

**ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΑΚΟΡΕΣΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ
ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΝΕΩΝ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ
ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ C₆₀/MCM-41**

ΣΟΦΙΑ ΓΙΑΝΝΑΚΑΚΗ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2012

**PHOTOOXIDATIONS OF UNSATURATED ORGANIC
COMPOUNDS BY USING NEW HETEROGENOUS
CATALYTIC SYSTEMS C₆₀/MCM-41**

SOFIA GIANNAKAKI

M.Sc. THESIS

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
UNIVERSITY OF CRETE**

April 2012

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

1. Μιχαήλ Ορφανόπουλος (Επιβλέπων Καθηγητής)
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

2. Ιουλία Σμόνου
Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Πανεπιστήμιο Κρήτης

3. Εμανουήλ Στρατάκης
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, το οποίο μου εξασφάλισε την υλικοτεχνική υποδομή αλλά και το κατάλληλο περιβάλλον για την εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Μιχάλη Ορφανόπουλο, για την επιστημονική καθοδήγηση καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλη αυτή την περίοδο.

Ευχαριστώ την τριμελής μου επιτροπή που δέχτηκε να κρίνει την παρούσα διατριβή διπλώματος.

Ευχαριστώ θερμά τους Δρ. Τζιράκη Μανόλη και Δρ. Μ. Αλμπέρτη για τη συνεργασία τους, τις συζητήσεις τους καθώς και για την στήριξη που μου πρόσφεραν. Η συμβολή τους υπήρξε καθοριστική για την απωπεράτωση της ερευνητικής μου διατριβής. Τους οφείλω ένα μεγάλο “ευχαριστώ” για αυτό.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους μεταπτυχιακούς φοιτητές του Τμήματος Χημείας

Τέλος το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένεια μου, στον σύζυγο μου Μανόλη, στους γονείς μου Κωνσταντίνο και Στέλλα για την υπομονή, την κατανόηση και την συμπαράσταση που μου έδειξαν. Σε αυτούς αφιερώνεται η διατριβή μου...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα Υπογραφών	i
Ευχαριστίες	ii
Περιεχόμενα	iii
Κατάλογος Σχημάτων	iv
Κατάλογος Πινάκων	vi
Περίληψη στα Ελληνικά	vii
Περίληψη στα Αγγλικά	viii

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Εισαγωγή στη χημεία του οξυγόνου απλής κατάστασης ($^1\text{O}_2$)	1
1.1. Γενικά	1
1.2. Αντιδράσεις του οξυγόνου απλής κατάστασης ($^1\text{O}_2$)	3
2. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του φουλερενίου C_{60} και των παραγώγων του	6
2.1. Φωτοφυσικές ιδιότητες του C_{60}	6
2.2. Εφαρμογή του C_{60} και των παραγώγων του ως καταλύτες φωτοχημικών αντιδράσεων	8

ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. Παρασκευή και μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας νέων επιφανειών $\text{C}_{60}/\text{MCM-41}$	17
2. Εφαρμογή των νέων καταλυτικών επιφανειών $\text{C}_{60}/\text{MCM-41}$ στην ετερογενή φωτοοξείδωση οργανικών μορίων	30
3. Συμπεράσματα	34

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Γενικό Πειραματικό Μέρος	35
2. Αναλυτικές Συνθετικές Μέθοδοι	36

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	39
---------------------------	----

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	43
------------------------	----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα	Τίτλος	Σελίδα
1.	Απλοποιημένο διάγραμμα το οποίο παρουσιάζει τις διαφορές των κατειλημμένων τροχιακών στις $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$ καταστάσεις του οξυγόνου	3
2.	Αντίδραση ενίου (<i>ene</i> αντίδραση) του 1O_2 με αλκένια που φέρουν αλλυλικά υδρογόνα	4
3.	Αντιδράσεις [2+2] κυκλοπροσθήκης του 1O_2 με ηλεκτρονια πλούσιες ολεφίνες ή αλκένια που δεν διαθέτουν αλλυλικά υδρογόνα.	4
4	[4+2] Κυκλοπροσθήκη του 1O_2 με συζυγή διένια προς σχηματισμό ενδοϋπεροξειδίων.	5
5.	Αντίδραση με σουλφίδια προς σουλφοξειδία	6
6.	Αντιδράσεις οξείδωσης με 1O_2 ενώσεων του τρισθενούς φωσφόρου όπως φωσφίνες και εστέρες του φωσφορικού οξέος.	6
7.	Αντιδράσεις οξείδωσης με 1O_2 ηλεκτρονιακά πλούσιων αρωματικών ενώσεων όπως οι φαινόλες.	6
8.	Αντίδραση φωτοοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου και του (E)-2-μεθυλ-2-πεντενίου-1,1,1- d_3 παρουσία C_{60}	9
9.	Ene και Diels-Alder φωτοοξειδώσεις των 2-μέθυλο-2-βουτένιο και α -τερπινένιο παρουσία $C_{59}HN$ ή $(C_{59}N)_2$.	11
10.	Αυτο-φωτοοξείδωση των παραγώγων του C_{60} που είναι συνδεδεμένα σε αλκένια	11
11.	Henry και αλδολικές αντιδράσεις καταλυόμενες από τα υδροξυφουλερένια (fullerenols)	12
12.	Καταλυτική φωτοοξείδωση του 2-μέθυλο -2 επτενίου	21
13.	Διάγραμμα οξείδωσης του 2-μέθυλο-2-επτενίου παρουσία O_2 και καταλύτη $C_{60}/MCM-41(x)$.	22
14.	Μεταβολή του αριθμού των καταλυτικών κύκλων (Turnover number, TON) του συστήματος $C_{60}/MCM-41(x)$.	23

15.	Μεταβολή της συχνότητας των καταλυτικών κύκλων (Turnover frequency, TOF) του συστήματος C ₆₀ /MCM-41(x), συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολήσης.	24
16.	Γραφική παράσταση της εξίσωσης για την αντίδραση φωτοοξειδωσης του 2-μέθυλο-2-επτενίου παρουσία του καταλυτικού συστήματος C ₆₀ / MCM-41(x)	25
17.	Καταλυτική δραστηκότητα του ανακυκλωμένου καταλύτη C ₆₀ /MCM-41(6%) κατά την ετερογενή φωτοοξειδωση του 2-μέθυλο-2-επτενίου.	26
18.	Διάγραμμα οξειδωσης διαλύματος 0.03 M του 2-μέθυλο-2-επτενίου σε διαφορετικούς διαλύτες χρησιμοποιώντας 3.6 mg C ₆₀ /MCM-41(6%)	27
19.	Διάγραμμα οξειδωσης του 2-μέθυλο-2-επτενίου για διαφορετικές συγκεντρώσεις του C ₆₀ /MCM-41(6%)	28

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

	Σελίδα
Πίνακας 1 Αντιδράσεις φωτοοξυγόνωσης από $^1\text{O}_2$ με φωτοευαισθητοποιητή C_{60} και παράγωγα του	8
Πίνακας 2 Παρουσιάζονται τα παρασκευασμένα δείγματα $\text{C}_{60}/\text{MCM-41}$, ο αριθμός των διαδοχικών σταδίων εμποτισμού καθώς και το ποσοστό του C_{60} που εναποτίθεται μετά από κάθε εμποτισμό	20
Πίνακας 3 Επίδραση φωτοευαισθητοποιητών στην φωτοοξειδωση του 2-μέθυλο-2-επτενίου	29
Πίνακας 4 Φωτοοξειδώσεις των οργανικών υποστρωματων 2-11 με τα καταλυτικά συστήματα $\text{C}_{60}/\text{MCM-41(3)}$ και $\text{C}_{60}/\text{MCM-41(6)}$.	30

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή διπλώματος ειδίκευσης μελετάται η δραστικότητα μιας σειράς νέων φωτοκαταλυτικών υλικών στα οποία το C_{60} έχει ακινητοποιηθεί στην επιφάνεια του φορέα MCM-41. Για την παρασκευή των στηριγμένων καταλυτών C_{60} σε φορέα MCM-41 χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του διαδοχικού ξηρού εμποτισμού. Συνολικά παρασκευάστηκαν τέσσερις καταλύτες C_{60} /MCM-41, με ποσοστό δραστικής φάσης 3, 6, 9 και 12% κ.β. αντίστοιχα. Ως πρότυπη αντίδραση για την μελέτη της καταλυτικής δραστικότητας αυτών των συστημάτων χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση φωτοοξειδωσης του 2-μέθυλο-2-επτενίου, η οποία πραγματοποιείται αποκλειστικά μέσω της αντίδρασης ενίου με το 1O_2 .

Παράλληλα με όλα τα πλεονεκτήματα που συνεπάγονται της ετερογενούς κατάλυσης, η παρούσα μελέτη έδειξε την αύξηση της δραστικότητας των νέων αυτών καταλυτών σε σχέση με το μη στηριγμένο C_{60} .

Επιπλέον μελετήθηκε η εφαρμογή των παραπάνω συστημάτων σε αντιδράσεις φωτοκαταλυτικής οξειδωσης μια σειράς ακόρεστων αντιπροσωπευτικών υποστρωμάτων που πραγματοποιούνται μέσω 1O_2 . Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν: (α) την [4 +2] κυκλοπροσθήκη, (β) την [2+2] κυκλοπροσθήκη, (γ) την οξείδωση ετεροατόμων, καθώς και (δ) την οξείδωση των φαινολών. Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις το καταλυτικό σύστημα C_{60} /MCM-41 επέδειξε υψηλή δραστικότητα για την παραγωγή συνθετικά χρήσιμων υποστρωμάτων.

Λέξεις κλειδιά: Φουλερένιο C_{60} , ετερογενής κατάλυση, οξυγόνο απλής κατάστασης (1O_2), *ene* αντίδραση.

SUMMARY

The present M.Sc. thesis includes the study of the catalytic activity of a series of new photocatalytic materials in which the C₆₀ has been immobilized on the surface of MCM-41. Four catalysts C₆₀/MCM-41 have been prepared by utilizing the successive dry impregnation method. These four catalytic systems contain an active phase of 3, 6, 9 and 12 wt%, respectively.

Besides all the advantages of heterogeneous catalysis, the present studies showed an increase of the reactivity of these new catalysts compared to that observed for unsupported C₆₀.

Moreover, these photocatalytic systems have been assessed in the heterogeneous photooxidation via ¹O₂ of a series of representative unsaturated substrates. These reactions include: (a) the [4+2] cycloaddition, (b) the [2+2] cycloaddition, (c) the heteroatom oxidation, and (d) the oxidation of phenols. In all these cases the catalytic system C₆₀/MCM-41 showed high reactivity for the production of synthetically useful substrates.

Keywords: Fullerene C₆₀, heterogeneous catalysis, singlet oxygen (¹O₂), *ene* reaction

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΔΙΕΓΕΡΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΑΠΛΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ($^1\Delta_g$, 1O_2)

1.1 Γενικά

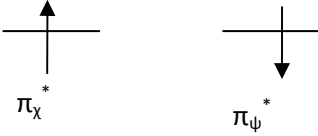
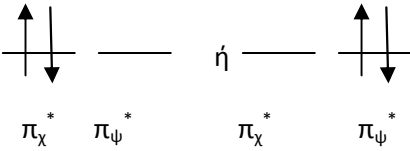
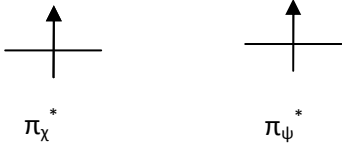
Η οξειδωση αποτελεί μια από τις θεμελιώδεις αντιδράσεις στη συνθετική οργανική χημεία. Τα τελευταία πενήντα χρόνια υπήρξε ένα συνεχές ενδιαφέρον για τις αντιδράσεις οξειδωσης με οξυγόνο απλής κατάστασης.¹ Το οξυγόνο απλής κατάστασης (1O_2) είναι η διεγερμένη απλή (singlet) μορφή του μοριακού οξυγόνου. Το οξυγόνο απλής κατάστασης λόγω της μοναδικής δραστηριότητάς του παρουσιάζει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Θα πρέπει να αναφερθεί ο ρόλος του στην δημιουργία φωτοχημικού νέφους² καθώς και στην επεξεργασία αποβλήτων. Επίσης διαπιστώθηκε ότι οξειδώνει συνθετικά πολυμερή αλλοιώνοντας τις μηχανικές τους ιδιότητες.³ Αξίζει να σημειωθεί ότι εκτός από την ευρεία χρήση του στην οργανική σύνθεση⁴ έχει εφαρμογές στην βιολογία και στην ιατρική καθώς μπορεί να οξειδώσει λιπίδια, ένζυμα, πεπτιδία και νουκλεϊκά οξέα.⁵⁻⁷ Τέλος το 1O_2 έχει φωτοδυναμικές εφαρμογές όπως: (1) στην αποστείρωση αίματος, (2) στην παρασκευή ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων που ενεργοποιούνται από την ηλιακή ακτινοβολία και (3) στην φωτοδυναμική θεραπεία του καρκίνου.^{1,8}

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το οξυγόνο απλής κατάστασης είναι η διεγερμένη μορφή του μοριακού οξυγόνου. Πιο αναλυτικά, το 1924 ο G. N. Lewis προέβλεψε την ύπαρξη ενός ασύζευκτου ζεύγους ηλεκτρονίων στην ηλεκτρονιακή δομή του μοριακού οξυγόνου.⁹ Αργότερα το 1928 ο Mulliken¹⁰ ανέφερε ότι ο παραμαγνητικός χαρακτήρας του οξυγόνου οφείλεται στο παράλληλο spin που έχουν τα δύο ηλεκτρόνια σθένους στην βασική του κατάσταση. Συγκεκριμένα το O_2 στην βασική του κατάσταση έχει ηλεκτρονιακή δομή: $(1\sigma_g)(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^2(3\sigma_u)^0$. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, το 1931 ο Chidle και ο Mecke¹¹ προσδιόρισαν φασματοσκοπικά την $^1\Sigma_g^+$ κατάσταση και τρία χρόνια αργότερα ο Herzberg¹² ανακάλυψε ακόμα μια απλή διεγερμένη κατάσταση $^1\Delta_g$. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της βασικής κατάστασης και της πρώτης διεγερμένης κατάστασης ($^1\Delta_g$) του οξυγόνου είναι 22.5 kcal/mole. Στην $^1\Delta_g$ κατάσταση τα δύο μονήρη ηλεκτρόνια βρίσκονται στο ίδιο τροχιακό. Αντίθετα στην $^1\Sigma_g^+$ κατάσταση τα δύο

μονήρη ηλεκτρόνια είναι στα τροχιακά π_g^x και π_g^y με αντιπαραλληλο spin (Σχήμα 1). Ανάμεσα στις δύο διεγερμένες απλές καταστάσεις του μοριακού οξυγόνου η χαμηλότερη ενεργειακά $^1\Delta_g$ κατάσταση είναι η μακροβιότερη και ο χρόνος ζωής της είναι επαρκής για την πραγματοποίηση αντιδράσεων. Αντίθετα η $^1\Sigma_g^+$ έχει μικρότερο χρόνο ζωής και για το λόγο αυτό οι περισσότερες φωτοευαισθητοποιούμενες οξυγονώσεις πραγματοποιούνται από τη $^1\Delta_g$ διεγερμένη απλή κατάσταση του μοριακού οξυγόνου.

Το οξυγόνο απλής κατάστασης μπορεί να παραχθεί είτε με χημικό,^{13,14} είτε με φωτοχημικό τρόπο. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής του οξυγόνου απλής κατάστασης είναι φωτοχημικά. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιείται μεταφορά ενέργειας από μια διεγερμένη κατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή προς το μοριακό οξυγόνο. Απορρόφηση της ακτινοβολίας δημιουργεί την πρώτη διεγερμένη κατάσταση. Στη συνέχεια στην απλή διεγερμένη κατάσταση του φωτοευαισθητοποιητή γίνεται αντιστροφή του spin (intersystem crossing) και έτσι μετατρέπεται γρήγορα σε τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Ο χρόνος ζωής της τριπλής διεγερμένης κατάστασης είναι πολύ μεγαλύτερος από εκείνον της απλής και έτσι γίνεται μεταφορά ενέργειας από τον φωτοευαισθητοποιητή στο οξυγόνο βασικής κατάστασης δημιουργώντας διεγερμένο οξυγόνο (singlet oxygen, 1O_2).¹⁵ Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για να πραγματοποιηθεί η παραπάνω διαδικασία, η τριπλή διεγερμένη κατάσταση του ευαισθητοποιητή θα πρέπει να είναι υψηλότερη ενεργειακά από την απλή διεγερμένη κατάσταση του μοριακού οξυγόνου.

Ως αποτελεσματικοί φωτοευαισθητοποιητές^{1,2} για την παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης έχουν χρησιμοποιηθεί παράγωγα του ξανθενίου (π.χ. Rose Bengal, RB), ιοσίνη, κινόνες και τα παράγωγά τους, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, χρωστικές που φέρουν το χρωμοφόρο του φαινοθειαζίνιου (π.χ. Methylene Blue, MB), ενώσεις που φέρουν πορφυρινικό δακτύλιο (TPP, Phthalocyanines) και τα C_{60} και C_{70} .¹⁶⁻¹⁸

ΥΨΗΛΟΤΕΡΑ ΚΑΤΕΙΛΗΜΜΕΝΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΟΡΟΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΑΝΩ ΑΠΟ ΤΗΝ ΒΑΣΙΚΗ
	$^1\Sigma_g^+$	37.5 Kcal/mol
	$^1\Delta_g$	22.5 Kcal/mol
	$^3\Sigma_g^-$	Βασική κατάσταση

Σχήμα 1: Απλοποιημένο διάγραμμα το οποίο παρουσιάζει τις διαφορές των κατειλημμένων τροχιακών στις $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$ καταστάσεις του οξυγόνου.

1.2 Αντιδράσεις οξυγόνου απλής κατάστασης

Το οξυγόνο απλής κατάστασης αντιδρά με δύο κυρίως μηχανισμούς φωτοοξειδώσεων: τύπου I και τύπου II.¹⁹

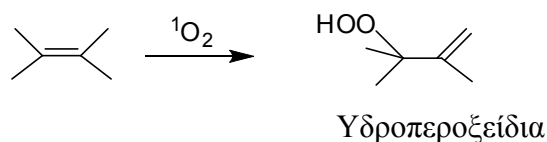
Ο μηχανισμός τύπου I περιλαμβάνει την αντίδραση του φωτοευαισθητοποιητή με το υπόστρωμα δημιουργώντας ριζικά ενδιάμεσα.

Ο μηχανισμός τύπου II περιλαμβάνει την μεταφορά ενέργειας από τον διεγερμένο ευαισθητοποιητή δημιουργώντας οξυγόνο απλής κατάστασης το οποίο κατόπιν αντιδρά με το υπόστρωμα.

Οι κυριότερες αντιδράσεις που δίνει το $^1\text{O}_2$ είναι:

- **Αντίδραση Schenck-Ene.**²⁰

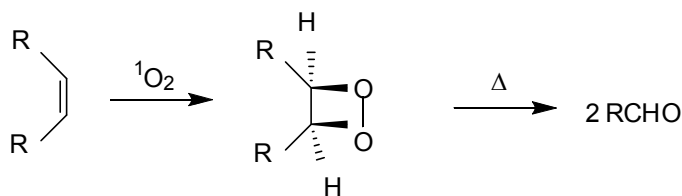
Η αντίδραση αυτή προσέλκυσε το μεγαλύτερο ενδιαφέρον από τις αντιδράσεις του $^1\text{O}_2$.²¹ Την αντίδραση αυτή δίνουν πλούσιες ηλεκτρονιακά ολεφίνες που περιέχουν αλλυλικά υδρογόνα, με οξυγόνο απλής κατάστασης. Τα αλλυλικά υδροπεροξειδία που παράγονται από αυτή την αντίδραση είναι μια κατηγορία ενώσεων με μεγάλο συνθετικό ενδιαφέρον. Αναγωγή των ενώσεων αυτών δίνει αλλυλικές αλκοόλες, οι οποίες αποτελούν σημαντικά ενδιάμεσα για την παρασκευή άλλων ενώσεων. Επιπλέον, αντίδραση των αλλυλικών υπεροξειδίων με σύμπλοκα του του Ti, Mo και V οδηγεί στον σχηματισμό εποξειδικών αλκοολών.¹⁸ Στην σύνθεση ενονών οδηγεί η αφυδάτωση των προϊόντων της αντίδρασης.



Σχήμα 2: Αντίδραση ενίου του $^1\text{O}_2$ με αλκένια που φέρουν αλλυλικά υδρογόνα

- **[2+2] ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗ**

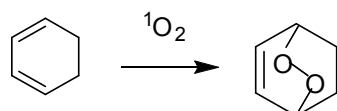
Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται με πλούσιες ηλεκτρονιακά ολεφίνες και οδηγεί στον σχηματισμό διοξετανών.²² Οι διοξετάνες είναι συνήθως ασταθή ενδιάμεσα αντιδράσεων τα οποία κατόπιν διασπώνται θερμικά προς καρβονυλικές ενώσεις (Σχήμα 3).²³



Σχήμα 3: Αντιδράσεις [2+2] κυκλοπροσθήκης του $^1\text{O}_2$ με ηλεκτρονιακά πλούσιες ολεφίνες.

- **[4+2] ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗ**

Σε αυτή την κατηγορία αντιδράσεων ανήκουν οι αντιδράσεις του $^1\text{O}_2$ με διένια. Η αντίδραση αυτή είναι γνωστή και ως Diels–Alder και οδηγεί στον σχηματισμό ενδοϋπεροξειδίων.²⁴ Τα ενδοϋπεροξειδία είναι τα οξυγονωμένα προϊόντα που προκύπτουν από την φωτοχημική αντίδραση και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε σαν δραστικά συστατικά φαρμάκων είτε σαν ενώσεις μοντέλα για βιοχημικές μελέτες. Η αντίδραση πραγματοποιείται εύκολα τόσο με μη-κυκλικά όσο και με κυκλικά και αρωματικά 1,3-διένια. Κλασικό παράδειγμα αποτελεί η αντίδραση κυκλοπενταδιενίου. Τα διένια μπορούν να περιέχουν στο μόριο τους κύριες λειτουργικές ομάδες, δευτερεύουσες λειτουργικές ομάδες ή ετεροάτομα

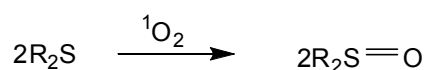


Ενδοϋπεροξειδία

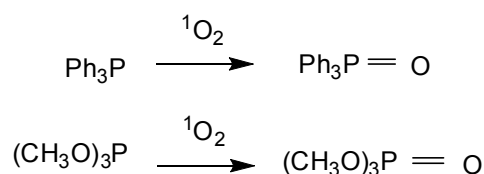
Σχήμα 4: [4+2] Κυκλοπροσθήκη του $^1\text{O}_2$ με συζυγή διένια προς σχηματισμό ενδοϋπεροξειδίων.

- **ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΕΤΕΡΟΑΤΟΜΩΝ ΜΕ ΔΙΕΓΕΡΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ**

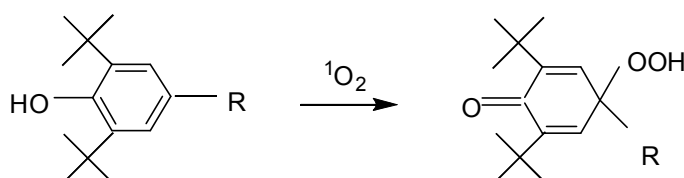
Λόγω του ηλεκτρόφιλου χαρακτήρα του, το οξυγόνο απλής κατάστασης αντιδρά εύκολα με ετεροατομικά κέντρα ενός μορίου που φέρουν ζεύγη ηλεκτρονίων. Είναι γνωστές οι αντιδράσεις του οξυγόνου απλής κατάστασης με τα στοιχεία θείο, φώσφορο. Η φωτοξείδωση σουλφιδίων ήταν ένα από τα παραδείγματα οξείδωσης ετεροατόμων που έτυχαν εκτενούς μελέτης. Τα προϊόντα που προκύπτουν είναι σουλφοξειδία. Επίσης, το $^1\text{O}_2$ οξειδώνει ενώσεις του τρισθενούς φωσφόρου στα αντίστοιχα φωσφοροοξειδία.



