

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Mihajlo N. Gigov

**UTICAJ TERMIČKOG, ULTRAZVUČNOG
I MIKROTALASNOG POLJA NA
IZOTERMNU KINETIKU FORMIRANJA
FULEROLA**

doktorska disertacija

Beograd, 2018.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Mihajlo N. Gigov

**EFFECT OF THERMAL, ULTRASOUND
AND MICROWAVE FIELD ON
ISOTHERMAL FULLEROL FORMATION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018.

Mentor:

Dr Borivoj Adnađević, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Članovi Komisije:

Dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Dr Aleksandar Popović, redovni profesor
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Jelena Jovanović, naučni savetnik,
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

*Ova doktorska disertacija je urađena na
Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu.*

*Želim da izrazim veliku zahvalnost
mom mentoru prof. dr Borivoju Adnađeviću
na predloženoj temi, ukazanom poverenju,
iskrenoj pomoći i ogromnom strpljenju
i vremenu posvećenom izradi moje disertacije.*

*Najsrdačnije se zahvaljujem dr Jeleni Jovanović
na korisnim i konstruktivnim savetima,
velikom ohrabrenju i podršci,
kao i pomoći u izradi radova i moje disertacije.*

*Mojim najdražima na podršci zahvaljujući kojoj sam
pronalazio snagu i motiv da budem na ovom putu
i istrajem u započetom poslu.*

UTICAJ TERMIČKOG, ULTRAZVUČNOG I MIKROTALASNOG POLJA NA IZOTERMNU KINETIKU FORMIRANJA FULEROLA

Rezime

Ispitan je uticaj fizičkih polja (termičko, ultrazvučno i mikrotalasno) na izotermnu kinetiku formiranja fullerola reakcijom polihidroksilacije fulerena C_{60} u prisustvu međufaznog katalizatora cetiltrimetilamonijumbromida (CTAB). Razvijena je spektrofotometrijska metoda za praćenje stepena konverzije fulerena u fullerol. Određene su izotermne kinetičke i konverzionske krive formiranja fullerola pod dejstvom ispitivanih fizičkih polja na različitim temperaturama u osegu od 293 K do 313 K.

Uticaj stepena transformacije fulerena u fullerol na vrednosti kinetičkih parametara pod uticajem ispitivanih fizičkih polja je određen *Friedman*-ovom izokonverzionom metodom. Određen je kinetički model reakcije formiranja fullerola u izotermnim uslovima pod dejstvom ispitivanih fizičkih polja. Izračunate su vrednosti modelnih konstanti brzine reakcije formiranja fullerola i vrednosti kinetičkih parametara pod dejstvom ispitivanih fizičkih polja u izotermnim reakcionim uslovima.

Utvrđeno je postojanja linearne korelacione veze, poznate kao kompenzacioni efekat, između vrednosti kinetičkih parametara reakcije dobijanja fullerola pod dejstvom ispitivanih fizičkih polja.

Predložen je model mehanizma aktivacije molekula fulerena, takozvani “selektivni transferi energije” (SET), za formiranje fullerola. Primenom predloženog modela objašnjene su utvrđene promene u vrednostima konstanti brzine reakcije formiranja fullerola i kinetičkim parametarima.

Ispitan je uticaj tipa međufaznog katalizatora (tetrabutilamonijumhidroksid – TBAH i CTAB) na izotermnu kinetiku formiranja fullerola. Utvrđeno je da: a) tip međufaznog katalizatora ne utiče na kinetički model reakcije; b) vrednosti kinetičkih parametara (aktivaciona energija i predeksponencijalni faktor) reakcije formiranja fullerola u prisustvu međufaznog katalizatora TBAH su manje od korespondentnih vrednosti pri korišćenju CTAB i c) reakcija formiranja fullerola u prisustvu TBAH odvija se po ekstrakcionom mehanizmu, dok se u prisustvu CTAB odvija po interfacijalnom mehanizmu.

Ključne reči: Fullerol, izotermna kinetika, kinetički model, ultrazvučno polje, mikrotalasno polje

Naučna oblast: Fizička hemija agregatnih stanja

Uža naučna oblast: Fizička hemija čvrstog stanja

UDK broj:

THE EFFECTS OF EXTERNAL PHYSICAL FIELDS ON THE ISOTHERMAL KINETICS OF FULLEROL FORMATION

Abstract

The effects of external physical fields (thermal, ultrasonic, and microwave) on the isothermal kinetics of fullerol formation by C_{60} polyhydroxylation in presence of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as phase transfer catalyst were investigated. A spectrophotometric method was developed to monitor the conversion degree of fullerene to fullerol. Both the isothermal kinetic curves and conversion curves for fullerol formation are determined under influence of the investigated physical fields at different temperatures ranging from 293 to 313 K.

The effects of the degree of fullerene transformation on the kinetic parameter values under various physical fields were determined by applying Friedman's isoconversion method. The kinetic models of the isothermal fullerol formation under influence of different physical fields were determined. The model's rate constant values of the fullerol formation as well as the kinetic parameter values under the investigated physical fields in isothermal conditions were calculated.

The existence of a linear correlation relationship, known as the compensation effect, between the kinetic parameter values of fullerol formation under the influence of different physical fields was determined.

The so-called "selective energy transfer" (SET) model of activation mechanism of the fullerene molecule for the fullerol formation was proposed. The determined changes in the rate constants of the fullerol formation and the kinetic parameter values of the reaction are explained by the proposed model.

The effect of different type of phase transfer catalyst: tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) and CTAB on the kinetics of fullerol formation was investigated. It was found that: a) the type of phase transfer catalyst does not influence the kinetics reaction model, b) the values of the kinetic parameters of fullerol formation (activation energy and pre exponential factor) in the presence of TBAH are lower than the ones when CTAB is used and c) fullerol formation in the presence of TBAH follows the extraction mechanism, whereas in the presence of CTAB it is the interfacial mechanism.

Keywords: Fullerol, Isothermal kinetics, kinetics model, ultrasound field, microwave field

Scientific field: Physical chemistry of aggregate state

Scientific discipline: Physical chemistry - Solid state

UDK number:

Sadržaj

1. Uvod i ciljevi	1
2. Fizičko-hemijska svojstva i primena fullerola	3
3. Postupci dobijanja fullerola	13
4. Modeli mehanizma formiranja fullerola	22
5. Kinetika formiranja fullerola	28
6. Uticaj mikrotalasnog i ultrazvučnog polja na kinetiku hemijskih reakcija i fizičko-hemijskih procesa	30
7. Mehanizam delovanja međufaznog katalizatora	34
8. Materijali i metode	37
8.1. Materijali	37
8.2. Metode	37
8.2.1. Sintaza fullerola sa međufaznim katalizatorom CTAB u uslovima delovanja termičkog polja	37
8.2.1.1. Sintaza fullerola sa međufaznim katalizatorom TBAH u uslovima delovanja termičkog polja	38
8.2.2. Formiranje fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja	38
8.2.3. Formiranje fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja	40
8.2.4. Spektrofotometrijska metoda određivanja koncentracije C_{60} u rastvoru	42
8.2.5. Određivanje stepena konverzije fulerena u fullerol	43
8.2.6. Elementalna analiza produkta reakcije	44
8.2.7. Infracrvena spektroskopija produkta reakcije	44
8.2.8. Termogravimetrijska analiza produkata reakcije	44
8.2.9. Određivanje broja hidroksilnih grupa	44
8.2.10. Metode kinetičke analize	45
8.2.10.1. „Single-step“ aproksimacija	45

8.2.10.2. Diferencijalna izokonverzijska metoda	46
8.2.10.3. Metoda uklapanja u reakcijske modele za određivanje kinetičkog modela reakcije formiranja fullerola.....	47
9. Rezultati i diskusija	51
9.1. Određivanje fizičko-hemijskih svojstava produkta reakcije	51
9.2. Kinetika formiranja fullerola u uslovima konvencionalnog zagrevanja	54
9.3. Uticaj tipa međufaznog katalizatora na kinetiku reakcije formiranja fullerola	60
9.4. Kinetika formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja	69
9.5. Kinetika formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja	76
9.6. Uporedna analiza izotermne kinetike formiranja fullerola u uslovima delovanja različitih primenjenih fizičkih polja	82
9.6.1. Uporedna analiza izotermne kinetike formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog i ultrazvučnog polja	87
9.6.2. Uporedna analiza izotermne kinetike formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog i mikrotalasnog polja.....	89
9.6.3. Uporedna analiza izotermne kinetike formiranja fullerola pod dejstvom ispitivanih fizičkih polja	91
10. Zaključak	97
11. Literatura	99
Biografija autora.....	107

1. Uvod i ciljevi

Fuleroli su polihidroksilovani derivati fullerena koji se formiraju hemijskom modifikacijom fullerena C_{60} , sa različitim brojem hidroksilnih grupa. Najčešća oznaka fullerola je $C_{60}(OH)_n$ gde se n može kretati od 2 do 44.

Fuleroli imaju potencijalnu primenu u „vlažnoj“ hemiji, elektrohemiji, hemiji materijala, biohemiji i medicini. Fuleroli su korišćeni kao reagensi za sintezu dendrimerskih polimera i hiper-razgranatih mreža, za ispitivanje površinskih karakteristika biomaterijala i kao premazi za mikroekstrakciju iz čvrste faze. Nadalje, pokazali su se kao odlični „hvatači“ slobodnih radikala reaktivnih metabolita kiseonika i radikala u fiziološkim uslovima daljom hemijskom modifikacijom fullerola otvara se šire polje primene ovih nanomaterijala [1].

Razvijene su različite metode za dobijanje C_{60} fullerola. Oni se mogu formirati direktno iz C_{60} ili iz njegovih derivata. Neke od najviše publikovanih metoda su: hidroliza karbokatjenskog intermedijera koji je nastao u reakciji sa nitronijum jonom, reakcijom u kiseloj sredini, reakcija sa oleumom, reakcija sa radikalima azotdioksida, ili hidroliza policiklosulfatnih prekursora. Jednostavniji metod polihidroksilacije predstavlja reakcija između vodenog rastvora NaOH i rastvora C_{60} u toluenu ili benzenu u prisustvu međufaznog katalizatora. Međufazni transfer se postiže tetrabutilamonijumhidroksidom, cetiltrimetilamonijumbromidom ili polietilenglikolom.

Pregledom literature konstatovano je da je izuzetno mali broj radova posvećen istraživanju izotermne kinetike reakcije formiranja fullerola u prisustvu međufaznog katalizatora pod uticajem različitih fizičkih polja.

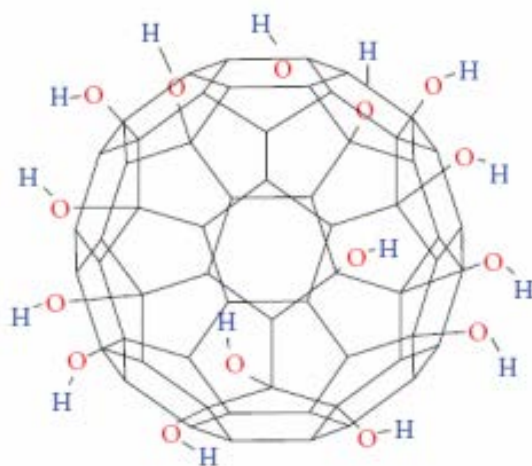
Imajući u vidu navedeno, osnovni ciljevi ove teze su bile da se:

- Ispita kinetička složenost reakcije formiranja fullerola u različitim fizičkim poljima (termičko, ultrazvučno i mikrotalasno polje);
- Utvrdi kinetički model reakcije formiranja fullerola u različitim fizičkim poljima;
- Odrede kinetički parametri reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja različitih fizičkih polja;

- d) Ispita uticaj tipa međufaznog katalizatora na izotermnu kinetiku formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja;
- e) Objasni uticaj ultrazvučnog i mikrotalasnog polja na izotermnu kinetiku formiranja fullerola;
- f) Predloži novi model mehanizma reakcije formiranja fullerola.

2. Fizičko-hemijska svojstva i primena fullerola

Fuleroli su polihidroksilovani derivati fullerena, sa različitim brojem hidroksilnih grupa. Najčešća oznaka fullerola je $C_{60}(OH)_n$ gde se n može kretati od 2 do 44 (slika 1). Fullerol je smeđa, amorfna, higroskopna praškasta supstanca. Fullerol u čvrstom stanju je stabilan na sobnoj temperaturi, dok je u vodenom rastvoru fotosenzitivan. U kiseloj sredini je stabilan, dok je u alkalnoj u jonizovanom obliku $C_{60}(OH)_{24-n}(ONa)_n$. Specifične osobine fullerola su posledica njihove strukturne fleksibilnosti, rotacija $-OH$ grupa, kao i rasporeda hidroksilnih grupa po sferi molekula C_{60} [2].

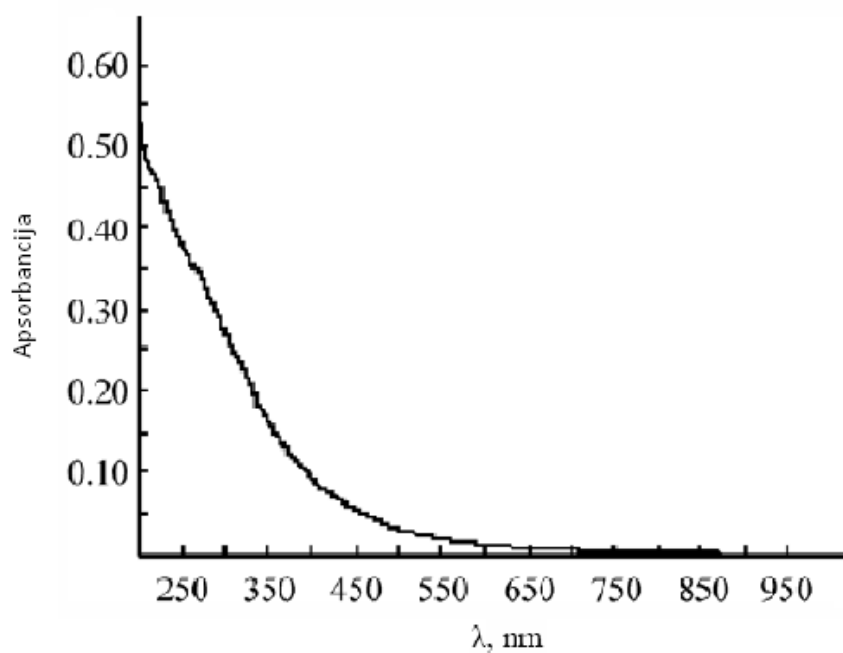


Slika 1. Struktura fullerola $C_{60}(OH)_n$, $n = 2, \dots, 44$ [2].

Broj hidroksilnih grupa određuje rastvorljivost u određenom rastvaraču i elektrofilni karakter fullerola. Rastvorljivost se postepeno menja sa porastom hidroksilnih grupa koji su vezani za ugljenični kavez fullerena C_{60} . Tako, fuleroli sa dve hidroksilne grupe se dobro rastvaraju u aromatičnim rastvaračima (toluen, benzen, hlorobenzen itd.) i u metanolu. Fuleroli sa 12 – 14 hidroksilnih grupa su rastvorni u N,N dimetilformamidu i slabo rastvorni u vodi i metanolu, dok fuleroli sa više od 16 hidroksilnih grupa su dobro rastvorni u vodi i slabo rastvorni u N,N dimetilformamidu i metanolu. Elektrofilnost fullerena opada sa porastom hidroksilnih grupa usled veće perturbacije π -simetrije

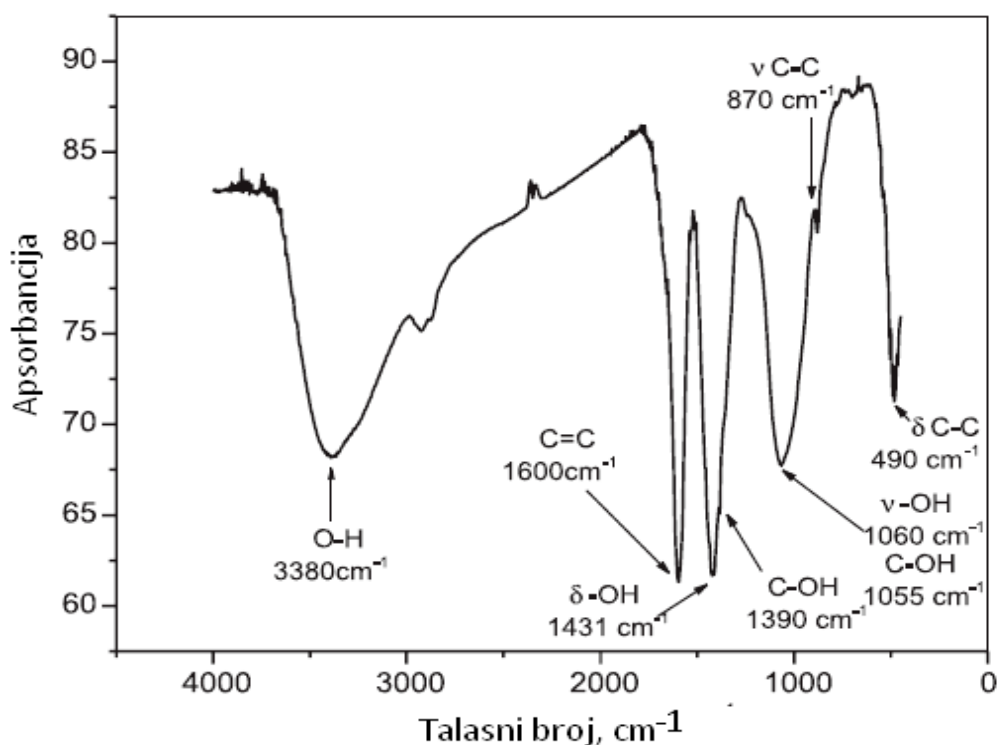
fulerena. Kao rezultat toga nukleofilnost hidroksilnih grupa, koja zavisi od elektrofilnosti fulerena, opada sa porastom hidroksilnih grupa. Ovo ima direktan uticaj na fizičko-hemijska svojstva fullerola. Zbog toga je veoma važno da se precizno odredi broj hidroksilnih grupa u fullerolu [2].

Na slici 2 prikazan je tipičan UV/VIS spektar rastvora fullerola u vodi. U apsorpcionom spektru fullerola uočava se nestruktuirana široka traka koja počinje u UV oblasti i nastavlja se kroz celu vidljivu oblast spektra. Nestruktuirana traka nastaje, najverovatnije, usled potencijalnog gubitka konjugacije čistog molekula C_{60} i ne-hromoforske prirode hidroksilnih grupa. Evidentno je sa prikazanog UV spektra da fullerol ima visoku prozirnost u vidljivoj oblasti i visoku apsorbanciju u ultraljubičastoj oblasti [3].



Slika 2. UV/VIS spektar fullerola u vodenom rastvoru [3]

Infracrvena spektroskopija (IC) je jedna od najefikasnijih metoda za strukturnu karakterizaciju fullerola. Tipični IC spektar fullerola prikazan je na slici 3.

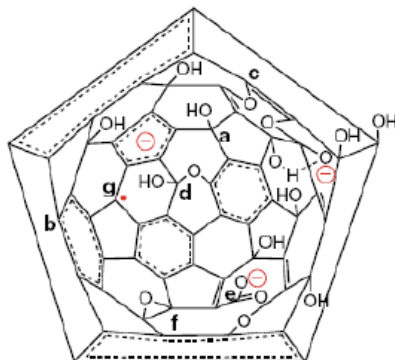


Slika 3. FTIR apsorpcioni spektar fullerola (ν i δ označavaju istežuće i savijajuće vibracione modove, respektivno) [4]

Karakteristične infracrvene apsorpcione trake C_{60} fullerola su: široka traka O-H istežuće vibracije na 3380 cm^{-1} , traka istežuće C-O vibracije na 1055 cm^{-1} , traka istežuće C=C vibracije na 1600 cm^{-1} , traka savijajuće C-O-H vibracije u ravni na 1390 cm^{-1} , čime se potvrđuje polihidroksilacija fulerena [5, 6, 7]. Prisustvo apsorpcione trake centrirane na 1720 cm^{-1} , koja potiče od istežuće C=O vibracije [8, 9] se primećuje nakon tretiranja reakcione smeše hlorovodoničnom kiselinom, dok nakon tretiranja reakcione smeše natrijumhidroksidom ovaj traka nestaje. Ova pH-zavisna strukturna konverzija je i predmet istraživanja, a nekoliko grupa je objasnilo ove rezultate [5, 7, 8, 10]. Chiang i saradnici [5] su predložili postojanje hemiacetalne strukture i tautomerizam između hemiacetala i ketona ali su obe reakcije nezavisne od pH vrednosti.

Ispitivajući elektronska svojstva fullerola Husebo i saradnici [8] su otkrili da su fulleroli dobijeni različitim postupcima stabilni radikalski anjoni. Predložili su da ova karakteristika fullerola potiče od prisustva ciklopentadienskih centara koji postoje u fullerolima. Međutim, ciklopentadienil ne može istovremeno biti i anjon i radikal zbog

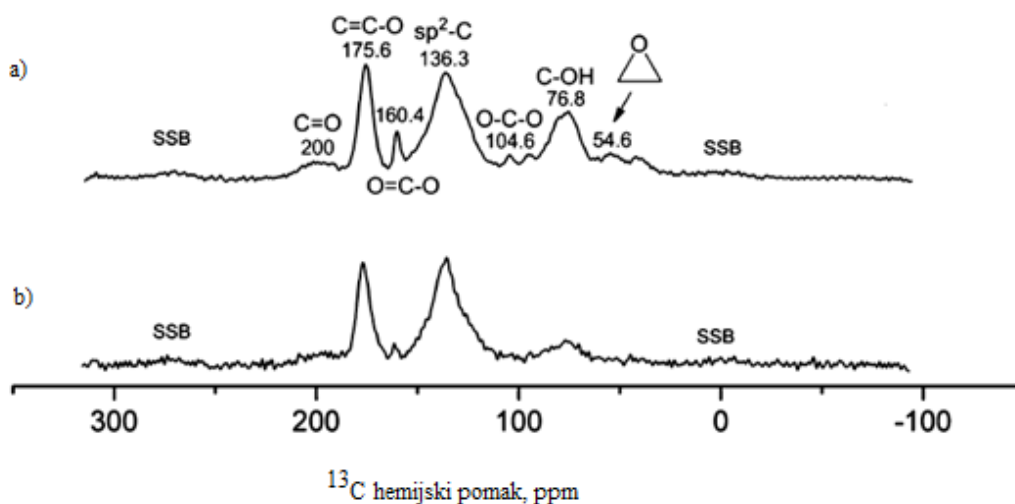
toga što pentagoni prsten sa šest π -elektrona ima stabilnu nemagnetnu elektronsku strukturu neradikalne prirode. Wang i saradnici [10] su predložili strukturni model fullerola koji je predstavljen na slici 4.



Slika 4. Strukturni model fullerola [10]

U alkalnim uslovima, predloženi strukturni model fullerola na tri mesta ima negativna naelektrisanja, jednu radikalsku i nijednu keto funkciju, što je u saglasnosti sa nestajanjem IC apsorpcione trake karbonilne grupe na 1720 cm^{-1} . Strukturni model prikazan na slici 4 detaljno objašnjava radikalsko-anjonsku prirodu fullerola. Prikazana radikalska struktura odn. slobodni radikal okružen sa tri aromatična prstena je veoma slična trifenilmetil radikalu koji je prvi radikal objavljen u organskoj hemiji [11].

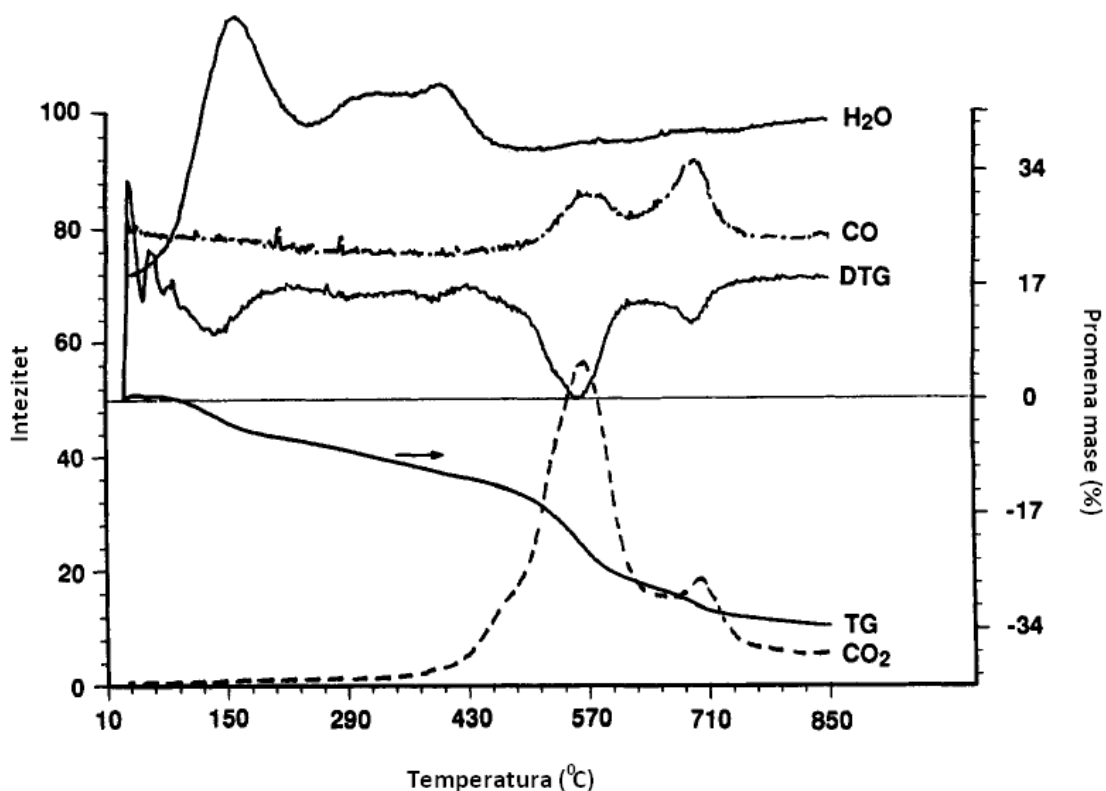
Wang i saradnici [11] su detaljno ispitali strukturu fullerola korišćenjem NMR visoke rezolucije. Na slici 5 prikazan je ^{13}C NMR spektar fullerola.



Slika 5. ^{13}C NMR spektar fullerola a) ^1H - ^{13}C NMR spektar; b) ^{13}C MAS NMR spektar [11]

Na spektru se uočavaju široke trake centrirane na 76,8 ppm i 136,3 ppm koji potiču od hidroksilnog sp^3 -ugljenika i neizreagovanih sp^2 -ugljenika iz molekula C_{60} , respektivno. Intezivna traka centrirana na 175,6 ppm potiče od etarskog sp^2 -ugljenika, dok manje intezivna traka na 104,6 ppm potiče od hemiketalnog sp^3 -ugljenika. Pored navedenih, mogu se uočiti i trake na 54,6, 160,4 i 200 ppm koji potiču od epoksidnih, karboksilnih i ketonskih grupa, respektivno.

Na TG i DTG krivama se mogu uočiti nekoliko značajnih termičkih karakteristika fulerola. TG-MS metodom analize (slika 6), određen je gubitak molekula H_2O , CO i CO_2 [5].

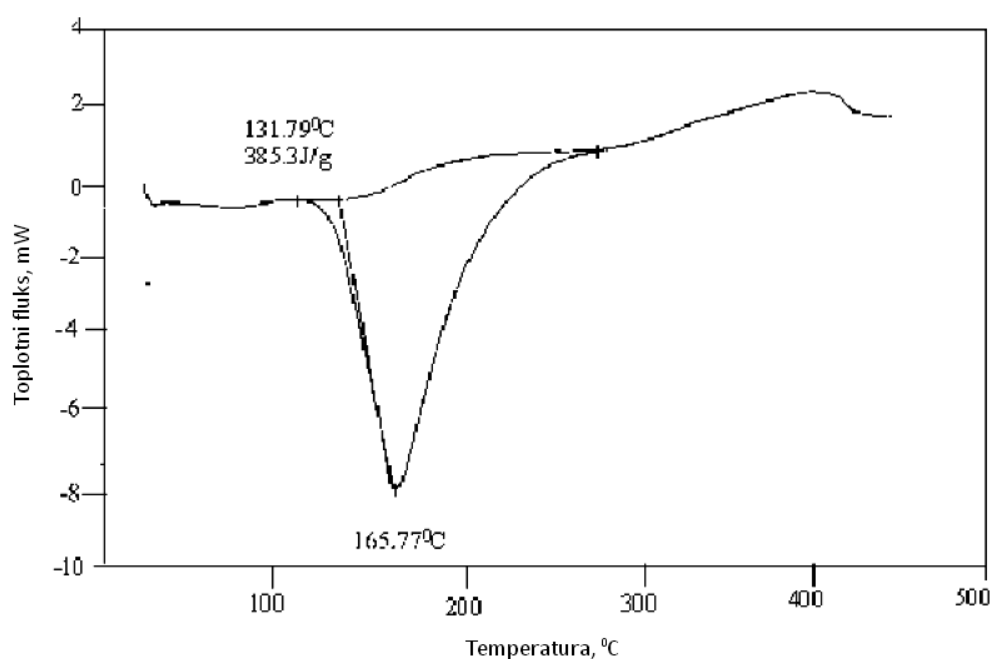


Slika 6. TG-MS kriva fulerola [5]

Termička degradacija monooksigenovanog ugljenika daje produkt CO, dok degradacija dioksigenovanih ugljenika daje produkt CO_2 . Inicijalni gubitak mase do 150 $^{\circ}C$ je usled gubitka fizisorbovane vode. Gubitak CO i CO_2 se odvija u dva stupnja počevši

od 450 °C. Prvi stupanj izdvajanja CO₂ je većeg inteziteta sa maksimumom na 555 °C, dok drugi je na 700 °C. Pikovi za CO su manjeg inteziteta sa maksimumima na 575 i 695 °C. Proces dehidroksilacije, formiranja hemiketala i pinakol-tip premeštanja u molekulu fullerola, kao i njihova degradacija, dešavaju se u opsegu tempeartura od 150 – 570 °C. Na temperaturama većim od 570 °C dolazi do degradacije strukture molekula fulerena. Termička stabilnost molekula fullerola opada sa povećanjem broja hidroksilnih grupa kao rezultat perturbacije π -simetrične strukture fulerena [5].

DSC kriva fullerola prikazana je na slici 7.

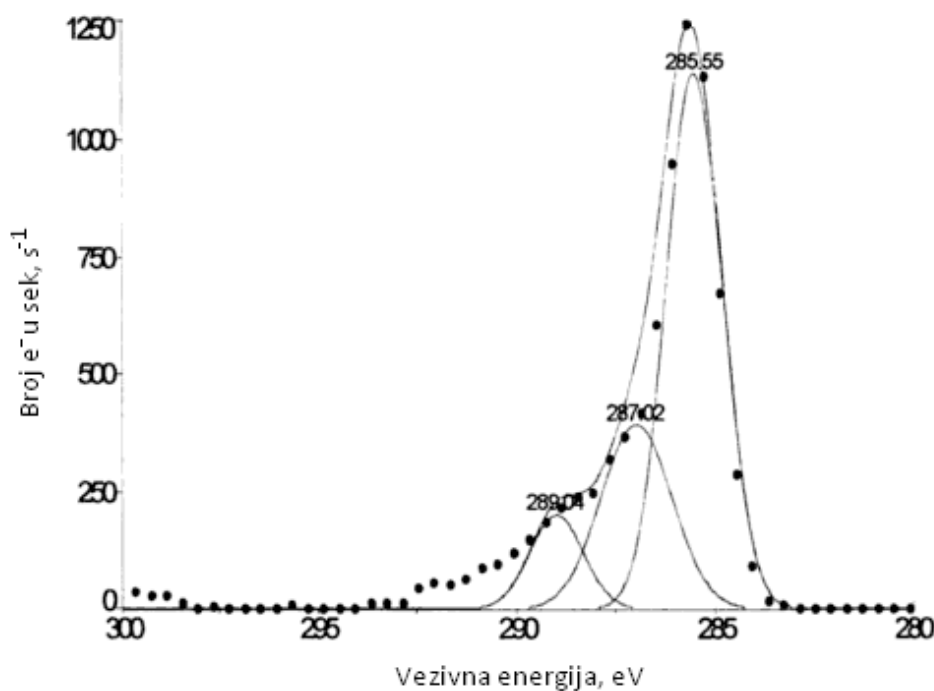


Slika 7. DSC kriva fullerola u atmosferi N₂ [12]

Na DSC krivi se može uočiti endotermna promena u opsegu temperatura od 125 do 275°C sa pikom na oko 165°C. Izračunata promena entalpije od 385 J/g odgovara procesu dehidroksilacije svih hidroksilnih grupa [12].

