



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΠΑΠΑΣΤΕΡΓΙΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2016



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΠΑΠΑΣΤΕΡΓΙΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2016

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών
Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του
συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 842^A/ 23-03-2012

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Μαρία Λουλούδη

Μέλη:

Ιωάννης Πλακατούρας

Αχιλλέας Γαρούφης

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 844^A/ 06-04-2012

Θέμα: «Ανάπτυξη Τροποποιημένων Υλικών για Καταλυτικές Εφαρμογές»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 923^A/ 29-01-2016

1. Μαρία Λουλούδη, Καθηγητής
2. Ιωάννης Πλακατούρας, Καθηγητής
3. Αχιλλέας Γαρούφης, Καθηγήτρια
4. Σπυρίδων Περλεπές, Καθηγητής
5. Ιωάννης Δεληγιαννάκης, Καθηγητής
6. Δημήτριος Γουρλής, Καθηγητής
7. Ιωάννης Κωνσταντίνου, Αναπληρωτής Καθηγητής

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 12-02-2016

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Τμήματος

Λέκκα Μαρία-Ελένη, Καθηγήτρια

Η Γραμματέας του

Ελένη Αδαμαντίου

Στην οικογένεια μου...

Πρόλογος

Η ερευνητική εργασία που περιγράφεται στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή χρηματοδοτήθηκε από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» (ΕΠΕΔΒΜ), «Θαλής», του Πανεπιστημίου Πατρών με τίτλο *«Πολυπυρηνικά Σύμπλοκα των Μεταβατικών Μετάλλων: Ανάπτυξη Συνθετικών Στρατηγικών, Δραστικότητα και Εφαρμογές σε Μαγνητικά και Καταλυτικά Υλικά»* και πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά το χρονικό διάστημα Ιούλιος 2012 – Φεβρουάριος 2016.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που συνέβαλαν και βοήθησαν άμεσα ή έμμεσα στην πραγματοποίηση αυτής της ερευνητικής προσπάθειας.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην επιβλέπουσα Καθηγήτρια μου κα. Μαρία Λουλούδη, για την υπόδειξη του θέματος της παρούσης διατριβής καθώς και για την πολύτιμη καθοδήγηση και συνεχή υποστήριξή της κατά την διάρκεια εκπόνησής της. Την ευχαριστώ ειλικρινά που πίστεψε σε εμένα, ήταν καθημερινά δίπλα μου και με βοήθησε να ολοκληρώσω αυτή την προσπάθεια.

Ακόμα, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους Καθηγητές κ. Ιωάννη Χ. Πλακατούρα και κ. Αχιλλέα Γαρούφη μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής μου επιτροπής για όλες τις πολύτιμες συμβουλές αλλά και την άριστη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στον Καθηγητή κ. Σπύρο Περλεπέ από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών για την ευκαιρία που μου έδωσε να συμμετέχω στο ερευνητικό πρόγραμμα Θαλής και την άριστη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ιωάννη Δεληγιαννάκη για την συμβολή του στη μελέτη φασματοσκοπίας EPR, για τα δεδομένα που μου παρείχε καθώς και για την πολύτιμη βοήθειά του όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών κ. Δημήτρη Γουρνή και τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας κ. Ιωάννη Κωνσταντίνου για την άψογη συνεργασία τους κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Ευχαριστώ επίσης, τον Καθηγητή κ. Μιχάλη Καρακασίδη του τμήματος Μηχανικός Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman που παρουσιάζονται στην συγκεκριμένη Διατριβή. Επιπλέον, ευχαριστώ τον Υποψήφιο Διδάκτορα Γεωργίου Ιωάννη του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων-Χ κόνεως και την Υποψήφια Διδάκτορα Σημαιοφορίδου Αναστασία για τις μετρήσεις Ποροσιμετρίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τις φίλες και συναδέλφους μου Μαυρογιώργου Αλεξάνδρα, Λυμπεροπούλου Σμαράγδα και Στάθη Παναγιώτα, όπως επίσης και τον φίλο και συνάδελφο Μουζουράκη Ελευθέριο για την υποστήριξη και την υπομονή τους όλα αυτά τα χρόνια και που ήταν δίπλα μου κάθε στιγμή.

Ευχαριστώ επίσης, τους φίλους και συναδέλφους μου Κουβάτση Παναγιώτη, Σταυρούλα Μουλατσιώτη, Μιχαήλ Αλεξάνδρα για την άριστη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της Διατριβής αλλά και για την ευχάριστη και αρμονική συνύπαρξη στον χώρο του εργαστηρίου και γενικά όλους τους φίλους μου που με στήριζαν και ήταν δίπλα μου όλο αυτό τον καιρό.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω με όλη μου την καρδιά την οικογένειά μου που είναι πάντα δίπλα μου και με στηρίζουν σε κάθε βήμα και τους αφιερώνω αυτή την Διατριβή με όλη μου την αγάπη.

Περιεχόμενα

Θεωρητικό Μέρος

A. Εισαγωγή	1
B. Τροποποιημένα υλικά	3
B.1 Υλικά υποστήριξης	3
B.1.1 Κολλοειδής síλικά (SiO_2)	4
B.1.2 Ενεργός άνθρακας	5
B.2 Μέθοδοι χημικής τροποποίησης της επιφάνειας της síλικας	9
B.3 Μέθοδοι χημικής τροποποίησης της επιφάνειας ενεργού άνθρακα	12
B.4 Μέθοδοι παρασκευής ετερογενών μεταλλικών καταλυτών	14
B.4.1 Μέθοδοι ακινητοποίησης μεταλλικών συμπλόκων στην επιφάνεια υλικών υποστήριξης	16
Γ. Κατάλυση	20
Γ.1 Ομογενείς έναντι ετερογενών καταλυτών	21
Γ.2 Καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης υδρογονανθράκων	22
Γ.2.1 Υποστηριγμένα σύμπλοκα Mn σε επιφάνεια πυριτικών υλικών	23
Γ.2.2 Υποστηριγμένα σύμπλοκα Cu	34
Δ. Μηχανιστικές μελέτες	38
Δ.1 Οξείδωση αλκενίων από σύμπλοκα Mn με H_2O_2	38
Δ.2 Οξείδωση αλκανίων από σύμπλοκα Cu με H_2O_2	53
Σκοπός	60

Πειραματικό μέρος

A. Αντιδραστήρια και Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν	62
A.1 Αντιδραστήρια	62
A.2 Οργανολογία	62
B. Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Οργανικών Υποκαταστατών	64
B.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του οργανικού υποκαταστάτη $[\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}(\text{L}_3\text{imid})]$	64
B.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του οργανικού υποκαταστάτη $[\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_3(\text{L}\gamma)]$	70
Γ. Σύνθεση και χαρακτηρισμός των υποστηριγμένων συμπλόκων Mn και Cu σε επιφάνεια SiO_2	77
Γ.1 Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$	77
Γ.2 Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$	84
Γ.3 Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$	92

Γ.4 Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$	97
Γ.5 Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_\gamma\text{@SiO}_2$	103
Γ.6 Συνθετικές πορείες-Συμπεράσματα	110
Δ. Σύνθεση και Χαρακτηρισμός των Υποστηριγμένων σε Χημικά Τροποποιημένο Ενεργό Άνθρακα Συμπλόκων Mn και Cu	115
Δ.1 Ενεργός Άνθρακας ACox	115
Δ.2 Χημικά τροποποίηση μέσω οξείδωσης του ενεργού άνθρακα (ACox)	120
Δ.3 Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$	126
Δ.4 Σύνθεση του ετερογενούς καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$	132
Δ.5 Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_\gamma\text{@ACox}$	138
Δ.6 Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_\gamma\text{@ACox}$	145
Δ.7 Συνθετικές πορείες-Συμπεράσματα	152
Ε. Οξείδωση Ολεφινών	155
Ε.1 Εισαγωγή	155
Ε.2.1 Χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων και επίδραση του δυναμικού οξειδοαναγωγής του διαλύματος (Eh) για τους ετερογενείς καταλύτες $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$ και $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$	159
Ε.2.2 Καταλυτική δραστηριότητα των υποστηριγμένων συμπλόκων $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$ και $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$ σε επιφάνεια SiO_2	162
Ε.2.3 TONs / TOFs	165
Ε.2.4 Ανακύκλωση των ετερογενών καταλυτών $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$ και $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$	168
Ε.3.1 Χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων και επίδραση του δυναμικού οξειδοαναγωγής του διαλύματος (Eh) για τους ετερογενείς καταλύτες $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ και $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_\gamma\text{@ACox}$	171
Ε.3.2 Καταλυτική δραστηριότητα των υποστηριγμένων συμπλόκων σε χημικά πξειδωμένο ενεργό άνθρακα $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ και $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_\gamma\text{@ACox}$	173
Ε.3.3 TONs / TOFs	176
Ε.3.4 Ανακύκλωση των ετερογενών καταλυτών $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ και $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L}_\gamma\text{@ACox}$	179
Ε.4 Σύγκριση ομογενούς και ετερογενών καταλυτικών συστημάτων με βάση τον L_3imid ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$)	182
Ε.5 Σύγκριση ομογενούς και ετερογενών καταλυτικών συστημάτων με βάση τον L_γ ($\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_3$)	183

ΣΤ. Οξείδωση Αλκανίων	186
ΣΤ.1 Εισαγωγή	186
ΣΤ. 2 Καταλυτικές συνθήκες για την οξείδωση αλκανίων ομογενών και ετερογενών καταλυτών Cu^{II}	188
ΣΤ.2.1 Προετοιμασία των ομογενών και ετερογενών καταλυτικών συστημάτων	191
ΣΤ.2.2 Μελέτη των καταλυτικών συνθηκών	193
ΣΤ.3 Καταλυτική δραστηριότητα των ομογενών καταλυτών $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}_3\text{imid}$ και $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}\gamma$	195
ΣΤ.4 Χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων με τους καταλύτες $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$	198
ΣΤ.4.1 Καταλυτική δραστηριότητα των ετερογενών καταλυτών $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$	199
ΣΤ.4.2 Ανακύκλωση των ετερογενών καταλυτών $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$	202
ΣΤ.5 Χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων με τους καταλύτες $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$	203
ΣΤ.5.1 Καταλυτική δραστηριότητα των ετερογενών καταλυτών $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$	204
ΣΤ.5.2 Ανακύκλωση των ετερογενών καταλυτών $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$	206
ΣΤ.6 Σύγκριση των ομογενών και ετερογενών καταλυτικών συστημάτων με βάση τους οργανικούς υποκαταστάτες L_3imid ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$) και $\text{L}\gamma$ ($\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_3$)	208
Z. Συζήτηση- Προτεινόμενοι Μηχανισμοί	211
Z.1 Φασματοσκοπική μελέτη EPR ετερογενών καταλυτών Mn^{II}	211
Z.2 Μηχανισμός καταλυτικής εποξειδωσης ολεφινικών υποστρωμάτων από υποστηριγμένα σύμπλοκα Mn^{II} παρουσία H_2O_2	213
Z.3 Φασματοσκοπική μελέτη EPR ετερογενών καταλυτών Cu^{II}	217
Z.4 Μηχανισμός καταλυτικής οξείδωσης αλκανίων από υποστηριγμένα σύμπλοκα Cu^{II} παρουσία H_2O_2	223
H. Συμπεράσματα	225
Περίληψη	231
Abstract	233
Βιβλιογραφία	235

Θεωρητικό Μέρος

A. Εισαγωγή

Ο τομέας της *κατάλυσης* θεωρείται ένας από τους πιο σημαντικούς τομείς στην χημεία, αφού το 90 % των χημικών διεργασιών στη βιομηχανία στηρίζεται σε μεγάλο βαθμό στην χρήση καταλυτών¹. Τα τελευταία χρόνια και καθώς βαδίζουμε προς τα μέσα του 21^{ου} αιώνα αρκετά έντονη είναι η ανησυχία και ο προβληματισμός για την αρνητική επίδραση της χημικής βιομηχανίας στο περιβάλλον. Αυτό ανάγκασε την κοινή γνώμη να ωθήσει τον οικονομικό και πολιτικό κόσμο να θεσπίσει αυστηρούς περιβαλλοντικούς κανονισμούς, διότι γίνεται πλέον όλο και περισσότερο κατανοητό ότι η ποιότητα της ζωής μας έχει άμεση σχέση με το περιβάλλον στο οποίο ζούμε². Κάτω από αυτές τις συνθήκες αναπτύχθηκε η ιδέα της *Πράσινης Χημείας*, η οποία είναι μια νέα φιλοσοφία πρακτικών εφαρμογών που στοχεύει σε ερευνητικά εργαστήρια και κυρίως στη χημική βιομηχανία. Ο Paul Anastas ως "πατέρας" αυτής της νέας ιδέας πρότεινε και καθιέρωσε στη συνέχεια τον όρο *'Green Chemistry'*. Πιο αναλυτικά, η πράσινη χημεία αποτελεί μια νέα προσέγγιση που προσφέρει εναλλακτικές προοπτικές και μεθοδολογίες ώστε τα χημικά προϊόντα και οι διεργασίες στη χημική βιομηχανία να ενέχουν λιγότερους κινδύνους για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, προτείνει ηπιότερες χημικές συνθετικές μεθόδους, εναλλακτικές πηγές πρώτων υλών, νέες συνθετικές πορείες, πρόληψη της ρύπανσης, σχεδιασμό προϊόντων φιλικά προς το περιβάλλον και μείωση της κατανάλωσης ενέργειας³⁻⁷. Ιδιαίτερα στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης και σε συνδυασμό με τις αρχές της πράσινης χημείας τα τελευταία χρόνια γίνεται εκτεταμένη έρευνα για την ανάπτυξη νέων ετερογενοποιημένων καταλυτικών συστημάτων, τα οποία θα είναι φθηνότερα, αποδοτικότερα και κυρίως φιλικά με το περιβάλλον. Η σύνθεση αυτών των ετερογενών καταλυτών στηρίζεται στην ακινητοποίηση μοριακών καταλυτών σε ανόργανα στερεά υλικά με αποτέλεσμα να προκύπτουν οι λεγόμενοι οργανικοί-ανόργανοι υβριδικοί καταλύτες. Το καλύτερο χαρακτηριστικό των νέων υβριδικών καταλυτών είναι ότι συνδυάζουν τις ιδιότητες των ομογενών μοριακών καταλυτών και τα πλεονεκτήματα των ετερογενών καταλυτών με αποτέλεσμα να εμφανίζουν νέες βελτιωμένες ιδιότητες. Σχεδιάζονται έτσι ώστε, ο μοριακός καταλύτης που ακινητοποιείται, συνήθως ένα μεταλλικό συμπλοκο, να αποτελεί το ενεργό κέντρο του ετερογενοποιημένου καταλύτη, ενώ το ανόργανο μέρος, που αποτελεί το υλικό υποστήριξης, να εισάγει τη δομή του 'στερεού' καταλύτη ανοίγοντας νέους δρόμους για επανάκτηση και πιθανή επαναχρησιμοποίησή του.

Στη συγκεκριμένη εργασία ο αρχικός στόχος ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νέων υβριδικών καταλυτών μαγγανίου και χαλκού και η εφαρμογή τους ως ετερογενείς καταλύτες στην οξείδωση υδρογονανθράκων.

B. Τροποποιημένα καταλυτικά υλικά

Χρησιμοποιώντας τον όρο ‘*Τροποποιημένα*’ καταλυτικά υλικά αναφερόμαστε σε υλικά, τα οποία στοχεύουν να χρησιμοποιηθούν ως ετερογενείς καταλύτες. Οι νέοι ετερογενοποιημένοι καταλύτες προκύπτουν κυρίως με ακινητοποίηση συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης στην επιφάνεια ανόργανων στερεών υλικών, τα οποία ονομάζονται *υλικά υποστήριξης*. Για πολλά χρόνια κρυσταλλικά στερεά, όπως οι ζεόλιθοι χρησιμοποιήθηκαν ως ετερογενείς καταλύτες κυρίως λόγω της χαρακτηριστικής τους δομής. Οι παραπάνω καταλύτες αποδείχτηκαν αρκετά χρήσιμοι σε αρκετές αντιδράσεις αλλά σε πολλές περιπτώσεις ήταν μη-συμβατοί με τις ήδη υπάρχουσες συνθετικές πορείες⁸⁻¹⁰. Για πολλές βιομηχανικές διαδικασίες ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα είχε η αντικατάσταση ενός ομογενούς καταλύτη με αντίστοιχο ετερογενοποιημένο καταλυτικό σύστημα που θα μπορεί να δίνει υψηλές αποδόσεις κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Η απαίτηση αυτή πραγματοποιείται μέσω της ετερογενοποίησης των αντίστοιχων ομογενών καταλυτών. Οι νέοι καταλύτες είναι εφικτό να διατηρούν τα περισσότερα χαρακτηριστικά των αρχικών ομογενών καταλυτών και συγχρόνως μας επιτρέπουν να μπορούμε να τους χειριστούμε καλύτερα και πιθανόν να τους επαναχρησιμοποιήσουμε.

B.1 Υλικά υποστήριξης

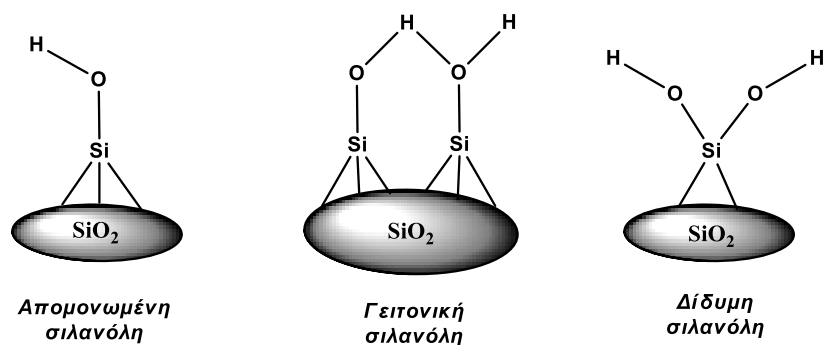
Η αποτελεσματικότητα των ετερογενών καταλυτών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επιλογή του κατάλληλου υλικού υποστήριξης και από την μέθοδο σύμφωνα με την οποία το μεταλλικό σύμπλοκο ακινητοποιείται στην επιφάνειά του. Πιο συγκεκριμένα, το υλικό υποστήριξης θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από θερμική και χημική σταθερότητα στις συνθήκες των καταλυτικών αντιδράσεων. Επιπλέον απαιτείται να έχει υψηλή ειδική επιφάνεια ($S_p > 100 \text{ m}^2/\text{g}$) ώστε η διασπορά του καταλύτη να είναι μεγάλη και η δομή του να είναι τέτοια ώστε οι ενεργές περιοχές να είναι ομοιόμορφα διασκορπισμένες στην επιφάνειά του και ταυτόχρονα εύκολα προσβάσιμες¹¹⁻¹³. Το υλικό υποστήριξης από μόνο του συνήθως δεν είναι καταλυτικά ενεργό¹¹.

Τα πολυμερή και κυρίως τα πολυστερένια είναι αρκετά δημοφιλή ως υλικά υποστήριξης στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης και χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι χρησιμοποιούνται σε καταλυτικές συνθήκες που είναι αρκετά ήπιες, συμβάλλουν στον εύκολο διαχωρισμό του καταλύτη από το διάλυμα της αντίδρασης και τέλος τα συγκεκριμένα υλικά

προσδίδουν στα ετερογενή καταλυτικά συστήματα υψηλή εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα τους¹⁴⁻¹⁶. Από την άλλη μεριά όμως εμφανίζουν κάποια μειονεκτήματα που τελικά περιορίζουν την χρήση τους ως υλικά υποστήριξης νέων ετερογενοποιημένων καταλυτών. Πιο συγκεκριμένα οι αντιδράσεις που καταλύουν πραγματοποιούνται με πολύ αργό ρυθμό, εμφανίζουν χαμηλή δραστηριότητα σε διαλύτες υψηλής πολικότητας, παρουσιάζουν χαμηλή μηχανική σταθερότητα και τέλος οι πληροφορίες που έχουμε για το εσωτερικό του πορώδους τους είναι ασαφείς οδηγώντας σε περιορισμένη διασπορά της ενεργού φάσης του καταλύτη¹⁷. Για να αντιμετωπιστούν τα παραπάνω μειονεκτήματα, τα τελευταία χρόνια, χρησιμοποιούνται ανόργανα στερεά υλικά ως υλικά υποστήριξης όπως η síλικά, οι ζεόλιθοι, οι άργιλοι και πολλά υλικά άνθρακα όπως ο ενεργός άνθρακας, ο μαύρος άνθρακας, οι νανοσωλήνες και οι νανοϊνες ανθρακά¹⁸⁻¹⁹.

B.1.1. Κολλοειδής síλικά (SiO₂)

Η κολλοειδής síλικά είναι ένα άμορφο πολυμερές του πυριτίου (silica-gel) και χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό ως υλικό υποστήριξης για την σύνθεση νέων ετερογενοποιημένων καταλυτών. Είναι ένα εμπορικά διαθέσιμο υλικό, αρκετά φθινό και χαρακτηρίζεται από μεγάλη μηχανική αντοχή. Επιπλέον παρέχει υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα. Διαθέτει υψηλή ειδική επιφάνεια (>300 m²/g) και το μέγεθος των πόρων της κυμαίνεται από μικροπόρους έως μεσοπόρους (5-500 Å)^{17, 20-22}. Η επιφάνεια της síλικας αποτελείται από δύο τύπους δραστικών ομάδων, τα σιλοξάνια (-Si-O-Si-) και τις σιλανόλες (-Si-OH) και γι' αυτό το λόγο η τροποποίησή της μπορεί να γίνει μέσω αντίδρασης ενός συγκεκριμένου μορίου είτε με πυρηνόφιλη προσβολή στο πυρίτιο είτε με απ' ευθείας αντίδραση με τις υδροξυλομάδες. Γενικότερα η αντίδραση με τις σιλανόλες θεωρείται η πιο πιθανή διαδρομή χημικής τροποποίησης της síλικας. Οι σιλανόλες ανιχνεύονται στην επιφάνεια της síλικας με τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις ως απομονωμένες, γειτονικές ή δίδυμες οι οποίες παρουσιάζονται στο *Σχήμα B.1*. Ο αριθμός των δραστικών ομάδων -Si-OH στην επιφάνεια της síλικας εξαρτάται από την ειδική επιφάνειά της αλλά και από την μέθοδο με την οποία πραγματοποιείται η τροποποίηση αυτής. Η ανίχνευσή τους συνήθως γίνεται με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR.

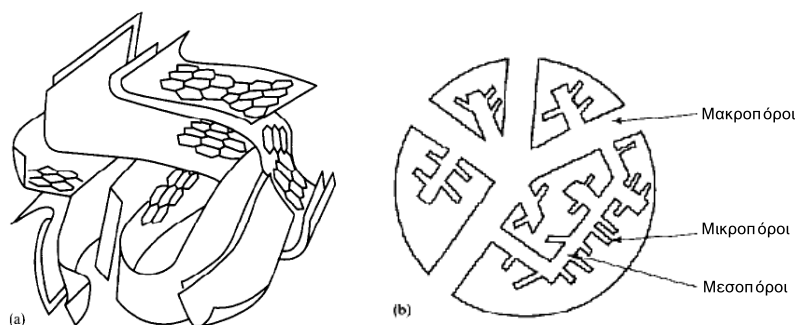


Σχήμα Β.1: Διαμόρφωση των δραστικών ομάδων $-Si-OH$ (σιλανόλες) στην επιφάνεια της σίλικας²³

Τονίζεται ότι όταν η σίλικα παρασκευάζεται μέσω της μεθόδου sol-gel, εξαιτίας της ημιτελούς συμπίκνωσης των πρόδρομων ενώσεων, φέρει συνήθως αυξημένο αριθμό σιλανολών. Θερμική επεξεργασία της σίλικας προκαλεί περαιτέρω συμπίκνωση των ομάδων $Si-OH$ μετατρέποντάς τες σε $-Si-O-Si-$. Η όλη διαδικασία μπορεί να είναι αναστρέψιμη και τα σιλοξάνια μέσω υδρόλυσης είναι εφικτό να μετατραπούν και πάλι σε σιλανόλες²³⁻²⁵.

B.1.2. Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας προέρχεται μέσω απαυθράκωσης και ακόλουθης ενεργοποίησης πρόδρομων υλικών όπως για παράδειγμα θερμοσκληραινόμενα πολυμερή (PVDC), ξύλο ή κάρβουνο²⁶. Η δομή του παρουσιάζει δισδιάστατη μορφή γεγονός που οφείλεται στο ότι αποτελείται από sp^2 υβριδισμού άτομα άνθρακα, τα οποία εντοπίζονται σε καμπυλωμένα στρώματα γραφενίου συγχωνευμένων εξαγωνικών δακτυλίων. Τέλος τα στρώματα γραφενίου συνδέονται μεταξύ τους μέσω δεσμών van der Waals σε μια άτακτη δομή η οποία με τη σειρά της καθορίζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες καθώς επίσης και τις εφαρμογές του άνθρακα²⁷⁻³⁰. Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ευρύτατα ως προσροφητικό μέσο και ως υλικό υποστήριξης στην ετερογενή κατάλυση³¹. Χαρακτηρίζεται από υψηλή ειδική επιφάνεια (500-3000 m^2/g), η οποία σε συνδυασμό με το μέγεθος των πόρων του, επηρεάζεται από την φύση των πρόδρομων υλικών, την μέθοδο και τον βαθμό ενεργοποίησης αυτών. Γενικότερα, όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια με κατάλληλα ανεπτυγμένους πόρους, τόσο αυξάνεται η διασπορά και η δράση του καταλύτη^{26, 34}. Στον Πίνακα Β.1 εμφανίζονται κάποιες ιδιότητες του ενεργού άνθρακα²⁶.



Σχήμα B.2: (α) Δομή του Ενεργού Άνθρακα (β) Σχηματική απεικόνιση της μορφολογίας του Ενεργού Άνθρακα³²⁻³⁴

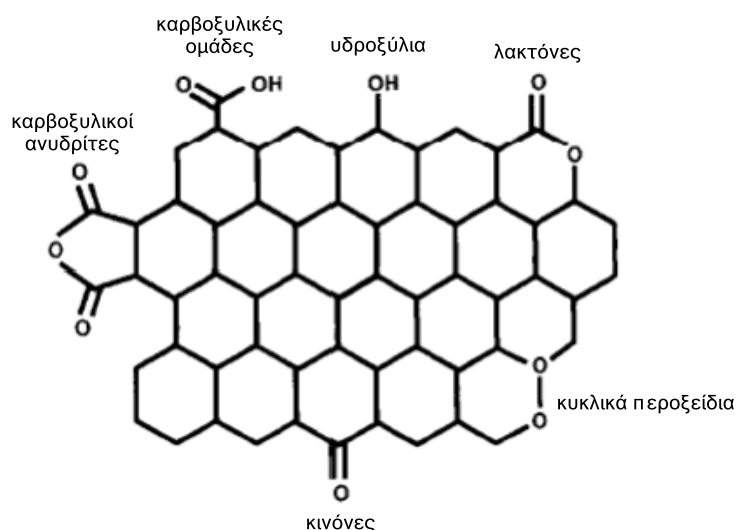
Πίνακας B.1: Ιδιότητες του Ενεργού Άνθρακα²⁶

<u>Ιδιότητες</u>	<u>Ενεργός άνθρακας</u>
Πυκνότητα (He) (g/cm^3)	<2.0
Πυκνότητα σωματιδίου (Hg) (g/cm^3)	1.2-1.6
Πυκνότητα (bulk) (g/cm^3)	0.6-0.8
Απόσταση μεταξύ δύο επιπέδων (nm)	>0.344
Ύψος κρυσταλλιτών (nm)	<5
Πλάτος κρυσταλλιτών (nm)	<5
Ειδική θερμότητα (kJ/kg/K)	-
Θερμική αγωγιμότητα (W/m/K)	-
Ηλεκτρική αντίσταση ($\Omega \cdot m \times 10^6$)	10^3-10^6
BET ειδική επιφάνεια (m^2/g)	500-3000

Η δραστικότητα της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα συνδέεται άμεσα με την άτακτη δομή του, η οποία αποτελείται από έναν μεγάλο αριθμό ατελειών και ελαττωμάτων. Αυτές οι ατέλειες κατά μήκος των άκρων των στρωμάτων γραφενίων αποτελούν τα πιο ενεργά μέρη εξαιτίας της υψηλής πυκνότητας των ασύζευκτων π-ηλεκτρονίων³⁵. Πάνω σε αυτές προσδένονται μέσω χημικών δεσμών ετεροάτομα όπως οξυγόνο, άζωτο ή θείο δημιουργώντας μόνιμες επιφανειακές λειτουργικές ομάδες³⁶⁻³⁹. Οι λειτουργικές ομάδες ευθύνονται κυρίως για τον οξεο-βασικό χαρακτήρα του ενεργού άνθρακα και την οξειδοαναγωγική του ικανότητα⁴⁰. Παραδείγματος χάριν οι περισσότερο όξινες ομάδες μειώνουν τον υδρόφοβο χαρακτήρα της επιφάνειας και έτσι αυτή αλληλεπιδρά με το υδατικό διάλυμα του μετάλλου κατά την διαδικασία εμποτισμού, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η διασπορά της ενεργής φάσης και ακολούθως η καταλυτική δραστικότητα⁴¹. Η εισαγωγή των λειτουργικών ομάδων

στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα πραγματοποιείται κυρίως με οξείδωση, η οποία μπορεί να λάβει χώρα σε αέρια ή υγρή κατάσταση. Κατά την πρώτη περίπτωση η οξείδωση του ενεργού άνθρακα πραγματοποιείται σε ειδικό φούρνο όπου η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ των 473 K και 623 K και με συνεχόμενη ροή οξειδωτικού (οξυγόνο, όζον, αέρας ή νιτρικά οξείδια). Με αυτόν τον τρόπο, σχηματίζονται όξινες λειτουργικές ομάδες, όπως για παράδειγμα οι κετόνες^{26, 42}.

Από την άλλη μεριά η οξείδωση της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα στην υγρή κατάσταση πραγματοποιείται σε ειδικά δοχεία με χρήση κοινών οξειδωτικών μέσων, όπως το νιτρικό οξύ (HNO₃), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) ή το θειικό οξύ (H₂SO₄).



Σχήμα Β.3: Όξινες και βασικές λειτουργικές ομάδες οξυγόνου στην επιφάνεια του άνθρακα: (a) καρβοξυλικές ομάδες (b) λακτόνες (c) υδροξύλια (d) καρβονύλια (e) κινόνες (σf) αιθέρες (g) πυρόνες (h) καρβοξυλικοί ανυδρίτες (i) χρωμένια (j) λακτόνες (k) ασύζευκτων π-ηλεκτρονίων³⁴

Η συγκεκριμένη μέθοδος οξείδωσης είναι πιο σύνθετη και επηρεάζεται άμεσα από την ποσότητα του οξειδωτικού μέσου αλλά και από την θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, υψηλή θερμοκρασία και χρήση ισχυρού οξειδωτικού έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερο ποσοστό οξείδωσης της επιφάνειας, υπό την προϋπόθεση η θερμοκρασία να μην υπερβαίνει την θερμοκρασία βρασμού του οξειδωτικού γιατί έτσι καταστρέφεται η επιφάνεια και δημιουργούνται υδατοδιαλυτές ενώσεις. Η χρήση νιτρικού οξέος ως οξειδωτικού οδηγεί στην δημιουργία τερματικών καρβοξυλικών ομάδων⁴²⁻⁴³, ενώ η οξείδωση με υπεροξείδιο του υδρογόνου στην δημιουργία

φαινολών. Στο Σχήμα Β.3 παρουσιάζονται οι πιθανές όξινες και βασικές λειτουργικές ομάδες που μπορούν να δημιουργηθούν στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα³⁴. Τελικά και στις δύο περιπτώσεις η διαδικασία οξείδωσης ολοκληρώνεται με πλύσεις του ενεργού άνθρακα με απιονισμένο νερό με σκοπό να απομακρυνθεί το πλεονάζον οξειδωτικό καθώς και υδατοδιαλυτές ουσίες που τυχόν έχουν δημιουργηθεί.

Οι πιο κοινές μέθοδοι χαρακτηρισμού της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα είναι η φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR) και η θερμική ανάλυση (TG-DTA).

- Φασματοσκοπία υπερύθρου: Χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό προσδιορισμό των λειτουργικών ομάδων χωρίς να μας παρέχει πληροφορίες για την χημεία της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα (ποσοτική ανάλυση) (Πίνακας Β.2)⁴⁴. Για αυτό το λόγο έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές (MID, DRIFT, FT-IR-PAS, ATR) με την μέθοδο DRIFT-IR να έχει αποδειχτεί η πιο κατάλληλη λόγω της μεγάλης ευαισθησίας και της υψηλής ποιοτικής ακρίβειας⁴⁴⁻⁵⁰.
- Θερμική ανάλυση (TG-DTA): Ο ενεργός άνθρακας υποβάλλεται σε διαδικασία καύσης με ροή αέριου οξυγόνου και αυξανόμενη, αλλά με σταθερό ρυθμό, θερμοκρασία με στόχο την αποδόμηση των λειτουργικών ομάδων που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνειά του. Με την ολοκλήρωση της καύσης του υλικού οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες αποσυντίθενται αποβάλλοντας αέριες ενώσεις, οι οποίες είναι κυρίως οξείδια⁵¹. Οι λειτουργικές ομάδες οι οποίες περιέχουν οξυγόνο αποσυντίθενται με την μορφή CO₂, CO και H₂O. Το CO₂ εντοπίζεται ως κορυφή στους 648 K μετά την αποσύνθεση καρβοξυλικών οξέων, και στους 898 K μετά την αποσύνθεση καρβοξυλικών ανυδριτών και λακτονών. Το H₂O εμφανίζεται σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ η αποσύνθεση φαινολών, αιθέρων και καρβονυλικών λειτουργικών ομάδων αποβάλλει CO, το οποίο εντοπίζεται με κορυφές στους 898 K και 1098 K⁵².

Πίνακας Β.2: Κορυφές, στην περιοχή του υπερόθρου, λειτουργικών ομάδων οξυγόνου σε επιφάνεια ενεργού άνθρακα⁴⁴

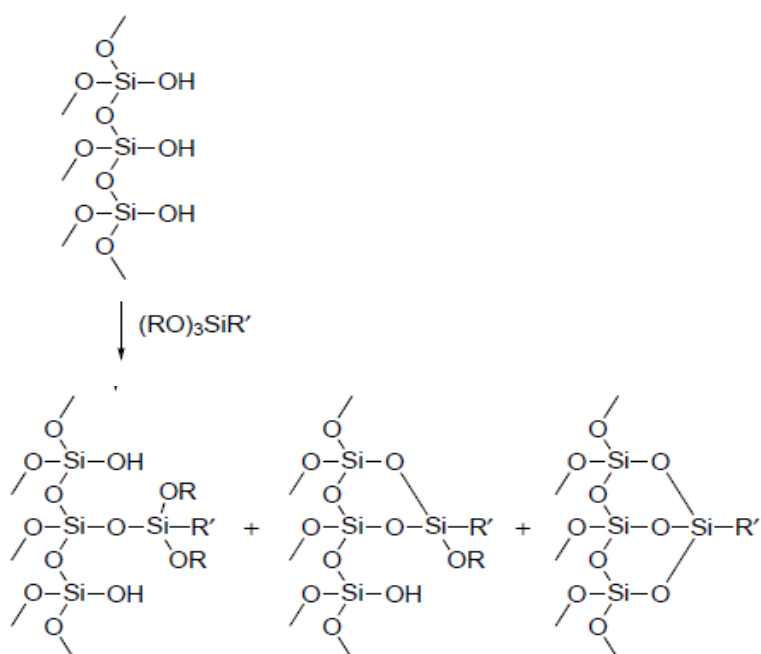
Λειτουργικές Ομάδες	Περιοχές Φάσματος Υπερόθρου (cm ⁻¹)		
	1000-1500	1500-2050	2050-3700
Δόνηση τάσης αιθέρων C-O	1000-1300		
Γέφυρα αιθερικού δακτυλίου	1230-1250		
Κυκλικοί αιθέρες με COCOC ομάδες	1025-1141		
Αλκοόλες	1049-1276	–	3200-3640
Φαινολικές ομάδες			
Δόνηση τάσης C-O	1000-1220		
O-H κάμψη/τάση	1160-1200	–	2500-3620
Εστέρες	1000-1500	1590-1600	
Δόνηση τάσης αρωματικού δεσμού C=C	–	1585-1600	
Κινόνες	–	1550-1680	
Καρβοξυλικά οξέα	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Λακτόνες	1160-1370	1675-1790	
Ανυδρίτες	980-1300	1740-1880	
Κετόνες (C=C=O)	–	–	2080-2200
Δόνηση τάσης C-H	–	–	2600-3000

B.2 Μέθοδοι χημικής τροποποίησης της επιφάνειας της σίλικας

Η χημική τροποποίηση της επιφάνειας της σίλικας μέσω πρόσδεσης οργανικών λειτουργικών ομάδων έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης καθώς και για εκείνο της πράσινης χημείας. Η παραπάνω διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μέσω φυσικών διεργασιών μεταβάλλοντας την αναλογία μεταξύ των σιλανολών και των σιλοξανίων, είτε μέσω χημικών διεργασιών όπου μεταβάλλεται δραστικά η χημική συμπεριφορά της επιφάνειας της σίλικας. Παρακάτω αναφέρονται μέθοδοι που ανήκουν στην δεύτερη κατηγορία και λαμβάνουν χώρα μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ οργανικών μορίων και της επιφάνειας της σίλικας. Αυτές περιλαμβάνουν την πρόσδεση κατάλληλων οργανο-σιλανίων (μέθοδος grafting), την χλωρίωση της επιφάνειας με επακόλουθη υποκατάσταση και τέλος την απευθείας σύνθεση της τροποποιημένης σίλικας μέσω της μεθόδου sol-gel⁵³.

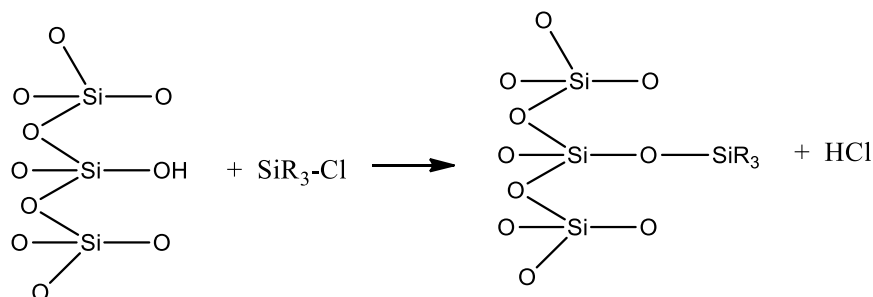
α) Μέθοδος grafting

Η μέθοδος grafting αποτελεί μία αρκετά δημοφιλή και ιδιαίτερα απλή μέθοδο χημικής τροποποίησης της επιφάνειας της síλικας, η οποία στηρίζεται στην αντίδραση των επιφανειακών υδροξυλομάδων αυτής με κατάλληλα και συγχρόνως εμπορικά διαθέσιμα οργανο-σιλάνια. Τα οργανο-σιλάνια δρουν συχνά ως ενδιάμεσα για περαιτέρω πρόσδεση οργανικών μορίων πάνω σε αυτά. Πιο αναλυτικά, κατά την πρώτη περίπτωση αντιδρούν οι επιφανειακές Si-OH ομάδες με τριαλκοξυ-σιλάνια με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πολύ σταθεροί δεσμοί Si-O-Si. Τα σιλάνια μπορεί να αντιδράσουν με μία έως τρεις Si-OH επιφανειακές ομάδες με ταυτόχρονη απελευθέρωση των αντίστοιχων αλκοολών (Σχήμα B.4)⁵³.



Σχήμα B.4: Χημική τροποποίηση της síλικας με χρήση τριαλκοξυ-σιλανίων⁵³

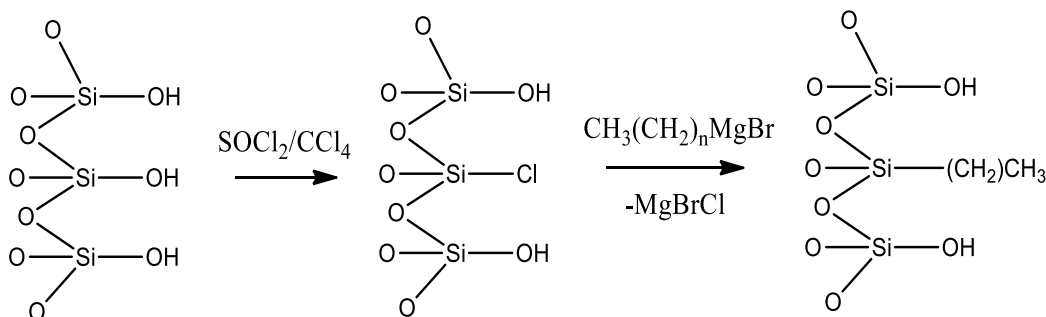
Επιπλέον οι επιφανειακές Si-OH ομάδες της síλικας μπορούν να αντιδράσουν με χλωρο-σιλάνια δημιουργώντας επίσης σταθερούς δεσμούς Si-O-Si. Προηγείται θέρμανση της síλικας με σκοπό να απομακρυνθεί το νερό και με την ολοκλήρωση της αντίδρασης απελευθερώνεται ως παραπροϊόν ποσότητα HCl (Σχήμα B.5).



Σχήμα B.5: Χημική τροποποίηση της σίλικας με χρήση χλωροσιλανίων

β) Χλωρίωση της επιφάνειας και υποκατάσταση

Η συνθετική πορεία που ακολουθείται είναι η εξής: στο πρώτο στάδιο η σίλικα αντιδρά με κάποιο χλωριωμένο αντιδραστήριο (SOCl_2 ⁵⁴ ή CCl_4 ⁵⁵) με αποτέλεσμα κάποιες επιφανειακές Si-OH ομάδες αυτής να μετατρέπονται σε ομάδες Si-Cl. Ακολούθως σε ένα δεύτερο στάδιο χρησιμοποιείται κάποια ένωση Grignard ή κάποια οργανομεταλλική ένωση για να δημιουργηθεί ο δεσμός Si-C (Σχήμα B.6). Η χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου εφαρμόζεται με μικρότερη συχνότητα λόγω του ότι α) θεωρείται πιο σύνθετη διαδικασία σε σχέση με την μέθοδο grafting και β) ο αριθμός των παραπροϊόντων που παράγονται είναι αυξημένος⁵⁶.

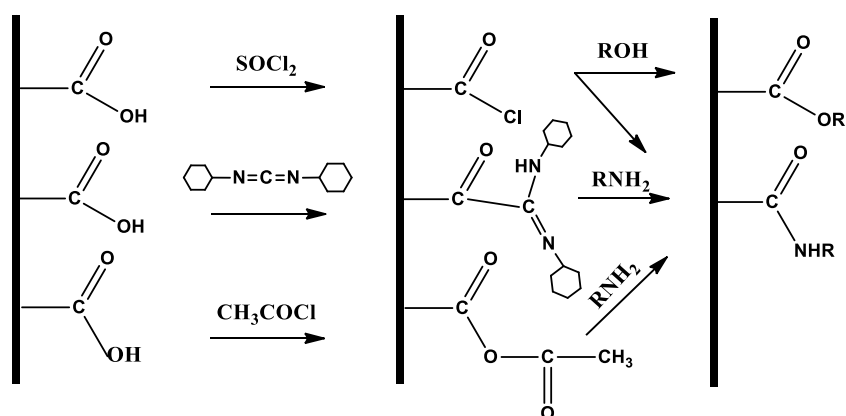


Σχήμα B.6: Χημική τροποποίηση μέσω χλωρίωσης της σίλικας και επακόλουθη μετατροποποίηση με αντιδραστήρια Grignard

γ) Μέθοδος sol-gel

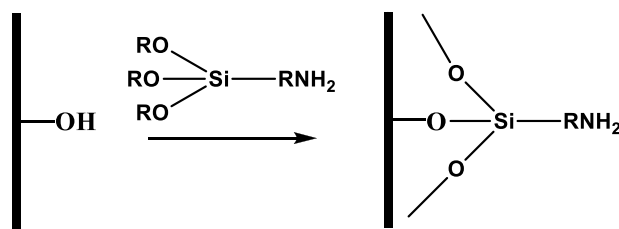
Η συγκεκριμένη μέθοδος περιλαμβάνει τον συμπολυμερισμό μιας πρόδρομης σίλικας (π.χ. τετρα-αλκοξυ-ορθοσιλάνιο) με ένα πρόδρομο οργανο-σιλάνιο (π.χ. τετρα-αλκοξυ-οργανοσιλάνιο) (Σχήμα B.7)⁵⁷⁻⁵⁹.

άκρες των γραφιτικών επιπέδων και στις εσωτερικές ατέλειές τους. Ο αριθμός και ο τύπος των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου εξαρτώνται από την ειδική επιφάνεια και την μέθοδο οξείδωσης του άνθρακα. Η συνακόλουθη ακινητοποίηση των μοριακών ενώσεων στο υλικό υποστήριξης με την συγκεκριμένη μέθοδο πραγματοποιείται είτε με απ'ευθείας σύνδεσή τους είτε μέσω χρήσης κάποιου ενδιάμεσου^{34, 60--67}. Η ανάπτυξη καρβοξυλικών λειτουργικών ομάδων παρέχει την δυνατότητα ομοιοπολικής σύνδεσης μέσω αντίδρασης με αμίνες και εστέρες. Αρχικά τα καρβοξύλια κατεργάζονται με θειονυλοχλωρίδιο (SOCl_2), ακετυλχλωρίδιο (CH_3COCl) ή με ανθρακικά διαμίδια (EDC, DCC) με σκοπό την ενεργοποίησή τους ώστε να αντιδράσουν με λειτουργικά μόρια που φέρουν $-\text{NH}_2$ και $-\text{OH}$ ομάδες αντίστοιχα⁶⁸⁻⁸².



Σχήμα Β.8: Μέθοδοι χημικής τροποποίησης της οξειδωμένης επιφάνειας του άνθρακα που φέρει καρβοξυλικές ομάδες²⁶

Στην περίπτωση τροποποίησης μέσω των επιφανειακών φαινολικών λειτουργικών ομάδων το ενδιάμεσο μόριο επιλέγεται να είναι το κυανουρικό χλωρίδιο (CC), το οποίο περιέχει τρία πολύ δραστικά άτομα χλωρίου ικανά να αντιδρούν με τις φαινολικές ομάδες. Τέλος τα οργανο-σιλάνια αποτελούν επίσης ενδιάμεσα αντιδραστήρια τα οποία μπορούν να αντιδράσουν με τις φαινολικές και τις καρβοξυλικές ομάδες του υλικού υποστήριξης.



Σχήμα Β.9: Μέθοδοι χημικής τροποποίησης της οξειδωμένης επιφάνειας του άνθρακα που φέρει OH- ομάδες²⁶

B.4 Μέθοδοι παρασκευής ετερογενών μεταλλικών καταλυτών

Όσον αφορά την παρασκευή ετερογενοποιημένων καταλυτών, οι οποίοι έχουν άμεση εφαρμογή στην βιομηχανία, ο στόχος είναι η παραγωγή υλικών με υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα. Για αυτό το λόγο η ενεργή φάση (π.χ. μέταλλο, οξείδιο του μετάλλου, σουλφίδιο του μετάλλου) πρέπει να εναποτίθεται σε ένα υλικό υποστήριξης με υψηλή ειδική επιφάνεια για μεγαλύτερη διασπορά αυτού αλλά και θερμική σταθερότητα. Οι πιο κοινές μέθοδοι παρασκευής τέτοιων καταλυτικών υλικών, που δεν περιλαμβάνουν σχηματισμό χημικού δεσμού, είναι ο εμποτισμός και η εναπόθεση ιζήματος (DP).

Εμποτισμός

Το υλικό υποστήριξης αρχικά έρχεται σε επαφή με συγκεκριμένη ποσότητα διαλύτη στον οποίο έχει διαλυθεί η πρόδρομη μεταλλική ένωση που συνήθως είναι ένα άλας. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για κάποιο χρονικό διάστημα και τέλος υφίσταται ξήρανση ώστε να πάρουμε τον τελικό καταλύτη. Ανάλογα με την ποσότητα του διαλύτη η μέθοδος του εμποτισμού χωρίζεται στον υγρό και ξηρό εμποτισμό. Στην περίπτωση του υγρού εμποτισμού το υλικό υποστήριξης έρχεται σε επαφή με μεγάλη ποσότητα διαλύτη στον οποίο έχει διαλυθεί η πρόδρομη μεταλλική ένωση. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη και αναγωγή παίρνουμε τον τελικό καταλύτη. Μέσω αυτής της διαδικασίας δημιουργούνται μεγάλα σωματίδια, αφού το μεγαλύτερο μέρος της μεταλλικής πρόδρομης ένωσης βρίσκεται έξω από τους πόρους του υλικού υποστήριξης.

Αντίθετα στην περίπτωση του ξηρού εμποτισμού, η πρόδρομη μεταλλική ένωση διαλύεται σε τόση ποσότητα διαλύτη όση απαιτείται για να γεμίσουν οι πόροι του υλικού υποστήριξης. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται πολύ στενή επαφή μεταξύ της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης και του υλικού υποστήριξης με αποτέλεσμα την

δημιουργία μικρών σωματιδίων έπειτα από ξήρανση, θερμικό καθαρισμό και/ή αναγωγή. Ένας απλός τρόπος για να γίνει αυτό είναι ο ψεκασμός με το διάλυμα της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης του υλικού υποστήριξης, από το οποίο έχει αφαιρεθεί πρώτα ο αέρας που υπάρχει στο εσωτερικό των πόρων του για μεγαλύτερη διασπορά της ενεργής φάσης. Η συγκεκριμένη διαδικασία θεωρείται αρκετά απλή και οικονομική και είναι ικανή να δώσει καταλύτες στους οποίους το ποσοστό του μετάλλου που ακινητοποιείται στο υλικό υποστήριξης είναι μεγάλο. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί η περίπτωση πιθανής προσρόφησης του μεταλλικού ιόντος από το υλικό υποστήριξης κατά την διάρκεια του εμποτισμού, με αποτέλεσμα την πυρηνοποίηση και την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Σε αυτή την περίπτωση όταν υπάρχει μεγάλη ποσότητα διαλύτη το στάδιο της ξήρανσης αντικαθίσταται με διήθηση και τα προσροφημένα ιόντα μόνο διαμορφώνουν την ενεργή φάση. Η συγκεκριμένη διαδικασία ονομάζεται *ιοντική προσρόφηση*^{26,83}.

Εναπόθεση ιζήματος (DP)

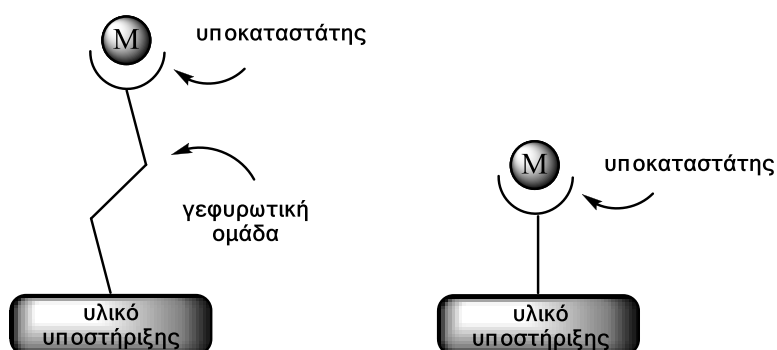
Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην εναπόθεση της πρόδρομης ένωσης ενός ενεργού κέντρου από ένα διάλυμά της πάνω στο υλικό υποστήριξης μέσω χημικής αντίδρασης. Πραγματοποιείται κυρίως παρουσία περίσσειας διαλύματος με το υλικό υποστήριξης να βρίσκεται σε στερεή κατάσταση (σκόνη). Η πραγματοποίησή της μπορεί να ταυτοποιηθεί με αύξηση του pH, αλλαγή σθένους του μεταλλικού ιόντος ή την απομάκρυνση ενός υποκαταστάτη από το μεταλλικό ιόν^{26,83}. Η μέθοδος DP πρωτοαναφέρθηκε το 1943 και μελετήθηκε διεξοδικά από πολλές επιστημονικές ομάδες⁸⁴. Συγκεκριμένα ο *J. W. Geus* και οι συνεργάτες του μελέτησαν την εναπόθεση μη-ευγενών μετάλλων (Ni, Fe, Cu) πάνω σε επιφάνεια σίλικας⁸⁵⁻⁸⁶. Αποτέλεσμα της έρευνάς τους ήταν η εφαρμογή ενός θερμοδυναμικού μοντέλου για την πυρηνοποίηση και ανάπτυξη των σωματιδίων. Αργότερα η ομάδα του *Burattin*⁸⁷⁻⁸⁹ μελέτησε την εναπόθεση του υδροξειδίου του νικελίου πάνω σε επιφάνεια σίλικας, η οποία αποδείχτηκε ότι ήταν αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης τους που ολοκληρώθηκε με πυρηνοποίηση των σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης. Ως πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου αναφέρονται η ικανότητα αναπαραγωγής του τελικού καταλύτη, το μεγάλο ποσοστό εναπόθεσης του μετάλλου και τέλος η υψηλή και ομοιογενή διασπορά του ενεργού κέντρου στο υλικό υποστήριξης^{26,83}.

B.4.1. Μέθοδοι ακινητοποίησης μεταλλικών συμπλόκων στην επιφάνεια υλικών υποστήριξης

Η ακινητοποίηση συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης σε ανόργανα υλικά υποστήριξης πραγματοποιείται με διάφορους τρόπους. Στην συγκεκριμένη παράγραφο αναλύονται οι μέθοδοι όπου το υλικό υποστήριξης αλληλεπιδρά με τα μόρια, τα οποία ενσωματώνονται σε αυτό. Αυτό μπορεί να συμβεί ως εξής:

- Μέσω σχηματισμού ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ του μεταλλικού συμπλόκου και του υλικού υποστήριξης

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι η πιο διαδεδομένη για την παρασκευή υποστηριγμένων μεταλλικών συμπλόκων. Μπορεί να λάβει χώρα είτε με απευθείας σύνδεση του συμπλόκου με λειτουργικές ομάδες του υλικού υποστήριξης, είτε μέσω κάποιου ενδιάμεσου, το οποίο αρχικά μπορεί να ενσωματωθεί στο υλικό υποστήριξης ή να αντιδράσει με το μεταλλικό σύμπλοκο α) μέσω κάποιου υποκαταστάτη ή β) με απευθείας αξονική ένταξη με το μέταλλο (Σχήμα B.10). Τα ενδιάμεσα που χρησιμοποιούνται σε πολλές περιπτώσεις είναι τα οργανο-σιλάνια λόγω των αλκοξυομάδων και των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν. Οι τελευταίες τα επιτρέπουν να αντιδρούν με τα μεταλλικά σύμπλοκα είτε μέσω των οργανικών τους υποκαταστατών ή απευθείας με το μέταλλο. Για την επιλογή του κατάλληλου ενδιάμεσου λαμβάνονται υπόψη παράμετροι όπως: το είδος των λειτουργικών ομάδων του υλικού υποστήριξης, το μήκος της γεφυρωτικής ανθρακικής αλυσίδας, η ευκαμψία τους και τέλος ο βαθμός κάλυψης των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας του άνθρακα που απαιτείται.

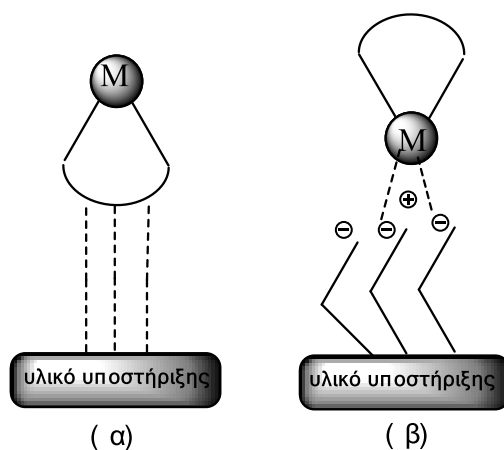


Σχήμα B.10: Ακινητοποίηση μεταλλικών συμπλόκων μέσω ομοιοπολικού δεσμού

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι αρκετά σύνθετη και απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα παρασκευής, ωστόσο παρουσιάζει και αρκετά πλεονεκτήματα με το σημαντικότερο να αποτελεί την αποφυγή απόσπασης (leaching) του καταλύτη από το υλικό υποστήριξης λόγω σχηματισμού ισχυρών και σταθερών χημικών δεσμών μεταξύ του μεταλλικού συμπλόκου και του υλικού υποστήριξης. Με αυτόν τον τρόπο το ενεργό κέντρο του καταλύτη α) προστατεύεται και β) αντιδράει ανεμπόδιστα κατά την διάρκεια των καταλυτικών αντιδράσεων⁹⁰⁻⁹⁹.

- Μέσω μη-ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μεταλλικού συμπλόκου και του υλικού υποστήριξης (π.χ. μέσω φυσικής προσρόφησης ή ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων)

Η ακινητοποίηση των συμπλόκων μετάπτωσης πραγματοποιείται είτε μέσω φυσικής προσρόφησης είτε μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται απευθείας μεταξύ του συμπλόκου και των λειτουργικών ομάδων του υλικού υποστήριξης ή συμπεριλαμβάνοντας και κάποιο ενδιάμεσο μόριο μεταξύ του υλικού υποστήριξης και του μεταλλικού συμπλόκου (Σχήμα B.11). Στην περίπτωση της φυσικής προσρόφησης μπορεί να αναπτυχθούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ ασύζευκτων π-ηλεκτρονίων (π-π αλληλεπιδράσεις), δεσμοί van der Waals, δεσμοί υδρογόνου ακόμα και υδρόφοβες-υδρόφιλες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υλικού υποστήριξης και του μεταλλικού συμπλόκου.

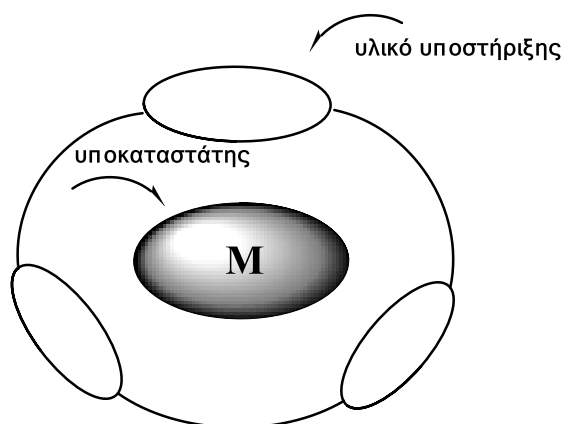


Σχήμα B.11: Ακινητοποίηση μεταλλικών συμπλόκων (α) μέσω φυσικής προσρόφησης (β) μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων

Η παρασκευή των καταλυτών σύμφωνα με την συγκεκριμένη μέθοδο είναι αρκετά εύκολη και πραγματοποιείται σε μικρό χρονικό διάστημα. Από την άλλη μεριά όμως η μεγάλη ευαισθησία τους σε αρκετούς διαλύτες οδηγεί σε εκτεταμένη απόσπαση (leaching) της ενεργής καταλυτικής φάσης από το υλικό υποστήριξης κατά την διάρκεια των καταλυτικών αντιδράσεων⁹⁰⁻⁹⁹.

- Μέσω εγκλωβισμού του μεταλλικού συμπλόκου στο υλικό υποστήριξης

Σύμφωνα με την συγκεκριμένη μέθοδο το μεταλλικό σύμπλοκο παγιδεύεται/εγκλωβίζεται στους πόρους του υλικού υποστήριξης και για αυτό το λόγο το μέγεθος του πρώτου απαιτείται να είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος των πόρων με σκοπό να αποτρέπεται η διαφυγή (leaching) του καταλύτη^{26, 90-91, 93, 96, 98, 100}.



Σχήμα B.12: Εγκλωβισμός του μεταλλικού συμπλόκου στο υλικό υποστήριξης

Είναι η μέθοδος που μπορεί να μιμηθεί με τον καλύτερο δυνατό τρόπο την ομογενή καταλυτική συμπεριφορά των μεταλλικών συμπλόκων, λόγω του ότι δεν αναπτύσσεται κάποια αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών και του υλικού υποστήριξης πέραν της φυσικής παγίδευσής τους σε αυτό^{101a}. Πιο αναλυτικά, για την επίτευξη του εγκλωβισμού των μεταλλικών συμπλόκων στους πόρους του υλικού υποστήριξης αναφέρονται τρεις διαφορετικές συνθετικές προσεγγίσεις^{93, 96, 98, 100}:

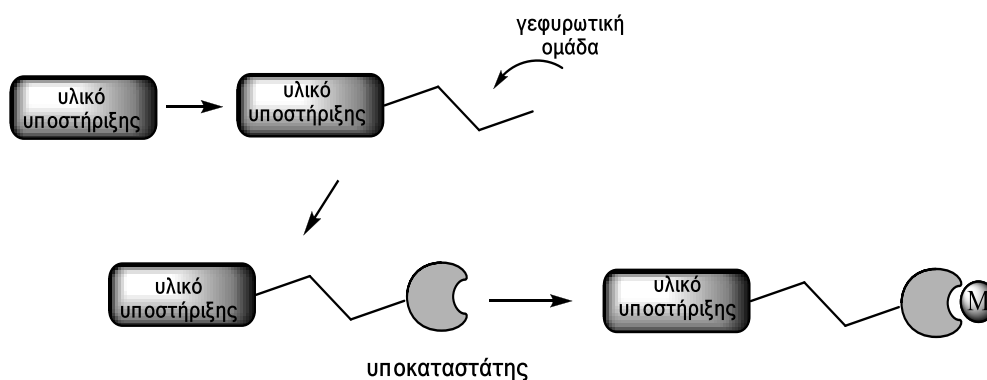
1. *In situ* σύνθεση του μεταλλικού συμπλόκου: Ένα μοριακό σύμπλοκο μετάλλου χρησιμοποιείται ως πρόδρομη ένωση και έχοντας διεισδύσει στους πόρους του υλικού υποστήριξης αντιδράει με άλλες χημικές ενώσεις ώστε να δημιουργηθεί *in situ* το επιθυμητό μεταλλικό σύμπλοκο.

2. *Μέσω αντίδρασης με εύκαμπτο οργανικό υποκαταστάτη*: Το μεταλλικό άλας προσροφάται από το υλικό υποστήριξης και στη συνέχεια συμπλοκοποιείται από τον υποκαταστάτη που έχει εγκλωβιστεί στο υλικό υποστήριξης σε υγρή ή αέρια φάση.
3. *Δημιουργία επιστρώματος*: Η σύνθεση του μεταλλικού συμπλόκου δεν γίνεται μέσα στο υλικό υποστήριξης με αποτέλεσμα αυτό να μην λαμβάνει μέρος στον εν θερμώ καθαρισμό του υλικού υποστήριξης (500 °C). Αυτό επηρεάζει αρνητικά την καθαρότητα, την ακαμψία αλλά και την σταθερότητα του υλικού υποστήριξης λόγω μερικής αφυδάτωσης των μεταλλικών οξειδίων.

Συμπερασματικά, μεταξύ των διαφόρων μεθόδων ακινητοποίησης μεταλλικών συμπλόκων σε ανόργανα υλικά υποστήριξης, οι οποίοι ήδη έχουν περιγραφεί στην συγκεκριμένη ενότητα, η ακινητοποίηση μέσω σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών συμβάλει στην ανάπτυξη νέων ετερογενοποιημένων καταλυτών, οι οποίοι διακρίνονται από υψηλή σταθερότητα με αποτέλεσμα να μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Υπάρχουν δύο συνθετικές προσεγγίσεις για την δέσμευση καταλυτών σε ανόργανα υλικά υποστήριξης μέσω σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών, η *Διαδοχική* και η *Συγκλίνοσα*^{101b}.

Διαδοχική

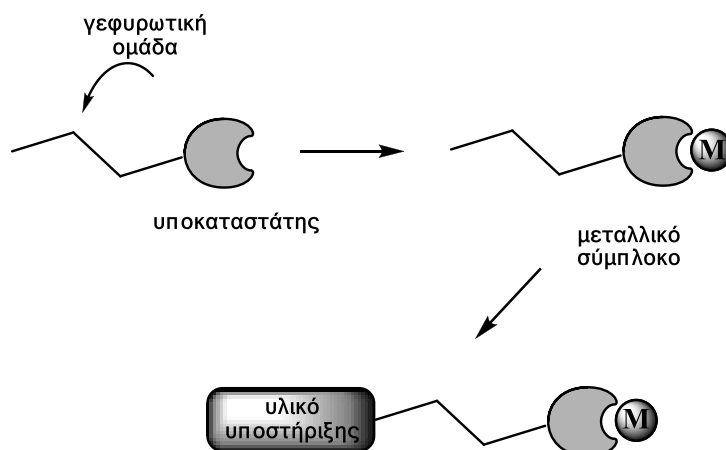
Ο οργανικός υποκαταστάτης ακινητοποιείται στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης μέσω ενός ενδιάμεσου (π.χ. ενός οργανο-σιλανίου) και στην συνέχεια ο ακινητοποιημένος οργανικός υποκαταστάτης αντιδράει με το μέταλλο με αποτέλεσμα να προκύπτει ο ετερογενής καταλύτης (Σχήμα B.13).



Σχήμα B.13: Σύνθεση ετερογενοποιημένων καταλυτών μέσω της Διαδοχικής Πορείας.

Συγκλίνουσα

Αρχικά πραγματοποιείται η σύνθεση του μεταλλικού συμπλόκου, μέσω αντίδρασης του οργανικού υποκαταστάτη με το μέταλλο και στη συνέχεια αυτό ακινητοποιείται με χρήση κατάλληλου ενδιάμεσου στην επιφάνεια του ανόργανου υλικού υποστήριξης (Σχήμα B.14). Το τελικό προϊόν είναι ο επιθυμητός ετερογενής καταλύτης.



Σχήμα B.14: Σύνθεση ετρογενοποιημένων καταλυτών μέσω της Συγκλίνουσας Πορείας

Γ. Κατάλυση

Ο όρος ‘κατάλυση’ χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1836 από τον Berzelius. Μια χημική αντίδραση γενικότερα πραγματοποιείται και χαρακτηρίζεται ως καταλυτική όταν τα αντιδρώντα μετατρέπονται στα αντίστοιχα προϊόντα ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης έχει μειωθεί. Αυτό συμβαίνει λόγω του καταλύτη που παράλληλα αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης, χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται¹⁰².

Το φαινόμενο της κατάλυσης μελετάται διεξοδικά τα τελευταία 150 χρόνια. Σήμερα καταλυτικές αντιδράσεις είναι πάνω από το 90 % των χημικών διεργασιών στην βιομηχανία παγκοσμίως¹⁰²⁻¹⁰³. Για αυτό το λόγο η έρευνα στον τομέα της κατάλυσης για την ανάπτυξη νέων καταλυτών, οι οποίοι βασίζονται σε ετερογενή συστήματα παραγκωνίζοντας έτσι τους αντίστοιχους ομογενείς καταλύτες, συμβαίνει με ταχύτερους ρυθμούς. Αυτή η ανάπτυξη είναι σύμφωνη με τις βασικές αρχές της πράσινης χημείας υπακούοντας στην απαιτητική νομοθεσία που έχει θεσπιστεί λόγω της έντονης περιβαλλοντικής ανησυχίας. Ο τομέας της πράσινης χημείας, βασική συνιστώσα της οποίας είναι η κατάλυση, έχει αποδείξει τα τελευταία χρόνια πως

μπορεί να προστατεύσει το περιβάλλον μέσω της ανάπτυξης ασφαλέστερων χημικών διεργασιών και ανανεώσιμων πρώτων υλών.

Γ.1 Ομογενείς έναντι Ετερογενών καταλυτών

Κατά την αντίδραση ομογενούς κατάλυσης, ο καταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με τα αντιδρώντα που προστίθενται στο καταλυτικό σύστημα συνήθως στην υγρή φάση¹⁰⁴⁻¹⁰⁶. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η προσθήκη των χημικών αντιδραστηρίων να είναι αρκετά εύκολη, ο καταλύτης να επιδεικνύει υψηλή δραστηριότητα και να χρησιμοποιούνται ήπιες καταλυτικές συνθήκες. Παρόλο που ο μηχανισμός της ομογενούς κατάλυσης είναι συχνά αρκετά κατανοητός και παράγονται συνήθως προϊόντα υψηλής εκλεκτικότητας, παρουσιάζει ταυτόχρονα και σημαντικά μειονεκτήματα όπως αδυναμία διαχωρισμού και ανάκτησης του καταλύτη από το μείγμα της αντίδρασης λόγω του ότι βρίσκεται στην ίδια φάση. Ένα επίσης σημαντικό πρόβλημα αποτελεί η παραγωγή μεγάλης ποσότητας αποβλήτων κυρίως αλάτων και μολυσμένων διαλυτών¹⁰⁴⁻¹⁰⁶. Τα παραπάνω μειονεκτήματα που εμφανίζονται με την χρήση ομογενών καταλυτών σχεδόν εκμηδενίζονται με αντικατάστασή τους με νέους ετερογενοποιημένους καταλύτες και έτσι πλέον οι χημικές διεργασίες μπορούν να πραγματοποιούνται με τον απαιτούμενο σεβασμό ως προς το περιβάλλον^{8-9, 107}.

Αυτό οφείλεται βέβαια στο ότι οι ετερογενοποιημένοι καταλύτες βρίσκονται σε διαφορετική φάση σε σχέση με τα αντιδρώντα¹⁰⁵. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της χρήσης τους είναι η ευκολία διαχωρισμού τους από το μείγμα της αντίδρασης. Αυτό εκμηδενίζει την ανάγκη περαιτέρω επεξεργασίας που θα αύξανε το κόστος και τον αριθμό των αποβλήτων^{8-9,107}. Παρακάτω κωδικοποιούνται τα πλεονεκτήματα χρήσης των ετερογενών καταλυτών έναντι των αντίστοιχων ομογενών:

Πλεονεκτήματα Ετερογενών Καταλυτών

- Χαμηλό κόστος παραγωγής και μειωμένη χρήση αντιδραστηρίων
- Μεγάλη διάρκεια ζωής του καταλύτη
- Δυνατότητα ανάκτησης του καταλύτη με μηδενικό κόστος
- Δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη
- Αποτροπή της δημιουργίας ανόργανων αλάτων

- *Μεγιστοποίηση της απόδοσης και της εκλεκτικότητας του καταλυόμενου συστήματος*
- *Εύκολη και ασφαλή διαθεσιμότητα*
- *Υψηλή ανθεκτικότητα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων¹⁰⁸.*

Μειονεκτήματα Ετερογενών Καταλυτών

- *Συχνά παρουσιάζουν χαμηλή ταχύτητα αντίδρασης και χαμηλή δραστηριότητα*
- *Χαμηλή εκλεκτικότητα¹⁰⁹*

Γ.2 Καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης υδρογονανθράκων

Οι αντιδράσεις οξείδωσης θεωρούνται η καρδιά της συνθετικής χημείας, αφού μέσω αυτών παράγονται υψηλής χρησιμότητας προϊόντα. Μια σημαντική κατηγορία οξειδωτικών αντιδράσεων αποτελεί η οξείδωση των υδρογονανθράκων όπως των αλκενίων/αλκανίων, τα οποία είναι κύρια συστατικά του πετρελαίου και του φυσικού αερίου. Η μετατροπή τους οδηγεί στην παραγωγή οξυγονωμένων ενώσεων όπως, αλκοόλες, κετόνες, εποξειδία και αλδεΐδες που χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεσα σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες.

Ειδικότερα η καταλυτική οξείδωση των αλκενίων στα αντίστοιχα εποξειδία, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υψηλής αξίας και καθαρότητας χημικών προϊόντων ιδιαίτερα στον τομέα της φαρμακοβιομηχανίας και της γεωργίας είναι μεγάλης σπουδαιότητας¹¹⁰⁻¹¹¹. Από την άλλη μεριά η καταλυτική οξείδωση αλκανίων τα τελευταία χρόνια αποτελεί σημαντική πρόκληση για τους χημικούς, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην οξείδωση του κυκλοεξανίου. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι παράγονται ως προϊόντα κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη, που αποτελούν πρόδρομες χημικές ενώσεις για την παραγωγή αδιπικού οξέος, πολυαμίδιου-6 και 2-αζα-κυκλοεπτανόνης. Η 2-αζα-κυκλοεπτανόνη συγκεκριμένα χρησιμοποιείται για την παραγωγή των πολυμερών nylon-6 και nylon-6,6¹¹²⁻¹¹³.

Η χρήση οξειδωτικών μέσων, μη-φιλικών προς το περιβάλλον, κατά την διεξαγωγή των καταλυτικών αντιδράσεων οξείδωσης τις καθιστά ιδιαίτερα προβληματικές. Ένα παράδειγμα αποτελεί η εκτεταμένη χρήση του νιτρικού οξέος, ως οξειδωτικού μέσου στην βιομηχανία με αποτέλεσμα να παράγονται και να αποδεσμεύονται στο περιβάλλον οξειδία του αζώτου. Ιδιαίτερα στον τομέα της ομογενούς κατάλυσης κλασικές πηγές οξυγόνου αποτελούν τα υπεροξειδία και στοιχειομετρικά χρησιμοποιούμενα μεταλλικά άλατα όπως τα χρωμικά, υπερμαγγανικά, υπεριωδικά

και υπερχλωρικά. Η χρήση των οξειδωτικών αυτών οδηγεί σε μεγάλες ποσότητες επικίνδυνων και τοξικών παραπροϊόντων. Γι αυτό το λόγο η ανάπτυξη νέων οξειδωτικών διεργασιών με βάση τις αρχές της πράσινης χημείας αποτελεί προτεραιότητα στον τομέα της συνθετικής χημείας και της κατάλυσης¹¹⁴. Συμπερασματικά τα κριτήρια σύμφωνα με τα οποία επιλέγεται το κατάλληλο οξειδωτικό μέσο είναι:

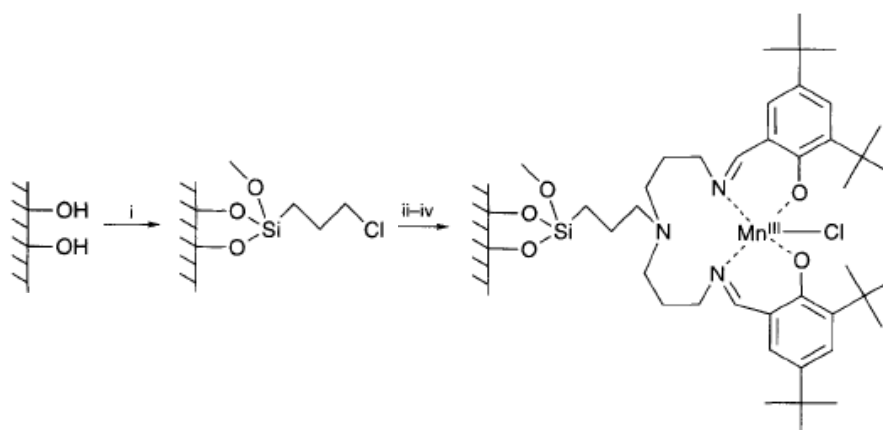
- Μεγάλη περιεκτικότητα σε οξυγόνο
- Μειωμένη παραγωγή παραπροϊόντων
- Άμεση διαθεσιμότητα
- Υψηλή εκλεκτικότητα
- Ευκολία ανακύκλωσης

Στην ετερογενή κατάλυση πλέον στόχος είναι να επιλέγονται οξειδωτικά μέσα τα οποία πληρούν τα παραπάνω κριτήρια όπως είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), το μοριακό οξυγόνο (O_2) και σε κάποιες περιπτώσεις το N_2O . Το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι αυτό που προτιμάται ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια λόγω του ότι είναι αρκετά οικονομικό, άμεσα εμπορικά διαθέσιμο και το μοναδικό παραπροϊόν που δίνει είναι το νερό. Επιπλέον με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού μέσου επιτυγχάνεται συχνά υψηλή καταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτικών συστημάτων σε σχέση με την χρήση μοριακού οξυγόνου¹¹⁵⁻¹¹⁷.

Γ.2.1 Υποστηριγμένα σύμπλοκα Mn

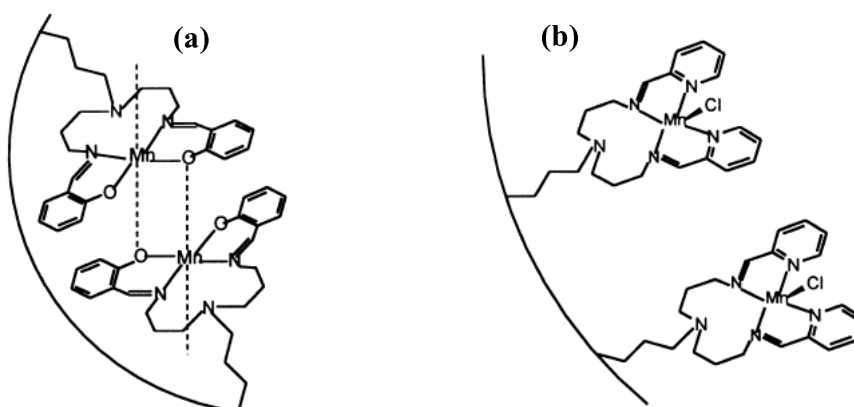
Υποστηριγμένα σύμπλοκα Mn σε επιφάνεια πυριτικών υλικών

Το 1996 η ομάδα των *P. Sutra* και *D. Brunel* παρουσίασαν την ακινητοποίηση ενός συμπλόκου μαγγανίου (III) με βάση του Schiff (τύπου Jacobsen) σε επιφάνεια σίλικας MCM-41 (Σχήμα Γ.1)¹¹⁸.



Σχήμα Γ.1: Σύμπλοκο Mn(III) με βάση του Schiff ακινητοποιημένο σε επιφάνεια σίλικας MCM-41¹¹⁸

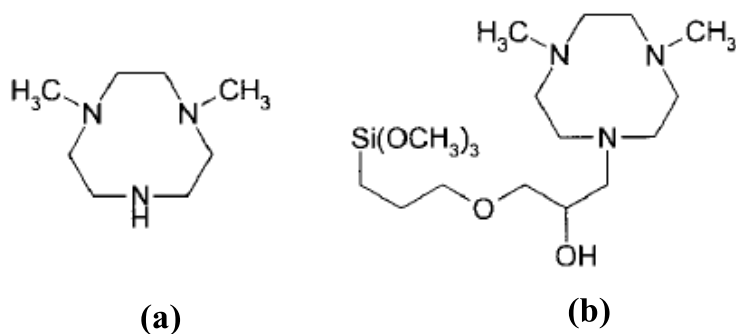
Τα συγκεκριμένα κατιονικά σύμπλοκα Mn^{III}-τύπου Salen χρησιμοποιήθηκαν για την καταλυτική οξείδωση ολεφινικών υποστρωμάτων με χρήση διάφορων οξειδωτικών μέσων, όπως NaOCl, H₂O₂ και PhIO. Η παρουσία ομάδων που έλκουν ηλεκτρόνια στον οργανικό υποκαταστάτη αποδείχτηκε ότι ενισχύει την καταλυτική τους δραστηριότητα καθώς εμφάνισαν υψηλότερα ποσοστά σχηματισμού προϊόντων με εκλεκτικότητα που έφτανε περίπου το 58% και 0,8-0,9 κύκλους ανά ώρα παρουσία H₂O₂ ως οξειδωτικό. Η καταλυτική δραστηριότητα ανάλογης δομής ετερογενοποιημένου καταλύτη διερευνήθηκε επίσης από τον S. -H. Lau και την ομάδα του χρησιμοποιώντας το κυκλοεξένιο ως υπόστρωμα και το tert-βουτυλ-υδροπεροξείδιο (TBHP) ως οξειδωτικό (Σχήμα Γ.2α)¹¹⁹.



Σχήμα Γ.2: (α) Ετερογενοποιημένος καταλύτης Mn με βάση του Schiff (b) Ετερογενοποιημένος καταλύτης Mn με παράγωγα πυριδίνης¹¹⁹

Παρατηρήθηκε μειωμένη απόδοση αντίδρασης (26,7%) σε σχέση με τον αντίστοιχο ομογενή καταλύτη (64,4%) γεγονός το οποίο αποδόθηκε σε αλληλεπίδραση των μεταλλικών συμπλόκων με το υλικό υποστήριξης. Για την αποφυγή αυτής της αλληλεπίδρασης ακολούθησε αντικατάσταση των φαινοξυλ-ομάδων της βάσης του Schiff με πυριδίνες (Σχήμα Γ.2b) με αποτέλεσμα η απόδοση να αυξηθεί στο 99,8%¹¹⁹. Στη συνέχεια αναφέρθηκε η ακινητοποίηση συμπλόκων μαγανίου με οργανικό υποκαταστάτη το 1,4-διμεθυλ-1,4,7-τριαζακυκλοεννεάνιο (τύπου dmtacn) σε άμορφη σίλικα και σε σίλικα MCM-41 το 1999 από την ομάδα των P.A. Jacobs και D.E. De Vos¹²⁰. Ο συγκεκριμένος οργανικός υποκαταστάτης αποτελείται από δύο μεθυλομάδες και από μία δευτεροταγή αμινομάδα μέσω της οποίας πραγματοποιείται η ακινητοποίηση του στο υλικό υποστήριξης. Η σύνθεση των ετερογενών καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

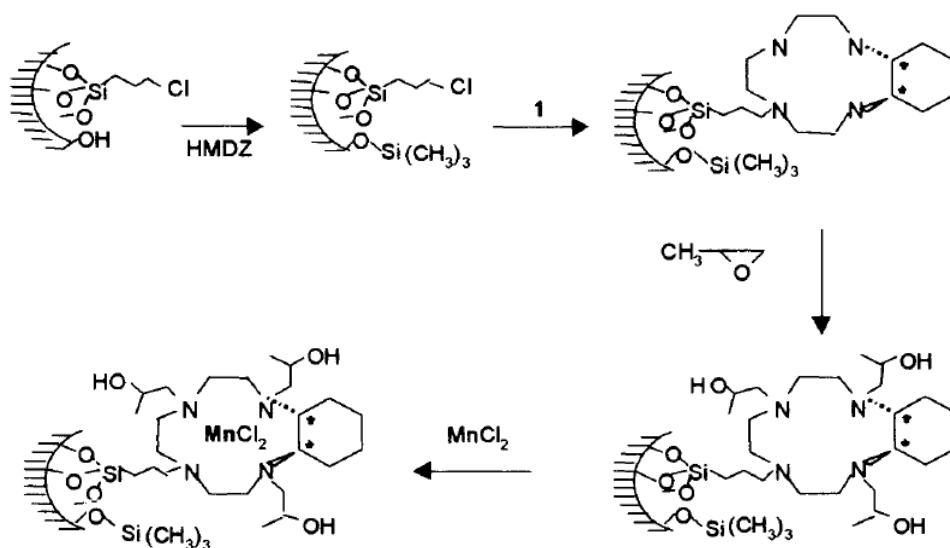
- Μέσω αντίδρασης του υποκαταστάτη dmtacn με εμπορική 3-χλωροπροπυλ σίλικα και Et₃N (→Sil-p-dmtacn)
- Μέσω αντίδρασης μεσοπορώδους σίλικας MCM-41 ή άμορφης σίλικας με το οργανο-σιλάνιο (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)τριμεθοξυ-σιλάνιο και ακόλουθη προσθήκη του υποκαταστάτη dmtacn (→ MCM-41gp-dmtacn, Sil-gp-dmtacn)
- Μέσω αντίδρασης του υποκαταστάτη dmtacn με το (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)τριμεθοξυ-σιλάνιο και έπειτα ομοιοπολική σύνδεση του νέου σιλανοπαραγώγου στην επιφάνεια άμορφης σίλικας SiO₂ (→ dmtacn-gp-Sil)



Σχήμα Γ.3: (α) Δομή του οργανικού υποκαταστάτη dmtacn (β) Αντίδραση του οργανικού υποκαταστάτη dmtacn με οργανο-σιλάνιο¹²⁰

Σε όλες τις περιπτώσεις ως πηγή μαγγανίου χρησιμοποιήθηκε το $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ σε διάλυμα μεθανόλης. Τα ετερογενή καταλυτικά συστήματα χρησιμοποιήθηκαν για την οξείδωση αλκενίων και τερπενίων (κυκλοεξένιο, στυρένιο, 1-εξένιο, ινδένιο, νορβορνένιο) με χρήση ακετόνης ή ακετονιτριλίου ως διαλύτη και H_2O_2 ως οξειδωτικού. Την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα παρουσίασε το ετερογενές σύστημα Mn/dmtacn-gr-Sil σε όλα τα υποστρώματα και ενδεικτικά αναφέρουμε ότι στην περίπτωση οξείδωσης του στυρενίου η συνολική απόδοση σχηματισμού προϊόντων άγγιξε το 82% με συνολικό αριθμό καταλυτικών κύκλων (TONs) 280. Ως παραπροϊόντα στις καταλυτικές αντιδράσεις εμφανίστηκαν *cis*-διόλες και φαινυλακεταλδεύδη ειδικά στην περίπτωση οξείδωσης του στυρενίου. Τα υποστηριγμένα σύμπλοκα μαγγανίου εμφάνισαν ελαφρώς μειωμένη καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τον αντίστοιχο ομογενή καταλύτη, όμως σε όλες τις περιπτώσεις οι καταλυτικές αντιδράσεις ήταν εξίσου γρήγορες αφού ολοκληρώθηκαν σε 1-2 h.

Ένα άλλο παράδειγμα ετερογενοποιημένου καταλύτη μαγγανίου παρουσιάζεται στο Σχήμα Γ.4. Ο μη-αρωματικός οργανικός υποκαταστάτης 2R,3R-κυκλοεξάνο-1,4,7,10-τετρατριζακυκλοενεάνιο είναι ένα χειρικό μόριο, το οποίο ακινητοποιείται σε τροποποιημένη 3-χλωρο-προπυλ-σίλικα MTS (AZA-Cl-MTS)¹²¹.

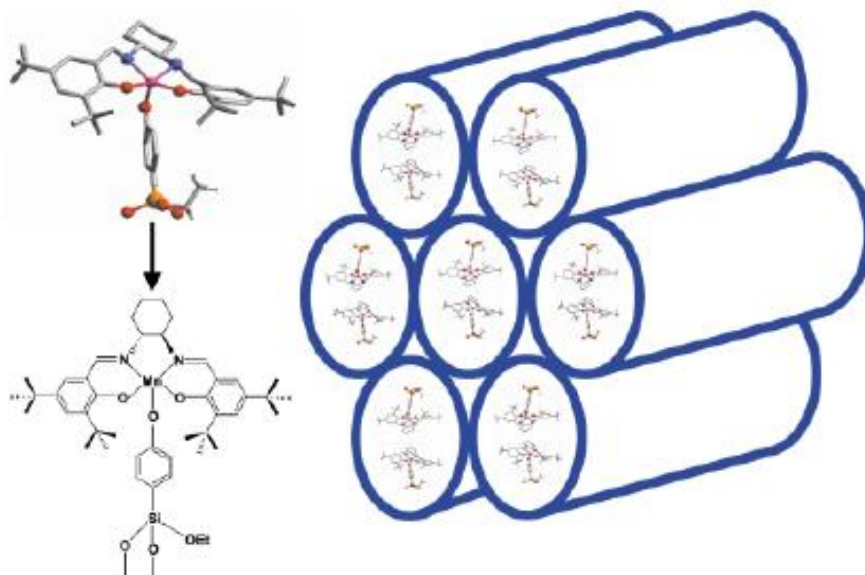


Σχήμα Γ.4: Πορεία σύνθεσης του ετερογενοποιημένου καταλύτη Mn(II)-AZA-Cl-MTS ¹²¹

Ο συγκεκριμένος ετερογενής καταλύτης χρησιμοποιήθηκε για την οξείδωση των αλκενίων *trans*- β -μεθυλστυρένιο και στυρένιο με χρήση PhIO ως οξειδωτικού. Στην πρώτη περίπτωση η καταλυτική δραστηριότητα του ετερογενούς καταλύτη ήταν

μειωμένη με συνολική απόδοση αντίδρασης 19% και εκλεκτικότητα 29%, εμφάνισε όμως υψηλά ποσοστά εναντιομέρειας της τάξης του 76%. Αντίθετα η οξείδωση του στυρενίου εμφάνισε υψηλότερη απόδοση (29%) και πολύ μεγαλύτερη εκλεκτικότητα της τάξης του 64%. Οι καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης και των δύο υποστρωμάτων πραγματοποιήθηκαν με πολύ αργό ρυθμό αφού ολοκληρώθηκαν σε χρονική διάρκεια 48h¹²¹.

Στο Σχήμα Γ.5 εμφανίζεται ένας άλλος ετερογενοποιημένος καταλύτης Mn σε επιφάνεια τροποποιημένης σίλικας MCM-41¹²². Όπως παρατηρούμε ο οργανικός υποκαταστάτης είναι μια βάση του Schiff τύπου Salen και το σύμπλοκο μαγγανίου ακινητοποιείται στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης μέσω των ατόμων οξυγόνου των φαινολικών ομάδων.

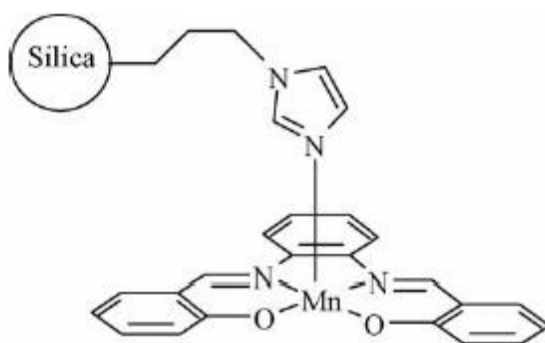


Σχήμα Γ.5: Ετερογενοποιημένος καταλύτης τύπου Salen σε σίλικα MCM-41¹²²

Ο παραπάνω ετερογενοποιημένος καταλύτης αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την καταλυτική οξείδωση του μεθυλστυρενίου σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) παρουσία του NaOCl δίνοντας μικρότερη απόδοση σχηματισμού προϊόντων (60%), υψηλότερη όμως e.e. (72%) σε σχέση με τον αντίστοιχο ομογενή καταλύτη που έδωσε απόδοση 96% και e.e 56% αντίστοιχα. Τα ίδια πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ως διαλύτη την ακετόνη και το αποτέλεσμα ήταν η ταυτόχρονη αύξηση τόσο της απόδοσης των προϊόντων οξείδωσης σε ποσοστό της τάξης του 99% όσο και της e.e. σε ποσοστό 67%. Ο ίδιος ετερογενής καταλύτης χρησιμοποιήθηκε

και στην καταλυτική οξείδωση του 1-φαινυλ-κυκλοεξενίου παρουσιάζοντας όμως μηδενική απόδοση σχηματισμού προϊόντων, σε αντίθεση με τον αντίστοιχο ομογενή καταλύτη όπου η απόδοση άγγιξε το 95%. Αυτό αποδόθηκε στην αδυναμία του υποστρώματος να εισχωρήσει στους πόρους του υλικού υποστήριξης ώστε να αντιδράσει με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, πιθανότατα λόγω του μεγάλου μεγέθους του¹²².

Στον επόμενο ετερογενή καταλύτη το σύμπλοκο μαγγανίου ακινητοποιείται σε επιφάνεια σίλικας τροποποιημένη με ιμιδαζόλιο¹²³ (Σχήμα Γ.6). Πιο αναλυτικά, χρησιμοποιήθηκε η ιμιδαζολ-προπυλ-σίλικα και η ακινητοποίηση πραγματοποιήθηκε μέσω αξονικής ένταξης του μεταλλικού κέντρου με το άτομο αζώτου του ιμιδαζολίου (Mn(salophen)-Silm) (Σχήμα Γ.6). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι ο οργανικός υποκαταστάτης είναι μία βάση του Schiff (salophen).

