

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΕ ΝΑΝΟ-ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

ΕΛΕΝΗ ΜΠΛΕΤΣΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΕ ΝΑΝΟ-ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

ΕΛΕΝΗ ΜΠΛΕΤΣΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017

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

Ημερομηνία αίτησης της **κ. Μπλέτσα Ελένης**: 11.01.2013

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 18.01.2013

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Δεληγιαννάκης Ιωάννης, Καθ. του τμήματος Φυσικής του Παν/μίου Ιωαννίνων

Μέλη

Λουλούδη Μαρία, Καθ. του τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων

Γουρνής Δημήτριος, Καθ. του τμήματος ΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 18.01.2013

Θέμα «Ανάπτυξη Υβριδικών Νανο-ϋλικών Άνθρακα για Καταλυτικές και Περιβαλλοντικές Τεχνολογίες»

Ημερομηνία τροποποίησης θέματος: 25.05.2016

Τίτλος Διατριβής: «Διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων σε νανο-υβριδικά υλικά: Εφαρμογές σε περιβαλλοντικές και καταλυτικές τεχνολογίες»

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ: 01.11.2016

1. Δεληγιαννάκης Ιωάννης, Καθ. του τμήματος Φυσικής του Παν/μίου Ιωαννίνων

2. Λουλούδη Μαρία, Καθ. του τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων

3. Γουρνής Δημήτριος, Καθ. του τμήματος ΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων

4. Καρακασίδης Μιχαήλ, Καθ. του τμήματος ΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων

5. Μπάκας Θωμάς, Καθ. του τμήματος Φυσικής του Παν/μίου Ιωαννίνων

6. Γαρούφης Αχιλλέας, Καθ. του τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων

7. Μπουρλίνος Αθανάσιος, Επ. Καθ. του τμήματος Φυσικής του Παν/μίου Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό **«ΑΡΙΣΤΑ»** στις 18.05.2017

Ο Πρόεδρος του Τμήματος **Η Γραμματέας του Τμήματος**

Καρακασίδης Μιχαήλ
Καθηγητής

Ξανθή Τουτουνζόγλου

Περίληψη

Στην παρούσα Διατριβή μελετήθηκαν διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων/πρωτονίων σε μοριακά συστήματα και υβριδικά υλικά. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν δύο ανεξάρτητα συστήματα, σε ομογενή και ετερογενή φάση, τα οποία δρουν μέσω διαφορετικών διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων και πρωτονίων. Η θερμοδυναμική ανάλυση των διεργασιών αυτών αποτέλεσε την κοινή φυσικοχημική βάση της μελέτης αυτών των συστημάτων. Η μελέτη αυτή βασίστηκε σε φασματοσκοπικές τεχνικές (UV Vis χαμηλών θερμοκρασιών και EPR). Πιο συγκεκριμένα:

I. Μελέτηθηκαν οι διεργασίες απλής μεταφοράς ηλεκτρονίων (electron transfer-ET) και η διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων και πρωτονίων σε ακολουθία, (Proton coupled electron transfer-PCET) μέσω του οξειδωτικού καταλυτικού κύκλου ενός καταλύτη (Fe-φθαλοκυανίνης). Η συγκριτική μελέτη της ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης της PCP από τη FePc δείχνει την ύπαρξη δύο καταλυτικών κύκλων, οι οποίοι διακρίνονται από το είδος του ενεργού ενδιάμεσου που σχηματίζεται. Απεδείχθει ότι το ατμοσφαιρικό O_2 καθορίζει το ενεργό ενδιάμεσο που θα προτιμηθεί θερμοδυναμικά. Έτσι για πρώτη στη βιβλιογραφία, έχουμε τεκμηριώσει το πρώτο παράδειγμα ενός συνθετικού Fe-καταλύτη ο οποίος είναι σε θέση να δράσει μέσω διαφορετικών διεργασιών, οι οποίες διαφοροποιούνται από ένα εξωγενή παράγοντα όπως το ατμοσφαιρικό O_2 και το υλικό υποστήριξης.

II. Το επόμενο σύστημα που μελετήθηκε αφορά ένα πολύπλοκο σύστημα πολυφαινολικών μορίων (χουμικών οξέων) το οποίο δρα μέσω διεργασίας μεταφοράς ατόμου Υδρογόνου (HAT) για την εξουδετέρωση ελευθέρων ριζών. Έτσι, βρέθηκε ότι στη διεργασία μεταφοράς ατόμου Υδρογόνου (HAT) από τα χουμικά οξέα (συνθετικό και φυσικά) καθοριστικό ρόλο έχει η Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού O-H του φαινολικού μορίου. Η διεργασία αυτή (HAT) ευνοείται θερμοδυναμικά από το περιβάλλον των δεσμών-Η του πολυφαινολικού μορίου. Αποδεικνύεται ότι η ετερογενοποίηση των πολυφαινολών έχει θετική επίδραση στο ενεργειακό κόστος της διεργασίας HAT μέσω της μείωσης της Ενθαλπίας διάσπασης του δεσμού O-H.

Τα δύο συστήματα, FePc και χουμικών οξέων, στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής, μελετήθηκαν σε κοινή φυσικοχημική βάση ώσπου καταλήξαμε σε ποσοτικά συμπεράσματα τα οποία διακρίνουν τους δύο μηχανισμούς. Αποδεικνύεται ότι οι διεργασίες HAT έχουν χαμηλά ενεργειακά φράγματα με αποτέλεσμα να επιτελούνται αυθόρμητα. Σε αντίθεση οι

διεργασίες ET και PCET είναι περισσότερο ενεργοβόρες. Με βάση τη μεθοδολογία, θεωρητική και πειραματική, στην παρούσα Διατριβή προτείνεται ότι μελετώντας την ενέργεια ενεργοποίησης μέσω διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων/πρωτονίων σε μοριακά συστήματα μπορούμε να ελέγχουμε και να βελτιστοποιήσουμε την καταλυτική απόδοση ή αντιοξειδωτική δράση.

Abstract

In the present PhD Thesis, electron/proton transfer processes have been studied in molecular systems and hybrid materials. For this purpose, two independent systems, in homogeneous and heterogeneous phase, were studied, which act through different electron and proton transfer processes. The thermodynamic analysis of these processes was the common physicochemical basis of the study on these systems. This study was based on spectroscopic techniques (UV Vis Low Temperature and EPR). More specifically:

I. Electron Transfer (ET) processes and the Proton Coupled Electron Transfer (PCET) process were studied through the oxidative catalytic cycle of a catalyst (Fe-phthalocyanine). Comparative study of the homogeneous and heterogeneous catalysis of PCP by FePc shows the existence of two catalytic cycles, which are distinguished by the type of active intermediate which is formed. It has been shown that atmospheric O_2 determines the active intermediate species that will be thermodynamically preferred. Thus, for the first time in the literature, we have documented the first example of a synthetic Fe-catalyst that is capable of acting through different processes, which are differentiated by an exogenous factor such as atmospheric O_2 and support material.

II. The next system which was studied, concerns a complex system of polyphenolic molecules (humic acids) that acts through a hydrogen atom transfer process (HAT) at free radical scavenging. Thus, it has been found that in the hydrogen atom transport (HAT) process from the humic acids (synthetic and natural), the enthalpy of the C-H bond of the phenolic molecule is decisive. This process (HAT) is favored thermodynamically by the H-bonding environment of the polyphenolic molecule. It turns out that the heterogeneity of polyphenols has a positive effect on the energy costs of the HAT process by reducing the enthalpy of the C-H bond degradation.

The two systems, FePc and humic acids, in the context of this stydy, were studied on a common physicochemical basis until we reached quantitative conclusions that distinguish the two mechanisms. It turns out that HAT processes have low energy barriers resulting in spontaneous performance. In contrast, the ET and PCET processes are more energy-intensive. Based on the theoretical and experimental methodology, this thesis proposes that by studying the activation energy through an electron/proton transfer process in molecular systems and hybrid materials we can control and optimize catalytic performance or antioxidant activity.

Ευχαριστίες

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας Υλικών και Περιβάλλοντος του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Δεληγιαννάκη Ιωάννη. Η Διατριβή αυτή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Β' κύκλου σπουδών του ΔΠΜΣ «Χημεία και Τεχνολογία Υλικών». Φτάνοντας στο τέλος της Διδακτορικής μου Διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Δεληγιαννάκη Ιωάννη για την άψογη συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια, την εμπιστοσύνη του και την ουσιώδη καθοδήγησή του, αλλά πάνω από όλα τον ευχαριστώ που δίδαξε να σκέφτομαι και να πράττω επιστημονικά.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, την κα. Λουλούδη Μαρία, Καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την άψογη συνεργασία, τις συμβουλές και την επιστημονική καθοδήγηση όποτε χρειάστηκαν καθώς και τον κ. Γουρνή Δημήτρη, Καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις σημαντικές συμβουλές και την ψυχική ενθάρρυνση κατά τη διάρκεια των ετών.

Ευχαριστώ επιπλέον τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς μου επιτροπής, τον κ. Καρακασίδη Μιχαήλ, Καθηγητή του τμήματος ΜΕΥ του Π.Ι., τον κ. Μπάκα Θωμά, Καθηγητή του τμήματος Φυσικής του Π.Ι., τον κ. Γαρούφη Αχιλλέα, Καθηγητή του τμήματος Χημείας του Π.Ι. καθώς και τον κ. Μπουρλίνο Αθανάσιο, Επίκουρο Καθηγητή του τμήματος Φυσικής του Π.Ι. για τη συνεισφορά τους στην αξιολόγηση της παρούσας Διατριβής.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους και φίλους από το εργαστήριο Φυσικοχημείας Υλικών και Περιβάλλοντος του τμήματος Φυσικής και από το εργστήριο Βιομιμητικής κατάλυσης του τμήματος Χημείας, Στάθη Παναγιώτα, Μουζουράκη Λευτέρη, Σολακίδου Μαρία, Γεωργίου Γιάννη και Μαυρογιώργου Αλέκα για το θετικό κλίμα, όμορφη συνεργασία και τη βοήθειά τους όποτε τους ζητήθηκε. Ιδιαίτερα ευχαριστώ την Διδάκτορα Στάθη Παναγιώτα γιατί υπήρξε πάντα πρόθυμη να με βοηθήσει και να καθοδηγήσει καθώς και τη Υπ. Διδάκτορα Σολακίδου Μαρία για την άψογη συνεργασία επί των καταλυτικών πειραμάτων.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ και αμέριστη ευγνωμοσύνη στη μητέρα μου Αλέκα, τον πατέρα μου Δημήτρη και την αδερφό μου Θανάση που με δείδαξαν τι σημαίνει υπομονή και επιμονή, που στάθηκαν δίπλα μου καθοριστικά όλα τα έτη των σπουδών μου, που με ενθάρρυναν και με υποστήριξαν ηθικά, ψυχολογικά και οικονομικά. Η συνεισφορά τους ήταν καθοριστική.

Ευχαριστώ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΟΡΩΝ

ORR	Αντίδραση αναγωγής-οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction)
BKPA	Βήμα Καθοριστικού Ρυθμού Αντίδρασης (Rate Limiting step)
GA	Γαλλικό οξύ (Gallic acid)
A	Δέκτης (Acceptor)
HAT	Διεργασία Μεταφοράς Ατόμου Υδρογόνου (Hydrogen Atom Transfer)
ET	Διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων (Electron transfer)
D	Δότης (Donor)
SSA	Ειδική επιφάνεια (specific surface area)
ROS	Ενεργά οξειδωτικά είδη (Reactive Oxygen Species)
BDE	Ενθαλπίας Διάσπασης Δεσμού (Bond Dissociation Enthalpy)
Εα	Ενέργεια ενεργοποίησης (Activation Energy)
IP	Ενέργεια ιονισμού (Ionization Potential)
AC	Ενεργοποιημένος άνθρακας
TST	Θεωρία μεταβατικής κατάστασης (transition state theory)
Imid	Ιμιδαζόλιο
TS	Μεταβατική κατάσταση (transition state)
PCP	Πενταχλωροφαινόλη (Pentachlorophenol)
Por	Πορφυρίνη
PC	Πυρολιτικός άνθρακας
PCET	Συζευμένες Διεργασίες Μεταφοράς Ηλεκτρονίου/Πρωτονίου (Proton-Coupled Electron Transfer Reactions)
HALP	Συνθετικό Χουμικό Οξύ (Humic Acid Like Polycondesates)
TCP	Τριχλωροφαινόλη
EPR	Φασματοκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance)
UV Vis LT	Φασματοσκοπίας Ορατού-Υπεριώδους χαμηλών θερμοκρασιών
Pc	Φθαλοκυανίνη
FePc	Φθαλοκυανίνη Σιδήρου
HA	Χουμικό Οξύ
LeonHA	Χουμικό οξύ από Λεοναρδίτη
LHA	Χουμικό οξύ από Λιγνίτη
SHA	Χουμικό οξύ από φυσικό έδαφος

Περιεχόμενα

1.Εισαγωγή……3

2. Σκοπός Διδακτορικής Διατριβής……..19

3. Θεωρία μοριακής μεταφοράς ηλεκτρονίων……..27

3.1. Εισαγωγή……27

3.2. Γενικοί μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων……..29

3.3. Θεωρία του Marcus για τη μεταφορά ηλεκτρονίων……31

3.4. Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (Redox reactions)……..36

3.5. Διεργασίες Συζευγμένης Μεταφοράς Ηλεκτρονιών/Πρωτονίων (PCET)……..38

3.6. Αντιδράσεις μεταφοράς ατόμου υδρογόνου (HAT)……45

4. Θερμοδυναμική της μεταφοράς ηλεκτρονίων και πρωτονίων……55

4.1. Θερμοδυναμική αντιδράσεων……..57

4.2. Θεωρία μεταβατικής κατάστασης……58

4.3. Θερμοδυναμική έκφραση της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης……63

4.3.2. Προσέγγιση Arrhenius……65

4.3.3. Προσέγγιση Eyring-Polanyi……66

4.4. Ενέργεια ενεργοποίησης……71

4.5. Η επίδραση των καταλυτών στην ενέργεια ενεργοποίησης……77

4.6. Σύνδεση θεωρίας μεταβατικής κατάστασης με θεωρία του Marcus……..80

5. Θεωρία Φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού…….83

5.1. Γενικές αρχές……85

5.2. Ανάλυση του σήματος EPR διαφόρων συστημάτων……91

5.2.2. Παραμανητικά συστήματα συμπλόκων μεταλλικών ιόντων ημι-ακέραιου σπιν- (Kramer συστήματα)……93

5.2.3. Non-Kramers’ συστήματα ή συστήματα ακέραιου σπιν……101

6. Πειραματικές μέθοδοι και υλικά……..111

6.1. Μελέτη του μηχανισμού Μεταφοράς Ατόμου Υδρογόνου (Hydrogen Atom Transfer-HAT) μέσω της αντιοξειδωτικής δράσης πολυφαινολικών οργανικών μορίων…….111

6.2. Μελέτη του μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίων από σύμπλοκο Fe-φθαλοκυανίνης για την καταλυτική διάσπαση της Πενταχλωροφαινόλης……130

7. Μελέτη του μηχανισμού HAT μέσω της αντιοξειδωτικής δράσης πολύφαινολικών μορίων σε ομογενή φάση……...159

7.1.Εισαγωγή……159
7.2. Μελέτη εξουδετέρωσης ριζών DPPH$^{\bullet}$ από το πολυφαινολικό συνθετικό HALP μέσω διεργασίας HAT……..159

7.3. Μελέτη εξουδετέρωσης ριζών DPPH$^{\bullet}$ από φυσικό λιγνιτικό χουμικό οξύ……169

7.4. Μελέτη εξουδετέρωσης ριζών DPPH$^{\bullet}$ από φυσικό χουμικό οξύ εδάφους……175

7.5. Μελέτη εξουδετέρωσης ριζών DPPH$^{\bullet}$ από φυσικό χουμικό οξύ Λεοναρδίτη… 179

7.6.Σύγκριση αντιοξειδωτικής δράσης πολυφαινολικών μορίων……183

Μελέτη επίδρασης προσμίξεων Fe στην διεργασία HAT και στην ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού HAT……188

7.8. Συσχέτιση διεργασιών PCET και HAT……..192

7.9.Μελέτη εξουδετέρωσης ριζών DPPH$^{\bullet}$ από μονομερές μόριο Γαλλικού οξέος….194

7.9. Συγκριτική μελέτη HAT διεργασίας από πολυφαινολικά χουμικά οξέα……..197

8. Μελέτη του μηχανισμού Μεταφοράς Ατόμου Υδρογόνου (Hydrogen Atom Transfer-HAT) μέσω της αντιοξειδωτικής δράσης (πολύ)φαινολικών οργανικών μορίων σε ετερογενή φάση……..203

8.1. Εισαγωγή……203

8.2. Το ετερογενές σύστημα HALP@SiO_2……203

8.3. Το ετερογενές σύστημα LHA@SiO_2.....226

8.4. Το ετερογενές σύστημα GA@SiO_2.....233

8.5. Συμπεράσματα από τη συγκριτική μελέτη της διεργασίας HAT μεταξύ πολυφαινολικών και μονομερών υβριδικών υλικών……242

9. Μελέτη του οξειδοαναγωγικού κύκλου της FePc σε ομογενή φάση……251

9.1. Ο ρόλος του Ιμιδαζολίου ως συγκαταλύτη στον καταλυτικό μηχανισμό δράσης της Fe-Φθαλοκυανίνης……..251

9.2. Φυσικοχημική μελέτη του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:ιμιδαζολίου] με χρήση φασματοσκοπία EPR……269

9.3. Ο ρόλος του ατμοσφαιρικού O_2 στο μηχανισμό δράσης της FePc ……277

9.4. Σχηματισμός υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων Fe-φθαλοκυανίνης……290

9.5. Ανακεφαλαίωση-Τελικά συμπεράσματα-Βιβλιογραφική σύγκριση με ανάλογα συστήματα……310

10. Μελέτη του οξειδοαναγωγικού κύκλου της FePc σε ετερογενή φάση……315

10.1. Εισαγωγή……317

10.2. Ενεργοποιημένος άνθρακας (AC)……317

10.3. Πυρολιτικός άνθρακας (PC)……353

10.4. Οξείδιο του γραφενίου (GO)……363

10.5. Σύγκριση της καταλυτική δραστικότητας του ετερογενοποιημένου συστήματος [FePc:imid]……369

10.6. Τελικά συμπεράσματα-σύγκριση με βιβλιογραφία……371

10.7. Σύγκριση μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίων ομογενούς και ετερογενούς Fe-φθαλοκυανίνης……370

11. Γενικά συμπεράσματα-Μελλοντικές προοπτικές……379

12. Δημοσιεύσεις-Συνέδρια-Υποτροφίες……385

Παράρτημα Ι……389

Παράρτημα ΙΙ……401

Βιβλιογραφικές αναφορές……409

Κεφάλαιο 1ο

Εισαγωγή

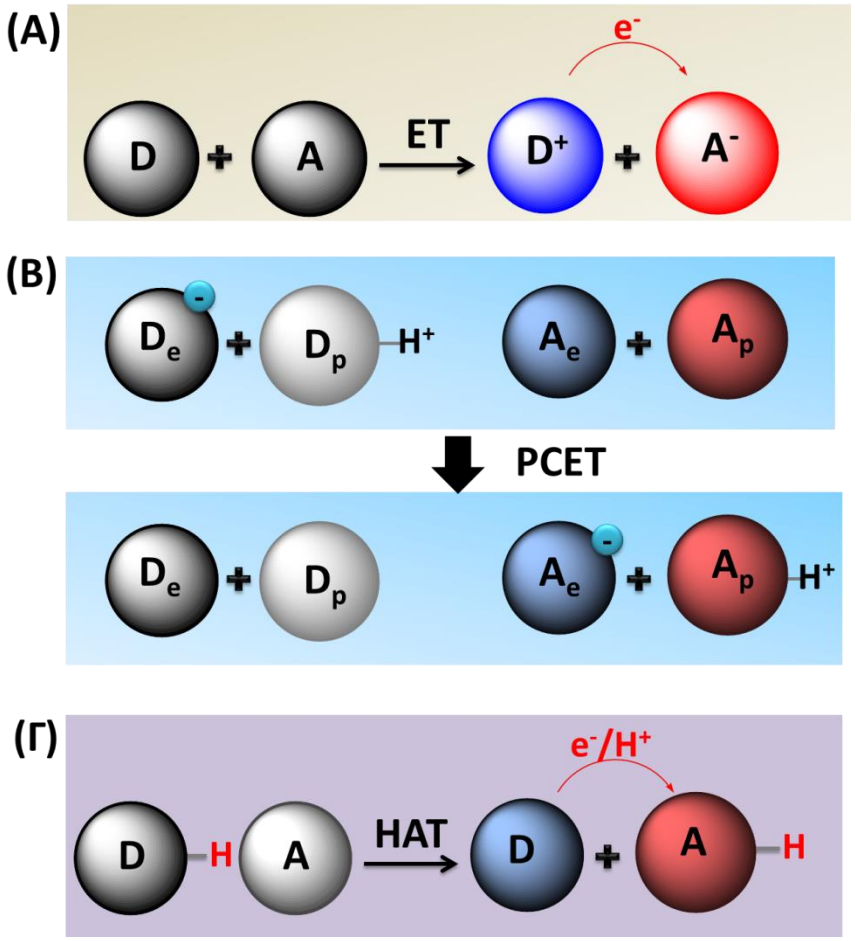
1.1. Εισαγωγή

Η μεταφορά ηλεκτρονίων κατατάσσεται στις πιο θεμελιώδεις φυσικοχημικές και βιοχημικές διεργασίες σε φυσικά συστήματα αλλά και τεχνολογικές εφαρμογές. Η θεωρία του Marcus προσδιορίζει τις παραμέτρους που προσδιορίζουν τους ρυθμούς των αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων [1]. Οι διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων κατατάσσονται τρεις βασικές κατηγορίες (Σχήμα 1.1):

i. σε **διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων** (Electron transfer-ET) όπου σε διαμοριακές αντιδράσεις συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ ενός μορίου δότη (D) και ενός μορίου δέκτη (A)

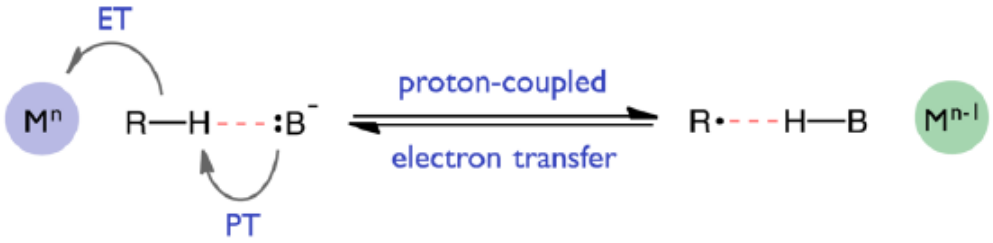
ii. σε **συζευμένες διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίου/πρωτονίου** (proton-coupled electron transfer reactions-**PCET**)

iii. σε **διεργασίες μεταφοράς ατόμου υδρογόνου** (Hydrogen Atom Transfer reactions-**HAT**). Ως άτομο υδρογόνου ορίζεται ένα πρωτόνιο [H^+] και ένα ηλεκτρόνιο [e^-] τα οποία σε μία σταθερή διαμόρφωση μεταφέρονται ***ταυτόχρονα*** από ένα μόριο δότη (D) σε ένα μόριο αποδέκτη (A).



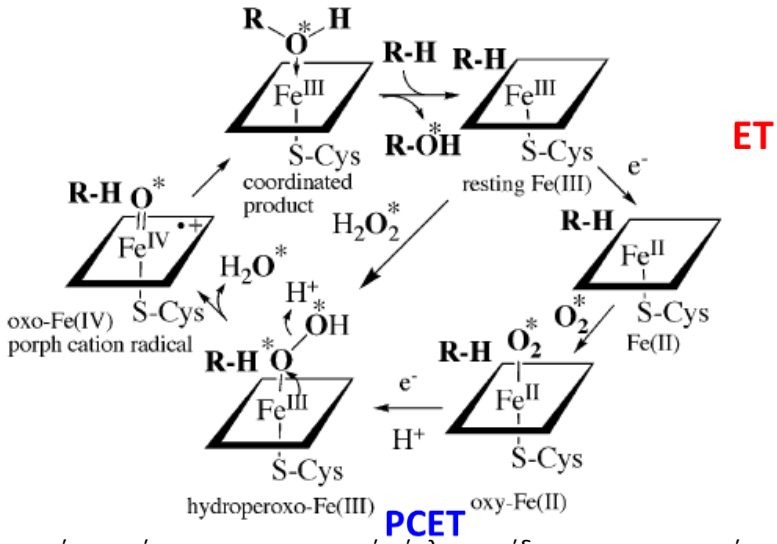
Σχήμα 1.1. Σχηματική απεικόνιση των διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων: (A) ET, (B) PCET και (Γ) HAT

Τυπικά παραδείγματα διεργασιών ET και συζευγμένων διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίου/πρωτονίου (PCET) αποτελούν οι καταλυτικές αντιδράσεις από μέταλλα μετάπτωσης [2,3]. Τα περισσότερα από αυτά τα συστήματα υφίστανται αλλαγή οξειδοαναγωγικής κατάστασης στο μεταλλικό κέντρο το οποίο συνδέεται με κάποιο πρωτονιωμένο ή μη-, υποκαταστάτη, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.2[4]. Από τη άλλη, οι διεργασίες HAT αποτελούν το βασικό μηχανισμό των πιο αποτελεσματικών αντιοξειδωτικών διεργασιών [1, 5-7].



Σχήμα 1.2. Σχηματική απεικόνιση μεταφοράς e^- και H^+ μέσω διεργασίας PCET μεταξύ του κέντρου μετάλλου μετάπτωσης και του συνδεδεμένου υποκαταστάτη.

Σε βιολογικές διεργασίες η μεταφορά ηλεκτρονίων διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη δράση μεταλλοενζύμων σε καταλυτικές εφαρμογές [8, 9]. Τα οξο-μέταλλο-ενδιάμεσα που σχηματίζονται σε πλήθος βιολογικών διεργασιών π.χ. τα ενδιάμεσα Fe^{4+}, Fe^{4+}=O ή Fe^{4+}=O-R (όπου R=ρίζα$^{+\bullet}$), συμμετέχουν στους καταλυτικούς κύκλους της περοξειδάσης, του κυτοχρώματος P450[10, 11] και πολλών άλλων αιμικών (heme) και μη αιμικών (non heme) ενζύμων σιδήρου μέσω αντιδράσεων ET και PCET [12]. Στο Σχήμα 1.3 απεικονίζεται ο καταλυτικός κύκλος του κυτοχρώματος P450 όπου φαίνεται οι διαδοχικές διεργασίες ET και PCET.

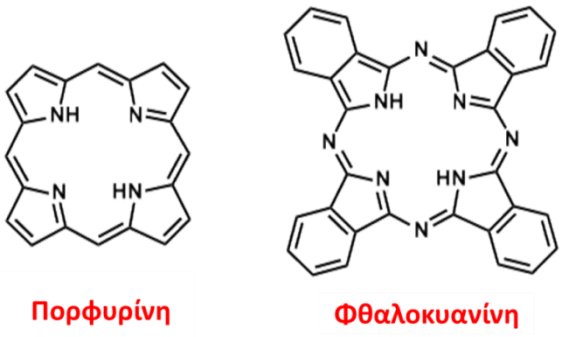


Σχήμα 1.3. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού κύκλου αντίδρασης του κυτοχρώματος P450, όπου περιγράφεται από διεργασίες ET και PCET [13].

Τα αιμικά πρωτεϊνικά συστήματα επιτελούν σημαντικές διεργασίες σε φυσικά συστήματα, όπως η μεταφορά ηλεκτρονίων, η κατάλυση και πλήθος βιοχημικών αντιδράσεων [14]. Οι Warren και Mayer [12] μελέτησαν τη διεργασία PCET του αιμικού συμπλόκου της Fe-Πρωτοπορφυρίνης-IX όπου αλληλεπιδρά με το μόριο TEMPO. Αργότερα, η μελέτη τους επεκτάθηκε γενικά στη μελέτη διεργασιών ET και PCET σε βιομιμητικά συστήματα[15]. Καθώς πολλές καταστάσεις αυτών των συστημάτων είναι παραμαγνητικές, η φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (Electron Paramagnetic resonance-EPR) αποτελεί εργαλείο-κλειδί για τη μελέτη αυτών των διεργασιών σε μοριακό-ηλεκτρονιακό επίπεδο[16].

Πιο συγκεκριμένα, ανάμεσα στους βιομιμητικούς καταλύτες, τα πορφυρινά αιμικά σύμπλοκα μετάλλων διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διάσπαση οργανικών τοξικών υποστρωμάτων, μέσω καταλυτικού μηχανισμού ET [10] ή PCET [17] καθώς αυτά μιμούνται τη δράση του μηχανισμού του κυτοχρώματος P450. Συγκεκριμένα, οι πορφυρίνες σιδήρου [18-21] είναι πολύ πιο αποτελεσματικοί καταλύτες συγκρινόμενοι έναντι πορφυρινών άλλων μετάλλων όπως Mn, Cu [22-24]. Πρόσφατα ο Christoforidis *et al.* [18, 19, 21] παρουσίασαν μία πλήρη μελέτη του οξειδοαναγωγικού κύκλου μίας πορφυρίνης-Fe και απέδειξε οτι ο καταλύτης αυτός είναι πολύ ενεργός στη διάσπαση της Πενταχλωροφαινόλης (PCP) χάρη στο σχηματισμό δραστικών ενδιάμεσων υψηλού σθένους του Fe, δηλαδή Fe^{5+}, [Fe^{4+}-Ρίζα ($P^{+\bullet}$)] [18, 19, 21] .

Παράλληλα, χάρις στην την πολλά υποσχόμενη τεχνολογία με βάση βιομιμητικά σύμπλοκα, την τελευταία δεκαετία το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στις -εξαιρετικά χαμηλού κόστους- μεταλλο-φθαλοκυανίνες (Pc), οι οποίες έχουν δομή παρόμοια με αυτή των πορφυρινών (Σχήμα 1.4). Οι φθαλοκυανίνες διαθέτουν χημική σταθερότητα και δρουν μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων προσφέροντας πλήθος εφαρμογών στην έρευνα και τη βιομηχανία [10, 17, 25].



Σχήμα 1.4. Σχηματική απεικόνιση δομής φθαλοκυανίνης σε σύγκριση με πορφυρίνη

Στο πεδίο της οξειδωτικής κατάλυσης, οι φθαλοκυανίνες σιδήρου (Fe-Pc) έχουν χρησιμοποιηθεί στη διάσπαση χλωροφαινολών [26] με φτωχά όμως αποτελέσματα έναντι των πορφυρινών [25,27-33]. Στα μέχρι τώρα βιβλιογραφικά δεδομένα, ο λόγος που οι FePcs είναι λιγότερο ενεργές στη διάσπαση τέτοιων υποστρωμάτων, έναντι των παρόμοιων Fe-πορφυρινών δεν έχει αποσαφηνιστεί. Για παράδειγμα, στη βιβλιογραφία, σύμπλοκα φθαλοκυανινών-Fe έχουν μελετηθεί κυρίως από τους Sorokin και Meunier [33, 34], οι οποίοι χρησιμοποίησαν σύμπλοκα φθαλοκυανίνης-Fe και Mn για την οξείδωση ολεφινών και φαινολών ενεργοποιώντας το μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων του συμπλόκου μέσω *t*-Bu-OOH[33-35]. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας μία υδατοδιαλυτή μορφή φθαλοκυανίνης-Fe (Fe *tetra*-sulfo-phthalocyanine), μέσω διαφορετικών οξειδωτικών ειδών απέδειξαν ότι η διάσπαση της τριχλωροφαινόλης (TCP) μπορεί να συμβεί μέσω διαφορετικών αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων [26]. Πιο συγκεκριμένα, απέδειξαν ότι η επιλογή του οξειδωτικού (πχ. H_2O_2 ή $KSHO_5$) μπορεί να μεταβάλει τον τρόπο δράσης του μηχανισμού ET, είτε με μετάβαση 2 ισοδύναμων e^- είτε με απλή μετάβαση $1e^-$ από το μεταλλικό κέντρο του συμπλόκου [26].

Οι φθαλοκυανίνες-Fe είναι πολύ γνωστές και εκτενώς μελετημένες ως προς της ικανότητά τους να δεσμεύουν μοριακό O_2 [36-41] και την αντίδραση αναγωγής-οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction, ORR) [42-45]. Ωστόσο ο ρόλος του O_2 στην οξειδωτική καταλυτική απόδοση της FePc δεν έχει μελετηθεί επαρκώς πέραν μίας δημοσίευσης των Sorokin και Meunier που αναφέρουν την υποψία ότι το ατμοσφαιρικό O_2 μπορεί να εμπλέκεται στο μηχανισμό της FePc επιδρώντας στην καταλυτική της απόδοση [26]. Στα μέχρι τώρα βιβλιογραφικά δεδομένα δεν υπάρχει επαρκής συγκριτική μελέτη των δύο αυτών μηχανισμών δράσης της FePc (παρουσία και απουσία O_2) και ως εκ τούτου ο μηχανισμός ο δράσης του O_2 στον οξειδωτικό κύκλο της FePc παραμένει άγνωστος.

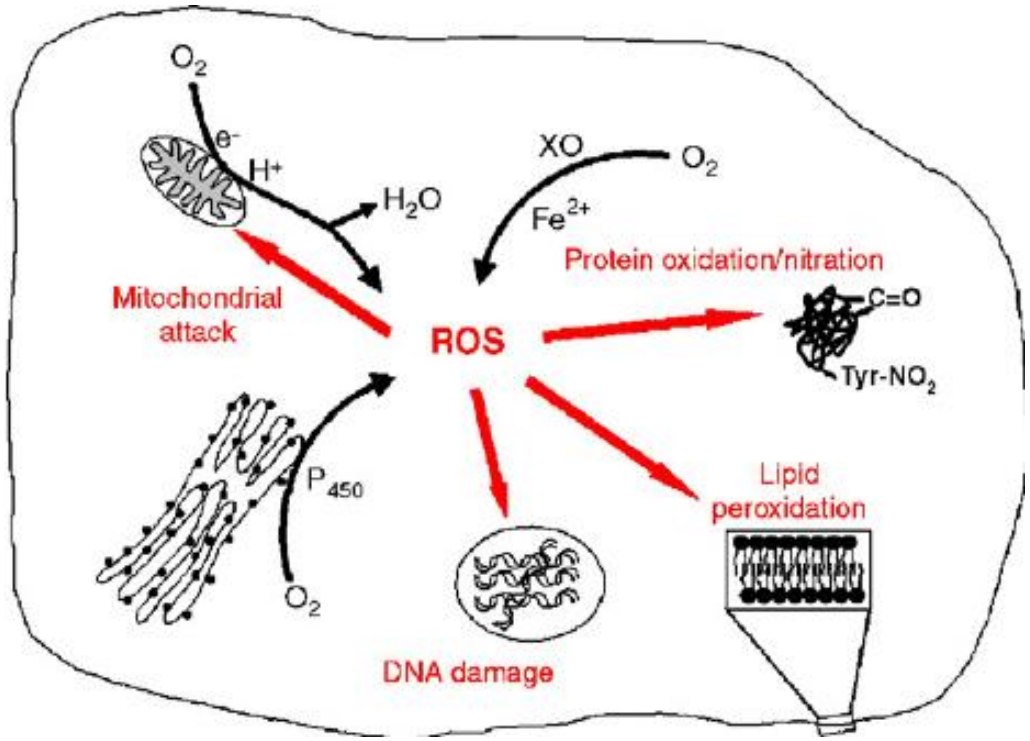
Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι οι αξονικοί υποκαταστάτες στο μέταλλο των αιμικών-καταλυτών παίζουν σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό οξείδωσης των κέντρων Fe. Οι Christoforidis και Deligiannakis [20,46] έχουν μελετήσει λεπτομερώς την επίδραση αξονικών υποκαταστατών στην καταλυτική απόδοση αιμικών πορφυρινικών συμπλόκων. Στα μέχρι τώρα βιβλιογραφικά δεδομένα, ελάχιστες ερευνητικές ομάδες μέλετησαν την επίδραση αυτή των διαφόρων υποκαταστατών στην καταλυτική απόδοση μεταλλο-φθαλοκυανινών. Οι Kobayashi (1983) και Kennedy (1986) [47,48] ήταν οι πρώτοι που παρατήρησαν ότι οι αξονικοί υποκαταστάτες διαφοροποιούν των χαρακτήρα των κέντρων φθαλοκυανίνης-Fe.