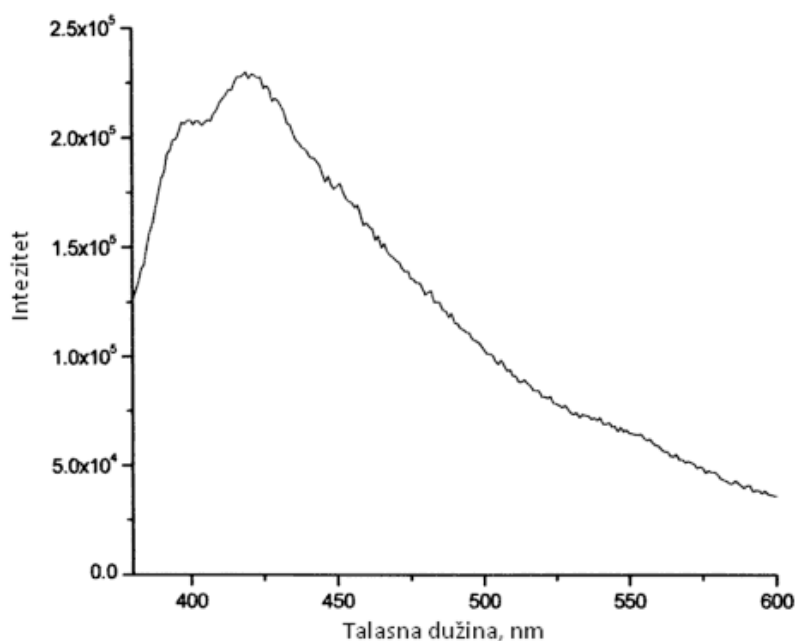
Fotoelektronska spektroskopija je pored termogravimetrijske analize još jedna od tehnika za određivanje broja hidroksilnih grupa u molekulu fullerola. Fotoelektronski spektar fullerola (C_{1s} vezivne energije) se razlikuje od C_{1s} spektra fulerena usled većeg broja atoma ugljenika koji su u višem oksidacionom stanju u odnosu na atome ugljenika u fulerenu. Na slici 8 je prikazan fotoelektronski spektar molekula C₆₀(OH)₂₈. Na spektru

se uočavaju tri apsorpcione trake i to: jaka apsorpciona traka na 285,5 eV koja odgovara ne-oksidovanim atomima ugljenika, traka centrirana na 286,8 eV koja odgovara monooksigenovanim atomima ugljenika (C-O) i manja traka na 288,9 eV koja odgovara dioksigovanim atomima ugljenika (hemiketalne grupe) [8, 13].



Slika 8. Fotoelektronski spektar fulerola $C_{60}(OH)_{28}$ [8]

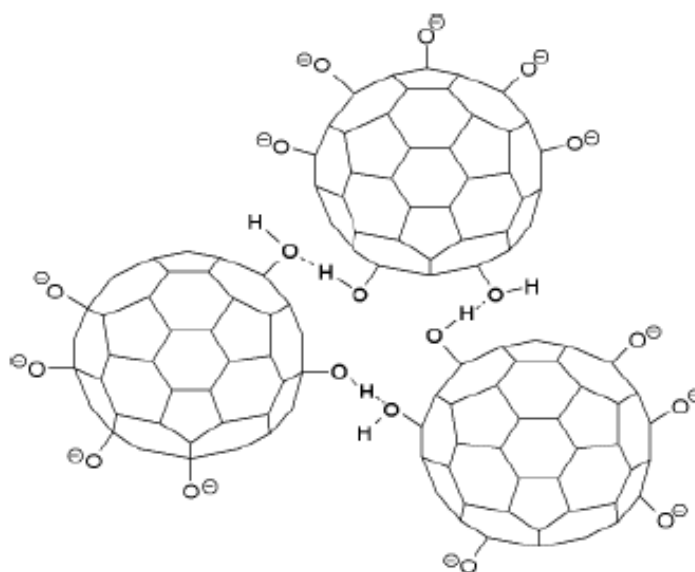
Hidroksilne grupe nisu fotoaktivne, pa je stoga porast inteziteta fluorescencije sa porastom broja hidroksilnih grupa posledica veće pertrubacije π -sistema kod viših fulerola. Emisioni spektar fulerola $C_{60}(OH)_{26-28}$ u čvrstom stanju prikazan je na slici 9. Na spektru se može uočiti slaba emisiona traka na 419 nm, kao i intezivnija traka na 441 nm. Prva emisiona traka kod fulerola nastaje usled relaksacije fotoeksitovanog elektrona iz nižih ekscitovanih singletnih stanja (S_{12}) na osnovno stanje. Druga emisiona traka nastaje usled tranzicije iz S_{11} singletnog stanja na osnovno stanje. Fosforescencija nije detektovana kod fulerola (nema T_1 -h ν prelaza) [2].



Slika 9. Emisioni spektar fullerola $C_{60}(OH)_{26-28}$ u čvrstom stanju [2]

U vodenom rastvoru molekuli fullerola se nalaze u protonovanom i deprotonovanom, polianjonskom obliku. Polianjonski molekuli fullerola $C_{60}(OH)_x(O^-)_y$ između sebe kao i sa molekulima vode grade vodonične veze, pri čemu se formiraju stabilni agregati u vodenoj sredini. Nastanak klastera fullerola u vodenoj sredini se objašnjava velikom površinom fullerola, zbog koje dolazi do prekida vodoničnih veza između molekula vode i nastanka međumolekulskih prostora u vodi. Intereagujući sa molekulima vode, fullerol značajno povećava njihovu entalpiju. Negativna naelektrisanja čestice orijentisana su ka površini agregata, dok se “mreža” ekstramolekulskih vodoničnih veza između molekula fulerenola i molekula vode nalazi unutar agregata stabilizujući ga i direktno odgovarajući za stabilnost klastera [14].

Vileno i saradnici [15] su pretpostavili strukturu fulerenolskih klastera, gde su vodonične veze između molekula odgovorne za kohezivne sile smeštene u unutrašnjosti jezgra klastera, dok se repulzivne negativno naelektrisane grupe nalaze na površini klastera, kako je prikazano na slici 10.



Slika 10. Predložena struktura $C_{60}(OH)_x(O^-)_y$ klastera u vodenom rastvoru [15]

Fuleroli u vodenom rastvoru, nakon pobuđivanja zračenjem iz UV/VIS oblasti, mogu intersistemskom konverzijom da vrše predaju elektronske tripletske energije reaktivnim vrstama kao što su radikali $OH^\cdot$, $H^\cdot$, $O_2^{\cdot-}$. Moguća su dva fotoreakciona mehanizma predaje energije: a) transfer elektrona ili vodonikovog atoma između fotoekscitovanog tripletskog stanja i supstrata pri čemu se formiraju radikali $OH^\cdot$, $H^\cdot$, $O_2^{\cdot-}$ i b) transfer energije u sudarima između fotoosetljivih molekula u pobuđenom tripletskom stanju i molekularnim kiseonikom u osnovnom tripletskom stanju pri čemu se generiše kiseonik u singletskom stanju. U biološkim sistemima, kiseonik u singletskom stanju ima značajnu ulogu u procesima fotooksidacije, uključujući efektivnu oksidaciju fosfolipida, nukleinskih kiselina i proteina [15].

Fuleroli su izrazito konjugovani sistemi čija je osnovna reakcija zahvat elektrona. Kada se nekoliko hidroksilnih grupa uvede u konjugovani π -sistem C_{60} , dolazi do stabilizacije rezonantne strukture, pri čemu se na taj način lakše vrši fotojonizacija ultraljubičastim zračenjem. Pulsnom radiolizom ispitivana je reaktivnost fullerola $C_{60}(OH)_n$ sa e_{aq}^- i drugim primarnim produktima radiolize, kao što su radikali $\cdot OH$, $\cdot H$. Dobijene vrednosti za konstantu brzine reakcije iznose $k_{e^-} = 1,9 \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$; $k_{\cdot OH} = 2,0 \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$; $k_{\cdot H} = 5,6 \times 10^8 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$. Reaktivnost prema radikalima je ograničena brojem hidroksilnih grupa koje na različit način menjaju fullerenski π -sistem [16].

Izraženi nukleofilni (kiselj) karakter fullerenskog kaveza omogućuje da fullerol bude odličan prekursor za razvoj novih materijala sa kombinovanim fizičko-hemijskim svojstvima fulerena i adenada. Izraženi elektrofilni karakter fullerenskog kaveza čini protone iz hidroksilnih grupa kiselim i pod odgovarajućim katalitičkim uslovima fullerol se ponaša kao odličan polinukleofil. Dobra rastvorljivosti fullerola omogućuje sprovođenje reakcija u rastvorima, najčešće u vodi, ili u heterogenom medijumu korišćenjem faznih katalizatora. Kombinacija funkcionalnosti poliola i sferični oblik fullerola omogućava primenu fullerola kao molekularno jezgro za sintezu dendritskih makromolekula i polimera. Kovalentno vezane i nasumično raspoređene hidroksilne grupe fullerola ponašaju se kao nukleofili i obezbeđuju veću gustinu reaktivnih centara za stvaranje hiper-razgranatih polimernih mreža i kompozita. Nekoliko funkcionalizovanih derivata fullerola imaju primenu u elektronskim i optičkim uređajima. Najveću primenu fulleroli imaju u biologiji i medicini. Fulleroli se koriste kao inhibitori HIV proteaze, antioksidansi, *in vivo* neuroprotektanti, kontrastni agensi u NMR. Fulleroli su se pokazali kao odlični „hvatači“ superoksid radikala, OH radikala i NO radikala. Fulleroli su pokazali dobar potencijal kao piezoelektrični materijali, kao provodnici protona u gorivim ćelijama i kod konverzije i skladištenja solarne energije [2].

3. Postupci dobijanja fullerola

Različiti postupci sinteze fullerola su prikazani u naučnoj literaturi. Najčešće formiranje fullerola vrši se direktnom polihidroksilacijom molekula C_{60} ili hidrolizom derivata fullerena (halogeni, nitro, sulfo itd.) u kiselim ili baznim reakcionim uslovima. U skoro svim predloženim postupcima dobijaju se fulleroli amorfne strukture sa različitim brojem hidroksilnih grupa i sa različitom distribucijom hidroksilnih grupa na površini fullerenskog kaveza. Takođe, treba naglasiti da se u većini postupaka sinteze ne dobijaju čisti fulleroli sastava $C_{60}(OH)_n$, već kompleksne smeše produkata sastava $C_{60}(OH)_xO_y$ ili $C_{60}(OH)_x(ONa)_y$ [17].

Najzastupljenija i najjednostavnija metode formiranja fullerola je polihidroksilacija fullerena u dvofaznom reakcionom sistemu koji se sastoji od rastvora C_{60} u toluenu ili benzenu i vodenim rastvorima natrijumhidroksida i međufaznog katalizatora. Međufazni katalizatori su kvarterne amonijum soli poput cetiltrimetilamonijumbromida (CTAB) i tetrabutilamonijumhidroksida (TBAH), i polietilenglikola (PEG). U literaturi su objavljene i metode formiranja fullerola bez upotrebe rastvarača.

U svim predloženim postupcima formiranje fullerola vrši se ili na sobnoj temperaturi ili se reakciona smeša konvencionalno zagreva na temperaturama do $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. U samo nekoliko naučnih radova je opisan postupak formiranja fullerola pod uticajem fizičkih polja (mikrotalasno ili ultrazvučno).

Sinteza fullerola u dvofaznom reakcionom sistemu u prisustvu CTAB je opisana u radu Zhao i saradnika [18]. Rastvor C_{60} u benzenu (1 g/l) je dodavan u vodeni rastvor natrijumhidroksida (100 g/l) koji sadrži i CTAB (10 mg) i vodonikperoksid ($0,25\text{ ml}$, 30%). Posle sonifikacije u ultrazvučnom kupatilu u trajanju od 30 minuta na sobnoj temperaturi, tamno ljubičasti rastvor benzena se obezbojio a vodena faza je postala crvenkasto smeđa. Vodena faza je odvojena od organske faze i precipitacija je vršena etanolom, više puta, do potpunog uklanjanja NaOH i CTAB. Dobijeni talog je sušen na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dobijen je čvrsti produkt tamno smeđe boje. Na IC spektru produkta reakcije uočene su apsorpcione trake na 3412 cm^{-1} ($-OH$), 1600 cm^{-1} ($C=C$) i 1070 cm^{-1} ($C-O$).

U radu autora *Adnađević* i saradnika [19] prikazan je postupak sinteze fullerola modifikovanom metodom iz rada *Zhao* i saradnika [18] u uslovima konvencionalnog i mikrotalasnog zagrevanja. Ukratko, rastvor C_{60} u benzenu (1 g/l) je dodavan u vodeni rastvor natrijumhidroksida (100 g/l) koji sadrži i CTAB (10 mg) i vodonikperoksid (0,25 ml, 30 %). Intezivno mešanje reakciona smeše je vršeno u vodenom kupatilu ili u modifikovanom mikrotalasnom reaktoru (mikrotalasno polje 2,45 GHz) na odabranim temperaturama. U unapred definisanim vremenskim intervalima uziman je alikvot iz organske faze reakcione smeše radi određivanja preostale koncentracije C_{60} spektrofotometrijskom metodom. Reakcija je završena kada se organska faza reakcione smeše obezboji. Precipitacija fullerola je vršena etanolom iz vodene faze, više puta, do potpunog odstranjivanja ostataka NaOH i CTAB. Krajni čvrsti produkt reakcije, tamno smeđe boje, dobijen je sušenjem na 50 °C. Na osnovu elementarne analize (C: 64,0 % i H: 2,15 %) utvrđeno je da su sintetisani produkti sa empirijskom formulom $C_{60}(OH)_{24}$. Na IC spektru produkta uočene su apsorpcione trake na 3430 cm^{-1} , dve trake na 1585 i 1358 cm^{-1} (C=C) i dve trake sa maksimalnim apsorpcijama na 1065 i 1016 cm^{-1} (C-C). Određeni su kinetički modeli reakcije formiranja fullerola konvencionalnim i mikrotalasnim zagrevanjem i zaključeno je da su kinetički modeli identični. Brzina reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja značajno je veća od brzine reakcije u uslovima konvencionalnog zagrevanja, dok su kinetički parametri (energija aktivacije i predeksponencijalni faktor) niži u uslovima mikrotalasnog zagrevanja usled specifične aktivacije energetske centara za formiranje fullerola.

U radu *Li* i saradnika [20] opisan je postupak formiranja fullerola u prisustvu tetrabutilamonijumhidroksida (TBAH) kao međufaznog katalizatora, na sobnoj temperaturi, u prisustvu vazduha. Rastvor fullerena C_{60} u toluenu (80 mg u 60 ml) je intenzivno mešan sa vodenim rastvorom NaOH (2 g u 2 ml) i TBAH (40%). Posle nekoliko minuta se tamno ljubičasti rastvor benzena obezbojava i formira se talog smeđe boje. Benzen se odstranjuje dekantovanjem i isparavanjem pod sniženim pritiskom. Vodena faza sa talogom je filtrirana radi odstranjivanja nerastvornog ostatka. Taloženje filtrata vršeno je metanolom (50 ml) i to tri puta kako bi se uklonio višak TBAH i NaOH. Nakon sušenja pod sniženim pritiskom, dobijen je čvrst produkt, fullerol, u prinosu od 115 mg. Na IC spektru produkta reakcije uočene su apsorpcione trake: 3430 cm^{-1} (-OH), 1400 cm^{-1} i 1070 cm^{-1} (C-O) i na 1600 cm^{-1} (C=C). Elementarnom analizom (C: 61,5 %; H:2,25

%) je utvrđeno da dobijeni produkt ima 26,5 hidroksilnih grupa po molekulu C_{60} . Reakcija formiranja fullerola je ponovljena u prisustvu teraetilamonijumhidroksida i tetrametilamonijumhidroksida. Ustanovljeno je da brzina reakcije formiranja fullerola strogo zavisi od alkilne grupe kvaternarnog amonijum hidroksida, odnosno da se brzina reakcije povećava sa povećanjem broja ugljenikovih atoma u alkilnoj grupi kvaternarnog amonijumhidroksida.

U radu autora *Husebo* i saradnika [8] opisan je postupak formiranja fullerola korišćenjem NaOH i TBAH, pri čemu je utvrđeno da produkt reakcije nije jednostavan polihidroksilovani fuleren već kompleksni anjon sa formulom $Na^+_n[C_{60}O_x(OH)_y]^{n-}$ gde je $n=2-3$, $x=7-9$ i $y = 12-15$. Postupak polihidroksilacije je sledeći: u rastvor C_{60} i toluena (0,5 mmol) dodaje se natrijumhidroksid (550 g/l) u velikom višku i 1 ml TBAH uz intezivno mešanje na sobnoj temperaturi u prisustvu vazduha. Obezbojavanje toluenskog rastvora je primećeno posle nekoliko minuta. Mešanje reakcione smeše je nastavljeno 30 minuta, posle čega je vodena faza izdvojena dekantovanjem. Neorganska faza se dalje meša na sobnoj temperaturi 2 dana, nakon čega se fullerol taloži sa metanolom. Utvrđeno je da i posle višestrukog ponavljanja precipitacije, pH vodenog rastvora je veći od 8 usled nekompletnog izdvajanja NaOH. Iz tog razloga prečišćavanje je dalje vršeno hromatografijom na koloni. Na IC spektru dobijenog produkta uočene su trake na: 3380 cm^{-1} (-OH), 1600 cm^{-1} (C=C); 1390 cm^{-1} (C-OH) i 1055 cm^{-1} (C-O). Na UV/VIS spektru nisu uočene trake u vidljivom delu spektra.

U radu autora *Jao* i saradnika [21] prikazan je postupak polihidroksilacije fullerena C_{60} u dvo-faznom reakcionom sistemu korišćenjem TBAH kao međufaznog katalizatora. U rastvor C_{60} u benzenu (100 mg u 75 ml) dodat je NaOH (0,6 g/l) i TBAH (40 %) uz intezivno mešanje na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ljubičasti rastvor benzena se obezbojava posle 2 časa mešanja. Rastvarač je uklonjen dekantovanjem i isparavanjem pod sniženim pritiskom. Dobijeni talog smeđe boje i vodena faza je mešana dodatnih 14 h na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Taloženje iz vodenog rastvora je vršeno metanolom više puta do postizanja $\text{pH} < 8$. Talog je sušen na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na IC spektru krajnog produkta reakcije uočene su apsorpcione trake na 3400 cm^{-1} (-OH), 1600 cm^{-1} (C=C), 1380 cm^{-1} (C-OH) i na 1080 cm^{-1} (C-O). Na UV spektru produkta uočena je traka centrirana na 293 nm karakteristična za fullerol. Tehnikom induktivno spregnute plazme (ICP-AES) utvrđeno je da produkt sadrži do 10 % Na koji

potiče od NaOH. Izdvajanje natrijuma vršeno je dijalizom korišćenjem membrana sa MWCO od 8-15 kDa. Produžavanjem trajanja dijalize izdvaja se veća količina natrijuma.

Postupak polihidroksilacije fulerena u prisustvu polietilenglikola (PEG 400) kao međufaznog katalizatora, opisan je u radu autora *Zhang* i saradnika [22]. Fuleren C₆₀ je rastvoren u benzenu (50 mg u 70 ml) uz intezivno mešanje, a zatim je dodat rastvor natrijumhidroksida i polietilenglikola (PEG 400). Reakciona smeša se meša na sobnoj temperaturi 30 minuta, posle čega je uočeno obezbojavanje ljubičastog rastvora benzena i formiranje taloga tamno smeđe boje. Benzen je izdvojen isparavanjem pod sniženim pritiskom. Filtriranjem dobijen je čvrsti produkt (fulerol 1) koji je nerastvoran u vodi. Koncentrovanjem filtrata i precipitacijom sa metanolom dobijen je talog smeđe boje (fulerol 2) koji je rasvroran u vodi. Elementarnom analizom fulerola 1 i 2 određen je broj OH grupa vezanih za molekul fulerena (8,5 i 22,7 OH grupa, respektivno). Na IC spektrima dobijenih produkata uošene su trake na 3432 cm⁻¹, 1063 cm⁻¹ i 1600 cm⁻¹. Ispitan je uticaj promene međufaznog katalizatora (PEG 400 i PEG 200). Uočeno je da se reakcija formiranja fulerola odigrava brže u prisustvu PEG 400. Promenom koncentracije NaOH utvrđeno je da se konverzija fulerena u fullerol značajno ubrzava sa povećanjem koncentracije hidroksida. Reakciona vremena su duža ukoliko se reakcija odigrava u atmosferi azota. Promenom redosleda dodavanja reagenasa utvrđeno je da je veći prinos fulerola ako se vodeni rastvor natrijum hidroksida dodaje u rastvor fulerena.

Kokubo i saradnici [7] su sintetisali fullerol polihidroksilacijom C₆₀, rastvorenog u toluenu, sa vodonikperoksidom u prisustvu TBAH kao međufaznog katalizatora. Reakciona smeša je mešana na 60 °C u prisustvu vazduha do obezbojavanja toluenskog rastvora. U izdvojenom vodenom rastvoru taloženje je vršeno smešom rastvarača: propanol, dietiletar i heksan, pri čemu se dobija talog bele boje. Posle sušenja, talog dobija blede žutu boju. Za potpuno uklanjanje ostataka TBAH, fullerol je rastvoren u vodi i dobijeni rastvor je provučen kroz aktivni magnezijum silikat. Taloženje je ponovljeno sa navedenom smešom rastvarača. Posle sušenja taloga dobija se čvrsti produkt blede žute boje. Na IC spektru dobijenog produkta uočene su apsorpcione trake na 3400 cm⁻¹, 1080 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹ i 1620 cm⁻¹. Na osnovu elementarne analize produkta (C: 44,68 %, H: 3,56 %) ustanovljeno je da je dobijen fullerol sa empirijskom formulom C₆₀(OH)₄₄ · 8H₂O. Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da se termička degradacija fulerola odvija u

tri faze: od sobne temperature do 120 °C (vezana voda), 120 – 250 °C (dehidroksilacija) i >250 °C (moguća razgradnja fullerenskog kaveza). Rastvorljivost u vodi na sobnoj temperaturi sintetisanog fullerola je 64,9 mg/ml.

U radu istog autora [23] kao početni reagens za polihidroksilaciju korišćen je $C_{60}(OH)_{12}$. Fullerol $C_{60}(OH)_{12}$ je dodat u rastvor vodonikperoksida (30 %) i reakciona smeša je intenzivno mešana na 60 °C četiri dana. Precipitacija je vršena smešom rastvarača (propanol, dietiletar i heksan) pri šemu se dobija mlečno beli precipitat. Sušenjem precipitata dobijen je čvrst produkt žućkasto smeđe boje. Na osnovu elementarne analize produkta (C: 48,06 %, H: 3,61 %) ustanovljeno je da je dobijen fullerol sa empirijskom formulom $C_{60}(OH)_{36} \cdot 8H_2O$ (fullerol 1). Prolongiranjem reakcije na 2 nedelje pri identičnim reakcionim uslovima dobijen je fullerol sa empirijskom formulom $C_{60}(OH)_{44} \cdot 9H_2O$ (fullerol 2). Na IC spektrima fullerola 1 i 2 uočene su apsorpcione trake na 3400 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} i 1620 cm^{-1} . Rastvorljivost u vodi na sobnoj temperaturi sintetisanog fullerola 1 je 17,5 mg/ml a fullerola 2 je 58,9 mg/ml.

U radu autora *Alves* i saradnika [4] opisan je postupak polihidroksilacije fulerena. U rastvor C_{60}/C_{70} u benzenu (125 mg u 175 ml) je dodato 5ml vodenog rastvora NaOH (25 M) i 5 ml PEG 400 u razmeri (1:1). U reakcionu smešu uz mešanje je propuštana kiseonik konstantnim protokom. Obezbojavanje rastvora benzena i formiranje taloga smeđe boje je primećeno posle 1 časa. Rastvarač je odstranjen isparavanjem. Taloženje iz neorganskog rastvora je vršeno metanolom više puta do postizanja pH = 7. Na IC spektru dobijenog produkta uočene su apsorpcione trake na 3380 cm^{-1} (-OH), 1600 cm^{-1} (C=C), 1390 cm^{-1} (C-OH) i na 1055 cm^{-1} (C-O). Na osnovu termogravimetrijske analize produkta reakcije određen je broj OH grupa koji su vezani za molekul C_{60} , pod pretpostavkom da se fullerol formira jednostavnom polihidroksilacijom. Na UV/VIS spektru fullerola nisu uočene apsorpcione trake.

Chiang i saradnici [5] opisali su različite postupke dobijanja fullerola sa hemiketalnim grupama. U prvoj metodi fullerol je dobijen reakcijom smeše fulerena C_{60} (84 %) i C_{70} (16 %) sa oleumom uz mešanje u inertnoj atmosferi i na sobnoj temperaturi do dobijanja suspenzije zelene boje. U dobijenu suspenziju dodat je kalijumnitrat u višku

na temperaturi od 5 °C. Dobijeni kiseli vodeni rastvor je filtriran kroz Celit u vakuumu radi odstranjivanja nerastvorenih čestica. Filtrat je tretiran bazom do $\text{pH} \geq 9$. U toku neutralizacije boja rastvora je postala tamnija i formirao se fini talog smeđe boje. Talog je izdvojen centrifugiranjem i ispiran je rastvorom natrijumhidroksida (1M) i metanolom do dobijanja čvrstog produkta smeđe boje. Na IC spektru produkta reakcije uočene su apsorpcione trake 3424 cm^{-1} (-OH), 1392 cm^{-1} i 1084 cm^{-1} (C-O) i na 1595 cm^{-1} (C=C) i na 593 cm^{-1} . Elementarnom analizom utvrđen je sledeći sastav: C - 43,5 %; H - 3,1 %; O - 46,9 %; N - 0,52 % i S - 1,6 %. U drugoj metodi fullerol je dobijen na sledeći način: smeša fullerena C_{60} (84 %) i C_{70} (16 %) je tretirana sa koncentrovanom sumpornom kiselinom i koncentrovanom azotnom kiselinom. Reakciona smeša je polako zagrevana do 115 °C uz mešanje u periodu od 4 do 6 časova. U reakcionu smešu je posle hlađenja dodavan NaOH do postizanja $\text{pH} \geq 9$. Ponovljena je procedura iz prethodne metoda za dobijanje produkta reakcije – polihidroksilovani fuleren. Fotoelektronskom spektroskopijom (XPS) je utvrđeno da dobijeni fullerol poseduje mono-oksigenovani ugljenik (C-OH, 23%), di-oksigenovani ugljenik (karbonilnu grupu (C=O), ketalnu grupu (RO-C-OR) ili hemiketalnu grupu (RO-C-OH)) i ne-oksigenovani ugljenik (68%). Na osnovu dobijenih podataka procenjeno je da fullerol sadrži između 14 i 16 OH grupa i 6 do 7 hemiketalnih grupa po molekulu fullerena. Termogravimetrijskom analizom spregnutom sa masenim detektorom detektovana je termalna eliminacija H_2O , CO iz mono-oksigenovanih ugljenika i CO_2 iz di-oksigenovanih ugljenika.

Postupci dobijanja fullerola nukleofilnom supstitucijom adiranih nitro i sulfonskih grupa na molekulu C_{60} sa hidroksilnim grupama opisane su u radu *Chiang* i saradnika. [6, 24]. Nitrovanje fullerena C_{60} se odigrava u reakcionoj smeši sumporne kiseline (H_2SO_4) i kalijum-nitrata (KNO_3), na temperaturi od 95 °C ili sa nitronijumtetrafluoroboratom u prisustvu alkil ili aril karboksilne kiseline u metil-hloridu, na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku inertnog gasa (N_2). Inicijalni elektrofilni napad nitronijum jona na fulerene uzrokuje formiranje reaktivnog karbokationskog intermedijera $\text{C}_{60}(\text{NO}_2^+)_x$. Nukleofilna supstitucija (1,3- ili 1,5- supstitucija) nitro grupa na ovim aduktima, dovodi do formiranja polihidroksilovanih derivata fullerena. Tretiranjem reakcione smeše sa vodenim rastvorom NaOH na temperaturi 70 °C, dobija se fullerol. Sulfovanje fullerena C_{60} se odigrava dejstvom pušljive sumporne kiseline, na temperaturi 55 °C i

atmosferskom pritisku inertnog gasa (N_2). Hidrolizom taloga u vodenom rastvoru NaOH, na sobnoj temperaturi, dolazi do formiranja polihidroksilovanog derivata fulerena, fullerola.

Polihidroksilacija fulerena C_{60} korišćenjem hidroborata predstavljena je u radu autora *Schneider* i saradnika [25]. U ovom postupku višak kompleksa $BH_3 - THF$ je dodavan u rastvor fulerena u toluenu. Reakciona smeša je postala smeđa usled precipitacije čvrstog intermedijera $C_{60}(HBH_2)_n$, dok se toluenski rastvor obezbojio. Hidroliza intermedijera vršena je vodonikperoksidom i natrijumhidroksidom. Na IC spektru produkta reakcije uočene su apsorpcione trake na 3430 cm^{-1} , 1631 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} i na $450 - 550\text{ cm}^{-1}$ (fuleren koji nije reagovao). Opisanim postupkom polihidroksilacije fulerena dobijeni su fulleroli sa različitim brojem hidroksilnih grupa.

Metoda formiranja fullerola u reakciji C_{60}^{n-} litijumove soli korišćenjem rastvora metanol/voda u prisustvu kiseonika, opisana je u radu autora *Chen* i saradnika [26]. U suspenziju fulerena C_{60} u tetrahidrofuranu (100 mg u 20 ml), dodata je mala količina litijum kamfora (1,6 M), na sobnoj temperaturi i u atmosferi Ar. Mešanjem reakcione smeše, uz dodatak rastvora metanol/voda, u prisustvu kiseonika, na sobnoj temperaturi, došlo je do pojave taloga smeđe boje. Talog je prečišćen i precipitovan nekoliko puta sa acetonom i n-heksanom čime je uklonjen zaostali kamfor. Rastvarač je uklonjen zamrzavanjem u vakuumu. Dobijeni produkt je dobro rastvoran u vodi. Na IC spektru dobijenog produkta uočene su trake na 3419 cm^{-1} ($-OH$), 1703 cm^{-1} ($C=O$) i na 1053 cm^{-1} ($C-O$). Elementarnom analizom (C: 63,64 %; H:2,33 %) određeno je da fullerol poseduje 24 OH grupa po molekulu C_{60} .

Dobijanje fullerola potpunom supstitucijom bromovih atoma $C_{60}Br_{24}$ hidroksilnim grupama u baznoj sredini, opisana je u radu autora *Mirkov* i saradnika [27]. $C_{60}Br_{24}$ koji je nerastvoran u vodi je pomešan sa vodenim rastvorom natrijumhidroksida. Mešanjem heterogene reakcione smeše (2h) dolazi do delimične homogenizacije, na sobnoj temperaturi. Rastvor posle određenog vremena dobija tamno smeđu boju. Posle uparavanja rastvarača na $40\text{ }^{\circ}C$, dobijeni produkt, koji je nerastvoran u alkoholima, ispiran je etanolom više puta. Vodeni rastvor dobijenog polihidroksilovanog fulerena sadrži i

NaBr i višak NaOH. Rastvor je eluiran kroz jonoizmenjivačku kolonu do pH = 7. Posle uparavanja navedenog rastvora dobija se čvrst produkt tamno smeđe boje. Na IC spektru dobijenog produkta uočene su traka na: 3427 cm^{-1} , 1627 cm^{-1} , 1419 cm^{-1} i 1080 cm^{-1} . Elementarnom analizom (C: 63,0 % i H: 2,0 %) određeno je da fulerol poseduje 24 OH grupa po molekulu C_{60} . Rastvorljivost dobijenog fulerola na sobnoj temperaturi iznosi 14,6 mg/cm^3 .

U radu autora Wang i saradnika [9] opisan je postupak dobijanja fulerola mlevenjem smeše C_{60} (0,1 mmol), čvrstog NaOH (6 mmol) i 30% H_2O_2 (6 mmol), u staklenom avanu, u prisustvu vazduha, na sobnoj temperaturi. Nakon 15 min, smeša je dobila žuto-smeđu boju. U reakcionu smešu dodato je 50 ml vode i mešanje je nastavljeno do dobijanja homogenog rastvora. Rastvor je filtriran i precipitacija je vršena sa metanolom više puta kako bi se kompletno odstranio NaOH. Precipitat je sušen u vakuumu. Na IC spektru produkta reakcije uočene su trake na 3438 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} (C-O) i 1602 cm^{-1} (C=C). Elementarnom analizom (C: 66,47 %; H: 1,51 %) određeno je da je 16,4 OH grupa vezano za molekul C_{60} . Ispitan je uticaj promene koncentracije H_2O_2 pri nepromenjenim reakcionim uslovima, i utvrđeno je da se reakcija između fulerena i NaOH ne odvija bez prisustva vodonikperoksida. Promenom koncentracije NaOH, pri nepromenjenim reakcionim uslovima, utvrđeno je da sa porastom koncentracije hidroksida raste prinos fulerola.

Postupak dobijanja vodorastvornog fulerola u kiseloj sredini dejstvom ultrazvučnog polja prikazan je u radu autora Ko i saradnika [28]. U smešu koncentrovane sumporne i azotne kiseline (u odnosu 3:1) dodat je fuleren C_{60} (0,028 mmol). Reakciona smeša je tretirana u ultrazvučnom polju korišćenjem ultrazvučnog reaktora snage 750 W na frekvenciji 20 kHz. Sonikacija reakcione smeše vršena je 3 dana na temperaturi od 25 $^{\circ}\text{C}$ do 43 $^{\circ}\text{C}$ u prisustvu vazduha. Na kraju reakcije boja reakcione smeše se promenila od bezbojne do žuto-zelene. Reakciona smeša je zatim neutralizovana dodavanjem NaOH. Boja reakcione smeše se promenila u tamno smeđu. Reakciona smeša je uparena do suva, a suvi ostatak je osušen u vakuumu. Na ^{13}C -NMR spektru produkta reakcije uočen je jedan pik na 168,954 nm kao dokaz formiranja fulerola.

Postupak dobijanja fullerola direktnom polihidroksilacijom C_{60} pod dejstvom ultrazvučnog polja korišćenjem H_2O_2 (30% vodeni rastvor) kao reagens za polihidroksilaciju prikazan je u radu autora *Afreen* i saradnika [29]. Reakciona smeša je tretirana u ultrazvučnom reaktoru snage 200 W, frekvencije 20 kHz sa amplitudom ultrazvučnog polja 30 % u trajanju od 1 h. Na osnovu rezultata elementarne analize i termogravimetrijske analize određen je broj hidroksilnih grupa i broja molekula vode vezane za molekul fulerena i utvrđeno je da je sintetisan fullerol sa empirijskom formulom $C_{60}(OH)_8 \times 2H_2O$ koji je slabo rastvorljiv u vodi.