Σχήμα 5: Αντίδραση με σουλφίδια προς σουλφοξειδία.²⁵



Σχήμα 6: Αντιδράσεις οξείδωσης του ${}^1\text{O}_2$ με ενώσεις του τρισθενούς φωσφόρου.²⁶



Σχήμα 7: Αντιδράσεις οξείδωσης με ${}^1\text{O}_2$ ηλεκτρονικά πλούσιων αρωματικών ενώσεων όπως οι φαινόλες.²⁷

Ενδιαφέρουσα κατηγορία αντιδράσεων οι οποίες πραγματοποιούνται με οξυγόνο απλής κατάστασης είναι οι φωτοοξυγονώσεις ετεροκυκλικών ενώσεων. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αντιδράσεις με ενώσεις που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον¹ όπως: (φουράνια, βενζοφουράνια, πυρρόλια, ινδόλια, ιμιδαζόλια, πουρίνες, οξαζόλες, θειαζόλες, και θειοφαίνια).

2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟΥ C_{60} ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ

2.1 Φωτοφυσικές ιδιότητες του C_{60}

Έξι χρόνια μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων το 1985,²⁸ ο Foote και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν τις πρώτες έρευνες των φωτοφυσικών τους ιδιοτήτων.^{29,30} 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.

Τα φουλερένια παρουσιάζουν μεγάλες ζώνες απορρόφησης στην υπεριώδη περιοχή, δίνοντας δύο έντονες απορροφήσεις στα 211 και 256 nm.³⁰ Ασθενέστερες απορροφήσεις παρουσιάζουν στην ορατή περιοχή ($\lambda_{\text{max}}=540 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} \sim 710 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Όταν το C_{60} ακτινοβοληθεί με ορατό ή υπεριώδες φως από την βασική

κατάσταση στην οποία βρίσκεται διεγείρεται στην κατώτατη διεγερμένη απλή κατάσταση ($^1C_{60}^*$).³⁰ Η απλή διεγερμένη κατάσταση έχει μικρό χρόνο ζωής και για αυτό το λόγο μετατρέπεται σε τριπλή διεγερμένη κατάσταση ($^3C_{60}^*$) μέσω μιας διεργασίας διασυστηματικής διασταύρωσης (Intersystem crossing, ISC).²⁹⁻³²

Η κβαντική απόδοση της διασυστηματικής διασταύρωσης από την απλή στην τριπλή κατάσταση είναι σχεδόν 1.³¹ Ο χρόνος ζωής της τριπλής κατάστασης είναι μεγαλύτερος από εκείνο της απλής και κυμαίνεται μεταξύ 40 και 280 μs .^{32,33,34} Η τριπλή διεγερμένη κατάσταση αυτοαπενεργοποιείται από τη βασική κατάσταση, ενώ η συγκέντρωση του C_{60} παίζει σημαντικό ρόλο στον χρόνο ζωής της.^{32,35}

Μια άλλη σημαντική ιδιότητα του C_{60} είναι η διέγερση της βασικής τριπλής κατάστασης του οξυγόνου στην απλή διεγερμένη κατάσταση (singlet oxygen, 1O_2) με κβαντική απόδοση περίπου μονάδα ($\phi \approx 1$) στα 1270 nm.^{30,32} Έτσι το $^3C_{60}^*$ αποσβένεται από το μοριακό οξυγόνο μέσω μεταφοράς ενέργειας στο μοριακό οξυγόνο δημιουργώντας οξυγόνο απλής κατάστασης. Η σταθερά ταχύτητας για την απόσβεση του $^3C_{60}^*$ από το οξυγόνο είναι $1.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.³⁶

Η διεγερμένη κατάσταση του φουλερενίου συμμετέχει σε αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων παρουσία δότη ηλεκτρονίων. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται κυρίως σε πολικούς διαλύτες, όπως το βενζονιτρίλιο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία της ανιοντικής ρίζας ($C_{60}^{\cdot-}$) και την κατιοντική ρίζα του δότη (Q^+).³⁷ Το $^3C_{60}^*$ είναι δέκτης ηλεκτρονίων με δυναμικό αναγωγής κοντά στα 1.14 V.^{37,38} Καθώς η τριπλή διεγερμένη κατάσταση του φουλερενίου είναι μακροβιότερη από την απλή, οι παραπάνω αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων γίνονται μέσω της τριπλής διεγερμένης κατάστασης του φουλερενίου.

Τα παράγωγα του C_{60} ανάλογα με την ηλεκτρονιακή τους φύση, τον αριθμό και την τοποχημεία των προστιθέμενων ομάδων παρουσιάζουν μικρές ή μεγάλες διαφορές στις φωτοφυσικές τους ιδιότητες σε σύγκριση με εκείνες του C_{60} . Οι διαφοροποιήσεις αυτές οφείλονται στη διαταραχή του π -ηλεκτρονιακού συστήματος. Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι μικρές διαταραχές του π -συζυγιακού συστήματος του C_{60} κατά την δημιουργία των παραγώγων του, 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. Τα παράγωγα του C_{60} δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στις ζώνες απορρόφησης

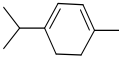
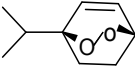
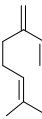
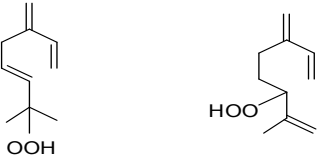
στην περιοχή του UV. Αντίθετα στην περιοχή του ορατού παρουσιάζουν αρκετές διαφοροποιήσεις.³⁹ Όπως προαναφέρθηκε για το C₆₀ η κβαντική απόδοση της τριπλής κατάστασης είναι σχεδόν μονάδα, ενώ για τα υποκατεστημένα φουλερένια η απόδοση παραγωγής της τριπλής διεγερμένης κατάστασης είναι μικρότερη από 1.

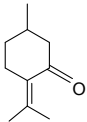
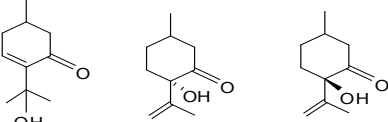
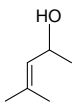
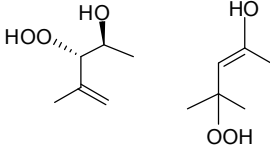
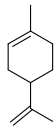
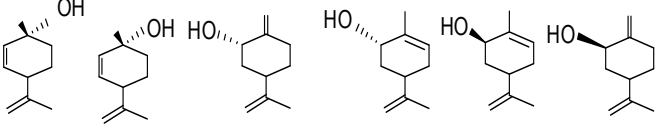
2.1 Εφαρμογή του C₆₀ και των παραγώγων του ως καταλύτες φωτοχημικών αντιδράσεων

Το C₆₀ μπορεί να ενεργοποιήσει μία αντίδραση είτε μέσω μεταφοράς φορτίου είτε μέσω μεταφοράς ενέργειας. Συχνά αναφέρεται στη βιβλιογραφία η παραγωγή οξυγόνου απλής κατάστασης από το C₆₀, το οποίο δρα ως φωτοευαισθητοποιητής.

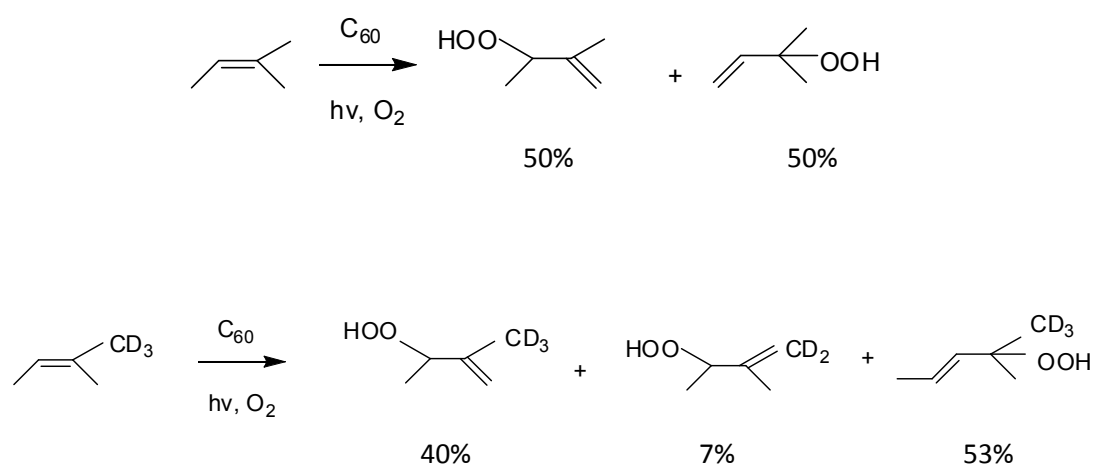
Πιο συγκεκριμένα, το 1994 ο Nakamura και οι συνεργάτες του¹⁶ μελέτησαν την Diels-Alder μετατροπή του α-τερπινενίου προς ασκαριδόλη και του φουραν-2-ικού οξέος στην αντίστοιχη λακτόνη και για τις αντιδράσεις ενίου των β-myrcene, (+)-pulegone και 4-μεθυλπεντ-3-εν-2-όλης. (Πίνακας 1) Διαπίστωσαν επίσης ότι η αναλογία των έξι προϊόντων που προκύπτουν από την αντίδραση φωτοοξειδωσης τού λεμονενίου παρουσία C₆₀ ήταν σχεδόν ταυτόσημη με τις τιμές που λαμβάνονται από την τυπική αντίδραση με γνωστούς φωτοευαισθητοποιητές τριπλής κατάστασης. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι το μεθανοφουλερένιο καθώς και το αμινοφουλερένιο είναι ικανά να παράγουν οξυγόνο απλής κατάστασης και η δράση τους είναι παρόμοια με του C₆₀.

Πίνακας 1: Αντιδράσεις φωτοοξυγόνωσης από ¹O₂ με φωτοευαισθητοποιητή C₆₀ και παράγωγα του (Tokuyama.¹⁶).

α.α	Αντιδρώντα	Προϊόντα	Τύπος Αντίδρασης
1			Dies-Alder
2			Alder-Ene

3			Alder-Ene
4			Alder-Ene
5			Alder-Ene

Παράλληλα έχει μελετηθεί η στερεοεκλεκτικότητα στην φωτοοξείδωση του 2-μεθυλ-2-βουτενίου και του (E)-2-μεθυλ-2-1,1,1- d_3 με φωτοευαισθητοποιητή το C_{60} . Κατά την αντίδραση αυτή, παρατηρήθηκε η ίδια στερεοεκλεκτικότητα με αυτή που έδωσαν οι κλασικοί φωτοευαισθητοποιητές⁴⁰. (Σχήμα 8)



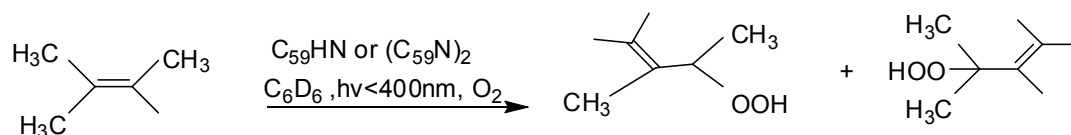
Σχήμα 8: Αντίδραση φωτοοξείδωσης του 2-μεθυλ-2-βουτενίου και του (E)-2-μεθυλ-2-1,1,1- d_3 παρουσία C_{60}

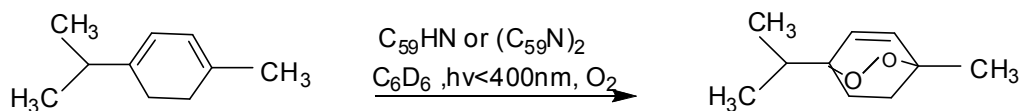
Αργότερα, ο Hirschon και οι συνεργάτες του,⁴¹ μελέτησαν φουλερενικά υλικά και ειδικότερα fullerene soot στην αντίδραση μετατροπής του μεθανίου σε ανώτερους υδρογονάνθρακες.

Το 1997, ο Tajima και οι συνεργάτες του,⁴² διαπίστωσαν ότι η κύρια αντίδραση μεταξύ φουρανίων και C₆₀ παρουσία οξυγόνου ήταν η φωτοοξειδωση των φουρανίων και όχι θερμική αντίδραση που πίστευαν στο παρελθόν.

Το 2000 οι Fukuoka και οι συνεργάτες του,⁴³ μελέτησαν την αντίδραση φωτοοξειδωσης του κυκλοεξενίου από O₂ σε υγρή φάση κάτω από ακτινοβοληση υπεριώδους-ορατού φωτός σε καταλύτες C₆₀/SiO₂. Πιο συγκεκριμένα παρασκεύασαν δείγματα C₆₀ σε μεσοπορώδη σίλικα FSM-16. 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 m²g⁻¹. Είναι υλικά μεγάλου ενδιαφέροντος για την ετερογενή κατάλυση καθώς η δομή των πόρων είναι κατάλληλη για τη δημιουργία καλά καθορισμένων καταλυτικώς ενεργών θέσεων ενώ η διάχυση στο εσωτερικό των πόρων διευκολύνεται λόγω του μεγάλου μεγέθους τους. Με την ακινητοποίηση του C₆₀ 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. Συγχρόνως βρέθηκε ότι το βενζόλιο που ήταν ο διαλύτης της ετερογενούς αντίδρασης αποτελεί και αυτό υπόστρωμα της οξειδωσης παρέχοντας φαινόλη. Η οξειδωση του βενζολίου προς φαινόλη γίνεται έμμεσα από το υδροπεροξείδιο του κυκλοεξενίου. Διαπιστώθηκε επίσης σε αντίθεση με προηγούμενες αναφορές αντιδράσεων παραγωγής ¹O₂ με ευαισθητοποίηση το C₆₀ ότι και το C₆₀ υφίσταται δομικές αλλαγές (οξειδωση) όταν η αντίδραση γίνεται ομογενώς σε διαλύτη βενζόλιο, οι οποίες επιβραδύνονται με την εναπόθεση του C₆₀ στο φορέα FSM-16 διατηρώντας υψηλή τη δραστηριότητα του καταλύτη.

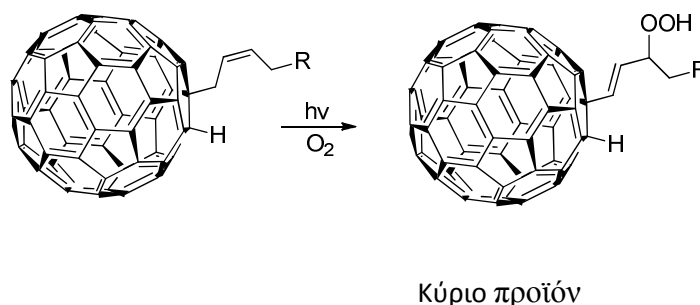
Τον ίδιο χρόνο, οι Tagmatarchis, Shinohara,^{44,45} μελέτησαν την δραστηριότητα των αζαφουλερενίων C₅₉HN και (C₅₉N)₂ ως ευαισθητοποιητές στις αντιδράσεις φωτοοξειδωσης των 2-μέθυλο-2-βουτένιο και α-τερπινένιο. (Σχήμα 9)





Σχήμα 9: Ene και Diels-Alder φωτοοξειδώσεις των 2-μέθυλο-2-βουτένιο και α-τερπινένιο παρουσία $C_{59}HN$ ή $(C_{59}N)_2$.

Το 2002, ο Chronakis,⁴⁶ μελέτησε την αυτο-φωτοοξείδωση των παραγώγων του C_{60} που είναι συνδεδεμένα σε αλκένια. (Σχήμα 10) προϊόν



Σχήμα 10: Αυτο-φωτοοξείδωση των παραγώγων του C_{60} που είναι συνδεδεμένα σε αλκένια

Μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση ακινητοποίησης του C_{60} σε κάποιο φορέα προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σε καταλυτικές αντιδράσεις παρουσιάστηκε από τον Jensen και τους συνεργάτες του⁴⁷ το 2002, οι οποίοι χρησιμοποίησαν σφαιρίδια ρητίνης για την εναπόθεση του C_{60} . Το προϊόν χρησιμοποιήθηκε σε καταλυτικές αντιδράσεις (αντιδράσεις Diels-Alder, ενίου και οξείδωση φαινολών) είτε ως είχε (Καταλύτης I) είτε κατόπιν τροποποίησης του με πολυαλλυλαμίνη (Καταλύτης II).

Η ακινητοποίηση του C_{60} σε σφαιρίδια πολυμερών χρησιμοποιήθηκε και στη σύνθεση ενός ετερογενούς φωτοευαισθητοποιητή από τον Latassa και τους συνεργάτες του⁴⁸ το 2002. Η σύνθεση του υλικού έγινε με ομοιοπολική σύνδεση του C_{60} στην επιφάνεια σφαιριδίων πολυσιλοξανίου με σύζευξη ενός καρβοξυλιωμένου παραγώγου του C_{60} και των αμινομάδων της επιφάνειας των σφαιριδίων.

Αντιδράσεις φωτοοξείδωσης αλκενίων και αρυλο-υποκατεστημένων ολεφινών με τη χρήση C_{60}/Al_2O_3 και C_{60}/SiO_2 έχουν μελετηθεί πρόσφατα.⁴⁹⁻⁵²

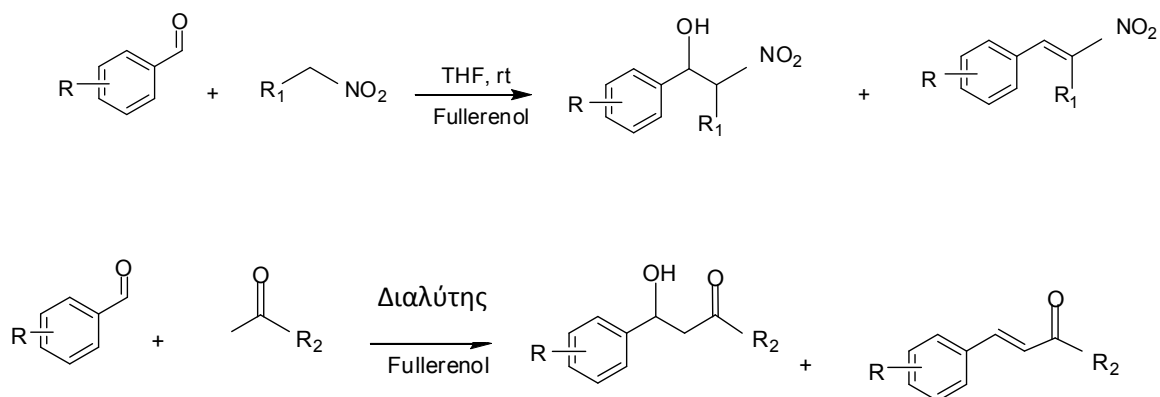
Το 2004 ο Bonchio και οι συνεργάτες του,⁵³ παρασκεύασαν υβριδικά υλικά αποτελούμενα από παράγωγα του C₆₀ και πολυοξομεταλλικούς πυρήνες προκειμένου να τα χρησιμοποιήσουν στην ετερογενή κατάλυση της διάσπασης τοξικών οργανικών ρύπων σε υγρά απόβλητα, όπου διαλύτης είναι το νερό. Τα πολυοξομεταλλικά ανιόντα είναι ανόργανα σύμπλοκα με γενικό τύπο [M_mO_y]^{p-} ή [X_xM_mO_y]^{q-}, όπου M= W, Mo, V και X= Si, P, As, Sb κλπ.

Αργότερα, το 2006 ο Hino και οι συνεργάτες του⁵⁴ παρασκεύασαν καταλύτες που περιείχαν το C₆₀ συνδεδεμένο ομοιοπολικά στην επιφάνεια τροποποιημένης με αμινομάδες SiO₂. Οι στερεοί καταλύτες δοκιμάστηκαν με επιτυχία σε αντιδράσεις 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).

Το επόμενο έτος, το 2007 ο Krishna και οι συνεργάτες του⁵⁵ απέδειξαν ότι τα πολυύδροξυ φουλερένια βελτιώνουν την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των TiO₂ με την ενσωμάτωση τους σε αυτά.

Δύο χρόνια αργότερα ο McCluskey και οι συνεργάτες του⁵⁶ αξιολόγησαν την ικανότητα παραγωγής οξυγόνου απλής κατάστασης του μεταλικού νιτριδίου του φουλερενίου (Sc₃N@I_h-C₈₀) καθώς και την δραστηριότητα του στην φωτοοξείδωση του 2-μεθυλο-2-βουτενίου.

Στη συνέχεια, το 2011 ο Niu και οι συνεργάτες του⁵⁷ μελέτησαν τη δράση των υδροξυφουλερενίων (fullerenols) αντιδράσεις Henry, αλδολικές αντιδράσεις καθώς και αντιδράσεις προσθήκης Michael και Friedel-Crafts. (Σχήμα 11) Ο παραπάνω καταλύτης έδειξε υψηλή δραστηριότητα και σταθερότητα. Επιπλέον μπορεί να ανακυκλωθεί.



Σχήμα 11: Henry και αλδολικές αντιδράσεις καταλυόμενες από τα υδροξυφουλερένια (fullerenols)"

Οι καταλυτικές ιδιότητες οργανομεταλλικών συμπλόκων του C₆₀ έχουν γίνει αντικείμενο μελέτης για πλήθος αντιδράσεων. Το C₆₀ παρέχει τη δυνατότητα στα μέταλλα να συνδεθούν άμεσα στην επιφάνειά του μέσω των η₂-δεσμών (δρώντας ως αλκένιο που έχει τάση να έλκει ηλεκτρόνια) επιτυγχάνοντας έτσι την καλύτερη δυνατή διασπορά τους. Επιπροσθέτως, ως ογκώδες μόριο, το C₆₀ είναι δυνατόν να προκαλεί ενδιαφέρουσες στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις. Αναφορικά με καταλυτική δράση έχουν χρησιμοποιηθεί σύμπλοκα μετάλλου-C₆₀ με τα μέταλλα παλλάδιο, ρουθίνιο και ρόδιο.

Πιο συγκεκριμένα το σύμπλοκο του C₆₀[Pd(PPh₃)] είναι καταλυτικά δραστικό στην αναγωγή του τριπλού δεσμού της dehydrolinalool (3,7-διμεθυλ-οκτεν-6-ιν-1-ολη-3, DHL), προς λιναλοόλη (3,7-διμεθυλ-οκταδιεν-1,6-ολη-3, LN). Η υδρογόνωση της dehydrolinalool είναι μια ενδιάμεση ένωση κατά την βιομηχανική παραγωγή αρωματικών καθώς και της βιταμίνης A και E. Επίσης το σύμπλοκο C₆₀[Pd(PPh₃)] είναι υψηλά εκλεκτικό στην κυκλοποίηση του 1-επτενίου προς 1,2-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο σε ατμόσφαιρα H₂. Ένα διαφορετικό σύμπλοκο του C₆₀ με Pd, το C₆₀[Pd(OAc)₂(PPh₃)]₃, έχει επίσης χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις υδρογόνωσης.^{58,59} 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, όπως το Pd/C, που είναι γνωστός καταλύτης για αυτές τις αντιδράσεις. Στη μελέτη αυτή ο ρόλος του C₆₀ είναι στην πραγματικότητα ο ρόλος του φορέα, καθώς το μέταλλο είναι αυτό που δρα καταλυτικά στην υδρογόνωση.