Ωστόσο, μέχρι στιγμής, η σημασία αυτών των αλληλεπιδράσεων επί της καταλυτικής δραστικότητας της FePc παραμένει ασαφής.

Στην τεχνολογία της οξειδωτικής κατάλυσης, η οξειδοαναγωγική μελέτη των καταστάσεων Fe^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{4+} καθορίζει τη δυναμική και την απόδοση της κατάλυσης [19, 33]. Ο Kobayashi *et al.*[48, 49] μελέτησε την ποικιλομορφία των κέντρων της FePc, η οποία εμφανίζει διαμορφώσεις Fe^{3+} υψηλού ή χαμηλού σπίν, ωστόσο, ο ρόλος τους στην οξειδωτική κατάλυση δεν έχει μελετηθεί μέχρι τώρα επαρκώς. Πρόσφατα, ο Sorokin *et al.* απέδειξε για πρώτη φορά ότι με χρήση ενός σχετικά ήπιου οξειδωτικού (όπως *t*-BuOOH)[35] ή πιο ισχυρού (όπως $KHSO_5$)[26], τα κέντρα Fe της FePc μεταβαίνουν στις υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις Fe^{4+}=O και Fe^{5+}=O [26, 35]. Επιπλέον, πρόσφατα ο Afanasiev *et al.*[50] έδειξε βιβλιογραφικά ότι μία υδατοδιαλυτή μορφή φθαλοκυανίνης-Fe [(Pc^tBu_4)FeCl] μπορεί να σχηματίσει υψηλού σπιν κέντρα Fe^{4+}=O τα οποία αποτελούν τα ενεργά κέντρα στην οξειδωτική κατάλυση[50]. Συνολικά, τα υπάρχοντα βιβλιογραφικά δεδομένα δείχνουν ότι η φθαλοκυανίνη-Fe είναι ένα ευέλικτο σύστημα όπου οι οξειδοαναγωγικές του καταστάσεις είναι στενά συνδεδεμένες με την καταλυτική του δραστικότητα. Συνεπώς, επιβάλλεται η λεπτομερής μελέτη και καταγραφή του οξειδοαναγωγικού κύκλου της FePc καθώς και των παραγόντων που επιδρούν σε αυτόν, έτσι ώστε να μπορούμε να βελτιστοποιήσουμε την καταλυτική της δραστικότητα. Σε παρόμοια σύμπλοκα, πορφυρινών-Fe, με χρήση φασματοσκοπίας EPR έχει μελετηθεί και αναλυθεί εκτενώς ο οξειδοαναγωγικός τους κύκλος, από τους Christoforidis και Deligiannakis [18,21,51], όπου φαίνεται ότι ο σχηματισμός της κατάστασης Fe^{4+} συζευγμένη με μία πορφυρινική ρίζα, σχηματίζει το ενδιάμεσο [Fe^{4+}=O-$Por^{+\bullet}$] το οποίο αποτελεί το ενεργό κέντρο που καθορίζει την καταλυτική δραστικότητα του συμπλόκου [18,21,51].

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει γνωστό ότι τα ενεργά κέντρα μετάλλων μπορούν να συμμμετέχουν σε καταλυτικές αντιδράσεις και μέσω διεργασιών HAT [1,6]. Ωστόσο, η σημαντικότερη συνεισφορά των διεργασιών HAT εντοπίζεται σε αντιοξειδωτικές διεργασίες. Τυπικά παραδείγματα επιστημονικού και τεχνολογικού ενδιαφέροντος παρουσιάζει η αξιοποίηση διεργασιών HAT για απόσβεση (quenching) δραστικών μορφών οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) [6,52,53]. Τα ROS είναι πολύ γνωστά για την επιβλαβή τους δράση κυρίως στα βιολογικά συστήματα καθώς είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία του οξειδωτικού στρες το οποίο αντιπροσωπεύει μια διαταραχή της ισορροπίας μεταξύ της παραγωγής των δραστικών μορφών οξυγόνου (ROS) και της ικανότητας ενός βιολογικού συστήματος να αδρανοποιεί τα τοξικά αυτά μόρια και να επισκευάζει τις

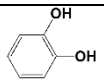
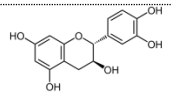
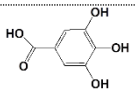
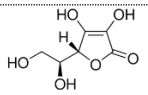
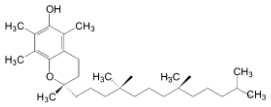
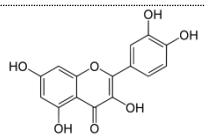
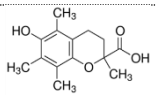
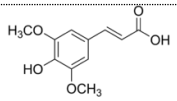
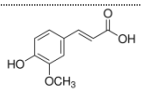
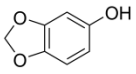
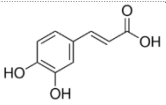
βλάβες που προκαλούν. Έτσι οι μορφές αυτές βλάπτουν όλα τα συστατικά του κυττάρου, προκαλώντας ανεπανόρθωτες βλάβες στην υγεία και το περιβάλλον (Σχήμα 1.5) [54-56]. Επιπλέον τα ROS είναι υπεύθυνα για την καταστροφή της ποιότητας των τροφών [57,58] καθώς και για τη μοριακή φθορά των βιομηχανικών υλικών [59]. Συνεπώς η χρήση αντιοξειδωτικών συστημάτων έχει πρωτεύουσα ερευνητική, τεχνολογική και οικονομική σημασία.



Σχήμα 1.5. Σχηματική απεικόνιση της επίδρασης των δραστικών ειδών οξυγόνου (ROS) στα κύτταρα προκαλώντας βλάβες στο DNA, στις πρωτεΐνες, στα λιπίδια μεμβρανών και στα μιτοχόνδρια [60].

Ανάμεσα στα μόρια με καλές αντιοξειδωτικές ιδιότητες, φαινολικά μόρια όπως οι βιταμίνες C και E, οι πολυφαινόλες, και το Γαλλικό οξύ (Gallic acid) δρουν αντιοξειδωτικά μέσω μηχανισμού HAT όπου H^+ και e^- μεταφέρονται ταυτόχρονα από τα φαινολικά μόρια στην ίδια ρίζα-αποδέκτη, με αποτέλεσμα την εξουδετέρωσή της [61]. Η ικανότητα αυτή των πολυφαινολών να δίνουν [H^+/e^-], αποδίδεται στις O-H ομάδες που διαθέτουν [62-67], με τον αριθμό και τη θέση των ομάδων αυτών των να προσδιορίζει την αντιοξειδωτική τους ικανότητα. Στο μηχανισμό αυτό η Ενθαλπία Διάσπασης του Δεσμού (BDE) O-H είναι η θερμοδυναμική παράμετρος-κλειδί για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης [66,68-71]. Στον Πίνακα 1.1 παρατίθενται οι τιμές BDE για τα γνωστότερα αντιοξειδωτικά.

Πίνακας 1.1. Χαρακτηριστικές τιμές Ενθαλπίας Διάσπασης Δεσμών (BDE) O-H για φαινολικά μόρια που χρησιμοποιούνται συχνά για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες

Μόρια	Δομή	BDE (kcal/mol)	Βιβλιογραφική αναφορά
Κατεχόλη (Catechol)		80.1	68, 70
Φαινόλη Phenol		88.3	61, 62, 71
Κατεχίνη ((+)-Catechin)		77.9	70
Γαλλικό οξύ (Gallic acid)		73-77	61, 70
L-ασκορβικό οξύ (Βιταμίνη C)		68.5	71
α-τοκοφερόλη (Βιταμίνη E)		75	69, 71
Κουερσετίνη (Quercetin)		72.9	70
Trolox		71.6	67
Σιναπικό οξύ (Sinapic acid)		81.2	62
Φερουλικό οξύ (Ferulic acid)		83.5	62
Σεσαμόλη (Sesamol)		80.6	62
Καφεϊκό οξύ (Caffeic acid)		80.0	62

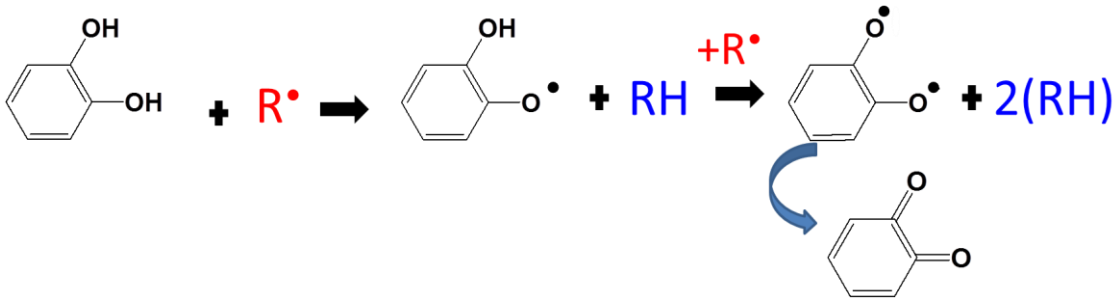
Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 1.1 όσο πιο ασθενής είναι ο δεσμός O-H, τόσο χαμηλότερη είναι η BDE άρα τόσο ευκολότερη είναι η ικανότητα τους να απενεργοποιούν ελεύθερες μέσω διεργασίας HAT, σύμφωνα με την αντίδραση (1.1α) [61, 65, 68, 71-73]

$$\mathbf{ArOH + R^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet} + (H^{\bullet}) + R^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet} + RH} \qquad \mathbf{(1.1\alpha)}$$

όπου $R^{\bullet}$ είναι η δραστική ρίζα που πρέπει να εξουδετερωθεί και ArOH είναι το αντιοξειδωτικό, ενώ $ArO^{\bullet}+(H^{\bullet})+R$ είναι η μεταβατική κατάσταση που περιγράφει τη διεργασία HAT. Τονίζεται ότι η παρομοίωση του $ArO^{\bullet}$ ως σταθερό προϊόν θα δημιουργούσε πρόβλημα. Έτσι τα φαινολικά μόρια με δύο O-H ανά μόριο έχουν την ικανότητα διενέργειας και ενός δεύτερου βήματος HAT που περιγράφεται από την αντίδραση (1.1β)

$$\mathbf{R^{\bullet} + Ar(O^{\bullet})OH \rightarrow Ar: + (H^{\bullet}) + R^{\bullet} \rightarrow Ar: + RH} \quad \text{(διαμαγνητικό)} \qquad \mathbf{(1.1\beta)}$$

όπου (Ar:) είναι η μεταβατική δομή-ρίζα. Ως παράδειγμα, στο Σχήμα 1.6, απεικονίζεται το μόριο του κατεχόλης (το οποίο διαθέτει δύο OH στο δακτύλιο) που αλληλεπιδρά με μία ελεύθερη ρίζα μέσω διεργασίας HAT, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1.1α) και (1.1β).

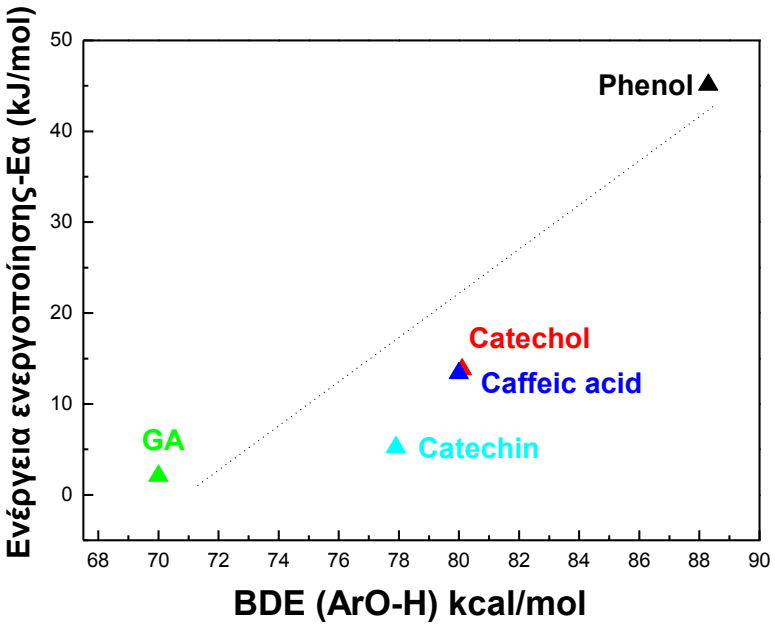


Σχήμα 1.6. Σχηματική απεικόνιση διεργασίας HAT από το μόριο της κατεχόλης σε ελεύθερες ρίζες, όπως περιγράφεται από τις αντιδράσεις (1.1α και 1.1β).

Όπως έδειξε στη βιβλιογραφία ο Foti *et al.* [62], υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της τιμής BDE (O-H) και της Ενέργειας ενεργοποίησης που απαιτεί η διεργασία HAT των φαινολών με ελεύθερες ρίζες σύμφωνα με τη σχέση

$$\mathbf{Ea = 0.918\ BDE(O\text{-}H) - 70{,}27} \quad (1.2)$$

Η Ενέργεια ενεργοποίησης (Ea) διεργασίας εκφράζει τον ενεργειακό φραγμό που πρέπει να υπερκαλυφθεί για να λάβει χώρα η διεργασία HAT. Στο Σχήμα 1.7 παρουσιάζουμε ένα ενδεικτικό διάγραμμα συσχέτισης των τιμών BDE βασικών φαινολικών μορίων με τις τιμές της Ea για κάθε διεργασία HAT. Αυτό δείχνει ότι η ελάττωση του BDE κατά ~5 kcal/mol είναι αυτή που μετατρέπει ένα μη αντιοξειδωτικό (φαινόλη) σε ένα καλό αντιοξειδωτικό. Έτσι είναι ξεκάθαρο ότι η βελτιστοποίηση της αντιοξειδωτικής τεχνολογίας μπορεί να επιτευχθεί με ελάττωση των τιμών BDE των δεσμών O-H των πολυφαινολικών μορίων.



Σχήμα 1.7. Ενδεικτικό διάγραμμα συσχέτισης των τιμών BDE (kcal/mol) βασικών αντιοξειδωτικών-φαινολικών μορίων με τις τιμές της Ea (kJ/mol)*, η οποία εκφράζει τον ενεργειακό φραγμό που πρέπει να υπερκαλυφθεί για να λάβει χώρα η διεργασία HAT, όπως υπολογίσαμε από τη σχέση (1.2) σύμφωνα με τον Foti *et al* [62].

Οι βασικότερες μέθοδοι ποσοτικής αξιολόγησης της αντιοξειδωτικής ικανότητας είναι οι εξής [74]:

(i) Η μέθοδος «TRAP» (Total Radical-Trapping Antioxidant Parameter-Συνολικό Δυναμικό Παγίδευσης Ριζών Υπεροξειδίου) , Βασίζεται στην αντίδραση ελευθέρων ριζών υπεροξειδίου με μία ουσία, τη λουμινόλη. Το προϊόν της αντίδρασης είναι μία ρίζα λουμινόλης η οποία εκπέμπει φως (χημειοφωταύγεια) το οποίο και μετράται. Παρουσία αντιοξειδωτικών, η χημειοφωταύγεια ελαττώνεται.

(ii) Η μέθοδος FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power/Αντιοξειδωτική Ισχύς Αναγωγής Fe^{3+}) στηρίζεται στην αναγωγή ενός συμπλόκου του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) από το αντιοξειδωτικό προς ένα προϊόν με έντονο κυανό χρώμα.

(iii) Η μέθοδος «ORAC» (Oxygen Radical Absorbance Capacity/Ικανότητα απορρόφησης Ριζών Οξυγόνου), στηρίζεται στην ελάττωση του φθορισμού ορισμένων ουσιών (φυκοερυθρίνες) με την προσθήκη ελευθέρων ριζών. Η δράση αυτή των ελευθέρων ριζών αναστέλλεται παρουσία των αντιοξειδωτικών.

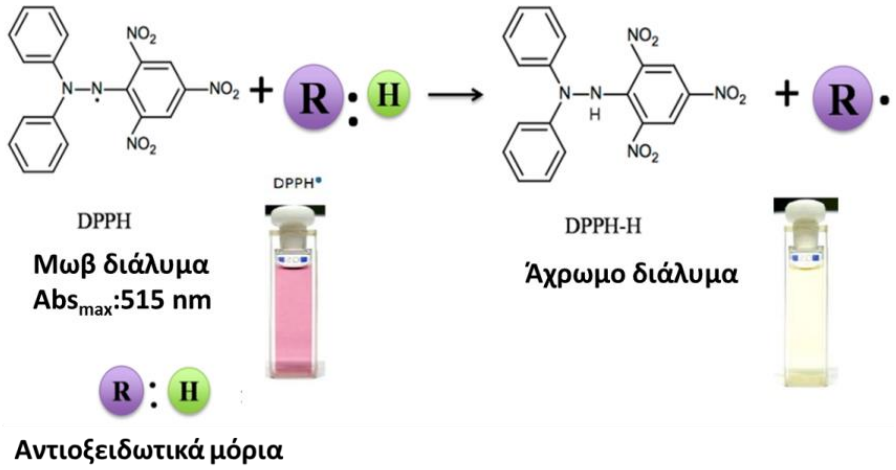
(iv) Η μέθοδος «TEAC» (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) ή αλλιώς μέθοδος «ABTS» (2,2-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)), βασίζεται στη δημιουργία της ρίζα $ABTS^{+\bullet}$ παρουσία H_2O_2 η οποία μπορεί να ανιχνευθεί

* 1 kcal/mol=0.239001 kJ/mol

φασματοσκοπικά καθώς εμφανίζει απορρόφηση στα 734nm. Η προσθήκη των αντιοξειδωτικών έχει ως αποτέλεσμα την επιβράδυνση του σχηματισμού της ρίζας $ABTS^{+\bullet}$ [75].

(i) Η μέθοδος «$DPPH^{\bullet}$» (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), η οποία βασίζεται στο αποχρωματισμό της ρίζας $DPPH^{\bullet}$ όταν αλληλεπιδράσει με αντιοξειδωτικά [63, 77-80].

Ανάμεσα από όλες τις μεθόδους, η συνηθέστερη μέθοδος που χρησιμοποιείται στην ποσοτική μελέτη της αντιοξειδωτικής δράσης είναι η μέθοδος του $DPPH^{\bullet}$ [63,76-79] που καθιερώθηκε από τον Brand-Williams το 1995 [76] καθώς είναι είναι η πιο εύκολη μέθεδος και δεν απαιτεί ειδικό εξοπλισμό υψηλού κόστους (π.χ. φασματοφωτόμετρο φθορισμού, φασματοσκοπία EPR), παρά μόνο φασματοφωτόμετρο Ορατού-Υπεριώδους. Το διάλυμα της ελεύθερης ρίζας-πρότυπο ($DPPH^{\bullet}$) σε διάλυμα μεθανόλης, δίνει ένα χαρακτηριστικό μωβ χρώμα, με μέγιστη απορρόφηση τα 515nm όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8 [74,75-77,80]. Ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης (ε) των ριζών $DPPH^{\bullet}$ στα 515 nm* ισούται με 12509 M^{-1} [76] Έτσι η μέθοδος της ποσοτικοποίησης της συγκέντρωσης των ριζών $DPPH^{\bullet}$ με κοινό φασματοφωτόμετρο Ορατού-Υπεριώδους, επιτρέπει υψηλή διακριτική ικανότητα. Για παράδειγμα, μία οριακή οπτική απορρόφηση I=0.001 αντιστοιχεί σε 80 nmol/L συγκέντρωση ριζών $DPPH^{\bullet}$. Είναι γνωστό πως η προσθήκη αντιοξειδωτικών μορίων στο διάλυμα των ριζών $DPPH^{\bullet}$, έχει ως αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό του διαλύματος $DPPH^{\bullet}$ και συνεπώς τη μείωση της απορρόφησης στα 515 nm, ένδειξη εξουδετέρωσης των ριζών $DPPH^{\bullet}$ [81]. Υπάρχει πληθώρα βιβλιογραφικών δεδομένων που αποδεικνύει ότι στην ομοογενή φάση στην αντίδραση [πολυφαινόλες-$DPPH^{\bullet}$], λαμβάνει χώρα η διεργασία HAT [74, 76, 77, 80].



Σχήμα 1.8. Σχηματική απεικόνιση της αλληλεπίδρασης αντιοξειδωτικών με ρίζες $DPPH^{\bullet}$ (μωβ διάλυμα) με αποτέλεσμα την εξουδετέρωσή τους (αποχρωματισμός διαλύματος $DPPH^{\bullet}$).

* Σύμφωνα με τη σχέση Beer-Lambert, όπου $A=I*\varepsilon*c$

Η αντιοξειδωτική ικανότητα απλών φαινολικών μορίων έχει μελετηθεί βιβλιογραφικά από διάφορες ομάδες σε <u>ομογενή φάση</u> με τις περισσότερες να αφορούν την τεχνολογία τροφίμων. Ωστόσο στα μέχρι τώρα βιβλιογραφικά δεδομένα για πιο σύνθετες πολυφαινολικές δομές, όπως των χουμικών οξέων έχουν μελετηθεί οι αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες μόνο από την ομάδα των Sanders και Schwarzenbach στο ETH το 2012 [82] ωστόσο υπό ορισμένες συνθήκες pH και Eh, που βασίζονται σε διεργασίες ET, οι δεν προσομοιάζουν τα φυσικά συστήματα.

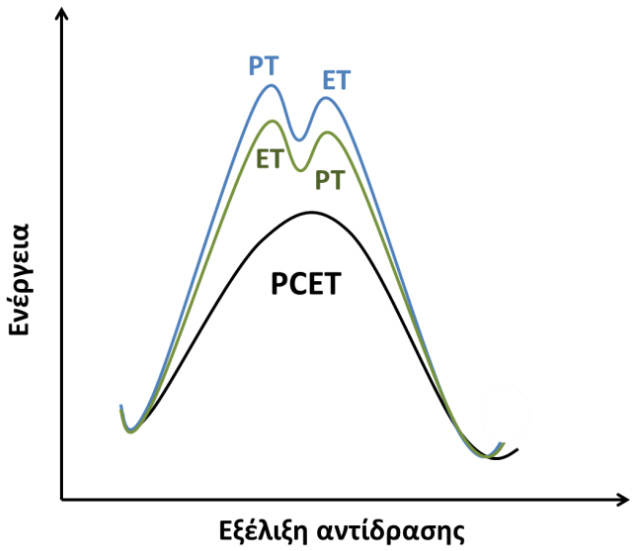
Η αντιοξειδωτική τεχνολογία σε <u>ετερογενή συστήματα</u> πολυφαινολών έχει μελετηθεί από ελάχιστες ερευνητικές ομάδες, με την πλειοψηφία των μελετών αυτών να επικεντρώνοται και πάλι στην τεχνολογία τροφίμων. Οι μελέτες αφορούσαν την αντιοξειδωτική ικανότητα απλών μορίων Γαλλικού οξέος τα οποία ακινητοποίηθηκαν σε πολυσακχαρίτες Χιτοζάνη (Chitosan) [83-86] και Ζελατίνη (Gelatin) [87] και επιπλέον μορίων Καφεϊκού και Φερουλικού οξέος τα οποία ακινητοποιήθηκαν σε Χιτοζάνη (Chitosan) [88-90] και σε μεμβράνη πολυπροπυλενίου [91] .

Ωστόσο στην αντιοξειδωτική τεχνολογία των υλικών, μόνο δύο μελέτες έχουν γίνει στα μέχρι τώρα βιβλιογραφικά δεδομένα που βασίζονται στην ακινητοποίηση μονομερών μορίων Γαλλικού οξέος σε νανοσωλήνες άνθρακα [92] και σε νανοσωματίδια SiO_2 [63]. Από ετερογενή συστήματα αυτά μόνο το σύστημα [GA-SiO_2] μελετήθηκε ενδελεχώς από Deligiannakis *et al*. [63] όπου αναλύθηκε ο μηχανισμός της αντιοξειδωτικής ικανότητας του συστήματος μέσω διεργασίας HAT.

Η θερμοδυναμική προσέγγιση: Εκτός από την ανίχνευση και ταυτοποίηση των ενεργών ενδιάμεσων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια των διαφόρων τύπων οξειδοαναγικών αντιδράσεων, όπως προαναφέραμε, απαιτείται η εκτίμηση του ενεργειακού και θερμοδυναμικού κόστους των διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων για την κατανόηση της ταχύτητας των διεργασιών αυτών. Η *θεωρία μεταβατικής κατάστασης* εισάγει μία θερμοδυναμική προσέγγιση στην κινητική-ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων[93] όπου οι ταχύτητες $d[A]/dt$ μπορούν να εκφραστούν μέσα από ενεργειακές αλλαγές. Η θερμοδυναμική έκφρασης της *θεωρίας μεταβατικής κατάστασης* αναπτύχθηκε αρχικά από τον Arrhenius το 1889 [94] και εν συνεχεία το 1935 από τον Henry Eyring και από τους Meredith Gwynne Evans και Michael Polanyi [93,95-98]. Οι εξισώσεις Arrhenius και Eyring-

Polanyi περιγράφουν την εξάρτηση του ρυθμού των χημικών αντιδράσεων (*k*) από τη θερμοκρασία [97]. Στο Κεφάλαιο 3 της παρούσας Διατριβής παρατίθεται το πλήρες πλαίσιο της θεωρίας Arhhenius και Eyring-Polanyi.

Πρόσφατα, οι Chen και Nam (2013) [99] μελέτησαν θεωρητικά και πειραματικά το σχηματισμό των ενεργών ενδιάμεσων σε μη-αιμικά σύμπλοκα Fe και Mn για την οξείδωση οργανικών υποστρωμάτων. Έδειξαν ότι οι καταλύτες αυτοί δρουν μέσω μηχανισμού PCET [99] με τους καταλύτες Fe να είναι πιο αποτελεσματικοί έναντι των καταλυτών Mn. Οι Mayer και Rhile [100] έχουν μελετήσει τη θερμοδυναμική του μηχανισμού δράσης PCET στην οξείδωση του 2-υδροανθρακενίου (DHA) από σύμπλοκο [2-ιμιδαζολίων-Fe]. Η Kaila *et al.* (2010)[11] μελέτησαν εκτενώς τον μηχανισμό PCET του κυτοχρώματος C, ωστόσο δεν έκαναν θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος. Επιπλέον οι Gentry και Knowler (2016) [101] παρουσίασαν μία συγκριτική μελέτη του ενεργειακού κόστους για διάφορα βιολογικά μόρια που δρουν είτε μέσω διαδοχικών διεργασιών [ET/PT] είτε μέσω συζευγμένης διεργασίας PCET και έδειξαν ότι η διεργασία PCET είναι λιγότερο ενεργοβόρα για την ίδια αντίδραση, ωστόσο τα σύμπλοκα αυτά δεν μελετήθηκαν στην κατάλυση. Το ενεργειακό διάγραμμα συγκριτικής μελέτης του ενεργειακού κόστους όταν συγκριθεί η ίδια διεργασία [ET/PT], [PT/ET] και PCET για το ίδιο σύστημα παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.9. όπου φαίνεται ότι η διεργασία PCET είναι η λιγότερο ενεργοβόρα [101].



Σχήμα 1.9. Ενεργειακό διάγραμμα συγκριτικής μελέτης του ενεργειακού κόστους όταν συγκριθεί η ίδια διεργασία [ET/PT], [PT/ET] και PCET για το ίδιο σύστημα. Η διεργασία PCET είναι η λιγότερο ενεργοβόρα [101].

Σε καταλυτικά συστήματα μοριακών καταλυτών Fe και Mn υπάρχουν ελάχιστα βιβλιογραφικά δεδομένα για την θερμοδυναμική ανάλυση των ενεργών ενδιάμεσων. Πρόσφατα η Papastergiou *et al.* (2016) [102] παρουσίασε μία λεπτομερή συγκριτική μελέτη των ενεργών ενδιάμεσων που σχηματίζονται κατά τον οξειδοαναγωγικό κύκλο καταλυτών Fe και Mn[102]. Για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία απεδείχθη ότι, στον καταλύτη Fe, το βήμα-καθοριστικού-ρυθμού αντίδρασης (ΒΚΡΑ) αποτελεί ο σχηματισμός κέντρων Fe^{3+}-OOH ενώ στον καταλύτη Mn το ΒΚΡΑ* είναι ο σχηματισμός του Mn^{4+} [102]. Επιπλέον, το ΒΚΡΑ [Fe^{3+}-OOH] είναι πολύ πιο ενεργοβόρο (ενέργεια ενεργοποίησης-Ea=91 kJ/mol) από το Mn^{4+} (Εα=55 kJ/mol). Αυτό αποκαλύπτει για πρώτη φορά ότι η ταχύτητα των διεργασιών ET (και PCET) πρέπει να μελετηθεί λεπτομερώς με βάση την ενέργεια ενεργοποίησης (Ea). Μέχρι στιγμής δεν υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα θερμοδυναμικών αναλύσεων στα σύμπλοκα φθαλοκυανινών.

Αντιθέτως στα αντιοξειδωτικά συστήματα έχει γίνει πληθώρα θεωρητικών και πειραματικών μελετών των BDEs διαφόρων φαινολικών μορίων, ωστόσο μόνο σε ομογενή φάση [61,68,70-73,103,104]. Σε πιο πολύπλοκα πολυφαινολικά μόρια, όπως αυτά του φυσικού χουμικού οξέος, καμία βιβλιογραφική αναφορά δεν υπάρχει όπου να γίνεται θερμοδυναμική ανάλυση του μηχανισμού είτε σε ομογενή είτε σε ετερογενή φάση καθώς τα συστήματα αυτά δεν έχουν μελετηθεί στην αντιοξειδωτική τεχνολογία. Έτσι η ανασκόπηση της βιβλιογραφίας δείχνει ότι:

i. οι διεργασίες ET/PCET/HAT πρέπει να έχουν κοινή θερμοδυναμική βάση
ii. υπάρχει ανάγκη μελέτης ET/PCET/HAT σε πραγματικές διεργασίες, π.χ. καταλυτικά συστήματα ή συστήματα περίπλοκα από μόρια-μοντέλα
iii. Η μελέτη της θερμοδυναμικής των διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων στην κατάλυση απαιτεί την παγίδευση/ταυτοποίηση των μεταβατικών ενδιάμεσων.

* ΒΚΡΑ=βήμα-καθοριστικού-ρυθμού αντίδρασης (Rate liming step)

Κεφάλαιο 2ο

Σκοπός Διδακτορικής Διατριβής

2. Σκοπός Διδακτορικής Διατριβής

Με βάση τη βιβλιογραφική ανασκόπηση του Κεφαλαίου 1, στην παρούσα Διατριβή έγινε μελέτη των διεργασιών ET, PCET και HAT με χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών.

[Α] Η καταλυτική διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων μελετήθηκε ενδελεχώς σε ένα καλά καθορισμένο σύμπλοκο φθαλοκυανίνης-Fe, ως πρότυπο βιομιμητικού αιμικού καταλύτη χαμηλού κόστους, για την καταλυτική διάσπαση της Πενταχλωροφαινόλης (PCP). Κατά τη μελέτη αυτή διερευνήσαμε ενδελεχώς όλους τους φυσικοχημικούς παράγοντες που οδηγούν σε διαφορετικούς μηχανισμούς δράσης της φθαλοκυανίνης-Fe. Για το σκοπό αυτό έγινε χρήση φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR), για την παγίδευση των μεταβατικών ενδιάμεσων που δημιουργούνται κατά τον καταλυτικό κύκλο της FePc.

Η φασματοσκοπία EPR είναι η πλέον κατάλληλη τεχνική ανίχνευσης παραμαγνητικών κέντρων Fe [105,106]. Σε αιμικά ή μη-, σύμπλοκα ο Fe έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον για την μελέτη των οξειδοαναγωγικών διεργασιών καθώς και τη μελέτη της επίδρασης των υποκαταστατών στις διεργασίες αυτές [13,18-20,102,107-112]. Χρησιμοποιώντας ειδική πόλωση των μικροκυμάτων (Parallel mode) στο φασματοφωτόμετρο EPR επιτεύχθηκε η ανίχνευση ακέραιων σπιν καταστάσεων Fe^{2+} και Fe^{4+} (S=2) [112-115]. Επιπλέον με τη συμβατική διαμόρφωση πόλωσης των μικροκυμάτων (Perpendicular mode) έγινε ανίχνευση των καταστάσεων Fe^{3+}(S=5/2), Fe^{3+}(S=1/2) και [Fe^{4+}-$R^{+\bullet}$(S=5/2-S=1/2)]. Έτσι αναπτύχθηκε μεθοδολογία για πλήρη αποτύπωση του καταλυτικού κύκλου του συμπλόκου της FePc. Παράλληλα, αναπτύχθηκε μεθοδολογία παγίδευσης/παρακολούθησης του καταλυτικού κύκλου της FePc με χρήση φασματοσκοπίας UV Vis χαμηλών θερμοκρασιών. Με αυτή την προσέγγιση, μέσω της φασματοσκοπίας EPR σε συνδυσμό με φασματοσκοπία UV Vis, έγινε δυνατή η ταυτοποίηση των οξειδοαναγωγικών καταλυτικών ενδιάμεσων και των θερμοδυναμικών παραμέτρων.

[Β] Για τη μελέτη της διεργασίας HAT χρησιμοποιήσαμε ως πρότυπο ένα συνθετικό πολυφαινολικό μόριο Χουμικού Οξέος (Humic Acid Like Polycondesates-HALP) το οποίο έχουμε συνθέσει και το οποίο προσομοιάζει όλα τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των φυσικών χουμικών οξέων[116]. Η αντιοξειδωτική δράση μελετήθηκε με την μέθοδο του $DPPH^{\bullet}$. Επιπλέον, για την κατανόηση της επίδρασης της χημικής σύστασης των πολυφαινολών στη διεργασία HAT, μελετήσαμε την ίδια διεργασία (HAT) από φυσικά πολυμερή χουμικών οξέων (Εδάφους, Λιγνιτικό και από Λεοναρδίτη) καθώς και από το

μονομερές Γαλλικό οξύ (Gallic acid-GA). Η ταυτόχρονη χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών EPR και LT UV Vis επέτρεψε την ποσοτική χαρτογράφηση της σταθερής ρίζας στο πολυμερές των χουμικών οξέων(HA), της αντιοξειδωτικής διεργασίας HAT και προσδιορισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων.

Όλα τα συστήματα μελετήθηκαν **σε ομογενή φάση** σε σύγκριση με την **ετερογενή φάση** όπου:

(i) Ο καταλύτης FePc ακινητοποιήθηκε σε διάφορα υλικά υποστήριξης με βάση τον άνθρακα μέσω ενός οργανοσιλανίου
(ii) Τα πολυφαινολικά μόρια των χουμικών και του Γαλλικού οξέος ακινητοποιήθηκαν σε νανοσωματίδια SiO_2.

Στόχος της συγκριτικής αυτής μελέτης σε κάθε περίπτωση είναι η διερεύνηση της επίδρασης του υλικού υποστήριξης στις διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονιών (ET, PCET και HAT). Επιπλέον, η ετερογενής φάση εμφανίζει όλα τα πλεονεκτήματα της ετερογενούς κατάλυσης όπου τα υλικά μπορούν να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν.

Στα πλαίσια αυτά, η δομή της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η ως εξής:

Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται ανασκόπηση της Θεωρίας μοριακής Μεταφοράς Ηλεκτρονίων όπου περιγράφονται αναλυτικά οι διεργασίες ET, PCET και HAT με βάση τη θεωρία του Marcus. Η μεταφορά ηλεκτρονίων είναι η απλούστερη μορφή μιας χημικής αντίδρασης, άκρως απαραίτητη όμως για την ύπαρξη ζωής. Συνεπώς, η θεωρία Marcus η οποία αναπτύχθηκε το 1956, έχει καταστεί ζωτικής σημασίας στον τομέα της χημείας καθώς εξηγεί τους ρυθμούς των αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων [117,118].

Στο Κεφάλαιο 4 μελετήσαμε τη θερμοδυναμική προσέγγιση των μοριακών διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων-πρωτονίων, μέσω της *θεωρίας μεταβατικής κατάστασης* η οποία εισάγει μία θερμοδυναμική προσέγγιση στους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων [93]. Οι διεργασίες αναλύονται κατά Arrhenius και Eyring-Polanyi. Η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία εκφράζεται με την εξίσωση Arrhenius [119,120], ενώ η εξίσωση Eyring [95,96] εκφράζει τη σχέση μεταξύ του ρυθμού αντίδρασης και της ενέργειας.