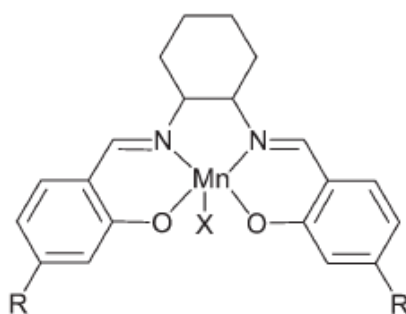


Σχήμα Γ.6: Μοντέλο ετερογενοποιημένου καταλύτη σε σίλικα¹²³

Το ακινητοποιημένο σύμπλοκο ελέγχτηκε ως προς την καταλυτική του δραστηριότητα σε αντιδράσεις οξείδωσης αλκενίων παρουσία υπερϊωδικού νατρίου ως οξειδωτικού σε μείγμα διαλυτών ακετονιτρίλιο/νερό (CH₃CN/H₂O) επιδεικνύοντας ελαφρώς υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τον αντίστοιχο ομογενή καταλύτη. Ενδεικτικά αναφέρουμε την περίπτωση οξείδωσης κυκλοοκτενίου όπου η απόδοση σχηματισμού του εποξειδίου έφτασε το 95% σε αντίθεση με την αντίδραση ομογενούς κατάλυσης που η αντίστοιχη απόδοση ήταν 92%. Επιπλέον και στις δύο περιπτώσεις οι καταλυτικές αντιδράσεις ήταν αρκετά γρήγορες αφού ολοκληρώθηκαν σε 3 h και 0,5 h αντίστοιχα. Ο συνολικός αριθμός καταλυτικών κύκλων στην ετερογενή κατάλυση στην μονάδα του χρόνου ήταν της τάξης του 3,5 h⁻¹-8 h⁻¹, ενώ στην ομογενή 5 h⁻¹-37 h⁻¹ αντίστοιχα¹²³.

Υποστηριγμένα σύμπλοκα μαγγανίου τύπου Salen σε οξειδωμένη επιφάνεια ενεργού άνθρακα

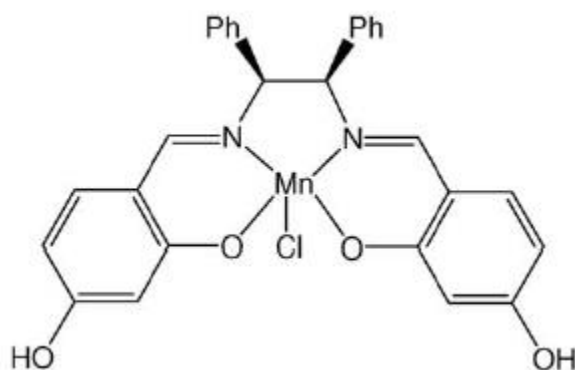
Το σύμπλοκο $[\text{Mn}(4\text{-HOSalhd})\text{CH}_3\text{COO}]$ τύπου Salen (Σχήμα Γ.7), το οποίο ακινητοποιήθηκε απ'ευθείας μέσω του υποκαταστάτη πάνω στην οξειδωμένη επιφάνεια ενεργού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε για την εποξειδωση στυρενίου με οξειδωτικό το ιωδοζυλβενζόλιο (PhIO) και διαλύτη το ακετονιτρίλιο (CH_3CN)¹²⁴.



Σχήμα Γ.7: Δομή συμπλόκου μαγγανίου τύπου Salen που ακινητοποιήθηκε σε επιφάνεια οξειδωμένου ενεργού άνθρακα¹²⁴

Το ποσοστό απόδοσης σχηματισμού του αντίστοιχου εποξειδίου έφτασε το 26% με εκλεκτικότητα 56% και συνολικό αριθμό καταλυτικών κύκλων 4, ενώ στην περίπτωση της ομογενούς κατάλυσης η απόδοση ήταν αυξημένη της τάξης του 56% με συνολικό αριθμό καταλυτικών κύκλων 5. Αυτό ήταν αποτέλεσμα της οξύτητας του υλικού υποστήριξης, δηλαδή της ύπαρξης καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνειά του, οι οποίες συνέβαλλαν στο άνοιγμα του δακτυλίου του εποξειδίου. Ως παραπροϊόν εμφανίστηκε βενζαλδεΰδη και στις δύο περιπτώσεις (ετερογενούς-ομογενούς κατάλυσης) με εκλεκτικότητα 42% και 6% αντίστοιχα. Κατά την ετερογενή κατάλυση ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης ανήρθε στις 24 h σε σχέση με την ομογενή κατάλυση που αναφέρθηκε ότι ήταν 3,5 h με αποτέλεσμα ο αριθμός καταλυτικών κύκλων ανά ώρα να υπολογίζεται σε $0,2 \text{ h}^{-1}$ και 2 h^{-1} αντίστοιχα. Αυτό αποδόθηκε στην περιορισμένη διάχυση του υποστρώματος και των αντιδρώντων στους πόρους της ανόργανης μήτρας. Τέλος ο ετερογενής καταλύτης επαναχρησιμοποιήθηκε συνολικά 3 φορές επιδεικνύοντας μετά από κάθε χρήση υψηλότερη απόδοση σχηματισμού προϊόντων, πιθανόν λόγω σταδιακής μείωσης της οξύτητας της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα.

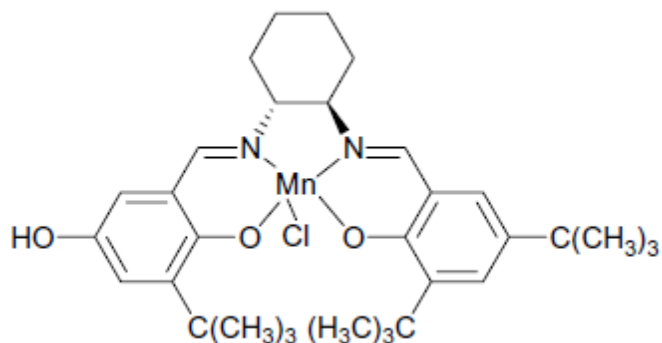
Επιπλέον το σύμπλοκο $[\text{Mn}(4\text{-HOSaldph})\text{Cl}]$ επίσης τύπου Salen (Σχήμα Γ.8) ακινητοποιήθηκε με απ'ευθείας σύνδεση του οργανικού υποκαταστάτη πάνω στην οξειδωμένη επιφάνεια του ενεργού άνθρακα και στη συνέχεια ελέγχθηκε η καταλυτική δραστηριότητά του στην εποξείδωση του στυρενίου με χρήση PhIO ως οξειδωτικού και διαλύτη το ακετονιτρίλιο (CH_3CN)¹²⁵. Ο συγκεκριμένος καταλύτης εμφάνισε μειωμένη καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τον αντίστοιχο ομογενή καταλύτη και αποδόθηκε πάλι στην οξύτητα του υλικού υποστήριξης.



Σχήμα Γ.8: Δομή συμπλόκου μαγγανίου τύπου Salen που ακινητοποιήθηκε σε επιφάνεια οξειδωμένου ενεργού άνθρακα¹²⁵

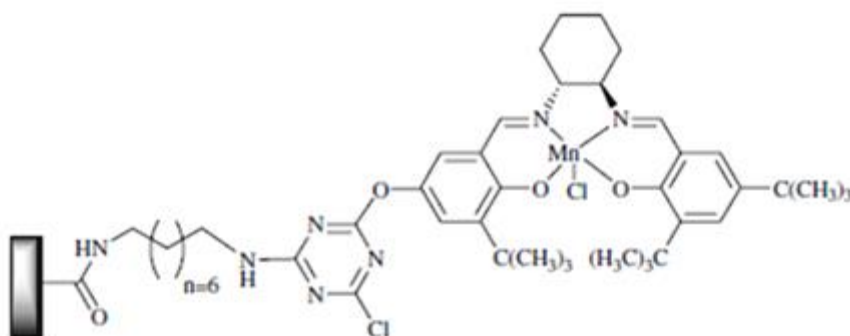
Πιο αναλυτικά στην αντίδραση ετερογενούς κατάλυσης τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν ήταν εποξείδιο του στυρενίου και βενζαλδεΐδη με εκλεκτικότητα 7% και 74% αντίστοιχα και συνολικό αριθμό καταλυτικών κύκλων 0,1. Στην αντίδραση ομογενούς κατάλυσης το αντίστοιχο εποξείδιο ήταν το κύριο προϊόν με εκλεκτικότητα 76% και η βενζαλδεΐδη το παραπροϊόν με εκλεκτικότητα 22% και συνολικό αριθμό καταλυτικών κύκλων του καταλύτη 9. Σύμφωνα με τα παραπάνω υποδεικνύεται ότι ο καταλυτικός μηχανισμός εποξείδωσης του στυρενίου είναι διαφορετικός μεταξύ της ετερογενούς και ομογενούς κατάλυσης. Οι καταλυτικές αντιδράσεις ολοκληρώθηκαν σε 25 h και 26 h αντίστοιχα¹²⁵.

Ο τροποποιημένος ομογενής καταλύτης τύπου-Jacobsen (Σχήμα Γ.9), ο οποίος φέρει μία υδροξυλομάδα στον οργανικό υποκαταστάτη ακινητοποιήθηκε μέσω του κυανουρικού χλωρίου πάνω στην οξειδωμένη επιφάνεια του ενεργού άνθρακα¹²⁶.



Σχήμα Γ.9: Δομή συμπλόκου μαγγανίου τύπου Salen που ακινητοποιήθηκε σε επιφάνεια οξειδωμένου ενεργού άνθρακα¹²⁶

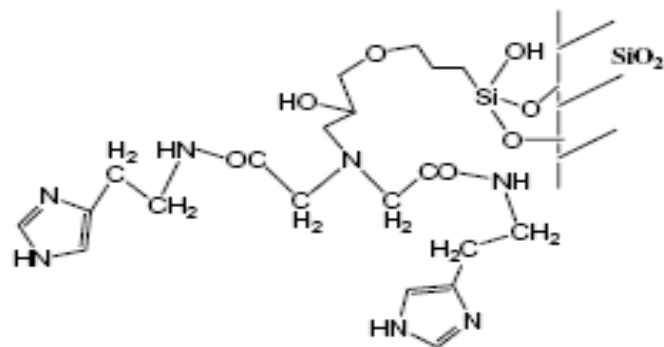
Ο ετερογενοποιημένος καταλύτης του Σχήματος Γ.10 χρησιμοποιήθηκε στην εποξείδωση του α-μεθυλστυρενίου με NaOCl ως οξειδωτικό σε διαλύτη διγλωρομεθάνιο. Η απόδοση σχηματισμού του αντίστοιχου εποξειδίου ήταν 24% με συνολικό αριθμό καταλυτικών κύκλων 18 και 34% εναντιοεκλεκτικότητα. Αντίθετα κατά την εποξείδωση του α-μεθυλστυρενίου από τον αντίστοιχο ομογενή καταλύτη παρατηρήθηκε μειωμένη απόδοση παραγωγής προϊόντων (10%) με αυξημένη εναντιοεκλεκτικότητα της τάξης του 60%. Οι καταλυτικές αντιδράσεις ολοκληρώθηκαν σε 48 h για το ετερογενές σύστημα και σε 24 h για το ομογενές¹²⁶.



Σχήμα Γ.10: Ετερογενοποιημένος καταλύτης τύπου Salen σε οξειδωμένη επιφάνεια ενεργού άνθρακα¹²⁶

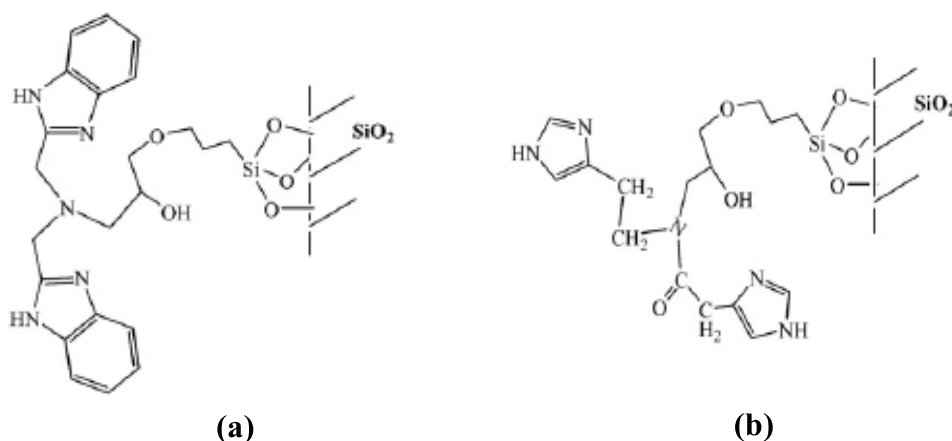
Συνεισφορά του εργαστηρίου μας στην ανάπτυξη υποστηριγμένων συμπλόκων Mn

Τα τελευταία χρόνια στο εργαστήριό μας πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ακινητοποίηση πάνω σε επιφάνεια σίλικας συμπλόκων Mn^{II}, τα οποία συνίστανται από οργανικούς υποκαταστάτες που είναι παράγωγα ακετυλακετόνης και φέρουν ιμιδαζόλια ή βενζιμιδαζόλια (Σχήματα Γ.11 και Γ.12).



Σχήμα Γ.11: Ακίνητοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη *N*-[2-(1*H*-ιμιδαζολ-4-υλ)-αιθυλ]-2-({[2-(1*H*-ιμιδαζολ-4-υλ)-αιθυλκαρβαμυλ]-μεθυλ}-αμινο)ακεταμίδιο σε επιφάνεια κολλοειδούς σίλικας¹²⁷

Τα ετερογενοποιημένα συστήματα χρησιμοποιήθηκαν για την καταλυτική οξείδωση αλκενίων με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού σε μείγμα ακετόνης/μεθανόλης ως διαλύτη. Η σύγκριση της καταλυτικής τους δραστηριότητας με τους αντίστοιχους ομογενείς καταλύτες, ανέδειξε ότι παρουσιάζουν παρόμοια καταλυτική συμπεριφορά, και σε αρκετές περιπτώσεις τα ετερογενή συστήματα καταδείχτηκε ότι υπερτερούν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση οξείδωσης του λιμονενίου, το οποίο εμφάνισε απόδοση σχηματισμού εποξειδίων της τάξης του 73,1% με συνολικό αριθμό καταλυτικών κύκλων (TONs) 731.



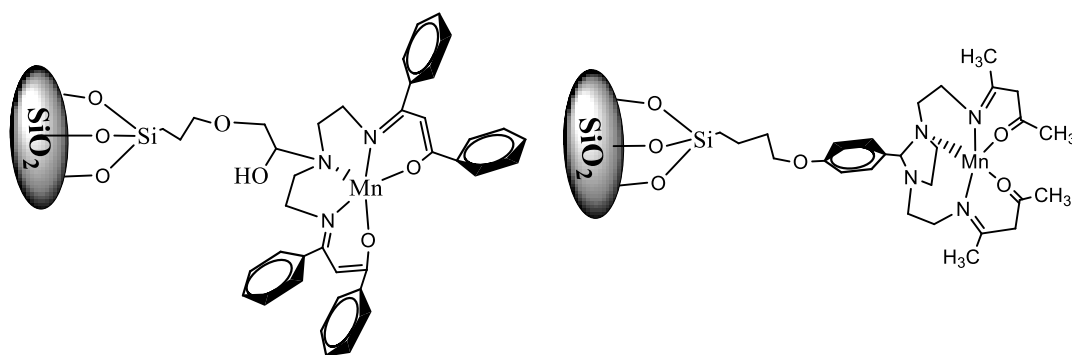
Σχήμα Γ.12: Ακίνητοποίηση του οργανικών υποκαταστατών (a) 2-(3*H*-ιμιδαζολ-4-υλ)-αιθυλ]ακεταμίδιο (b) δις(βενζυλιμιδαζολ-2-μεθυλ)αμίνη¹²⁸

Επιπλέον η εκλεκτικότητα ως προς τον σχηματισμό εποξειδίων σε αντιδράσεις ετερογενούς κατάλυσης είναι ιδιαίτερα αυξημένη, και με χρήση υποστρωμάτων όπως

το κυκλοοκτένιο και το 1-εξένιο φτάνει το 100%. Σημειώνεται ότι όλες οι καταλυτικές αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 24 h με τον αριθμό καταλυτικών κύκλων ανά ώρα (TOFs) να κυμαίνεται μεταξύ 5-35 h⁻¹.

Στο Σχήμα Γ.13 παρουσιάζονται τα υποστηριγμένα σύμπλοκα μαγγανίου σε επιφάνεια SiO₂ καθώς και σε οξειδωμένη επιφάνεια ενεργού άνθρακα (Σχήμα Γ.14), τα οποία επίσης συντέθηκαν από την ομάδα μας. Οι οργανικοί υποκαταστάτες είναι βάσεις του Schiff τύπου-Salen. Τα ετερογενή συστήματα παρουσίασαν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα σε αντιδράσεις εποξειδωσης αλκενίων και σε αρκετές περιπτώσεις η συνολική απόδοση σχηματισμού προϊόντων ήταν αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με τα αντίστοιχα ομογενή συστήματα.

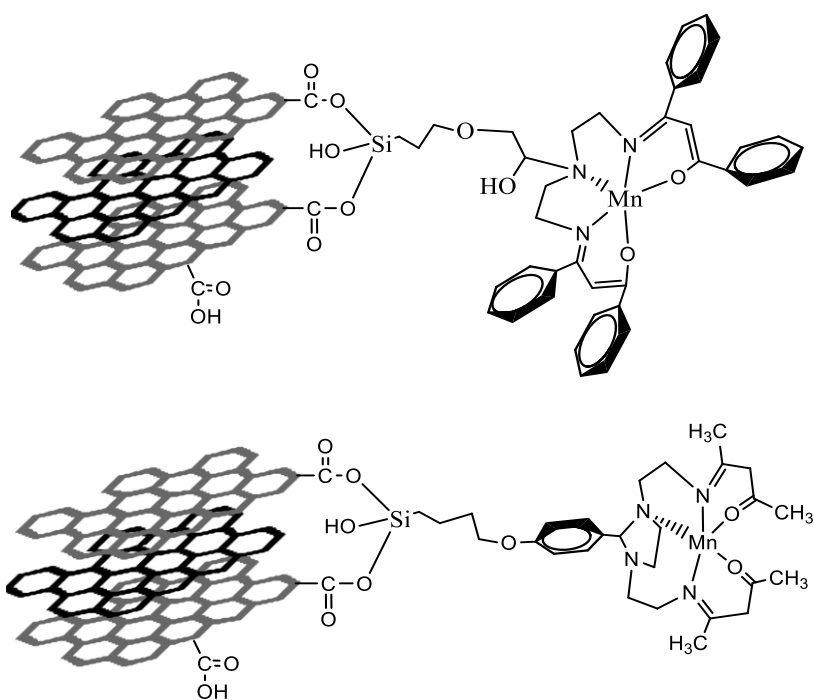
Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση των υποστηριγμένων συμπλόκων μαγγανίου σε επιφάνεια SiO₂ η εκλεκτικότητα ως προς τον σχηματισμό εποξειδίου έφτασε μέχρι και το 100 % στα περισσότερα υποστρώματα και ο συνολικός αριθμός καταλυτικών κύκλων ήταν της τάξης του 250 με 970, ενώ στη ομογενή κατάλυση έφτασε τους 120-714 αντίστοιχα. Η ολοκλήρωση των καταλυτικών αντιδράσεων έγινε σε 24 h με αποτέλεσμα η συχνότητα των καταλυτικών κύκλων (TOFs) να είναι μειωμένη (12-40 h⁻¹) στα ετερογενή συστήματα έναντι των ομογενών.



Σχήμα Γ.13: Ετερογενοποιημένοι καταλύτες τύπου Salen σε επιφάνεια SiO₂¹²⁹⁻¹³⁰

Η καταλυτική δραστηριότητα των αντίστοιχων συμπλόκων μαγγανίου υποστηριγμένα σε ενεργό άνθρακα εμφανίζεται αρκετά ικανοποιητική, ανάλογη με εκείνη της οξειδωσης αλκενίων από τα αντίστοιχα ομογενή συστήματα. Σε όλα τα υποστρώματα τα ποσοστά εποξειδωσης είναι υψηλά. Ειδικά στην περίπτωση του λιμονενίου το ποσοστό εποξειδωσης φτάνει το 90,7%. Ο συνολικός αριθμός καταλυτικών κύκλων (TONs) που εκτελούν τα ετερογενή συστήματα στις αντιδράσεις οξειδωσης αλκενίων ήταν επίσης υψηλός, όπως και στην περίπτωση της ομογενούς κατάλυσης, λόγω των

υψηλών αποδόσεων που παρουσιάζουν. Όταν εξετάζεται η συχνότητα των καταλυτικών κύκλων στη μονάδα του χρόνου (TOFs), οι ετερογενείς καταλύτες πλεονεκτούν παρουσιάζοντας υψηλότερες τιμές λόγω του ότι οι καταλυόμενες από αυτούς αντιδράσεις οξείδωσης ολοκληρώνονται σε μικρότερο χρονικό διάστημα (1,5-5 h), έναντι εκείνου των ομογενών καταλυτών που ολοκληρώνονται σε 24 h. Σημειώνεται επίσης ότι οι ακινητοποιημένοι καταλύτες σε ενεργό άνθρακα ανακυκλώνονται και μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν για τουλάχιστον 4 φορές.



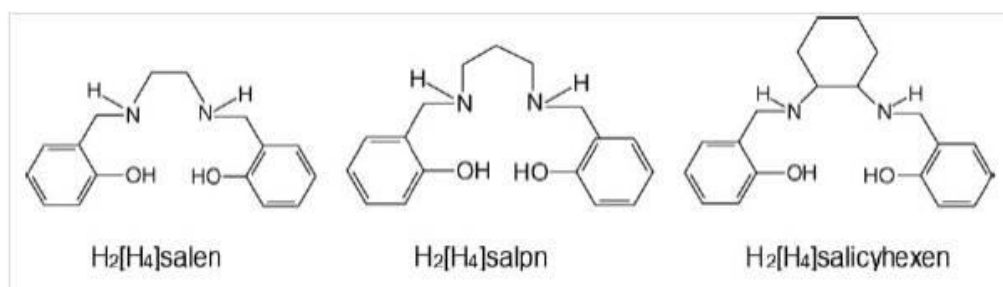
Σχήμα Γ.14: Ετερογενοποιημένοι καταλύτες τύπου Salen σε οξειδωμένη επιφάνεια ενεργού άνθρακα¹³¹

Γ.2.2 Υποστηριγμένα σύμπλοκα χαλκού

Μέχρι τώρα η χρήση υποστηριγμένων συμπλόκων χαλκού σε καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης αλκανίων είναι περιορισμένη. Γι' αυτό το λόγο γίνονται προσπάθειες για την σύνθεση νέων καταλυτικών συστημάτων, τα οποία θα παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα ως προς τα επιθυμητά προϊόντα. Παρακάτω αναφέρονται κάποια παραδείγματα ετερογενών καταλυτών Cu που χρησιμοποιήθηκαν στην οξείδωση αλκανίων.

Η ομάδα του C. Jin το 2006 παρουσίασε την σύνθεση υποστηριγμένων συμπλόκων χαλκού Cu[H4]-Schiff/Y, τα οποία ακινητοποιήθηκαν μέσω εγκλωβισμού τους στους πόρους ζεόλιθου Y¹³². Τα συγκεκριμένα σύμπλοκα χαλκού φέρουν οργανικούς

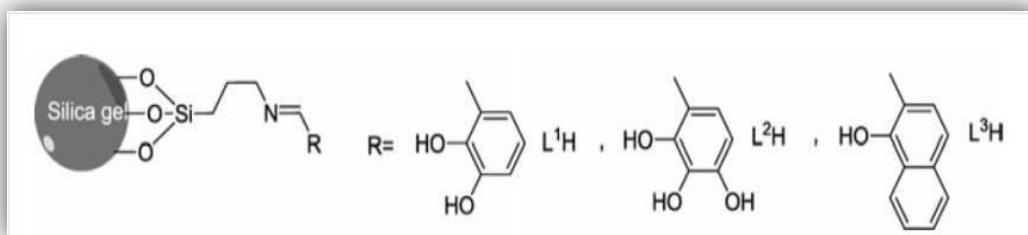
υποκαταστάτες στους οποίους πραγματοποιήθηκε υδρογόνωση της βάσης του Schiff με σκοπό να αυξηθεί η ευκαμψία τους και να μπορούν να εισχωρήσουν στους πόρους του υλικού υποστήριξης πιο εύκολα. Οι νέοι ετερογενοποιημένοι καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν στην οξείδωση αλκανίων με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού σε διαλύτη ακετονιτρίλιο. Οι καταλυτικές αντιδράσεις έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ και ολοκληρώθηκαν σε χρονικό διάστημα 2 h.



Σχήμα Γ.15: Δομή οργανικών υποκαταστατών [H4]-Schiff base¹³²

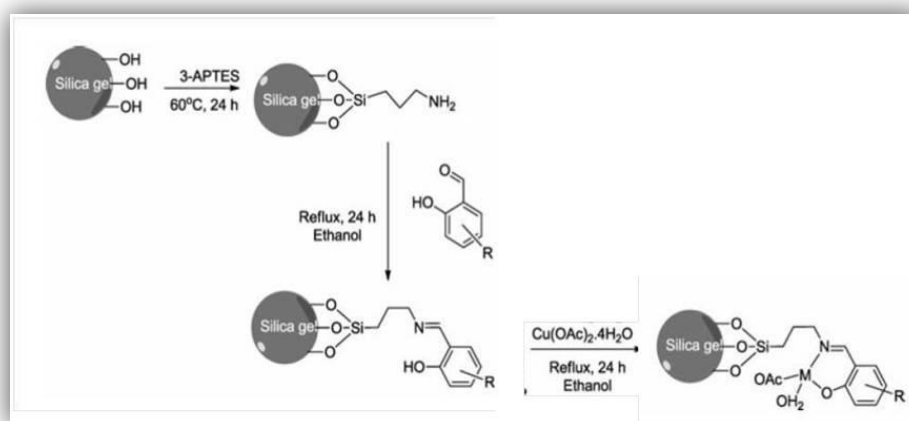
Η συνολική απόδοση σχηματισμού προϊόντων ήταν της τάξης του 7,7%-9,5% με τον συνολικό αριθμό καταλυτικών κύκλων να ανέρχεται από 90-152. Η υψηλότερη απόδοση (9,5%) ανιχνεύτηκε στην οξείδωση του κυκλοεξανίου από τον ετερογενοποιημένο καταλύτη Cu-[H₄]salen/Y, ενώ τα προϊόντα διαπιστώθηκε ότι ήταν κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη με εκλεκτικότητα 56% και 44% αντίστοιχα. Γενικότερα εμφάνισαν υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τα ετερογενή συστήματα Cu-Schiff/Y όταν ο υποκαταστάτης δεν έχει υποστεί υδρογόνωση.

Πολύ πρόσφατα από τον *E. Ispir* αναφέρθηκε η ακινητοποίηση συμπλόκων χαλκού σε επιφάνεια τροποποιημένης σίλικας¹³³. Οι οργανικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των μεταλλικών συμπλόκων ήταν βάσεις του Schiff και η δομή τους παρουσιάζεται στο Σχήμα Γ.16, ενώ η πορεία ακινητοποίησης τους στο Σχήμα Γ.17.



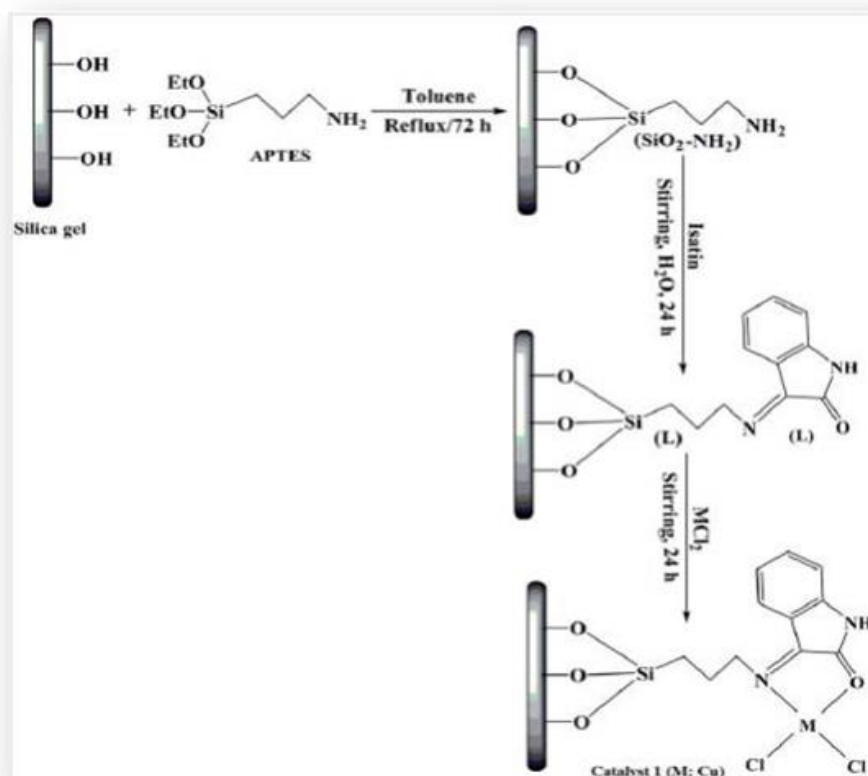
Σχήμα Γ.16: Ακίνητοποίηση οργανικών υποκαταστατών βάσεων του Schiff σε επιφάνεια τροποποιημένης σίλικας¹³³

Οι ετερογενοποιημένοι καταλύτες Cu χρησιμοποιήθηκαν στην οξείδωση κυκλοεξανίου και κυκλοοκτανίου σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού. Εμφάνισαν καλή καταλυτική δραστηριότητα, η οποία αποδόθηκε στην μεγάλη ειδική επιφάνεια του υλικού υποστήριξης που ευνόησε πιθανότατα τη διάχυση των ενεργών καταλυτικών κέντρων. Στην περίπτωση οξείδωσης του κυκλοεξανίου από τους παραπάνω ετερογενείς καταλύτες ανιχνεύτηκαν ως προϊόντα κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη με εκλεκτικότητα της τάξης του 17%-36% και 58%-71% αντίστοιχα. Επιπλέον, την περίπτωση οξείδωσης του κυκλοοκτανίου ανιχνεύτηκαν ως προϊόντα κυκλοοκτανόλη και κυκλοοκτανόνη με εκλεκτικότητα της τάξης του 20%-25% και 70%-71% αντίστοιχα.



Σχήμα Γ.17: Πορεία σύνθεση ετερογενοποιημένων καταλυτικών συστημάτων Cu που χρησιμοποιήθηκαν στην οξείδωση αλκανίων¹³³

Στο Σχήμα Γ.18 παρουσιάζεται ένα ακόμα παράδειγμα ετερογενοποιημένου καταλύτη χαλκού¹³⁴. Ο συγκεκριμένος καταλύτης προκύπτει μέσω αντίδρασης της 1-Η-ινδολ-2,3,διόνης (Isatin), η οποία αποτελεί παράγωγο της αρωματικής ετεροκυκλικής ένωσης του ινδολίου με την τροποποιημένη αμινο-σίλικα ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$).



Σχήμα Γ.18: Μοντέλο ετερογενοποιημένου καταλύτη σε τροποποιημένη $\text{SiO}_2\text{-gel}$ ¹³⁴

Το υποστηριγμένο σύμπλοκο του χαλκού χρησιμοποιήθηκε στην οξείδωση του κυκλοεξανίου σε ακετονιτρίλιο (CH_3CN) με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού, επιδεικνύοντας υψηλή καταλυτική δραστηριότητα. Οι καταλυτικές αντιδράσεις έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ και ολοκληρώθηκαν σε 12 h. Τα προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη με εκλεκτικότητα 27% και 73% αντίστοιχα. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανακύκλωσης που έδειξαν ότι ο ετερογενής καταλύτης επαναχρησιμοποιήθηκε 5 φορές, χάνοντας μόνο το 3% της αρχικής του απόδοσης. Αυτό καταδεικνύει την μεγάλη σταθερότητα και γενικά τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα ετερογενή καταλυτικά συστήματα έναντι των αντίστοιχων ομογενών καταλυτών.

4. Μηχανιστικές μελέτες

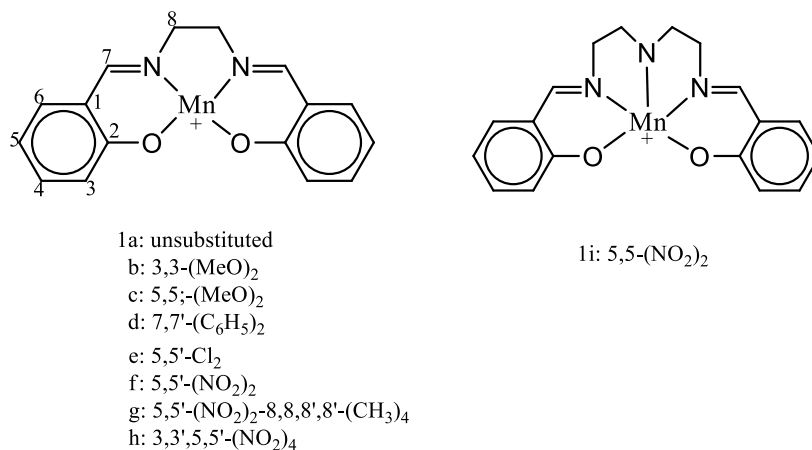
4.1. Οξείδωση αλκενίων από σύμπλοκα Mn με H₂O₂

Τις τελευταίες δεκαετίες έγιναν πολλές προσπάθειες για την διερεύνηση και την ανάλυση του μηχανισμού των αντιδράσεων εποξειδωσης αλκενίων, οι οποίες καταλύονται από σύμπλοκα μαγγανίου με χρήση H₂O₂ ως οξειδωτικού. Στην συγκεκριμένη παράγραφο γίνεται μια ιστορική αναδρομή σε σύμπλοκα μαγγανίου που έχουν χρησιμοποιηθεί σε ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις εποξειδωσης αλκενίων με διάφορα οξειδωτικά μέσα και στη συνέχεια παρουσιάζονται οι μηχανιστικές μελέτες εποξειδωσης αλκενίων από σύμπλοκα μαγγανίου με H₂O₂, σε ομογενείς καταλυτικές συνθήκες.

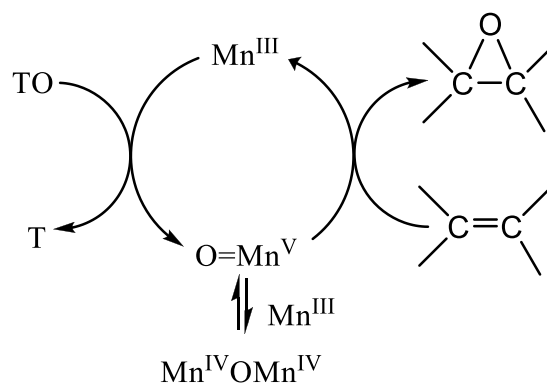
Σύμπλοκα μαγγανίου με οργανικούς υποκαταστάτες τύπου Salen

Το 1986 ο *J.K. Kochi* και η ομάδα του παρουσίασαν την σύνθεση κατιονικών συμπλόκων μαγγανίου τύπου-Salen, τα οποία στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες σε αντιδράσεις οξείδωσης αλκενίων. Οι οργανικοί υποκαταστάτες τύπου Salen παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω του ότι μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν οι ηλεκτρονιακές ιδιότητές τους καθώς και η στερεοχημεία των μεταλλικών συμπλόκων τους. Συγκεκριμένα οι υποκαταστάτες στις θέσεις 5,5' που βρίσκονται απέναντι από τα άτομα οξυγόνου επηρεάζουν την οξειδωτική κατάσταση των συμπλόκων Mn(Salen), ενώ οι υποκατεστημένες θέσεις 8,8' που βρίσκονται στην διμινική γέφυρα είναι ικανές να διαμορφώσουν την στερεοχημεία τους¹³⁵ (Σχήμα 4.1).

Οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε ακετονιτρίλιο (CH₃CN) με ιωδοξυλβενζόλιο (PIO₄) ως οξειδωτικό, εμφανίζοντας υψηλές αποδόσεις σχηματισμού των αντίστοιχων εποξειδίων. Ως ενεργό ενδιάμεσο των καταλυτικών αντιδράσεων εποξειδωσης προτάθηκε το κατιονικό οξο-Mn^V(Salen)⁺ σύμπλοκο, μέσω του οποίου πραγματοποιήθηκε η μεταφορά του οξυγόνου στα ολεφινικά υποστρώματα (Σχήμα 4.2). Επιπλέον κατά την εποξειδωση των *cis*-αλκενίων μπορεί να παράγονται *cis*- και *trans*-εποξειδία. Συνεπώς ο *Kochi* υποστήριξε ότι οι αντιδράσεις εποξειδωσης αλκενίων με σύμπλοκα μαγγανίου τύπου-Salen περιελάμβανε το σχηματισμό ενδιάμεσων-ελευθέρων ριζών¹³⁵.

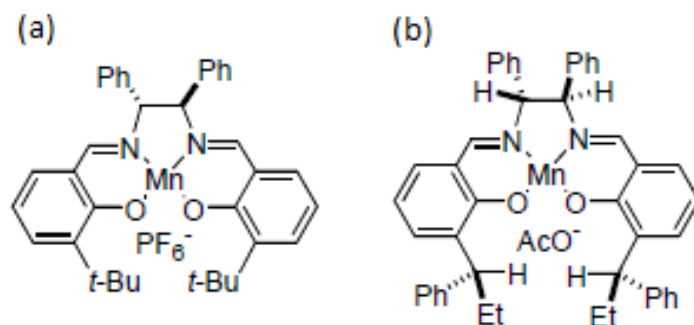


Σχήμα Δ.1: Κατιονικό σύμπλοκο μαγγανίου-τύπου Salen (1a) και παράγωγα αυτού (b-i)¹³⁵

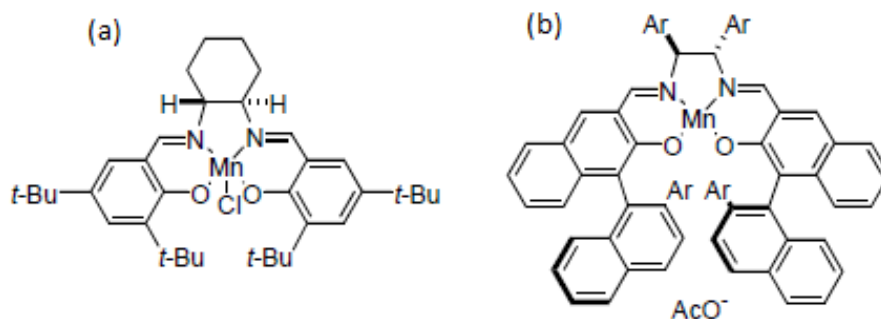


Σχήμα Δ.2: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος εποξείδωσης αλκενίων από κατιονικά σύμπλοκα μαγγανίου τύπου-Salen (TO: Terminal Oxidant)¹³⁵

Στη συνέχεια, το 1990 οι ομάδες των *E. N. Jacobsen* και *T. Katsuki* ανεξάρτητα δημοσίευσαν τα σύμπλοκα μαγγανίου τύπου-Salen του Σχήματος Δ.3, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες σε αντιδράσεις εποξείδωσης αλκενίων με χρήση ιωδοζυλβενζολίου ως οξειδωτικού¹³⁶⁻¹³⁷. Οι συγκεκριμένοι καταλύτες περιέχουν ασύμμετρα κέντρα στην γεφυρωτική ομάδα της αιθυλενοδιαμίνης του οργανικού υποκαταστάτη καθώς επίσης και ογκώδεις υποκατάστατες στις θέσεις 3,3' των φαινολικών δακτυλίων τους. Από εκεί και πέρα άνοιξε ο δρόμος για την σύνθεση νέων τροποποιημένων συμπλόκων μαγγανίου τύπου-Salen, τα οποία με την σειρά τους παρουσίασαν υψηλές τιμές εναντιοεκλεκτικότητας (>90%) κατά την εποξείδωση *cis*-δι-,τρι-, και τετρα-υποκατεστημένων αλκενίων¹³⁸⁻¹³⁹ (Σχήμα Δ.4).



Σχήμα Δ.3: Σύμπλοκα μαγγανίου τύπου Salen 1^{ης} γενιάς [(a) E. N. Jacobsen 1990 (b) T. Katsuki 1990)¹³⁶⁻¹³⁷



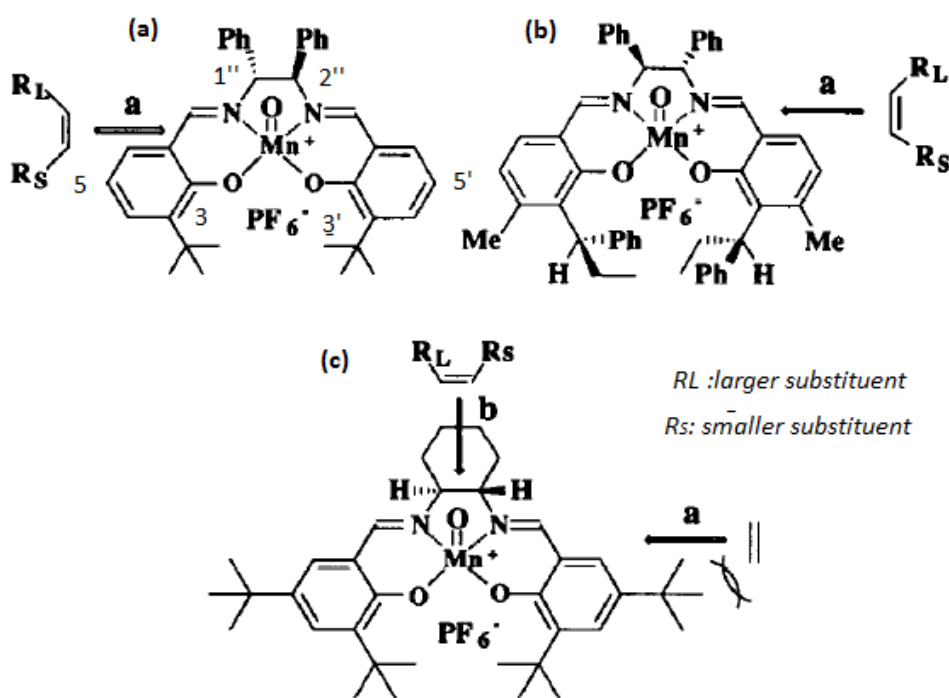
Σχήμα Δ.4: Σύμπλοκα μαγγανίου τύπου Salen 2^{ης} γενιάς¹³⁸⁻¹³⁹

Ως ενεργό ενδιάμεσο των συγκεκριμένων καταλυτικών αντιδράσεων αναφέρθηκε το οξο-Mn^V(Salen) ενδιάμεσο χωρίς όμως να υπάρχει ακόμα ακριβής μελέτη του μηχανισμού εποξειδωσης των αλκενίων^{135, 137}. Αντίθετα πραγματοποιήθηκε μία εκτενής έρευνα όσον αφορά την εναντιοεκλεκτικότητα των αλκενίων, η οποία αποδείχτηκε ότι εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τον τρόπο με τον οποίο προσεγγίζουν τα ολεφινικά υποστρώματα το οξο-Mn^V(Salen) ενδιάμεσο. Η διαδρομή που ακολουθεί το υπόστρωμα με την σειρά της εξαρτάται από τη διαμόρφωση του οργανικού υποκαταστάτη και από την θέση των ογκωδέστερων ομάδων του.

Γενικά η δομή πολλών συμπλόκων μαγγανίου (Salen) μετά από τον χαρακτηρισμό τους με ανάλυση ακτίνων-X αποδείχτηκε ότι είναι σχεδόν επίπεδη^{136, 140-143}. Ωστόσο ο Katsuki μίλησε για μια μη-επίπεδη (στρεπτή) δομή¹⁴⁴⁻¹⁴⁵. Παρόλα αυτά η δομή του οξο-Mn^V(Salen) ενδιαμέσου δεν έχει απόλυτα προσδιοριστεί και υπάρχει περίπτωση να μην ταυτίζεται με το αρχικό σύμπλοκο. Υπάρχουν διαφορετικές απόψεις ως προς

την διαμόρφωσή του, κάποιες από τις οποίες υιοθετούν την επίπεδη δομή^{136, 138, 141, 146}, ενώ κάποιες άλλες όχι^{144, 147-148}.

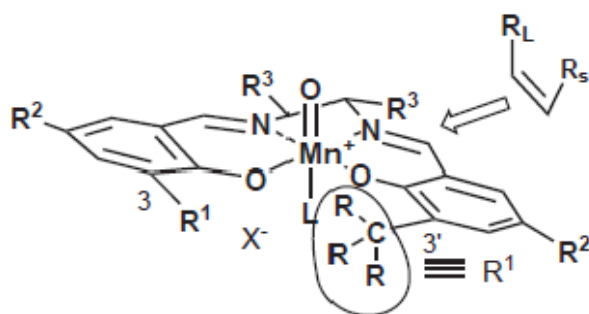
Σε συνδυασμό με τα παραπάνω συμπεράσματα, αρχικά ο *Jacobsen* και ο *Katsuki* χρησιμοποιώντας τα σύμπλοκα Mn τύπου-Salen της 1^{ης} γενιάς (Σχήμα 4.3) υποστήριξαν ότι το υπόστρωμα προσεγγίζει το ενεργό οξο-Mn^V(Salen) ενδιάμεσο μέσω της διαδρομής (a), δηλαδή μεταξύ των ατόμων αζώτου και οξυγόνου, διευθετώντας έτσι τους ογκώδεις υποκαταστάτες των υποστρωμάτων ώστε να βρίσκονται μακριά από τις υποκαταστημένες θέσεις 3,3' του οργανικού υποκαταστάτη (Salen) και να μηδενίζονται τα φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης¹⁴⁷ (Σχήμα 4.5).



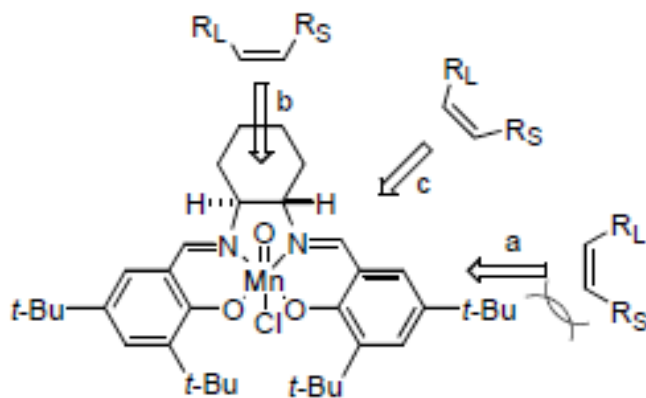
Σχήμα 4.5: Σχηματική προσέγγιση του αλκενίου στο οξο-Mn^V(Salen) ενδιάμεσο μέσω των διαδρομών (a) και (b)¹⁴⁷

Στη συνέχεια ο *Jacobsen* χρησιμοποιώντας καταλύτες 2^{ης} γενιάς (Σχήμα 4.4 (a)), όπου στις θέσεις 5,5' βρίσκονται οι ογκώδεις ομάδες (t-Bu) πρότεινε την διαδρομή (b) του Σχήματος 4.5. Το αλκένιο στη συγκεκριμένη περίπτωση προτάθηκε ότι προσεγγίζει το ενεργό οξο-Mn^V(Salen) ενδιάμεσο περνώντας ανάμεσα από τα δύο άτομα αζώτου της γεφυρωτικής ομάδας. Επιπλέον η ογκώδης υποκαταστημένη θέση του αλκενίου προτάθηκε ότι απομακρύνεται και αυτή τη φορά από το υδρογόνο της

θέσης C2'' της διμινικής γέφυρας¹³⁸. Τέλος ο *T. Katsuki* πρότεινε την διαδρομή (c) του Σχήματος 4.7, όπου η προσέγγιση του αλκενίου πραγματοποιείται κατά μήκος των δεσμών Mn-N λόγω στερεοχημικών και π-π αλληλεπιδράσεων μεταξύ του βενζολικού δακτυλίου και του υποκατεστημένου αλκενίου¹⁴⁹ (Σχήματα 4.6 και 4.7). Όταν η διαμόρφωση του οξο-Mn^V(Salen) ενδιάμεσου είναι μη-επίπεδη, οι πιθανές διαδρομές είναι η (a) και η (c)¹⁴⁷ του Σχήματος 4.7.



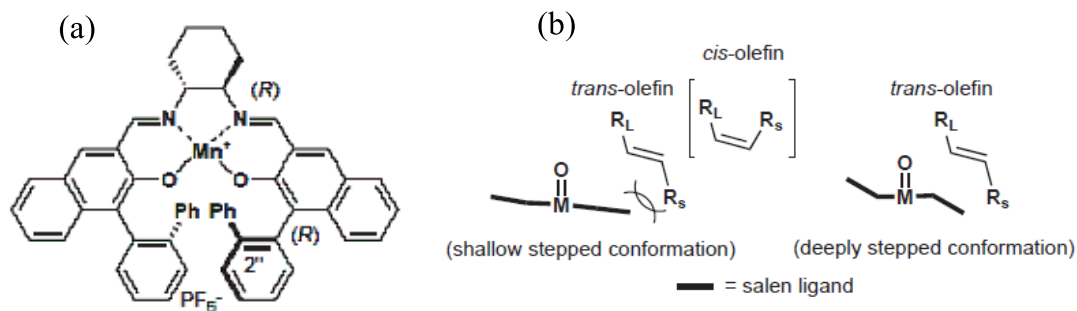
Σχήμα 4.6: Διαμόρφωση του οξο-Mn^V(Salen) ενδιάμεσου κατά την προσέγγιση του ολεφινικού υποστρώματος¹⁵⁰



Σχήμα 4.7: Συνοπτικά οι πιθανοί τρόποι προσέγγισης του ολεφινικού υποστρώματος στο οξο-Mn^V ενδιάμεσο¹⁴⁷

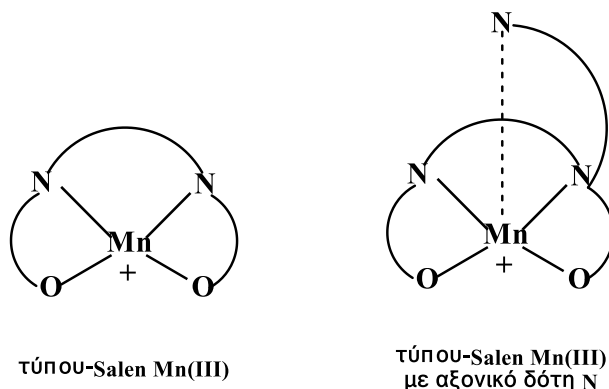
Τα *trans*-εποξειδία ωστόσο παρουσίασαν χαμηλή εναντιοεκλεκτικότητα κατά την εποξειδωσή τους από τα συγκεκριμένα σύμπλοκα μαγγανίου. Για αυτό το λόγο ένα άλλο σύμπλοκο μαγγανίου τύπου-Salen χρησιμοποιήθηκε, στο οποίο έχουν προστεθεί ομάδες δι-ναφθυλ-διαμίνης στις θέσεις 3,3' του οργανικού υποκαταστάτη Salen

(Σχήμα Δ.8.α). Συγκεκριμένα η οξείδωση του *trans*-β-μεθυλστυρενίου επέδειξε εναντιοεκλεκτικότητα της τάξης του 82%. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι η διαμόρφωση του οξο-Mn^V(Salen) ενδιάμεσου δεν είναι επίπεδη με αποτέλεσμα να είναι πιο εύκολη σε αυτό η προσέγγιση του ολεφινικού υποστρώματος¹⁵¹ (Σχήμα Δ.8).



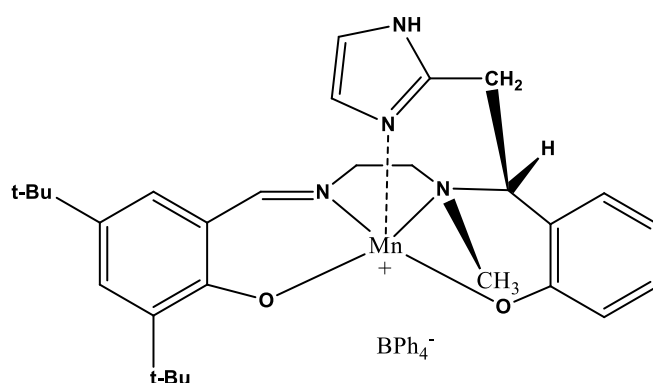
Σχήμα Δ.8: (α) Σύμπλοκο μαγγανίου τύπου-Salen που χρησιμοποιήθηκε για την καταλυτική εποξείδωση αλκενίων (β) τρόπος προσέγγισης *trans*-αλκενίου στο οξο-Mn^V (Salen) ενδιάμεσο¹⁵¹⁻¹⁵²

Μέχρι εκείνη τη στιγμή τα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν από τις ομάδες των N. E. Jacobsen- T. Katsuki (ιωδοζυλβενζόλιο, υποχλωριώδες οξύ) στην καταλυτική οξείδωση ολεφινικών υποστρωμάτων εμφάνισαν αρκετά ικανοποιητική καταλυτική δραστηριότητα, όμως ιδιαίτερη προσπάθεια έγινε για να ενταχτεί το H₂O₂ ως οξειδωτικό λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Η έντονη περιβαλλοντική ανησυχία ήταν αυτή που ανάγκασε τον επιστημονικό κόσμο να αναπτύξει νέες μεθόδους οξείδωσης χρησιμοποιώντας οξειδωτικά μέσα φιλικά προς το περιβάλλον. Το H₂O₂ αποτελεί μία πολύ καλή επιλογή αφού συνδυάζει τα εξής χαρακτηριστικά: (α) χαμηλό κόστος (β) ολοκλήρωση των καταλυτικών αντιδράσεων κάτω από ήπιες συνθήκες και (γ) ως μοναδικό παραπροϊόν εμφανίζεται το νερό. Το σημαντικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζει είναι ο κίνδυνος ομολυτικής σχάσης του δεσμού O-O, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία ελευθέρων ριζών με αποτέλεσμα να καταστρέφεται ο καταλύτης. Για αυτό τον λόγο έχει αποδειχτεί ότι η προσθήκη πρόσθετων, όπως το ιμιδαζόλιο ή παράγωγα αυτού σε σύμπλοκα μαγγανίου τύπου-Salen ενισχύει την ετερολυτική σχάση του δεσμού O-O και επιτρέπει την επιτυχή ολοκλήρωση των καταλυτικών αντιδράσεων οξείδωσης αλκενίων¹⁵³ (Σχήμα Δ.9).



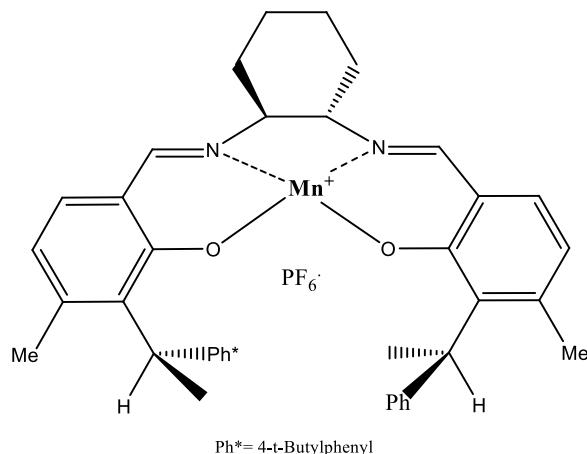
Σχήμα 4.9: Αξονική ένταξη μιδαζολίου σε σύμπλοκα μαγγανίου τύπου-Salen¹⁵³

Η πρώτη προσπάθεια έγινε από τον *A. Berkessel* το 1993 με την σύνθεση ενός νέου συμπλόκου μαγγανίου τύπου-Salen. Αποτελείται από έναν διυδρο-Salen οργανικό υποκαταστάτη με πέντε άτομα δότες πάνω στον οποίο έχει προσδεθεί μέσω ομοιοπολικού δεσμού ένα μιδαζόλιο που προσέφερε την 5^η θέση ένταξης (Σχήμα 4.10). Ο συγκεκριμένος καταλύτης χρησιμοποιήθηκε για την εποξείδωση αλκενίων επιδεικνύοντας αρκετά ικανοποιητική καταλυτική δραστηριότητα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μετατροπή του ολεφινικού υποστρώματος 1,2-διυδρο-ναφθαλένιο στο αντίστοιχο εποξείδιο με απόδοση 72% και εναντιοεκλεκτικότητα της τάξης του 64%. Οι καταλυτικές αντιδράσεις, οι οποίες ολοκληρώθηκαν σε χρονικό διάστημα 1 h έλαβαν χώρα στους 0 °C, σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂) παρουσία αραιού (1%) υδατικού διαλύματος H₂O₂¹⁵³.



Σχήμα 4.10: Σύμπλοκο μαγγανίου τύπου-Salen που χρησιμοποιείται σε καταλυτικές αντιδράσεις εποξείδωσης αλκενίων με χρήση H₂O₂¹⁵³

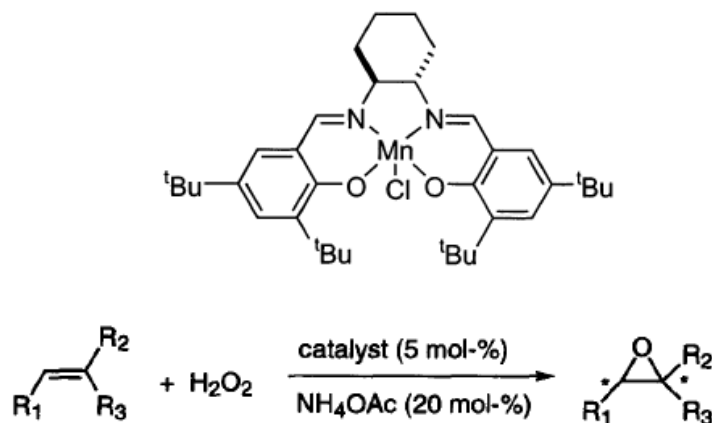
Στη συνέχεια ο T. Katsuki χρησιμοποίησε το σύμπλοκο μαγγανίου τύπου-Salen του Σχήματος 4.11 για την εποξειδωση του ολεφινικού υποστρώματος 2,2-διμεθυλχρωμενίου και παράγωγων αυτού με χρήση H_2O_2 ¹⁵⁴.



Σχήμα 4.11: Σύμπλοκο μαγγανίου τύπου-Salen (T. Katsuki 1994)¹⁵⁴

Οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν χωρίς και, έπειτα, με πρόσδεση ιμιδαζολίου στον οργανικό υποκαταστάτη (Salen). Στην πρώτη περίπτωση δεν ανιχνεύτηκε η δημιουργία του αντίστοιχου εποξειδίου, ενώ στην δεύτερη πραγματοποιήθηκε η μετατροπή του αλκενίου στο αντίστοιχο εποξειδίο με εναντιοεκλεκτικότητα 96% και απόδοση, αρκετά μειωμένη, της τάξης του 17%. Η καταλυτική αντίδραση επαναλήφθηκε με ταυτόχρονη προσθήκη ως συγκαταλύτη άλας του αμμωνίου και αύξηση της ποσότητας του H_2O_2 και του αλκενίου. Το αποτέλεσμα ήταν να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης στο 75% χωρίς να μειωθεί αισθητά η εναντιοεκλεκτικότητά της (94%)¹⁵⁴.

Αργότερα, ο P. Pietikainen χρησιμοποίησε σύμπλοκα μαγγανίου τύπου-Salen σε καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης αλκενίων προσθέτοντας κάθε φορά διαφορετικό συγκαταλύτη, οι οποίοι ήταν διάφορα καρβοξυλικά άλατα (Σχήμα 4.12). Το αποτέλεσμα ήταν η απόδοση και η εναντιοεκλεκτικότητα των αντίστοιχων εποξειδίων στις συγκεκριμένες καταλυτικές αντιδράσεις να είναι παρόμοιες ακόμα και μεγαλύτερες σε σχέση με τις αντιδράσεις στις οποίες ως συγκαταλύτες είχαν προστεθεί ετεροκυκλικές ενώσεις του αζώτου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η εποξειδωση του ολεφινικού υποστρώματος 1,1-διφαινυλ-προπενίου με χρήση H_2O_2 στο αντίστοιχο εποξειδίο με απόδοση 86% και εναντιοεκλεκτικότητα της τάξης του 92%¹⁵⁵.



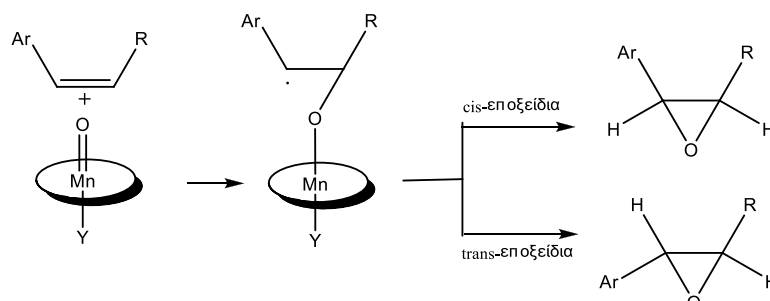
Σχήμα 4.12: Σύμπλοκο Mn(Salen) που χρησιμοποιείται σε καταλυτικές αντιδράσεις εποξειδωσης αλκενίων με χρήση H_2O_2 ¹⁵⁵

Σύμφωνα με τον *Pietikainen* υπάρχουν δύο πιθανές θεωρήσεις για τον ρόλο των καρβοξυλικών αλάτων ως συγκαταλύτη στις αντιδράσεις εποξειδωσης:

- i) είτε δρουν ως βάσεις και προωθούν την δημιουργία του HO_2^- από το H_2O_2 , το οποίο με την σειρά του διευκολύνει την δημιουργία του υδροπερόξο-συμπλόκου (Salen)Mn(III)-O-OH¹⁵⁶.
- ii) είτε βοηθούν στη μετάβαση του αρχικού συμπλόκου (Salen)Mn(III) στο (Salen)Mn(V)=O μέσω της δημιουργίας περοξο-ακυλ-ενώσεων του Mn^{III} του τύπου (Salen)Mn(III)-O-OCOR¹⁵⁵.

Αφού παρουσιάστηκε στην συγκεκριμένη ενότητα ο τρόπος προσέγγισης του αλκενίου στο ενεργό οξο-ενδιάμεσο του Mn^V καθώς επίσης και η επίδραση της προσθήκης διαφόρων συγκαταλυτών στο καταλυτικό σύστημα, το πιο επίμαχο κομμάτι όσον αφορά τον μηχανισμό εποξειδωσης ολεφινικών υποστρωμάτων από σύμπλοκα μαγγανίου τύπου-Salen είναι ο τρόπος με τον οποίο μεταφέρεται το οξυγόνο από το ενεργό οξο- Mn^V ενδιάμεσο στο υπόστρωμα για την δημιουργία του αντίστοιχου εποξειδίου. Υψηλότερες τιμές εκλεκτικότητας αρχικά παρατηρήθηκαν κατά την εποξειδωση των *cis*-αλκενίων. Πολύ σύντομα όμως ο *Jacobsen* πρότεινε ένα μηχανισμό παρόμοιο με αυτόν που ισχύει για τα πορφυρινικά σύμπλοκα μαγγανίου, ο οποίος περιελάμβανε το σχηματισμό ενδιάμεσων-ελεύθερων ριζών με ικανοποιητική διάρκεια ζωής ώστε να πραγματοποιείται εσωτερική περιστροφή πριν το κλείσιμο του εποξειδικού δακτυλίου με αποτέλεσμα να παράγονται και *trans* εποξειδία. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα η εναντιοεκλεκτικότητα των τρι- και τετρα-υποκαταστημένων

ολεφινικών υποστρωμάτων να αυξηθεί πάνω από 90 %. Στην περίπτωση που η ενδιάμεση ελεύθερη ρίζα καταστραφεί γρήγορα διατηρείται η αρχική διαμόρφωση και παράγονται μόνο *cis*-εποξειδία¹⁵⁷ (Σχήμα 4.13).



Σχήμα 4.13 : Προτεινόμενος μηχανισμός δημιουργίας εποξειδίων μέσω σχηματισμού ενδιάμεσων ελευθέρων ριζών¹⁵⁷

Στη συνέχεια ο μηχανισμός Jacobsen-Katsuki, μία από τις πιο σημαντικές θεωρίες, περιγράφεται ως μία πολυδαίδαλη διαδικασία που συνδυάζει δύο πορείες, την συγχρονισμένη και την σταδιακή.

Βάσει του συγκεκριμένου μηχανισμού μπορεί να ερμηνευτεί η καταλυτική δραστηριότητα και η επιρροή των ηλεκτρονιακών επιδράσεων στην εναντιοεκλεκτικότητα των καταλυτικών αντιδράσεων εποξείδωσης από σύμπλοκα μαγγανίου τύπου-Salen¹⁵⁸ (Σχήμα 4.14).

Συγχρονισμένη πορεία (A)

Το αρχικό σύμπλοκο μαγγανίου και το υπόστρωμα είναι διαχωρισμένα το ένα με το άλλο. Στη συνέχεια σχηματίζεται ο ένας από τους δύο δεσμούς C₁-O του εποξειδίου. Ο δεύτερος δεσμός βρίσκεται στο αρχικό στάδιο σχηματισμού. Αυτό αποδεικνύεται από το ότι η απόσταση C₂-O είναι μεγαλύτερη αλλά και από την επιμήκυνση του δεσμού Mn-O. Στο τελευταίο στάδιο ο δεσμός Mn-O διασπάται και δημιουργείται το τελικό προϊόν, δηλαδή το επιθυμητό εποξείδιο. Σύμφωνα με την συγκεκριμένη διαδικασία σχηματίζονται μόνο *cis*-εποξειδία και δεν παρατηρούνται προϊόντα *cis-trans* ισομέρειας¹⁵⁸ (Σχήμα 4.14).

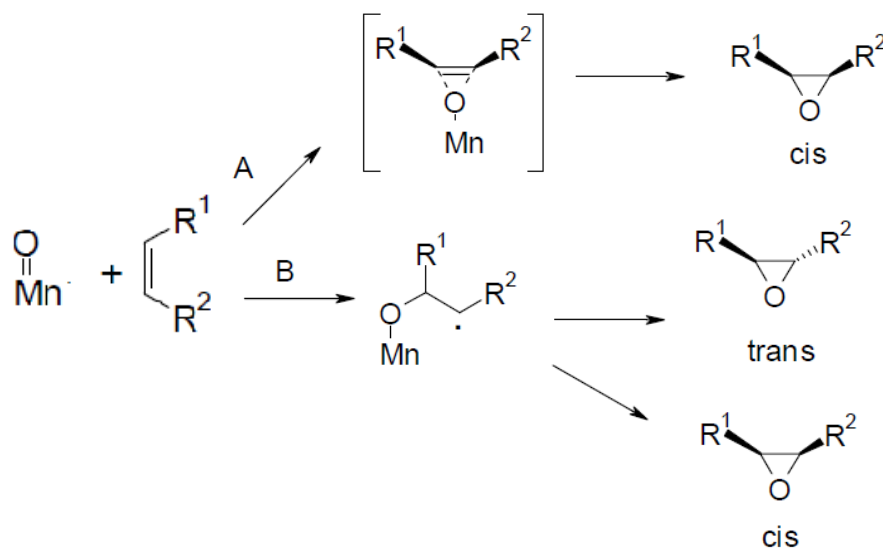
Σταδιακή πορεία (B)

Στο πρώτο βήμα του σταδιακού μηχανισμού η αρχική δομή που σχηματίζεται έχει τα ίδια γεωμετρικά χαρακτηριστικά με το σύμπλοκο και το υπόστρωμα πριν την

αντίδρασή τους. Έχει όμως δημιουργηθεί ένας δεσμός C₁-O που οδηγεί σε μια ενδιάμεση ρίζα. Επιπλέον η θέση του διπλού δεσμού C₂-H₂ του αλκενίου έχει περιστραφεί κατά 90° γύρω από τον διπλό δεσμό C₁-C₂ σε σχέση με τη θέση του διπλού δεσμού στο ελεύθερο αλκένιο. Η ενδιάμεση ρίζα μπορεί να μετασχηματιστεί στο αντίστοιχο εποξειδίο μέσω δύο μεταβατικών καταστάσεων:

- i) περιστροφή του δ.δ. C₁-C₂ με τον άνθρακα C₂ να καταλήγει στην δεξιά πλευρά σε σχέση με το O
- ii) περιστροφή του δ.δ. C₁-C₂ με τον άνθρακα C₂ να καταλήγει στην αριστερή πλευρά σε σχέση με το O

Επειδή η δομή της ρίζας είναι μια ενδιάμεση διαμόρφωση μεταξύ των *cis* και *trans*-ισομερών και οι δύο μεταβατικές καταστάσεις μπορούν να οδηγήσουν σε *cis-trans*-εποξειδία. Εάν θεωρηθεί ότι δεν υπάρχουν στερικές αλληλεπιδράσεις η πιθανότητα του να σχηματιστούν *cis*- ή *trans*-εποξειδία είναι η ίδια¹⁵⁸ (Σχήμα Δ.14).

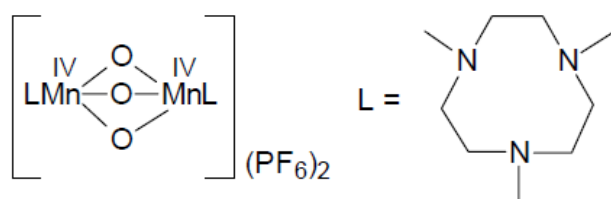


Σχήμα Δ.14: Μηχανισμός καταλυτικής εποξείδωσης ολεφινικών υποστρωμάτων βάση της πρότασης των Jacobsen-Katsuki¹⁵⁸

Καταλύτες Mn με διαφορετικούς οργανικούς υποκαταστάτες

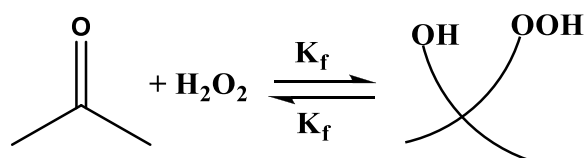
Σύμπλοκα μαγγανίου με τον τριδοντικό μακροκυκλικό οργανικό υποκαταστάτη 1,4,7-τριαζακυκλοεννεάνιο καθώς και παράγωγα αυτού χρησιμοποιήθηκαν σε καταλυτικές αντιδράσεις εποξείδωσης αλκενίων. Συγκεκριμένα το διπυρηνικό σύμπλοκο μαγγανίου του Σχήματος Δ.15 σε συνδυασμό με H₂O₂ αποτελεί ένα αρκετά δραστικό καταλυτικό σύστημα και κατά την οξείδωση υποστρωμάτων όπως το στυρένιο και το

βινυλ-βενζοϊκό οξύ ο συνολικός αριθμός καταλυτικών κύκλων που επιτεύχθηκε ήταν μεγαλύτερος από 400¹⁵⁹.



Σχήμα 4.15: Σύμπλοκο μαγγανίου με τον (tmtacn) και η δομή του οργανικού υποκαταστάτη tmtacn¹⁵⁹

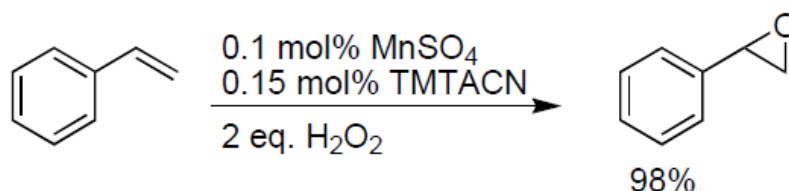
Ένα σημαντικό μειονέκτημα που παρουσιάζει η χρήση των συγκεκριμένων συμπλόκων μαγγανίου είναι η αυξημένη δράση τύπου-καταλάσης που μπορεί να εμφανίσουν και η ανάγκη χρησιμοποίησης επιπλέον ποσότητας H₂O₂ για την ολοκλήρωση των καταλυτικών αντιδράσεων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί όταν οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε ακετόνη και σε θερμοκρασία μικρότερη από εκείνη του περιβάλλοντος. Η ακετόνη αντιδράει με το H₂O₂ σύμφωνα με ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει πυρηνόφιλη προσθήκη ενός μορίου H₂O₂ σε ένα μόριο ακετόνης με αποτέλεσμα να δημιουργείται η ένωση 2-υδροπεροξυ-2-υδροπροπάνιο (hhpp)¹⁶⁰ (Σχήμα 4.16).



Σχήμα 4.16: Αντίδραση ακετόνης με H₂O₂¹⁶⁰

Στη συνέχεια, σε χαμηλές θερμοκρασίες, η ένωση hhpp λειτουργεί ως δεξαμενή του οξειδωτικού απελευθερώνοντάς το σταδιακά διατηρώντας έτσι μια χαμηλή συγκέντρωση H₂O₂. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συνδυασμός της ακετόνης με H₂O₂ μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό εκρηκτικών ετεροκυκλικών με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται άλλοι διαλύτες πιο ασφαλείς. Σε αυτήν την περίπτωση η διάσπαση του H₂O₂ από τα σύμπλοκα Mn-tmtacn είναι δυνατόν να αποφευχθεί είτε χρησιμοποιώντας κατάλληλους συγκαταλύτες (οξικά άλατα ή ασκορβικό οξύ) είτε μέσω εγκλωβισμού του οργανικού υποκαταστάτη σε κάποιο στερεό υλικό

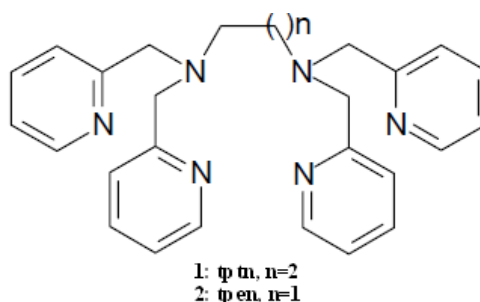
υποστήριξης, όπως ο ζεόλιθος. Παρόλο που η συγκεκριμένη διαδικασία δεν θεωρείται κατάλληλη για την εποξείδωση ηλεκτρονιακά φτωχών αλκενίων, έχουν αναφερθεί υψηλοί καταλυτικοί κύκλοι (>1000) κατά την εποξείδωση αλκενίων μέσω *in situ* παρασκευής του συμπλόκου Mn-tmtacn χρησιμοποιώντας ως πηγή μαγγανίου το MnSO_4^{161} (Σχήμα Δ. 17).



Σχήμα Δ.17: Καταλυτική εποξείδωση του στυρενίου από το σύμπλοκο $\text{Mn}(\text{tmtacn})^{161}$

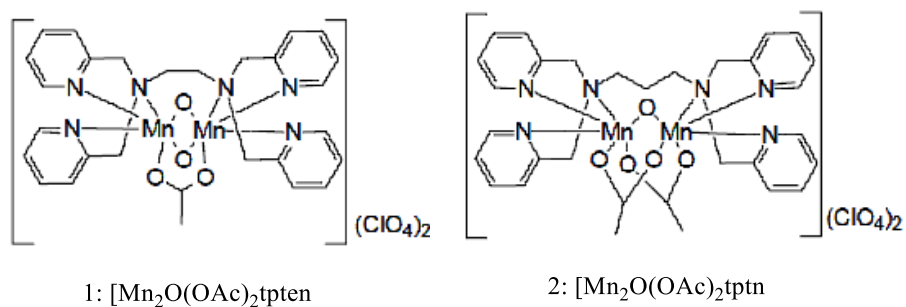
Παρόλο που έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια για την ανάλυση του μηχανισμού των καταλυτικών συστημάτων $\text{Mn}(\text{tmtacn})$ κατά τις αντιδράσεις εποξείδωσης αλκενίων, δεν υπάρχει μέχρι στιγμής κάποια τεκμηριωμένη θεωρία και οι πληροφορίες που υπάρχουν είναι ελάχιστες. Γίνεται αναφορά για συμμετοχή υψηλού σθένους μονο- ή δι-πυρηνικών ενδιάμεσων μαγγανίου αλλά και ενδιάμεσων ελευθέρων ριζών κατά την διεξαγωγή των καταλυτικών αντιδράσεων^{159, 161-165}.

Η σύνθεση των συμπλόκων $\text{Mn}(\text{tmtacn})$ θεωρείται αρκετά χρονοβόρα και δύσκολη διαδικασία και αυτό γίνεται ακόμα πιο έντονο κατά την πορεία τροποποίησης του οργανικού υποκαταστάτη^{162, 166}. Για αυτό το λόγο γίνονται προσπάθειες για την σύνθεση νέων οργανικών υποκαταστατών που θα προσφέρουν τρία άτομα αζώτου στο κάθε μέταλλο διατηρώντας την υψηλή καταλυτική δραστηριότητα των συστημάτων $\text{Mn}(\text{tmtacn})^{167-170}$ (Σχήμα Δ.18).



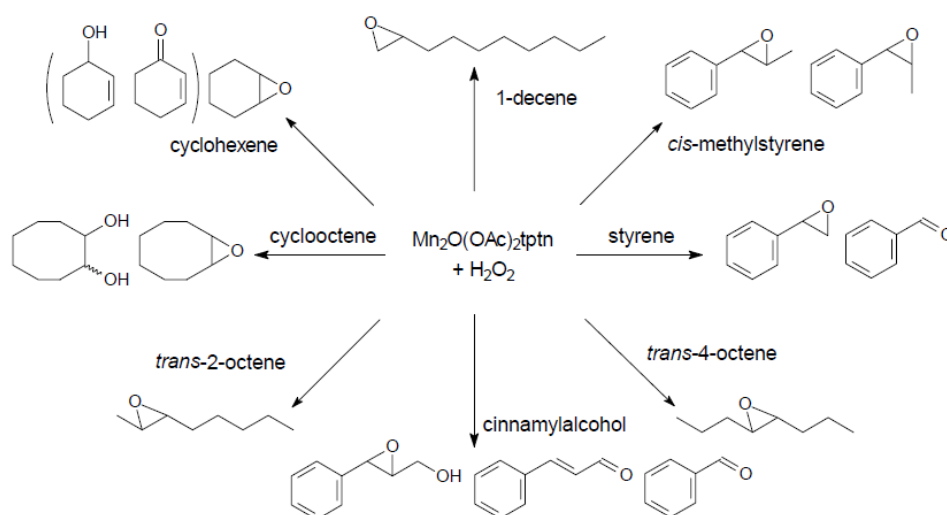
Σχήμα Δ.18: Μοριακή δομή των οργανικών υποκαταστατών trpn και $\text{trpn}^{167-170}$

Το σύμπλοκο $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{OAc})_2\text{tren}]$, του οποίου ο οργανικός υποκαταστάτης περιέχει μία γεφυρωτική αλυσίδα δύο ανθράκων μεταξύ των τριών ατόμων αζώτου (Σχήμα 4.19) παρουσίασε μηδενική δραστηριότητα στις αντιδράσεις εποξείδωσης αλκενίων¹⁷¹⁻¹⁷².



Σχήμα 4.19: Σύμπλοκα μαγγανίου $\text{Mn}_2\text{O}(\text{OAc})_2\text{tpten}$ και $\text{Mn}_2\text{O}(\text{OAc})_2\text{tptn}$ που χρησιμοποιήθηκαν στην εποξείδωση αλκενίων¹⁷¹⁻¹⁷¹

Αντίθετα το σύμπλοκο $[\text{Mn}_2\text{O}(\text{OAc})_2\text{tptn}]$, παρουσίασε υψηλή καταλυτική δραστηριότητα σε αντιδράσεις εποξείδωσης αλκενίων εμφανίζοντας συνολικό αριθμό καταλυτικών κύκλων μέχρι και 900 όπως στην εποξείδωση του κυκλοεξενίου¹⁷¹⁻¹⁷².

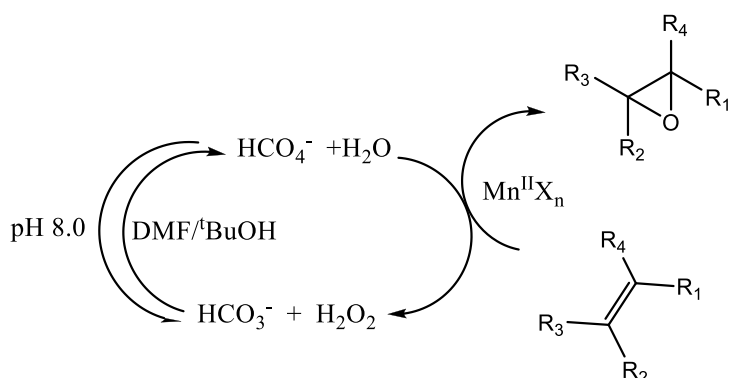


Σχήμα 4.20: Συνοπτική παρουσίαση καταλυτικής εποξείδωσης αλκενίων από το σύμπλοκο $\text{Mn}_2\text{O}(\text{OAc})_2\text{tptn}$ παρουσία H_2O_2 ¹⁷¹⁻¹⁷²

Κατά την οξείδωση του *cis*-β-μεθυλστυρενίου παράγονται *cis*- και *trans*-εποξείδια (Σχήμα 4.20). Αυτό οφείλεται στην δημιουργία ελευθέρων ριζών και ο μηχανισμός που υιοθετείται στις συγκεκριμένες αντιδράσεις συμπίπτει με την μηχανιστική

προσέγγιση των Jacobsen-Katsuki που έχει ήδη αναλυθεί στην προηγούμενη ενότητα 158, 171-172.

Ο R. Hage και η ομάδα του το 1990 παρατήρησε ότι η εποξείδωση αλκενίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με την βοήθεια αλάτων Mn^{II} και H_2O_2 σε διάλυμα ανθρακικού άλατος¹⁷³, ενώ ο D. E. Richardson αντίθετα υποστήριξε ότι οι καταλυτικές αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα μόνο με την χρήση διαλύματος $NaHCO_3/H_2O_2$ και χωρίς την βοήθεια του μετάλλου¹⁷⁴. Στη συνέχεια ο Burgess και οι συνεργάτες του υποστήριξαν έντονα την χρήση αλάτων Mn^{II} ως καταλυτών στην εποξείδωση αλκενίων και παρουσίασαν ένα απλό καταλυτικό σύστημα. Χρησιμοποιήθηκε ποσότητα άλατος του μετάλλου 0,1-1 mol % ($MnSO_4$) χωρίς οργανικό υποκαταστάτη και υδατικό διάλυμα 30 % H_2O_2 ως οξειδωτικό παρουσία όξινου ανθρακικού άλατος και παρατηρήθηκε αύξηση στην ταχύτητα και στην απόδοση των καταλυτικών αντιδράσεων. Μόνο οργανικοί διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν στην αντίδραση (π.χ. $tBuOH$, DMF) λόγω της περιορισμένης διαλυτότητας των ολεφινικών υποστρωμάτων. Πραγματοποιήθηκε η μετατροπή κυκλικών, αρυλ- και τριαλκυλ-αλκενίων στα αντίστοιχα εποξείδια με υψηλές αποδόσεις, ενώ μονοαλκυλ-αλκένια ήταν ανενεργά¹⁷⁵. Παρόλο που το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα ήταν 'ligand free' έγιναν πειράματα προσθέτοντας διαφορετικές ουσίες ως συγκαταλύτες έτσι ώστε να ενισχυθεί η καταλυτική του δραστηριότητα και κυρίως να αποφευχθεί η διάσπαση του H_2O_2 ¹⁷⁶. Οι βέλτιστες συνθήκες για την μετατροπή των αλκενίων στα αντίστοιχα εποξείδια παρέχοντας υψηλές αποδόσεις ήταν χρήση 6 mol % οξικού νατρίου σε $tBuOH$ ή 4 mol % σαλικυλικού οξέος σε διαλύτη DMF¹⁷⁷.



Σχήμα 4.21: Μηχανιστική προσέγγιση των καταλυτικών αντιδράσεων εποξείδωσης αλκενίων από $MnSO_4$ σε συνδυασμό με το σύστημα όξινο ανθρακικό άλας/υπεροξείδιο του υδρογόνου¹⁷⁷

Στο Σχήμα 4.21 παρουσιάζεται μία απλή σχετικά μηχανιστική προσέγγιση των καταλυτικών αντιδράσεων οξειδωσίας αλκενίων από MnSO_4 σε συνδυασμό με το σύστημα όξινο ανθρακικό άλας/υπεροξειδίου του υδρογόνου, σύμφωνα με την οποία μετά την αντίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου με το όξινο ανθρακικό άλας προκύπτει ένα υπεροξυ-ανθρακικό άλας. Το τελευταίο αντιδρά με το ιόν του μαγγανίου έτσι ώστε να παραχθεί το ενεργό ενδιάμεσο που είναι ένα περοξυ-ανθρακικό σύμπλοκο του μαγγανίου που συμβάλει στην ολοκλήρωση των καταλυτικών αντιδράσεων¹⁷⁷

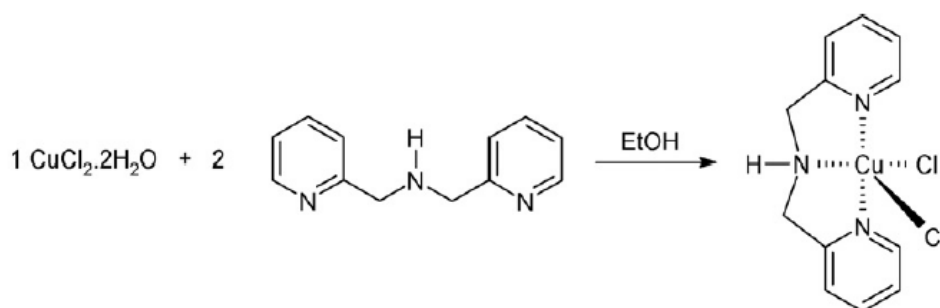
4.2 Οξείδωση αλκανίων από σύμπλοκα Cu με H_2O_2

Το 1992 ο *Shul'rin* παρατήρησε σε πρώτο στάδιο ότι κατά την οξείδωση αλκανίων από σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού παράγεται ως κύριο προϊόν αλκυλ-υδροπεροξειδίου και ποσότητες αλκοόλης και κετόνης¹⁷⁸⁻¹⁷⁹. Υπό αυτές τις συνθήκες χρησιμοποίησε μία απλή μέθοδο σύμφωνα με την οποία συνέκρινε τα αποτελέσματα του χρωματογραφήματος του καταλυτικού διαλύματος πριν και μετά από την επεξεργασία του τελευταίου με ποσότητα PPh_3 . Στις περιπτώσεις που η PPh_3 ήταν αδιάλυτη στο διάλυμα της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκαν άλλοι αναγωγικοί παράγοντες όπως για παράδειγμα NaBH_4 ή NaS_2O_3 . Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού της συγκέντρωσης του αλκυλ-υδροπεροξειδίου που σχηματίζεται¹⁸⁰.

Πιο συγκεκριμένα και χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα την οξείδωση του κυκλοεξανίου, αξίζει να σημειωθεί ότι η εικόνα του χρωμογραφήματος πριν και μετά την επεξεργασία του καταλυτικού δείγματος με PPh_3 είναι τελείως διαφορετική. Στην δεύτερη περίπτωση η κορυφή της κυκλοεξανόλης αυξάνεται σημαντικά, ενώ η κορυφή της κυκλοεξανόνης μειώνεται. Συνήθως και στις δύο περιπτώσεις η συνολική απόδοση των προϊόντων είναι η ίδια και αυτό γιατί στο μη-επεξεργασμένο καταλυτικό διάλυμα το κύριο προϊόν της οξείδωσης είναι το κυκλοεξυλ-υδροπεροξειδίου, το οποίο στη συνέχεια αποσυντίθεται και παράγεται κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη. Η ακριβής ποσότητα της κυκλοεξανόνης μπορεί να υπολογιστεί από το χρωματογράφημα μετά την επεξεργασία του καταλυτικού διαλύματος με PPh_3 και σε αυτήν την περίπτωση η απόδοση της κυκλοεξανόλης αντιστοιχεί στην πραγματική συγκέντρωση των CyOOH και CyOH . Σύμφωνα με τα παραπάνω, με σύγκριση των δεδομένων των δύο χρωματογραφικών αναλύσεων μπορούμε να

προσδιορίσουμε την συγκέντρωση του CyOOH που υπάρχει στο διάλυμα της αντίδρασης. Υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες η συνολική απόδοση των προϊόντων στο επεξεργασμένο και μη- διάλυμα της αντίδρασης δεν είναι ίδια. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη και άλλων μη-ταυτοποιημένων προϊόντων λόγω μερικής αποσύνθεσης του αλκυλ-υδροπεροξειδίου, τα οποία όμως με την προσθήκη της PPh₃ εξαφανίζονται. Γενικά, σύμφωνα με τον *Shul'rin* κατά την καταλυτική οξείδωση αλκανίων από σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης με χρήση H₂O₂ επιβάλλεται η αναγωγή του διαλύματος της αντίδρασης παρουσία PPh₃ ώστε να προσδιορίζεται η ακριβής συγκέντρωση των αντίστοιχων προϊόντων¹⁸⁰.

Το 2007 η ομάδα του *O. A. C. Antunes* παρουσίασε το μονοπυρηνικό σύμπλοκο χαλκού [Cu(BMPA)Cl₂], το οποίο περιέχει τον οργανικό υποκαταστάτη δις-2(πυριδυλμεθυλ)αμίνη (BMPA) (Σχήμα 4.22). Το συγκεκριμένο σύμπλοκο χρησιμοποιήθηκε για την καταλυτική εποξείδωση του κυκλοεξανίου σε ακετονιτρίλιο παρουσία H₂O₂ ή ^tBuOOH ως οξειδωτικού. Οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και ολοκληρώθηκαν σε 24 h. Επιπλέον το διάλυμα της αντίδρασης υπέστη επεξεργασία με ποσότητα Na₂SO₄ ώστε να απομακρυνθεί η ποσότητα CyOOH που τυχόν έχει δημιουργηθεί¹⁸¹.

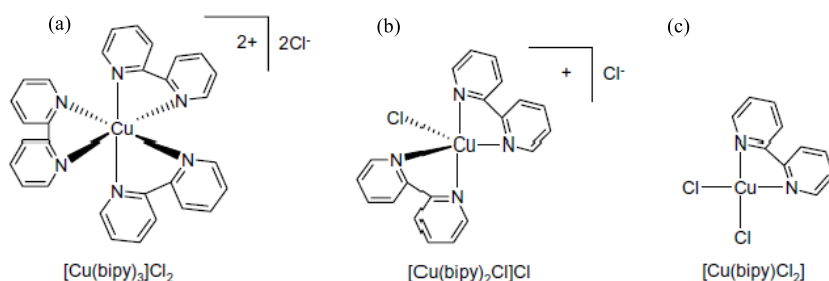


Σχήμα 4. 22: Σύνθεση του μονοπυρηνικού συμπλόκου [Cu(BMPA)Cl₂] (*O. A. C. Antunes: 2007*) που χρησιμοποιήθηκε στην οξείδωση κυκλοεξανίου¹⁸¹

Σύμφωνα με τα καταλυτικά αποτελέσματα η συνολική απόδοση των προϊόντων ήταν της τάξης του 10,4% και ήταν υψηλότερη όταν χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό το H₂O₂ με συνολικό αριθμό καταλυτικών κύκλων 103,7, κάτι το οποίο υποδεικνύει ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι πιο ισχυρό οξειδωτικό σε σχέση με το ^tBuOOH για τις συγκεκριμένες καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση που οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση ^tBuOOH ως οξειδωτικού, δεν εμφανίστηκε κυκλοεξανόλη ως προϊόν αλλά μόνο

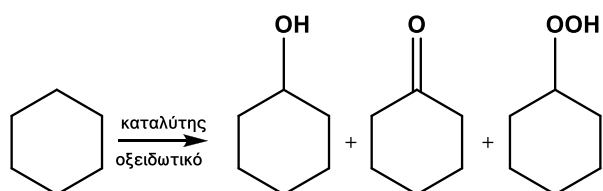
κυκλοεξανόνη και ποσότητα αδιπικού οξέος. Αυτό πιθανόν συμβαίνει λόγω του ότι το ${}^t\text{BuOOH}$ είναι περισσότερο διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες με αποτέλεσμα να ενισχύεται η επαφή του με το υπόστρωμα και τα προϊόντα. Εδώ φαίνεται ότι η κυκλοεξανόλη επανοξειδώνεται σε κυκλοεπτανόνη πολύ πιο εύκολα σε σχέση με τις καταλυτικές αντιδράσεις που χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό το H_2O_2 ¹⁸¹.