Είναι γνωστό ότι τα φουλερένια διαθέτουν τη δυνατότητα να αποθηκεύουν ή να μεταφέρουν υδρογόνο και ως εκ τούτου έχουν προταθεί ως καταλύτες υδρογόνωσης.⁶⁰ Χρήση του καταλύτη 5% Pd/C σε αιθανόλη έδωσε ως προϊόντα μόνο υδροκινναμαλδεύδη και την αντίστοιχη ακετάλη.⁶¹ Ο καταλύτης Pd/C ευνοεί αποκλειστικά την υδρογόνωση διπλών δεσμών ανάμεσα στους άνθρακες.⁶⁷ Ο καταλύτης C₆₀(Pd)_n (n=1-7) παρουσίασε υψηλή εκλεκτικότητα προς το *cis*-στιλβένιο, που αποδίδεται στις στερεοχημικές επιδράσεις του ογκώδους C₆₀.⁶¹

Υλικά που περιέχουν C₆₀ και ρουθίνιο έχουν μελετηθεί για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς και για την υδρογόνωση της 2-κυκλοεξενόνης σε υγρή φάση.⁶⁰ Το σύστημα K-Ru/C₆₀ στο οποίο το C₆₀ λειτουργεί

ως φορέας χρησιμοποιήθηκε και στη σύνθεση αμμωνίας. Συγκριτικά, έγιναν δοκιμές με την ίδια δραστική φάση και φορείς SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ενεργό άνθρακα, οξειδία σπάνιων γαιών και ζεόλιθους, όπου το $\text{K-Ru/C}_{60}\text{-C}_{70}$ παρουσίασε την υψηλότερη δραστικότητα ανάμεσα στους φορείς. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί στην υδρογόνωση της κινναμαλδεΐδης.⁶⁰ Όταν χρησιμοποιήθηκαν 5% Ru/C_{60} ή 5% Ru/C ως καταλύτες στην αντίδραση ελήφθη μίγμα προϊόντων αποτελούμενο από υδροκινναμαλδεΐδη, κινναμωμική αλκοόλη, μέθυλο-στυρόλιο, φαίνυλο-προπάνιο και 3-φαίνυλο-1-προπανόλη. Χρήση του καταλύτη 5% Pd/C σε αιθανόλη έδωσε ως προϊόντα μόνο υδροκινναμαλδεΐδη και την αντίστοιχη ακετάλη. Ο καταλύτης Ru/C_{60} είχε γενικώς χαμηλότερη δραστικότητα. Παρουσίασε όμως εξαιρετική εκλεκτικότητα ως προς την κινναμωμική αλκοόλη. Ο καταλύτης Ru/C_{60} ευνοεί την υδρογόνωση του δεσμού C=O στο μόριο της κινναμαλδεΐδης ενώ ο καταλύτης Ru/C καταλύει κυρίως την υδρογόνωση σε δεσμούς C=C .

Το 1998 ο Coq και οι συνεργάτες του⁶¹ παρασκεύασαν έναν καταλύτη λευκοχρύσου πάνω σε σίλικα, στην οποία είχε προηγουμένως συνδεθεί C_{60} με ομοιοπολικό δεσμό. Το υλικό που παρασκευάστηκε χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση εκλεκτικής υδρογόνωσης της κινναμαλδεΐδης προς κινναμωμική αλκοόλη. 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%.

Λόγω των πενταμελών δακτυλίων του C_{60} μπορεί να δράσει ως ινδενυλικού (indenyl) τύπου υποκαταστάτης για το Rh . Ο Nakamura και οι συνεργάτες του⁶² αναφέρουν την παρασκευή του $\text{Rh}[\text{C}_{60}(\text{PhCH}_2)_2\text{Ph}](\text{cod})$ ($\text{cod}=1,5\text{-κυκλοοκταδιένιο}$), ενός συμπλόκου του Rh που ανήκει στα η^5 -σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης. Το σύμπλοκο του Rh παρουσίασε αξιόλογη καταλυτική δράση στην αντίδραση τριμερισμού υποκατεστημένων αλκινίων, η οποία δίνει υποκατεστημένα βενζολικά παράγωγα και την αντίδραση υδροβορίωσης.

Το 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.³¹ Κατά την αντίδραση της υδροφορμυλίωσης

παράγονται αλδεΐδες. Το καταλυτικό σύστημα $(C_{60})RhH(CO)(PPh_3)_2$ παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα στην υδροφορμυλίωση ολεφινών. Επίσης υψηλή δραστηριότητα παρουσίασε στηριζόμενο σε νανοσωλήνες στην υδροφορμυλίωση προπενίου.

Γενικά οι φωτοευαισθητοποιούμενες αντιδράσεις οξειδωσης πραγματοποιούνται σε ομογενή διαλύματα, χρησιμοποιώντας ως μοναδικό οξειδωτικό το μοριακό οξυγόνο σε συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση) περιβάλλοντος και με ακτινοβολία ορατού φωτός. Ωστόσο, το επόμενο βήμα για την περαιτέρω ανάπτυξη «πράσινων» μεθόδων οξειδωσης, είναι η αντικατάσταση των έως τώρα χρησιμοποιούμενων ομογενών διεργασιών από ετερογενείς διεργασίες με την χρήση ενός στερεού ανακυκλώσιμου καταλύτη. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την ακινητοποίηση του καταλύτη στην επιφάνεια ενός στερεού φορέα. Η ετερογενής κατάλυση έχει συγκεντρώσει αρκετό ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει και τα οποία περιλαμβάνουν:

- Εύκολη ανάκτηση από το διάλυμα της αντίδρασης και επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη.
- Αποφυγή συσσωμάτωσης των μορίων του καταλύτη με επακόλουθη μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας .
- Αυξημένη φωτοσταθερότητα.
- Δυνατότητα χρησιμοποίησης πολλών διαλυτών .
- Αποφυγή εισαγωγής μετάλλων στο διάλυμα της αντίδρασης.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το C_{60} είναι ένας φωτοευαισθητοποιητής ο οποίος έχει μελετηθεί σε ετερογενείς καταλυτικές διεργασίες στις οποίες το C_{60} έχει ακινητοποιηθεί σε στερεούς φορείς είτε μέσω φυσικής προσρόφησης είτε μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης. Στην παρούσα εργασία μελετάται η δραστηριότητα νέων φωτοκαταλυτικών υλικών στα οποία το C_{60} έχει ακινητοποιηθεί στην επιφάνεια του οξειδικού φορέα MCM-41 μέσω φυσικής προσρόφησης. Το νέο αυτό μεσοπορώδες υλικό αρχικά συντέθηκε από τους ερευνητές της Mobil, το 1992 και είναι ένα από τα πιο δημοφιλή μεσοπορώδη μοριακά κόσκινα που έχουν μελετηθεί έντονα από τους ερευνητές. Το υλικό αυτό διαθέτει μεγάλους και ομοιόμορφους πόρους διαμέτρου 2-10 nm και υψηλές ειδικές επιφάνειες της τάξης των $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Επίσης αποτελείται από εξαγωνικά διατεταγμένα κανάλια με διαφορετικές διαμέτρους^{64,65}. Το MCM-41 έχει προσελκύσει την προσοχή των επιστημόνων, λόγω της υψηλής θερμικής και

υδροθερμικής σταθερότητας του, της υδροφοβικότητας και της οξύτητάς του. Αυτά τα χαρακτηριστικά έχουν κάνει MCM-41 ένα πολλά υποσχόμενο υλικό ως καταλύτη το οποίο παρουσιάζει, σε αντίθεση με το C₆₀, αυξημένη σταθερότητα καθώς και υψηλή και επαναλήψιμη δραστικότητα στην ετερογενή καταλυτική οξείδωση αλκενίων με το ¹O₂.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ–ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΝΕΩΝ ΥΛΙΚΩΝ C₆₀/MCM-41

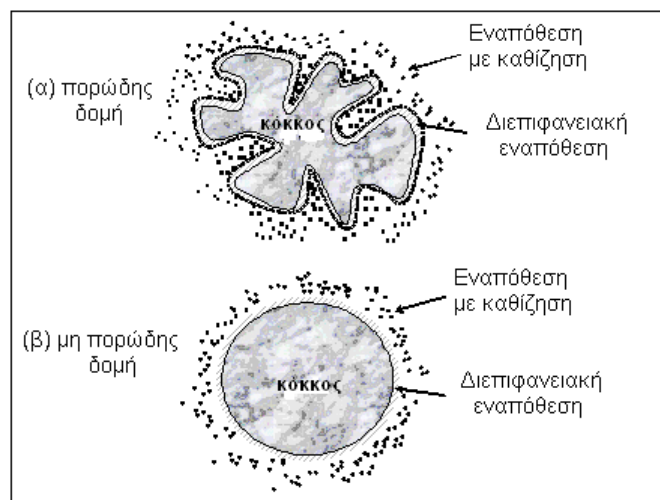
1.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός των νέων φωτοκαταλυτικών υλικών C₆₀/MCM-41

Η παρασκευή, ο χαρακτηρισμός καθώς και η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ετερογενών καταλυτικών επιφανειών του C₆₀, πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια συνεργασίας με το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών. Συνολικά παρασκευάστηκαν τέσσερις καταλύτες C₆₀/MCM-41, με ποσοστό δραστικής φάσης 3, 6, 9 και 12 % κ.β. 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.

Η εναπόθεση των διαφόρων φάσεων πάνω σε κάποιο φορέα γίνεται συνήθως με εμποτισμό. Σύμφωνα με αυτή την τεχνική ο φορέας εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα χημικής ένωσης που περιέχει το δραστικό στοιχείο. Κατά τη διάρκεια του εμποτισμού το διάλυμα μεταφέρεται στο εσωτερικό του φορέα γεμίζοντας τους πόρους τους.

Τη μεταφορά του διαλύματος στους πόρους του φορέα ακολουθεί η εναπόθεση της στηριγμένης φάσης στην εσωτερική του επιφάνεια. Αυτό γίνεται με διάφορους τρόπους. Αν υποτεθεί ότι ανάμεσα στην επιφάνεια του φορέα και στη διαλυμένη ουσία δεν ασκούνται κάποιες ειδικές αλληλεπιδράσεις, που θα προκαλούσαν εναπόθεση της κατά την διάρκεια της εμβάπτισης, η εναπόθεση γίνεται κατά το στάδιο της ξήρανσης που ακολουθεί την εμβάπτιση. Αυτό συμβαίνει επειδή κατά το στάδιο της ξήρανσης μειώνεται προοδευτικά ο όγκος του διαλύματος που βρίσκεται μέσα στους πόρους του φορέα. Αυξάνεται επομένως η συγκέντρωση τους, με αποτέλεσμα να αρχίζει η καθίζηση της διαλυμένης ουσίας στην εσωτερική επιφάνεια του φορέα, μετά από μια κρίσιμη τιμή υπερκορεσμού. Η εναπόθεση μέσω καθίζησης στο στάδιο της ξήρανσης πραγματοποιείται με δύο ιδιαίτερες τεχνικές, τον ξηρό εμποτισμό και τον υγρό εμποτισμό.

Ο **ξηρός εμποτισμός** (Incipient Wetness Impregnation) είναι η πιο απλή μέθοδος εμποτισμού. Για να παρασκευαστεί ένας καταλύτης με αυτή την μέθοδο, σε μια ακριβώς ζυγισμένη ποσότητα φορέα προστίθεται διάλυμα που περιέχει διαλυμένη την απαιτούμενη ποσότητα της δραστικής φάσης. Ο όγκος αυτού του διαλύματος είναι ίσος με τον συνολικό όγκο των πόρων του φορέα, ενώ η προσθήκη του στον φορέα γίνεται με πολύ αργό ρυθμό, κάτω από συνεχή και έντονη ανάδευση. Τα είδη της δραστικής φάσης μεταφέρονται ταχύτατα, κατά την διάρκεια του εμποτισμού, στο εσωτερικό των πόρων μέσω τριχοειδών δυνάμεων. Στη συνέχεια αυτά καταβυθίζονται μέσα και έξω από τους πόρους του φορέα. Σε κάθε περίπτωση η εναπόθεση λαμβάνει χώρα στο κυρίως διάλυμα κατά την διάρκεια της ξήρανης, λόγω εξάτμισης του διαλύτη. Ο τρόπος αυτός εναπόθεσης ονομάζεται καθίζηση στο διάλυμα εμποτισμού (**bulk deposition**) (Εικόνα 1). Τα στηριγμένα σωματίδια που σχηματίζονται με αυτόν το τρόπο συνδέονται ασθενώς με την επιφάνεια του φορέα και μετασχηματίζονται σε σχετικά μεγάλα σωματίδια κατά την διάρκεια της πύρωσης.



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση της καθίζησης στο διάλυμα εμποτισμού και της διεπιφανειακής εναπόθεσης.

Αν και η μέθοδος του ξηρού εμποτισμού είναι εξαιρετικά απλή, εντούτοις παρουσιάζει δύο βασικά μειονεκτήματα. Το πρώτο σχετίζεται με το σχετικά μεγάλο μέγεθος των κρυσταλλιτών που οδηγεί σε χαμηλή διασπορά της δραστικής φάσης, ενώ το δεύτερο σχετίζεται με τον περιορισμό στον όγκο του διαλύματος εμποτισμού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τις περισσότερες φορές να μην μπορούμε, λόγω

διαλυτότητας, να εναποθέσουμε όλη την ποσότητα της ενεργού φάσης με ένα εμποτισμό. Για να ξεπεραστεί αυτό το εμπόδιο εναποθέτουμε την δραστική φάση με διαδοχικούς ξηρούς εμποτισμούς.

Πειραματικό Μέρος

Για την παρασκευή των στηριγμένων καταλυτών C_{60} σε φορέα MCM-41 χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του διαδοχικού ξηρού εμποτισμού. Επειδή το φουλερένιο είναι αδιάλυτο στο νερό, ως διαλύτης για την παρασκευή των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε το 1,2-διχλωροβενζόλιο. Η διαλυτότητα του C_{60} στο 1,2-διχλωροβενζόλιο είναι 27mg C_{60} /mL διαλύτη⁶⁹ ενώ ο όγκος των πόρων του MCM-41 προσδιορίστηκε με την βοήθεια πειραμάτων ρόφησης –εκρόφησης αζώτου και βρέθηκε ίσος περίπου με 1 ml/g.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η παρασκευή 4 καταλυτών C_{60} /MCM-41, με ποσοστό δραστικής φάσης 3, 6, 9 και 12 % κ.β. Για τον σκοπό αυτό παρασκευαστήκαν δύο διαλύματα C_{60} σε 1,2-διχλωροβενζόλιο με συγκεντρώσεις 0.020 g/ml και 0.011 g/mL αντίστοιχα. Τέλος θα πρέπει να σημειώσουμε ότι για την παρασκευή κάθε καταλύτη χρησιμοποιήθηκε 1g υποστρώματος (MCM-41).

Δείγμα C_{60} /MCM-41 (3%κ.β.): Ποσότητα του φορέα ίση με 1 g τοποθετήθηκε σε πορσελάνινη κάψα. Στον φορέα προστέθηκε 1 mL (όγκος ίσος με τον συνολικό όγκο των πόρων του φορέα) από το πρώτο διάλυμα του C_{60} σε 1,2-διχλωροβενζόλιο (συγκέντρωσης 0.020 g/mL). Ακολούθησε έντονη ανάδευση του διαλύματος με το MCM-41, ώστε το υλικό να αποκτήσει ένα ομοιόμορφο μωβ χρώμα σε όλη την μάζα του (καθώς το χρώμα του διαλύματος C_{60} σε 1,2-διχλωροβενζόλιο είναι σκούρο μωβ). Το βήμα αυτό ήταν απαραίτητο προκειμένου να εμποτιστεί ομοιόμορφα ο φορέας μας από το διάλυμα εμποτισμού και να επιτευχθεί τελικά καλή διασπορά του C_{60} μέσα στους πόρους του MCM-41. Στη συνέχεια, έγινε ξήρανση του δείγματος στους 180 °C για 1 ώρα, για την απομάκρυνση του διαλύτη και την τελική εναπόθεση του φουλερενίου μέσα στους πόρους του φορέα.

Μετά την ξήρανση και αφού το δείγμα είχε αφεθεί ώστε να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος, πραγματοποιήθηκε το δεύτερο στάδιο του ξηρού εμποτισμού. Στο στάδιο αυτό έγινε προσθήκη 1 mL (όγκος ίσος με τον συνολικό όγκο των πόρων του φορέα) από το δεύτερο διάλυμα του C_{60} σε 1,2-διχλωροβενζόλιο (συγκέντρωσης 0.011 g/ml). Ακολούθησε, όπως και παραπάνω, έντονη ανάδευση του

διαλύματος με τον φορέα και κατόπιν ξήρανση στους 180 °C για 4 ώρες.

Δείγμα C₆₀/MCM-41 (6%κ.β.): Για την παρασκευή του δείγματος με 6% κ.β. δραστικής φάσης ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως και στο δείγμα με 3% κ.β. Πραγματοποιήθηκαν όμως συνολικά 3 διαδοχικά στάδια ξηρού εμποτισμού. Στα πρώτο και δεύτερο στάδιο γινόταν προσθήκη 1 mL από το πρώτο διάλυμα του C₆₀ σε 1,2-διχλωροβενζόλιο (συγκέντρωσης 0.020 g/mL), ενώ στο τρίτο στάδιο προστέθηκαν 1.19 ml από το ίδιο διάλυμα (υπερβαίνουμε ελαφρώς τον συνολικό όγκο των πόρων του φορέα). Μεταξύ των διαδοχικών σταδίων γινόταν ξήρανση στους 180 °C για 1 ώρα ενώ μετά τον τελευταίο εμποτισμό ξήρανση στους 180 °C για 4 ώρες.

Δείγμα C₆₀/MCM-41 (9%κ.β.): Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 5 διαδοχικά στάδια ξηρού εμποτισμού. Στα πρώτα 4 στάδια γινόταν προσθήκη 1 mL από το πρώτο διάλυμα του C₆₀ σε 1,2-διχλωροβενζόλιο (συγκέντρωσης 0.020 g/ml), ενώ στο πέμπτο στάδιο προστέθηκαν 0.95 mL από το ίδιο διάλυμα (ελαφρώς λιγότερο από τον συνολικό όγκο των πόρων του φορέα). Μεταξύ των διαδοχικών σταδίων γινόταν ξήρανση στους 180 °C για 1 ώρα ενώ μετά τον τελευταίο εμποτισμό ξήρανση στους 180 °C για 4 ώρες.

Δείγμα C₆₀/MCM-41 (12%κ.β.): Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 7 διαδοχικά στάδια ξηρού εμποτισμού. Στα πρώτα 6 στάδια γινόταν προσθήκη 1 mL από το πρώτο διάλυμα του C₆₀ σε 1,2-διχλωροβενζόλιο (συγκέντρωσης 0.020 g/mL), ενώ στο έβδομο στάδιο προστέθηκαν 0.83 mL από το ίδιο διάλυμα (ελαφρώς λιγότερο από τον συνολικό όγκο των πόρων). Μεταξύ των διαδοχικών σταδίων γινόταν ξήρανση στους 180 °C για 1 ώρα ενώ μετά τον τελευταίο εμποτισμό ξήρανση στους 180 °C για 4 ώρες.

Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται αναλυτικά τα διαδοχικά στάδια εμποτισμού που απαιτήθηκαν για την παρασκευή των στηριγμένων καταλυτών C₆₀/MCM-41.

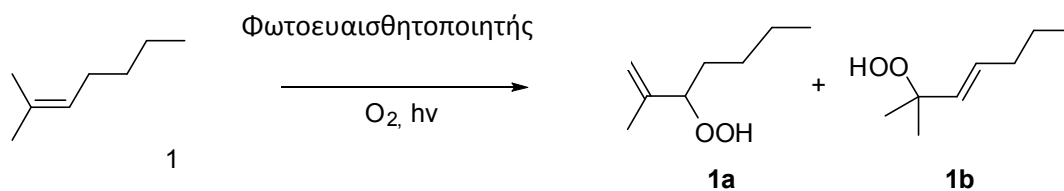
Πίνακας 2. Παρουσιάζονται τα παρασκευασμένα δείγματα C₆₀/MCM-41, ο αριθμός των διαδοχικών σταδίων εμποτισμού καθώς και το ποσοστό του C₆₀ που εναποτίθεται μετά από κάθε εμποτισμό.

Δείγμα	Ποσοστό C ₆₀ μετά από κάθε Ξηρό Εμποτισμό (% κ.β.)						
	1 ^{ος}	2 ^{ος}	3 ^{ος}	4 ^{ος}	5 ^{ος}	6 ^{ος}	7 ^{ος}
C ₆₀ /MCM-41(3%)	1,96	3,00					
C ₆₀ /MCM-41 (6%)	1,96	3,85	6,00				
C ₆₀ /MCM-41(9%)	1,96	3,85	5,67	7,41	9,00		
C ₆₀ /MCM-41(12%)	1,96	3,85	5,67	7,41	9,09	10,7	12,0

1.2 Μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των νέων υλικών C₆₀/MCM-41

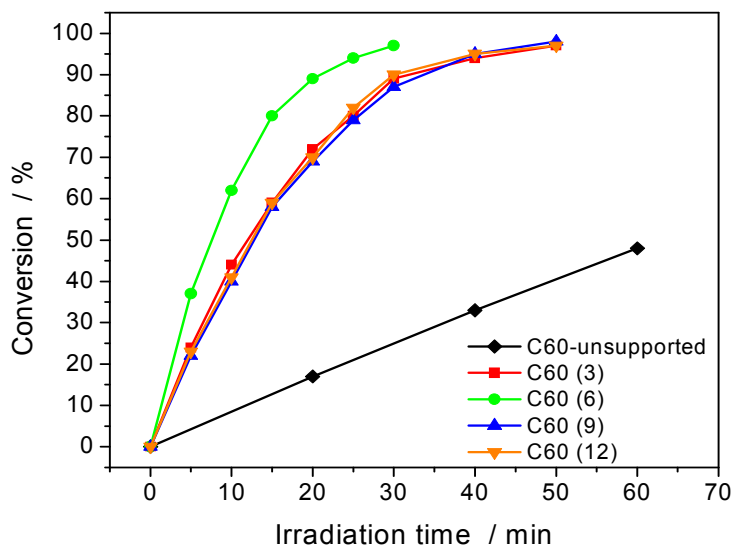
Για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των καταλυτικών συστημάτων C₆₀/MCM-41(x%) μελετήσαμε τη φωτοοξειδωση του 2-μέθυλο-2-επτενίου (Σχήμα 12) η οποία χρησιμοποιήθηκε ως αντίδραση μοντέλο⁶⁶. Η παραπάνω φωτοοξειδωση πραγματοποιείται αποκλειστικά μέσω της αντίδρασης ενίου με το ¹O₂, το οποίο παράγεται από το C₆₀ δίνοντας τα αντίστοιχα αλλυλικά υδροπεροξειδία **1a** και **1b**. Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν μετά από ακτινοβόληση διαλύματος 2-μέθυλο-2-επτενίου σε CH₃CN (1 mL, 0.03 M) Η ακτινοβόληση του δείγματος πραγματοποιήθηκε με λάμπα Ξένου ισχύος 300W υπό συνεχή ροή μοριακού οξυγόνου στους 0-5 °C με χρήση υδατόλουτρου, παρουσία 3.6 mg των καταλυτικών δειγμάτων C₆₀/MCM-41(x). Σε κάθε αντίδραση προστέθηκαν 5 μl *n*-nonane ως εσωτερικό πρότυπο. Ο στερεός καταλύτης διατηρήθηκε αιωρούμενος στο διάλυμα, με συνεχή έντονη ανάδευση. Η πορεία της φωτοοξειδωσης ελεγχόταν με χρήση αέριας χρωματογραφίας συζευγμένης με ανιχνευτή φασματομετρίας μάζας (GC-MS), έπειτα από αναγωγή των παραγόμενων υδροπεροξειδίων στις αντίστοιχες αλκοόλες μέσω απλής κατεργασίας με PPh₃ (τα παραγόμενα φωσφινοξειδία απομακρύνθηκαν μέσω καθίζησης σε εξάνιο). Σε όλες τις περιπτώσεις τα αλλυλικά

υδροϋπεροξειδία **1a** και **1b** έχουν ληφθεί σε μοριακή αναλογία 1:1



Σχήμα 12: Καταλυτική φωτοοξειδωση του 2-μέθυλο -2 επτενίου

Οι τέσσερις πρώτες καμπύλες στο διάγραμμα του σχήματος 13 αναφέρονται στην ετερογενή φωτοοξειδωση του 2-μέθυλο-2-επτενίου σε CH₃CN, παρουσία μοριακού οξυγόνου και των καταλυτικών συστημάτων C₆₀ (3,6,9,12% κ.β.). Η τελευταία καμπύλη αναφέρεται στην ίδια αντίδραση με καταλύτη το μη στηριγμένο C₆₀. Τα αντίστοιχα οξυγονωμένα προϊόντα λαμβάνονται μετά από 20-40 λεπτά ακτινοβολήσης του υποστρώματος. Έτσι το ποσοστό μετατροπής μετά από 30 λεπτά ακτινοβολήσης του 2-μέθυλο-2-επτενίου παρουσία καταλύτη C₆₀/MCM-41(6%) ή του μη στηριγμένου C₆₀ ήταν 97% και 18% αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση της φόρτωσης σε C₆₀ κατά την μετάβαση από 3% έως 6% αντικατοπτρίζεται στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης του αντίστοιχου καταλύτη C₆₀/MCM-41. Με άλλα λόγια όσο αυξάνεται το ποσοστό του στηριγμένου καταλύτη στην επιφάνεια του, τόσο αυξάνεται η φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα. Ωστόσο τα καταλυτικά συστήματα C₆₀/MCM-41(9%) και C₆₀/MCM-41(12%) δεν ακλούθησαν την ίδια πορεία αλλά παρουσίασαν μειωμένη δραστηριότητα από αυτήν του C₆₀/MCM-41(6%). Συμπεράνουμε λοιπόν ότι ο καταλύτης C₆₀/MCM-41 με 6% κ.β. περιεκτικότητα σε C₆₀ παρουσιάζει την μέγιστη δραστηριότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα καταλυτικά συστήματα C₆₀/MCM-41(x) (όπου x = 3, 9, 12).