Στο Κεφάλαιο 5 περιγράψαμε τη θεωρία της φασματοσκοπίας EPR η οποία αποτέλεσε τη βασική τεχνική παρακολούθησης των μηχανισμών μεταφοράς ηλεκτρονίων. Στο κεφάλαιο αυτό αναλύσαμε τα συστήμα Kramer’s ή non-Kramer’s μέσω της

χαμιλτονιανής του σπιν για συστήματα ημιακέραιου ή ακέραιου σπιν, αντίστοιχα. Καινοτομία στην παρούσα Διατριβή αποτελεί η μελέτη της επίδρασης των παραγόντων που επιτρέπουν την ανίχνευση φασμάτων ακέραιου σπιν, η οποία απαιτεί ειδική τεχνική (παράλληλου προσανατολισμού των μικροκυμάτων-Parallel mode) στο φασματοφωτόμετρο EPR. Όπως αποδείξαμε στα πλαίσια της μελέτης αυτής, η ανίχνευση τέτοιων σημάτων ακέραιου σπιν είναι εξαιρετικά δύσκολη και μπορεί να επιτευχθεί υπό ορισμένες συνθήκες. Τις συνθήκες αυτές διαπιστώσαμε από θεωρητική προσομοίωση των φασμάτων EPR, με χρήση ειδικού λογισμικού Easyspin.

Το Κεφάλαιο 6 αποτελεί το πειραματικό μέρος της Διατριβής, όπου περιγράφουμε αναλυτικά:

(i) Την πειραματική διαδικασία που ακολουθήσαμε για τη μελέτη των διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων
(ii) Το πρωτόκολλο που ακολουθήσαμε για τη σύνθεση των υλικών
(iii) Την περιγραφή των βασικών χαρακτηριστικών των υλικών υποστήριξης που χρησιμοποιήσαμε για την ακινητοποίηση είτε του καταλύτη FePc είτε των φαινολικών μορίων για τη μελέτη των διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων σε ετερογενή φάση
(iv) Την αναλυτική περιγραφή της μεθοδολογίας που χρησιμοποιήσαμε για τη μελέτη των διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων (φασματοσκοπικές τεχνικές)

Στα Κεφάλαια 7-10 περιγράφονται τα αποτελέσμα της Διδακτορικής Διατριβής. Συγκεκριμένα:

Στο Κεφάλαιο 7 παρατίθενται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη του μηχανισμού Μεταφοράς Ατόμου Υδρογόνου (HAT) μέσω της αντιοξειδωτικής δράσης πολυφαινολικών μορίων, όπου για πρώτη φορά στα βιβλιογραφικά δεδομένα παρουσιάζουμε μία πλήρη μελέτη των παραγόντων που επιδρούν στην αντιοξειδωτική ικανότητα πολυφαινολικών μορίων μέσω διεργασίας HAT, σε ομογενή φάση, καθώς και πλήρη θερμοδυναμική μελέτη της διεργασίας αυτής.

Με βάση την γνώση που αποκτήσαμε από τη μελέτη αυτή, στο Κεφάλαιο 8 περνάμε πλέον στο επίπεδο των υλικών ακινητοποιώντας τα φαινολικά αυτά μόρια σε υλικό υποστήριξης συνδυάζοντας τα πλεονεκτήματα της ετερογενοποίησης των πολυφαινολών. Έτσι για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία παράγονται νανο-υβριδικά υλικά με βάση χουμικά οξέα τα οποία

έχουν έχουν την ικανότητα να δρουν μέσω μηχανισμού μεταφοράς ατόμου υδρογόνου [HAT] για την εξουδετέρωση ελευθέρων ριζών. Η μελέτη απέδειξε πως με τον έλεγχο:

(i) του τύπου των σωματιδίων

(ii) του ποσοστού των φαινολικών μορίων που προσδένεται στην επιφάνεια των υλικών

(iii) της δομής των φαινολικών μορίων

μπορούμε να ελέγχουμε και να βελτιστοποιήσουμε την απόδοση των υβριδικών υλικών στη διεργασία HAT.

Στο Κεφάλαιο 9 παρατίθενται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη του μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονιών από το σύμπλοκο φθαλοκυανίνης-Fe σε ομογενή φάση για την καταλυτική διάσπαση της PCP. Έτσι, έγινε η χαρτογράφηση του καταλυτικού κύκλου της FePc υπό συνθήκες καταλυτικής οξείδωσης και η διερεύνηση των παραγόντων που επιδρούν στην οξειδωτικό κύκλο του συστήματος. Το σημείο κλειδί της παρούσας μελέτης αποτελεί η επίδραση του ατμοσφαιρικού O_2 στον μηχανισμό δράσης της FePc, αποκαλύπτοντας δύο διαφορετικές υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις Fe-ενδιάμεσων που μπορεί να σχηματίσει η FePc παρουσία και απουσία O_2. Έτσι για πρώτη στη βιβλιογραφία, έχουμε τεκμηριώσει το πρώτο παράδειγμα ενός συνθετικού καταλύτη Fe ο οποίος είναι σε θέση να δράσει μέσω διαφορετικών διεργασιών, οι οποίες διαφοροποιούνται ανάλογα με το περιβάλλων ατμοσφαιρικό O_2. Τα αποτελέσματα αυτά εξηγούν και το λόγο που οι φθαλοκυανίνες-Fe είναι λιγότερο ενεργές στη διάσπαση τέτοιων υποστρωμάτων (χλωροφαινολών) συγκριτικά με τις πορφυρίνες-Fe, ο οποίος δεν είχε αποσαφηνιστεί μέχρι τώρα στη βιβλιογραφία καθώς δεν υπάρχει επαρκής μελέτη του μηχανισμού δράσης της FePc. Επιπλέον πραγματοποιήσαμε πλήρη θερμοδυναμική μελέτη των ενεργών ενδιάμεσων που σχηματίζονται κατά τον οξειδωτικό κύκλο της FePc.

Στο Κεφάλαιο 10 μελετήσαμε το μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονιών από το σύμπλοκο Fe-φθαλοκυανίνης σε ετερογενή φάση για την καταλυτική διάσπαση της PCP. Συνεπώς διερευνήθηκε η επίδραση των υλικών υποστήριξης με βάση τον άνθρακα στο μηχανισμό δράσης του συμπλόκου της FePc υπό συνθήκες καταλυτικής οξείδωσης. Στην οξειδωτική κατάλυση υπάρχουν ελάχιστα βιβλιογραφικά δεδομένα για υποστηριγμένους καταλύτες FePc σε επιφάνειες ανθράκων [121-123]. Συνεπώς με τη μελέτη αυτή γίνεται για πρώτη φορά στα βιβλιογραφικά δεδομένα πλήρης χαρτογράφηση του μηχανισμού δράσης του ετερογενοποιημένου συστήματος μίας φθαλοκυανίνης-Fe και των παραγόντων που επιδρούν σε αυτό το μηχανισμό.

Με βάση τις γνώσεις που αποκτήσαμε από τη μελέτη αυτή, ανακεφαλαιώνοντας στο Κεφάλαιο 11 γίνεται σύγκριση των διαφορετικών μηχανισμών μεταφοράς ηλεκτρονίων/πρωτονίων και του θερμοδυναμικού κόστους των διεργασιών αυτών, από όπου προκύπτουν τα τελικά συμπεράσματα της παρούσας Διατριβής. Επιπλέον στο ίδιο κεφάλαιο ακολουθούν προτάσεις για μελλοντική έρευνα με βάση τη γνώση αυτή.

Στο Κεφάλαιο 12 παρουσιάζουμε:

(i) Τις δημοσιεύσεις που προέκυψαν στα πλαίσια της Διδακτορικής Διατριβής
(ii) Τις υποτροφίες που αποκτήθηκαν κατά το διάστημα της εν λόγω μελέτης
(iii) Τις συμμετοχές στα συνέδρια όπου παρουσιάστηκαν τα αποτελέσμα της μελέτης αυτής.

Τέλος, ακολουθούν τα Παραρτήμα Ι και ΙΙ. Στο Παράρτημα Ι περιγράφονται οι μέθοδοι εκτίμησης σφάλματος των θερμοδυναμικών μεγεθών, οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιήθηκαν για θεωρητική προσομοίωση πειραματικών φασμάτων EPR καθώς και η μέθοδος ποσοτικοποίησης των φασμάτων αυτών. Στο Παράρτημα ΙΙ, παρατίθενται συμπληρωματικά αποτελέσματα των Κεφαλαίων 6-10.

Κεφάλαιο 3ο

Μοριακές Διεργασίες Μεταφοράς Ηλεκτρονίων

3. Θεωρία Μοριακής Μεταφοράς Ηλεκτρονίων (Electron Transfer Theory)

3.1. Εισαγωγή

Μεταφορά ηλεκτρονίων (Electron Transfer) συμβαίνει όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από ένα άτομο ή μόριο (δότης) σε άλλη τέτοια χημική οντότητα (δέκτης) και είναι μια μηχανιστική περιγραφή μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης[118, 124]. Η διεργασία της μεταφοράς ηλεκτρονίων μπορεί να παρασταθεί ως:

$$^{*}A + B \rightarrow A^{+} + B^{-} \qquad (3.1)$$

όπου ένας διεγερμένος δότης (*A) δίνει ένα ηλεκτρόνιο σε έναν αποδέκτη (B).

Το ενδιαφέρον των επιστημόνων για τη διερεύνηση των αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων, ξεκίνησε κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου πολέμου, εξαιτίας της αφθονίας των ραδιενεργών ισότοπων. Άρχισαν συνεπώς από τις αρχές του 1940, να διατυπώνονται οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω των ισοτοπικών αντιδράσεων ανταλλαγής (isotopic exchange reactions). Ήδη από το 1952, ο B. Libby εφάρμοσε την αρχή Frank-Cordon, προσπαθώντας να εξηγήσει τους παράγοντες που επηρεάζουν τους ρυθμούς των αντιδράσεων[125]. Η σημαντικότερη συνεισφορά στη θεωρία της μεταφοράς ηλεκτρονίων αποδίδεται στον Rudolph A. Marcus, ο οποίος πραγματοποίησε μία πρώτη διατύπωση το 1956 και οποίος τιμήθηκε με το Νόμπελ Χημείας το 1992 για την πολύτιμή του συνεισφορά του[126, 127] . Στη θεωρία του αυτή προσπάθησε να εξηγήσει το ρυθμό της μεταφοράς ηλεκτρονίων των αντιδράσεων, συνδέοντας τη θερμοδυναμική της διεργασίας με την κινητική. Η πρώτη του διατύπωση περιορίστηκε στην εξήγηση της μεταφοράς ηλεκτρονίων εξωτερικής σφαίρας (outer sphere ET). Στο αρχικό του άρθρο αναφέρθηκε στην αντίδραση αυτοανταλλαγής (self exchange):

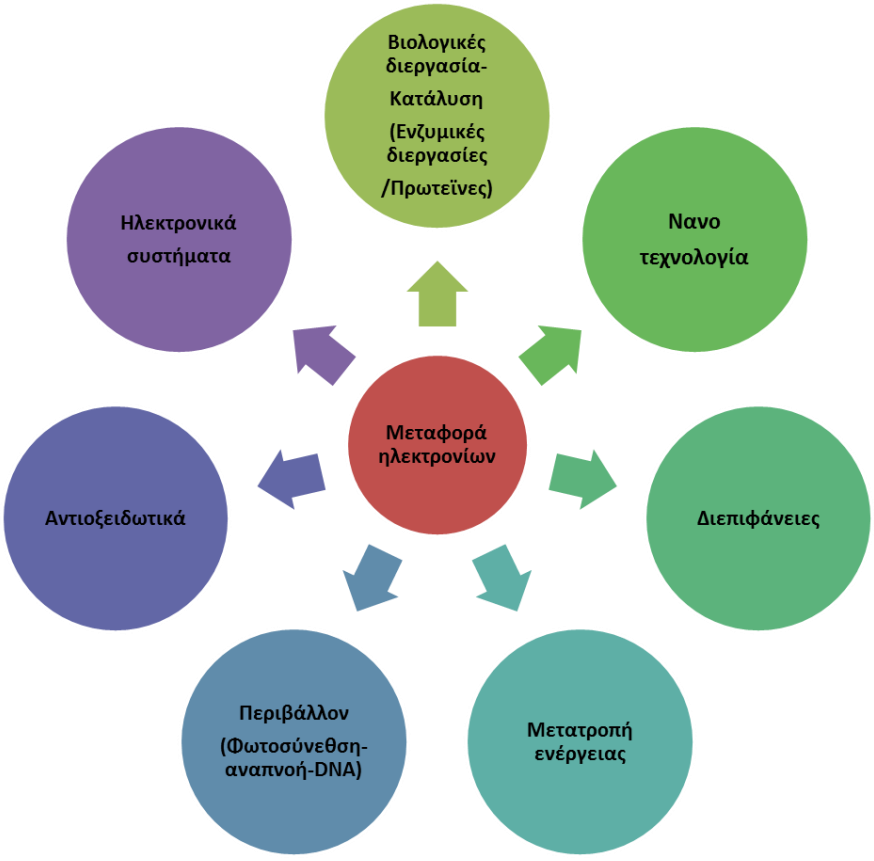
$$Fe^{2+} + Fe^{3+*} \rightarrow Fe^{2+*} + Fe^{3+} \qquad (3.2)$$

σε υδατικό διάλυμα, όπου η ενέργεια αναδιοργάνωσης λ (reorganization energy) οφείλεται μόνο σε επαναπροσανατολισμό των διπόλων του νερού γύρω από τα ιόντα του διαλύματος. Αργότερα, η θεωρία του Marcus επεκτάθηκε από τον Noel Hush στην εξήγηση της μεταφοράς ηλεκτρονίων εσωτερικής σφαίρας (inner sphere ET)[128]. Μερικά χρόνια μετά, ο Marcus κατάφερε να εξηγήσει και την ετερογενή μεταφορά ηλεκτρονίων[*].

Η μεταφορά ηλεκτρονίων (electron transfer) αποτελεί μία από τις σημαντικότερες χημικές διεργασίες στη φύση και διαδραματίζει κεντρικό ρόλο σε πολλά βιολογικά, φυσικά,

[*]Ετερογενής μεταφορά ηλεκτρονίων: μεταφορά e^{-} από μόριο σε στερεά επιφάνεια (σωματίδιο ή ηλεκτρόδιο)

χημικά (οργανικά και ανόργανα) και τεχνολογικά συστήματα. Η μεταφορά ηλεκτρονίων είναι η απλούστερη μορφή μιας χημικής αντίδρασης, άκρως απαραίτητη όμως για την ύπαρξη ζωής καθώς χρησιμοποιείται σε όλες τις αναπνευστικές λειτουργίες[117, 118].Ειδικότερα, στη φύση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, όπου χρησιμοποιείται για τον φωτοεπαγώμενο διαχωρισμό φορτίου σε μία βιολογική μεμβράνη, με αποτέλεσμα την επαγωγή ενός μηχανισμού άντλησης πρωτονίων για την παραγωγή ATP (adenosine triphosphate)[9]. Σε βιολογικές διεργασίες η μεταφορά ηλεκτρονίων διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη δράση μεταλλοενζύμων σε καταλυτικές εφαρμογές[8, 9]. Σε χημικά συστήματα η μεταφορά ηλεκτρονίων που πραγματοποιείται μεταξύ μίας μεταλλικής επιφάνειας και του οξυγόνου, προκαλεί τη διάβρωση του μετάλλου. Στην τεχνολογία των ηλεκτρονικών παίζει σημαντικότερο ρόλο η διαχείριση της μεταφοράς ηλεκτρονίων στους ημιαγωγούς. Στο Σχήμα 3.1 φαίνονται μερικά από τα πεδία που σχετίζονται με διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων[129, 130].



Σχήμα 3.1. Πεδία σχετικά με τη μεταφορά ηλεκτρονίων [11, 15, 101, 131-134].

Για τη μελέτη των μηχανισμών της μεταφοράς ηλεκτρονίων έχουν αναπτυχθεί αρκετές θεωρίες. Οι Marcus και Hush[128] πραγματοποίησαν μία κλασική προσέγγιση για την

ανάπτυξη ενός θεωρητικού μοντέλου το οποίο βασίζεται σε αρχές της στατιστικής φυσικής. Οι Levich και Dogonadze δημιούργησαν ένα κβαντομηχανικό φορμαλισμό για τον υπολογισμό του ρυθμού μεταφοράς σε μη αδιαβατικές αντιδράσεις σε διάλυμα, ενώ ο Sutin ανέπτυξε μία ημικλασική προσέγγιση[118, 129, 135].

3.2. Γενικοί μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων

Υπάρχουν δύο γενικοί μηχανισμοί, μέσω των οποίων μπορεί να πραγματοποιηθεί μία διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων. Αυτοί οι μηχανισμοί είναι: (i) ο ***μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων εσωτερικής σφαίρας*** (inner sphere electron transfer) και (ii) ο ***μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων εξωτερικής σφαίρας*** (outer sphere electron transfer). Οι δύο παραπάνω μηχανισμοί ανήκουν στις αντιδράσεις **ομογενούς (homogeneous) μεταφοράς ηλεκτρονίων**, δηλαδή σε αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ ενός μορίου δότη (D) και ενός μορίου αποδέκτη (A). Παρακάτω περιγράφονται εν συντομία οι μηχανισμοί της ομογενούς μεταφοράς ηλεκτρονίων.

3.2.1. Μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων εσωτερικής σφαίρας (Inner Sphere Electron Transfer reaction)

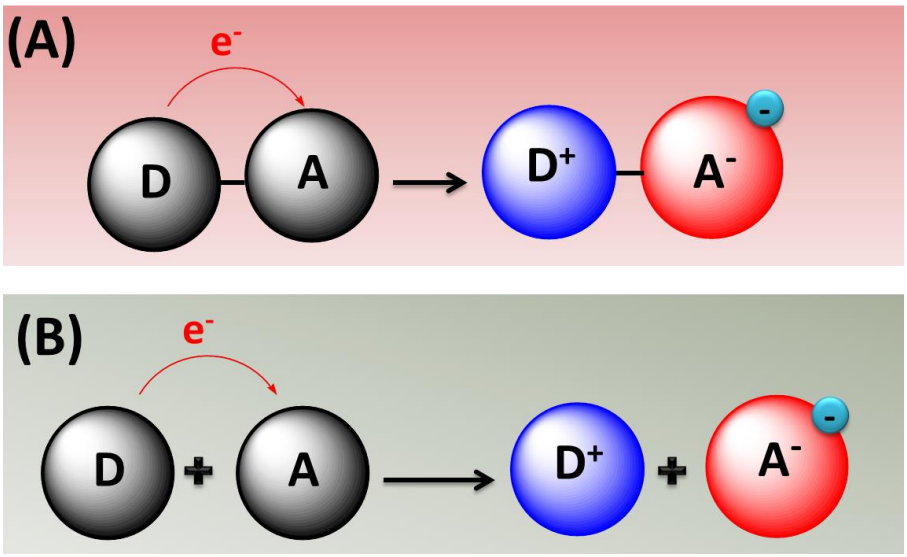
Η μεταφορά ηλεκτρονίων σ' αυτή την περίπτωση πραγματοποιείται μέσω ενός ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ του μορίου που οξειδώνεται και του μορίου που ανάγεται. Όταν ο δεσμός είναι μόνιμος, η μεταφορά ηλεκτρονίων ονομάζεται ενδομοριακή (intramolecular). Αντιθέτως, όταν ο δεσμός είναι παροδικός, δηλαδή σχηματίζεται πριν τη μεταφορά ηλεκτρονίων και σπάει αμέσως μετά, η μεταφορά ηλεκτρονίων ονομάζεται διαμοριακή (intermolecular). Η μεταφορά ηλεκτρονίων εσωτερικής σφαίρας εφαρμόζεται, επίσης, και σε οργανικά συστήματα αν γίνει αντικατάσταση των οξειδοαναγωγικών κέντρων (redox centres) των μορίων με οργανικές ομάδες αντί για μεταλλικά κέντρα (metallic centres). Οι μηχανισμοί μεταφορά ηλεκτρονίων εσωτερικής σφαίρας, που αναφέρονται και ως "δεσμικοί" (bonded), προκύπτουν από αλληλεπιδράσεις της τάξεως των 20 kJ/mol[118].

3.2.2. Μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων εξωτερικής σφαίρας (Outer Sphere Electron Transfer reactions)

Οι περισσότερες διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων προκύπτουν από μεταφορά ηλεκτρονίων εξωτερικής σφαίρας. Σ' αυτές τις διεργασίες τα μόρια που συμμετέχουν παραμένουν ασύνδετα καθ' όλη τη διάρκεια της μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η μεταφορά ηλεκτρονίων μπορεί να προκύψει μεταξύ διαφορετικών ενώσεων ή μεταξύ δύο χημικών

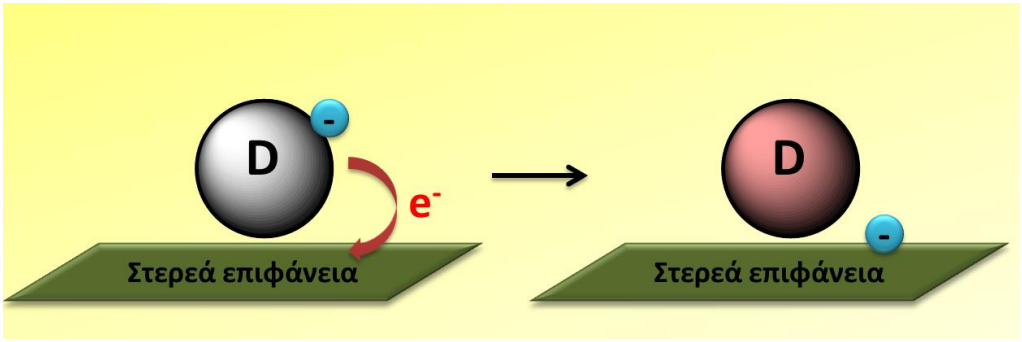
ειδών που διαφέρουν μόνο στην κατάσταση οξείδωσής τους. Η τελευταία περίπτωση ονομάζεται "μεταφορά ηλεκτρονίων αυτοανταλλαγής" (self exchange electron transfer). Η μεταφορά ηλεκτρονίων εξωτερικής σφαίρας είναι εξ' ορισμού διαμοριακή. Οι μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων εξωτερικής σφαίρας, που αναφέρονται και ως "μη-δεσμικοί (non-bonded)", προκύπτουν από ασθενείς αλληλεπιδράσεις της τάξεως των 4-16 kJ/mol[118]. Ένα τυπικό παράδειγμα ομογενούς μεταφοράς ηλεκτρονίων περιλαμβάνουν οι αντιδράσεις καταλυτικής οξείδωσης υποστρωμάτων, όπου η μεταφορά ηλεκτρονίων εξελίσσεται μεταξύ μεταλλικών συμπλόκων και οργανικών υποστρωμάτων[11, 136].

Στο Σχήμα 3.2. απεικονίζονται οι ομογενείς αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων.



Σχήμα 3.2. Σχηματική απεικόνιση ομογενούς μεταφοράς ηλεκτρονίων: (A) Μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων εσωτερικής σφαίρας (Inner Sphere Electron Transfer reaction) και (B) Μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων εξωτερικής σφαίρας (Outer Sphere Electron Transfer reactions)

Σε αντίθεση, υπάρχουν επίσης και οι **ετερογενείς (heterogeneous) αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων** στις οποίες το ρόλο του αποδέκτη παίζει ένα ηλεκτρόδιο, το οποίο χαρακτηρίζεται από συνεχή ή ημισυνεχή πυκνότητα καταστάσεων ή ένα σωματίδιο, και το ρόλο του δότη ένα μόριο. Η ετερογενής μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ ηλεκτροδίων και διαλύματος, συνήθως εξελίσσεται μέσω μη αδιαβατικού μηχανισμού, που συμπεριλαμβάνει τη μετακίνηση μέσω του δυναμικού μιας επιφάνειας σε μία άλλη[118, 128, 137]. Τυπικές ενέργειες ετερογενούς μεταφοράς ηλεκτρονίων περιλαμβάνουν οι φωτοεπαγόμενες διεργασίες από νανοσωματίδια TiO_2 και ZnO[132] καθώς και διεργασίες μετατροπής ενέργειας[131]. Στο Σχήμα 3.3. απεικονίζεται ο μηχανισμός των οι ετερογενών αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων.



Σχήμα 3.3. Σχηματική απεικόνιση ετερογενούς μεταφοράς ηλεκτρονίων, όπου το ρόλο του δότη παίζει ένα μόριο και το ρόλο του αποδέκτη παίζει μία στερεά επιφάνεια (ηλεκτρόδιο ή σωματίδιο).

Οι κύριες αντιδράσεις που περιλαμβάνουν μεταφορά ηλεκτρονίων είναι οι:

i. Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (**redox**)
ii. Οι συζευγμένες αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου/πρωτονίου (proton-coupled electron transfer reactions-**PCET**)
iii. Αντιδράσεις μεταφοράς ατόμου υδρογόνου, όπου συνεπάγεται ταυτόχρονη μεταφορά ηλεκτρονίου και πρωτονίου (Hydrogen Atom Transfer reactions-**HAT**)

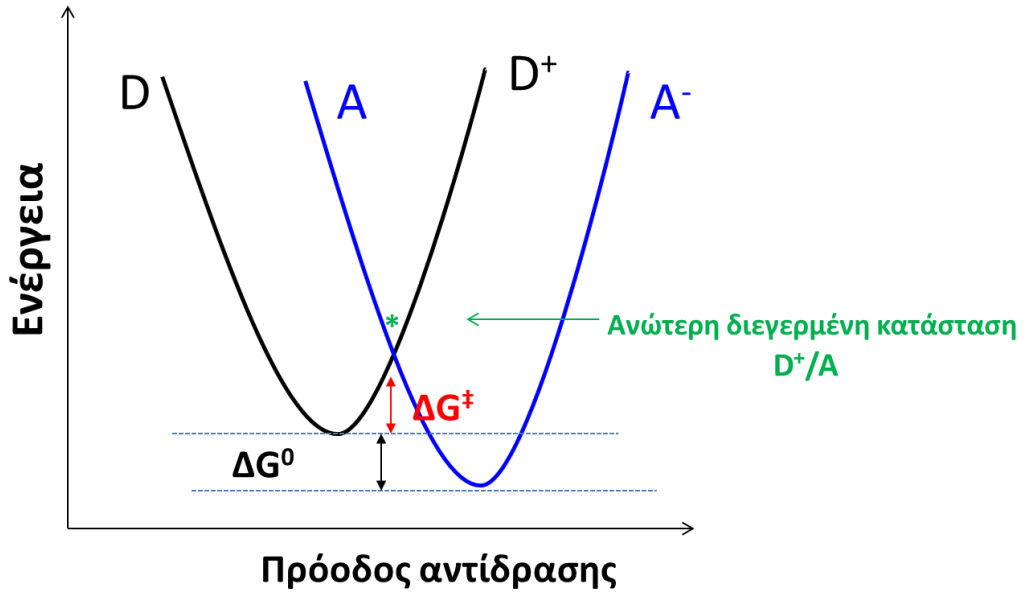
3.3. Θεωρία του Marcus για τη μεταφορά ηλεκτρονίων

Η θεωρία του Marcus αναπτύχθηκε το 1956, για να εξηγήσει τους ρυθμούς των αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων, τους ρυθμούς με τους οποίου ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταπηδήσει από ένα χημικό είδος (δότης) σε ένα άλλο (δέκτης)[127, 135]. Συγκεκριμένα, ο Marcus στη θεωρία του υπέθεσε ότι η ενέργεια που παρέχεται στο ηλεκτρόνιο από τον διαλύτη μπορεί να αναπαρασταθεί με ένα ελατήριο, το μήκος του οποίου αντιπροσωπεύει τη συντεταγμένη της αντίδρασης (Σχήμα 3.4). Η μεταβολή της ενέργειας ενός διατομικού μορίου μπορεί να περιγραφεί από ένα απλό μοντέλο, στο οποίο το ελατήριο (δεσμός) που ενώνει τα δύο άτομα ταλαντώνεται, έτσι ώστε η ενέργεια του δεσμού να μεταβάλλεται συναρτήσει του μήκους του ελατηρίου. Η μεταβολή της ενέργειας συναρτήσει του μήκους του ελατηρίου δίνεται από το νόμο του Hooke για τις αρμονικές ταλαντώσεις. Στο νόμο του Hooke η σχέση που συνδέει την ενέργεια με το μήκος του δεσμού παριστάνεται από μία καμπύλη παραβολής. *Με βάση αυτό το μοντέλο γίνεται αντιληπτή η συσχέτιση της ενέργειας με τα δονητικά επίπεδα και επομένως, με τη θερμοκρασία.* Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, αυξάνεται η ενέργεια λόγω δονήσεων η οποία επιτρέπει στο μόριο να ταλαντώνεται κατά μήκος της παραβολής. Αυτό έχει ως

αποτέλεσμα το μόριο να προσεγγίζει τα υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα συχνότερα. Η περιγραφή μέσω του νόμου του Hooke δίνει περιθώρια επέκτασης της θεωρίας αυτής και σε πιο πολύπλοκα μόρια. Εκεί η απόσταση αντικαθίσταται από μία γενικευμένη πυρηνική συντεταγμένη, η οποία περιλαμβάνει όλα τα μήκη των δεσμών. Έτσι, χρησιμοποιείται μόνο μία καμπύλη παραβολής για την αναπαράσταση όλων των δεσμών. Για βιομοριακές αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου μεταξύ δότη (donor) και δέκτη (acceptor), μεσολαβεί ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση ή σύζευξη μεταξύ των αντιδρώντων σύμφωνα με τη σχέση (3.3)

$$D+A \rightarrow D^+/A^- \rightarrow D^+ + A^- \qquad (3.3)$$

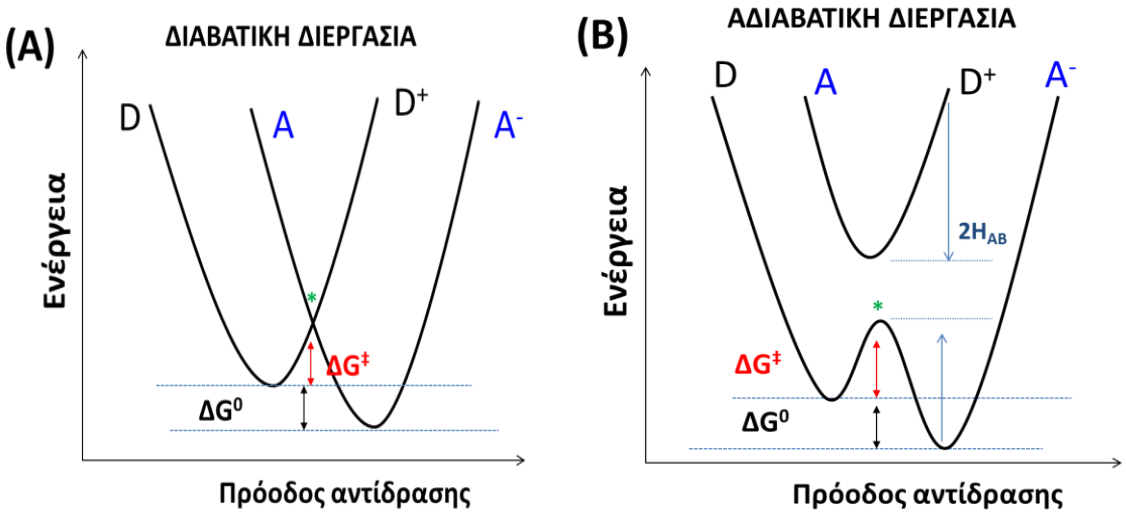
Οι παραβολές του Marcus που απεικονίζουν τη διεργασία ET σύμφωνα με τη σχέση (3.3) απεικονίζονται στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4. Οι παραβολές του Marcus για τα αντιδρώντα (D) και τα προϊόντα (A) μίας διαβατικής διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το παραπάνω διάγραμμα αναπαριστά δύο διαφορετικές καταστάσεις του ίδιου συστήματος, μία πριν τη μεταφορά ηλεκτρονίων (D) και μία μετά τη μεταφορά ηλεκτρονίων (A), από όπου προκύπτουν οι δύο καμπύλες.

Η μεταφορά των ηλεκτρονίων προκύπτει στην ανώτερη διεγερμένη κατάσταση, στο σημείο τομής της καμπύλης των αντιδρώντων (D) με την καμπύλη των προϊόντων (A). Το σημείο αυτό, αντιπροσωπεύει τον ενεργειακό φραγμό που πρέπει να υπερκαλύψουν τα προϊόντα πριν μεταβούν στην κατάσταση των προϊόντων. Στη μεταβατική κατάσταση μεταξύ των αντιδρώντων υπάρχει κάποιο είδος ηλεκτρονιακής αλληλεπίδρασης ή σύζευξης (D^+/A^-). Αυτή η σύζευξη είναι ικανή να άρει τον εκφυλισμό των καταστάσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων και να οδηγήσει σε διαχωρισμό των δύο καμπυλών στο

σημείο τομής τους. Εάν ο βαθμός ηλεκτρονιακής σύζευξης είναι αρκετά μικρός, οι καμπύλες δεν τέμνονται. Ο διαχωρισμός στην τομή των καμπυλών είναι ίσος με $2H_{AB}$, όπου το H_{AB} είναι το στοιχείο μήτρας της ηλεκτρονιακής σύζευξης. Το μέγεθος του H_{AB} προσδιορίζει τη συμπεριφορά των αντιδρώντων μόλις φτάσουν στην περιοχή τομής των καμπυλών. Αν το μέγεθος H_{AB} για μία αντίδραση εμφανίζει πολύ μικρή τιμή ($|HAB| \leq 3k_BT$), η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως διαβατική (ή μη-αδιαβατική) και δείχνει ότι τα αντιδρώντα μπορούν να μεταπηδήσουν τον ενεργειακό φραγμό της διεργασίας, οδηγώντας έτσι σε υψηλό ποσοστό σχηματισμού προϊόντων (Σχήμα 3.5Α). Σε αντίθετη περίπτωση που το μέγεθος H_{AB} εμφανίζει πολύ μεγάλη τιμή ($|HAB| >> 3k_BT$), η διεργασία χαρακτηρίζεται ως αδιαβατική και το σύστημα παραμένει στην αρχική του κατάσταση καθώς τα αντιδρώντα δεν μπορούν να μεταπηδήσουν τον ενεργειακό φραγμό, οδηγώντας έτσι σε χαμηλό ποσοστό σχηματισμού προϊόντων (Σχήμα 3.5Β).



Σχήμα 3.5. Οι παραβολές του Marcus (Α) διαβατικής και (Β) αδιαβατικής διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Συνοπτικά, οι βασικές παραδοχές που έκανε ο Marcus στη θεωρία του είναι:

1. Χρησιμοποίησε παραβολές για την αναπαράσταση του δότη (αντιδρώντα) και του αποδέκτη (προϊόντα), οι οποίες έχουν ίδιο σχήμα και εύρος.
2. Υπέθεσε ότι η αναδιοργάνωση των πυρήνων συμβαίνει κλασικά, μέσω χαμηλών δονητικών και περιστροφικών τρόπων.
3. Θεώρησε ότι η αναδιοργάνωση των πυρήνων είναι "συμμετρική" με $k_n = k_{-n}$ δηλαδή δεν επέρχεται μεταβολή στη θέση των πυρήνων κατά τη διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίου.

Η γενική εξίσωση που εκφράζει τη σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση του Eyring [96]:

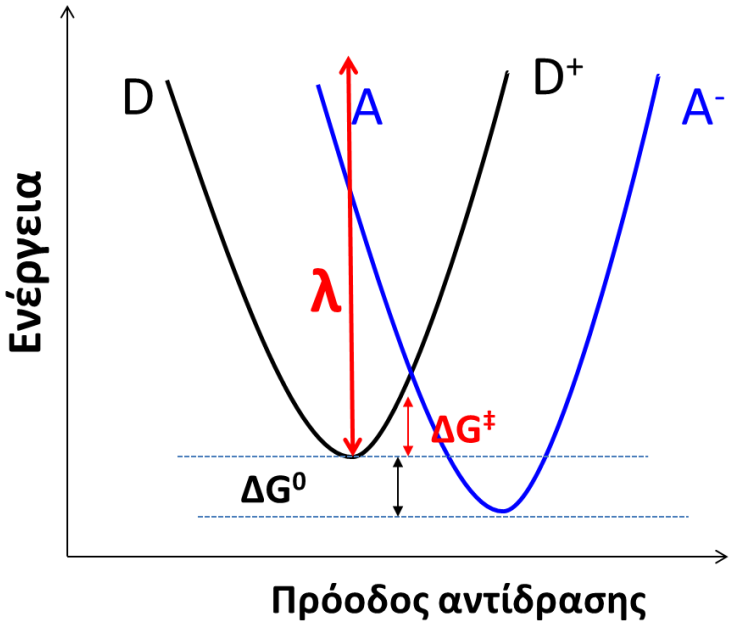
$$k = \frac{k_B}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}} \qquad (3.4)$$

όπου *k* είναι η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης, k_B είναι η σταθερά του Boltzmann, h είναι η σταθερά του Planck, T είναι η θερμοκρασία (σε Kelvin), R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων (J/mol*K) και $\Delta G^{\ddagger}$ η ενέργεια ενεργοποίησης Gibbs ή πρότυπη ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης της μεταβατικής κατάστασης.