Στη συνέχεια ο *O. A. C. Antunes* χρησιμοποίησε τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα χαλκού του Σχήματος 4.23 στην καταλυτική οξείδωση κυκλοεξανίου σε μείγμα διαλυτών $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ με χρήση H_2O_2 ή ${}^t\text{BuOOH}$ σε ήπιες συνθήκες ($T=25-50\text{ }^\circ\text{C}$). Η μόνη δομική διαφορά μεταξύ των συμπλόκων Cu^{II} είναι ο αριθμός των οργανικών υποκαταστατών (2,2 διπυριδίνη, bipy) που συνδέονται με το μέταλλο¹⁸².



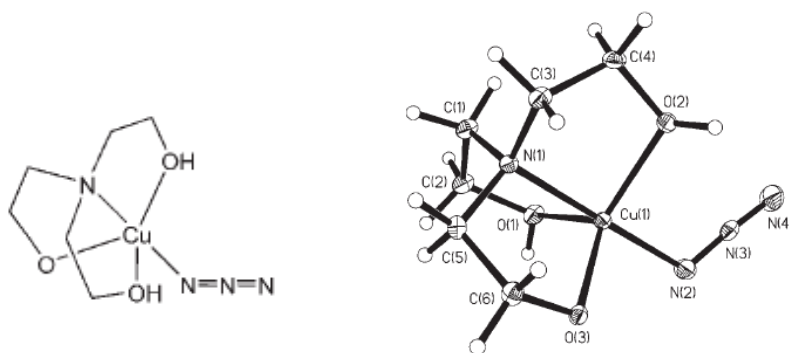
Σχήμα 4. 23: Μονοπυρηνικά σύμπλοκα Cu^{II} που χρησιμοποιήθηκαν στην οξείδωση κυκλοεξανίου (*O. A. C. Antunes: 2008*)¹⁸²

Η υψηλότερη απόδοση σχηματισμού προϊόντων (Σχήμα 4.24) και στην συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρήθηκε στα καταλυτικά συστήματα στα οποία ως οξειδωτικό χρησιμοποιήθηκε το H_2O_2 και υπολογίστηκε ότι ήταν της τάξης του 24,5% - 43,7%. Επιπλέον η θερμοκρασία αποδείχτηκε ότι δεν επηρέασε ιδιαίτερα την δραστηριότητα των καταλυτικών συστημάτων αφού το ποσοστό της τελικής απόδοσης στους 25 $^\circ\text{C}$ κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με τις αντίστοιχες αποδόσεις στους 50 $^\circ\text{C}$. Σημειώνεται ότι την χαμηλότερη απόδοση (24,5%) έδωσε το σύμπλοκο (C). Αυτό αποδόθηκε σε ισχυρή δέσμευση του μετάλλου με τον οργανικό υποκαταστάτη περιορίζοντας την αλληλεπίδραση των ενεργών κέντρων με το H_2O_2 ή το υπόστρωμα με αποτέλεσμα η οξείδωση να μην είναι το ίδιο αποτελεσματική σε σύγκριση με τα άλλα δύο σύμπλοκα¹⁸².



Σχήμα Δ. 24: Προϊόντα που παράγονται κατά την καταλυτική οξείδωση κυκλοεξανίου¹⁸²

Ένα ακόμα μονοπυρηνικό σύμπλοκο χαλκού που χρησιμοποιήθηκε για την οξείδωση κυκλοεξανίου ήταν το μονοπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{tea})(\text{N}_3)]$ του Σχήματος Δ.25¹⁸³. Οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε ακετονιτρίλιο με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού και HNO_3 ως συγκαταλύτη. Έγινε μία εκτενή έρευνα για το πώς παράγοντες όπως ο διαλύτης, το οξειδωτικό, ο συγκαταλύτης και ο χρόνος (t) επηρεάζουν την καταλυτική δραστηριότητα του συστήματος.



Σχήμα Δ. 25: Μονοπυρηνικό σύμπλοκο Cu^{II} που χρησιμοποιήθηκε για την οξείδωση κυκλοεξανίου¹⁸³

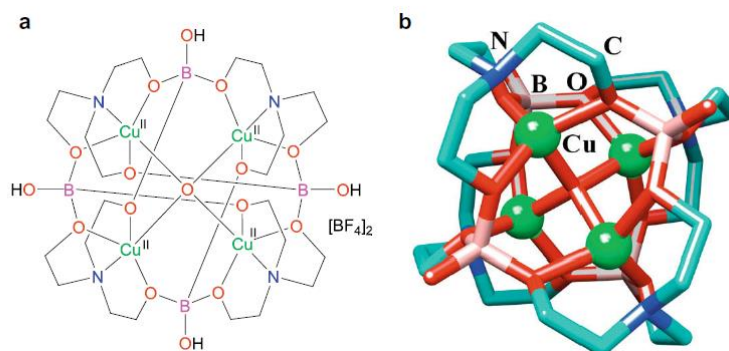
Αρχικά παρατηρήθηκε ότι η οξείδωση του κυκλοεξανίου από το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα δεν πραγματοποιείται χωρίς την προσθήκη HNO_3 ως συγκαταλύτη. Με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας HNO_3 αυξάνεται η καταλυτική δραστηριότητα και ο ρόλος του συνδέεται με την:

- (α) μεταφορά πρωτονίων προς το σύμπλοκο Cu^{II} ^{180, 184-187}
- (β) ενίσχυση της οξειδωτικής ικανότητας των μεταλλικών συμπλόκων^{184, 188}
- (γ) αποτροπή της διάσπασης του H_2O_2 σε νερό και οξυγόνο και την δημιουργία περοξο-συμπλόκων^{184-185, 189-190}
- (δ) αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς την κυκλοεξανόνη (η οποία αποτελεί πρόδρομο υλικό για την σύνθεση του πολυαμιδίου-6) μέσω αφυδρογόνωσης της κυκλοεξανόλης¹⁸⁵.

Η αύξηση της ποσότητας του οξειδωτικού μέσου και του υποστρώματος σε σχέση με τον καταλύτη επίσης ενίσχυσε την καταλυτική δραστηριότητα του δεύτερου με καλύτερη αναλογία να έχει αποδειχτεί η $\text{H}_2\text{O}_2/\text{καταλύτης}=400$ και κυκλοεξάνιο/καταλύτης=6400.

Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το ακετονιτρίλιο λόγω (α) της διαλυτότητας του υποστρώματος και των σχηματιζόμενων προϊόντων (β) της σταθερότητας του συστήματος στις συνθήκες που χρησιμοποιούνται και (γ) του ότι έχει το ίδιο σημείο βρασμού με το κυκλοεξάνιο με αποτέλεσμα να ενισχύεται η ανάμιξη του δεύτερου με το διάλυμα της αντίδρασης^{185, 191-192}.

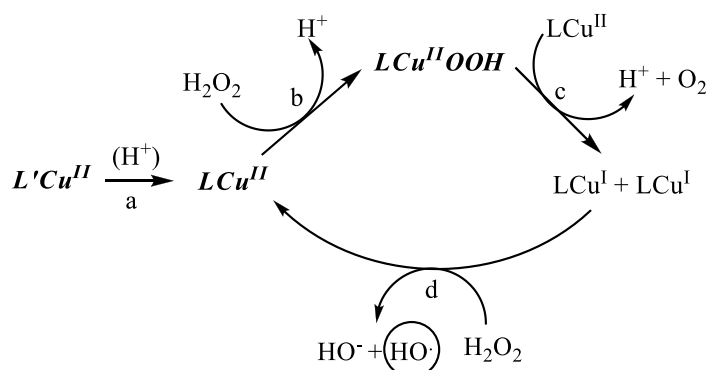
Στη συνέχεια ο Shul'rin χρησιμοποίησε ένα τετραπυρηνικό σύμπλοκο χαλκού $[\text{OCu}_4\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}_4(\text{BOH})_4][\text{BF}_4]_2$ για την καταλυτική οξείδωση αλκανίων (Σχήμα 4.26). Οι καταλυτικές αντιδράσεις έλαβαν χώρα σε μείγμα διαλυτών ακετονιτρίλιο/νερό παρουσία H_2O_2 ως οξειδωτικού σε θερμοκρασία 50 °C. Χρησιμοποιώντας το HCl ως συγκαταλύτη παρατήρησε ότι η μετατροπή των αλκανίων στα αντίστοιχα προϊόντα τους πραγματοποιήθηκε σε χρονικό διάστημα 10 min με αριθμό καταλυτικών κύκλων πάνω από 600 h^{-1} ¹⁹³.



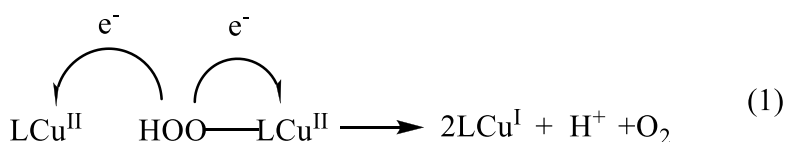
Σχήμα 4. 26: Δομή του τετραπυρηνικού συμπλόκου $[\text{OCu}_4\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}_4(\text{BOH})_4][\text{BF}_4]_2$ που χρησιμοποιήθηκε για την οξείδωση αλκανίων (G. B. Shul'rin, 2009)¹⁹³

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα ήταν σε θέση να προτείνει ένα μηχανισμό σύμφωνα με τον οποίο διεξήχθη η καταλυτική οξείδωση αλκανίων¹⁹³ (Σχήμα 4.27). Στο πρώτο στάδιο (α) ο συγκαταλύτης είναι σε θέση να προσφέρει ένα πρωτόνιο στο σύμπλοκο χαλκού, με αποτέλεσμα το δεύτερο να μετατρέπεται σε LCu^{II} . Στη συνέχεια και με προσθήκη του H_2O_2 παράγεται το περοξο-ενδιάμεσο $\text{LCu}^{\text{II}}\text{-OOH}$ (b), το οποίο ανάγεται σε δύο ενδιάμεσα LCu^{I} (c) με ταυτόχρονη αποβολή μοριακού οξυγόνου και ενός πρωτονίου. Η διαδικασία που περιγράφεται στο βήμα (c)

προκύπτει με μεταφορά $2 e^-$ από το ανιόν του υπεροξειδίου του υδρογόνου στα ιόντα Cu^{II} (1)¹⁹³.



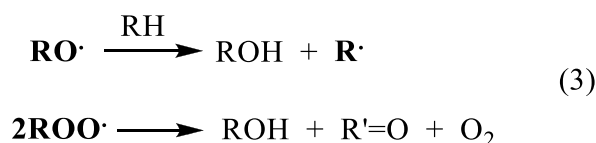
Σχήμα 4.27: Προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος μέσω ριζών για την οξείδωση αλκανίων¹⁹³



Τα ενδιάμεσα LCu^I είναι καταλυτικά ενεργά και αντιδρούν με το H_2O_2 δημιουργώντας ρίζες $HO\cdot$ (d) (2).



Στη συνέχεια οι ρίζες $HO\cdot$ αντιδρούν με το υπόστρωμα (αλκάνιο) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αλκυλ-ρίζες $R\cdot$ με ταυτόχρονη αποβολή H_2O . Οι αλκυλ-ρίζες αντιδρούν με μόρια οξυγόνου που υπάρχουν στο διάλυμα της αντίδρασης και παράγονται αλκυλ-περοξυ-ρίζες $ROO\cdot$ οι οποίες ανάγονται στο αντίστοιχο ανιόν. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται το κύριο ανιχνεύσιμο προϊόν, το αλκυλ-υδροπεροξειδίο. Ακολουθεί ομολυτική διάσπαση του τελευταίου στις ρίζες $RO\cdot$ και $ROO\cdot$ από τις οποίες παράγονται τα τελικά προϊόντα αλκοόλη και κετόνη (3)¹⁹³.



Σκοπός της παρούσης εργασίας

Η σύνθεση ετερογενοποιημένων αποδοτικών καταλυτών για την οξείδωση υδρογονανθράκων εμφανίζει σαφή πλεονεκτήματα, καθώς καθιστά πιο εύκολη την ανάκτηση τους, τα ενεργά κέντρα προστατεύονται και οι ποσότητες διαλυτών και μετάλλων που χρησιμοποιούνται, καθώς και παραπροϊόντων που παράγονται εμφανίζονται μειωμένες. Για αυτό το λόγο η έρευνα για ανάπτυξη οργανικών-ανόργανων υβριδικών καταλυτών που περιέχουν σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης με οργανικούς υποκαταστάτες υποστηριγμένα σε σταθερά θερμικά και χημικά υλικά υποστήριξης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι:

- ✓ Η σύνθεση συμπλόκων Mn^{II} και Cu^{II} με οργανικούς υποκαταστάτες βάσεις του Schiff και στη συνέχεια η ακινητοποίηση αυτών μέσω ομοιοπολικού δεσμού σε υλικά υποστήριξης όπως η κolloειδής SiO_2 και ο ενεργός άνθρακας.
- ✓ Η μελέτη των υποστηριγμένων συμπλόκων Mn^{II} ως προς την καταλυτική τους δραστηριότητα σε αντιδράσεις οξείδωσης ολεφινικών υποστρωμάτων παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) ως οξειδωτικού καθώς και οξικού αμμωνίου ως συγκαταλύτη. Επιπλέον θα μελετηθεί η ικανότητα ανακύκλωσης των παραπάνω ετερογενοποιημένων καταλυτών.
- ✓ Στη συνέχεια αξιολογείται η καταλυτική δραστηριότητα των υποστηριγμένων συμπλόκων Cu^{II} στην οξείδωση αλκανίων παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και μελετάται η σταθερότητα των ετερογενοποιημένων καταλυτών και η ικανότητα ανακύκλωσης αυτών.
- ✓ Τέλος, με βάση τα προιοντα οξείδωσης που ανιχνεύτηκαν και τις φασματοσκοπικές μετρήσεις EPR που ελήφθησαν μελετάται ο καταλυτικός μηχανισμός δράσης των παραπάνω ετερογενοποιημένων καταλυτικών συστημάτων Mn^{II} και Cu^{II} σε αντιδράσεις οξείδωσης αλκενίων και αλκανίων αντίστοιχα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A. Αντιδραστήρια και Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν

A.1 Αντιδραστήρια

Όλες οι οργανικές ενώσεις και οι διαλύτες αναλυτικής καθαρότητας που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων μας ήταν του εμπορίου. Τα υψηλής καθαρότητας οργανικά υποστρώματα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για καταλυτική οξείδωση προήλθαν από την εταιρεία Aldrich και υπέστησαν επιπλέον καθαρισμό με την χρήση στήλης αλούμινας. Το οξειδωτικό, υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2 , υδατικό διάλυμα 30 %) και η κολλοειδής silica gel (ειδική επιφάνεια: $300\text{ m}^2/\text{g}$, $1,15\text{ cm}^3/\text{g}$ όγκος πόρων, μέγεθος σωματίδιων: 150-250 μm) επίσης προήλθαν από την εταιρεία Aldrich. Ως ενεργός άνθρακας χρησιμοποιήθηκε activated charcoal (Fluka 05120).

A.2 Οργανολογία

Τα IR φάσματα ελήφθησαν σε Perkin Elmer GXFT-IR φασματοφωτόμετρο με την μορφή δισκίων KBr ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$).

Οι θερμικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοζυγό Shimatzu DTG-60 με ροή ξηρού αζώτου και οξυγόνου.

Τα φάσματα NMR ελήφθησαν σε δευτεριωμένους διαλύτες σε φασματογράφο Bruker AMX-400MHz.

Τα φάσματα μάζης ελήφθησαν σε φασματογράφο μάζας Agilent 1100 LC-MSD-iontrap, χρησιμοποιώντας διαλύτες έκλουσης ακετονιτρίλιο και μεθανόλη.

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού (DRS) σε στερεά κατάσταση των τροποποιημένων υλικών ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο τύπου UV-2401 PC του οίκου Shimatzu χρησιμοποιώντας ως ένωση αναφοράς $BaSO_4$ καθώς και σε φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer τύπου Lamda.

Για τα φάσματα RAMAN των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο micro-Raman (μ -Raman) Renishaw 1000 με δέσμη Laser 532 nm του Τμήματος Μηχανικών της Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων σε ένταση 60 mW για την ηλεκτρονική διέγερση. Το συγκεκριμένο φασματοφωτόμετρο φέρει οπτικό μικροσκόπιο με φακούς μεγέθυνσης 50x και 100x για την εστίαση της δέσμης. Χρησιμοποιώντας τον φακό 50x η διάμετρος της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα εστιάζεται στον κυκλικό δίσκο διαμέτρου περίπου 2 μm .

Το φασματοφωτόμετρο βαθμονομήθηκε καταγράφοντας το φάσμα από δείγμα πυριτίου (Si) το οποίο εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή στα 520 cm^{-1} .

Η περίθλαση ακτίνων-X κόνεως πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων χρησιμοποιώντας σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλώμενης δέσμης και ακτινοβολία Cu με $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$. Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών 2θ από 10° έως 60° με βήμα $0,03^\circ$ και με χρόνο 2 sec το κάθε βήμα.

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των υλικών (μέθοδος B.E.T.) καθώς και οι κατανομές των πόρων (μέθοδος BJH) έγιναν με προσρόφηση N_2 στους 77 K σε συσκευή AUTOSORB-1 της Quantachrome. Πριν την μέτρηση πραγματοποιήθηκε απαέρωση των δειγμάτων στους 50°C για 24 h.

Τα φάσματα EPR καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο Bruker ER200D σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και με έναν Agilent 5310A μετρητή συχνότητας.

Οι καταλυτικές μελέτες των αντιδράσεων οξείδωσης των υδρογονανθράκων έλαβαν χώρα σε αέριο χρωματογράφο GC-17A του οίκου Shimadzu και στη συνέχεια τα προϊόντα της αντίδρασης ανιχνεύθηκαν από φασματογράφο μάζας MS-QP500 του οίκου Shimadzu. Ο διαχωρισμός των συστατικών πραγματοποιήθηκε με χρήση αναλυτικής τριχοειδούς στήλης CP-SIL SCB ($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm i.d.} \times 0,25 \mu\text{m}$). Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο (He) με ροή 1 ml/min . Ο ποιοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε με βάσει πρότυπα δείγματα πιθανών προϊόντων συγκρίνοντας και αναλύοντας τα φάσματα μάζας τους και καθορίζοντας έτσι τον ακριβή χρόνο κατακράτησής τους. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε βάσει συγκριτικών πειραμάτων μεταξύ καθορισμένων ποσοτήτων από τα πρότυπα δείγματα, τα υποστρώματα και από ενώσεις αναφοράς. Τα αλκένια που χρησιμοποιήθηκαν είναι κυκλοεξένιο, κυκλοοκτένιο, 1-εξένιο, κυκλοπεντένιο, trans-β-μεθυλστυρένιο, cis-στιλβένιο, στυρένιο, λιμονένιο, α-πινένιο, 1-μεθυλ-κυκλοεξένιο (Σχήμα E.2). Οι συνθήκες για την χρωματογραφική ανάλυση για τα υποστρώματα κυκλοεξένιο, κυκλοοκτένιο, στυρένιο, λιμονένιο, κυκλοπεντένιο και α-πινένιο είχαν ως ακολούθως: αρχική θερμοκρασία των 80°C διατηρήθηκε για 5 min και έπειτα αυξήθηκε στους 150°C με ρυθμό 10°C/min , όπου παρέμεινε για 5 min. Για τα υποστρώματα trans-β-μεθυλστυρένιο και cis-στιλβένιο είχαν ως ακολούθως: αρχική θερμοκρασία των 80°C διατηρήθηκε για 5 min και έπειτα αυξήθηκε στους 220°C με ρυθμό 10°C/min , όπου παρέμεινε για 1 min. Τέλος για το υπόστρωμα 1-εξένιο είχαν ως ακολούθως: αρχική θερμοκρασία των 50°C διατηρήθηκε για 5 min και έπειτα

αυξήθηκε στους 150 °C με ρυθμό 10 °C/min, όπου παρέμεινε για 5 min. Στον Πίνακα A.1 εμφανίζεται ο ακριβής χρόνος κατακράτησης (t_R) των προϊόντων. Αντίστοιχα, τα αλκάνια που χρησιμοποιήθηκαν είναι κυκλοεξάνιο, εξάνιο και επτάνιο (Σχήμα ΣΤ.1). Οι συνθήκες για την χρωματογραφική ανάλυση είχαν ως ακολούθως: αρχική θερμοκρασία των 50 °C διατηρήθηκε για 5 min και έπειτα αυξήθηκε στους 200 °C με ρυθμό 10 °C/min, όπου παρέμεινε για 5 min. Στον Πίνακα A.2 εμφανίζεται ο ακριβής χρόνος κατακράτησης (t_R) των προϊόντων. Οι θερμοκρασίες της πηγής (source) και της συσκευής έγχυσης (injector) ορίστηκαν στους 230 °C αντίστοιχα, ενώ η θερμοκρασία της γραμμής διασύνδεσης και μεταφοράς (transfer line) ρυθμίστηκε στους 290 °C.

Η μέτρηση του δυναμικού των αντιδράσεων πραγματοποιήθηκε με την χρήση ηλεκτροδίου πλατίνας (Pt) που φέρει ηλεκτρόδιο αναφοράς τύπου Ag/AgCl και υλικό πλήρωσης Crisolylt. Το εύρος του ηλεκτροδίου είναι ± 2000 mV και είναι το 5265 της Crison.

Πίνακας A.1: Χρόνος κατακράτησης των προϊόντων κατά την καταλυτική οξείδωση αλκενίων

<i>Υποστρώματα</i>	<i>Προϊόντα</i>	<i>Χρόνος Κατακράτησης (t_R) (min)</i>
<i>Κυκλοεξάνιο</i>	<i>Εποξείδιο</i>	2,8
	<i>2-κυκλοεξενόλη</i>	3,1
	<i>2-κυκλοεξενόνη</i>	3,8
<i>Κυκλοοκτένιο</i>	<i>Εποξείδιο</i>	8,0
<i>Λιμονένιο</i>	<i>Εποξείδιο</i>	8,6-8,7
	<i>Αλκοόλη</i>	9,6-10,4
	<i>Κετόνη</i>	10,8
<i>1-εξένιο</i>	<i>Εποξείδιο</i>	4,0
<i>trans-β-μεθυστυρένιο</i>	<i>trans-εποξείδιο</i>	8,2
	<i>Βενζαλδεΐδη</i>	4,5
	<i>trans-μεθυλκετόνη</i>	
<i>Στυρένιο</i>	<i>Εποξείδιο</i>	3,4
	<i>Βενζαλδεΐδη</i>	4,4
<i>cis-στιλβένιο</i>	<i>cis-εποξείδιο</i>	16,4
	<i>trans-εποξείδιο</i>	17,9
	<i>Βενζαλδεΐδη</i>	
<i>Κοκλοπεντένιο</i>	<i>Εποξείδιο</i>	8,6
<i>α-πινένιο</i>	<i>Εποξείδιο</i>	7,6

Πίνακας Α.2: Χρόνος κατακράτησης των προϊόντων κατά την καταλυτική οξείδωση αλκενίων

Υποστρώματα	Προϊόντα	Χρόνος Κατακράτησης (t_R) (min)
Κυκλοεξάνιο	Κυκλοεξανόλη	7,1
	Κυκλοεξανόνη	7,3
Εξάνιο	2-εξανόλη	4,7
	3-εξανόλη	4,5
	2-εξανόνη	4,4
	3-εξανόνη	4,2
Επτάνιο	2-επτανόλη	7,6
	3-επτανόλη	7,4
	2-επτανόνη	7,3
	3-επτανόνη	7,1

B. Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Οργανικών Υποκαταστατών

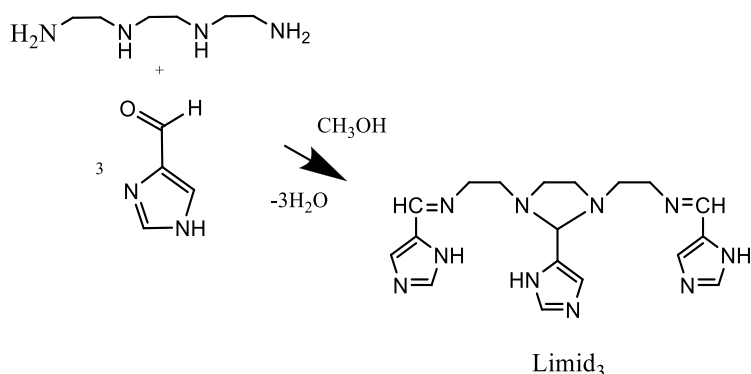
B.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του οργανικού υποκαταστάτη [C₁₈H₂₄N₁₀ (L₃imid)]¹⁹⁴

Η σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη **L₃imid** πραγματοποιήθηκε με αντίδραση της τριαιθυλενοτετραμίνης με την 4(5)-ιμιδαζολκαρβοξαλδεΰδη με αναλογία τριαιθυλενοτετραμίνης:4(5)-ιμιδαζολκαρβοξαλδεΰδη = 1:3 σε 2 στάδια.

Πειραματική πορεία

Σε 100 ml μεθανόλης διαλύονται 10,4 mmol (1000 mgr) της ένωσης 4(5)-ιμιδαζολκαρβοξαλδεΰδη. Στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 5,2 mmol (774 μl) της ένωσης τριαιθυλενοτετραμίνη, τα οποία έχουν ήδη διαλυθεί σε 50 ml μεθανόλης. Το προκύπτον διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία T=0 °C για 20 min. Στη συνέχεια προστίθενται επιπλέον 5,2 mmol (500 mgr) της ένωσης 4(5)-ιμιδαζολκαρβοξαλδεΰδης διαλυμένα σε 50 ml μεθανόλης και το τελικό διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση και αναροή σε θερμοκρασία T=30 °C για 24 h. Μετά από 24 h ακολουθεί συμπύκνωση του διαλύματος μέχρι ξηρού και το ελαιώδες προϊόν που προκύπτει στερεοποιείται μετά από επεξεργασία του με εξάνιο και ακετόνη. Το στερεό υφίσταται ξήρανση υπό κενό σε θερμοκρασία T=40 °C.

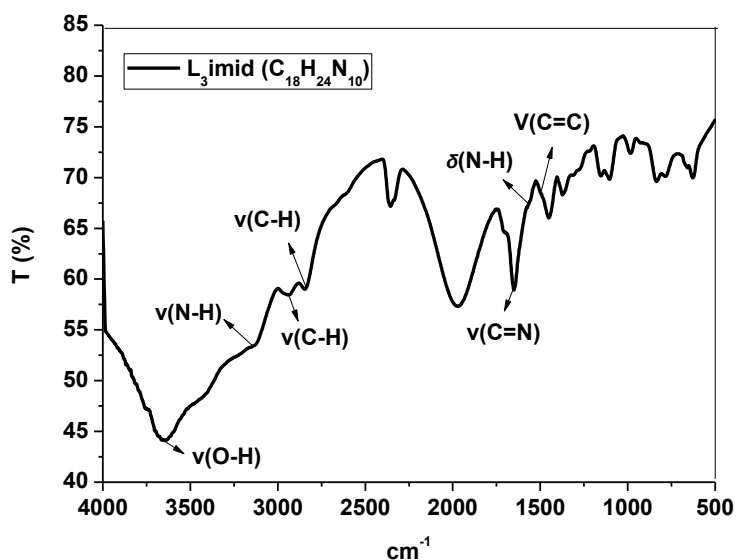
Η συνθετική πορεία του οργανικού υποκαταστάτη **L₃imid** εμφανίζεται στο *Σχήμα B.1*. Ο σχηματισμός του πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (Drift-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία υπεριώδους (UV), φασματοσκοπία μάζας (MS) και φασματοσκοπία NMR.



Σχήμα B.1: Συνθετική πορεία του οργανικού υποκαταστάτη **L₃imid** (C₁₈H₂₄N₁₀)

✓ Φασματοσκοπία Υπερύθρου (Drift-IR)

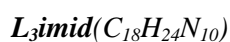
Το φάσμα υπερύθρου (Drift-IR) του οργανικού υποκαταστάτη *L₃imid* (C₁₈H₂₄N₁₀) ελήφθη στην περιοχή 4000-400 cm⁻¹ (Σχήμα B.2). Στον Πίνακα B.1 παρουσιάζονται μερικές χαρακτηριστικές κορυφές αυτού καθώς και οι αντίστοιχες αποδόσεις τους σύμφωνα με την κατάλληλη βιβλιογραφία¹⁹⁴⁻¹⁹⁶.



Σχήμα B.2: Φάσμα Drift-IR του οργανικού υποκαταστάτη *L₃imid* (C₁₈H₂₄N₁₀)

Η κορυφή στα 3651 cm⁻¹ αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών O-H, λόγω της ύπαρξης υγρασίας ή μεθανόλης στο μόριο του υποκαταστάτη. Οι κορυφές στα 3389 cm⁻¹ και 3125 cm⁻¹ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού N-H, ενώ η δόνηση κάμψης του ίδιου δεσμού εμφανίζεται στα 1568 cm⁻¹. Ο σχηματισμός της βάσης του Schiff πιστοποιείται από την εμφάνιση της κορυφής στα 1652 cm⁻¹ και αποδίδεται στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού C=N. Οι κορυφές στα 2930 cm⁻¹ και 2838 cm⁻¹ οφείλονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H, ενώ η κορυφή στα 1445 cm⁻¹ αποδίδεται σε σκελετικές δονήσεις των ιμιδαζολικών δακτυλίων. Τέλος η κορυφή στα 1499 cm⁻¹ οφείλεται σε δονήσεις τάσης των διπλών δεσμών C=C.

Πίνακας Β.1: Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του οργανικού υποκαταστάτη

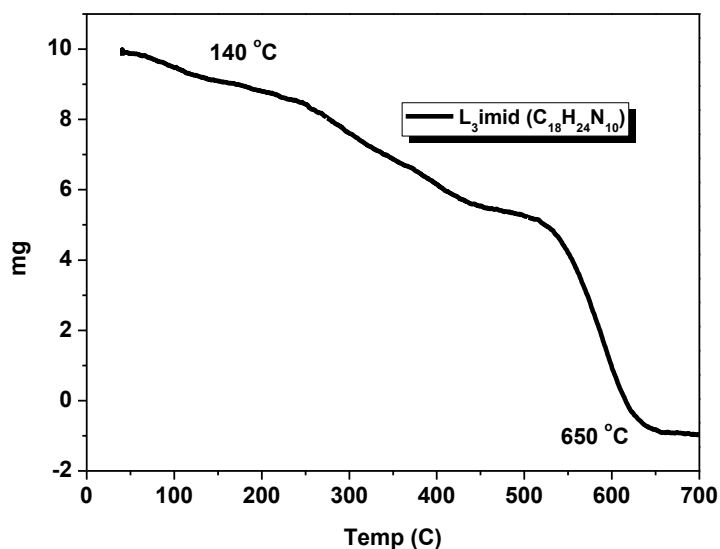


Ένωση	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C})$
<i>C</i> ₁₈ <i>H</i> ₂₄ <i>N</i> ₁₀ (<i>L</i> ₃ imid)	3651	3125	2930	1652	1568	1445
			2838			1499

✓ **Θερμική Ανάλυση (TG-DTA)**

Το διάγραμμα TG-DTA του οργανικού υποκαταστάτη *L*₃imid (C₁₈H₂₄N₁₀) καταγράφηκε στη περιοχή θερμοκρασιών 10 °C-700 °C με ροή ξηρού οξυγόνου (Σχήμα Β.3).

Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα παρατηρείται ότι η αρχική ελάττωση βάρους οφείλεται στην απώλεια προσροφημένων μορίων διαλύτη. Από την θερμοκρασία περίπου των 140 °C ξεκινάει η θερμική διάσπαση της ένωσης, η οποία συνοδεύεται από ελάττωση του βάρους του δείγματος λόγω της διάσπασης των οργανικών ομάδων. Η πλήρης καύση του οργανικού υποκαταστάτη *L*₃imid πραγματοποιείται στους 650 °C, όπου δεν παρατηρείται περαιτέρω μεταβολή στο βάρος του δείγματος.

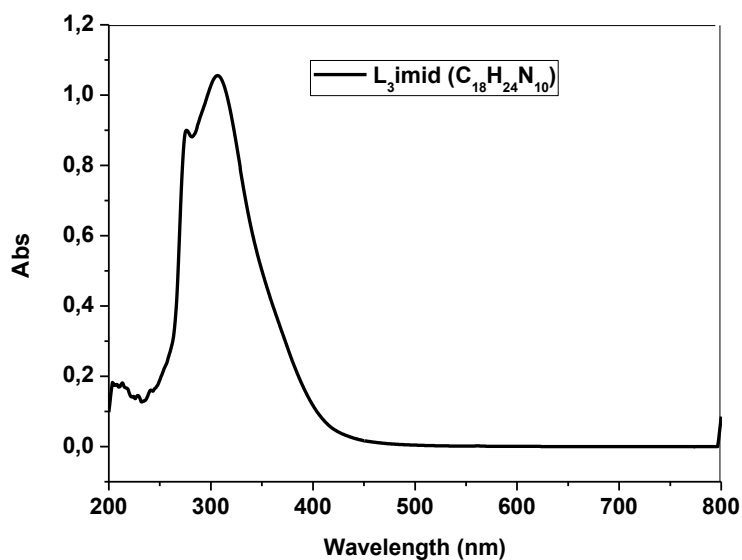


Σχήμα Β.3: Καμπύλη TG-DTA του οργανικού υποκαταστάτη *L*₃imid (C₁₈H₂₄N₁₀)

✓ **Φασματοσκοπία υπεριώδους**

Το φάσμα υπεριώδους του οργανικού υποκαταστάτη *L*₃imid (C₁₈H₂₄N₁₀) σε μεθανόλη παρουσιάζεται στο Σχήμα Β.4.

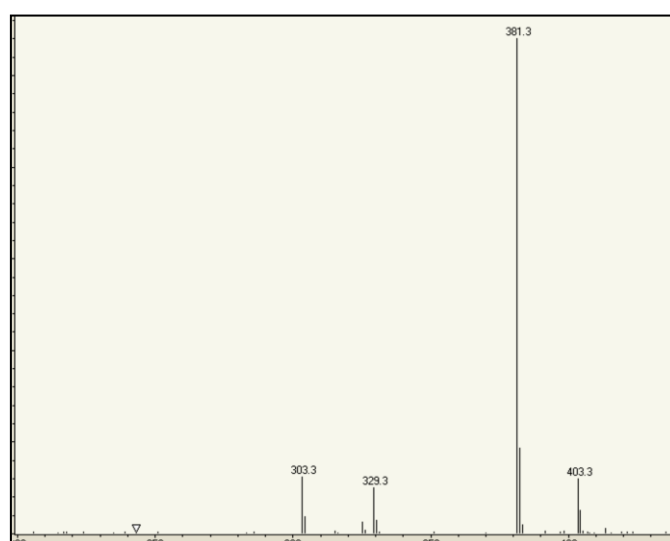
Η ταινία που εμφανίζεται στα 306 nm αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμινικού δεσμού $C=N$, ενώ η κορυφή στα 276 nm αντιστοιχεί σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις των ιμιδαζολικών δακτυλίων^{197-199α}.



Σχήμα B.4: Φάσμα UV του οργανικού υποκαταστάτη **L₃imid** (C₁₈H₂₄N₁₀)

✓ Φασματοσκοπία μάζας (MS)

Το φάσμα μάζας του οργανικού υποκαταστάτη **L₃imid** (C₁₈H₂₄N₁₀) ελήφθη στο LC-MS σε μεθανόλη και διαλύτη έλκωσης μεθανόλη και παρουσιάζεται στο Σχήμα B.5.



Σχήμα B.5: Φάσμα MS του οργανικού υποκαταστάτη **L₃imid** (C₁₈H₂₄N₁₀)

Η κορυφή μεγάλης έντασης στα $m/z=381$ αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη $[C_{18}H_{24}N_{10}]^+$ (M.B.=380) συν ένα πρωτόνιο, ισχυροποιώντας έτσι τον σχηματισμό του. Επιπλέον η κορυφή που εμφανίζεται σε $m/z=403$ αντιστοιχεί στο M.B. του L_3imid $[C_{18}H_{24}N_{10}]^+$ (M.B.=403) συν ένα νάτριο. Η μικρής έντασης κορυφή στα $m/z=303$, αποδίδεται στον υποκαταστάτη μείον ένα μεθυλ-ιμιδαζόλιο $[C_{18}H_{24}N_{10}]^+$ (M.B.=303).

Πίνακας Β.2: Αποδόσεις των κορυφών του φάσματος MS του οργανικού υποκαταστάτη L_3imid ($C_{18}H_{24}N_{10}$)

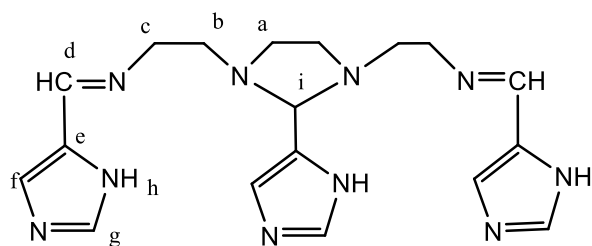
<i>M/z</i>	<i>Απόδοση</i>
381	$(L_3imid + H)^+/1$
403	$(L_3imid + Na)^+/1$
303	$[C_{14}H_{22}N_8]^+$

✓ **Φασματοσκοπία NMR**

Τα φάσματα 1H και ^{13}C -NMR του υποκαταστάτη L_3imid ($C_{18}H_{24}N_{10}$) ελήφθησαν σε διαλύτη DMSO (Σχήματα Β.7 και Β.8). Οι συχνότητες των κορυφών μαζί με τις αποδόσεις τους δίνονται στον Πίνακα Β.3^{194, 201}.

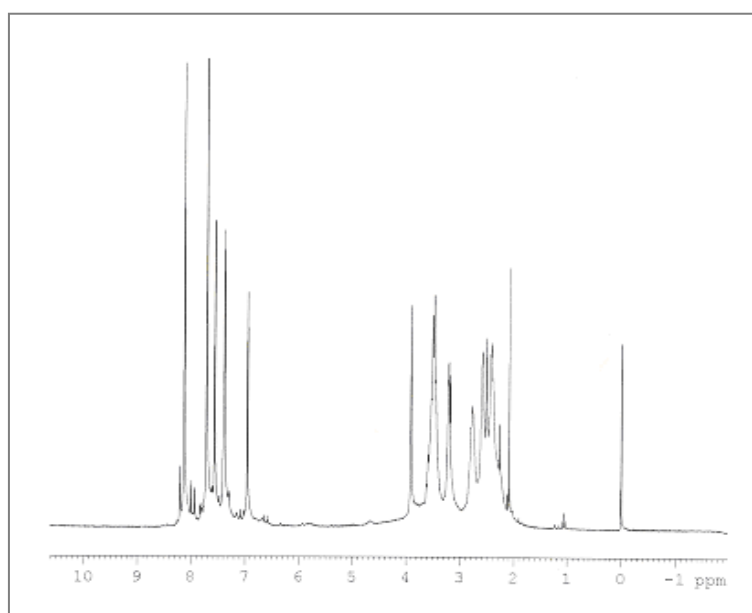
Πίνακας Β.3: Αποτελέσματα NMR του υποκαταστάτη L_3imid ($C_{18}H_{24}N_{10}$)

1H -NMR (DMSO) (δ ,ppm)	^{13}C -NMR (DMSO) (δ ,ppm)	Απόδοση
2.2 (m, 4H, a)	51.6(a)	$CH_2NCH_2CH_2$
3.2 (m, 4H, b)	54.3 (b)	$CH_2NCH_2CH_2$
3.48 (m, 4H, c)	60.5 (c)	$HCNCH_2CH_2NCH_2$
3.9 (H, i)	82.6 (i)	N-C-N
6.95 (H, f)	130(f)	C=CH-N
7.3 (m, H,g)	136 (g)	N=CH-NH
-	138 (e)	C=C-NH
7.56 (H, h)	-	C-NH-CH
8.13(H, d)	154 (d)	C=N



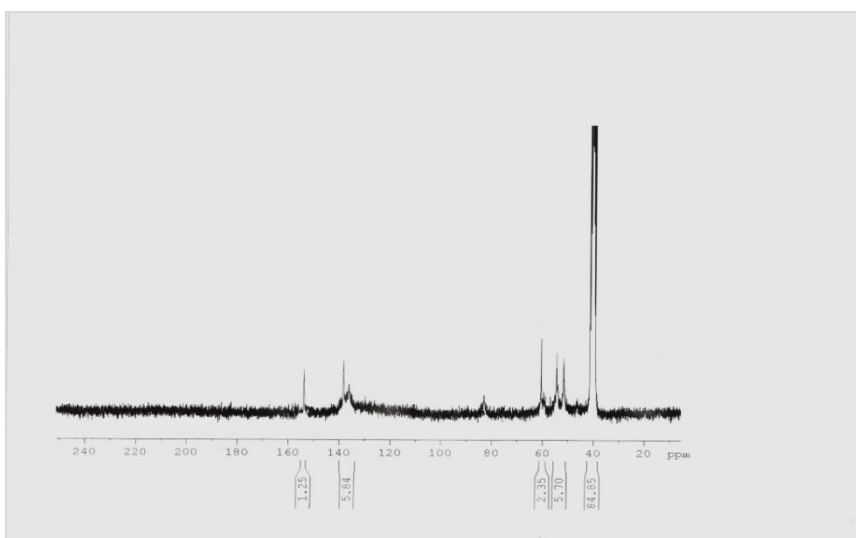
L₃imid

Σχήμα Β.6: Δομή του οργανικού υποκαταστάτη ***L₃imid*** ($C_{18}H_{24}N_{10}$)



Σχήμα Β.7: Φάσμα 1H -NMR του οργανικού υποκαταστάτη ***L₃imid*** ($C_{18}H_{24}N_{10}$)

Το 1H -NMR φάσμα του υποκαταστάτη ***L₃imid*** σε DMSO εμφανίζει τα μεθυλικά πρωτόνια των ατόμων άνθρακα a, b και c ως πολλαπλές κορυφές σε $\delta=2.2$, 3.2 και 3.48 ppm αντίστοιχα. Η κορυφή που εμφανίζεται στα $\delta=3.9$ ppm (N-CH-N) αποδίδεται σε συντονισμό του πρωτονίου του άνθρακα (i). Τα ιμιδαζολικά πρωτόνια των τριών δακτυλίων εμφανίζονται ισοδύναμα (εκτός από τα g) και δίνουν κορυφές σε $\delta=6.95$, 7.3 και 7.56 ppm (C=CH-N, N=CH-NH και C-NH-CH) αντίστοιχα. Τέλος συντονισμός του πρωτονίου της βάσης του Schiff αποδίδεται στην απλή κορυφή στα 8.13 ppm.



Σχήμα Β.8: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του οργανικού υποκαταστάτη **L₃imid** ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$)

Το $^{13}\text{C-NMR}$ φάσμα του υποκαταστάτη $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$ (**L₃**) σε DMSO εμφανίζει τρεις κορυφές στα 51.6, 54.3 και 60.5 ppm που αποδίδονται στους μεθυλενικούς άνθρακες **a**, **b** και **c**. Η κορυφή στα 82.6 ppm αποδίδεται στον άνθρακα Ci. Ο συντονισμός των ανθράκων των ιμιδαζολικών δακτυλίων αποδίδεται στις κορυφές στα $\delta=130$, 136(ευρεία) και 138 ppm ($\text{C}=\text{CH-N}$, $\text{N}=\text{CH-NH}$ και $\text{C}=\text{C-NH}$) αντίστοιχα που εμφανίζονται ως απλές, υποδεικνύοντας (εκτός από τους C_g) ισοδύναμο χημικό περιβάλλον σε διάλυμα για τους αντίστοιχους άνθρακες και των τριών ιμιδαζολικών δακτυλίων. Τέλος στα 154 ppm εμφανίζεται μια κορυφή που αποδίδεται στον συντονισμό του άνθρακα του ιμινικού δεσμού $\text{C}=\text{N}$ και είναι διαγνωστική του σχηματισμού της βάσης του Schiff.

B.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του οργανικού υποκαταστάτη $[\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_3(\text{L}_\gamma)]^{129}$

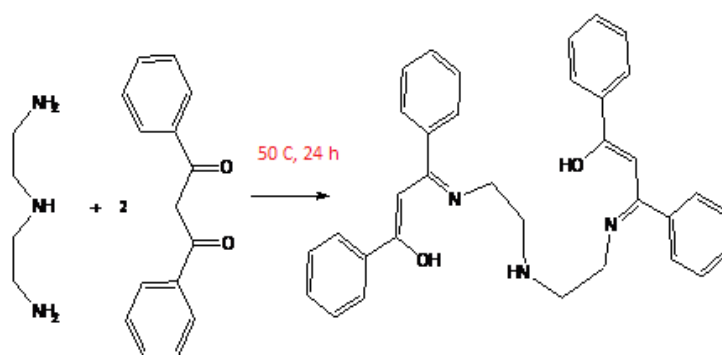
Η σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη **L_γ** πραγματοποιείται με αντίδραση της διαιθυλενοτριαμίνης με το διβενζοϋλ-μεθάνιο με αναλογία διαιθυλενοτριαμίνης:διβενζοϋλ-μεθάνιο = 1:2.

Πειραματική πορεία

Σε 20 ml ισοπροπανόλης διαλύονται 2 mmol (448 mgr) διβενζοϋλ-μεθανίου. Στη συνέχεια προστίθενται σιγά-σιγά και υπό συνεχή ανάδευση 1mmol (109 μl) διαιθυλενοτριαμίνης και το τελικό διάλυμα αφήνεται για ανάδευση υπό αναρροή σε θερμοκρασία $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ για 24 h. Εφαρμόζεται μερική συμπύκνωση του κίτρινου

διαλύματος και έπειτα ψύξη αυτού για 24 h. Τελικά το υποκίτρινο ίζημα που λαμβάνεται ανακρυσταλλώνεται από καθαρή αλκοόλη.

Η συνθετική πορεία του οργανικού υποκαταστάτη 3-{2-[2-(3-υδροξυ-1,3-διφαινυλαλλυλδιαμινο)αιθυλαμινο]-αιθυλιμινο}-1,3 διφαινυλ-προπεν-1-όλη, *Lγ*, εμφανίζεται στο Σχήμα B.9. Είναι σταθερός σε φυσιολογικές συνθήκες και διαλυτός σε αλκοόλες, χλωροφόρμιο, ακετονιτρίλιο, διχλωρομεθάνιο και ακετόνη. Ο σχηματισμός του πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (Drift-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία υπεριώδους (UV), φασματοσκοπία μάζας (MS) και φασματοσκοπία NMR.

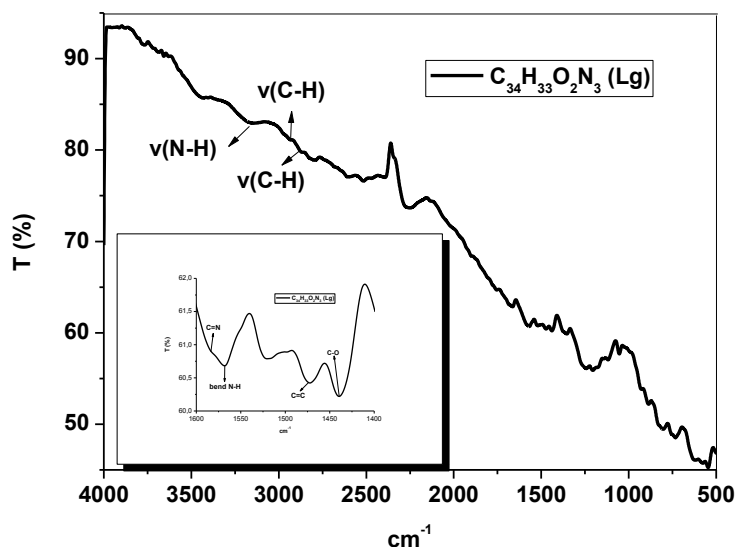


Σχήμα B.9: Συνθετική πορεία του οργανικού υποκαταστάτη *Lγ* ($C_{34}H_{33}O_2N_3$)

✓ Φασματοσκοπία υπερύθρου (Drift-IR)

Το φάσμα υπερύθρου (Drift-IR) του οργανικού υποκαταστάτη *Lγ* ελήφθη στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Σχήμα B.10). Στον Πίνακα B.4 παρουσιάζονται μερικές χαρακτηριστικές κορυφές αυτού καθώς και οι αντίστοιχες αποδόσεις τους σύμφωνα με την κατάλληλη βιβλιογραφία^{129, 195-196}.

Ο σχηματισμός της βάσης του Schiff πιστοποιείται με την εμφάνιση της κορυφής στα 1585 cm^{-1} και αποδίδεται στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού $C=N$. Η κορυφή στα 3144 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού $N-H$, ενώ η δόνηση κάμψης του ίδιου δεσμού εμφανίζεται στα 1524 cm^{-1} . Στα 2937 cm^{-1} και 2870 cm^{-1} εμφανίζονται οι κορυφές οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών $C-H$, ενώ η κορυφή στα 1437 cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών $C-H$. Τέλος στα 1472 cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή, η οποία αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των διπλών δεσμών $C=C$ των αρωματικών δακτυλίων.



Σχήμα B.10: Φάσμα Drift-IR του οργανικού υποκαταστάτη *Lγ* ($C_{34}H_{33}O_2N_3$)

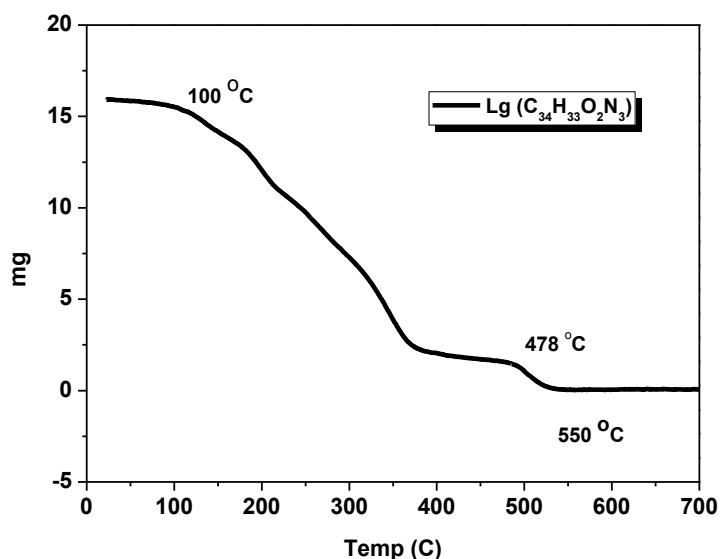
Πίνακας B.4: Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του οργανικού υποκαταστάτη *Lγ* ($C_{34}H_{33}O_2N_3$)

Ένωση	$\nu(N-H)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C=N)$	$\delta(N-H)$	$\nu(C=C)$	$\delta(C-H)$
$C_{34}H_{33}O_2N_3$ (<i>Lγ</i>)	3144	2937 2870	1585	1524	1472	1437

✓ **Θερμική ανάλυση (TG-DTA)**

Το διάγραμμα TG-DTA του οργανικού υποκαταστάτη *Lγ* καταγράφηκε στην περιοχή θερμοκρασιών 10 °C – 700 °C με ροή ξηρού οξυγόνου (Σχήμα B.11).

Από την θερμοκρασία των 100 °C περίπου ξεκινάει η θερμική διάσπαση της ουσίας με σταδιακή ελάττωση του βάρους λόγω αποχώρησης των οργανικών ομάδων και στην θερμοκρασία των 478 °C σηματοδοτείται η τελική διάσπαση του οργανικού υποκαταστάτη. Μετά τη θερμοκρασία των 550 °C δεν παρατηρείται καμία μεταβολή στο βάρος του δείγματος γεγονός που υποδηλώνει την πλήρη καύση του υλικού.

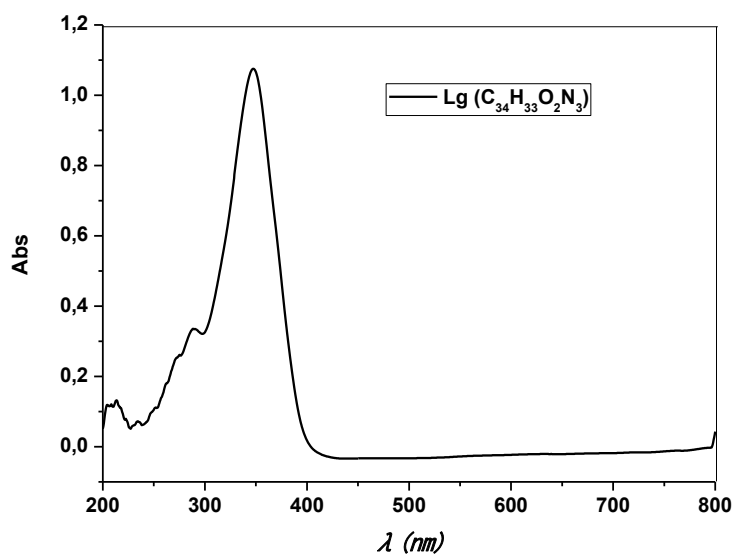


Σχήμα B.11: Καμπύλη TG-DTA του οργανικού υποκαταστάτη Lg ($C_{34}H_{33}O_2N_3$)

✓ **Φασματοσκοπία υπεριώδους**

Το φάσμα υπεριώδους του υποκαταστάτη Lg ($C_{34}H_{33}O_2N_3$) σε μεθανόλη παρουσιάζεται στο Σχήμα B.12.

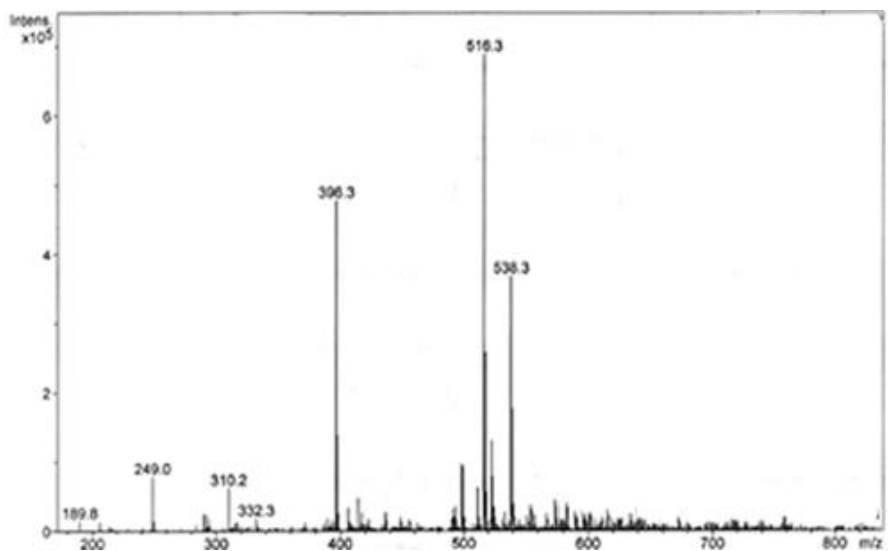
Η απορρόφηση στα 347 nm αποδίδεται σε διεγέρσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ οι οποίες συνήθως εμφανίζονται σε χαμηλά μήκη κύματος. Επειδή, όμως έχουμε φαινόμενα συζυγίας μεταξύ των καρβονυλικών ομάδων και των αρωματικών δακτυλίων, καθώς και συζυγία των αρωματικών δακτυλίων με την ιμινομάδα, η κορυφή μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Οι απορροφήσεις στα 286 nm και 269 nm αντίστοιχα μπορούν να αποδοθούν σε διεγέρσεις $n \rightarrow \pi^*$. Συνήθως οι διεγέρσεις αυτές εμφανίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος αλλά όταν υπάρχουν ομάδες σε συζυγία μετατοπίζονται σε χαμηλότερες τιμές. Επιπλέον, οι διεγέρσεις $n \rightarrow \pi^*$ λόγω της μικρότερης ενέργειας που χρειάζονται για να μεταπηδήσουν από τη μια ενεργειακή κατάσταση στην άλλη συνήθως επικαλύπτονται από τις πολύ πιο ισχυρές $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταβάσεις^{129, 199a, 202}.



Σχήμα B.12: Φάσμα UV του οργανικού υποκαταστάτη *Lg* ($C_{34}H_{33}O_2N_3$)

✓ Φασματοσκοπία μάζας (MS)

Το φάσμα μάζας του οργανικού υποκαταστάτη *Lg* ($C_{34}H_{33}O_2N_3$) σε διαλύτη CH_3CN παρουσιάζεται στο Σχήμα B.13.



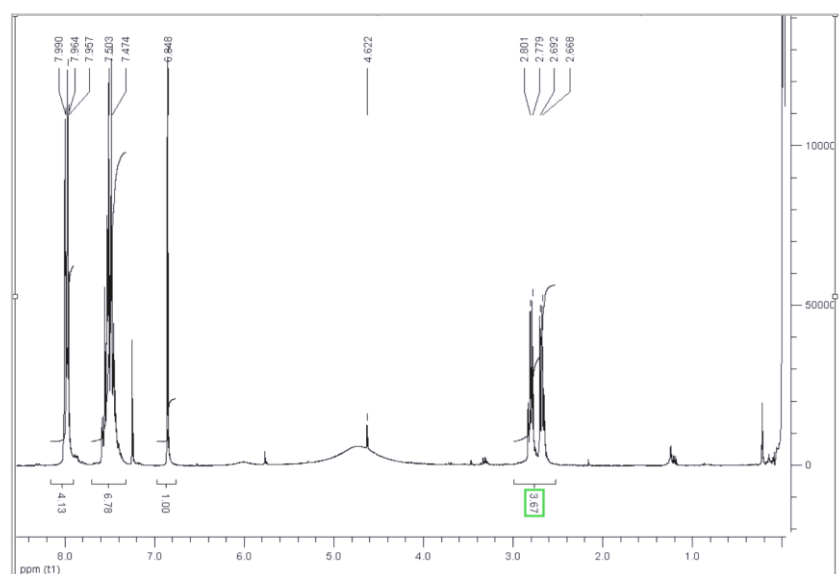
Σχήμα B.13: Φάσμα MS του οργανικού υποκαταστάτη *Lg* ($C_{34}H_{33}O_2N_3$)

Η μεγαλύτερης ένταση κορυφή που εμφανίζεται στα $m/z=516,3$ αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του *Lg* [$C_{34}H_{33}O_2N_3$ (M.B=515,3)] συν ένα πρωτόνιο, πιστοποιώντας έτσι τον σχηματισμό του. Επιπλέον η κορυφή στα $m/z=538,3$ αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη [$C_{34}H_{33}O_2N_3$ (M.B=516,3)] συν ένα νάτριο. Τέλος, η

κορυφή στα $m/z=396,3$ αντιστοιχεί σε μοριακό βάρος της ένωσης $C_{26}H_{26}ON_3$ συν ένα πρωτόνιο. Η συγκεκριμένη ένωση προκύπτει από τον υποκαταστάτη εάν απομακρυνθεί η ένωση C_8H_7O , η οποία αποτελεί παράγωγο της αρχικής δικετόνης.

✓ Φασματοσκοπία NMR

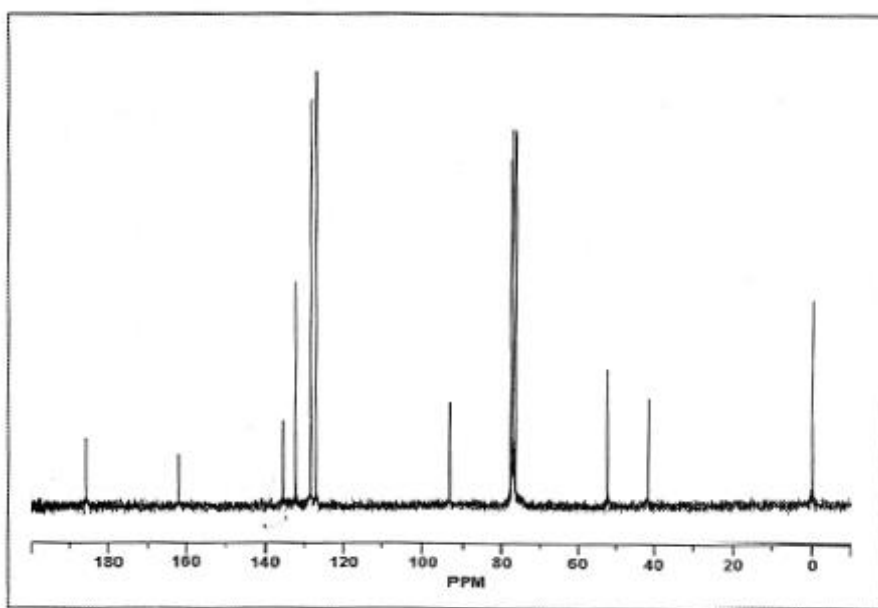
Τα φάσματα 1H και ^{13}C -NMR του υποκαταστάτη $L\gamma$ ($C_{34}H_{33}O_2N_3$) ελήφθησαν σε διαλύτη $CDCl_3$ (Σχήματα B.14 και B.15). Οι συχνότητες των κορυφών μαζί με τις αποδόσεις τους δίνονται στον Πίνακα B.3^{129, 200}.



Σχήμα B.14: Φάσμα 1H -NMR του οργανικού υποκαταστάτη $L\gamma$ ($C_{34}H_{33}O_2N_3$)

Το 1H -NMR φάσμα του υποκαταστάτη $L\gamma$ εμφανίζει δύο πολλαπλά σήματα σε $\delta=2,67$ ppm και $\delta=2,78$ ppm που οφείλονται στα μεθυλενικά πρωτόνια ($-CH_2-CH_2-$). Η πολλαπλή κορυφή στα 2,67 ppm αποδίδεται στα πρωτόνια της μεθυλενικής ομάδας που βρίσκεται δίπλα στο $-N-H$ και η κορυφή στα 2,78 ppm αποδίδεται στα μεθυλενικά πρωτόνια που βρίσκονται πιο κοντά στη βάση του Schiff ($-C=N$). Επιπλέον, παρατηρείται μια απλή κορυφή στα 6,84 ppm που αποδίδεται στο μεθυλενικό πρωτόνιο που βρίσκεται ανάμεσα στις ομάδες $C=N$ και $C-OH$ ($C=CH-C=N$). Το σήμα αυτό εμφανίζεται υψηλότερα από την αναμενόμενη τιμή για μεθυλενικά πρωτόνια. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι γειτονικοί υποκαταστάτες είναι ομάδες που έλκουν ηλεκτρόνια μέσω συντονισμού, αποπροστατεύοντας έτσι τα πρωτόνια της συγκεκριμένης μεθυλενικής ομάδας. Αυτό έχει ως άμεση συνέπεια τη μετατόπιση του σήματος σε μικρότερες τιμές πεδίου, δηλαδή σε μεγαλύτερες τιμές συχνό-

τητας και δ (ppm). Ακόμη λόγω έλλειψης γειτονικών πρωτονίων αυτή εμφανίζεται ως απλή κορυφή. Η κορυφή που βρίσκεται στα 4,62 ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο της ομάδας –N-H. Τέλος, τα φαινυλικά πρωτόνια αποδίδονται στις κορυφές που εμφανίζονται στα 7,5 και 7,95 ppm λόγω διαφοροποίησης του χημικού τους περιβάλλοντος. Αν ολοκληρώσουμε τις κορυφές του $^1\text{H-NMR}$ διαπιστώνουμε την ακριβή αναλογία των πρωτονίων για τον υποκαταστάτη *Lγ*. Η αναλογία αυτή όπως προκύπτει είναι σύμφωνη με τις αναμενόμενες τιμές.



Σχήμα B.15: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του οργανικού υποκαταστάτη *Lγ* ($\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_3$)

Το $^{13}\text{C-NMR}$ φάσμα του υποκαταστάτη *Lγ* εμφανίζει 9 διαφορετικές ομάδες κορυφών, όσοι είναι δηλαδή και οι διαφορετικοί άνθρακες στο μόριο του. Οι δύο κορυφές στα 42 και 55 ppm που οφείλονται στους άνθρακες $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=C}$ και $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=C}$ αντίστοιχα. Η κορυφή στα 93 ppm αποδίδεται στον άνθρακα που συνδέεται με τις ομάδες C=N και C-OH (OH-C=CH-C=N). Οι 4 κορυφές στα 138, 136, 128, 126 ppm αποδίδονται στους φαινυλικούς άνθρακες οι οποίοι χωρίζονται σε 4 ομάδες ισοδύναμων ανθράκων. Η κορυφή στα 162 ppm αποδίδεται στον άνθρακα της ομάδας C-OH ενώ η κορυφή που αποδίδεται τον άνθρακα της ομάδας C=N μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές πεδίου και εντοπίζεται στα 188 ppm .

Πίνακας Β.5: Αποτελέσματα NMR του υποκαταστάτη **L₃imid** (C₁₈H₂₄N₁₀)

¹ H-NMR (DMSO) (δ,ppm)	¹³ C-NMR (DMSO) (δ,ppm)	Απόδοση
2.67m	42s	CH ₂ -CH ₂ -NH-
2.78m	55s	CH ₂ -CH ₂ -N=C
4.62m	-	N-H
6.84s	93m	C=CH-C=N
7.95m, 7.5m	138m, 136m, 128m, 126m	C ₆ H ₅
-	162m	=C-OH
-	188m	C=N

Γ. Σύνθεση και χαρακτηρισμός των υποστηριγμένων συμπλόκων Mn και Cu σε επιφάνεια SiO₂

Γ.1 Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου Mn^{II}-L₃imidG@SiO₂

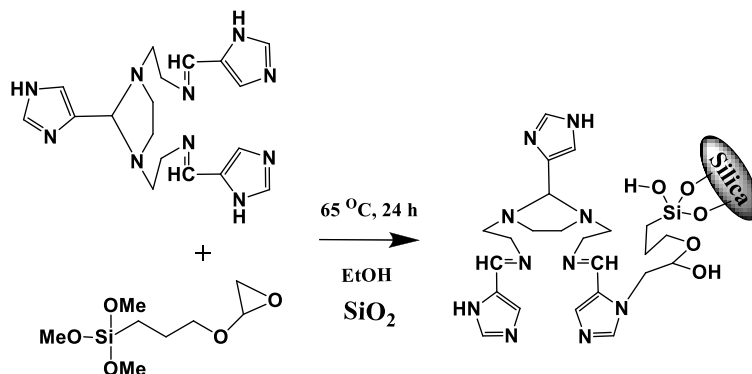
Η σύνδεση του οργανικού μορίου με την ανόργανη σίλικα πραγματοποιείται με τον σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ οργανικού και ανοργάνου τμήματος. Πιο αναλυτικά η ετερογενοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη **L₃imid** (C₁₈H₂₄N₁₀) έλαβε χώρα σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο ο οργανικός υποκαταστάτης αντιδράει με το (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)τριμεθοξυ-σιλάνιο και έπειτα πραγματοποιείται η πρόσδεση (*grafting*) του νέου σιλανο-παραγώγου σε επιφάνεια **SiO₂** μέσω αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης. Τέλος η σύνθεση του ετερογενούς καταλύτη ολοκληρώνεται με αντίδραση του ακινητοποιημένου βιομιμητικού υποκαταστάτη με χλωριούχο άλας Mn^{II} σε οργανικούς διαλύτες.

Πειραματική διαδικασία

Ακινητοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη L₃imid σε επιφάνεια SiO₂

Αρχικά σε 50 ml μεθανόλης διαλύονται 2 mmol (760 mgr) του οργανικού υποκαταστάτη **L₃imid** (C₁₈H₂₄N₁₀). Στη συνέχεια προστίθενται στάγδην 1,7 mmol (375 μl) της ένωσης (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)τριμεθοξυ-σιλάνιο (C₉H₂₀O₅Si) και το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση και αναρροή σε θερμοκρασία θ= 65 °C για 24 h. Ακολουθεί προσθήκη 3 gr **SiO₂** και 5 ml αιθανόλης στο μείγμα της αντίδρασης και το τελικό διάλυμα αφήνεται ξανά υπό ανάδευση και αναρροή σε θερμοκρασία θ= 65 °C για επιπλέον 24 h (Σχήμα Γ.1). Το στερεό διάλυμα που προκύπτει συλλέγεται με

διήθηση και πλένεται πολλές φορές με μεθανόλη, αιθανόλη και διαιθυλαιθέρα. Τέλος το τροποποιημένο υλικό $L_3imidG@SiO_2$ ξηραίνεται υπό κενό σε θερμοκρασία $\theta = 60$ °C για 24 h.

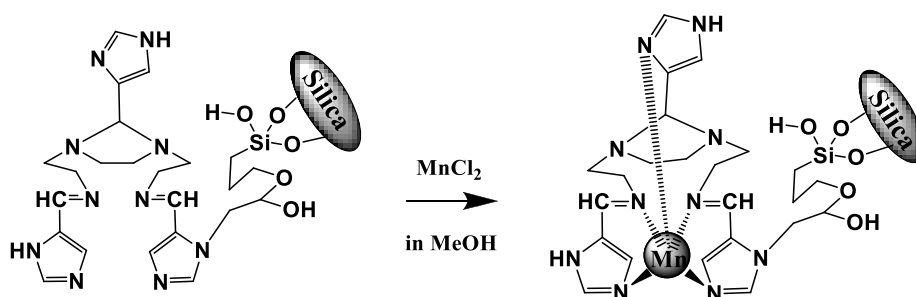


Σχήμα Γ.1: Ακίνητοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη L_3imid ($C_{18}H_{24}N_{10}$) σε επιφάνεια SiO_2 ($L_3imidG@SiO_2$)

Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου Mn^{II}

Στο επόμενο στάδιο της συνθετικής πορείας σε 20 ml μεθανόλης προστίθενται 500 mgr του τροποποιημένου υλικού $L_3imidG@SiO_2$ και στη συνέχεια στο διάλυμα προστίθενται 0,38 mmol (74 mgr) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (Σχήμα Γ.2). Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h. Ακολουθεί διήθηση και έκπλυση του τελικού προϊόντος ($Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$) με μεθανόλη, αιθανόλη και διαιθυλαιθέρα και έπειτα ξήρανση αυτού υπό κενό σε θερμοκρασία $\theta = 60$ °C για 24 h.

Ο χαρακτηρισμός των υλικών $L_3imid@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερώθρου (mid-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-DRS) και ποροσιμετρία.



Σχήμα Γ.2: Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$

✓ Φασματοσκοπία υπερύθρου (mid-IR)

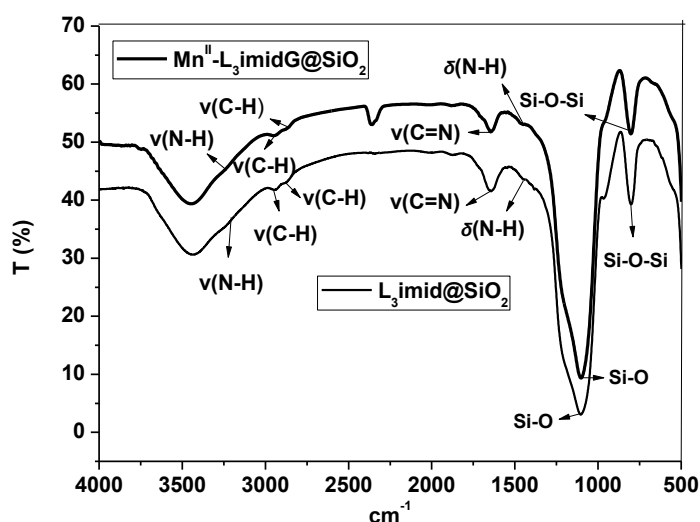
Το φάσμα υπερύθρου του ακινητοποιημένου οργανικού υποκαταστάτη L_3imid ($C_{18}H_{24}N_{10}$) σε επιφάνεια SiO_2 ($L_3imidG@SiO_2$) και του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ παρουσιάζονται συγκριτικά στο Σχήμα Γ.3. Επιπλέον στον Πίνακα Γ.1 δίνονται μερικές χαρακτηριστικές κορυφές των παραπάνω φασμάτων και οι αντίστοιχες αποδόσεις σύμφωνα με την κατάλληλη βιβλιογραφία¹⁹⁴⁻¹⁹⁶.

Πίνακας Γ.1: Αποδόσεις χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος IR των υλικών $L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$

Ένωση	$\nu(N-H)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C=N)$	$\delta(N-H)$	$\nu(C=C)$	Si-O-Si
$L_3imidG@SiO_2$	3121	2946 2872	1642	1544	1452	1106 801
$Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$	3136	2940 2864	1648	1550	1460	1099 794

Σύμφωνα με τα φασματοσκοπικά δεδομένα υπερύθρου, στην περίπτωση του υποστηριγμένου υποκαταστάτη ($L_3imidG@SiO_2$) οι κορυφές που εμφανίζονται στα 1106 cm^{-1} και 801 cm^{-1} , αποδίδονται στην δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και στη συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα. Οι ίδιες κορυφές στο υποστηριγμένο σύμπλοκο $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ εμφανίζονται στα 1099 cm^{-1} και 794 cm^{-1} αντίστοιχα. Η κορυφή στα 1642 cm^{-1} στο φάσμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη ($L_3imidG@SiO_2$) αποδίδεται στον μινικό δεσμό της βάσης του Schiff $\nu(C=N)$, η οποία στον μη-ακινητοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 1654 cm^{-1} . Η παρατηρούμενη μετατόπιση της συγκεκριμένης ταινίας υποδηλώνει αλληλεπίδραση του τελευταίου με το υλικό υποστήριξης. Τέλος η κορυφή στα 3121 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(N-H)$. Στην περίπτωση του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ η κορυφή που εμφανίζεται στα 1648 cm^{-1} , αποδίδεται στη δόνηση του μινικού δεσμού της βάσης του Schiff $\nu(C=N)$ και είναι μετατοπισμένη σε σχέση με την αντίστοιχη του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη υποδηλώνοντας την ένταξη του μαγγανίου στα άτομα αζώτου του μινικού δεσμού. Επιπλέον η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(N-H)$ (1544 cm^{-1}) στο υλικό $L_3imidG@SiO_2$ μετατοπίζεται στον συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη ($Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$) (1550 cm^{-1}) με αποτέλεσμα

να υποδεικνύεται η ένταξη των ατόμων μαγγανίου και στους ιμιδαζολικούς δακτύλιους του υποκαταστάτη.

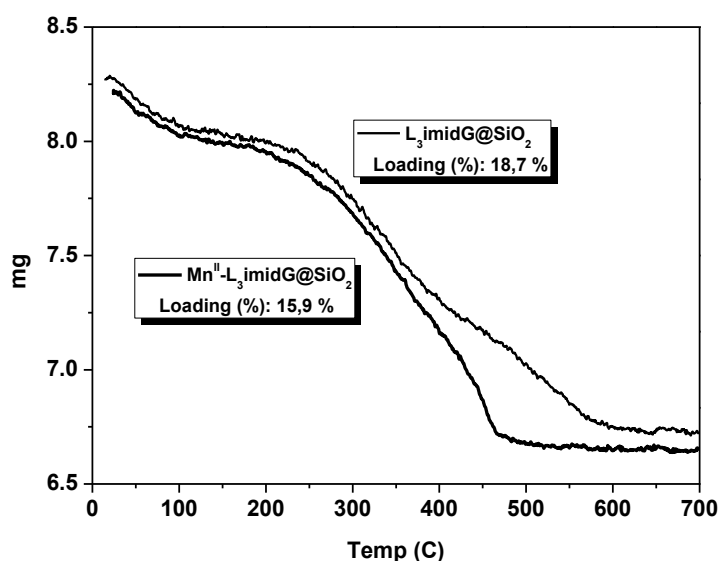


Σχήμα Γ.3: Φάσμα υπερόθρου (mid-IR) των υλικών $L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$

✓ Θερμική ανάλυση (TG-DTA)

Η καμπύλες TG-DTA του τροποποιημένου υλικού $L_3imidG@SiO_2$ και του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ καταγράφηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών 10 -700 °C με ροή ξηρού οξυγόνου και παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.4 για λόγους σύγκρισης.

Σύμφωνα με την καμπύλη TG-DTA του τροποποιημένου υλικού $L_3imidG@SiO_2$ παρατηρείται σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματος που οφείλεται στην θερμική διάσπαση του οργανικού υποκαταστάτη L_3imid . Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 18,7%. Αντίστοιχα στην περίπτωση του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ από την θερμοκρασία των 100 °C περίπου παρατηρείται σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματος που αποδίδεται στην αποδόμηση του οργανικού υποκαταστάτη που βρίσκεται ακινητοποιημένος στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των πόρων του υλικού υποστήριξης. Η συνολική απώλεια βάρους υπολογίζεται ότι αντιστοιχεί σε ποσοστό 15,9%. Στον Πίνακα Γ.2 υπολογίζεται η φόρτωση (loading, $mmolg^{-1}$) σε οργανικό μέρος των υλικών όπως προκύπτει σε κάθε περίπτωση. Επιπλέον υπολογίστηκε η ποσότητα που αντιστοιχεί στο οξείδιο MnO_2 και είναι ίση με 1,6 gr.



Σχήμα Γ.4: Καμπύλες TG-DTA των υλικών $L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$

Πίνακας Γ.2: Φόρτωση σε οργανικό τμήμα των υλικών $L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$

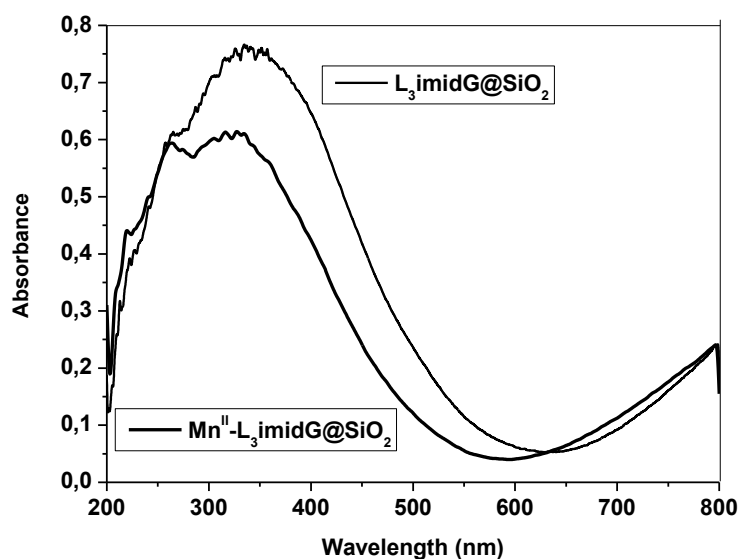
Ένωση	Loading (%)	Ligand Loading ($mmolg^{-1}$)	Mn loading ($mmolg^{-1}$)
$L_3imidG@SiO_2$	18,7	0,38	-
$Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$	15,9	0,32	0,29

✓ **Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (DRS)**

Το φάσμα υπεριώδους του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $L_3imid@GSiO_2$ ελήφθη σε στερεή κατάσταση (DRS) στην περιοχή 200-800 nm και παρατίθεται συγκριτικά με το φάσμα DRS του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ στο Σχήμα Γ.5^{194-199a}.

Η ταινία που εμφανίζεται στα 263 nm στο φάσμα DRS του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις των ιμιδαζολικών δακτυλίων και είναι μετατοπισμένη σε σχέση με το φάσμα του ακινητοποιημένου οργανικού υποκαταστάτη $L_3imidG@SiO_2$ (261 nm). Επιπλέον η ταινία στα 315 nm αντιστοιχεί σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταβάσεις του ιμινικού δεσμού $\nu(C=N)$ και έχει μετατοπιστεί σε μικρότερα μήκη κύματος, αφού στην περίπτωση του υλικού $L_3imidG@SiO_2$ εμφανίζεται στα 334 nm. Σύμφωνα με τα παραπάνω η τελική μετατόπιση των κορυφών στον συμπλοκοποιημένο και ακινητοποιημένο υποκαταστάτη υποδηλώνει

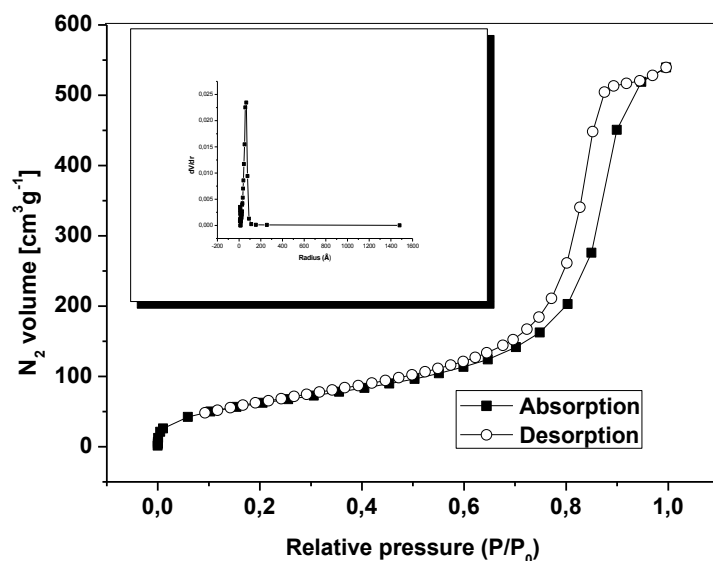
την ένταξη του μεταλλικού ιόντος στο τροποποιημένο με τον L_3imid ανόργανο υλικό υποστήριξης.



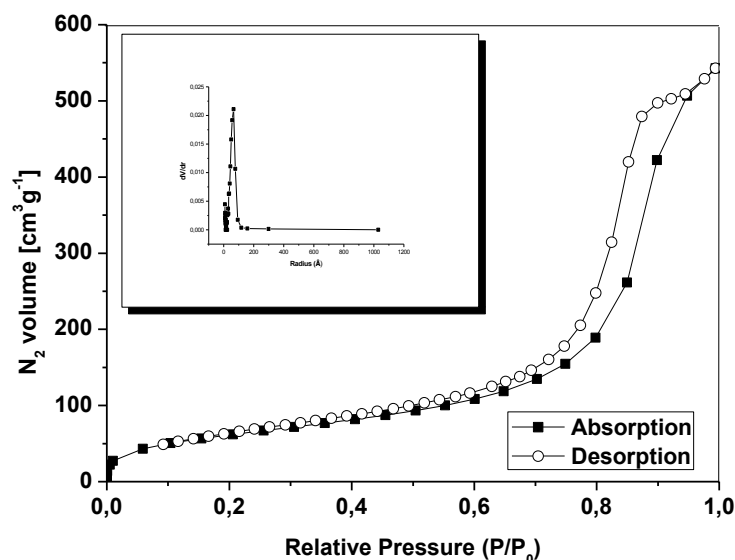
Σχήμα Γ.5: Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) των υλικών $L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$

✓ Ποροσιμετρία

Από την μελέτη των ισόθερμων ρόφησης N_2 για το τροποποιημένο υλικό $L_3imidG@SiO_2$ και το υποστηριγμένο σύμπλοκο $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ προκύπτει ότι οι ισόθερμες είναι τύπου IV με βρόγχο υστέρησης H_2^{204} (Σχήματα Γ.6 και Γ.7). Σύμφωνα με την κατά IUPAC²⁰⁴ κατηγοριοποίηση των υλικών ανάλογα με τον μέγεθος των πόρων τους, η ισόθερμος IV λαμβάνεται από μεσοπορώδη υλικά (2-50 nm) και έχει ως κύριο χαρακτηριστικό τον βρόγχο υστέρησης, που εμφανίζεται μεταξύ των ισόθερμων εισρόφησης και εκρόφησης. Ο μηχανισμός προσρόφησης που ακολουθείται σε συστήματα που δίνουν τη μορφή αυτής της ισόθερμου, περιλαμβάνει αρχικά προσρόφηση στα τοιχώματα των πόρων έως το σημείο της απότομης κλίσης, από το οποίο ξεκινάει η τριχοειδής συμπύκνωση στους στενότερους πόρους. Στους ευρύτερους πόρους συνεχίζεται ο σχηματισμός πολυστοιβάδων, για να επεκταθεί στους μεγαλύτερους σε υψηλότερες πιέσεις. Στην πίεση κορεσμού το αέριο έχει συμπυκνωθεί σε όλους τους πόρους. Η κατανομή των πόρων των υλικών $L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο BJH.



Σχήμα Γ.6: Διάγραμμα ποροσιμετρίας και κατανομή πόρων του ακινητοποιημένου οργανικού υποκαταστάτη $L_3imid@SiO_2$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$



Σχήμα Γ.7: Διάγραμμα ποροσιμετρίας και κατανομή πόρων του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imid@SiO_2$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$

Η ειδική επιφάνεια της κolloειδούς SiO_2 του εμπορίου, η οποία χρησιμοποιήθηκε ως υλικό υποστήριξης είναι της τάξης των $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Μετά την ακινητοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη L_3imid και την σύνθεση του τροποποιημένου υλικού $L_3imid@SiO_2$ παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας στα $231 \text{ m}^2/\text{g}$. Έπειτα

από την προσθήκη του μετάλλου Mn^{II} και την σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$, η ειδική επιφάνεια μειώνεται ακόμα περισσότερο στα $227 \text{ m}^2/\text{g}$. Η μείωση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων υποδεικνύει την ακινητοποίηση του μεταλλικού συμπλόκου στο ανόργανο υλικό υποστήριξης τόσο στην επιφάνειά του όσο και στο εσωτερικό των πόρων του²⁰⁵⁻²⁰⁶. Στον Πίνακα Γ.3 εμφανίζονται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, του όγκου των πόρων καθώς και της μέγιστης διαμέτρου τους για τα υλικά $L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$.

Πίνακας Γ.3: Χαρακτηριστικά υφής των υλικών $L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$

Ένωση	Ειδική Επιφάνεια (m^2g^{-1})	Όγκος Πόρων (ccg^{-1})	Μέγιστη Διάμετρος Πόρων (nm)
$L_3imidG@SiO_2$	231	0.805	13,28
$Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$	227	0.786	13,18

Γ.2 Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$

Ο οργανικός υποκαταστάτης L_3imid ($C_{18}H_{24}N_{10}$) συντέθηκε σταδιακά σε 2 στάδια πάνω σε επιφάνεια κolloειδούς SiO_2 . Στο πρώτο στάδιο η SiO_2 υφίσταται τροποποίηση σε ιμιδαζολ-3-(γλυκιδυλοξυλπροπυλ)-σίλικα, ενώ στο δεύτερο στάδιο της συνθετικής πορείας ολοκληρώνεται η σύνθεση του επιθυμητού οργανικού υποκαταστάτη L_3imid μέσω αντίδρασης της τροποποιημένης SiO_2 με επιπλέον ποσότητα ιμιδαζολίου. Τέλος η σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$ ολοκληρώνεται με την αντίδραση του ακινητοποιημένου βιομιμητικού υποκαταστάτη με χλωριούχο άλας Mn^{II} σε οργανικούς διαλύτες.

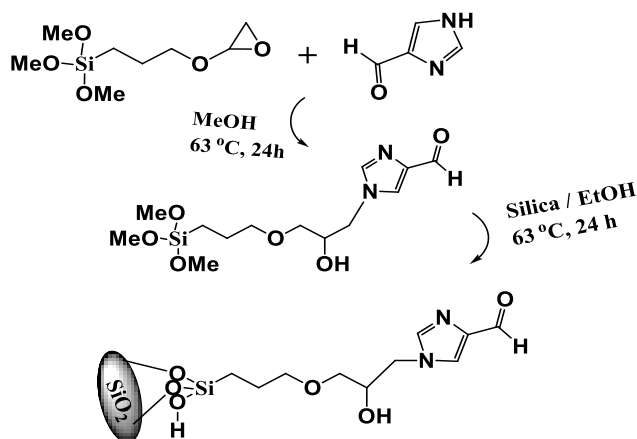
Πειραματική διαδικασία

Ακινητοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη L_3imid σε επιφάνεια SiO_2

Στάδιο α:

Αρχικά σε 50 ml μεθανόλης διαλύονται 2 mmol (190 mgr) της ένωσης 4(5)ιμιδαζολ-καρβοξαλδεΰδη και στη συνέχεια προστίθενται σιγά-σιγά και υπό συνεχή ανάδευση 1,7 mmol (375 μl) της ένωσης (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)-τριμεθοξυ-σιλάνιο. Το τελικό διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση και αναρροή σε θερμοκρασία $T= 65 \text{ }^\circ\text{C}$ για 24 h. Έπειτα από 24 h στο μείγμα προστίθενται 5 ml αιθανόλης και 3 gr SiO_2 και η

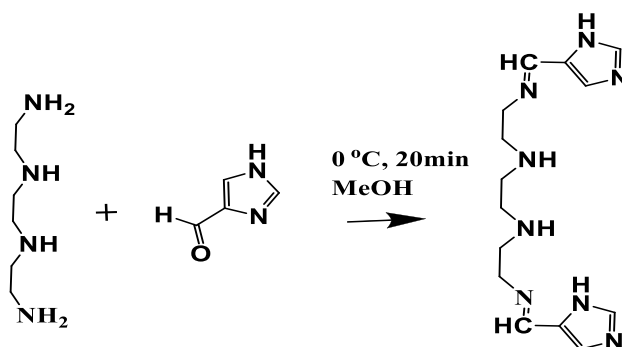
αντίδραση συνεχίζεται σε θερμοκρασία $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ για επιπλέον 24 h. Ακολουθεί διήθηση και έκπλυση του νέου τροποποιημένου υλικού **ICGOPS** με μεθανόλη, αιθανόλη και διαιθυλαιθέρα και τελικά ξήρανση αυτού υπό κενό στους $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 24 h (Σχήμα Γ.8).



Σχήμα Γ.8: Πορεία σύνθεσης του τροποποιημένου υλικού **ICGOPS**

Στάδιο β:

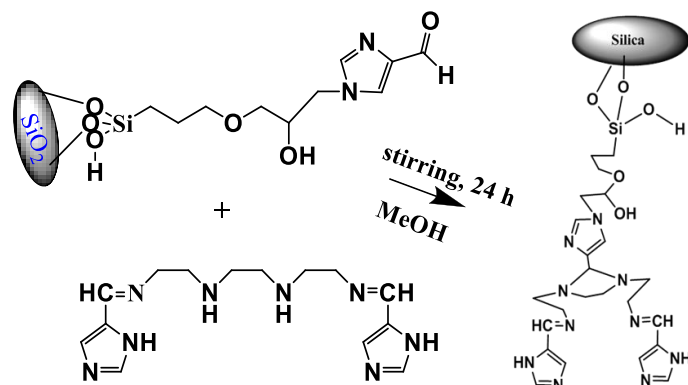
Σε 100 ml μεθανόλης διαλύονται 4 mmol (0,38 ml) της ένωσης 4(5)ιμιδαζολκαρβοξαλδεύδη και στη συνέχεια προστίθενται αργά και υπό συνεχή ανάδευση 50 ml μεθανόλης, στα οποία έχουν ήδη προστεθεί 2 mmol (298 μl) τριαιθυλενοτετραμίνης. Το προκύπτον κίτρινο διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 20 min (Σχήμα Γ.9).