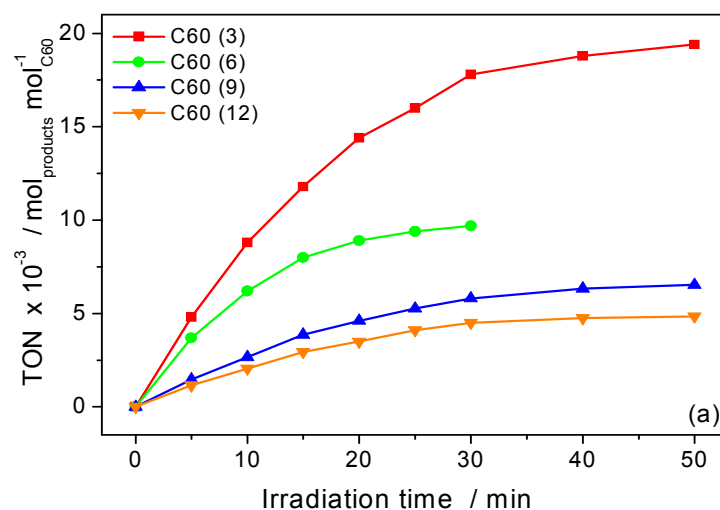
Σχήμα 13: Διάγραμμα οξείδωσης του 2-μέθυλο-2-επτενίου παρουσία O_2 και καταλύτη $C_{60}/MCM-41(x)$.

Επίσης η αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας του C_{60} μετά την εναπόθεση του στην επιφάνεια MCM-41 οφείλεται στην υψηλή διασπορά της φωτοκαταλυτικής δραστικής ουσίας (C_{60}) επάνω στην επιφάνεια του φορέα (MCM-41) και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του C_{60} και του στερεού φορέα (MCM-41) οι οποίες ενισχύουν την απορρόφηση στην περιοχή διέγερσης του C_{60} και την απόδοση του 1O_2 . Έτσι αυτή η αναστροφή της δραστηριότητας παρατηρείται στα δείγματα $C_{60}/MCM-41(9\%)$ και $C_{60}/MCM-41(12\%)$, όπου σχετικά μεγάλοι κρυσταλλίτες C_{60} σχηματίζονται στην επιφάνεια στήριξης.

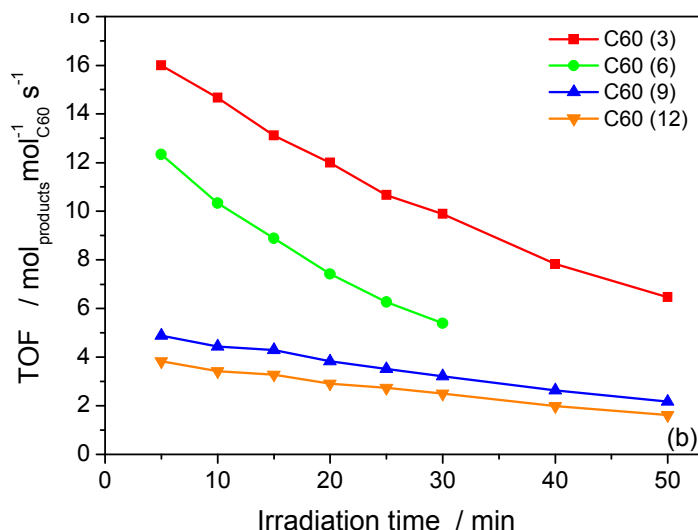
Οι αριθμοί των καταλυτικών κύκλων (turnover number, TON) του $C_{60}/MCM-41(x)$ σε συνάρτηση με το χρόνο, παρουσιάζονται στο Σχήμα 14. Το turnover number ορίζεται ως αριθμός των moles των προϊόντων οξείδωσης προς τα moles του καταλύτη που χρησιμοποιούνται. Συνεπώς το TON αποτελεί μέτρο της καταλυτικής αποτελεσματικότητας του καταλύτη, δηλαδή τον αριθμό των μορίων που οξειδώνονται από ένα μόριο του καταλύτη.

Η διαίρεση της παραπάνω ποσότητας (TON) με τον χρόνο οδηγεί σε μια νέα παράμετρο, γνωστή ως “Turnover Frequency” (TOF) ή αλλιώς συχνότητα καταλυτικών κύκλων. Η παράμετρος αυτή εκφράζει τον ρυθμό της καταλυτικής αντίδρασης, δηλαδή τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου που αντιδρούν με το 2-

μέθυλο-2-επτένιο ανά επιφανειακό άτομο C_{60} (ενεργό κέντρο) και sec. Η μεταβολή των τιμών αυτής της παραμέτρου (TOF) με το χρόνο, παρουσιάζεται στο Σχήμα 15. Γενικά, όπως φαίνεται από το διάγραμμα, οι τιμές των TON και TOF μειώνονται με αύξηση του ποσοστού φόρτωσης του C_{60} στο σύστημα του $C_{60}/MCM-41(x)$. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η εγγενής δραστηριότητα των παραπάνω καταλυτικών συστημάτων όπως αυτή εκφράζεται από τις παραμέτρους των TON και TOF, ακολουθεί αντίθετη τάση από αυτή που ακολουθείται από τον αριθμό των ενεργών κέντρων. Η μείωση της εγγενούς δραστηριότητας αυτών των συστημάτων με αύξηση της περιεκτικότητας σε C_{60} αποδίδεται στη μείωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του φορέα και του C_{60}



Σχήμα 14: Μεταβολή του αριθμού των καταλυτικών κύκλων (Turnover number, TON) του συστήματος $C_{60}/MCM-41(x)$.

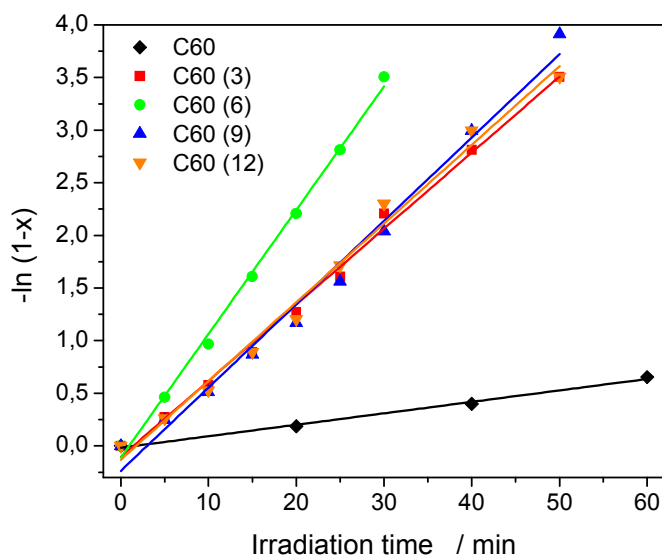


Σχήμα 15: Μεταβολή της συχνότητας των καταλυτικών κύκλων (Turnover frequency, TOF) του συστήματος C₆₀/MCM-41(x), συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολήσης.

Επιπλέον προκειμένου να πάρουμε περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την φωτοκαταλυτική δράση του νέου αυτού φωτοκαταλύτη, πραγματοποιήσαμε επιπλέον κινητικές μελέτες για την φωτοοξειδωση του 2-μέθυλο-2-επτενίου. Θεωρώντας ότι κατά τη διάρκεια των καταλυτικών φωτοοξειδώσεων η συγκέντρωση του οξυγόνου παραμένει σταθερή και υποθέτοντας μια πρώτης τάξης κινητική για την αντίδραση, ως προς τη συγκέντρωση του αλκενίου, εφαρμόζουμε την εξίσωση:

$$k \times t = -\ln(1-x)$$

Όπου k, t και x εκφράζουν τη σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης, το χρόνο της αντίδρασης και τη μετατροπή του αλκενίου. Σύμφωνα με αυτή την εξίσωση, προβλέπεται μια γραμμική εξάρτηση του όρου $-\ln(1-x)$ με τον χρόνο. Το γράφημα επιβεβαιώνει επίσης ότι η κινητική της αντίδρασης είναι ανεξάρτητη από τη στήριξη του C₆₀ στις πορώδεις επιφάνειες.

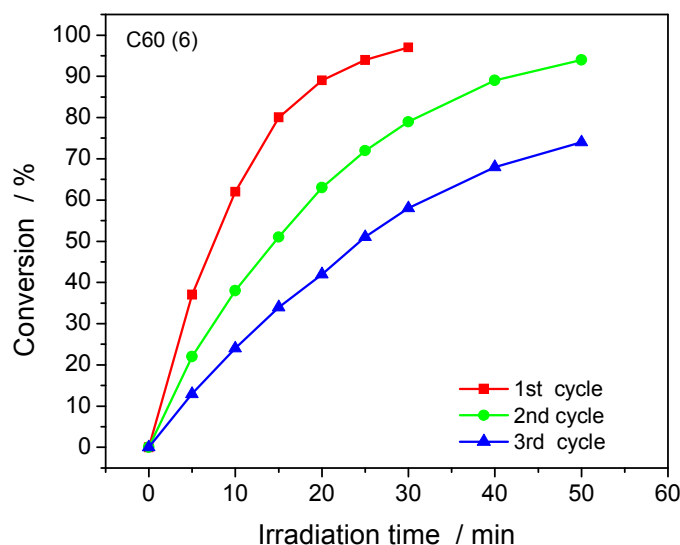


Σχήμα 16 : Γραφική παράσταση της εξίσωσης για την αντίδραση φωτοοξείδωσης του 2-μέθυλο-2-επτενίου παρουσία του καταλυτικού συστήματος C₆₀/ MCM-41(x)

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι από τα τέσσερα καταλυτικά συστήματα που μελετήθηκαν, το C₆₀/MCM-41(6%), παρουσίασε τη μεγαλύτερη δραστηριότητα. Για το λόγο αυτό στις μελέτες που ακολουθούν, χρησιμοποιήθηκε αυτός ως δραστηριότερος καταλύτης.

1.3 Σταθερότητα και ανακύκλωση των καταλυτικών συστημάτων C₆₀/MCM-41

Η ανακύκλωση είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες των ετερογενών καταλυτών και η μελέτη της μπορεί επίσης να παράσχει σημαντικές γνώσεις για τη σταθερότητα καταλύτη κατά τη διάρκεια του καταλυτικού κύκλου. Για την μελέτη της διατήρησης της δραστηριότητας του καταλύτη μετά από ανακύκλωση, επιλέχθηκε ο C₆₀/MCM-41(6%), ο οποίος επέδειξε την μεγαλύτερη δραστηριότητα για την αντίδραση φωτοοξείδωσης του 2-μέθυλο-2-επτενίου. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής: Διάλυμα 0.03M 2-μέθυλο-2-επτενίου ακτινοβολήθηκε παρουσία 3.6 mg (3×10^{-4} M) C₆₀/MCM-41(6%) και οξυγόνου σε CH₃CN. Το διάλυμα που προκύπτει φυγοκεντρήθηκε και ξεπλήθηκε πλήρως τέσσερις φορές με CH₃CN. Στη συνέχεια, ο ανακτημένος καταλύτης ζυγίστηκε και επαναχρησιμοποιήθηκε στην επόμενη εκτέλεση. Σε κάθε εκτέλεση κρατήθηκε η ίδια αναλογία υποστρώματος-καταλύτη και διαλύτη-καταλύτη.

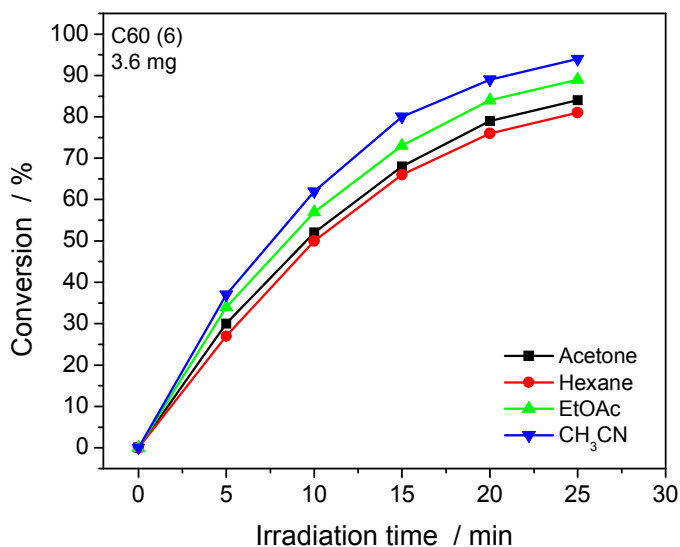


Σχήμα 17: Καταλυτική δραστηριότητα του ανακυκλωμένου καταλύτη C₆₀/MCM-41(6%) κατά την ετερογενή φωτοοξειδωση του 2-μέθυλο-2-επτενίου.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται μια σταδιακή απώλεια της καταλυτικής δραστηριότητας μετά από κάθε καταλυτικό κύκλο. Πιο συγκεκριμένα στον πρώτο καταλυτικό κύκλο παρατηρείται μετατροπή 97% μέσα σε 30 λεπτά ακτινοβολίας. Στο δεύτερο και τρίτο καταλυτικό κύκλο η δραστηριότητα μειώθηκε παρουσιάζοντας μέσα σε 50 λεπτά ακτινοβολίας μετατροπή 94% και 74% αντίστοιχα (Σχήμα 17). Μια λογική εξήγηση για αυτό είναι ότι η επαφή των στερεών καταλυτών με την υγρή φάση επιφέρει μια σταδιακή μείωση στις αλληλεπιδράσεις του φορέα με το C₆₀ μειώνοντας έτσι την ενεργή επιφάνεια.

1.4 Επίδραση του διαλύτη στην δραστηριότητα των καταλυτικών συστημάτων

Για την εύρεση του πιο κατάλληλου διαλύτη για την ετερογενή φωτοοξειδωση του 2-μέθυλο-2-επτενίου με τον καταλύτη C₆₀/MCM-41(6%), πραγματοποιήθηκε η φωτοοξειδωση του 2-μέθυλο-2-επτενίου σε 5 κοινούς και διαφορετικής πολικότητας οργανικούς διαλύτες: ακετονιτρίλιο, ακετόνη, εξάνιο, διαιθυλεθέρας, και οξικός αιθυλεστέρας.



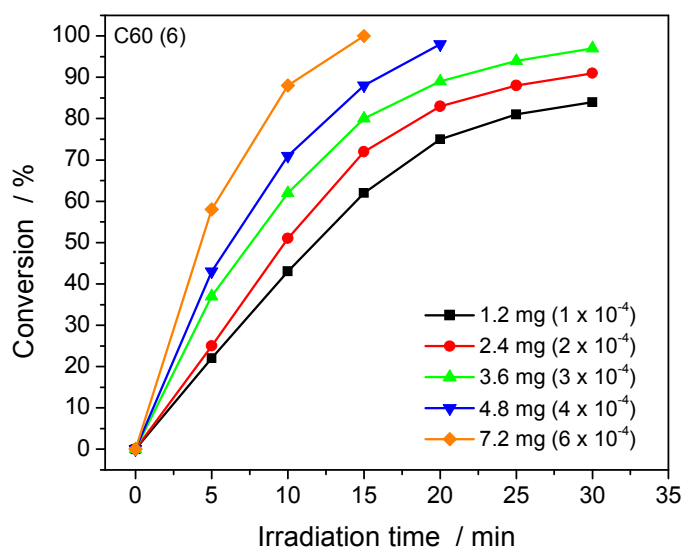
Σχήμα 18: Διάγραμμα οξείδωσης διαλύματος 0.03 M του 2-μέθυλο-2-επτενίου σε διαφορετικούς διαλύτες χρησιμοποιώντας 3.6 mg C₆₀/MCM-41(6%)

Από το διάγραμμα του Σχήματος 18, αποδεικνύεται ότι το ακετονιτρίλιο, ευνοεί την καταλυτική δράση του C₆₀/ MCM-41(6%) στην φωτοοξείδωση του 2-μέθυλο-2-επτενίου. Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί με την αμελητέα διαλυτότητα του C₆₀ στο πολικό ακετονιτρίλιο, το οποίο δεν ευνοεί την έκπλυση του καταλύτη C₆₀ μέσα στο διάλυμα αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά, η μεγαλύτερη διαλυτότητα του C₆₀ σε *n*-εξάνιο (0.046 m/mL) από ότι σε οποιοδήποτε άλλο διαλύτη είναι ίσως ο λόγος που ένα μικρό μέρος του ευαισθητοποιητή μεταφέρεται από την επιφάνεια στήριξης στο διάλυμα της αντίδρασης (ομογενής κατάλυση) προκαλώντας μια μικρή μείωση στην καταλυτική δραστηριότητα του C₆₀/MCM-41(6%). Κατά συνέπεια, ένας πολικός διαλύτης όπως το ακετονιτρίλιο είναι ο πλέον κατάλληλος για την υψηλή καταλυτική απόδοση του C₆₀.

1.5 Επίδραση της ποσότητας του στηριγμένου C₆₀ στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των νέων υλικών

Σε αυτό το στάδιο μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας του καταλύτη στην καταλυτική δράση του συστήματος C₆₀/MCM-41(6%). Στο διάγραμμα του Σχήματος 19 παρουσιάζεται η μεταβολή του ποσοστού μετατροπής του αλκενίου (2 μέθυλο-2-επτενίου) συναρτήσει του χρόνου για διάφορες ποσότητες καταλύτη. Όπως αναμενόταν, η αύξηση της ποσότητας του καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση

του ρυθμού της αντίδρασης.



Σχήμα 19: Διάγραμμα οξείδωσης του 2-μέθυλο-2-επτενίου για διαφορετικές συγκεντρώσεις του $C_{60}/MCM-41(6\%)$

Όπως αναμενόταν η αύξηση της ποσότητας του καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης.

Για λόγους σύγκρισης, πραγματοποιήθηκαν επίσης οι καταλυτικές οξειδώσεις του 2-μέθυλο-2-επτενίου, με τους φωτοευαίσθητοποιητές rose bengal (RB), methylene blue (MB) και τετραφαίνυλοπορφυρίνη (TPP), οι οποίοι είναι γνωστό ότι δρουν μέσω δημιουργίας οξυγόνου απλής κατάστασης. Η αντίδραση αυτή οδήγησε αποκλειστικά και μόνο στο σχηματισμό των δύο υδροπεροξειδίων, τα οποία είναι τυπικά προϊόντα της προσθήκης του 1O_2 σε αλκένια. Όπως αναμενόταν οι αντιδράσεις αυτές οδήγησαν σε υψηλότερα ποσοστά σε σύγκριση με το καταλυτικό σύστημα $C_{60}/MCM-41(x\%)$. Ωστόσο ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της ομογενούς κατάλυσης είναι η απομάκρυνση του καταλύτη από το μίγμα της αντίδρασης. Επιπλέον η ετερογενής κατάλυση σε σύγκριση με την ομογενή παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα όπως, η αποφυγή προβλημάτων διαλυτότητας, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη και κατά επέκταση της δραστηριότητας του, η αύξηση της θερμικής σταθερότητας του καταλύτη, ο εύκολος διαχωρισμός του και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής του.

Πίνακας 3: Επίδραση φωτοευαισθητοποιητών στην φωτοοξειδωση του 2-μέθυλο-2-επτενίου

A/A	Φωτοευαισθητοποιητής	Χρόνος(min)	Μετατροπή (%)
1	C ₆₀ /MCM-41(6%)	10	62
2	RB	10	97
3	MB	10	99
4	TPP	10	100

2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΝΕΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ C₆₀/MCM-41(x%) ΣΤΗΝ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΦΩΤΟΟΞΕΙΔΩΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή οι κυριότερες αντιδράσεις του ¹O₂ είναι: (1) η αντίδραση ενίου, (2) η [2+2] κυκλοπροσθήκη, (3) η [4+2] κυκλοπροσθήκη (Diels–Alder), (4) η οξειδωση ετεροατόμων όπως το θείο, ο φώσφορος, αζωτούχων ενώσεων και οργανομεταλικών συμπλόκων και (5) η οξειδωση ηλεκτρονιακά πλούσιων αρωματικών ενώσεων όπως οι φαινόλες.

Σε αυτήν την ενότητα μελετάται η καταλυτική δραστηριότητα του συστήματος C₆₀/MCM-41 και η εφαρμογή του ως ευαισθητοποιητή σε μια ποικιλία αντιδράσεων μέσω ¹O₂. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν:

(1) Η αντίδραση ενίου του *α*-πινενίου (*α*-pinene) και 2,3-διμέθυλο-2-βουτένιο (2,3-dimethyl-2-butene) (Πίνακας 4, καταχώρηση 1 και 2 αντίστοιχα).

(2) Η [2+2] κυκλοπροσθήκη του 1,1-διφαινυλαιθυλένιο (diphenylethylene) και 9-μεθυλεν-9H-φλουορενιο (9-methylene-9H-fluorene) (Πίνακας 4, καταχώρηση 6 και 7 αντίστοιχα).

(3) Η [4+2] κυκλοπροσθήκη του *α*-τερπινένιου και *trans,trans*-1,4-διφαινυλο-1,3-βουταδιενίου (Πίνακας 4, καταχώρηση 4 και 5 αντίστοιχα).

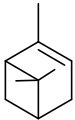
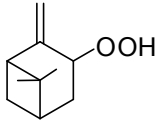

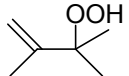
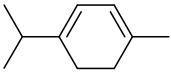
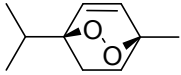
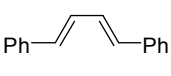
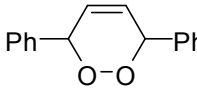


(4) Οξειδώσεις του διαίθυλο σουλφιδίου, του τετραϋδροθειοφαινίου και της τριφαινυλοφωσφίνης (Πίνακας 4, καταχώρηση 8, 9 και 10).

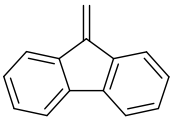
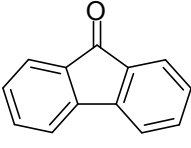
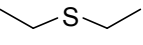
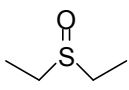

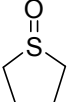
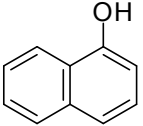
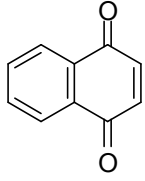
(5) Οξειδωση της 1-ναφθόλης (Πίνακας 3, καταχώρηση 10).

Τα αποτελέσματα των παραπάνω αντιδράσεων παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα που ακολουθεί. Η ετερογενής φωτοοξειδωση των παραπάνω

ενώσεων έγινε με τη χρησιμοποίηση του καταλύτη C₆₀/MCM-41(3%) ή C₆₀/MCM-41(6%). Η καταλυτική οξείδωση των καταχωρήσεων 1-3 και 7-10 (Πίνακας 4) πραγματοποιήθηκε σε 0 °C με 7.2 mg ή 3.6 mg του C₆₀/MCM-41(3%) ή C₆₀/MCM-41(6%) αντίστοιχα. Παράλληλα χρησιμοποιήθηκαν 0.03 M οργανικού υποστρώματος σε 1 mL CH₃CN. Η καταλυτική οξείδωση των καταχωρήσεων 4-6 (Πίνακας 4) πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας 36 mg ή 18 mg του C₆₀/MCM-41(3%) ή C₆₀/MCM-41(6%) αντίστοιχα. Οργανικό υπόστρωμα 0.01 M χρησιμοποιήθηκε σε 5 mL του διαλύτη. Σε όλες τις περιπτώσεις, η φωτοοξείδωση των οργανικών υποστρωμάτων 2-11 παρέχει τα αναμενόμενα προϊόντα 12-21.