Στην περίπτωση της μεταφοράς ηλεκτρονίων που προτάθηκε από τον Marcus, η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης έχει την εξής μορφή:

$$k_{ET} = \kappa \nu \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda K_B T}\right) \qquad (3.5)$$

όπου ν η συχνότητα κατά μήκος της συντεταγμένης της αντίδρασης, κ ο συντελεστής μετάδοσης και **λ** είναι η συνολική ***ενέργεια αναδιοργάνωσης*** και αναπαριστά την ενέργεια που χρειάζεται, για να λάβουν τα αντιδρώντα τη γεωμετρική μορφή των προϊόντων χωρίς μεταφορά φορτίου (Σχήμα 3.6).



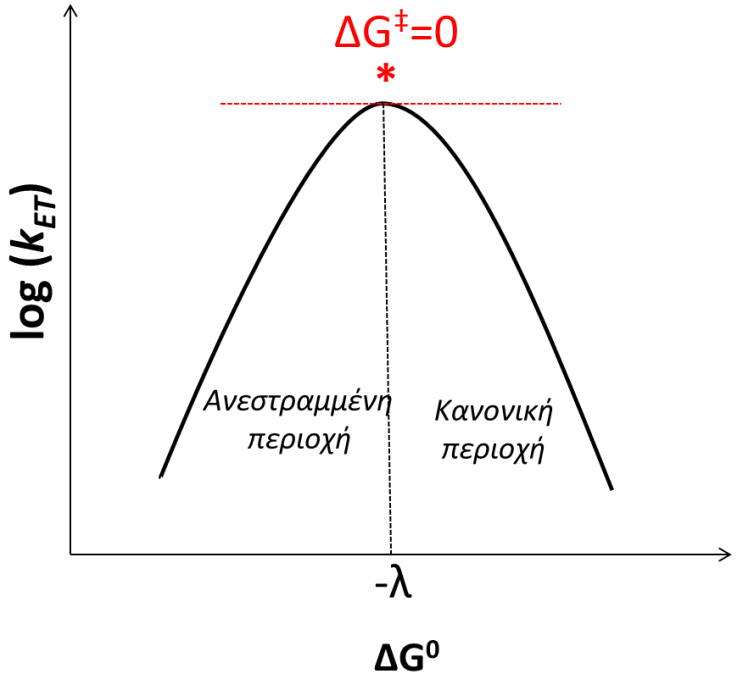
Σχήμα 3.6. Ενεργειακό διάγραμμα αντίδρασης όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες της ελεύθερης ενέργειας (ΔG) και οι παράμετροι της κινητικής μίας διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Μία από τις σημαντικότερες προβλέψεις της θεωρίας του Marcus είναι η συσχέτιση της οδηγούσας δύναμης ΔG^0 με την ενέργεια αναδιοργάνωσης *λ*, όπου είναι δυνατή η διάκριση τριών περιοχών αναλόγως με τα σχετικά μεγέθη ΔG^0 και -*λ*:

α) *η κανονική περιοχή (normal region)* της ελεύθερης ενέργειας που καθορίζεται από τη σχέση: $\Delta G^0 > -\lambda$. Σ' αυτή την περιοχή η ΔG* μειώνεται με την αύξηση της -λ ή τη μείωση της ΔG^0.

β) Στο σημείο που ισχύει η σχέση $\Delta G^0 = -\lambda$, η ενέργεια ενεργοποίησης (ΔG*) της αντίδρασης είναι μηδενική και επομένως, ο ρυθμός πραγματοποίησης της αντίδρασης γίνεται μέγιστος.

γ) *Η ανεστραμμένη περιοχή (inverted region)* της ελεύθερης ενέργειας, η οποία καθορίζεται από τη σχέση: $\Delta G^0 < -\lambda$. Σ' αυτή την περιοχή η ΔG* αυξάνεται με την αύξηση της -λ ή τη μείωση της ΔG^0.Τα παραπάνω γίνονται καλύτερα αντιληπτά με λογαρίθμηση της σχέσης (3.5) όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7[138].

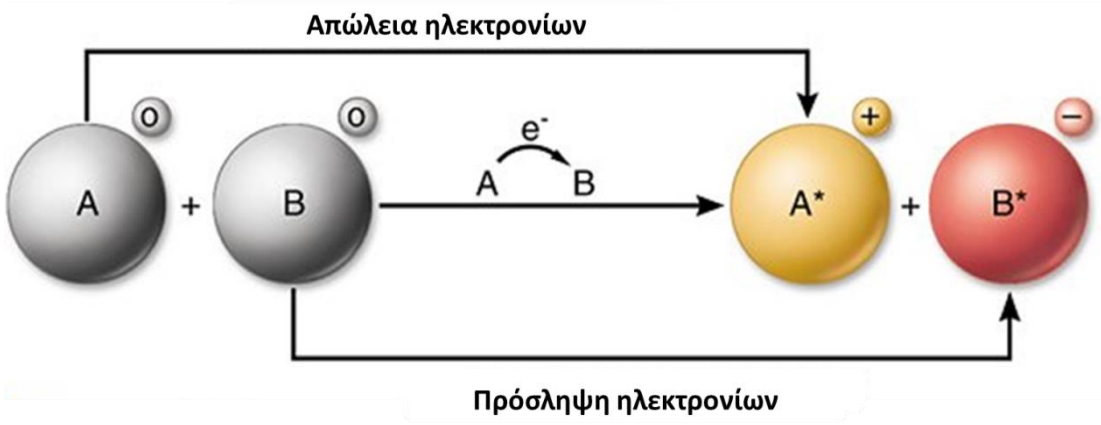


Σχήμα 3.7. Γραφική παράσταση της λογαριθμικής μορφής του ρυθμού αντίδρασης (Σχέση 3.5) συναρτήσει της ελεύθερης ενέργειας (ΔG) με βάση τη θεωρία του Marcus.

Ο Marcus στη θεωρία του περιγράφει αντιδράσεις όπου **δεν υπάρχει σπάσιμο ή δημιουργία δεσμών προς σχηματισμό των προϊόντων**, συνεπώς τα αντιδρώντα διατηρούν την ατομικότητά τους. Σε αντιδράσεις όπου τα αντιδρώντα είναι ισχυρά συζευγμένα, σχηματίζοντας το ενεργοποιημένο σύμπλοκο προς σχηματισμό των προϊόντων, δηλαδή οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν δομικές αλλαγές περιγράφονται από τη *θεωρία μεταβατικής κατάστασης (transition state theory)*[93], όπως περιγράφουμε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4.

3.4. Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (Redox reactions)

Σε μία οξειδοαναγωγική αντίδραση, δηλαδή μία αντίδραση που περιλαμβάνει απλή μεταφορά ηλεκτρονίων, ένα από τα αντιδρώντα οξειδώνεται (αποβάλλει ηλεκτρόνια), ενώ ταυτόχρονα κάποιο άλλο ανάγεται (προσλαμβάνει ηλεκτρόνια), δηλαδή, οξείδωση είναι η απώλεια ηλεκτρονίων, ενώ αναγωγή είναι η πρόσληψη ηλεκτρονίων (Σχήμα 3.8). Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής καλούνται οι αντιδράσεις στις οποίες μεταβάλλεται ο αριθμός οξείδωσης τουλάχιστον δύο ατόμων. Η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης συντελείται, είτε μέσω μεταβίβασης ηλεκτρονίων, είτε μέσω συνεισφοράς ηλεκτρονίων προς σχηματισμό κοινών ηλεκτρονικών ζευγών.



Σχήμα 3.8. Διεργασία οξειδοαναγωγικής αντίδρασης

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αποτελούν το βασικό μηχανισμό στην πλειονότητα των καταλυτικών αντιδράσεων, καθώς τα μεταβατικά στοιχεία (μέταλλα μετάλλων μετάπτωσης) συμπεριφέρονται ως οξειδοαναγωγικά σώματα τα οποία εμφανίζουν διαφορετικούς βαθμούς οξείδωσης, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στον Πίνακα 3.1. Οι διαφορετικές αυτές ηλεκτρονιακές τους διαμορφώσεις τους επιτρέπουν να αλληλεπιδρούν με διάφορα οργανικά υποστρώματα[139].

Πίνακας 3.1. Βαθμοί οξείδωσης (εκτός του μηδενικού) των συνηθέστερων στοιχείων

Στοιχείο	Βαθμός οξείδωσης
Fe	+2,+3,+4,+5
Cu	+1,+2
Mn	+2,+4,+7
Cr	+3,+6
Co	+2,+3

Η ελεύθερη ενέργεια (ΔG^0) των αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων προσδιορίζεται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής της αντίδρασης $D^{0/+}$ και $A^{0/-}$ το οποίο συνήθως μετράται ηλεκτροχημικά[1] σύμφωνα με τη σχέση:

$$\mathbf{\Delta G^0 = -nFE} \qquad \mathbf{(3.6)}$$

όπου *n* είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά mol προϊόντος, *F* είναι η σταθερά Faraday σε (C ανά mol) και *E* είναι το δυναμικό της αντίδρασης.

Στην υγρή φάση οι διεργασίες ET, σε διαλύτες με χαμηλή πολικότητα περιπλέκονται με αντιδράσεις ζεύγους ιόντων [1], οι ενέργειες των οποίων μπορεί να είναι της τάξεως των 10 kcal/mol (41.8 kJ/mol). Στις αντιδράσεις αυτές, για ίδια ιοντική ισχύ και για παρομοίου μεγέθους ιόντα, τα ηλεκτροχημικά δυναμικά πρέπει να υποδεικνύουν την ελεύθερη ενέργεια ($\Delta G^{\ddagger}$) της αντίδρασης της σχέσης 3.3. Στις περισσότερες περιπτώσεις αντιδράσεων όμως υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν αυτό το σχηματισμό.

Οι αντιδράσεις *απλής μεταφοράς ηλεκτρονίου* μπορούν να περιγραφούν μέσα από δύο διαβατικές καταστάσεις[140]:

$$\mathbf{i.} \quad \mathbf{D_e^-} \quad \mathbf{A_e}$$

$$\mathbf{ii.} \quad \mathbf{D_e} \quad \mathbf{^-A_e}$$

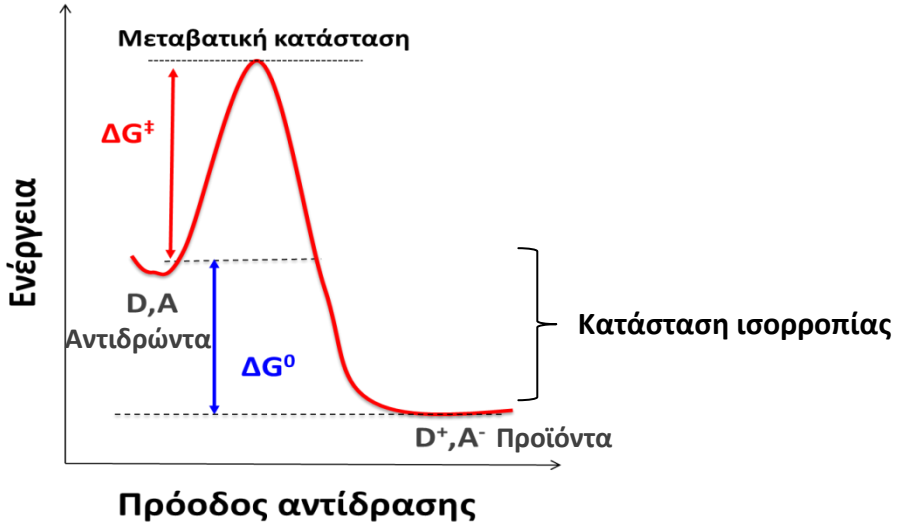
Οι βιομοριακές αντιδράσεις ET της μορφής (3.3) έχουν ρυθμούς αντίδρασης (*k*) που εμφανίζουν εκθετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία T, σύμφωνα με τη σχέση Arrhenius [94, 12016, 17]:

$$\boldsymbol{k = Ae^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}} \qquad \mathbf{(3.7)}$$

όπου A είναι ένας προ-εκθετικός παράγοντας Arrhenius. Στις διεργασίες ET υπάρχουν θερμοδυναμικοί φραγμοί (λ) από τις αντιδράσεις αυτο-ανταλλαγής. Σύμφωνα με τη θεωρία του Marcus, σε απλές διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων, η ελεύθερη ενέργεια ($\Delta G^{\ddagger}$) σχηματισμού της μεταβατικής κατάστασης συνδέεται με το μέγεθος ΔG^0 της αντίδρασης σύμφωνα με τη σχέση:

$$\mathbf{\Delta G^{\ddagger}} = \frac{\mathbf{(\Delta G^0 + \lambda)^2}}{\mathbf{4\lambda}} \qquad \mathbf{(3.8)}$$

όπου $\Delta G^{\ddagger}$ είναι η ενέργεια Gibbs της μεταβατικής κατάστασης (ET), ΔG^0 είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs όταν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα βρίσκονται σε άπειρη απόσταση μεταξύ τους και *λ* είναι η συνολική ενέργεια αναδιοργάνωσης[52]. Έτσι η εξίσωση του Marcus εκφράζει τον ενεργειακό φραγμό μίας διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων ($\Delta G^{\ddagger}$).

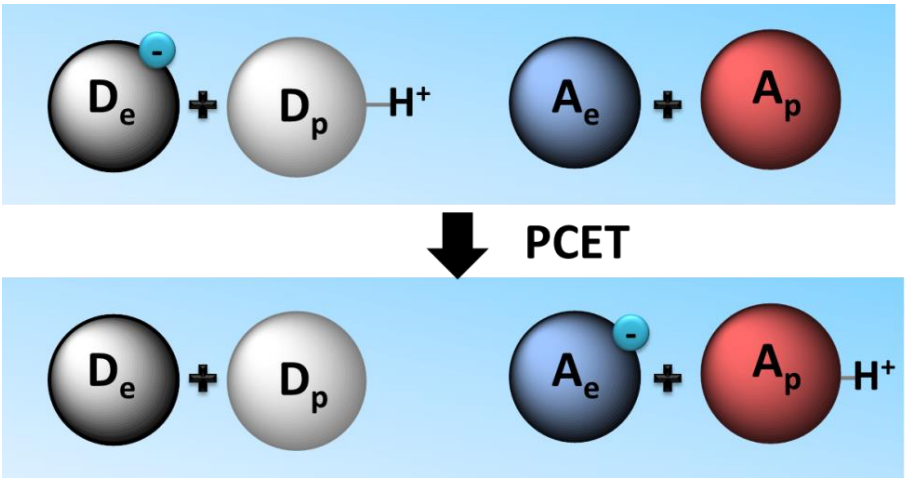


Σχήμα 3.9. Ενεργειακό διάγραμμα μίας διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων όπου διακρίνονται οι ενέργειες Gibbs της κατάστασης ισορροπίας (ΔG^0) και της μεταβατικής κατάστασης ($\Delta G^{\ddagger}$).

3.5. Διεργασίες Συζευγμένης Μεταφοράς Ηλεκτρονίων/Πρωτονίων (Proton-Coupled Electron Transfer reactions-PCET)

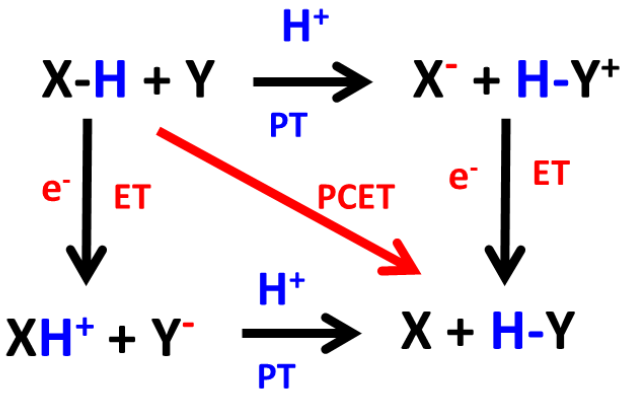
3.5.1. Γενικά

Οι διεργασίες συζευγμένης μεταφοράς ηλεκτρονίων/πρωτονίων (PCET) ανήκουν στην κατηγορία των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και περιγράφουν τις αντιδράσεις στις οποίες γίνεται συντονισμένη μεταφορά ηλεκτρονίου(e^-) και πρωτονίου(H^+) από/ή σε κάποιο υπόστρωμα[141, 142]. Ο όρος PCET περιγράφει τις αντιδράσεις στις οποίες **e^- και H^+** μεταφέρονται από διαφορετικά μόρια–δότες (**D**onors) σε διαφορετικά μόρια-δέκτες (**A**cceptors), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.10[141, 143].



Σχήμα 3.10. Μηχανιστική περιγραφή PCET αντιδράσεων. Ως D(donors) συμβολίζονται τα μόρια-δότες και A (acceptors) τα μόρια-δέκτες.

Με τον όρο «συζευγμένη μεταφορά» διευκρινίζεται ότι η αντίδραση εξελίσσεται χωρίς να μεσολαβεί κάποιο ενδιάμεσο βήμα, καθώς **e^- και H^+ μεταφέρονται** συζευγμένα**,** ως ένα σωματίδιο, στους αποδέκτες. Σε αντίθεση, χρησιμοποιείται και ο όρος ET/PT (electron transfer/proton transfer) σε αντιδράσεις για να περιγράψει τη **διαδοχική** μεταφορά ηλεκτρονίου και πρωτονίου, μέσα από ανεξάρτητα βήματα και αυτού τους είδους οι διεργασίες συμπεριλαμβάνουν ένα ενδιάμεσο βήμα (intermediate) το οποίο απαιτεί συνήθως πολύ υψηλές ενέργειες (Σχήμα 3.11).[100] Το πλεονέκτημα της συζευγμένης μεταφοράς e^-/H^+ όπως περιγράφεται από τη διεργασία PCET είναι ότι αυτού του είδους οι διεργασίες ενεργειακά είναι λιγότερο ενεργοβόρες σε σύγκριση με τις διαδοχικές διεργασίες ET/PT[15]. Στο Σχήμα 3.11 απεικονίζονται με λεπτομέρεια οι διαφορετικές αυτές διεργασίες. Οι οριζόντιες γραμμές αναφέρονται σε απλή μεταφορά πρωτονίου (PT) ενώ οι κάθετες σε μεταφορά ηλεκτρονίου (ET). Η συζευγμένη διεργασία PCET αντιστοιχεί διαγώνια του Σχήματος 3.11[141].



Σχήμα 3.11. Απεικόνιση συζευγμένης διεργασία PCET που αντιστοιχεί διαγώνια του σχήματος και διαδοχικής διεργασίας ET/PT ή PT/ET, όπου οι οριζόντιες γραμμές αναφέρονται σε απλή μεταφορά πρωτονίου (PT) ενώ οι κάθετες σε μεταφορά ηλεκτρονίου (ET)[141].

Στις περισσότερες αντιδράσεις για να γίνει μετά συντονισμένη μεταφορά ενός e^- και ενός H^+ μέσω διεργασίας PCET απαιτούνται 4 διαβατικές καταστάσεις[140, 143, 144]:

(1a) $\mathbf{D_{e^-} - {}^+D_pH ..... A_P - A_e}$

(1b) $\mathbf{D_{e^-} - D_p ..... HA_P^+ - A_e}$

(2a) $\mathbf{D_{e^-} - {}^+D_pH ..... A_P - A_{e^-}}$

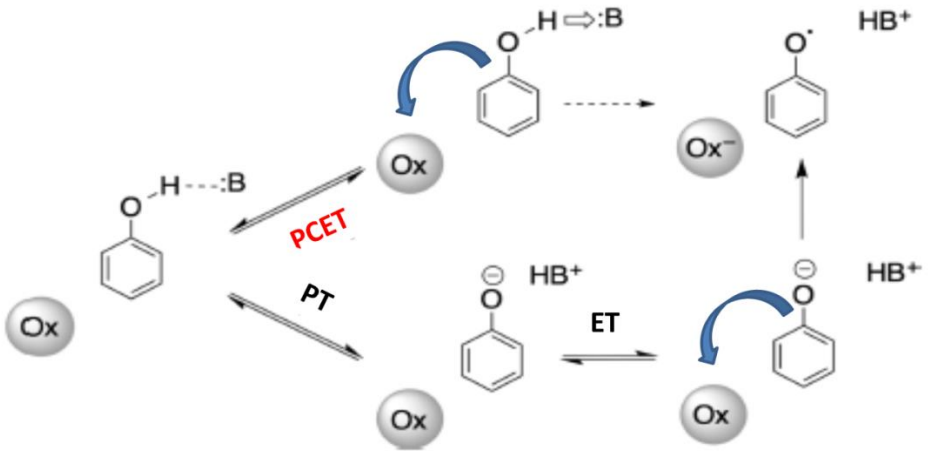
(2b) $\mathbf{D_e - D_p ..... HA_P^+ - A_{e^-}}$

Ο συμβολισμός α, β περιγράφει τη μεταφορά του H^+, ενώ ο συμβολισμός 1,2 περιγράφει τη μεταφορά του e^-.

3.5.2. Θερμοδυναμική σύγκριση μεταξύ συζευγμένων και διαδοχικών διεργασιών PCET

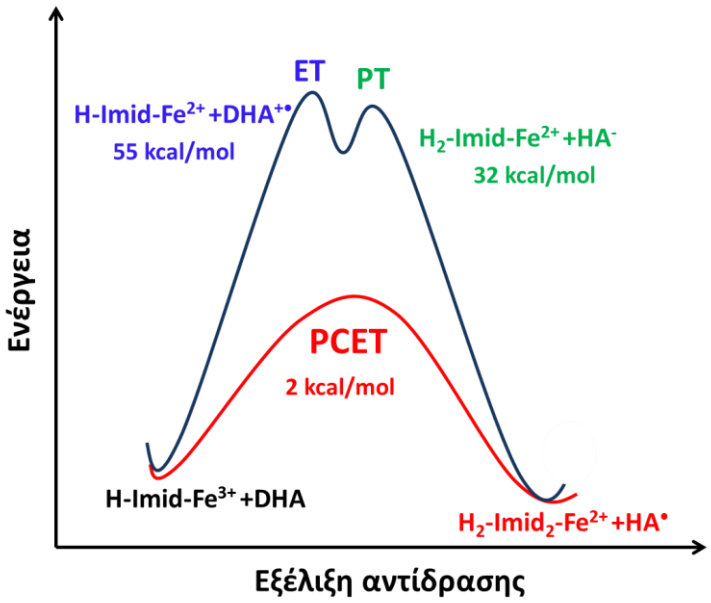
Θερμοδυναμικά οι διεργασίες PCET είναι ευνοϊκότερες από τις διαδοχικές διεργασίες PT/ET ή ET/PT, με μεγάλη θερμοδυναμική διαφορά[100]. Ωστόσο η σύγκριση των διεργασιών PCET με απλές διεργασίες ET έδειξε σύμφωνα με τον Mayer (2004)[100] ότι το ενεργειακό φράγμα των διεργασιών PCET είναι μεγαλύτερο ή ίσο με το ενεργειακό φράγμα των διεργασιών ET. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι στη διεργασία PCET εισάγεται μεγαλύτερο θερμοδυναμικό φράγμα εφόσον η μεταφορά των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων σε μία αντίδραση βασίζεται στο δυναμικό (E) και στην τιμή pK_α, αντίστοιχα. Ωστόσο όταν πρόκειται για διεργασίες PT/ET ή ET/PT δεν υπάρχει κανένα θεωρητικό/πειραματικό δεδομένο που να υποστηρίζει ότι η κινητική των διαδοχικών ET/PT ή PT/ET είναι ευκολότερη από ότι των συντονισμένων διεργασιών PCET. Όταν τα ενεργειακά φράγματα των δύο διεργασιών είναι όμοια η θερμοδυναμική των διεργασιών PCET τους καθιστά πιο γρήγορους κινητικά[100].

Ως παράδειγμα, στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζουμε τη σχηματική απεικόνιση διαδοχικής και συζευγμένης μεταφοράς e^-/H^+ σε φαινόλες χρησιμοποιώντας οξειδωτικά και βάσεις. Σύμφωνα με την Warren *et al.* [15] για την ίδια αντίδραση, η διεργασία PT/ET απαιτεί πολύ υψηλά δυναμικά αναγωγής. Συνεπώς το θερμοδυναμικό κόστος της διεργασίας PT/ET είναι υψηλότερο από ότι στη συζευγμένη διεργασία PCET.



Σχήμα 3.12. Σχηματική απεικόνιση διαδοχικής και συζευγμένης μεταφοράς e^-/ H^+ σε φαινόλες χρησιμοποιώντας οξειδωτικά και βάσεις. Η διεργασία ET/PT απαιτεί πολύ υψηλά δυναμικά αναγωγής[15].

Ένα ισχυρό παράδειγμα στη συγκριτική μελέτη αυτή του θερμοδυναμικού κόστους των διεργασιών PT/ET και PCET παρουσίασαν στη βιβλιογραφία, οι Mayer και Rhile[100] , οι οποίοι μελέτησαν τη θερμοδυναμική των δύο διεργασιών κατά την οξείδωση του συμπλόκου [2-υδροανθρακενίου (DHA)] από σύμπλοκο [2-ιμιδαζολίων-Fe]. Απέδειξαν λοιπόν ότι η συγχρονισμένη διεργασία PCET εμφανίζεται πολύ ευνοϊκότερη θερμοδυναμικά (2 kcal/mol) έναντι των ανεξάρτητων διεργασιών ET και PT, όπου το θερμοδυναμικό κόστος είναι 53 και 30 kcal/mol αντίστοιχα, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.13.



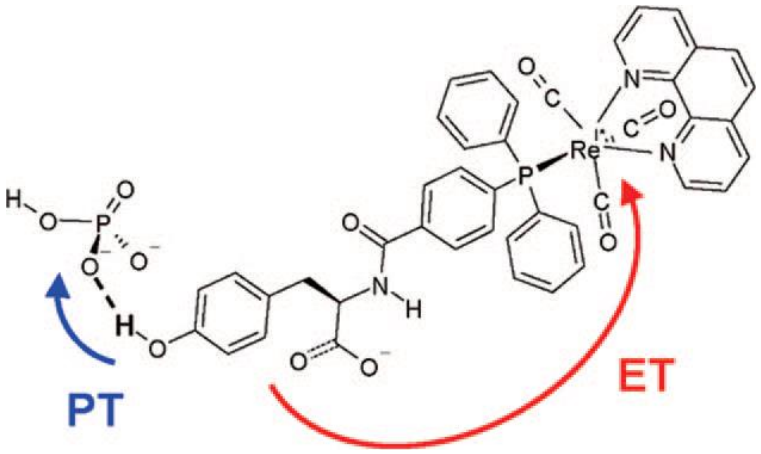
Σχήμα 3.13. Ενεργειακό διάγραμμα συγκριτικής θερμοδυναμικής μελέτης συμπλόκου [2-ιμιδαζολίων-Fe] που αλληλεπιδρά με σύμπλοκο 2-υδροανθρακενίου (DHA) είτε μέσω διεργασίας PCET είτε μέσω διαδοχικών διεργασιών ET/PT με αποτέλεσμα την οξείδωση του DHA, όπου φαίνεται μεγάλη διαφορά στο ενεργειακό κόστος των διαφορετικών διεργασιών[100].

Ανάλογα, στην οξείδωση πολλών οργανικών υποστρωμάτων, η διεργασία PCET είναι προτιμώμενη και θερμοδυναμικά λιγότερο ενεργοβόρα, από ότι οι διαδοχικές διεργασίες ET/PT ή PT/ET. Η οξείδωση ή αναγωγή οργανικών υποστρωμάτων προκαλεί τη δημιουργία ριζών, όπου διευκολύνουν το θερμοδυναμικό κόστος των διεργασιών PCET[100].

3.5.3. Εφαρμογές διεργασιών PCET

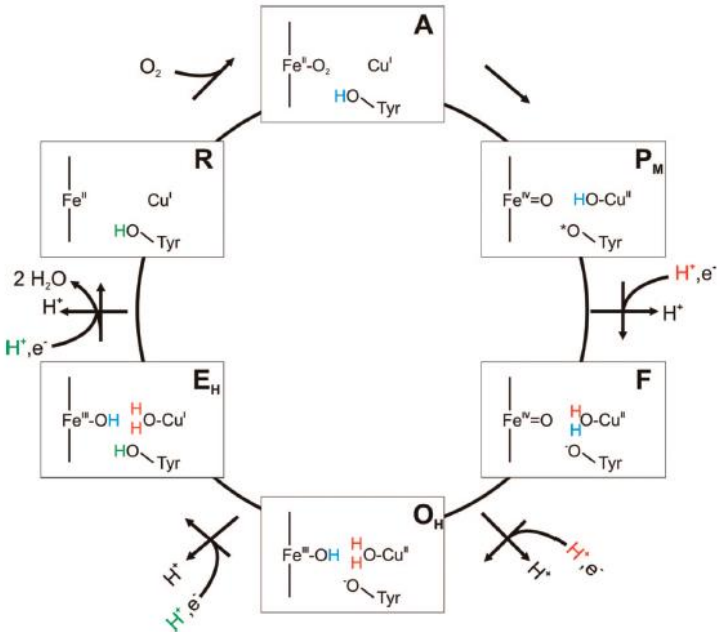
Οι διεργασίες PCET παίζουν ζωτικό ρόλο σε ένα ευρύ φάσμα χημικών και βιολογικών διεργασιών[15, 134, 140, 145]. Πιο συγκεκριμένα, ο ρόλος των διεργασιών PCET είναι απαραίτητος για την μετατροπή της ενέργειας στη φωτοσύνθεση και την αναπνοή[12, 140, 145]. Ειδικότερα, η σύζευξη μεταξύ της κίνησης του πρωτονίου και της μεταφοράς ηλεκτρονίων διαδραματίζει καίριο ρόλο στο μηχανισμό άντλησης πρωτονίων από τα φωτοσυνθετικά

κέντρα καθώς και στην αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων στο κυτόχρωμα C[11, 146, 147]. Η διεργασία PCET διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο Φωτοσύστημα-ΙΙ και σε άλλες βιολογικές διεργασίες καθώς αυξάνει την οδηγούσα δύναμη ($\Delta G^{\ddagger}$) και αποτρέπει το σχηματισμό ενεργοβόρων ενεργών-ενδιάμεσων ειδών[12 145].



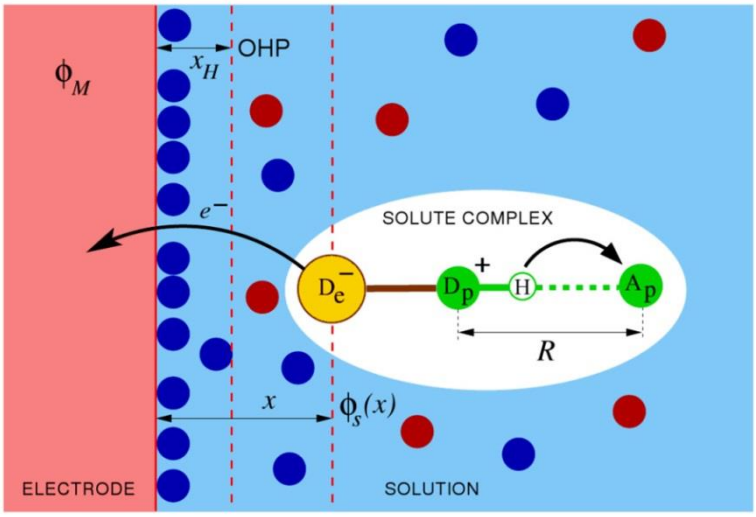
Σχήμα 3.14. Σχηματική απεικόνιση οξείδωσης της τυροζίνης σε σύμπλοκο Ρουθηνίου (Ru) μέσω διεργασίας PCET στο Φωτοσύστημα-ΙΙ[141, 148, 149].

Επιπλέον, η διεργασία PCET συναντάται σε ενζυμικές διεργασίες, όπως των πρωτεϊνών Σιδήρου[12], καθώς και σε υπεροξειδικές δισμουτάσες όπου μέσω διεργασιών PCET διευκολύνεται η αναγωγή του O^{2-} προλαμβάνοντας έτσι την οξειδωτική του δράση[145]. Ο καταλυτικός κύκλος της περοξειδάσης και άλλων αιμικών ενζύμων, συμπεριλαμβάνουν τη μεταφορά H^+ και e^- στις ενεργές ομάδες [Fe^{4+}=O] για την αναγωγή τους σε Fe^{3+} μέσω διεργασίας PCET[12].

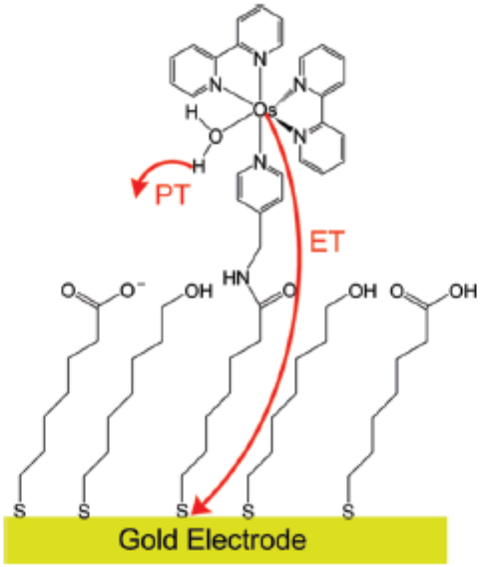


Σχήμα 3.15. Καταλυτικός κύκλος του κυτοχρώματος C, όπως εξελίσσεται μέσω τεσσάρων διεργασιών PCET[11].

Σε ετερογενείς αντιδράσεις, οι διεργασίες PCET συναντώνται στην ηλεκτροκατάλυση μεταξύ μορίων και ενός ηλεκτροδίου που βρίσκονται σε διάλυμα όπως απεικονίζεται στα Σχήματα 3.16 και 3.17[136, 148].



Σχήμα 3.16. Σχηματική απεικόνιση ηλεκτροχημικής PCET διεργασίας μεταξύ ενός συμπλόκου σε διάλυμα και ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου σε διάλυμα, όπου τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το σύμπλοκο στο ηλεκτρόδιο ενώ τα πρωτόνια μεταφέρονται στον υποκαταστάτη του συμπλόκου στο διάλυμα.



Σχήμα 3.17. Ηλεκτροχημική διεργασία PCET για ένα σύστημα που αποτελείται από ένα σύμπλοκο το οποίο συνδέεται με μία μονοστοιβάδα ηλεκτροδίου πλατίνας. Ο δέκτης H^+ είναι οι καρβοξυλομάδες της μονοστοιβάδας[148].

Ωστόσο στο επίπεδο των υλικών μόνο μία βιβλιογραφική μελέτη υπάρχει μέχρι στιγμής από τον Mayer *et al*. (2012)[132] ο οποίος μελέτησε τη διεργασία PCET πάνω σε νανοσωματίδια

TiO_2 και ZnO στην κατάλυση με μεταλλικά οξείδια, στην ηλεκτροκατάλυση καθώς και στη φωτοκατάλυση[132].

3.5.6. Διεργασία μεταφοράς υδριδίου ($2e^-/H^+$)*

Η διεργασία μεταφοράς υδριδίου εμφανίζει ομοιότητες με τη διεργασία PCET[145] καθώς στη διεργασία μεταφοράς υδριδίου, δύο ηλεκτρόνια ($2e^-$) και ένα πρωτόνιο (H^+) μεταφέρονται συζευγμένα από τον ίδιο δότη σε κάποιον αποδέκτη. Ο μηχανισμός αυτός έχει προταθεί για την οξείδωση του φορμικού ανιόντος (formate anion) από το σύμπλοκο *cis*-$[Ru^{IV}(bpy)_2(py)(O)]^{2+}$ [145]. Επιπλέον παραδείγματα μεταφοράς υδριδίου, περιλαμβάνουν την αντιστρεπτή οξείδωση των αλκοολών σε αλδεΰδες ή κετόνες μέσω του ενζύμου αλκοόλης αφυδρογονάσης (ADH) και την υδατική οξείδωση του τολουολίου από το MnO_4. Επιπλέον η διεργασία αυτή συναντάται στην οξείδωση της ανιλίνης από το σύμπλοκο *cis*-$[Ru^{IV}$-$(bpy)_2(py)(O)]^{2+}$.