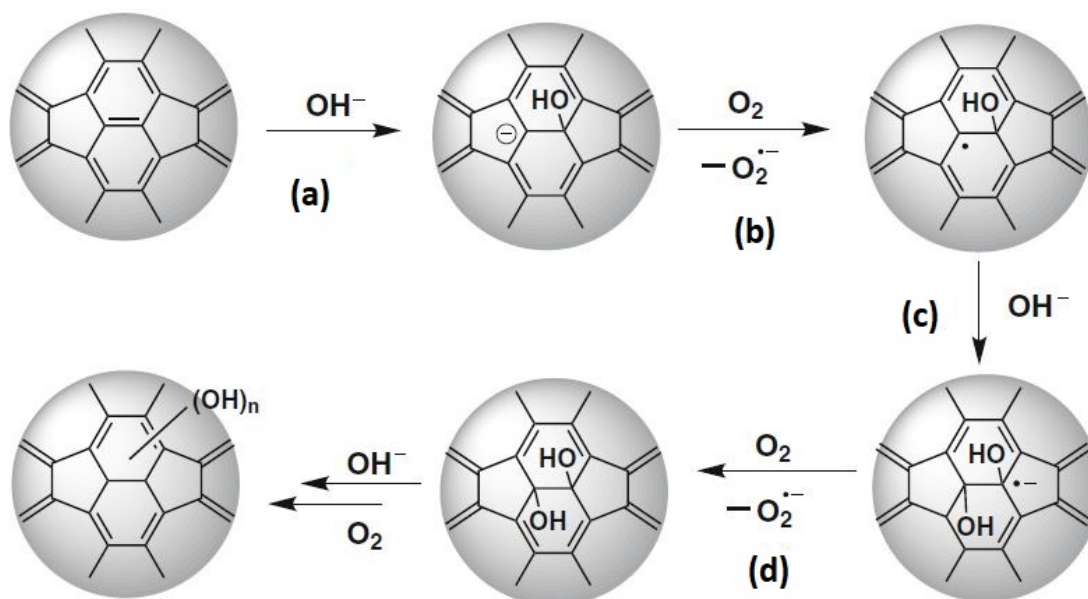
U radu autora *Lu* i saradnika [30] opisan je postupak formiranja fullerola refluksovanjem rastvora C_{60} u toluenu (50 mg u 80 ml) sa 30 mg natrijuma (Na), uz stalno mešanje. Nakon 4 h, izdvaja se tamno smeđi talog. Nakon hlađenja do sobne temperature precipitat je više puta ispiran toluenom, a zatim metanolom. Hidroliza je vršena dodavanjem destilovane vode. Dobijeni produkt je sušen u vakuumu. Na IC spektru dobijenog produkta uočene su karakteristične apsorpcione trake za fullerol: široka traka na 3396 cm^{-1} (-OH), 1599 cm^{-1} (C=C) i na 1435 cm^{-1} i 1128 cm^{-1} (C-OH).

Formiranje fullerola tehnikom vibracionog mlevenja velikom brzinom opisan je u radu autora *Zhang* i saradnika [31]. Fuleren C_{60} (45 mg) i kalijumhidroksid (900 mg) su mleveni u vibracionom mlinu na sobnoj temperaturi, u prisustvu vazduha u periodu od 1 časa. U reakcionu smešu je zatim dodata dejonizovana voda, pri čemu se formira rastvor smeđe boje. Nakon filtriranja vršena je precipitacija sa metanolom. Talog je sušen na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na IC spektru dobijenog produkta uočene su trake na 3420 cm^{-1} (-OH), 1600 cm^{-1} (C=C) i na 1067 cm^{-1} (C-O). Elementarnom analizom (C: 60,93 %; H:2,24 %) određeno je da je 27,2 OH grupa vezano za molekul C_{60} .

4. Modeli mehanizma formiranja fullerola

U literaturi predloženo je nekoliko modela koji opisuju mehanizam formiranja fullerola polihidroksilacijom fulerena C_{60} .

U radu autora *Husebo* i saradnika [8] predstavljen je mehanizam formiranja fullerola oksidacijom C_{60} u vodenom rastvoru NaOH u prisustvu međufaznog katalizatora TBAH. Prisutvo molekularnog kiseonika je neophodno za proces oksidacije. Predloženi model mehanizma formiranja fullerola korišćenjem NaOH kao agensa za polihidroksilaciju C_{60} u prisustvu molekularnog kiseonika prikazan je šematski na slici 11.

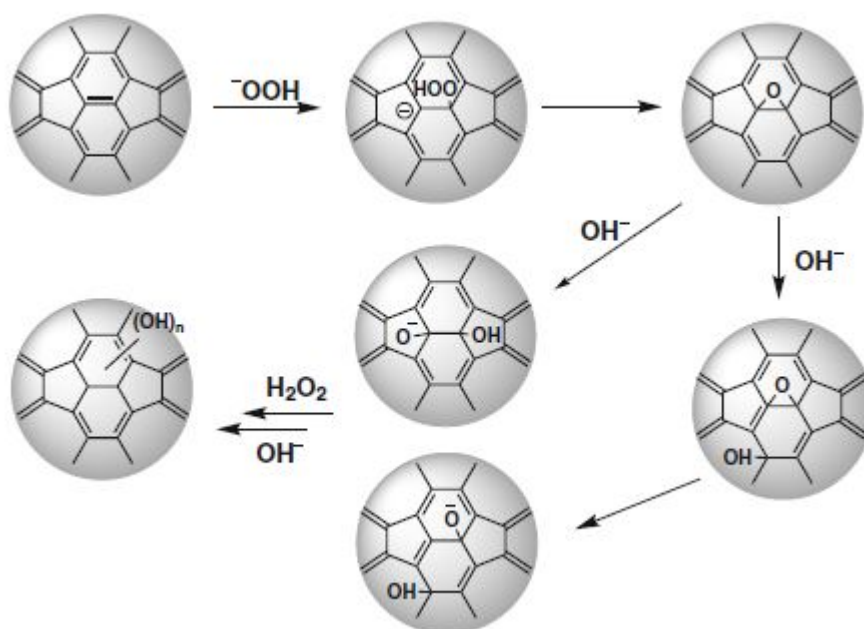


Slika 11. Predloženi model mehanizma formiranja fullerola u baznoj sredini oksidacijom sa molekulskim kiseonikom [10]

Reakcija se odvija u četiri stupnja: a) molekul C_{60} reaguje sa hidroksilnim jonom (OH^-) generišući anjon $C_{60}OH^-$; b) $C_{60}OH^-$ donira jedan elektron molekulu kiseonika kako bi se dobio $C_{60}OH\cdot$ i superoksid radikal anjon $O_2^{\cdot-}$; c) sukcesivna adicija OH^- jona na

$C_{60}OH \cdot$ pri čemu nastaje $C_{60}OH_2^{\cdot-}$ i d) molekul O_2 zahvata jedan elektron sa $C_{60}OH_2^{\cdot-}$ pri čemu se dobija $C_{60}(OH)_2$ i još jedan superoksid radikal anjon. Kao produkti reakcije formiraju se srednje polihidroksilovani fulleroli koji sadrže Na^+ .

U radu autora *Kokubo* i saradnika [23] prikazan je mehanizam reakcije dobijanja visoko polihidroksilovanih fullerola korišćenjem vodonikperoksida (H_2O_2) kao agensa za hidroksilaciju i međufaznog katalizatora TBAH. U IR spektru dobijenih fullerola ne zapaža se apsorpciona traka na talasnoj dužini 1720 cm^{-1} koja je karakteristična za karbonil jon ($C=O$). Predloženi model mehanizma reakcije formiranja fullerola korišćenjem H_2O_2 za polihidroksilaciju C_{60} šematski je prikazan je na slici 12.



Slika 12. Predloženi model mehanizma formiranja fullerola korišćenjem H_2O_2 [10]

U baznoj sredini vodonikperoksid se najpre deprotonuje pri čemu se formira hidroperoksidni jon ($-OOH$) kao posledica nešto veće kiselosti vodonikperoksida ($pK_a = 11,6$) od vode ($pK_a = 16$). Reakcija se zatim nastavlja u tri stupnja: a) nukleofilna adicija $-OOH$ jona na molekul C_{60} pri čemu se formira $C_{60}OOH^{\cdot-}$; strukturni rearanžman $C_{60}OOH^{\cdot-}$ pri čemu se generiše epoksid $C_{60}O$, po mehanizmu sličnom Bingelovoj reakciji, i OH^- i c) adicija OH^- jona na $C_{60}O$ pri čemu se formira izomer $C_{60}OOH^{\cdot-}$ i posledična strukturna

izomerizacija. Dakle, u predloženom mehanizmu se formira fuleren epoksid $C_{60}O$ kao intermedijer. Proces epoksidacije može da se ponovi do dobijanja $C_{60}O_2$, $C_{60}O_3$ itd. koji su susceptibilniji od $C_{60}O$ za nikleofilni napad sa OH^- jonima (ili ^-OOH) zbog većeg unutrašnjeg napona fullerenskog kaveza. Predloženo postojanje epoksida je određeno metodom tečne hromatografije-masena spektrometrija (LC-MS). Koncentracija epoksida je na početku reakcije rasla a zatim je opadala.

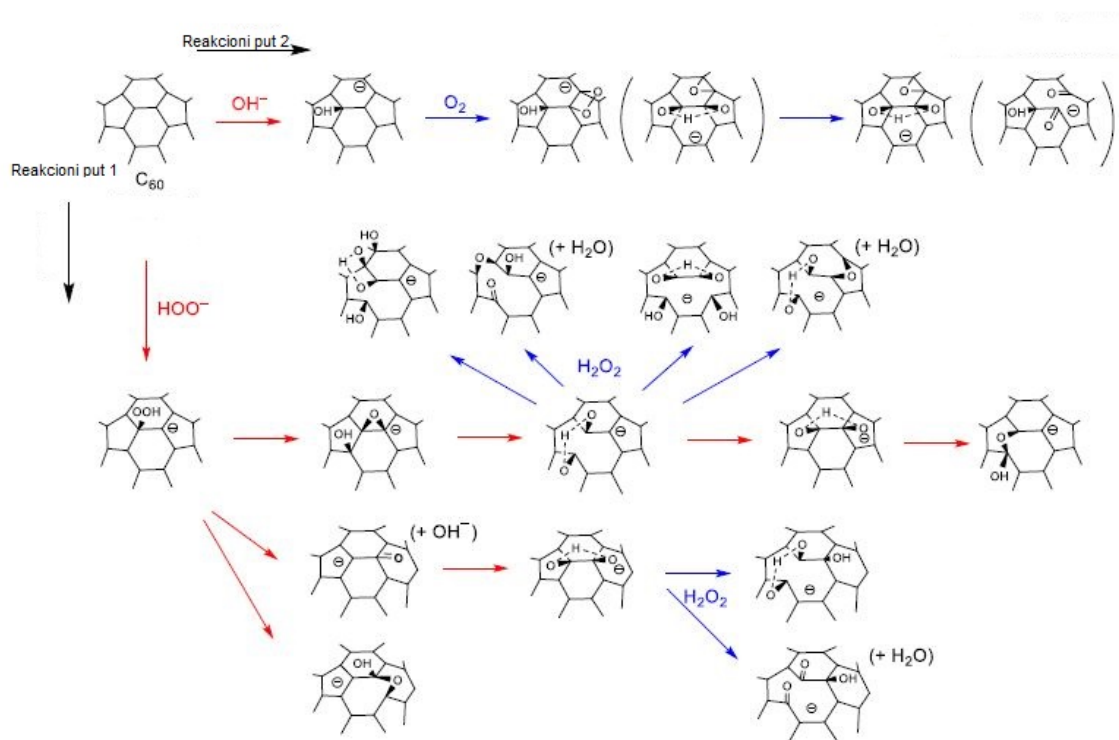
U oba navedena mehanizma formiranja fullerola uloga međufaznog katalizatora je da promoviše formiranje $-OOH$ (ili $-OH$) i da ih transportuje sa hidrofilne vodene faze do hidrofobnih fulerenil centara u organskoj fazi [23].

U radu autora Wang [32] izvršen je kritički osvrt na mehanizme dobijanja fullerola koji su napred navedeni. Fulleroli sintetisani sa NaOH kao hidroksilnim agensom u prisustvu O_2 su radikalski anjoni koji sadrže hidroksilne, karbonilne i manje zastupljene hemiketalne i epoksidne grupe. Predloženi model ne može da interpretira formiranje navedenih grupa. Imajući u vidu, da su se fulleroli pokazali kao odlični hvatači superoksid radikalskog anjona generisanog ksantin i ksantin-oksidaza sistemom, a da mehanizam prikazan na slici 11 podrazumeva formiranje O_2^- , autor konstatuje da je takav mehanizam formiranja fullerola neprikladan. Izračunate su vrednosti za Gibss-ovu slobodnu energiju na osnovu teorije funkcionala gustine (*eng. density functional theory, DFT*) za svaki stupanj predloženog mehanizma dobijanja fullerola korišćenjem NaOH za polihidroksilaciju molekula C_{60} . Utvrđeno je da za drugi stupanj (b) vrednost slobodne energije iznosi 18,1 kcal/mol i da je reakcija endotermna. Vrednosti slobodne energije za ostala tri stupnja su relativno manje od energije za stupanj b) pa je zaključeno da se proces dobijanja fullerola prema predloženom mehanizmu ne može odvijati spontano.

Nadalje, izračunate su vrednosti Gibss-ove slobodne energije DFT metodom za predloženi mehanizam dobijanja fullerola korišćenjem H_2O_2 za polihidroksilaciju molekula C_{60} . Zbog velike elektron-deficijentne prirode molekula C_{60} prvi stupanj (a) predloženog mehanizma u kojem se formira $C_{60}OOH^-$ je egzoterman i slobodna energija za taj stupanj iznosi -12,8 kcal/mol. Međutim, drugi stupnju (b) koji predstavlja strukturni rearanžman $C_{60}OOH^-$ pri čemu se generiše epoksid $C_{60}O$ i OH^- ima malu energetska barijeru od oko 12,6 kcal/mol i vrednost Gibss-ove slobodne energije je -36,1 kcal/mol što ovaj stupanj čini veoma egzotermnim. Na osnovu izračunatih vrednosti Gibss-ove

slobodne energije, autor smatra da je predloženi mehanizam dobijanja fullerola korišćenjem H_2O_2 za polihidroksilaciju molekula C_{60} nelogičan.

Imajući u vidu navedeno predloženi su mehanizmi za dobijanje fullerola korišćenjem NaOH i H_2O_2 za polihidroksilaciju molekula C_{60} . Mehanizmi su šematski predstavljeni na slici 13.



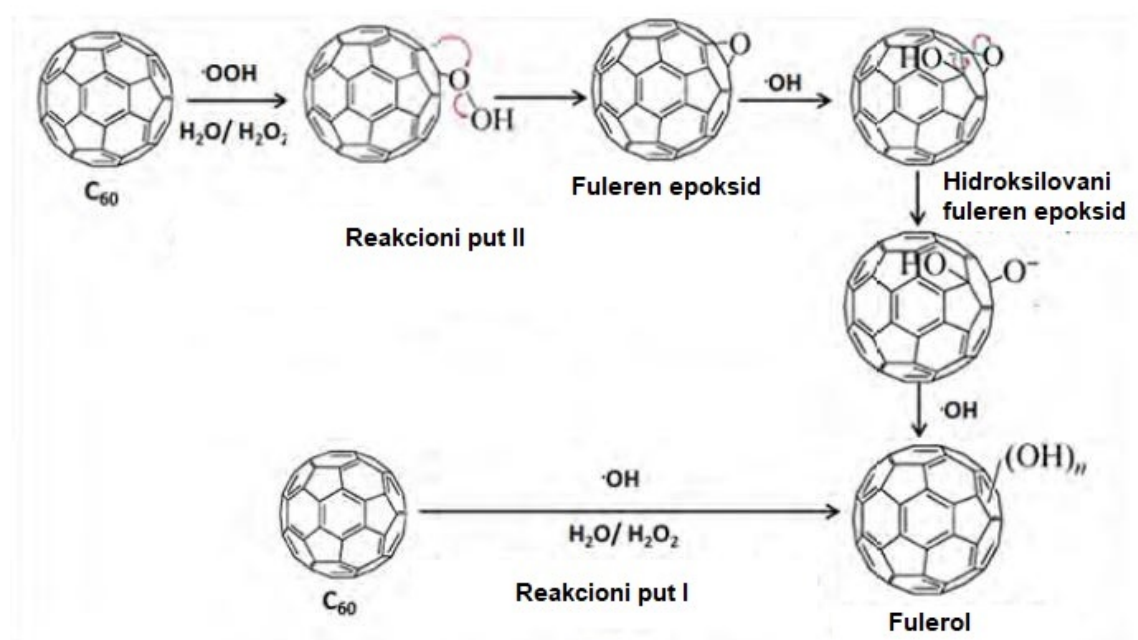
Slika 13. Predloženi model mehanizma formiranja fullerola korišćenjem NaOH i H_2O_2 [32]

Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih na slici 13 predloženo je da se mehanizam dobijanja fullerola korišćenjem NaOH u prisustvu O_2 (reakcioni put 2) odvija u tri stupnja: a) nukleofilna adicija OH^- na molekul C_{60} pri čemu se formira C_{60}OH^- , b) elektrofilna adicija O_2 na C_{60}OH^- pri čemu se dobija prekursor $\text{C}_{60}\text{O}_2\text{OH}^-$ anjon i c) strukturni rearanžman dobijenog $\text{C}_{60}\text{O}_2\text{OH}^-$. Najverovatniji intermedijeri predloženog mehanizma dobijanja fullerola u baznim uslovima su epoksidi i deprotonovani vic-dioli, koji su podložni transformaciji u hidroksile i karbonile. U slučaju mehanizma dobijanja fullerola u alkalnim uslovima u prisustvu H_2O_2 za polihidroksilaciju molekula C_{60} predložena su dva stupnja: a) nukleofilna adicija OOH^- na molekul C_{60} pri čemu se dobija anjonski prekursor i b) posledična elektrofilna adicija H_2O_2 prekursorima praćena strukturnim

rearanžmanom pri čemu se dobijaju produkti sa različitim kiseoničnim grupama. Najverovatnije kiseonične grupe koje se formiraju uključuju hidroksilne, karbonilne, hemiketalne i vic-diol grupe. Od navedenih grupa, hemiketalne strukture su najstabilnije i malo je verovatno da budu podvrgnuti daljem strukturnom rearanžmanu ili da dalje budu adirane.

U radu autora *Zhang* i saradnika [31] predložen je mehanizam reakcije koji podrazumeva reakciju C_{60} sa KOH u vibracionom mlinu na sobnoj temperaturi, pri čemu se formira fuleren epoksid ($C_{60}(O)_n$). Nukleofilnim napadom hidroksilnih jona na fuleren epoksid dobija se intermedijer $C_{60}(O)_n(OH)_m$ koji reakcijom hidrolize daje fulerol $C_{60}(OH)_x$.

U radu autora *Afreen* i saradnika [29] predložen je mehanizam dobijanja fulerola korišćenjem H_2O_2 za polihidrosilaciju molekula C_{60} bez prisustva međufaznog katalizatora pod dejstvom ultrazvučnog polja. Predloženi mehanizam dobijanja fulerola ovim postupkom prikazan je šematski na slici 14.



Slika 14. Predloženi model mehanizma formiranja fulerola korišćenjem H_2O_2 pod dejstvom ultrazvučnog polja [20]

Na osnovu predloženog modela proces formiranja fullerola se može simultano odvijati kroz dva reakciona puta. Prvi reakcioni put je napad $\cdot\text{OH}$ radikala na fullerenski kavez pri čemu se direktno dobija fullerol i/ili napad $-\text{OH}$ i $\cdot\text{OOH}$ radikala na elektron deficitne dvostruke veze u molekulu C_{60} i nukleofilna reakcija što vodi do dobijanja fuleren epoksida kao intermedijera (drugi reakcioni put) po mehanizmu sličnom Bingelovoj reakciji. Ponovljeni napadi $\cdot\text{OH}$ (ili $\cdot\text{OOH}$) radikala na fuleren epoksid preko $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcije dovodi do formiranja fullerola. Moguća je i ponovljena epoksidacija pri čemu se formiraju viši epoksidi (C_{60}O_2 i C_{60}O_3) koji su mogući kandidati za formiranje drugih intermedijera npr. hidroksilovani fuleren epoksid ($\text{C}_{60}(\text{OH})_x\text{O}_y$) u toku dejstva ultrazvučnog polja. Takođe, fullerol se može formirati i kao posledica napada $\cdot\text{OH}$ radikala na $\text{C}_{60}(\text{OH})_x\text{O}_y$ [29].

5. Kinetika formiranja fullerola

U naučnoj literaturi objavljeno je veoma mali broj naučnih radova u kojima je ispitivana kinetika formiranja fullerola.

U radu *Li* i saradnika [20] opisan je postupak formiranja fullerola $C_{60}(OH)_{26,5}$ u baznoj sredini korišćenjem tetrabutilamonijumhidroksida (TBAH) kao međufaznog katalizatora, na sobnoj temperaturi i u prisustvu vazduha. Reakcija formiranja fullerola je ponovljena u atmosferi argona i u prisustvu tetraetilamonijumhidroksida i tetrametilamonijumhidroksida. Utvrđeno je da: a) adicija hidroksilne grupe na molekul fulerena se odvija veoma sporo bez prisustva kiseonika; b) brzina reakcije formiranja fullerola strogo zavisi od alkilne grupe kvaternarnog amonijumhidroksida, odnosno da se brzina reakcije povećava sa povećanjem broja ugljenikovih atoma u alkilnoj grupi kvaternarnog amonijumhidroksida. i c) TBAH dramatično ubrzava reakciju formiranja fullerola tako da se kompletna konverzija C_{60} u fullerol završava za 3 minuta.

Uticaj mikrotalasnog polja na izotermnu kinetiku formiranja fullerola $C_{60}(OH)_{24}$ u dvofaznom sistemu u prisustvu međufaznog katalizatora cetiltrimetilamonijumbromid (CTAB) i vodonikperoksida ispitivan je od strane *Adnađević* i saradnika [19] i *Gigov* [33]. Određeni su kinetički modeli reakcije formiranja fullerola pod uticajem termičkog i mikrotalasnog polja i zaključeno je da su kinetički modeli identični. Brzina reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja značajno je veća od brzine reakcije u uslovima delovanja termičkog polja. Utvrđeno je da je vrednost aktivacione energije ispitivanog procesa u uslovima delovanja mikrotalasnog polja dva do četiri puta manja od korespondentne vrednosti u uslovima delovanja termičkog polja. Predeksponencijalni faktor je, takođe, od 436 do 4200 puta manji. Razlika u vrednostima kinetičkih parametara (aktivaciona energija i predeksponencijalni faktor) ispitivanog procesa u uslovima delovanja mikrotalasnog polja se može objasniti tzv. specifičnom (ne-termalnom) aktivacijom centara novoformirane faze usled apsorpcije elektromagnetne energije. Ispitan je uticaj koncentracije reaktanata na izotermnu kinetiku reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja i utvrđeno je da se kinetika

formiranja u odnosu na promene koncentracija fulerena C₆₀, cetiltrimetilamonijumbromida i vodonikperoksida pri konvencionalnom zagrevanju reakcione smeše može se opisati kinetikom reakcije prvog reda, a u odnosu na promenu koncentracije natrijumhidroksida kinetikom reakcije ½ reda.

6. Uticaj mikrotalasnog i ultrazvučnog polja na kinetiku hemijskih reakcija i fizičko-hemijskih procesa

Uticaj mikrotalasnog i ultrazvučnog polja na kinetiku hemijskih reakcija i fizičko-hemijskih procesa ogleda se u intezifikaciji procesa usled značajnih efekata indukovanih u reakcionom sistemu kao što su: formiranje „vrućih“ tačaka, stvaranje snažne turbulencije i hemijski efekti. Jedan od glavnih motiva za primenu ultrazvučnog i mikrotalasnog polja je intezifikacija kinetike hemijskih reakcija i fizičko-hemijskih procesa kroz ubrzanje masenog prenosa reaktanata u reakcionom sistemu i prenos toplote [34].

Mikrotalasno zagrevanje materijala koje se javlja usled dipolarnog polarizacionog mehanizma izazvano je međusobnim trenjem molekula kao posledica re-orijentacije dipolnih momenata materijala pod uticajem mikrotalasnog polja odn. kontinuiranim kidanjem i formiranjem međumolekulskih veza, usled čega dolazi do ireverzibilne disipitacije kinetičke i termalne energije uzorka. U slučaju kada supstanca sadrži mobilne jone, rastvorni jon usled oscilacije električne komponente mikrotalasnog polja povećava energiju sudaranja i izaziva kontinuirano kidanje i formiranje međumolekulskih veza. Ovo znači da će se supstanca zagrevati na isti način kao kod dipolarnog polarizacionog mehanizma, odn. kondukcionim mehanizmom.

Efekat mikrotalasnog polja na hemijske reakcije i fizičko-hemijske procese predstavlja kombinaciju termalnih efekata (pregrevanje [35], „vruće“ tačke (eng. *hot-spots*) [36] i selektivno zagrevanje [37]) i „specifičnih mikrotalasnih efekata“ [38].

Termalni efekti su povezani sa različitim karakteristikama mikrotalasnog zagrevanja i konvencionalnog zagrevanja. Mikrotalasno zagrevanje je zasnovano na sposobnosti određenih komponenti materijala da transformišu elektromagnetnu energiju u toplotu, a veličina zagrevanja zavisi od dielektričnih svojstava molekula. Transmisija energije je uzrokovana dielektričnim gubicima što je različito od procesa provođenja toplote kod konvekcionalnog zagrevanja. Mikrotalasno zagrevanje je brzo i zapreminsko. Nasuprot tome, konvencionalno zagrevanje je sporo i do uzorka se površinski sprovodi. Termalni efekti kod mikrotalasnog zagrevanja su posledica obrnutog transfera toplote,

nehomogenosti magnetnog polja u uzorku i selektivne apsorpcije zračenja od strane polarnih jedinjenja. Ovi efekti se mogu koristiti za povećanje efikasnosti procesa, modifikaciju selektivnosti i za izvođenje reakcija koja se ne dešavaju pri konvencionalnom zagrevanju.

Pitanje specifičnog mikrotalasnog efekta je još uvek kontraverzna tema. Postulirano je nekoliko teorija a nekoliko modela su publikovana.

U radu autora *Berlan* i saradnika [39], uočeno je ubrzanje reakcije cikloadicije kod izotermalnog mikrotalasnog zagrevanja reakcionog sistema i objašnjena je promena entropije reakcionog sistema.

U radu autora *Lewis* i saradnika [40] uočeno ubrzanje reakcije imidizacije sulfona i poliamidne kiseline sa ketonskim grupama objašnjeno je mehanizmom zasnovanim na „višku dipolne energije“ u kojem se predlaže da je lokalizovana energija (temperatura) dipolnih grupa veća u porencenju sa ne-polarnim vezama u ovim sistemima.

Autori *Rybakov* i *Semenov* [41] objasnili su efekat mikrotalasnog zagrevanja na kinetiku reakcija u čvrstom stanju sa formiranjem ponderomotornih sila koje utiču na vremenski usrednjeno kretanje naelektrisanih čestica i povećajonski transport u čvrstom stanju.

Sposobnost mikrotalasnog zračenja da pobudi rotacione prelaze i na taj način povećaj unutrašnju energiju sistema, iskoristili su *Strauss* i saradnici [42] da objasne efekat mikrotalasnog polja na hemijske reakcije.

Binner i saradnici [43] su istraživanjem uticaja mikrotalasnog polja na kinetiku formiranja titanijum karbida zaključili da, u prisustvu magnetnog polja, raste pokretljivost molekula što dovodi do povećanja vrednosti Arrhenius-ovog predeksponencijalnog faktora koji, nadalje, uzrokuje ubrzanje sinteze titanijum karbida.

Stuerga i *Gaillard* [44] su objasnili povećanje brzine reakcije u kondenzovanom stanju pri mikrotalasnim zagrevanjem, u odnosu na konvencionalno zagrevanje, sa povećanom brzinom sudaranja u kondenzovanoj fazi što indukuje transfer izmenu rotacionih i vibracionih energetskih nivoa i povećanje brzine reakcije.

Na osnovu eksperimentalno potvrđenog smanjenja vrednosti aktivacione energije procesa razlaganja natrijumbikarbonata u mikrotalasnom polju, *Shibata* i saradnici [45] su zaključili da je uticaj mikrotalasnog polja na dijelektrike indukcija ubrzane rotacije polarizovanih dipola u molekulima. Ovo dovodi do generisanja toplote usled trenja i,

istovremeno do povećavanja verovatnoće kontakata izmenu molekula, i na taj način do povećanje brzine reakcije i smanjenja aktivacione energije.

Autori *Perreux* i *Loupy* [46] su proučavali i klasifikovali prirodu mikrotalasnih efekata uzevši u obzir reakcioni medijum i reakcioni mehanizam, odn. polarnost tranzicionog stanja i poziciju tranzicionog stanja uporedo sa reakcionim koordinatama.

Blanco i *Auerbach* [47] su teoretski dokazali da se energija mikrotalasnog polja prvenstveno prenosi do određenih molekulskih modova (tranzicioni, vibracioni i/ili rotacioni) i iskoristili ovu informaciju da objasne inverznu desorpciju benzena i metanola iz zeolita u poređenju sa termalnom desorpcijom.

Tačan mehanizam intezifikacije procesa pod dejstvom ultrazvučnog polja uglavnom zavisi da li je reakcioni sistem homogen ili heterogen. Poznato je da dejstvo ultrazvuka stvara fizičke i hemijske efekte u heterogenim reakcionim sistemima formiranjem kavitacionih mehurova na sledeći način:

- a) fizički efekat emulsifikacije, u kojem se usled mikro turbulencija koja se stvara ubrzanim kretanjem mehurova, dolazi do intezivnijeg mešanja nemešivih reakcionih komponenti. Usled toga, međufazna površina između reaktanata se značajno povećava što doprinosi ubrzanju reakcije.
- b) hemijski efekat, u kojem se slobodni radikali H° , OH° , HO_2° , koji se formiraju kolapsom mehurova, iniciraju i/ili ubrzavaju hemijske reakcije u reakcionom sistemu. Povećanje brzine hemijske reakcije pod uticajem ultrazvučnog polja se najčešće objašnjava postojanjem „vrućih“ tačaka [48].

Veoma mali broj naučnih radova je objavljeno u kojima je vršeno ispitivanje uticaja spoljnih fizičkih polja (mikrotalasno i ultrazvučno) na izotermnu kinetiku hemijskih reakcija i fizičko-hemijskih procesa.

Haque i saradnici [49] su ispitivali uticaj ultrazvučnog, mikrotalasnog i termičkog polja na kinetiku solvotermalne sinteze gvožđe tereftalata na niskim temperaturama. Brzina kristalizacije (nukleacija i rast kristala) je najveća pod uticajem ultrazvučnog polja i opada u sledećem redosledu: ultrazvučno polje > mikrotalasno polje > termičko polje. Objašnjeno je da je povećanje vrednosti brzine reakcije pod uticajem ultrazvučnog i mikrotalasnog polja posledica povećanje predeksponencijalnih faktora, pre nego posledica opadanja vrednosti aktivacionih energija. Predloženo je da su fizički efekti,

kao što su “vruće” tačke, važniji od hemijskih efekata za povećanje vrednosti konstante brzine reakcije.

Reakciju konverzije letećeg pepela nastalog sagorevanjem uglja u zeolit pod dejstvom mikrotalasnog i ultrazvučnog polja je ispitivana od strane autora *Bukhari* i saradnika [50]. Utvrđeno je da se pod dejstvom mikrotalasnog polja dobijaju zeoliti sa boljim jonoizmenivačkim svojstvima i većom BET specifičnom površinom: Dejstvo mikrotalasnog polja značajno smanjuje reakciono vreme i dovodi do formiranja kristala manjih dimenzija. Ultrazvučno polje, takođe, dovodi do smanjenja reakcionog vremena i dovodi do formiranja zeolita sa boljim performansama u poređenju sa konvencionalnim zagrevanjem.

Uticaj ultrazvučnog i mikrotalasnog polja na ekstrakciju likopena iz paradajza je ispitivana od strane autora *Lianfu* i *Zelong* [51]. Utvrđeno je da zajedničko delovanje ultrazvučnog polja (akustična kavitacija) i mikrotalasnog polja značajno poboljšava ekstrakciju time što skraćuje vreme ekstrakovanja, smanjuje količinu rastvarača i poboljšava prinos likopena, u poređenju sa ekstrakcijom pod dejstvom ultrazvučnog polja.

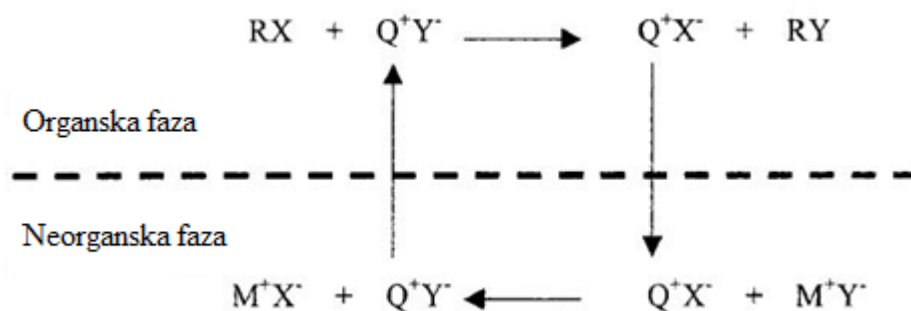
7. Mehanizam delovanja međufaznog katalizatora

Međufazna kataliza je proces koji se primenjuje za uspostavljanje reakcija između hemijskih vrsta lokalizovanih u različitim fazama, dodavanjem supstance koja se naziva međufazni katalizator. Međufazni katalizator je supstanca bipolarane strukture koja je u određenoj meri rastvorljiva u organskoj i u neorganskoj fazi i omogućava prenos jednog od reaktanata, najčešće nukleofilnog anjona iz neorganske faze u organsku fazu, gde se reakcija odigrava. Dva osnovna zahteva koja mora da ispunjava međufazni katalizator su da katjonski deo ima organsku strukturu kako bi bio rastvorljiv u organskoj fazi i da se međujonska veza lako raskida usled visoke reaktivnosti anjona. Kvaternarne onijum soli, Q^+X^- (amonijum i fosfonijum soli) ispunjavaju optimalne uslove u pogledu aktivnosti, stabilnosti, dostupnosti i niske cene [52, 53].