Σχήμα Γ.9: Πορεία ετερογενοποίησης του οργανικού υποκαταστάτη **L₃imid** ($C_{18}H_{24}N_{10}$) σε επιφάνεια SiO_2 (βήμα 1^ο)

Έπειτα στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 0,78 mmol (155 mgr) από το τροποποιημένο υλικό **ICGOPS** και το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε

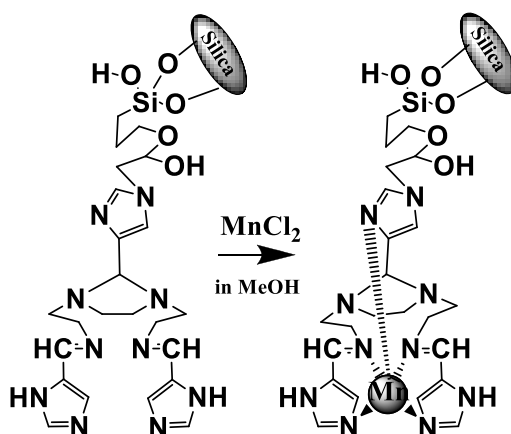
θερμοκρασία δωματίου για 24 h. Το τελικό προϊόν ($L_3imidC@SiO_2$) αφού πλένεται αρκετές φορές με μεθανόλη, αιθανόλη και διαιθυλαιθέρα αφήνεται για ξήρανση υπό κενό σε θερμοκρασία $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ για 24 h (Σχήμα Γ.10).



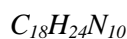
Σχήμα Γ.10: Πορεία ετερογενοποίησης του οργανικού υποκαταστάτη L_3imid σε επιφάνεια SiO_2 (βήμα 2^ο)

Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου Mn^{II}

Σε 5 ml μεθανόλης διαλύονται 0,18 mmol (36 mgr) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ και στη συνέχεια στο διάλυμα προστίθενται 0,18 mmol (127,4 mgr) της ένωσης $L_3imidC@SiO_2$. Το τελικό διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h. Ακολουθεί διήθηση και έκπλυση του προϊόντος ($Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$) με μεθανόλη και αιθανόλη και έπειτα ξήρανση αυτού υπό κενό σε θερμοκρασία $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ για 24 h (Σχήμα Γ.11).



Σχήμα Γ.11: Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$, όπου L_3imid :



Ο χαρακτηρισμός των υλικών *ICGOPS*, *L₃imidC@SiO₂* και *Mn^{II}-L₃imidC@SiO₂* πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερέρυθρου (mid-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-DRS) και ποροσιμετρία.

✓ **Φασματοσκοπία mid-IR**

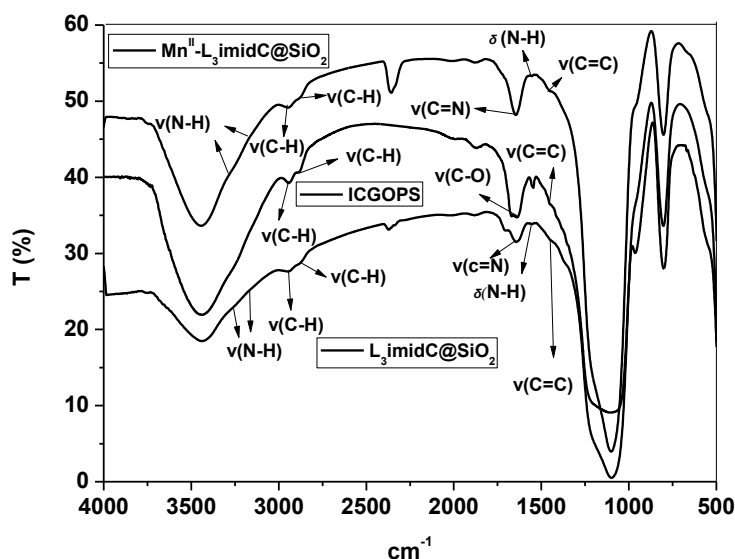
Τα φάσματα υπερέρυθρου (mid-IR) των υλικών *ICGOPS*, *L₃imidC@SiO₂* και *Mn^{II}-L₃imidC@SiO₂* ελήφθησαν στην περιοχή 4000-400 cm⁻¹ και παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.12. Στον Πίνακα Γ.4 παρουσιάζονται μερικές χαρακτηριστικές κορυφές των παραπάνω υλικών και οι αποδόσεις τους σύμφωνα με την κατάλληλη βιβλιογραφία¹⁹⁴⁻¹⁹⁶.

Πίνακας Γ.4: Αποδόσεις χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος IR των υλικών *ICGOPS*, *L₃imidC@SiO₂* και *Mn^{II}-L₃imidC@SiO₂*, όπου *L₃imid*: C₁₈H₂₄N₁₀

Ένωση	$\nu(N-H)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C=N)$	$\delta(N-H)$	$\nu(C=C)$	Si-O-Si
<i>ICGOPS</i>	-	2936 2877	-	-	1458	1120 802
<i>L₃imidC@SiO₂</i>	3305 3142	2948 2870	1639	1552	1438	1092 804
<i>Mn^{II}-L₃imidC@SiO₂</i>	3309 3149	2950 2874	1646	1562	1448	1101 802

Στην περίπτωση του υποστηριγμένου οργανικού υποκαταστάτη (*L₃imidC@SiO₂*) οι κορυφές που εμφανίζονται στα 1092 cm⁻¹ και 804 cm⁻¹, αποδίδονται στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα. Οι ίδιες κορυφές εμφανίζονται στο τροποποιημένο υλικό *ICGOPS* στα 1120 cm⁻¹ και 802 cm⁻¹ αντίστοιχα.

Η κορυφή που εντοπίζεται στα 1639 cm⁻¹ στο φάσμα του υλικού *L₃imidC@SiO₂* αποδίδεται στη δόνηση του ιμινικού δεσμού της βάσης του Schiff $\nu(C=N)$, ενώ στο φάσμα του υποστηριγμένου συμπλόκου *Mn^{II}-L₃imidC@SiO₂* η ίδια κορυφή είναι μετατοπισμένη στα 1646 cm⁻¹ γεγονός που υποδεικνύει την ένταξη των ατόμων μαγγανίου στα άτομα αζώτου του ιμινικού δεσμού. Επιπλέον η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(N-H)$ (1552 cm⁻¹) του τροποποιημένου υλικού *L₃imidC@SiO₂* μετατοπίζεται στον συμπλοκοποιημένο και ακινητοποιημένο υποκαταστάτη (1562 cm⁻¹) με αποτέλεσμα να υποδεικνύεται η ένταξη των ατόμων μαγγανίου και στους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη.

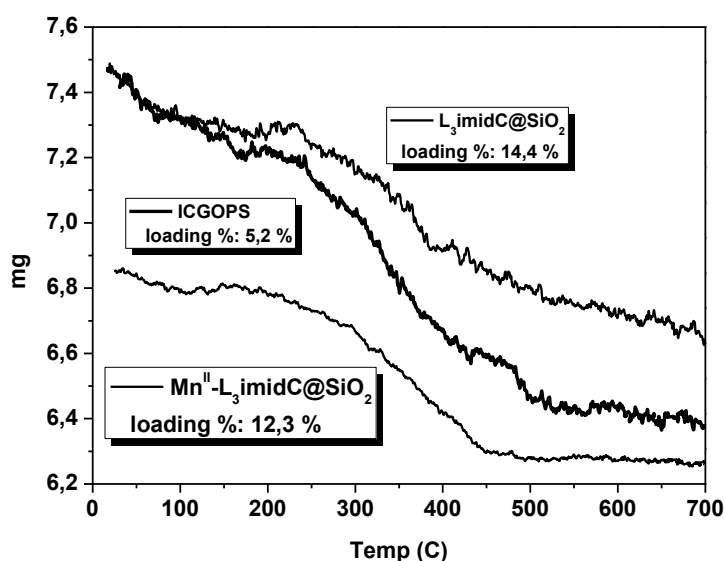


Σχήμα Γ.12: Φάσμα mid-IR των υλικών ICGOPS, $L_3\text{imidC@SiO}_2$ και $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}L_3\text{imidC@SiO}_2$, όπου $L_3\text{imid}$: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$

✓ Θερμική ανάλυση (TG-DTA)

Οι καμπύλες TG-DTA των υλικών ICGOPS, $L_3\text{imidC@SiO}_2$ και $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}L_3\text{imidC@SiO}_2$ ελήφθησαν σε θερμοκρασία 10-700 °C με ροή ξηρού οξυγόνου (Σχήμα Γ.13). Στον Πίνακα Γ.5 παρουσιάζεται ο υπολογισμός της φόρτωσης (loading, mmol g^{-1}) σε οργανικό μέρος των υλικών όπως προκύπτει σε κάθε περίπτωση από επεξεργασία των θερμογραφημάτων τους.

Σύμφωνα με την καμπύλη TG-DTA του τροποποιημένου υλικού $L_3\text{imidC@SiO}_2$ παρατηρείται σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματος που οφείλεται στην θερμική διάσπαση του οργανικού υποκαταστάτη $L_3\text{imid}$. Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 14,4 %. Αντίστοιχα στην περίπτωση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}L_3\text{imidC@SiO}_2$ η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 12,3 % και αποδίδεται στη συνολική ποσότητα του οργανικού υποκαταστάτη που έχει ακινητοποιηθεί στην επιφάνεια της SiO_2 . Επιπλέον υπολογίστηκε η ποσότητα που αντιστοιχεί στο MnO_2 και είναι ίση με 1,7%.



Σχήμα Γ.13: Καμπύλες TG-DTA των υλικών ICGOPS, $L_3\text{imidC@SiO}_2$ και $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}L_3\text{imidC@SiO}_2$, όπου $L_3\text{imid}$: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$

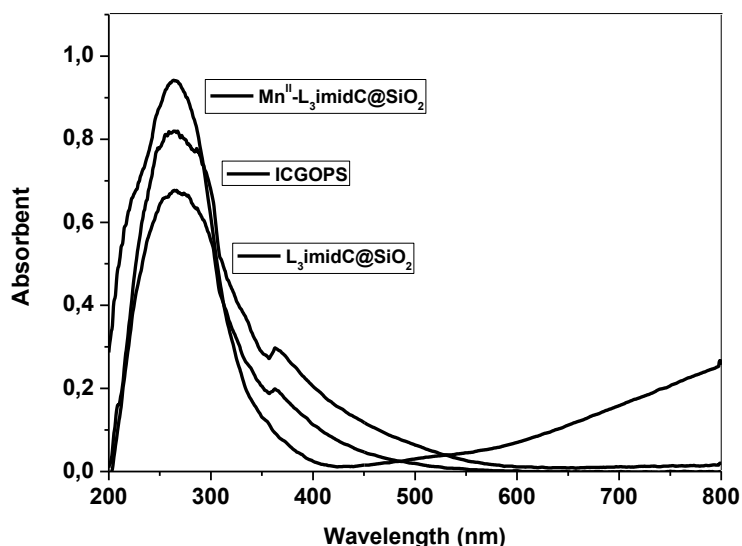
Πίνακας Γ.5: Οργανική φόρτωση των υλικών ICGOPS, $L_3\text{imidC@SiO}_2$ και $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}L_3\text{imidC@SiO}_2$, όπου $L_3\text{imid}$: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$

Ένωση	Loading (%)	Ligand loading (mmol g^{-1})	Mn loading (mmol g^{-1})
ICGOPS	5,2	0,53	-
$L_3\text{imidC@SiO}_2$	14,4	0,29	-
$\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}L_3\text{imidC@SiO}_2$	12,3	0,24	0,22

✓ **Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (DRS)**

Στο Σχήμα Γ.14 παρουσιάζεται το φάσμα υπεριώδους-ορατού των υλικών ICGOPS, $L_3\text{imidC@SiO}_2$ και $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}L_3\text{imidC@SiO}_2$, το οποίο ελήφθη σε στερεή κατάσταση (DRS) στην περιοχή 200-800 nm^{194-199a}. Αρχικά εμφανίζονται οι ταινίες στα 263 nm, 264 nm και 265 nm για τα υλικά ICGOPS, $L_3\text{imidC@SiO}_2$ και $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}L_3\text{imidC@SiO}_2$ αντίστοιχα που αποδίδονται σε μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ των ιμιδαζολικών δακτυλίων. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του υποστηριγμένου συμπλόκου ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}L_3\text{imidC@SiO}_2$) η συγκεκριμένη κορυφή είναι μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με το φάσμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $L_3\text{imidC@SiO}_2$. Επιπλέον εμφανίζεται η ταινία στα 321 nm για το υλικό $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}L_3\text{imidC@SiO}_2$, η οποία αντιστοιχεί σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμινικού δεσμού $\nu(\text{C}=\text{N})$ και παρατηρείται ότι είναι μετατοπισμένη σε μικρότερα μήκη κύματος σε

σχέση με το φάσμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $L_3imidC@SiO_2$ (363 nm) ενισχύοντας περαιτέρω το σχηματισμό του υποστηριγμένου συμπλόκου.

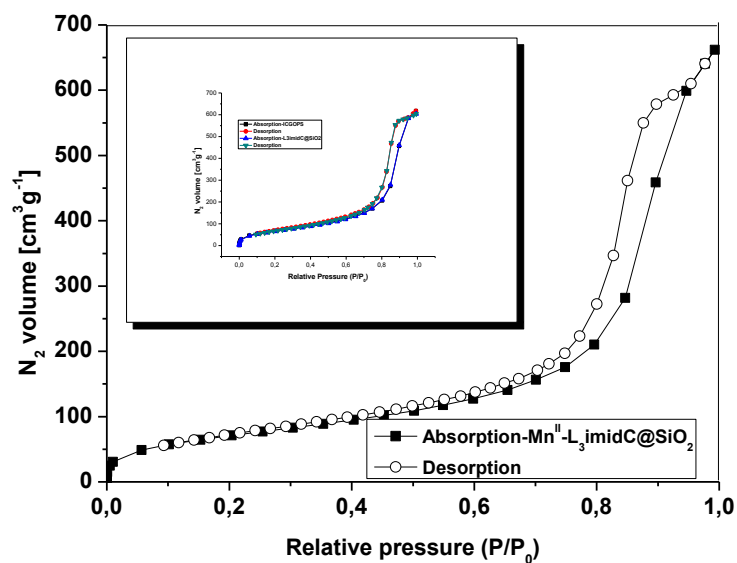


Σχήμα Γ.14: Φάσμα DRS των υλικών ICGOPS, $L_3imidC@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$

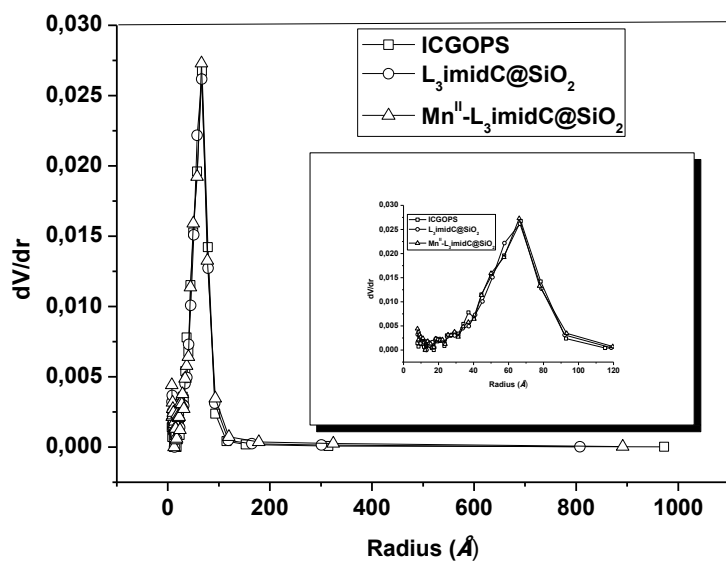
✓ Ποροσιμετρία

Από τη μελέτη των ισόθερμων ρόφησης N_2 για τα υλικά ICGOPS, $L_3imidC@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$ προκύπτει ότι οι ισόθερμες είναι τύπου IV με βρόγχο υστέρησης $H_2^{203-204}$ (Σχήμα Γ.15). Η κατανομή των πόρων των παραπάνω υλικών πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο BJH.

Μετά την ακινητοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη L_3imid και την σύνθεση του τροποποιημένου υλικού $L_3imidC@SiO_2$ παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας ($253 \text{ m}^2/\text{g}$), έναντι της ειδικής επιφάνειας του υλικού υποστήριξης ($300 \text{ m}^2/\text{g}$). Στη συνέχεια με την ένταξη του Mn^{II} και την σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$ η ειδική επιφάνεια εμφάνισε μια μικρή αύξηση ($263 \text{ m}^2/\text{g}$), η οποία πιθανόν υποδεικνύει την καλύτερη οργάνωση της δομής του υποκαταστάτη μετά την συμπλοκοποίηση. Στον Πίνακα Γ.6 εμφανίζονται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, του όγκου των πόρων καθώς και της μέγιστης διαμέτρου για τα υλικά $L_3imidC@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$.



Σχήμα Γ.15: Ισόθερμες ρόφησης N_2 για τα υλικά $ICGOPS$, $L_3imidC@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$



Σχήμα Γ.16: Διάγραμμα κατανομής πόρων για τα υλικά $ICGOPS$, $L_3imidC@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$

Πίνακας Γ.6: Χαρακτηριστικά της υφής των υλικών $L_3imidC@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$

Υλικά	Ειδική Επιφάνεια (m^2g^{-1})	Όγκος Πόρων (ccg^{-1})	Μέγιστη Διάμετρος Πόρων (nm)
$L_3imidC@SiO_2$	253	0.908	13,31
$Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$	263	0.929	13,22

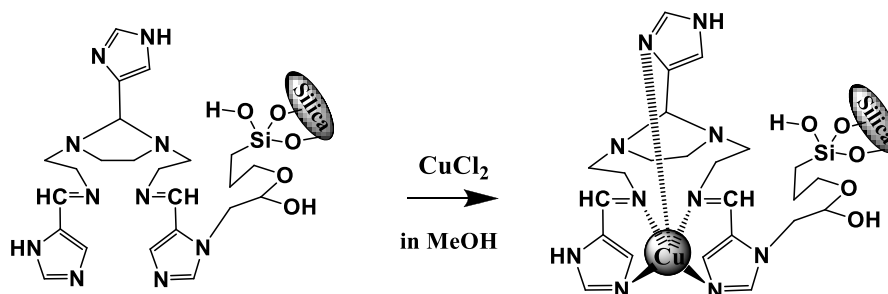
Γ.3 Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$

Η σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου χαλκού στηρίζεται στην αντίδραση του ακινητοποιημένου βιομιμητικού υποκαταστάτη όπως αυτή περιγράφηκε στην ενότητα Γ.1 και στο Σχήμα Γ.1 με άλας του Cu^{II} σε οργανικούς υποκαταστάτες.

Πειραματική διαδικασία

Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II}

Σε 20 ml μεθανόλης προστίθενται 500 mgr του τροποποιημένου υλικού $L_3imidG@SiO_2$. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα Γ.2 η φόρτωση για το υλικό $L_3imidG@SiO_2$ σε οργανικό φορτίο υπολογίστηκε σε 0,38 mmol/gr, άρα εδώ η προστιθέμενη ποσότητα περιέχει υποκαταστάτη 0,18 mmol. Στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται σιγά-σιγά και υπό συνεχή ανάδευση 0,38 mmol (51 mgr) $CuCl_2$, τα οποία έχουν ήδη διαλυθεί σε 5 ml μεθανόλη. Η αναλογία που χρησιμοποιείται είναι $L_3imid:Cu^{II} = 1:2$. Το τελικό διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h. Ακολούθησε διήθηση και έκπλυση του προϊόντος $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$ με μεθανόλη, αιθανόλη και διαιθυλαιθέρα και έπειτα ξήρανση αυτού υπό κενό στους 60 °C για 24 h (Σχήμα Γ.17).

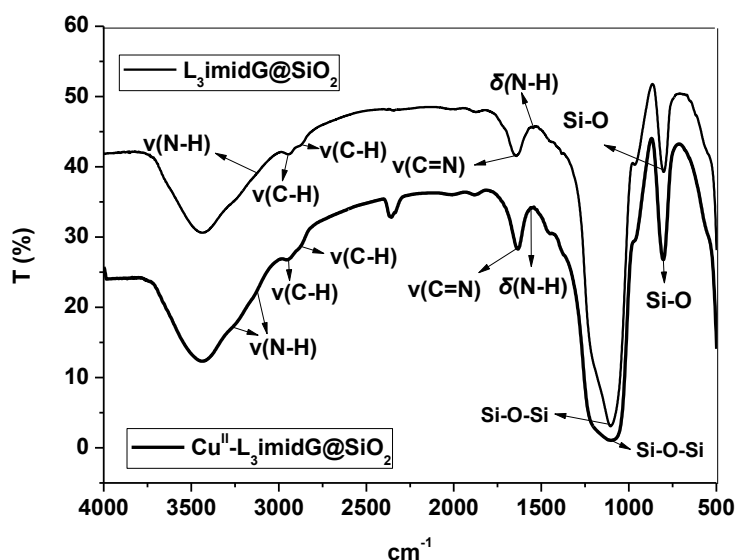


Σχήμα Γ.17: Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$

Ο χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$ πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερέρυθρου (mid-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-DRS) και ποροσιμετρία.

✓ **Φασματοσκοπία υπερέρυθρου (mid-IR)**

Ο χαρακτηρισμός του υλικού $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$ πραγματοποιήθηκε στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Σχήμα Γ.18). Στον Πίνακα Γ.7 παρουσιάζονται οι αποδόσεις μερικών χαρακτηριστικών δονήσεων του καθώς και του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη για σύγκριση¹⁹⁴⁻¹⁹⁶.



Σχήμα Γ.18: Φάσμα mid-IR των υλικών $L_3imidG@SiO_2$ και $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$

Πίνακας Γ.7: Αποδόσεις χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος IR των υλικών $L_3imidG@SiO_2$ και $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$

Ένωση	$\nu(N-H)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C=N)$	$\delta(N-H)$	$\nu(C=C)$	Si-O-Si
$L_3imidG@SiO_2$	3306 3121	2946 2872	1642	1544	1452	1106 801
$Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$	3295 3137	2952 2870	1651	1554	1456	1090 800

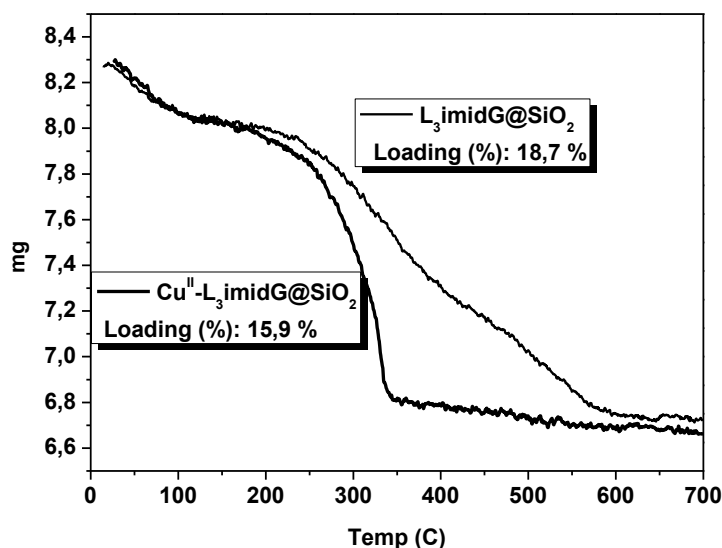
Σύμφωνα με το φάσμα mid-IR του ακινητοποιημένου οργανικού υποκαταστάτη ($L_3imidG@SiO_2$) οι κορυφές στα 1106 cm^{-1} , 971 cm^{-1} και 801 cm^{-1} αποδίδονται σε

δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O, Si-OH και σε συμμετρικές δονήσεις τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα.

Η κορυφή στα 1642 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση του ιμινικού δεσμού της βάσης του Schiff, ενώ στην περίπτωση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$ αυτή εμφανίζεται στα 1651 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη υποδηλώνοντας την ένταξη του χαλκού στα άτομα αζώτου του ιμινικού δεσμού. Επιπλέον η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(\text{N-H})$ (1544 cm^{-1}) στο υλικό $\text{L}_3\text{imidG@SiO}_2$ μετατοπίζεται στον συμπλοκοποιημένο και ακινητοποιημένο υποκαταστάτη ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$) (1554 cm^{-1}) με αποτέλεσμα να υποδεικνύεται ένταξη των ατόμων χαλκού και στους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη.

✓ Θερμική ανάλυση (TG-DTA)

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$ καταγράφηκε στην περιοχή θερμοκρασιών $10\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ με ροή ξηρού οξυγόνου και εμφανίζεται συγκριτικά με το θερμογράφημα του $\text{L}_3\text{imidG@SiO}_2$ στο Σχήμα Γ.19. Στον Πίνακα Γ.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών για την φόρτωση (loading, mmol g^{-1}) σε οργανικό μέρος των δύο παραπάνω υλικών.



Σχήμα Γ.19: Καμπύλη TG-DTA των υλικών $\text{L}_3\text{imidG@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$, όπου $\text{L}_3\text{imid}: \text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$

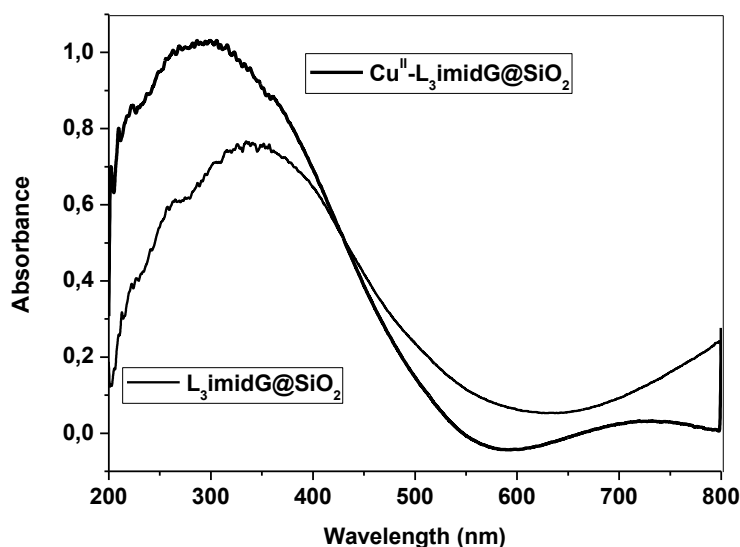
Σύμφωνα με την καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ η συνολική απώλεια βάρους του δείγματος αντιστοιχεί σε ποσοστό 15,9 % και αποδίδεται στην αποδόμηση των οργανικών ομάδων του υλικού. Επιπλέον υπολογίστηκε η ποσότητα που αντιστοιχεί στο οξείδιο CuO και είναι ίση με 1,5%.

Πίνακας Γ.8: Αποτελέσματα οργανικής φόρτωσης των υλικών $L_3imidG@SiO_2$ και Cu^{II} - $L_3imidG@SiO_2$

Ένωση	Loading (%)	Ligand Loading($mmolg^{-1}$)	Metal Loading ($mmolg^{-1}$)
$L_3imidG@SiO_2$	18,7	0,38	-
Cu^{II} - $L_3imidG@SiO_2$	15,9	0,32	0,28

✓ **Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (DRS)**

Το φάσμα υπεριώδους ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ ελήφθη σε στερεή κατάσταση (DRS) στην περιοχή 200-800 nm και παρατίθεται συγκριτικά με το φάσμα υπεριώδους του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $L_3imidG@SiO_2$ στο Σχήμα Γ.20¹⁹⁴⁻¹⁹⁹.

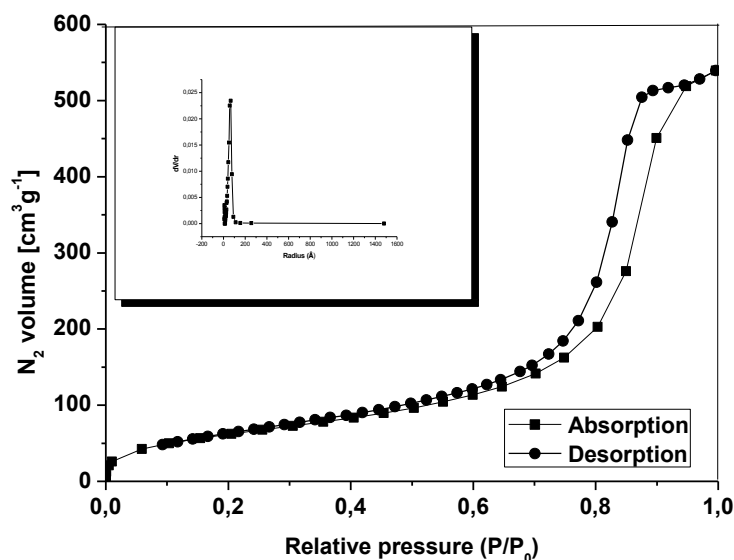


Σχήμα Γ.20: Φάσμα UV-vis σε στερεή κατάσταση (DRS) των υλικών $L_3imidG@SiO_2$ και Cu^{II} - $L_3imidG@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$

Η ταινία που εμφανίζεται στα 250 nm στο φάσμα DRS του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$ αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις των ιμιδαζολικών δακτυλίων και είναι μετατοπισμένη σε σχέση με το φάσμα του ακινητοποιημένου οργανικού υποκαταστάτη $L_3imidG@SiO_2$ (261 nm). Επιπλέον η ταινία στα 316 nm αντιστοιχεί σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταβάσεις του ιμινικού δεσμού $\nu(C=N)$ και έχει μετατοπιστεί σε μικρότερα μήκη κύματος, αφού στην περίπτωση του υλικού $L_3imidG@SiO_2$ εμφανίζεται στα 334 nm. Τέλος η κορυφή που εμφανίζεται στα 708 nm οφείλεται σε $d \rightarrow d$ μεταπτώσεις του μετάλλου.

✓ Ποροσιμετρία

Από τη μελέτη της ισόθερμης ρόφησης N_2 για το υποστηριγμένο σύμπλοκο $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$ στους 77 K προέκυψε ότι η ισόθερμη είναι τύπου IV με βρόγχο υστέρησης H_2 (Σχήματα Γ.21 και Γ.22)²⁰³⁻²⁰⁴. Στον Πίνακα Γ.9 παρουσιάζονται συγκριτικά οι τιμές για την ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των πόρων αλλά και για την μέγιστη διάμετρο των υλικών $L_3imidG@SiO_2$ και $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$.



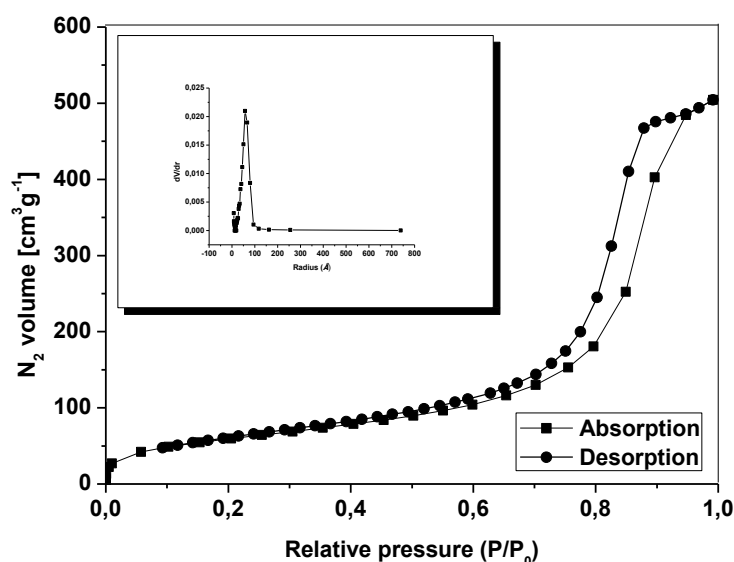
Σχήμα Γ.21: Ισόθερμες ρόφησης N_2 και κατανομή πόρων του υποστηριγμένου οργανικού υποκαταστάτη $L_3imidG@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$

Η ακινητοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη L_3imid ($C_{18}H_{24}N_{10}$) μείωσε την ειδική επιφάνεια, όπως επίσης και τον όγκο των πόρων της κolloειδούς σίλικας που χρησιμοποιήθηκε ως υλικό υποστήριξης. Περαιτέρω μείωση παρατηρήθηκε με την

ένταξη του Cu^{II} . Πιο συγκεκριμένα μετά την σύνθεση του τροποποιημένου υλικού $\text{L}_3\text{imidG@SiO}_2$ η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε στα $231 \text{ m}^2/\text{g}$, ενώ στην περίπτωση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$ στα $217 \text{ m}^2/\text{g}$.

Πίνακας Γ.9: Χαρακτηριστικά της υφής των υλικών $\text{L}_3\text{imidG@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$, όπου L_3imid : $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$

Υλικά	Ειδική Επιφάνεια (m^2g^{-1})	Όγκος Πόρων (ccg^{-1})	Μέγιστη Διάμετρος Πόρων (nm)
$\text{L}_3\text{imidG@SiO}_2$	231	0.805	13,28
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$	217	0.751	11.47



Σχήμα Γ.22: Ισόθερμες ρόφησης N_2 και κατανομή πόρων του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$, όπου L_3imid : $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$

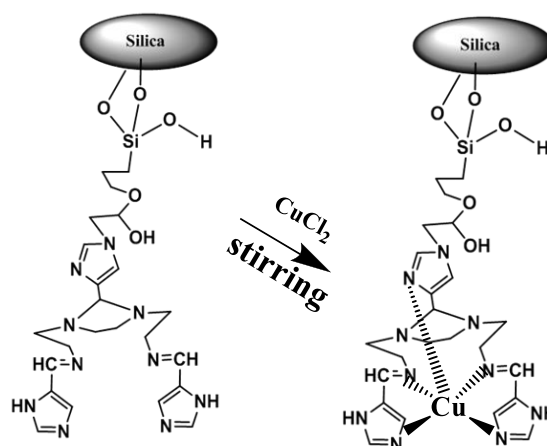
Γ.4 Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$

Η σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου πραγματοποιήθηκε με αντίδραση του ακινητοποιημένου βιομιμητικού υποκαταστάτη η σύνθεση του οποίου περιγράφηκε στην ενότητα Γ.2 και στα Σχήματα Γ.8, Γ.9 και Γ.10 με άλας Cu^{II} σε οργανικούς διαλύτες ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$).

Πειραματική διαδικασία

Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II}

Σε 5 ml μεθανόλης διαλύονται 0,13 mmol (16 mgr) $CuCl_2$ και στη συνέχεια στο διάλυμα προστίθενται 0,18 mmol (90 mgr) της ένωσης $L_3imidC@SiO_2$. Το τελικό διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h (Σχήμα Γ.23). Ακολουθεί έκλυση του τελικού προϊόντος ($Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$) με μεθανόλη και αιθανόλη και έπειτα ξήρανση αυτού υπό κενό σε θερμοκρασία $T = 60^\circ C$ για 24 h.



Σχήμα Γ.23: Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$

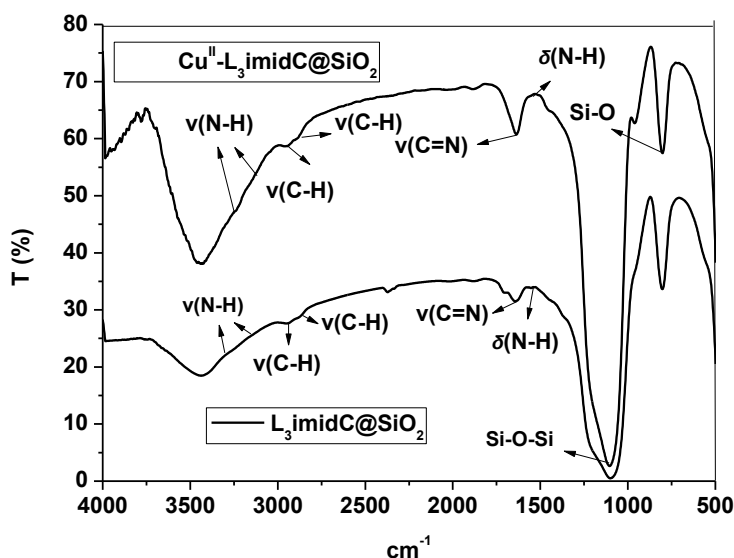
Ο χαρακτηρισμός του $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$ έλαβε χώρα με φασματοσκοπία υπερώθρου (mid-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (DRS) και ποροσιμετρία.

✓ Φασματοσκοπία υπερώθρου (mid-IR)

Το φάσμα υπερώθρου (mid-IR) του υλικού $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$ ελήφθη στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Σχήμα Γ.24). Επιπλέον στον Πίνακα Γ.10 παρουσιάζονται οι αποδόσεις των σημαντικότερων χαρακτηριστικών κορυφών του καθώς και του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη ($L_3imidC@SiO_2$) για σύγκριση¹⁹⁴⁻¹⁹⁶.

Σύμφωνα με το φάσμα mid-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$, οι κορυφές που εμφανίζονται στα 1101 cm^{-1} και 800 cm^{-1} αντιστοιχούν στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si και στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O αντίστοιχα. Οι ίδιες κορυφές στην περίπτωση του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $L_3imidC@SiO_2$ εμφανίζονται στα 1092 cm^{-1} και 804 cm^{-1} αντίστοιχα. Η κορυφή στα 1642 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού της βάσης του Schiff

$\nu(\text{C}=\text{N})$, ενώ η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(\text{N}-\text{H})$ εμφανίζεται στα 1553 cm^{-1} . Η μετατόπιση των δύο παραπάνω κορυφών σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές στο φάσμα υπερέθρου του υλικού $L_3\text{imidC@SiO}_2$ (1639 cm^{-1} , 1552 cm^{-1}) υποδεικνύει την ένταξη των ατόμων Cu^{II} στα άτομα αζώτου του ιμινικού δεσμού, αλλά και στους ιμιδαζολικούς δακτύλιους του οργανικού υποκαταστάτη.



Σχήμα Γ.24: Φάσμα mid-IR των υλικών $L_3\text{imidC@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}-L_3\text{imidC@SiO}_2$, όπου $L_3\text{imid}$: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$

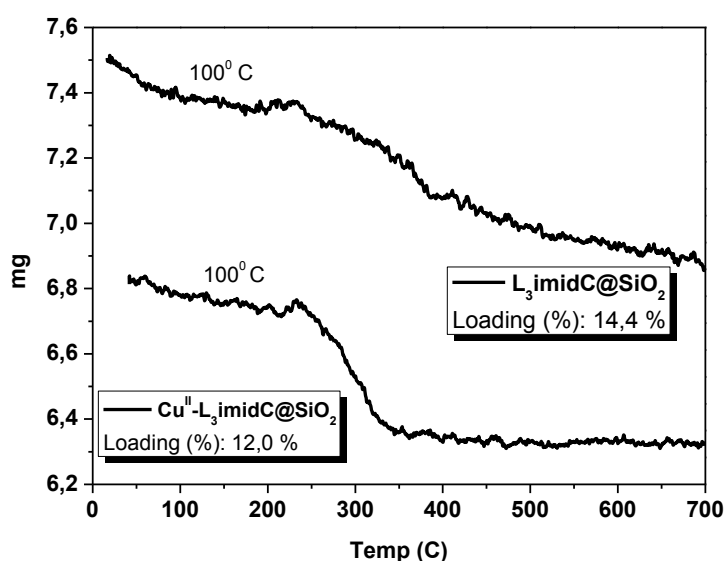
Πίνακας Γ.10: Αποδόσεις χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος υπερέθρου των υλικών $L_3\text{imidC@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}-L_3\text{imidC@SiO}_2$, όπου $L_3\text{imid}$: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$

Ένωση	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\delta(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Si-O-Si
$L_3\text{imidC@SiO}_2$	3305 3142	2948 2870	1639	1552	1438	1092 804
$\text{Cu}^{\text{II}}-L_3\text{imidC@SiO}_2$	3312 3153	2943 2885	1642	1553	1449	1101 800

✓ **Θερμική ανάλυση (TG-DTA)**

Στο Σχήμα Γ.25 παρουσιάζεται η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}-L_3\text{imidC@SiO}_2$, που καταγράφηκε μεταξύ των θερμοκρασιών $10-700 \text{ }^\circ\text{C}$ με ροή ξηρού οξυγόνου, συγκριτικά με το θερμογράφημα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $L_3\text{imidC@SiO}_2$. Στον Πίνακα Γ.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα

των υπολογισμών για την φόρτωση (loading, mmol g^{-1}) σε οργανικό μέρος των δύο παραπάνω υλικών. Σύμφωνα με την καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$ η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 12,0% και αποδίδεται στη θερμική διάσπαση των οργανικών ομάδων του υλικού. Επιπλέον υπολογίστηκε η ποσότητα που αντιστοιχεί στο οξείδιο CuO και είναι ίση με 1,7%.



Σχήμα Γ.25: Καμπύλη TG-DTA των υλικών $\text{L}_3\text{imidC@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$, όπου L_3imid : $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$

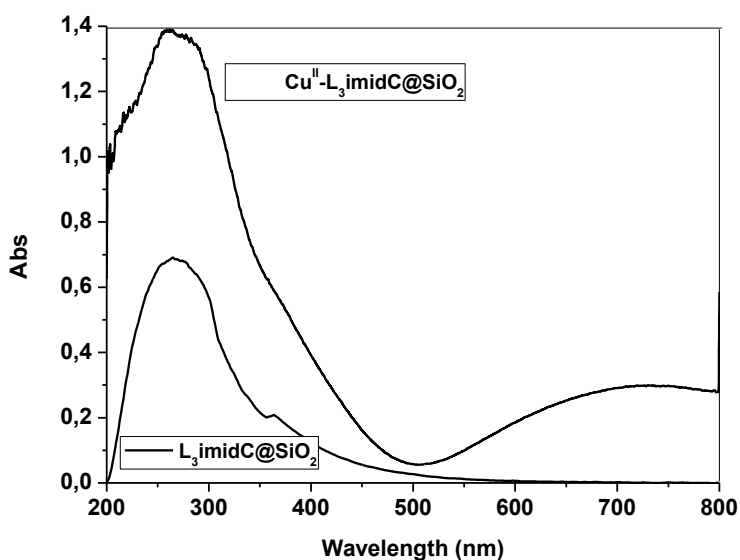
Πίνακας Γ.11: Αποτελέσματα οργανικής φόρτωσης των υλικών $\text{L}_3\text{imidC@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$, όπου L_3imid : $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$

Ένωση	Loading (%)	Ligand loading (mmol g^{-1})	Metal loading (mmol g^{-1})
$\text{L}_3\text{imidC@SiO}_2$	14,4	0,29	-
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$	12,0	0,24	0,21

✓ **Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-DRS)**

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$ παρουσιάζεται συγκριτικά με το φάσμα του ακινητοποιημένου οργανικού υποκαταστάτη $\text{L}_3\text{imidC@SiO}_2$ στο Σχήμα Γ.26. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή 200-800 nm σε στερεή κατάσταση (DRS)¹⁹⁴⁻¹⁹⁹. Η ταινία που εμφανίζεται στα 279 nm στο φάσμα του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$

$L_3imidC@SiO_2$ αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις των ιμιδαζολικών δακτυλίων και έχει μετατοπιστεί σε υψηλότερα μήκη κύματος (279 nm) σε σχέση με τον μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη $L_3imidC@SiO_2$ (264 nm). Με αυτόν τον τρόπο υποδεικνύεται η σύνδεση των ατόμων Cu^{II} στους ιμιδαζολικούς δακτύλιους του υποκαταστάτη. Επιπλέον η ταινία στα 357 nm για το υλικό $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$ που αντιστοιχεί σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμινικού δεσμού $\nu(C=N)$ μετατοπίζεται σε μικρότερα μήκη κύματος σε σχέση με το φάσμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $L_3imidC@SiO_2$ (363 nm). Η μετατόπιση αυτή αποδίδεται στην σύμπλεξη του μετάλλου με τα άτομα αζώτου του ιμινικού δεσμού. Τέλος η κορυφή που εμφανίζεται στα 708 nm οφείλεται σε $d \rightarrow d$ μεταπτώσεις του μετάλλου.



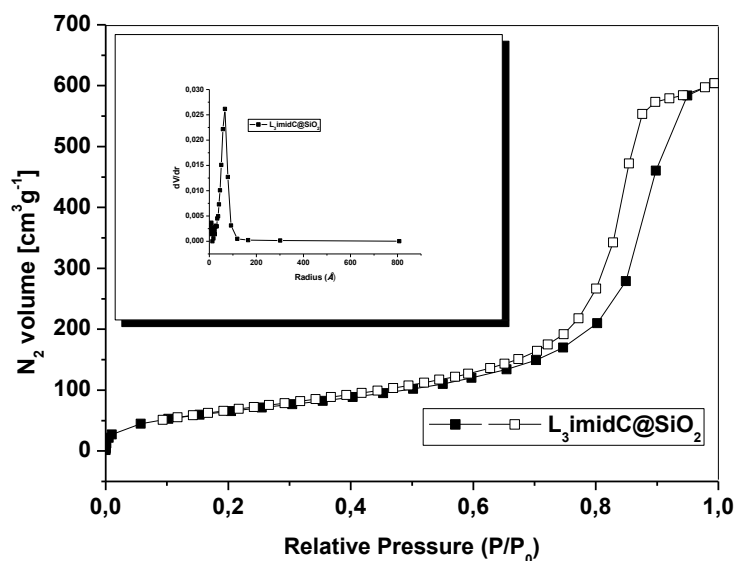
Σχήμα Γ.26: Φάσμα υπεριώδους-ορατού (DRS) των υλικών $L_3imidC@SiO_2$ και $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$

✓ Ποροσιμετρία

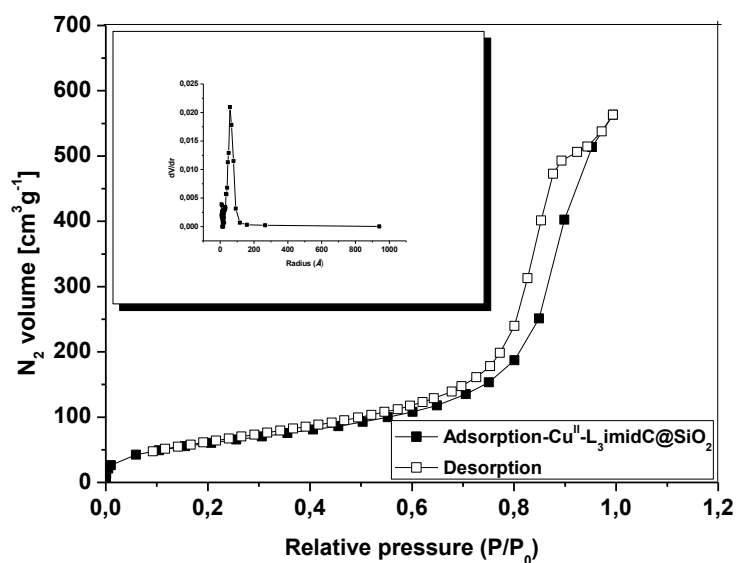
Από την μελέτη της ισόθερμης ρόφησης N_2 για το υποστηριγμένου συμπλοκο $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$ προκύπτει ότι η ισόθερμη είναι τύπου IV με βρόγχο υστέρησης H_2^{204} (Σχήμα Γ.27 και Γ.28). Στον Πίνακα Γ.12 παρουσιάζονται συγκριτικά οι τιμές για την ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των πόρων αλλά και για την μέγιστη διάμετρο των υλικών $L_3imidC@SiO_2$ και $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$.

Πίνακας Γ.12: Χαρακτηριστικά της υφής των υλικών $L_3imidC@SiO_2$ και $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$

Υλικά	Ειδική Επιφάνεια ($m^2 g^{-1}$)	Όγκος Πόρων ($cc g^{-1}$)	Μέγιστη Διάμετρος Πόρων (nm)
$L_3imidC@SiO_2$	253	0,908	13,31
$Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$	222	0,796	11,45



Σχήμα Γ.27: Ισόθερμη ρόφησης N_2 και διάγραμμα κατανομής πόρων για τα υλικά $ICGOPS$, $L_3imidC@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$



Σχήμα Γ.28: Ισόθερμη ρόφησης N_2 και διάγραμμα κατανομής πόρων του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$

Η ειδική επιφάνεια του τροποποιημένου υλικού $L_{3imidC@SiO_2}$ υπολογίστηκε στα $253 \text{ m}^2/\text{g}$. Μετά την ένταξη του Cu^{II} αυτή μειώνεται στα $222 \text{ m}^2/\text{g}$ με αποτέλεσμα να επιβεβαιώνεται η ακινητοποίηση του μεταλλικού συμπλόκου στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των πόρων του υλικού υποστήριξης²⁰⁵⁻²⁰⁶ (SiO_2). Στον Πίνακα Γ.12 παρουσιάζονται αναλυτικά οι τιμές για την ειδική επιφάνεια των υλικών, το μέγεθος των πόρων και η μέγιστη διάμετρός τους

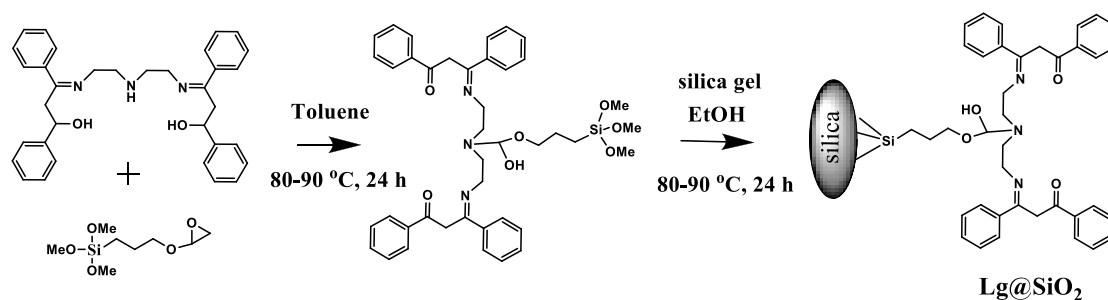
Γ.5 Σύνθεση του Υποστηριγμένου Συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$

Αρχικά ο οργανικός υποκαταστάτης $L\gamma$ ($\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_3$) αντιδράει με το (3-γλυκιδυλοξυλπροπυλ)-τριμεθοξυσιλάνιο ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$) οδηγώντας σε μια νέα πρόδρομη ένωση σιλανίου. Το νέο σιλανο-παράγωγο υδρολύεται παρουσία αιθανόλης και συμπολυμερίζεται με τις επιφανειακές ομάδες της silica ακινητοποιώντας τελικά τον υποκαταστάτη $L\gamma$ στην επιφάνειά της μέσω ομοιοπολικών δεσμών. Τέλος η σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$ έγινε με αντίδραση του ακινητοποιημένου βιομιμητικού υποκαταστάτη με χλωριούχο άλας Cu^{II} σε οργανικούς διαλύτες.

Πειραματική διαδικασία

Ακινητοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη $L\gamma$ σε επιφάνεια SiO_2

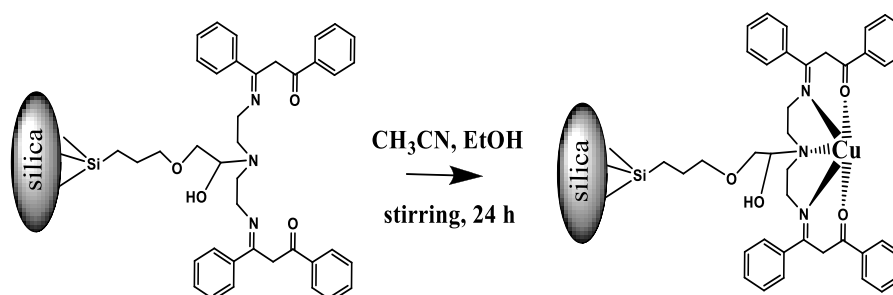
Σε 50 ml τολουόλιο διαλύονται 0,8 mmol (440 mgr) του υποκαταστάτη $L\gamma$ ($\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_3$). Έπειτα προστίθενται 0,6 mmol (167 μl) της ένωσης (3-γλυκιδυλοξυλπροπυλ)-τριμεθοξυσιλάνιο ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$) και το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση με αναρροή σε θερμοκρασία $T=80\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$ για 24 h. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται μια πρόδρομη ένωση σιλανίου, ικανή να υδρολυθεί και να συμπολυμεριστεί. Στη συνέχεια στο μείγμα της αντίδρασης προστίθενται 5 ml αιθανόλης και 1,6 gr silica. Η προσθήκη αιθανόλης και silica στο μείγμα προκαλεί υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης σιλανίου, η οποία τελικά μέσω αντίδρασης συμπολυμερισμού ακινητοποιείται στην επιφάνεια της silica. Το μείγμα αφήνεται να αντιδράσει υπό ανάδευση και αναρροή σε θερμοκρασία $T=80\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$ για άλλες 24 h. Το νέο τροποποιημένο υλικό $L\gamma\text{@SiO}_2$ συλλέγεται με διήθηση υπό κενό και εκπλένεται αρκετές φορές με MeOH , EtOH και διαιθυλαιθέρα. Τέλος ξηραίνεται υπό κενό σε θερμοκρασία $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$ για 24 h (Σχήμα Γ.29).



Σχήμα Γ.29: Πορεία ετερογενεοποίησης του οργανικού υποκαταστάτη **Lg** ($C_{34}H_{33}O_2N_3$) (**Lg@SiO₂**)

Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II}

Σε μείγμα διαλυτών CH_3CN (15 ml) και EtOH (2 ml) προστίθενται (300 mgr) του τροποποιημένου υλικού **Lg@SiO₂**. Από την θερμική ανάλυση του παραπάνω τροποποιημένου υποκαταστάτη υπολογίστηκε το ποσοστό του οργανικού φορτίου που υπάρχει πάνω στη σίλικα και ήταν ίσο με 13,6 %, σύμφωνα με το οποίο υπολογίζονται τα mmol του αντιδρώντος υποκαταστάτη. Στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται σιγά-σιγά και υπό συνεχή ανάδευση 0,126 mmol (16 mgr) $CuCl_2$, τα οποία έχουν ήδη διαλυθεί σε μείγμα διαλυτών $CH_3CN:EtOH = 5:1$. Το τελικό διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση για 24 h. Το προϊόν που προκύπτει (**Cu^{II} -Lg@SiO₂**) υφίσταται διήθηση και έκπλυση με MeOH, EtOH και διαιθυλαιθέρα και ξήρανση υπό κενό σε θερμοκρασία $T=60\text{ }^\circ C$ για 24 h (Σχήμα Γ.30). Ο χαρακτηρισμός του τροποποιημένου υλικού **Lg@SiO₂** και του υποστηριγμένου συμπλόκου **Cu^{II} -Lg@SiO₂** πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπεριώδους (mid-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis) και ποροσιμετρία.



Σχήμα Γ.30: Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου **Cu^{II} -Lg@SiO₂**, όπου **Lg**: $C_{34}H_{33}O_2N_3$

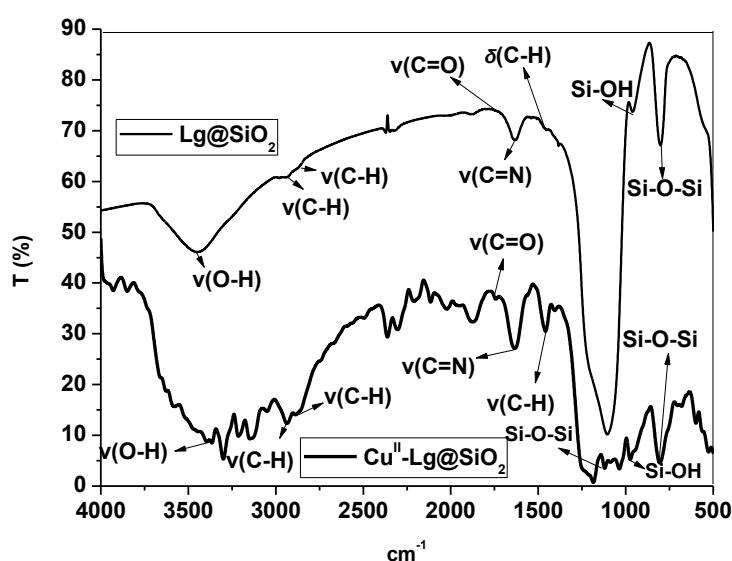
✓ Φασματοσκοπία υπερέθρον (mid-IR)

Το φάσμα υπερέθρον mid-IR του τροποποιημένου υλικού $L\gamma@SiO_2$ και του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$ καταγράφηκε στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Σχήμα Γ.31). Στον Πίνακα Γ.13 παρουσιάζονται οι αποδόσεις μερικών χαρακτηριστικών δονήσεων των συγκεκριμένων φασμάτων^{129, 195-196}.

Πίνακας Γ.13: Αποδόσεις χαρακτηριστικών κορυφών των φασμάτων IR των υλικών $L\gamma@SiO_2$ και $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$, όπου $L\gamma: C_{34}H_{33}O_2N_3$

Ένωση	$\nu(O-H)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=O)$	$\delta(C-H)$	Si-O-Si
$L\gamma@SiO_2$	3442	2857	1634	1731	1462	1108 806
$Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$	3444	2877	1639	1744	1456	1126 812

Σύμφωνα με το φάσμα mid-IR του τροποποιημένου υλικού $L\gamma@SiO_2$ η ευρεία δόνηση στα 3442 cm^{-1} αντιστοιχεί σε κινήσεις των προσροφημένων μορίων H_2O και των OH ομάδων του υποκαταστάτη και της σιλίκας, ενώ η δόνηση στα 1462 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών C-H. Οι κορυφές στα 1108 cm^{-1} , 961 cm^{-1} και 806 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O, Si-OH και στη συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα.



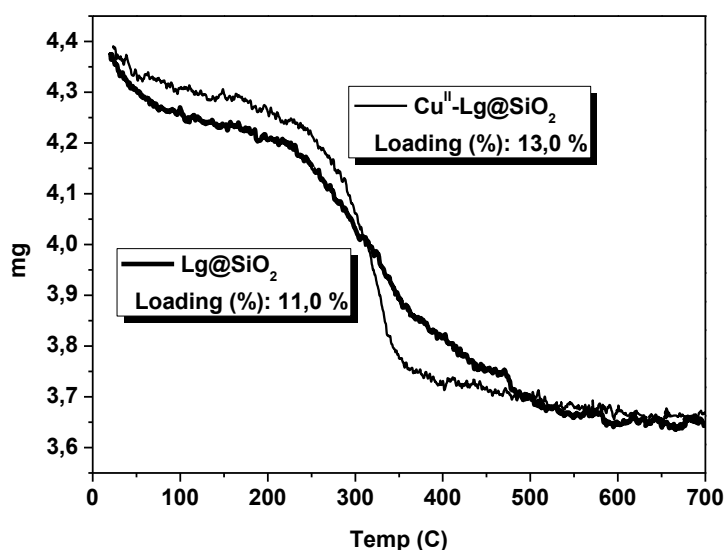
Σχήμα Γ.31: Φάσμα υπερέθρον mid-IR των υλικών $L\gamma@SiO_2$ και $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$, όπου $L\gamma: C_{34}H_{33}O_2N_3$

Η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού ($C=N$) εμφανίζεται στα 1634 cm^{-1} . Η συγκεκριμένη κορυφή παρουσιάζει θετική μετατόπιση σε σχέση με τον μη-ακίνητοποιημένο υποκαταστάτη (1566 cm^{-1}) με αποτέλεσμα να επιβεβαιώνεται η αλληλεπίδραση του οργανικού υποκαταστάτη $L\gamma$ με το υλικό υποστήριξης. Τέλος στα 1731 cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης του δεσμού $C=O$, ενώ στην περίπτωση του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}L\gamma@SiO_2$ η ίδια κορυφή έχει μετατοπιστεί στα 1744 cm^{-1} . Μ'αυτόν τον τρόπο αποδεικνύεται η ένταξη των ατόμων χαλκού στα καρβονυλικά άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη $L\gamma$. Επιπλέον η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού $C=N$ (1639 cm^{-1}) στο υποστηριγμένο σύμπλοκο Cu^{II} έχει μετατοπιστεί σε σχέση με τον μη-ακίνητοποιημένο υποκαταστάτη $L\gamma$ (1566 cm^{-1}) αλλά και σε σχέση με το φάσμα υπερύθρου του ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη $L\gamma@SiO_2$ (1634 cm^{-1}) με αποτέλεσμα να υποδεικνύεται η ένταξη των ατόμων του χαλκού και στα ιμινικά άτομα αζώτου.

✓ Θερμική ανάλυση (TG-DTA)

Η καμπύλη TG-DTA του ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη $L\gamma@SiO_2$ και του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$ καταγράφηκε στην περιοχή θερμοκρασιών $10-700\text{ }^\circ\text{C}$ με ροή ξηρού οξυγόνου και εμφανίζονται συγκριτικά στο Σχήμα Γ.36.

Σύμφωνα με την καμπύλη TG-DTA του υλικού $L\gamma@SiO_2$, από την θερμοκρασία περίπου των $160\text{ }^\circ\text{C}$ ξεκινάει η θερμική αποσύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $L\gamma$, η οποία συνοδεύεται από αποδόμηση των οργανικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια της SiO_2 . Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό $13,6\%$ του συνολικού βάρους του δείγματος. Όμοια στην περίπτωση του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$ από την θερμοκρασία των $150\text{ }^\circ\text{C}$ περίπου παρατηρείται η έναρξη της σταδιακής ελάττωσης του βάρους του δείγματος, λόγω της αποδόμησης των οργανικών ομάδων του ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη. Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό $13,0\%$ και αποδίδεται στο οργανικό φορτίο του υλικού. Στον Πίνακα Δ.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών της φόρτωσης (mmol g^{-1}) σε οργανικού μέρους των παραπάνω υλικών που. Επιπλέον υπολογίστηκε η ποσότητα που αντιστοιχεί στο οξείδιο CuO και είναι ίση με $1,8\%$.



Σχήμα Γ.36: Καμπύλη TG-DTA των υλικών $L\gamma@SiO_2$ και $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$, όπου $L\gamma$: $C_{34}H_{33}O_2N_3$

Πίνακας Γ.14: Οργανική φόρτωση των υλικών $L\gamma@SiO_2$ και $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$, όπου $L\gamma$: $C_{34}H_{33}O_2N_3$

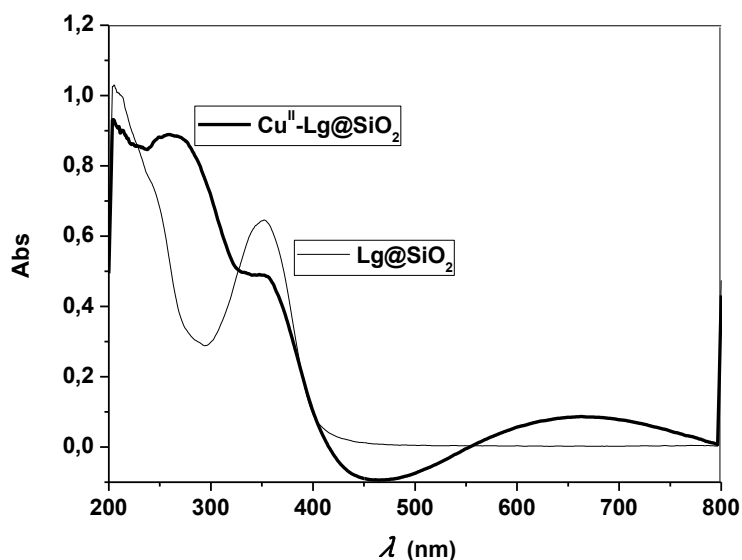
Ένωση	Loading (%)	Ligand loading ($mmol\ g^{-1}$)	Metal loading ($mmol\ g^{-1}$)
$L\gamma@SiO_2$	13,6	0,21	-
$Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$	11,0	0,17	0,15

✓ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (DRS)

Στο Σχήμα Γ.37 εμφανίζεται το φάσμα υπεριώδους-ορατού του ακινητοποιημένου οργανικού υποκαταστάτη $L\gamma@SiO_2$ συγκριτικά με το αντίστοιχο φάσμα του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$. Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν σε στερεή κατάσταση (DRS) στην περιοχή 200–800 nm ^{129, 196, 202}.

Αρχικά στο φάσμα DRS του υλικού $L\gamma@SiO_2$ εντοπίζεται η κορυφή στα 351 nm, η οποία αντιστοιχεί σε μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ του μινικού δεσμού, του δεσμού της καρβονυλικής ομάδας και των αρωματικών δακτυλίων. Εμφανίζονται σε υψηλά μήκη κύματος λόγω φαινομένων συζυγίας καρβονυλικών ομάδων και αρωματικών δακτυλίων, αλλά και αρωματικών δακτυλίων και αμινομάδας. Η συγκεκριμένη κορυφή είναι μετατοπισμένη στο φάσμα του συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη (354 nm) γεγονός που υποδεικνύει την σύνδεση του μετάλλου με τις χαρακτηριστικές

ομάδες του οργανικού υποκαταστάτη. Επιπλέον στα 242 nm εμφανίζεται η ταινία που αποδίδεται σε μεταπτώσεις $n \rightarrow \pi^*$, οι οποίες επίσης εμφανίζονται σε μικρότερα μήκη κύματος λόγω της ύπαρξης ομάδων σε συζυγία. Αντίστοιχα στο φάσμα του $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@SiO}_2$ η κορυφή μετατοπίζεται στα 261 nm. Τέλος η κορυφή που εμφανίζεται στα 708 nm οφείλεται σε $d \rightarrow d$ μεταπτώσεις του μετάλλου.



Σχήμα Γ.37: Διάγραμμα DRS των υλικών Lg@SiO_2 και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@SiO}_2$, όπου Lg : $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_3$

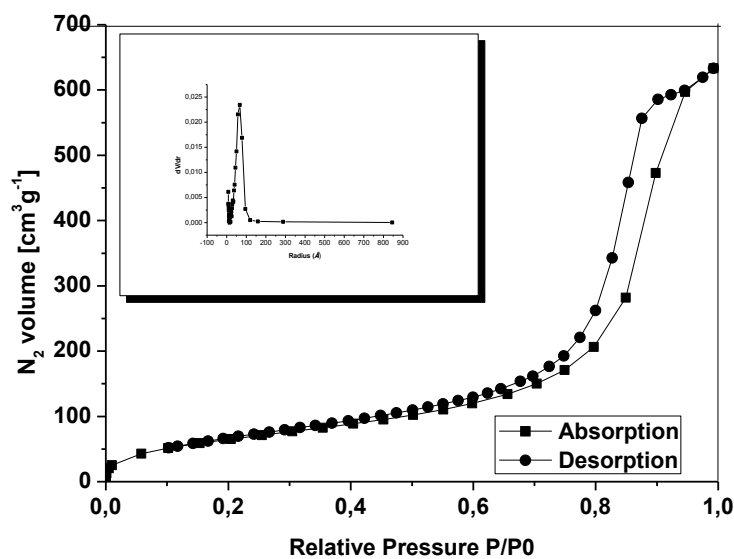
✓ Ποροσιμετρία

Από τη μελέτη των ισόθερων ρόφησης N_2 για το τροποποιημένο υλικό Lg@SiO_2 και το υποστηριγμένο σύμπλοκο $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@SiO}_2$ στους 77 K προέκυψε ότι οι ισόθερμες είναι τύπου IV με βρόγχο υστέρησης $\text{H}_2^{203-204}$ (Σχήματα Γ.38 και Γ.39). Στον Πίνακα Γ.15 παρουσιάζονται οι τιμές για την ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των πόρων αλλά και για την μέγιστη διάμετρό τους.

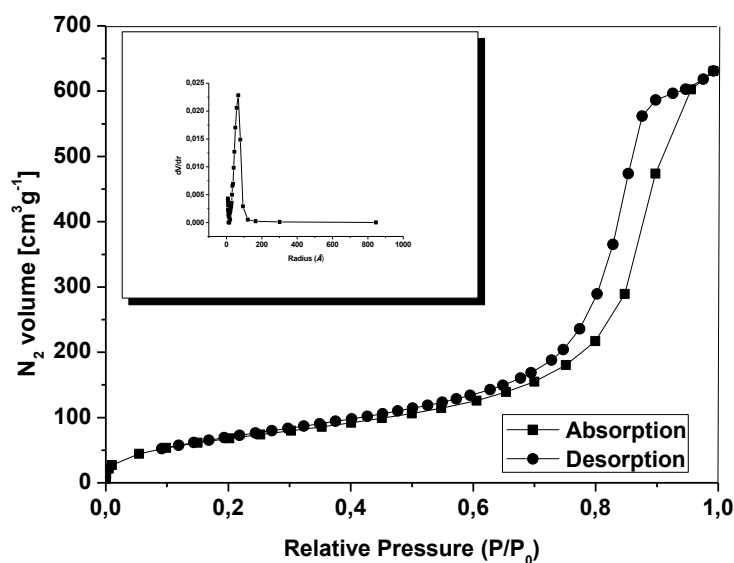
Μετά την ακινητοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη Lg και την σύνθεση του τροποποιημένου υλικού Lg@SiO_2 παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας ($247 \text{ m}^2/\text{g}$), έναντι της ειδικής επιφάνειας του υλικού υποστήριξης ($300 \text{ m}^2/\text{g}$). Στη συνέχεια με την ένταξη του Cu^{II} και την σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@SiO}_2$ η ειδική επιφάνεια εμφάνισε μια μικρή αύξηση ($255 \text{ m}^2/\text{g}$), η οποία πιθανόν υποδεικνύει την καλύτερη οργάνωση της δομής του υποκαταστάτη μετά την συμπλοκοποίηση.

Πίνακας Γ.15: Χαρακτηριστικά υφής των υλικών $L\gamma@SiO_2$ και $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$

Υλικά	Ειδική Επιφάνεια ($m^2 g^{-1}$)	Όγκος Πόρων (ccg^{-1})	Μέγιστη Διάμετρος Πόρων (nm)
$L\gamma@SiO_2$	247	0.926	13,32
$Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$	255	0.934	13,38



Σχήμα Γ.38: Ισόθερμη ρόφησης N_2 και κατανομή πόρων του υποστηριγμένου οργανικού υποκαταστάτη $L\gamma@SiO_2$, όπου $L\gamma: C_{34}H_{33}O_2N_3$



Σχήμα Γ.39: Ισόθερμη ρόφησης N_2 και κατανομή πόρων του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$, όπου $L\gamma: C_{34}H_{33}O_2N_3$

Γ.6 Συνθετικές Πορείες-Συμπεράσματα

Στις επόμενες ενότητες συνοψίζουμε τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των οργανικών υποκαταστατών **L₃imid** (C₁₈H₂₄N₁₀) και **L_γ** (C₃₄H₃₃O₂N₃) καθώς και των υποστηριγμένων συμπλόκων μαγγανίου (II) και χαλκού (II) σε επιφάνεια σίλικας που χρησιμοποιούνται ακολούθως ως καταλύτες.

Οργανικοί Υποκαταστάτες **L₃imid** και **L_γ**

Η σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη **L₃imid** (C₁₈H₂₄N₁₀) πραγματοποιήθηκε με αντίδραση της τριαιθυλενοτετραμίνης με την 4(5)ιμιδαζολκαρβοξαλδεΐδη με αναλογία τριαιθυλενοτετραμίνης:4(5)ιμιδαζολκαρβοξαλδεΐδη 1:3 σε 2 στάδια. Επιπλέον ο υποκαταστάτης **L_γ** (C₃₄H₃₃O₂N₃) παρασκευάστηκε μέσω της αντίδρασης της διαιθυλενοτριαμής με το διβενζουλ-μεθάνιο σε μια αναλογία διαιθυλενοτριαμής:διβενζουλ-μεθάνιο = 1:2.

Ο σχηματισμός των παραπάνω υποκαταστατών πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (mid-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία υπεριώδους (UV), φασματοσκοπία μάζας (MS) και φασματοσκοπία NMR.

Έτσι για τον οργανικό υποκαταστάτη **L₃imid** η φασματοσκοπία υπερύθρου έδωσε κορυφή στα 1652 cm⁻¹ που αποδίδεται στη δόνηση τάσης της βάσης του Schiff C=N. Με την φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού εντοπίστηκαν οι μεταπτώσεις π→π* του ιμινικού δεσμού (306 nm) καθώς και οι μεταπτώσεις π→π* των ιμιδαζολικών δακτυλίων (276 nm). Στη φασματοσκοπία μάζας η κύρια κορυφή στα m/z=381 αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του **L₃imid** συν ένα πρωτόνιο. Στα φάσματα ¹HNMR και ¹³CNMR εντοπίστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές συντονισμού των ατόμων H και C των ιμιδαζολικών δακτυλίων του **L₃imid** και η χαρακτηριστική κορυφή συντονισμού του άνθρακα του ιμινικού δεσμού C=N στα 154 ppm.

Για τον υποκαταστάτη **L_γ** η φασματοσκοπία υπερύθρου έδωσε κορυφή στα 1585 cm⁻¹, η οποία αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού C=N και πιστοποιεί τον σχηματισμό της βάσης του Schiff, ενώ η κορυφή που αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού C=O δεν εμφανίζεται γεγονός που αποδεικνύει ότι ο υποκαταστάτης βρίσκεται στην ενολική μορφή. Στη φασματοσκοπία μάζας η κύρια κορυφή στα m/z=516,3 αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του **L_γ** συν ένα πρωτόνιο. Στο φάσμα ¹³CNMR εντοπίστηκε η χαρακτηριστική κορυφή συντονισμού του άνθρακα του ιμινικού δεσμού C=N στα 154 ppm.

Υποστηριγμένα σύμπλοκα Mn^{II} και Cu^{II} η επιφάνεια κolloειδούς σίλικας

Μέθοδος I'

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η σταδιακή πορεία σύνθεσης των υποστηριγμένων συμπλόκων Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$, Cu^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και Cu^{II} - $Lγ@SiO_2$ σε επιφάνεια σίλικας. Αναλυτικά, η ετερογενοποίηση των οργανικών υποκαταστατών L_3imid και $Lγ$ έλαβε χώρα σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο οι υποκαταστάτες αντέδρασαν με το (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)τριμεθοξυ-σιλάνιο για τον σχηματισμό νέας πρόδρομης ένωσης σιλανίου, η οποία ακινητοποιείται μέσω ομοιοπολικών δεσμών (grafting) στην επιφάνεια της σίλικας.

Στην συνέχεια οι ακινητοποιημένοι υποκαταστάτες $L_3imidG@SiO_2$ και $Lγ@SiO_2$ αντέδρασαν με χλωριούχα άλατα μαγγανίου (II) και χαλκού (II) προς σχηματισμό των παραπάνω υποστηριγμένων συμπλόκων. Ο χαρακτηρισμός των υλικών πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (mid-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis) και ποροσιμετρία.

Το φάσμα υπερύθρου του ετερογενοποιημένου υποκαταστάτη $L_3imidG@SiO_2$ παρουσιάζει την χαρακτηριστική κορυφή της βάσης του Schiff στα 1642 cm^{-1} , ενώ η ίδια κορυφή στην περίπτωση του μη-ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_3imid ανιχνεύτηκε στα 1652 cm^{-1} . Με αυτόν τον τρόπο υποδεικνύεται η δέσμευση του και η αλληλεπίδραση με το ανόργανο υλικό υποστήριξης. Από την θερμική ανάλυση υπολογίστηκε η απώλεια βάρους του υλικού της τάξης του 18,7%, ποσοστό που αντιστοιχεί στο οργανικό τμήμα του υλικού που δεσμεύτηκε στην επιφάνεια της σίλικας. Επιπλέον με την φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού στερεάς κατάστασης εντοπίστηκαν κορυφές που αποδίδονται σε μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ του ιμινικού δεσμού (334 nm) και των ιμιδαζολικών δακτυλίων (261 nm) του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_3imid . Τέλος υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια του υλικού στα $231\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ και ο όγκος των πόρων ίσος με $0,805\text{ ccg}^{-1}$. Η μείωση των παραπάνω τιμών της τροποποιημένης σίλικας σε σχέση με την αρχική υποδεικνύει την ακινητοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη L_3imid στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των πόρων της σίλικας.

Όσον αφορά τα υποστηριγμένα σύμπλοκα Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και Cu^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ στα φάσματα υπερύθρου εντοπίστηκαν οι κορυφές στα 1648 cm^{-1} και 1651 cm^{-1} αντίστοιχα που αποδίδονται στη δόνηση τάσης του δεσμού $C=N$. Από τις καμπύλες TG-DTA υπολογίστηκε η συνολική απώλεια βάρους των δύο δειγμάτων ίση

με 17% και 16,7% αντίστοιχα και οφείλεται στην αποδόμηση του οργανικού μέρους των υλικών. Επιπλέον με την φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού για το υποστηριγμένο σύμπλοκο $Mn^{II}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$ εντοπίστηκαν οι κορυφές στα 263 nm και 315 nm που αποδίδονται σε μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ των ιμιδαζολικών δακτυλίων και του ιμινικού δεσμού αντίστοιχα. Οι ίδιες κορυφές εμφανίστηκαν στα 250 nm και 316 nm αντίστοιχα για το υποστηριγμένο σύμπλοκο $Cu^{II}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$. Τέλος από την μελέτη των ισόθερων ρόφησης N_2 για τα παραπάνω υβριδικά υλικά προέκυψε ότι οι ισόθερμες είναι τύπου IV με βρόγχο υστέρησης H_2 . Η ειδική επιφάνεια και για τα δύο υλικά μειώθηκε περαιτέρω στα $227\text{ m}^2/\text{g}$ και $217\text{ m}^2/\text{g}$ αντίστοιχα.

Το φάσμα υπερύθρου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $L\gamma\text{@SiO}_2$ εμφάνισε την κορυφή στα 1634 cm^{-1} που αποδίδεται στη δόνηση της βάσης του Schiff($C=N$), έναντι των 1585 cm^{-1} του μη-ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $L\gamma$. Από την θερμική ανάλυση υπολογίστηκε η απώλεια βάρους του υλικού της τάξης του 13,6% που αντιστοιχεί στο οργανικό τμήμα που δεσμεύτηκε στη σίλικα. Στην φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού εντοπίστηκαν κορυφές στα 351 nm και στα 242 nm που αποδίδονται σε μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ του ιμινικού δεσμού, του δεσμού της καρβονυλικής ομάδας και των αρωματικών δακτυλίων καθώς και σε μεταπτώσεις $n \rightarrow \pi^*$ αντίστοιχα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη. Τέλος υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια ($247\text{ m}^2/\text{g}$) του υλικού, η οποία έχει μειωθεί σε σχέση με το υλικό υποστήριξης ($300\text{ m}^2/\text{g}$) γεγονός που υποδεικνύει την ακινητοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη $L\gamma$ στην επιφάνεια και τους πόρους της σίλικας.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$ έδωσε την κορυφή στα 1639 cm^{-1} , έναντι των 1634 cm^{-1} του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $L\gamma\text{@SiO}_2$. Η μετατόπιση της κορυφής υποδεικνύει την ένταξη του Cu^{II} στον ιμινικό δεσμό και άρα την σύνθεση του καταλύτη $Cu^{II}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$. Από την θερμική ανάλυση παρατηρήθηκε η θερμική διάσπαση του οργανικού μέρους του υλικού από τους $160\text{ }^\circ\text{C}$ περίπου σε ποσοστό 13%. Επιπλέον με την φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού εντοπίστηκε η κορυφή στα 354 nm, που αντιστοιχεί σε μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ του ιμινικού δεσμού, του δεσμού της καρβονυλικής ομάδας και των αρωματικών δακτυλίων. Η συγκεκριμένη κορυφή είναι μετατοπισμένη σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή του ακινητοποιημένου μη-συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη υποδεικνύοντας ένταξη του μαγγανίου στο μόριό του. Τέλος από την ποροσιμετρία παρατηρήθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειας του $Cu^{II}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$ ($255\text{ m}^2/\text{g}$), έναντι των του $L\gamma\text{@SiO}_2$ ($247\text{ m}^2/\text{g}$)

γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην καλύτερη οργάνωση της δομής του **L₃** μετά την συμπλοκοποίηση.

Μέθοδος 2^η

Η ετερογενοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη **L₃imid** σε επιφάνεια κolloειδούς σίλικας έλαβε χώρα σε δύο στάδια. Αρχικά πραγματοποιήθηκε τροποποίηση της σίλικας σε ιμιδαζολ-3-(γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)-σίλικα και στη συνέχεια ολοκληρώνεται η σύνθεση και ακινητοποίηση του **L₃imid** μέσω αντίδρασης της τροποποιημένης σίλικας με επιπλέον ποσότητα ιμιδαζολίου. Τελικά ο ακινητοποιημένος υποκαταστάτης **L₃imidC@SiO₂** αντέδρασε με χλωριούχα άλατα μαγγανίου (II) και χαλκού (II) προς σχηματισμό των υποστηριγμένων συμπλόκων **Mn^{II}-L₃imidC@SiO₂** και **Cu^{II}-L₃imidC@SiO₂**. Ο χαρακτηρισμός των υλικών πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis) και ποροσιμετρία.

Το φάσμα υπερύθρου του ετερογενοποιημένου υποκαταστάτη **L₃imidC@SiO₂** παρουσιάζει την χαρακτηριστική κορυφή της βάσης του Schiff στα 1639 cm^{-1} , ενώ η ίδια κορυφή στην περίπτωση του μη-ακινητοποιημένου υποκαταστάτη **L₃imid** ανιχνεύτηκε στα 1652 cm^{-1} . Από την θερμική ανάλυση υπολογίστηκε η απώλεια βάρους του υλικού της τάξης του 14,4%, ποσοστό που αντιστοιχεί στον υποκαταστάτη που δεσμεύτηκε στην επιφάνεια της σίλικας. Επιπλέον με την φασματοσκοπία υπεριώδους στερεάς κατάστασης εντοπίστηκαν κορυφές που αποδίδονται σε μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ του ιμινικού δεσμού (363 nm) και των ιμιδαζολικών δακτυλίων (264 nm) του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη **L₃imid**. Τέλος υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια του υλικού στα $253\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ και ο όγκος των πόρων ίσος με $0,908\text{ ccg}^{-1}$ μειωμένα επίσης σε σχέση με την κolloειδή, μη-τροποποιημένη σίλικα υποδεικνύοντας την ακινητοποίηση του **L₃imid** στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των πόρων της σίλικας.

Όσον αφορά τα υποστηριγμένα σύμπλοκα **Mn^{II}-L₃imidC@SiO₂** και **Cu^{II}-L₃imidC@SiO₂**, στα φάσματα υπερύθρου οι κορυφές που εντοπίστηκαν στα 1646 cm^{-1} και 1642 cm^{-1} αντίστοιχα αποδίδονται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=N. Από τις καμπύλες TG-DTA υπολογίστηκε η συνολική απώλεια βάρους των δύο δειγμάτων ίση με 13,6% και 13,2% αντίστοιχα. Επιπλέον στα φάσματα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου **Mn^{II}-L₃imidG@SiO₂** οι κορυφές που εντοπίστηκαν στα 265 nm και 321 nm αποδίδονται σε μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ των ιμιδαζολικών δακτυλίων και του ιμινικού δεσμού αντίστοιχα. Οι ίδιες κορυφές εμφανίστηκαν στα 279 nm και 357 nm αντίστοιχα στο υποστηριγμένο σύμπλοκο **Cu^{II}-L₃imidG@SiO₂**. Τέλος μετά την

ένταξη του Mn^{II} και Cu^{II} στον ακινητοποιημένο οργανικό υποκαταστάτη $L_3imidC@SiO_2$ ($253\ m^2/g$) παρατηρήθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειας στα $263\ m^2/g$ που οφείλεται πιθανόν στην καλύτερη οργάνωση της δομής του υποκαταστάτη μετά την συμπλοκοποίηση. Αντίθετα στο $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$ η ειδική επιφάνεια μειώθηκε ($222\ m^2/g$).

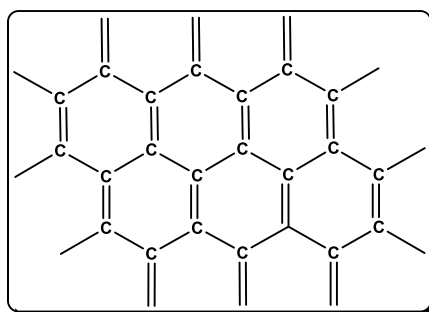
Δ. Σύνθεση και Χαρακτηρισμός των Υποστηριγμένων σε Χημικά Τροποποιημένο Ενεργό Άνθρακα Συμπλόκων Mn και Cu

Δ.1 Ενεργός Άνθρακας AC₀

Η χρήση του ενεργού άνθρακα ως υλικό υποστήριξης για την σύνθεση νέων ετερογενοποιημένων καταλυτών στηρίζεται στο χαμηλό του κόστος αλλά και στις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειάς του, οι οποίες μπορούν να διαμορφωθούν κατάλληλα. Γι' αυτό το λόγο στη συγκεκριμένη εργασία ο ενεργός άνθρακας AC₀ χρησιμοποιείται ως υλικό υποστήριξης για τη παρασκευή υποστηριγμένων συμπλόκων Mn και Cu.

Διαδικασία προετοιμασίας

Αρχικά ποσότητα ενεργού άνθρακα (300 mgr) τοποθετείται στον φούρνο στους 100 °C για 24 h με σκοπό να απομακρυνθεί η υγρασία. Στο Σχήμα Δ.1 εμφανίζεται η δομή του ενεργού άνθρακα AC₀²⁰⁷. Ο χαρακτηρισμός του πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (mid-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), ποροσιμετρία, φασματοσκοπία μ-RAMAN και περίθλαση ακτίνων-X (XRD).



Activated Carbon Charcoal

Σχήμα Δ.1: Δομή του ενεργού άνθρακα AC₀²⁰⁷

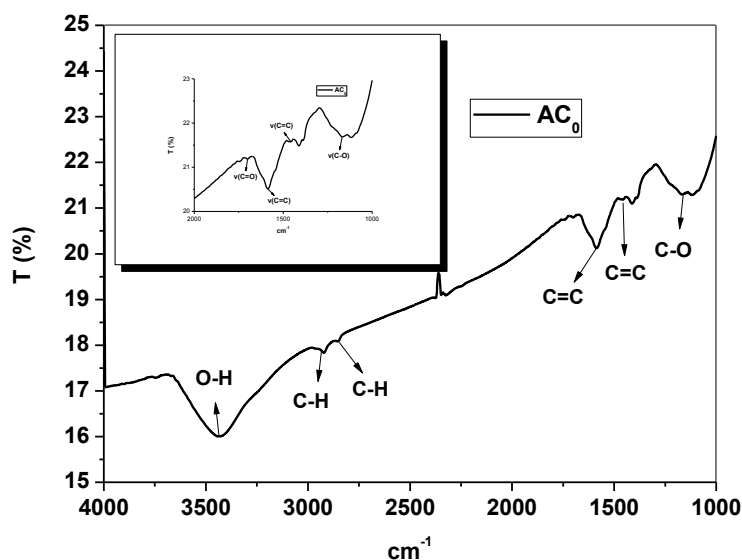
✓ Φασματοσκοπία υπερύθρου (mid-IR)

Το φάσμα υπερύθρου του ενεργού άνθρακα AC₀, το οποίο εμφανίζεται στο Σχήμα Δ.2 καταγράφηκε στην περιοχή 4000-400 cm⁻¹ με την μέθοδο mid-IR. Στον Πίνακα Δ.1 δίνονται χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR καθώς και οι αποδόσεις τους στηριζόμενοι σε κατάλληλη βιβλιογραφία^{195-196, 208}.

Πίνακας Δ.1: Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του ενεργού άνθρακα AC₀

Ένωση	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$
Ενεργός Άνθρακας (AC ₀)	3430	2922 2853	1700	1460 1582	1167

Στα 2922 cm^{-1} και 2853 cm^{-1} οι κορυφές που εμφανίζονται, αποδίδονται σε ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών CH₂ αντίστοιχα. Επιπλέον η κορυφή στα 1460 cm^{-1} και 1582 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των αρωματικών δεσμών C=C. Τέλος οι κορυφές στα 1700 cm^{-1} και 1167 cm^{-1} αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης των δεσμών C=O και C-O αντίστοιχα.



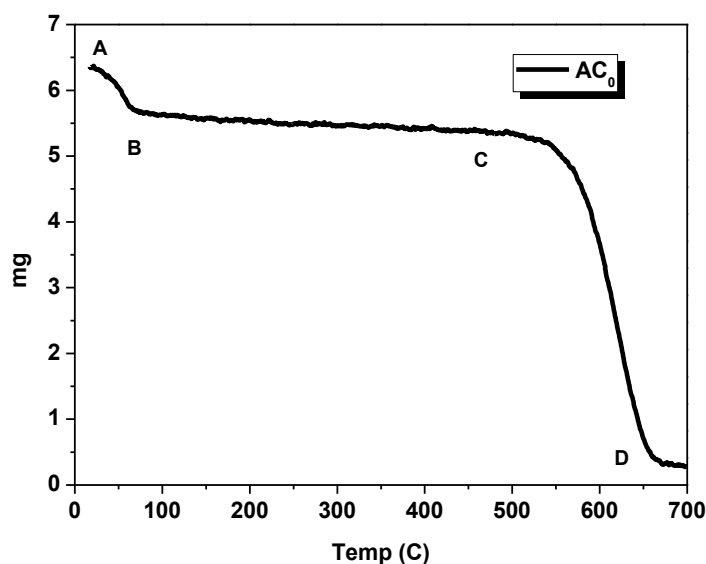
Σχήμα Δ.2: Φάσμα mid-IR του ενεργού άνθρακα AC₀

✓ **Θερμική ανάλυση (TG-DTA)**

Το διάγραμμα TG-DTA του ενεργού άνθρακα AC₀, το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα Δ.3 καταγράφηκε στην περιοχή θερμοκρασιών 10-700 °C με ροή ξηρού οξυγόνου.

Σύμφωνα με την καμπύλη TG-DTA του ενεργού άνθρακα AC₀ η θερμική διάσπαση του υλικού πραγματοποιείται σε 2 στάδια²⁰⁹. Αρχικά μεταξύ των θερμοκρασιών 18-70 °C (A→B) παρατηρείται ελάττωση του βάρους, η οποία οφείλεται στην παρουσία υγρασίας στο δείγμα, ενώ μέχρι την θερμοκρασία των 430 °C περίπου επικρατεί

θερμική σταθερότητα χωρίς να μεταβάλλεται το βάρος του. Τέλος μεταξύ των σημείων C-D (430-700 °C) πραγματοποιείται η θερμική διάσπαση του υλικού. Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 94,74 %, ενώ το υπόλοιπο 5,28 % αποδίδεται στην ύπαρξη αλάτων.

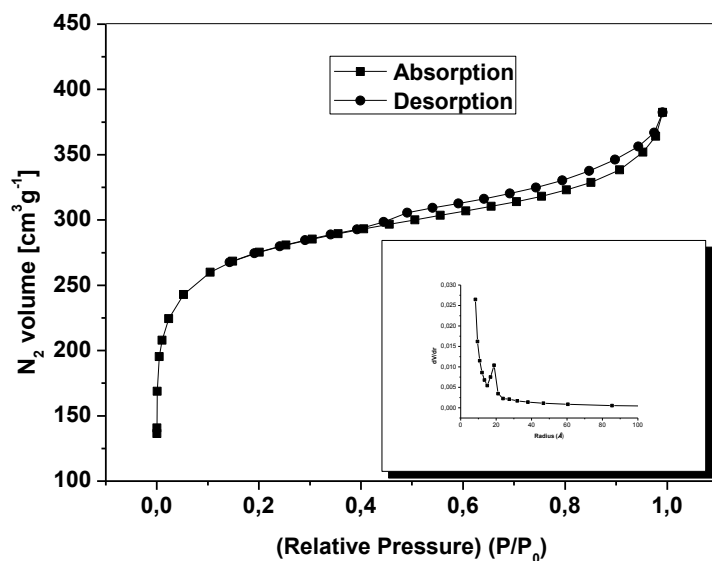


Σχήμα 4.3: Καμπύλη TG-DTA του ενεργού άνθρακα AC_0

✓ Ποροσιμετρία (B.E.T.)

Οι ισόθερμες ρόφησης (προσρόφηση-εκρόφηση) N_2 του ενεργού άνθρακα AC_0 εμφανίζονται στο διάγραμμα του Σχήματος 4.4. Τέτοιου είδους γραφικές παραστάσεις δεν είναι χαρακτηριστικές για τον ενεργό άνθρακα διότι παρατηρείται μία απότομη αύξηση της προσροφημένης ποσότητας N_2 για τιμές $P/P^0 > 0,75$.