3.5.7. Παράμετροι που επιδρούν στις διεργασίες PCET

Ο Cukier (2004)[150] μελετώντας το ρυθμό των διεργασιών PCET κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός μεταφοράς *ηλεκτρονίων* εξαρτάται από τη διαμόρφωση και τη δυναμική των *πρωτονίων* που δυνητικά συμμετέχουν σε μια διεργασία μεταφοράς πρωτονίου-ηλεκτρονίου (PCET)[131, 150]. Επιπλέον το περιβάλλον των ατόμων Η, επηρεάζει τις διεργασίες *PCET* καθώς και τη τροχιακή διαδρομή για τη μεταφορά των πρωτονίων. Ελαχιστοποιεί επίσης την απόσταση μεταφοράς H^+ και ενισχύει την ηλεκτρονιακή σύζευξη μεταξύ δότη και δέκτη[145].

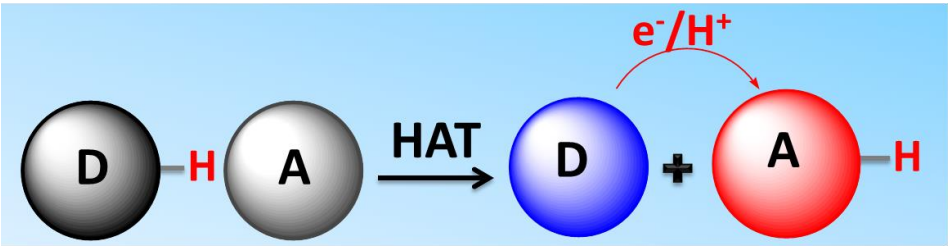
Στις διαβατικές αντιδράσεις ο ρυθμός μίας διεργασίας PCET μειώνεται κατά ένα παράγοντα περίπου 45 φορές με σύγκριση με μία αδιαβατική αντίδραση για το ίδιο ενεργειακό φράγμα ΔG^0, όπως περιγράφεται από την ημικλασσική θεωρία του Marcus[137]. Τέλος, ο διαλύτης όπου επιτελείται η αντίδραση φαίνεται να έχει συνεισφορά στις διεργασίες PCET καθώς κάποιοι διαλύτες, όπως το H_2O, δρουν ως δότες ή δέκτες πρωτονίων[145].

* Υδρίδιο: $(H^+e^-)e^-$
** Άτομο Η: (H^+e^-)

3.6. Αντιδράσεις μεταφοράς ατόμου υδρογόνου, όπου συνεπάγεται ταυτόχρονη μεταφορά ηλεκτρονίου και πρωτονίου (Hydrogen Atom Transfer reactions-HAT)

3.6.1. Γενικά

Οι διεργασίες μεταφοράς ατόμου υδρογόνου (**H**ydrogen **A**tom **T**ransfer) ή αλλιώς εν συντομία HAT, είναι η απλούστερη κατηγορία των διεργασιών PCET και περιγράφουν τις αντιδράσεις στις οποίες γίνεται *ταυτόχρονη* μεταφορά ηλεκτρονίου και πρωτονίου, δηλαδή ατόμου υδρογόνου* από/ ή σε κάποιο υπόστρωμα. Ο όρος HAT διαφοροποιείται από τον όρο PCET καθώς περιγράφει τις διεργασίες στις οποίες **e^- και H^+ μεταφέρονται ταυτόχρονα από τα ίδια μόρια–δότες** (**D**onors) **στα ίδια μόρια-αποδέκτες** (**A**cceptors) **σε ένα βήμα**[53, 151], όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.18. [7, 143, 151-153]



Σχήμα 3.18. Μηχανιστική περιγραφή διεργασίας HAT. Ως D(donors) συμβολίζονται τα μόρια-δότες και A(acceptors) τα μόρια-δέκτες.

Οι διεργασίες HAT αποτελούν το σημείο-κλειδί σε ένα πλήθος χημικών και βιοχημικών διεργασιών[6, 52, 151] και περιγράφονται από την παρακάτω σχέση:

$$XH + Y \xrightarrow{k_{XH/Y}} X + H\text{-}Y \qquad (3.9)$$

όπου με X συμβολίζεται το μόριο-δότης (D), με Y το μόριο-αποδέκτης (A) και H το άτομο του υδρογόνου ($H=H^+/e^-$). Το *k* αφορά το ρυθμό ταχύτητας της διεργασίας HAT.

Οι διεργασίες HAT συναντώνται κυρίως σε αντιδράσεις καύσης υδρογονανθράκων μεγάλης βιομηχανικής κλίμακας, σε πληθώρα ενζυμικών διεργασιών όπως η μεταφορά O_2 στο DNA ή αντιδράσεων οξείδωσης οργανικών υποστρωμάτων[52] καθώς και σε βιοχημικές δράσεις έναντι δραστικών μορφών οξυγόνου (ROS) [6, 52, 53].

Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τη διεργασία HAT αντιοξειδωτικών έναντι ROS περιγράφονται από την αντίδραση (3.10) [61, 65, 68, 71-73]

$$X\text{-}H + Y^{\bullet} \rightarrow X^{\bullet} + Y\text{-}H \qquad (3.10)$$

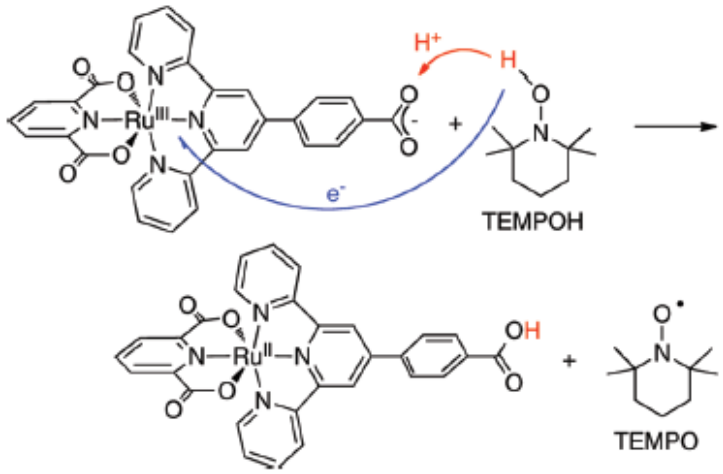
* Άτομο υδρογόνου H: (H^+e^-)

όπου Y• είναι η δραστική ρίζα που πρέπει να εξουδετερωθεί και X-Y είναι το αντιοξειδωτικό. Το σύμβολο "-" του δεσμού X-H και Y-H, υποδεικνύει ομοιοπολική σύνδεση του ατόμου υδρογόνου (H) στο X και Y, αντίστοιχα.

Σε αντίθεση, στα σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης, η διεργασία HAT αφορά τη μεταφορά ηλεκτρονίου (e^-) στο οξειδωμένο κέντρο του μετάλλου που δρα ως αποδέκτης και τη μεταφορά πρωτονίου (H^+) σε έναν υποκαταστάτη (Ligand) με στόχο την οξείδωση ενός υποστρώματος, όπως περιγράφεται από τη σχέση (3.11)

$$\mathbf{X\text{-}H + (:L) + Ox^{+} \rightarrow X + (H\text{-}L)^{+} + Ox^{0}} \qquad \mathbf{(3.11)}$$

όπου X είναι κέντρο του μετάλλου που δρα δέκτης e^-, L είναι ο υποκαταστάτης του μετάλλου που δρα ως δέκτης πρωτονίου (H^+) και Ox είναι το οργανικό υπόστρωμα το οποίο δίνει το άτομο υδρογόνου (H) με αποτέλεσμα την οξείδωσή του. Τυπικά, οι αντιδράσεις αυτές εμπίπτουν στην κατηγορία των διεργασιών PCET, όμως βιβλιογραφικά τις κατατάσσουν συχνά στην κατηγορία των διεργασιών HAT καθώς H^+/e^- μεταφέρονται σε ένα βήμα από το ίδιο μόριο-δότη σε διαφορετικούς όμως αποδέκτες[52]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας διεργασίας, αποτελεί η αντίδραση ενός συμπλόκου ρουθηνίου (Ru) με υποκαταστάτες-ιμιδαζόλια, το οποίο αλληλεπιδρά μέσω διεργασίας HAT (ή PCET) με ένα μόριο νιτροξυλίου (TEMPOH) όπου από το TEMPOH απομακρύνεται το άτομο H με αποδέκτη e^- να είναι το κέντρο Ru και αποδέκτη H^+ να είναι ο υποκαταστάτης του συμπλόκου (ιμιδαζόλιο), ενώ το μόριο TEMPOH μετατρέπεται σε ρίζα νιτροξυλίου (TEMPO), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.19[151]. Τέτοιου τύπου αντιδράσεις περιγράφονται από τη θεωρία του Marcus.



Σχήμα 3.19 Αντίδραση ενός συμπλόκου ρουθηνίου (Ru) με υποκαταστάτες-ιμιδαζόλια, το οποίο αλληλεπιδρά μέσω διεργασίας HAT με ένα μόριο νιτροξυλίου (TEMPOH) από το οποίο απομακρύνεται το άτομο H με αποδέκτη e^- να είναι το κέντρο Ru και αποδέκτη H^+ να είναι ο υποκαταστάτης του συμπλόκου (ιμιδαζόλιο), ενώ το μόριο TEMPOH μετατρέπεται σε ρίζα νιτροξυλίου (TEMPO)[151].

3.6.2. Συσχέτιση δραστικότητας διεργασίας HAT και κατάστασης σπιν των αντιδρώντων (spin state)

Από τη μελέτη του συμπλόκου [Ru-Imid][151] καθώς και άλλων, προκύπτει ότι το πλήθος των ασύζευκτων σπιν στα μόρια ή σύμπλοκα, δεν ενισχύει την ικανότητα των συμπλόκων να είναι δότες ατόμου Η (H^+/e^-)[52]. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της περίπτωσης του O_2 καθώς και της νιτροξυλικής ρίζας του TEMPO, όπου παρά τον αριθμό των ασύζευκτων σπιν που έχουν (δύο σπιν το O_2 (S=1) και ένα σπιν το μόριο TEMPO(ρίζα)), είναι φτωχοί δέκτες ατόμου Η (H^+/e^-)[52].

3.6.3. Συσχέτιση μεταξύ ρυθμού διεργασίας HAT και της ισχύς των δεσμών

Το 1938, οι Evans και Polanyi[95] πρότειναν ότι, για μία σειρά διεργασιών HAT, η λογαριθμική μορφή του **ρυθμού** της αντίδρασης (ln*k*), θα έπρεπε να προσομοιάζει την **ενέργεια** της αντίδρασης, σύμφωνα με τη σχέση

$$\boldsymbol{ln(k) = ln\left(\frac{k_B}{h}\right) - \frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}} \qquad \textbf{(3.12)}$$

όπου *k* είναι η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης, k_B είναι η σταθερά του Boltzmann, h είναι η σταθερά του Planck, T είναι η θερμοκρασία (σε Kelvin), R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων (J/mol*K) και $\Delta G^{\ddagger}$ η ενέργεια ενεργοποίησης Gibbs[*].

Σε πολλές περιπτώσεις η διεργασία HAT μεταξύ μίας ρίζας και ενός υποστρώματος R-H υπακούει στη σχέση αυτή. Οι διαφορές στις ενέργειες των αντιδράσεων, προκύπτουν από τις διαφορές στις Ενθαλπίες Διάσπασης των δεσμών (BDEs), δηλαδή στις ενθαλπίες (ΔH^0) [52].Για μία τυπική διεργασία HAT (Σχέση 3.8),

$$\mathbf{XH + Y} \xrightarrow{k_{XH/Y}} \mathbf{X + H\text{-}Y}$$

η θεωρία του Marcus, βασίζεται στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG^0) και στον ενεργειακό φραγμό ($\Delta G^{\ddagger}$) της αντίδρασης, και περιγράφονται από τη σχέση (3.13)

$$\boldsymbol{\Delta G^{\ddagger} = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda}} \qquad \textbf{(3.13)}$$

όπου ΔG^0 είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs όταν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα βρίσκονται σε άπειρη απόσταση μεταξύ τους, *λ* είναι η συνολική ενέργεια αναδιοργάνωσης και

[*] Το σύμβολο ‡ χρησιμοποιείται για τη μεταβατική διεγερμένη κατάσταση ενώ το σύμβολο (0) χρησιμοποιείται για καταστάσεις ισορροπίας.

αναπαριστά την ενέργεια που χρειάζεται, για να λάβουν τα αντιδρώντα τη γεωμετρική μορφή των προϊόντων χωρίς μεταφορά φορτίου[52]. Για μία τυπική διεργασία HAT, όπως εμφανίζεται στην αντίδραση (3.8), οι παράγοντες ΔG^0 και ΔH^0 εμφανίζουν σχεδόν όμοιες τιμές, εφόσον ο παράγοντας $\Delta S^0 \sim 0$[100]. Αυτό προκύπτει από σχέση

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (3.14)$$

όπου σε σταθερό T ή $\Delta S \sim 0$, το $\Delta G^0 = \Delta H^0$. Συνεπώς οι Ενθαλπίες Διάσπασης των δεσμών (BDEs) ισούται με την οδηγούσα δύναμη (ΔG^0).

Οι BDEs εμφανίζουν ασθενή εξάρτηση από το διαλύτη και τη θερμοκρασία της αντίδρασης, αλλά είναι λιγότερο άμεσα συνδεδεμένες με τη σταθερά της διεργασίας HAT (K). Ο ρυθμός των διεργασιών HAT σχετίζεται γραμμικά με τις ενθαλπίες (ΔH^0) της αντίδρασης που εμπίπτουν στην κατηγορία των «ομοίων» ριζών. Μεγάλες μεταβολές στους ρυθμούς αυτούς των διεργασιών παρατηρείται για διεργασίες HAT που προκύπτουν από διαφορετικές κατηγορίες ριζών. Οι αντιδράσεις αυτές διαφέρουν κατά ένα παράγοντα περίπου 10^8 σε σταθερές ρυθμού αυτο-ανταλλαγής. Για παράδειγμα, κατά τη διεργασία HAT, η αφαίρεση ενός H, από O-H δεσμούς είναι τάξεις μεγέθους ταχύτερη από ότι σε C-H δεσμούς, με όμοιες οδηγούσες δυνάμεις (ΔG^0). Αυτός είναι και ο λόγος που τα φυσικά αντιοξειδωτικά (όπως η βιταμίνη C και E), έχουν πολύ καλύτερες αντιοξειδωτικές ιδιότητες σε σύγκριση με της ομάδες C-H[6]. Η σύγκριση των αντιδράσεων των δεσμών O-H ,έναντι των δεσμών C-H αποδεικνύει ότι η δραστικότητα του HAT, δεν εξαρτάται μόνο από την ισχύ των δεσμών[52].

Οι ρυθμοί της αντίδρασης για μία τυπική διεργασία HAT της μορφής (3.8)

$$\mathbf{XH + Y} \xrightarrow{k_{XH/Y}} \mathbf{X + H\text{-}Y}$$

ακολουθούν τη σχέση του Marcus και περιγράφονται από τη σχέση (3.15):[6, 52, 151]

$$k_{xy} = \sqrt{k_{xx} k_{yy} K_{xy} f} \qquad (3.15)$$

όπου με k_{XX} και k_{YY} συμβολίζονται οι ρυθμοί αυτό-ανταλλαγής X-X και X-Y αντίστοιχα, με K_{XY} συμβολίζεται η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης της (3.8) η τιμή της οποίας είναι ανάλογη με την τιμή ΔG^0 σύμφωνα με τη σχέση

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_{XY} \qquad (3.16)$$

Επιπλέον με f συμβολίζεται ο θερμοδυναμικός φραγμός της αντίδρασης (3.8) η τιμή του οποίου είναι ~ 1 για αντιδράσεις με $|\Delta G^0|<<2\lambda$ όπως προκύπτει από τη σ
σχέση Evans-Polanyi (3.12) και τη σχέση 3.13[6].

3.6.4. Αντιοξειδωτική δράση μέσω διεργασίας HAT

Τα αντιοξειδωτικά είναι ενώσεις ή υλικά τα οποία σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να αποτρέψουν τη δράση των δραστικών μορφών οξυγόνου (ROS) και συνεπώς να προλάβουν την οξειδωτική καταστροφή βιομορίων ή υλικών από τη δράση των ελευθέρων ριζών[53, 54, 61]. Στη φύση υπάρχει πληθώρα αντιοξειδωτικών μορίων[77] με τη σημαντικότερη κατηγορία να αποτελούν οι πολυφαινόλες καθώς οι ομάδες O-H της αρωματικής τους δομής, τα καθιστούν πολύ καλά αντιοξειδωτικά[79, 81, 154, 155]. Υπάρχουν δύο κύριοι μηχανισμοί δράσης των αντιοξειδωτικών μορίων:[61, 104, 133]

[1] Η **διεργασία HAT** από το φαινολικά μόρια στις ελεύθερες ρίζες, η οποία περιγράφεται από τη σχέση (1.1α) όπως περιγράψαμε στο Κεφάλαιο 1:

$$\mathbf{ArOH + R^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet} + R\text{-}H} \qquad \mathbf{(3.17)}$$

όπου (e^-/H^+) μεταφέρονται ταυτόχρονα ως ένα σωματίδιο από την ίδια O-H του φαινολικού μορίου (ArOH) στην ελεύθερη ρίζα ($R^{\bullet}$) εξουδετερώνοντάς τη (R-H). Στο μηχανισμό αυτό η Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού (BDE) O-H είναι πολύ σημαντική παράμετρος για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης των μορίων καθώς όσο πιο ασθενείς είναι ο δεσμός O-H, τόσο ευκολότερη είναι η ικανότητα τους να απενεργοποιούν ελεύθερες ρίζες. Η διάσπαση του δεσμού O-H περιγράφεται από τη σχέση 3.18:[61, 65, 68, 71-73].

$$\mathbf{ArO\text{-}H \rightarrow ArO^{\bullet} + H^{\bullet}} \qquad \mathbf{(3.18)}$$

[2] Ο δεύτερος μηχανισμός αφορά διαδοχική ET/PT διεργασία όπου αρχικά ένα ηλεκτρόνιο (e^-) μεταφέρεται από το αντιοξειδωτικό (φαινολικό μόριο) στην ελεύθερη ρίζα ($R^{\bullet}$) η οποία μετατρέπεται σε κατιονική ρίζα($ArOH^{\bullet+}$) σύμφωνα με την αντίδραση (3.19α):

$$\mathbf{ArOH + R^{\bullet} \rightarrow ArOH^{\bullet+} + R^-} \qquad \mathbf{(Διεργασία\text{-}ET)\ (3.19α)}$$

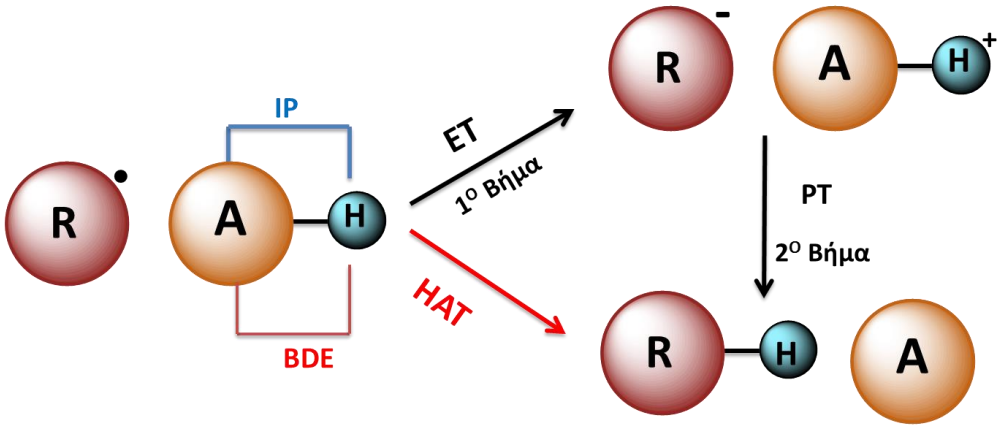
Και στη συνέχει ακολουθεί η αντίδραση (3.19β)

$$\mathbf{ArOH^{\bullet+} + R^- \rightarrow ArO^{\bullet} + RH} \qquad \mathbf{(Διεργασία\text{-}PT)\ (3.19β)}$$

όπου το πρωτόνιο (H^+) μεταφέρεται από την κατιονική ρίζα($ArOH^{\bullet+}$) στη ρίζα R.

Σε αυτή την περίπτωση η κατιονική ρίζα ($ArOH^{\bullet+}$)που δημιουργείται κατά τη διεργασία ET (3.19α) πρέπει να είναι σταθερή έτσι ώστε να μην αλληλεπιδρά με τα μόρια του υποστρώματος. Ο μηχανισμός αυτός βασίζεται κυρίως στην ενέργεια ιονισμού (ionization potential-IP) των αντιοξειδωτικών, καθώς όσο χαμηλότερη είναι η ενέργεια αυτή τόσο πιο εύκολα γίνεται η αφαίρεση του ηλεκτρονίου[61]. Οι δύο κύριοι αυτοί μηχανισμοί δράσης των αντιοξειδωτικών μορίων παρουσιάζονται συγκριτικά στο Σχήμα 3.20.

Συνεπώς το ενεργειακό κόστος των δύο αυτών διεργασιών είναι διαφορετικό και μικρότερο για τη διεργασία HAT η οποία καθορίζεται σε ένα κύριο βήμα απαλλαγμένο από ηλεκτροστατικές επιδράσεις καθώς το άτομο H είναι ηλεκτρικά ουδέτερο με το BDE να είναι η παράμετρος που καθορίζει την αντιοξειδωτική ικανότητα. Σε αντίθεση η διαδοχική διεργασία ET/PT περιγράφεται από δύο βήματα και η βασική παράμετρος είναι η ενέργεια ιονισμού (IP) των αντιοξειδωτικών. Έτσι προκύπτει ότι η διεργασία HAT είναι λιγότερο ενεργοβόρα από τη διεργασία ET/PT[100].



Σχήμα 3.20. Κύριοι μηχανισμοί δράσης των αντιοξειδωτικών μορίων και παράγοντες που επιδρούν στους μηχανισμούς αυτούς. Ως [A] συμβολίζεται το αντιοξειδωτικό και ως [R] η ελεύθερη ρίζα.

Τα περισσότερα πολυφαινολικά μόρια όπως οι βιταμίνες C και E, το γαλλικό οξύ (Gallic acid) κ.α. τα οποία διαθέτουν τουλάχιστον δύο υδροξυλομάδες έχοντας πολύ μικρές BDEs δρουν αντιοξειδωτικά μέσω διεργασίας HAT[61] σύμφωνα με τις αντιδράσεις (3.20α) και (3.20β) [61, 65, 68, 71-73]

$$\mathbf{ArOH + R^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet} + (H^{\bullet}) + R^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet} + RH} \qquad \mathbf{(3.20\alpha)}$$

όπου $R^{\bullet}$ είναι η δραστική ρίζα που πρέπει να εξουδετερωθεί και ArOH είναι το αντιοξειδωτικό, ενώ $ArO^{\bullet}+(H^{\bullet})+R$ είναι η μεταβατική κατάσταση που περιγράφει τη διεργασία HAT. Τονίζεται ότι η παρομοίωση του $ArO^{\bullet}$ ως σταθερό προϊόν θα δημιουργούσε

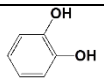
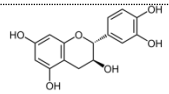
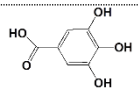
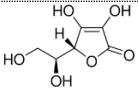
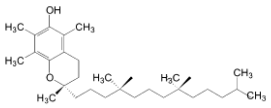
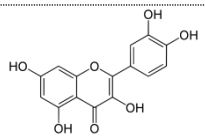
πρόβλημα. Έτσι τα φαινολικά μόρια με δύο O-H ανά μόριο έχουν την ικανότητα διενέργειας και ενός δεύτερου βήματος HAT που περιγράφεται από την αντίδραση (3.20β)

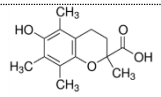
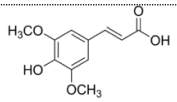
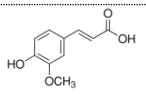
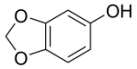
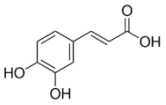
$$\mathbf{R^{\bullet} + Ar(O^{\bullet})OH \rightarrow Ar: + (H^{\bullet}) + R^{\bullet} \rightarrow Ar: + RH}$$ (διαμαγνητικό) **(3.20β)**

όπου (Ar:) είναι η μεταβατική δομή-ρίζα.

Συνεπώς, όπως ήδη περιγράψαμε παραπάνω στη διεργασία HAT η Ενθαλπία Διάσπασης του Δεσμού (BDE) O-H είναι η θερμοδυναμική παράμετρος-κλειδί για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης[66, 68-71] Επιπλέον, ο αριθμός και η θέση των ομάδων O-H προσδιορίζει την αντιοξειδωτική ικανότητα των πολυφαινολών[63, 64], καθώς επίσης και το περιβάλλον των ατόμων H φαίνεται να έχει σημαντική επίδραση στην αντιοξειδωτική ικανότητα των πολυφαινολών[104]. Στον Πίνακα 3.2 παρατίθενται οι τιμές BDE για τα γνωστότερα αντιοξειδωτικά.

Πίνακας 3.2. Χαρακτηριστικές τιμές Ενθαλπίας Διάσπασης Δεσμών (BDE) O-H για φαινολικά μόρια που χρησιμοποιούνται συχνά για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες

Μόρια	**Δομή**	**BDE (kcal/mol)**	**Βιβλιογραφική αναφορά**
Κατεχόλη (Catechol)		80.1	68, 70
Φαινόλη Phenol		88.3	61, 62, 71
Κατεχίνη ((+)-Catechin)		77.9	70
Γαλλικό οξύ (Gallic acid)		73-77	61, 70
L-ασκορβικό οξύ (Βιταμίνη C)		68.5	71
α-τοκοφερόλη (Βιταμίνη E)		75	69, 71
Κουερσετίνη (Quercetin)		72.9	70

Trolox		71.6	67
Σιναπικό οξύ (Sinapic acid)		81.2	62
Φερουλικό οξύ (Ferulic acid)		83.5	62
Σεσαμόλη (Sesamol)		80.6	62
Καφεϊκό οξύ (Caffeic acid)		80.0	62

3.6.5.Σχέση μεταβατικής κατάστασης και κατάσταση ισορροπίας στις διεργασίες HAT

Για εξώθερμες αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, πρώτοι οι Evans και Polanyi[156]και αργότερα ο Semenov[157] ανέφεραν ότι μία συσχέτιση μεταξύ της ενέργειας ενεργοποίησης Ea της αντίδρασης και της ενθαλπίας τη ΔH^0 της κατάστασης ισορροπίας της αντίδρασης σύμφωνα με τη σχέση (3.21)

$$\mathbf{Ea(kcal/mol)=\alpha\,\Delta H^0+\beta} \qquad \mathbf{(3.21)}$$

Η Ενέργεια ενεργοποίησης (Ea) μίας διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων εκφράζει τον ενεργειακό φραγμό που πρέπει να υπερκαλυφθεί για να λάβει χώρα η διεργασία*, ενώ α, β είναι σταθερές. Η σταθερά α εξαρτάται από τη θέση της μεταβατικής κατάστασης κατά την εξέλιξη της αντίδρασης.

Εφόσον όπως περιγράψαμε πιο πάνω για τις διεργασίες HAT οι Ενθαλπίες Διάσπασης των δεσμών (BDEs) O-H προκύπτουν από τις διαφορές στις, δηλαδή στις ενθαλπίες (ΔH^0) της αντίδρασης , συνεπώς για αντιδράσεις της μορφής (3.20)

$$\mathbf{ArOH + R^{\cdot} \rightarrow ArO^{\cdot} + (H^{\cdot}) + R^{\cdot} \rightarrow ArO^{\cdot} + RH}$$

η σχέση (3.21) διαμορφώνεται στη μορφή:

* Σύμφωνα με τη σχέση Arrhenius, η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) χρησιμοποιείται για να περιγράψει την ενέργεια που απαιτείται για να φτάσει η αντίδραση στη μεταβατική κατάσταση. Ομοίως, η σχέσης Eyring περιγράφει τον ρυθμό μίας χημικής αντίδρασης, όπου αντί για το Ea χρησιμοποιεί τον όρο ενέργεια Gibbs της μεταβατικής κατάστασης ($\Delta G^{\ddagger}$) για να περιγράψει την ενέργεια της μεταβατικής κατάστασης. Αυτό σημαίνει ότι οι όροι Ea και $\Delta G^{\ddagger}$ είναι παρόμοιοι αλλά όχι ταυτόσημοι καθώς η ενέργεια Gibbs της μεταβατικής κατάστασης ($\Delta G^{\ddagger}$) περιέχει και τον εντροπικό και ενθαλπικό όρο σύμφωνα με τη σχέση: $\Delta G^{\ddagger}= \Delta H^{\ddagger}-T\Delta S^{\ddagger}$

$$\mathbf{Ea=\alpha\ BDE(ArOH)+\beta} \qquad \mathbf{(3.22)}$$

Όπου δείχνει ότι για αντιδράσεις φαινολικών μορίων με ελεύθερες ρίζες, υπάρχει μία λογαριθμική συσχέτιση των μεγεθών της Ενθαλπίας Διάσπασης του Δεσμού (BDE) O-H με την ενέργεια ενεργοποίησης Ea της μεταβατικής κατάστασης της αντίδρασης, η οποία περιγράφει τη διεργασία HAT. Ωστόσο όπως διαπιστωθεί από τους Cohen και Marcus [158] η σχέση αυτή δεν είναι απόλυτα γραμμική.

Όπως έχει προταθεί από τον Foti *et al.*[62, 159] για αντιδράσεις της μορφής

$$\mathbf{ArOH+\ DPPH^{\bullet}\rightarrow ArO^{\bullet}+\ DPPH-H}$$

όπου η αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών μορίων προσμετράται με την μέθοδο του $DPPH^{\bullet}$ [63, 76-79] που καθιερώθηκε από τον Brand-Williams το 1995[76] όπως περιγράψαμε στο Κεφάλαιο 1, η σχέση (3.22) διαμορφώνεται ως

$$\mathbf{Ea(kcal/mol)=0.918\ BDE(kcal/mol)-70.27} \qquad \mathbf{(3.23)}$$

καθώς

$$\mathbf{\Delta H^{0}=\ BDE\ (ArO\text{-}H)\text{-}BDE(DPPH\text{-}H)=BDE\ (ArO\text{-}H)\text{-}78.9(kcal/mol)} \qquad \mathbf{(3.24)}$$

Και α=0.918 (που αντιπροσωπεύει τη θέση της μεταβατικής κατάστασης της αντίδρασης σύμφωνα με τον Foti *et al.*[62, 159]). Συνεπώς από τη σχέση (3.24), η σχέση (3.23) διαμορφώνεται σε

$$\mathbf{Ea=0.918\ BDE(ArOH)\text{-}70.27\ (r^{2}\sim0.9)} \qquad \mathbf{(3.25)}$$

Για τα περισσότερα φαινολικά μόρια όπως μελετήθηκαν από τον Foti *et al. al*[62] η παραπάνω σχέση (3.25) έχει επίπεδο ακρίβειας περισσότερο από 1 kcal/mol.

Έτσι είναι ξεκάθαρο ότι η βελτιστοποίηση της αντιοξειδωτικής τεχνολογίας μπορεί να επιτευχθεί με ελάττωση των τιμών BDE των δεσμών O-H των πολυφαινολικών μορίων.

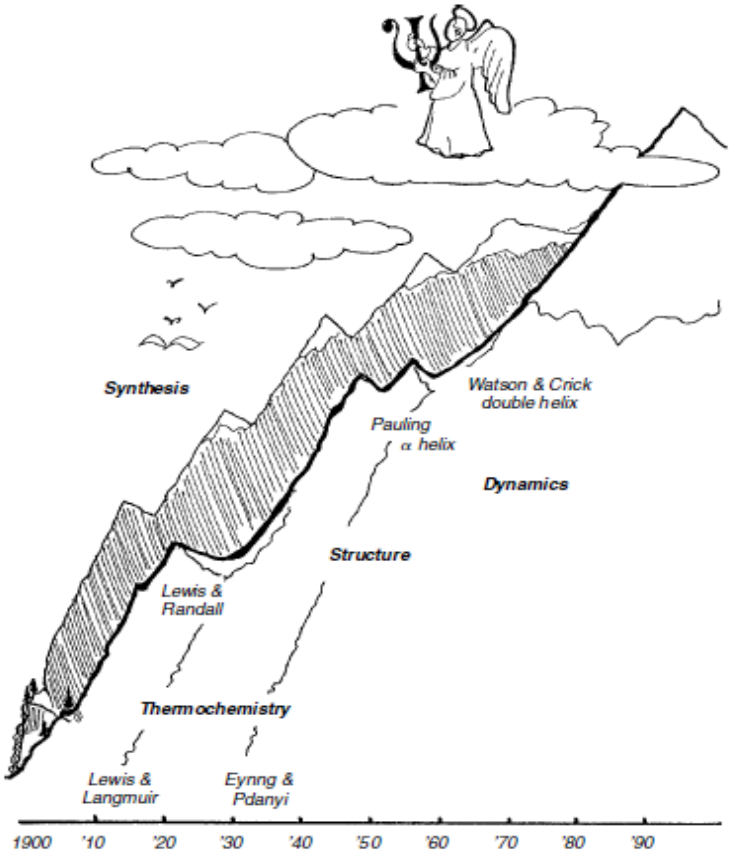
Κεφάλαιο 4ο

Θερμοδυναμική της μεταφοράς

Ηλεκτρονίων-Πρωτονίων

4.1. Θερμοδυναμική αντιδράσεων

Η θερμοδυναμική των αντιδράσεων μελετά τη σχέση της θερμότητας και του έργου με τις χημικές αντιδράσεις[160]. Η θερμοχημεία είναι ο κλάδος της χημείας που μελετά τη θερμότητα που εκλύεται ή απαιτείται από μία χημική αντίδραση[161]. Στο Σχήμα 4.1 απεικονίζεται από τον Herschbach [162], η θερμοχημεία ως ένα βουνό το οποίο αντικατοπτρίζει τη δομή και τα δυναμικά μίας χημικής αντίδρασης, η κατάκτηση του οποίου είναι απαραίτητη για την κατανόηση μίας χημικής αντίδρασης. Οι πρώτες μελέτες για τη θερμοχημεία οργανο-μεταλλικών συμπλόκων πραγματοποίηθηκαν από τον H.A. Skinner το 1978[163]. Η λέξη *δυναμικά* μπορεί να αντικαταστήσει τη λέξη *θερμοχημεία* για να δώσει έμφαση στις μεθόδους που περιλαμβάνουν πειραματικό προσδιορισμό της θερμότητας [161].



Σχήμα 4.1. Σχηματική απεικόνιση θερμοχημείας από τον Herschbach[162], ως ένα βουνό το οποίο αντικατοπτρίζει τη δομή και τα δυναμικά μίας χημικής αντίδρασης, όπως μελετήθηκαν από διάφορες επιστημονικές ομάδες κατά τη διάρκεια των ετών.

Η *θεωρία μεταβατικής κατάστασης* εισάγει μία θερμοδυναμική προσέγγιση στους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων, όπου η σταθερά της ταχύτητας εκφράζεται με θερμοδυναμικές παραμέτρους[93].