U procesu međufazne katalize u sistemima tečno-tečno, predloženi su *Starks*-ov ekstrakcioni mehanizam [54] i interfacijalni (*Maskosza*-ov) mehanizam [55, 56]. Ova dva predložena mehanizma opisuju oblast u kojoj se odvija hemijska reakcija ili fazu u kojoj se odvija stupanj koji određuje brzinu reakcije.

7.1. *Starks*-ov ekstrakcioni mehanizam delovanja međufaznog katalizatora

Starks je predložio mehanizam koji se bazira na ekstrakciju jonskog para Q^+Y^- iz vodene u organsku fazu (slika 15). Prema predloženom mehanizmu kvaternarna so Q^+X^- u vodenoj fazi, najpre, disosuje na katjon kvaternarne onijum soli Q^+ i anjon X^- . Katjon Q^+ vezuje nukleofilni anjon Y^- za kojeg se pretpostavlja da je lipofilniji od anjona X^- . Reakcija jonske izmene između međufaznog katalizatora i nukleofila omogućava transfer reaktivnog jonskog para Q^+Y^- iz neorganske u organsku fazu gde ovaj slabo solvatisani jonski par omogućava reakciju između anjona Y^- i reaktanta RX dajući produkt RY i kvaternarnu so Q^+X^- koja se vraća u neorgansku fazu. Ciklus se završava kada reaktivni anjoni u potpunosti izreaguju sa reaktantom u organskoj fazi.



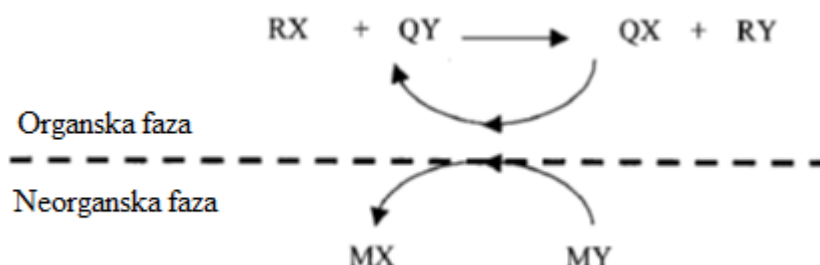
Slika 15. Ekstraktivni mehanizam delovanja međufaznog katalizatora [54]

7.2. Brandstorm-Montanari modifikacija Starks-ovog mehanizma delovanja međufaznog katalizatora

Brandstorm-Montanari [57] modifikacija ekstrakcionog mehanizma odnosi se na mehanizam delovanja međufaznog katalizatora kada je on jako organofilan da bi se rastvorio u vodi i egzistira isključivo u organskoj fazi. U ovom slučaju reakcija jonske izmene između međufaznog katalizatora i nukleofila odvija se na ili blizu međufazne površine. *Landini* i saradnici [58] su korišćenjem tečnih membrana pokazali da u procesu međufazne katalize transport anjona iz jedne u drugu fazu ne zahteva istovremeni transport organskog katjona. Ispitivanjem kinetike delovanja međufaznog katalizatora utvrđeno je da efikasnost katalizatora zavisi uglavnom od njegove organofilnosti.

7.3. Interfejsni mehanizam delovanja međufaznog katalizatora

Makosza i saradnici su predložili interfacijalni mehanizam delovanja međufaznog katalizatora u dvo-faznim sistemima (slika 16).



Slika 16. Interfacijalni mehanizam delovanja međufaznog katalizatora [55]

Najčešće neorganska so može biti suviše hidrofilna da dozvoli da se kvarterna onijum so rastvori u organskoj fazi i egzistira isključivo u neorganskoj fazi. U ovom slučaju reakcija jonske izmene između međufaznog katalizatora Q^+X^- i nukleofila Y^- odvija se na međufaznoj površini. Reaktivni jonski par kasnije migrira u organskoj fazi u kojoj se odvijaju sve dalje reakcije do dobijanja produkta i međufaznog katalizatora.

Na osnovu ispitivanja kinetike reakcija u dvofaznim sistemima u prisustvu međufaznog katalizatora predloženi su osnovne karakteristike reakcija kriterijumi za distinkciju koji se odvijaju ekstrakcionim i interfacijalnim mehanizmom [59,60].

Reakcije koje se odvijaju ekstrakcionim mehanizmom karakteriše: (a) povećana brzina reakcije sa povećanom organofilnošću katalizatora, b) nezavisnost brzine reakcije od brzine mešanja reakcione smeše iznad određene vrednosti brzine mešanja i c) linearna zavisnost brzine reakcije od koncentracije međufaznog katalizatora.

U suprotnom, reakcije koje se odvijaju preko *Makosza* interfacijalnog mehanizma karakteriše: a) maksimalna reaktivnost sa relativno hidrofilnim kvatima (Q^+), b) povećanje brzine reakcije sa povećanjem brzine mešanja reakcione smeše i c) frakcioni red reakcije u odnosu na međufazni katalizator.

8. Materijali i metode

8.1. Materijali

U ovom istraživanju korišćen je fuleren C_{60} čistoće 99,95% od proizvođača MER Corp. SAD.

Toluen (C_7H_8) p.a. kvaliteta nabavljen je od proizvođača Lach-Ner, Češka.

Natrijumhidroksid i etanol, p.a. kvaliteta, kao i vodonik peroksid (30% rastvor) nabavljeni su od proizvođača Merck, Nemačka.

Kao međufazni katalizatori korišćeni su cetiltrimetilamonijumbromid (CTAB), p.a. kvaliteta, nabavljen od proizvođača Sigma Aldrich, SAD i tetrabutilamonijumhidroksid (TBAH, 40%), p.a. kvaliteta, nabavljen od proizvođača Merck, Nemačka.

8.2. Metode

8.2.1. Sinteza fullerola sa međufaznim katalizatorom CTAB u uslovima delovanja termičkog polja

Rastvor fullerena C_{60} u toluenu (50 mg C_{60} u 50 ml toluena) je dodavan polako u vodeni rastvor NaOH (2g u 20 ml H_2O) koji sadrži 10 mg CTABr i 0,25 ml H_2O_2 (30 %). Odnos organske i vodene faze je 5:1. Reakciona smeša je smeštena u trokrakom staklenom balonu koji je pozicioniran u termostatiranom vodenom kupatilu. Temperatura reakcione smeše je kontrolisana etaloniranim termoparom. Reakcija dobijanja fullerola je vršena na sledećim temperaturama: (293, 298, 303, 308 i 313))K $\pm$ 1 K. Reakciona smeša je mešana brzinom od 500 o/min do obezbojavanja organskog sloja. U različitim vremenskim intervalima od 1 do 10 minuta uziman je alikvot (3 ml) iz organskog dela reakcione smeše koji je analiziran VIS spektrometrom, kako bi se odredila koncentracija fullerena spektrofotometrijski na talasnoj dužini, $\lambda = 540$ nm pomoću standardne kalibracione krive. Reakcija se završava kada organski sloj postane bezbojan. Nakon završetka reakcije obezbojeni organski sloj se odvoji od neorganskog sloja dekantovanjem. Dobijeni produkt reakcije se izdvoji precipitacijom u neorganskom sloju dodavanjem etanola. Ovaj postupak se ponavlja više puta (najmanje tri puta) kako bi se

osiguralo kompletno odstranjivanje NaOH i CTAB. Precipitat se suši 6h na 333 K. Konačni produkt reakcije je tamno smeđe boje.

8.2.1.1 Sinteza fullerola sa međufaznim katalizatorom TBAH u uslovima delovanja termičkog polja

U rastvor fulerena C₆₀ u toluenu (40 mg C₆₀ u 40 ml toluena) je polako dodavan vodeni rastvor NaOH (2,2 g u 40 ml H₂O) koji sadrži 0,1 ml TBAH (40 %) uz stalno mešanje na konstantnoj temperaturi (od 300 K do 328 K). Reakciona smeša je smeštena u trokrakom staklenom balonu koji je pozicioniran u termostatiranom vodenom kupatilu. Temperatura reakcione smeše je kontrolisana etaloniranim termoparom. Reakcija dobijanja fullerola je vršena na sledećim temperaturama: (300, 310, 318, 323 i 328)K ± 1 K.. Reakciona smeša je mešana brzinom od 500 o/min do obezbojavanja organskog sloja. U toku reakcije u različitim vremenskim intervalima od 1 do 10 minuta uziman je alikvot (3 ml) iz organskog dela reakcione smeše koji je analiziran VIS spektrometrom, kako bi se odredila koncentracija fulerena spektrofotometrijski na talasnoj dužini, $\lambda = 540$ nm pomoću standardne kalibracione krive. Reakcija se završava kada organski sloj postane bezbojan. Dobijeni produkt reakcije se dalje tretira kao što je opisano u pog. 8.2.1.

8.2.2. Formiranje fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja

Reakciona smeša je postavljena u temostatički kontrolisanom ultrazvučnom reaktoru model VC750 od proizvođača Sonics and Materials Inc. iz SAD (slika 17). Snaga ultrazvučnog reaktora koji je korišćen u ovom ispitivanju je 750W, a frekvencija je 20kHz. Ultrasonični reaktor se sastoji od sonde koja je izrađena od legure titanijuma sa vrhom prečnika 13 mm. Temperatura reakcione smeše je održavana u opsegu od ± 1 K hlađenjem kroz rashladni omotač koji je povezan sa termo-kriostatom, a merenje temperature je vršeno etaloniranim termoparom koji je postavljen na istu dubinu u reakcionoj smeši kao i ultrazvučna sonda na rastojanju od oko 0,5 cm od vrha sonde. Ultrazvučna sonda je postavljena na rastojanju od 5 cm od površine reakcione smeše. Zapremina reakcione smeše je bila 120 mL. Preko kontrolne jedinice ultrazvučnog

reaktora vrši se podešavanje amplitude ultrazvučnog polja. U svim ispitivanjima amplituda ultrazvučnog polja je bila 30 %.

Snaga ultrazvuka koja je predata reakcionoj smeši - P_{diss} (W) određena je metodom koju je uveo *Lorimer* i saradnici [61] korišćenjem jednačine

$$P_{diss} = mC_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t=0} \quad (1)$$

gde je m (g) masa rastvora, C_p ($J g^{-1} K^{-1}$) je specifična toplota pri stalnom pritisku i dT/dt (Ks^{-1}) je brzina povećanja temperature.

Akumulirana snaga P_{AC} (W/ml) je izračunata kao količnik snage koja je predata reakcionoj smeši i zapremine reakcione smeše.

Intezitet ultrazvučnog polja je izračunat na osnovu jednačine (2) [62]:

$$I = P_{diss}VS^{-1} \quad (2)$$

gde je V /mL zapremina reakcione smeše a S je površina vrha ultrazvučne sonde ($4,17 cm^2$).

Sonohemijska efikasnost (SE), koja je po definiciji broj molekula reaktanata u odnosu na ultrazvučnu energiju, izračunata je na osnovu jednačine (3) [63].

$$SE = \frac{C \times V}{P_{diss} \times t} \quad (3)$$

gde je C (μmol) koncentracija formiranog trijodida, V (L) je zapremina reakcione smeše i t (s) je vreme sonikacije.

Osnovne karakteristike ultrazvučnog reaktora su prikazane u tabeli 1.

Tabela 1. Osnovne karakteristike ultrazvučnog reaktora

Karakteristika	Jedinice	Vrednosti
P_{disp}	W	6,41
P_{ac}	W/ml	0,05
I	W/cm ²	8,16
SE	$\mu mol/J$	$3 \cdot 10^{-5}$
Frekvencija	kHz	20
Amplituda	%	30



Slika 17. Ultrazvučni reaktor VC750, Sonics Inc., SAD

(fotografija je preuzeta sa internet stranice proizvođača)

8.2.3. Formiranje fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja

Sud sa reakcionom smešom je postavljen u reakcionu komoru mikrotalasnog reaktora Discover, CEM Co., SAD (slika 18) sa programiranom kontrolom temperature zagrevanja. Reakcija formiranja fullerola je sprovedena na frekvenciji mikrotalasnog polja od 2,45 GHz. Reakcija dobijanja fullerola je vršena na sledećim temperaturama: (293, 298, 303, 308 i 313)K $\pm$ 1 K. Temperatura reakcione smeše merena je temperaturnom sondom sa optičkim vlaknom. Mešanje reakcione smeše vršeno je magnetnom mešalicom koja je sastavni deo mikrotalasnog reaktora. Mikrotalasni reaktor je radi preciznijeg održavanja temperature modifikovan sistemom sopstvene konstrukcije za održavanje zadate temperature. Glavni delovi sistema za održavanje temperature reakcione smeše su: evaporator tečnog azota i maseni protokomer sa kontrolerom za kontrolu protoka pare tečnog azota. Sistem je povezan sa programabilnim logičkim

kontrolerom (PLC) koji služi za regulaciju protoka rashladnog medijuma. Temperaturna sonda sa optičkim vlaknom je povezana sa mikrotalasnim reaktorom i sa PLC-om koji omogućuje vezu između temperature sonde i sistema za održavanje temperature reakcione smeše. Na ovaj način sistem omogućuje održavanje zadate temperature rapidnom varijacijom (svake 2 sekunde) izlazne snage magnetrona i/ili protoka rashladnog medijuma. Kada temperatura reakcione smeše poraste u odnosu na zadatu izlazna snaga magnetrona se smanji i protok rashladnog medijuma se poveća. U suprotnom, kada temperatura reakcione smeše opadne u odnosu na zadatu vrednost, izlazna snaga magnetrona se poveća a protok rashladnog medijuma se smanji.

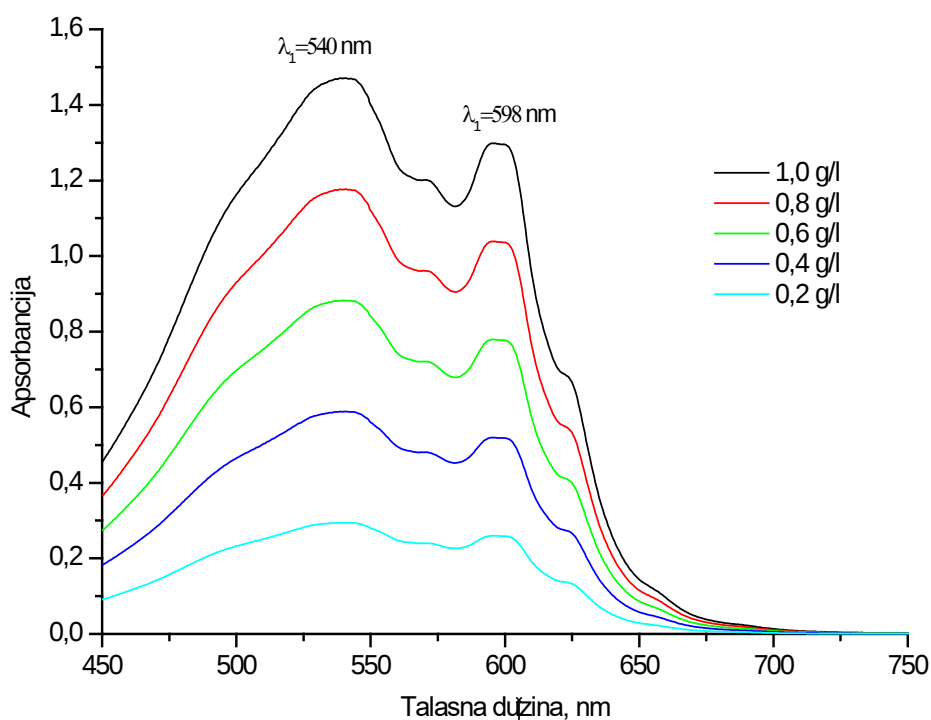


Slika 18. Mikrotalasni reaktor Discover, CEM Co., SAD

(fotografija je preuzeta sa internet stranice proizvođača)

8.2.4. Spektrofotometrijska metoda određivanja koncentracije C_{60} u rastvoru

Snimanje VIS spektar organske faze reakcione smeše vršeno je jednozračnim UV/VIS spektrometrometar “UV mini 1240”, Szhimadzu, Japan. Na slici 21 prikazani su apsorpcioni spektri rastvora različitih koncentracija fulerena C_{60} u toluenu (od 0,2 g/l do 1 g/l) u opsegu talasnih dužina od 450 – 700 nm. Apsorpcione trake pokazuju dva karakteristična maksimuma na talasnim dužinama: $\lambda_1 = 540$ nm i $\lambda_2 = 598$ nm, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima: $\lambda_1 = 540$ nm i $\lambda_2 = 600$ nm [64].

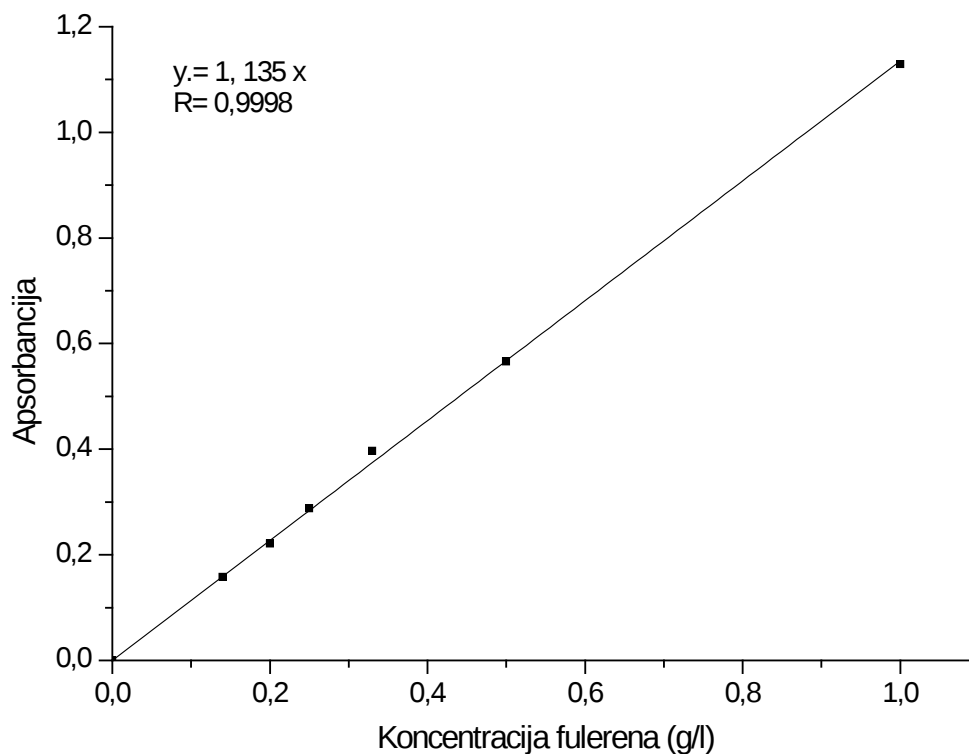


Slika 19. Apsorpcioni spektri rastvora različitih koncentracija fulerena u toluenu

U skladu sa *Lambert-Beer*-ovim zakonom koji je matematički izražen sa jednačinom 4, a pomoću kalibracione krive (slika 20), određene su nepoznate koncentracije uzoraka uzimanih iz reakcione smeše u određenim vremenskim intervalima u toku reakcije formiranja fulerola.

$$A = a \cdot b \cdot C \quad (4)$$

gde je A apsorbancija, a je molarna apsorbivnost, b je debljina sloja i C je koncentracija.



Slika 20. Standardna kalibraciona kriva za određivanje koncentracije C_{60} u organskom sloju

Kalibraciona kriva za određivanje koncentracije C_{60} u organskom sloju reakcione smeše dobijena je snimanjem rastvora različitih koncentracija fulerena u toluenu, na talasnoj dužini ($\lambda = 540$ nm).

8.2.5. Određivanje stepena konverzije fulerena u fullerol

Imajući u vidu da 1 mol C_{60} daje 1 mol fullerola, određivanje stepena konverzije fulerena u fullerol sa vremenom reakcije vršena je na osnovu jednačine:

$$\alpha_t = \frac{c_0 - c_i}{c_0} \quad (5)$$

gde je: C_0 početna koncentracija C_{60} u rastvoru toluena, a C_i koncentracija fulerena C_{60} u organskom sloju reakcione smeše u određenom vremenu reakcije (t).

Koncentracija C_{60} određena je spektrofotometrijskom metodom.

8.2.6. Elementarna analiza produkta reakcije

Određivanje sadržaja ugljenika [C(%)] i vodonika [H(%)] u produktu reakcije formiranja fullerola vršeno je na instrumentu Carlo Erba Elemental Analyzer, tip EA 1108, Italija.

8.2.7. Infracrvena spektroskopija produkta reakcije

Infracrveni spektri uzoraka fulkerola su snimani tehnikom KBr peleta (1 mg uzorka na 100 mg KBr) na instrumentu Bomem MB100 Fourier transform infrared spectrometer, Hartmann & Braun, Kanada.

8.2.8. Termogravimetrijska analiza produkata reakcije

Neizotermne termogravimetrijske krive desorpcije su snimane korišćenjem uređaja TA Instruments-SDT sa TGA-DSC termalnim analizatorom, model 2960 u atmosferi azota (99,9995 vol.%), pri čemu je protok gasa bio 20 mL/min. Termička degradacija fullerola je praćena pri brzini zagrevanja $\beta = 5$ K/min. Svi eksperimenti su izvedeni u temperaturskom intervalu od ambijentalne temperature do 570 K. Uzorci mase (20 ± 1) mg su bili smešteni u platinske posude.

8.2.9. Određivanje broja hidroksilnih grupa

Određivanje broja hidroksilnih grupa vršeno je prema metodi opisanoj u radu autora *Goswami* i saradnika [12], na osnovu jednačine:

$$n_{OH} = \frac{M_{C_{60}}}{C} \times \frac{\Delta m}{M_{OH}} \quad (6)$$

gde je: $M_{C_{60}}$ molarna masa fulerena C_{60} , M_{OH} molarna masa hidroksida, C sadržaj ugljenika u uzorku (%) i Δm promena mase uzorka na temperaturama od 423 K i 843 K.

Promena mase uzoraka određena je gravimetrijski, merenjem mase uzorka na 423 K do konstantne mase, a zatim na temperaturi od 843 K, ponovo do konstantne mase. Razlika između ove dve mase predstavlja Δm .

8.2.10. Metode kinetičke analize

8.2.10.1. „Single-step“ aproksimacija

Brzina procesa u kondenzovanom stanju je uglavnom funkcija temperature i stepena konverzije i može se predstaviti jednačinom:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T, \alpha) \quad (7)$$

gde je $d\alpha/dt$ brzina reakcije, t je vreme, T je temperatura i α je stepen konverzije fulerena u fulerol.

Ako je kinetika procesa kompleksna onda bi svaki reakcioni stupanj trebalo opisati vlastitom diferencijalnom jednačinom brzine reakcije koja opisuje svaki elementarni stupanj ispitivanog procesa. Nasuprot tome, „single – step“ aproksimacija [65 - 67] se bazira na pretpostavci da se funkcija Φ može izraziti kao proizvod dve uzajamno nezavisne funkcije: $k(T)$ koja zavisi samo od temperature i $f(\alpha)$ koja zavisi samo od stepena konverzije, odnosno:

$$\Phi(T, \alpha) = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (8)$$

gde je $k(T)$ je konstanta brzine i $f(\alpha)$ je reakcini model koji je povezan sa određenim mehanizmom reakcije.

Kombinacijom jednačina (7) i (8) dobija se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (9)$$

Jednačina (9) se naziva opštom jednačinom brzine reakcije i predstavlja matematički izraz “single-step” aproksimacije. „Single – step“ aproksimacija se sastoji u zameni niza kinetičkih jednačina sa jednom jednačinom brzine.

Ukoliko se zavisnost konstante brzine od temperature opisuje *Arrhenius*-ovim zakonom (jed. 10), onda se kinetika ispitivanog procesa može opisati na osnovu poznavanja $f(\alpha)$.

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

gde je E_a energija aktivacije, A je predeksponencijalni faktor i R je gasna konstanta.

8.2.10.2. Diferencijalna izokonverzionna metoda

Energija aktivacije ispitivane reakcije formiranja fullerola pod uticajem različitih fizičkih polja je određena korišćenjem diferencijalne konverzije, tj. *Friedman*-ove metode [68].

Diferencijalna izokonverzionna metoda se zasniva na činjenici da je brzina procesa u kondenzovanom stanju uglavnom funkcija temperature i stepena konverzije. Kombinovanjem jednačina (9) i (10) dobija se:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (11)$$

Imajući u vidu da je konstanta brzine reakcije jedino funkcija temperature, što je poznato kao *Friedman*-ov izokonverzioni princip, jednačina (11) se lako transformiše u sledeći oblik:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha_i} = \ln[A_{\alpha_i} f(\alpha)] - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha_i}} \quad (12)$$

gde su $E_{a,\alpha}$ i A_{α} energija aktivacije i predeksponencijalni faktor za određen stepen konverzije fullerena u fullerol.

Ovo nam omogućava da se odredi energija aktivacije za određen stepen konverzije fullerena u fullerol.

Za $\alpha = \alpha_i = \text{const}$, zavisnost $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha_i}$ od $(1/T)_{\alpha_i}$, dobijena sa konverzionih krivi, treba da bude prava sa nagibom preko kojeg se izračunava prividna energija aktivacije.

8.2.10.3. Metoda uklapanja u reakcione modele za određivanje kinetičkog modela reakcije formiranja fullerola

Kinetički model formiranja fullerola određen je primenom metode uklapanja u reakcione modele ("*model-fitting*"), koja je široko korišćena za ispitivanje primenljivosti raznih kinetičkih reakcionih modela za reakcije u čvrstom stanju [69].

U skladu sa ovom metodom, svi kinetički reakcioni modeli za reakcije u čvrstom stanju su svrstani u pet grupa u zavisnosti od reakcionog mehanizma:

- reakcije kod kojih se brzina reakcije menja po stepenom zakonu,
- reakcije čija je brzina određena pomeranjem granice faza,
- reakcije sa redom reakcije,
- reakcije za koje važi *Avrami*-jeva jednačina i
- difuziono kontrolisane jednačine.

Metoda uklapanja u reakcione modele se bazira na sledećem: eksperimentalno određena konverzionna kriva, tj. zavisnost eksperimentalnog stepena konverzije od vremena na temperaturi T , $\alpha_{exp}=f(t)_T$ se transformiše u normalizovanu konverzionu krivu $\alpha=f(t_N)_T$.

Normirano vreme, t_N , uvedeno da normira posmatrani proces je definisano izrazom [70]:

$$t_N = \frac{t}{t_{0.9}} \quad (13)$$

gde je $t_{0.9}$ vreme pri kome je stepen konverzije $\alpha=0,9$. Uvođenjem normiranog vremena, moguće je dobiti konverziona krive za različite kinetičke modele.

Kinetički model ispitivanog procesa se određuje analitičkim poređenjem eksperimentalne normalizovane konverzije krive sa modelnom normalizovanom konverzionom krivom odgovarajućeg modela. Kriterijum za poređenje je suma kvadrata odstupanja eksperimentalne normalizovane konverzije krive od modelne normalizovane konverzije krive. Teoretski kinetički model kome odgovara najmanja suma kvadrata odstupanja od eksperimentalne normalizovane konverzije krive se odabira kao reakcioni model ispitivanog procesa.

Predstavljeno je sedamnaest kinetičkih modela, koji mogu da opišu reakcije u čvrstom stanju. Set teorijskih reakcionih modela korišćenih za određivanje reakcionog modela, koji najbolje opisuje kinetiku formiranja fullerola iz fulerena dat je u tabeli 2.

Tabela 2. Set teorijskih reakcionih modela korišćenih za određivanje kinetike reakcija u čvrstom stanju

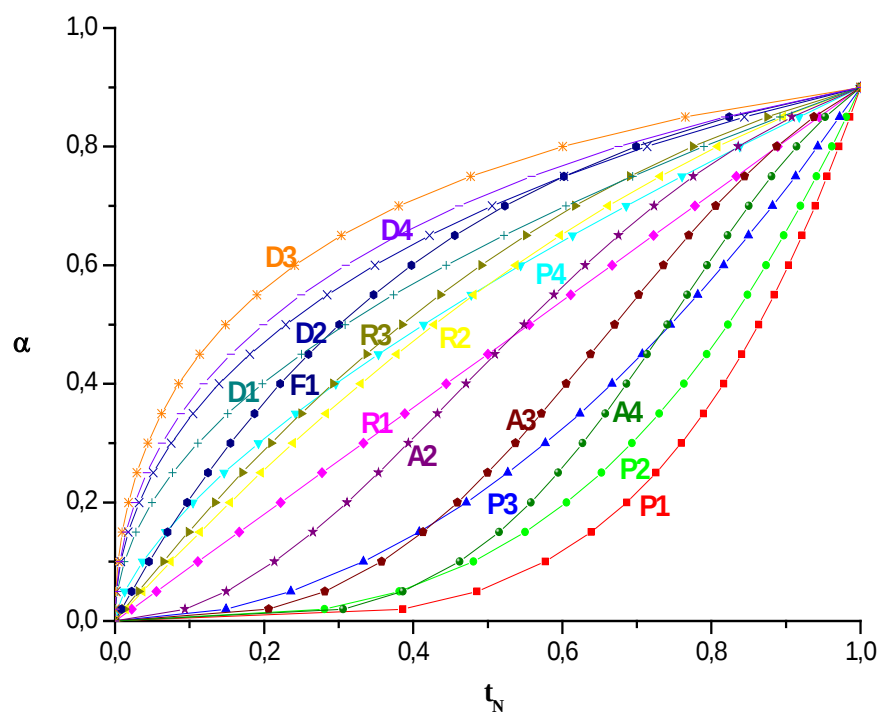
Simbol	Kinetički model	f (α)	g (α)
P1	Stepeni zakon	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
P2	Stepeni zakon	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
P3	Stepeni zakon	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P4	Stepeni zakon	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
	Reakcija nultog reda		
R1	(<i>Polany – Winger</i> jednačina)	1	α
	Reakcija kontrolisana		
R2	pomeranjem granice faza (promena površine, tj., dvodimenzionalni oblik)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
	Reakcija kontrolisana		
R3	pomeranjem granice faza (promena zapremine, tj., trodimenzionalni oblik)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
F1	Reakcija prvog reda (<i>Mampel</i>)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$

F2	Reakcija drugog reda	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
F3	Reakcija trećeg reda	$(1-\alpha)^3$	$0.5 [(1-\alpha)^{-2} - 1]$
A2	<i>Avrami– Erofejev</i> jednačina	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	<i>Avrami– Erofejev</i> jednačina	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4	<i>Avrami– Erofejev</i> jednačina	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
D1	Jednodimenzionalna difuzija	$1/2\alpha$	α^2
D2	Dvodimenzionalna difuzija (dvodimenzionalni oblik čestice)	$1/[- \ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$
D3	Trodimenzionalna difuzija (trodimenzionalni oblik čestice), <i>Jander jednačina</i>	$3(1-\alpha)^{2/3} / 2[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4	Trodimenzionalna difuzija (trodimenzionalni oblik čestice), <i>Ginstling – Brounshtein</i>	$3/2 [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]$	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$

Ovde je $f(\alpha)$ analitički izraz, koji opisuje kinetički model i $g(\alpha)$ integralna forma jednačine kinetičkog modela, tj.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = kt \quad (14)$$

Na slici 21 prikazane su zavisnosti stepena konverzije α od normiranog vremena za različite kinetičke modele iz tabele 2.



Slika 21. Krive zavisnosti stepena konverzije α od normiranog vremena za kinetičke modele P1, P2, P3, P4, R1, R2, R3, F1, F2, F3, A2, A3, A4, D1, D2, D3 i D4

9. Rezultati i diskusija

9.1. Određivanje fizičko-hemijskih svojstava produkta reakcije

Na slici 19 prikazan je, kao primer, VIS spektar polaznog rastvora fulerena C_{60} u toluenu i spektar organskog sloja reakcione smeše u toku reakcija formiranja fullerola u uslovima konvencionalnog zagrevanja na temperaturi od 313 K. Sa slike se može konstatovati da u toku reakcije formiranja fullerola vrednosti apsorbancija organskog sloja reakcione smeše na talasnim dužinama $\lambda_1=540$ nm i $\lambda_2=598$ nm, koje su karakteristične za VIS spektar fulerena, opadaju zbog formiranja fullerola u neorganskoj fazi reakcione smeše.

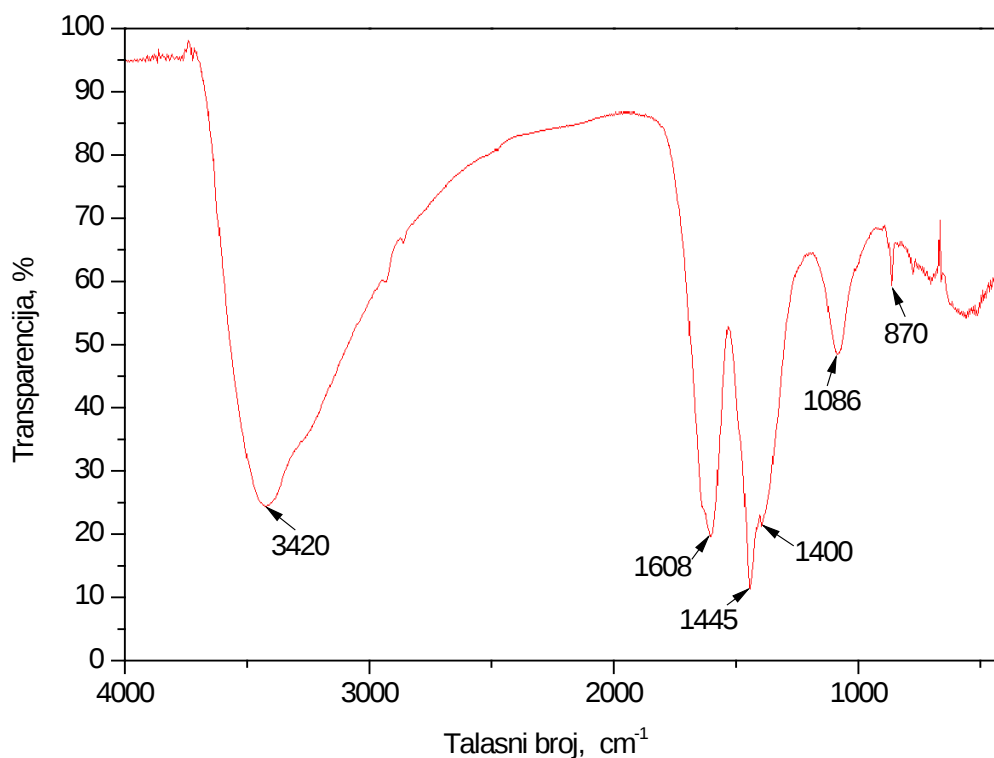
Elementarna analiza (C, H) krajnih produkata reakcije formiranja fullerola dobijeni na različitim temperaturama u uslovima konvencijalnog zagrevanja (termičko polje - TP), i delovanja ultrazvučnog (UP) i mikrotalasnog polja (MP) prikazana je u tabeli 3.