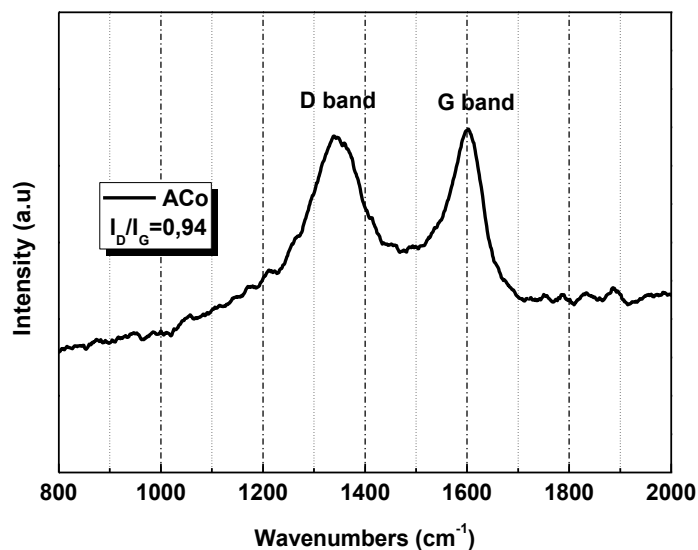
Θεωρείται πιθανόν να ακολουθείται ένας συνδυασμός ισόθερμων τύπου I και II²¹⁰⁻²¹². Ο μηχανισμός που προτείνεται είναι η προσρόφηση μορίων του N_2 (οριζόντιο τμήμα) σε πόρους πολύ μικρών διαστάσεων του υλικού, η οποία συνοδεύεται αρχικά από τον σχηματισμό μονοστοιβάδας που καλύπτει όλη την επιφάνεια του στερεού και στη συνέχεια πολυστοιβάδων καταλήγοντας σε τριχοειδή συμπίκνωση²¹³. Υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια του υλικού (μέθοδος B.E.T.) ίση με $857 \text{ m}^2/\text{g}$ και ο όγκος των πόρων ίσος με $0,56 \text{ cc/g}$. Επιπλέον η κατανομή των πόρων πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο BJH και παρατηρήθηκε η εμφάνιση μιας οξείας κορυφής σε ακτίνα $18,83 \text{ \AA}$, η ύπαρξη της οποίας υποδεικνύει μικροπορώδη φύση του υλικού.



Σχήμα 1.4: Ισόθερμες ρόφησης N₂ και κατανομή πόρων για τον ενεργό άνθρακα ACo

✓ Φασματοσκοπία μ-RAMAN

Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζεται το φάσμα Raman του ενεργού άνθρακα ACo με σκοπό την μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών του υλικού. Σύμφωνα με το παρακάτω φάσμα εντοπίζονται δύο κορυφές.

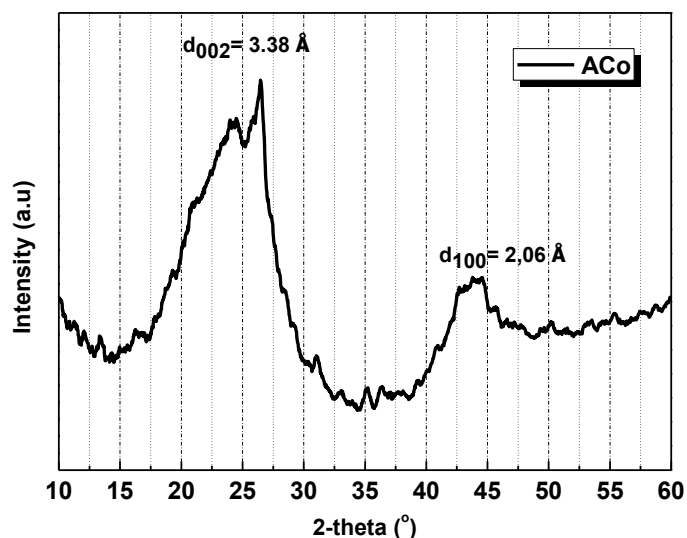


Σχήμα 1.5: Φάσμα Raman του ενεργού άνθρακα ACo

Η κορυφή στα 1600 cm^{-1} (G band) αντιστοιχεί σε δονήσεις έκτασης τύπου E_{2g} sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα. Η κορυφή στα 1341 cm^{-1} (D band) οφείλεται στην ύπαρξη ατόμων άνθρακα υβριδισμού sp^3 ως αποτέλεσμα της εμφάνισης ατελειών στις άκρες κυρίως των γραφιτικών επιπέδων του ενεργού άνθρακα. Ο λόγος των εντάσεων I_D/I_G χρησιμοποιείται ως μέτρο της κρυσταλλικότητας του υλικού αφού η ίδια μειώνεται ενώ αυξάνεται η ένταση της κορυφής D^{214} . Για τον ενεργό άνθρακα ο λόγος I_D/I_G είναι ίσος με 0,94 και υποδεικνύει κυρίως την ύπαρξη αταξίας στο πλέγμα του υλικού.

✓ Τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD)

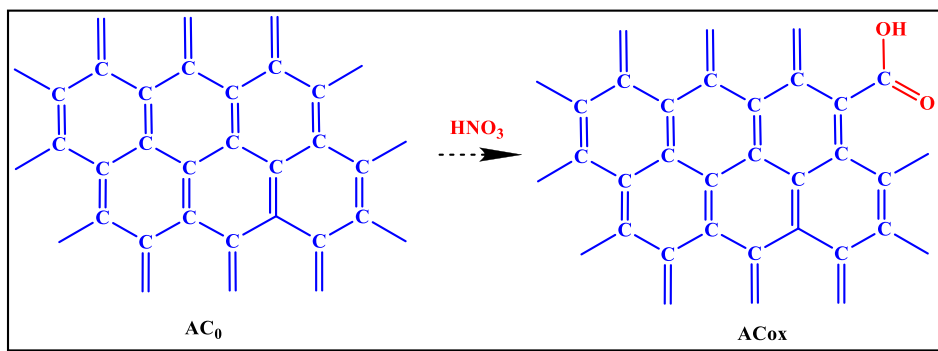
Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD του ενεργού άνθρακα *ACo*. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε εύρος γωνιών 2θ από 10° έως 60° με βήμα $0,03^\circ$ και με χρόνο 2 sec το κάθε βήμα. Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα εμφανίζεται η ανάκλαση $\langle 002 \rangle$, η οποία αντιστοιχεί στη γωνία $26,35^\circ$ με απόσταση $d_{002}=3,38\text{ \AA}$ και η ανάκλαση $\langle 100 \rangle$, η οποία αντιστοιχεί στην γωνία $43,87^\circ$ με απόσταση $d_{100}=2,06\text{ \AA}$ αντίστοιχα²⁰⁸. Η δομή του ενεργού άνθρακα χαρακτηρίζεται ως *τυρβοστατική*, αφού αποτελείται από ένα συνδυασμό κρυσταλλικής και άμορφης φάσης²¹⁵. Η ύπαρξη των κρυστάλλων επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση των παραπάνω κορυφών και η απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου d_{002} η οποία ισούται με $3,38\text{ \AA}$ στον ενεργό άνθρακα είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη απόσταση ενδοστρωματικού χώρου του γραφίτη ($3,35\text{ \AA}$) με αποτέλεσμα να υποδεικνύεται η ύπαρξη αταξίας στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού²¹⁶⁻²¹⁸.



Σχήμα Δ.6: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) του ενεργού άνθρακα ACo

Δ.2 Χημική τροποποίηση μέσω οξείδωσης του ενεργού άνθρακα (ACox)

Η χημική τροποποίηση του ενεργού άνθρακα ACo πραγματοποιείται μέσω οξείδωσής του με HNO_3 , με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ομάδες οξυγόνου στην επιφάνειά του και συγκεκριμένα λειτουργικές ομάδες καρβοξυλίου ($-\text{COOH}$)^{131, 219-220}. Η εμφάνιση των ομάδων αυτών προσδίδει στον ενεργό άνθρακα έναν χαρακτήρα οξέος-βάσεως και αυξάνει την υδροφιλικότητα της επιφάνειάς του με αποτέλεσμα να επιτρέπεται η ακινητοποίηση μεταλλικών συμπλόκων πάνω σ' αυτή (Σχήμα Γ.7).



Σχήμα Δ.7: Οξείδωση της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα με νιτρικό οξύ (π. HNO_3 , 65 % w/w)²⁵

Πειραματική διαδικασία

Σε 90 ml π. νιτρικού οξέος (π. HNO_3 65 % w/w) προστίθενται 500 mgr ενεργού άνθρακα ACo. Το παραπάνω μείγμα αντιδρά υπό ανάδευση σε θερμοκρασία $T=105-$

110 °C για 6 h. Έπειτα ακολουθεί διήθηση του μείγματος και παραμονή αυτού στον φούρνο σε θερμοκρασία T=100 °C για 24 h. Τέλος πραγματοποιήθηκε πλύση του στερεού με απιονισμένο νερό αρκετές φορές ώστε το pH του διηθήματος να είναι ουδέτερο (pH=7). Ο χαρακτηρισμός του χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα *ACox* έλαβε χώρα με φασματοσκοπία υπερύθρου (mid-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία μ-RAMAN, περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και ποροσιμετρία.

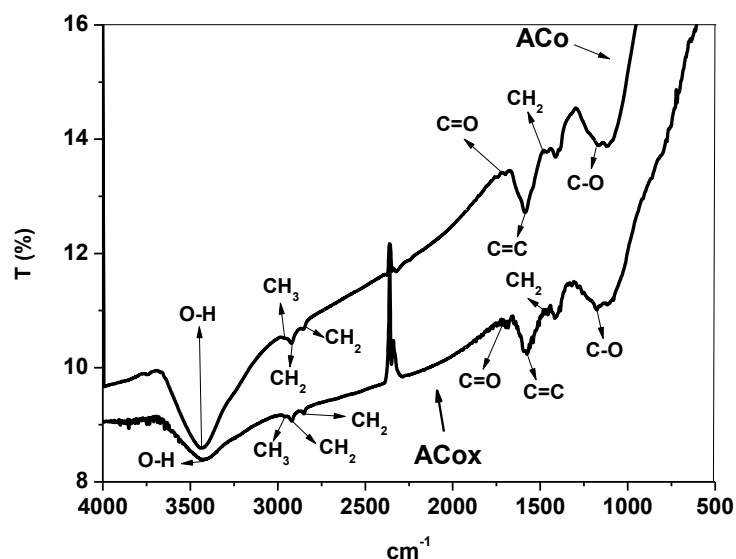
✓ **Φασματοσκοπία υπερύθρου (mid-IR)**

Το φάσμα υπερύθρου του ενεργού άνθρακα *ACox* καταγράφηκε στην περιοχή 4000-400 cm⁻¹ με την μέθοδο mid-IR και εμφανίζεται στο *Σχήμα 4.8* σε συνδυασμό με το φάσμα υπερύθρου του ενεργού άνθρακα *ACo* για λόγους σύγκρισης. Στον *Πίνακα 4.2* δίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των παραπάνω φασμάτων IR καθώς και οι αποδόσεις τους λαμβάνοντας υπόψη την κατάλληλη βιβλιογραφία^{195-196, 208}.

Στα 3419 cm⁻¹ εμφανίζεται μια έντονη κορυφή, η οποία αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών O-H. Οι ταινίες στα 2959 cm⁻¹, 2919 cm⁻¹ και 2850 cm⁻¹ αντιστοιχούν σε συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών CH₃, ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών CH₂ και συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών CH₂ αντίστοιχα.

Πίνακας 4.2: Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του ενεργού άνθρακα *ACo* και του χημικά τροποποιημένου μέσω οξειδωσής του ενεργού άνθρακα *ACox*

<i>Ένωση</i>	<i>ν(O-H)</i>	<i>ν(C=O)</i>	<i>ν(C=C)</i>	<i>ν(C-O)</i>
<i>ACo</i>	3430	1700	1460	1167
<i>ACox</i>	3419	1715	1472 1580	1176



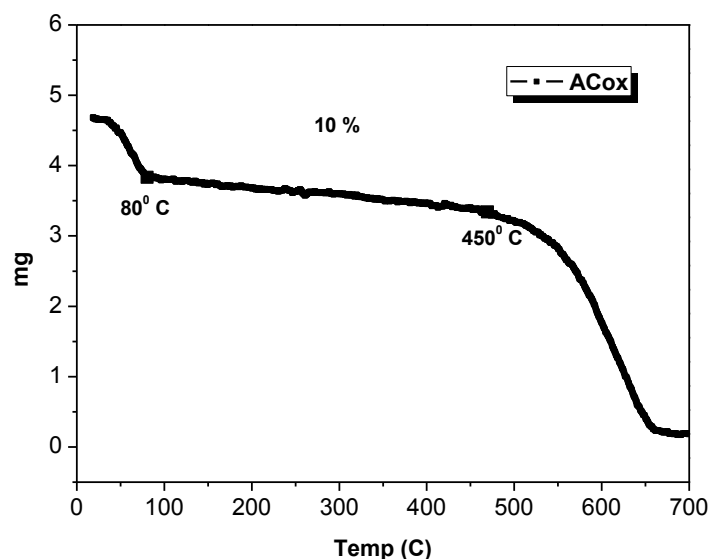
Σχήμα Α.8: Φάσμα mid-IR του ενεργού άνθρακα **ACo** και του χημικά τροποποιημένου μέσω οξείδωσής του ενεργού άνθρακα **ACox**

Η κορυφή στα 1715 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης των δεσμών **C=O** και υποδεικνύει τη δημιουργία καρβοξυλικών ομάδων στο υλικό **ACox**. Επιπλέον στα 1176 cm^{-1} εμφανίζεται η ταινία που αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών **C-O** των καρβοξυλικών ομάδων. Τέλος οι κορυφές στα 1472 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} και 1454 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις τάσης των αρωματικών δακτυλίων και σε δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H αντίστοιχα.

✓ Θερμική ανάλυση (TG-DTA)

Το διάγραμμα TG-DTA του χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα **ACox**, το οποίο παρουσιάζεται στο *Σχήμα Α.9* καταγράφηκε στην περιοχή θερμοκρασιών $10\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ροή ξηρού οξυγόνου.

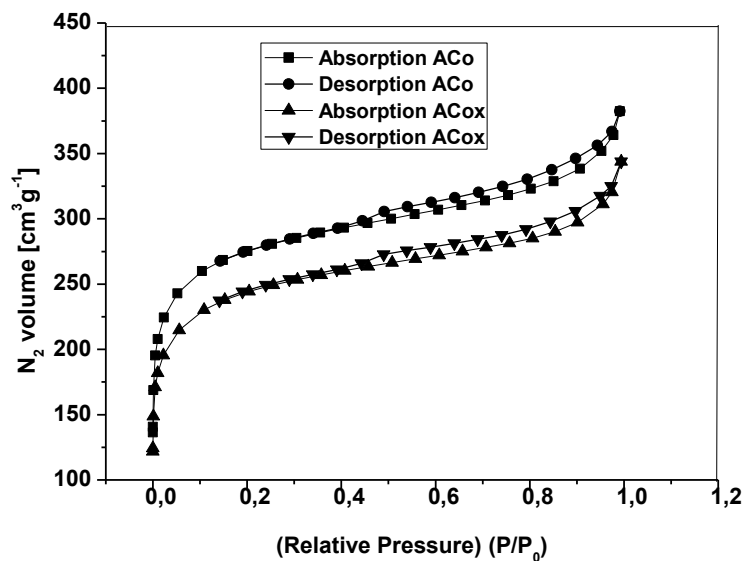
Από την θερμοκρασία των $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ξεκινάει η αποδόμηση των επιφανειακών καρβοξυλικών ομάδων του υλικού μέχρι και την θερμοκρασία $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, όπου ξεκινάει και η πλήρη καύση του χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα **ACox**¹³¹. Η ποσότητα των επιφανειακών καρβοξυλικών ομάδων υπολογίζεται ότι είναι της τάξης του 10 % επί του συνόλου του τροποποιημένου υλικού **ACox** ή $2,2\text{ mmol/gr}$ υλικού.



Σχήμα Γ.9: Διάγραμμα TG-DTA του χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα ACoX

✓ Ποροσιμετρία (B.E.T.)

Οι ισόθερμες ρόφησης N₂ (προσρόφηση-εκρόφηση) του υλικού ACoX παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ.10 και για λόγους σύγκρισης προστίθεται και η ισόθερμη του ενεργού άνθρακα ACo. Επιπλέον στον Πίνακα Δ.3 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά υφής των υλικών ACo και ACoX.

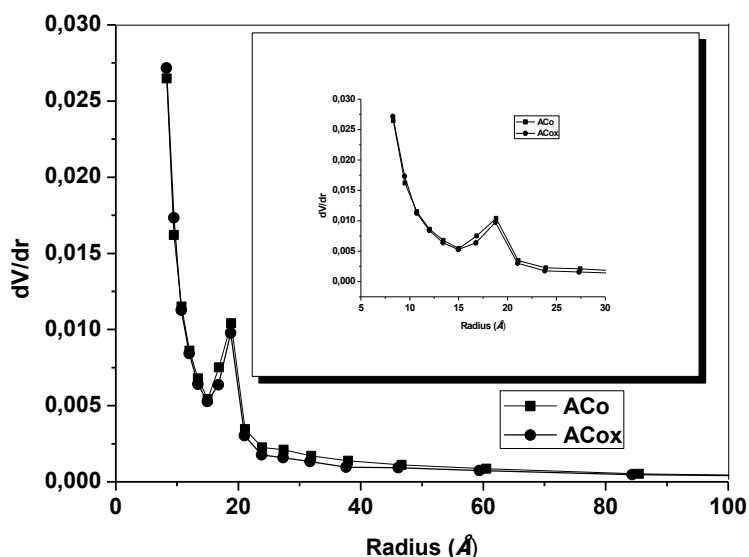


Σχήμα Δ.10: Διάγραμμα ποροσιμετρίας των υλικών ACo και ACoX

Όπως και στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα πρόκειται για συνδυασμό ισόθερων τύπου I και II²¹⁰⁻²¹³. Υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια του υλικού (μέθοδος B.E.T.) ίση με 758 m²/g και παρατηρείται ότι έχει μειωθεί σε σχέση με τον μη-οξειδωμένο ενεργό άνθρακα ACo με αποτέλεσμα να υποστηρίζεται η δημιουργία των καρβοξυλικών ομάδων (-COOH) στην επιφάνεια του υλικού. Επιπλέον με την μέθοδο BJH υπολογίστηκε η κατανομή των πόρων του καθώς και ο όγκος τους που βρέθηκε ίσος με 0,49 cc/g. Η μικροπορώδης φύση του υλικού υποδεικνύεται με την εμφάνιση μιας οξείας γωνίας σε ακτίνα 18,76 Å (Σχήμα 4.11).

Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά της υφής των υλικών ACo, ACox

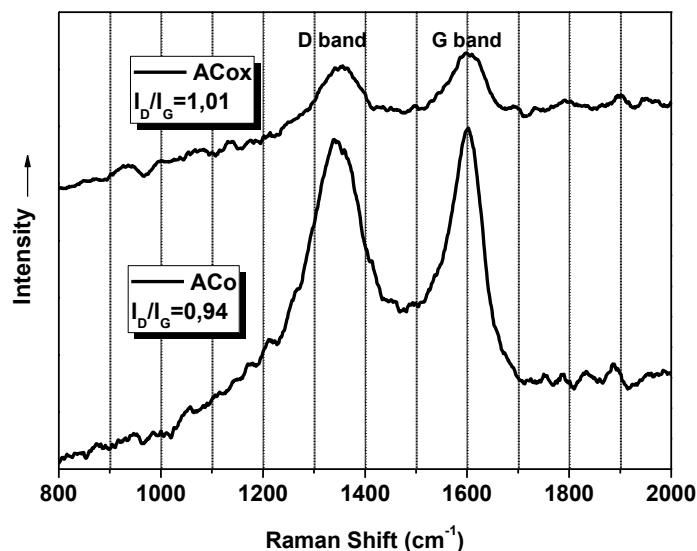
Υλικά	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος Πόρων (cm ³ /g)	Διάμετρος Πόρων (nm)	-COOH Loading (mmolg ⁻¹)
ACo	857	0,56	1,88	-
ACox	758	0,49	1,87	2.2



Σχήμα 4.11: Κατανομή των πόρων των υλικών ACo και ACox

✓ **Φασματοσκοπία μ-RAMAN**

Στο Σχήμα 4.12 εμφανίζεται το φάσμα Raman του χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα ACox συγκριτικά με το φάσμα Raman του ενεργού άνθρακα ACo.

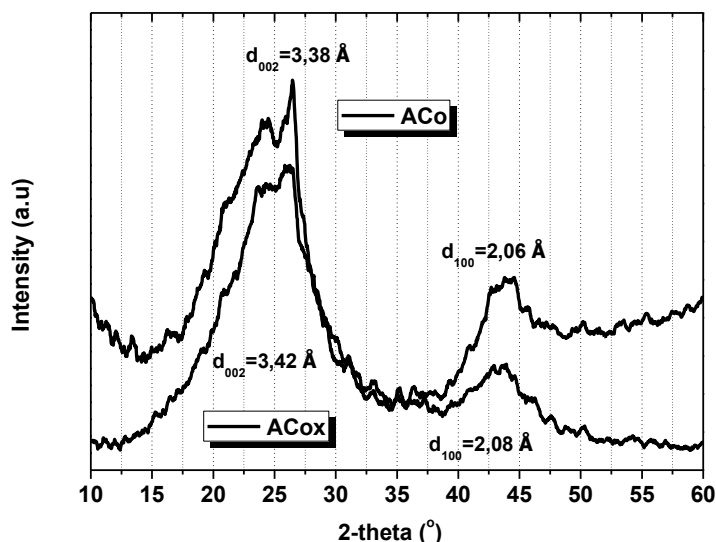


Σχήμα 4.12: Φάσμα Raman του ενεργού άνθρακα ACo και του χημικά τροποποιημένου μέσω οξείδωσης του ενεργού άνθρακα ACoX

Στο φάσμα του χημικά τροποποιημένου μέσω οξείδωσης του ενεργού άνθρακα ACoX εμφανίζεται αρχικά η κορυφή στα 1353 cm^{-1} (D band) και ακολουθεί η κορυφή στα 1600 cm^{-1} (G band). Η χημική τροποποίηση (οξείδωση) του υλικού και η δημιουργία νέων λειτουργικών ομάδων (-COOH) στην επιφάνειά του προκαλεί αύξηση της έντασης της D κορυφής, γεγονός που υποδεικνύει την αύξηση ατόμων άνθρακα υβριδισμού sp^3 , άρα και την αύξηση της αταξίας και των ατελειών στην δομή του. Υπολογίστηκε ότι ο λόγος των εντάσεων I_D / I_G του υλικού είναι ίσος με 1,01.

✓ Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD) του χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα ACoX πραγματοποιήθηκαν σε εύρος γωνιών 2θ από 10° έως 60° με βήμα $0,03^\circ$ και με χρόνο 2 sec το κάθε βήμα. Στο Σχήμα 4.13 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των υλικών ACo και ACoX για λόγους σύγκρισης.



Σχήμα 4.13: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) των υλικών **ACo** και **ACox**

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, για το υλικό **ACox** εμφανίζεται η ανάκλαση $\langle 002 \rangle$ σε γωνία $25,3^\circ$ με απόσταση $d_{002} = 3,42 \text{ \AA}$ και η ανάκλαση $\langle 100 \rangle$ σε γωνία $43,48^\circ$ με απόσταση $d_{100} = 2,08 \text{ \AA}$. Η αύξηση του ενδοστρωματικού χώρου d_{002} ενισχύει την αύξηση της αταξίας στο κρυσταλλικό πλέγμα²¹⁶⁻²¹⁸ του υλικού γεγονός που οφείλεται στην δημιουργία καρβοξυλικών ομάδων (-COOH) στον ενεργό άνθρακα **ACox**.

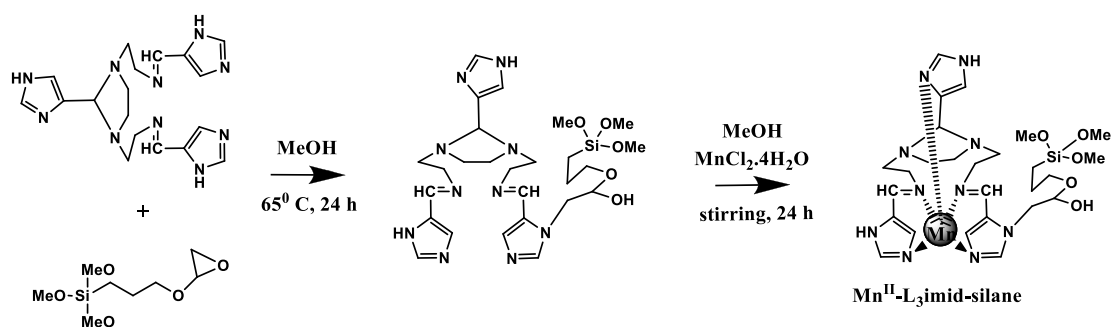
4.3 Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου Mn^{II} -L3imid@ACox

Ο οργανικός υποκαταστάτης **L3imid** ($C_{18}H_{24}N_{10}$) αντιδρά με το (3-γλυκιδυλοξυλπροπυλ)-τριμεθοξυσιλανιο ($C_9H_{20}O_5Si$). Στη συνέχεια προστίθεται χλωριούχο άλας του Mn^{II} με σκοπό το σχηματισμό της πρόδρομης ένωσης σιλανίου **Mn^{II} -L3imid-σιλάνιο**. Έπειτα η τελευταία ένωση ακινητοποιείται στον χημικά οξειδωμένο άνθρακα **ACox** μέσω υδρόλυσης και συμπύκνωσης των σιλανολομάδων στις καρβοξυλικές κυρίως ομάδες του υλικού.

Σύμφωνα με το διάγραμμα **TG-DTA** του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα **ACox** (Σχήμα Γ.9) το ποσοστό των καρβοξυλικών ομάδων που δημιουργούνται στην επιφάνειά του είναι της τάξης του 10 % και αντιστοιχεί σε 2,2 mmol καρβοξυλικών ομάδων / gr υλικού. Για πιθανή πλήρη αντίδρασή τους, η γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκε ήταν $COOH:σιλάνιο:L3imid:Mn^{II} = 1:1:1,2:1,2$.

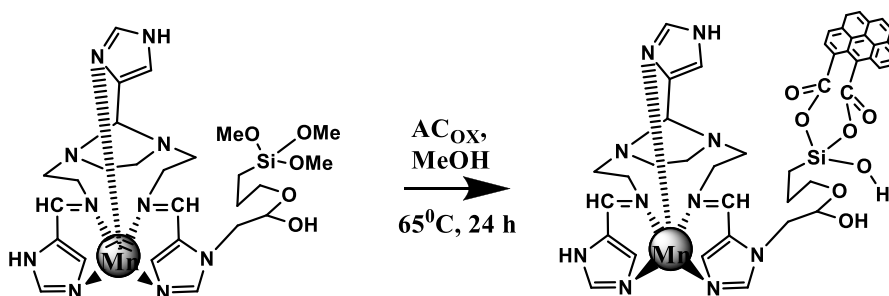
Πειραματική πορεία

Σε 40 ml μεθανόλης διαλύονται 1,2 mmol (304 mgr) του οργανικού υποκαταστάτη *L₃imid* (C₁₈H₂₄N₁₀). Στη συνέχεια προστίθεται 1 mmol (146 μl) της ένωσης (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)-τριμεθοξυ-σιλάνιο (C₉H₂₀O₅Si). Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση και αναρροή σε θερμοκρασία T= 65 °C για 24 h και έπειτα στο διάλυμα προστίθεται στάγδην 1 mmol (158 mgr) MnCl₂·4H₂O, το οποίο έχει πρώτα διαλυθεί σε 5 ml μεθανόλης. Η αντίδραση συνεχίζεται σε θερμοκρασία δωματίου για επιπλέον 24 h με σκοπό τον σχηματισμό της ένωσης *Mn^{II}-L₃imid-σιλάνιο* (Σχήμα Δ.14).



Σχήμα Δ.14: Δημιουργία πρόδρομης ένωσης σιλανίου (*Mn^{II}-L₃imid-σιλάνιο*)

Στο τελευταίο στάδιο της συνθετικής πορείας προστίθενται 300 mgr χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα *ACox* και το αιώρημα που προκύπτει αντιδρά ξανά υπό αναρροή σε θερμοκρασία T=65 °C για 24 h. Ακολουθεί έκπλυση του τελικού προϊόντος με μεθανόλη και αιθανόλη και ξήρανση αυτού υπό κενό σε θερμοκρασία T= 40 °C για 24 h (Σχήμα Δ.15). Ο χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου *Mn^{II}-L₃imid@ACox* πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (mid-IR) θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία μ-RAMAN, περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και ποροσιμετρία.



Σχήμα Δ.15: Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου *Mn^{II}-L₃imid@ACox*, όπου *L₃imid*:

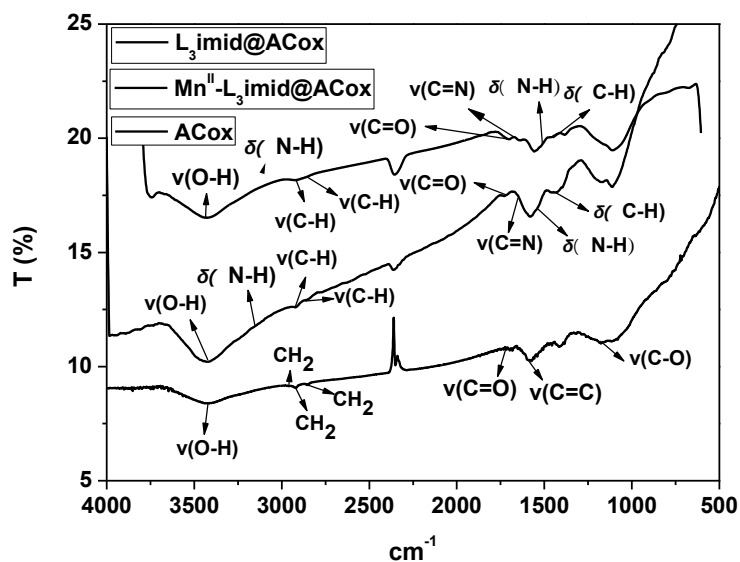


✓ Φασματοσκοπία υπερέρυθρου (mid-IR)

Το φάσμα υπερέρυθρου του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imid@ACox$, το οποίο εμφανίζεται στο Σχήμα Δ.16 σε συνδυασμό με το φάσμα υπερέρυθρου του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα $ACox$ και του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $L_3imid@ACox$ για λόγους σύγκρισης, καταγράφηκε στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ του mid-IR. Στον Πίνακα Δ.4 δίνονται χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR καθώς και οι αποδόσεις τους σύμφωνα με την βιβλιογραφία¹⁹⁴⁻¹⁹⁶.

Πίνακας Δ.4: Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imid@ACox$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$

Ένωση	$\nu(C=O)$	$\nu(N-H)$	$\nu(C=N)$	$\delta(N-H)$	$\nu(C=C)$	$\delta(C-H)$
$ACox$	1715	-	-	-	1472 1580	1454
$L_3imid@ACox$	1712	3153	1651	1541	1534	1457
$Mn^{II}-L_3imid@ACox$	1718	3158	1658	1546	1542	1458



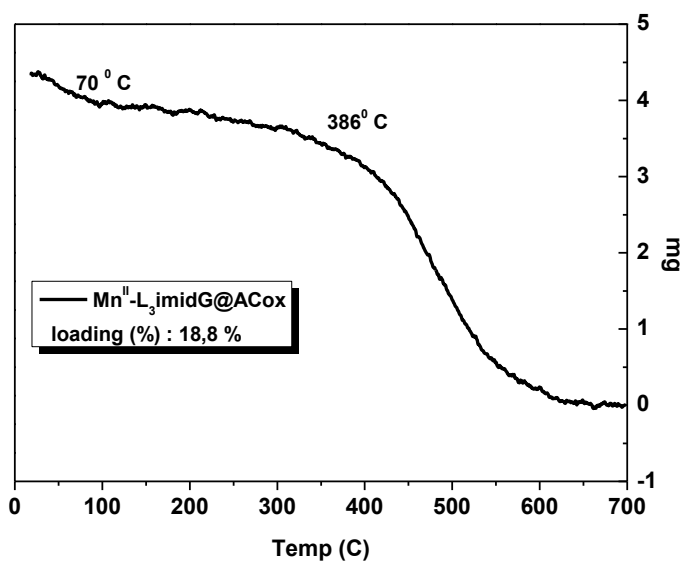
Σχήμα Δ.16: Φάσμα mid-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imid@ACox$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$

Η κορυφή στα 1658 cm^{-1} αποδίδεται στον ιμινικό δεσμό της βάσης του Schiff, η οποία είναι μετατοπισμένη σε σχέση με την αντίστοιχη του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη (1651 cm^{-1}) υποδηλώνοντας έτσι την ένταξη του μαγγανίου στα άτομα

του αζώτου του ιμινικού δεσμού. Η ένταξη των ατόμων μαγγανίου και στους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη υποδεικνύεται με την μετατόπιση των κορυφών σε σχέση με τις αντίστοιχες του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη, που αντιστοιχούν στη δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(N-H)$ ($3153\text{ cm}^{-1} \rightarrow 3158\text{ cm}^{-1}$) και στη δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(N-H)$ ($1541\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1546\text{ cm}^{-1}$). Οι κορυφές στα 2922 cm^{-1} και 2861 cm^{-1} αντιστοιχούν σε ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών C-H, ενώ στα 1458 cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή που αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H. Τέλος η κορυφή στα 1542 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C=C. Η κορυφή στα 1718 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δόνηση τάσης των δεσμών C=O των καρβοξυλίων που υπάρχουν στο υλικό υποστήριξης.

✓ Θερμική ανάλυση (TG-DTA)

Το διάγραμμα TG-DTA του υλικού $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ ελήφθη στην περιοχή θερμοκρασιών $10-700\text{ }^\circ\text{C}$ με ροή ξηρού οξυγόνου (Σχήμα Δ.17).



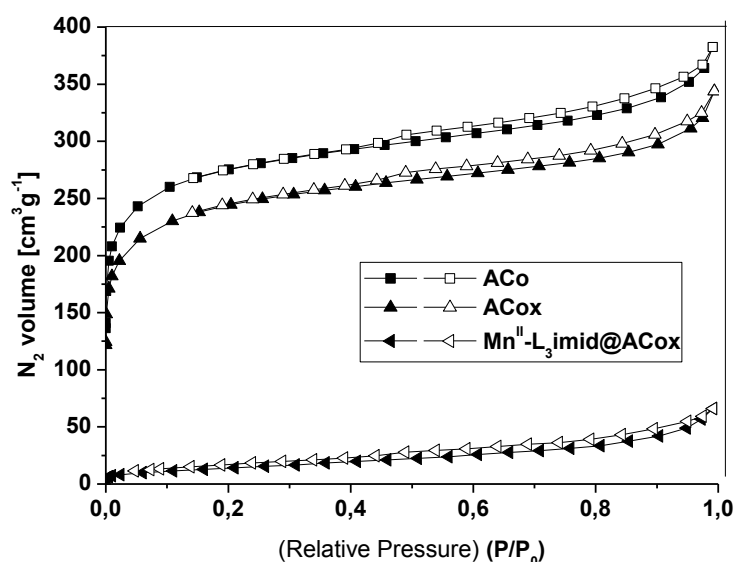
Σχήμα Δ.17: Καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imid@ACox$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται η σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματος μεταξύ των θερμοκρασιών $80-390\text{ }^\circ\text{C}$, η οποία οφείλεται στη θερμική διάσπαση του οργανικού υποκαταστάτη και των επιφανειακών καρβοξυλίων του υλικού που αντιστοιχεί σε συνολικό ποσοστό $18,8\%$ από το οποίο το 10%

οφείλεται στη διάσπαση των καρβοξυλικών ομάδων. Από τους 400 °C και πάνω παρατηρείται μια απότομη μείωση του βάρους, η οποία αντιστοιχεί στην καύση του άνθρακα που ολοκληρώνεται στους 700 °C. Η συνολική απώλεια βάρους ανέρχεται στο 93,9%. Το στερεό υπόλειμμα του 6,1% αναλογεί αντίστοιχα 3,6% σε ανόργανα άλατα, 1,1% σε SiO₂ και 1,4% στο οξείδιο MnO₂. Η ύπαρξη του MnO₂ ταυτοποιήθηκε με φάσμα IR του υπολείμματος και σύγκρισή του με IR φάσμα προτύπου δείγματος MnO₂.

✓ Ποροσιμετρία (B.E.T.)

Οι ισόθερμες ρόφησης N₂ (προσρόφηση-εκρόφηση) του υποστηριγμένου συμπλόκου **Mn^{II}-L₃imid@ACox** παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.18 συγκριτικά με τις ισόθερμες ρόφησης N₂ των υλικών **ACo** και **ACox**. Πρόκειται για ισόθερμες, οι οποίες εμφανίζονται σε μη πορώδη συστήματα.. Υπολογίστηκε ότι η ειδική επιφάνεια του υλικού (μέθοδος B.E.T.) ήταν ίση με 52,6 m²/g και ο όγκος των πόρων (μέθοδος BJH) ίσος με 0,088 cc/g. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα Γ.5 παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια του υλικού και ο όγκος των πόρων έχει μειωθεί αισθητά σε σχέση με τον **ACox** και αυτό σημαίνει ότι το σύμπλοκο του Mn^{II} έχει ακινητοποιηθεί και μέσα στους πόρους του υλικού υποστήριξης.



Σχήμα 4.18: Ισόθερμες ρόφησης N₂ του υλικού **Mn^{II}-L₃imid@ACox**, όπου **L₃imid**: C₁₈H₂₄N₁₀

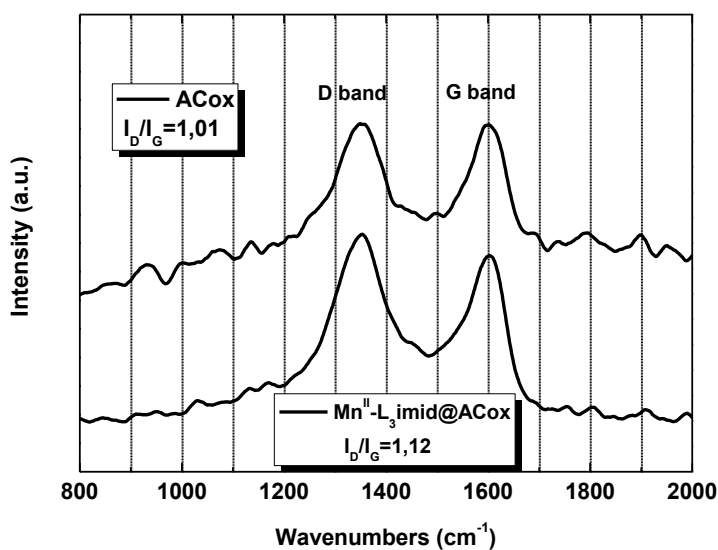
Πίνακας 4.5: Χαρακτηριστικά υφής των υλικών ACo , $ACox$ και $Mn^{II}-L_3imid@ACox$, (όπου

$L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$)

Υλικά	Ειδική Επιφάνεια (m^2/g)	Όγκος Πόρων (cm^3/g)	-COOH Loading ($mmolg^{-1}$)	Ligand Loading ($mmolg^{-1}$)	Mn- loading ($mmolg^{-1}$)
ACo	857	0,56	2,2	-	-
$ACox$	758	0,49	-	-	-
$Mn^{II}-$ $L_3imid@ACox$	52,6	0,088	-	0,18	0,16

✓ Φασματοσκοπία μ -RAMAN

Στο Σχήμα 4.19 παρουσιάζεται το φάσμα RAMAN του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ συγκριτικά με το φάσμα του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα $ACox$. Στα 1353 cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή, η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη ατόμων άνθρακα υβριδισμού sp^3 (D band), ενώ στα 1601 cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή λόγω ύπαρξης ατόμων άνθρακα υβριδισμού sp^2 (G band). Συγκριτικά με το φάσμα του $ACox$ παρατηρείται ότι η κορυφή G παραμένει σχεδόν αμετάβλητη, ενώ η ένταση της κορυφής D αυξάνεται με αποτέλεσμα ο λόγος I_D/I_G να υπολογίζεται ίσος με 1,12. Η μεταβολή αυτή αποδίδεται στην αύξηση των ατελειών λόγω των δεσμών που δημιουργούνται μεταξύ του υλικού υποστήριξης και του μεταλλικού συμπλόκου.

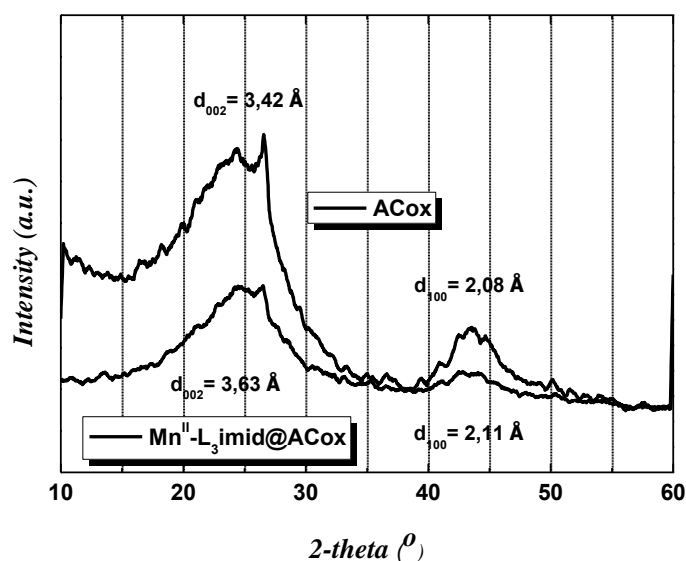


Σχήμα 4.19: Φάσματα RAMAN των υλικών $ACox$ και $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ όπου $L_3imid:$

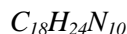
$C_{18}H_{24}N_{10}$

✓ Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD) του υποστηριγμένου συμπλόκου Mn^{II} - $L_3imid@ACox$ πραγματοποιήθηκαν σε γωνίες $2\theta=10^\circ-60^\circ$ και παρουσιάζεται συγκριτικά με το φάσμα του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα $ACox$ στο Σχήμα 4.20. Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα, για το υλικό Mn^{II} - $L_3imid@ACox$ εμφανίζεται η ανάκλαση $\langle 002 \rangle$ σε γωνία $24,59^\circ$ με απόσταση $d_{002}= 3,63 \text{ \AA}$ και η ανάκλαση $\langle 100 \rangle$ σε γωνία $42,77^\circ$ με απόσταση $d_{100}= 2,11 \text{ \AA}$. Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περίπτωση του υποστηριγμένου συμπλόκου Mn^{II} - $L_3imid@ACox$ έχουν μεγαλύτερο πλάτος και η έντασή τους μειώνεται αρκετά σε σχέση με το φάσμα XRD του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα $ACox$. Επιπλέον η κορυφή που αντιστοιχεί στην ανάκλαση $\langle 002 \rangle$ έχει μετατοπιστεί προς τα αριστερά με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ενδοστρωματική απόσταση d_{002} και να εμφανίζεται μεγαλύτερη αταξία στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού υποστήριξης²¹⁶⁻²¹⁸.



Σχήμα 4.20: Φάσμα XRD των υλικών $ACox$ και Mn^{II} - $L_3imid@ACox$, όπου L_3imid :



4.4 Σύνθεση του ετερογενούς καταλύτη Cu^{II} - $L_3imid@ACox$

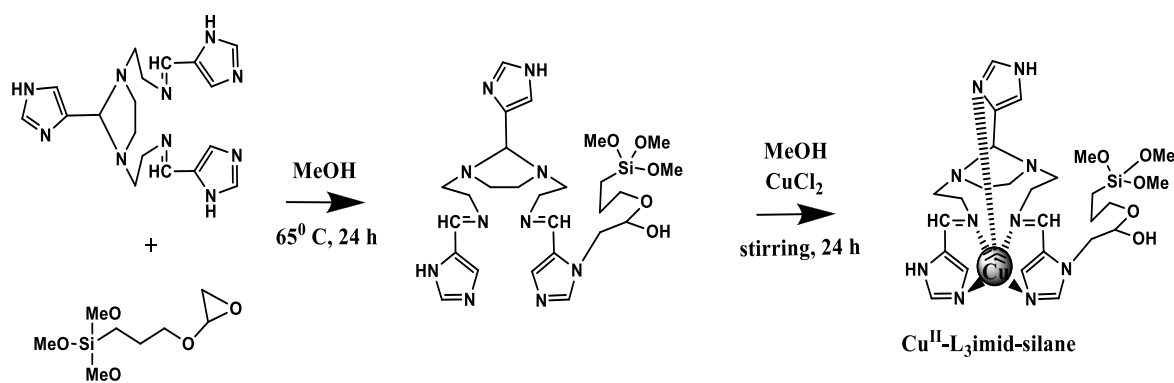
Ακίνητοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη L_3imid σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα

Αρχικά ο οργανικός υποκαταστάτης **L3imid** ($C_{18}H_{24}N_{10}$) αντιδρά με το (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)-τριμεθοξυ-σιλάνιο ($C_9H_{20}O_2Si$) και στη συνέχεια προστίθεται χλωριούχο άλας του Cu^{II} . Έτσι σχηματίζεται η πρόδρομη ένωση Cu^{II} -Lγ-σιλάνιο. Στη συνέχεια αυτή ακινητοποιείται στον χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα **ACox** μέσω υδρόλυσης και συμπύκνωσης των σιλανολομάδων στις καρβοξυλικές κυρίως ομάδες του υλικού.

Σύμφωνα με το διάγραμμα *TG-DTA* του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα **ACox** το ποσοστό των καρβοξυλικών ομάδων που δημιουργούνται στην επιφάνεια του είναι της τάξης του 10 % και αντιστοιχεί σε 2,2 mmol καρβοξυλικών ομάδων / gr υλικού. Για πιθανή πλήρη αντίδρασή τους η γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκε ήταν $COOH:σιλάνιο:L\gamma:Cu^{II} = 1:1:1,2:1,2$.

Πειραματική διαδικασία

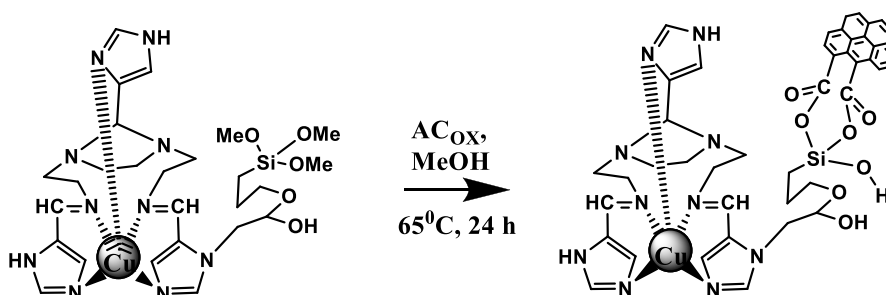
Σε 40 ml μεθανόλης διαλύονται αρχικά 1,2 mmol (304 mgr) του οργανικού υποκαταστάτη **L3imid** ($C_{18}H_{24}N_{10}$) και στη συνέχεια προστίθεται 1 mmol (146 μl) της ένωσης (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)-τριμεθοξυ-σιλάνιο ($C_9H_{20}O_5Si$). Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση και αναρροή σε θερμοκρασία $T=65\text{ }^{\circ}C$ για 24 h. Στη συνέχεια προστίθεται στάγδην 1 mmol (107 mgr) $CuCl_2$, το οποίο έχει ήδη διαλυθεί σε 5 ml μεθανόλης. Η αντίδραση συνεχίζεται σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h με σκοπό την δημιουργία του συμπλόκου Cu^{II} -**L3imid-σιλάνιο** (Σχήμα 4.21).



Σχήμα 4.21: Σύνθεση πρόδρομης ένωσης σιλανίου (Cu^{II} -**L3imid-σιλάνιο**)

Τέλος προστίθενται στο μείγμα 300 mgr χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα **ACox** και το αιώρημα που προκύπτει αντιδρά ξανά υπό αναρροή σε θερμοκρασία $T=65\text{ }^{\circ}C$ για 24 h. Ακολουθεί έκπλυση του τελικού προϊόντος με μεθανόλη και αιθανόλη και

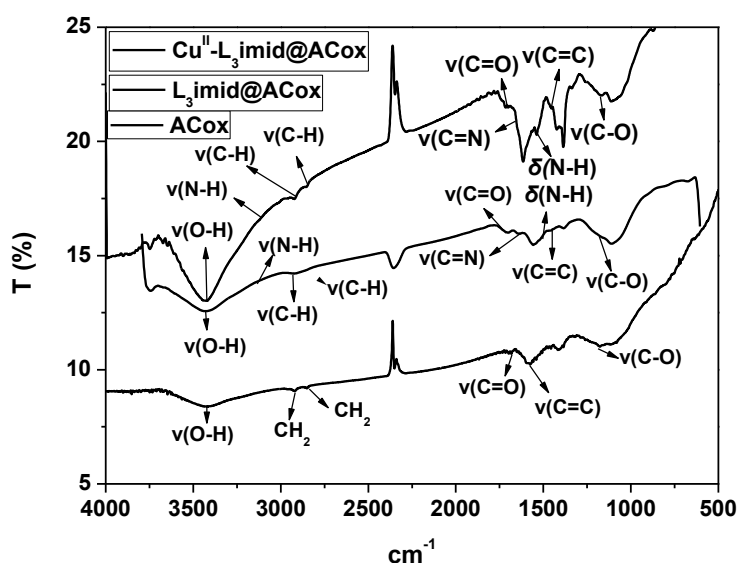
ξήρανση αυτού υπό κενό σε θερμοκρασία $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Σχήμα Δ.22). Ο χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (mid-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία μ-RAMAN, περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και ποροσιμετρία.



Σχήμα Δ.22: Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@ACox}$, όπου L_3imid : $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_3$

✓ Φασματοσκοπία υπερύθρου (mid-IR)

Το φάσμα υπερύθρου του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ καταγράφηκε στην περιοχή $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ και παρουσιάζεται στο Σχήμα Δ.23 με το φάσμα υπερύθρου του χημικά οξειδωμένου άνθρακα ACox και του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $\text{L}_3\text{imid@ACox}$. Στον Πίνακα Δ.6 δίνονται μερικές χαρακτηριστικές κορυφές του συγκεκριμένου φάσματος και οι αντίστοιχες αποδόσεις τους σύμφωνα με την κατάλληλη βιβλιογραφία¹⁹⁴⁻¹⁹⁶.



Σχήμα 4.23: Φάσμα mid-IR του χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα ACox και του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II} -L₃imid@ACox, όπου L₃imid: C₁₈H₂₄N₁₀

Η κορυφή στα 1659 cm⁻¹ του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II} -L₃imid@ACox αποδίδεται στον ιμινικό δεσμό της βάσης του Schiff, η οποία είναι αρκετά μετατοπισμένη σε σχέση με την αντίστοιχη του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη (1651 cm⁻¹) υποδηλώνοντας έτσι την ένταξη του χαλκού στα άτομα αζώτου του ιμινικού δεσμού. Επιπλέον η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του δεσμού δ(N-H) (1541 cm⁻¹) στον ακινητοποιημένο υποκαταστάτη μετατοπίζεται στον συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη (1555 cm⁻¹).

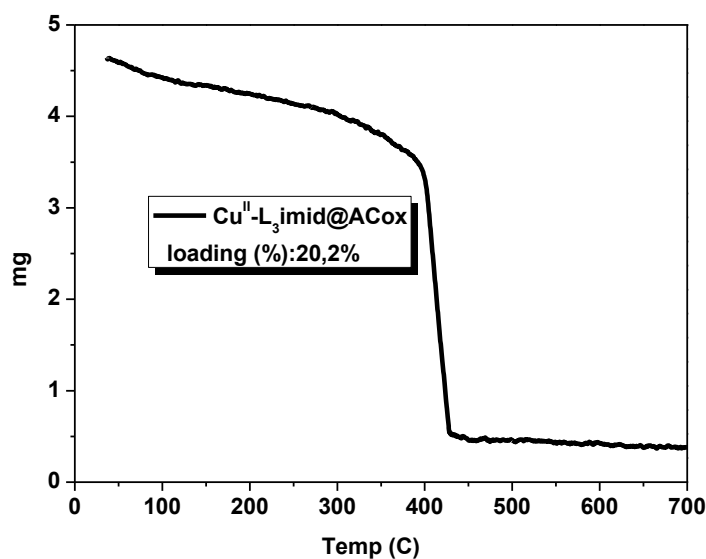
Πίνακας 4.6: Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II} -L₃imid@ACox και του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα ACox

Ένωση	$\nu(C=O)$	$\nu(N-H)$	$\nu(C=N)$	$\delta(N-H)$	$\nu(C=C)$	$\delta(C-H)$
ACox	1715	-	-	-	1472 1580	1454
L ₃ imid@ACox	1712	3153	1651	1541	1534	1457
Cu^{II} - L ₃ imid@ACox	1713	3156	1659	1555	1538	1461

Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την ένταξη των ατόμων χαλκού και στους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από την μετατόπιση της κορυφής, η οποία αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(N-H)$ (3153 cm⁻¹ → 3156 cm⁻¹). Η κορυφή η οποία εμφανίζεται στα 1538 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε σκελετικές δονήσεις των ιμιδαζολικών δακτυλίων, ενώ στα 2928 cm⁻¹ και 2851 cm⁻¹ εμφανίζονται οι κορυφές που αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H. Τέλος στα 1461 cm⁻¹ εμφανίζεται η κορυφή που αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H. Η κορυφή στα 1713 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε δόνηση τάσης των δεσμών C=O των καρβοξυλίων που υπάρχουν στο υλικό υποστήριξης

✓ Θερμική ανάλυση (TG-DTA)

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II} -L₃imid@ACox καταγράφηκε στην περιοχή θερμοκρασιών 30-700 °C με ροή ξηρού οξυγόνου (Σχήμα 4.24).

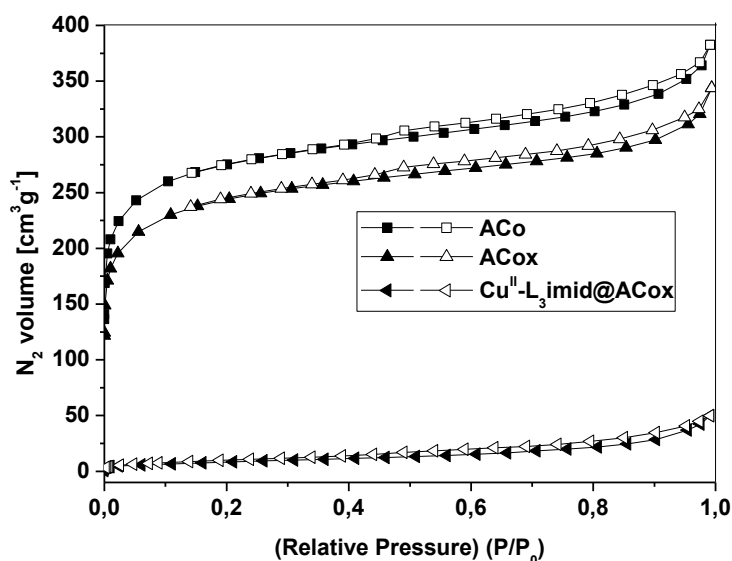


Σχήμα Α.24: Καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$, όπου L_3imid : $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$

Σύμφωνα με την καμπύλη TG-DTA του συγκεκριμένου υποστηριγμένου συμπλόκου παρατηρούμε την σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματος, η οποία οφείλεται στη θερμική διάσπαση του οργανικού υποκαταστάτη L_3imid και των καρβοξυλίων του υλικού που συμβαίνει από τους 90-390 °C και αντιστοιχεί σε συνολικό ποσοστό 20,2 %, με το 10 % να οφείλεται συγκεκριμένα στη διάσπαση των καρβοξυλικών ομάδων. Η καύση του άνθρακα ξεκινάει από την θερμοκρασία των $T=400$ °C περίπου και ολοκληρώνεται στους 700 °C. Η συνολική απώλεια βάρους του υλικού ανέρχεται στο 91,5%, ενώ το στερεό υπόλειμμα 8,5 % αποδίδεται αντίστοιχα 3,5% σε ανόργανα άλατα, 2,4% σε SiO_2 και 2,5% στο οξείδιο CuO .

✓ **Ποροσιμετρία (B.E.T.)**

Οι ισόθερμες ρόφησης N_2 (προσρόφηση-εκρόφηση) του ετερογενοποιημένου καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ παρουσιάζονται στο Σχήμα Α.25. Πρόκειται για ισόθερμες οι οποίες εμφανίζονται σε μη πορώδη συστήματα. Υπολογίστηκε ότι η ειδική επιφάνεια του υλικού (μέθοδος B.E.T.) ήταν ίση με $58,1 \text{ m}^2/\text{g}$ και ο όγκος των πόρων (μέθοδος BJH) με $0,079 \text{ cc/g}$. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα Γ.8 παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια του υλικού και ο όγκος των πόρων έχει μειωθεί αισθητά σε σχέση με τον ACox και αυτό σημαίνει ότι το σύμπλοκο του Cu^{II} έχει ακινητοποιηθεί και μέσα στους πόρους του υλικού υποστήριξης.



Σχήμα 4.25: Ισόθερμες ρόφησης N_2 των υλικών ACo , $ACox$ και $Cu^{II}-L_3imid@ACox$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$

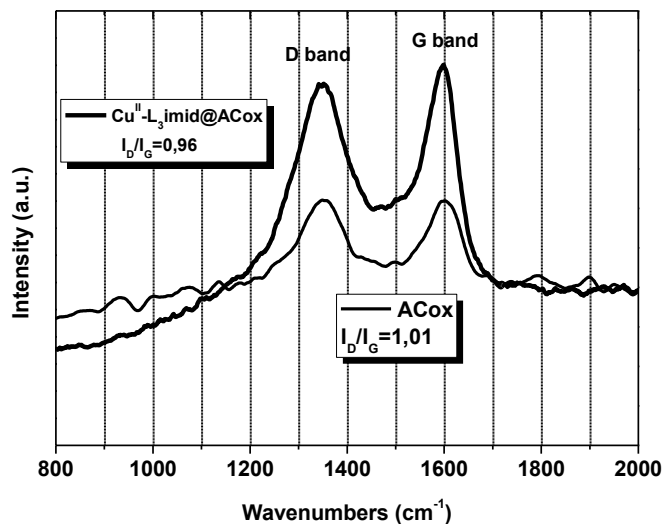
Πίνακας 4.7: Χαρακτηριστικά υφής των υλικών ACo , $ACox$ και $Cu^{II}-L_3imid@ACox$, (όπου $L_3: C_{18}H_{24}N_{10}$)

Υλικά	Ειδική Επιφάνεια (m^2/g)	Όγκος Πόρων (cm^3/g)	-COOH Loading ($mmolg^{-1}$)	Ligand Loading ($mmolg^{-1}$)	Cu-loading ($mmolg^{-1}$)
ACo	857	0,56	2,2	-	-
$ACox$	758	0,49	-	-	-
$Cu^{II}-$ $L_3imid@ACox$	58,1	0,079	-	0,40	0,26

✓ RAMAN

Στο Σχήμα 4.26 παρουσιάζεται το φάσμα RAMAN του υποστηριγμένου συμπλόκου $Cu^{II}-L_3imid@ACox$ συγκριτικά με το φάσμα του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα $ACox$. Στα 1351 cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή, η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη ατόμων άνθρακα υβριδισμού sp^3 (D band), ενώ στα 1598 cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή λόγω των ατόμων άνθρακα υβριδισμού sp^2 (G band). Συγκριτικά με το

φάσμα του *ACox* παρατηρείται ότι οι κορυφές G και D μετατοπίζονται και ο λόγος I_D/I_G μειώνεται και είναι ίσος με 0,96.

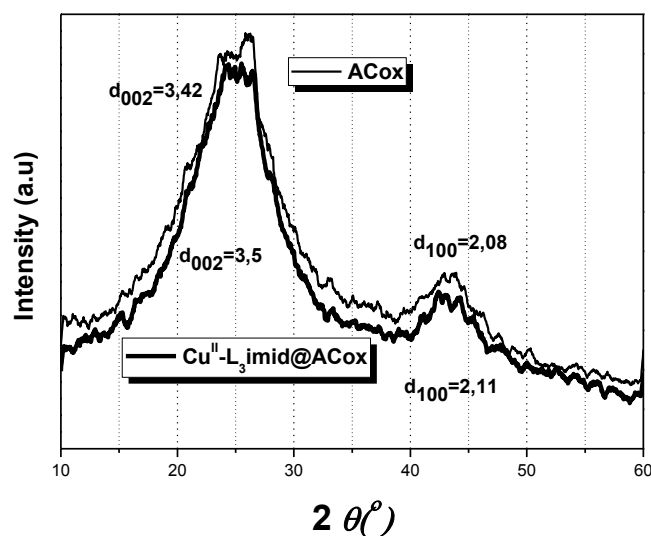


Σχήμα 4.26: Φάσμα RAMAN των υλικών *ACox* και Cu^{II} -*L*₃*imid@ACox*

✓ XRD

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD) του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II} -*L*₃*imid@ACox* πραγματοποιήθηκαν σε γωνίες $2\theta=10^\circ-60^\circ$ και παρουσιάζεται συγκριτικά με το φάσμα του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα *ACox* στο Σχήμα 4.27.

Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα, για το υλικό Cu^{II} -*L*₃*imid@ACox* εμφανίζεται η ανάκλαση <002> σε γωνία $25,42^\circ$ με απόσταση $d_{002}= 3,5 \text{ \AA}$ και η ανάκλαση <100> σε γωνία $42,74^\circ$ με απόσταση $d_{100}= 2,11 \text{ \AA}$.



Σχήμα 4.27: Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD) των υλικών ACox και Cu^{II}-L₃imid@ACox

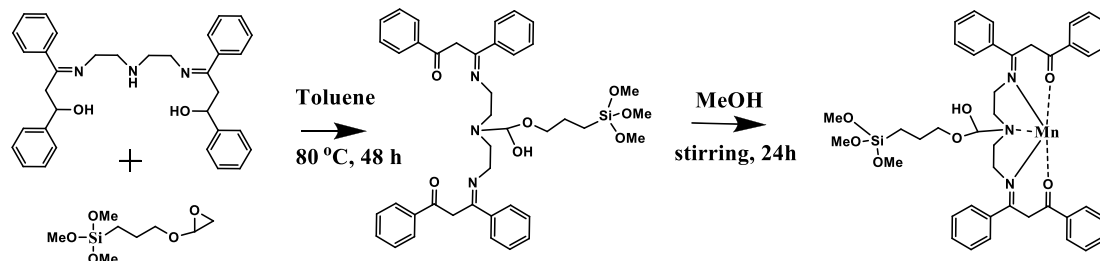
4.5 Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου Mn^{II}-Lγ@ACox

Αρχικά ο οργανικός υποκαταστάτης Lγ (C₃₄H₃₃O₂N₃) αντιδρά με το (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)-τριμεθοξυ-σιλάνιο (C₉H₂₀O₂Si) και στη συνέχεια προστίθεται χλωριούχο άλας του Mn^{II}. Έτσι σχηματίζεται η πρόδρομη ένωση σιλανίου Mn^{II}-Lγ-σιλάνιο. Στη συνέχεια αυτή ακινητοποιείται στον χημικά οξειδωμένο ενεργό άνθρακα ACox μέσω υδρόλυσης και συμπύκνωσης των σιλανολομάδων στις καρβοξυλικές ομάδες του υλικού. Σύμφωνα με το διάγραμμα TG-DTA του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα ACox το ποσοστό των καρβοξυλικών ομάδων που δημιουργούνται στην επιφάνειά του είναι της τάξης του 10 % και αντιστοιχεί σε 2,2 mmol καρβοξυλικών ομάδων / gr υλικού. Για πιθανή πλήρη αντίδρασή τους η γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκε ήταν COOH:σιλάνιο:Lγ:Mn^{II} = 1:1:1,2:1,2.

Πειραματική διαδικασία

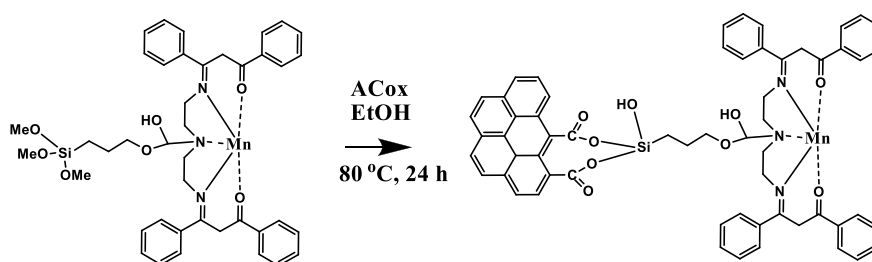
Σε 40 ml τολουολίου διαλύονται 1,2 mmol (620 mgr) του οργανικού υποκαταστάτη Lγ (C₃₄H₃₃O₂N₃). Στη συνέχεια προστίθενται αργά και υπό συνεχή ανάδευση 0,9 mmol (199 μl) της ένωσης (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)-τριμεθοξυ-σιλάνιο (C₉H₂₀O₂Si) και το μείγμα υποβάλλεται σε αντίδραση υπό αναρροή σε θερμοκρασία T=80 °C για 48 h. Έπειτα προστίθενται στάγδην 1,2 mmol (240 mgr) MnCl₂.H₂O, αφού πρώτα

έχουν διαλυθεί σε 5 ml μεθανόλης. Η αντίδραση συνεχίζεται για επιπλέον 24 h σε θερμοκρασία δωματίου με σκοπό τη δημιουργία του συμπλόκου Mn^{II} -Lγ-σιλάνιο (Σχήμα 4.28).



Σχήμα 4.28: Δημιουργία πρόδρομης ένωσης σιλανίου (Mn^{II} -Lγ-σιλάνιο)

Τελικά στο μείγμα προστίθενται 400 mgf χημικά οξειδωμένου άνθρακα ACox και το αιώρημα που προκύπτει αντιδράει ξανά υπό αναρροή σε θερμοκρασία T=80 °C για 24 h. Ακολουθεί έκπλυση του τελικού προϊόντος με μεθανόλη και αιθανόλη και ξήρανση αυτού υπό κενό σε θερμοκρασία T=40 °C (Σχήμα 4.29). Ο χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου Mn^{II} -Lγ@ACox πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (mid-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), ποροσιμετρία, φασματοσκοπία μ-RAMAN και περίθλαση ακτίνων-X (XRD).



Σχήμα 4.29: Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου Mn^{II} -Lγ@ACox, όπου Lγ: $C_{34}H_{33}O_2N_3$

✓ Φασματοσκοπία υπερύθρου (mid-IR)

Το φάσμα υπερύθρου του υποστηριγμένου συμπλόκου Mn^{II} -Lγ@ACox, το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.30 συγκριτικά με τα φάσματα υπερύθρου του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα ACox και του ακινητοποιημένου οργανικού υποκαταστάτη Lγ@ACox, καταγράφηκε στην περιοχή 4000-400 cm^{-1} . Στον Πίνακα

4.8 δίνονται μερικές χαρακτηριστικές κορυφές του συγκεκριμένου φάσματος και οι αντίστοιχες αποδόσεις τους λαμβάνοντας υπόψη την ανάλογη βιβλιογραφία¹⁹⁴⁻¹⁹⁶.

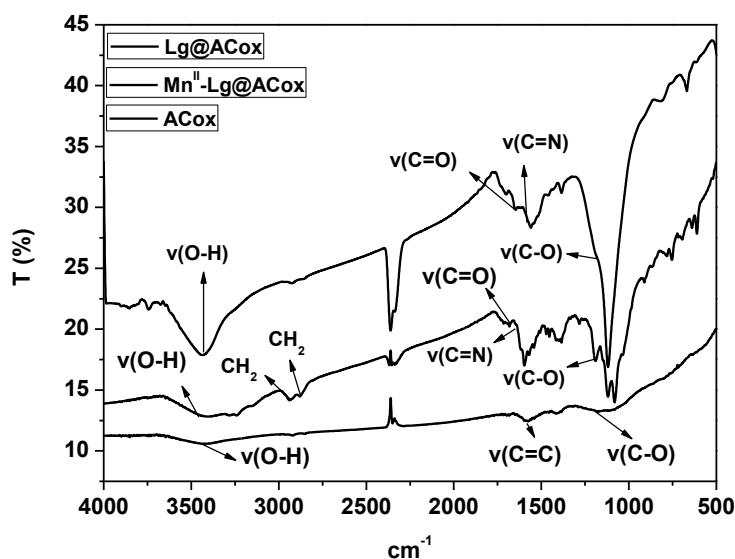
Οι κορυφές στα 2925 cm⁻¹ και 2881 cm⁻¹ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H. Οι κορυφές οι οποίες εμφανίζονται στα 1571 cm⁻¹ και 1453 cm⁻¹ αντιστοιχούν σε δονήσεις των αρωματικών δεσμών C=C και σε δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 1683 cm⁻¹ αποδίδεται σε δόνηση τάσης του δεσμού C=O του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη όπου και παρατηρείται η ένταξη του μαγγανίου.

Πίνακας 4.8: Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα ACox, του ακινητοποιημένου Lγ@ACox και του υποστηριγμένου συμπλόκου Mn^{II}-

Lγ@ACox, όπου Lγ: C₃₄H₃₃O₂N₃

Ένωση	ν(C=O)	ν(C=O)	ν(C=N)	ν(C=C)	ν(C-O)
ACox	1715	-	-	1580 1472	1176
Lγ@ACox	1714	1674	1644	1569 1441	1177
Mn ^{II} -Lγ@ACox	1716	1683	1648	1571 1453	1191

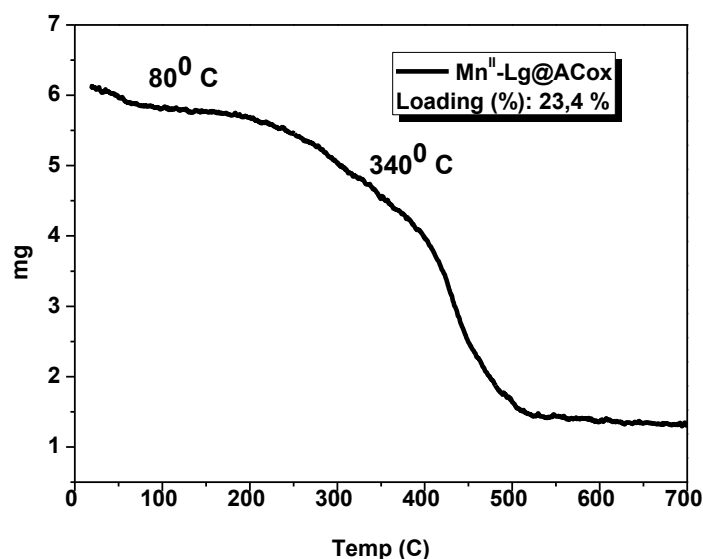
Ακόμα η κορυφή στα 1648 cm⁻¹ αποδίδεται σε δόνηση τάσης του μινικού δεσμού του ακινητοποιημένου συμπλόκου. Η παραπάνω κορυφή παρατηρείται ότι έχει μετατοπιστεί σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αποκαταστάτη (1644 cm⁻¹) και βάση αυτού συμπεραίνουμε την ένταξη του μετάλλου και στα μινικά άτομα του αζώτου. Η κορυφή στα 1716 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε δόνηση τάσης των δεσμών C=O των καρβοξυλίων που υπάρχουν στο υλικό υποστήριξης και η κορυφή στα 1191 cm⁻¹ αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-O. Τέλος η κορυφή στα 3432 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε δονήσεις των δεσμών O-H.



Σχήμα Δ.30: Φάσμα mid-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου Mn^{II} -Lg@ACox, όπου $Lg: C_{34}H_{33}O_2N_3$

✓ Θερμική ανάλυση (TG-DTA)

Σύμφωνα με το διάγραμμα TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του μαγγανίου η μείωση βάρους του δείγματος ξεκινάει από την θερμοκρασία $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ περίπου και οφείλεται στη θερμική διάσπαση του οργανικού υποκαταστάτη και των επιφανειακών καρβοξυλικών ομάδων. Η ελάττωση του βάρους που παρατηρείται από τους $80\text{-}430\text{ }^{\circ}\text{C}$ αντιστοιχεί σε συνολικό ποσοστό 23,4% από το οποίο το 10% οφείλεται στη αποδόμηση των καρβοξυλίων. Σε θερμοκρασία $T = 460\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται ραγδαία ελάττωση του βάρους, η οποία αποδίδεται στην καύση του ενεργού άνθρακα που ολοκληρώνεται στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η συνολική απώλεια βάρους του δείγματος ανέρχεται στο 87,75%. Το στερεό υπόλειμμα του 12,25% αναλογεί αντίστοιχα σε 7,1% σε ανόργανα άλατα, 1,25% σε SiO_2 και 3,9% στο οξείδιο MnO_2 . Η ύπαρξη του MnO_2 ταυτοποιήθηκε με φάσμα IR του υπολείμματος και σύγκρισή του με IR φάσμα πρότυπου δείγματος MnO_2 .



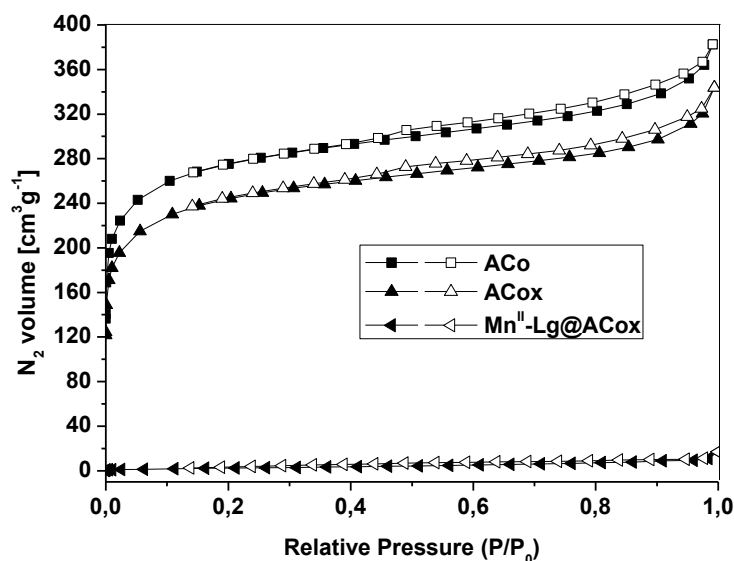
Σχήμα Δ.31: Καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}\text{-Lg@ACox}$, όπου Lg : $C_{34}H_{33}O_2N_3$

✓ **Ποροσιμετρία (B.E.T.)**

Οι ισόθερμες ρόφησης N_2 (προσρόφηση-εκρόφηση) του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}\text{-Lg@ACox}$ παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ.32 συγκριτικά με τις ισόθερμες ρόφησης N_2 των υλικών ACo και $ACox$. Πρόκειται για ισόθερμες, οι οποίες εμφανίζονται σε μη πορώδη συστήματα. Υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια του υλικού (μέθοδος B.E.T.) ίση με $9,75\text{ m}^2/\text{g}$ και ο όγκος των πόρων (μέθοδος BJH) ίσος με $0,017\text{ cc/g}$. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα Δ.9 παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια του υλικού και ο όγκος των πόρων έχει μειωθεί κατακόρυφα σε σχέση με τον $ACox$ και αυτό σημαίνει ότι το σύμπλοκο- Mn^{II} έχει ακινητοποιηθεί και μέσα στους πόρους του υλικού υποστήριξης¹³¹.

Πίνακας Δ.9: Χαρακτηριστικά υφής των υλικών ACo , $ACox$ και $Mn^{II}\text{-Lg@ACox}$, (όπου Lg : $C_{34}H_{33}O_2N_3$)

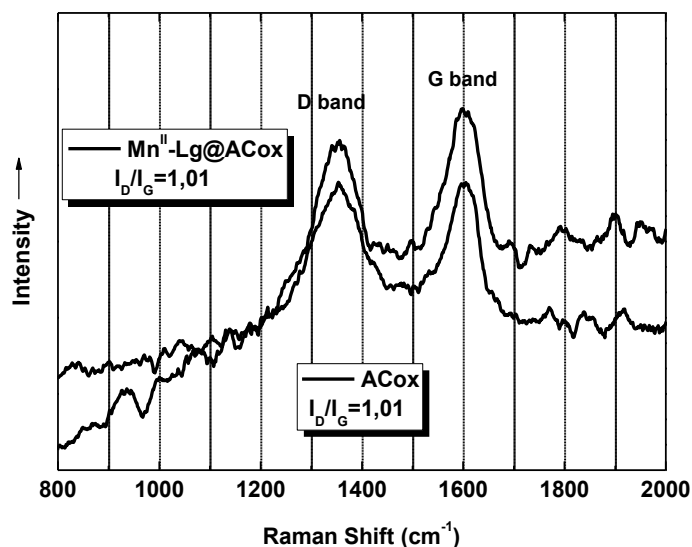
Υλικά	Ειδική Επιφάνεια (m^2/g)	Όγκος Πόρων (cm^3/g)	-COOH Loading (mmolg^{-1})	Ligand Loading (mmolg^{-1})	Mn- loading (mmolg^{-1})
ACo	857	0,56	2,2		
$ACox$	758	0,49	-		
$Mn^{II}\text{-Lg@ACox}$	9,75	0,017	-	0,21	0,19



Σχήμα 4.32: Ισόθερμες ρόφησης N_2 των υλικών ACo , $ACox$ και $Mn^{II}-Lg@ACox$, όπου Lg : $C_{34}H_{33}O_2N_3$

✓ Φασματοσκοπία μ -RAMAN

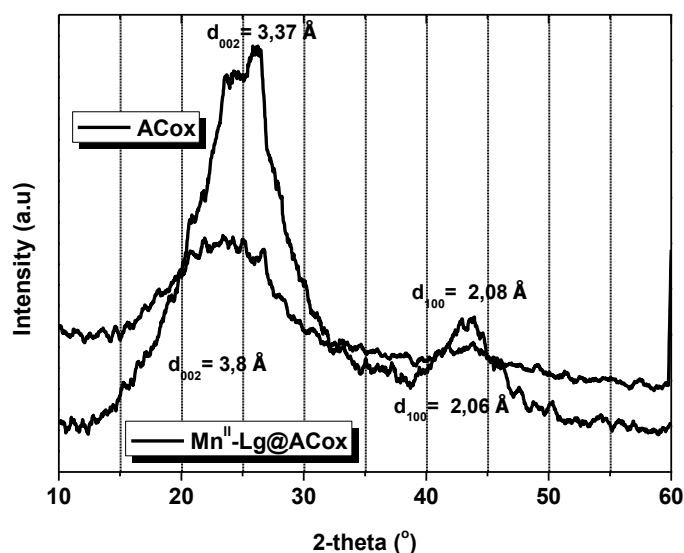
Τα δομικά χαρακτηριστικά του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-Lg@ACox$ μελετήθηκαν με φασματοσκοπία RAMAN. Στο Σχήμα 4.33 παρουσιάζεται το φάσμα του υλικού συγκριτικά με το φάσμα του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα $ACox$ όπου και παρατηρείται η εμφάνιση των δύο κορυφών G και D και υπολογίζεται ο λόγος I_D/I_G . Στα 1601 cm^{-1} εμφανίζεται η G κορυφή, η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη ατόμων άνθρακα sp^2 υβριδισμού και στα 1355 cm^{-1} η D^{221} κορυφή που οφείλεται στην ύπαρξη ατόμων άνθρακα υβριδισμού sp^3 . Σύμφωνα με το παρακάτω φάσμα παρατηρείται ότι οι κορυφές D και G για το υποστηριγμένο σύμπλοκο του μαγγανίου παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες, σε σχέση με το φάσμα του χημικά οξειδωμένου άνθρακα $ACox$ (D band: 1353 cm^{-1} , G band: 1601 cm^{-1}). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι για το υποστηριγμένο σύμπλοκο $Mn^{II}-Lg@ACox$ ο λόγος I_D/I_G παραμένει αμετάβλητος και ίσος με **1,01** αποδεικνύοντας την ύπαρξη αταξίας στην δομή του άνθρακα.



Σχήμα Δ.33: Φάσματα RAMAN των υλικών ACox και Mn^{II} -Lg@ACox, όπου Lg: $C_{33}H_{34}O_2N_3$

✓ Περίθλαση ακτίνων-X(XRD)

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD) του υποστηριγμένου συμπλόκου Mn^{II} -Lg@ACox πραγματοποιήθηκαν σε εύρος γωνιών 2θ από 10° έως 60° με βήμα $0,03^\circ$ και με χρόνο 2 sec το κάθε βήμα. Το συγκεκριμένο φάσμα παρουσιάζεται στο Σχήμα Δ.34 συγκριτικά με το φάσμα XRD του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα ACox.



Σχήμα Δ.34: Φάσματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) των υλικών ACox και Mn^{II} -Lg@ACox, όπου Lg: $C_{34}H_{33}O_2N_3$

Σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα, για το υλικό $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ εμφανίζεται η ανάκλαση $\langle 002 \rangle$ σε γωνία $23,54^\circ$ με απόσταση $d_{002} = 3,8 \text{ \AA}$ και η ανάκλαση $\langle 100 \rangle$ σε γωνία $43,86^\circ$ με απόσταση $d_{100} = 2,06 \text{ \AA}$. Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περίπτωση του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ έχουν μεγαλύτερο πλάτος, δεν είναι οξείες και η έντασή τους μειώνεται αρκετά σε σχέση με το φάσμα XRD του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα $ACox$. Αυτό πιθανόν να είναι αποτέλεσμα της ακινητοποίησης του συμπλόκου- Mn^{II} μέσα στους πόρους του υλικού υποστήριξης σε συμφωνία και με τις ισόθερμες ρόφησης N_2 του Σχήματος Δ.32²²².

Δ.6 Σύνθεση του ετερογενούς καταλύτη $Cu^{II}-L\gamma@ACox$

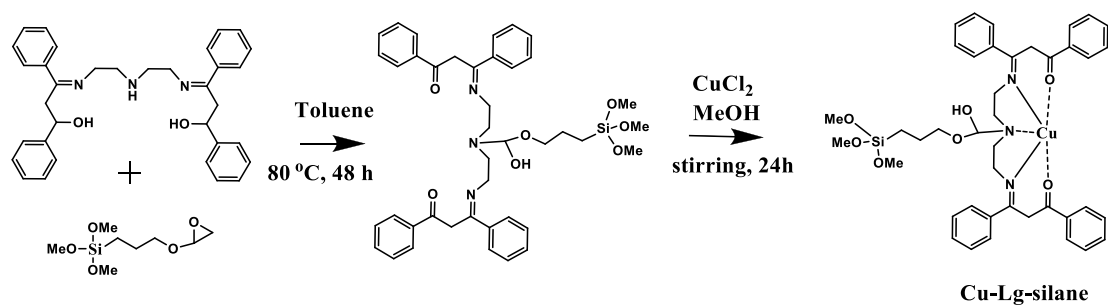
Αρχικά ο οργανικός υποκαταστάτης $L\gamma$ ($C_{34}H_{33}O_5N_3$) αντιδρά με το (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)-τριμεθοξυ-σιλάνιο ($C_9H_{20}O_5Si$) και στη συνέχεια προστίθεται χλωριούχο άλας του Cu^{II} . Έτσι σχηματίζεται η πρόδρομη ένωση σιλανίου $Cu^{II}-L\gamma$ -σιλάνιο. Στη συνέχεια αυτή ακινητοποιείται στον χημικά οξειδωμένο ενεργό άνθρακα $ACox$ μέσω υδρόλυσης και συμπύκνωσης των σιλανολομάδων στις καρβοξυλικές κυρίως ομάδες του υλικού.

Σύμφωνα με το διάγραμμα θερμικής ανάλυσης (TG-DTA) του χημικά οξειδωμένο ενεργού άνθρακα $ACox$ το ποσοστό των καρβοξυλικών ομάδων που δημιουργούνται στην επιφάνειά του είναι της τάξης του 10 % και αντιστοιχεί σε 2,2 mmol καρβοξυλικών ομάδων / gr υλικού. Για πιθανή πλήρη αντίδρασή τους η γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκε ήταν $COOH:σιλάνιο:L\gamma:Cu^{II} = 1:1:1,2:1,2$.

Πειραματική διαδικασία

Σε 40 ml τολουόλιο διαλύονται 1,2 mmol (236 mgr) του υποκαταστάτη $L\gamma$ και στη συνέχεια προστίθεται 1 mmol (220 μl) της ένωσης (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)-τριμεθοξυ-σιλάνιο ($C_9H_{20}O_5Si$). Το μείγμα υποβάλλεται σε αντίδραση υπό αναρροή σε θερμοκρασία $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$ για 48 h με σκοπό την σύνθεση της πρόδρομης ένωσης σιλανίου $L\gamma$ -σιλάνιο.

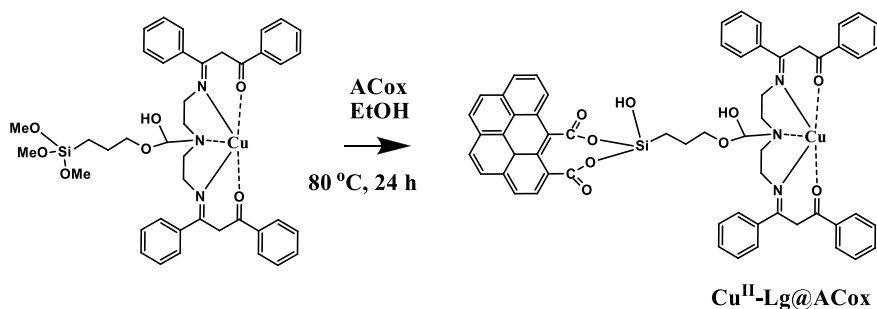
Στη συνέχεια προστίθενται στάγδην 1,2 mmol (170 mgr) $CuCl_2$, τα οποία έχουν αρχικά διαλυθεί σε 5 ml μεθανόλης και η αντίδραση συνεχίζεται σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h για τον σχηματισμό του συμπλόκου $Cu^{II}-L\gamma$ -σιλάνιο (Σχήμα Δ.35).



Σχήμα 4.35: Σύνθεση του συμπλόκου Cu^{II} -Lg-σιλάνιο ως νέα πρόδρομη ένωση

Έπειτα προστίθενται στο μείγμα 450 mgr χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα $ACox$ και το αιώρημα που προκύπτει αντιδρά ξανά υπό αναρροή σε θερμοκρασία $T=80\text{ }^{\circ}C$ για 24 h (Σχήμα 4.36). Το σύμπλοκο Cu^{II} -Lg-σιλάνιο ακινητοποιείται στο υλικό υποστήριξης $ACox$ μέσω υδρόλυσης και συμπύκνωσης των σιλανολομάδων με τις καρβοξυλικές ομάδες του υλικού.

Ακολούθησε έκπλυση του τελικού προϊόντος Cu^{II} -Lg@ $ACox$ με μεθανόλη και αιθανόλη και ξήρανση αυτού υπό κενό σε θερμοκρασία $T=40\text{ }^{\circ}C$ για 24 h. Ο χαρακτηρισμός του υλικού πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (mid-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), περίθλαση ακτίνων-X (XRD), φασματοσκοπία μ-RAMAN και ποροσιμετρία.

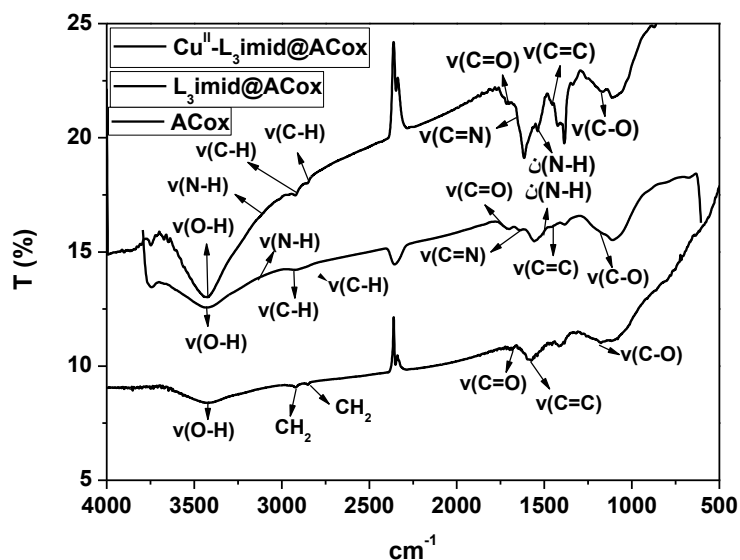


Σχήμα 4.36: Σχηματισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II} -Lg@ $ACox$, όπου Lg: $C_{34}H_{33}O_2N_3$

✓ Φασματοσκοπία υπερύθρου (mid-IR)

Το φάσμα υπερύθρου του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II} -Lg@ $ACox$, το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.37 συγκριτικά με τα φάσματα υπερύθρου του χημικά τροποποιημένου μέσω οξείδωσης του ενεργού άνθρακα $ACox$ και του ακινητοποιημένου οργανικού υποκαταστάτη Lg καταγράφηκε στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Στον Πίνακα 4.10 δίνονται μερικές χαρακτηριστικές κορυφές του

συγκεκριμένου φάσματος και οι αντίστοιχες αποδόσεις τους σύμφωνα με την βιβλιογραφία¹⁹⁵⁻¹⁹⁷.



Σχήμα 4.37: Φάσματα υπέρυθρου των υλικών $ACox$ και $Cu^{II}-L\gamma@ACox$, όπου $L\gamma: C_{34}H_{33}O_2N_3$

Οι κορυφές στα 2938 cm^{-1} και 2874 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H. Οι κορυφές οι οποίες εμφανίζονται στα 1576 cm^{-1} και 1454 cm^{-1} αντιστοιχούν σε δονήσεις των αρωματικών δεσμών C=C και σε δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H. Η κορυφή στα 1698 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση τάσης του δεσμού C=O του ακινητοποιημένου συμπλόκου όπου και παρατηρείται η ένταξη του μαγγανίου. Ακόμα η κορυφή στα 1651 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού του ακινητοποιημένου συμπλόκου. Η παραπάνω κορυφή παρατηρείται ότι έχει μετατοπιστεί σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αποκαταστάτη (1644 cm^{-1}) και βάση αυτού συμπεραίνουμε την ένταξη του μετάλλου και στα ιμινικά άτομα του αζώτου. Η κορυφή στα 1717 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δόνηση τάσης των δεσμών C=O των καρβοξυλίων που υπάρχουν στο υλικό υποστήριξης και η κορυφή στα 1192 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-O. Τέλος η κορυφή στα 3421 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης των δεσμών O-H.

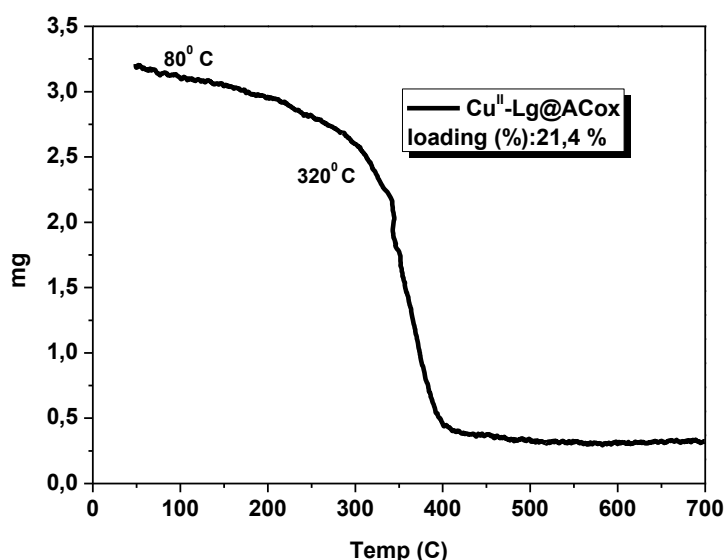
Πίνακας Α.10: Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα ACox και του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II}-Lg@ACox, όπου Lg: C₃₄H₃₃O₂N₃

Ένωση	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$
ACox	1715	-	-	1580 1472	1176
Lg@ACox	1714	1674	1644	1569 1441	1177
Cu ^{II} -Lg@ACox	1717	1698	1651	1576 1454	1192

✓ Θερμική ανάλυση (TG-DTA)

Η καμπύλη TG-DTA του ετερογενούς καταλύτη Cu^{II}-Lg@ACox καταγράφηκε στην περιοχή θερμοκρασιών 10-700 °C με ροή ξηρού οξυγόνου (Σχήμα Α.38).