4.2. Θεωρία μεταβατικής κατάστασης (transition state theory)

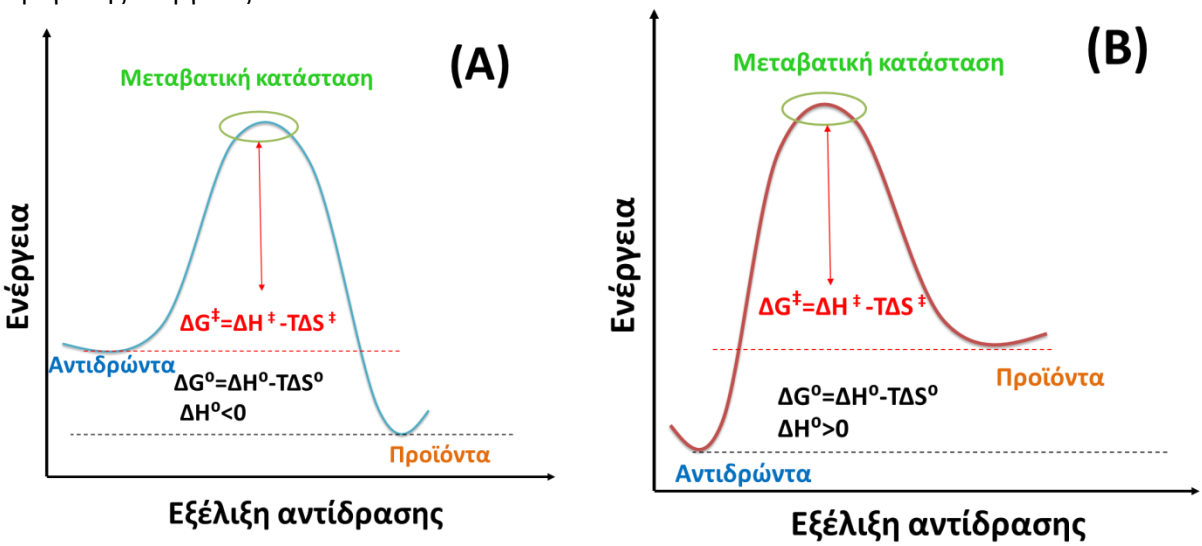
4.2.1. Γενικά

Η **μεταβατική κατάσταση (transition state)** μιας χημικής αντίδρασης ορίζεται ως η κατάσταση που αντιστοιχεί στην υψηλότερη δυναμική ενέργεια σε συνάρτηση με την πρόοδο της αντίδρασης. Σε αυτό το σημείο, υποθέτοντας μια τέλεια μη αντιστρεπτή αντίδραση (irreversible reaction), η σύγκρουση των μορίων των αντιδρώντων δίνει πάντα σχηματισμό προϊόντων. Ο συμβολισμός ‡ αφορά τη μεταβατική κατάσταση[164].

Η θεωρία μεταβατικής κατάστασης (**T**ransition **S**tate **T**heory), περιγράφει τους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων (reaction rates) και χρησιμοποιείται για τον ποσοτική κατανόησή τους. Η TST εφαρμόζεται σε διαμοριακές αντιδράσεις της μορφής:

$$\mathbf{A+B} \xrightarrow{k} \mathbf{C} \qquad \textbf{(4.1)}$$

όπου τα αντιδρώντα συμβολίζονται ως A, B προς σχηματισμό του προϊόντος C, με σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης *k*. Το ενεργειακό προφίλ εξώθερμης και ενδόθερμης αντίδρασης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2, όπου η μεταβατική κατάσταση αντιστοιχεί στην περιοχή της μέγιστης ενέργειας[93].



Σχήμα 4.2. Ενεργειακό προφίλ (A) εξώθερμης αντίδρασης και (B) ενδόθερμης αντίδρασης. Ο οριζόντος άξονας αντιστοιχεί στην εξέλιξη της αντίδρασης και οι κάθετες στη δυναμική ενέργεια. Η μεταβατική κατάσταση αντιστοιχεί στη μέγιστη ενέργεια[93].

Ο ρυθμός της αντίδρασης (4.1), δίνεται από τη σχέση (4.2):

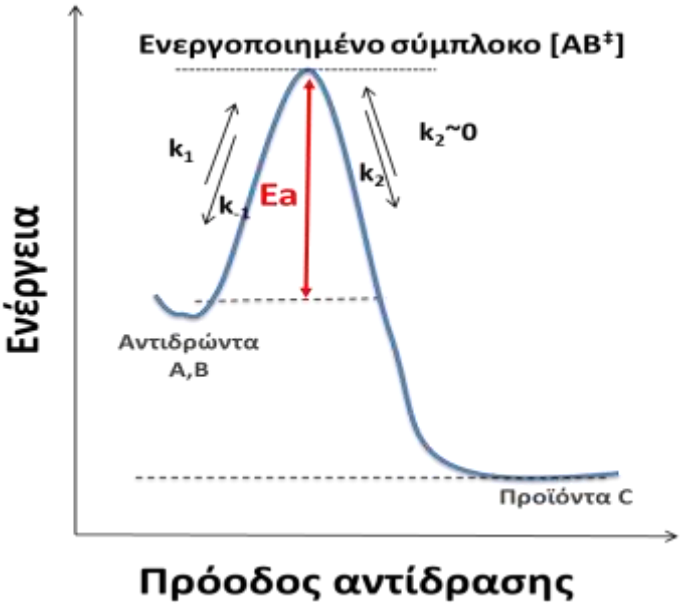
$$\mathbf{r} = \frac{\mathbf{d[C]}}{\mathbf{dt}} = \boldsymbol{k} * \mathbf{[A][B]} \qquad \textbf{(4.2)}$$

όπου με *k* συμβολίζεται η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης (reaction rate constant), ενώ με [A],[B] οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων A,B (σε mol ανά μονάδα όγκου).

Σύμφωνα τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση θα πρέπει να σχηματιστεί κατά τη σύγκρουση των αντιδρώντων A,B ένα ενδιάμεσο προϊόν ($AB^{‡}$). Το προϊόν αυτό απορροφά την ενέργεια ενεργοποίησης (Εα) και ονομάζεται **ενεργοποιημένο σύμπλοκο**[93]. Η θεωρία μεταβατικής κατάστασης λοιπόν, συνδυάζει τους ρυθμούς των αντιδράσεων με τη σταθερά ισορροπίας μεταξύ των αντιδρώντων και του ενεργοποιημένου συμπλόκου και στην πραγματικότητα η αντίδραση 4.1 διαμορφώνεται ως:

$$\mathbf{A+B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{AB^{‡}} \underset{k_{-2}\sim 0}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathbf{C}^{*} \qquad \textbf{(4.3)}$$

Στο Σχήμα 4.3 απεικονίζεται το διάγραμμα της ενέργεια των μορίων που αντιδρούν σε συνάρτηση με την πρόοδο της αντίδρασης.



Σχήμα 4.3. Ενεργειακό προφίλ εξώθερμης αντίδρασης. Ο οριζόντος άξονας αντιστοιχεί στην εξέλιξη της αντίδρασης και οι κάθετες στη δυναμική ενέργεια. Το **ενεργοποιημένο σύμπλοκο** αντιστοιχεί στην περιοχή κοντά στη μέγιστη δυναμική ενέργεια [93].

---

[*] **Το *k*-₂~*0* συμβολίζει μη αντιστρεπτή μεταβολή στα προϊόντα της αντίδρασης, δηλαδή το φράγμα είναι πολύ μεγάλο για να επιτρέψει επιστροφή από το C στο $AB^{‡}$.**

Όπως φαίνεται λοιπόν στο διάγραμμα του Σχήματος 4.3, κατά μήκος της επίπεδης περιοχής στα αριστερά, τα αντιδρώντα πλησιάζουν το ένα το άλλο. Στο σημείο αυτό διαθέτουν κινητική ενέργεια ενώ η δυναμική τους ενέργεια είναι σταθερή. Η αρχή της ανόδου της καμπύλης σημαίνει ότι τα δύο μόρια έχουν αρκετή ενέργεια έτσι ώστε να επιδρούν το ένα πάνω στο άλλο. Κατά τη διάρκεια της σύγκρουσης των αντιδρώντων μορίων, τα αντιδρώντα επιβραδύνουν τις κινητικές του ενέργειες, έτσι ώστε να σχηματίσουν την απαραίτητη δυναμική ενέργεια για να «ανέβουν» την καμπύλη. Αν τα αντιδρώντα διαθέτουν αρκετή ενέργεια, μπορούν να ξεπεράσουν όλους τους φραγμούς έως την κορυφή. Στο σημείο που η δυναμική ενέργεια της αντίδρασης γίνει μέγιστη ή της **«μεταβατικής κατάστασης» ('transition state')**, ευνοείται ο σχηματισμός του **ενεργοποιημένου συμπλόκου $\mathbf{AB^{\ddagger}}$**[165]. Το υψηλής ενέργειας σχηματιζόμενο σύμπλοκο αντικατοπτρίζει μία **ασταθή κατάσταση**, στην οποία υπάρχει σπάσιμο και σχηματισμός δεσμών για τη δημιουργία του προϊόντος C**,** ή την επαναπαραγωγή των αντιδρώντων A,B. Όταν υπεκαλυφθεί ο ενεργειακός φραγμός, ευνοείται ο σχηματισμός των προϊόντων C.

Συχνά σε πολλά συγγράμματα ο όρος *ενεργοποιημένο σύμπλοκο* συγχέεται με τον όρο *μεταβατική κατάσταση*. Ωστόσο, διαφέρει από την μεταβατική κατάσταση στο γεγονός ότι η μεταβατική κατάσταση αντιπροσωπεύει μόνο την υψηλότερη δυναμική ενέργεια διαμόρφωσης των ατόμων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ενώ το ενεργοποιημένο σύμπλοκο αναφέρεται σε μία πληθώρα διαμορφώσεων κοντά στην μεταβατική κατάσταση όπου τα αντιδρώντα κατά την αλληλεπίδρασή τους αρχίζουν και αποκτούν πυρηνικές και ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις χαρακτηριστικές των προϊόντων, αρχίζουν δηλαδή να μετασχηματίζονται από αντιδρώντα σε προϊόντα. Αυτό μπορεί να οπτικοποιηθεί με όρους συντεταγμένων μιας αντίδρασης, όπου η μεταβατική κατάσταση αντιστοιχεί σε μοριακή διαμόρφωση στην αιχμή του διαγράμματος (Σχήμα 4.3) ενώ το ενεργοποιημένο σύμπλοκο περιγράφεται σε οποιοδήποτε σημείο κοντά στο ανώτατο όριο της καμπύλης του διαγράμματος, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3[93]. Οι αλλαγές στη συγκέντρωση του ενεργοποιημένου συμπλόκου $\mathbf{AB^{\ddagger}}$ συναρτήσει του χρόνου ακολουθούν την ακόλουθη σχέση[93]:

$$\frac{\mathbf{d[AB^{\ddagger}]}}{\mathbf{dt}} = \boldsymbol{k_1}\mathbf{[A][B]} - \boldsymbol{k_{-1}}\mathbf{[AB^{\ddagger}]} - \boldsymbol{k_2}\mathbf{[AB^{\ddagger}]} \quad \textbf{(4.4)}$$

Καθώς σε μία από τις βασικές παραδοχές της TST ισχύει ότι στη μεταβατική κατάσταση, υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ του ενεργοποιημένου συμπλόκου $\mathbf{AB^{\ddagger}}$ και των αντιδρώντων A και B, οι συνιστώσες k_1[A][B] και k_{-1}[AB‡] αλληλοεξαρτώνται, δηλαδή

k_1[A][B]-k_{-1}[$AB^{\ddagger}$]=0. Έτσι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του [$AB^{\ddagger}$] και η σχέση 4.4 διαμορφώνεται ως εξής:

$$\frac{\mathbf{d[C]}}{\mathbf{dt}} = -\frac{\mathbf{d[AB^{\ddagger}]}}{\mathbf{dt}} = \boldsymbol{k_2}\mathbf{[AB^{\ddagger}]} \qquad \textbf{(4.5)}$$

όπου το k_2 ή αλλιώς $k^{\ddagger}$ (ρυθμός της μεταβατικής κατάστασης) προσδιορίζεται ως:

$$\boldsymbol{k_2} = \frac{\mathbf{k_B * T}}{\mathbf{h}} \qquad \textbf{(4.6)}$$

όπου k_B = η σταθερά Boltzmann (1.381* 10^{-23} J * K^{-1}), T = η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin (K) και h = η σταθερά Plank (6.626 *10^{-34} J* s). Η παράμετρος k_2 ή αλλιώς $k^{\ddagger}$ αναφέρεται και ως παγκόσμια σταθερά ρυθμού της μεταβατικής κατάστασης (universal rate constant for a transition state), και **έχει τιμή ανεξάρτητη από το είδος των αντιδρώντων (~6*10^{-12} sec^{-1} σε RT).**

Όταν μία αντίδραση έχει περιέλθει σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, τα σωματίδια στη μεταβατική κατάσταση θα είναι σε ισορροπία τόσο με τα αντιδρώντα όσο και με τα προϊόντα, οι δε συγκεντρώσεις τους μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων. Η θεωρία μεταβατικής κατάστασης υποθέτει ότι ακόμη και όταν τα αντιδρώντα δεν βρίσκονται σε ισορροπία με τα προϊόντα, **τα αντιδρώντα βρίσκονται σε ισορροπία με τα σωματίδια της μεταβατικής κατάστασης**[166]. Έστω ότι η αντίδραση έχει περιέλθει σε κατάσταση ισορροπίας. Κάτω από τις συνθήκες αυτές, τα σωματίδια στη μεταβατική κατάσταση θα είναι σε ισορροπία τόσο με τα αντιδρώντα όσο και με τα προϊόντα. Σε κάθε χρονική στιγμή, στη μεταβατική κατάσταση θα υπάρχει ένας αριθμός σωματιδίων $N^{\ddagger}$, ένα μέρος του οποίου θα αποτελείται από μεταβατικές καταστάσεις που άρχισαν ως αντιδρώντα $N_{\alpha}^{\ddagger}$, και ένα μέρος από μεταβατικές καταστάσεις που άρχισαν ως προϊόντα $N_{\pi}^{\ddagger}$, έτσι ώστε:

$$\mathbf{N^{\ddagger}} = \mathbf{N_{\alpha}^{\ddagger}} + \mathbf{N_{\pi}^{\ddagger}} \qquad \textbf{(4.7)}$$

Επειδή οι συχνότητες και προς τις δύο κατευθύνσεις είναι ίσες (λόγω ισορροπίας) θα πρέπει:

$$\mathbf{N_{\alpha}^{\ddagger}} = \mathbf{N_{\pi}^{\ddagger}} = \frac{\mathbf{N^{\ddagger}}}{\mathbf{2}} \qquad \textbf{(4.8)}$$

Αν υποτεθεί ότι ξαφνικά (δηλαδή λόγω της μεγάλης k_2) τα προϊόντα απομακρύνονται από τον χώρο όπου πραγματοποιείται η αντίδραση, τότε οι μεταβατικές καταστάσεις που

άρχισαν ως προϊόντα θα εκμηδενισθούν ($N_{\pi}^{\ddagger}$=0). Επειδή όμως η ροή των αντιδρώντων μέσω της μεταβατικής κατάστασης θα μείνει αμετάβλητη (διότι οι ταχύτητες προς τη μία ή την άλλη κατεύθυνση είναι ανεξάρτητες), ο αριθμός των μεταβατικών καταστάσεων $N_{\alpha}^{\ddagger}$ θα μείνει αμετάβλητος και ίσος με

$$\mathbf{N_{\alpha}^{\ddagger} = \frac{N^{\ddagger}}{2}}$$

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να τονιστεί ότι η θεωρία δεν αναφέρεται στην ύπαρξη μίας κλασσικής δυναμικής ισορροπίας μεταξύ αντιδρώντων και μεταβατικών καταστάσεων, αλλά στο γεγονός ότι η ροή των μεταβατικών καταστάσεων προς την κατεύθυνση των προϊόντων (με k_2) είναι ανεξάρτητη και σταθερή της ροής προς την κατεύθυνση των αντιδρώντων (με k_1). Η ισορροπία αυτή μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

$$\mathbf{\frac{[AB^{\ddagger}]}{[A][B]} = K^{\ddagger}} \qquad \textbf{(4.9)}$$

όπου $[AB^{\ddagger}]$ είναι η συγκέντρωση του ενεργοποιημένου συμπλόκου στη μεταβατική κατάσταση, και [A],[B] είναι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων A,B αντίστοιχα. Με $\mathbf{K^{\ddagger}}$ συμβολίζεται **η σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας (thermodynamic equilibrium constant)**.

Καθώς η κατάσταση ισορροπίας επιτυγχάνεται ταχέως, τα αντιδρώντα A,B και το ενεργοποιημένο σύμπλοκο $AB^{\ddagger}$ μειώνονται με τον ίδιο ρυθμό. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη τις σχέσεις (4.6) και (4.9), η σχέση (4.5) διαμορφώνεται ως εξής:

$$\mathbf{-\frac{d[AB^{\ddagger}]}{dt} = \left(\frac{k_B T}{h}\right) * K^{\ddagger}[A][B]} \qquad \textbf{(4.10)}$$

Συνεπώς, η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης 4.1 όπου k_2 αντικαθίσταται με $\frac{k_B T}{h}$, και βασιζόμεη στη σχέση 4.10, υπολογίζεται από τη σχέση[93]:

$$\boldsymbol{k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) K^{\ddagger} = k_2 * K^{\ddagger} = \frac{k_B T}{h}\frac{[AB]^{\ddagger}}{[A][B]}} \qquad \textbf{(4.11)}$$

4.2.2. Συντελεστής διαβίβασης (transmission coefficient)

Μία από τις βασικές προϋποθέσεις της TST είναι ότι η μεταβατική κατάσταση είναι «σημείο χωρίς επιστροφή», δηλαδή όσα συστήματα διέρχονται της μεταβατικής κατάστασης προς την κατεύθυνση των προϊόντων καταλήγουν σε προϊόντα. Σε ορισμένες περιπτώσεις όμως είναι απαραίτητο η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης να διορθωθεί

κατά ένα παράγοντα, ο οποίος λαμβάνει υπόψη την πιθανότητα, σε ορισμένα συστήματα που έχουν περάσει από τη μεταβατική κατάσταση, να μη καταλήγουν τελικά σε προϊόντα. Ο παράγοντας αυτός ονομάζεται *«συντελεστής διαβίβασης»* και συμβολίζεται συνήθως με *κ*, οι δε τιμές που μπορεί να πάρει είναι από 0 έως 1. Έτσι η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί ως[93, 167]:

$$\boldsymbol{k = \kappa \frac{k_B T}{h} K^{\ddagger}} \qquad \textbf{(4.12)}$$

Στις περισσότερες αντιδράσεις, όπου υπάρχει δημιουργία προϊόντων, η τιμή του *κ* υπολογίζεται κοντά στο 1 (*κ~1)*.

4.2.3. Βασικές παραδοχές της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης

Ανακεφαλαιώνοντας, οι βασικές παραδοχές της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης είναι[97, 165]

[1] Στην κορυφή του ενεργειακού φραγμού (transition state) υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ του ενεργοποιημένου συμπλόκου $AB^{\ddagger}$ και των αντιδρώντων, όχι των προϊόντων.

[2] Ο ολικός ρυθμός των χημικών αντιδράσεων είναι ανάλογος των συγκεντρώσεων του ενεργοποιημένου συμπλόκου $AB^{\ddagger}$

[3] Η μετατροπή του ενεργοποιημένου συμπλόκου $AB^{\ddagger}$ σε προϊόντα, αυξάνεται γρήγορα με ρυθμό $\frac{k_B T}{h}$.

Η θεωρία μεταβατικής κατάστασης αναφέρεται αλλιώς ως "θεωρία ενεργοποιημένου συμπλόκου" ή ως "θεωρία απολύτων ρυθμών αντίδρασης" [93, 165].

4.3. Θερμοδυναμική έκφραση της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης

4.3.1. Γενικά

Οι ρυθμοί των χημικών αντιδράσεων μπορούν να εκφραστούν μέσα από ενεργειακές αλλαγές. Η εξέταση μιας αντίδρασης από θερμοδυναμική άποψη μπορεί να υποδείξει αν σε μια αντίδραση ευνοείται ο σχηματισμός προϊόντων, επειδή αυτά είναι σταθερότερα, δηλαδή έχουν μικρότερη ελεύθερη ενέργεια Gibbs από τα αντιδρώντα. Υπάρχουν δύο τρόποι για να διαπιστωθεί πότε μια αντίδραση ευνοείται, είτε να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης ($K^{\ddagger}$), γνωρίζοντας ότι όσο πιο μεγάλη

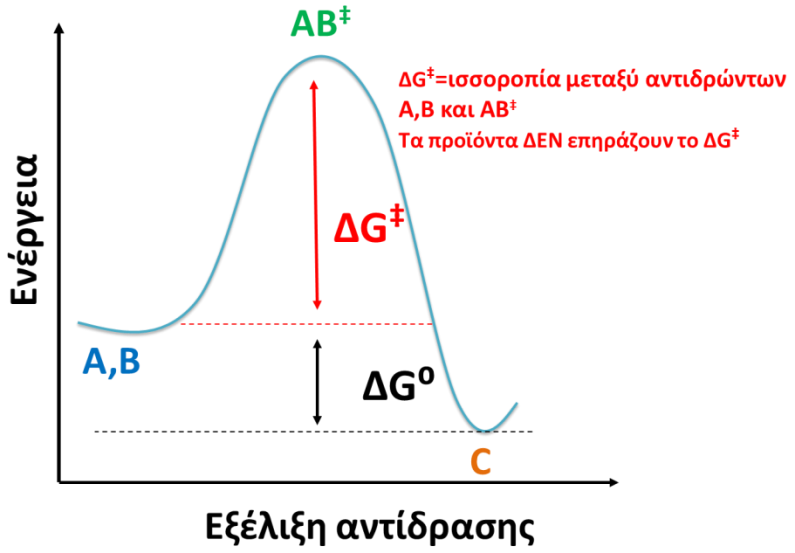
είναι η τιμή της, τόσο περισσότερο ευνοείται ο σχηματισμός των προϊόντων, είτε να εξεταστεί αν η ενέργεια των προϊόντων είναι μικρότερη από αυτή των αντιδρώντων.

Η θερμοδυναμική έκφρασης της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης αναπτύχθηκε αρχικά από τον Arrhenius το 1889[94] και εν συνεχεία το 1935 από τον Henry Eyring, και από τους Meredith Gwynne Evans και Michael Polanyi [93, 95-98]. Οι εξισώσεις **Arrhenius** και **Eyring-Polanyi** περιγράφουν την εξάρτηση του ρυθμού των χημικών αντιδράσεων από τη θερμοκρασία[97]. Αναλυτικότερα, στη θεωρία μεταβατικής κατάστασης υποτίθεται ότι ισχύει η έκφραση ισορροπίας $\Delta G^{O}=-RTlnK^{O}$ και $\Delta G^{O}=\Delta H^{O}-T\Delta S^{O}$. Έτσι υπό την υπόθεση αυτή, **η θερμοδυναμική έκφραση της σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας $K^{‡}$, μεταξύ αντιδρώντων [A],[B] και του μεταβατικού συμπλόκου [$AB^{‡}$] για τη μεταβατική κατάσταση**, δίνεται από τις σχέσεις[93, 95]:

$$\Delta G^{‡}=-RTlnK^{‡} \qquad (4.13)$$

$$\Delta G^{‡}=\Delta H^{‡}-T\Delta S^{‡} \qquad (4.14)$$

όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων=8.3145 J/mol*K. Ως $\Delta G^{‡}$ ορίζεται ως ενέργεια ενεργοποίησης Gibbs ή πρότυπη ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης και αντιστοιχεί στη διαφορά της ενέργειας Gibbs μεταξύ της μεταβατικής κατάστασης μιας αντίδρασης (είτε στοιχειώδους είτε σταδίων) και της βασικής κατάστασης των αντιδρώντων.



Σχήμα 4.4. Ενεργειακό διάγραμμα εξώθερμης αντίδρασης, όπου απεικονίζεται η διαφορά της ενέργειας ΔG μεταξύ της μεταβατικής ($\Delta G^{‡}$) και της θεμελιώδους κατάστασης (ΔG°)

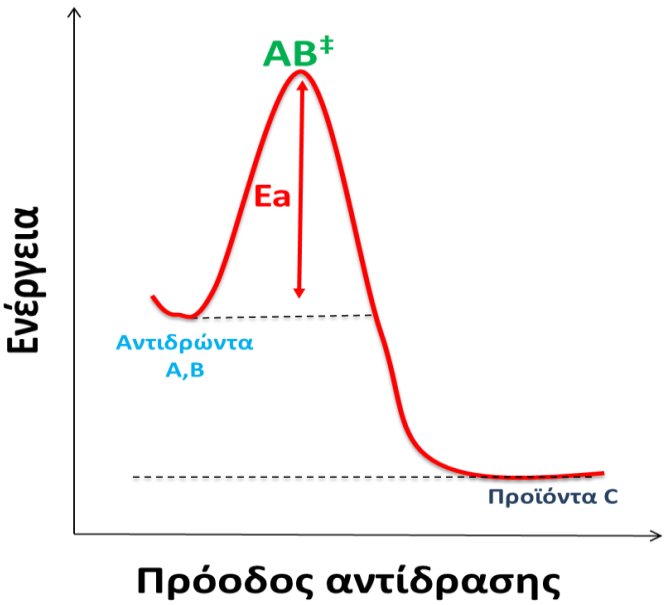
Με $\Delta S^{\ddagger}$ ορίζεται η εντροπία ενεργοποίησης και αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ της εντροπίας της μεταβατικής κατάστασης μιας αντίδρασης και του συνόλου των εντροπιών των αντιδρώντων στη θεμελιώδη κατάσταση ή κατάσταση ισορροπίας (ground state). Με $\Delta H^{\ddagger}$ ορίζεται η ενθαλπία ενεργοποίησης και αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας της μεταβατικής κατάστασης μιας αντίδρασης και του συνόλου των ενθαλπιών των αντιδρώντων στη θεμελιώδη κατάσταση (ground state).

4.3.2. Προσέγγιση Arrhenius

Μία πρώτη προσέγγιση προσδιορισμού του ρυθμού των χημικών αντιδράσεων πραγματοποιήθηκε το 1889 από τον Svante Arrhenius μέσα από το νόμο της ταχύτητας των αντιδράσεων (reaction rate law)[94]. **Η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία εκφράζεται με τη σχέση Arrhenius[119, 120]:**

$$k = A * e^{-Ea/(RT)} \qquad (4.15)$$

όπου *k* είναι η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης, T είναι η θερμοκρασία (σε Kelvin), A είναι ένας προ-εκθετικός παράγοντας, μία σταθερά για κάθε χημική αντίδραση η οποία προσδιορίζει το ρυθμό λόγω συχνότητας των συγκρούσεων στη σωστή κατεύθυνση, **Εα είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης (σε Joules*mol^{-1})** και R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων (J/mol*K).



Σχήμα 4.5. Ενεργειακό διάγραμμα εξώθερμης αντίδρασης, όπου απεικονίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης Ea της αντίδρασης.

Η σχέση που αναπτύχθηκε το 1889 από τον S. Arrhenius, στηρίχθηκε στη μελέτη του Ολλανδού Χημικού Jacobus Henricus van 't Hoff[168] ο οποίος ανέπτυξε το 1884 τη σχέση για την εξάρτηση της θερμοκρασίας από τη σταθερά ισορροπίας των αντιδράσεων. Η σχέση αυτή εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό των ρυθμών των χημικών αντιδράσεων (*k*) και τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης (Ea)[93, 94, 97, 161].

4.3.3. Προσέγγιση Eyring-Polanyi

Ένα από τα πιο βασικά χαρακτηριστικά που εισήγαγαν οι Eyring, Polanyi και Evans ήταν η πεποίθηση ότι **τα ενεργεποιημένα σύμπλοκα βρίσκονται σε ημι-ισορροπία (quasi-equilibrium) με τα αντιδρώντα** [98, 165]. Η θεωρία μεταβατικής κατάστασης υποθέτει ότι ακόμη και όταν **τα αντιδρώντα και τα προϊόντα δεν είναι σε ισορροπία μεταξύ τους**, **τα ενεργοποιημένα σύμπλοκα είναι σε σχεδόν ισορροπία με τα αντιδρώντα. Η σχέση Eyring[95, 96] που αναπτύχθηκε το 1935, εκφράζει τη σχέση μεταξύ του ρυθμού αντίδρασης και της ενέργειας, σύμφωνα με τη** σχέση (4.16):

$$\boldsymbol{k = \frac{k_B}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}}} \qquad \textbf{(4.16)}$$

όπου *k* είναι η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης, k_B είναι η σταθερά του Boltzmann, h είναι η σταθερά του Planck, T είναι η θερμοκρασία (σε Kelvin), R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων (J/mol*K) και $\Delta G^{\ddagger}$ η ενέργεια ενεργοποίησης Gibbs ή πρότυπη ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης της μεταβατικής κατάστασης.

4.3.3.1. Απόδειξη της σχέσης 4.16

Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανάλογη με το συγκέντρωση των ενεργοποιημένων συμπλόκων πολλαπλασιασμένη με την συχνότητα (k_B*T/h) με την οποία μετατρέπονται σε προϊόντα, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\boldsymbol{k = \frac{k_B T}{h} [AB]^{\ddagger}} \qquad \textbf{(4.17)}$$

Έτσι η λογαριθμική μορφή της σχέσης 4.12 και σύμφωνα με τις σχέσεις 4.14 και 4.15 διαμορφώνεται ως:

$$\boldsymbol{\ln K^{\ddagger} = -\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}} \qquad \textbf{(4.18)}$$

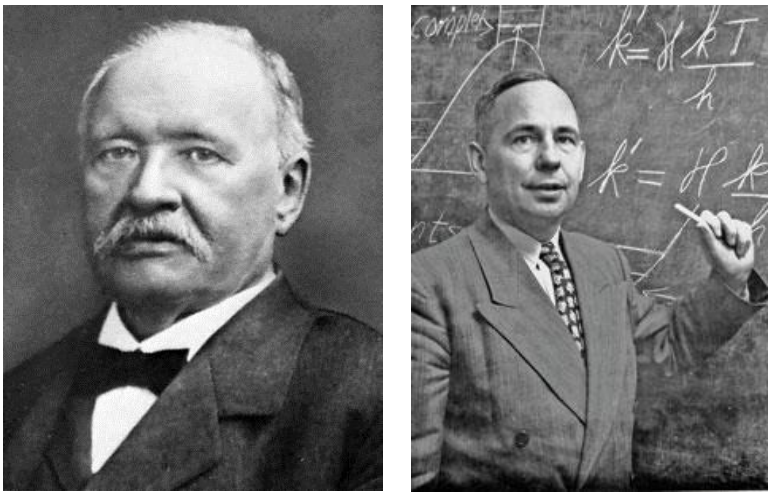
Συνεπώς, σύμφωνα με την σχέση του Eyring (γνωστή και ως σχέση **Eyring–Polanyi)** η σχέση του ρυθμού αντίδρασης 4.11 ορίζεται ως [96]:

$$\boldsymbol{k = \frac{k_B * T}{h} * K^{\ddagger} \rightarrow K^{\ddagger} = e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}} \rightarrow K^{\ddagger} = e^{-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}} - e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{RT}}}$$

$$\boldsymbol{k = \frac{k_B}{h} * e^{-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}} * e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}}} \qquad \textbf{(4.19)}$$

$$\boldsymbol{k = \frac{k_B}{h} * e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}}} \qquad \textbf{(4.20)}$$

όπου με $\Delta S^{\ddagger}$ συμβολίζεται η εντροπία ενεργοποίησης και $\Delta H^{\ddagger}$ η ενθαλπία ενεργοποίησης, αντίστοιχα[*]. Τα μεγέθη Ea και $\Delta H^{\ddagger}$ δεν εκφράζουν την ίδια διεργασία αλλά εξαρτώνται από τον τύπο της αντίδρασης. Τη σχέση των δύο μεγεθών αναλύουμε παρακάτω.



Σχήμα 4.6. Οι Arrhenius και Eyring οι οποίοι ανέπτυξαν τη θερμοδυναμική έκφραση της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης

4.3.3.2. Διάγραμμα Eyring-Polanyi

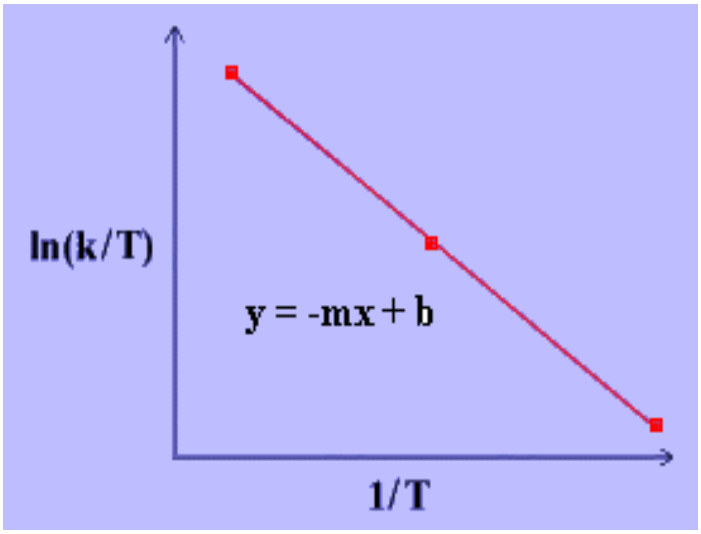
Η λογαριθμική μορφή της σχέσης Eyring (4.19) δίνεται από τις παρακάτω σχέσεις [95, 96]:

$$\boldsymbol{lnk = ln\frac{k_B}{h}T + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{R}\left(\frac{1}{T}\right)} \qquad \textbf{(4.21)}$$

$$\boldsymbol{\ln\frac{k}{T} = \ln\frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{R}\left(\frac{1}{T}\right)} \qquad \textbf{(4.22)}$$

Ως διάγραμμα του Eyring ορίζεται **το διάγραμμα ln(k/T) συναρτήσει 1/T το οποίο παράγει μία ευθεία γραμμή** της μορφής y =-mx+b, όπως αποτυπώνεται στο Σχήμα 4.7.

[*] Αντιστοιχούν στη διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας (H) και της εντροπίας (S) της μεταβατικής κατάστασης μιας αντίδρασης και του συνόλου των ενθαλπιών (H) και εντροπιών (S) των αντιδρώντων στη θεμελιώδη κατάσταση (ground state).



Σχήμα 4.7. Διάγραμμα Eyring: **[ln(k/T)]** *vs.* **[1/T]** το οποίο παράγει μία ευθεία γραμμή της μορφής y =-mx+b.

Έτσι ο παράγοντας x της σχέσης αντιστοιχεί στο μέγεθος 1/T, ο παράγοντας αντιστοιχεί y στο ln(k/T), ενώ ο b αντιστοιχεί στο y (x=0). Ο παράγοντας m αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας, που ισοδυναμεί με $\Delta H^{\ddagger}/R$. Άρα το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$ μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση της ευθείας σύμφωνα με την σχέση:

$$\Delta H^{\ddagger} = - m*R = \Delta H^{\ddagger} = -(\text{κλίση}) *R \qquad (4.23)$$

Επιπλέον, από το ίδιο διάγραμμα μπορεί να υπολογιστεί και ο παράγοντας $\Delta S^{\ddagger}$ αν προσδιοριστεί η τιμή του y, το x=0 και σύμφωνα με τη σχέση:

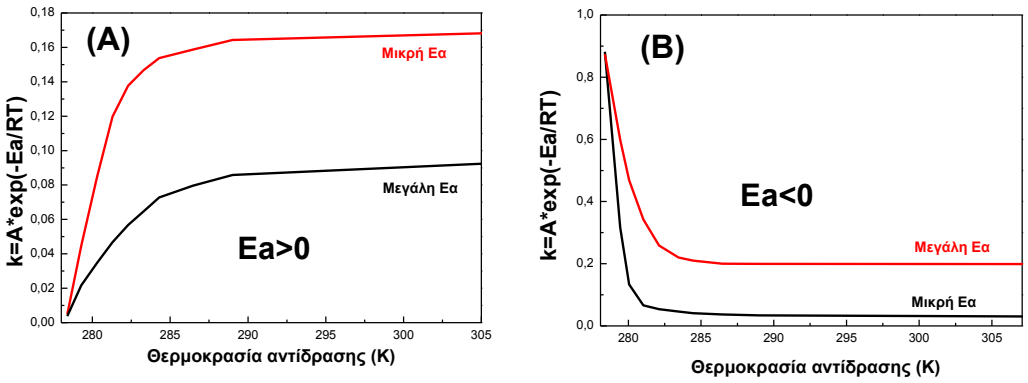
$$y(x = 0) = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} \qquad (4.24)$$

Το μέγεθος $\Delta S^{\ddagger}$ συνήθως εκφράζεται σε $J*K^{-1}*mol^{-1}$, ενώ το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$ σε $J*mol^{-1}$.