Tabela 3. Uticaj temperature na elementalnu analizu krajnog produkta reakcije

T, K	C(TP), %	C(UP), %	C(MP), %	H(TP), %	H(UP), %	H(MP), %	Δm (TP), %	Δm (UP), %	Δm (MP), %
293	64,0	64,0	64,2	2,13	2,16	2,14	36,30	36,01	36,40
298	64,0	64,3	64,0	2,15	2,17	2,15	36,28	36,27	36,28
303	63,9	64,1	64,1	2,13	1,99	2,16	36,21	36,38	36,35
308	63,8	64,0	63,9	2,14	2,10	2,17	36,16	36,36	36,26
313	63,9	64,2	64,1	2,17	2,15	2,13	36,21	36,40	36,21

Na osnovu rezultata elementarne analize može se konstatovati da svi krajni produkti reakcije imaju isti sadržaj ugljenika i vodonika (C: 63,8 %, H: 2,15 %) u okviru eksperimentalne greška i skoro isti gubitak mase ($\Delta m \approx 36$ %). Na osnovu elementarne analize, pod pretpostavkom da se u procesu formiranja fullerola odigrava jednostavna polihidroksilacija molekula fulerena, krajni produkt reakcije možemo predstaviti empirijskom formulom: $C_{60}(OH)_{24}$. Na slici 22 prikazan je IC spektar produkta reakcije

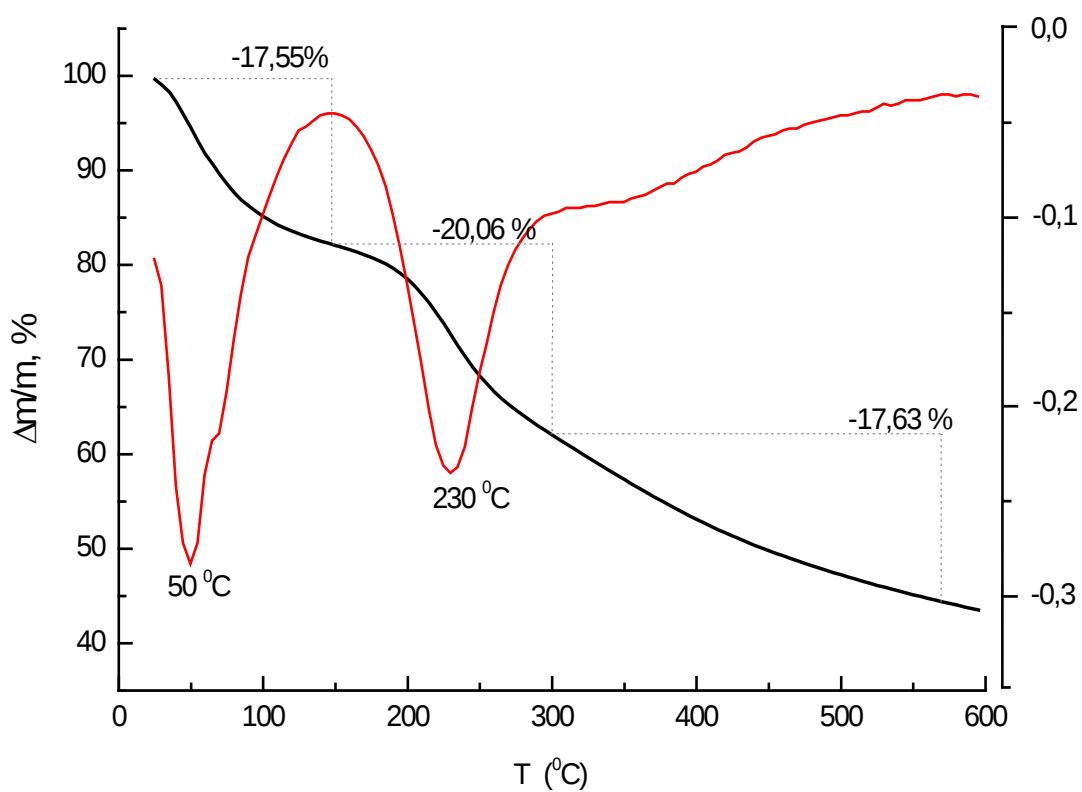
formiranja fullerola dobijen u uslovima delovanja mikrotalasnog polja na 313 K.



Slika 22. IC spektar produkta reakcije dobijen u uslovima delovanja mikrotalasnog polja na 313 K

IC spektar krajnjeg produkta reakcije identičan je ranije publikovanim IC spektrima fullerola [4-7,10]. U spektru je dominantna široka traka na apsorpcionom maksimumu od 3420 cm^{-1} koja potiče od istežuće O-H vibracije. Apsorpciona traka sa maksimumom na talasnom broju 1608 cm^{-1} potiče od istežuće C=C vibracije. Apsorpcione trake na 1445 cm^{-1} i 1400 cm^{-1} potiču od savijajuće O-H i C-OH vibracije, respektivno. Talasnom broju 1086 cm^{-1} odgovara istežuća C-O vibracija, dok talasnom broju 870 cm^{-1} odgovara istežuća C-C vibracija. Dobijeni IC spektar potvrđuje napred navedenu činjenicu da je dobijen fullerol.

Termogravimetrijska kriva termičke degradacije reakcije produkta formiranja fullerola prikazana je na slici 23.



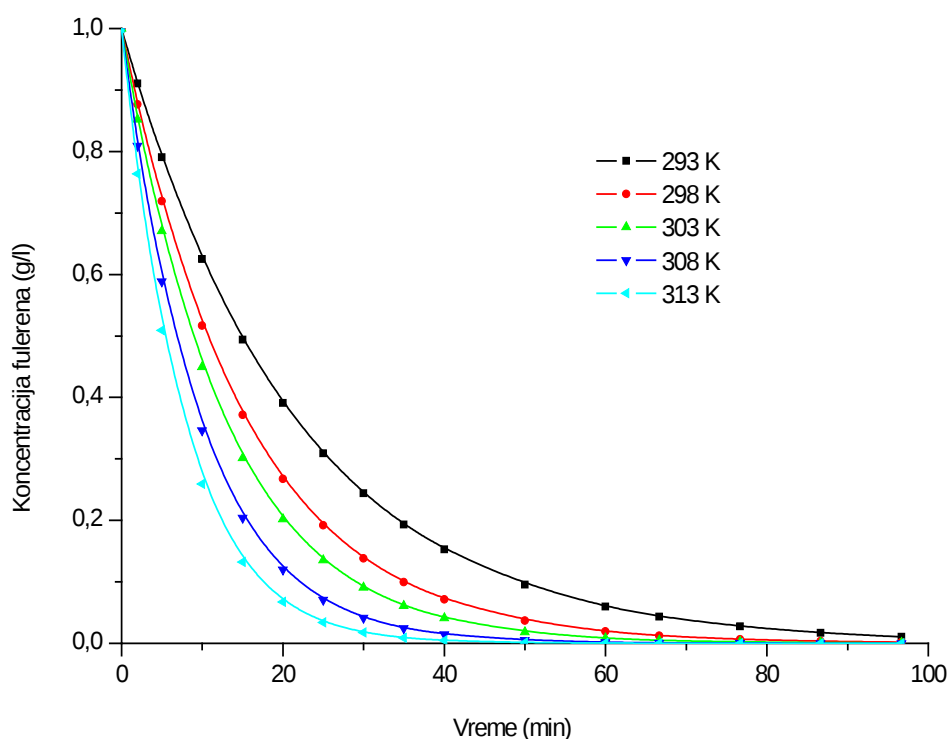
Slika 23. Termogravimetrijska kriva termičke degradacije produkta reakcije formiranja fullerola (brzina zagrevanja: 5 K/min)

Na osnovu termogravimetrijske krive može se zaključiti da se termička degradacija fullerola vrši u dva stupnja. Prvi stupanj se odvija do temperature od 423 K i odgovara procesu otpuštanja molekula fizički adsorbovane vode [4] sa gubitakom mase od 17,6 %. Drugi stupanj se odigrava u temperaturskom intervalu od 423 K do 843 K i odgovara procesu dehidroksilacije molekula fullerola [5]. Sa termograma se može videti da se dehidroksilacija odvija u dve faze. U prvoj fazi (423 do 573 K) dolazi do brzog otpuštanja hidroksilnih grupa, dok se u drugoj fazi (573 K do 843 K) dehidroksilacija odvija značajno sporije. U toku prve faze otpusti se 13 hidroksilnih grupa, a u drugoj fazi 11. Gubitak mase u temperaturskom intervalu od 423 K do 843 K iznosi 37,7 %.

Na osnovu termogravimetrijske analize i jednačine 6 određen je broj hidroksilnih grupa po molekulu fullerena. Dobijeno je da broj hidroksilnih grupa u molekulu fullerola iznosi 24, što odgovara i broju OH grupa koji je određen na osnovu elementarne analize produkta reakcije.

9.2. Kinetika formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja

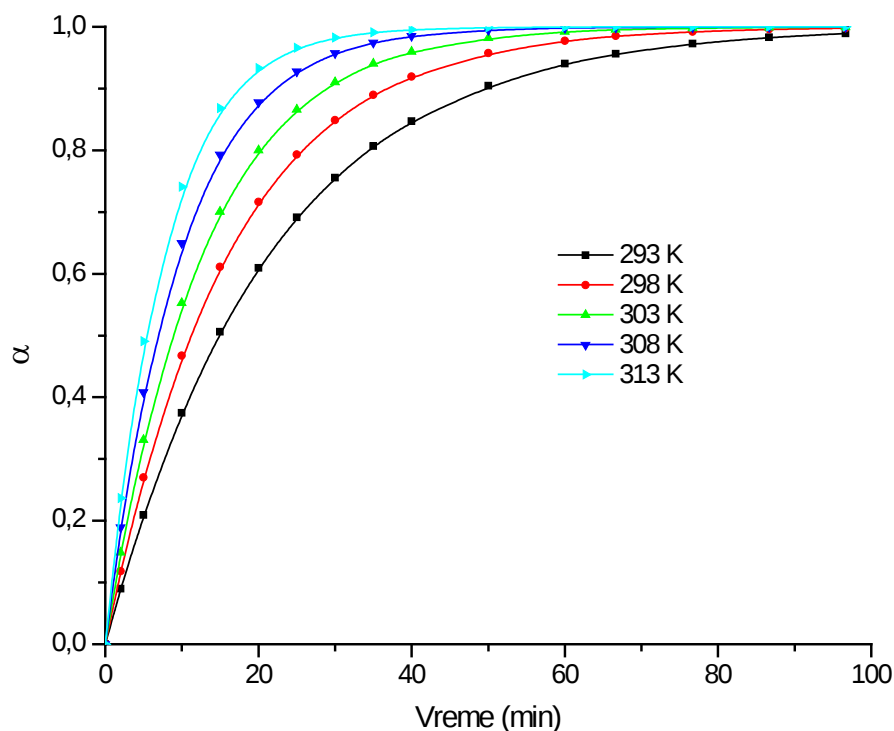
Kinetičke krive formiranja fullerola na različitim temperaturama u uslovima delovanja termičkog polja prikazane su u radu Adnađević i saradnika [19] i Gigov [33]. Na slici 24 prikazane su izotermne kinetičke krive formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja.



Slika 24. Izotermne kinetičke krive formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja

Na kinetičkim krivama, na svim ispitivanim temperaturama, mogu da se uoče dva karakteristična oblika promene koncentracije fullerena C_{60} u organskoj fazi sa vremenom reakcije: linearan i konveksni. Sa porastom temperature reakcije dolazi do skraćanja: a) vremena trajanja linearne oblasti i b) vremena potpunog C_{60} u organskoj fazi reakcione smeše.

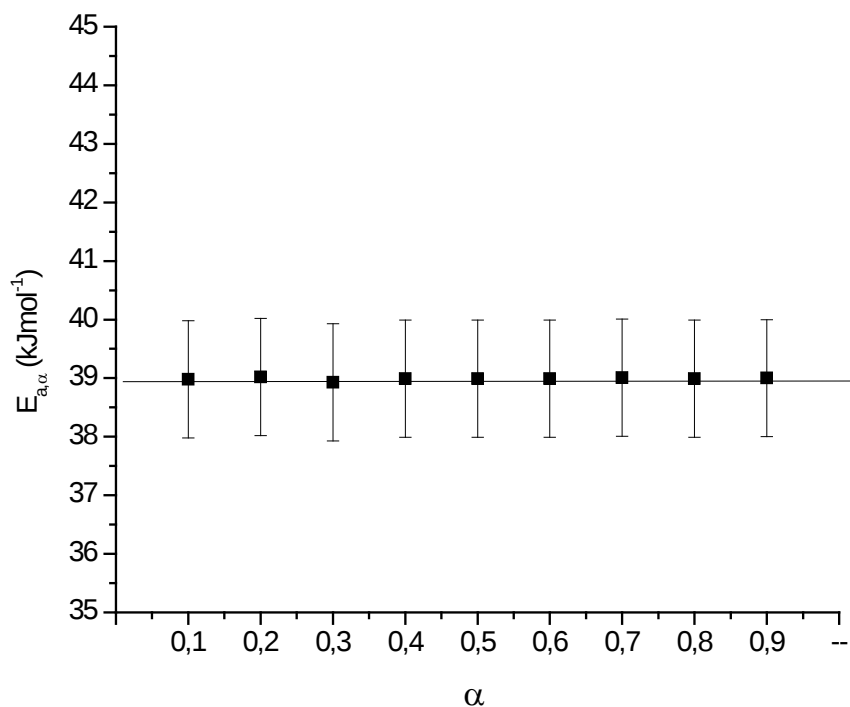
U cilju opisivanja kinetičkog modela eksperimentalne kinetičke krive su transformisane u izotermne konverzije krive formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja, koje su predstavljene na slici 25.



Slika 25. Izotermne konverzionalne krive formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja

Na prikazanim konverzionim krivama mogu se, takođe uočiti dva karakteristična oblika promene stepena konverzije fullerena u fullerol sa vremenom: linearni i konkavni. Sa porastom temperature smanjuje se vremenski interval: a) linearne i konkavne promene stepena transformacije fullerena u fullerol i b) potpune konverzije fullerena u fullerol.

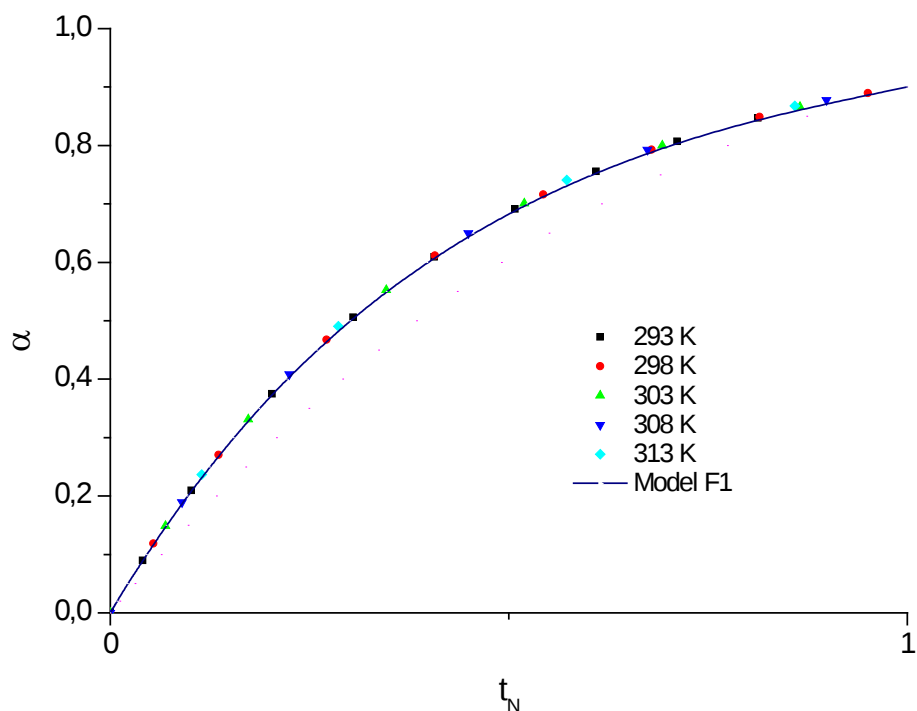
Imajući u vidu da je reakcija formiranja fullerola najverovatnije kinetički kompleksna hemijska reakcija u kojoj se više hidroksilnih grupa u više stupnjeva vezuje za molekul C_{60} , *Friedman*-ovom izokonverzionom metodom utvrđena je zavisnost energije aktivacije od stepena transformacije fullerena u fullerol sa ciljem da se utvrdi kinetički limitirajući stupanj reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja. Na slici 26 prikazana je zavisnost energije aktivacije ($E_{a,\alpha}$) od stepena konverzije fullerena u fullerol (α) u uslovima delovanja termičkog polja.



Slika 26. Zavisnost $E_{a,\alpha}$ od α za reakciju formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja

Na osnovu zavisnosti prikazane na slici 26 lako se može zaključiti da su vrednosti energija aktivacije reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja nezavisne od stepena konverzije fulerena u fullerol, što ukazuje da postoji jedan kinetički limitirajući stupanj reakcije formiranja fullerola.

Da bi se odredio kinetički model reakcije formiranja fullerola i vrednosti kinetičkih parametara reakcije formiranja fullerola, u uslovima delovanja termičkog polja, korišćena je metoda uklapanja u reakcione modele. Odgovarajući kinetički model ispitivane reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja određen je poređenjem (analitički i grafički) eksperimentalno određene normirane konverzije krive (zavisnost stepena konverzije fulerena u fullerol od normiranog vremena) sa modelnom normiranom konverzionom krivom za različite modele reakcija u čvrstom stanju. Izotermne normirane konverzije krive formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja prikazana je na slici 27.



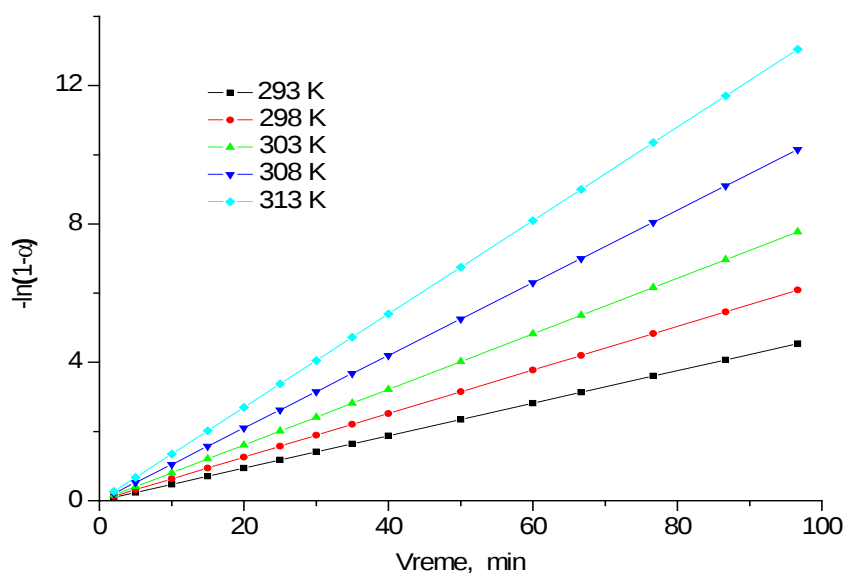
Slika 27. Modelna normalizovana konverzionna kriva za model F1 i eksperimentalne normirane konverzije krive za izotermnu kinetiku reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 27 može se konstatovati da su eksperimentalne normalizovane konverzije krive identične po obliku na svim ispitivanim temperaturama, što potvrđuje da se na svim ispitivanim temperaturama formiranje fullerola u uslovima delovanja termičkog polja dešava po jednom istom kinetičkom modelu. Takođe, može se sa velikom sigurnošću tvrditi da F1 model najbolje opisuje kinetiku formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja na ispitivanim temperaturama. Ovaj model odgovara kinetičkim modelom hemijske reakcije prvog reda i može da se predstavi sledećim izrazom:

$$-\ln(1 - \alpha) = k_M \cdot t \quad (15)$$

gde je k_M modelna konstanta brzine za hemijsku reakciju prvog reda.

U slučaju da se kinetika formiranja fullerola može opisati kinetičkim modelom F1, onda zavisnost $-\ln(1-\alpha)$ od vremena reakcije formiranja fullerola treba da je linearna. Izotermne zavisnosti $-\ln(1-\alpha)$ od vremena reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja prikazane su na slici 28.



Slika 28. Izotermne zavisnosti $-\ln(1-\alpha)$ od reakcionog vremena u uslovima delovanja termičkog polja

Zavisnost $-\ln(1-\alpha)$ od vremena reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja na svim ispitivanim temperaturama je linearna. To potvrđuje da je izabran tačan kinetički model koji opisuje reakciju formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja. Pošto je zavisnost $-\ln(1-\alpha)$ od reakcionog vremena linearna, iz nagiba je moguće odrediti modelnu konstantu brzine reakcije formiranja fullerola (k_M). Uticaj reakcione temperature na k_M prikazan je u tabeli 4.

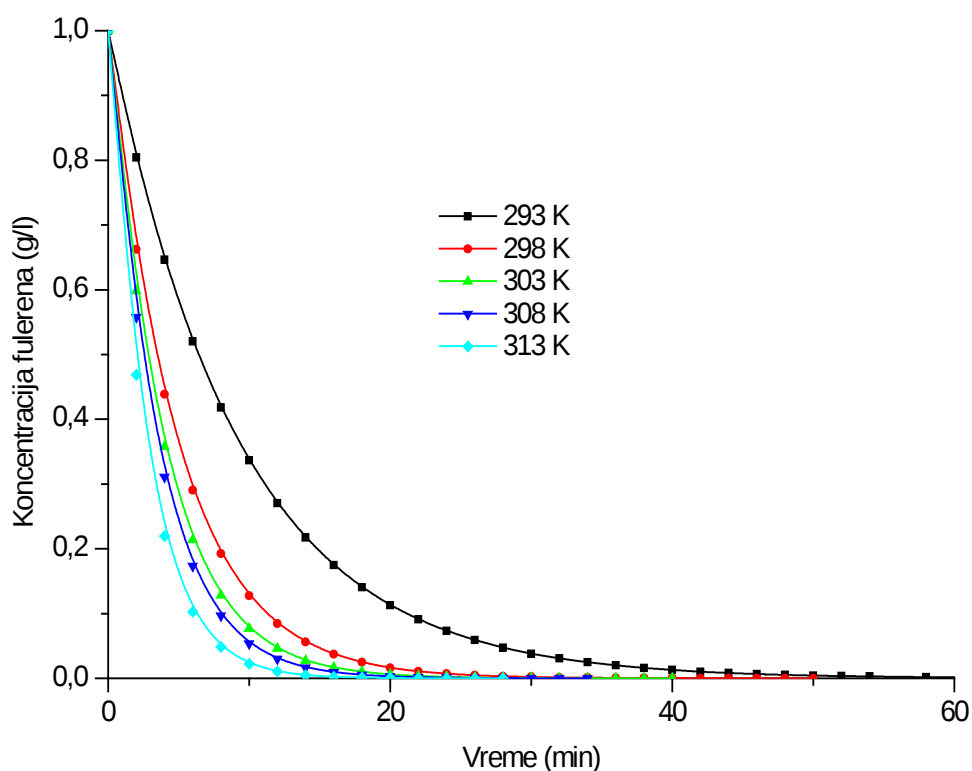
Tabela 4. Uticaj temperature na vrednosti modelnih konstanti brzine i kinetički parametri u uslovima delovanja termičkog polja

Konstanta brzine			Kinetički parametri	
T	$k_{a,M}^{TP}$	R^2	$E_{a,M}^{TP}$	$\ln[A_M^{TP}/min]$
[K]	[min ⁻¹]		[kJ/mol]	[min ⁻¹]
293	0,047±0,001	0,999		
298	0,066±0,002	0,998	39±2	13,1±0,6
303	0,080±0,002	0,998		
308	0,105±0,003	0,999		
313	0,135±0,003	0,999	$R^2 = 0,995$	

Iz rezultata prikazanih u tabeli 4 može se konstatovati da sa porastom reakcione temperature vrednosti modelne konstante brzine rastu eksponencijalno. Imajući to u vidu, primenom *Arrhenius*-ove jednačine izračunati su modelni kinetički parametri: energija aktivacije ($E_{a,M}^{TP}$) i predeksponencijalni faktor $\ln[A_M^{TP}]$. Može se konstatovati da se izračunata vrednost modelne energije aktivacije slažu sa vrednostima energija aktivacije koje su određene za različite stepene konverzije fullerena u fullerol u uslovima delovanja termičkog polja ($E_{a,a}$). Izračunata vrednost modelne energije aktivacije $E_{a,M}^{TP} = 39 \pm 2$ kJ/mol implicira da reakcija formiranja fullerola nije kinetički limitirana reakcija, nego da je brzina formiranja fullerola limitirana brzinom difuzije reaktanata.

9.3. Uticaj tipa međufaznog katalizatora na kinetiku reakcije formiranja fullerola

U cilju ispitivanja izotermne kinetike polihidroksilacije fulerena C_{60} u prisustvu tetrabutilamonijumhidroksida (TBAH) kao međufaznog katalizatora izrađene su eksperimentalne kinetičke krive na različitim temperaturama u osegu od 293K do 313K. Na slici 29 prikazana je izotermna promena koncentracije fulerena C_{60} u prisustvu TBAH u uslovima delovanja termičkog polja.

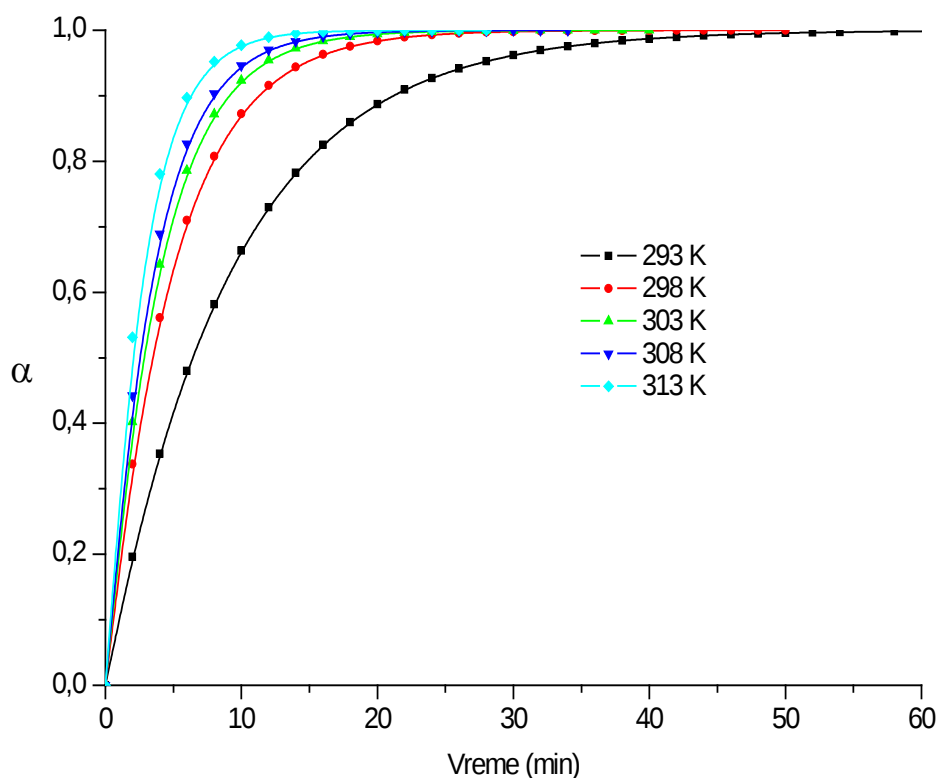


Slika 29. Izotermna promena koncentracije C_{60} u prisustvu TBAH

Na kinetičkim krivama, na svim ispitivanim temperaturama, kao i u slučaju reakcije formiranja fullerola u prisustvu međufaznog katalizatora CTAB, mogu da se uoče dva karakteristična oblika promene koncentracije fulerena C_{60} u organskoj fazi sa vremenom reakcije: linearan i konveksni. Sa porastom temperature reakcije dolazi do skraćenja: a) vremena trajanja linearne oblasti i b) vremena potpunog nestanka C_{60} u organskoj fazi reakcione smeše.

Poređenjem kinetičkih krivi reakcije formiranja fullerola u prisustvu TBAH i kinetičkih krivi reakcije formiranja fullerola u prisutvu CTAB na istim temperaturama, može se konstatovati da se primenom TBAH kao međufaznog katalizatora značajno skraćuje vreme formiranja fullerola, odnosno, značajno se ubrzava reakcija formiranja fullerola.

Eksperimentalno diobijene izotermne kinetičke krive formiranja fullerola u prisustvu TBAH su transformisane u konverzije krive formiranja fullerola u cilju opisivanja kinetičkog modela. Izotermne konverzije krive formiranja fullerola u prisustvu TBAH prikazane su na slici 30.

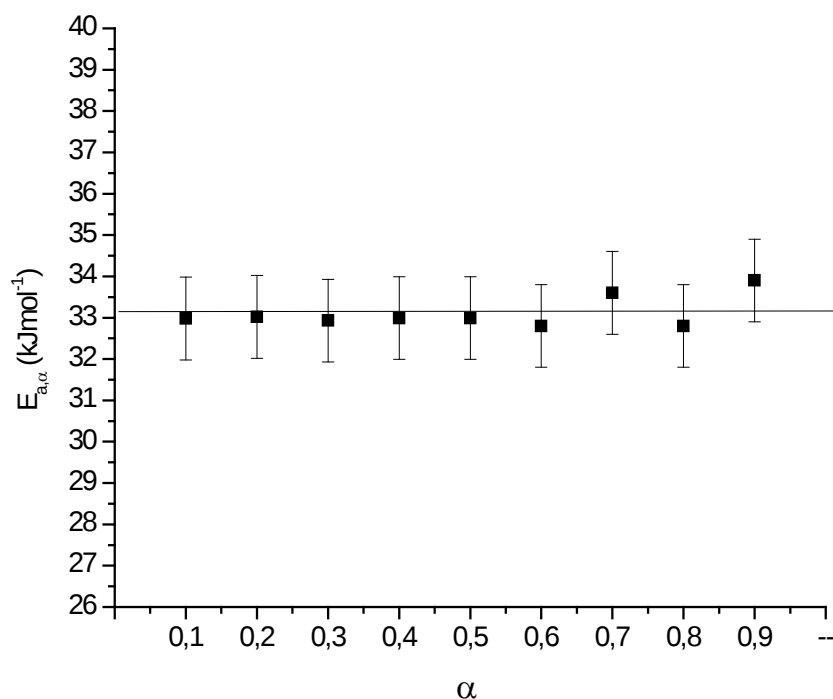


Slika 30. Izotermne konverzije krive formiranja fullerola sa TBAH

Kao i u slučaju formiranja fullerola u prisustvu CTAB, na prikazanim konverzionim krivama mogu se uočiti dva karakteristična oblika promene stepena transformacije fullerena u fullerol sa vremenom: linearni i konkavni. Može se konstatovati da sa porastom

temperature smanjuje se vremenski interval: linearne i konkavne promene stepena transformacije fulerena u fullerol i potpune konverzije fulerena u fullerol.

Po analogiji sa ispitivanjem kinetičke kompleksnosti reakcije formiranja fullerola u prisustvu CTAB, određena je zavisnost energije aktivacije $E_{a,\alpha}$ od stepena konverzije fulerena u fullerol u prisustvu TBAH. Na slici 31 prikazana je zavisnost energije aktivacije $E_{a,\alpha}$ od stepena konverzije fulerena u fullerol u prisustvu TBAH.

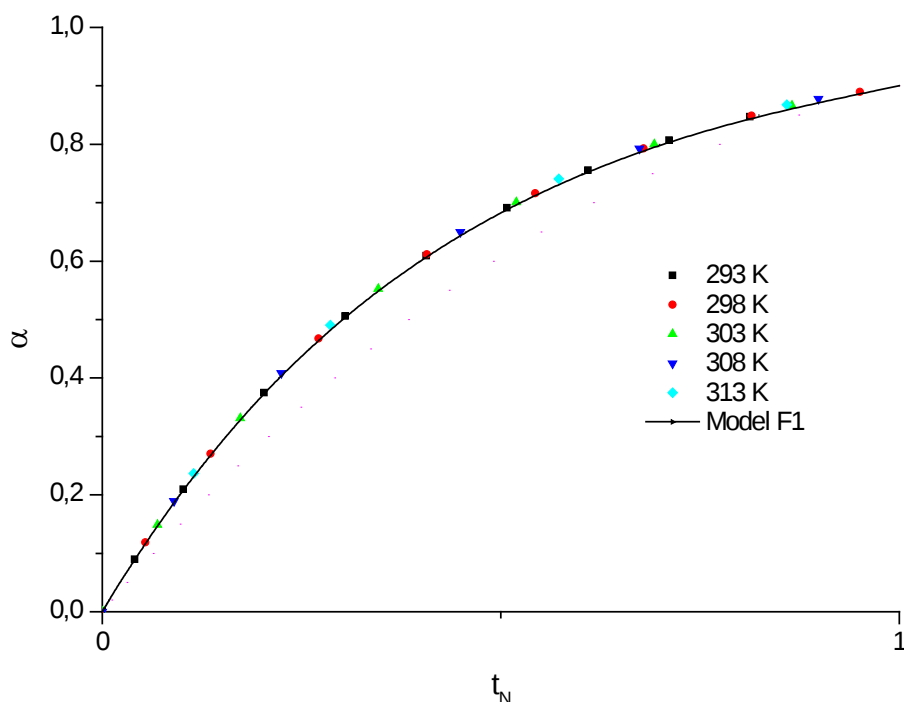


Slika 31. Zavisnost $E_{a,\alpha}$ od α za reakciju formiranja fullerola u prisustvu TBAH

Kao i u slučaju reakcije formiranja fullerola u prisustvu CTAB, vrednosti energija aktivacije $E_{a,\alpha}$ su nezavisne od stepena konverzije fulerena u fullerol u prisustvu TBAH, što ukazuje da postoji jedan kinetički limitirajući stupanj.