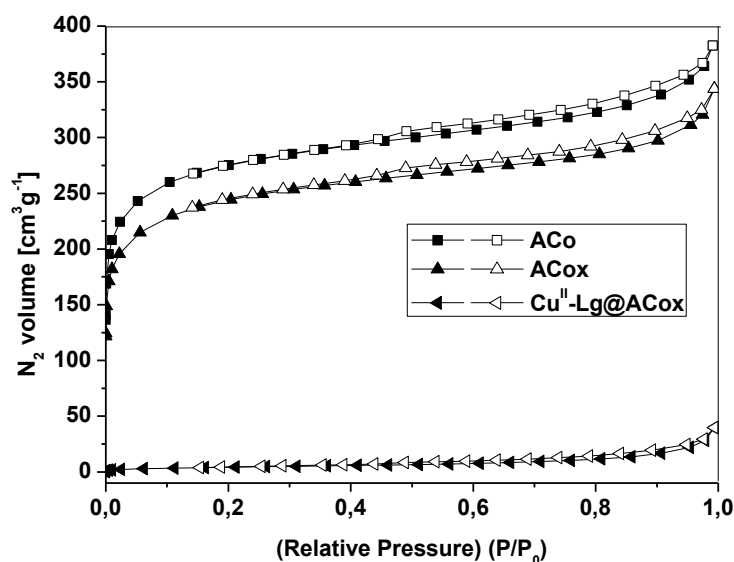
Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματος. Η θερμική διάσπαση του οργανικού υποκαταστάτη Lg και των επιφανειακών καρβοξυλίων του υλικού που συμβαίνει από τους 80-320 °C αντιστοιχεί σε συνολικό ποσοστό 21,4 %, από το οποίο το 10 % οφείλεται στη αποδόμηση των καρβοξυλικών ομάδων. Η συνολική απώλεια βάρους του δείγματος ανέρχεται στο 89,9%, ενώ το στερεό υπόλειμμα του 10,08% αποδίδεται αντίστοιχα 7,1% σε ανόργανα άλατα, 1,6% σε SiO₂ και 1,3% στο οξείδιο CuO.



Σχήμα Α.38: Διάγραμμα TG-DTA του ετερογενούς καταλύτη Cu^{II}-Lg@ACox, όπου Lg: C₃₄H₃₃O₂N₃

✓ Ποροσιμετρία

Οι ισόθερμες ρόφησης N_2 (προσρόφηση-εκρόφηση) του ετερογενοποιημένου καταλύτη $Cu^{II}\text{-Lg@ACox}$ παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ.39. Πρόκειται για ισόθερμες οι οποίες εμφανίζονται σε μη πορώδη συστήματα. Υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια του υλικού (μέθοδος B.E.T.) ίση με $9,75\text{ m}^2/\text{g}$ και ο όγκος των πόρων (μέθοδος BJH) $0,017\text{ cc/g}$. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα Δ.11 παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια του υλικού και ο όγκος των πόρων έχει μειωθεί δραματικά σε σχέση με τον $ACox$ και αυτό σημαίνει ότι το σύμπλοκο- Mn^{II} έχει ακινητοποιηθεί και μέσα στους πόρους του υλικού υποστήριξης.



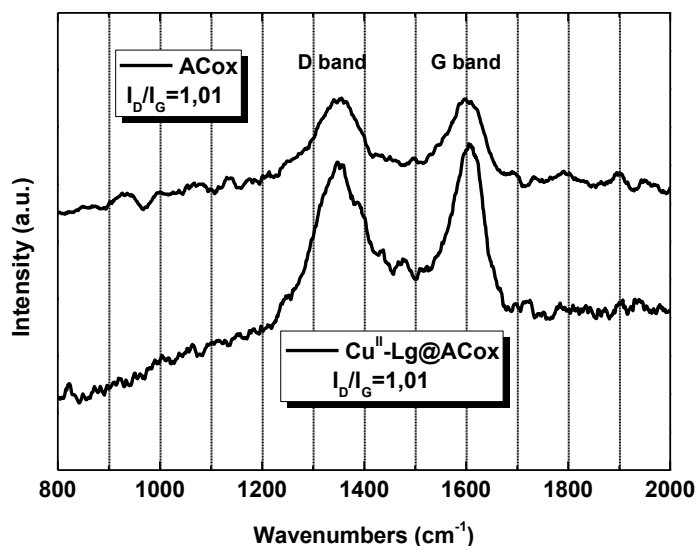
Σχήμα Δ.39: Ισόθερμες ρόφησης N_2 των υλικών ACo , $ACox$ και $Cu^{II}\text{-Lg@ACox}$, όπου Lg : $C_{33}H_{34}O_2N_3$

Πίνακας Δ.11: Χαρακτηριστικά υφής των υλικών ACo , $ACox$ και $Cu^{II}\text{-Lg@ACox}$, (όπου Lg : $C_{33}H_{34}O_2N_3$)

Υλικά	Ειδική Επιφάνεια (m^2/g)	Όγκος Πόρων (cm^3/g)	-COOH Loading (mmol g^{-1})	Ligand Loading (mmol g^{-1})	Cu-loading (mmol g^{-1})
ACo	857	0,56	2,2	-	-
$ACox$	758	0,49	-	-	-
$Cu^{II}\text{-Lg@ACox}$	9,75	0,017	-	0,27	0,14

✓ RAMAN

Στο Σχήμα 4.40 παρουσιάζεται το φάσμα RAMAN του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II} - $L\gamma@ACox$ συγκριτικά με το φάσμα του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα $ACox$. Στα 1355 cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή, η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη ατόμων άνθρακα υβριδισμού sp^3 (D band), ενώ στα 1606 cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή λόγω των ατόμων άνθρακα υβριδισμού sp^2 (G band). Συγκριτικά με το φάσμα του $ACox$ παρατηρείται ότι οι κορυφές G και D μετατοπίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, ενώ ο λόγος I_D/I_G παραμένει αμετάβλητος ίσος με 1,01.

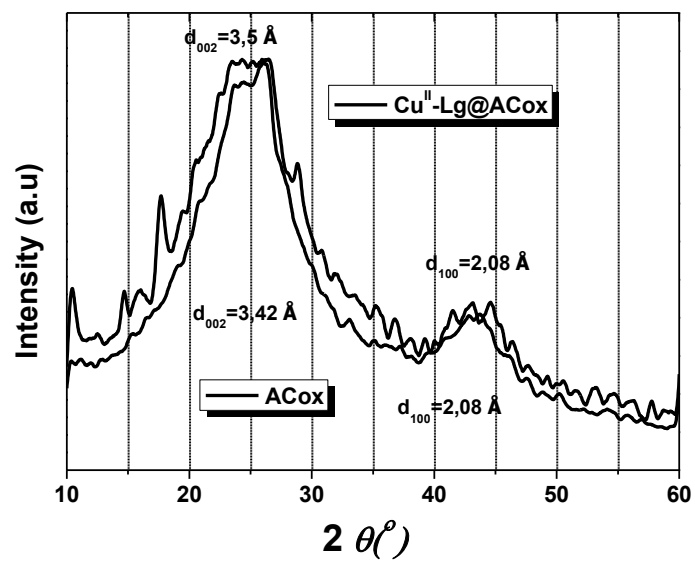


Σχήμα 4.40: Φάσμα RAMAN των υλικών $ACox$ και Cu^{II} - $L\gamma@ACox$

✓ XRD

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD) του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II} - $L\gamma@ACox$ πραγματοποιήθηκαν σε γωνίες $2\theta=10^\circ-60^\circ$ και παρουσιάζεται συγκριτικά με το φάσμα του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα $ACox$ στο Σχήμα 4.41.

Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα, για το υλικό Cu^{II} - $L\gamma@ACox$ εμφανίζεται η ανάκλαση $\langle 002 \rangle$ σε γωνία $25,42^\circ$ με απόσταση $d_{002}= 3,5\text{ \AA}$ και η ανάκλαση $\langle 100 \rangle$ σε γωνία $43,48^\circ$ με απόσταση $d_{100}= 2,08\text{ \AA}$.



Σχήμα 4.41: Περίθλαση ακτίνων-X (XRD) των υλικών ACox και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}$

4.7 Συνθετικές πορείες-Συμπεράσματα

Ενεργός άνθρακας ACox

Πραγματοποιήθηκε χημική τροποποίηση του ενεργού άνθρακα ACo μέσω οξείδωσης με HNO_3 με σκοπό την δημιουργία επιφανειακών καρβοξυλικών λειτουργικών ομάδων και ακινητοποίηση μεταλλικών συμπλόκων σ' αυτές. Ο χαρακτηρισμός του υλικού υποστήριξης ACox πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου, θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία μ -Raman, περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και ποροσιμετρία. Η φασματοσκοπία υπερύθρου έδωσε κορυφές στα 1715 cm^{-1} και 1176 cm^{-1} που αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C=O και C-O αντίστοιχα. Έτσι πιστοποιείται ο σχηματισμός καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης ACox. Από την θερμική ανάλυση παρατηρήσαμε ότι μεταξύ των θερμοκρασιών $80\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$ πραγματοποιείται η αποδόμηση των επιφανειακών καρβοξυλίων, τα οποία είναι της τάξης του 10% επί του συνόλου του υλικού ACox ή $2,2 \text{ mmol/gr}$ υλικού. Από την μελέτη των ισόθερων ρόφησης N_2 του υλικού παρατηρήσαμε ότι πιθανόν πρόκειται για έναν συνδιασμό ισόθερων τύπου I και IIb. Υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια του υλικού ίση με $758 \text{ m}^2/\text{g}$, η οποία έχει μειωθεί σε σχέση με τον μη-οξειδωμένο άνθρακα ACo ($857 \text{ m}^2/\text{g}$) με αποτέλεσμα να υποδεικνύεται η δημιουργία των καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια του ACox. Τέλος παρατηρήθηκε αύξηση του λόγου I_D/I_G (1,01) και του ενδοστρωματικού χώρου d_{002} ($3,42 \text{ \AA}$) έναντι του μη-οξειδωμένου ενεργού άνθρακα ACo $0,94$ και $3,38 \text{ \AA}$ αντίστοιχα που αποδίδεται στην δημιουργία καρβοξυλικών ομάδων.

Υποστηριγμένα σύμπλοκα Mn^{II} και Cu^{II} σε οξειδωμένο ενεργό άνθρακα ACox

Οι οργανικοί υποκαταστάτες **L₃imid** ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$) και **L_γ** ($\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_3$) αντέδρασαν ξεχωριστά με το (3-γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)-τριμεθοξυ-σιλάνιο προς τον σχηματισμό μιας πρόδρομης ένωσης σιλανίου και στη συνέχεια ακολούθησε ο σχηματισμός των συμπλόκων **M-L₃imid**-σιλάνιο και **M-L_γ**-σιλάνιο με την προσθήκη χλωριούχων αλάτων $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και CuCl_2 αντίστοιχα. Τελικά τα παραπάνω σύμπλοκα ακινητοποιήθηκαν στο υλικό υποστήριξης ACox μέσω υδρόλυσης και συμπύκνωσης των σιλανολομάδων στις καρβοξυλικές ομάδες του υλικού. Ο χαρακτηρισμός των υλικών πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου, θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία μ -Raman, περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και ποροσιμετρία.

Στα φάσματα υπερύθρου των υποστηριγμένων συμπλόκων **Mn^{II} -L₃imid@ACox** και **Cu^{II} -L₃imid@ACox** παρατηρούνται κορυφές στα 1658 cm^{-1} και 1659 cm^{-1} αντίστοιχα

που αποδίδονται στη δόνηση τάσης του μινικού δεσμού $C=N$. Από την θερμική ανάλυση διαπιστώσαμε ότι ανάμεσα στα θερμοκρασιακά όρια 80-390 °C έλαβε χώρα η θερμική διάσπαση του οργανικού υποκαταστάτη **L₃imid** και των επιφανειακών καρβοξυλίων σε ποσοστό 18,8% και 20,2% αντίστοιχα από το οποίο το 10% αντιστοιχεί στην διάσπαση των καρβοξυλίων. Υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια των δύο υλικών ίση με 52,6 m²/g και 58,1 m²/g αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση αυτής και στις δύο περιπτώσεις έναντι του οξειδωμένου ενεργού άνθρακα **ACox** (758 m²/g) με αποτέλεσμα να υποδεικνύεται η ακινητοποίηση των συμπλόκων μαγγανίου και χαλκού και στο εσωτερικό των πόρων του υλικού υποστήριξης. Από την φασματοσκοπία *Raman* παρατηρήθηκε μεταβολή της έντασης της κορυφής, η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη ατόμων άνθρακα υβριδισμού sp^3 (*D band*) για τα υλικά **Mn^{II}-L₃imid@ACox** και **Cu^{II}-L₃imid@ACox** σε σχέση με τον **ACox**. Η παραπάνω μεταβολή αποδίδεται στην αύξηση των ατελειών λόγω των δεσμών που δημιουργούνται μεταξύ του υλικού υποστήριξης και του μεταλλικού συμπλόκου. Τέλος από τον χαρακτηρισμό των υλικών με περίθλαση ακτίνων-*X* παρατηρήθηκε αύξηση του ενδοστρωματικού χώρου d_{002} για τα υποστηριγμένα σύμπλοκα **Mn^{II}-L₃imid@ACox** (3,63 Å) και **Cu^{II}-L₃imid@ACox** (3,5 Å) σε σχέση με τον χημικά οξειδωμένο ενεργό άνθρακα **ACox** (3,42 Å).

Επιπλέον, στα φάσματα υπερύθρου των υποστηριγμένων συμπλόκων **Mn^{II}-Ly@ACox** και **Cu^{II}-Ly@ACox** εντοπίστηκαν κορυφές στα 1648 cm⁻¹ και 1651 cm⁻¹ αντίστοιχα που αποδίδονται στη δόνηση τάσης του μινικού δεσμού $C=N$. Από την θερμική ανάλυση παρατηρήσαμε ότι ανάμεσα στους 80-340 °C έλαβε χώρα η θερμική διάσπαση του οργανικού υποκαταστάτη **Ly** και των καρβοξυλίων σε ποσοστό 23,4% και 21,4% αντίστοιχα από το οποίο το 10% αντιστοιχεί στην διάσπαση των καρβοξυλίων. Υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια των δύο υλικών ίση 9,75 m²/g. Παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση αυτής και στις δύο περιπτώσεις έναντι του οξειδωμένου ενεργού άνθρακα **ACox** (758 m²/g) με αποτέλεσμα να υποδεικνύεται η ακινητοποίηση των συμπλόκων μαγγανίου και χαλκού και στο εσωτερικό των πόρων του υλικού υποστήριξης. Από την φασματοσκοπία *Raman* υπολογίστηκε ο λόγος I_D/I_G για τα υλικά **Mn^{II}-Ly@ACox** και **Cu^{II}-Ly@ACox** ίσος με 1,01 υποδεικνύοντας την ύπαρξη αταξίας στην δομή του άνθρακα. Τέλος από τον χαρακτηρισμό των υλικών με περίθλαση ακτίνων-*X* παρατηρήθηκε αύξηση του ενδοστρωματικού χώρου d_{002} κυρίως για το υποστηριγμένο σύμπλοκο **Mn^{II}-Ly@ACox** (3,8 Å) ενώ ο **Cu^{II}-Ly@ACox** έδωσε $d_{002}=3,5$ Å σε σχέση με τον χημικά οξειδωμένο ενεργό άνθρακα **ACox** (3,42 Å).

Καταλυτική Μέλετη

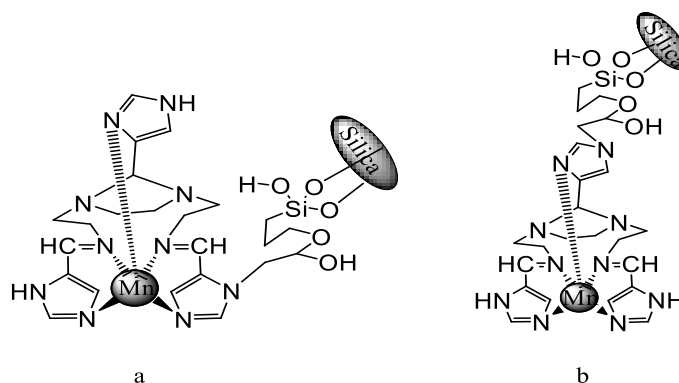
Ε. ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΟΛΕΦΙΝΩΝ

Ε.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

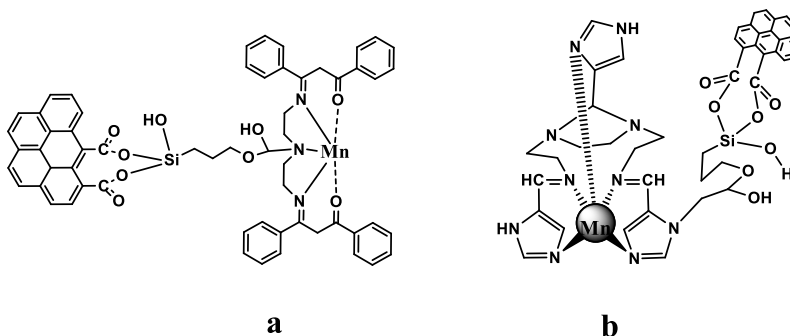
Η προσιτή τιμή και η άμεση διαθεσιμότητα είναι πλεονεκτήματα, τα οποία μετατρέπουν το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) ως ένα από τα πιο σημαντικά οξειδωτικά μέσα για την οξείδωση υδρογονανθράκων. Οι αντιδράσεις οξείδωσης που ξεχωρίζουν λόγω της εκτεταμένης χρήσης του H_2O_2 ως πηγή οξυγόνου σε συνδυασμό με σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης ως καταλύτες²²³ είναι η εποξείδωση και η υδροξυλίωση. Συγκεκριμένα η εποξείδωση ολεφινών, την οποία θα αναλύσουμε στην παρούσα ενότητα έχει πολλές εφαρμογές στον τομέα της οργανικής χημείας²²⁴. Τα σύμπλοκα μαγγανίου δίδουν υψηλές αποδόσεις κατά την εποξείδωση των αλκενίων, είναι πιο οικονομικά και λιγότερο επιβλαβή στο περιβάλλον σε σχέση με άλλα σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης. Το μαγγάνιο παίρνει μέρος σε πολλές βιολογικές πορείες λόγω του ότι αποτελεί ενεργό κέντρο σε διάφορα ένζυμα²²⁵. Θέλοντας να μιμηθούμε την λειτουργία αυτών των ενζύμων συνθέτουμε νέα βιομιμητικά σύμπλοκα μαγγανίου τα οποία αποτελούνται από διάφορους οργανικούς υποκαταστάτες (πορφυρίνες, βάσεις του Schiff) και στη συνέχεια μελετάται η οξειδωτική τους κατάσταση^{135, 149, 173, 226-227}, ο αριθμός ένταξης²²⁸⁻²²⁹ και η δραστηριότητα τους. Στο εργαστήριό μας έχει πραγματοποιηθεί η σύνθεση νέων βιομιμητικών συμπλόκων-Mn και έχει διερευνηθεί εκτεταμένα η καταλυτική τους δραστηριότητα ως προς την εποξείδωση αλκενίων^{129, 194}. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι τα ομογενή καταλυτικά συστήματα εμφανίζουν σημαντικά μειονεκτήματα με το πιο σημαντικό να είναι η δυσκολία ανάκτησης του καταλύτη με αποτέλεσμα να στρεφόμεστε στην σύνθεση νέων βιοεμπνευσμένων καταλυτών οι οποίοι προέρχονται από την ετερογενεοποίηση των αντίστοιχων ομογενών. Η διαδικασία αυτή στηρίζεται στην ακινητοποίηση των συμπλόκων-Mn σε κάποιο αδρανές οργανικό ή ανόργανο στερεό υλικό υποστήριξης. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιούνται υποστηριγμένα σύμπλοκα-Mn, όπως $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$, $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$, $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ και $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ για την εποξείδωση αλκενίων με την βοήθεια του H_2O_2 ως οξειδωτικού μέσου και του CH_3COONH_4 ως συγκαταλύτη.

Στην περίπτωση των ετερογενών καταλυτών $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$, $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ πρόκειται για μη-αιμικά σύμπλοκα Mn^{II} με υποκαταστάτη τον L_3imid ($C_{18}H_{24}N_{10}$), ο οποίος αποτελείται από 3 ιμιδαζολικούς

δακτυλίου¹⁹⁴, υποστηριγμένα μέσω ομοιοπολικού δεσμού στις υδροξυλικές ομάδες της επιφάνειας της SiO_2 και στις λειτουργικές καρβοξυλικές ομάδες (-COOH) του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα $ACox$ αντίστοιχα (Σχήμα E.1.α και Σχήμα E.1.β). Επιπλέον στην περίπτωση του $Mn^{II}-Lg@ACox$, πρόκειται για ένα μη-αιμικό σύμπλοκο Mn^{II} με υποκαταστάτη τον Lg τύπου-*Salen* ($C_{34}H_{33}O_2N_3$) που είναι μια βάση του Schiff¹²⁹, το οποίο είναι υποστηριγμένο μέσω ομοιοπολικού δεσμού στις λειτουργικές καρβοξυλικές ομάδες (-COOH) του χημικά οξειδωμένου ενεργού άνθρακα $ACox$ ¹³¹ (Σχήμα E.1.β).



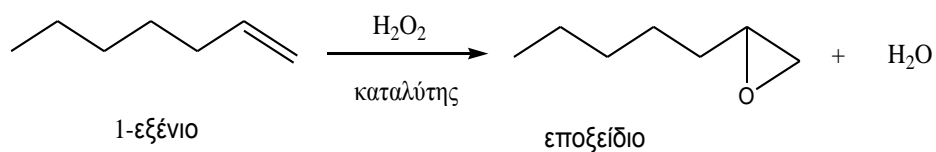
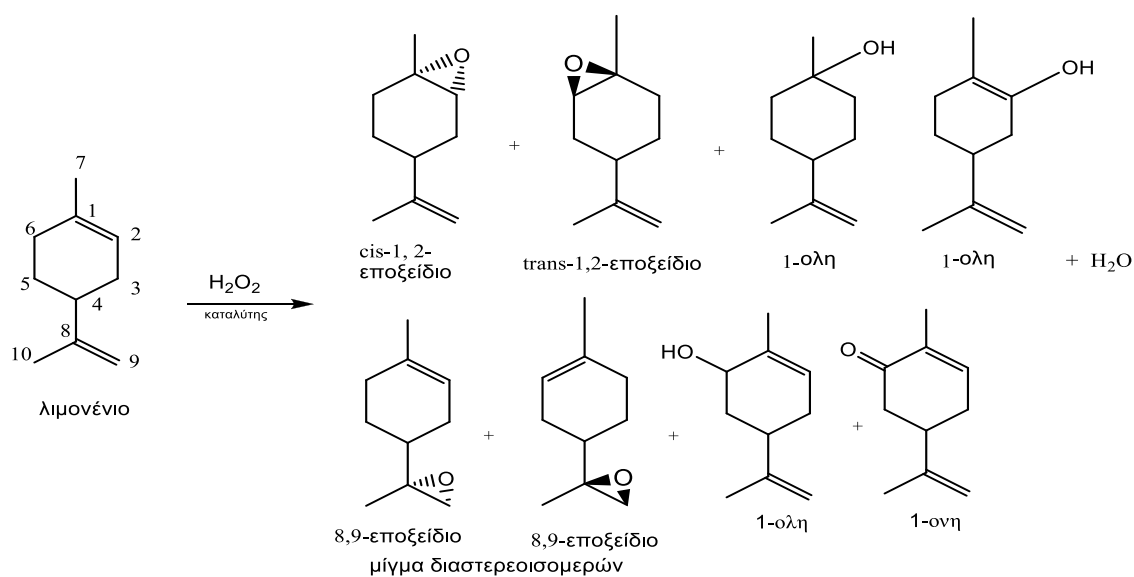
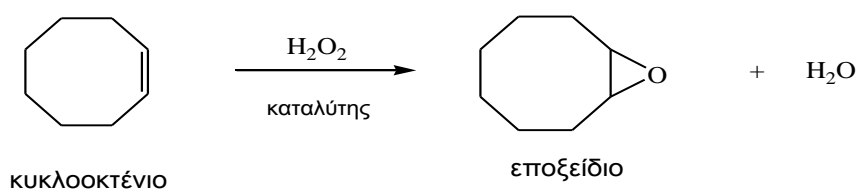
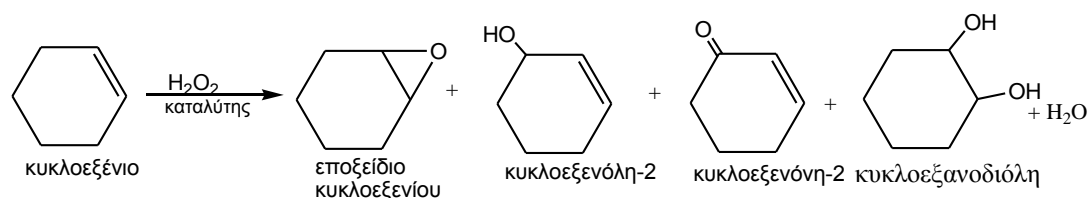
Σχήμα E.1.α: α) Ετερογενής καταλύτης $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$ β) Ετερογενής καταλύτης $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$

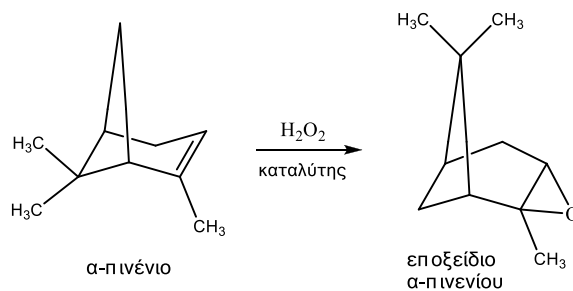
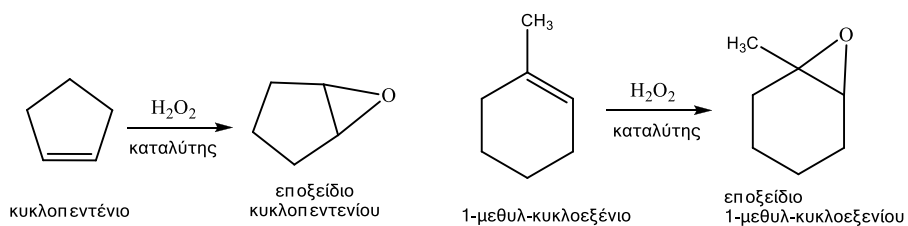
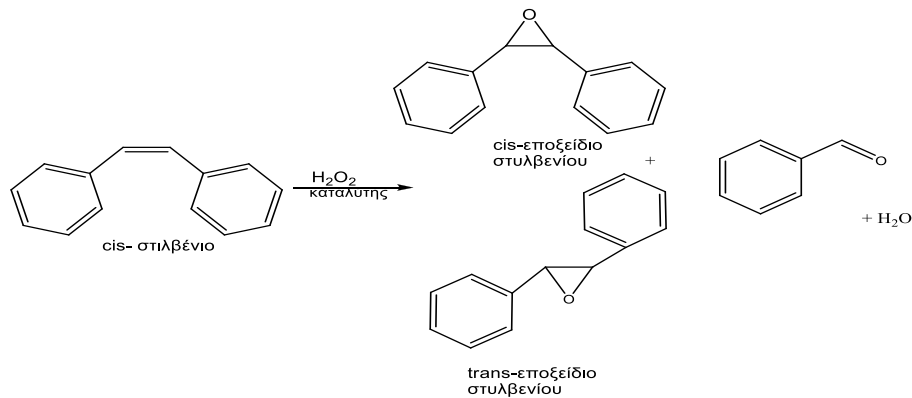
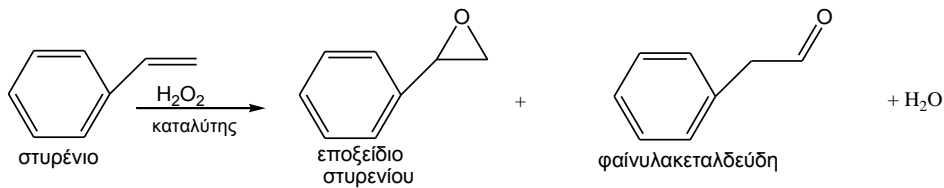
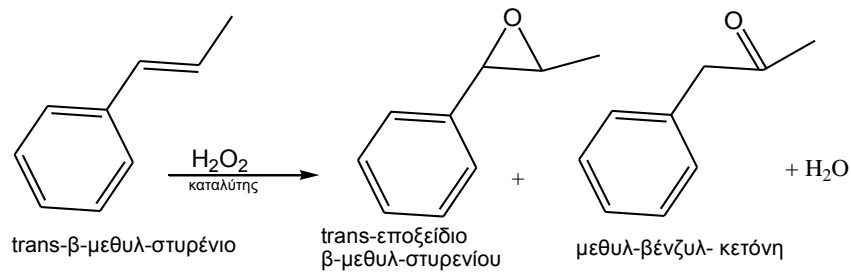


Σχήμα E.1.β: α) Ετερογενής καταλύτης $Mn^{II}-Lg@ACox$, όπου $Lg: C_{34}H_{33}O_2N_3$ β) Ετερογενής καταλύτης $Mn^{II}-L_3imid@ACox$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι κυκλοεξένιο, κυκλοοκτένιο, 1-εξένιο, κυκλοπεντένιο, trans-β-μεθυλστυρένιο, cis-στυλβένιο, στυρένιο, λιμονένιο, α-πινένιο, 1-μεθυλ-κυκλοεξένιο (Σχήμα E.2). Η ανάλυση των προϊόντων του μίγματος της καταλυτικής αντίδρασης έγινε με αέρια χρωματογραφία (GC-MS). Ο ποιοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε με βάση πρότυπα δείγματα πιθανών προϊόντων

συγκρίνοντας και αναλύοντας τα φάσματα μάζας τους και καθορίζοντας έτσι τον ακριβή χρόνο κατακράτησής τους. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε βάσει συγκριτικών πειραμάτων μεταξύ καθορισμένων ποσοτήτων από τα πρότυπα δείγματα, τα υποστρώματα και από ενώσεις αναφοράς.





Σχήμα E.2: Πιθανά προϊόντα καταλυτικών οξειδώσεων αλκενίων

Στα ακόλουθα πειράματα οξείδωσης αλκενίων χρησιμοποιούνται όπως προαναφέρθηκε τα υποστηριγμένα σύμπλοκα $Mn^{II}\text{-}L_3imidG@SiO_2$, $Mn^{II}\text{-}L_3imidC@SiO_2$, $Mn^{II}\text{-}L_3imid@ACox$ (όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$) και $Mn^{II}\text{-}Ly@ACox$ (όπου Ly : $C_{34}H_{33}O_2N_3$). Ως διαλύτες χρησιμοποιούνται η μεθανόλη και η ακετόνη, ως οξειδωτικό μέσο το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2) και ως συγκαταλύτης το οξικό αμμώνιο (CH_3COONH_4). Τα παραπάνω αντιδρούν με αναλογία [καταλύτης: H_2O_2 : CH_3COONH_4 :υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000] ($\mu moles$) σε 0,65 ml (CH_3COCH_3 : CH_3OH) (v/v 0,45 : 0,20).

Τα ετερογενή καταλυτικά συστήματα παρασκευάζονται ως εξής: Αρχικά μέσω αντλίας και σε χρονικό διάστημα 30 min προστίθεται το υδατικό διάλυμα H_2O_2 30 % (w/w) στο μείγμα των διαλυτών [μεθανόλη / ακετόνη : 200 / 450 μl]. Στη συνέχεια προστίθεται το αντιδραστήριο αναφοράς (ακετοφαινόνη ή βρωμοβενζόλιο, 1000 $\mu moles$), το υπόστρωμα (1000 $\mu moles$), ο συγκαταλύτης (1000 $\mu moles$) και τέλος ο καταλύτης (1 $\mu mole$) ώστε ο συνολικός όγκος του καταλυτικού δείγματος να ισούται με 1 ml. Αφού ολοκληρώνεται η προσθήκη των αντιδρώντων το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου ώστε να λάβει χώρα η καταλυτική αντίδραση.

Πιο συγκεκριμένα στη συγκεκριμένη ενότητα θα μελετηθεί:

- Η χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων με βάση την απόδοσή τους και η επίδραση του δυναμικού οξειδοαναγωγής του διαλύματος (E_h)
- Η καταλυτική δραστηριότητα των ετερογενοποιημένων συστημάτων στην οξείδωση αλκενίων (% απόδοση, TONs, TOFs)
- Και η δυνατότητα ανακύκλωσης των ετερογενοποιημένων καταλυτών.

E.2.1 Χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων και επίδραση του δυναμικού οξειδοαναγωγής του διαλύματος (E_h) για τους ετερογενείς καταλύτες $Mn^{II}\text{-}L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}\text{-}L_3imidC@SiO_2$

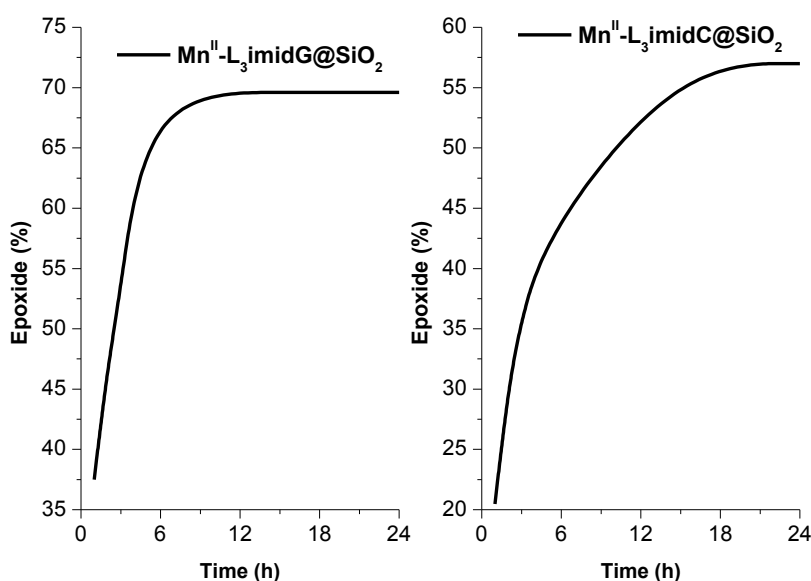
Αρχικά μελετήθηκε η χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων οξείδωσης αλκενίων από τα ετερογενή καταλυτικά συστήματα $Mn^{II}\text{-}L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}\text{-}L_3imidC@SiO_2$ (Πίνακας E.1). Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το κυκλοοκτένιο με αναλογία αντιδρώντων: καταλύτης: H_2O_2 : CH_3COONH_4 :υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 ($\mu moles$).

Σύμφωνα με τα διαγράμματα του Σχήματος E.3 η μετατροπή του κυκλοοκτενίου στο αντίστοιχο εποξείδιο ολοκληρώνεται σε χρονικό διάστημα 5 h με τον καταλύτη Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και σε 15 h με τον καταλύτη Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$. Το ίδιο ισχύει για όλα τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται.

Πίνακας E.1: Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης κυκλοοκτενίου από τους καταλύτες Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ με χρήση H_2O_2 ^a

Χρόνος (h)	Εποξείδιο (%)	
	Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$	Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$
1	37,5	20,1
3	53,4	36,0
5	49,6	43,3
15	69,6	57,0

^aΣυνθήκες: καταλύτης: H_2O_2 : CH_3COONH_4 :υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 μmol σε 1 ml σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο.



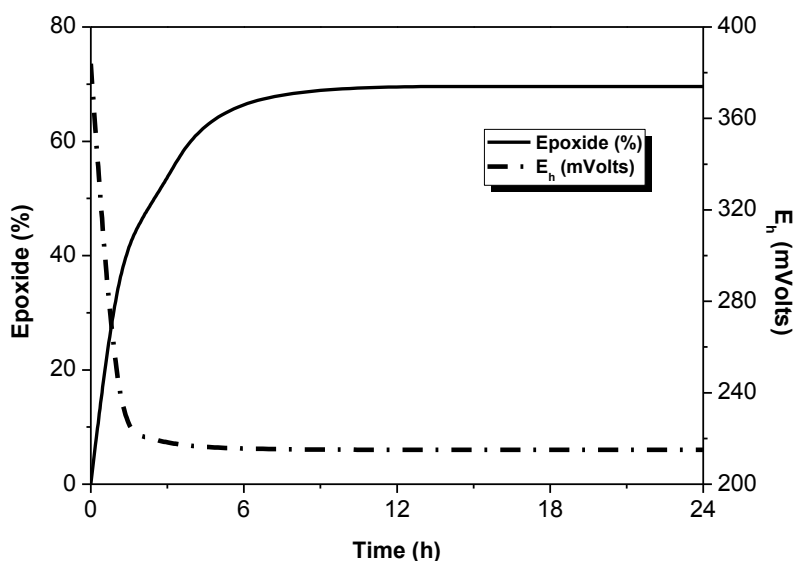
Σχήμα E.3: Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης κυκλοοκτενίου από τους καταλύτες Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ ^a

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.1

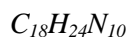
Στα διαγράμματα E.4 και E.5 εμφανίζονται οι συνολικές αποδόσεις των καταλυτικών αντιδράσεων σε συγκεκριμένους χρόνους, όπως επίσης και το δυναμικό

οξειδοαναγωγής E_h κατά την καταλυτική οξείδωση κυκλοοκτενίου από τους ετερογενείς καταλύτες $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$. Η αναλογία των αντιδρώντων που χρησιμοποιείται είναι καταλύτης:H₂O₂:CH₃COONH₄:υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 (μmoles).

Η μετατροπή του κυκλοοκτενίου στο αντίστοιχο εποξειδίο από τον καταλύτη $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ ολοκληρώνεται στις 5h (Σχήμα E.4). Αναλυτικότερα, κατά την εποξείδωση του κυκλοοκτενίου για t=0 h η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του διαλύματος (E_h) ισούται με +384 mV, ενώ μετά από 1 h μειώθηκε στα +225 mV με την απόδοση των προϊόντων να ανέρχεται στο 37,5%. Στις 3 h το E_h ισούται με +218 mV με την απόδοση προϊόντων να φτάνει το 53,4% και μετά από 5 h, όπου και ολοκληρώνεται η καταλυτική αντίδραση οξείδωσης του κυκλοοκτενίου το δυναμικό μειώθηκε στα +215 mV με την τελική απόδοση εποξειδίου του κυκλοοκτενίου να έχει αυξηθεί στο 69,6%.



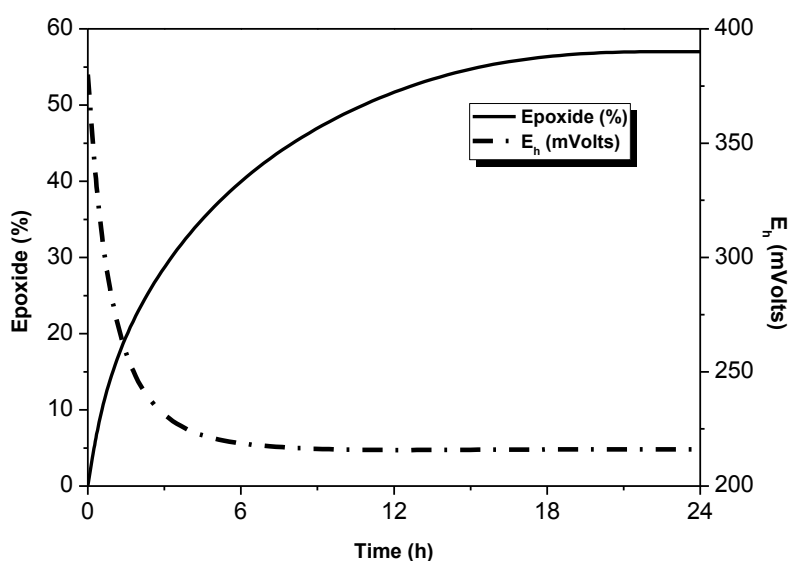
Σχήμα E.4: Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης οξείδωσης του κυκλοοκτενίου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (E_h) από τον ετερογενή καταλύτη $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ ^a, όπου L_3imid :



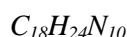
^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.1

Στην περίπτωση οξείδωσης του κυκλοοκτενίου από τον καταλύτη $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$ η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του διαλύματος (E_h) για t=0 μετρήθηκε ίση με + 380 mV, ενώ μετά από 1 h μειώνεται στα + 231 mV με την

απόδοση των προϊόντων να είναι της τάξης του 20,1 %. Μετά από 3 h το E_h εξακολουθεί να μειώνεται (+ 222 mV), ενώ η απόδοση προϊόντων αυξάνεται στο 36 %. Το ίδιο συμβαίνει και μετά από 5 h ($E_h = + 218$ mV- 43,3 %), ενώ μετά από 15 h όπου και ολοκληρώνεται η καταλυτική αντίδραση, το δυναμικό οξειδοαναγωγής E_h του διαλύματος αγγίζει τα + 215 mV με τελική απόδοση προϊόντων 57 % (Σχήμα E.5).



Σχήμα E.5: Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης οξείδωσης του κυκλοοκτενίου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (E_h) από τον ετερογενή καταλύτη Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ ^a, όπου L_3imid :



^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.1

E.2.2 Καταλυτική δραστηριότητα των υποστηριγμένων συμπλόκων Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ σε επιφάνεια SiO_2

Στον Πίνακα E.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης αλκενίων χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα υποστηριγμένα σύμπλοκα Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$, όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$. Οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε μείγμα μεθανόλης:ακετόνης = 400:450 μl με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού μέσου σε θερμοκρασία δωματίου. Η γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με: καταλύτης: H_2O_2 : CH_3COONH_4 :υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 (μmoles).

Πίνακας E.2: Καταλυτική δραστηριότητα των ετερογενών καταλυτών $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$ σε αντιδράσεις οξειδωτικής αλκενίων με H_2O_2

Υπόστρωμα	Προϊόντα	Απόδοση Προϊόντων (%)	
		$Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2^c$	$Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2^d$
Κυκλοεξένιο^a	<i>cis</i> -εποξείδιο	53,0	51,4
	2-κυκλοεξενόλη	9,0	3,9
	2-κυκλοεξενόνη	3,5	6,1
Κυκλοοκτένιο^a	<i>cis</i> -εποξείδιο	69,6	57,0
1-εξένιο^a	<i>cis</i> -εποξείδιο	9,4	8,0
Κυκλοπεντένιο^a	Εποξείδιο	52,6	59,2
<i>trans</i>-β-μεθυλστυρένιο^b	<i>trans</i> -εποξείδιο	51,3	50,0
	Βενζαλδεϋδη	1,3	3,0
	<i>trans</i> -μεθυλκετόνη	1,5	-
<i>cis</i>-στιλβένιο^b	<i>cis</i> -εποξείδιο	22,8	7,0
	<i>trans</i> -εποξείδιο	8,6	16,3
	Βενζαλδεϋδη	1,4	0,5
Στυρένιο^b	Εποξείδιο	43,8	14,4
	Βενζαλδεϋδη	0,9	1,3
Λιμονένιο^a	Εποξείδιο	77,3	72,7
	Αλκοόλη	14,8	16,6
	Κετόνη	2,0	2,4
α-πινένιο^a	Εποξείδιο	55,1	48,0
1-μεθυλ-κυκλοεξένιο^a	Εποξείδιο	32,0	14,6

^a Συνθήκες: καταλύτης: $H_2O_2:CH_3COONH_4$: υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 μmol σε 1 ml σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο.

^b Συνθήκες: καταλύτης: $H_2O_2:CH_3COONH_4$: υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 μmol σε 1 ml σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βρωμοβενζολίου ως εσωτερικό πρότυπο.

^c Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 5h.

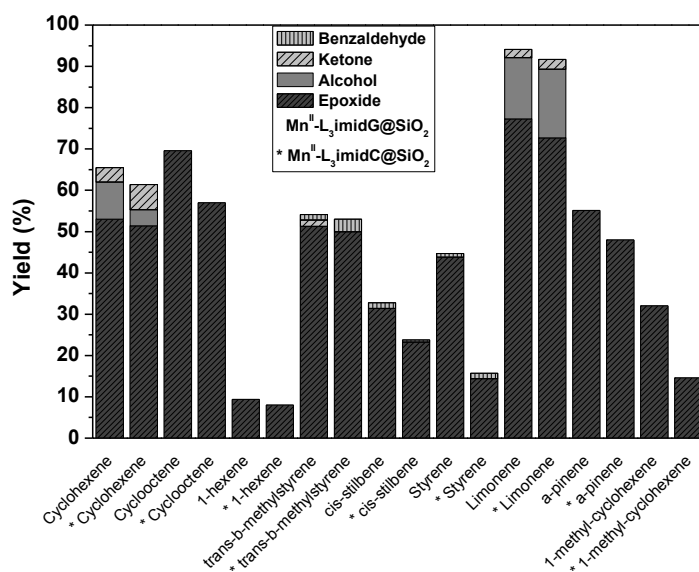
^d Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 15 h.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα E.2 και του συγκριτικού ιστογράμματος (Σχήμα E.6) η οξείδωση αλκενίων οδηγεί στις περισσότερες περιπτώσεις σε υψηλή απόδοση και εκλεκτικότητα ως προς τον σχηματισμό του αντίστοιχου εποξειδίου με χρήση του H_2O_2 ως οξειδωτικού μέσου. Πιο συγκεκριμένα, η οξείδωση του κυκλοοκτενίου από τους καταλύτες $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$

παρέχει *cis*-εποξειδίο με 100 % εκλεκτικότητα και απόδοση 69,6 % και 57,0 % αντίστοιχα. Όμοια για τα υποστρώματα κυκλοπεντένιο και α -πινένιο τα μοναδικά προϊόντα που ανιχνεύονται κατά την εποξείδωσή τους είναι τα αντίστοιχα εποξείδια με εκλεκτικότητα 100 % και αποδόσεις που κυμαίνονται από 48,0 % έως 60,0 %. Εξαίρεση αποτελεί το 1-εξένιο που παρουσιάζει χαμηλές αποδόσεις της τάξης του 8,0 % και 9,4 % με τους παραπάνω καταλύτες με εκλεκτικότητα 100 % ως προς τον σχηματισμό του *cis*-εποξειδίου του, καθώς είναι ένα φτωχό υπόστρωμα λόγω της μικρής ηλεκτρονιακής πυκνότητας του διπλού δεσμού. Στην περίπτωση του κυκλοεξένιου και λιμονενίου το συνολικό ποσοστό απόδοσης αγγίζει το 65,5 % και 94,1 % για το σύστημα Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$, ενώ ο Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ δίνει συνολική απόδοση 61,4 % και 91,7 % αντίστοιχα. Ως κύρια προϊόντα ανιχνεύονται τα αντίστοιχα εποξείδια, παρατηρείται όμως και ο σχηματισμός των αντίστοιχων αλκοολών και κετονών ως προϊόντα οξείδωσης της αλλυλικής θέσης του διπλού δεσμού των υποστρωμάτων.

Οι ετερογενείς Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ καταλύτες παρουσιάζουν ανάλογη καταλυτική δραστηριότητα και στην αντίδραση εποξείδωσης του *trans*-μεθυλστυρενίου με αποδόσεις της τάξης του 54,1 % και 53 % αντίστοιχα. Επιπλέον παρατηρήθηκε ο σχηματισμός βενζαλδεΰδης και στις δύο περιπτώσεις (1,3 % - 3 %) καθώς και ίχνη μεθυλ-κετόνης (1,5 %) για τον πρώτο καταλύτη.

Τα υποστρώματα στυρένιο, 1-μεθυλ-κυκλοεξένιο και *cis*-στιλβένιο γενικά παρουσιάζουν αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διπλού δεσμού τους. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι ο καταλύτης Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ εμφανίζει μειωμένη καταλυτική δραστηριότητα για την οξείδωσή τους. Αυτό οφείλεται στο ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσιάζει ιδιαίτερη προτίμηση σε υποστρώματα μικρότερου μεγέθους έναντι ογκωδέστερων υποστρωμάτων, πιθανόν λόγω του ότι τα μεγαλύτερα σε όγκο υποστρώματα δυσκολεύονται να προσεγγίσουν το ενεργό του κέντρο. Επιπλέον παρατηρείται ότι στα περισσότερα υποστρώματα διατηρείται η αρχική στερεοεκλεκτικότητά τους στο τελικό προϊόν της αντίδρασης (*cis*-κυκλοοκτένιο, *cis*-κυκλοεξένιο), στην περίπτωση όμως του λιμονενίου και *cis*-στιλβενίου παράγονται *cis/trans* ισομερή. Συγκεκριμένα στην περίπτωση του *cis*-στιλβενίου η απόδοση ως προς το *trans*-στιλβένιο που είναι πιο εύκαμπτο είναι μεγαλύτερη από την απόδοση του *cis*-στιλβενίου.



Σχήμα E.6: Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης^a της οξείδωσης αλκενίων από τους ετερογενείς καταλύτες $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$ παρουσία H_2O_2

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.2

Επιπλέον και οι δύο καταλύτες σε όλες τις περιπτώσεις έχουν την ίδια συμπεριφορά ως προς την χημειοεκλεκτικότητα των προϊόντων οξείδωσης δίνοντας ως κύριο προϊόν τα αντίστοιχα εποξειδία. Σε υποστρώματα όπως το κυκλοεξένιο και λιμονένιο παράγονται ταυτόχρονα και κάποιες ποσότητες αλκοόλης και κετόνης, ενώ σε υποστρώματα όπως το στυρένιο, *trans*-μεθυλστυρένιο και *cis*-στιλβένιο παράγονται ταυτόχρονα και ποσότητες βενζαλδεΐδης και κετόνης.

E.2.3 TONs / TOFs

Οι καταλυτικές αντιδράσεις εποξείδωσης των αλκενίων από τους καταλύτες $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$ ολοκληρώνονται σε 5 h και 15 h αντίστοιχα (Σχήμα E.3). Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε τις τιμές TON (συνολικός αριθμός κύκλων που κάνει ο καταλύτης κατά την διάρκεια των καταλυτικών αντιδράσεων) και TOF (συνολικός αριθμός κύκλων που κάνει ο καταλύτης στην μονάδα του χρόνου) των παραπάνω καταλυτών. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στον Πίνακα E.3 που ακολουθεί (Σχήματα E.7 και E.8).

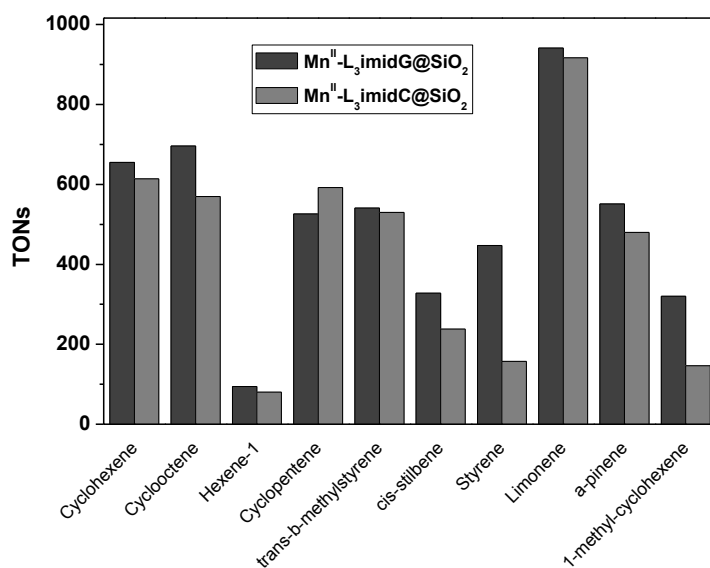
Πίνακας E.3: Τιμές TON / TOF για τις αντιδράσεις οξείδωσης αλκενίων από τους καταλύτες $Mn^{II}\text{-}L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}\text{-}L_3imidC@SiO_2^a$

Υπόστρωμα	TON / TOF (h ⁻¹)	
	$Mn^{II}\text{-}L_3imidG@SiO_2$	$Mn^{II}\text{-}L_3imidC@SiO_2$
Κυκλοεξένιο	655 / 131	614 / 41
Κυκλοοκτένιο	696 / 139	570 / 38
1-εξένιο	94 / 19	80 / 5
Κυκλοπεντένιο	526 / 105	592 / 39
<i>trans</i> -β-μεθυλστυρένιο	541 / 108	530 / 35
<i>cis</i> -στιλβένιο	328 / 66	238 / 16
Στυρένιο	447 / 89	157 / 10
Λιμονένιο	941 / 188	917 / 61
α-πινένιο	551 / 110	480 / 32
1-μεθυλ-κυκλοεξένιο	320 / 64	146 / 10

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.2

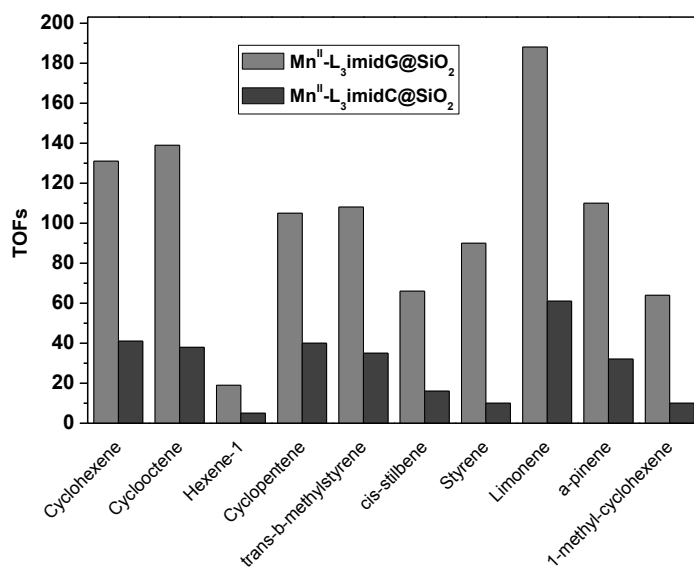
Στις αντιδράσεις εποξειδωσης των λιμονενίου, κυκλοεξενίου και κυκλοοκτενίου ο συνολικός αριθμός κύκλων που πραγματοποιούν οι παραπάνω καταλύτες είναι αρκετά αυξημένος και υπολογίζεται μεταξύ των τιμών 570-941. Το ίδιο ισχύει και για τις καταλυτικές αντιδράσεις εποξειδωσης των κυκλοπεντενίου, *trans*-β-μεθυλστυρενίου και α-πινενίου με τις τιμές TON να κυμαίνονται μεταξύ 480-592. Αντίθετα στις περιπτώσεις εποξειδωσης των *cis*-στιλβενίου, στυρενίου και 1-μεθυλ-κυκλοεξενίου παρατηρείται μείωση των τιμών TON και για τα δύο ετερογενή συστήματα-Mn^{II} (146-551) εξαιτίας των χαμηλότερων αποδόσεων των προϊόντων τους (Πίνακας E.2).

Μεγάλη διαφοροποίηση παρατηρείται μεταξύ των δύο καταλυτών στον αριθμό κύκλων που πραγματοποιούν στην μονάδα του χρόνου (TOF) στις παραπάνω καταλυτικές αντιδράσεις εποξειδωσης αλκενίων, με μέγιστη τιμή TOF για τον καταλύτη $Mn^{II}\text{-}L_3imidC@SiO_2$ να είναι η 61 h⁻¹ έναντι του καταλύτη $Mn^{II}\text{-}L_3imidG@SiO_2$ που ανέρχεται μέχρι και 188 h⁻¹ στην περίπτωση του λιμονενίου. Αυτό οφείλεται στο ότι στην πρώτη περίπτωση οι αντιδράσεις χρειάζονται περισσότερο χρόνο για να ολοκληρωθούν (15 h), ενώ στην δεύτερη τα προϊόντα σχηματίζονται μέσα στις πρώτες 5 h.



Σχήμα E.7: Αριθμός καταλυτικών κύκλων (TONs) των Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ κατά την διάρκεια εποξείδωσης αλκενίων^a

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.2



Σχήμα E.8: Αριθμός καταλυτικών κύκλων στην μονάδα του χρόνου (TOFs) των Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ ^a

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.2

Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το 1-εξένιο όπως προαναφέρθηκε, όπου και για τους δύο καταλύτες παρατηρούνται χαμηλοί αριθμοί κύκλων κατά την διάρκεια των καταλυτικών αντιδράσεων (80-94) με αποτέλεσμα να μειώνονται σε μεγάλο βαθμό

και οι αριθμοί κύκλων ανά ώρα, με τις τιμές τους να κυμαίνονται μεταξύ 5 και 19 h⁻¹ αντίστοιχα.

E.2.4 Ανακύκλωση των ετερογενών καταλυτών Mn^{II}-L₃imidG@SiO₂ και Mn^{II}-L₃imidC@SiO₂

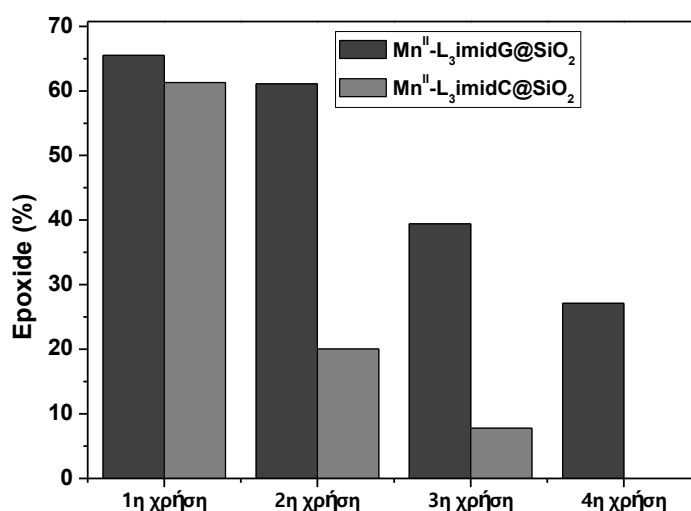
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανακύκλωσης των υποστηριγμένων καταλυτών Mn^{II} σε σίλικα με χρήση του κυκλοοκτενίου ως υπόστρωμα. Έχοντας ολοκληρωθεί οι καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης του κυκλοοκτενίου οι δύο καταλύτες αρχικά απομονώνονται με φυγοκέντριση από το διάλυμα της αντίδρασης και στη συνέχεια υφίστανται πλύσεις τουλάχιστον 3 φορές με μεθανόλη. Ακολουθεί ξήρανση αυτών υπό κενό για 30 min σε θερμοκρασία T= 40 °C και επαναχρησιμοποιούνται για την οξείδωση νέας ποσότητας κυκλοοκτενίου. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες 3 φορές και τα καταλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα E.4. Οι συνθήκες που χρησιμοποιούνται είναι: καταλύτης:H₂O₂:CH₃COONH₄:υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 (μmoles).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος E.9 παρατηρείται ότι ο καταλύτης **Mn^{II}-L₃imidG@SiO₂** παρουσιάζει αρκετά καλή ανακυκλωσιμότητα, αφού χρησιμοποιείται τουλάχιστον 4 φορές. Μετά την δεύτερη χρήση η δραστηκότητά του μειώνεται ελάχιστα (≈10%), ενώ μετά την τρίτη χρήση μειώνεται κατά 25% (39,4%). Τελικά μετά την τέταρτη χρήση η συνολική απόδοση πέφτει στο 27,1% που αντιστοιχεί στο 45% της αρχικής δραστηκότητας γεγονός που υποδηλώνει ότι ο καταλύτης σιγά-σιγά απενεργοποιείται. Αντίθετα ο ετερογενής καταλύτης **Mn^{II}-L₃imidC@SiO₂** χάνει το 35% της αρχικής του απόδοσης (20,0%) μετά την δεύτερη χρήση, ενώ μετά την τρίτη χρήση η απόδοσή του μειώνεται στο 7,8%. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στο ότι είναι πιο αργός (σε 15 h ολοκληρώνονται οι αντιδράσεις που καταλύει) και άρα βρίσκεται εκτεθειμένος πολύ περισσότερη ώρα στις υψηλές οξειδωτικές συνθήκες που τον αποδομούν, τελικά.

Πίνακας E.4: Απόδοση (%) των ανακυκλωμένων καταλυτών Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ ^a

Αριθμός Ανακυκλώσεων	Συνολική Απόδοση Προϊόντων (%)	
	Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$	Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$
1 ^η χρήση	69,6	57,0
2 ^η χρήση	61,1	20,0
3 ^η χρήση	39,4	7,8
4 ^η χρήση	27,1	-

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.2



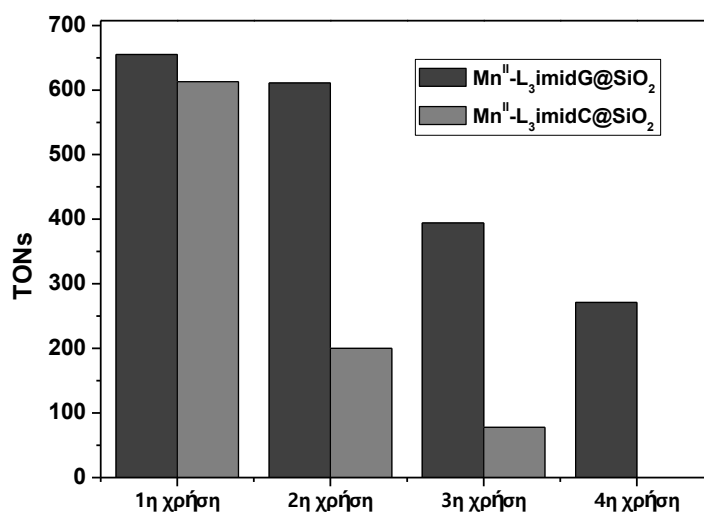
Σχήμα E.9: Απόδοση ανακύκλωσης των καταλυτών Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ σε αντιδράσεις οξείδωσης του κυκλοοκτενίου^a

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.2

Βάση των αποδόσεων του Πίνακα E.4 υπολογίστηκαν οι τιμές TON των ανακυκλωμένων ετερογενών καταλυτών Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ (Πίνακας E.5). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα του Σχήματος E.10.

Πίνακας E.5: Τιμές TON των ανακυκλωμένων καταλυτών $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$

Αριθμός Ανακυκλώσεων	TON	
	$Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$	$Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$
1 ^η χρήση	696	570
2 ^η χρήση	611	200
3 ^η χρήση	394	78
4 ^η χρήση	271	-
Σύνολο TONs	1972	848



Σχήμα E.10: Αριθμός καταλυτικών κύκλων (TONs) των ανακυκλωμένων καταλυτών $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$ στην οξείδωση κυκλοοκτενίου

Ο καταλύτης $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ ανακυκλώνεται τουλάχιστον 4 φορές με συνολικό αριθμό καταλυτικών κύκλων 1972 (Σχήμα E.10), σε αντίθεση με τον ετερογενή καταλύτη $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$, ο οποίος είναι λιγότερο σταθερός και τελικά χάνει την καταλυτική του δραστηριότητα αρκετά γρήγορα. Ο συγκεκριμένος καταλύτης απενεργοποιείται από την τρίτη χρήση πραγματοποιώντας 848 κύκλους (Σχήμα E.10).

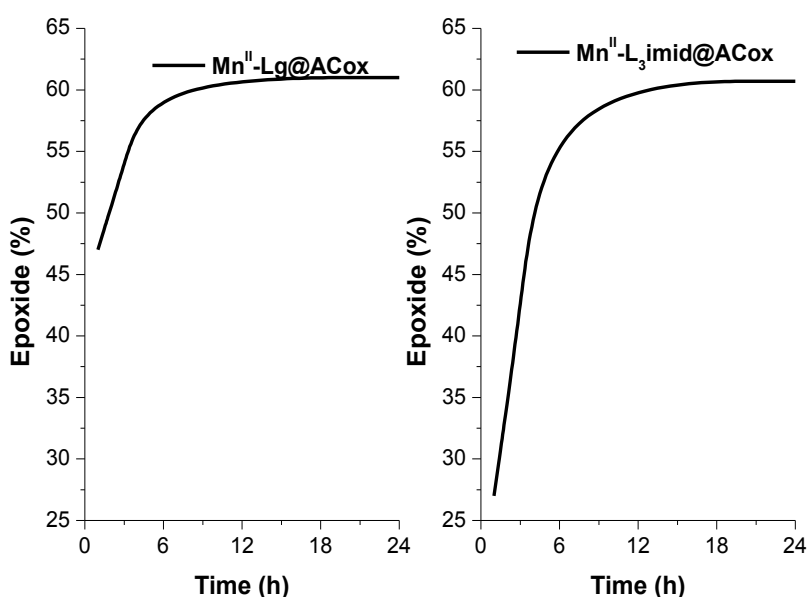
E.3.1 Χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων και επίδραση του δυναμικού οξειδοαναγωγής του διαλύματος (E_h) με τους ετερογενείς καταλύτες Mn^{II} - $L\gamma@ACox$ και Mn^{II} - $L_3imid@ACox$

Στη συγκεκριμένη ενότητα αρχικά παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων οξείδωσης αλκενίων με χρήση των καταλυτών Mn^{II} - $L\gamma@ACox$ και Mn^{II} - $L_3imid@ACox$ (Πίνακας E.6). Ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται το κυκλοοκτενίου και ως οξειδωτικό μέσο το H_2O_2 με αναλογία αντιδρώντων: καταλύτης: H_2O_2 : CH_3COONH_4 :υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 (μmoles). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα του Σχήματος E.11.

Πίνακας E.6: Αποτελέσματα οξείδωσης του κυκλοοκτενίου συναρτήσει του χρόνου από τους καταλύτες Mn^{II} - $L\gamma@ACox$ και Mn^{II} - $L_3imid@ACox$ με χρήση H_2O_2 ^a

Χρόνος (h)	Εποξείδιο (%)	
	Mn^{II} - $L\gamma@ACox$	Mn^{II} - $L_3imid@ACox$
1	47,0	27,0
3	54,0	42,0
5	61,0	60,7

^aΣυνθήκες: καταλύτης: H_2O_2 : CH_3COONH_4 :υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 μmol σε 1 ml σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο.

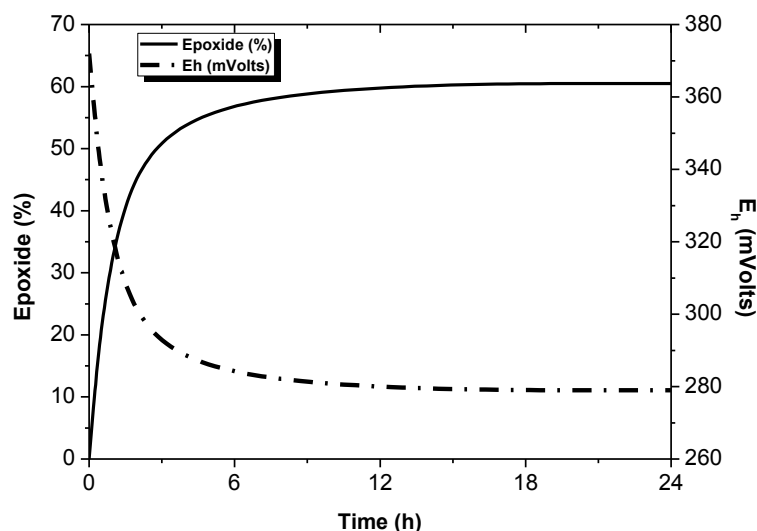


Σχήμα E.11: Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης κυκλοοκτενίου με τους καταλύτες Mn^{II} - $L\gamma@ACox$ και Mn^{II} - $L_3imid@ACox$ ^a

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.6

Σύμφωνα με τα διαγράμματα του Σχήματος E.11 παρατηρείται ότι η μετατροπή του κυκλοοκτενίου στο αντίστοιχο εποξειδίο ολοκληρώνεται σε χρονικό διάστημα 5 h και για τα δύο καταλυτικά συστήματα. Στην περίπτωση του καταλύτη $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ η μετατροπή του κυκλοοκτενίου στο αντίστοιχο εποξειδίο πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην πρώτη 1 h, ενώ για τον καταλύτη $Mn^{II}-L3imid@ACox$ παρατηρείται σταδιακή αύξηση της απόδοσης (%) του εποξειδίου με την πάροδο του χρόνου. Το ίδιο συμβαίνει σε όλα τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται (Πίνακας E.6).

Επιπλέον για τα παραπάνω καταλυτικά συστήματα μελετήθηκε η εξέλιξη του δυναμικού οξειδοαναγωγής του διαλύματος E_h κατά την διάρκεια των καταλυτικών αντιδράσεων σε συνάρτηση με την απόδοσή τους. Το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται είναι το κυκλοοκτένιο με γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων καταλύτης: H_2O_2 : CH_3COONH_4 :υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 (μ moles). Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στα Σχήματα E.12 και E.13.



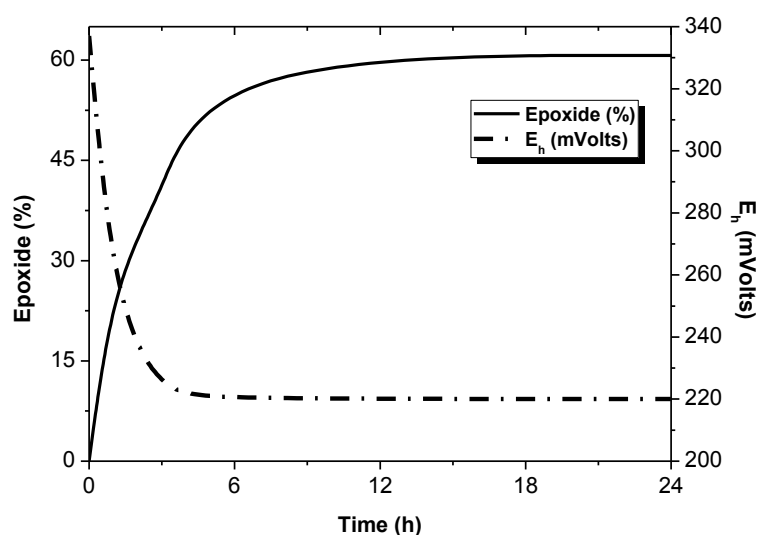
Σχήμα E.12: Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης οξείδωσης του κυκλοοκτενίου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του διαλύματος (E_h) με τον ετερογενή καταλύτη $Mn^{II}-L\gamma@ACox^a$ (όπου $L\gamma: C_{33}H_{34}O_2N_3$)

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.6

Σύμφωνα με το διάγραμμα του Σχήματος E.12 η μετατροπή του κυκλοοκτενίου στο αντίστοιχο εποξειδίο από τον καταλύτη $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ ολοκληρώνεται στις 5 h. Αναλυτικότερα κατά την εποξείδωση του κυκλοοκτενίου για $t=0$ h η τιμή του E_h του

διαλύματος μετρήθηκε ίση με +372 mV, ενώ μετά από 1h μειώθηκε στα +300 mV με την απόδοση των προϊόντων να φτάνει στο 47%. Τέλος μετά από 5 h το δυναμικό μειώθηκε στα +279 mV και η τελική απόδοση εποξειδίου του κυκλοοκτενίου αυξήθηκε στο 61%.

Κατά την έναρξη της αντίδρασης εποξείδωσης του κυκλοοκτενίου (t=0 h) που καταλύεται από τον καταλύτη $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ το δυναμικό οξειδοαναγωγής του διαλύματος (E_h) βρέθηκε να είναι +337 mV. Μέσα στην επόμενη 1 h μειώθηκε στα +225 mV με την απόδοση ως προς το εποξείδιο να είναι της τάξης του 27% και τελικά μετά από αντίδραση 5 h το δυναμικό οξειδοαναγωγής του διαλύματος μειώθηκε στα +230 mV με ταυτόχρονη αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης εποξείδωσης στο 60,7% (Σχήμα E.13).



Σχήμα E.13: Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης οξείδωσης του κυκλοοκτενίου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του διαλύματος (E_h) με τον καταλύτη $Mn^{II}-L_3imid@ACox^a$ (όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$)

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.4

E.3.2 Καταλυτική δραστηριότητα των υποστηριγμένων σε χημικά οξειδωμένο ενεργό άνθρακα, συμπλόκων $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ και $Mn^{II}-L_3imid@ACox$

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης αλκενίων χρησιμοποιώντας τους ετερογενείς καταλύτες $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ και $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ παρουσιάζονται στον Πίνακα E.7. Οι αντιδράσεις έλαβαν χώρα σε μείγμα μεθανόλης:ακετόνης = 400:450 μl με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού μέσου σε

θερμοκρασία δωματίου. Η γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με: καταλύτης:H₂O₂:CH₃COONH₄:υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 (μmoles).

Πίνακας E.7: Καταλυτική δραστικότητα των ετερογενοποιημένων καταλυτών **Mn^{II}-Ly@ACox** και **Mn^{II}-L₃imid@ACox** σε αντιδράσεις εποξείδωσης αλκενίων με H₂O₂

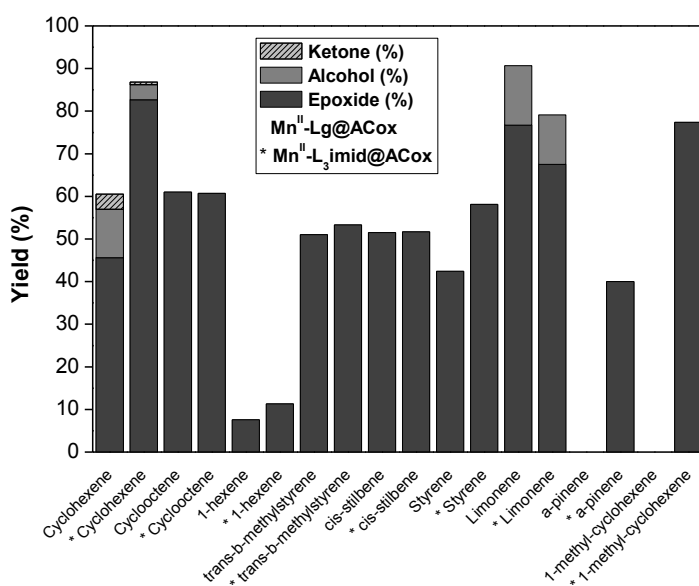
Υπόστρωμα	Προϊόντα	Απόδοση Προϊόντων (%)	
		Mn ^{II} -Ly@ACox	Mn ^{II} -L ₃ imid@ACox
Κυκλοεξένιο^a	<i>cis</i> -εποξείδιο	45,6	82,7
	2-κυκλοεξενόλη	11,4	3,5
	2-κυκλοεξενόνη	3,5	0,6
Κυκλοοκτένιο^a	<i>cis</i> -εποξείδιο	61,0	60,7
1-εξένιο^a	<i>cis</i> -εποξείδιο	7,6	11,3
Κυκλοπεντένιο^a	Εποξείδιο	-	22,5
<i>trans</i>-β-μεθυλστυρένιο^b	<i>trans</i> -εποξείδιο	51,0	53,3
<i>cis</i>-στιλβένιο^b	<i>cis</i> -εποξείδιο	40,5	37,6
	<i>trans</i> -εποξείδιο	11,0	14,1
Στυρένιο^b	Εποξείδιο	42,4	58,1
Λιμονένιο^a	Εποξείδιο	76,7	67,5
	Αλκόλη	14,0	11,6
α-πινένιο^a	Εποξείδιο	-	40,0
1-μεθυλ-κυκλοεξένιο^a	Εποξείδιο	-	77,4

^a Συνθήκες:καταλύτης:H₂O₂:CH₃COONH₄:υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 μmol σε 1 ml σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο. Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 5 h.

^b Συνθήκες:καταλύτης:H₂O₂:CH₃COONH₄:υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 μmol σε 1 ml σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βρωμοβενζολίου ως εσωτερικό πρότυπο. Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 5 h.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα E.7, τα ποσοστά μετατροπής των αλκενίων στα αντίστοιχα προϊόντα τους είναι συγκρίσιμα και αρκετά ικανοποιητικά και για τα δύο καταλυτικά συστήματα-Mn^{II} κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Πιο αναλυτικά η οξείδωση του κυκλοοκτενίου από τους ετερογενείς καταλύτες **Mn^{II}-**

Lg@ACox και Mn^{II} -*L₃imid@ACox* οδηγεί στον σχηματισμό του *cis*-εποξειδίου με εκλεκτικότητα της τάξης του 100% και αποδόσεις 61,0% και 60,7% αντίστοιχα. Στην περίπτωση οξείδωσης του *trans*-β-μεθυλστυρενίου και του στυρενίου τα ποσοστά απόδοσης σχηματισμού των αντίστοιχων εποξειδίων είναι 51,0% - 53,3% και 42,4% - 58,1% αντίστοιχα με εκλεκτικότητα 100%, δεδομένου ότι το μόνο προϊόν το οποίο εμφανίζεται και στις δύο περιπτώσεις είναι τα αντίστοιχα εποξείδια διατηρώντας την αρχική τους διαμόρφωση. Ομοίως το 1-εξένιο παρουσιάζει εκλεκτικότητα 100% ως προς τον σχηματισμό του *cis*-εποξειδίου του και για τους δύο παραπάνω καταλύτες.



Σχήμα E.14: Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης^a της οξείδωσης αλκενίων από τους ετερογενείς καταλύτες Mn^{II} -*Lg@ACox* και Mn^{II} -*L₃imid@ACox* παρουσία H_2O_2

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.7

Το φαινόμενο αυτό οφείλεται όπως έχει ήδη αναφερθεί και στην ενότητα E.2.2 στην χαμηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διπλού δεσμού του αλκενίου. Στην περίπτωση οξείδωσης του κυκλοεξένιου αλλά και του λιμονενίου το συνολικό ποσοστό απόδοσης με τον καταλύτη Mn^{II} -*Lg@ACox* φτάνει το 60,5% - 90,7%, ενώ με τον καταλύτη Mn^{II} -*L₃imid@ACox* η συνολική απόδοση είναι της τάξης του 86,8% - 79,1% αντίστοιχα.

Πιο αναλυτικά ενώ το κυκλοεξένιο εποξειδώνεται από τους δύο καταλύτες με μια εκλεκτικότητα της τάξης του 75% - 95%, ανιχνεύονται ταυτόχρονα προϊόντα αλλυλικής οξείδωσης όπως 2-κυκλοεξεν-1-όλη (11,4% - 3,5%) και 2-κυκλοεξεν-1-

όνη (3,5% - 0,6%). Τέλος, τα προϊόντα που ανιχνεύτηκαν κατά την οξείδωση λιμονενίου είναι τα εποξειδία-*cis* και *-trans* από την εποξείδωση του διπλού δεσμού της θέσης 1,2 σε ποσοστό 42,2% - 34,5% με τον $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ και 38,3% - 29,1% με τον $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ αντίστοιχα. Ακόμη ανιχνεύτηκε παράγωγο κυκλοεξεν-1-όλης σε ποσοστό 14,4% και 11,6% αντίστοιχα η οποία προέρχεται από αλλυλική οξείδωση του δακτυλίου του λιμονενίου. Στην οξείδωση του *cis*-στιλβενίου το κύριο προϊόν που ανιχνεύτηκε είναι το *cis*-εποξείδιο με απόδοση 40,5% - 37,6% αντίστοιχα. Παρατηρήθηκαν επίσης σημαντικά ποσά *trans*-εποξειδίου και για τους δύο καταλύτες με απόδοση 11,0% - 14,1% αντίστοιχα.

Τέλος μελετήθηκε η οξείδωση των υποστρωμάτων κυκλοπεντένιο, α -πινένιο και 1-μεθυλ-κυκλοεξένιο από τον ετερογενή καταλύτη $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ και παρατηρήθηκε ότι το συνολικό ποσοστό απόδοσης ήταν 22,5%, 40,0% και 77,4% αντίστοιχα με εκλεκτικότητα 100% αφού το μοναδικό προϊόν και στις τρεις περιπτώσεις ήταν το αντίστοιχο εποξείδιο.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα E.7 αλλά και του συγκριτικού ιστογράμματος E.14, παρατηρείται αρχικά ότι και οι δύο ετερογενείς καταλύτες ($Mn^{II}-L\gamma@ACox$ - $Mn^{II}-L_3imid@ACox$) εμφανίζουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα στην οξείδωση αλκενίων με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού. Σε όλα τα υποστρώματα τα ποσοστά οξείδωσης είναι αρκετά υψηλά και συγκεκριμένα στην περίπτωση του κυκλοεξενίου, κυκλοοκτενίου και λιμονενίου το ποσοστό εποξείδωσης κυμαίνεται μεταξύ 60,0% - 90,7%. Αυτό αποδεικνύει ότι υπάρχει μια προτίμηση των καταλυτών, όπως αναμενόταν προς τις πλουσιότερες ηλεκτρονιακά κυκλικές ενώσεις των αλκενίων. Επιπλέον και οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν εκλεκτικότητα της τάξης του 100% ως προς τον σχηματισμό των αντίστοιχων εποξειδίων σε όλα τα υποστρώματα, εκτός των κυκλοεξενίου και λιμονενίου όπου η εκλεκτικότητα του εποξειδίου κυμαίνεται από 75% έως 95%.

E.3.3 TONs / TOFs

Στη συγκεκριμένη παράγραφο παρατίθενται τα αποτελέσματα για τις τιμές TON (συνολικός αριθμός κύκλων του καταλύτη) και TOF (αριθμός κύκλων του καταλύτη στη μονάδα του χρόνου), οι οποίες προκύπτουν για την οξείδωση των αλκενίων από τους ετερογενείς καταλύτες $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ και $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ (Πίνακας E.8).

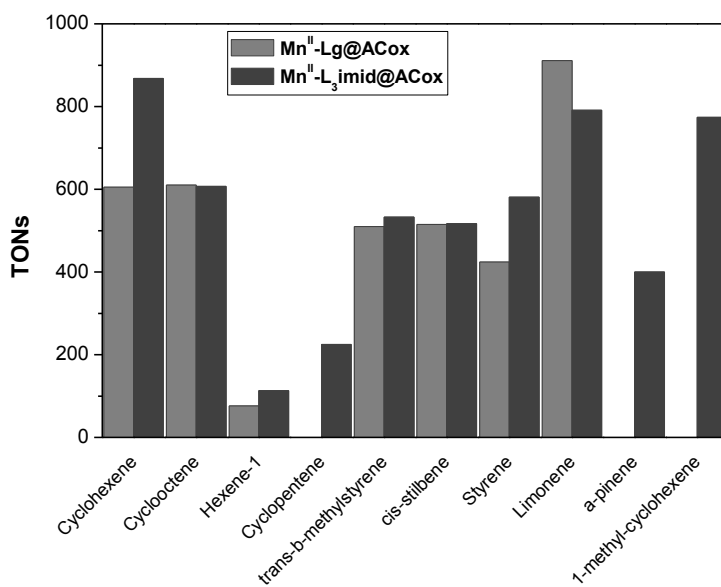
Πίνακας E.8: Τιμές TON / TOF για τις αντιδράσεις οξείδωσης αλκενίων από τους καταλύτες $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ και $Mn^{II}-L_3imid@ACox^a$

Υπόστρωμα	TON / TOF	
	$Mn^{II}-L\gamma@ACox$	$Mn^{II}-L_3imid@ACox$
Κυκλοεξένιο	605 / 121	868 / 174
Κυκλοοκτένιο	610 / 122	607 / 121
1-εξένιο	76 / 15	113 / 23
Κυκλοπεντένιο	-	225 / 45
<i>trans</i> -β-μεθυλστυρένιο	510 / 102	533 / 107
<i>cis</i> -στιλβένιο	515 / 103	517 / 104
Στυρένιο	424 / 85	581 / 116
Λιμονένιο	911 / 182	791 / 158
α-πινένιο	-	400 / 80
1-μεθυλ-κυκλοεξένιο	-	774 / 155

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.7

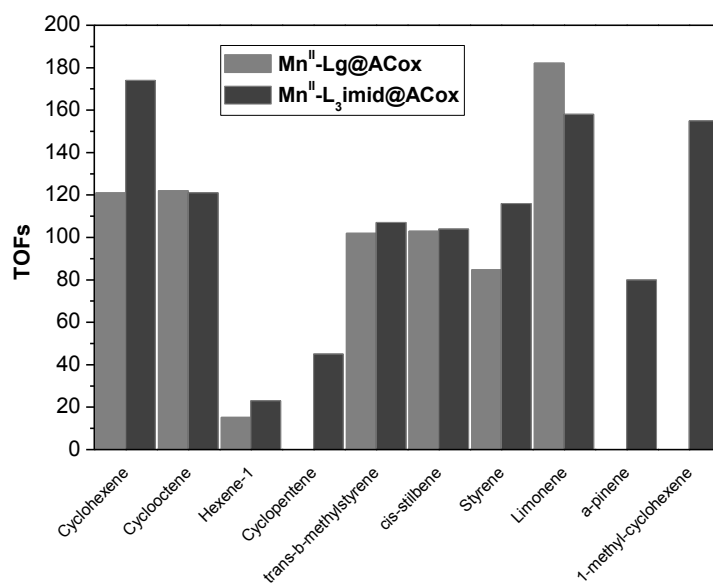
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα E.8 παρατηρείται ότι ο συνολικός αριθμός TONs στις αντιδράσεις οξείδωσης αλκενίων είναι αρκετά υψηλός και για τους δύο ετερογενείς καταλύτες. Συγκεκριμένα κατά την οξείδωση των υποστρωμάτων κυκλοεξένιο, κυκλοοκτένιο, λιμονένιο και 1-μεθυλ-κυκλοεξένιο οι καταλύτες πραγματοποιούν αριθμό κύκλων, ο οποίος κυμαίνεται από 610 έως 920 και αυτό οφείλεται στις υψηλές αποδόσεις σχηματισμού των προϊόντων τους (Σχήμα E.15).

Μοναδική εξαίρεση αποτελεί και πάλι το υπόστρωμα 1-εξένιο λόγω της μειωμένης απόδοσής του παρουσιάζοντας συνολικό αριθμό κύκλων 76-113 αντίστοιχα. Επιπλέον το ίδιο ισχύει και για τους αριθμούς TOFs των παραπάνω καταλυτών, οι οποίοι είναι επίσης υψηλοί και συγκρίσιμοι λόγω του ότι οι καταλυτικές αντιδράσεις και στις δύο περιπτώσεις ολοκληρώνονται σε χρονικό διάστημα 5 h (Σχήμα E.16).



Σχήμα E.15: Αριθμός καταλυτικών κύκλων (TONs) των Mn^{II} -Lg@ACox και Mn^{II} -L₃imid@ACox κατά την διάρκεια εποξειδωσης αλκενίων^a

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.7



Σχήμα E.16: Αριθμός καταλυτικών κύκλων στη μονάδα του χρόνου (TOFs) των Mn^{II} -Lg@ACox και Mn^{II} -L₃imid@ACox^a

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.7

E.3.4 Ανακύκλωση των ετερογενοποιημένων καταλυτών $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ και $Mn^{II}-L_3imid@ACox$

Έχοντας ολοκληρωθεί τα πειράματα των καταλυτικών αντιδράσεων οξείδωσης των αλκενίων πραγματοποιούνται πειράματα ανακύκλωσης των ετερογενοποιημένων καταλυτών $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ και $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ με χρήση του κυκλοοκτενίου ως υποστρώματος. Πιο αναλυτικά μετά από την ολοκλήρωση των καταλυτικών αντιδράσεων οξείδωσης του κυκλοοκτενίου οι δύο καταλύτες απομονώνονται με φυγοκέντριση από το διάλυμα της αντίδρασης και έπειτα ακολουθεί πλύση αυτών με μεθανόλη. Στη συνέχεια οι καταλύτες υφίστανται ξήρανση για 30 min στους 40 °C υπό κενό και επαναχρησιμοποιούνται για την οξείδωση νέας ποσότητας κυκλοοκτενίου. Η διαδικασία επαναλήφθηκε άλλες 3 φορές και τα καταλυτικά αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα E.9. Οι συνθήκες που χρησιμοποιούνται είναι: καταλύτης:H₂O₂:CH₃COONH₄:υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 (μmoles) και ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται το κυκλοοκτένιο.

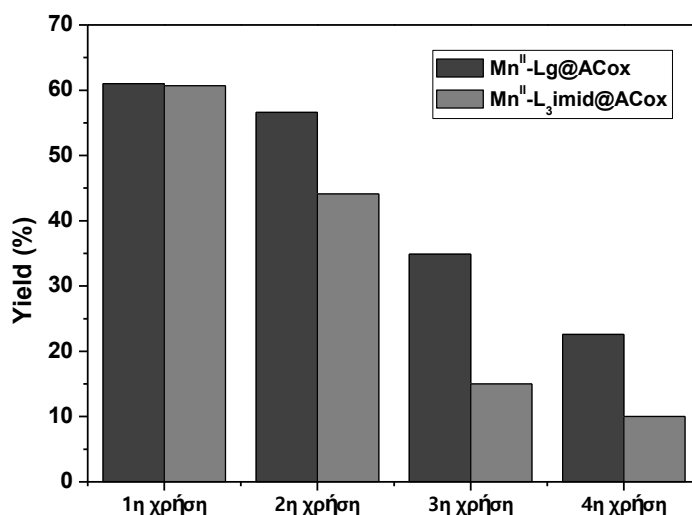
Πίνακας E.9: Μελέτη της ανακύκλωσης των καταλυτών $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ και $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ σε αντιδράσεις οξείδωσης του κυκλοοκτενίου με H₂O₂^a

Αριθμός Ανακυκλώσεων	Απόδοση (%)	
	$Mn^{II}-L\gamma@ACox$	$Mn^{II}-L_3imid@ACox$
1	61,0	60,7
2	56,6	44,1
3	34,9	15,0
4	22,6	10,0

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.7

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα E.9 παρατηρείται ότι οι ετερογενής καταλύτες $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ και $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ χρησιμοποιούνται συνολικά 4 φορές. Πιο αναλυτικά στην περίπτωση του ετερογενούς καταλύτη $Mn^{II}-L\gamma@ACox$ μετά την δεύτερη χρήση η δραστηκότητα του μειώνεται ελάχιστα (56,6%), ενώ μετά την τρίτη χρήση η απόδοσή του μειώνεται κατά 50%. Τέλος κατά την τέταρτη χρήση η συνολική απόδοση πέφτει στο 22,6% γεγονός που υποδηλώνει ότι ο καταλύτης σιγά-σιγά απενεργοποιείται. Αντίθετα ο ετερογενής καταλύτης $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ μετά την δεύτερη χρήση χάνει ήδη το 30% της αρχικής απόδοσής του (44,1%), ενώ μετά την τρίτη χρήση η συνολική του απόδοση μειώνεται κατά 75% (15%). Τέλος

μετά την τέταρτη χρήση και την ολοκλήρωση των πειραμάτων ανακύκλωσης του καταλύτη η απόδοση μειώνεται στο 10% γεγονός που αποδεικνύει επίσης την απενεργοποίησή του.



