol. Catal. A* **1999** *146* 257–263.
- ⁴⁵⁸ Yu, R.; Liu, Q.; Tan, K.-L.; Xu, G.-Q.; Ng, S.C.; Chan, H.S.O.; Hor, T.S.A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997** *93* 2207–2210.
- ⁴⁵⁹ Meijer, M.D.; Ronde, N.; Vogt, D.; van Klink, G.P.M.; van Koten, G. *Organometallics* **2001** *20* 3993–4000.

- 460 Wohlers, M.; Herzog, B.; Belz, T.; Bauer, A.; Braun, T.; Rühle, T.; Schlögl, R. *Synth. Met.* **1996** *77* 55–58.
- 461 Braun, T.; Wohlers, M.; Belz, T.; Schlögl, R. *Catal. Lett.* **1997** *43* 175–180.
- 462 Wei, G.; Wang, L.H.; Lin, Y.J.; Yi, J.; Chen, H.B.; Liao, D.W. *Chin. Chem. Lett.* **1999** *10* 433–434.
- 463 Toganoh, M.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *J. Organomet. Chem.* **2003** *683* 295–300.
- 464 Claridge, J.B.; Douthwaite, R.E.; Green, M.L.H.; Lago, R.M.; Tsang, S.C.; York, A.P.E. *J. Mol. Catal.* **1994** *89* 113–120.
- 465 Lobach, A.S.; Tarasov, B.P.; Shul'ga, Yu.M.; Perov, A.A.; Stepanov, A.N., *Russ. Chem. Bull.* **1996** *45* 464–465.
- 466 Goldshleger, N.F.; Tarasov, B.P.; Shul'ga, Yu.M.; Roshchupkina, O.S.; Perov, A.A.; Moravsky, A.P. *Russ. Chem. Bull.* **1999** *48* 991–994.
- 467 Chen, K.; Caldwell, W.B.; Mirkin, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993** *115* 1193–1194.
- 468 Chupa, J.A.; Xu, S.; Fischetti, R.F.; Strongin, R.B.; McCauley, J.P. Jr.; Smith III, A.B.; and Blasie, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993** *115* 4383–4384.
- 469 Shu, L.; Pyo, S.; Rivera, J.; Echegoyen, L. *Inorg. Chim. Acta.* **1999** *292* 34–40.
- 470 Planeix, J.M.; Coq, B.; de Menorval, L.-C.; Dutartre, R. *Chem. Commun.* **1996** 2087–2088.
- 471 Goldschleger, N.F. *Fullerene Sci. Technol.* **2001** *9* 255–280 και οι περιεχόμενες σε αυτό παραπομπές.
- 472 Sherigara, B.S.; Kutner, W.; D'Souza, F. *Electroanalysis* **2003** *15* 753–772 και οι περιεχόμενες στο άρθρο παραπομπές).
- 473 Diamond, D. Ed., *Principles of Chemical and Biological Sensors*; Wiley, New York, **1998**.
- 474 Huang, Y.; Wayner, D.D.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993** *115* 367–368.
- 475 Niyazymbetov, M.E.; Evans, D.H. *J. Electrochem. Soc.* **1995** *142* 2655–2658.
- 476 Fuchigami, T.; Kasuga, M.; Konno, A. *J. Electroanal. Chem.* **1996** *411* 115–119.
- 477 Li, M. X.; Li, N. Q.; Gu, Z.-N.; Zhou, X.-H.; Sun, Y.-L.; Wu, Y.-Q. *Electroanalysis* **1997** *9* 873–876.
- 478 Li, M.-X.; Li, N.-Q.; Gu, Z.-N.; Zhou, X.-H.; Sun, Y.-L.; Wu, Y.-Q. *Anal. Chim. Acta* **1997** *356* 225–229.
- 479 Zhang, H.; Fan, L.; Yang, S. *Chem. Eur. J.* **2006** *12* 7161–7166.
- 480 Qian, H.; Ye, J.; Jin, L. *Anal. Lett.* **1997** *30* 367–381.
- 481 D'Souza, F.; Choi, J.-p.; Hsieh, Y.-Y.; Shriver, K.; Kutner, W. *J. Phys. Chem. B* **1998** *102* 212–217.