Πίνακας 4: Φωτοοξειδώσεις των οργανικών υποστρωματων **2-11** με τα καταλυτικά συστήματα C₆₀/ MCM-41(3) και C₆₀/MCM-41(6).

A/A	Υποστρώμα	Προϊόν	Καταλύτης	Διαλύτης	Χρόνος αντίδρασης	Μετατροπή (%) ^[α]
1			C ₆₀ (6)	CH ₃ CN	3h	45 ^[γ]
2			C ₆₀ (6)	CH ₃ CN	20min	>97 ^[γ]
3			C ₆₀ (3)	CH ₃ CN	5min	>97 ^[δ]
4			C ₆₀ (3)	CH ₃ CN	12h	>95 ^[δ]
5			C ₆₀ (6)	CH ₃ CN	18h	65 ^[γ]

6	 7	 17	C ₆₀ (6)	<i>n</i> -Hexane ^[σ]	17h	>97 ^[γ]
7	 8	 18	C ₆₀ (6)	CH ₃ CN	10min	>97 ^[γ]
8	 9	 19	C ₆₀ (6)	CH ₃ CN	10min	>97 ^[γ]
9	Ph ₃ P 10	Ph ₃ P=O 20	C ₆₀ (6)	CH ₃ CN	10min	>97 ^[γ]
10	 11	 21	C ₆₀ (6)	CH ₃ CN	30min	92 ^[γ]

(α) Οι αναφερόμενες τιμές της μετατροπής (%) είναι ο μέσος όρος τριών μετρήσεων που λαμβάνονται από τρία διαφορετικά πειράματα.

(β) Ph₃P προστέθηκε στο μίγμα της αντίδρασης προκειμένου να αναχθούν τα σχηματιζόμενα υδροπεροξειδία στις αντίστοιχες αλκοόλες, ενώ το δείγμα που προέκυψε παρέμεινε σε θερμοκρασία δωματίου για 20 λεπτά.

(γ) Υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας GC και GC-MS. Το διάλυμα της αντίδρασης περιέχει 5 μL *n*-nonane ως εσωτερικό πρότυπο.

(δ) Προσδιορίστηκε με τη χρήση χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας (TLC) και φασματοσκοπία ¹H NMR.

(ε) Το μίγμα της αντίδρασης χρωματογραφήθηκε σε silica gel δίνοντας το ενδοπεροξειδίο **15**, ως ένα λευκό στερεό σε ποσοστό 84% της συνολικής απόδοσης.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 7.54 (d, 4H, *J* = 5 Hz), 7.46 (m, 6H), 6.38 (s, 2H), 5.73

(s, 2H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 137.7, 128.7, 128.6, 128.5, 127.4, 80.2 ppm.

(στ) Η φωτοξείδωση των ολεφινών **7** πραγματοποιήθηκε σε *n*-εξάνιο επειδή είναι αδιάλυτη σε πολικούς διαλύτες, όπως CH_3CN .

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα, αξίζει να αναφερθεί ότι το 2,3-διμεθυλο-2-βουτένιο μετατράπηκε σε 20 λεπτά σε 3-υδροπεροξυ-2,3-διμεθυλ-1-βουτένιο (**12**). Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι ο συγκεκριμένος χρόνος μετατροπής είναι πολύ μικρότερος από το χρόνο ακτινοβολίας που έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενες αναφορές.⁴⁷ Παρομοίως, το α -τερπινένιο μετατρέπεται στο φυσικό προϊόν ασκαρδόλη (ascardole) μετά από 5 λεπτά ακτινοβολίας. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν προηγηθεί αυτή η φωτοξείδωση είχε γίνει: (1) με 90% απόδοση μετά από 30 λεπτά ακτινοβολίας χρησιμοποιώντας 0.5–1 mol % του C_{60} ,⁶⁷ (2) με 80% απόδοση μετά από 30 λεπτά ακτινοβολίας με την παρουσία των αζαφουλερένιων C_{59}HN ή $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ ως ευαισθητοποιητές⁴⁴ και (3) με περισσότερο από 97% απόδοση μετά από 1 ώρα ακτινοβολίας χρησιμοποιώντας το C_{60} ως καταλύτη συνδεδεμένο σε silica gel η οποία έχει τροποποιηθεί χημικά με αμινομάδες.⁵⁴ Επιπρόσθετα το διαιθυλοσουλφίδιο οξειδώνεται σε διαιθυλοσουλφοξείδιο σε δέκα λεπτά, του οποίου ο χρόνος φωτοξείδωσης είναι καλύτερος παρά εκείνους που έχουν αναφερθεί σε μελέτες που έχουν γίνει στο παρελθόν.⁵⁴ Η 1,4-ναφθακινόνη προέρχεται αποκλειστικά από την φωτοξείδωση της 1-ναφθόλης, με απόδοση 92% μετά από 30 λεπτά ακτινοβολίας. Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι η φωτοξείδωση αυτής της ένωσης μέσω $^1\text{O}_2$ έχει ήδη πραγματοποιηθεί παρουσιάζοντας: (1) 90% απόδοση μετά από 10 ώρες ακτινοβολίας με καταλύτη Methylene Blue (MB),⁶⁸ (2) με 64% απόδοση μετά από 35 λεπτά ακτινοβολίας με φουλερένια⁶³ και (3) με περισσότερο από 97% απόδοση μετά από 90 λεπτά ακτινοβολίας με C_{60} ομοιοπολικά συνδεδεμένο σε silica gel η οποία έχει τροποποιηθεί χημικά με αμινομάδες.⁵⁴

Έτσι σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η δραστηριότητα των υποστηριζόμενων MCM-41 καταλυτών είναι πολύ υψηλότερη από αυτήν που προκύπτει από το ελεύθερο C_{60} , τα αζαφουλερένια (azafullerenes) C_{59}HN ή $(\text{C}_{59}\text{N})_2$, Methylene Blue (MB), πολυμερικά σωματίδια επικαλυμμένα φουλερένια καθώς και C_{60} ομοιοπολικά συνδεδεμένο σε silica gel η

οποία έχει τροποποιηθεί χημικά με αμινομάδες

3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε

- Το νέο υλικό $C_{60}(x)/MCM-41$ το οποίο παρασκευάστηκε με τη μέθοδο υγρού εμποτισμού, λειτούργησε αποτελεσματικά ως φωτοκαταλύτης για την αντίδραση φωτοοξειδωσης αλκενίων μέσω του 1O_2 που παράγεται από το C_{60} .
- Η δραστηριότητα του παραπάνω καταλυτικού συστήματος αυξάνεται με τη φόρτωση σε C_{60} , εμφανίζοντας μέγιστη δραστηριότητα σε φόρτωση 6% κ.β C_{60} . Σε όλες τις περιπτώσεις η καταλυτική δραστηριότητα του C_{60} έχει αυξηθεί δραματικά μετά την εναπόθεση του στον φορέα MCM-41. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην υψηλή διασπορά του C_{60} στην επιφάνεια. Το καταλυτικό σύστημα $C_{60}(x)/MCM-41$ εμφανίζει μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής και κατά επέκταση μεγαλύτερη δραστηριότητα σε σχέση με το μη στηριγμένο C_{60} .
- Το νέο αυτό φωτοκαταλυτικό υλικό μπορεί να αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμο για μια ποικιλία φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Επομένως, λόγω της ετερογενούς φύσης τους παρακάμπτονται τα προβλήματα διαλυτότητας του C_{60} καθιστώντας δυνατή τη χρήση των φουλερενίων σε όλους τους κοινούς διαλύτες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, ο διαχωρισμός του από το μίγμα της αντίδρασης γίνεται με απλή διήθηση, ενώ υπάρχει και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης τους σε πάνω από μία αντιδράσεις χωρίς να μειωθεί πολύ η δραστηριότητα τους.
- Το καταλυτικό σύστημα MCM-41 αποδείχθηκε πολύ δραστικό και σε άλλους τύπους αντιδράσεων φωτοοξειδωσης συμπεριλαμβανομένων των [4+2] και [2+2] κυκλοπροσθηκών, της οξειδωσης ετεροατόμων καθώς και της οξειδωσης φαινολών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΓΕΝΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Όργανα και Γενικές Πειραματικές Τεχνικές

Η λήψη των φασμάτων ^1H και ^{13}C NMR έγινε σε φασματόμετρα 300 MHz MSL (ή DPX) Bruker και 500 MHz AMX Bruker, χρησιμοποιώντας την κορυφή των πρωτονίων του εκάστοτε δευτεριωμένου διαλύτη σαν σήμα αναφοράς. Οι χημικές μετατοπίσεις αναγράφονται σε ppm. Οι δευτεριωμένοι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν χλωροφόρμιο- d_1 (CDCl_3).

Οι αναλύσεις αέριας χρωματογραφίας πραγματοποιήθηκαν σε αέριο χρωματογράφο μοντέλου (i) Shimadzu GC-17A, εφοδιασμένο με Supelco (MDN-5S, 60m \times 0.32mm, 0.25 μm film thickness) τριχοειδή στήλη και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και (ii) Hewlett Packard 5890 series II, εφοδιασμένο με HP silica fused τριχοειδή στήλη (20% permethylated β -cyclodextrin, 30m \times 0.25 mm, 0.25 μm film thickness). Τα φάσματα μάζας ελήφθησαν σε συσκευή αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (GC-MS) μοντέλου Shimadzu GC-MS QP5050 εφοδιασμένο με τριχοειδή στήλη Supelco (MDN-5, 30m \times 0.25mm, 0.25 μm film thickness) και ανιχνευτή μάζας χημικού ιοντισμού (5971A MS).

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

Ο καθαρισμός των μη πτητικών ενώσεων έγινε με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (flash column chromatography)⁶⁹ χρησιμοποιώντας ως υλικό πλήρωσης SiO_2 (silica gel 60, SDS, 230-400 mesh ASTM). Οι χρωματογραφικές αναλύσεις λεπτής στοιβάδας (TLC) έγιναν σε πλακίδια επικαλυμμένα με SiO_2 (F_{254}). Η ξήρανση των οργανικών εκχυλισμάτων πραγματοποιήθηκε με άνυδρο MgSO_4 ή Na_2SO_4 , ενώ η απόσταξη των διαλυτών από τα διαλύματα των διαφόρων ουσιών, έγινε με τη βοήθεια περιστροφικού αποστακτήρα κενού βρύσης ή αντλίας μεμβράνης (rotary evaporator).

1.1. Γενική μέθοδος ετερογενών φωτοκαταλυτικών οξειδώσεων

Οι ετερογενείς φωτοκαταλυτικές οξειδώσεις πραγματοποιήθηκαν σε

κυψελίδες Pyrex χωρητικότητας 4 mL. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση 2-μέθυλο-2-επτενίου 0.03 M και 3.6 mg του στερεού καταλύτη (C_{60}/Al_2O_3 ή C_{60}/SiO_2), σε 1 mL διαλύτη (CH_3CN). Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν στους 0–5 °C, με χρήση παγόλουτρου από Pyrex, σε απόσταση 10 cm από τη λυχνία Xe 300W, υπό συνεχή ροή ξηρού οξυγόνου στο μίγμα της αντίδρασης. Η πορεία των αντιδράσεων ελεγχόταν με αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (GC-MS). Οι καταλύτες, μετά το τέλος των φωτοχημικών αντιδράσεων, απομακρύνθηκαν από το μίγμα της αντίδρασης με απλή διήθηση. Τα προϊόντα των αντιδράσεων ταυτοποιήθηκαν με GC-MS και φασματοσκοπία 1H NMR έπειτα από αναγωγή των παραγόμενων υδροπεροξειδίων στις αντίστοιχες αλκοόλες με PPh_3 (τα παραγόμενα τριφαινυλο-φωσφινοξείδια απομακρύνονται μέσω καθίζησης).

1.2. Γενική μέθοδος ομογενών φωτοκαταλυτικών οξειδώσεων

Οι ομογενείς καταλυτικές φωτοοξειδώσεις πραγματοποιήθηκαν ακολουθώντας παρόμοια διαδικασία με αυτή που παρουσιάστηκε ακριβώς παραπάνω για τις αντίστοιχες ετερογενείς αντιδράσεις. Χρησιμοποιήθηκε 0.03 M συγκέντρωση υποστρώματος και καταλυτική ποσότητα του φωτοευαισθητοποιητή (RB, TPP ή C_{60}), σε 1 mL διαλύτη.

2. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Σύνθεση αλκενίων με την αντίδραση wittig

Σε αποξηραμένη δίλιμη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, προσθετική χοάνη και κάθετο ψυκτήρα, τοποθετούνται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, 10 mmol *n*-BuLi (διάλυμα 1.6 M εξάνιο), οπότε το διάλυμα παίρνει ένα κόκκινο χρώμα, ενδεικτικό του σχηματισμού του υλιδίου. Ύστερα από ανάδευση μιας ώρας σε θερμοκρασία δωματίου, προστίθενται στους 0 °C, 8-9 mmol αλδεύδης ή κετόνης διαλυμένα σε 5 mL ξηρού Et_2O ή THF. Κατά την προσθήκη της καρβονυλικής ένωσης το κόκκινο χρώμα του διαλύματος χάνεται σιγά σιγά μέχρι να εξαφανιστεί πλήρως. Στην περίπτωση που το διάλυμα δεν αποχρωματιστεί εντελώς

ακολουθεί βρασμός μέχρι τον πλήρη αποχρωματισμό του. Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC). Ακολουθεί απόσταξη της μεγαλύτερης ποσότητας των διαλυτών και στη συνέχεια προσθήκη στο υπόλειμμα 50 mL πεντανίου ή πετρελαϊκού αιθέρα για την καταβύθιση του τριφαινυλοφωσφινόξειδίου και των ανόργανων αλάτων. Η οργανική στοιβάδα απομονώνεται με διήθηση και τα στερεά εκπλένονται με πεντάνιο ή πετρελαϊκό αιθέρα. Όλες οι οργανικές φάσεις συλλέγονται και ο διαλύτης απομακρύνεται με απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση. Ο τελικός καθαρισμός της ολεφίνης πραγματοποιείται με χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης. Η απόδοση της αντίδρασης κυμαίνεται από 30%-70%. Εναλλακτικά, το στερεό υπόλειμμα μπορεί να φορτωθεί σε στερεά φάση (δηλ. προσροφημένο σε SiO₂) σε στήλης χρωματογραφίας και να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός του επιθυμητού αλκενίου (η απόδοση μετά το διαχωρισμό σ αυτή την περίπτωση είναι βελτιωμένη)

2.2 Παρασκευή οργανικών υποστρωμάτων

Τα υποστρώματα 1,1-Diphenylethylene^{70,71} (**6**), 9-Methylene-9H-fluorene (**7**) δόθηκαν από την δρ. Μαρία -Ιωάννα Αλμπέρτη. Τα φασματικά τους δεδομένα φαίνονται παρακάτω:

1,1-Diphenylethylene: MS m/z = 180.2 (100 m/z = 180.2).

9-Methylene-9H-fluorene (**7**): ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 7.76 (m, 4H), 7.40 (m, 4H), 6.12 (s, 2H) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 140.2, 138.1, 128.8, 127.1, 121.1, 120.0, 107.8 ppm; MS m/z = 178.1 (100, m/z = 178.1).

Παρακάτω αναγράφονται τα φασματικά δεδομένα των υποστρωμάτων **2-11** και των προϊόντων οξειδωσης τους **12-21**.

Τετραϋδροθειοφαίνιο 9 : MS m/z =88.1(100, m/z =60). **Τετραμεθυλένιο σουλφοξείδιο 19** : MS m/z =104.1(100, m/z =55.1). **Διμέθυλοσουλφοξείδιο 18** : MS m/z =78,19 (100, m/z =62,9. **Τριφαινυλοφωσφίνη 10** : MS m/z =262(100 m/z =40). **Οξείδιο τριφαινυλοφωσφίνης**: MS m/z = 277.1 (100 m/z = 277.1). **α -τερπινένιο**: MS m/z =136.2 (100 m/z =121.2). **Ασκαρδιόλη**: ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz: δ 1.00 (d, J= 7.1 Hz, 6 H,), 1.38 (s,3 H), 1.50-1.56 (m, 2 H), 1.93 (sep, J = 6.8 Hz), 2.00-2.10 (m, 2 H), 6.41 (d, J = 8.6 Hz, 1 H), 6.50(d, J= 8.6 Hz, 1 H). MS m/z =168

(100 m/z=69,2. **9-μεθυλο-9H-φλουορεν-9-όλη:** ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7.60 (d, 2H, $J = 7.0$ Hz), 7.51 (d, 2H, $J = 7.0$ Hz), 7.32 (m, 4H), 2.18 (s, 1H, OH), 1.69 (s, 3H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 150.0, 138.9, 129.0, 128.1, 123.4, 120.1, 79.6, 26.2 ppm. MS m/z =180.2 (100 m/z = 180.2). **1,1-διφαινυλαιθυλένιο** ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7,3(d, $J=7$ Hz, 9H), 5,4 (s, 1H) ppm; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 150.0, 141.5, 128.3, 128.2, 127.7, 114.3, 77.4, 77.1, 76.9, 17.18 ppm. MS m/z =180.2 (100 m/z = 180.2). **Βενζοφαινόνη:** MS m/z=182,1(100 m/z=105,0). **trans-1,4-διφαινυλο-1,3-βουταδιενίου:** MS m/z=206,2 (100 m/z=91,1) **3,6-διφαινυλο-3,6-διυδρο-1,2-διοξίνη:** ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 7.54 (d, 4H, $J = 5$ Hz), 7.46 (m, 6H), 6.38 (s, 2H), 5.73 (s, 2H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 137.7, 128.7, 128.6, 128.5, 127.4, 80.2 ppm. **1-ναφθόλης:** MS m/z=144 (100 m/z=144,). **1,4-ναφθακινόνη:** MS m/z=158 (100 m/z=158). **Διαιθυλοσουλφοξείδιο:** MS m/z=78,13(100 m/z=62,9)

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. (a) Wasserman, H. H.; Murray, R. W. E. (Eds.), *Singlet Oxygen*, Academic Press: New York, **1979**. (b) Frimer, A. A., Ed. *Singlet O₂, Reaction Modes and Products*, CRC Press: Boca Raton, Fl, **1985**, Vol. II.
2. Bortner, M. H.; Bauer, T. *Environ. Sci. Technol.* **1969**, *3*, 248.
3. Ranby, B.; Rabek, J. F. *Photodegradation, Photooxidation and photostabilization of polymers*, Wiley: London, **1975**
4. (a) Hoffmann, N. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052. (b) Montagnon, T., Tofi, M., and Vassilikogiannakis, G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1001. (c) Vassilikogiannakis, G.; Stratakis, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5465. (d) Vassilikogiannakis, G.; Margaros, I.; Montagnon, T.; Stratakis, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5899.
5. Ogilby, P. R. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3181.
6. DeRosa, M. C.; Crutchley, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*, 351
7. Spikes, J. D.; Livingston, D. J. R. *Adv. Radiat. Biol.* **1969**, *3*, 29.
8. Jarvi, M. T.; Niedre, M. J.; Patterson, M. S.; Wilson, B. C. *Photochem. Photobiol.* **2006**, *82*, 1198.
9. Lewis, G. N. *Chem. Rev.* **1924**, *1*, 231.
10. (a) Mulliken, R. S. *Nature.* **1928**, *122*, 505. (b) Mulliken, R. S. *Rev. Mod. Phys.* **1932**, *4*, 54.
11. Childe, W. H. J.; Mecke, R. Z. *Physik.* **1931**, *68*, 344.
12. Herzberg, G. *Nature.* **1934**, *133*, 759.
13. (a) Foote, C. S.; Wexler, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3879. (b) Corey, E. J.; Taylor, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3881.
14. Howard, J. A.; Ingold, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1056.
15. Spikes, J. D.; Macknight, M. L. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1970**, *171*, 149.
16. Tokuyama, H.; Nakamura, E. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1135
17. Orfanopoulos, M.; Kambourakis, S. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1945.
18. Orfanopoulos, M.; Kambourakis, S. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *36*, 435.
19. (a) Gollnick, K. *Adv. Photochem.* **1968**, *6*, 1. (b) Schenck G. O. *Z. Electrochem.* **1960**, *64*, 997.
20. Schenk, G. O. *Naturwissenschaften.* **1948**, *35*, 28.

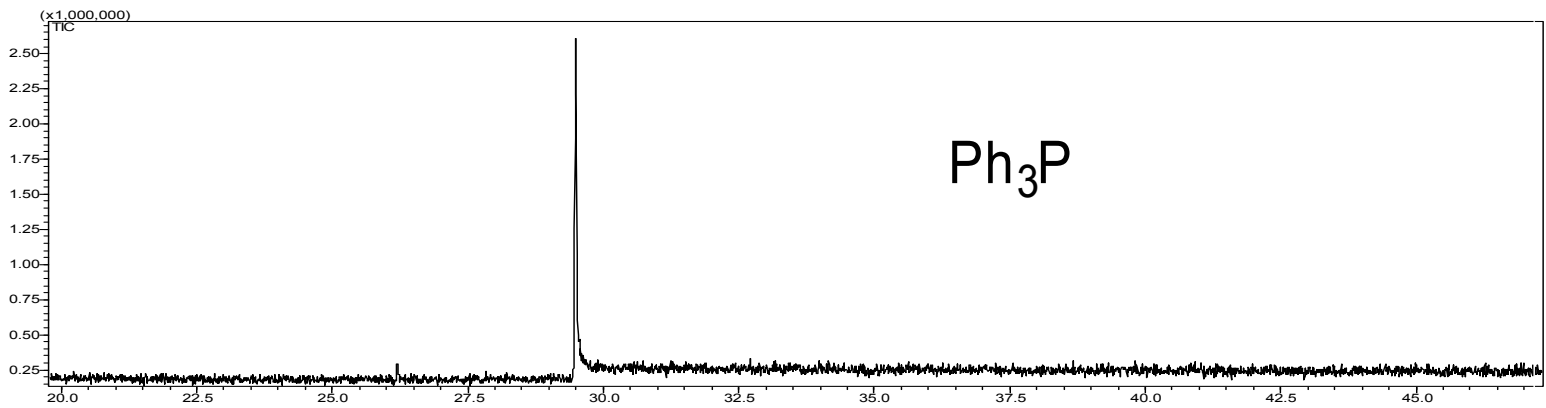
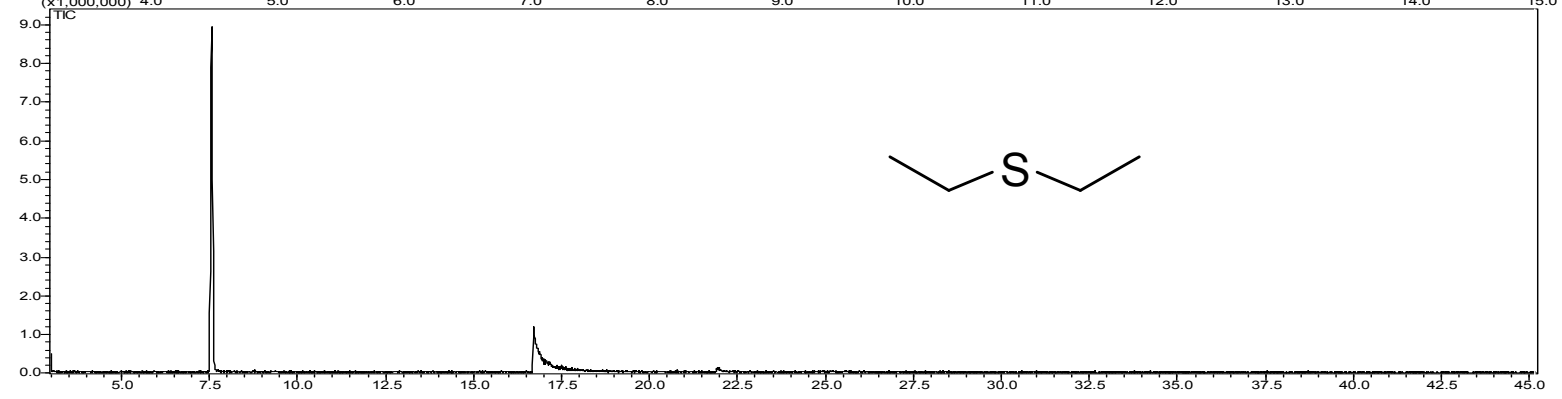
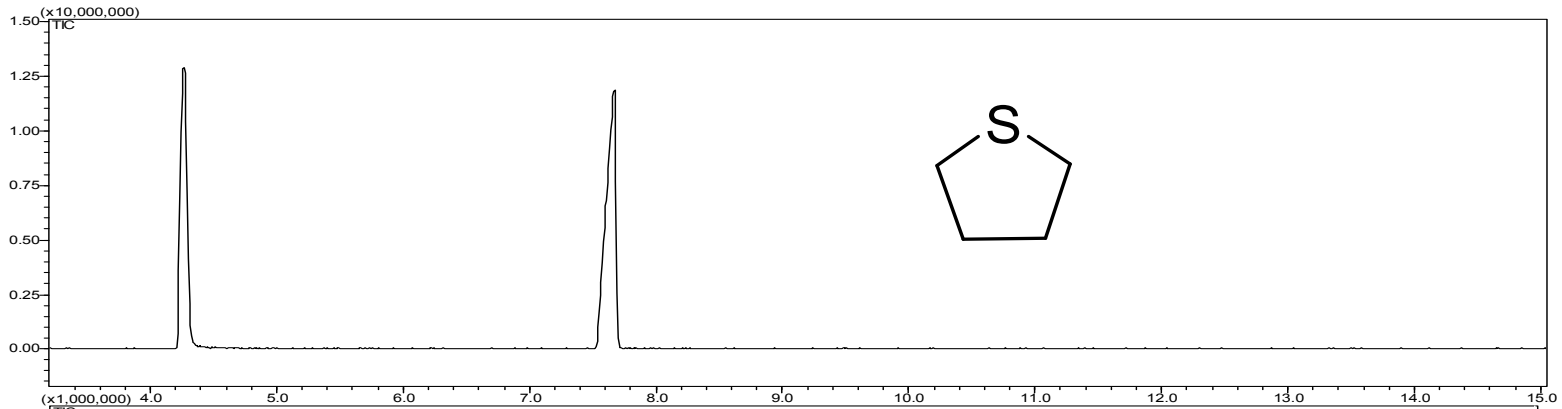
21. (a) Stratakis, M.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1595. (b) Clennan, E. L. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9151. (c) Alberti, N, M.; Orfanopoulos, M. *SYNLETT*. **2010**, *7*, 999.
22. Wieringa, J.H.; Strating, J.; Wynberg, H.; Adam, W. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 169.
23. Clennan, E. L.; Pace, A. *Tetrahedron*. **2005**, *61*, 6665.
24. Clennan, E. L.; Foote, C. S. Endoperoxides. In *Organic Peroxides*. Ando, W., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: New York, **1992**, pp 255.
25. Ando, W. In *singlet oxygen*, CRC Press: Boca Raton, FL, **1984**, Vol 3.
26. (a) Holmes, R. R. *Pentacoordinated Phosphorus*, Vol. I-II, ACS Monograph, Washington D. C. **1980**, *175*, 176.
27. Foote, C. S. In *Free radical in Biology* (W. A. Pryor Eds), Academic Press: **1976**, Vol 2, p. 85.
28. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F., Smalley, R. E. *Nature*, **1985**, *318*, 162
29. Arbogast, J.; Darmanyan, A.; Foote, C. S.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M.; Anz, S.; Whetten, R. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 11.
30. Arbogast, J. W.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8886.
31. Hung, R. R.; Grubowski, J. J. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6073.
32. Terazima, M.; Hirota, N.; Shinohara, H.; Saito, Y. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9080.
33. Dimitrijevic, N. M.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11145.
34. Fraelich, M. R.; Weisman, R. B. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1145.
35. Wasielewski, M. R.; O'Neill, M. P.; Lykke, K. R.; Pellin, M. J.; Gruen, D. M. *J*
36. Bensasson, R. V.; Bienvenue, 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.
37. Arbogast, J. W.; Foote, C. S.; Kao, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2277.
38. Armaroli, N.; Accorsi, G.; Felder, D.; Nierengarten, J.-F. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2314
39. Mattay, J.; Ulmer, L.; Sotzmann, A. "Photophysics and Photochemistry of fullerenes and Fullerene Derivatives" in *Molecular and Supramolecular Photochemistry. Vol. 8*, **2001**.
40. Orfanopoulos, M.; Grdina, M. B.; Stephenson, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 275.