Σχήμα E.17: Καταλυτικές αποδόσεις κατά την επαναχρησιμοποίηση των καταλυτών Mn^{II} - $Lg@ACox$ και Mn^{II} - $L_3imid@ACox$ σε αντιδράσεις οξείδωσης του κυκλοοκτενίου^a

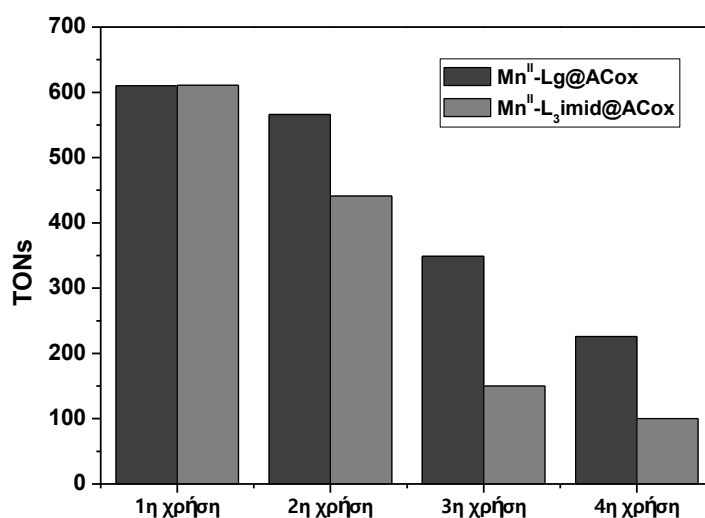
^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.7

Βάση των δεδομένων του Πίνακα E.10 υπολογίστηκαν οι τιμές TON των ανακυκλωμένων ετερογενών καταλυτών Mn^{II} - $Lg@ACox$ και Mn^{II} - $L_3imid@ACox$ (Πίνακας E.4). Τα αποτελέσματα αποδίδονται στα διαγράμματα του Σχήματος E.18.

Πίνακας E.10: Τιμές TON των ανακυκλωμένων καταλυτών Mn^{II} - $Lg@ACox$ και Mn^{II} - $L_3imid@ACox$ ^a

Αριθμός Ανακυκλώσεων	TON	
	Mn^{II} - $Lg@ACox$	Mn^{II} - $L_3imid@ACox$
1 ^η χρήση	610	607
2 ^η χρήση	566	441
3 ^η χρήση	349	150
4 ^η χρήση	226	100
Σύνολο TONs	1751	1298

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.7



Σχήμα E.18: Αριθμός κύκλων (TONs) των ανακυκλωμένων καταλυτών $Mn^{II}\text{-Lg@ACox}$ και $Mn^{II}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ στην οξείδωση κυκλοοκτενίου^a

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα E.7

Συμπερασματικά, ενώ ο ετερογενοποιημένος καταλύτης $Mn^{II}\text{-Lg@ACox}$ είναι ανακυκλώσιμος τουλάχιστον 4 φορές κάνοντας συνολικά πάνω από 1751 κύκλους (Σχήμα E.18), ο ετερογενής καταλύτης $Mn^{II}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ δεν διατηρεί την καταλυτική του δραστηριότητα το ίδιο ικανοποιητικά. Αυτό καταδεικνύεται από το γεγονός ότι ο δεύτερος καταλύτης απενεργοποιείται πολύ γρήγορα, αφού από την τρίτη κιόλας χρήση η συνολική του απόδοση μειώνεται κατά 75 %. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα E.10 ο συνολικός αριθμός κύκλων που πραγματοποιεί είναι 1298. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των Πινάκων E.5 και E.10 για τους καταλύτες $Mn^{II}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$ και $Mn^{II}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ που φέρουν το ίδιο ενεργό καταλυτικό κέντρο Mn^{II} σε SiO_2 και $ACox$ αντίστοιχα, διαπιστώθηκε ότι ο πρώτος είναι πιο σταθερός παρέχοντας 1972 καταλυτικούς κύκλους συνολικά έναντι του δεύτερου που παρέχει 1298 κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Αυτό θα μπορούσε να σημαίνει ότι η κolloειδής σίλικα παρέχει περισσότερη προστασία έναντι της οξειδωτικής αποδόμησης του καταλύτη από τον οξειδωμένο ενεργό άνθρακα $ACox$.

E.4 Σύγκριση ομογενούς και ετερογενών καταλυτικών συστημάτων με βάση τον L_3imid ($C_{18}H_{24}N_{10}$)

Το ομογενές καταλυτικό σύστημα $MnCl_2/L_3imid^{12}$ και τα υποστηριγμένα σύμπλοκα $Mn^{II}-L_3imid@ACox$, $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$ σε χημικά οξειδωμένο ενεργό άνθρακα και σε επιφάνεια σίλικας αντίστοιχα χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις εποξειδωσης αλκενίων παρουσία H_2O_2 ως οξειδωτικού μέσου και CH_3COONH_4 ως συγκαταλύτη. Οι καταλυτικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται είναι καταλύτης: H_2O_2 : CH_3COONH_4 :υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 (μmoles) σε μείγμα διαλυτών CH_3COCH_3 : CH_3OH = 0,45:0,4 v/v.

Σύμφωνα με τα συγκριτικά δεδομένα του Πίνακα E.11 και αξιολογώντας τα παραπάνω συστήματα παρατηρούμε ότι η καταλυτική δραστηριότητα του ομογενούς καταλύτη $MnCl_2/L_3imid$ αλλά και των ετερογενοποιημένων καταλυτικών συστημάτων είναι αρκετά ικανοποιητική και η μετατροπή των υποστρωμάτων στα αντίστοιχα προϊόντα τους πραγματοποιείται με υψηλές αποδόσεις παρέχοντας ταυτόχρονα και υψηλό αριθμό καταλυτικών κύκλων (TONs). Όλα τα καταλυτικά συστήματα που μελετήσαμε παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα ως προς τον σχηματισμό εποξειδίων η οποία κυμαίνεται από 70 % μέχρι 100 % στις περιπτώσεις κυκλοοκτενίου, 1-εξενίου και κυκλοπεντενίου.

Επιπλέον ο αριθμός καταλυτικών κύκλων ανά ώρα (TOFs) είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση του ομογενούς καταλυτικού συστήματος $MnCl_2/L_3imid$ λόγω του ότι οι καταλυτικές αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 3 h. Ιδιαίτερη έκπληξη παρουσιάζει το γεγονός ότι οι καταλυτικές αντιδράσεις οξειδωσης από τους ετερογενείς καταλύτες $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ ολοκληρώνονται πολύ γρήγορα, σε 5 h, εμφανίζοντας αρκετά υψηλό αριθμό καταλυτικών κύκλων στην μονάδα του χρόνου (TOFs). Μοναδική εξαίρεση αποτελεί ο ετερογενής καταλύτης $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$, του οποίου οι αντιδράσεις οξειδωσης ολοκληρώνονται με πιο αργό ρυθμό (15 h). Τέλος σημαντικό πλεονέκτημα των ετερογενοποιημένων καταλυτών έναντι του ομογενούς αποτελεί η σταθερότητα που παρουσιάζουν και η ικανότητα επαναχρησιμοποίησής τους, επιτυγχάνοντας συνολικό αριθμό καταλυτικών κύκλων που ανέρχεται στους 1972.

Πίνακας E.11: Καταλυτική δραστικότητα του ομογενούς καταλύτη $MnCl_2/L_3imid$ και των ετερογενοποιημένων καταλυτών $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ και $Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2$ και $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$ σε αντιδράσεις εποξειδωσης αλκενίων παρουσία H_2O_2

Υπόστρωμα	Προϊόντα	Απόδοση Προϊόντων (%)			
		$MnCl_2/L_3imid^e$	$Mn^{II}-L_3imidG@SiO_2^γ$	$Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2^δ$	$Mn^{II}-L_3imidG@ACox^7$
Κυκλοεξένιο ^α	cis-εποξείδιο	49,1	53,0	51,4	82,7
	2-κυκλοεξενόλη	3,1	9,0	3,9	3,5
	2-κυκλοεξενόνη	4,9	3,5	6,1	0,6
	cis-διόλη	2,0	-	-	-
Κυκλοοκτένιο ^α	cis-εποξείδιο	77,7	69,6	57,0	60,7
1-εξένιο ^α	cis-εποξείδιο	21,3	9,4	8,0	11,3
Κυκλοπεντένιο ^α	εποξείδιο	-	52,6	59,2	22,5
trans-β-μεθυλστυρένιο ^β	trans-εποξείδιο	62,5	51,3	50,0	53,3
	βενζαλδεΰδη	-	1,3	3,0	-
	trans-μεθυλκετόνη	1,4	1,5	-	-
cis-στιλβένιο ^β	cis-εποξείδιο	32,0	22,8	7,0	37,6
	trans-εποξείδιο	4,7	8,6	16,3	14,1
	βενζαλδεΰδη	-	1,4	0,5	-
	κετόνη	5,5	-	-	-
Στυρένιο ^β	Εποξείδιο	58,1	43,8	14,4	58,1
	Βενζαλδεΰδη	-	0,9	1,3	-
Λιμονένιο ^α	Εποξείδιο	71,7	77,3	72,7	67,5
	Αλκοόλη	2,2	14,8	16,6	11,6
	Κετόνη	1,4	2,0	2,4	-
	δι-εποξείδιο	1,3	-	-	-
α-πινένιο ^α	Εποξείδιο	-	55,1	48,0	40
1-μέθυλ-κυκλοεξένιο ^α	Εποξείδιο	-	32,0	14,6	77,4

^α Συνθήκες:καταλύτης: H_2O_2 : CH_3COONH_4 :υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 μmol σε 1 ml σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο.

^β Συνθήκες:καταλύτης: H_2O_2 : CH_3COONH_4 :υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 μmol σε 1 ml σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βρωμοβενζολίου ως εσωτερικό πρότυπο.

^γ Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 5h.

^δ Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 15 h.

^ε Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 3 h.

E.5 Σύγκριση ομογενούς και ετερογενών καταλυτών με βάση τον $Lγ$ ($C_{34}H_{33}O_2N_3$)

Το ομογενές καταλυτικό σύστημα $Mn^{II}Lγ^{II}$ και τα υποστηριγμένα σύμπλοκα $Mn^{II}-Lγ@ACox$, $Mn^{II}-Lγ@SiO_2$ σε χημικά οξειδωμένο ενεργό άνθρακα και σε επιφάνεια σίλικας χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις εποξειδωσης αλκενίων παρουσία H_2O_2 ως οξειδωτικού μέσου και CH_3COONH_4 ως συγκαταλύτη. Οι καταλυτικές συνθήκες που

χρησιμοποιούνται είναι καταλύτης: $H_2O_2:CH_3COONH_4$:υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 (μmoles) σε μείγμα διαλυτών $CH_3COCH_3:CH_3OH = 0,45:0,4$ v/v.

Πίνακας E.12: Καταλυτική δραστικότητα του ομογενούς καταλύτη $Mn^{II}/Lγ$ και των ετερογεντοποιημένων καταλυτών $Mn^{II}-Lγ@ACox$ και $Mn^{II}-Lγ@SiO_2$ σε αντιδράσεις εποξειδωσης αλκενίων παρουσία H_2O_2

Υπόστρωμα	Προϊόντα	Απόδοση Προϊόντων (%)		
		$Mn^{II}/Lγ^γ$	$Mn^{II}-Lγ@SiO_2^γ$	$Mn^{II}-Lγ@ACox^δ$
Κυκλοεξένιο^α	<i>cis</i> -εποξείδιο	42,5	65,0	45,6
	2-κυκλοεξενόλη			11,4
	2-κυκλοεξενόνη			3,5
Κυκλοοκτένιο^α	<i>cis</i> -εποξείδιο	70,5	35,8	61,0
1-εξένιο^α	<i>cis</i> -εποξείδιο	19,0	11,0	7,6
Κυκλοπεντένιο^α	Εποξείδιο		-	-
<i>trans</i>-β-μεθυστυρένιο^β	<i>trans</i> -εποξείδιο	-	-	51,0
<i>cis</i>-στιλβένιο^β	<i>cis</i> -εποξείδιο	52,0	60,0	40,5
	<i>trans</i> -εποξείδιο			11,0
Στυρένιο^β	Εποξείδιο	30,0	23,6	42,4
Λιμονένιο^α	Εποξείδιο	71,4	97,3	76,7
	Αλκόλη			14,0

^α Συνθήκες: καταλύτης: $H_2O_2:CH_3COONH_4$:υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 μmol σε 1 ml σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο.

^β Συνθήκες: καταλύτης: $H_2O_2:CH_3COONH_4$:υπόστρωμα = 1:2000:1000:1000 μmol σε 1 ml σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βρωμοβενζολίου ως εσωτερικό πρότυπο.

^γ Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 24h.

^δ Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 5 h.

Η καταλυτική δραστικότητα των ετερογενών καταλυτών $Mn^{II}-Lγ@ACox$ και $Mn^{II}-Lγ@SiO_2$ εμφανίζεται αρκετά ικανοποιητική, ανάλογη με εκείνη της οξειδωσης αλκενίων από το ομογενές σύστημα $Mn^{II}/Lγ$. Σε όλα τα υποστρώματα τα ποσοστά εποξειδωσης είναι υψηλά παρέχοντας ταυτόχρονα και υψηλό αριθμό καταλυτικών κύκλων (TONs). Επιπλέον ο καταλύτης $Mn^{II}-Lγ@ACox$ εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές TOFs (αριθμός κύκλων του καταλύτη στην μονάδα του χρόνου) αφού οι

αντιδράσεις οξείδωσης ολοκληρώνονται σε 5 h έναντι του ομογενούς Mn^{II}/Ly και του υποστηριγμένου συμπλόκου- Mn^{II} σε επιφάνεια σίλικας που ολοκληρώνονται σε 24 h. Στην συνέχεια μέσω πειραμάτων ανακύκλωσης που πραγματοποιήθηκαν με τον καταλύτη $Mn^{II}-Ly@ACox$ πιστοποιήθηκε η σταθερότητα και η διατήρηση της καταλυτικής του δραστηριότητας για 4 χρήσεις παρέχοντας συνολικά 1751 κύκλους. Αντίθετα ο ετερογενής καταλύτης $Mn^{II}-Ly@SiO_2$ απενεργοποιήθηκε από την πρώτη χρήση.

ΣΤ. ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΚΑΝΙΩΝ

ΣΤ.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανάπτυξη νέων μεθόδων οξείδωσης των κορεσμένων υδρογονανθράκων που είναι κύρια συστατικά του πετρελαίου και του φυσικού αερίου σύμφωνα με τις αρχές της πράσινης χημείας και η μετατροπή τους σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας με βιομηχανική σπουδαιότητα αποτελεί πρόκληση για πολλούς τομείς της χημείας και κυρίως για τον τομέα της κατάλυσης^{184, 191, 230-235}. Η οξείδωση των αλκανίων λόγω της υψηλής αδράνειας του δεσμού C-H πραγματοποιείται με την παρουσία καταλυτών, οι οποίοι αποτελούνται από σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης²³⁰⁻²³¹ σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις και με την βοήθεια οξειδωτικών μέσων²³⁶⁻²³⁸. Μια διαφορετική προσέγγιση, η οποία επιτρέπει την μετατροπή των αλκανίων στα αντίστοιχα προϊόντα τους σε σχετικά πιο ήπιες συνθήκες αντίδρασης είναι η χρήση νέων βιοεμπνευσμένων καταλυτών. Ανάμεσα σε διάφορα μέταλλα, γνωστά για την βιολογική τους δράση, ο χαλκός ως ένα ευρέως διαδεδομένο στη φύση και φθινό μέταλλο είναι ικανό να πάρει μέρος στην καταλυτική οξείδωση των αλκανίων με την βοήθεια υπεροξειδίων ή του μοριακού οξυγόνου ως οξειδωτικών μέσων²³⁹.

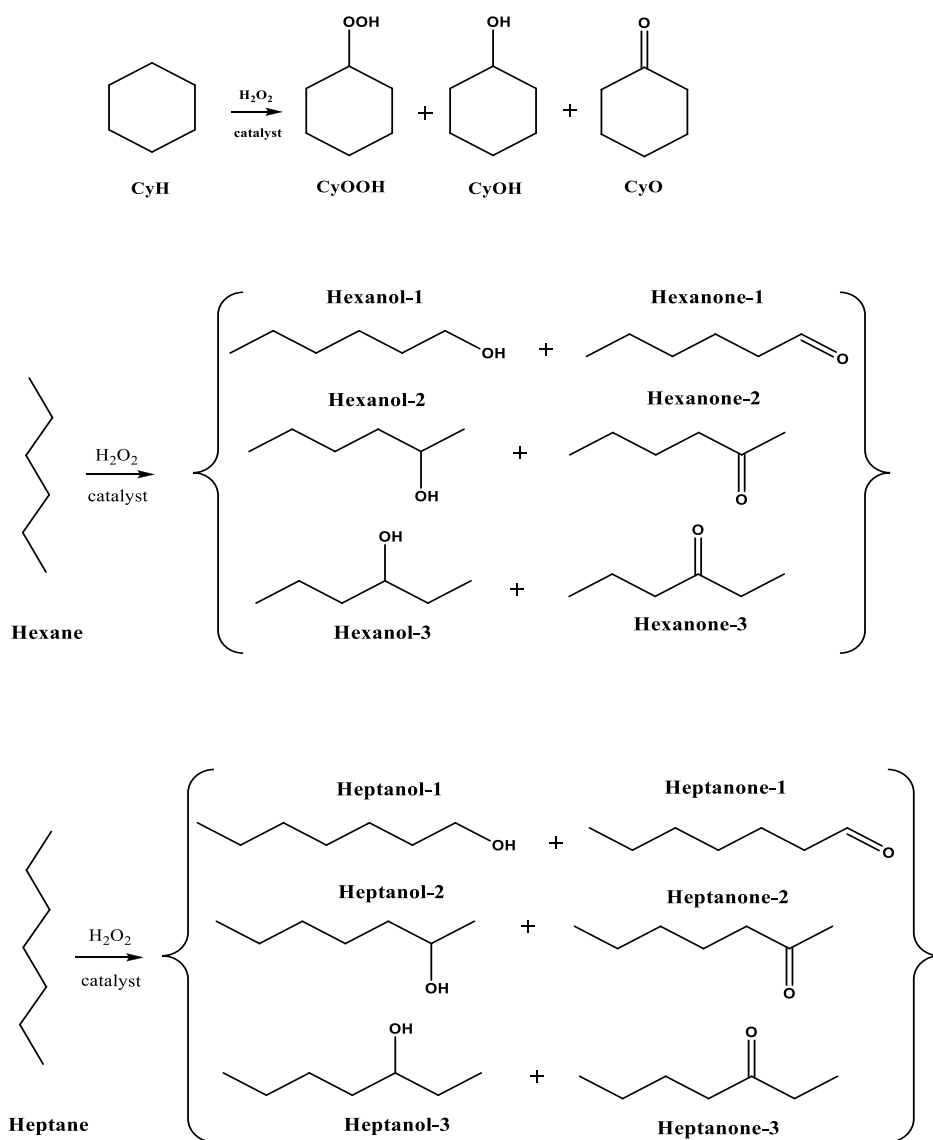
Στη συγκεκριμένη εργασία παρουσιάζεται αρχικά η οξείδωση αλκανίων από τους ομογενείς καταλύτες Cu^{II}/L_3imid όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$ και $Cu^{II}/L\gamma$, όπου $L\gamma$: $C_{33}H_{34}O_2N_3$. Στη συνέχεια τα παραπάνω σύμπλοκα ακινητοποιούνται σε επιφάνεια κολλοειδούς SiO_2 και σε χημικά οξειδωμένο ενεργό άνθρακα ($ACox$). Οι καταλυτικές αντιδράσεις των ομογενών και ετερογενών καταλυτών πραγματοποιούνται σε ήπιες συνθήκες με διαλύτη ακετονιτρίλιο και χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού.

Πιο συγκεκριμένα στη συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται:

- Πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις για την εύρεση των βέλτιστων καταλυτικών συνθηκών οξείδωσης αλκανίων με τους ετερογενείς καταλύτες Cu^{II} .
- Ο ρόλος πρόσθετων (PPh_3), του διαλύτη και της θερμοκρασίας στις καταλυτικές αντιδράσεις.
- Η χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων παρουσία ομογενών και ετερογενών καταλυτών.
- Η καταλυτική δραστηριότητα ομογενών και ετερογενοποιημένων καταλυτών στην οξείδωση αλκανίων (% απόδοση, TONs, TOFs).

- Η σταθερότητα των υποστηριγμένων συμπλόκων Cu^{II} και η δυνατότητα ανακύκλωσης αυτών.

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται είναι κυκλοεξάνιο, εξάνιο, επτάνιο (Σχήμα ΣΤ.1). Η ανάλυση των προϊόντων του μίγματος της αντίδρασης έγινε με αέρια χρωματογραφία (GC-MS). Ο ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε βάσει συγκριτικών πειραμάτων μεταξύ καθορισμένων ποσοτήτων από τα πρότυπα δείγματα, τα υποστρώματα και από ενώσεις αναφοράς.



Σχήμα ΣΤ.1: Πιθανά προϊόντα καταλυτικών οξειδώσεων αλκανίων

ΣΤ.2 Καταλυτικές συνθήκες για την οξείδωση αλκανίων παρουσία ομογενών και ετερογενών καταλυτών Cu^{II}

Καταλυτικές συνθήκες ομογενών καταλυτών: Οι καταλυτικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση κυκλοεξανίου από τους ομογενείς καταλύτες **Cu^{II}/Lγ** (όπου **Lγ**:C₃₄H₃₃O₂N₃) και **Cu^{II}/L₃imid** (όπου **L₃imid**: C₁₈H₂₄N₁₀) είναι ανάλογες με αυτές που αναφέρονται βιβλιογραφία²⁴⁰, δηλαδή καταλύτης:H₂O₂:υπόστρωμα = 1:1000:100 (μmoles) σε CH₃CN (900 μl) και θερμοκρασία T=60 °C.

Καταλυτικές συνθήκες των ετερογενών καταλυτών: Στην περίπτωση των ετερογενών καταλυτών πραγματοποιούνται πειράματα κατά τα οποία μεταβάλλεται η ποσότητα του καταλύτη, του οξειδωτικού και του υποστρώματος για να βρεθούν οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες. Όλα τα πειράματα πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία T=60 °C και σε διαλύτη CH₃CN (900 μl). Ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται το κυκλοεξάνιο και ως καταλύτης το υποστηριγμένο σύμπλοκο **Cu^{II}-L₃imidG@SiO₂** (όπου **L₃imid**:C₁₈H₂₄N₁₀). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα ΣΤ.1 και στο διάγραμμα του Σχήματος ΣΤ.2.

Αρχικά πραγματοποιούνται καταλυτικές μετρήσεις σύμφωνα με τις οποίες η ποσότητα του οξειδωτικού είναι 10 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με την ποσότητα του υποστρώματος (H₂O₂:κυκλοεξάνιο = 1000:100 μmoles) λόγω της δυσκολίας που εμφανίζουν τα αλκάνια στην οξείδωσή τους. Αυτό έχει ως στόχο την αύξηση του δυναμικού της αντίδρασης και στη συνέχεια την αύξηση της απόδοσης των προϊόντων κάτι το οποίο όμως στις συγκεκριμένες καταλυτικές αντιδράσεις δεν έχει τα επιθυμητά αποτελέσματα. Επιπλέον σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα ΣΤ.1 έχοντας αυξήσει την ποσότητα του υποστρώματος και χρησιμοποιώντας την αναλογία αντιδρώντων καταλύτης:H₂O₂:υπόστρωμα = 1:1000:500 (μmoles) (H₂O₂:C₆H₁₄ = 2:1) ευνοείται η μετατροπή του κυκλοεξανίου δίνοντας συνολική απόδοση προϊόντων περίπου ίση με 20,2 %. Θέλοντας να αυξήσουμε και άλλο την απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης αυξάνουμε την ποσότητα του καταλύτη με αποτέλεσμα να καταλήξουμε στις βέλτιστες συνθήκες οξείδωσης αλκανίων **καταλύτης:H₂O₂:υπόστρωμα = 10:1000:500 (μmoles)**.

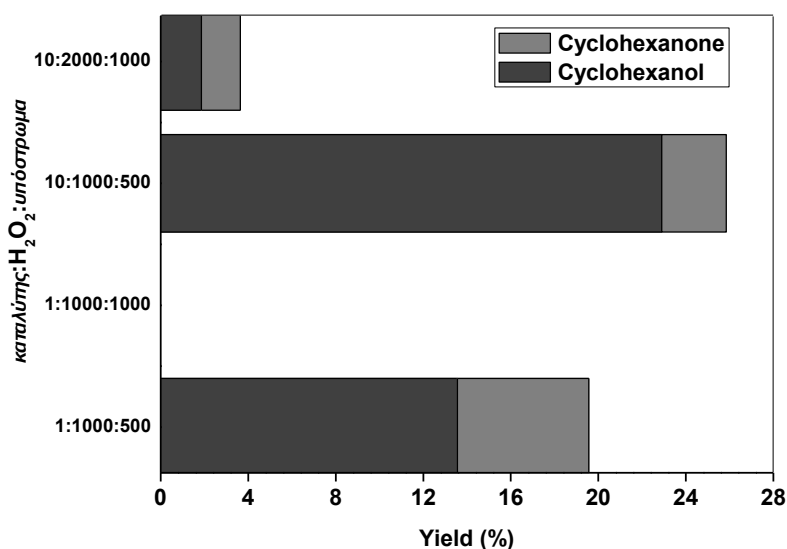
Πίνακας ΣΤ.1: Απόδοση οξείδωσης κυκλοεξανίου σε πειράματα ετερογενούς κατάλυσης με μεταβαλλόμενες ποσότητες καταλύτη-οξειδωτικού-υποστρώματος^a

Αναλογίες (μολ) ^b καταλύτη:H ₂ O ₂ :κυκλοεξανιο	Απόδοση Προϊόντων (%) ^γ		
	Κυκλοεξανόλη	Κυκλοεξανόνη	Τελική Απόδοση (%)
1:1000:100	-	-	-
1:1000:500	13,6	6,0	19,6
1:1000:1000	3,7	2,5	6,2
10:1000:500	22,9	3,0	25,9
10:2000:1000	1,9	1,8	3,7

^a Συνθήκες: Ως διαλύτης χρησιμοποιείται το CH₃CN και ως οξειδωτικό μέσο το H₂O₂. Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε T=60 °C

^b καταλύτης:H₂O₂:υπόστρωμα

^γ Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται μετά από 24 h



Σχήμα ΣΤ.2: Διερεύνηση βέλτιστων αναλογιών αντιδρώντων στην οξείδωση κυκλοεξανίου παρουσία του ετερογενούς καταλύτη Cu^{II}-L₃imidG@SiO₂, όπου L₃imid:C₁₈H₂₄N₁₀^a

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα ΣΤ.1

Οι παραπάνω καταλυτικές συνθήκες οξείδωσης αλκανίων εφαρμόστηκαν σε όλους τους ετερογενείς καταλύτες Cu^{II}-L₃imidG@SiO₂, Cu^{II}-L₃imidC@SiO₂, Cu^{II}-Lγ@SiO₂ και Cu^{II}-Lγ@ACox, καθώς αποτελούσαν τις βέλτιστες συνθήκες εκτός από την περίπτωση του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II}-L₃imid@ACox. Για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα για να βρεθεί η βέλτιστη αναλογία

αντιδρώντων. Αρχικά, κρατήθηκε σταθερή η ποσότητα του υποστρώματος και μελετήθηκε η καταλυτική δραστηριότητα του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II} - $L_3imid@ACox$ παρουσία διαφορετικών ποσοτήτων οξειδωτικού. Στη συνέχεια για τις ίδιες αναλογίες οξειδωτικού : υποστρώματος χρησιμοποιήθηκε μικρότερη ποσότητα καταλύτη ίση με 1 μ mole. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται ξανά το κυκλοεξανίου και ως διαλύτης το CH_3CN (900 μ l). Οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία $T=60$ °C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά στο *Σχήμα ΣΤ.3* και στον *Πίνακα ΣΤ.2*.

Πίνακας ΣΤ.2: Απόδοση οξείδωσης κυκλοεξανίου παρουσία του ετερογενούς καταλύτη Cu^{II} - $L_3imid@ACox$, όπου L_3imid ($C_{18}H_{24}N_{10}$) για μεταβαλλόμενες ποσότητες καταλύτη-οξειδωτικού-υποστρώματος^a

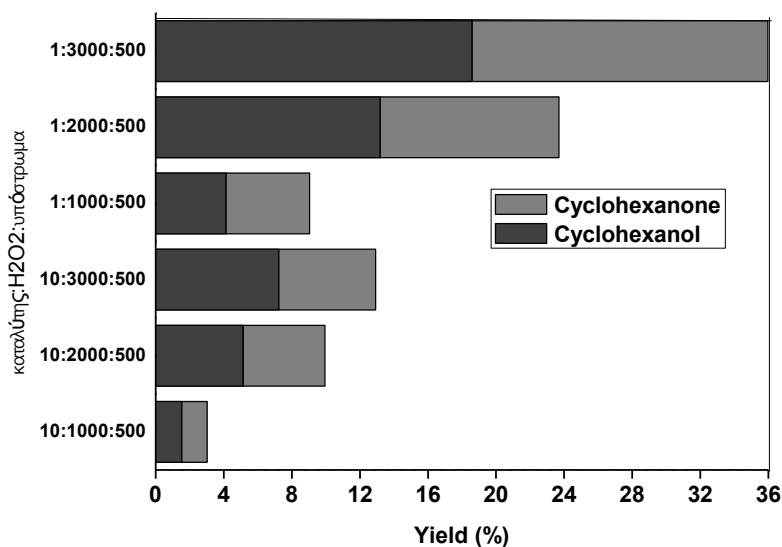
Αναλογίες (μ mol) ^b καταλύτης: H_2O_2 :κυκλοεξανίου	Απόδοση Προϊόντων (%) ^γ		
	Κυκλοεξανόλη	Κυκλοεξανόνη	Τελική Απόδοση (%)
10:1000:500	1,5	1,5	3,0
10:2000:500	5,1	4,8	9,4
10:3000:500	7,2	5,7	12,9
1:1000:500	4,1	4,9	9,0
1:2000:500	13,2	10,5	23,7
1:3000:500	18,6	17,4	36,0

^a Συνθήκες: Ως διαλύτης χρησιμοποιείται το CH_3CN και ως οξειδωτικό μέσο το H_2O_2 . Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε $T=60$ °C

^b καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα

^γ Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται μετά από 24 h

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του *Πίνακα ΣΤ.2* οι βέλτιστες συνθήκες για την οξείδωση αλκανίων παρουσία του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II} - $L_3imid@ACox$ (όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$) είναι καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα = 1:3000:500 (μ moles). Η αύξηση της ποσότητας του οξειδωτικού ευνοεί το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα και συμβάλει στην αύξηση της συνολικής απόδοσης προϊόντων. Επιπλέον η μείωση της ποσότητας του ετερογενούς καταλύτη από 10 μ moles σε 1 μ mole (*Σχήμα ΣΤ.3*) συμβάλει σε επιπλέον αύξηση της συνολικής απόδοσης (%) της αντίδρασης οξείδωσης του κυκλοεξανίου, η οποία ανέρχεται στο 36%.

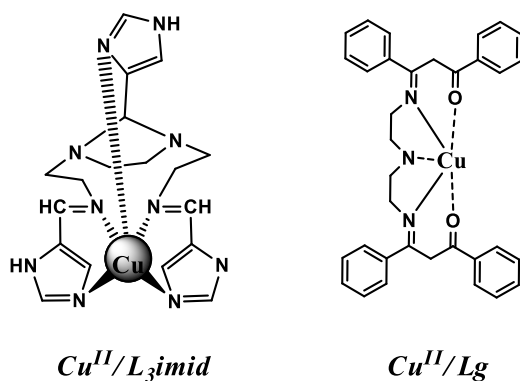


Σχήμα ΣΤ.3: Διερεύνηση βέλτιστων αναλογιών αντιδρώντων στην οξείδωση κυκλοεξανίου παρουσία του ετερογενούς καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$, όπου $\text{L}_3\text{imid}:\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$ ^a

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα ΣΤ.2

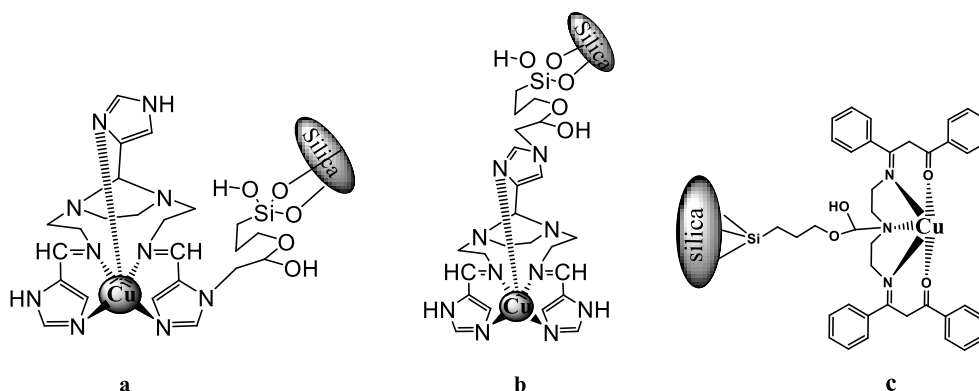
ΣΤ.2.1 Προετοιμασία των ομογενών και ετερογενών καταλυτικών συστημάτων

Διαδικασία παρασκευής των ομογενών καταλυτικών συστημάτων: Οι ομογενείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι οι $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}_3\text{imid}$ (όπου $\text{L}_3\text{imid}:\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$) και $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}_\gamma$ (όπου $\text{L}_\gamma:\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_3$) (Σχήμα ΣΤ.4). Αρχικά σε γυάλινο δοχείο τοποθετείται ο διαλύτης (CH_3CN), έπειτα ο καταλύτης (1 μmole) και ακολουθεί η προσθήκη του αντιδραστήριου αναφοράς (βρωμοβενζόλιο, 100 μmoles) και του υποστρώματος (1000 μmoles). Στη συνέχεια προστίθεται το οξειδωτικό (H_2O_2 , 30 % w/w, 1000 μmoles). Αφού ολοκληρώνεται η προσθήκη των αντιδρώντων το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ ώστε να λάβει χώρα η καταλυτική αντίδραση. Μετά την ολοκλήρωση της καταλυτικής αντίδρασης το διάλυμα υφίσταται επεξεργασία με ποσότητα PPh_3 ²⁴⁵ σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min και τελικά προστίθενται 2 ml διαιθυλαιθέρα για τον διαχωρισμό με εκχύλιση των οργανικών προϊόντων. Η γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων που χρησιμοποιείται είναι καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα = 1:1000:100 (μmoles).



Σχήμα ΣΤ.4: Δομή ομογενών καταλύτων Cu^{II}/L_3imid , όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$ και Cu^{II}/Lg , όπου $Lg: C_{33}H_{34}O_2N_3$

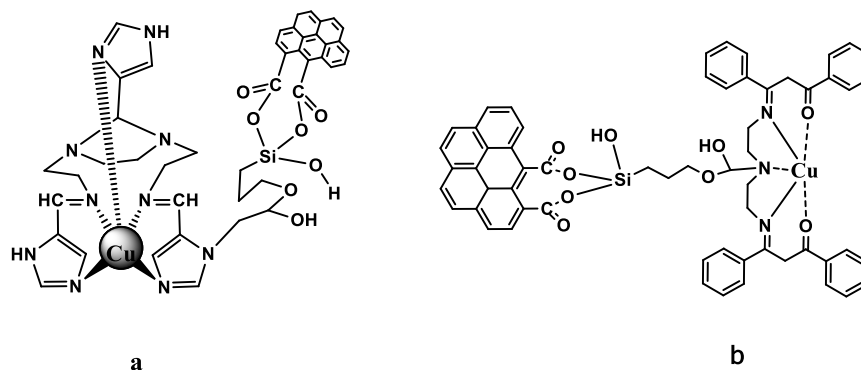
Διαδικασία παρασκευής των ετερογενών καταλυτικών συστημάτων Cu^{II} : Οι ετερογενείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση αλκανίων είναι οι $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$, $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$, $Cu^{II}-L_3imid@ACox$, $Cu^{II}-Lg@ACox$ και $Cu^{II}-Lg@SiO_2$, (Σχήμα ΣΤ.5 και ΣΤ.6). Σε γυάλινο δοχείο τοποθετείται ο διαλύτης (CH_3CN), έπειτα ο καταλύτης (1-10 $\mu moles$) και ακολουθεί η προσθήκη του αντιδραστήριου αναφοράς (βρωμοβενζόλιο, 500 $\mu moles$) και του υποστρώματος (500 $\mu moles$). Στη συνέχεια προστίθεται το οξειδωτικό αντιδραστήριο (H_2O_2 , 30 % w/w, 1000-3000 $\mu moles$).



Σχήμα ΣΤ.5: a) Ετερογενής καταλύτης $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$ b) Ετερογενής καταλύτης $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$, όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$ c) Ετερογενής καταλύτης $Cu^{II}-Lg@SiO_2$, όπου $Lg: C_{33}H_{34}O_2N_3$

Αφού ολοκληρώνεται η προσθήκη των αντιδρώντων το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία $T=60\text{ }^\circ C$ ώστε να διεξαχθεί η καταλυτική αντίδραση. Η γραμμομοριακή αναλογία αντιδρώντων που χρησιμοποιείται είναι

καταλύτης:H₂O₂:υπόστρωμα = 10:1000:500 (μmoles). Εξαιρέση αποτελεί το καταλυτικό σύστημα του **Cu^{II}-L₃imid@ACox** με αναλογία αντιδρώντων καταλύτης:H₂O₂:υπόστρωμα = 1:3000:500 (μmoles).



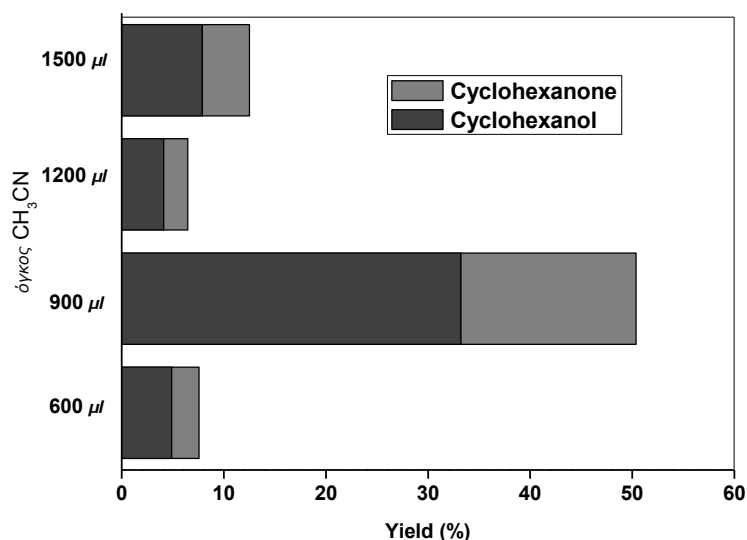
Σχήμα ΣΤ.6: a) Ετερογενής καταλύτης **Cu^{II}-L₃imid@ACox**, όπου **L₃imid**: C₁₈H₂₄N₁₀ b) Ετερογενής καταλύτης **Cu^{II}-L_γ@ACox**, όπου **L_γ**: C₃₃H₃₄O₂N₃

ΣΤ.2.2 Μελέτη των καταλυτικών συνθηκών

➤ Ο ρόλος του μέσου αντίδρασης (διαλύτης)

Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στις καταλυτικές αντιδράσεις οξειδωσης υδρογονανθράκων. Σύμφωνα και με την βιβλιογραφία, το CH₃CN αποτελεί την ιδανικότερη επιλογή και οδηγεί σε υψηλές αποδόσεις προϊόντων (%). Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα στο συγκεκριμένο διαλύτη και ο ίδιος είναι σταθερός στις καταλυτικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται στην συγκεκριμένη εργασία^{206, 241-243}. Επιπλέον έχει ήδη αποδειχθεί ότι έχει την ικανότητα να ενεργοποιεί το H₂O₂ με αποτέλεσμα να παράγεται το ενδιάμεσο MeC(=NH)OOH, το οποίο χαρακτηρίζεται ως ένας ικανός παράγοντας μεταφοράς οξυγόνου²⁴⁴.

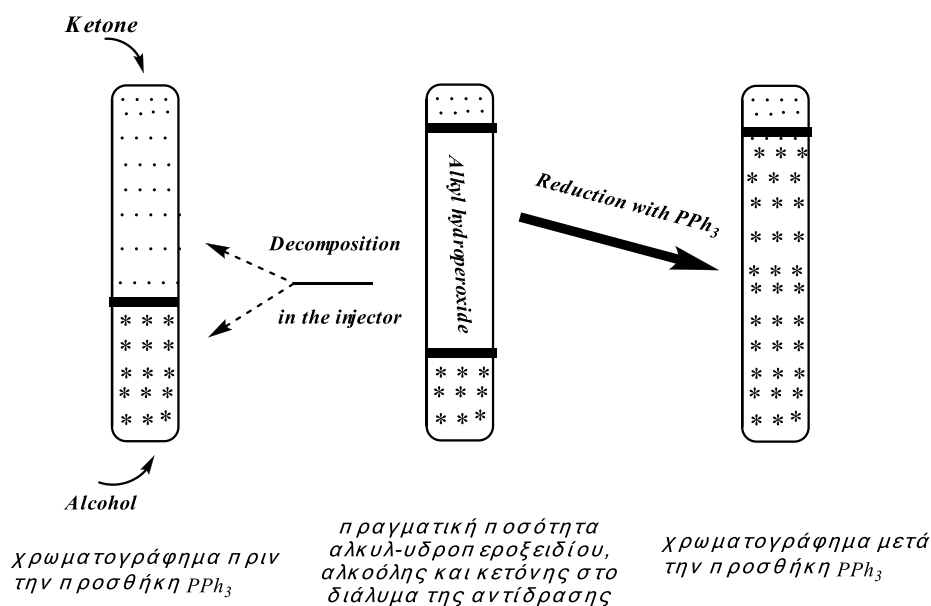
Η ποσότητα του CH₃CN που χρησιμοποιείται επίσης καθορίζει την απόδοση των προϊόντων²⁴³. Γι'αυτό το λόγο πραγματοποιούνται μετρήσεις στην αντίδραση οξειδωσης του κυκλοεξανίου από τον καταλυτή **Cu^{II}/L₃imid** σύμφωνα με τις οποίες μεταβάλλεται η ποσότητα του διαλύτη. Η υψηλότερη μετατροπή του υποστρώματος επιτεύχθηκε με ποσότητα 900 μl (50,4 %).



Σχήμα ΣΤ.7: Συνολική απόδοση προϊόντων με τον καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}_3\text{imid}$ στην αντίδραση οξείδωσης του κυκλοεξανίου με διαφορετικές ποσότητες CH_3CN

➤ Ο ρόλος της PPh_3

Η οξείδωση αλκανίων από ομογενή καταλυτικά συστήματα Cu^{II} οδηγεί στον σχηματισμό των αντίστοιχων αλκυλ-υδροπεροξειδίων ως κύριο προϊόν και ταυτόχρονα μικρών ποσοτήτων αλκοόλης και κετόνης. Με την προσθήκη ποσότητας PPh_3 στο διάλυμα της καταλυτικής αντίδρασης λίγο πριν την ανάλυση των προϊόντων (GC-MS) και σύμφωνα με την μέθοδο, η οποία έχει αναπτυχθεί από τον **Georgiy B. Shul'pin**²⁴⁵, τα αποτελέσματα είναι τελείως διαφορετικά. Στο Σχήμα ΣΤ.8 αναλύεται η παραπάνω διαδικασία με χρήση του κυκλοεξανίου ως υπόστρωμα. Αρχικά παρατηρείται ότι πριν την επεξεργασία του καταλυτικού δείγματος με ποσότητα PPh_3 τα προϊόντα που εμφανίζονται κατά την οξείδωση του κυκλοεξανίου είναι η κυκλοεξανόνη και η κυκλοεξανόλη με την κυκλοεξανόνη να εμφανίζει υψηλότερη αποδόση. Αντίθετα μετά την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας PPh_3 στο καταλυτικό σύστημα η απόδοση της κυκλοεξανόλης αυξάνεται πολύ περισσότερο σε σχέση με την αντίστοιχη κυκλοεξανόνη γεγονός που υποδεικνύει την πιθανή ύπαρξη κυκλοεξυλ-υδροπεροξειδίου¹⁷⁸⁻¹⁷⁹ στο αρχικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα με την βοήθεια της PPh_3 πραγματοποιείται η αποσύνθεση του κυκλοεξυλ-υδροπεροξειδίου και η μετατροπή του στην αντίστοιχη αλκοόλη όπου και αυξάνεται αρκετά σημαντικά η απόδοσή της.



Σχήμα ΣΤ.8: Σχηματική απεικόνιση χρωματογραφήματος (GC-MS) κατά την οξείδωση κυκλοεξανίου από σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης με χρήση H_2O_2 ²⁴⁵

➤ Ο ρόλος της θερμοκρασίας

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για να βρεθεί η βέλτιστη θερμοκρασία διεξαγωγής των καταλυτικών πειραμάτων οξείδωσης των αλκανίων. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το κυκλοεξάνιο και ως καταλύτης ο ομογενής $Cu^{II}/L3imid$ (όπου $L3imid$: $C_{18}H_{24}N_{10}$). Υπολογίστηκε η απόδοση των προϊόντων στη θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C) και στις θερμοκρασίες 45 °C και 60 °C. Η μετατροπή του κυκλοεξανίου στα αντίστοιχα προϊόντα πραγματοποιήθηκε μόνο στους 60 °C με την τελική απόδοση προϊόντων να ανέρχεται στο 50,4%. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας των καταλυτικών αντιδράσεων δεν ενδείκνυται λόγω του ότι πλησιάζει το σημείο βρασμού του κυκλοεξανίου και του CH_3CN .

ΣΤ.3 Καταλυτική δραστηριότητα των ομογενών καταλυτών $Cu^{II}/L3imid$ και $Cu^{II}/L\gamma$

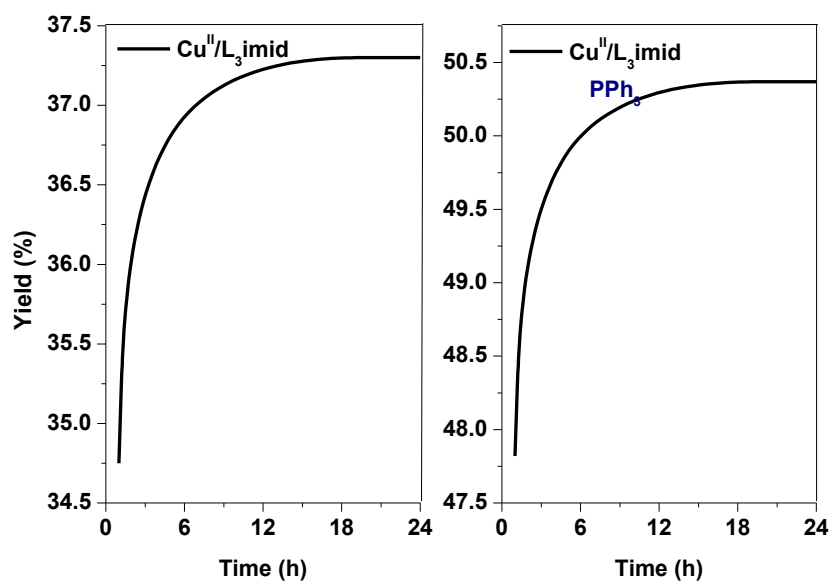
Στη συγκεκριμένη παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την καταλυτική οξείδωση του κυκλοεξανίου, χρησιμοποιώντας τους $Cu^{II}/L3imid$ ($L3imid$: $C_{18}H_{24}N_{10}$) και $Cu^{II}/L\gamma$ ($L\gamma$: $C_{33}H_{34}O_2N_3$) ως ομογενείς καταλύτες. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε CH_3CN με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού στους $T=60$ °C. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις πριν και μετά την επεξεργασία του διαλύματος της αντίδρασης με ποσότητα PPh_3 .

Αρχικά μελετήθηκε η χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων οξείδωσης του κυκλοεξανίου από τους δύο καταλύτες και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα ΣΤ.2 και στα Σχήματα ΣΤ.9 και ΣΤ.10. Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στους T=60 °C με CH₃CN και H₂O₂. Η γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων που χρησιμοποιείται είναι καταλύτης:H₂O₂:υπόστρωμα = 1:1000:100 (μmoles).

Πίνακας ΣΤ.3: Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης οξείδωσης του κυκλοεξανίου από τα σύμπλοκα Cu^{II}/L_3imid όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$ και $Cu^{II}/L\gamma$ όπου $L\gamma: C_{33}H_{34}O_2N_3$ ^a

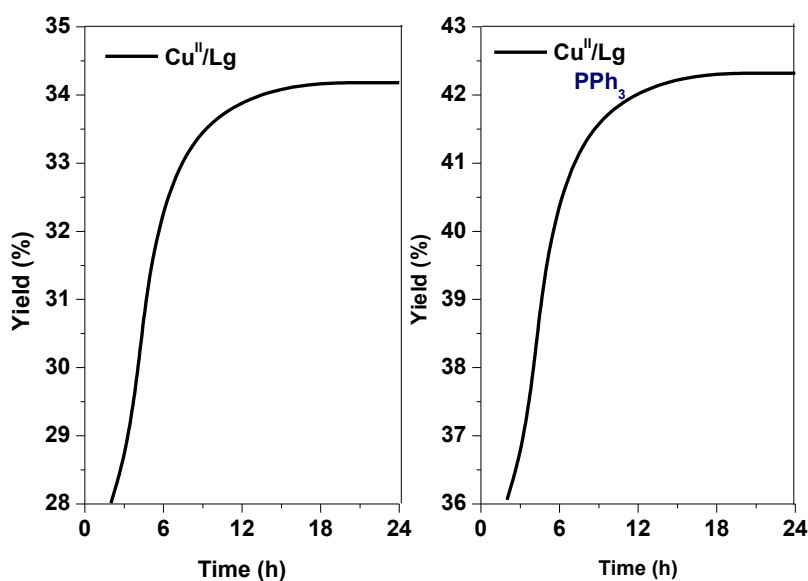
Cu^{II}/L_3imid						
t (h)	Χωρίς PPh ₃			Με PPh ₃		
	Κυκλοεξανόλη	Κυκλοεξανόνη	Συνολική Απόδοση (%)	Κυκλοεξανόλη	Κυκλοεξανόνη	Συνολική Απόδοση (%)
1	26,8	7,9	34,7	35,8	12	47,8
2	24,2	13,1	37,3	33,2	17,1	50,4
$Cu^{II}/L\gamma$						
t (h)	Χωρίς PPh ₃			Με PPh ₃		
	Κυκλοεξανόλη	Κυκλοεξανόνη	Συνολική Απόδοση (%)	Κυκλοεξανόλη	Κυκλοεξανόνη	Συνολική Απόδοση (%)
2	17,6	10,4	28,0	25,2	10,8	36,1
4	20,6	8,7	29,3	28,2	9,1	37,4
6	25,7	8,5	34,2	33,3	8,9	42,3

^a Συνθήκες: καταλύτης:H₂O₂:υπόστρωμα = 1:1000:100 (μmoles). Οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία T=60 °C. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βρωμοβενζολίου ως εσωτερικό πρότυπο.



Σχήμα ΣΤ.9: Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης οξείδωσης κυκλοεξανίου παρουσία του καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}_3\text{imid}$ με και χωρίς επεξεργασία με PPh_3 ^a

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα ΣΤ.3



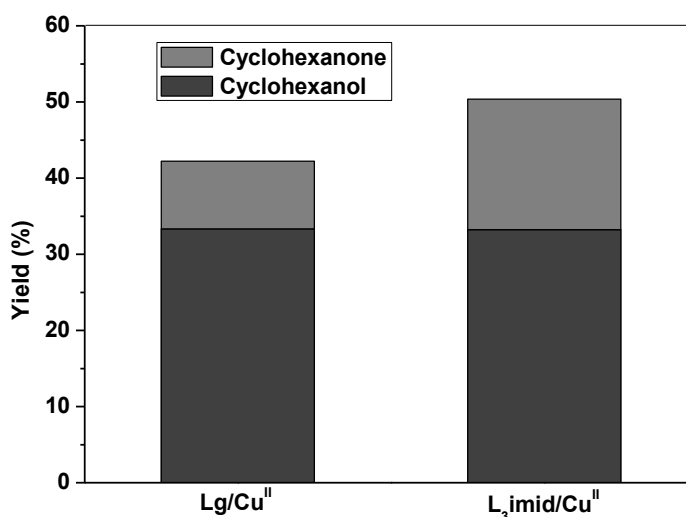
Σχήμα ΣΤ.10: Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης οξείδωσης κυκλοεξανίου παρουσία του καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Lg}$ με και χωρίς επεξεργασία με PPh_3 ^a

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα ΣΤ.3

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα ΣΤ.3 αρχικά παρατηρείται ότι μετά την επεξεργασία του διαλύματος της αντίδρασης με ποσότητα PPh_3 η τελική συνολική

απόδοση προϊόντων αυξάνεται από 37,3% σε 50,4% για τον ομογενή καταλύτη Cu^{II}/L_3imid (Σχήμα ΣΤ.9) και από 34,2 % σε ποσοστό 42,2 % για τον $Cu^{II}/L\gamma$ (Σχήμα ΣΤ.10). Αυτό πιθανόν συμβαίνει οφείλεται στην ύπαρξη και άλλων μη-ταυτοποιημένων προϊόντων λόγω μερικής αποσύνθεσης του αλκυλ-υδροπεροξειδίου, τα οποία μετά την προσθήκη της PPh_3 εξαφανίζονται.

Γενικότερα, τα σύμπλοκα λειτουργούν αρκετά ικανοποιητικά αφού παρέχουν υψηλά ποσοστά προϊόντων οξείδωσης του κυκλοεξανίου. Ως προϊόντα ανιχνεύονται η κυκλοεξανόλη και η κυκλοεξανόνη με εκλεκτικότητα 78,8%-21,6% και 66,0%-34,0% αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα ΣΤ.11. Ωστόσο διαφοροποίηση παρατηρείται στον χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης. Στην περίπτωση του $Cu^{II}/L\gamma$ η αντίδραση ολοκληρώνεται σε χρονικό διάστημα 6 h, ενώ με τον ομογενή καταλύτη Cu^{II}/L_3imid απαιτούνται μόνο 2 h (Σχήματα ΣΤ.9 και ΣΤ.10).

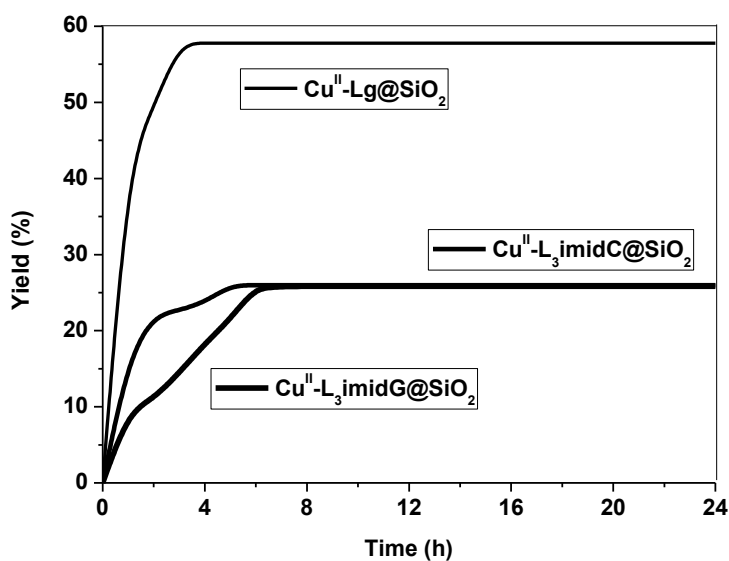


Σχήμα ΣΤ.11: Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης της οξείδωσης κυκλοεξανίου από τους ομογενείς καταλύτες Cu^{II}/L_3imid όπου $L_3imid: C_{18}H_{24}N_{10}$ και $Cu^{II}/L\gamma$ όπου $L\gamma: C_{33}H_{34}O_2N_3$

ΣΤ.4 Χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων με τους ετερογενείς καταλύτες $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$, $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$ και $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$
 Πραγματοποιούνται πειράματα με σκοπό την διερεύνηση της καταλυτικής δραστηριότητας σε συνάρτηση με τον χρόνο ολοκλήρωσης των αντιδράσεων οξείδωσης των αλκανίων από τα υποστηριγμένα σε επιφάνεια SiO_2 σύμπλοκα $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$, $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$ και $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$. Ως υπόστρωμα

χρησιμοποιήθηκε το κυκλοεξανίο, ως διαλύτης το ακετονιτρίλιο (CH_3CN) και ως οξειδωτικό μέσο το H_2O_2 . Οι αντιδράσεις έλαβαν χώρα στους 60°C και η αναλογία αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκε ήταν καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα = 10:1000:500 (μμοles). Τέλος τα αποτελέσματα εμφανίζονται στα διαγράμματα του Σχήματος ΣΤ.12 και στον Πίνακα ΣΤ.4.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα ΣΤ.4 η μετατροπή του κυκλοεξανίου στα αντίστοιχα προϊόντα του παρουσία του $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@SiO}_2$ ολοκληρώνεται μέσα στις πρώτες 3 h. Η αναλογία των προϊόντων κυκλοεξανόλης:κυκλοεξανόνης = 2:1 παραμένει σταθερή μέχρι την ολοκλήρωση της καταλυτικής αντίδρασης. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα υπόλοιπα υποστρώματα. Στην περίπτωση των καταλυτών $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$, η ολοκλήρωση των αντιδράσεων οξείδωσης του κυκλοεξανίου πραγματοποιείται σε 6 h και 5 h αντίστοιχα. Με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται η απόδοση της αλκοόλης ενώ η κετόνη παραμένει σε χαμηλές τιμές.



Σχήμα ΣΤ.12: Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης κυκλοεξανίου με τους καταλύτες $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@SiO}_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$

ΣΤ.4.1 Καταλυτική δραστηριότητα των ετερογενών καταλυτών $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@SiO}_2$

Στην συγκεκριμένη ενότητα διερευνάται η καταλυτική δραστηριότητα των υποστηριγμένων συμπλόκων $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@SiO}_2$.

$L\gamma@SiO_2$ σε επιφάνεια SiO_2 . Τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται είναι το κυκλοεξάνιο, εξάνιο και επάνιο. Τα πειράματα πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ με χρήση CH_3CN και H_2O_2 . Η γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων που χρησιμοποιείται είναι καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα = 10:1000:500 (μmoles). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα ΣΤ.13 και στον Πίνακα ΣΤ.5.

Πίνακας ΣΤ.5: Καταλυτική δραστηριότητα των ετερογενών καταλυτών $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$, $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$ και $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$ σε αντιδράσεις οξείδωσης αλκανίων με $H_2O_2^a$

Υπόστρωμα	Προϊόντα	Απόδοση Προϊόντων (%)		
		$Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2^b$	$Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2^c$	$Cu^{II}-L\gamma@SiO_2^d$
Κυκλοεξάνιο	Κυκλοεξανόλη	22,9	21,8	36,8
	Κυκλοεξανόνη	2,9	4,1	20,9
		25,8	26,0	57,8
Εξάνιο	2-εξανόλη	2,8	3,4	2,9
	3-εξανόλη	3,8	4,2	4,2
	2-εξανόνη	1,7	3,1	4,0
	3-εξανόνη	1,1	2,0	3,1
		9,4	12,7	14,2
Επάνιο	2-επτανόλη	4,8	3,6	3,5
	3-επτανόλη	3,8	2,6	1,9
	2-επτανόνη	7,6	6,5	7,9
	3-επτανόνη	3,1	3,3	4,6
		19,3	16,0	17,9

^a Συνθήκες: καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα = 10:1000:500 (μmoles), $T=60\text{ }^\circ\text{C}$, Διαλύτης: CH_3CN , Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βρωμοβενζολίου ως εσωτερικού προτύπου.

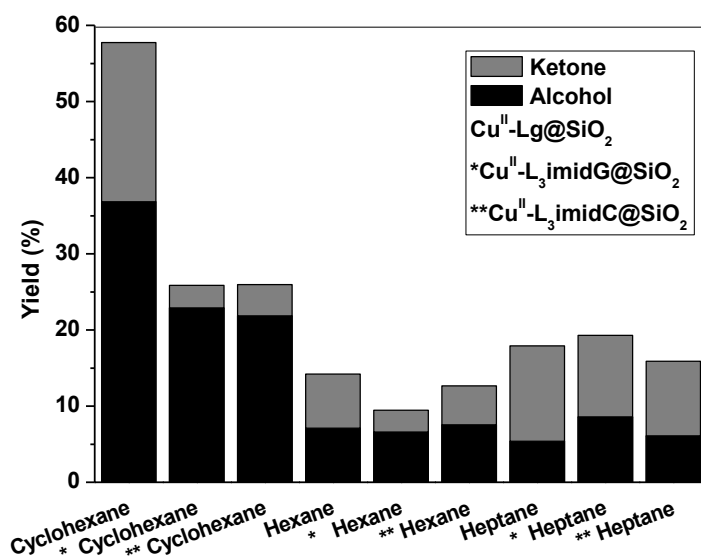
^b Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 6 h

^c Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 5 h

^d Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 3 h

Κατά την οξείδωση του κυκλοεξανίου από τον καταλύτη $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$ η συνολική απόδοση των προϊόντων είναι της τάξης του 57,8%. Τα προϊόντα που ανιχνεύονται είναι η κυκλοεξανόλη σε ποσοστό 36,8% και η κυκλοεξανόνη σε ποσοστό 20,9%. Η αναλογία των προϊόντων κυκλοεξανόλης:κυκλοεξανόνης είναι ίση με 2:1. Όταν χρησιμοποιούνται οι καταλύτες $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$ και $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$ η συνολική απόδοση των προϊόντων είναι της τάξης του 25,8% και 26,0% αντίστοιχα.

Ως κύριο προϊόν ανιχνεύεται η αλκοόλη με απόδοση 22,9% και 21,8% αντίστοιχα. Επιπλέον ανιχνεύονται ίχνη κετόνης της τάξης του 3,0% και 4,1% αντίστοιχα. Κατά την οξείδωση του εξανίου η συνολική απόδοση προϊόντων για το καταλυτικό συστήματα $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$ είναι 14,2%. Ως προϊόντα ανιχνεύονται εξανόλες με απόδοση 7,1% (2-εξανόλη/3-εξανόλη = 2,9% / 4,2%) και εξανόνες με απόδοση επίσης 7,1% (2-εξανόλη/3-εξανόλη = 4,0% / 3,1%). Η αναλογία εξανολών:εξανόνες = 1:1. Επιπλέον κατά την οξείδωση του επτανίου η συνολική απόδοση προϊόντων είναι 17,9% και τα προϊόντα που ανιχνεύονται είναι επτανόλες (2-επτανόλη/3-επτανόλη = 3,5%/1,9%) και επτανόνες (2-επτανόνη/3-επτανόνη = 7,9% / 4,6%). Η αναλογία επτανολών / επτανόνες = 2:1.



Σχήμα ΣΤ.13: Συγκριτικό ιστόγραμμα της οξείδωσης αλκανίων^a από τους ετερογενείς καταλύτες $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$, $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$ και $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$ με H_2O_2

Ανάλογα στην περίπτωση οξείδωσης του εξανίου από τους $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$ και $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$ τα προϊόντα που ανιχνεύονται είναι εξανόλες : εξανόνες με αναλογία 2,3:1 και 1,5:1 αντίστοιχα.

Σημειώνεται ότι κατά την οξείδωση του επτανίου από τους $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$ και $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$ τα προϊόντα που ανιχνεύονται είναι επτανόλες : επτανόνες με απόδοση 1:1,2 και 1:1,5 αντίστοιχα.

ΣΤ.4.2 Ανακύκλωση των ετερογενών καταλυτών Cu^{II} - $L_3imidG@SiO_2$, Cu^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ και Cu^{II} - $L_γ@SiO_2$

Μετά την ολοκλήρωση των καταλυτικών αντιδράσεων οξείδωσης κυκλοεξανίου, τα υποστηριγμένα σύμπλοκα Cu^{II} - $L_3imidG@SiO_2$, Cu^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ (όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$) και Cu^{II} - $L_γ@SiO_2$ (όπου $L_γ$: $C_{33}H_{34}O_2N_3$) απομονώθηκαν με φυγοκέντριση από το διάλυμα της αντίδρασης. Ακολούθησε έκπλυση αυτών με CH_3CN και ξήρανσή τους για 30 min σε θερμοκρασία $T=40\text{ }^\circ C$ υπό κενό. Στη συνέχεια οι καταλύτες επαναχρησιμοποιήθηκαν για την οξείδωση νέας ποσότητας κυκλοεξανίου. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε άλλες 7 φορές και τα καταλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα ΣΤ.14 και στον Πίνακα ΣΤ.6.

Πίνακας ΣΤ. 6: Ανακύκλωση των καταλυτών Cu^{II} - $L_3imidG@SiO_2$, Cu^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ και Cu^{II} - $L_γ@SiO_2$ που χρησιμοποιήθηκαν στην οξείδωση κυκλοεξανίου^a

Αριθμός Ανακυκλώσεων	Συνολική Απόδοση Οξείδωσης (%) / TONs		
	Cu^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ ^β	Cu^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ ^γ	Cu^{II} - $L_γ@SiO_2$ ^δ
1	25,8 / 13	26,0 / 13	57,8 / 29
2	22,4 / 11	22,0 / 11	51,0 / 25
3	20,8 / 10	21,8 / 11	34,8 / 17
4	19,0 / 9	21,7 / 11	24,0 / 12
5	18,0 / 9	21,4 / 11	18,5 / 9
6	18,0 / 9	20,8 / 10	18,0 / 9
7	13,6 / 7	12,0 / 6	12,0 / 6
Αριθμός TONs	68	73	107

^a Συνθήκες: καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα = 10:1000:500 (μmoles), $T=60\text{ }^\circ C$, Διαλύτης: CH_3CN . Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βρωμοβενζολίου ως εσωτερικό πρότυπο.

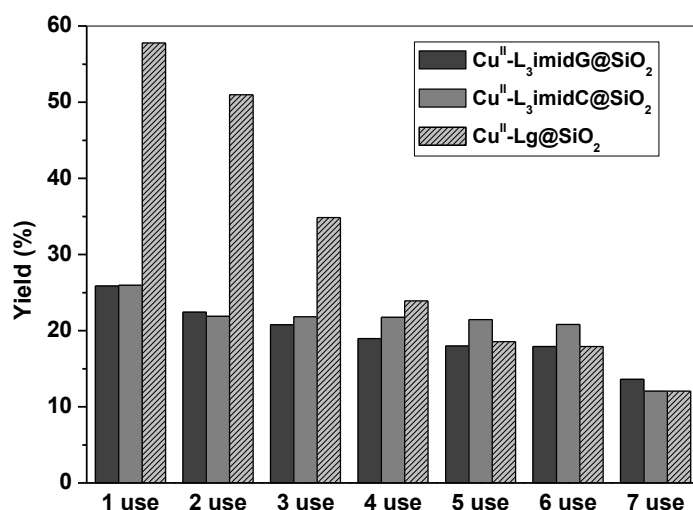
^β Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 6 h

^γ Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 5 h

^δ Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 3 h

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα ΣΤ.6 τα παραπάνω υποστηριγμένα σύμπλοκα χρησιμοποιούνται συνολικά 7 φορές. Στην περίπτωση των καταλυτών Cu^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και Cu^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ (όπου L_3imid : $C_{18}H_{24}N_{10}$) η απόδοση μειώνεται σταδιακά μέχρι και την έκτη χρήση, ενώ μετά την έβδομη χρήση η απόδοση μειώνεται σε ποσοστό 13,6% και 12,0% αντίστοιχα. Ο συνολικός αριθμός κύκλων των καταλυτών ήταν 68 και 73 αντίστοιχα. Αντίθετα η απόδοση του ετερογενούς καταλύτη Cu^{II} - $L_γ@SiO_2$ (όπου $L_γ$: $C_{33}H_{34}O_2N_3$) μετά την δεύτερη χρήση

πέφτει ελάχιστα (51,0%), ενώ μετά την τρίτη και τέταρτη χρήση χάνει πάνω από το 50% της αρχικής του απόδοσης. Ακολουθεί σταδιακή μείωση της απόδοσης του καταλύτη και τελικά μετά την έβδομη χρήση ο καταλύτης απενεργοποιείται σημαντικά (12,0%). Ο συνολικός αριθμός κύκλων του ήταν 107.

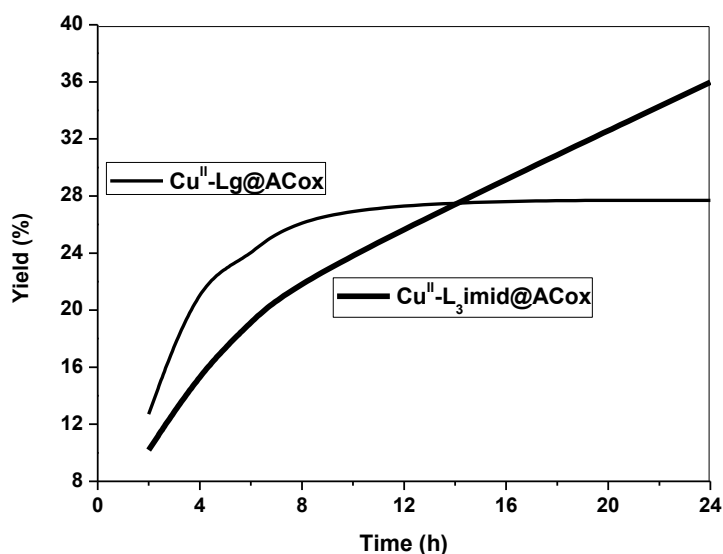


Σχήμα ΣΤ.14: Αποτελέσματα επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@SiO}_2$ σε αντίδραση οξείδωσης κυκλοεξανίου^a

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα ΣΤ.6

ΣΤ.5 Χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων με τους ετερογενείς καταλύτες $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}$

Αρχικά μελετήθηκε η καταλυτική δραστηριότητα των καταλυτών $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$, όπου L_3imid : $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}$, όπου Lg : $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_3$ στην οξείδωση αλκανίων σε συνάρτηση με το χρόνο ολοκλήρωσης των καταλυτικών αντιδράσεων. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το κυκλοεξάνιο και ως διαλύτης το ακετονιτρίλιο. Τα αποτελέσματα αποδίδονται γραφικά στο Σχήμα ΣΤ.15. Οι καταλυτικές συνθήκες για τον καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ ήταν καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα=1:3000:500 (μmoles) ενώ αντίστοιχα για τον $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}$ η γραμμομοριακή αναλογία που χρησιμοποιήθηκε ήταν καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα=10:1000:500 (μmoles). Η μετατροπή του κυκλοεξανίου στα αντίστοιχα προϊόντα του ολοκληρώνεται σε χρονικό διάστημα 4 h για τον $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}$ και σε 24 h για τον $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$. Το ίδιο συμβαίνει για όλα τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται.



Σχήμα ΣΤ.15: Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης οξείδωσης κυκλοεξανίου από τους ετερογενείς καταλύτες $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}^a$

ΣΤ.5.1 Καταλυτική δραστηριότητα των υποστηριγμένων συμπλόκων $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}$

Τα αποτελέσματα των καταλυτικών αντιδράσεων οξείδωσης του κυκλοεξανίου, εξανίου και επτανίου από τα υποστηριγμένα σύμπλοκα $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}$ παρουσιάζονται στον Πίνακα ΣΤ.7 και στο διάγραμμα του Σχήματος ΣΤ.16. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση CH_3CN και H_2O_2 στους $T=60$ °C. Η γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκε ήταν καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα = 1:3000:500 (μmoles) για τον $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ και καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα = 10:1000:500 (μmoles) για τον $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}$ αντίστοιχα.

Η οξείδωση των αλκανίων από τους παραπάνω καταλύτες οδηγεί στον σχηματισμό προϊόντων αλκοόλης και κετόνης και ειδικά στην περίπτωση οξείδωσης του κυκλοεξανίου παρατηρείται η υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα και για τους δύο καταλύτες. Πιο συγκεκριμένα με τον $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ τα προϊόντα που ανιχνεύονται είναι η κυκλοεξανόλη και η κυκλοεξανόνη σε ποσοστό 18,6% και 17,4% αντίστοιχα σε αναλογία 1:1 περίπου. Η συνολική απόδοση προϊόντων ανέρχεται σε ποσοστό 35,6%. Στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}$ η συνολική απόδοση προϊόντων είναι της τάξης του 27,7% με κύριο προϊόν την

κυκλοεξανόλη (22,8%) και την εμφάνιση ποσότητας κυκλοεξανόνης σε ποσοστό 5,0%.

Πίνακας ΣΤ.7: Καταλυτική οξείδωση αλκανίων από τα υποστηριγμένα σύμπλοκα Cu^{II} - $L_3imid@ACox$ και Cu^{II} - $L\gamma@ACox$ με H_2O_2

Υποστρώμα	Προϊόντα Οξείδωσης	Απόδοση Προϊόντων (%)	
		Cu^{II} - $L\gamma@ACox$ ^a	Cu^{II} - $L_3imid@ACox$ ^b
Κυκλοεξάνιο	Κυκλοεξανόλη	22,8	18,6
	Κυκλοεξανόνη	4,9	17,4
		27,7	36,0
Εξάνιο	2-εξανόλη	1,3	2,5
	3-εξανόλη	1,7	2,6
	2-εξανόνη	2,1	6,5
	3-εξανόνη	1,6	4,8
		6,7	16,4
Επτάνιο	2-επτανόλη	2,1	4,5
	3-επτανόλη	1,2	3,9
	2-επτανόνη	4,8	11,7
	3-επτανόνη	2,9	5,6
		11,0	25,7

^a Συνθήκες: καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα = 10:1000:500 μ mol σε 1 ml σε θερμοκρασία δωματίου. Διαλύτης: CH_3CN . Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βρωμοβενζολίου ως εσωτερικό πρότυπο.

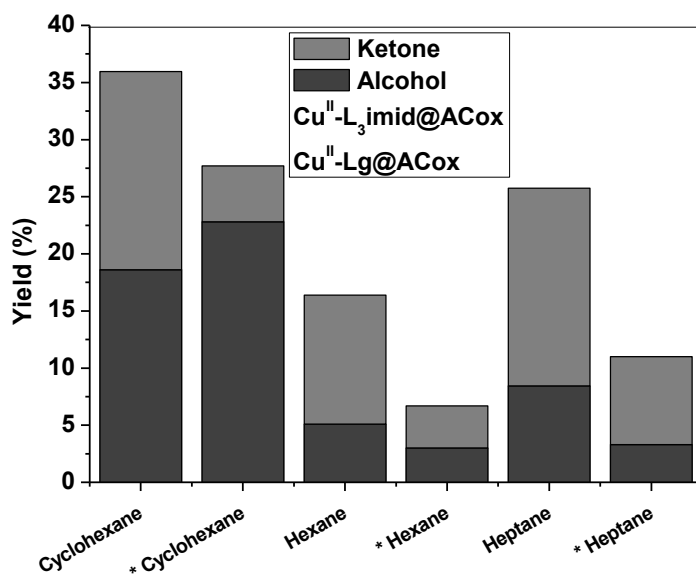
^b Συνθήκες: καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα = 1:3000:500 μ mol σε 1 ml σε θερμοκρασία δωματίου. Διαλύτης: CH_3CN . Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βρωμοβενζολίου ως εσωτερικό πρότυπο.

^c Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 4 h.

^d Οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 24 h.

Κατά την οξείδωση των υποστρωμάτων εξάνιο και επτάνιο ως προϊόντα ανιχνεύονται οι αντίστοιχες αλκοόλες ως αποτέλεσμα της υδροξυλίωσης των δεσμών C2-H και C3-H και οι αντίστοιχες κετόνες ως αποτέλεσμα της περαιτέρω οξείδωσης των αλκοολών (Σχήμα ΣΤ.1). Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση οξείδωσης του εξανίου από τον καταλύτη Cu^{II} - $L\gamma@ACox$ το συνολικό ποσοστό απόδοσης είναι 6,7 %. Ανιχνεύτηκαν τα προϊόντα 2-εξανόλη, 2-εξανόνη με απόδοση 1,3%- 2,1% αντίστοιχα και 3-εξανόλη, 3-εξανόνη με απόδοση 1,7%-1,6% αντίστοιχα. Για τον καταλύτη Cu^{II} - $L_3imid@ACox$ η συνολική απόδοση προϊόντων κατά την οξείδωση εξανίου είναι της

τάξης του 16,4%. Ανιχνεύθηκαν τα προϊόντα 2-εξανόλη, 2-εξανόνη (2,5%, 6,5%) και 3-εξανόλη, 3-εξανόνη (2,6%, 4,8%) αντίστοιχα (Πίνακας ΣΤ.7). Όμοια κατά την οξείδωση του επτανίου το συνολικό ποσοστό απόδοσης προϊόντων με τον $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}$ φτάνει το 11,0%, ενώ για τον καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ η συνολική απόδοση είναι της τάξης του 25,7%.



Σχήμα ΣΤ.16: Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης^a της οξείδωσης αλκανίων από τους ετερογενείς καταλύτες $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ παρουσία H_2O_2

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα ΣΤ.7

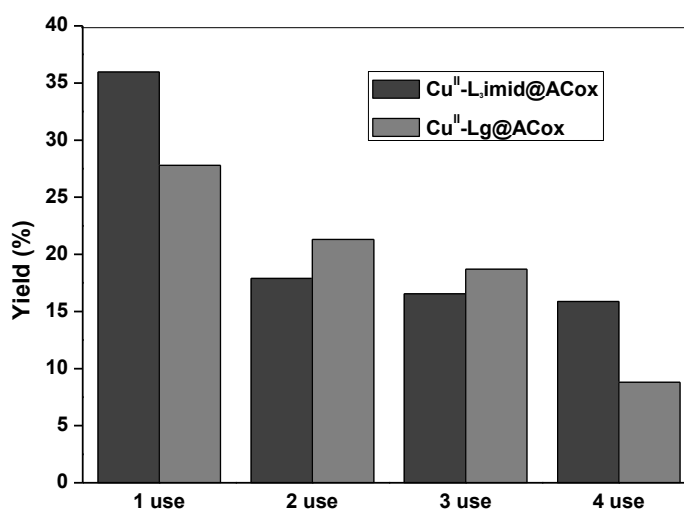
ΣΤ.5.2 Ανακύκλωση των ετερογενών καταλυτών $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}$

Μετά την ολοκλήρωση των καταλυτικών αντιδράσεων οξείδωσης αλκανίων πραγματοποιούνται πειράματα ανακύκλωσης των ετερογενοποιημένων καταλυτών $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}$ με χρήση του κυκλοεξανίου ως υπόστρωμα. Αρχικά οι δύο καταλύτες απομονώνονται με φυγοκέντριση από το διάλυμα της αντίδρασης και στη συνέχεια ακολουθεί πλύση αυτών με ακετονιτρίλιο. Στη συνέχεια υφίστανται ξήρανση στους 40 °C υπό κενό για 30 min και επαναχρησιμοποιούνται για την οξείδωση νέας ποσότητας κυκλοεξανίου. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα ΣΤ. 8 και στο διάγραμμα του Σχήματος ΣΤ.17.

Πίνακας ΣΤ.8: Μελέτη της ανακύκλωσης των καταλυτών $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@ACox}$ σε αντιδράσεις οξείδωσης του κυκλοεξανίου με $\text{H}_2\text{O}_2^{\text{a}}$

Αριθμός Ανακυκλώσεων	Απόδοση Προϊόντων (%) / Αριθμός TONs	
	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@ACox}$
1	36,0 / 180	27,8 / 14
2	18,0 / 90	21,3 / 11
3	16,5 / 83	18,7 / 9
4	16,0 / 79	8,8 / 4
Σύνολο TONs	432	38

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα ΣΤ.7



Σχήμα ΣΤ.17: Αποτελέσματα επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@ACox}$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@ACox}$ στην αντίδραση οξείδωσης κυκλοεξανίου^a

^a Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα ΣΤ.7

Τα υποστηριγμένα σε χημικά οξειδωμένο ενεργό άνθρακα σύμπλοκα $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@ACox}$ χρησιμοποιούνται συνολικά 4 φορές. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@ACox}$ η απόδοση μετά την δεύτερη χρήση μειώνεται ελάχιστα (21,3%), ενώ μετά την τρίτη χρήση ο καταλύτης χάνει περίπου το 40 % της αρχικής του απόδοσης. Τέλος μετά την τέταρτη χρήση ο ετερογενής καταλύτης απενεργοποιείται και χάνει την δράση του αφού η απόδοσή του πέφτει σε ποσοστό 8,8%. Στην περίπτωση του υποστηριγμένου συμπλόκου $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ μετά την δεύτερη χρήση η απόδοση μειώνεται κατά 50% και στη

συνέχεια μειώνεται σταδιακά. Τελικά με την τέταρτη χρήση η τελική απόδοση προϊόντων είναι ίση με 16,0%. Ο συνολικός αριθμός κύκλων των καταλυτών ήταν 38 και 432 αντίστοιχα.

ΣΤ.6 Σύγκριση των ομογενών και ετερογενών καταλυτών με βάση τους οργανικούς υποκαταστάτες L_3imid ($C_{18}H_{24}N_{10}$) και $L\gamma$ ($C_{34}H_{33}O_2N_3$)

Τα ομογενή καταλυτικά συστήματα Cu^{II}/L_3imid , $Cu^{II}/L\gamma$ και τα υποστηριγμένα σύμπλοκα $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$, $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$, $Cu^{II}-L_3imid@ACox$, $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$ και $Cu^{II}-L\gamma@ACox$ σε επιφάνεια síλικας και σε οξειδωμένο ενεργό άνθρακα χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις οξείδωσης αλκανίων παρουσία H_2O_2 ως οξειδωτικού μέσου. Οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ και σε διαλύτη CH_3CN . Οι βέλτιστες καταλυτικές συνθήκες για τα ομογενή καταλυτικά συστήματα βρέθηκε να είναι καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα = 1:1000:1000 (μmoles), ενώ για τα αντίστοιχα ετερογενή, καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα = 10:1000:500 (μmoles). Με τον ετερογενή καταλύτη $Cu^{II}-L_3imid@ACox$, οι καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης αλκανίων πραγματοποιούνται με γραμμομοριακή αναλογία καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα=1:3000:500 (μmoles).

Οι ομογενείς καταλύτες Cu^{II} παρουσίασαν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα στην οξείδωση κυκλοεξανίου και η μετατροπή του στα αντίστοιχα προϊόντα του πραγματοποιείται σε αρκετά υψηλές αποδόσεις (50,4%-42,3%). Οι ετερογενοποιημένοι καταλύτες παρέχουν ικανοποιητικά ποσοστά προϊόντων οξείδωσης αλκανίων ωστόσο παρατηρείται, μείωση της καταλυτικής τους δραστηριότητας των ετερογενών καταλυτών με βάση τον L_3imid έναντι του αντίστοιχου ομογενούς στην οξείδωση του κυκλοεξανίου. Τα προϊόντα που παρήχθησαν σε όλες τις περιπτώσεις ήταν οι αντίστοιχες αλκοόλες και κετόνες. Εδώ θα πρέπει να επισυμάνουμε ότι με τους ομογενείς καταλύτες Cu^{II} δεν ανιχνεύονται προϊόντα οξείδωσης εξανίου και επτανίου σε αντιδιαστολή με όλους τους ετερογενείς καταλύτες Cu^{II} που παρασκευάστηκαν και που είναι ενεργοί στην οξείδωση των παραπάνω υποστρωμάτων παρουσία H_2O_2 (Πίνακας ΣΤ.9). Οι καταλυτικές αντιδράσεις παρουσία των ομογενών καταλυτών ολοκληρώνονται αρκετά γρήγορα όπως αναμενόταν (2 h / 6 h) κάτι το οποίο παρατηρήθηκε και στις περιπτώσεις των ετερογενοποιημένων καταλυτών, αφού οι καταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες παίρνουν μέρος ολοκληρώνονται μέσα στις πρώτες 6 h. Διαφοροποίηση παρατηρείται στην περίπτωση του $Cu^{II}-L_3imid@ACox$ όπου οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται σε 24

h. Τέλος, πραγματοποιούνται πειράματα ανακύκλωσης για τα υποστηριγμένα σύμπλοκα-Cu^{II}. Τα ετερογενή συστήματα Cu^{II} σε επιφάνεια σίλικας επέδειξαν πολύ υψηλή σταθερότητα αφού επαναχρησιμοποιήθηκαν 7 φορές στην οξείδωση αλκανίων, εμφανίζοντας συνολικό αριθμό καταλυτικών κύκλων (TONs) της τάξης του 69-108. Επιπλέον, τα υποστηριγμένα σύμπλοκα Cu^{II} σε χημικά οξειδωμένο ενεργό άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν 4 φορές με συνολικό αριθμό καταλυτικών κύκλων 432 για τον *Cu^{II}-L₃imid@ACox* και 38 για τον καταλύτη *Cu^{II}-Lγ@ACox* αντίστοιχα.

Πίνακας ΣΤ.9: Καταλυτική δραστικότητα των ομογενών καταλυτών Cu^{II}/L_3imid , $Cu^{II}/L\gamma$ και των ετερογενοποιημένων καταλυτών $Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$, $Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$, $Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$, $Cu^{II}-L_3imid@ACox$ και $Cu^{II}-L\gamma@ACox$ σε αντιδράσεις εποξειδωσης αλκανίων παρουσία $H_2O_2^a$

Υποστρώματα	Προϊόντα	Απόδοση Προϊόντων (%)						
		Cu^{II}/L_3imid	$Cu^{II}-L\gamma$	$Cu^{II}-L_3imidG@SiO_2$	$Cu^{II}-L_3imidC@SiO_2$	$Cu^{II}-L\gamma@SiO_2$	$Cu^{II}-L_3imid@ACox$	$Cu^{II}-L\gamma@ACox$
Κοκκοεξάνιο	Κοκκοεξανόλη	33,2	33,3	22,9	21,8	36,8	22,8	18,6
	Κοκκοεξανόνη	17,1	9,0	2,9	4,1	20,9	4,9	17,4
		50,3	42,3	25,8	25,9	57,7	27,7	36,0
Εξάνιο	2-εξανόλη	-	-	2,8	3,4	2,9	1,3	2,5
	3-εξανόλη	-	-	3,8	4,2	4,2	1,7	2,6
	2-εξανόνη	-	-	1,7	3,1	4,0	2,1	6,5
	3-εξανόνη	-	-	1,1	2,0	3,1	1,6	4,8
		-	-	9,4	12,7	14,2	6,7	16,4
Επτάνιο	2-επτανόλη	-	-	4,8	3,6	3,5	2,1	4,5
	3-επτανόλη	-	-	3,8	2,6	1,9	1,2	3,9
	2-επτανόνη	-	-	7,6	6,5	7,9	4,8	11,7
	3-επτανόνη	-	-	3,1	3,3	4,6	2,9	5,6
		-	-	19,3	16,0	17,9	11,0	25,7

^a Συνθήκες: καταλύτης: H_2O_2 :υπόστρωμα = 10:1000:500 ($\mu moles$), $T=60^\circ C$, Διαλύτης: CH_3CN , Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βρωμοβενζολίου ως εσωτερικού προτύπου.

Z. Συζήτηση-Προτεινόμενοι Μηχανισμοί

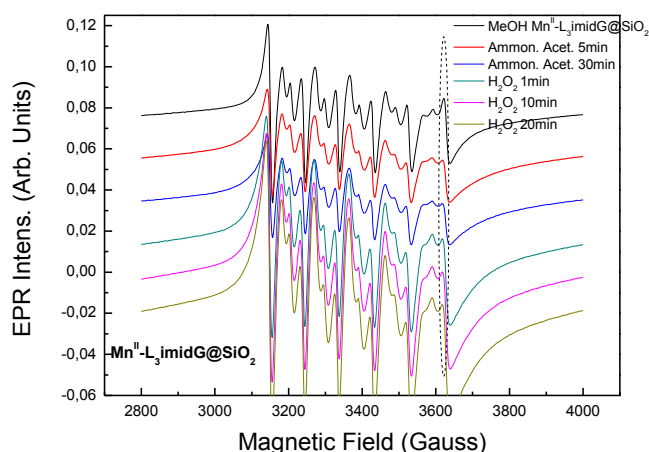
Z.1. Φασματοσκοπική μελέτη EPR των ετερογενών καταλυτών Mn^{II}

Στη συγκεκριμένη παράγραφο παρουσιάζονται τα φάσματα EPR των υποστηριγμένων συμπλόκων Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$, Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$, Mn^{II} - $L_3imid@ACox$ και Mn^{II} - $L\gamma@ACox$ αντίστοιχα σε διάλυμα ακετόνης:μεθανόλης (1:1 κ.ο.). Είναι χαρακτηριστικά για μονοπυρηνικά κέντρα Mn^{II} ($S=5/2$, $I=5/2$) με εμφανείς τις επιτρεπόμενες ^{55}Mn ($S=5/2$, $I=5/2$) υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις. Με την προσθήκη του οξικού αμμωνίου (CH_3COONH_4) η μορφή του φάσματος και άρα η παράμετρος D παρουσιάζουν μια μικρή αλλά ευδιάκριτη αλλαγή. Αυτό υποδεικνύει την προσέγγιση των πρόσθετων κοντά στο κέντρο Mn^{II} .

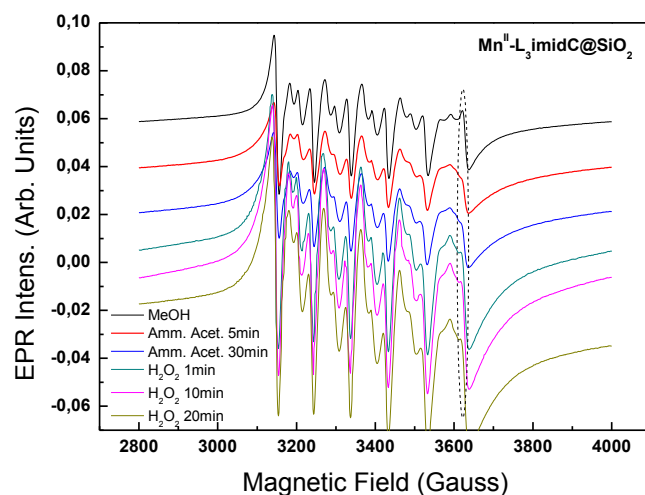
Μετά την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της έντασης του φάσματος EPR του Mn^{II} με ταυτόχρονη αύξηση ενός νέου σήματος το οποίο αποδίδεται στην εμφάνιση μονομερών Mn^{IV} ($S=3/2$).

Συμπερασματικά, σύμφωνα με τις φασματοσκοπικές μετρήσεις EPR των καταλυτικών μας συστημάτων:

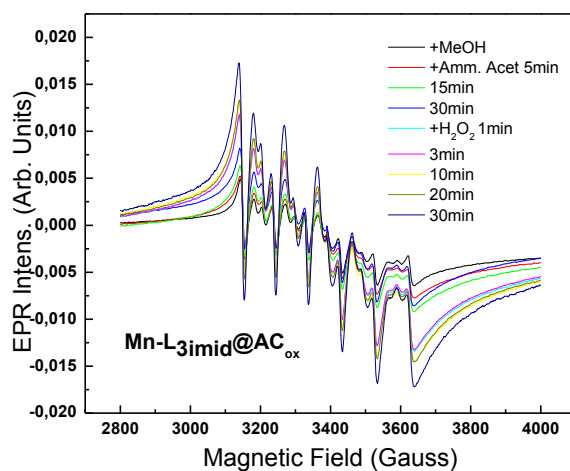
- Αρχικά τα υποστηριγμένα σύμπλοκα μαγγανίου βρίσκονται σε οξειδωτική κατάσταση Mn^{II}
- Μετά την προσθήκη του CH_3COONH_4 παρατηρούνται μικρές αλλαγές του E/D, ενώ μετά την προσθήκη H_2O_2 πραγματοποιείται οξείδωση του Mn^{II} σε Mn^{IV} .