4.3.4. Σχέση Arrhenius και Ενέργεια ενεργοποίησης

4.3.4.1. Γενικά

Σύμφωνα με την σχέση Arrhenius η ο ρυθμός της αντίδρασης *k* αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι ένα μέγιστο όριο, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8 [93, 94].



Σχήμα 4.8. (A) Διάγραμμα ρυθμού της αντίδρασης *k*, συναρτήσει της θερμοκρασίας, ο οποίος αυξάνεται εκθετικά μέχρι ένα μέγιστο όριο. Επειδή η Ea βρίσκεται στον εκθετικό όρο της σχέσης Arrhenius [k=A*exp(-Ea/RT)], η μείωση στην τιμή της Ea έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης (*k*) (B) Διάγραμμα ρυθμού της αντίδρασης *k*, συναρτήσει της θερμοκρασία, όπου η Ea είναι αρνητικό μέγεθος και συνεπώς ο ρυθμός αντίδρασης *k*, ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η σχέση Arrhenius (4.15) μπορεί να εκφραστεί ως με δύο τρόπους ως

$$\boldsymbol{k = A * e^{-Ea/(RT)}} \qquad \text{ή}$$

$$\boldsymbol{k = A * e^{-Ea/(K_B T)}} \qquad (4.25)$$

όπου η παγκόσμια σταθερά αερίων (R) αντικαθίσταται με τη σταθερά Boltzmann (k_B).

Η διαφορά ανάμεσα στη σχέση (4.15) και (4.25) έγκειται στις μονάδες έκφρασης της ενέργειας ενεργοποίησης Ea. Η σχέση (4.15) εκφράζει την ενέργεια σε mol, οπότε μιλάμε με όρους Χημείας, ενώ η σχέση (4.25) περιγράφει την ενέργεια ανα μόριο, οπότε μιλάμε με όρους Φυσικής. Πιο συνοπτικά η σχέση Arrhenius εκφράζεται είτε ως

Σχέση Arrhenius ανά Mole: $k=A*e^{-Ea/RT}$

είτε ως

Σχέση Arrhenius ανά μόριο: $k=A*e^{-Ea/KT}$

Η εξάρτηση της του ρυθμού αντίδρασης (*k*) από τη θερμοκρασία, βρίσκεται κυρίως στον εκθετικό όρο της σχέσης Arrhenius $e^{-Ea/RT}$, αν και ο παράγοντας A (προεκθετικός παράγοντας) μπορεί να έχει επίσης κάποια εξάρτηση. Συνήθως όμως η εξάρτηση αυτή είναι πολύ ασθενική ώστε να μην είναι πειραματικά ανιχνεύσιμη, ιδιαίτερα δε όταν μία αντίδραση μελετάται σε μικρό θερμοκρασιακό εύρος.

Το πιο σημαντικό μέγεθος στη σχέση Arrhenius είναι η πειραματική ενέργεια ενεργοποίησης Ea, η οποία θεωρήθηκε από τον Arrhenius ως «η ελάχιστη απαιτούμενη

ενέργεια που πρέπει να έχουν τα αντιδρώντα προκειμένου η κρούση τους να οδηγήσει σε αντίδραση».

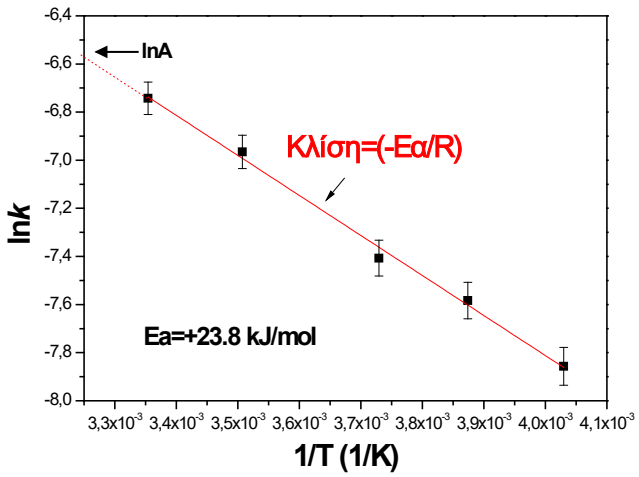
Εφόσον η ενέργεια αυτή είναι θετικό μέγεθος, η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης *k*, των περισσοτέρων αντιδράσεων, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε περίπτωση που η ενέργεια είναι αρνητικό μέγεθος, η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης *k*, ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (Σχήμα 4.8).

4.3.4.2. Διάγραμμα Arrhenius

Το διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 4.9) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασία στους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων. Η λογαριθμική μορφή της σχέσης Arrhenius, εκφράζεται ως:

$$\ln k = -\frac{Ea}{RT} + \ln A \qquad (4.26)$$

όπου με Ea συμβολίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, ενώ ο με A συμβολίζεται ο προεκθετικός παράγοντας Arrhenius.Το διάγραμμα Arrhenius σχηματίζει μία ευθεία γραμμή (Σχήμα 4.9), της μορφής y=-αx+b, όπου ο παράγοντας x αντιστοιχεί σε 1/T, ο παράγοντας b αντιστοιχεί σε lnA και ο παράγοντας y σε ln*k*.



Σχήμα 4.9. Διάγραμμα Arrhenius: **lnk** *vs.* **[1/T]** το οποίο παράγει μία ευθεία γραμμή της μορφής y = - ax + b.

Συμπερασματικά: όταν μια αντίδραση έχει ένα σταθερό ρυθμό που υπακούει στη σχέση Arrhenius, το διάγραμμα του ln(*k*) *vs.* [1/T] της αντίδρασης σχηματίζει μία ευθεία γραμμή, της οποίας η κλίση χρησιμοποείται για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης (Εα) της αντίδρασης.

4.3.4.3. Υπολογισμός Ea για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης, όταν ο ρυθμός της αντίδρασης *k*, έχει προσδιοριστεί πειραματικά

Για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες και σύμφωνα με τις εξισώσεις Arrhenius ισχύει ότι, για τη θερμοκρασία 1:

$$\ln k_1 = -\frac{Ea}{RT_1} + \ln A \qquad (4.27)$$

Αντίστοιχα, για τη θερμοκρασία 2 ισχύει ότι:

$$\ln k_2 = -\frac{Ea}{RT_2} + \ln A \qquad (4.28)$$

Σύμφωνα με τις δύο σχέσεις (4.27) και (4.28), καταλήγουμε στη σχέση της μορφής:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \left(-\frac{Ea}{RT_1} + \ln A\right) - \left(-\frac{Ea}{RT_2} + \ln A\right) \rightarrow \frac{\ln k_1}{\ln k_2} = \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (4.29)$$

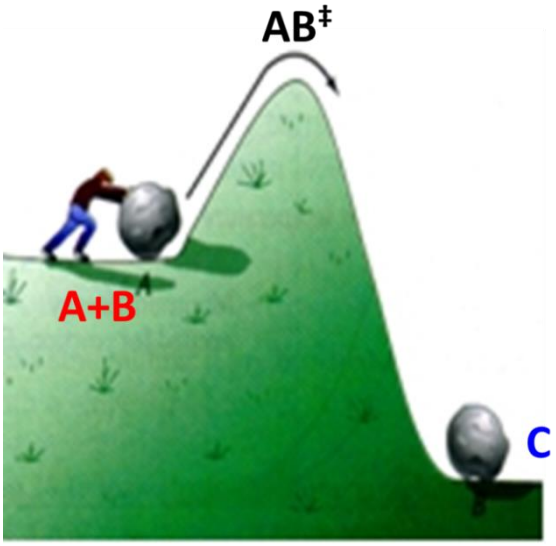
4.4. Ενέργεια ενεργοποίησης (Ea)

4.4.1. Γενικά

Ως **ενέργεια ενεργοποίησης** (activation energy) μίας αντίδρασης ορίζεται **το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεράσει μία αντίδραση προκειμένου να οδηγήσει σε σχηματισμό προϊόντων** και συμβολίζεται ως Ea, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.10. Η ενέργεια ενεργοποίησης ισούται με τη διαφορά της ενέργειας των αντιδρώντων και του ενεργοποιημένου συμπλόκου:

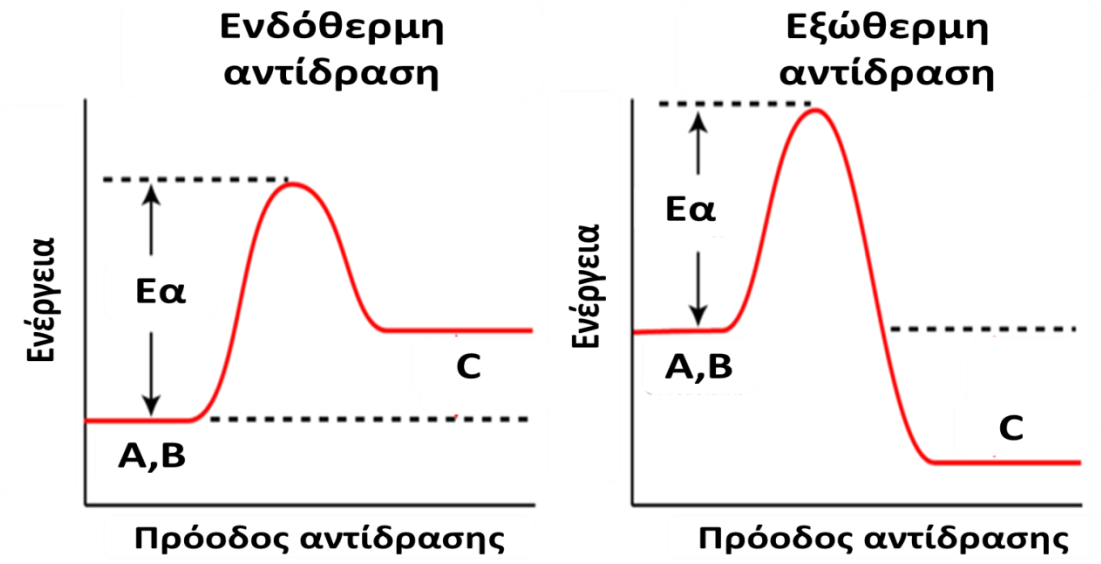
$$E_a = E_{\text{ενεργοποιημένου συμπλόκου}} - E_{\text{αντιδρώντων}} \qquad (4.30)$$

Όπως περιγράψαμε στην παράγραφο 4.3.1, η Ea μίας αντίδρασης μπορεί να προσδιοριστεί από την σχέση Arrhenius [94].



Σχήμα 4.10. Σχηματική απεικόνιση ενέργειας ενεργοποίησης μία αντίδρασης. Για να πραγματοποιηθεί μια χημική αντίδραση A+B→C χρειάζεται ένα ελάχιστο ποσό ενέργειας, που ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης.

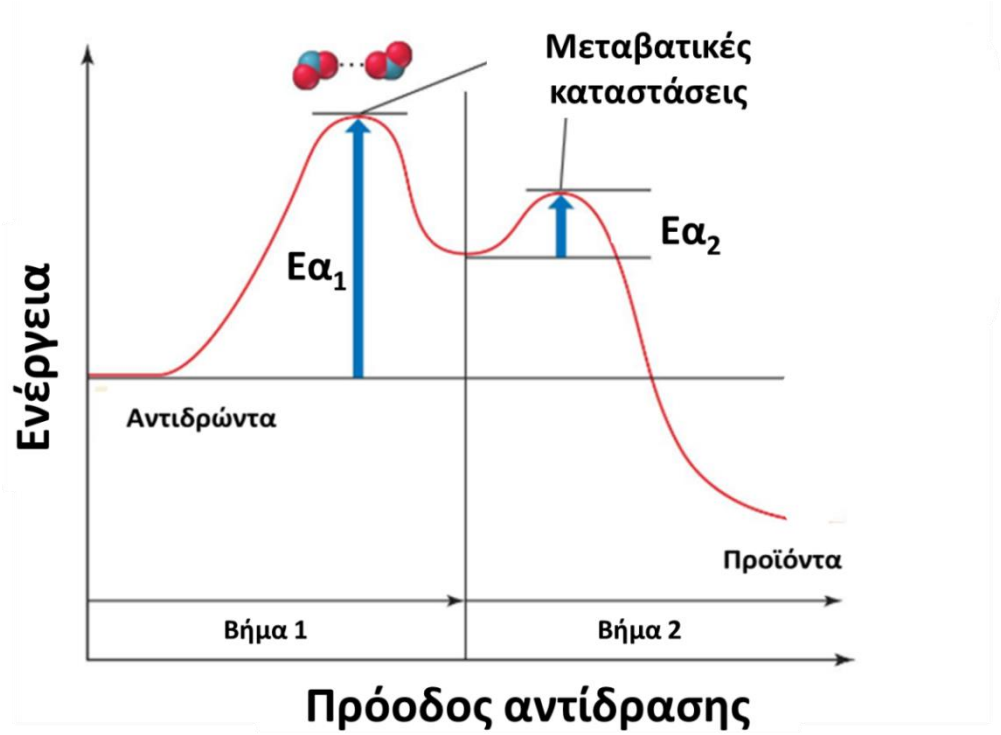
Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζονται τα ενεργειακά διαγράμματα εξώθερμης και ενδόθερμης αντίδρασης, όπου σε όλες τις αντιδράσεις, ενδόθερμες και εξώθερμες, το ενεργοποιημένο σύμπλοκο [$AB^{‡}$] έχει μεγαλύτερη ενέργεια από τα προϊόντα (C) και τα αντιδρώντα (A,B).



Σχήμα 4.11. Ενεργειακά διαγράμματα ενδόθερμης και εξώθερμης αντίδρασης

4.4.2. Αντιδράσεις πολλαπλού βήματος και Ea

Ως αντιδράσεις πολλαπλού βήματος ορίζονται οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν περισσότερα από ένα ενδιάμεσα βήματα για το σχηματισμό προϊόντων. Το διάγραμμα της ενέργειας μίας αντίδρασης 2 σταδίων, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.12.



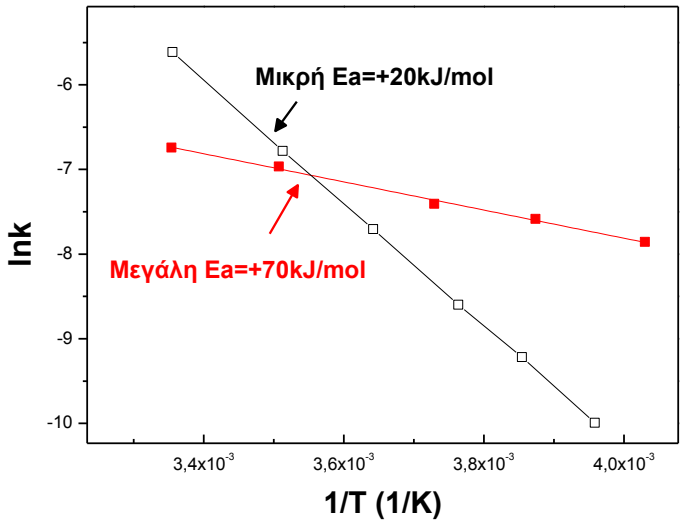
Σχήμα 4.12. Ενεργειακό διάγραμμα αντίδρασης που συμπεριλαμβάνει πολλά ενδιάμεσα βήματα.

Ο ρυθμός μίας αντίδρασης που περιλαμβάνει πολλαπλά ενδιάμεσα βήματα, καθορίζεται από το πιο αργό βήμα (rate-limiting step)*, το οποίο απαιτεί και τη μεγαλύτερη Ea.

4.4.3. Συσχετισμός διαγράμματος Arrhenius με την ενέργεια ενεργοποίησης (Ea)

Αν η ενέργεια ενεργοποίησης είναι υψηλή για ένα δεδομένο θερμοκρασιακό εύρος, τότε ο ρυθμός ταχύητητας της αντίδρασης είναι ευαίσθητος στη μεταβολή των θερμοκρασιών. Σε αντίθετη περίπτωση, όπου η τιμή της ενέργεια ενεργοποίησης είναι χαμηλή, οι θερμοκρασιακές αλλαγές έχουν μικρή επίδραση στο ρυθμό της αντίδρασης. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται οπτικοποιημένο στο διάγραμμα του Σχήματος 4.13.

*Βήμα καθοριστικού ρυθμού αντίδρασης



Σχήμα 4.13. Διάγραμμα Arrhenius διαφορετικών αντιδράσεων με χαμηλή και υψηλή Ea.

Το παραπάνω διάγραμμα δείχνει ξεκάθαρα ότι η ευθεία με την απότομη κλίση έχει υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης, ενώ η ευθεία με την μικρότερη κλίση έχει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Αυτό σημαίνει ότι για την ίδια περιοχή θερμοκρασιών, μία αντίδραση με υψηλότερη Ea αλλάζει πιο γρήγορα (έχει μαγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης *k*) από ό, τι μια αντίδραση με χαμηλότερη Ea.

4.4.4. Σχέση μεταξύ ενέργειας ενεργοποίησης Ea και $\Delta H^{\ddagger}$ της μεταβατικής κατάστασης

Μία συσχέτιση της σχέσης Arrhenius (4.26)* και της σχέσης Polanyi (4.22)†, αποδεικνύει ότι τα μεγέθη **lnA** και $\Delta S^{\ddagger}$ από τη μία μερία και τα μεγέθη **Εα** και $\Delta H^{\ddagger}$ από την άλλη μεριά, είναι ανάλογες ποσότητες. Η ενέργεια ενεργοποίησης **Εα** είναι ανάλογη με την ενθαλπία ενεργοποίησης $\Delta H^{\ddagger}$ σύμφωνα με τη σχέση [161]:

$$\mathbf{Ea = \Delta H^{\ddagger} + RT} \qquad \mathbf{(4.31)}$$

Πιο αναλυτικά, υπευνθυμίζουμε ότι η λογαριθμική μορφή της σχέσης Arrhenius (4.26), διαμορφώνεται ως: $\mathbf{\ln}k = -\frac{\mathbf{Ea}}{\mathbf{RT}} + \mathbf{\ln A}$, όπου η κλίση της ευθείας του διαγράμματος [ln*k*] *vs.* [1/T] αντιστοιχεί στην τιμή Ea/R, ενώ η τομή της ευθείας στον άξονα y αντιστοιχεί στο lnA. Παραγωγίζοντας το **ln*k*** σε σχέση με τη θερμοκρασία T στο μέσο του εύρους του διαγράμματος, η παραπάνω σχέση αποκτά τη μορφή:

---

* $\ln k = -\frac{\mathrm{Ea}}{\mathrm{RT}} + \ln \mathrm{A}$

† $\ln\frac{k}{\mathrm{T}} = \ln\frac{\mathrm{k_B}}{\mathrm{h}} + \frac{\Delta \mathrm{S}^{\ddagger}}{\mathrm{R}} - \frac{\Delta \mathrm{H}^{\ddagger}}{\mathrm{R}}\left(\frac{1}{\mathrm{T}}\right)$

$$\frac{\mathbf{d}\ln k}{\mathbf{d}(\frac{1}{\mathbf{T}})} = -\frac{\mathbf{Ea}}{\mathbf{R}} \qquad \textbf{(4.32)}$$

Αντιστοίχως, η σχέση Polanyi (4.21): $\ln k = \ln \frac{k_B}{h} T + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{R}(\frac{1}{T})$

διαμορφώνεται ως:

$$\frac{\mathbf{d}\ln k}{\mathbf{d}(\frac{1}{\mathbf{T}})} = -\frac{1}{(\frac{1}{T})} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{R} = -T - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{R} = -\frac{RT + \Delta H^{\ddagger}}{R} \qquad \textbf{(4.33)}$$

Η σύγκριση των σχέσεων 4.31 και 4.32, οδηγεί στη διαμόρφωση της σχέσης (4.34):

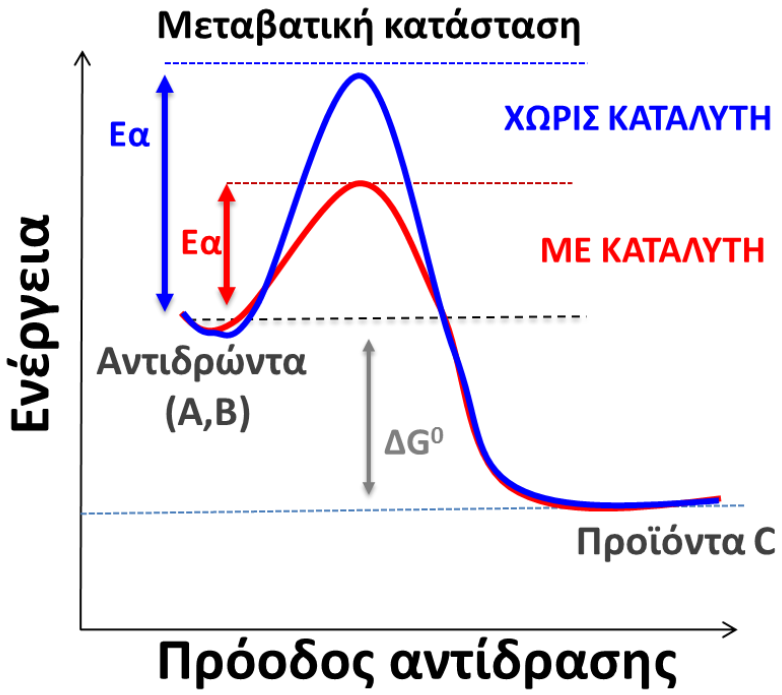
$$\mathbf{Ea = \Delta H^{\ddagger} + RT} \text{ ή } \mathbf{\Delta H^{\ddagger} = Ea - RT} \qquad \textbf{(4.34)}$$

Η συσχέτιση Ea και $\Delta H^{\ddagger}$ με το ρυθμό της αντίδρασης (*k*) δείχνει ότι:

i. Υψηλές τιμές σε Ea και $\Delta H^{\ddagger}$ σχετίζονται με χαμηλούς ρυθμούς αντίδρασης

ii. Χαμηλές τιμές σε Ea και $\Delta H^{\ddagger}$ σχετίζονται με υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης. Η δράση των καταλυτών σχετίζεται με χαμηλές τιμές Ea και $\Delta H^{\ddagger}$, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.14.

Τυπικες τιμές Ea και $\Delta H^{\ddagger}$ κυμαίνονται μεταξύ15-150 (kJ/mol).



Σχήμα 4.14. Ενεργειακό διάγραμμα αντίδρασης χωρίς την παρουσία καταλύτη (μαύρη γραμμή) και με την παρουσία καταλύτη (κόκκινη γραμμή)

4.4.5. Σχέση του μεγέθους lnA με το $\Delta S^{\ddagger}$ της μεταβατικής κατάστασης

Αντικαθιστώντας τη σχέση του Ea με το $\Delta H^{\ddagger}$ στην σχέση Eyring (4.21):

$$\ln k = \ln \frac{k_B}{h} T + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

Η σχέση διαμορφώνεται ως:

$$\ln k = \ln \frac{k_B}{h} T + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{E\alpha - RT}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

$$= \ln \frac{k_B}{h} T + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} + 1 - \frac{E\alpha}{RT} \quad \Rightarrow$$

$$\ln k = \ln \frac{e k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{E\alpha}{RT} \qquad \textbf{(4.35)}$$

Συνεπώς,

$$A = \left(\frac{e \kappa_B T}{h}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) \rightarrow \Delta S^{\ddagger} = R \ln A - R \ln\left(\frac{e \kappa_B T}{h}\right) \qquad \textbf{(4.36)}$$

$\Delta S^{\ddagger} = 19.16 \log A - 55.23$, όταν το $\Delta S^{\ddagger}$ εκφράζεται σε $J*K^{-1}*mol^{-1}$ **(4.37)**

Με βάση την ανάλυση αυτή προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

i. χαμηλές τιμές στο lnA αντιστοιχούν σε **αρνητικές τιμές στο μέγεθος $\Delta S^{\ddagger}$**

Στην περίπτωση αυτή, **το ενεργοποιημένο σύμπλοκο στην μεταβατική κατάσταση έχει πιο «τακτοποιημένη» ή περισσότερο άκαμπτη δομή από τα αντιδρώντα** στη θεμελιώδη κατάσταση. Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι αργός.

ii. υψηλές τιμές στο lnA αντιστοιχούν σε θετικές τιμές στο μέγεθος $\Delta S^{\ddagger}$

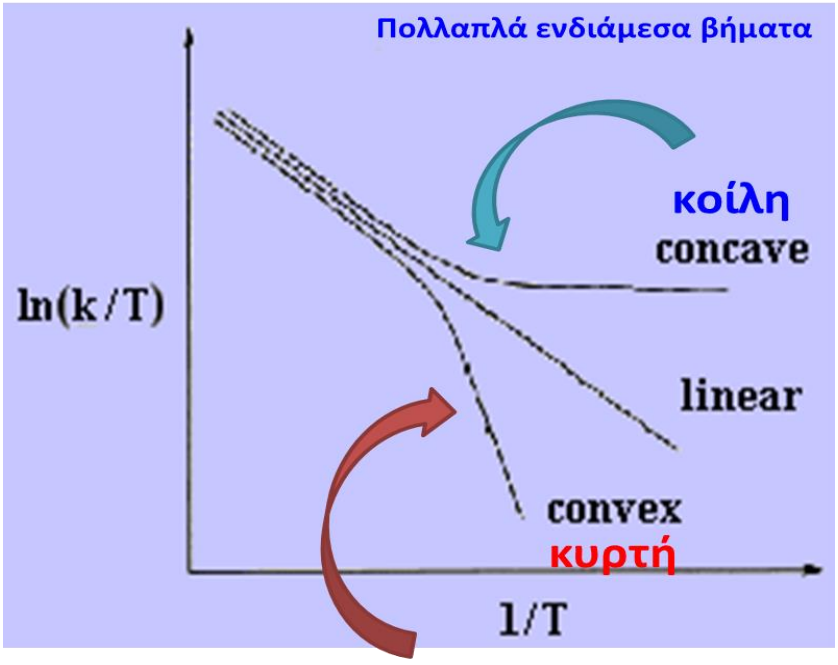
Η θετική τιμή στο μέγεθος $\Delta S^{\ddagger}$ υποδεικνύει ότι η μεταβατική κατάσταση είναι ιδιαίτερα διαταραγμένη σε σχέση με τη θεμελιώδη κατάσταση. Σε αυτή την περίπτωση αυξάνεται ο ρυθμός της αντίδρασης.

4.4.6. Παραλλαγές διαγράμματος Arrhenius και Eyring

Όπως προαναφέρθηκε τα διάγραμματα Arrhenius και Eyring σχηματίζουν ευθείες γραμμές της μορφής y=-ax+b. Υπάρχει περίπτωση όμως, τα διαγράμματα να μην είναι γραμμικά αλλά να εμφανίζουν παραλλαγές όπως χαρακτηριστικά αποτυπώνονται στο Σχήμα 4.15, δηλαδή να αποτύπωνοται είτε ως κοίλη (concave) είτε ως κυρτή (convex)[169].

[1] Τα διαγράμματα Arrhenius και Eyring τα οποία εμφανίζουν την μορφή της κοίλης (**concave**), μπορούν να αποδωθούν σε διάφορους παράγοντες με την πιο κοινή αιτία να είναι ότι δύο ή και περισσότερα ενδιάμεσα βήματα εμπλέκονται στην εξέλιξη της αντίδρασης.

[2] Αντίθετα, τα διαγράμματα τα οποία εμφανίζουν την μορφή της κυρτής (**convex**) παρατηρούνται κυρίως σε ενζυμικές καταλυτικές αντιδράσεις, οι οποίες περιλαμβάνουν *δύο ανταγωνιστικές ενζυματικές μορφές*, με την κάθε μορφή να αντιστοιχεί σε διαφορετική θερμοκρασία. Πρακτικά λοιπόν, τα convex διαγράμματα οφείλονται στο γεγονός ότι τα μεγέθη Εα και $\Delta H^{\ddagger}$ μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

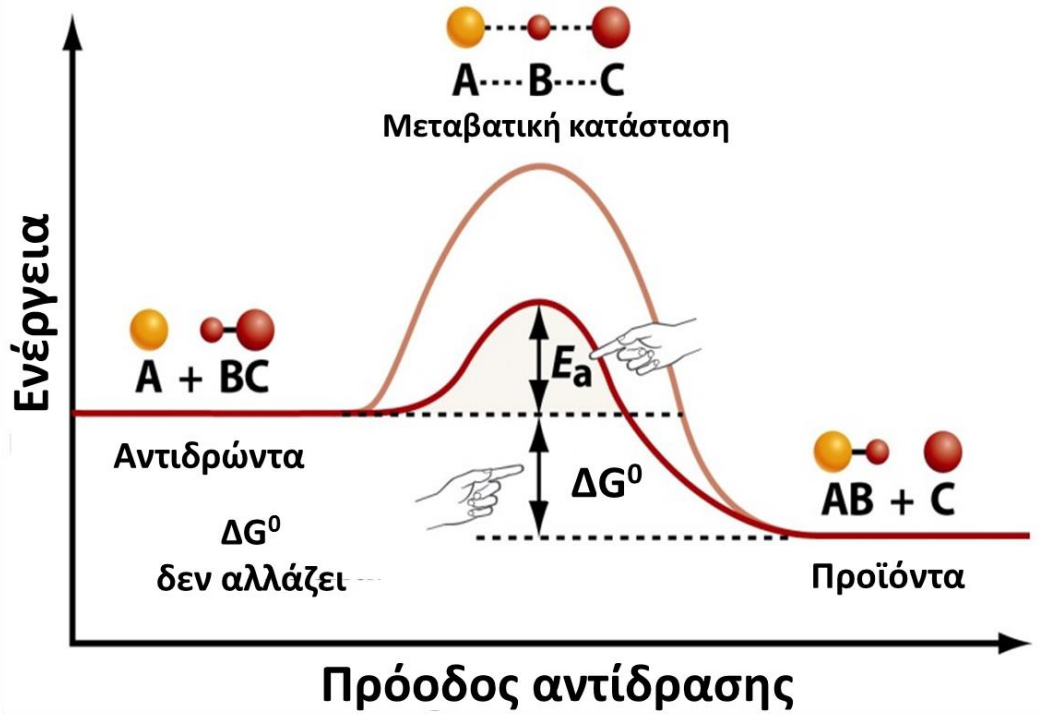


Σχήμα 4.15. Τα διαγράμματα Eyring-Polanyi μπορούν να σχηματίσουν, υπό ορισμένες συνθήκες, εκτός από ευθεία γραμμή, είτε κοίλη (concave) είτε κυρτή (convex).

4.5. Η επίδραση των καταλυτών στην ενέργεια ενεργοποίησης

Καταλύτης είναι η χημική ουσία ή το υλικό, τα οποία αυξάνουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης και τα οποία μετά το τέλος της αντίδρασης παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητα τόσο σε ποσότητα όσο και σε χημική σύσταση. Ουσιαστικά λοιπόν **οι καταλύτες μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης (Εa) της αντίδρασης**, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.16. Το μέγεθος ΔG^{0} της συνολικής αντίδρασης δε μεταβάλλεται παρουσία καταλύτη, καθώς ο καταλύτης αυξάνει τον ρυθμό της αντίδρασης, καθώς συμβάλλει στη

μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης, αλλά η θέση ισορροπίας της αντίδρασης παραμένει αμετάβλητη [93, 97, 170].



Σχήμα 4.16. Ενεργειακό διάγραμμα αντίδρασης με και χωρίς τη δράση καταλύτη.

Όταν μεγαλύτερος αριθμός μορίων έχουν πια την απαιτούμενη ενέργεια, οι αποτελεσματικές συγκρούσεις αυξάνουν και έτσι αυξάνει και η ταχύτητα της αντίδρασης. Ένας καταλύτης υψηλής αποτελεσματικότητας μπορεί να μειώσει την ενέργεια ενεργοποίησης τόσο, έτσι ώστε να έχουν την δυνατότητα να αντιδράσουν τα περισσότερα μόρια. Έτσι, όπως φαίνεται από τη σχέση 4.36* και το διάγραμμα του Σχήματος 4.7, από μία αντίδραση που εξελίσσεται πολύ αργά μπορούμε να φτάσουμε σε μία σχεδόν ακαριαία αντίδραση στην ίδια θερμοκρασία. Μερικά ένζυμα μπορούν να πετύχουν αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης μέχρι και 10^{20} φορές [171]. Μία αντίδραση μπορεί να καταλύεται και από περισσότερους από έναν καταλύτες με διαφορετική αποτελεσματικότητα για καθέναν από αυτούς. Για παράδειγμα, η διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (4.38) καταλύεται από μία ποικιλία καταλυτών με αντίστοιχη Ea για κάθε καταλύτη όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1.

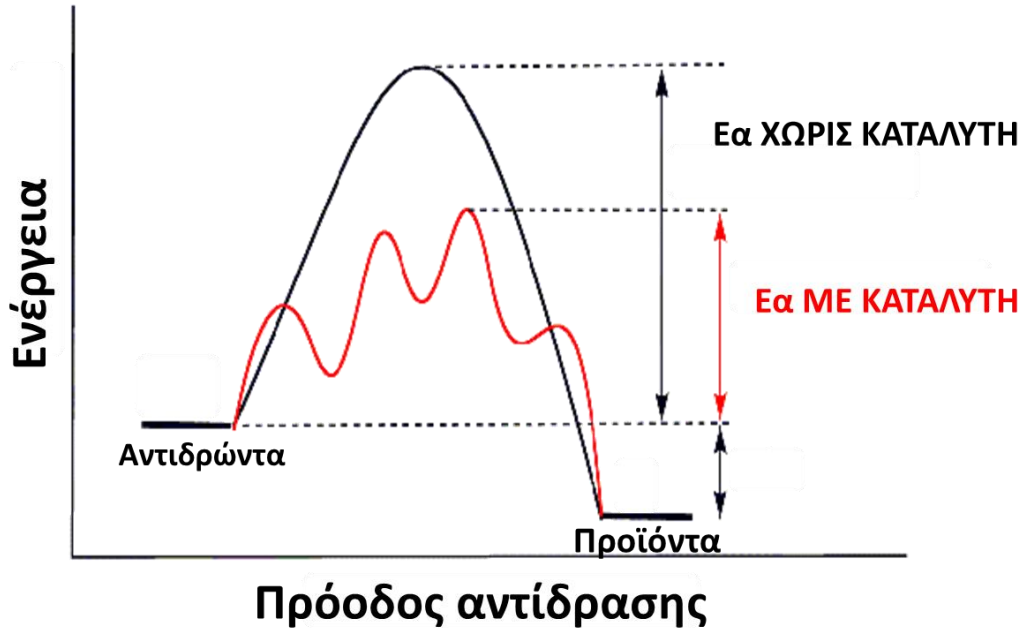
$$2H_2O_2 \leftrightarrow 2H_2O + O_2 \qquad \textbf{(4.38)}$$

* $\ln k = \ln \frac{ek_B}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{Ea}{RT}$

Πίνακας 4.1. Τιμές Ea της αντίδρασης διάσπασης του H_2O_2 υπό τη δράση διαφορετικών καταλυτών[171].

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	Ea (KJ/mol)
Χωρίς καταλύτη	73
Λευκόχρυσος	46
Τρισθενής Σίδηρος	40
Καταλάση	4

Συνήθως οι καταλύτες σχηματίζουν ενδιάμεσα, μεταβάλλοντας τις πορείες των αντιδράσεων καθιστώντας τις αντιδράσεις πιο περίπλοκες. Η μεταβολή του μηχανισμού της αντίδρασης, εξαιτίας της καταλυτικής δράσης, αντανακλάται πρωτίστως στην σχέση ρυθμού που περιγράφει την κινητική της αντίδρασης. Παρά το ότι οι καταλύτες μεταβάλλουν τις πορείες των αντιδράσεων καθιστώντας τις περισσότερο περίπλοκες, τελικά αυξάνουν το ρυθμό τους, επειδή τα στάδια μια καταλυτικής πορείας περνάνε μέσα από χαμηλά ενεργειακά φράγματα καθώς συνδέονται με σχετικά μικρές τιμές ενεργειών ενεργοποίησης (Ea). Επειδή ακριβώς η ενέργεια ενεργοποίησης, Ea, βρίσκεται στον εκθετικό όρο της σχέσης Arrhenius [k=A*exp(-Ea/RT)], αυτή η εκ πρώτης όψεως μικρή μείωση στην τιμή της έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής της σταθεράς του ρυθμού της αντίδρασης (*k*).



Σχήμα 4.17. Ενεργειακό διάγραμμα αντίδρασης με και χωρίς τη δράση καταλύτη, όπου φαίνεται ότι η χρήση καταλύτη σχηματίζει ενδιάμεσα, μεταβάλλοντας την πορεία της αντίδρασης και καθιστώντας την αντίδραση πιο περίπλοκη.