41. Hirschon, A. S.; Wu, H. J.; Wilson, R. B.; Malhotra, R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17483.
42. Yusuke, T.; Hisayoshi, A.; Yoshihiko, T.; Tadahiro, I.; Kazuo, T. *Fullerene Sci. Tech.* **1997**, *5*, 1531.
43. Fukuoka, A.; Fujishima, K.; Chiba, M.; Yamagishi, A.; Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Ichikawa, M. *Catal. Lett* **2000**, *68*, 241.
44. Tagmatarchis, N.; Shinohara, H. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3551.
45. Tagmatarchis, N.; Shinohara, H. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8026.
46. Chronakis, N.; Vougioukalakis, G. C.; Orfanopoulos, M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 945.
47. Jensen, A. W.; Daniels, C. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 207.
48. Latassa, D. Enger, O.; Thilgen, C.; Habicher, T.; Offermanns, H.; Diederich, F. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1993.
49. Vakros, J.; Panagiotou, G.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A.; Vougioukalakis, G. C.; Angelis, Y.; Orfanopoulos, M. *Catal. Lett.* **2003**, *89*, 269.
50. Vougioukalakis, G. C.; Angelis, Y.; Vakros, J.; Panagiotou, G.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A.; Orfanopoulos, M. *Synlett.* **2004**, *6*, 971.
51. Tzirakis, M. D.; Vakros, J.; Loukatzikou, L.; Amargianitakis, V.; Orfanopoulos, M.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. *J. Mol. Catal. A* **2010**, *316*, 65.
52. Panagiotou, G. D.; Tzirakis, M. D.; Vakros, J.; Loukatzikou, L.; Orfanopoulos, M.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. *Appl. Catal. A* **2010**, *372*, 16.
53. Bonchio, M.; Carraro, M.; Scorrano, G.; Bagnò, A. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 648.
54. Hino, T.; Anzai, T.; Kuramoto, N. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1429.
55. Krishna, V.; Yanes, D.; Imaram, W.; Angerhofer, A.; Koopman, B.; Moudgil, B. *Appl. Catal. B.* **2008**, *79*, 376.
56. McCluskey, D. M.; Smith, T. N.; Madasu, P. K.; Coumbe, C. E.; Mackey, M. A.; Fulmer, P. A.; Wynne, J. H.; Stevenson, S.; Phillips, J. P. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.* **2009**, (doi: 10.1021/am900008v).
57. Niu, F.; Wu, J.; Zhang, L.; Li, P.; Zhu, P.; Wu, Z.; Wang, C.; Song, W. *ACS. Catal.* **2011**, *1*, 1158.
58. 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.
59. Goldshleger, N. F. *Fullerene Science and Technology.* **2001**, *9(3)*, 255.

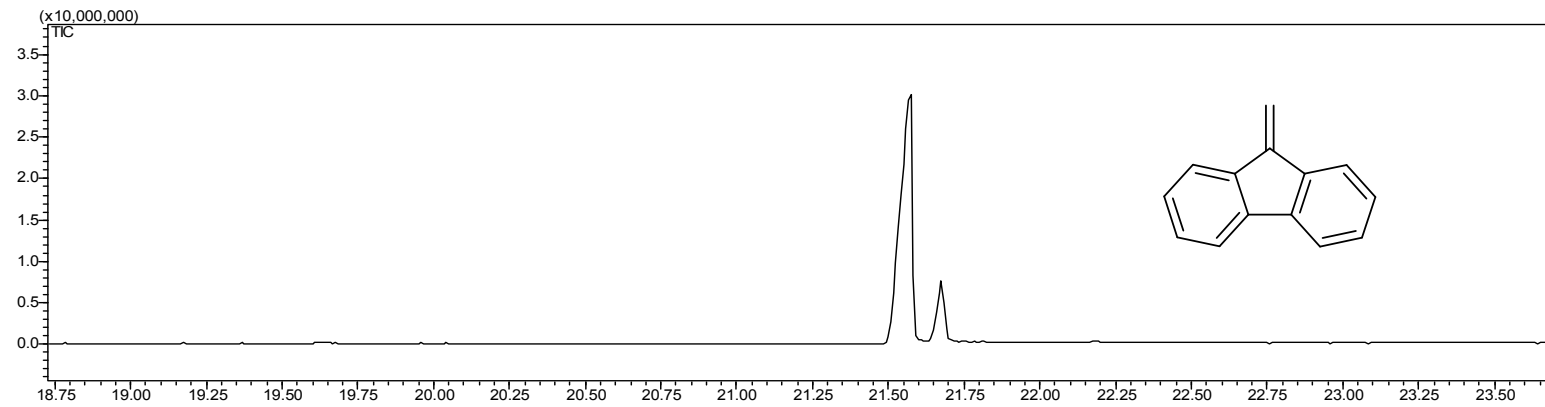
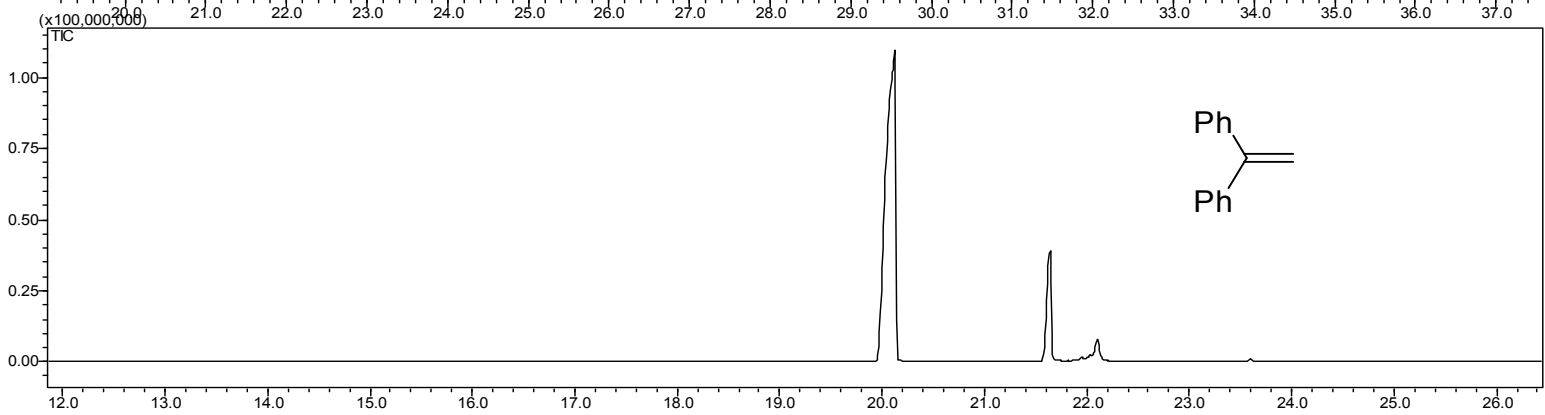
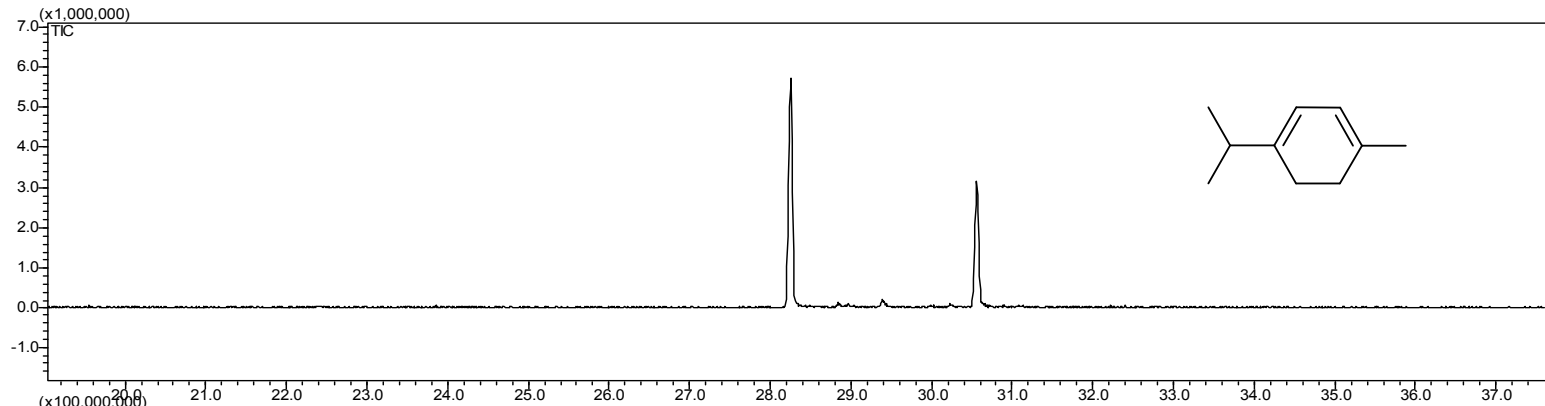
60. Braun, T.; Wohlers, M.; Belz, T.; Schlögl, R. *Catal. Lett.* **1997**, *43*, 180.
61. Coq, B.; Brotons, V.; Planeix, J. M.; de Ménorval, L. C.; Dutartre, R. *J. Catal.* **1998**, *176*, 358
62. Toganoh, M.; Matsuo, Y.; Nakamura, E. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 295.
63. Korobov, M.V.; Smith, 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
64. 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.
65. Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 680.
66. Kyriakopoulos, J.; Tzirakis M. D.; Panagiotou, G. D.; Alberti, M. N.; Triantafyllidis, K. S.; Giannakaki, S.; Bourikas, K.; Kordulis, C.; Orfanopoulos, M.; Lycourghiotis, A. *Appl. Catal. B.* **2012**, *117*, 36.
67. Blossey, E. C.; Neckers, D. C.; Thayer, A. L.; Schaap, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5820.
68. Chawla, H. M.; Kaul, K.; Kaul, M. *Indian J. Chem. Sect. B.* **1993**, *32*, 733.
69. Still, W. C.; Khan, M.; Mita, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
70. Alberti, M. N.; Orfanopoulos, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2465.
71. Smith, A. B.; Tokuyama, H.; Strongin, R. M.; Furst, G. T.; Romanow, W. J.; Chait, B. T.; Mirza, U. A.; Haller, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9359.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

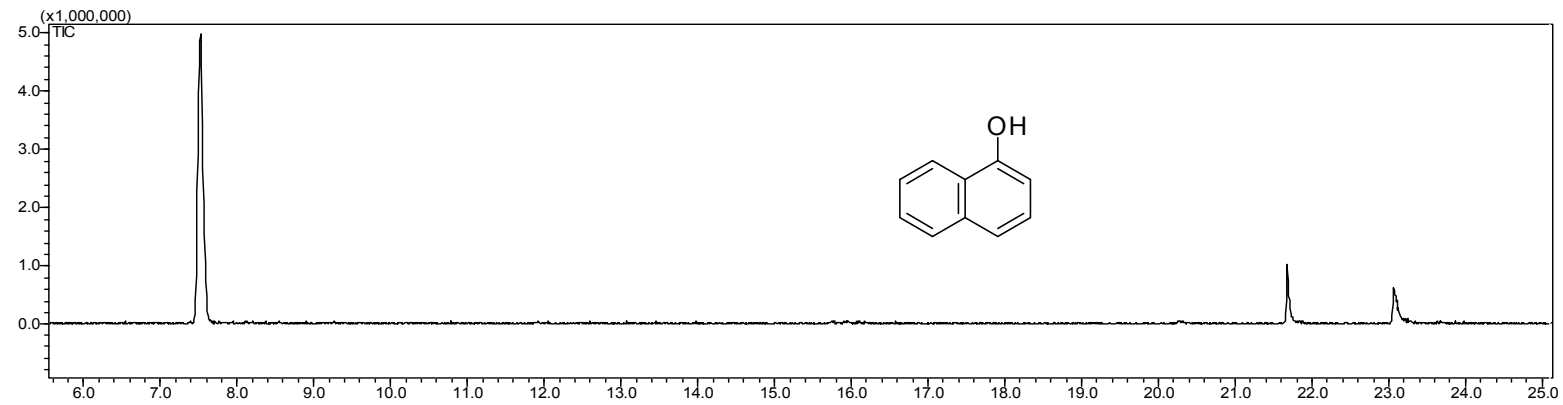
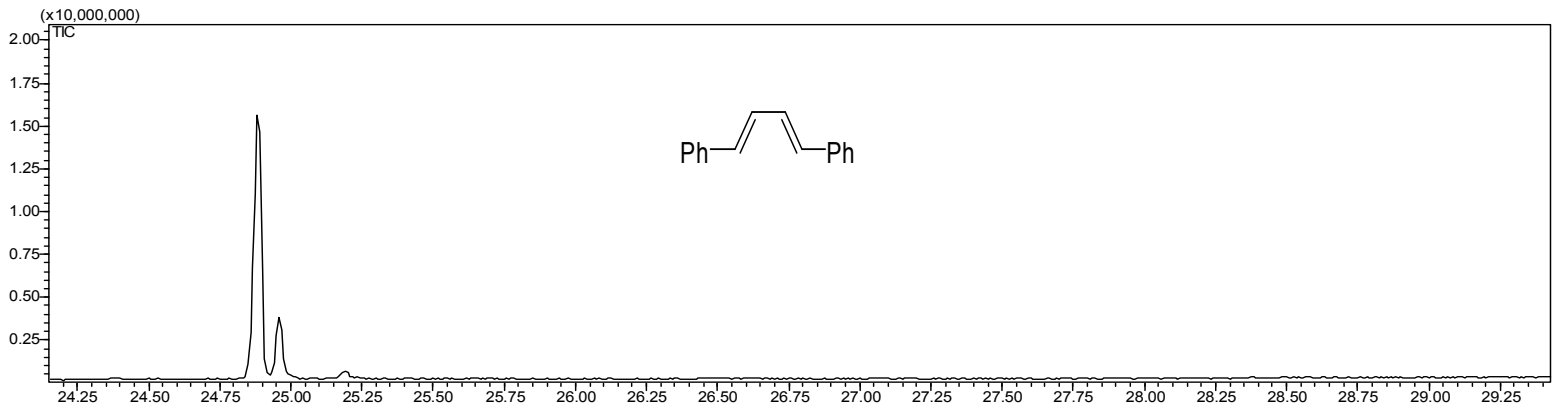
- GC ΤΩΝ 18, 19, 20



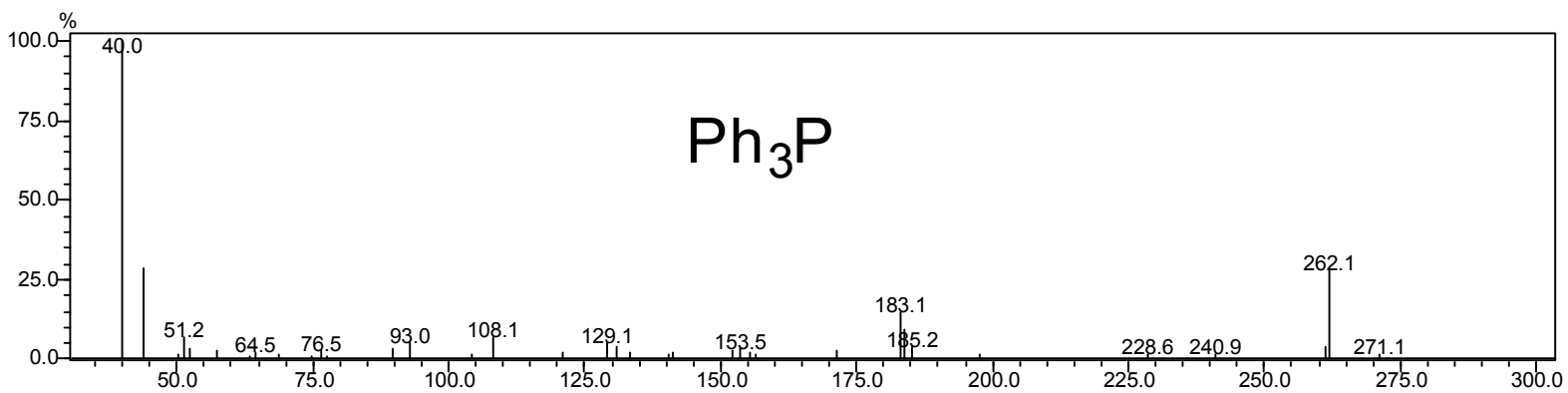
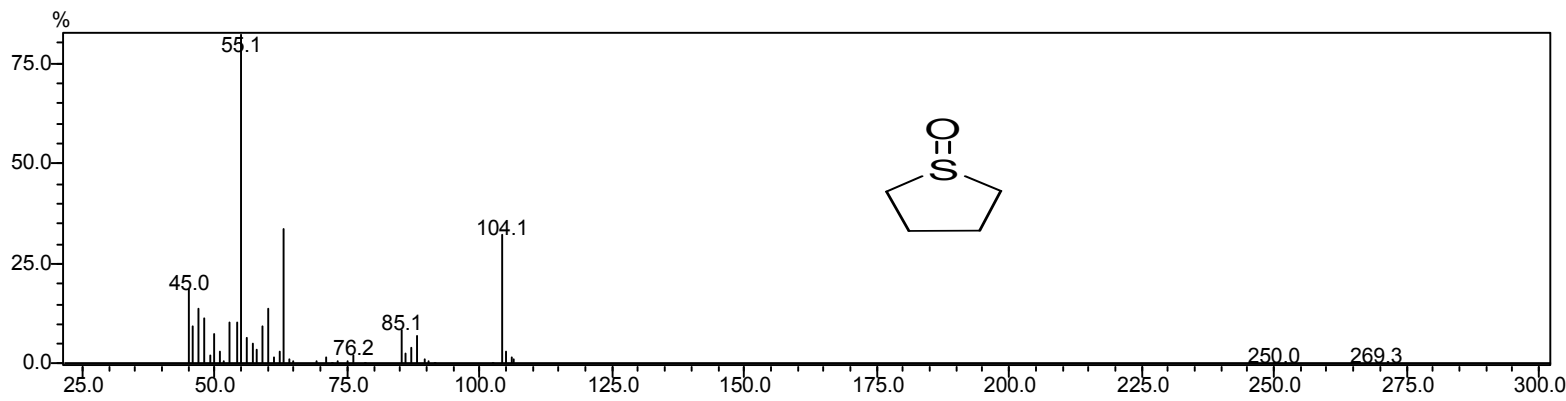
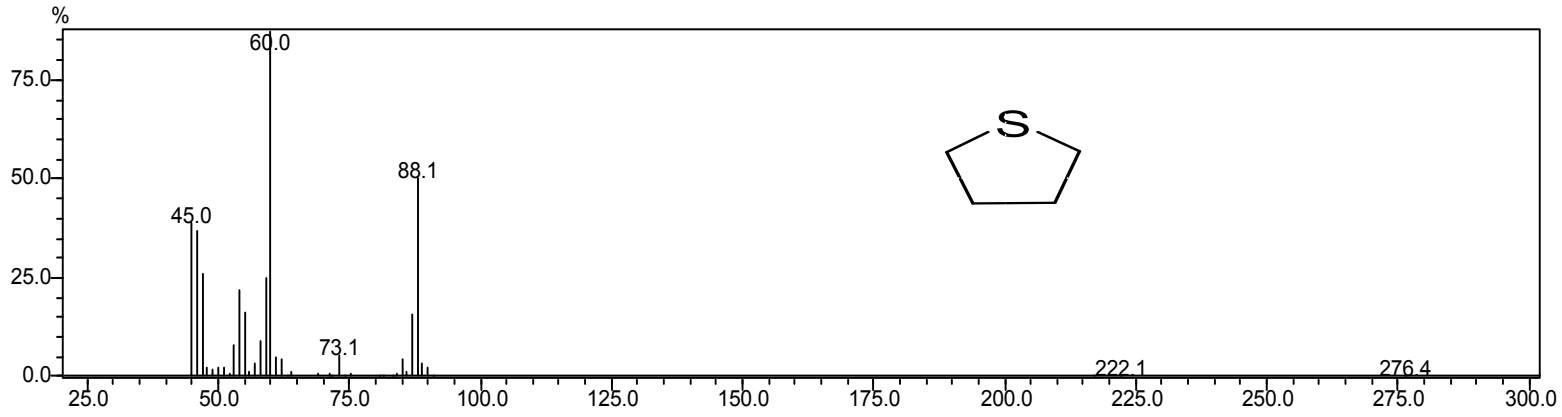
• GC ΤΩΝ 4, 6, 7