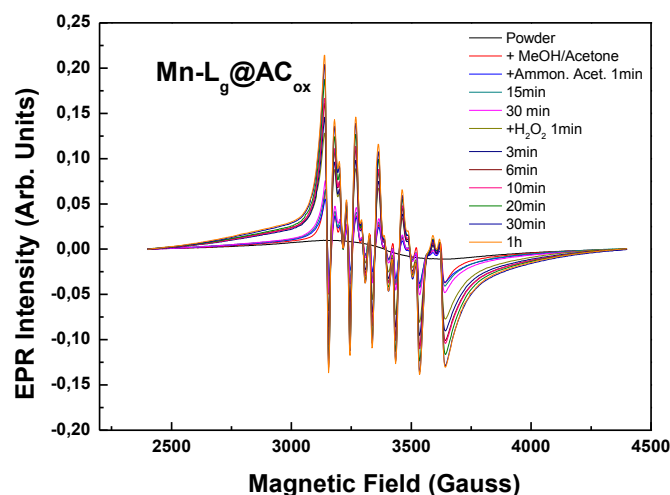
Σχήμα Z.1: (α) φάσμα EPR του καταλύτη Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ σε μείγμα διαλυτών ακετόνης:μεθανόλης (β), (γ) φάσματα EPR του καταλύτη Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ μετά την προσθήκη του συγκαταλύτη CH_3COONH_4 (δ), (ε) (ζ) φάσματα EPR του καταλύτη Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ μετά την προσθήκη H_2O_2



Σχήμα Z.2: (α) φάσμα EPR του καταλύτη $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$ σε μείγμα διαλυτών ακετόνης:μεθανόλης (β), (γ), φάσματα EPR του καταλύτη $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$ μετά την προσθήκη του συγκαταλύτη CH_3COONH_4 (δ), (ε), (ζ) φάσματα EPR του καταλύτη $Mn^{II}-L_3imidC@SiO_2$ μετά την προσθήκη H_2O_2



Σχήμα Z.3: (α) φάσμα EPR του καταλύτη $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ σε μείγμα διαλυτών ακετόνης:μεθανόλης (β), (γ), (δ) φάσματα EPR του καταλύτη $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ μετά την προσθήκη του συγκαταλύτη CH_3COONH_4 (ε-θ) φάσματα EPR του καταλύτη $Mn^{II}-L_3imid@ACox$ μετά την προσθήκη H_2O_2



Σχήμα Z.4: (α-β) φάσμα EPR του καταλύτη $Mn^{II}-Lg@ACox$ σε μείγμα διαλυτών ακετόνης:μεθανόλης (γ-ε), φάσματα EPR του καταλύτη $Mn^{II}-Lg@ACox$ μετά την προσθήκη του συγκαταλύτη CH_3COONH_4 (στ-λ) φάσματα EPR του καταλύτη $Mn^{II}-Lg@ACox$ μετά την προσθήκη H_2O_2

Z.2 Μηχανισμός καταλυτικής εποξειδωσης ολεφινικών υποστρωμάτων από υποστηριγμένα σύμπλοκα Mn^{II} παρουσία H_2O_2

Σύμφωνα με τα καταλυτικά αποτελέσματα και τις φασματοσκοπικές μετρήσεις EPR είμαστε σε θέση να προτείνουμε ένα μηχανισμό σύμφωνα με τον οποίο πραγματοποιούνται οι καταλυτικές αντιδράσεις οξειδωσης αλκενίων από τα καταλυτικά μας συστήματα.

Συνοπτικά τα υποστηριγμένα σύμπλοκα Mn^{II} παρουσία H_2O_2 και με την βοήθεια του συγκαταλύτη CH_3COONH_4 οξειδώνονται σε ένα ενεργό ενδιάμεσο Mn^{IV} . Αυτό συμβαίνει ως εξής¹³¹:

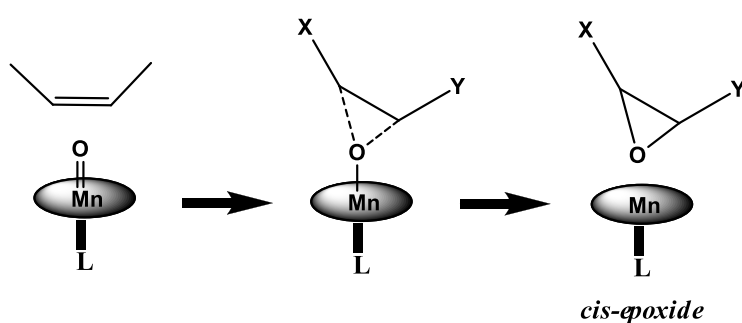
- Αρχικά το ανιόν CH_3COO^- παίρνει ένα πρωτόνιο H^+ από το H_2O_2 με αποτέλεσμα να δημιουργείται το ενδιάμεσο $Mn^{II}-OOH$ και στη συνέχεια,
- Το κατιόν NH_4^+ δίνει ένα πρωτόνιο H^+ στο $Mn^{II}-OOH$, ακολουθεί ετερολυτική σπάση του δεσμού O-O και τελικά σχηματίζεται το οξο-ενδιάμεσο $Mn^{IV}=O$.

Με την προσθήκη του υποστρώματος (αλκένιο) σχηματίζεται το εποξείδιο (α) μέσω της συγχρονισμένης ή (β) της σταδιακής πορείας, οι οποίες αναλύονται παρακάτω (Σχήμα Z.7).

Συγχρονισμένη πορεία:

Κατά την συγκεκριμένη πορεία σχηματισμού του εποξειδίου του ολεφινικού υποστρώματος δημιουργείται ο ένας από τους δύο δεσμούς C-O. Ο δεύτερος δεσμός άνθρακα-οξυγόνου καθυστερεί να σχηματιστεί, και τελικά λαμβάνει χώρα η διάσπαση του δεσμού Mn-O και ο ταυτόχρονος σχηματισμός του δεύτερου δεσμού C-O με αποτέλεσμα να σχηματίζεται το εποξείδιο. Κατά την ολοκλήρωση της όλης διαδικασίας εποξείδωσης παράγονται μόνο *Cis*-εποξείδια (Σχήμα Z.5)¹⁵⁸.

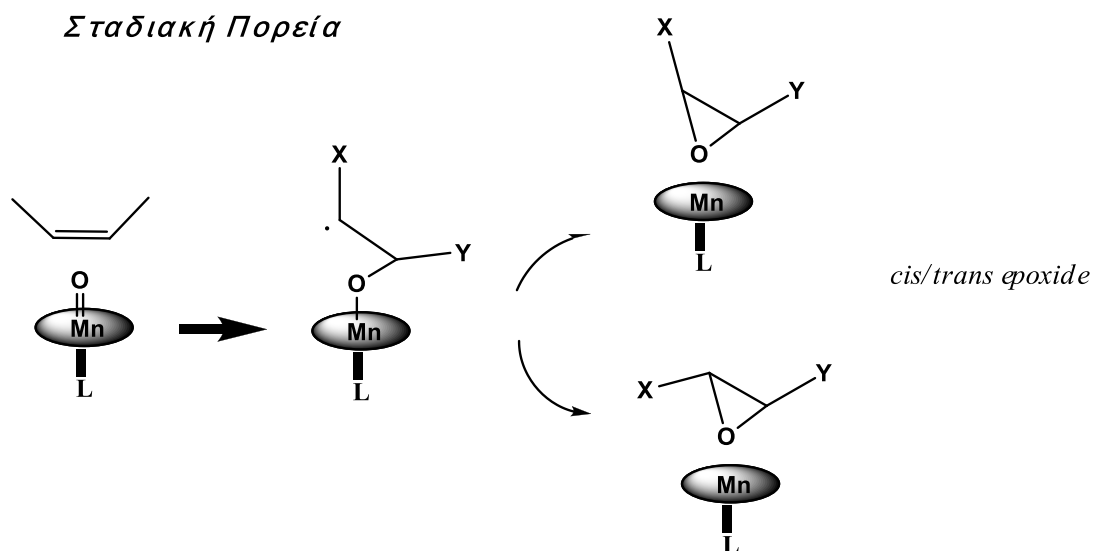
Συγχρονισμένη Πορεία



Σχήμα Z.5: Σχηματική αναπαράσταση της συγχρονισμένη πορείας

Σταδιακή πορεία μέσω ελευθέρων ριζών:

Αρχικά σχηματίζεται μια σταθερή οργανική ρίζα, μετά την δημιουργία του δεσμού C-O, που μπορεί να περιστραφεί γύρω από τον πρώην διπλό δεσμό του αλκενίου. Στο τελικό στάδιο σχηματίζονται τα *cis*- και *trans*- ισομερή εποξείδια των ολεφινικών υποστρωμάτων. Όσο πιο σταθερή είναι η οργανική ρίζα, η οποία σχηματίζεται, τόσο πιο μεγάλη είναι η πιθανότητα δημιουργίας θερμοδυναμικά σταθερών *trans*-εποξειδίων. Ένας άλλος παράγοντας που βοηθάει στον σχηματισμό *trans*-εποξειδίων είναι το μέγεθος των υποστρωμάτων, καθώς όσο πιο μεγάλο είναι, τόσο διευκολύνεται η στρέψη της οργανικής ρίζας γύρω από τον πρώην διπλό δεσμό του αλκενίου λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων (Σχήμα Z.6)¹⁵⁸.



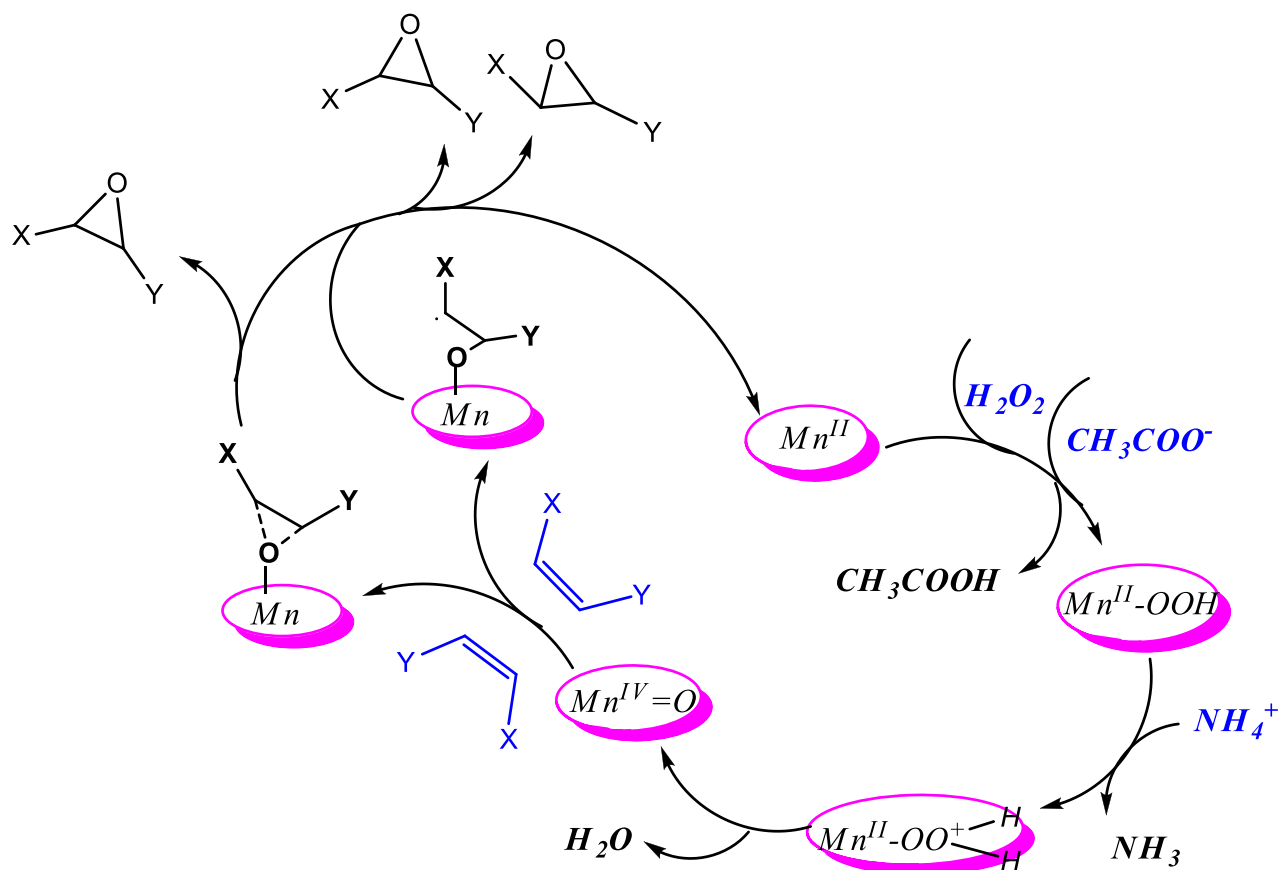
Σχήμα Ζ.6: Σχηματική αναπαράσταση της σταδιακής πορείας μέσω ελευθέρων ριζών

Εξετάζοντας τα προϊόντα που παράγονται κατά την καταλυτική οξείδωση των διαφόρων ολεφινικών υποστρωμάτων από τους ετερογενοποιημένους καταλύτες μας καταλήγουμε σε αρκετά σημαντικά συμπεράσματα. Τα υποστρώματα κυκλοεξένιο, κυκλοοκτένιο και *trans*-β-μεθυλστυρένιο διατηρούν την αρχική τους στερεοεκλεκτικότητα στο τελικό προϊόν της αντίδρασης με αποτέλεσμα αυτό να σημαίνει ότι πιθανότατα ακολουθούν την συγχρονισμένη πορεία. Στην περίπτωση των μεγαλύτερων σε όγκο υποστρωμάτων λιμονένιο και *cis*-στιλβένιο ακολουθείται η σταδιακή πορεία δεδομένου ότι παρατηρήθηκε η παραγωγή *cis*- και *trans*-εποξειδίων. Λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων δηλαδή, ευνοείται η στρέψη γύρω από τον διπλό δεσμό των αλκενίων με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ισομερή *cis*- και *trans*-εποξείδια.

Πιο αναλυτικά, κατά την καταλυτική εποξείδωση του λιμονενίου από τους καταλύτες Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$, Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$, Mn^{II} - $L_3imid@ACox$ και Mn^{II} - $L\gamma@ACox$ παράγονται *cis* και *trans* εποξείδια του δεσμού 1,2 και η μεταξύ τους αναλογία κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1,2-1,3. Η ενδιάμεση οργανική ρίζα είναι αρκετά σταθερή με αποτέλεσμα να διατηρείται αρκετό χρονικό διάστημα ώστε να πραγματοποιείται η στρέψη γύρω από τον πρώην διπλό δεσμό του λιμονενίου και να σχηματίζεται σε υψηλά ποσοστά το *trans*-εποξείδιο.

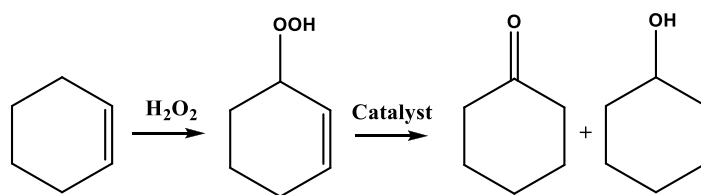
Στην περίπτωση του *cis*-στιλβενίου ο λόγος *cis/trans* εποξειδίου είναι της τάξης του 2,6-3,6, υποδεικνύοντας ότι η ενδιάμεση ρίζα έχει μικρότερο χρόνο ζωής, έτσι διατηρείται σε μεγάλο βαθμό η στερεοεκλεκτικότητα του αρχικού υποστρώματος.

Μοναδική εξαίρεση αποτελεί ο καταλύτης $Mn^{II}\text{-}L_3\text{imidC@SiO}_2$ όπου παρατηρούμε ότι ο λόγος *cis/trans* εποξειδίου ισούται με 0,4. Λόγω της δομής του συγκεκριμένου ετερογενούς καταλύτη έντονα φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης αναπτύσσονται κατά την προσέγγιση του συγκεκριμένου ογκώδους υποστρώματος στο ενεργό οξο-ενδιάμεσο $Mn^{IV}=\text{O}$ με αποτέλεσμα να ευνοείται ο σχηματισμός *trans*-εποξειδίου.



Σχήμα Z.7: Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου μηχανισμού δράσης των ετερογενών καταλυτών μας μαγγανίου στην οξείδωση αλκενίων

Τέλος στις αντιδράσεις εποξειδωσης κυκλοεξενίου και λιμονενίου πραγματοποιείται παράλληλα και αλληλική οξείδωση με αποτέλεσμα να σχηματίζονται οι αντίστοιχες αλκοόλες και κετόνες. Ο σχηματισμός αυτών των δευτερευόντων προϊόντων πιθανόν να βασίζεται σε ένα παράπλευρο μηχανισμό, σύμφωνα με τον οποίο η προσθήκη του οξειδωτικού στο υπόστρωμα σε αλληλ-θέση σχηματίζει ένα υπεροξο-ενδιάμεσο το οποίο με την βοήθεια του καταλύτη μετατρέπεται στις αντίστοιχες αλκοόλες και κετόνες²⁴⁶ (Σχήμα Z.8).

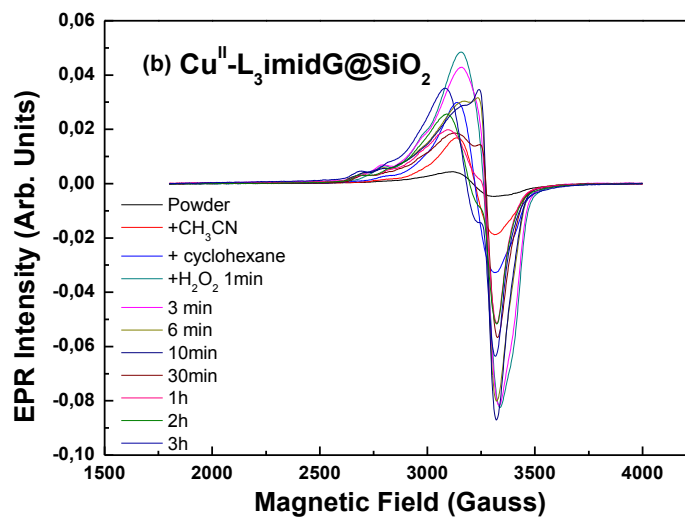
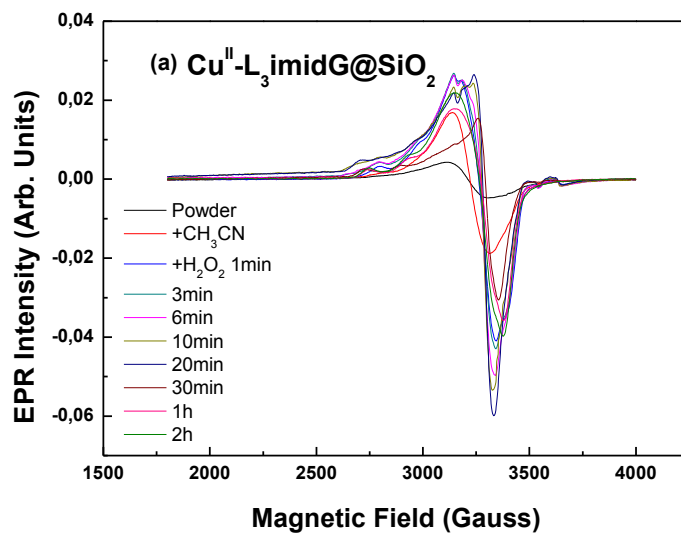


Σχήμα Z.8: Προτεινόμενος μηχανισμός αλληλικής οξείδωσης²⁴⁶

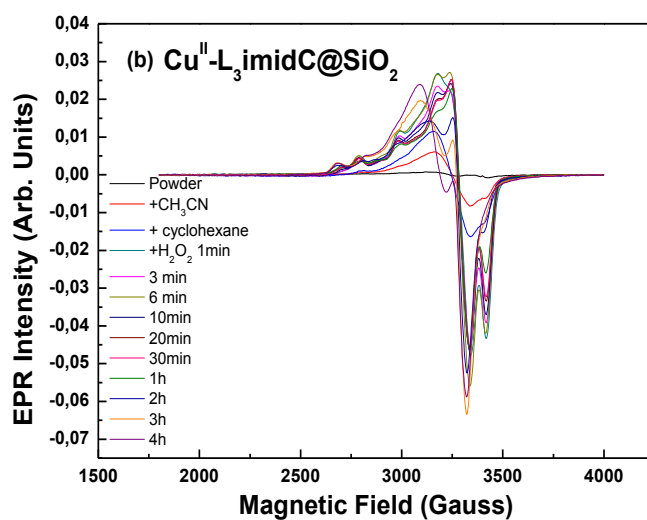
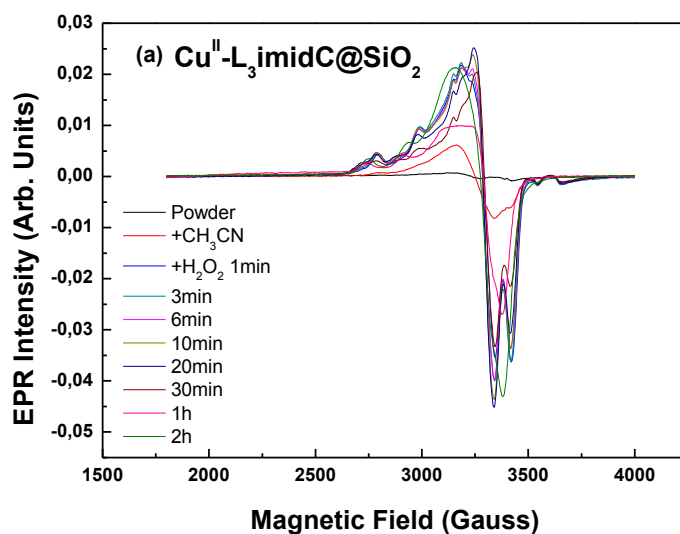
Z.3. Φασματοσκοπική μελέτη EPR ετερογενών καταλυτών Cu^{II}

Στα Σχήματα Z.9 και Z.10 παρουσιάζονται τα φάσματα EPR των υποστηριγμένων συμπλόκων $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$ με και χωρίς την προσθήκη υποστρώματος. Οι παραπάνω φασματοσκοπικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ακετονιτρίλιο και χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα το κυκλοεξάνιο και ως οξειδωτικό το H_2O_2 .

Το φάσμα EPR και για τους δύο ετερογενείς καταλύτες αποτελείται από ένα τυπικό φάσμα δισθενούς χαλκού (Cu^{II}), ο οποίος αλληλεπιδρά ισχυρά με το περιβάλλον του υποκαταστάτη L_3imid ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$). Μετά την προσθήκη του διαλύτη (CH_3CN) η ένταση του Cu^{II} αυξάνεται, ενώ μετά την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) η ένταση του σήματος του Cu^{II} μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της αντίδρασης, γεγονός που υποδειλώνει την μετάβαση του σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις. Επιπλέον, μεταβολή της μορφής του φάσματος του δισθενούς χαλκού παρατηρήθηκε έπειτα από χρονικό διάστημα 6 min, κάτι το οποίο αποδίδεται σε αλλαγή του περιβάλλοντος ένταξης του Cu^{II} (Σχήματα Z.9(a) και Z.10(a)). Στην συνέχεια, παρουσία κυκλοεξανίου στην καταλυτική αντίδραση και μετά την προσθήκη του οξειδωτικού παρατηρήθηκε ραγδαία μεταβολή στο περιβάλλον ένταξης του Cu^{II} (Σχήματα Z.9(b) και Z.10 (b)).

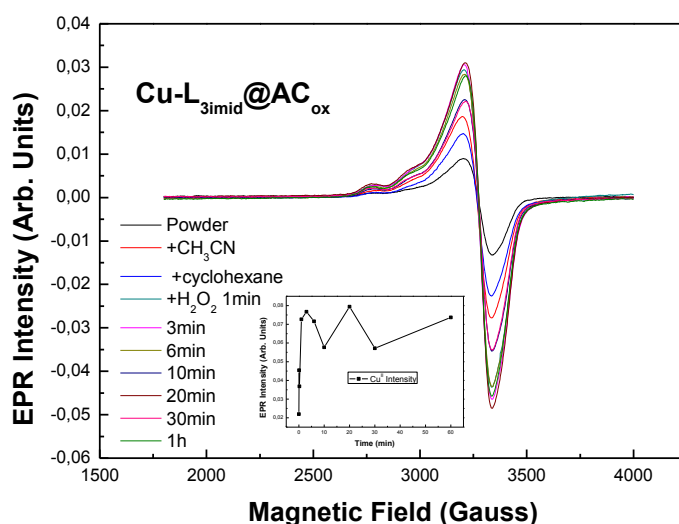
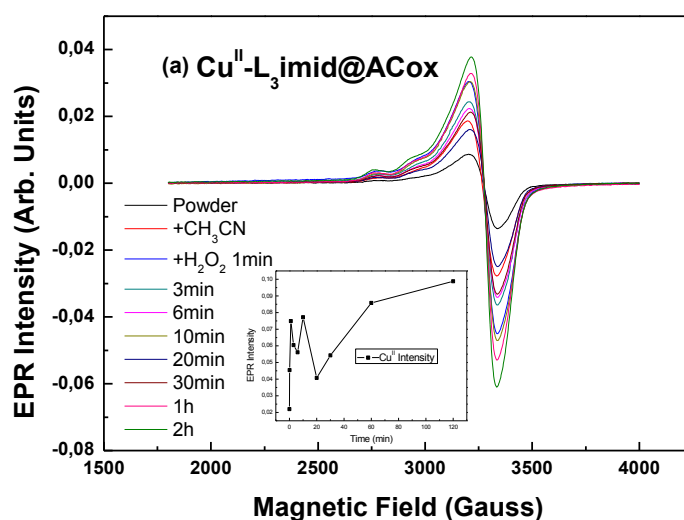


Σχήμα Z.9: Φάσμα EPR του ετερογενούς καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$ (α) χωρίς προσθήκη υποστρώματος (b) παρουσία υποστρώματος



Σχήμα Z.10: Φάσμα EPR του ετερογενούς καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$ (α) χωρίς προσθήκη υποστρώματος (b) παρουσία υποστρώματος

Αντίστοιχα, στο Σχήμα Z.11 εμφανίζεται το φάσμα EPR του υποστηριγμένου συμπλόκου Cu^{II} σε χημικά οξειδωμένο ενεργό άνθρακα ACox ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$) χωρίς και με την προσθήκη υποστρώματος. Οι φασματοσκοπικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ακετονιτρίλιο, ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το κυκλοεξάνιο και ως οξειδωτικό το H_2O_2 .

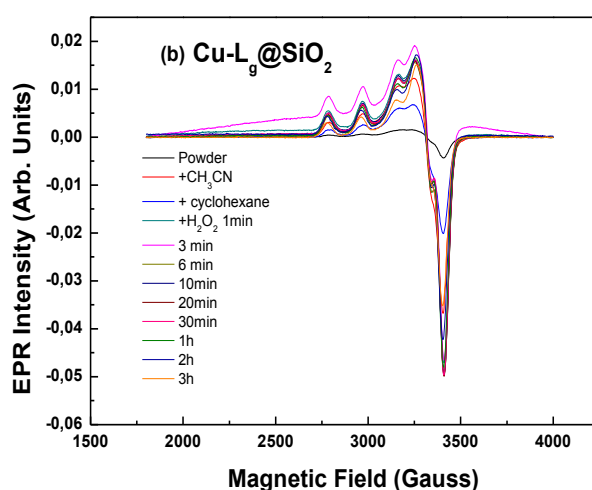
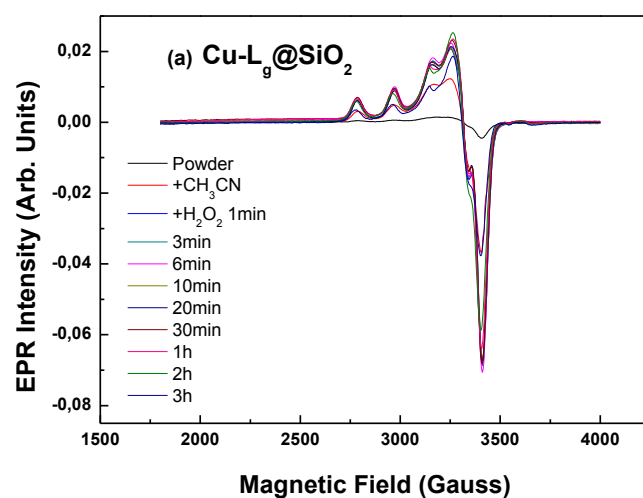


Σχήμα Z.11: Φάσμα EPR του ετερογενούς καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@ACox}$ (α) χωρίς προσθήκη υποστρώματος (b) παρουσία υποστρώματος

Εξέταση του φάσματος δείχνει ότι αποτελείται από ένα τυπικό φάσμα δισθενούς χαλκού (Cu^{II}), ο οποίος αλληλεπιδρά ισχυρά με το περιβάλλον του οργανικού υποκαταστάτη L_3imid ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$). Μετά την προσθήκη του H_2O_2 η ένταση του δισθενούς χαλκού ελαττώνεται μέχρι τα πρώτα 20 min επώασης του δείγματος, ενώ για τις επόμενες 2 h αυξάνεται χωρίς να φαίνεται ότι επηρεάζεται το περιβάλλον ένταξης του χαλκού. Οι αλλαγές στην ένταση του Cu^{II} οφείλονται σε μεταβάσεις του χαλκού σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις (Σχήμα Z.11 (α)). Σύμφωνα με το

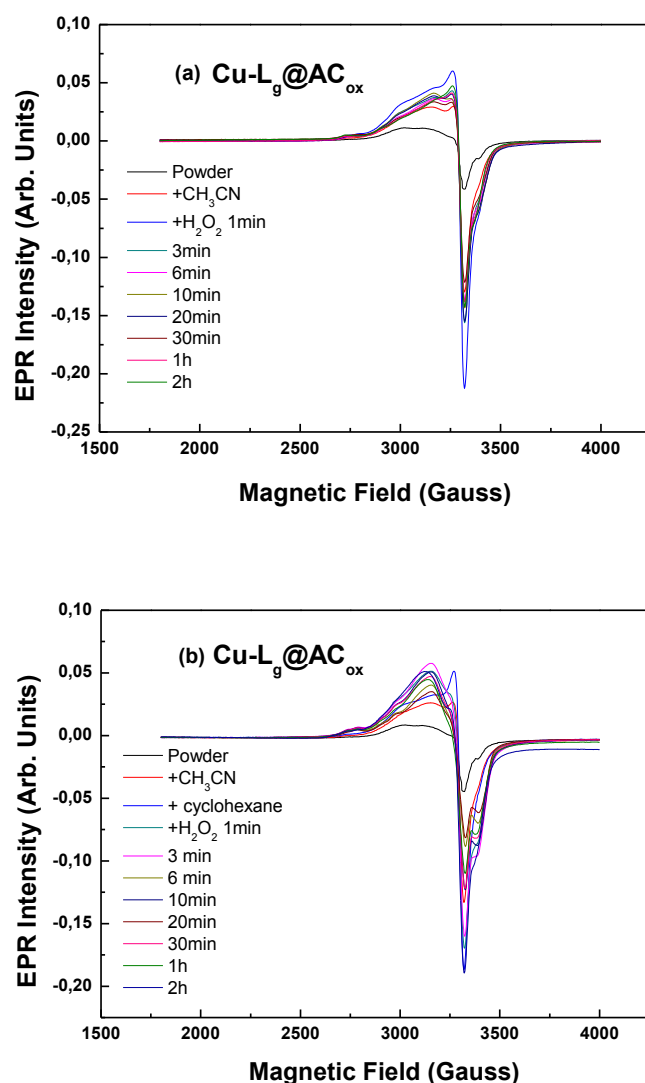
φάσμα EPR του Σχήματος Z.11 (b) παρατηρούμε ότι η προσθήκη του υποστρώματος στην καταλυτική αντίδραση προκαλεί αυξομείωση της έντασης του Cu^{II} κατά την διάρκεια της αντίδρασης.

Τέλος στα Σχήματα Z.12 και Z.13 παρουσιάζονται τα φάσματα EPR των υποστηριγμένων συμπλόκων Cu^{II} σε επιφάνεια κolloειδούς SiO_2 και σε χημικά οξειδωμένο ενεργό άνθρακα ACox ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@ACox}$) χωρίς και με την προσθήκη υποστρώματος. Οι φασματοσκοπικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ακετονιτρίλιο, ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το κυκλοεξάνιο και ως οξειδωτικό το H_2O_2 .



Σχήμα Z.12: Φάσμα EPR του ετερογενούς καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{C@SiO}_2$ (a) χωρίς προσθήκη υποστρώματος (b) παρουσία υποστρώματος

Το φάσμα EPR και στις δύο περιπτώσεις αποτελείται από ένα τυπικό φάσμα δισθενούς χαλκού (Cu^{II}), ο οποίος εντάσσεται ισχυρά στον οργανικό υποκαταστάτη $L\gamma$ ($\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_3$). Κατά την προσθήκη του διαλύτη η ένταση του δισθενούς Cu^{II} αυξάνεται κάτι το οποίο συμβαίνει και μετά την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί ότι και για τα δύο καταλυτικά συστήματα δεν παρατηρείται διαφοροποίηση στο περιβάλλον ένταξης του χαλκού κατά την διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης (Σχήματα Z.12 (a) και Z.13 (a)).



Σχήμα Z.13: Φάσμα EPR του ετερογενούς καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{C@ACox}$ (a) χωρίς προσθήκη υποστρώματος (b) παρουσία υποστρώματος

Στη συνέχεια στην περίπτωση του ετερογενούς καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$ παρουσία του υποστρώματος και μετά την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου η ένταση

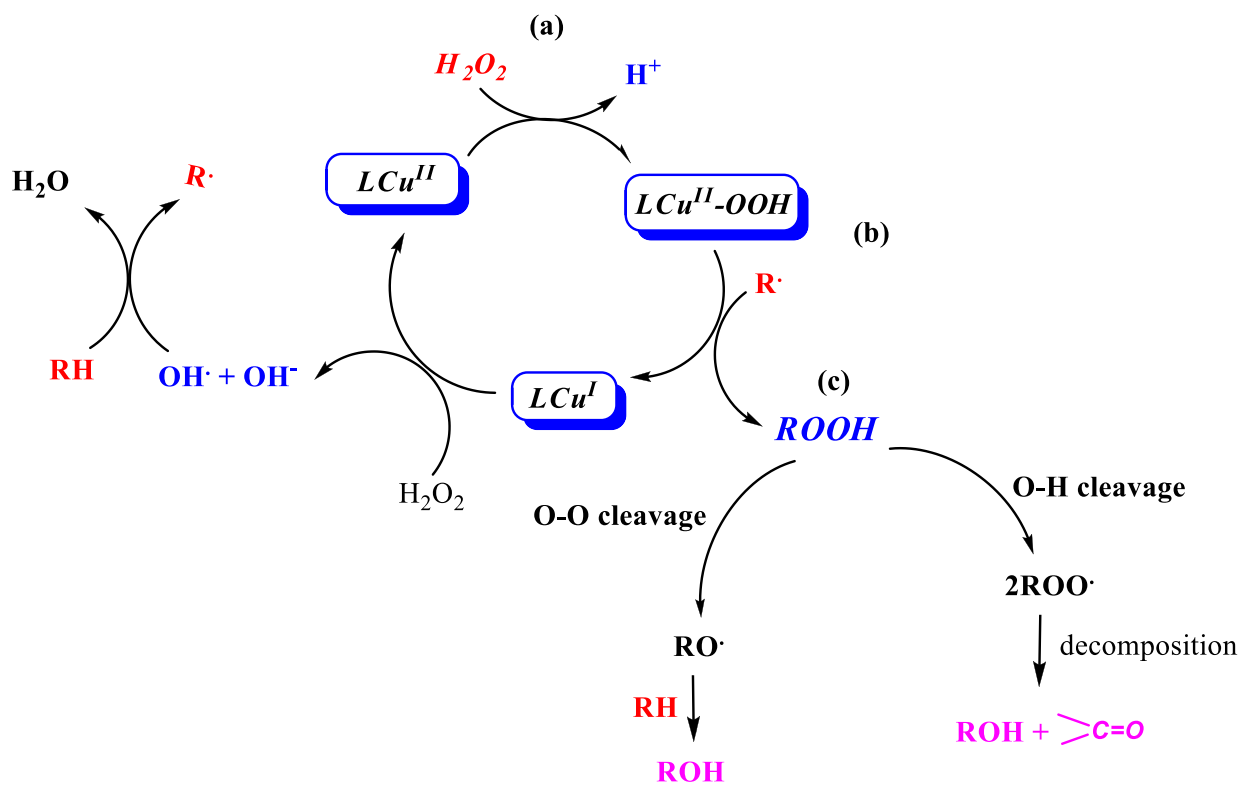
του Cu^{II} αυξάνεται με αργό ρυθμό και δεν παρατηρείται διαφοροποίηση στο περιβάλλον ένταξης του χαλκού κατά την διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης (Σχήμα Z.12 (b)). Αντίθετα για τον ετερογενή καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lg@ACox}$ μετά την προσθήκη του υποστρώματος και του οξειδωτικού (H_2O_2) σημειώνεται αύξηση της έντασης του Cu^{II} αλλά και διαφοροποίηση στο περιβάλλον ένταξης του χαλκού κατά την διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης (Σχήμα Z.13 (b)).

Z.4 Μηχανισμός καταλυτικής οξείδωσης αλκανίων από υποστηριγμένα σύμπλοκα Cu^{II} παρουσία H_2O_2

Σύμφωνα με τα καταλυτικά αποτελέσματα, τις φασματοσκοπικές μετρήσεις EPR και την σχετική βιβλιογραφία είμαστε σε θέση να προτείνουμε ένα μηχανισμό σύμφωνα με τον οποίο πραγματοποιούνται οι καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης αλκανίων από τα καταλυτικά μας συστήματα (Σχήμα Z.14).

- Σε πρώτο βήμα και κατά την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) παράγεται το υδροπεροξο-ενδιάμεσο $\text{LCu}^{\text{II}}\text{-OOH}$ με ταυτόχρονη αποβολή H^+ (a).
- Ο σχηματισμός του αλκυλ-υδροπεροξειδίου (ROOH) (c) πιθανόν προκύπτει από αντίδραση μεταξύ του υδροπεροξο-ενδιάμεσου $\text{LCu}^{\text{II}}\text{-OOH}$ με αλκυλ-ρίζες του υποστρώματος R^{\cdot} (b) οδηγώντας στον ανηγμένο LCu^{I} .
- Αυτός επανοξειδώνεται στην αρχική του κατάσταση από το H_2O_2 παρέχοντας $\cdot\text{OH}$ και OH^+ .
- Οι ρίζες $\cdot\text{OH}$ πιθανότατα εμπλέκονται στην δημιουργία αλκυλ-ριζών του υποστρώματος.
- Τέλος, το αλκυλ-υδροπεροξείδιο υφίσταται ομολυτική διάσπαση σύμφωνα με την οποία παράγονται (α) αλκοξυλ-ρίζες (από την διάσπαση του δεσμού O-O) και (β) αλκυλπεροξυ-ρίζες (από την διάσπαση του δεσμού O-H). Στην πρώτη περίπτωση παράγεται ως προϊόν μόνο η αλκοόλη, ενώ στην δεύτερη περίπτωση ως προϊόντα παράγονται αλκοόλες και κετόνες¹⁹³.

Εξετάζοντας τα προϊόντα που παράγονται κατά την καταλυτική οξείδωση αλκανίων από τους ετερογενείς μας καταλύτες διαπιστώνουμε ότι ακολουθείται σίγουρα και το δεύτερο μονοπάτι λόγω του ότι ανιχνεύονται ως προϊόντα οι αλκοόλες και κετόνες.



Σχήμα Z.14: Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου μηχανισμού δράσης των ετερογενών καταλυτών μας χαλκού στην οξείδωση αλκανίων παρουσία H₂O₂

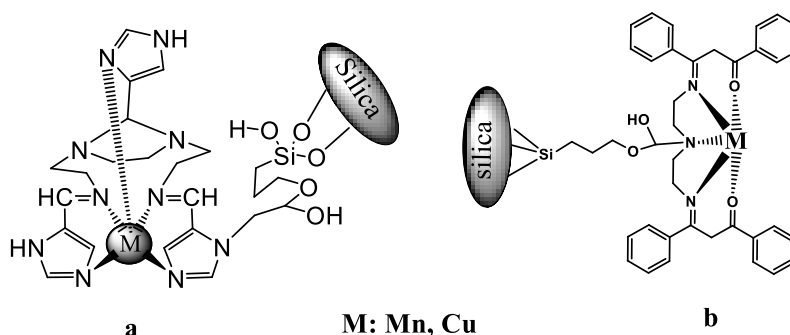
H. Συμπεράσματα

1. Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των οργανικών υποκαταστατών $C_{18}H_{24}N_{10}$ (**L₃imid**) και $C_{34}H_{33}O_2N_3$ (**L_γ**) και ο σχηματισμός τους πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA) και φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis), φασματοσκοπία μάζας (MS) και φασματοσκοπία NMR. Ο υποκαταστάτης **L₃imid** αποτελείται από τρεις ιμιδαζολικούς δακτύλιους και προσφέρει αποκλειστικά άτομα –N ως δότες για την ένταξη του μετάλλου. Επιπλέον ο υποκαταστάτης **L_γ** είναι μια βάση του Schiff (τύπου Salen) και προσφέρει άτομα –N και –O ως δότες για την ένταξη του μετάλλου.

2. Αρχικά οι οργανικοί υποκαταστάτες **L₃imid** και **L_γ** χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση υποστηριγμένων συμπλόκων μαγγανίου και χαλκού σε επιφάνεια κολλοειδούς **SiO₂** με δύο διαφορετικές μεθόδους.

A' Μέθοδος:

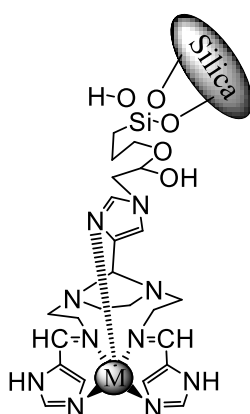
Οι οργανικοί υποκαταστάτες **L₃imid** και **L_γ** αντιδρούν με το κατάλληλο οργανοσιλάνιο και στη συνέχεια πραγματοποιείται η πρόσδεση (grafting) του νέου οργανο-σιλανο-παραγώγου στην επιφάνεια **SiO₂**. Τέλος η σύνθεση των υποστηριγμένων συμπλόκων μαγγανίου και χαλκού ολοκληρώθηκε με την αντίδραση των ακινητοποιημένων υποκαταστατών (**L₃imidG@SiO₂**, **L_γ@SiO₂**) με χλωριούχο άλας Mn^{II} και Cu^{II} σε οργανικούς διαλύτες. Ο χαρακτηρισμός των υλικών έλαβε χώρα με φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis) και ποροσιμετρία (BET).



Σχήμα H.1: Δομή των υποστηριγμένων συμπλόκων (a) **M-L₃imidG@SiO₂** και (b) **M-L_γ@SiO₂**, όπου **L₃imid**: $C_{18}H_{24}N_{10}$ και **L_γ**: $C_{34}H_{33}O_2N_3$

B' Μέθοδος

Ο οργανικός υποκαταστάτης **L₃imid** συντέθηκε τμηματικά κατά την διάρκεια δύο σταδίων πάνω σε επιφάνεια κolloειδούς **SiO₂**. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε τροποποίηση της **SiO₂** σε ιμιδαζολ-3-(γλυκιδυλοξυλ-προπυλ)-σίλικα, ενώ στο δεύτερο στάδιο ολοκληρώθηκε η σύνθεση του επιθυμητού υποκαταστάτη **L₃imid** μέσω αντίδρασης της τροποποιημένης σίλικα με επιπλέον ποσότητα ιμιδαζολίου. Τέλος η σύνθεση των υποστηριγμένων συμπλόκων μαγγανίου και χαλκού ολοκληρώθηκε με αντίδραση του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη **L₃imid@SiO₂** με χλωριούχο άλας **Mn^{II}** και **Cu^{II}** σε οργανικούς διαλύτες. Ο χαρακτηρισμός των υλικών έλαβε χώρα με φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis) και ποροσιμετρία (BET).



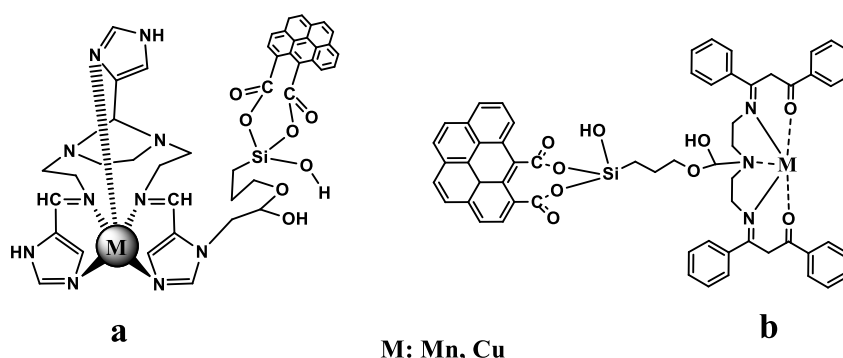
M: Mn, Cu

Σχήμα Η.2: Δομή των υποστηριγμένων **Mn^{II}-L₃imidC@SiO₂** και **Cu^{II}-L₃imidC@SiO₂**, όπου **L₃imid: C₁₈H₂₄N₁₀**

3. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε χημική τροποποίηση του ενεργού άνθρακα **ACo** μέσω οξείδωσης με **HNO₃** με σκοπό την δημιουργία καρβοξυλικών ομάδων (**-COOH**) για την μετέπειτα ακινητοποίηση μεταλλικών συμπλόκων πάνω σε αυτές. Ο χαρακτηρισμός του υλικού υποστήριξης **ACox** έγινε με φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), θερμική ανάλυση (TG-DTA), τεχνική περίθλασης ακτίνων **X (XRD)** και φασματοσκοπία Raman. Το ποσοστό των καρβοξυλικών ομάδων που σχηματίστηκε στην επιφάνειά του ήταν της τάξης του 10 %.

4. Ακολούθησε η ακινητοποίηση συμπλόκων μαγγανίου και χαλκού, τα οποία περιέχουν τους οργανικούς υποκαταστάτες **L₃imid** και **L_γ** στις καρβοξυλικές ομάδες του χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα (**ACox**) σύμφωνα με την παρακάτω μέθοδο:

- Οι οργανικοί υποκαταστάτες **L₃imid** και **L_γ** αρχικά αντιδρούν ξεχωριστά με το κατάλληλο οργανοσιλάνιο προς τον σχηματισμό μιας πρόδρομης ένωσης σιλανίου και στη συνέχεια ακολουθεί ο σχηματισμός των συμπλόκων **M-L₃imid-σιλάνιο** και **M-L_γ-σιλάνιο** (όπου **M**: Mn, Cu) με την προσθήκη των χλωριούχων αλάτων **MnCl₂·4H₂O** και **CuCl₂** αντίστοιχα.
- Τα παραπάνω σύμπλοκα ακινητοποιήθηκαν στο υλικό υποστήριξης **ACox** μέσω υδρόλυσης και συμπύκνωσης των σιλανολομάδων στις καρβοξυλικές ομάδες του υλικού (Σχήμα H.3). Ο χαρακτηρισμός των ετερογενών καταλυτών έλαβε χώρα με φασματοσκοπία υπερύθρου (**FT-IR**), θερμική ανάλυση (**TG-DTA**), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (**UV-vis**), τεχνική περίθλασης ακτίνων **X** (**XRD**) και φασματοσκοπία **Raman**.



Σχήμα H.3: Δομή των υποστηριγμένων συμπλόκων **M-L₃imid@ACox** και **M-L_γ@ACox**, όπου **L₃imid**: C₁₈H₂₄N₁₀ και **L_γ**: C₃₄H₃₃O₂N₃

5. Τα ετερογενοποιημένα σύμπλοκα **Mn^{II}-L₃imidG@SiO₂**, **Mn^{II}-L₃imidC@SiO₂**, **Mn^{II}-L₃imid@ACox** και **Mn^{II}-L_γ@ACox** χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες σε αντιδράσεις οξείδωσης αλκενίων με **H₂O₂** ως οξειδωτικό και **CH₃COONH₄** ως συγκαταλύτη με ιδιαίτερη επιτυχία. Οι καταλυτικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν καταλύτης:H₂O₂:CH₃COONH₄:υπόστρωμα=1:2000:1000:1000 (μmoles). Μελετήθηκε (α) Η καταλυτική τους δραστηριότητα (β) Η χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων σε συνάρτηση με το δυναμικό του διαλύματος της αντίδρασης (γ) Η σταθερότητα τους ως καταλύτες και η ικανότητά τους για ανακύκλωση.

Πιο αναλυτικά, η καταλυτική δραστηριότητα των υποστηριγμένων συμπλόκων Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ και Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ σε επιφάνεια σίλικας ήταν αρκετά ικανοποιητική και η μετατροπή των υποστρωμάτων στα αντίστοιχα προϊόντα τους πραγματοποιείται σε υψηλές αποδόσεις εμφανίζοντας ταυτόχρονα υψηλό αριθμό καταλυτικών κύκλων (TONs) της τάξης του 300-950. Έγινε μελέτη της χρονικής εξέλιξης των καταλυτικών αντιδράσεων σε συνάρτηση με το δυναμικό του διαλύματος της αντίδρασης και βρέθηκε ότι οι αντιδράσεις οξειδωσης ολοκληρώθηκαν σε 5 h και 15 h αντίστοιχα. Τέλος πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανακύκλωσης για τα παραπάνω ετερογενή συστήματα- Mn^{II} . Ο καταλύτης Mn^{II} - $L_3imidG@SiO_2$ αποδείχτηκε ότι είναι αρκετά σταθερός αφού χρησιμοποιήθηκε 4 φορές με συνολικό αριθμό κύκλων κατά την διάρκεια των καταλυτικών αντιδράσεων 1400. Αντίθετα ο καταλύτης Mn^{II} - $L_3imidC@SiO_2$ χρησιμοποιήθηκε μόνο 3 φορές χάνοντας την καταλυτική του δραστηριότητα από την δεύτερη κιόλας χρήση αποδεικνύοντας ότι είναι λιγότερο σταθερός. Ο συνολικός αριθμός κύκλων κατά την διάρκεια των καταλυτικών αντιδράσεων υπολογίστηκε ίσος με 891.

Τα υποστηριγμένα σύμπλοκα μαγγανίου σε επιφάνεια χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα $ACox$ (Mn^{II} - $L_3imid@ACox$, Mn^{II} - $L_γ@ACox$) επίσης επέδειξαν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα κατά την οξειδωση αλκενίων με το συνολικό αριθμό κύκλων να κυμαίνεται μεταξύ των 400-920. Επιπλέον οι καταλυτικές αντιδράσεις οξειδωσης ολοκληρώθηκαν σε χρονικό διάστημα 5 h και για τα δύο καταλυτικά συστήματα. Τέλος, μέσω πειραμάτων ανακύκλωσης που πραγματοποιήθηκαν με τους καταλύτες Mn^{II} - $L_3imid@ACox$ και Mn^{II} - $L_γ@ACox$ πιστοποιήθηκε η σταθερότητά τους και η διατήρηση της καταλυτικής τους δραστηριότητας για τουλάχιστον 4 χρήσεις παρέχοντας συνολικά 1300 και 1750 κύκλους αντίστοιχα.

6. Σύμφωνα με τις καταλυτικές μελέτες EPR είμαστε σε θέση να προτείνουμε ότι το οξικό αμμώνιο λειτουργεί ως ένα δυαδικό σύστημα οξέος-βάσεως απαραίτητο στις καταλυτικές αντιδράσεις αλκενίων. Έχει την ικανότητα να δρα ως δότης και ως δέκτης πρωτονίων, διευκολύνοντας στη συνέχεια την οξειδωση του μετάλλου σε υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα (Mn^{IV}) προωθώντας με αυτόν τον τρόπο την καταλυτική διαδικασία. Όσον αφορά τα παραγόμενα προϊόντα των καταλυτικών αντιδράσεων οξειδωσης που μελετήσαμε, παρατηρήσαμε αρχικά την δημιουργία ενός οξο-ενδιάμεσου Mn^{IV} το οποίο προσβάλλει τον διπλό δεσμό του αλκενίου. Αυτό πραγματοποιείται μέσω δύο διαφορετικών πορειών (α) την συγχρονισμένη πορεία σύμφωνα με την οποία τα

εποξειδία που παράγονται διατηρούν την αρχική στερεοεκλεκτικότητα του υποστρώματος και (β) την σταδιακή πορεία που καταλήγει μέσω σχηματισμού μιας ανθρακικής ρίζας σε *cis*- και *trans*- ισομερή εποξειδία.

7. Στη συνέχεια τα υποστηριγμένα σύμπλοκα Cu^{II} ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@ACox}$) χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες σε αντιδράσεις οξειδωσης αλκανίων με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού. Αρχικά, διερευνήθηκαν οι βέλτιστες καταλυτικές συνθήκες χρησιμοποιώντας τα ομογενή καταλυτικά συστήματα $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}_3\text{imid}$ και $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}\gamma$ για αυτό μελετήθηκε:

- Η επίδραση του μέσου αντίδρασης.
- Η επίδραση της θερμοκρασίας.
- Ο ρόλος της PPh_3

Αντίστοιχα διερευνήθηκαν οι βέλτιστες καταλυτικές συνθήκες με τους ετερογενείς καταλύτες. Επιπλέον μελετήθηκε η χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων, όπου βρέθηκε ότι τόσο με τα ομογενή, όσο και με τα ετερογενή καταλυτικά συστήματα ολοκληρώνονται μέσα στις πρώτες 6 h, εκτός του καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$ παρουσία του οποίου ολοκληρώνονται σε 24 h.

Η αξιολόγηση των παραπάνω ομογενών και ετερογενών καταλυτών έδωσε:

- Τα σύμπλοκα- Cu^{II} έδρασαν ως ομογενείς καταλύτες μόνο στην οξείδωση του κυκλοεξανίου, παρουσιάζοντας υψηλή απόδοση. Ως προϊόντα ανιχνεύτηκαν η αντίστοιχη αλκοόλη και κετόνη.
- Η καταλυτική δραστηριότητα των υποστηριγμένων συμπλόκων $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidG@SiO}_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imidC@SiO}_2$ και $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@SiO}_2$ σε επιφάνεια SiO_2 ήταν αρκετά ικανοποιητική. Τα προϊόντα που εμφανίστηκαν σε κάθε περίπτωση ήταν οι αντίστοιχες αλκοόλες και κετόνες. Επιπλέον μελετήθηκε η σταθερότητα των υποστηριγμένων συμπλόκων- Cu^{II} σε επιφάνεια κολλοειδούς SiO_2 με πειράματα ανακύκλωσης, όπου διαπιστώθηκε η ικανότητα των ετερογενών καταλυτών να διατηρούν την δραστηριότητά τους για τουλάχιστον 7 χρήσεις δίνοντας συνολικά 68, 73 και 107 κύκλους αντίστοιχα.
- Τα υποστηριγμένα σύμπλοκα χαλκού σε επιφάνεια χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα ACox ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}_3\text{imid@ACox}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}\gamma\text{@ACox}$) επίσης

επέδειξαν ικανοποιητική καταλυτική δραστικότητα κατά την οξείδωση αλκανίων. Τα παραπάνω ετερογενή συστήματα Cu^{II} αποδείχτηκε ότι είναι λιγότερο σταθερά σε σχέση με τα υποστηριγμένα σύμπλοκα χαλκού σε επιφάνεια SiO_2 αφού χρησιμοποιήθηκαν συνολικά μόνο 4 φορές με συνολικό όμως αριθμό κύκλων 432 για την περίπτωση του καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lzimid@ACox}$ και 38 για τον καταλύτη $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Lγ@ACox}$ αντίστοιχα.

- 7. Σύμφωνα με τις καταλυτικές μελέτες EPR είμαστε σε θέση να προτείνουμε ένα μηχανισμό οξείδωσης αλκανίων από τα καταλυτικά μας συστήματα σύμφωνα με τον οποίο αρχικά παρατηρείται η παραγωγή του υδροπεροξοενδιάμεσου $\text{LCu}^{\text{II}}\text{-OOH}$. Μετά την αντίδραση του τελευταίου με αλκυλ-ρίζες του υποστρώματος \mathbf{R} παρατηρείται ο σχηματισμός του αλκυλ-υδροπεροξειδίου (\mathbf{ROOH}). Τέλος, το αλκυλ-υδροπεροξείδιο υφίσταται ομολυτική διάσπαση σύμφωνα με την οποία παράγονται (α) αλκοξυλ-ρίζες (από την διάσπαση του δεσμού O-O) και (β) αλκυλπεροξυ-ρίζες (από την διάσπαση του δεσμού O-H). Στην πρώτη περίπτωση παράγεται ως προϊόν μόνο η αλκοόλη, ενώ στην δεύτερη περίπτωση ως προϊόντα παράγονται αλκοόλες και κετόνες.

Βιβλιογραφία

1. American Chemical Society Report, Technology Vision **2020**, The Chemical Industry **1996**.
2. W.F. Hoelderich and F. Kollmer, Pure Applied. Chem. 72 (7) (**2000**) 1273-1287.
3. P. T. Anastas and J. C. Warner, Green Chemistry, Theory and Practice, Oxford University Press, Oxford (**1998**).
4. Green Chemistry, Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes, ed. P.T. Anastas and T. C. Williamson, Oxford University Press, Oxford (**1998**).
5. Green Engineering, ed. P.T. Anastas, L. G. Heine and T. C. Williamson, ACS Symposium Ser. 766, American Chemical Society, Washington, DC (**2000**).
6. Handbook of Green Chemistry & Technology, ed. J. Clark and D. Macquarrie, Blackwell, MA (**2002**).
7. M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt and U. Schneidewind, Angew. Chem., Int. ed. 41 (**2002**) 414.
8. K. Tanabe, W. F. Holderich, Appl. Catal. A.- Gen. 181 (1999) 399-434.
9. J. H. Clark, P.M. Price, K. Martin, D. J. Macquarrie, T.W. Bastock, J. Chem. Res. – S (1997) 430-431.
10. W. F. Holderich, J. Roseler, G. Heitmann, A.T. Liebens, Catal. Today 37 (1997) 357-366.
11. E.B.M. Doesburg, K.P.D. Jong, J.H.C.V. Hooff, Stud. Surf. Sci. Catal. 123 (1999) 433-457.
12. C. Perego, P. Villa, Catal. Today, 34 (1997) 3054-3281.
13. P.M. Price, J. H. Clark, D.J. Macquarrie, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2000) 101
14. D. C. Sherrington, Polymer Supported Synthesis (1995) 141-200.
15. S. J. Shuttleworth, S. M. Allin, P. K. Sharma, Synthesis (1997) 1217.
16. D. E. Bergbreiter, In Organic Polymers as a Catalyst Recovery Vehicle in Chiral Catalyst Immobilization and Recycling; D. E. De Vos. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, Eds. Wiley- VCH: Weinheim (2000) 43.
17. P. K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra, Talanta 62 (2004) 1005-1028.
18. I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, In Catalyst Immobilization on Inorganic Supports; D. E. De Vos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, Eds. Wiley- VCH: Weinheim (2000) 19.
19. J. W. Geus, J. A. R. V. Veen, Stud. Surf. Sci. Catal. 123 (1999) 459-485.

20. L. N. H. Arakaki, L. M. Nunes, J. A. Simoni, C. Airoidi, J. Colloid. Interface Sci. 228 (2000) 46.
21. A. R. Sarkar, P. K. Dutta, M. Sarkar, Talanta 43 (1996) 1857.
22. V. I. Lygin, Kinet. Catal. 35 (1994) 480.
23. A. Ramirez, B. L. Lopez, L. Sierra, J. Physics. Chem. B: 107 (2003) 9275.
24. M. Benaglia 'Recoverable and Recyclable Catalysts, Wiley (2009).
25. A. V. Kiselv, V. I. Lygin 'Infrared Spectra of Surface Compounds' Wiley, New York (1975).
26. P. Serp, J. L. Figueiredo, in J. Wiley and Sons, Inc. Ed. Carbon Materials for Catalysis (2009).
27. T. J. Bandosz, M. J. Biggs, K. E. Gubbins, Y. Hattori, Y. Liyama, K. Kaneko, J. Piknic, K. T. Thomson, in Radovic, P. A. Thrower, Eds. 'Chemistry and Physics of Carbon' vol. 28, Marcel Dekker, New York (2001) 41.
28. G. R. Henning, in P. L. Walker, Ed. 'Chemistry and Physics of Carbon' vol. 2, Marcel Dekker, New York (1966) 149.
29. J. M. Thomas, in P. L. Walker, Ed. 'Chemistry and Physics of Carbon' vol. 1, Marcel Dekker, New York (1965) 121.
30. R. T. Yang, in P. A. Thrower, Ed. 'Chemistry and Physics of Carbon' vol. 19, Marcel Dekker, New York (1984) 163.
31. M. Seredych, T. J. Bandosz, Chem. Eng. J. Environ. 128 (2007) 59.
32. H. F. Stocckli, Carbon 28 (1990)1.
33. F. R. Rodriguez-Reinoso 'Introduction to Carbon Technology' Ed. H. Marsh, E. A. Heintz and F. R. Rodriguez-Reinoso, Secretariado de Publicaciones, University of Alicante, Alicante, Spain (1997) 35.
34. F. R. Rodriguez-Reinoso, Carbon, 36 (3) (1998) 159-175.
35. P. L. Walker, Jr., R. G. Jenkins, Fuel 62 (1983) 849.
36. B. R. Puri, in P. L. Walker, Ed. 'Chemistry and Physics of Carbon' Vol.6, Marcel Dekker, New York (1970) 191.
37. H. P. Boehm 'Advances in Catalysis' Academic Press, New York (1966).
38. H. P. Boehm, Carbon 32 (1994) 759.
39. J. Zawadzki in P. A. Thrower, Ed 'Chemistry and Physics of Carbon' Vol. 21, Marcel Dekker, New York (1989).
40. D. S. Cameron, I. L. Dodgson, B. Harrison, J. W. Jenkins, Catal. Today 7 (1990) 113.

41. W. Han, H. Lin, H. Zhon, *Catal. Commun.* 8 (2007) 351.
42. I. Salame, T. J. Badosz, *J. Colloid. Interface Sci.* 240 (2001) 252.
43. T. J. Badosz, J. Jagiello, J. A. Schwarz, *Anal. Chem.* 64 (1992) 891-895.
44. P. E. Fanning, M. A. Vannice, *Carbon* 31 (1993) 721.
45. C. Moreno-Castilla, M. V. Lopez-Ramon, F. Crrasco-Marin, *Carbon* 38 (2000) 1995.
46. C. Moreno-Castilla, F. Crrasco-Marin, A. Mueden, *Carbon* 35 (1997) 1619.
47. A. Dandekar, R. T. K. Baker, M. A. Vannice, *Carbon* 36 (1998) 1821.
48. B. Buczek, S. Biniak, A. Swiatkowski, *Fuel* 78 (1999) 1443.
49. I. I. Salame, T. J. Badosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 301.
50. F. Adib, A. Bagrrev, T. J. Badosz, *J. Colloid. Interface Sci.* 216 (1999) 360.
51. J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M.Orfao, *Carbon* 37 (1999) 1379.
52. S. Haydar, C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-Garsia, F. Carrasco-Marin, J. Rivera-Utrilla, A. Perrard, J. P. Joly, *Carbon* 38 (2000) 1297.
53. J. H. Clark and D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.* (1998) 853.
54. K. R. Kumar, B. M. Choudhary, Z. Jamil and G. Thayagarajan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 130.
55. J. H. Clark and C. Williamson, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 575.
56. J. H. Clark, S. J. Tavener and S. J. Barlow, *Chem. Commun.* (1996) 2429.
57. S. L. Burkett, S. D. Sims and S. Mann, *Chem. Commun.* (1996) 1367.
58. S. Mann and C. E. Fowler, *Chem. Commun.* (1997) 1769.
59. D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.* (1996) 1961.
60. H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso 'Activated Carbon' Elsevier, Oxford (2006).
61. L. R. Radovic, Ed. 'Chemistry and Physics of Carbon' Vol.28, Marcel Dekker, New York (2003).
62. T. D. Burchell, Ed. 'Carbon Materials for Advanced Technologies' Elsevier, New York (1999).
63. H. -P. Boehm, *High Temp. High Press* 22 (1990) 275.
64. H. -P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Angew. Chem. Int. Ed.* 3 (1964) 669.
65. R. C. Bansal, J. -B. Donnet, F. Stoeckli, 'Active Carbon' Marcel Dekker, New York (1998).

66. F. Rodriguez-Reinoso, U.M. Molina-Sabio, *Adv. Colloid. Interface Sci.* 76-77 (1998) 271.
67. J. Ruiz-Martinez, E. V. Ramos-Fernandez, A. Sepulveda-Escribano, F. Rodriguez-Reinoso *Stud. Surf. Sci. Catal.* 160 (2007) 129.
68. C. M. Elliot, R. W. Murray, *Anal. Chem.* 48 (1976) 1247.
69. R. W. Murray, *Electroanal. Chem. Rev.* 86 (1988) 135.
70. H. D. Abruma, *Coord. Chem. Rev.* 86 (1988) 135.
71. J. L. Figueiredo, P. Serp, B. Nysten, J. –P. Issi, *Carbon* 37 (1999) 1809.
72. J. A. C. Alves, C. Freire, B. de Castro, J. L. Figueiredo, *Colloids Surf. A* 189 (2001) 75.
73. A. Vinu, K. Z. Hossian, P. Srinivasu, M. Miyahara, S. Anandan, N. Gokulakrishnan, T. Mori, K. Ariga, V. V. Balasubramanian, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 1819.
74. M. J. Lazaro, L. Calvillo, E. G. Bordeje, R. Moliner, R. Juan, C. R. Ruiz, *Micropor. Mesopor. Mater.* 103 (2007) 158.
75. J. Li, J. Vergne, E. D. Mowles, W. –H. Zhong, D. M. Hercules, C. M. Lukehart, *Carbon* 43 (2005) 2883.
76. A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1853.
77. S. Banerjee, M. G. C. Kahn, S. S. Wong, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 1899.
78. S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong, *Adv. Mat.* 17 (2005) 17.
79. D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 471.
80. D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 4001.
81. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* 106 (2006) 1105.
82. S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1105.
83. F. Pinna ‘Supported metal catalyst preparation’ *Catal. Today* 41(1998) 129-137.
84. K. P. deJong, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 63 (1991) 19.
85. L. A. M. Hermans, J. W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 3 (1979) 113.
86. J. W. Geus, A. J. van Dillen, in G. Ert et al., Eds. ‘Preparation of solid catalysts’ Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999) 460-487.
87. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7060.
88. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2722.

89. P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6171.
90. J. Bird, in A.B. Stiles, Ed. 'Catalyst Supports and Supported Catalysts' Butterworth, Boston, MA (1987).
91. D. E. De Vos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, Eds. 'Chiral Catalyst Immobilisation and Recycling' Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2000) 19.
92. J. S. Rafelt, J. H. Clark, *Catal. Today* 57 (2000) 33.
93. I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 175.
94. Fan Q.-H., Li Y.-M., Chan A.S.C., *Chem. Rev.* 102 (2002) 3385.
95. C. E. Song, S. Lee, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3495.
96. D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3615.
97. Li C., *Catal. Rev.* 46 (2004) 419.
98. Xia Q.-H., Ge H.-Q., Ye C.-P., Liu Z.-M., Su K.-X., *Chem. Rev.* 105 (2005) 1603.
99. J. M. Notestein, A. Katz, *Chem. Eur.J.* 12 (2006) 3954.
100. F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* 144 (1995) 39.
101. (a) P. McMorn and G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* 33 (2004) 108-122 (b) A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 1391.
102. B. Vishwanathan, D. K. Chakrabarty 'Heterogeneous Catalysis' New Age International Publishers (2008).
103. E. Farnetti, R. Di Monte and J. Kaspar 'Inorganic and Bio-inorganic Chemistry' Vol II-Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Encyclopedia of Life Supports Systems (EOLSS).
104. S. Bhaduri, M. Doble 'Homogeneous Catalysis: Mechanism and Industrial Applications' Wiley Interscience (2000).
105. B. Vishwanathan, *Nanomaterials*, Narosa Publication House (2009).
106. P. W. N. M. Van Leeuwen 'Homogeneous Catalysis: Understanding the Art, Kluwer Academic Publisher (2004).
107. J. N. Armor, *Appl. Catal. A -Gen.* 181 (1999) 153.
108. D. J. Cole-Hamilton, R. P. Tooze, Eds. 'Catalyst Separation, Recovery and Recycling' Springer, (2006) 1-8.
109. Jens Hagen 'Industrial Catalysis: A practical approach', Ed. 2, Wiley- VCH, Verlag GmbH and co. KGaA, Weinheim (2006).
110. S. Ulman, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th edn. Wiley/VCH, New York/Weinheim (1998).

- 111.** KA. Jorgenson ‘Transition Metal-Catalyzed Epoxidation’ Chem. Rev. 89 (**1989**) 431-458.
- 112.** Y. Yuan, H. Ji, Y. Chen, Y. Han, X. Son, Y. She, R. Zhong, Org. Process Res. Dev. 8 (**2004**) 418-420.
- 113.** U. Schuchardt, W. A. Carvalho, E. V. Spinace, Synlett 10 (**1993**) 713-718.
- 114.** W.F. Holderich, F. Kollmer ‘Oxidation Reactions in the Synthesis of Fine and Intermediate Chemicals using Environmentally Benign Oxidants and the Right Reactor System’ Pure Appl. Chem. 72 (7) (**2000**) 1273-1287.
- 115.** C. W. Jones ‘Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives’ MPG BooksLtd., Cornwall (**1999**).
- 116.** B. S. Lane, K. Burgess, Chem. Rev. 103 (**2003**) 2457.
- 117.** R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, Chem. Commun. (**2003**) 1977.
- 118.** P. Sutra, D. Brunel, Chem. Commun. (**1996**) 2485.
- 119.** S. –H. Lau, V. Caps, K. –W. Yeung, K. –Y. Wong, S. C. Tsang, Micropor. Mesopor. 32 (**1999**) 279-285.
- 120.** D. E. De Vos, S. De Wildeman, B. F. Sels, P. J. Grobet and P. A. Jacobs, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (**1999**) 980-983.
- 121.** D. Brunel, P. Sutra, F. Fjula, Stud. Surf. Sci. Catal. 129 (**2000**) 773-780.
- 122.** S. Yiang, Y. Zhang, Q. Xin and C. Li, Chem. Commun. (**2002**) 2696-2697.
- 123.** V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, B. Bahramian, Appl. Catal. A 313 (**2006**) 122-129.
- 124.** A. R. Silva, J. Vital, J. L. Fingeiredo, C. Freire and B. De Castro, New J. Chem. 27 (**2003**) 1511-1517.
- 125.** M. Cardoso, A. R. Silva, B. De Castro, C. Freire, Appl. Catal. A. 285 (**2005**) 110-118.
- 126.** A. R. Silva, V. Budarin, J. H. Clark, C. Freire, B. De Castro, Carbon 45 (**2007**) 1951-1964.
- 127.** A. Serafimidou, A. Stamatis, M. Louloudi, Catal. Commun. 9 (**2008**) 35-39.
- 128.** D. Zois, C. Vartzouma, Y. Deligiannakis, N. Hadjiliadis, L. Casella, E. Monzani, M. Louloudi, J. Mol. Catal. A: Chem. 261 (**2007**) 306-317.
- 129.** C. Vartzouma, E. Evaggellou, Y. Sanakis, N. Hadjiliadis, M. Louloudi, J. Mol. Catal. A: Chem. 263 (**2007**) 77-85.
- 130.** Ag. Stamatis, D. Giasafaki, K.C. Christoforidis, Y. Deligiannakis, M. L. ouloudi, J. Mol. Catal. A: Chem. 319 (**2010**) 58-65.

- 131.** A. Mavrogiorgou, M. Papastergiou, Y. Deligiannakis, M. Louloudi, *J. Mol. Catal. A* 393 (2014) 8-17.
- 132.** C. Jin, W. Fan, Y. Jia, B. Fan, J. Ma, R. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 249 (2006) 23-30.
- 133.** E. Ispir, 'Phosphorous, Sulfur and Silicon' Taylor & Francis, 189 (2014) 1644-1655.
- 134.** R. Antony, S. Theodore David Manickam, R. Kollu, P. V. Chadrasekar, K. Karuppasamy, S. Balakumar, *RSC Adv.* 4 (2014) 24820-24830.
- 135.** K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2309.
- 136.** W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Mol. Chem. Soc.* 112 (1990) 2801.
- 137.** R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 7345.
- 138.** E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 7063.
- 139.** T. Sasaki, R. Irie, T. Hamada, K. Suzyki, T. Katsuki, *Tetrahedron* 50 (1994) 11827.
- 140.** C. T. Dalton, K. M. Ryan, V. M. Wall, C. Bousquet, D. G. Gilheany, 5 (1998) 75.
- 141.** P. J. Pospisil, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *Chem. Eur. J.* 2 (1996) 974.
- 142.** M. T. Rispens, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 113 (1994) 41.
- 143.** G. Lenoble, P. G. Lacroix, J. C. Daran, S. Di Bella, K. Nakatani, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2158.
- 144.** Y. N. Ito, T. Katsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 72 (1999) 603.
- 145.** R. Irie, T. Hashihayata, T. Katsuki, M. Akita, Y. Moro-oka, *Chem. Lett.* (1998) 1041.
- 146.** E. N. Jacobsen 'In Catalytic Asymmetric Synthesis' I. Ojima, Ed. VCH: New York, 1993, Chapter 4.2.
- 147.** T. Katsuki, *J. Mol. Catal. A Chem.* 113 (1996) 87-107.
- 148.** P. -O. Norrby, C. Linde, B. Åkermark, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 11035.
- 149.** T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* 140 (1995) 189-214.
- 150.** T. Katsuki, *Synlett* (2003) 281-297.

- 151.** H. Nishikori, C. Ohta, E. Oberlin, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron* **55** (**1999**) 13937.
- 152.** C. Ohta, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **42** (**2001**) 3885-3888.
- 153.** T. Schwenkreiw and A. Berkessel, *Tetrahedron Lett.* **34** (**1993**) 4785-4788.
- 154.** R. Irie, N. Hosoya, T. Katsuki, *Synlett* (**1994**) 255.
- 155.** P. Pietikanen, *Tetrahedron* **54** (**1998**) 4319-4326.
- 156.** A. M. D'A. R. Gonsalves, R. A. W. Johnstone, M. M. Pereira, J. Shaw, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1* (**1991**) 645.
- 157.** M. Palucki, N. S. Finney, P. J. Pospisil, M. L. Guller, T. Ishida, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (**1998**) 948-954.
- 158.** T. Linker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* No.19 (**1997**) 36.
- 159.** V.C. Qnee-Smith, L. Delpizzo, S. H. Jureller, J. L. Kerschner, R. Hage, *Inorg. Chem.* **35** (**1996**) 6461-6455.
- 160.** M. C. V. Sauer, J. Edwards, *J. Phys. Chem.* **75** (**1971**) 3004.
- 161.** D. E. De vos, T. Bein, *Chem. Commun.* (**1996**) 917-918.
- 162.** C. Zondervan, R. Hage, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* (**1997**) 419.
- 163.** B. C. Gilbert, N. W. J. Kamp, J. R. Lindsay Smith, J. Oakes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (**1997**) 2161.
- 164.** D. H. R. Barton, S. Y. Choi, B. Hu, J. Smith, A. *Tetrahedron* **54** (**1998**) 3367.
- 165.** B. C. Gilbert, N. W. J. Kamp, J. R. Lindsay Smith, J. Oakes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (**1998**) 1841.
- 166.** C. Zondervan 'Homogeneous Catalytic Oxidation, A Ligand Approach' PhD Thesis, University of Groningen (**1997**) Chapter 4.
- 167.** H. Toftlund, S. Yde-Andersen, *Acta Chem. Scand., Ser A35* (**1981**) 575 - 585.
- 168.** H. Toftlund, A. Markiewicz, K. S. Murray, *Acta Chem. Scand.* **44** (**1990**) 443 - 446.
- 169.** J. B. Mandel, C. Maricondi, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.* **27** (**1988**) 2990 – 2996.
- 170.** S. Pal, J. W. Gohdes, W. Christian, A. Wilisch, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **31** (**1992**) 713 - 716.
- 171.** J. Brinskma, C. Zondervan, R. Hage, B. L. Feringa, *J. Inorg. Biochem.* **74** (**1999**) 82.
- 172.** J. Brinskma, R. Hage, J. Kerschner, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* (**2000**) 537-538.

- 173.** R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. M. Lempers, R. J. Martens, U. S. Racherla, S. W. Russell, T. Swarthoff, M. R. P. Van Vliet, J. B. Warnaar, L. Van der Wolf and B. Krijnen, *Nature*, 369 (**1994**) 637.
- 174.** D. E. Richardson, H. Yao, K. M. Frank and D. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (**2000**) 3220.
- 175.** B. S. Lane and K. Burgess, *J. Mol. Chem. Soc.*, 123 (**2001**) 2933.
- 176.** B. S. Lane, M. Vogt, V. J. De Rose and K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (**2002**) 11946.
- 177.** P. Saisaha, J. W. de Boer, W. R. Browne, *Chem. Soc. Rev.* 42 (**2013**) 2059-2074.
- 178.** G. B. Shul'pin, A. N. Druzhinina, *React. Kinet. Catal. Lett.* 47 (**1992**) 207.
- 179.** G. B. Shul'pin, G. V. Nizova, *React. Kinet. Catal. Lett.* 48 (**1992**) 333.
- 180.** G. B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 189 (**2002**) 39-66.
- 181.** A. C. Silva, T. L. Fernandez, N. M. F. Carvahlo, M. H. Herbst, J. Bordinhao, A. Jr. Horn, L. J. Wurdell, E. G. Oestreicher, O. A. C. Antunes, *Appl. Catal. A: Gen.* 317 (**2007**) 154-160.
- 182.** F. P. Canhota, G. C. Salomao, N. M. F. Carvalho, O. A. C. Antunes, *Catal. Commun.* 9 (**2008**) 182-185.
- 183.** A. M. Kirillov, M. N. Kopylovich, M. V. Kirillova, E. Yu Karabach, M. Haukka, M. Fatima, C. Guedes de Silva, A. J. L. Pombeiro, *Adv. Synth. Catal.* 348 (**2006**) 159-174.
- 184.** A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* 97 (**1997**) 2879.
- 185.** M. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. da Cruz, M.C. Cuerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinace, E. L. Pires, *Appl. Catal. A: Gen.* 211 (**2001**) 1.
- 186.** G. B. Shul'pin, G. V. Nizova, Y. N. Kozlov, I. G. Pechenkina, *New J. Chem.* 26 (**2002**) 1238.
- 187.** A. M. Kirillov, M. N. Kopylovich, M. V. Kirillova, M. Haukka, M. Fatima, C. Guedes de Silva, A. J. L. Pombeiro, *Adv. Synth. Catal.* 44 (**2005**) 4345.
- 188.** E. S. Rudakov 'The Reactions of Alkanes with Oxidants, Metal Complexes and Radicals in Solutions, *Naukova Dumka, Kiev* (**1985**).
- 189.** G. B. Shul'pin, G. Suss-Fink, J. R. L. Smith, *Tetrahedron* 55 (**1999**) 5345.
- 190.** I. I. Moiseev, D. I. Shishkin, A. E. Gekhman, *New J. Chem.* 23 (**1989**) 683.
- 191.** A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, 'Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes' *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands* (**2000**).

- 192.** M. N. Kopylovich, A.M. Kirillov, A. K. Kirillov, A. K. Boev, A. J. L. Pombeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 206 (2003) 163.
- 193.** M.V. Kirillov, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pin, O. Y. Lyakin, A. M. Kirillov, E. P. Talsi, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *J. Catal.* 268 (2009) 26-38.
- 194.** Ag. Stamatis, Ch. Vartzouma, M. Louloudi, *Catal. Commun.* 12 (2011) 475-479.
- 195.** K. Nakamoto "IR Spectra of Inorganic Coordination Compounds" 4th Ed., Wiley-Interscience, N.Y. (1986).
- 196.** Α.Π. Βαλαβανίδης "Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων" Αθήνα (2006).
- 197.** U.Mukhopadhyay, L.R.Falvello, D.Ray, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2823.
- 198.** D.H Williams and I. Fleming, "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry" 4th Ed. Mc Gray-Hill (1989).
- 199.** (α) A.B.P. Lever, "Inorganic Spectroscopy", 2th Ed. Elsevier. (b) P. Sarmah, P. K. Barman, P. Purkayastha, S. J. Bora, P.Phukan, B. K. Das, *India J. Chem.* 48A (2009) 637-644.
- 200.** R.T. Morrison, R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, 7, 1971, 81-122.
- 201.** W.W.Paudler, *Nuclear Magnetic Resonance, General Concepts and Applications*, Wiley Interscience, 1987.
- 202.** D. M. Boghaei, M. Lashanizadegan, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.* 30 (7) (2000) 1393-1404.
- 203.** M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh 'Spectroscopic Methods in Organic Chemistry' Georg Thime Verlag Stuttgart, New York (1997).
12.
- 204.** K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscow, R.A. Pierotti, T. Rouquerol and T. Siemienewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- 205.** X. Wang, G.Wu, J. Li, N. Zhao, Wei Wei and Y. Sun, *Studies in Surface Science and Catalysis* 170 (2007) 1374-1379.
- 206.** S. Alavi, H. Hosseini-Monfared, M. Siczek, *J. Mol. Catal. A:* 337 (2013) 16-28.
- 207.** A.R. Silva, M. Martins, M.M.A. Freitas, A. Valente, C. Freire, B. de Castro, J.L. Figueiredo, *Micropor. Mesopor.Mater.* 55 (2002) 275.
- 208.** Y. Yin, J. Zhang and C. Sheng, *Korean J. Chem. Eng.* 26 (3) (2009) 895-901.
- 209.** P.P. Kozakevich and N.A. Izmailov, *Kolloid Z.* 57 (3) (1931) 294-302.
- 210.** J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso and R. Torregrosa, *Fuel*, 68 (1989) 204-208.

- 211.** M.J. Selles-Perez and J.M. Martin-Martinez, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 87 (1991) 1237.
- 212.** F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing “Adsorption by Powders and Porous Solids”.
- 213.** M.M. Dubinin, *J. Colloid. Interface Sci.* 23 (1967) 487.
- 214.** Y. Wang, D. C. Alsmeyer and R. L. Mc Creery *Chem. Mater.* 2 (1990) 557-563.
- 215.** B. Manoj, A.G. Kunjomana, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 3127-3134.
- 216.** L. Muniandy, F. Adam, A. R. Mohamed, Eng-Poh Ng, *Microporous and Mesoporous Materials* 197 (2014) 316-323.
- 217.** Palanichamy Kalyani, Anitha Ariharaputhiran, Andre Darchen. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, 38 (25) (2013) 10364-10372.
- 218.** I.M. Afanasov, O.N. Shornikova, D.A. Kirilenko, I.I. Vlasov, L. Zhang, J. Verbeeck, V.V. Avdeev, G. Van Tendeloo, *Carbon* 48 (2010) 1858-1865.
- 219.** T.J. Bandosz, J. Jagiello, J.A. Schwarz *Anal. Chem.* 64 (1992) 891.
- 220.** I. Salame, T.J. Bandosz, *J. Colloid. Interface Sci.* 240 (2001) 252.
- 221.** AC. Ferrari, J. Robertson, *Phys Rev B*, 61(20) (2000) 14095-14107.
- 222.** M. Baikousi, A. B. Bourlinos, A. Douvalis, T. Bakas, D. F. Anagnostopoulos, J. Tucek, K. Safarova, R. Zboril, and M. A. Karakassides, *Langmuir* 28 (2012) 3918–3930.
- 223.** R.A. Sheldon, J.K. Kochi “Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds” Academic Press, New York (1981).
- 224.** I. Tabushi, *Coord. Chem. Rev.* 108 (1988) 115.
- 225.** J.E. Penner-Hahn, in: V.L. Pecoraro (Ed.) “Manganese Redox Enzymes, VCH publishers, New York(1992) p.29.
- 226.** B. Meunier, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1411.
- 227.** D.E. De Vos, J. Meinershagen, T. Bein, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 1303.
- 228.** N. K itajima, K. Fujisawa, S. Hikichi, Y. Moro-Oka, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 7874.
- 229.** V.L. Pecoraro, M.J. Baldwin, A. Gelasco, *Chem. Rev.* 94 (1994) 807.
- 230.** Strukul (Ed.) “Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant” Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. The Netherlands (1992).
- 184.** A. E. Shilov, G. B. Shul’pin, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2879-2932.
- 231.** G. B. Shul’pin “Oxidations of C-H Compounds Catalyzed by Metal Complexes, in: vol.2, Wiley-VCH, Weinheim/New York (2004) p.215-242.

232. J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* 417 (2002) 507-514.
233. A. A. Fokin, P.R. Schreiner, *Chem. Rev.* 102 (2002) 1551-1593.
234. A. Sen, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 550-557.
235. R.H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 4083-4091.
236. R.A. Periana, O. Mironov, D. Taube, G. Bhalla, C.J. Jones, *Science* 301 (2003) 814-818.
237. M. Zerella, S. Mukhopadhyay, A. T. Bell, *Che. Commun.* (2004) 1948-1949.
238. C. Jia, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 633-639.
239. A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, A. J. L. Pombeiro “Multicopper complexes and coordination polymers for mild oxidative functionalization of alkanes” *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 2741-2759.
240. A. Conde, L. Vilella, D. Balcells, M. Mar Diaz-Requejo, A. Lledow and P. J. Perez, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 3887-3896.
241. M. Nandi and P. Ray, *Indian Journal of Chemistry*, 52 A (2013) 1263-1268.
242. C.K. Mondal and P.M. Trivedi, in press: *Arabian. J. Chem.* in press (2013).
243. U.R. Pillai, E.S. Demessie, *New J. Chem.* 27 (2013) 525.
244. T. F.S. Silva, E. C. B. A. Alegria, L. M. D. R. S. Martins, and A. J. L. Pombeiro, *Adv. Synth. Catal.* 350 (2008) 706-716.
245. G. B. Shul’pin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 189 (2002) 39-66.
246. Y. G. Abashkin, J. R. Collins, S. K. Burt, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4040.

Περίληψη

Η οξείδωση υδρογονανθράκων από ετερογενή καταλυτικά συστήματα μετάλλων μετάπτωσης με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για δύο λόγους α) το H_2O_2 είναι φθινό οξειδωτικό μέσο, εύκολα διαθέσιμο και φιλικό προς το περιβάλλον αφού το μοναδικό παραπροϊόν του είναι το νερό και β) οι ετερογενοποιημένοι καταλύτες πλεονεκτούν σε σχέση με τους αντίστοιχους ομογενείς λόγω της εύκολης ανάκτησής τους που οδηγεί στην ανακύκλωσή τους και κατά συνέπεια στην ελαχιστοποίηση των παραγόντων που επιβαρύνουν το περιβάλλον.

Στο πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας παρουσιάζεται η διαδικασία ακινητοποίησης συμπλόκων μαγγανίου και χαλκού σε επιφάνεια κolloειδούς SiO_2 και σε ενεργό άνθρακα. Η ετερογενοποίηση των συγκεκριμένων συμπλόκων πραγματοποιήθηκε μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης οργανικών υποκαταστατών, οι οποίοι είναι βάσεις του Schiff με τα παραπάνω υλικά υποστήριξης. Οι οργανικοί υποκαταστάτες χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis), φασματοσκοπία μάζας (MS) και φασματοσκοπία NMR. Επιπλέον ο χαρακτηρισμός των ετερογενοποιημένων καταλυτών μαγγανίου και χαλκού έλαβε χώρα με φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis), θερμική ανάλυση (TG-DTA), περίθλαση ακτίνων-X (XRD), ποροσιμετρία (BET) και φασματοσκοπία Raman.

Τα υποστηριγμένα σύμπλοκα Mn^{II} μελετήθηκαν και αξιολογήθηκαν στην καταλυτική οξείδωση αλκενίων με ενεργοποίηση του H_2O_2 παρουσία οξικού αμμωνίου ως συγκαταλύτη, επιδεικνύοντας αξιόλογη καταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα. Μελετήθηκε η χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων καθώς επίσης και η ανακυκλωσιμότητά τους. Τέλος, ακολούθησε η σύγκριση των ετερογενών καταλυτικών συστημάτων μαγγανίου με τα αντίστοιχα ομογενή, με τα πρώτα να πλεονεκτούν σε κάποιες περιπτώσεις ως προς την συνολική απόδοση προϊόντων και την ανακυκλωσιμότητά τους.

Οι ετερογενείς καταλύτες χαλκού χρησιμοποιήθηκαν για την οξείδωση αλκανίων με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού. Μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας του καταλύτη, του διαλύτη, του οξειδωτικού και του υποστρώματος καθώς επίσης και της θερμοκρασίας με σκοπό την διερεύνηση των βέλτιστων καταλυτικών συνθηκών για

την διεξαγωγή των αντιδράσεων οξείδωσης. Ως προϊόντα παρήχθησαν οι αντίστοιχες αλκοόλες και κετόνες. Επιπλέον μελετήθηκε η χρονική εξέλιξη των καταλυτικών αντιδράσεων και η σταθερότητα των παραπάνω υποστηριγμένων συμπλόκων Cu^{II} . Αξιόλογη ανακυκλωσιμότητα εμφάνισαν τα ακινητοποιημένα σύμπλοκα χαλκού σε επιφάνεια κolloειδούς SiO_2 , αφού επαναχρησιμοποιήθηκαν για τουλάχιστον επτά φορές.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν φασματοσκοπικές μετρήσεις EPR για τα παραπάνω ετερογενή καταλυτικά συστήματα μαγγανίου και χαλκού με σκοπό να διερευνηθεί η οξειδωτική κατάσταση και ο τρόπος ένταξης των Mn^{II} και Cu^{II} καθώς επίσης και για να είμαστε σε θέση να προτείνουμε μηχανισμούς οξείδωσης των αλκενίων και αλκανίων αντίστοιχα.

Abstract

Oxidation reactions of hydrocarbons by immobilized transition metal complexes that associate H_2O_2 is of great interest due to a) H_2O_2 is cheap enough, easily found and environmental friendly since its by product is water and b) heterogeneous catalysts provide advantages such as easy handling and product separation, catalyst recovery and less level of waste.

In the first part of the present work we present the immobilization procedure of manganese and copper complexes on silica surface and activated carbon. The heterogenisation of these complexes has been carried out via covalent attachment of Schiff base organic ligands on the above mentioned supports. The organic ligands were characterized by FTIR and UV-vis spectroscopy, Mass spectrometry (MS) and Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). Immobilized manganese and copper complexes were characterized by FTIR, UV-vis and Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis (TG-DTA), XRD analysis and BET surface analysis.

Supported manganese complexes have been evaluated as catalysts for alkene epoxidation using ammonium acetate as co-catalyst and hydrogen peroxide as oxidant presenting remarkable effectiveness and selectivity. Reaction time and reusability of heterogeneous catalysts were also investigated. In addition to the above, heterogeneous systems were compared with homogeneous analogues. In some cases, the former were found to have enhanced catalytic activity compared with the corresponding homogeneous catalysts.

Immobilized copper catalysts were tested for alkanes oxidation using hydrogen peroxide as oxidant. In this study the effect of catalyst, solvent, temperature, reaction time, concentration of oxidant and substrate were investigated. Alcohols and ketones were obtained as products. Furthermore, the stability of heterogeneous catalysts has been also studied. Significant reusability was found for supported Cu^{II} -complexes on inorganic SiO_2 since they were used at least seven times.

Finally, electron paramagnetic resonance (EPR) has been also used to study (a) the coordination environment of the heterogeneous Mn-, Cu- catalysts (b) the interaction between the active catalysts centre and the inorganic supports and (c) to develop a consistent catalytic reaction mechanism.