- 482 D'Souza, F.; Choi, J.-p.; Kutner, W. *J. Phys. Chem. B* **1999** *103* 2892–2896.
- 483 Vinodgopal, K.; Haria, M.; Meisel, D.; Kamat, P. *Nano Lett.* **2004** *4* 415–418.
- 484 Braun, T.; Wohlers, M.; Belz, T.; Nowitzke, G.; Wortmann, G.; Uchida, Y.; Pfänder, N.; Schlögl, R. *Catal. Lett.* **1997** *43* 167–174.
- 485 Malhotra, R.; McMillen, D.F.; Tse, D.S.; Lorents, D.C.; Ruoff, R.S.; Keegan, D.M. *Energy Fuels* **1993** *7* 685–686.
- 486 Nagashima, H.; Nakaoka, A.; Saito, Y.; Kato, M.; Kawanishi, T.; Itoh, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992** 377–379.
- 487 Lashdaf, M.; Hase, A.; Kauppinen, E.; Krause, A.O.I. *Catal. Lett.* **1998** *52* 199–204.

- 488 Coq, B.; Brotons, V.; Planeix, J.M.; de Ménorval, L.C.; Dutartre, R. *J. Catal.* **1998** *176* 358–364.
- 489 Hirschon, A.S.; Wu, H.J.; Wilson, R.B.; Malhotra, R. *J. Phys. Chem.* **1995** *99* 17483–17486.
- 490 Gretz, E.; Oliver, T.; Sen, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987** *109* 8109–8111.
- 491 Malhotra, R.; Tse, D.; McMillen, D. U.S. Patent 5,336,828A, Aug 9, 1994.
- (7) Riichardt, C.; Gerst, M.; Ebenhoch, J.; Beckhaus, H. D.; Campbell, E. E. B.; Tellgmann, R.; Schwarz, H.; Weiske, T.; Pitter, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993** *32* 584–586.
- 492 Muradov, N.; Smith, F.; T-Raissi, A. *Catal. Today* **2005** *102–103* 225–233.
- 493 Muradov, N. *Catal. Commun.* **2001** *2* 89–94.
- 494 Muthu, S.; Maruthamuthu, P. *Fullerene Sci. Technol.* **1996** *4* 399–406.
- 495 Djojo, F.; Ravanelli, E.; Vostrowsky, O.; Hirsch, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2000** 1051–1059.
- 496 Nishibayashi, Y.; Saito, M.; Uemura, S.; Takekuma, S.; Takekuma, H.; Yoshida, Z. *Nature* **2004** *428* 279–280.
- 497 Zhang, S.-F.; Shearman, J.R.; Domin, M.; Lazaro, M.J.; Herod, A.A.; Kandiyoti, R. *Fuel* **1997** *76* 207–214.
- 498 Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size, and Density*, Kluwer, Dordrecht: 2004, pp. 58–81.
- 499 Adamson, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 4th Ed.; Wiley: New York, 1982.
- 500 Λυκουργιώτης, Α.Σ. “Εισαγωγή στην Κατάλυση Επαφής”, Τομ.1, Σταμούλης: Πειραιάς, 1987, σ. 278–282.
- 501 Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938** *60* 309–319.
- 502 “Εισαγωγή στην Κατάλυση Επαφής”, Τομ.1, Α.Σ. Λυκουργιώτη, Σταμούλης, Πειραιάς, 1987, σ. 278–282
- 503 Howell, J.A. “Ultraviolet and Visible Molecular Absorption Spectrometry” in *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Settle, F.A., Ed.; Prentice Hall, New Jersey, 1997, pp. 481–506.
- 504 Harvey, D. *Modern Analytical Chemistry*, McGraw Hill, Boston, 2000, pp. 369–409.
- 505 Kortüm, G. *Reflectance Spectroscopy, Principles, Methods, Applications*, Springer, Berlin, 1969
- 506 Weckhuysen, B.M.; Schoonheydt, R.A. *Catal. Today* **1999** *49* 441–451.