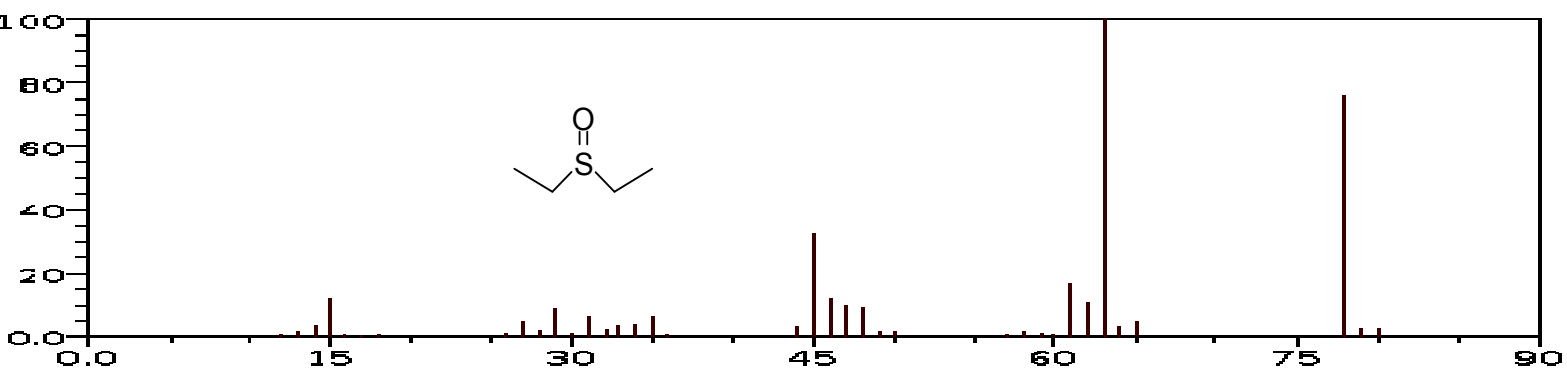
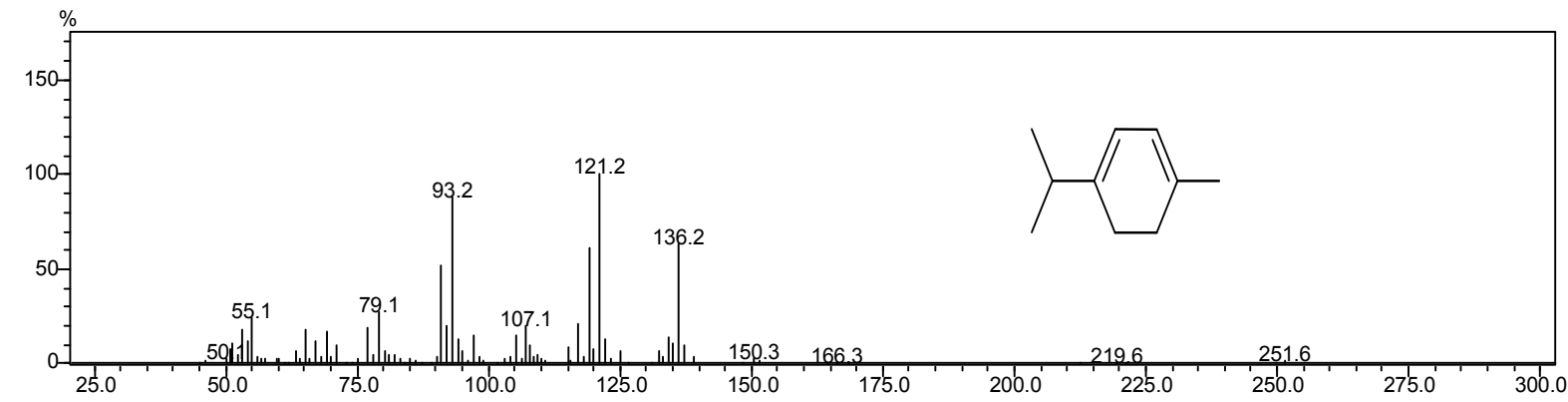
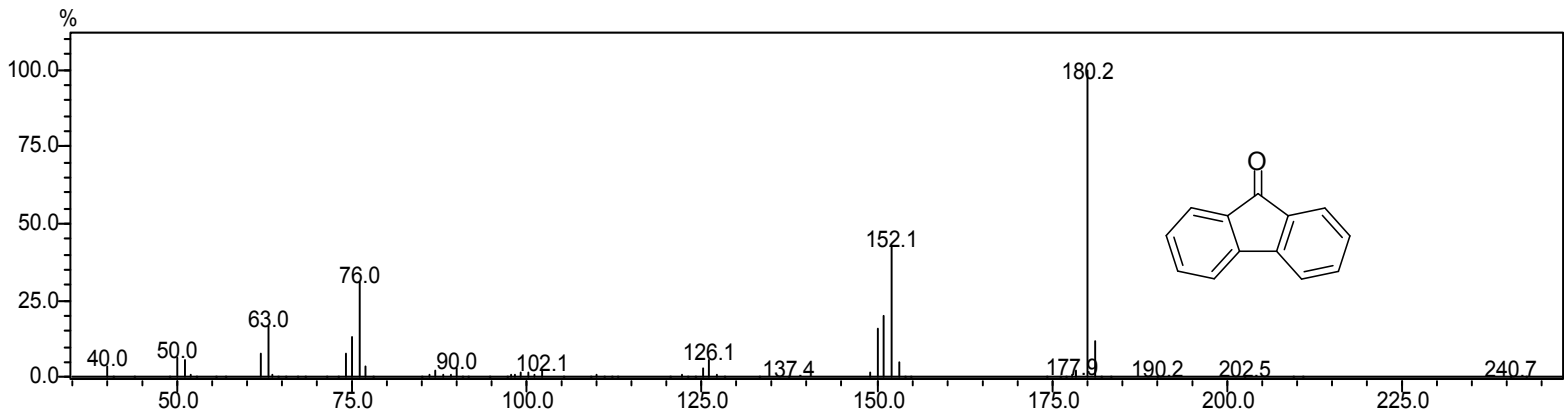
• GC ΤΩΝ 5, 11



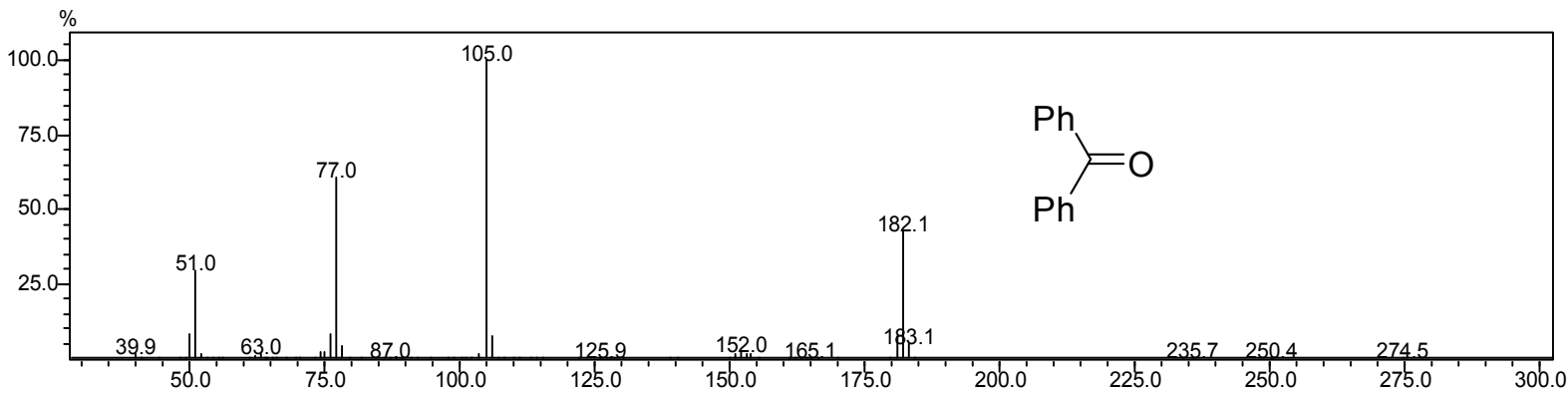
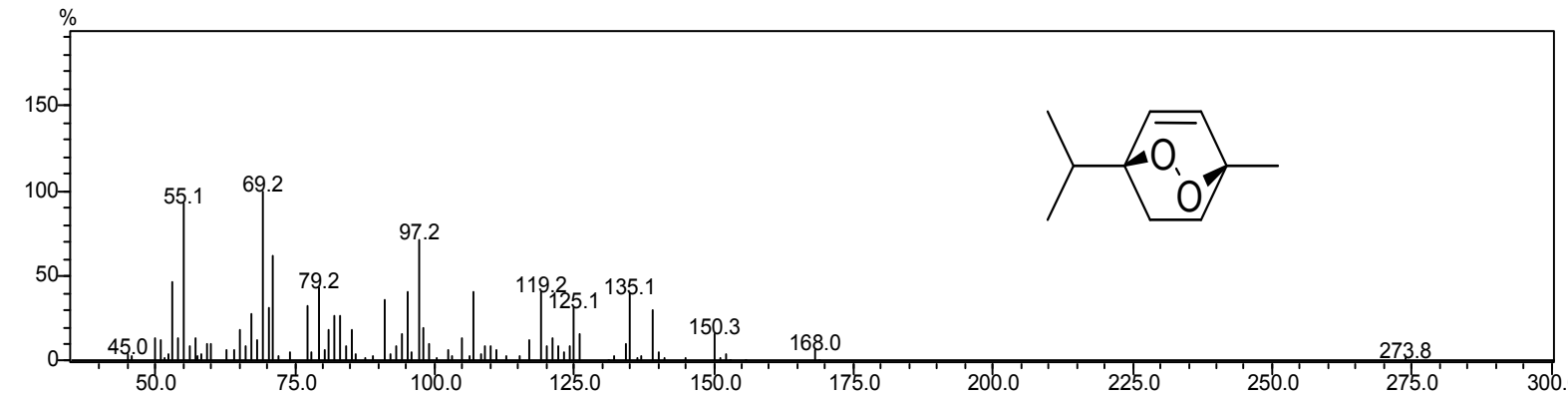
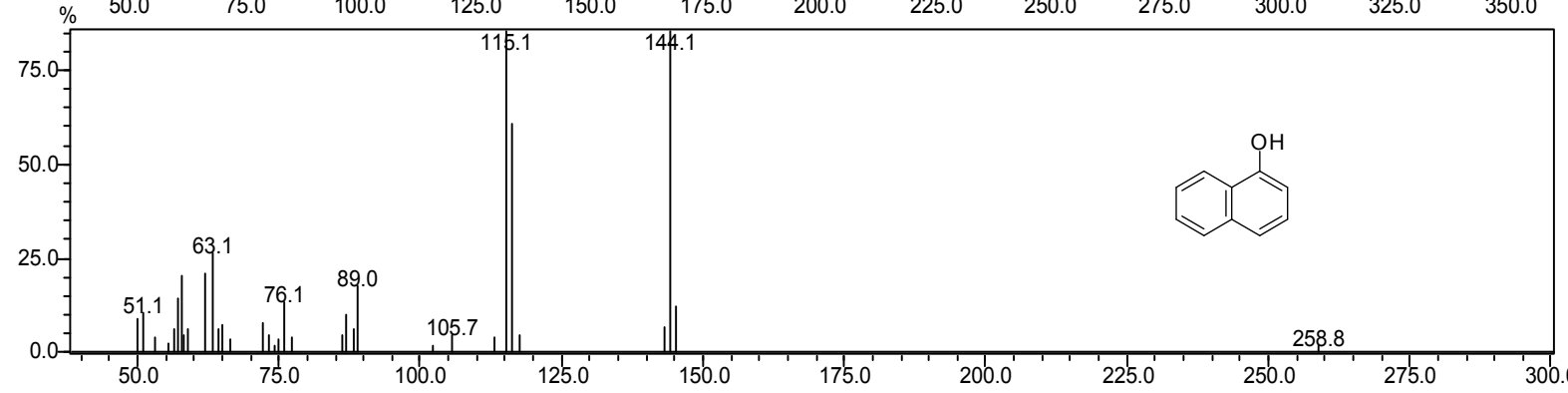
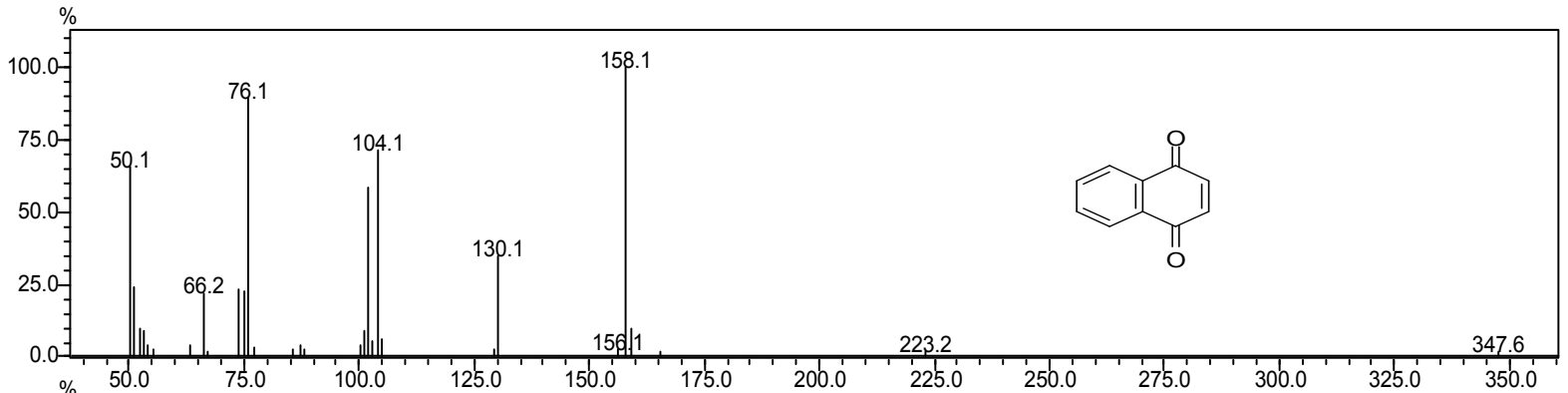
• GC-MS ΤΩΝ 9,10,19

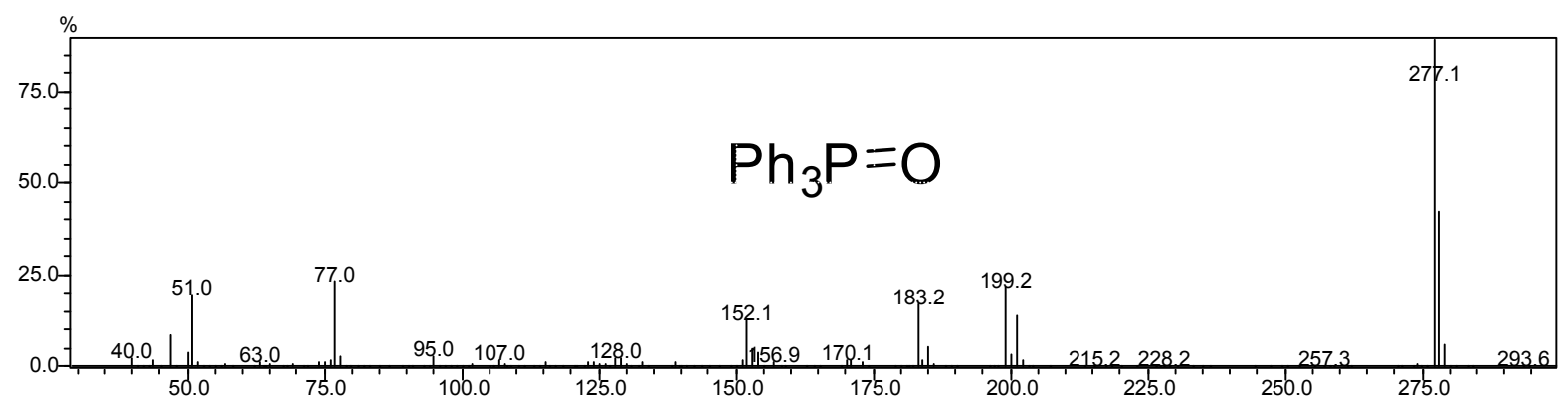
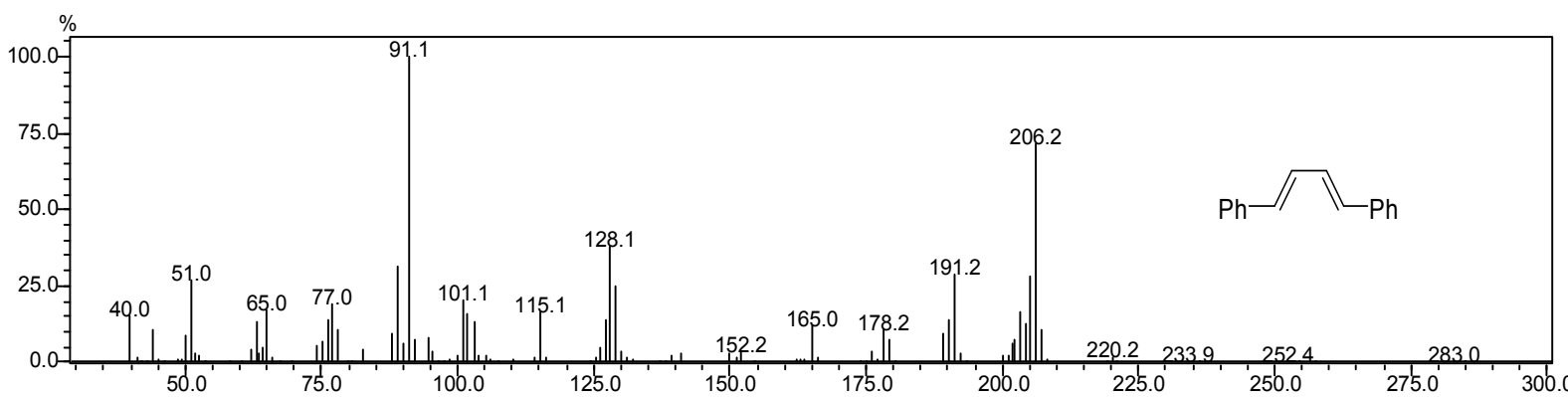
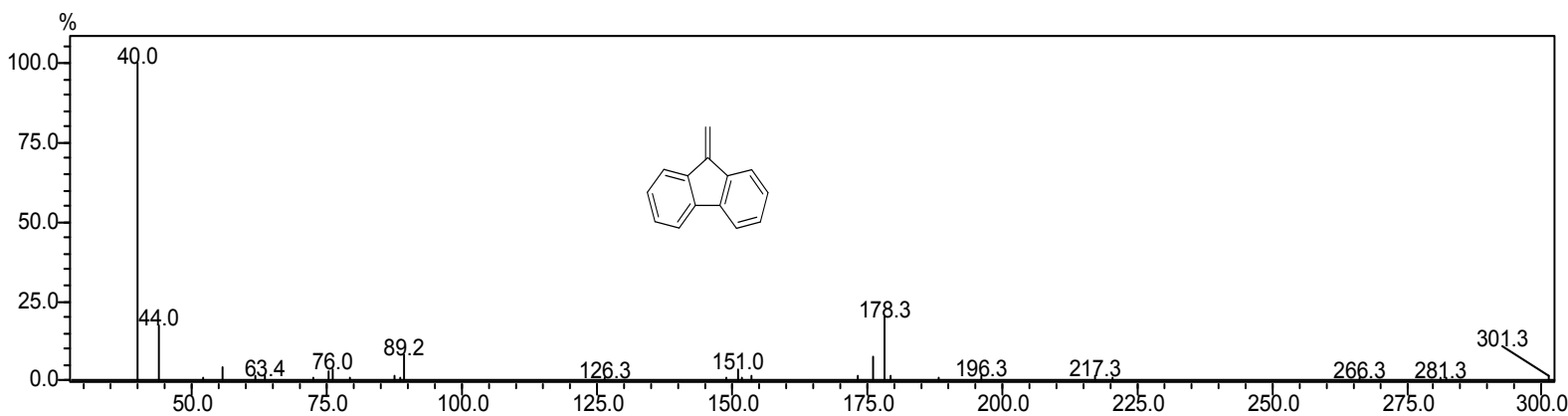