Metodom uklapanja u kinetičke modele određene su vrednosti kinetičkih parametara reakcije formiranja fullerola u prisustvu TBAH na različitim temperaturama. Odgovarajući kinetički model ispitivane reakcije formiranja fullerola u prisustvu TBAH

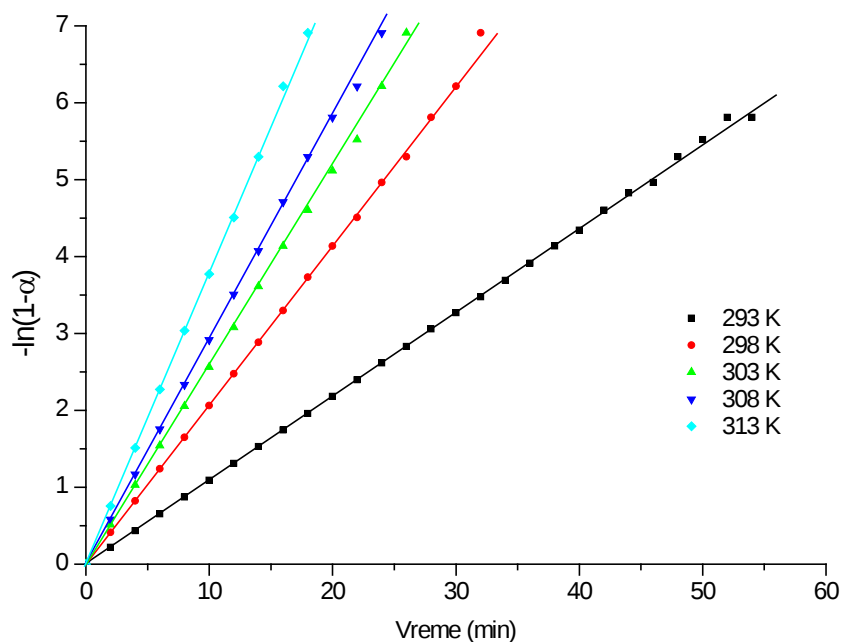
određen je poređenjem eksperimentalne i modelne konverziona krive. Izotermna konverzionna kriva formiranja fulerola u prisustvu TBAH prikazana je na slici 32.



Slika 32. Modelna normalizovana konverzionna kriva za model F1 i eksperimentalne normirane konverzione krive za izotermnu kinetiku reakcije formiranja fulerola u prisustvu TBAH

Kao i kod reakcije formiranja fulerola u prisustvu CTAB, može se konstatovati da su eksperimentalne normalizovane konverzione krive identične na svim ispitivanim temperaturama po obliku što potvrđuje da se na svim ispitivanim temperaturama formiranje fulerola u prisustvu TBAH dešava po jednom istom kinetičkom modelu. Takođe, utvrđeno je da F1 model najbolje opisuje kinetiku reakcije formiranja fulerola u prisustvu TBAH.

Kako bi se potvrdila navedena konstatacija određena je izotermna zavisnost $-\ln(1-\alpha)$ od vremena za reakciju formiranja fulerola u prisustvu TBAH. Izotermne zavisnosti $-\ln(1-\alpha)$ od vremena reakcije formiranja fulerola u prisustvu TBAH prikazane su na slici 33.



Slika 33. Izotermna promena $-\ln(1-\alpha)$ sa vremenom za formiranje fullerola u prisustvu TBAH

Sa slike 33 može se videti da je zavisnost $-\ln(1-\alpha)$ od vremena reakcije formiranja fullerola u prisustvu TBAH na svim ispitivanim temperaturama linearna. Iz nagiba ovih linarnih zavisnosti određena je modelna konstanta brzine (k_M) reakcije formiranja fullerola u prisustvu TBAH. Uticaj temperature na k_M prikazan je u tabeli 5.

Tabela 5. Uticaj temperature na vrednosti modelnih konstanti brzine i kinetički parametri za reakciju formiranja fullerola u prisustvu TBAH

Konstanta brzine			Kinetički parametri	
T [K]	k_M^{TBAH} [min ⁻¹]	R ²	$E_{a,M}^{TBAH}$ [kJ/mol]	$\ln[A_M^{TBAH}/min]$
300	0,109±0,001	0,997	34±2 R ² = 0,987	11,5±1,0
310	0,184±0,006	0,994		
318	0,254±0,001	0,999		
323	0,273±0,010	0,989		
328	0,373±0,003	0,999		

Iz rezultata prikazanih u tabeli 8 može se konstatovati da sa porastom reakcione temperature vrednosti modelne konstante brzine eksponencijalno rastu, pa su primenom *Arrhenius*-ove jednačine izračunati i vrednosti modelnih kinetičkih parametara $E_{a,M}$ i $\ln A_M$ za reakciju formiranja fullerola u prisustvu TBAH. Rezultati su prikazani u tabeli 8.

Poređenjem vrednosti iz tabele 8 sa vrednostima modelne konstante brzine i modelnih kinetičkih parametara za reakciju formiranja fullerola u prisustvu CTAB (tabela 4), može se konstatovati da su vrednosti modelne konstante brzine za reakciju formiranja fullerola u prisustvu TBAH od 2,3 do 3,1 puta veći od korespondentnih vrednosti za reakciju formiranja fullerola u prisustvu međufaznog katalizatora CTAB na približno istim temperaturama reakcije. Vrednosti kinetičkih parametara za reakciju formiranja fullerola u prisustvu TBAH su niže od korespondentnih vrednosti za reakciju formiranja fullerola u prisustvu CTAB.

U radu *Li* i saradnika [20] je utvrđeno da: a) adicija hidroksilne grupe na molekul fullerena se odvija veoma sporo bez prisustva kiseonika; b) brzina reakcije strogo zavisi od alkilne grupe kvaternarnog amonijumhidroksida i c) TBAH dramatično ubrzava reakciju formiranja fullerola tako da se kompletna konverzija C_{60} u fullerol završava za 3 minuta. Značajno veća vremena za potpunu polihidroksilaciju C_{60} u našem radu (60 minuta) je najverovatnije posledica različitih reakcionih uslova, odnosno različita početna koncentracija C_{60} i različiti molarni odnos TBAH i OH^- .

Na osnovu uporedne analize kinetičkih parametara dobijenih za dva različita tipa međufaznog katalizatora, CTAB i TBAH, može se uspostaviti linearna korelacija – kompenzacioni efekat, koji je dat sledećim izrazom

$$\ln A_M^i = 0,894 + 0,312 E_{a,M}^i \quad (16)$$

gde su $\ln A_M^i$ i $E_{a,M}^i$ predeksponencijalni factor i aktivaciona energija za određeni međufazni katalizator, respektivno.

Već utvrđeni kompenzacioni efekat implicira da je, najverovatnije, mehanizam formiranja aktiviranog kompleksa nezavisan od tipa međufaznog katalizatora.

Poznavajnje vrednosti modalnih konstanti brzine reakcije za reakciju polihidroksilacije C_{60} i činjenica da proces ima jedan kinetički limitirajući stupanj omogućava da se izračunaju termodinamički parametri formiranja aktiviranog

kompleksa, sa ciljem da se bolje razume mehanizam i kinetika procesa formiranja fullerola polihidroksilacijom C₆₀ u prisustvu dva različita tipa međufaznog katalizatora. Izračunate su vrednosti termodinamičkih parametara za formiranje aktiviranog kompleksa: standardna entalpija aktivacije (ΔH_i^*), standardna entropija aktivacije (ΔS_i^*) i standardna Gibbs-ova energija aktivacije (ΔG_i^*) za proces *i* (polihidroksilacija C₆₀ u prisustvu CTAB ili TBAH). Izračunavanje ΔH_i^* i ΔS_i^* vršeno je na osnovu poznatih vrednosti konstante brzine korišćenjem *Eyring*-ove jednačine [69]:

$$k^i = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_i^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_i^*}{RT}\right) \quad (17)$$

gde je k^i konstanta brzine reakcije, T je apsolutna temperatura, ΔH_i^* i ΔS_i^* entalpija i entropija aktivacije za proces *i*, gde je *i*=CTAB ili TBAH, R je gasna konstanta, k_B je Boltzmann-ova konstanta i h je Planck-ova konstanta.

Eksperimentalno dobijene vrednosti $\ln(k^i/T)$ i $1/T$ su fitovana sa linearnom formom *Eyring*-ove jednačine kako bi se odredio nagib b_i ($b_i = \Delta H_i^*/R$) i odsečak a_i ($a_i = \Delta S_i^*/R + \ln \frac{k_B}{h}$). Kvadrat koeficijenta linearne korelacije (R^2) je korišćen za karakterizaciju jačine povezanosti eksperimentalnih i izračunatih vrednosti. Vrednosti ΔH_i^* , ΔS_i^* i R^2 izračunate su korišćenjem softvera za evaluaciju [71].

Vrednosti termodinamičkih parametara (ΔH_i^* i ΔS_i^*) formiranja aktiviranog kompleksa u prisustvu međufaznih katalizatora CTAB i TBAH prikazani su u tabeli 6.

Tabela 6. Vrednosti termodinamičkih parametara formiranja aktiviranog kompleksa

Međufazni katalizator	ΔH_i^* , kJmol ⁻¹	ΔS_i^* , Jmol ⁻¹ K ⁻¹	R^2
CTAB	36,9 ± 2,1	-178,1 ± 7,1	0,994
TBAH	31,9 ± 2,6	-190,8 ± 8,2	0,987

Vrednosti standardne slobodne Gibbs-ove energije aktivacije (ΔG_i^*) izračunava se korišćenjem jednačine (18):

$$\Delta G_i^* = -RT \left[\ln \left(\frac{k^i_h}{k_B T} \right) - \ln k \right] \quad (18)$$

Uticaj temperature na vrednosti standardne slobodne *Gibbs*-ove energije aktivacije prikazane su u tabeli 7.

Tabela 7. Uticaj temperature na vrednosti ΔG_i^*

CTAB		TBAH	
T, K	ΔG_{CTAB}^* , kJmol ⁻¹	T, K	ΔG_{TBAH}^* , kJmol ⁻¹
293	89,1 ± 1,9	300	89,2 ± 0,9
298	89,9 ± 1,4	310	90,9 ± 3,0
303	90,9 ± 1,2	318	92,5 ± 0,5
308	91,8 ± 0,9	323	93,8 ± 3,4
313	92,6 ± 0,7	328	94,4 ± 0,8

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 7 može se konstatovati da termodinamički parametri ΔG_i^* i ΔH_i^* imaju pozitivne vrednosti, dok vrednosti za ΔS_i^* su negativne kad se koriste i CTAB i TBAH kao međufazni katalizatori. Vrednosti za ΔG_i^* , ΔS_i^* i ΔH_i^* kad se koristi CTAB kao međufazni katalizator su veće od korespodentnih vrednosti kada se koristi TBAH. Pozitivne vrednosti za ΔH_i^* podrazumeva da je reakcija formiranja aktiviranog kompleksa endotermne prirode, imajući u vidu da je energija potrebna za raskidanje hemijskih veza u molekulima reaktanata veća od energije koja se oslobađa u toku formiranja aktiviranog kompleksa. Veće vrednosti za ΔH_i^* za reakciju u prisustvi CTAB, u poređenju sa TBAH je u saglasnosti sa većim vrednostima aktivacione energije za navedeni međufazni katalizator. Negativne vrednosti za ΔS_i^* su posledica manje entropije aktiviranog kompleksa u oređenju sa entropijom inicijalnih stanja. Manja vrednost za ΔS_i^* je posledica gubitka nekih stepena slobode molekula reaktanata što implicira na asocijativni mehanizam formiranja aktiviranog kompleksa.

Veća apsolutna vrednost za ΔS_i^* za reakciju polihidroksilacije pri korišćenju CTAB, u poređenju sa reakcijom sa TBAH, potvrđuje da je entropija inicijalnih stanja manja od

entropije u slučaju TBAH međufaznog katalizatora. na osnovu toga moguće je pretpostaviti da je mehanizam delovanja ova dva katalizatora različit.

Dobijene pozitivne vrednosti za ΔG_i^* za obe reakcije polihidroksilacije C_{60} , ukazuje da se ove reakcije ne odvijaju spontano i da entropijski član ima dominantan uticaj na kinetiku reakcije.

Imajući u vidu karakteristike kinetičkih kriterijuma za različite mehanizme delovanja međufaznog katalizatora (pog. 7), u cilju utvrđivanja mehanizma delovanja međufaznog katalizatora u procesu polihidroksilacije C_{60} ispitan je uticaj brzine mešanja reakcione smeše na konstantu brzine reakcije polihidroksilacije C_{60} u prisustvu CTAB i TBAH.

Uticaj brzine mešanja reakcione smeše na brzinu reakcije polihidroksilacije C_{60} u prisustvu CTAB i TBAH na temperature od 300 K prikazan je u tabeli 8. Uticaj je ispitan pri početnim koncentracijama C_{60} od 0,6 gl⁻¹.

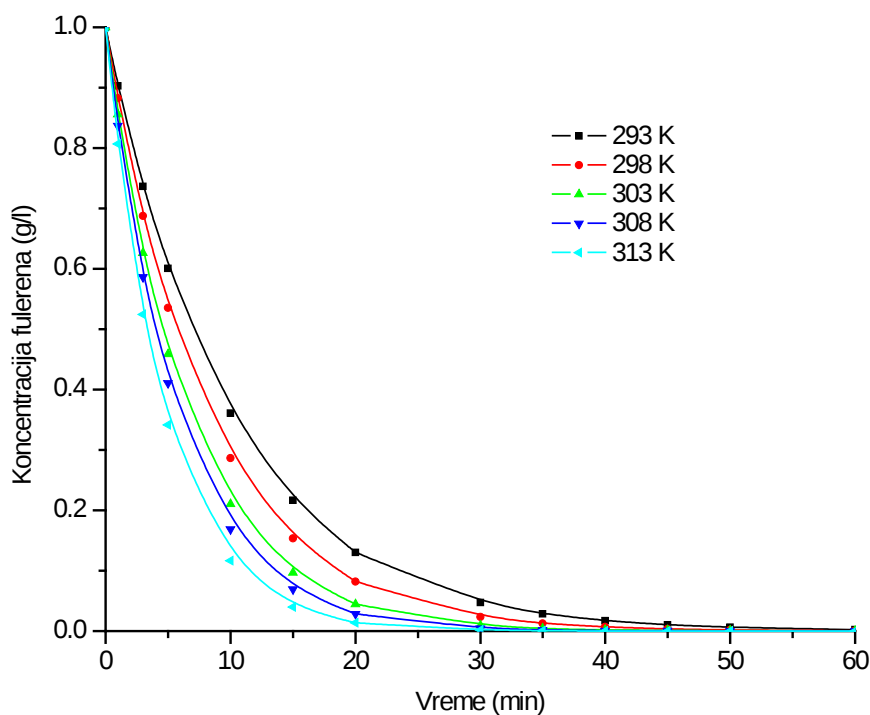
Tabela 8. Uticaj brzine mešanja na vrednosti konstante brzina reakcije formiranja fullerola na 300 K

Brzina mešanja, o/min	CTAB k, min^{-1}	TBAH k, min^{-1}
200	0,011 ± 0,001	0,065 ± 0,004
400	0,034 ± 0,002	0,066 ± 0,004
600	0,044 ± 0,002	0,066 ± 0,004
800	0,062 ± 0,004	0,066 ± 0,004

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 8 može se konstatovati da CTAB međufazni katalizator dovodi do povećanja vrednosti konstante brzine reakcije sa povećanjem brzine mešanja, dok u slučaju TBAH vrednosti konstante brzine reakcije su nezavisne od brzine mešanja. Na osnovu utvrđenog uticaja međufaznog katalizatora na brzinu reakcije polihidroksilacije C_{60} može se pretpostaviti da je mehanizam delovanja CTAB međufaznog katalizatora (interfacijalni mehanizam) različit od mehanizma delovanja TBAH (ekstrakcioni mehanizam).

9.4. Kinetika formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja

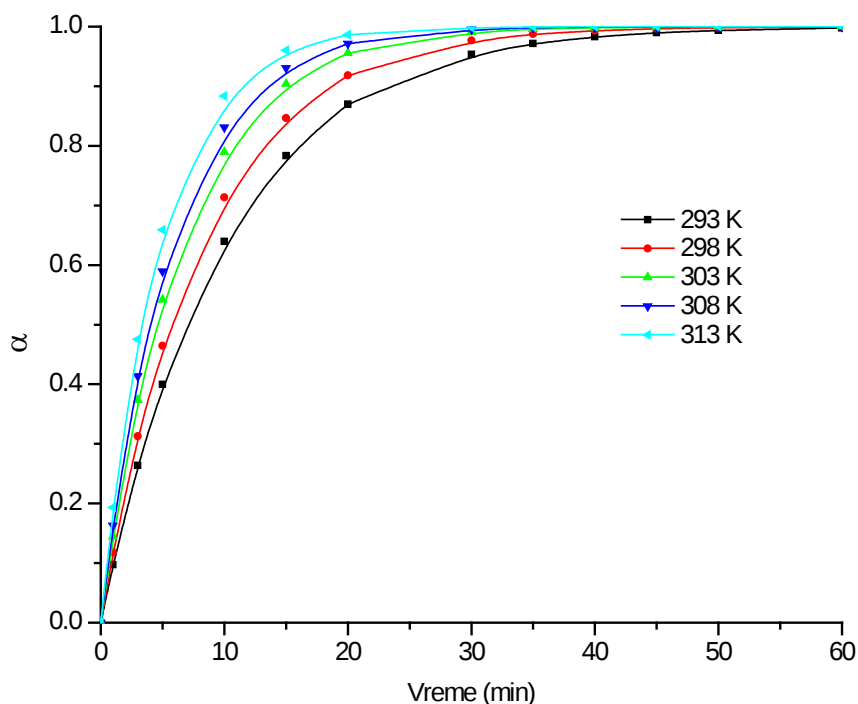
U cilju ispitivanja izotermne kinetike formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja određene su eksperimentalne kinetičke krive, koje su predstavljene na slici 34.



Slika 34. Izotermna kinetička kriva formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja.

Na kinetičkim krivama, na svim ispitivanim temperaturama, mogu da se uoče dva karakteristična oblika promene koncentracije fullerena C_{60} u organskoj fazi sa vremenom reakcije: linearan i konveksni. Sa porastom temperature reakcije dolazi do skraćivanja: vremena trajanja linearne oblasti i b) vremena potpunog nestajanja C_{60} iz reakcione smeše.

U cilju opisivanja kinetičkog modela eksperimentalne kinetičke krive su transformisane u izotermne konverzije krive formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja, koje su predstavljene na slici 35.

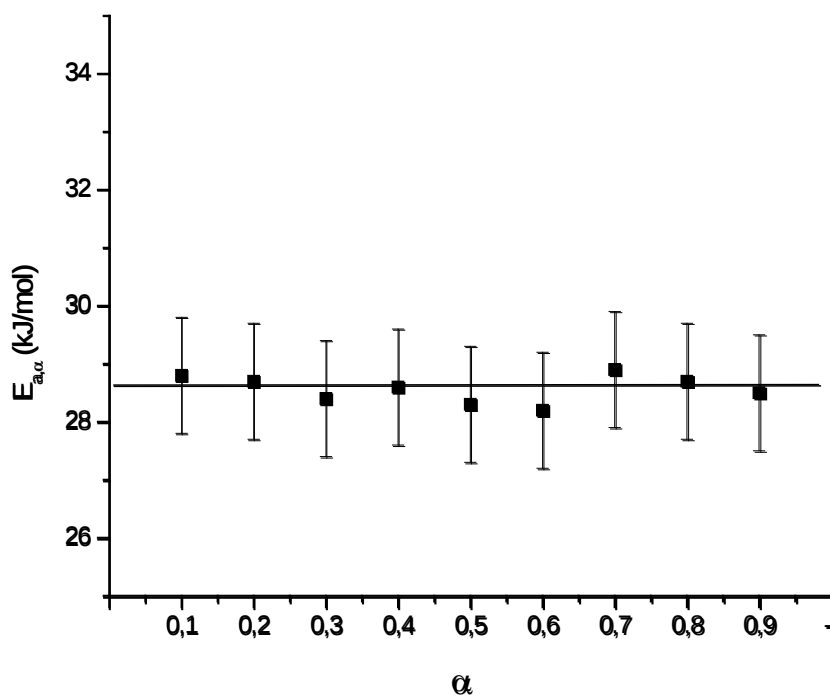


Slika 35. Izotermne konverzije krive formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja

Na prikazanim konverzionim krivama mogu se uočiti dva karakteristična oblika promene stepena transformacije fullerena u fullerol sa vremenom: linearni i konkavni. Sa povećanjem temperature smanjuje se vremenski interval: a) linearne i konkavne promene stepena konverzije fullerena u fullerol i b) potpune konverzije fullerena u fullerol.

Imajući u vidu prethodne rezultate ispitivanja kinetike formiranja fullerola, ispitan je stepen kinetičke kompleksnosti reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja. Diferencijalnom izokonverzionom metodom određena je zavisnost energije aktivacije od stepena transformacije fullerena u fullerol sa ciljem da se utvrdi kinetički limitirajući stupanj reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja

ultrazvučnog polja. Na slici 36 prikazana je zavisnost energije aktivacije $E_{a,\alpha}$ od stepena transformacije fulerena u fulerol (α).

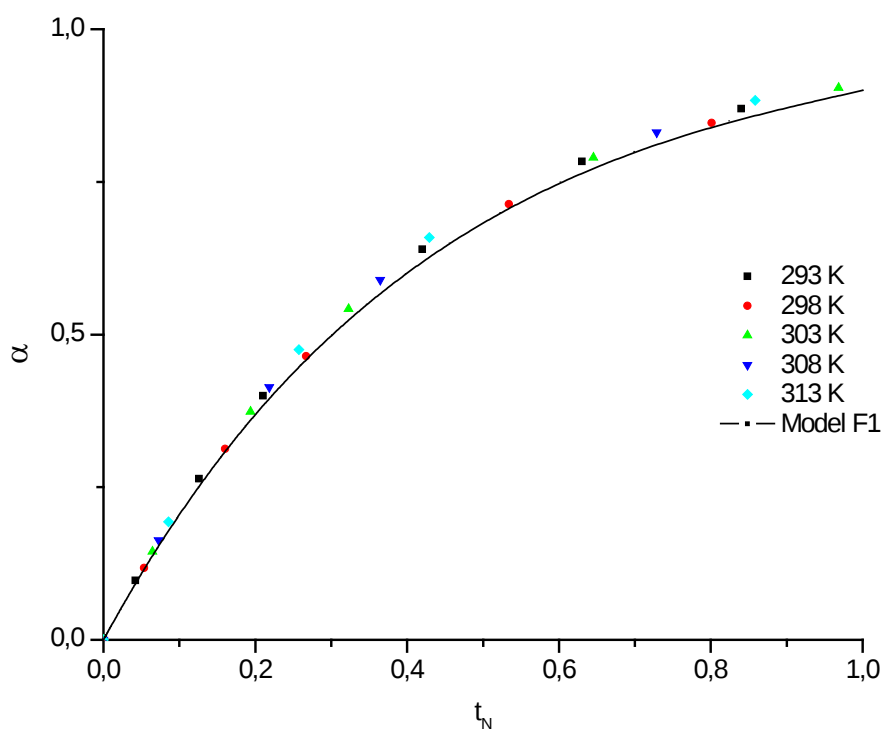


Slika 36. Zavisnost $E_{a,\alpha}$ od α za reakciju formiranja fulerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja

Na osnovu zavisnosti prikazane na slici 36 lako se može zaključiti da su vrednosti energija aktivacije $E_{a,\alpha}$ nezavisne od stepena konverzije fulerena u fulerol, što ukazuje da postoji jedan kinetički limitirajući stupanj.

U cilju određivanja kinetičkog modela reakcije formiranja fulerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja i vrednosti kinetičkih parametara reakcije formiranja fulerola korišćena je metoda uklapanja u reakcione modele. Odgovarajući kinetički model ispitivane reakcije formiranja fulerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja određen je poređenjem (grafički i analitički) eksperimentalno određene normirane konverzije krive sa modelnom normiranom konverzionom krivom za različite modele reakcija u

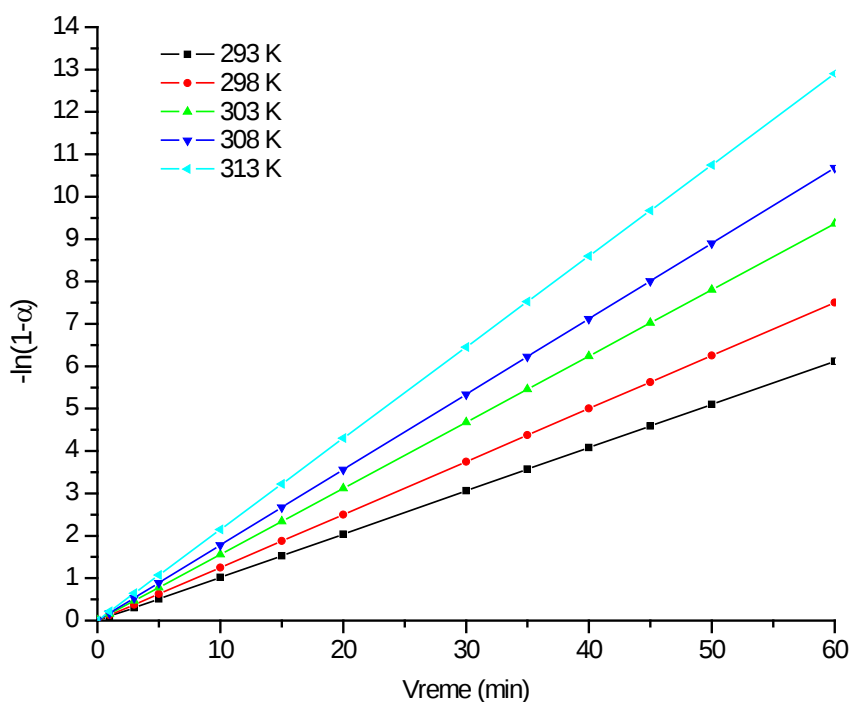
čvrstom stanju. Izotermna normirana konverzionna kriva formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja prikazana je na slici 37.



Slika 37. Modelna normalizovana konverzionna kriva za model F1 i eksperimentalne normirane konverzije krive za izotermnu kinetiku reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 37 može se konstatovati da su eksperimentalne normalizovane konverzije krive identične na svim ispitivanim temperaturama po obliku što potvrđuje da se na svim ispitivanim temperaturama formiranje fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja. Takođe, na osnovu prikazanih rezultata može se, sa velikom sigurnošću, tvrditi da F1 model najbolje opisuje kinetiku formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja na svim ispitivanim temperaturama. Model F1 odgovara kinetičkom modelu hemijske reakcije prvog reda i može da se predstavi jednačinom (15).

U slučaju da se kinetika formiranja fullerola može opisati kinetičkim modelom F1, onda zavisnost $-\ln(1-\alpha)$ od vremena reakcije formiranja fullerola treba da je linearna. Izotermna zavisnost $-\ln(1-\alpha)$ od vremena reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja prikazana je na slici 38.



Slika 38. Izotermna promena $-\ln(1-\alpha)$ od reakcionog vremena u uslovima delovanja ultrazvučnog polja

Zavisnost $-\ln(1-\alpha)$ od vremena reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja na svim ispitivanim temperaturama je linearna. To potvrđuje da je izabran tačan kinetički model. Imajući u vidu da je zavisnost $-\ln(1-\alpha)$ od reakcionog vremena linearna, iz nagiba je moguće odrediti modelnu konstantu brzine reakcije formiranja fullerola (k_M). Uticaj reakcione temperature na k_M prikazan je u tabeli 9.

Tabela 9. Uticaj temperature na vrednosti modelnih konstanti brzine i kinetički parametri u uslovima delovanja ultrazvučnog polja

Konstanta brzine			Kinetički parametri	
T [K]	k_M^{UP} [min ⁻¹]	R ²	$E_{a,M}^{UP}$ [kJ/mol]	ln[A _M ^{UP} /min]
293	0,102±0,003	0,999		
298	0,125±0,003	0,999	29±1	9,3±0,4
303	0,156±0,004	0,999		
308	0,178±0,004	0,999		
313	0,215±0,005	0,999	R ² = 0,996	

Iz rezultata prikazanih u tabeli 9 može se konstatovati da sa porastom reakcione temperature vrednosti modelne konstante brzine rastu u skladu sa *Arrhenius*-ovom jednačinom. Imajući to u vidu, primenom *Arrhenius*-ove jednačine izračunati su modelni kinetički parametri $E_{a,M}^{UP}$ i $\ln[A_M^{UP}]$. Može se konstatovati da se izračunate vrednost modelne energije aktivacije slažu sa vrednostima energija aktivacije određene za različite stepene konverzije fulerena u fulerol u uslovima delovanja ultrazvučnog polja. Izračunata vrednost modelne energije aktivacije $E_{a,M}^{UP} = 29 \pm 1$ kJ/mol implicira da reakcija formiranja fulerola nije kinetički limitirana reakcija, nego da brzina formiranja fulerola je limitirana brzinom difuzije reaktanata.

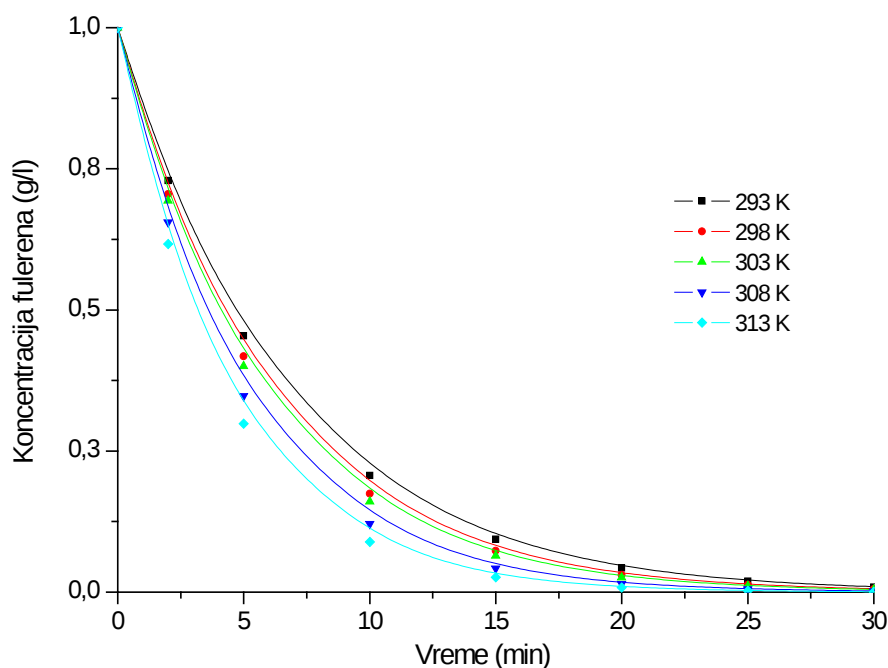
Poređenjem vrednosti kinetičkih parametara reakcije formiranja fulerola u uslovima delovanja termičkog polja sa vrednostima kinetičkih parametara reakcije formiranja fulerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja može se konstatovati sledeće:

- Ultrazvučno polje ne menja kinetički model reakcije formiranja fulerola;
- Vrednosti modelnih konstanti brzine reakcije formiranja fulerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja na različitim temperaturama reakcione smeše manje su od odgovarajućih vrednosti za reakciju formiranja fulerola u uslovima delovanja termičkog polja;

- Vrednosti energija aktivacije ($E_{a,M}^{UP}$) i predeksponencijalnog faktora ($\ln A_M^{UP}$) reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja manje su od korespodentnih vrednosti za reakciju formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja.

9.5. Kinetika formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja

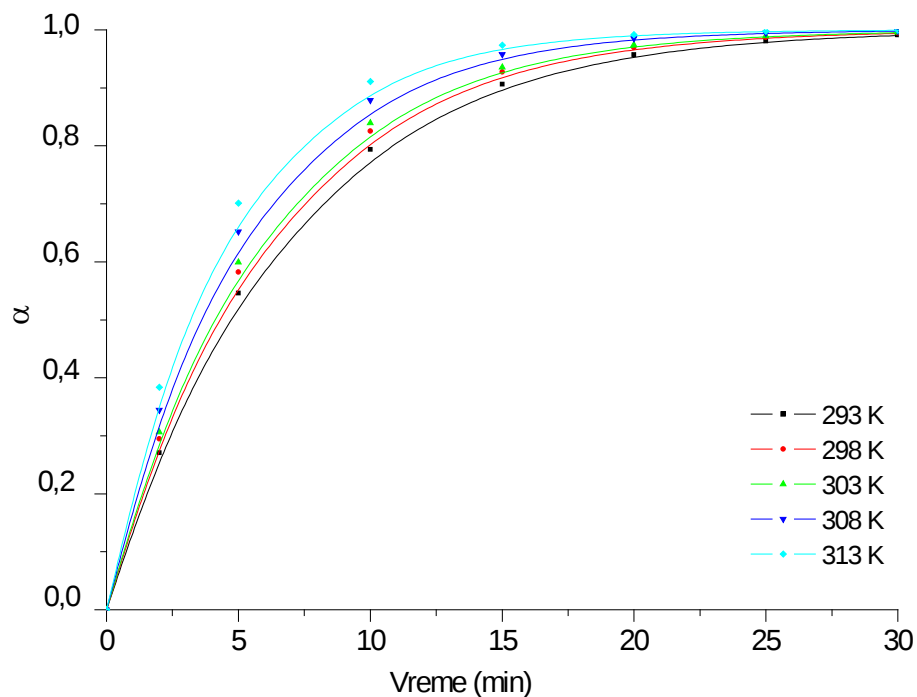
Izotermna kinetika formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja ispitana je u radu autora Adnađević i saradnika [19] i Gigov [33]. Na slici 39 prikazana je izotermna kinetička kriva u uslovima delovanja mikrotalasnog polja.