- 507 Λυκουργιώτης, Α. Σ.; Κανελλάκη, Μ.; Κορδούλης, Χ.; *Χημική Φασματοσκοπία*, Πανεπιστήμιο Πατρών–Εκτυπωτικό Κέντρο, Πάτρα, 1980.
- 508 Schuster, A. *Astrophys. J.* **1905** *21* 1.
- 509 Kubelka, P.; Munk, F. *Z. Tech. Physik* **1931** *12* 593.
- 510 Παπαϊωάννου, Δ.; Σταυρόπουλος, Γ.; Τσεγενίδης, Θ. *Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων*, Πάτρα, Πανεπιστήμιο Πατρών–Τμήμα Εκτυπώσεων Τυπογραφείου, 1988, 113–238.
- 511 Wade, L.G., Jr. *Organic Chemistry*, 2nd Edition, Prentice Hall: New Jersey, 1991, 490–558.

- ⁵¹² Fifeild, F.W.; Kealey, D. *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, 5th Edition, Blackwell Science, 2000, 396–425.
- ⁵¹³ McGregor, M. “Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy” in *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*; Settle, F.A., Ed.; Prentice Hall, New Jersey, 1997, pp. 309–337.
- ⁵¹⁴ Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2001, pp. 243–277.
- ⁵¹⁵ Macomber, R.S. *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*, Wiley–Interscience, New York, 1998.
- ⁵¹⁶ Lambert, J.B.; Mazzola, E.P. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods*, Pearson/Prentice Hall, New Jersey, 2004.
- ⁵¹⁷ Friebolin, H.; Beconsall, J.K. *Basic one- and two- dimensional NMR spectroscopy*, 2nd Edition, VCH, Weinheim, 1993.
- ⁵¹⁸ Breitmeier, E. *Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry, A Practical Guide*, 3rd Edition, Wiley–Interscience, Chichester, 2002.
- ⁵¹⁹ Duddeck, H.; Dietrich, W. *Structure Elucidation by Modern NMR*, Steinkopff, Darmstadt, 1992.
- ⁵²⁰ Wehrli, F.W.; Marchand, A.P.; Wehrli, S. *Interpretation of Carbon-13 NMR spectra*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Chichester, 1988.
- ⁵²¹ Ntararas, E.; Matralis, H.; Tsivgoulis, G.M. *Tetrahedron Lett.* **2004** *45* 4389–4391.
- ⁵²² Jurayj, J.; Cushman, M. *Tetrahedron* **1992** *48* 8601–8614.
- ⁵²³ Anderson, G.W.; Callahan, F.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1960** *82* 3359–3363.
- ⁵²⁴ Boles Bryan, D.; Hall, R.F.; holden, K.G.; Huffman, W.F.; Gleason, J.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1977** *99* 2353–2355.
- ⁵²⁵ Tajima, Y.; Takeuchi, K. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1696–1698.
- ⁵²⁶ Bianco, A.; Gasparrini, F.; Maggini, M.; Misiti, D.; Polese, A.; Prato, M.; Scorrano, G.; Toniolo, C. Villani, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997** *119* 7550–7554.
- ⁵²⁷ Chen, K.; Caldwell, W.B.; Mirkin, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993** *115* 1193–1194.
- ⁵²⁸ Coq, B.; Brotons, V.; Planeix, J.M.; de Ménorval, L.C.; Dutartre, R. *J. Catal.* **1998** *176* 358–364.
- ⁵²⁹ Chupa, J.A.; Xu, S.; Fischetti, R.F.; Strongin, R.B.; McCauley, J.P. Jr.; Smith III, A.B.; and Blasie, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993** *115* 4383–4384.
- ⁵³⁰ Shu, L.; Pyo, S.; Rivera, J.; Echegoyen, L. *Inorg. Chim. Acta.* **1999** *292* 34–40.
- ⁵³¹ Planeix, J.M.; Coq, B.; de Menorval, L.-C.; Dutartre, R. *Chem. Commun.* **1996** 2087–2088.
- ⁵³² Goldschleger, N.F. *Fullerene Sci. Technol.* **2001** *9* 255–280 και οι περιεχόμενες σε αυτό παρappaμπές.