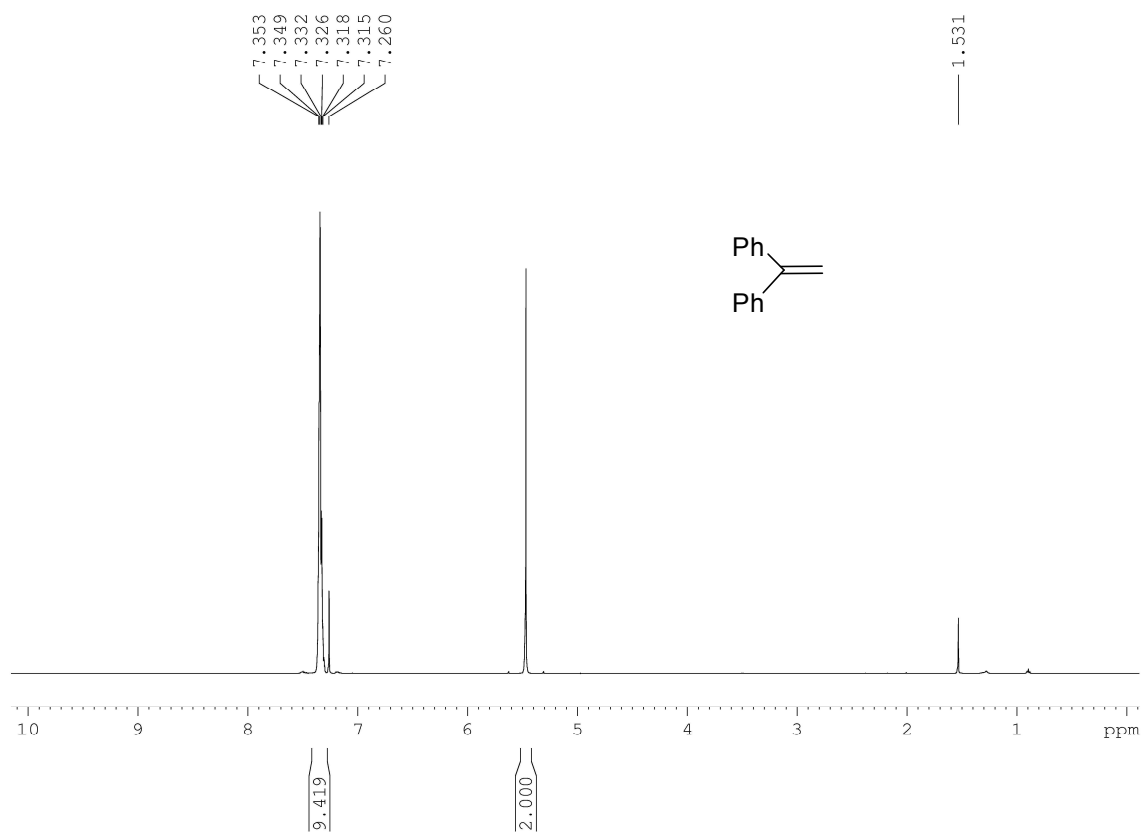
• GC-MS ΤΩΝ 4, 17, 18



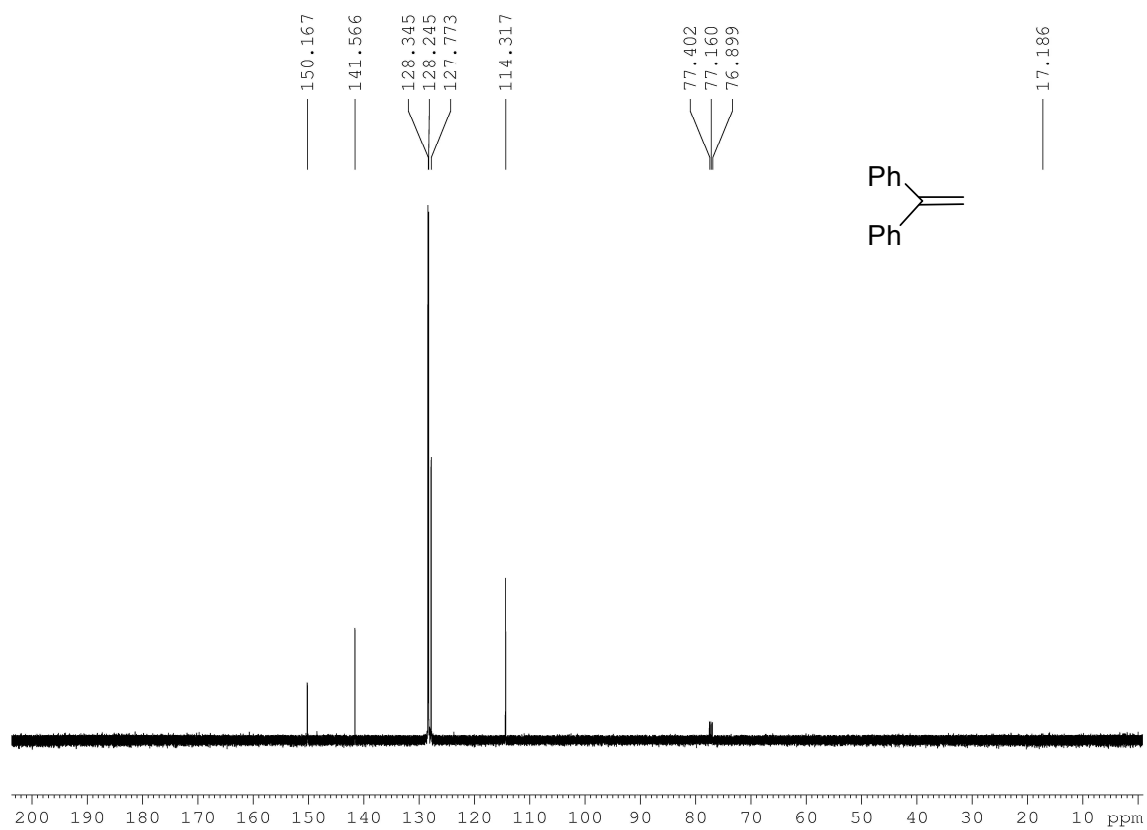
• GC-MS ΤΩΝ 5, 7, 11, 14, 16, 20



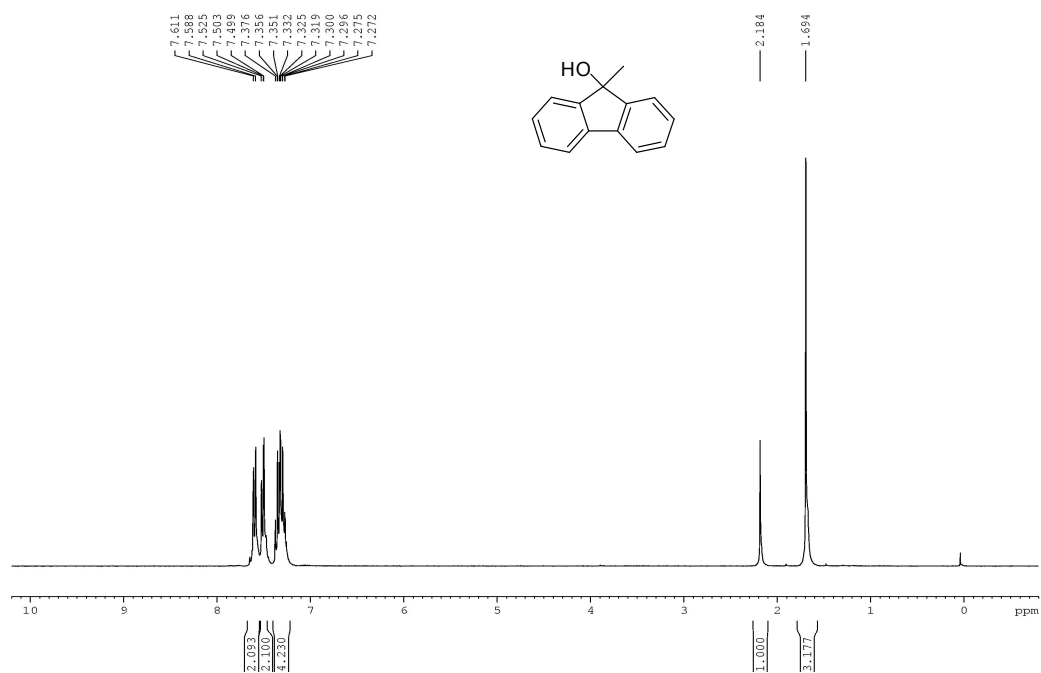


NMR Spectra Section¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) of 1,1-diphenylethylene

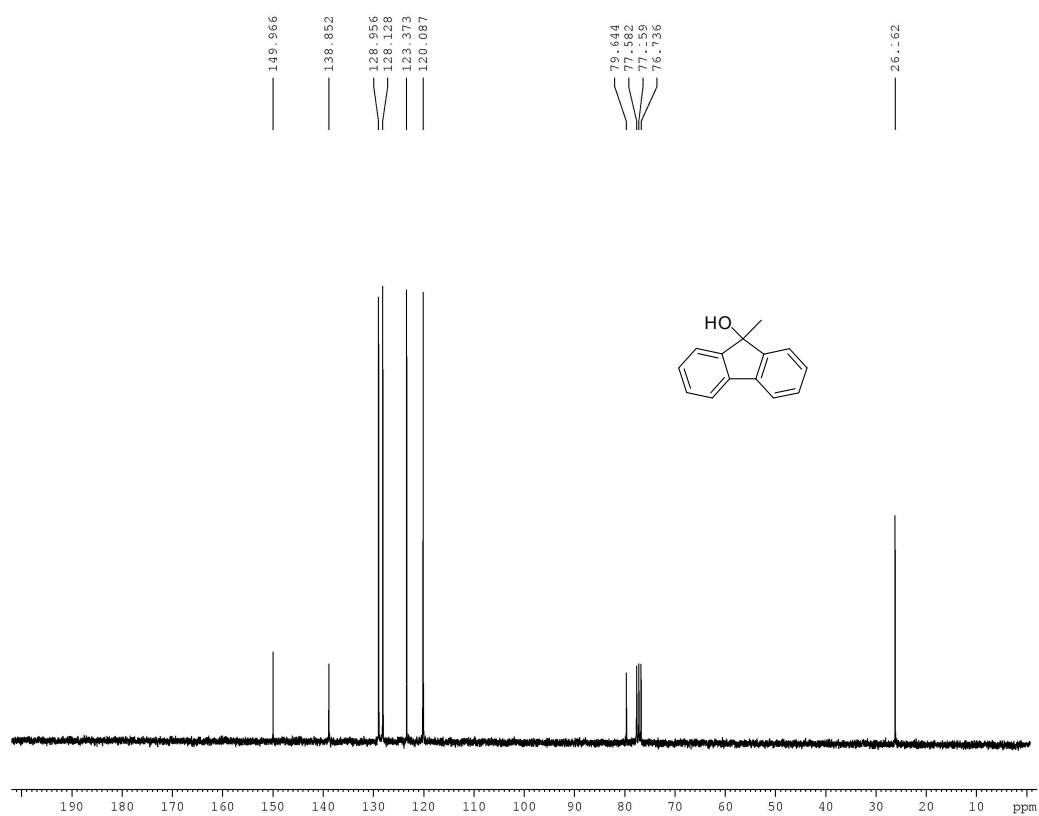
^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) of 1,1-diphenylethylene



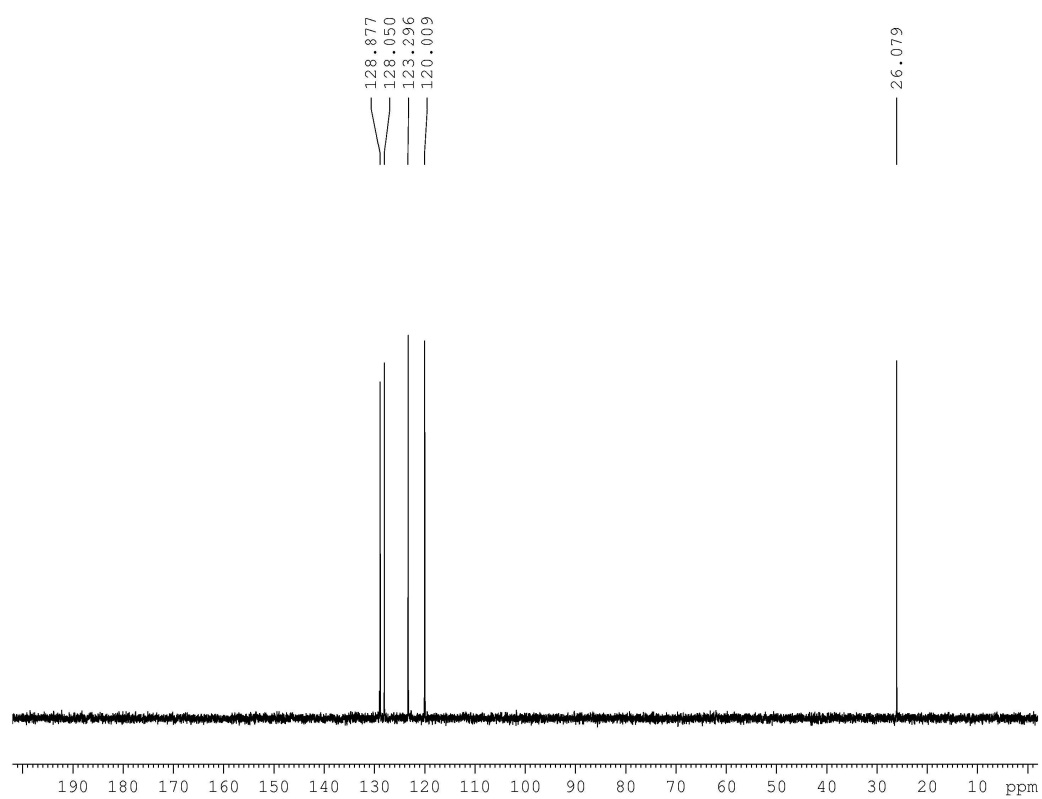
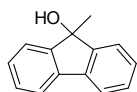
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) of 9-methyl-9H-fluoren-9-ol



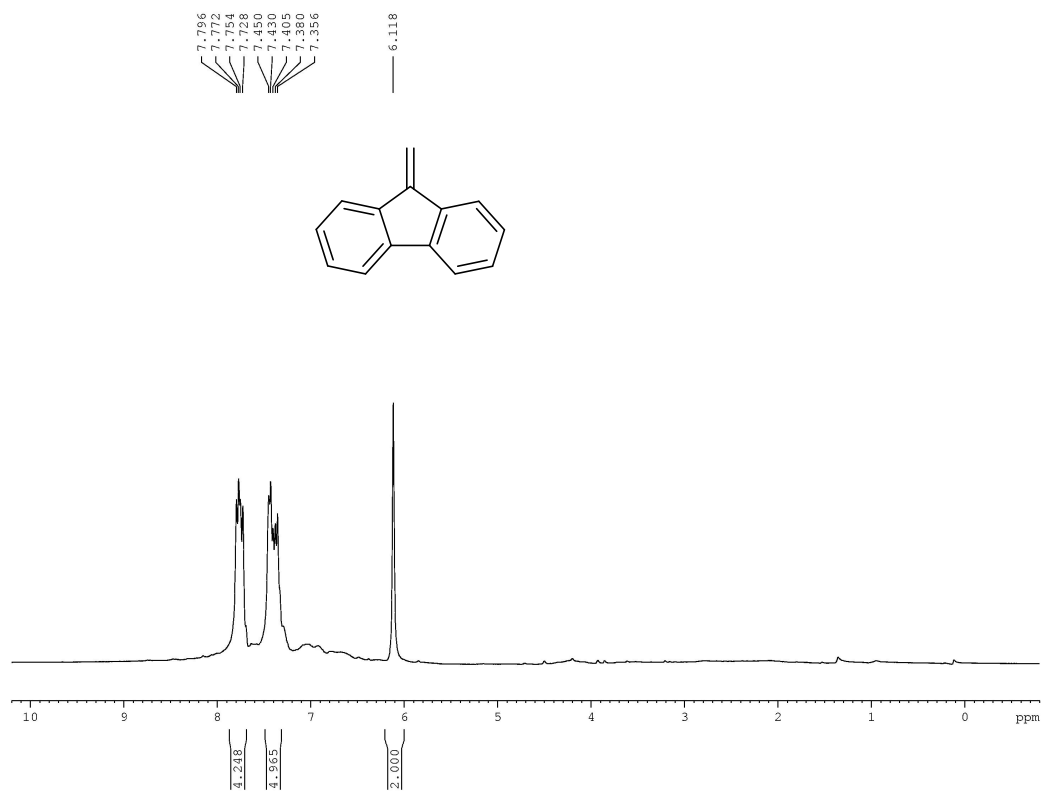
^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) of 9-methyl-9H-fluoren-9-ol



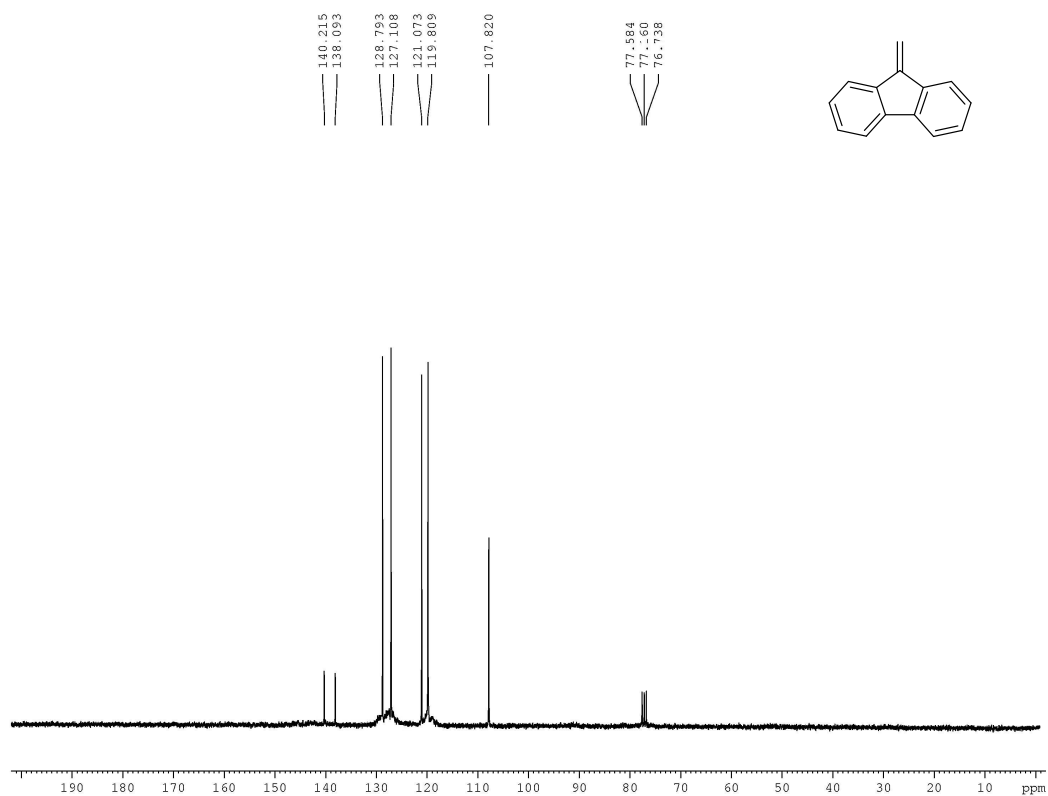
DEPT 45 (CDCl₃, 125 MHz) of 9-methyl-9H-fluoren-9-ol



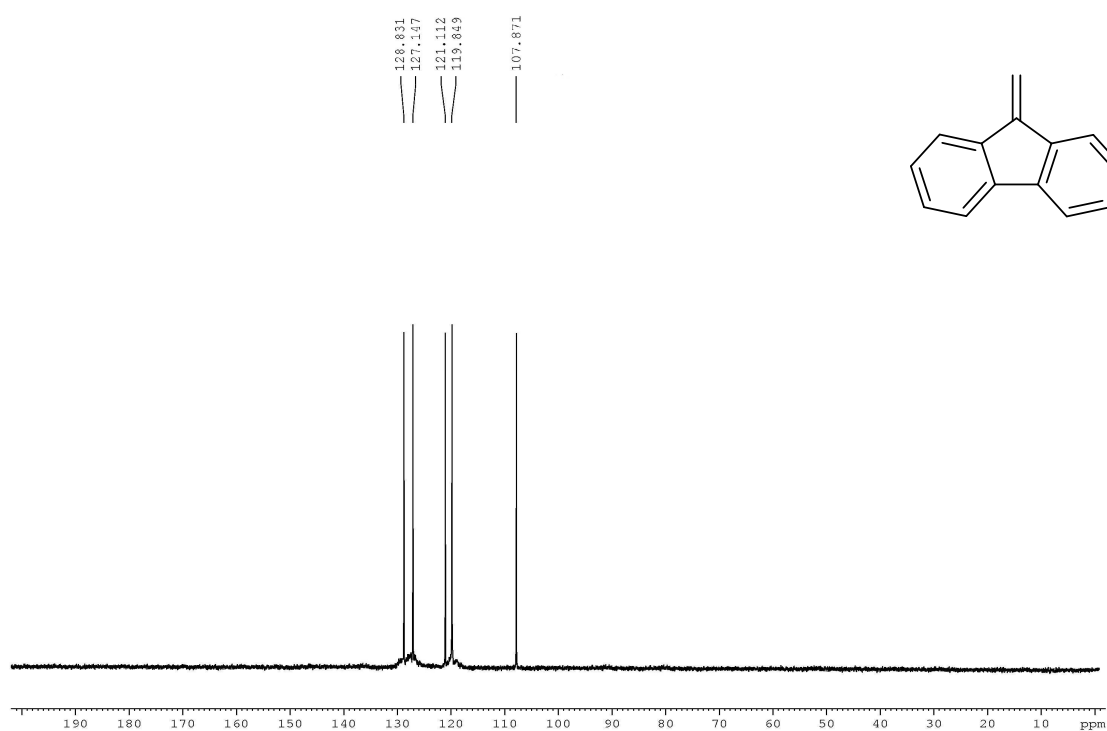
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) of 9-methylene-9H-fluorene



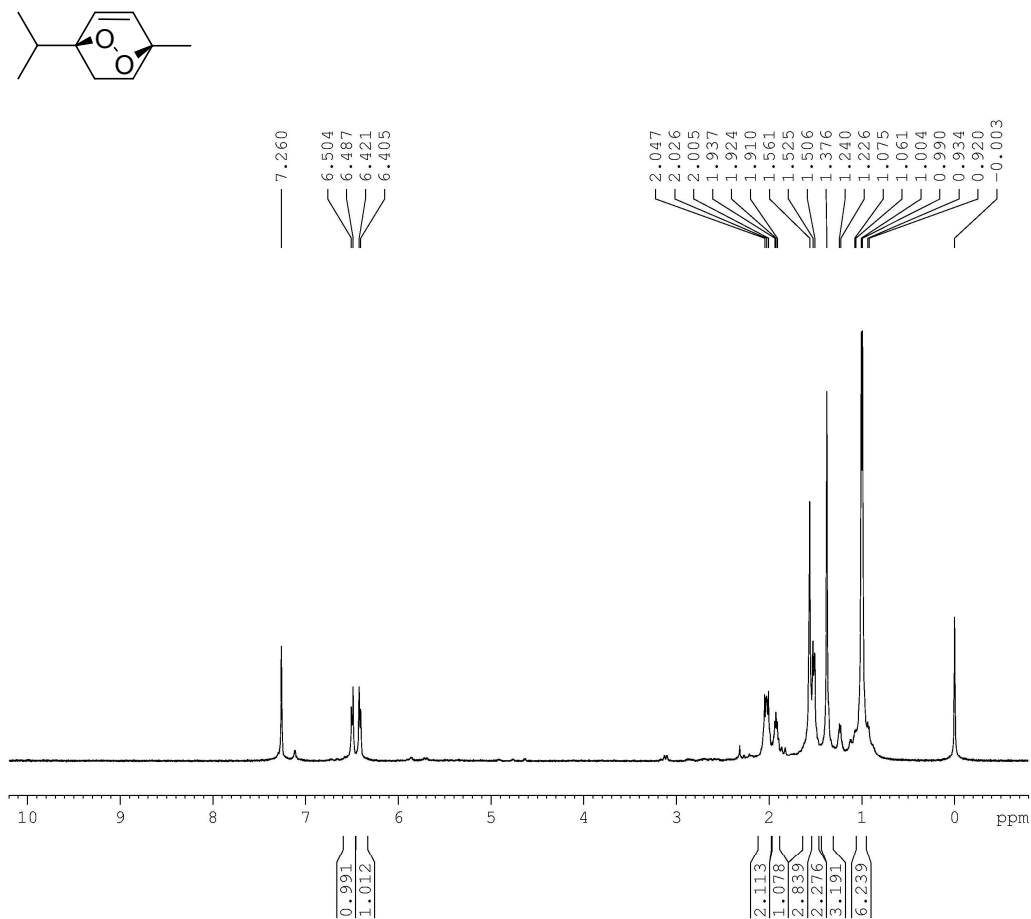
^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) of 9-methylene-9H-fluorene



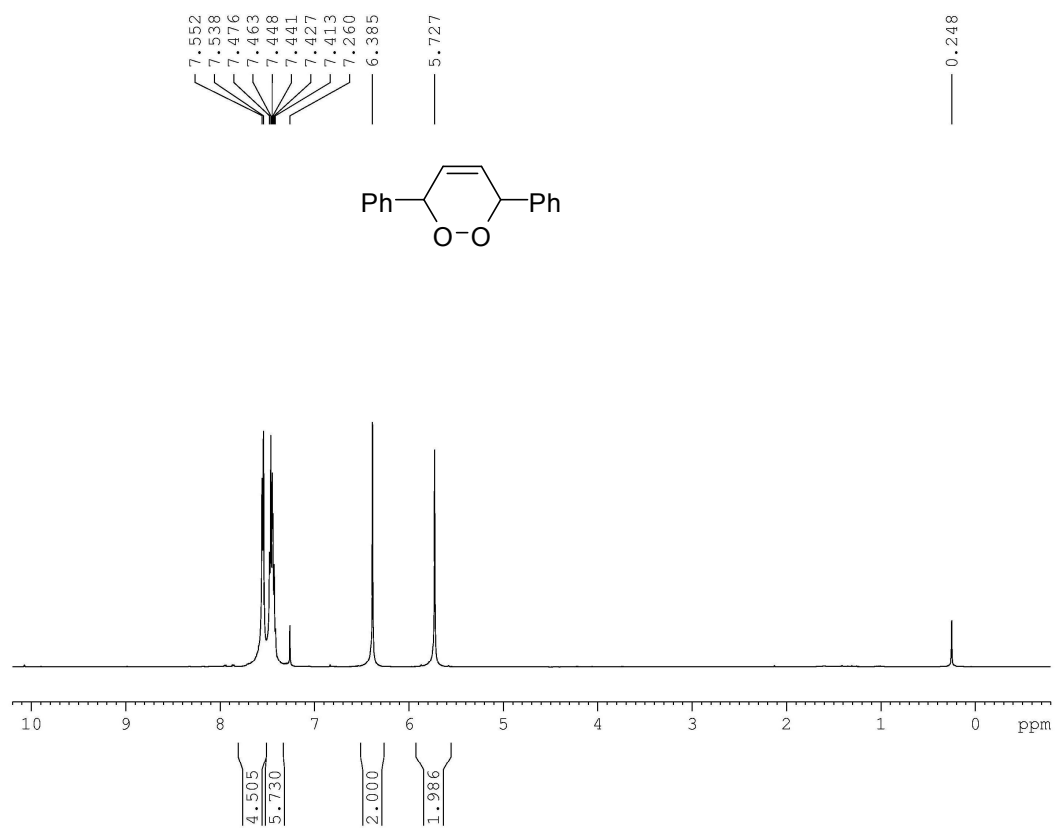
DEPT 45 (CDCl_3 , 125 MHz) of 9-methylene-9H-fluorene



^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) of ascaridole



^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) of 3,6-diphenyl-3,6-dihydro-1,2-dioxine



^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) of 3,6-diphenyl-3,6-dihydro-1,2-dioxine