Slika 39. Izotermne kinetičke krive formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja.

Na prikazanim kinetičkim krivama, na svim ispitivanim temperaturama, mogu da se uoče dva karakteristična oblika promene koncentracije C_{60} u organskoj fazi sa vremenom reakcije: linearan i konveksni. Sa porastom temperature reakcije dolazi do skraćenja: a) vremena trajanja linearne oblasti i b) vremena potpunog nestajanja C_{60} iz reakcione smeše.

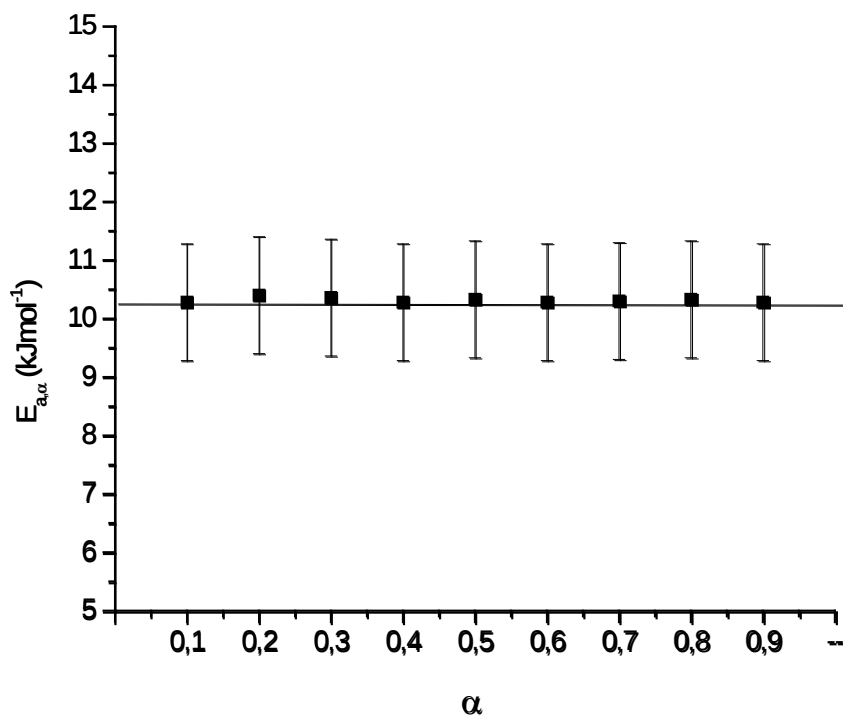
U cilju opisivanja kinetičkog modela eksperimentalne kinetičke krive su transformisane u izotermne konverzije krive formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja, koje su predstavljene na slici 40.



Slika 40. Izotermne konverzije krive formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja.

Na prikazanim konverzionim krivama mogu se uočiti dva karakteristična oblika promene stepena konverzije fulerena u fullerol sa vremenom: linearni i konkavni. Sa povećanjem temperature skraćuje se vremenski interval: a) linearne i konkavne promene stepena konverzije fulerena u fullerol i b) potpune konverzije fulerena u fullerol.

Imajući u vidu prethodne rezultate ispitivanja, diferencijalnom izokonverzionom metodom utvrđena je zavisnost energije aktivacije od stepena transformacije fulerena u fullerol sa ciljem da se utvrdi kinetički limitirajući stupanj reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja. Na slici 41 prikazana je zavisnost energije aktivacije $E_{a,\alpha}$ od stepena konverzije fulerena u fullerol (α).

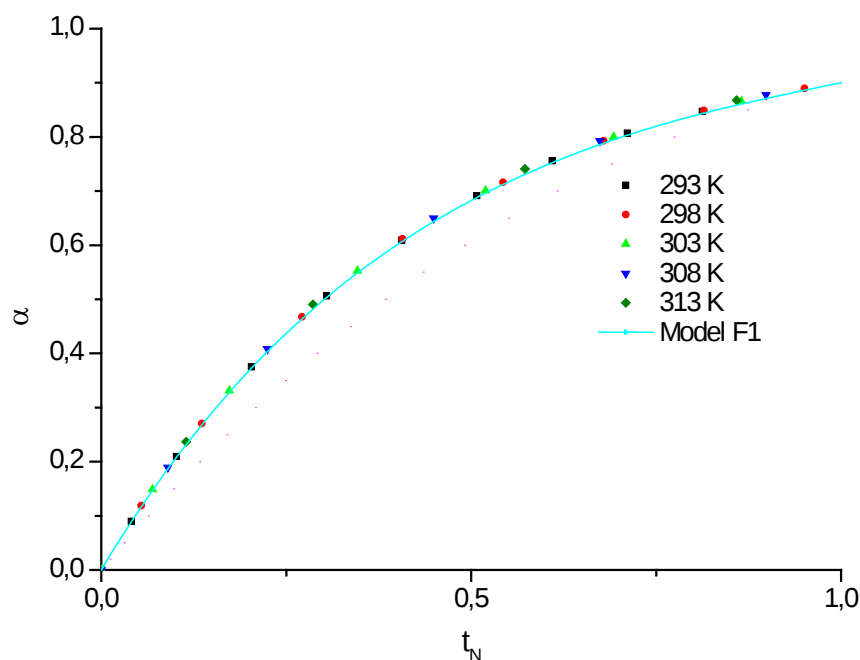


Slika 41. Zavisnost $E_{a,\alpha}$ od α za reakciju formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja

U postupku formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja, isto kao i u uslovima delovanja termičkog i ultrazvučnog polja, vrednosti energija aktivacije $E_{a,\alpha}$ su nezavisne od stepena konverzije fulerena u fullerol, što ukazuje da postoji jedan kinetički limitirajući stupanj.

Kinetički model reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja određen je metodom uklapanja u reakcione modele, kao u prethodnim ispitivanjima.

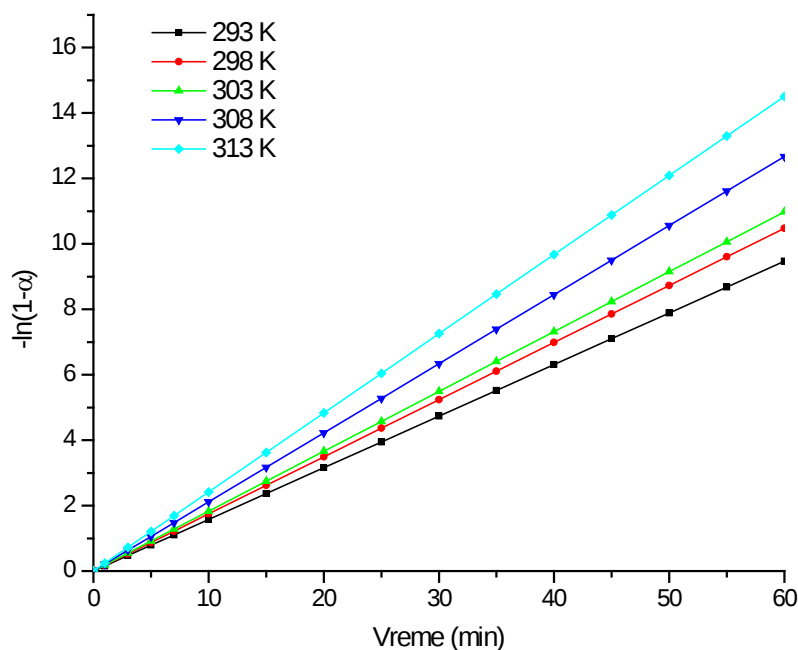
Odgovarajući kinetički model ispitivane reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja određen je poređenjem eksperimentalno određene normirane konverzije krive (zavisnost stepena konverzije fulerena u fullerol od normiranog vremena) sa modelnom normiranom konverzionom krivom za različite modele reakcija u čvrstom stanju. Izotermne normirane konverzije krive formiranja fullerola u uslovima konvencionalnog zagrevanja prikazana je na slici 42.



Slika 42. Modelna normalizovana konverzionna kriva za model F1 i eksperimentalne normirane konverzije krive za izotermnu kinetiku reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 42 može se konstatovati da su eksperimentalne normalizovane konverzije krive identične na svim ispitivanim temperaturama po obliku što potvrđuje da se na svim ispitivanim temperaturama formiranje fullerola u uslovima konvencionalnog zagrevanja dešava po jednom istom kinetičkom modelu. Takođe, može se sa velikom sigurnošću tvrditi da F1 model najbolje opisuje kinetiku formiranja fullerola u uslovima konvencionalnog zagrevanja na ispitivanim temperaturama. Ovaj model odgovara kinetici hemijske reakcije prvog reda.

U slučaju da se kinetika formiranja fullerola može opisati kinetičkim modelom reakcije prvog reda, onda zavisnost $-\ln(1-\alpha)$ od vremena reakcije formiranja fullerola treba da je linearna. Izotermna zavisnost $-\ln(1-\alpha)$ od vremena reakcije formiranja fullerola pod uticajem mikrotalasnog polja na različitim temperaturama prikazana je na slici 43.



Slika 43. Izotermna promena $-\ln(1-\alpha)$ sa vremenom za reakciju formiranja fullerola fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja

Sa slike 43 može se videti da je zavisnost $-\ln(1-\alpha)$ od vremena reakcije formiranja fullerola pod uticajem mikrotalasnog polja na svim ispitivanim temperaturama linearna. Iz nagiba ovih linearnih zavisnosti određena je modelna konstanta brzine reakcije formiranja fullerola (k_M). Uticaj temperature na k_M prikazan je u tabeli 10.

Tabela 10. Uticaj temperature na vrednosti modelnih konstanti brzine i kinetički parametri u uslovima delovanja mikrotalasnog polja

Konstanta brzine			Kinetički parametri	
T	$k_{a,M}^{MP}$	R^2	$E_{a,M}^{MP}$	$\ln[A_M^{MP}/min]$
[K]	$[min^{-1}]$		$[kJ/mol]$	
293	0,158±0,003	0,998	11±1	2,6±0,2
298	0,175±0,003	0,998		
303	0,184±0,004	0,999		
308	0,199±0,005	0,999		
313	0,211±0,005	0,999		

$R^2 = 0,991$

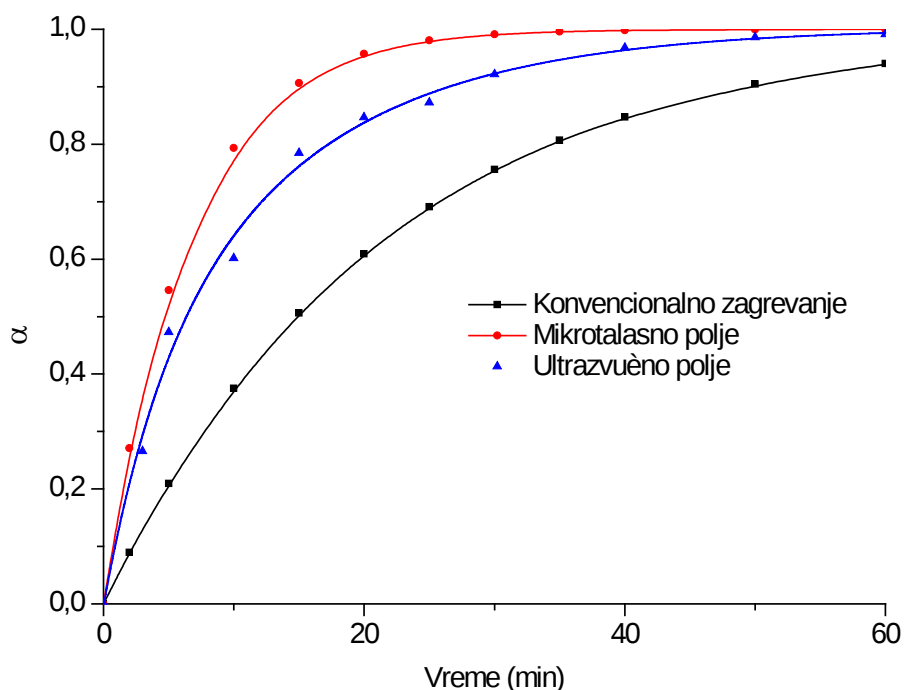
Iz rezultata prikazanih u tabeli 10 može se konstatovati da sa porastom reakcione temperature vrednosti modelne konstante brzine rastu eksponencionalno. Imajući to u vidu, primenom *Arrhenius*-ove jednačine izračunati su modelni kinetički parametri $E_{a,M}^{MP}$ i $\ln[A_M^{MP}]$. Može se konstatovati da se izračunate vrednosti modelne energije aktivacije slažu sa vrednostima energija aktivacije određenih za različiti stepen transformacije fulerena u fullerol u uslovima delovanja mikrotalasnog polja.

Ako uporedimo vrednosti kinetičkih parametara reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja sa vrednostima kinetičkih parametara reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja i ultrazvučnog polja može se konstatovati sledeće:

- delovanje mikrotalasnog polja ne menja kinetički model reakcije formiranja fullerola;
- vrednosti modelnih konstanti brzine reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja na različitim temperaturama reakcione smeše manje su od odgovarajućih vrednosti za reakciju formiranja fullerola u uslovima konvencionalnog zagrevanja i u uslovima delovanja ultrazvučnog polja;
- vrednosti energije aktivacije ($E_{a,M}^{MP}$) i predeksponencijalnog faktora ($\ln A_M^{MP}$) reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja manje su od korespondentnih vrednosti za reakciju formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog i ultrazvučnog polja.

9.6. Uporedna analiza izotermne kinetike formiranja fullerola u uslovima delovanja različitih primenjenih fizičkih polja

Na osnovu gore prikazanih rezultata izvršena je uporedna analiza izotermne kinetike formiranja fullerola u uslovima delovanja različitih fizičkih polja: termičko, ultrazvučno i mikrotalasno. Na slici 44, su kao primer, prikazane izotermne konverzije krive formiranja fullerola pod uticajem ispitivanih fizičkih polja na temperature od 313 K.

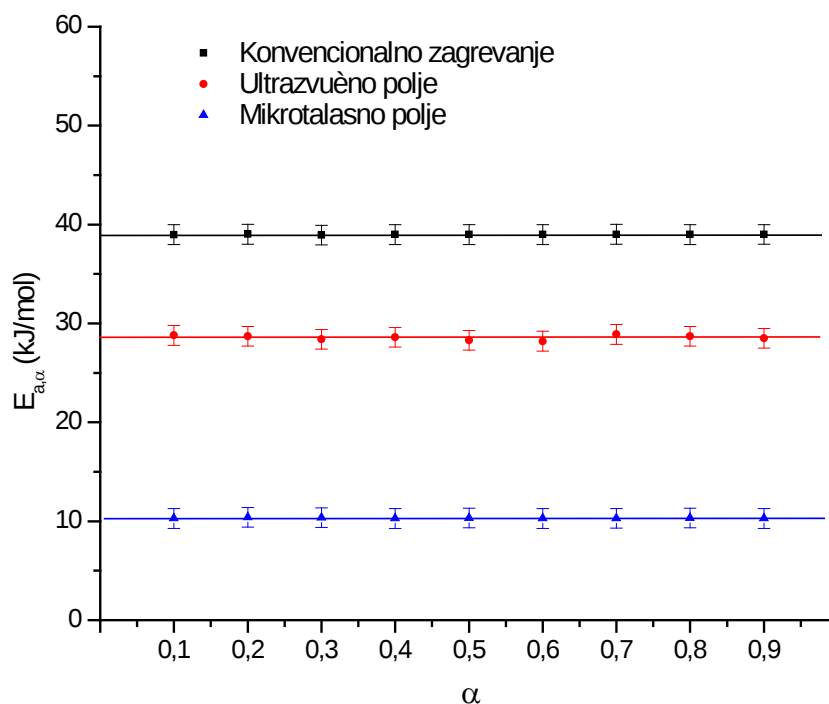


Slika 44. Izotermna konverzionna kriva formiranja fullerola pod uticajem ispitivanih fizičkih polja na 313 K

Izotermne konverzije krive formiranja fullerola u uslovima delovanja ispitivanih fizičkih polja su istog oblika što ukazuje da su kinetički modeli formiranja fullerola u uslovima delovanja ispitivanih fizičkih polja identični.

Sa ciljem da se utvrdi kinetički limitirajući stupanj reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja ispitivanih fizičkih polja, *Friedman*-ovom izokonverzionom

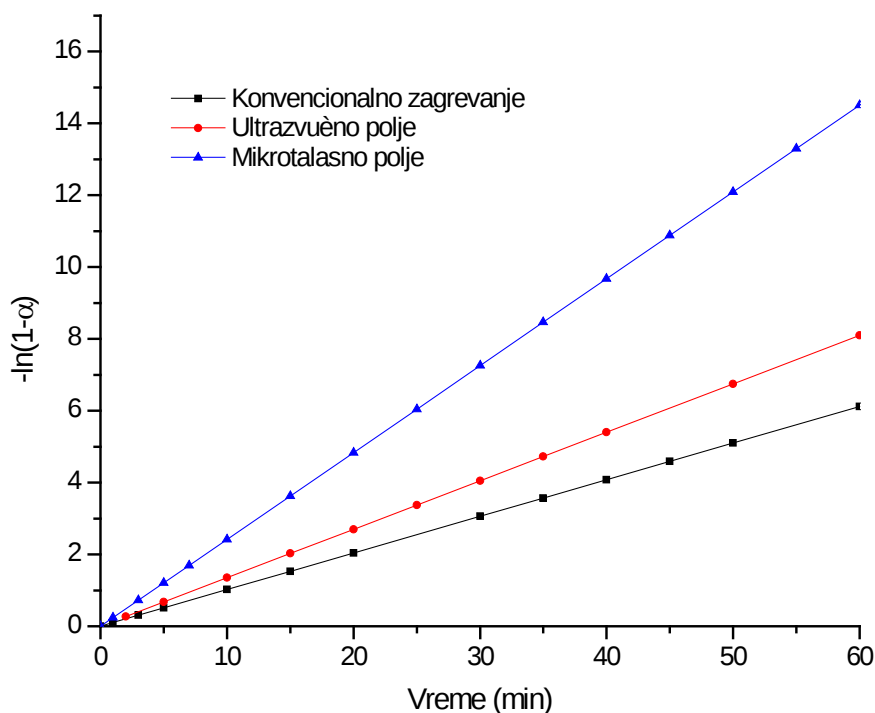
metodom utvrđena je zavisnost energije aktivacije ($E_{a,\alpha}$) od stepena transformacije (α) fullerena u fullerol, koja je predstavljena na slici 45.



Slika 45. Zavisnost $E_{a,\alpha}$ od α za ispitivana fizička polja

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 45 može se konstatovati da su vrednosti $E_{a,\alpha}$ nezavisni od primenjenog fizičkog polja kao i od stepena transformacije fullerena u fullerol, što ukazuje da postoji jedan kinetički limitirajući stupanj. Ovo potvrđuje da se reakcija formiranja fullerola može opisati jedinstvenim kinetičkim modelom. U cilju određivanja kinetičkog modela i vrednosti kinetičkih parametara reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja različitih polja korišćena je metoda uklapanja u reakcione modele. Ustanovljeno je da su eksperimentalne normalizovane konverzije krive identične po obliku na svim ispitivanim temperaturama u uslovima delovanja sva tri ispitivana fizička polja. Ustanovljena invarijabilnost izotermne promene eksperimentalnih normalizovanih konverzionih krivi je direktan dokaz da postoji jedinstveni mehanizam i kinetički model za ispitivanu reakciju. Ustanovljeno je, sa velikom sigurnošću, da se kinetika reakcije dobijanja fullerola na svim ispitivanim

temperaturama i u uslovima delovanja ispitivanih fizičkih polja najbolje može opisati izrazom (15) koji odgovara kinetičkim modelu reakcije prvog reda, što je i potvrđeno na osnovu utvrđene linearne zavisnosti $-\ln(1-\alpha)$ od vremena reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja ispitivanih fizičkih polja (slika 46).



Slika 46. Izotermne zavisnosti $-\ln(1-\alpha)$ od reakcionog vremena u uslovima delovanja različitih fizičkih polja

Iz nagiba pravi određena je konstanta brzine reakcije kinetičkog modela (k_M). Izračunate vrednosti modelnih konstanti brzine za reakciju formiranja fullerola pod uticajem ispitivanih fizičkih polja na ispitivanim temperaturama su prikazane u tabeli 11.

Tabela 11. Uticaj različitih fizičkih polja i temperature na vrednosti modelnih konstanti brzine

T [K]	Konvencionalno zagrevanje		Ultrazvučno polje		Mikrotalasno polje	
	$k_{a,M}^{KZ}$ [min ⁻¹]	R ²	k_M^{UP} [min ⁻¹]	R ²	$k_{a,M}^{MP}$ [min ⁻¹]	R ²
293	0,047	0,999	0,102	0,999	0,158	0,998
298	0,066	0,998	0,125	0,999	0,175	0,998
303	0,080	0,998	0,156	0,999	0,184	0,999
308	0,105	0,999	0,178	0,999	0,199	0,999
313	0,135	0,999	0,215	0,999	0,211	0,999

Iz rezultata prikazanih u tabeli 11 može se konstatovati da vrednosti izotermnih modelnih konstanti brzine reakcije opadaju u sledećem nizu: $k_M^{MP} > k_M^{UP} > k_M^{KZ}$ na svim ispitivanim temperaturama. Vrednosti izotermnih modelnih konstanti brzine reakcije formiranja fullerola pod dejstvom utrazvučnog polja su od 1,59 do 2,17 puta veće od korespodentnih vrednosti dobijene pod uticajem termičkog polja, dok su vrednosti dobijene pod uticajem mikrotalasnog polja od 1,56 do 3,36 puta veće od od korespodentnih vrednosti dobijene pod uticajem termičkog polja. Nezavisno od primenjenog fizičkog polja vrednosti konstanti brzine rastu sa porastom temperature u skladu sa *Arrhenius*-ovom jednačinom.

Imajući to u vidu, eksperimentalno dobijene vrednosti za $\ln k^i$ i $1/T$ su fitovane sa linarnim oblikom *Arrhenius*-ove jednačine: $\ln k_M^i = \ln A_M^i - E_{a,M}^i / RT$, gde je k konstanta brzine reakcije, $\ln A_M^i$ je predeksponencijalni faktor, $E_{a,M}^i$ je aktivaciona energija, R je gasna konstanta i T je temperature reakcije. U cilju određivanja modelnih kinetičkih parametara ($E_{a,M}^i$ and $\ln A_M^i$) kvadrat koeficijenta korelacije (R^2) je korišćen kao mera kvaliteta fitovanja eksperimentalnih i izračunatih vrednosti. Uticaj različitih fizičkih polja na vrednosti kinetičkih parametara reakcije formiranja fullerola prikazane su u tabeli 12.

Tabela 12. Uticaj različitih fizičkih polja na vrednosti kinetičkih parametara

Fizičko polje	$E_{a,M}^i, \text{kJmol}^{-1}$	$\ln \left[\frac{A_M^i}{\text{min}^{-1}} \right]$	R^2
Termičko	39±2	13,1±0,6	0,995
Ultrazvučno	29±1	9,3±0,4	0,996
Mikrotalasno	11±1	2,6±0,2	0,991

Može se konstatovati da primenjena fizička polja imaju značajan uticaj na vrednosti kinetičkih parametara reakcije formiranja fullerola. Vrednosti kinetičkih parametara rastu u sledećem redosledu $E_{a,M}^{TP} > E_{a,M}^{UP} > E_{a,M}^{MP}$ i $\ln A_M^{TP} > \ln A_M^{UP} > \ln A_M^{MP}$.

Utvrđeno smanjenje vrednosti kinetičkih parametara formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog i mikrotalasnog polja u odnosu na vrednosti kinetičkih parametara formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog polja ukazuje na postojanje funkcionalne veze između određenih vrednosti kinetičkih parametara reakcije formiranja fullerola pod uticajem ispitivanih fizičkih polja, odnosno postojanje interaktivnog kompenzacionog efekta koji je opisan izrazom:

$$\ln A_f = a + b E_{a,f} \quad (19)$$

gde su $E_{a,f}$ i $\ln A_f$ vrednosti kinetičkih parametara u određenom fizičkom polju.

9.6.1. Uporedna analiza izotermne kinetike formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog i ultrazvučnog polja

Ukoliko uporedimo rezultate koji su dobijeni određivanjem izotermne kinetike formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja sa kinetikom u uslovima delovanja termičkog polja možemo konstatovati sledeće:

- Izotermna konstanta brzine reakcije formiranja fullerola je 1,59 do 2,17 puta veća;
- Ultrazvučno polje ne utiče na kinetički model reakcije formiranja fullerola
- Energija aktivacije za reakciju formiranja aktivacionog kompleksa u uslovima delovanja ultrazvučnog polja je za oko 26% niža, dok je vrednost predeksponencijalnog faktora 47 puta veća od odgovarajuće vrednosti u uslovima konvencionalnog zagrevanja.
- Postoji linearna zavisnost između vrednosti energija aktivacije i predeksponencijalnog faktora u uslovima konvencionalnog zagrevanja i delovanja ultrazvučnog polja što implicira na postojanje kompenzacionog efekta.

Gore navedene činjenice predstavljaju pouzdanu osnovu da se ustanovi objektivni uticaj ultrazvučnog polja na izotermnu kinetiku formiranja fullerola. Imajući u vidu da se zavisnosti k_M od temperature u uslovima konvencionalnog zagrevanja i delovanja ultrazvučnog polja mogu predstaviti *Arrhenius*-ovom jednačinom, možemo tvrditi da:

$$\left(\frac{k_M^{UP}}{k_M^{KZ}}\right) = \frac{A^{UP}}{A^{KZ}} \exp\left(\frac{E_a^{KZ} - E_a^{UP}}{RT}\right) \quad (20)$$

gde je k_M^{UP} modelna konstanta brzine formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja, A^{UP} i E_a^{UP} su predeksponencijalni faktor i energija aktivacije reakcije formiranja fullerola pod uticajem ultrazvučnog polja.

U slučaju kada je $E_a^{KZ} = E_a^{UP}$ jednačina (20) se može prikazati u obliku:

$$\left(\frac{k_M^{UP}}{k_M^{KZ}}\right) = \frac{A^{UP}}{A^{KZ}} \quad (21)$$

Jednačina (21) jasno ukazuje da na brzinu formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja ne utiče temperatura, već je direktno proporcionalna vrednosti predeksponencijalnog faktora. Uticaj temperature na $\left(\frac{k_M^{UP}}{k_M^{KZ}}\right)$, $RT\ln\left(\frac{k_M^{UP}}{k_M^{KZ}}\right)$ i T^{US} je prikazana u tabeli 13.

Tabela 13. Uticaj temperature na vrednosti $\left(\frac{k_M^{UP}}{k_M^{KZ}}\right)$, $RT\ln\left(\frac{k_M^{UP}}{k_M^{KZ}}\right)$ i T^{US}

T [K]	$\left(\frac{k_M^{UP}}{k_M^{KZ}}\right)$	$RT\ln\left(\frac{k_M^{UP}}{k_M^{KZ}}\right)$ [Jmol ⁻¹]	T^{UP} [K]	ΔT [K]
293	2,17	1887	308	15
298	1,89	1577	310	12
303	1,95	1682	316	13
308	1,70	1358	319	11
313	1,59	1207	323	10

Iz rezultata prikazanih u tabeli 13 može se videti da se vrednosti $\left(\frac{k_M^{UP}}{k_M^{KZ}}\right)$ kompleksno menjaju sa povećanjem temperature i da su značajno manji od vrednosti $\frac{A^{UP}}{A^{KZ}}$, što ukazuje da ultrazvučno polje ima uticaj na vrednosti energije aktivacije.

U slučaju kada je $A^{UP} = A^{KZ}$ jednačina (20) se može napisati kao:

$$RT \ln\left(\frac{k_M^{UP}}{k_M^{KZ}}\right) = E_a^{KZ} - E_a^{UP} \quad (22)$$

U tom slučaju izraz $RT\ln\left(\frac{k_M^{UP}}{k_M^{KZ}}\right)$ je nezavisan od temperature i jednak je razlici energija aktivacije za reakciju formiranja fullerola kako u uslovima konvencionalnog zagrevanja tako i u uslovima delovanja ultrazvučnog polja.

Takođe, na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 12, vrednosti izraza $RT\ln\left(\frac{k_M^{UP}}{k_M^{KZ}}\right)$ se kompleksno menjaju sa temperaturom i značajno su manje od vrednosti razlike energija

aktivacije $E_a^{KZ} - E_a^{UP}$, što, još jednom, ukazuje da ultrazvučno polje utiče na vrednost predeksponencijalnog faktora.

U slučaju kada je $E_a^{KZ} = E_a^{UP}$, $A^{UP} = A^{KZ}$, jednačina (23) omogućuje da se izračuna stvarna temperatura (T^{UP}) reakcione smeše pod dejstvom ultrazvučnog polja, što odgovara eksperimentalno određenoj vrednosti konstante brzine.

$$T^{UP} = \frac{E_a^{KZ}}{R \left[\frac{E_a^{KZ}}{RT} - \ln \left(\frac{k_M^{UP}}{k_M^{KZ}} \right) \right]} \quad (23)$$

Vrednost T^{US} se kompleksno menja sa temperaturom što ukazuje da ultrazvučno polje ima uticaj na vrednosti energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora.

Izračunate vrednosti ΔT značajno prevazilaze tačnost merenja temperature reakcionog sistema (± 1 K) što dokazuje da porast temperature reakcionog sistema nije posledica porasta brzine reakcije pod uticajem ultrazvučnog polja.

9.6.2. Uporedna analiza izotermne kinetike formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog i mikrotalasnog polja

Vrednosti za k_M u uslovima delovanja mikrotalasnog polja su od 1,56 do 3,36 puta veće od korespondentnih vrednosti u uslovima delovanja termičkog polja, pri istim temperaturama reakcije. Vrednosti za k_M eksponencionalno rastu sa porastom temperature reakcije u uslovima delovanja termičkog polja i delovanja mikrotalasnog polja. Na osnovu te činjenice, izračunate su vrednosti kinetičkih parametara (energija aktivacije i predeksponencijalni faktor) primenom *Arrhenius*-ove jednačine.

Na osnovu prikazanih rezultata može se konstatovati da je energija aktivacije reakcije formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja oko 3,5 puta manja od energije aktivacije reakcije u uslovima delovanja termičkog polja.

Vrednost za predeksponencijalni faktor za reakciju formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja je 36000 puta manja od vrednosti predeksponencijalnog faktora za istu reakciju u uslovima delovanja termičkog polja.

Izračunate vrednosti izotermnih konstanti brzine i kinetičkih parametara za reakciju formiranja fullerola u uslovima delovanja termičkog i mikrotalasnog polja omogućavaju ispitivanje uticaja mikrotalasnog polja na brzinu reakcije formiranja fullerola.

Ako pretpostavimo da kod uticaja mikrotalasnog polja važi *Arrhenius*-ova zavisnost, što je u ovom radu i potvrđeno, po analogiji sa postupkom uporedne analize uticaja termičkog i ultrazvučnog polja može se odrediti uticaj temperature na $\left(\frac{k_M^{MP}}{k_M^{KZ}}\right)$, $RT\ln\left(\frac{k_M^{MP}}{k_M^{KZ}}\right)$ i T^{MP} u uslovima delovanja mikrotalasnog polja.

Rezultati uticaja temperature na $\left(\frac{k_M^{MP}}{k_M^{KZ}}\right)$, $RT\ln\left(\frac{k_M^{MP}}{k_M^{KZ}}\right)$ i T^{MP} su prikazani u tabeli 14.

Tabela 14. Uticaj temperature na vrednosti $\left(\frac{k_M^{MP}}{k_M^{KZ}}\right)$, $RT\ln\left(\frac{k_M^{MP}}{k_M^{KZ}}\right)$ i T^{MP}

T [K]	$\left(\frac{k_M^{MP}}{k_M^{KZ}}\right)$	$RT\ln\left(\frac{k_M^{MP}}{k_M^{KZ}}\right)$ [Jmol ⁻¹]	T^{MP} [K]	ΔT [K]
293	3,36	2952	317	24
298	2,65	2414	318	20
303	2,32	2119	320	17
308	1,81	1519	322	13
313	1,56	1156	323	10

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 14 može se konstatovati da temperatura reakcije pod uticajem mikrotalasnog polja (T^{MP}) je različita od eksperimentalne temperature (T). Ovo ukazuje da formiranje fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja sledi drugačiji reakcioni put u odnosu na reakciju sa konvencionalnim zagrevanjem.

Može se tvrditi, sa velikim stepenom sigurnosti, da je reakcija formiranja fullerola u uslovima delovanja mikrotalasnog polja značajno ubrzana zbog specifičnih mikrotalasnih efekata.

9.6.3. Uporedna analiza izotermne kinetike formiranja fullerola pod dejstvom ispitivanih fizičkih polja

Utvrđeno smanjenje vrednosti kinetičkih parametara (energija aktivacije i predeksponencijalni faktor) formiranja fullerola pod uticajem ultrazvučnog i mikrotalasnog polja u odnosu na uticaj termičkog polja ukazuje na postojanje funkcionalne veze između određenih vrednosti kinetičkih parametara reakcije formiranja fullerola pod uticajem ispitivanih fizičkih polja, odnosno postojanje interaktivnog kompenzacionog efekta, koji je za ispitivani proces formiranja fullerola iz fulerena dat jednačinom:

$$\ln A_f = -1,504 + 0,375 E_{a,f} \quad (24)$$

gde su $E_{a,f}$ i $\ln A_f$ vrednosti kinetičkih parametara u određenom fizičkom polju.