- ⁵³³ Nierengarten, J.-F.; Herrmann, A.; Tykwinski, R.R.; Rüttimann, M.; Diederich, F.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **1997** *80* 293–316.
- ⁵³⁴ Cardullo, F.; Seiler, P.; Isaacs, L.; Nierengarten, J.F.; Haldimann, R.F.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta*, **1997** *80* 343–371.
- ⁵³⁵ Hirsch, A.; Brettreich, M. *Fullerenes, Chemistry and Reactions* Wiley–VCH, Weinheim, 2005.

- ⁵³⁶ Hirsch, A. *J. Phys. Chem. Solids* **1997** *78* 1729–1740.
- ⁵³⁷ Haiduc, I.; Zuckerman, J.J. *Basic Organometallic Chemistry*, Walter de Gruyter: Berlin, 1985.
- ⁵³⁸ An, Y.-Z.; Ellis, G.A.; Viado, A.L.; Rubin, Y. *J. Org. Chem.* **1995** *60* 6353–6361.
- ⁵³⁹ Creegan, K.M.; Robbins, K.L.; Robbins, W.K.; Millar, J.M.; Sherwood, R.D.; Tindall, P.J.; Cox, D.M.; Smith, A.B., III; McCauley, J.P., Jr.; Jones, D.R.; Gallagher, R.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1103–1105.
- ⁵⁴⁰ Isaacs, L.; Wehrsig, A.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1993** *76* 1231–1250.
- ⁵⁴¹ Vasella, A.; Uhlmann, P.; Waldruff, C.A.A.; Diederich, F.; Thilgen, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Chem.* **1992** *31* 1388–1390.
- ⁵⁴² Diederich, F.; Jonas, U.; Gramlich, V.; Herrmann, A.; Ringsdorf, H.; Thilgen, C. *Helv. Chim. Acta* **1993** *76* 2445–2453.
- ⁵⁴³ Rubin, Y.; Khan, S.; Freedberg, D.I.; Yerezian, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993** *115* 344–345.
- ⁵⁴⁴ Kräutler, B.; Puchberger, M. *Helv. Chim. Acta* **1993** *76* 1626–1631.
- ⁵⁴⁵ Isaacs, L.; Diederich, F.; Haldimann, R.F. *Helv. Chim. Acta* **1997** *80* 317–342.
- ⁵⁴⁶ Nierengarten, J.-F.; Habicher, T.; Kessinger, R.; Cardullo, F.; Diederich, F.; Gramlich, V.; Gisselbrecht, J.-P.; Boudon, C.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **1997** *80* 2238–2276.
- ⁵⁴⁷ Bensasson, R.V.; Bienvenüe, E.; Fabre, C.; Janot, J.-M. ; Land, E.J. ; Leach, S.; Leboulaire, V.; Rassat, A.; Roux, S.; Seta, P. *Chem. Eur. J.* **1998** *4* 270–278.
- ⁵⁴⁸ Leach, S.; Vervloet, M.; Desprès, A.; Bréheret, E.; Hare, J.P.; Dennis, T.J.; Kroto, H.W.; Taylor, R. ; Walton, D.R.M. *Chem. Phys.* **1992** *160* 451–466.
- ⁵⁴⁹ Gasyna, Z.; Schatz, P.N. ; Hare, J.P.; Dennis, T.J. ; Kroto, H.W.; Taylor, R. ; Walton, D.R.M. *Chem. Phys. Lett.* **1991** *183* 283–291.
- ⁵⁵⁰ Cuesta, A.; Jamond, M.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. *Carbon* **1996** *34* 1239–1248.
- ⁵⁵¹ Nisha, J.A.; Sridharan, V.; Janaki, J.; Hariharan, Y.; Sastry, V.S.; Sundar, C.S.; Radhakrishnan, T.S. *J. Phys. Chem.* **1996** *100* 4503–4506.
- ⁵⁵² Bonchio, M.; Carraro, M.; Scorrano, G.; Bagno, A. *Adv. Synth. Catal.* **2004** *346* 648–654.
- ⁵⁵³ Lamberts, J.J.M.; Schumacher, D.R.; Neckers, D.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984** *106* 5879–5883.