Postojanje interaktivnog kompenzacionog efekta ukazuje na jedinstven mehanizam formiranja aktivacionog kompleksa ispitivanog procesa bez obzira na dejstvo ispitivanih fizičkih polja.

Teorija aktiviranog kompleksa se zasniva na sledećim pretpostavkama: a) početna konfiguracija atoma reaktanata se transformiše u finalnu konfiguraciju atoma produkata kontinuiranim promenama međujezgarnih rastojanja između atoma i b) u toku ovih promena formira se prelazni kompleks koji je presudan za datu hemijsku reakciju. Prema tome, uvek postoji neka prelazna konfiguracija atoma aktiviranog kompleksa koja je presudna za posmatranu hemijsku reakciju. Ova kritična konfiguracija poseduje višak energije u poređenju sa energijom reagujućih vrsta. Molekul koji je aktivan za tranziciju u aktivirani kompleks podleže promenama konfiguracije koje se odnose na lokalizaciju energije pojedine hemijske veze [72].

U skladu sa napred izloženim, može se zaključiti da jedan od osnovnih problema u oblasti kinetike hemijskih reakcija pitanje na koji način molekuli reaktanata dobijaju dovoljno energije kako bi se hemijska reakcija realizovala, odnosno njegovo razumevanje i matematičko opisivanje.

Lindeman je prepostavio da se proces aktivacije molekula za reakciju odvija preko bimolekulskih sudara, tokom kojih dolazi do transfera energije sa translacionih kretanja molekula na oscilatorna kretanja u molekulu [73, 74].

Hinshelwood je razmatrao molekul reaktanta kao set harmonijskih oscilatora koji mogu da međusobno slobodno razmenjuju energiju [75]. Prema *Hinshelwood*-u neophodan i dovoljan uslov za odvijanje hemijske reakcije je da je suma unutrašnjih energija molekula veća od određene kritične veličine (energije aktivacije).

Osnovne pretpostavke *Slater*-ove teorije [76 - 78] aktivacije molekula su sledeće:

- a) Molekuli reaktanata predstavljaju set nezavisnih harmonijskih oscilatora sa određenim vrednostima frekvencija, amplituda i faza;
- b) Razmena energije između oscilatora dešava se tokom sudara
- c) Hemijska reakcija se dešava kada određena koordinata (q) čija promena opisuje kretanje atoma u molekulu, dostigne kritičnu vrednost

U klasičnoj teoriji *Kassel*-a [79, 80] reagujući molekul se posmatra kao sistem slabo povezanih anharmoničnih oscilatora koji poseduju unutrašnju energiju (ϵ) koja se spontano može raspoređivati po energetskim nivoima molekula. Uslov da dođe do hemijske reakcije je da vrednost fokusirane energije na jednom oscilatoru bude veća od energije aktivacije. Prema kvantnom pristupu ove teorije podrazumeva se da se reagujući molekul sastoji od niza identičnih kvantnih oscilatora sa određenom frekvencijom (ν) dok je uslov za odvijanje hemijske reakcije je da svaki pojedinačni oscilator poseduje kritičan broj kvantne energije (m).

Izračunavanje energije aktivacije zasniva se na poznavanju temperaturne promene u vrednostima konstante brzine reakcije i vrši se korišćenjem *Arrhenius*-ove (jed. 25), *Kassel*-ove (jed. 26) ili *Slater*-ove jednačine (jed. 27).

$$k = Ae^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)} \quad (25)$$

$$k = A_k e^{\left(-\frac{mh\nu}{RT}\right)} \quad (26)$$

$$k = A_s e^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)} \quad (27)$$

gde je A predeksponencijalni faktor, A_k – srednja vrednost brzine internih prelaza na molekul ili frekvencija energije transfera između oscilatora; ν - frekvencija anharmoničnih oscilatora; m - kvantni broj; A_s - mean value srednja vrednost frekvencije oscilacija molekula.

U skladu sa tim, formiranje aktivacionog kompleksa prilikom transformacije fulerena u fullerol može se objasniti primenom *Larsson*-ovog modela selektivnog prenosa energije (*SET model*) [81]. Po *Larsson*-ovom modelu prilikom interakcije molekula fulerena sa reakcionim sistemom, postojanje kompenzacionog efekta i formiranje aktiviranog kompleksa je posledica prenosa određene količine vibracione energije sa „energetskog rezervoara“ na molekul fulerena, u cilju formiranja aktiviranog kompleksa.

Molekul fulerena se može modelovati sumom normalnih oscilatora sa određenim vrednostima vibracionih frekvencija. Molekul se pretvara u aktivirani kompleks kada primi potrebnu količinu vibracione energije (energiju aktivacije), koja odgovara energiji potrebnoj za pobuđivanje određene oscilacije. Prilikom formiranja aktiviranog kompleksa dešavaju se vibracione promene, koje su povezane sa promenama lokalizacije energije na definisanim vezama u molekulu, normalnom oscilatoru [81].

U skladu sa *Larsson*-ovim modelom selektivnog prenosa energije, postojanje kompenzacionog efekta ukazuje na to da je brzina formiranja aktiviranog kompleksa određena efektivnošću prenosa energije sa reakcionog sistema na molekule fulerena. Taj transfer se dešava rezonancijom između određenog vibracionog moda reakcionog sistema (ω) i specifičnog vibracionog moda (ν) molekula fulerena i prevodi ga u aktivirano stanje. Ako tretiramo ovaj rezonantni sistem kao klasičan, prinudni, prigušeni, harmonijski oscilator, dobija se empirijska *Arrhenius*-ova jednačina:

$$\ln k = \ln A + \frac{\omega}{\nu^2 - \omega^2} \left[\pm \frac{\pi}{2} - \arctg \frac{\nu \omega}{2(\nu^2 - \omega^2)} \right] \frac{\sum_i \Delta E_i}{hc} - \frac{E_a}{RT} \quad (28)$$

gde je $\Delta E_i = h\nu_i$, priraštaj energije između dva nivoa n_i i n_{i+1} , h je *Planck*-ova konstanta i c je brzina svetlosti.

Kako je $n \sum_i \Delta E_i = E_a$ jednačina (28) može da se napiše u sledećoj formi:

$$\ln k = \ln A + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ic}} - \frac{1}{T} \right) \quad (29)$$

gde je:

$$T_{ic} = \frac{Nhc}{R} \frac{\nu^2 - \omega^2}{\omega} \frac{1}{\pm \frac{\pi}{2} - \arctg \frac{\nu\omega}{2(\nu^2 - \omega^2)}} \quad (30)$$

U uslovima rezonancije $\omega = \nu$, jednačina (30) može da se transformiše u:

$$T_{ic} = \frac{Nhc\nu}{2R} \quad (31)$$

tj., $T_{ic} = 0,715 \nu$, gde je ν dato u cm^{-1} i T_{ic} u K. Izračunavanje izokinetičke temperature je bazirano na poznatoj vrednosti nagiba kompenzacionog efekta, tj. parametra b iz jednačine (24).

Vrednost izokinetičke temperature je data izrazom:

$$T_{ic} = \frac{1000}{Rb} \quad (32)$$

Kada je vrednost T_{ic} poznata, iz relacije $T_{ic} = 0,715\nu$, može se izračunati talasni broj rezonantne vibracione frekvencije u molekulu fullerena, pri kojoj se dešava transfer energije sa reakcionog sistema.

U slučaju da važi ovaj model, vrednost energije aktivacije bi bila kvantovana i predodređena brojem vibracionih kvanata, koji se prenose sa molekula reakcionog sistema na molekule fullerena i može da se izrazi kao:

$$E_a - RT = n\nu(1 + nx) \quad (33)$$

gde je x parametar anharmoničnosti i n broj vibracionih kvanata. Kada je E_a vrednost aktivacione energije poznata, moguće je odrediti vrednosti n i x korišćenjem jednačine (34) i (35):

$$n = \frac{E_a - RT}{\nu} \quad (34)$$

$$x = \frac{\left(\frac{E_a - RT}{n\nu}\right) - 1}{n} \quad (35)$$

U tabeli 15 prikazane su vrednosti za talasni broj rezonantne vibracione frekvencije kao i vrednosti za n i x .

Tabela 15. Izračunate vrednosti za ν , n i x pod uticajem ispitivanih fizičkih polja

Parametar	Konvencionalno zagrevanje	Ultrazvučno polje	Mikrotalasno polje
ν (cm ⁻¹)	447	447	447
n	7	6	2
x	-0,003	-0,028	-0,101

Identične vrednosti za ν kod svih ispitivanih fizičkih polja potvrđuje već predloženi identični mod aktivacije molekula C₆₀. Aktivacija molekula C₆₀ odvija se preko selektivnog transfera određene količine energija sa reakcionog sistema do rezonantne frekvencije molekula C₆₀ na talasnom broju $\nu = 447$ cm⁻¹. Ova frekvencija odgovara Ramanski aktivnom $H_g(2)$ vibracionom modu molekula C₆₀ [82] i dovodi do formiranja aktiviranog kompleksa kao prekursora za transformaciju molekula C₆₀ u fullerol.

Izračunate vrednosti broja kvanata koji su neophodni za aktivaciju molekula fullerena pod uticajem termičkog poljea ($n=7$), ultrazvučnog polja ($n=6$) i mikrotalasnog polja ($n=2$) su u dobroj saglasnosti sa manjim vrednostima energije aktivacije za ultrazvučno polje ($E_{a,M}^{UP}$) i mikrotalasno polje ($E_{a,M}^{MP}$). Manje vrednosti $E_{a,M}^{UP}$ i $E_{a,M}^{MP}$ u odnosu na $E_{a,M}^{KZ}$ mogu se pripisati kvantnoj prirodi aktivacione energije, usled čega molekul C₆₀ zahteva veći broj rezonantnih kvanata kako bi savladao energetske barijere za formiranje aktivacionog kompleksa pod uticajem ultrazvučnog i mikrotalasnog polja.

Sposobnost molekula C₆₀ da selektivno apsorbuje energiju mikrotalasnog polja dovodi do povećanja njihove unutrašnje energije, što zauzvrat dovodi do povećanja temperature reakcione smeše pod izoternim reakcionim uslovima. Kod sinteza pod dejstvom ultrazvučnog i mikrotalasnog polja eksternim i kontrolisanim hlađenjem održava se konstantna temperatura reakcionog sistema. Održavanje konstantne temperature reakcione sistema dovodi do redistribucije aktiviranih molekula po energetskim nivoima tako da frakcija aktiviranih molekula sa energijom većom od energije aktivacije raste, a vrednost β (jednačina 36) se ne menja.

$$\beta = \frac{dE}{d \ln z} \quad (36)$$

gde je z stepen okupiranosti energetskih nivoa.

Usled porasta relativne frakcije aktiviranih molekula sa energijama većim od energije aktivacije, vrednosti za $E_{a,M}^{UP}$ and $E_{a,M}^{MP}$ su manje od vrednosti za $E_{a,M}^{KZ}$. Sa smanjenjem energije aktivacije broj aktivacija neophodnih da molekuli reaktanata savladaju potencijalnu barijeru opada i broj eksitacija opada. Isto tako, koncentracija aktiviranih molekula opada u interakcionoj zapremini što dovodi do opadanja vrednosti predeksponencijalnog faktora [83].

10. Zaključak

- a. Ispitana je izotermna kinetika formiranja fullerola u uslovima konvencionalnog zagrevanja na temperaturama: (293, 298, 303, 308, 313) K
- b. Ispitana je izotermna kinetika formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja na temperaturama: (293, 298, 303, 308, 313) K
- c. Metodama VIS spektrofotometrije, elementarnom analizom (sadržaj ugljenika i vodonika) i infracrvenom spektroskopijom određena su osnovna fizičko-hemijska svojstva fullerola.
- d. Diferencijalnom izokonverzionom metodom određena je kinetički limitirajući stadijum reakcije formiranja fullerola pod uticajem ispitivanih fizičkih polja.
- e. Metodom uklapanja u reakcioni model određen je kinetički model reakcije formiranja fullerola pod uticajem ispitivanih fizičkih polja.
- f. Ispitan je uticaj promene tipa međufaznog katalizatora na izotermnu kinetiku formiranja fullerola u uslovima konvencionalnog zagrevanja na približno istim temperaturama u opsegu od 293 K do 328 K.

Utvrđeno je da:

1. Izotermna brzina formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog polja je 1,59 do 2,17 puta veća od brzine formiranja fullerola u uslovima konvencionalnog zagrevanja pri identičnim reakcionim uslovima.
2. Povećanje izotermnih brzina formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog i mikrotalasnog polja, u odnosu na termičko polje, nije posledica pregrevanja reakcione smeše.
3. Vrednosti kinetičkih parametara, energija aktivacije i predeksponencijalni faktor, formiranja fullerola u uslovima delovanja ultrazvučnog i mikrotalasnog polja su manje od energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora za reakciju formiranja fullerola u uslovima konvencionalnog zagrevanja pri identičnim reakcionim uslovima. Vrednosti kinetičkih parametara su najmanje u uslovima delovanja mikrotalasnog polja
4. Kinetika reakcije formiranja fullerola se može matematički opisati kinetičkim modelom hemijske reakcije prvog reda u odnosu na fuleren C₆₀.

5. Za reakciju formiranja fullerola pod uticajem ispitivanih fizičkih polja postoji jedan kinetički limitirajući stadijum.
6. Konstante brzine za reakciju formiranja fullerola u prisutvu međufaznog katalizatora TBAH su za 2,3 do 3,1 puta veće od modelne konstatne brzine za reakciju formiranja fullerola u prisustvu CTAB, dok je energija aktivacije za reakciju formiranja fullerola u prisustvu TBAH za oko 12 % niža u odnosu na energiju aktivacije reakcije formiranja fullerola u prisustvu CTAB. Na osnovu utvrđenog uticaja međufaznog katalizatora na brzinu reakcije polihidroksilacije C_{60} može se pretpostaviti da je mehanizam delovanja CTAB međufaznog katalizatora (interfacijalni mehanizam) različit od mehanizma delovanja TBAH (ekstrakcioni mehanizam).
7. Mehanizam reakcije formiranja fullerola odvija preko se formiranja aktiviranog kompleksa i identičan je za sva primenjena fizička polja. Molekul C_{60} se aktivira mehanizmom selektivnog (rezonantnog) transfera energije (rezonantna frekvencija iznosi 447 cm^{-1}).
8. Apsorpcija ultrazvučne i mikrotalasne enrgije od strane aktiviranih molekula C_{60} dovodi do povećanje njihove unutrašnje energije i do njihove redistribucije po energetskim nivoima.
9. Energija aktivacije reakcije formiranja fullerola pod uticajem svih ispitivanih fizičkih polja je kvantne prirode i njena vrednost je određena brojem rezonantnih kvanata koji se razmenjuju između molekula C_{60} i reakcionog sistema.
10. Povećanje brzine formiranja fullerola pod uticajem ultrazvučnog i mikrotalasnog polja, u odnosu na termičko polje, posledica je smanjenja energije aktivacije nastale usled povećanja osnovnog energetskog stanja rezonantnog oscilatora u molekulu fullerena i smanjenja njegovog faktora asimetričnosti. Vrednost predeksponencijalnog faktora je u funkcionalnoj vezi sa vrednošću faktora asimetričnosti rezonantnog oscilatora.

11. Literatura

1. Đorđević A., Srđenović B., Seke M., Petrović D., Injac R., Mrđanović J., Review of Synthesis and Antioxidant Potential of Fullerenol Nanoparticles, *Journal of Nanomaterials*, 1 (2015) 1-15.
2. Goswami T.H., Singh R., *Recent development in fullerenol research in: Fullerene research advances* (Kramer C.N., editor), Nova Science Publishers Inc., 2007.
3. Goswami T.H., Singh R., Alam S., Mathur G.N., One-Pot Synthesis of a Novel Water-Soluble Fullerene-Core Starlike Macromolecule via Successive Michael and Nucleophilic Addition Reaction, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 2442-2448.
4. Alves G.C., Ladeira L.O., Righi A., Krambrock K., Calado H. D., Gil R., Pinheiro M. V. B., Synthesis of $C_{60}(OH)_{18-20}$ in aqueous alkaline solution under O_2 -atmosphere, *J. Braz. Chem. Soc.*, 17 (2006) 1186-1190.
5. Chiang L. Y., Upasani R.B., Swirczewski J. W., Soled S., Evidence of Hemiketals Incorporated in the Structure of Fullerenols Derived from Aqueous Acid Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 563-5457.
6. Chiang L. Y., Bhonsle J. B., Wang L., Efficient one-falsk synthesis of water-soluble [60] fullerenols, *Tetrahedron*, 52 (1996) 4693-4972.
7. Kokubo K., Matsubayashi K., Tategaki H., Takada H., Oshima T., Facile synthesis of highly water-soluble fullerenes more than half-covered by hydroxyl groups, *ACS Nano*, 2 (2008) 327–333.
8. Husebo L. O., Sitharaman B., Furukawa K., Kato T., Wilson L. J., Fullerenols revisited as stable radical anions, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 12055-12064.
9. Wang S., He P., Yhang J., H. Jiang, Zhu S., Novel and efficient synthesis of water-soluble [60]fullerenol by solvent-free reaction, *Synthetic Communications*, 35 (2005) 1803-1808.
10. Wang Z., Wang S, Lu Z., Gao X., Syntheses, Structures and Antioxidant Activities of Fullerenols: Knowledge Learned at the Atomistic Level, *J. Clust. Sci.* 26 (2015) 375–388.

11. Wang Z., Chang X., Lu Z., Gu M., Zhao Y., Gao X., A precision structural model for fullerenols, *Chem. Sci.* 5 (2014) 2940-2948.
12. Goswami T.H., Singh R., Alam S., Mathur G.N., Thermal analysis: a unique method to estimate the number of substituents in fullerene derivatives, *Thermochimica Acta* 419 (2004) 97–104.
13. Đordjević A., Canadanović-Brunet J., Vojinović-Miloradov M., Bogdanović G., Antioxidant properties and hypothetical radical mechanism of fullerol C₆₀(OH)₂₄, *Oxidation Communications*, 27 (2005) 806-81.
14. Brant J.A., Labille J., Robichaud C.O., Wiesner M., Fullerol cluster formation in aqueous solutions: Implications for environmental release, *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007) 281–288.
15. Vilenó B., Marcoux P. R., Lekka M., Sienkiewicz A., Fehér T., Forró L., Spectroscopic and photophysical properties of a highly derivatized C₆₀ fullerol, *Advanced Functional Materials*, 16 (2006) 120–128.
16. Lu C., Yao S., Lin W., Wang W., Lin N., Tong Y., Rong T., Studies on the fullerol of C₆₀ in aqueous solution with laser photolysis and pulse radiolysis, *Radiation Physics and Chemistry*, 53 (1998) 137-143.
17. Sillion M, Dascalu A, Pinteala M, Simionescu BC, Ungurenasu C. A study on electrospray mass spectrometry of fullerol C₆₀(OH)₂₄. *Beilstein. J Org Chem* 9 (2013) 1285-95.
18. Zhao G. C., *et al.*, Determination of proteins with fullerol by a resonance light scattering technique, *Analytical Biochemistry* 334 (2004) 297–302.
19. Adnadjevic B., Gigov M., Sindjic M., Jovanovic J., Comparative study on isothermal kinetics of fullerol formation under conventional and microwave heating, *Chemical Engineering Journal* 140 (2008) 570–577.
20. Li J., Takeuchi A., Ozawa M., Li X., Saigo K., Kitazawa K., C₆₀ fullerol formation in catalysed by quaternary ammonium hydroxides, *J. Chem. Soc. Chem., Commun.*, (1993) 1784-85.

21. Yao L., Kang F., Peng Q., Yang X., An improved method for fullerol preparation based on dialysis, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18 (2010) 876–879.
22. Zhang J., Yang W., He P., Zhu S., Efficient and convenient preparation of water-soluble fullerol, *Chinese Journal of Chemistry*, 22 (2004) 1008-1011.
23. Kokubo K., Shirakawa S., Kobayashi N., Aoshima H. Oshima T., Facile and scalable synthesis of a highly hydroxylated water-soluble fullerol as a single nanoparticle, *Nano Research*, 4 (2011) 204–215.
24. Chiang L. Y., Wang L., Swirczewski J. W., Soled S., Cameron S., Efficient synthesis of polyhydroxylated fullerene derivatives via hydrolysis of polycyclosulfated precursors, *J. Org. Chem.*, 59 (1994) 3960-3968.
25. Schneider N. S., Darwish A. D., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R. M., Formation of fullerols via hydroboration of fullerene C₆₀, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 4 (1994) 463–464.
26. Chen Y., Cai R., Chen S., Huang Z., Synthesis and characterization of fullerol derived from C₆₀¹⁹⁻ precursors, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62 (2001) 999-1001.
27. Mirkov S. M., Djordjevic A. N., Andric N. L., Silvana A. Andric, Kostic T. S., Bogdanovic G. M., Vojinovic-Miloradov M. B., Kovacevic R. Z., Nitric oxide-scavenging activity of polyhydroxylated fullerol C₆₀(OH)₂₄, *Nitric Oxide*, 11 (2004) 201–207.
28. Ko W-B., Heo J-Y, Nam J-H, Lee K-B, Synthesis of a water-soluble fullerene [C₆₀] under ultrasonication, *Ultrasonics* 41 (2004) 727–730.
29. Afreen S., Kokubo K., Muthoosamy K., Manickam S., Hydration or hydroxylation:direct synthesis of fullerol from pristine fullerene [C₆₀] via acoustic cavitation in the presence of hydrogen peroxide, *RSC Adv.*, 7 (2017) 31930–31939.
30. Lu C., Yao S., Lin W., Wang W., Lin N., Tong Y., Rong T., Studies on the fullerol of C₆₀ in aqueous solution with laser photolysis and pulse radiolysis, *Radiation Physics and Chemistry*, 53 (1998) 137-143.

31. Zhang P., Pan H., Liu D., Guo Z., Zhang F., Zhu D., Effective mechanochemical synthesis of [60]fullerols, *Synthetic Communications*, 33 (2003) 2469-2474.
32. Wang Z., Lu Z., Zhao Y., Gao X., Oxidation-induced water-solubilization and chemical functionalization of fullerenes C60, Gd@C60 and Gd@C82: atomistic insights into the formation mechanisms and structures of fullerenols synthesized via different methods, *Nanoscale*, 2014, 1-29.
33. Gigov Mihajlo, Uticaj mikrotalasnog zagrevanja na mehanizam i kinetiku formiranja fulerola, Magistarski rad, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2014
34. Gogate, P.R., Intensification of chemical processing applications using ultrasonic and microwave irradiations, *Current opinion in Chemical Engineering*, 17 (2017) 9-14.
35. Baghurst D., Mingos D., Superheating effects associated with microwave dielectric heating. *J Chem Soc Chem Commun*, 9 (1992) 674–677
36. Zhang X., Hayward D., Mingos D., Apparent equilibrium shifts and hot-spot formation for catalytic reactions induced by microwave dielectric heating. *Chem Commun* 9 (1999) 975–976.
37. Raner K.D., Strauss C.R., Vyskoc F., Mokbel L.A., A comparison of reaction kinetics observed under microwave irradiation and conventional heating. *J Org Chem* 58 (1993) 950–953.
38. De la Hoz A., Dí'az-Ortiz A., Moreno A., Microwaves in organic synthesis. Thermal and nonthermal microwave effects. *Chem Soc Rev* 34 (2005) 164–178.
39. Berlan J., Giboran P., Lefeuvre, S., Marcheno C., Synthèse organique sous champ microondes premier exemple d'activation spécifique en phase homogène. *Tetrahedron Letters*, 32 (1998) 2363-2366.
40. Lewis D., Summers J., Ward T., McCrath J., Accelerated imidization reactions using microwave radiations, *J. Polym. Sci., Part A; Polym. Chem.*, 30 (1992) 1647-1653.
41. Rybakov K., Semenov V., Possibility of plastic deformation of an ionic crystals due to the nonthermal influences of a high frequency electric field. *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 64-68.

42. Strauss C., Trainor R., Developments in Microwave-Assisted Organic Chemistry. *Aust. J. Chem.*, 48 (1995) 1665-1692.
43. Binner G., Hassine A., Cross T., The possible role of the pre-exponential factor in explaining the increased reaction rates observed during the microwave synthesis of titanium carbide. *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 5389- 5393.
44. Stuerge D., Gaillard P., Microwave athermal effects in chemistry: a myth' anthropy –Part II: orienting effect and thermodynamic consequences of electric field. *J. Microwave Power Electromagn. Energy*, 31 (1996) 101-113.
45. Shibata C., Kashima T., Ohuchi K., Nonthermal influence of Microwave Power on Chemical Reactions. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 (1996) 316-319.
46. Perreux L., Loupy A., A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations, *Tetrahedron*, 57 (2000) 9199-9223.
47. Blanco C., Auerbach S., Nonequilibrium molecular dynamics of microwave driven zeolite – guest systems. Loading dependence of athermal effects. *J. Phys.Chem. B.*, 107 (2003) 2490-2499.
48. Mason T., Lindl D., Davison R., Lorimer J., Gudvin J., Chemistry with ultrasound, Mason T.J. (Ed.), Elsevier Applied Science for the SCI, London, 1990.
49. Haque E., Khan N.A., Park J.H., Jhung S.H., Synthesis of a metal-organic framework material, iron terephthalate, by ultrasound, microwave and conventional electric heating: a kinetic study. *Chem Eur J*, 16 (2010) 1046–1052.
50. Bukhari S.S., Behin J., Kazemian H., Rohani S., Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: a review. *Fuel* 140 (2015) 250–266.
51. Lianfu Z., Zelong L., Optimization and comparison of ultrasound/microwave assisted extraction (UMAE) and ultrasonic assisted extraction (UAE) of lycopene from tomatoes, *Ultrason Sonochem* 15 (2008) 731–737.
52. Makosza M., Phase-transfer catalysis. A general green methodology in organic synthesis, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 1399-1403.

53. Naik S.D., Doraiswamy L. K., Phase transfer catalysis: chemistry and engineering, *Alche Journal*, 44 (1998) 612-621.
54. Starks C.M., Phase-transfer catalysis. I. Heterogeneous reactions involving anion transfer by quaternary ammonium and phosphonium salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 195-199.
55. Makosza M., Two-phase reactions in the chemistry of carbanions and halocarbenes. A useful tool in organic synthesis, *Pure Appl. Chem.*, 43 (1975) 439-462
56. Makosza M., Bialecka E., Reactions of organic anionx. LXXIII. Alkylation of phenylacetonitrile at the interface with aqueous sodium hydroxide, *Tetrahedron Lett.* 18 (1977) 183–186.
57. Brandstorm A., *Advances in Physical and Organic Chemistry*. vol. 15. London, New York: Academic Press (1977) 267–340.
58. Landini D., A Maia A., F Montanari F., Mechanism of phase-transfer catalysis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 0 (1977) 112–113.
59. Straks, C.M.; Liotta, C.L.; Halpern, M.E. *Phase Transfer Catalysis, Fundamental, Application and Industrial Perspectives*, 1st Ed.; Chapman & Hall: New York, 1994; 1–17.
60. Rabinovitz M., Cohen Y., Halpern M., Hydroxide Ion Initiated Reactions Under Phase Transfer Catalysis Conditions: Mechanism and Implications. New Synthetic Methods (62), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 960-970.
61. Lorimer J. P., Mason T.J., Fiddy K., Enhancement of chemical reactivity by power ultrasound: an alternative interpretation of the hot spot, *Ultrasonics* 23 (1991) 157–169.
62. Nikitenko S.I., Naour C. Le, Moisy P., Comparative study of sonochemical reactors with different geometry using thermal and chemical probes, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 330–336.
63. Merouani S., Hamdaoui O., Saoudi F., Chiha M., Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H₂O₂ production, *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 1007–1014.

64. Hirsch A., Brettreichm., *Fullerenes Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.
65. Šimon P., The single-step approximation: attributes, strong and weak sides, *J Therm. Anal. Calorim.*, 88 (2007) 709-715.
66. Šimon P., Single-step kinetics approximation employing non-Arrhenius temperature functions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79 (2005) 703–708.
67. Šimon P., Considerations on the single-step kinetics approximation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, 82 (2005) 651-657.
68. Friedman H. L., Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry: Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. Part C: Polymer Symposia*, 6 (1964) 183-195.
69. Brown M.E., Dollimore D., Galway A.K., *Reaction in the Solid State*, Elsevier, Amsterdam, 1980, p.87.
70. Vyazovkin S., Wight C.A., Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data, *Thermochimica Acta* 340/341 (1999) 53-68.
71. Lente G., *Deterministic kinetics in chemistry and systems biology*. Springer, New York, 2015.
72. Eyring H., The activated complex in chemical reactions. *J Chem Phys*, 3 (1935) 107–115.
73. Lindemann F. A., Arrhenius S., Langmuir I, Dhar N. R., Perrin J., Mc. Lewis C. W., Discussion on “the radiation theory of chemical action”, *Trans. Faraday Soc.*, 17 (1922) 598-606.
74. Green N.J.B., *Unimolecular Kinetics, Part 1., The Reaction step*, Elsevier, 2003, 4-6
75. Hinshelwood, C.N., On the theory of unimolecular reactions, *Proc. Roy. Soc. A*, 113 (1927) 230 – 233.
76. Slater N., The rates of unimolecular reactions in gases, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 35 (1939) 56-69

77. Slater N.B., The theoretical rate of isomerization of cyclopropane, *Proc. Roy. Soc. A.*, 218 (1953) 224 – 244.
78. Kondrat'ev V.N., *Chemical Kinetics of gas reactions*, ADIWES international series in the physical sciences, Addison-Wesley series in advanced chemistry, Pergamon press, 1964.
79. Kassel S.L., *The kinetics of homogeneous gas reaction*, Chemical Catalog Co., New York, 1932.
80. Eyring H., Lin S.H., Lin S.M., *Basic Chemical Kinetics*, John Wiley and Sons, 1983, 139-177.
81. Larsson R., A model of selective energy transfer at the active site of the catalyst, *Journal of Molecular Catalysis* 55 (1989) 70–83.
82. Bethune D.S., Meijer G., Taug W.C., Rosen H.J., The vibrational Raman spectra of purified solid films of C₆₀ and C₇₀, *Chemical Physics Letters*, 174 (1990) 219-222.
83. Yelon A., Movaghar B., Microscopic explanation of the compensation (Meyer-Neidel) rule, *Physical review letters*, 65 (1990) 618-621.

Biografija autora

Mihajlo Gigov je rođen 26.04.1977. godine u Skoplju. Diplomski rad pod nazivom „Sinteza nove klase termoizolacionih kompozita“ odbranio je 2002. godine na Fakultetu za fizičku hemiju.

Specijalističke studije je upisao školske 2002/2003. godine na Fakultetu za fizičku hemiju. Specijalistički rad pod nazivom „Sinteza mezoporoznog gama-aluminijumoksida“ odbranio je 2005. godine.

Poslediplomske studije – magistratura upisao je školske 2005/2006. godine na Fakultetu za fizičku hemiju. Magistarsku tezu pod nazivom „Uticaj mikrotalasnog zagrevanja na mehanizam i kinetiku formiranja fullerola“ je odbranio u decembru 2014. godine.

U periodu od 2004. do 2005. godine bio je na usavršavanju u Institutu za modernu katalizu, Beijing University for chemical technology u Pekingu, NR Kina.

Od 2003. godine je u stalnom radnom odnosu u Rudarskom institutu d.o.o. Beograd.

Rezultati doktorske disertacije su saopšteni u sledećim naučnim radovima:

Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima (M22)

1. **Gigov M.**, Adnadjević B., Jovanović J., Effect of Ultrasonic Field on Isothermal Kinetics of Fullerene Polyhydroxylation, *Science of Sintering*, 48 (2016) 259-272

Radovi u međunarodnim časopisima (M23)

1. **Gigov M.**, Jovanović J., Adnađević B., Isothermal kinetics of C₆₀ polyhydroxylation in a two-phase system in the presence of tetrabutylammonium hydroxide, *Reaction kinetics mechanisms and catalysis*, 122 (2017) 741-755.

2. Adnadjevic B., **Gigov M.**, Jovanović J., The effects of external physical fields on the isothermal kinetics of fullerol formation, *Reaction kinetics mechanisms and catalysis*, 123 (2018) 269-286.

Saopštenja sa skupova međunarodnog značaja štampana u celini (M33)

1. Adnadjevic B., **Gigov M.**, Jovanovic J., Effects of ultrasonic and microwave fields on isothermal kinetics of fullerol formation, 5th International Congress of Serbian Society of Mechanics, Arandjelovac, Serbia, June 15-17, 2015, Proceedings M3B, ISBN: 978-86-7892-715-7

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Михајло Гигов

број индекса _____

Изјављујем

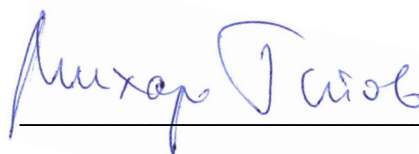
да је докторска дисертација под насловом

Утицај термичког, ултразвучног и микроталасног поља на изотермну кинетику
формирања фулерола

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 08.06.2018.



Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Михајло Гигов

Број индекса _____

Студијски програм Докторске студије

Наслов рада Утицај термичког, ултразвучног и микроталасног поља на изотермну кинетику формирања фулерола

Ментор др Боровој Аднађевић, редовни професор

Потписани/а Михајло Гигов

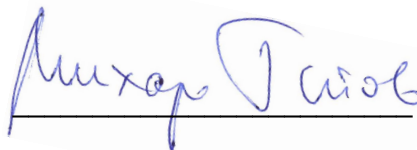
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 08.06.2018.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Утицај термичког, ултразвучног и микроталасног поља на изотермну кинетику
формирања фулерола

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

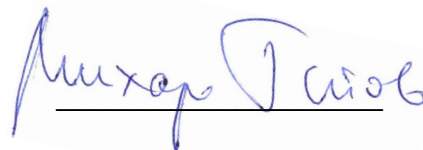
5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 08.06.2018.



1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.