4.6. Συσχέτιση θεωρίας μεταβατικής κατάστασης με θεωρία του Marcus

Η θεωρία μεταβατικής κατάστασης (TST), περιγράφει τους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων (reaction rates) μέσα από ενεργειακές αλλαγές [93]. Η εξέταση μιας αντίδρασης από θερμοδυναμική άποψη μπορεί να υποδείξει αν σε μια αντίδραση ευνοείται ο σχηματισμός προϊόντων, επειδή αυτά είναι σταθερότερα, δηλαδή έχουν μικρότερη ελεύθερη ενέργεια Gibbs από τα αντιδρώντα. Η θερμοδυναμική έκφρασης της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης αποδίδεται αρχικά στους Arrhenius (1889) [94] και εν συνεχεία (1935) στους Eyring, Evans και Polanyi [93, 95-98], όπου μέσα από τις εξισώσεις Arrhenius και Eyring-Polanyi εκφράζεται η εξάρτηση του ρυθμού των χημικών αντιδράσεων από τη θερμοκρασία[97]. Η γενική εξίσωση που εκφράζει τη σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση του Eyring (3.4) [96]:

$$\boldsymbol{k} = \frac{\mathbf{k_B}}{\mathbf{h}} \mathbf{e}^{-\frac{\Delta \mathbf{G}^{\ddagger}}{\mathbf{RT}}} \qquad \textbf{(3.4)}$$

όπου *k* είναι η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης, k_B είναι η σταθερά του Boltzmann, h είναι η σταθερά του Planck, T είναι η θερμοκρασία (σε Kelvin), R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων (J/mol*K) και $\Delta G^{\ddagger}$ η ενέργεια ενεργοποίησης Gibbs ή πρότυπη ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης της μεταβατικής κατάστασης.

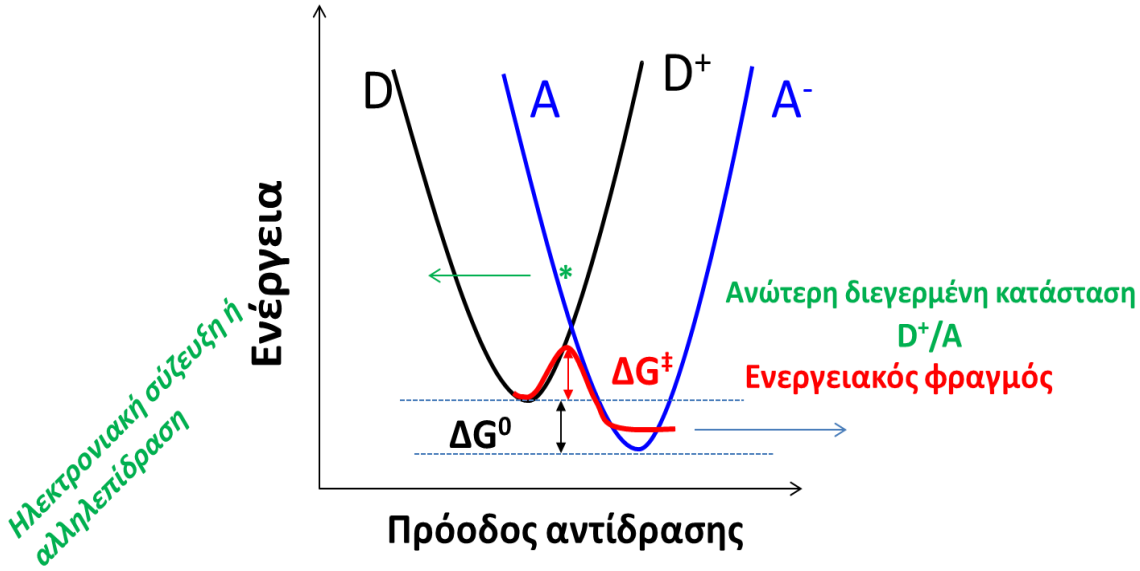
Σε μία πιο γενικευμένη μορφή, το 1956, ο Rudolf Marcus μέσα από τη θεωρία του εκφράζει το ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων συνδέοντας τη θερμοδυναμική με την κινητική μίας διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων [127, 135]. Έτσι η σημαντικότερη συνεισφορά στη θεωρία μεταφοράς ηλεκτρονίων αποδίδεται στον Marcus ο οποίος τιμήθηκε με το βραβείο Nobel Χημείας το 1992 για τη συνεισφορά του αυτή. Συγκεκριμένα ο Marcus χρησιμοποίησε παραβολές για να εξηγήσει τη διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων μίας αντίδρασης, όπου τα αντιδρώντα και τα προϊόντα μιας αντίδρασης αναπαριστώνται με παραβολές για τον δότη (αντιδρώντα) και τον αποδέκτη (προϊόντα), οι οποίες έχουν ίδιο σχήμα και εύρος. Η μεταφορά των ηλεκτρονίων προκύπτει στην ανώτερη διεγερμένη κατάσταση, στο σημείο τομής της καμπύλης των αντιδρώντων (D) με την καμπύλη των προϊόντων (A). Το σημείο αυτό, αντιπροσωπεύει τον ενεργειακό φραγμό που πρέπει να υπερκαλύψουν τα προϊόντα πριν μεταβούν στην κατάσταση των προϊόντων. Στη μεταβατική κατάσταση μεταξύ των αντιδρώντων υπάρχει κάποιο είδος ηλεκτρονιακής αλληλεπίδρασης ή σύζευξης (D^+/A^-).

Η θεωρία του Marcus, βασίζεται στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG^0) και στον ενεργειακό φραγμό ($\Delta G^{\ddagger}$) της αντίδρασης, και περιγράφονται από τη σχέση (3.13)

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \qquad \textbf{(3.13)}$$

όπου ΔG^0 είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs όταν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα βρίσκονται σε άπειρη απόσταση μεταξύ τους, λ είναι η συνολική ενέργεια αναδιοργάνωσης και αναπαριστά την ενέργεια που χρειάζεται, για να λάβουν τα αντιδρώντα τη γεωμετρική μορφή των προϊόντων χωρίς μεταφορά φορτίου[52]

Στο Σχήμα 4.18 απεικονίζεται το ενεργειακό διάγραμμα μίας διεργασίας μεταφοράς ηλκετρονίων σε μία πιο γενικευμένη μορφή, όπως διατυπώθηκε κατά Marcus, όπου επισημαίνεται η ενεργειακή περιοχή που εκφράζει τη διαφορά της ενέργειας ΔG μεταξύ της μεταβατικής ($\Delta G^{\ddagger}$) και της θεμελιώδους κατάστασης (ΔG°) σύμφωνα με τη θεωρία μεταβατικής κατάστασης.



Σχήμα 4.18. Ενεργειακό διάγραμμα μία διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά Marcus, όπου οι παραβολές του Marcus για τα αντιδρώντα (D) και τα προϊόντα (A) μίας διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων, αναπαριστούν δύο διαφορετικές καταστάσεις του ίδιου συστήματος, μία πριν τη μεταφορά ηλεκτρονίων (D) και μία μετά τη μεταφορά ηλεκτρονίων (A). Το σημείο τομής των καμπυλών, αντιπροσωπεύει τον ενεργειακό φραγμό που πρέπει να υπερκαλύψουν τα προϊόντα πριν μεταβούν στην κατάσταση των προϊόντων. Η κόκκινη γραμμή περιγράφει το ενεργειακό διάγραμμα μία αντίδρασης, όπου απεικονίζεται ο ενεργειακός φραγμός μία διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων σύμφωνα με τη θεωρία μεταβατικής κατάστασης.

Κεφάλαιο 5ο

Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR)

5. Θεωρία Φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR)

5.1. Γενικές αρχές

Η φασματοσκοπία EPR, μελετά τη μαγνητική ροπή του ηλεκτρονίου. Όπως σε όλες τις φασματοσκοπίες, έτσι κι εδώ, τα φάσματα λαμβάνονται μετρώντας την απορρόφηση ως προς την ενέργεια της ακτινοβολίας. Η συχνότητα κάθε απορρόφησης αντιστοιχεί στην διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο ενεργειακών σταθμών. Σε κάθε φασματοσκοπία οι δύο βασικές συνθήκες που πρέπει να ικανοποιούνται είναι:

(i) η ενέργεια (hν) ενός κβάντου ακτινοβολίας πρέπει να ισούται με τη διαφορά ενέργειας δύο σταθμών του συστήματος

$$\left|E_i - E_k\right| = h\nu \qquad \textbf{(5.1)}$$

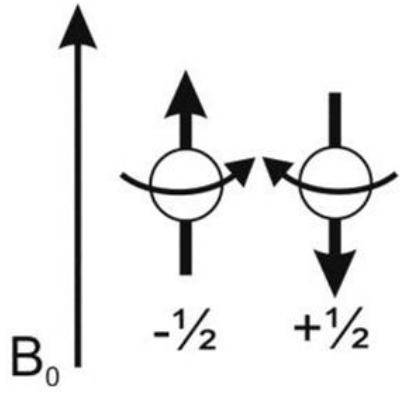
(ii) η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πρέπει να μπορεί να αλληλεπιδρά είτε με τις ηλεκτρικές είτε με τις μαγνητικές ροπές του συστήματος.

Είναι γνωστό ότι ένα ηλεκτρόνιο* χαρακτηρίζεται από μια ενδογενή μαγνητική ροπή που προέρχεται από την ιδιοστροφορμή του (σπιν) και δρα ως μικρός μαγνήτης. Όταν ένα μόριο που περιέχει ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια υπόκειται σε μαγνητικό πεδίο και εφαρμόζεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία της οποίας τα μήκη κύματος βρίσκονται στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων, απορροφάται ενέργεια και καταγράφεται μία κορυφή απορρόφησης. Όταν σε ένα σύστημα τα ηλεκτρόνια εμφανίζονται σε ζεύγη (συζευγμένα), τα ηλεκτρόνια του ζεύγους παρουσιάζουν αντίθετη περιστροφή μεταξύ τους, η οποία οδηγεί στην εξουδετέρωση των ιδιοστροφορμών τους, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μηδενικό συνολικό σπιν. Συνεπώς, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατά τη μέτρηση EPR δεν αλληλεπιδρά με τις μαγνητικές ροπές του συστήματος και δεν υπάρχει απορρόφηση. Για τον λόγο αυτό η φασματοσκοπία EPR εφαρμόζεται μόνο σε παραμαγνητικά συστήματα [172, 173].

5.1.1 Το φαινόμενο του συντονισμού

Η αλληλεπίδραση της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονιακού σπίν μ_e με ένα μαγνητικό πεδίο B, καλείται **φαινόμενο Zeeman** είναι το θεμελιώδες φαινόμενο που χαρακτηρίζει τη φασματοσκοπία EPR [172-174].

* Τα ηλεκτρόνια που περιβάλλουν ένα άτομο δεν είναι στατικά αλλά περιστρέφονται.



Σχήμα 5.1. Αλληλεπίδραση της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονιακού σπίν μ_e με ένα μαγνητικό πεδίο B_0

Αν ένα σωματίδιο με ασύζευκτο ηλεκτρόνιο (σπιν S=1/2), βρεθεί σε μαγνητικό πεδίο B, τότε η προβολή του σπιν πάνω στη διεύθυνση του B μπορεί να πάρει δύο πιθανές καταστάσεις παράλληλα(↑) ή αντιπαράλληλα(↓) ως προς το B με αντίστοιχες ενέργειες:

$$E_{\uparrow}=+1/2 g_e \beta_e B \qquad \textbf{(5.2)}$$

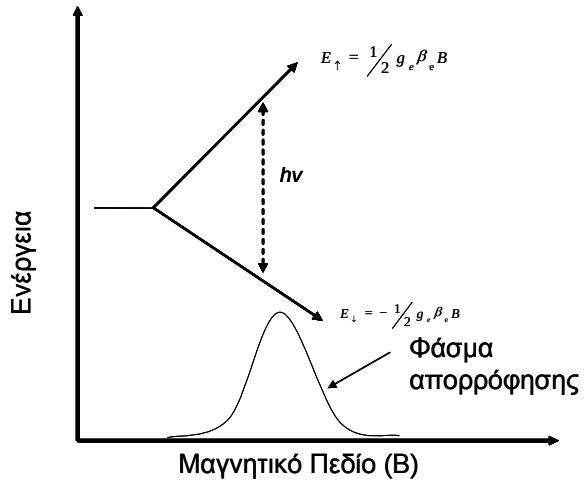
$$E_{\downarrow}=-1/2 g_e \beta_e B \qquad \textbf{(5.3)}$$

όπου β_e είναι η σταθερά του Bohr και περιγράφεται από τη σχέση $\beta_e=eh/2\pi m$ και είναι ίση με $9.2742*10^{-25}$ $J*T^{-1}$. Η παράμετρος g είναι μετρήσιμο μέγεθος και εξαρτάται από το παραμαγνητικό κέντρο (Βλέπε παράγραφο 5.1.5).

Όταν η διαφορά της ενέργειας ΔE των δύο αυτών πιθανών καταστάσεων γίνει ίση με ένα κβάντο ενέργειας της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας:

$$\Delta E= g_e \beta_e B=h\nu \qquad \textbf{(5.4)}$$

τότε επιτυγχάνεται **συντονισμός** και απορρόφηση ακτινοβολίας από το υπό μελέτη σύστημα. Ο συντονισμός επιτυγχάνεται μεταβάλλοντας την ένατση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, έως ότου ικανοποιηθεί η σχέση (5.5), καθώς η συχνότητα της ηλεκτρονικής ακτινοβολίας παραμένει σταθερή [172-174]. Στο Σχήμα 5.1 φαίνεται το ενεργειακό διάγραμμα ενός σωματιδίου με S=1/2 μέσα σε στατικό μαγνητικό πεδίο **B.**

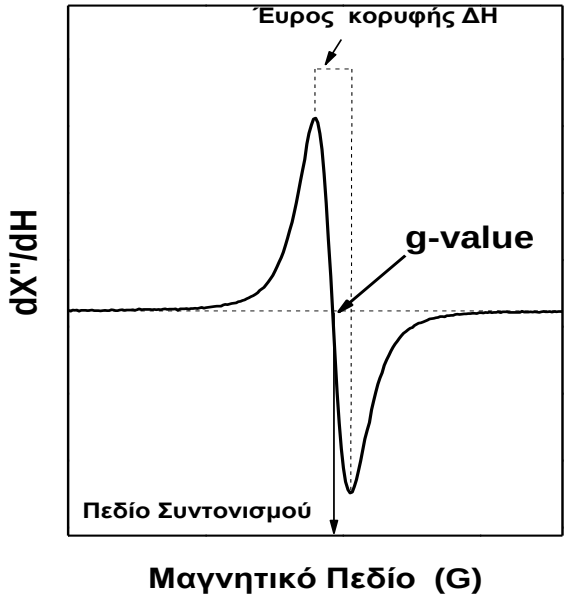


Σχήμα 5.2. Ενεργειακές στάθμες συστήματος με S=1/2 σε μεταβαλλόμενο εξωτερικό πεδίο. Όταν ΔE=hν επέρχεται συντονισμός και απορρόφηση ακτινοβολίας οδηγώντας σε φάσμα απορρόφησης.

5.1.2 Φάσμα EPR

Κατά τη μέτρηση EPR, λόγω του ότι η συχνότητα παραμένει σταθερή, ο συντονισμός επιτυγχάνεται μεταβάλλοντας την ένταση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Στην γενική περίπτωση ενός συστήματος με σπιν **S,** το μαγνητικό πεδίο δημιουργεί 2S+1 ενεργειακές στάθμες. Μεταξύ αυτών επιτρέπονται οι μεταβάσεις με $\Delta M_S = \pm 1$ [172, 173].

Επειδή το φάσμα της απορρόφησης που προκύπτει από τη μέτρηση είναι ασθενές, ενισχύεται μέσω α) κατάλληλων ενισχυτών και β) της τεχνικής διαμόρφωσης (*modulation*) και το τελικό φάσμα που προκύπτει καταγράφεται ως η πρώτη παράγωγος του σήματος, με πεδίο συντονισμού το σημείο μηδενισμού της έντασης της παραγώγου, δηλαδή το σημείο της μέγιστης απορρόφησης και εύρος του σήματος την απόσταση μεταξύ του χαμηλότερου κι του υψηλότερου σημείου του σήματος (peak to peak) (Σχήμα 5.3). Κατά την μέτρηση EPR τα ηλεκτρόνια δέχονται πλήθος αλληλεπιδράσεων από το περιβάλλον τους, οι οποίες μπορούν να επίσης να μελετηθούν, οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορεί να προέρχονται από τις δυνάμεις του ίδιου του κρυσταλλικού πεδίου και την επίδραση του πυρήνα του ίδιου ή γειτονικών ατόμων. Στην συντριπτική τους πλειοψηφία τα υπάρχοντα φασματόμετρα λειτουργούν στην περιοχή των 9-10GHz(X-Band).



Σχήμα 5.3. Πρώτη παράγωγος φάσματος απορρόφηση EPR

Η μελέτη της εξάρτησης της έντασης του σήματος EPR από την ισχύ των μικροκυμάτων παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος του παραμαγνητικού κέντρου. Για την πραγματοποίηση του πειράματος μετράτε η ένταση του φάσματος EPR σε σχέση με την ισχύ της πηγής μικροκυμάτων [173].

5.1.3 Παράγοντας g

Στη φασματοσκοπία EPR για τον χαρακτηρισμό του φάσματος χρησιμοποιείται ο **παράγοντας *g***. Το πεδίο συντονισμού **B** εξαρτάται γραμμικά από την συχνότητα των μικροκυμάτων (*ν*) ενώ η τιμή του παράγοντα *g* είναι ανεξάρτητη. Για το λόγο αυτό στη φασματοσκοπία EPR χρησιμοποιείται ο παράγοντας *g* για το χαρακτηρισμό του φάσματος και όχι το πεδίο συντονισμού. Η τιμή του *g* για ελεύθερο ηλεκτρόνιο στο κενό είναι 2.00232 ανεξάρτητα από τη συχνότητα που θα χρησιμοποιηθεί. Στα πραγματικά όμως συστήματα η τιμή του *g* διαφέρει πολύ από την τιμή αυτή εξαιτίας τοπικών μαγνητικών πεδίων που δημιουργούνται και τα οποία προστίθενται διανυσματικά στο **B.** Έτσι για το πραγματικό πεδίο B_{eff} στο οποίο πραγματοποιείται συντονισμός ισχύει ότι:

$$B_{eff} = B + B_{τοπ.} \qquad \textbf{(5.5)}$$

όπου $B_{τοπ.}$ έιναι το τοπικό μαγνητικό πεδίο το οποίο προστίθεται διανυσματικά στο B [172, 173].

Σε συστήματα με ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, όπως οι οργανικές ρίζες τα τοπικά πεδία είναι μικρά και για το λόγω αυτό η τιμή του *g* τέτοιων συστημάτων είναι κοντά στο *g*

του ελεύθερου ηλεκτρονίου, στα μέταλλα όμως τα τοπικά πεδία του παραμαγνητικού συστήματος είναι πιο ισχυρά και έτσι οι τιμές του *g* μπορεί να αποκλίνουν πολύ από τη τιμή του *g* του ελεύθερου ηλεκτρονίου.

Όταν οι ενεργειακές στάθμες εξαρτώνται από τον προσανατολισμό του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου ως προς τους άξονες συμμετρίας του παραμαγνητικού κέντρου (ανισοτροπία Zeeman), τότε θα εξαρτάται και το πεδίο συντονισμού. Στην πιο σύνθετη περίπτωση όπου για τις τρεις διευθύνσεις X, Y, Z καταγράφονται τρία διαφορετικά πεδία συντονισμού το παραμαγνητικό κέντρο θα χαρακτηρίζεται από τρις τιμές *g*, σε αυτή την περίπτωση ο παράγοντας g είναι τανυστής *g* με τρεις κύριες τιμές g_x, g_y, g_z. Ο τανυστής *g* μπορεί να πινακοποιηθεί ως εξής:

$$g = \begin{bmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{bmatrix} \qquad \textbf{(5.6)}$$

Ανάλογα με την τιμή των κύριων τιμών του τανυστή *g* η ανισοτροπία Zeeman χαρακτηρίζεται ως :

- Ισοτροπική, όταν $g_x = g_y = g_z$
- Αξονική, όταν $g_x = g_y \neq g_z$
- Ρομβική, όταν $g_x \neq g_y \neq g_z$

5.1.5 Διπολική αλληλεπίδραση-Αλληλεπίδραση ανταλλαγής

Η διπολική αλληλεπίδραση αντιστοιχεί στις διπολικές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπιν διαφορετικών ηλεκτρονίων.[172] Είναι ένας τανυστής ο οποίος γράφεται:

$$D = \begin{bmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{bmatrix} \qquad \textbf{(5.7)}$$

Αν οι τιμές του παράγοντα g οδηγούν σε ισοτροπικά χαρακτηριστικά, η διπολική διάσπαση στο φάσμα EPR μπορεί να εκφραστεί με τον παράγοντα D, όπου D είναι η διάσπαση του σήματος όταν το διάνυσμα της ιδιοστροφορμής βρίσκεται κάθετα με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και εξαρτάται από την απόσταση των ηλεκτρονίων(r) σε Å [175].

Υπολογίζεται από τη σχέση

$$D(Gauss) = \frac{3g\beta}{2r^3} \qquad \textbf{(5.8)}$$

Ενώ η απόσταση των ηλεκτρονίων(r) σε Å υπολογίζεται από τη σχέση [176]

$$R = \sqrt[3]{\frac{5.56\times10^4}{2D}} \qquad \textbf{(5.9)}$$

Η αλληλεπίδραση ανταλλαγής (J) περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ διαφορετικών ηλεκτρονίων. Η αλληλεπίδραση ανταλλαγής λαμβάνει υπόψη του την ηλεκτρική αλληλεπίδραση (αλληλεπίδραση Coulomb) αλλά όχι την διπολική αλληλεπίδραση. Εξαρτάται από την απόσταση των ηλεκτρονίων(r) και το μέγεθος του J μειώνεται με την αύξηση στο r έτσι ώστε όταν η απόσταση είναι αρκετά μεγάλη η τιμή του J να τείνει στο μηδέν[175].

5.1.6 Χαμιλτονιανή του σπιν (σπιν Hamiltonian)

Η χαμιλτονιανή του σπιν χρησιμοποιείται για την κατανόηση των ενεργειακών καταστάσεων του συστήματος [172-175, 177, 178]. Πιο συγκεκριμένα ο τελεστής της ενέργειας Η, περιλαμβάνει όλες τις αλληλεπιδράσεις που επηρεάζουν την ενέργεια ενός συστήματος, όπως οι αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων, αλληλεπιδρασεις των μαγνητικών ροπών (υπέρλεπτες S-I, σπιν-τροχιάς S-L) κα. Η απλούστερη μορφή χαμιλτονιανής του σπιν είναι:

$$H=\beta_e \mathbf{S\ g\ B} \qquad \textbf{(5.10)}$$

όπου S είναι ο τελεστής του σπιν, *g* είναι ο τανυστής του g και B είναι το άθροισμα του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου με συνιστώσες B_X,B_Y,B_z. Συνεπώς ο τελεστής Η περιγράφει την αλληλεπίδραση Zeeman μεταξύ S και B και η σχέση 5.10 μπορεί να γραφεί στην μορφή

$$H=\beta_e [S_X g_X B_X + S_Y g_Y B_Y + S_Z g_Z B_Z] \qquad \textbf{(5.11)}$$

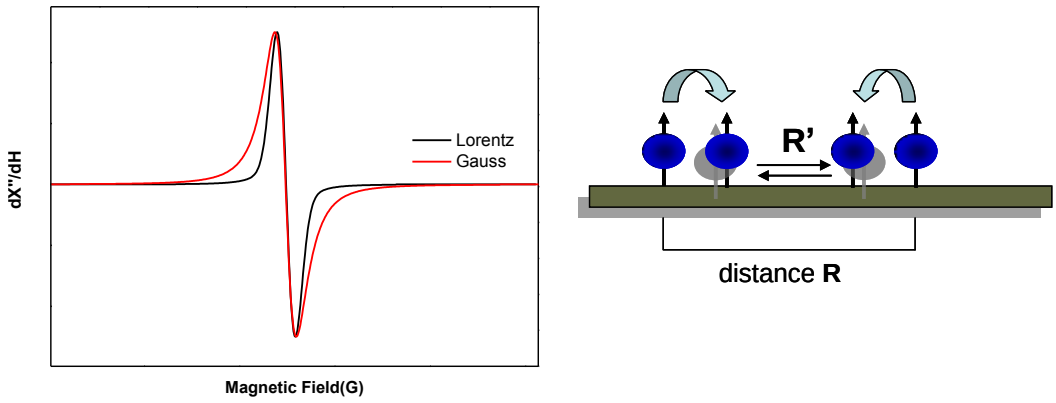
Στην περίπτωση όπου S=1/2, και από την παραπάνω σχέση (5.11) το πεδίο συντονισμού δίνεται από τη σχέση:

$$B=h\nu/\beta_e g_{eff} \qquad \textbf{(5.12)}$$

5.2. Ανάλυση του σήματος EPR διαφόρων συστημάτων

5.2.1. Συστήματα ελευθέρων ριζών (S=1/2)

Σε S=1/2 συστήματα όπως στις ρίζες άνθρακα, όπου τα φάσματα του EPR δεν καθορίζονται από υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις ή ανισοτροπία του *g*, η ανάλυση του σχήματος μπορεί να μας παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για του μηχανισμούς αλληλεπίδρασης των σπιν[179]. Η ερμηνεία αυτής της τάσης του σχήματος EPR αποκαλύπτει είτε έναν έντονο **Lorentzian** χαρακτήρα εξαιτίας της κινητικότητας των σπιν, είτε ένα **Gaussian** χαρακτήρα ως αποτέλεσμα της μείωσης της κινητικότητας των σπιν (Σχήμα 5.4).



Σχήμα 5.4. Προσομοίωση φάσματος EPR ρίζας άνθρακα τύπου Lorentz και Gauss (Αριστερά). Σχηματική αναπαράσταση διπολικής αλληλεπίδρασης σε φύλλο άνθρακα (γραφενίου), η οποία αντιστοιχεί στις έντονες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπιν διαφορετικών ηλεκτρονίων. Τα σπιν μετακινούνται από απόσταση R σε R' και η αλληλεπίδραση τους αυτή εκφράζεται με **Lorentzian** χαρακτήρα (δεξιά)

Ένας παράγοντας που χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση του τύπου του σήματος (Lorentzian ή Gaussian) είναι ο υπολογισμός της παραμέτρου *κ* και η σύγκριση του με τιμές αναφοράς. Ο παράγοντας *κ* του σχήματος της γραμμής μπορεί να εκτιμηθεί με τον παρακάτω τύπο (B3.7):

$$\kappa = \frac{A}{I \times \Delta \mathrm{H}_{\mathrm{pp}}^{2}} \qquad \textbf{(5.13)}$$

όπου ΔH_{pp} είναι το εύρος του σήματος-η απόσταση μεταξύ του χαμηλότερου και του υψηλότερου σημείου του σήματος [X-band peak to peak signal width], I το ύψος των κορυφών και A είναι το διπλό ολοκλήρωμα του σήματος EPR. Η κατάλληλη μέθοδος είναι η σύγκριση της *κ* –παραμέτρου με τα όρια των τιμών αναφοράς[179] ως εξής:

$$\kappa = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi e}{2}} = 1{,}03 \qquad \text{Gaussian Χαρακτήρας} \qquad \textbf{(5.14)}$$

$$\kappa = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} = 3{,}63 \qquad \text{Lorentzian Χαρακτήρας} \qquad \textbf{(5.15)}$$

Οι ενδιάμεσες τιμές του παράγοντα *κ* αντικατοπτρίζουν το ποσοστό της ομοιογενούς διεύρυνσης του σήματος [homogeneous broadening] που αντανακλάται σε σχήμα Lorentzian, ενάντια σε ανομοιογενή διεύρυνση του σήματος [inhomogeneous broadening] που αντανακλάται σε σχήμα Gaussian[179].

Γενικά, από ένα φάσμα EPR, για μια συγκεκριμένη ένωση λαμβάνονται οι εξής πληροφορίες: α) ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων, ο οποίος συνήθως δίνεται ως σπιν/g (υπολογίζεται από το διπλό ολοκλήρωμα του φάσματος, το οποίο συγκρίνεται με το φάσμα μιας πρότυπης ένωσης γνωστού αριθμού σπιν/g), β) το πλάτος της γραμμής απορρόφησης σε Gauss (ΔΗ), το οποίο επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως είναι η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών, η θερμοκρασία και η κατάσταση της συσπείρωσης των μορίων του δείγματος, γ) την τιμή του παράγοντα **g** και δ) η υπέρλεπτη δομή (**A**) η οποία δίνει τον αριθμό και τον τύπο των πυρήνων που αλληλεπιδρούν με το ελεύθερο ηλεκτρόνιο [173].

5.2.2. Παραμανητικά συστήματα συμπλόκων μεταλλικών ιόντων ημι-ακέραιου σπιν- (Συστήματα Kramer)

5.2.2.1. Γενικά

Τα ιόντα των μεταβατικών στοιχείων της πρώτης σειράς έχουν διαμόρφωση [Ar] [$3d^n$]. Η μη συμπληρωμένη d στοιβάδα είναι υπεύθυνη για τις παραμαγνητικές τους ιδιότητες. Για τα ιόντα d^1 έως d^5 κάθε ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει ένα διαφορετικό τροχιακό και όλα τα σπιν είναι παράλληλα, με τιμές S να κυμαίνονται μεταξύ 1/2 και 5/2. Τέτοιου είδους συστήματα ημι-ακέραιου σπιν (half-integer spin) είναι γνωστά ως **συστήματα Kramer's.** Ως παράδειγμα στην κατηγορία αυτή αναλύουμε τα σύμπλοκα τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}), καθώς ο Fe^{3+} είναι βασικό βιολογικό μέταλλο που χρησιμοποιείται ευρέως στο πεδίο της κατάλυσης [105, 106, 177, 180, 181].

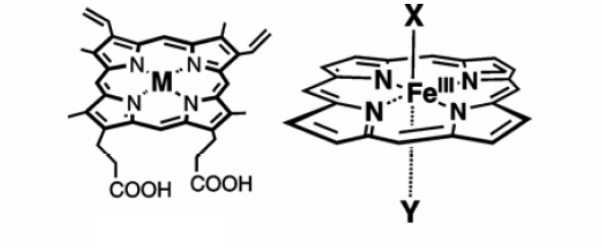
Πίνακας 5.1. Ελεύθερα ιόντα μεταβατικών μετάλλων.

Μεταλλικό ιον	Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	Κατάσταση σπιν
Fe^{2+}	d^6	S=0 (LS) ή S=2 (HS)
Fe^{3+}	d^5	S=1/2 (LS) ή S=5/2 (HS)
Fe^{4+}	d^4	S=1 (LS) ή S=2 (HS)
Cu^{1+}	d^{10}	S=0
Cu^{2+}	d^9	S=1/2
Ni^{1+}	d^9	S=1/2
Ni^{2+}	d^8	S=0 ή S=1
Ni^{3+}	d^7	S=1/2

5.2.2.2. Καταστάσεις χαμηλού και υψηλού σπιν συμπλόκων σιδήρου

Στα σύμπλοκα μεταλλικών ιόντων, η συμμετρία του μικροπεριβάλλοντος του σπιν παίζε καθοριστικό ρόλο στον καθορισμό των ενεργειακών καταστάσεων του συστήματος. Τα σπιν του τρισθενούς σιδήρου μπορεί να βρίσκονται είτε σε κατάσταση χαμηλού σπίν (S = 1/2) είτε σε κατάσταση υψηλού σπιν (S = 3/2 ή 5/2). Η διαφορά μεταξύ των καταστάσεις αυτών προκύπτει από τη θεωρία του πεδίου υποκαταστατών (ligand-field theory)[106, 182] και διέπεται από επίδραση του πεδίου υποκαταστατών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.5. Η

ανάλυση των σημάτων EPR χαμηλού και υψηλού σπιν του τρισθενούς Fe των αμικών συστημάτων απαιτεί διαφορετική μεθοδολογία.



Μόριο	Υποκαταστάτης X	Υποκαταστάτης Y	Κατάσταση σπιν
Fe^{3+}-Myoglobin	H_2O	His	HS
Fe^{3+} neuroglobin	His	His	LS
Fe^{3+} cytochrome b_5	His	His	LS

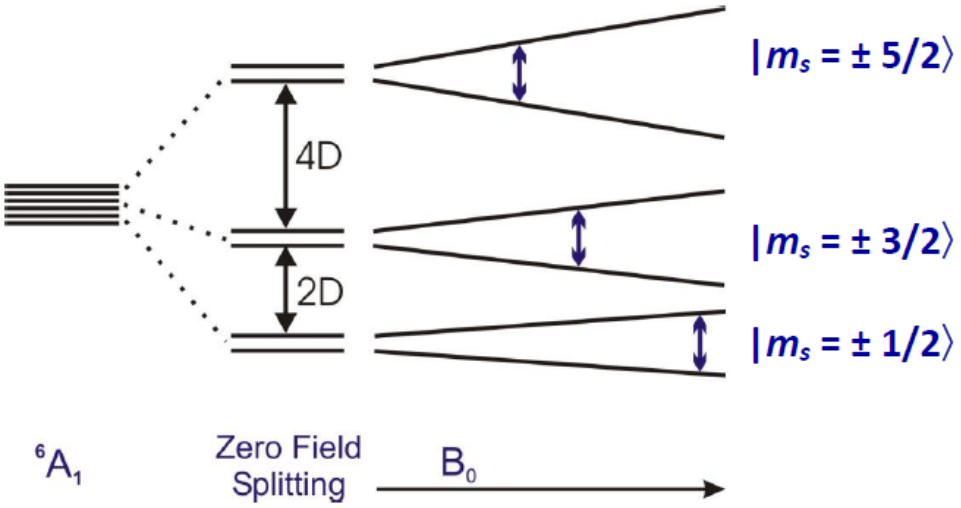
Σχήμα 5.5. Δομή αιμικού συμπλόκου (πορφυρίνης Σιδήρου), όπου οι αξονικοί υποκαταστάτες X,Y προσδιορίζουν την κατάσταση σπιν του μεταλλικού κέντρου, όπως φαίνεται στον ενσωματωμένο πίνακα.

Αναλυτικότερα, τα 3d τροχιακά του μετάλλου χωρίζονται σε 2 καταστάσεις, ανάλογα με τους υποκαταστάτες τους οποίους έχει. Η ανώτερη είναι διπλά εκφυλισμένη και περιγράφεται από τα τροχιακά e_g (d_{x2-y2}, d_{z2}) και η κατώτερη είναι τριπλά εκφυλισμένη και περιγράφεται από τα τροχιακά t_{2g} (d_{xz}, $d_{yz,}$ d_{xy}). Παρουσία τετραγωνικής και ρομβικής παραμόρφωσης προκαλείται περαιτέρω άρση του εκφυλισμού των καταστάσεων e_g και t_{2g}. Το ενεργειακό χασμα μεταξύ των δύο ενεργειακών σταθμών καλείται «διάσπαση του πεδίου υποκαταστατών» (ligand field splitting). Λόγω αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς ο εκφυλισμός κάθε τροχιακής κατάστασης αίρεται μερικώς ή πλήρως δημιουργώντας συνολικά 25 κυματοσυναρτήσεις[173]. Η βασική διαφορά των συστημάτων υψηλού ή S≥1 και χαμηλού σπιν (S=1/2) είναι ότι η πρώτη κατηγορία συστημάτων υπόκεινται σε επιπλέον μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεμονομένων ασύζευκτων ηλεκτρονίων, η οποία ονομάζεται αλληλεπίδραση διάσπασης μηδενικού πεδιου (zero field splitting-ZFS).

5.2.2.3. Ανάλυση φασμάτων EPR Fe^{3+} υψηλού σπιν (S=5/2)

Σε πεδίο υποκαταστατών αξονικής συμμετρίας ο βασικός φασματοσκοπικός όρος του υψηλού σπιν Fe^{3+} (S=5/2) είναι $^6A_1$. Λόγω διαταραχής δεύτερης τάξης, η αλληλεπίδραση

σπιν-τροχιάς προκαλεί διάσπαση της θεμελιώδους ενεργειακής κατάστασης του Fe^{3+} σε τρεις διπλά εκφυλισμένες στάθμες, οι οποίες δεν έχουν τροχιακό εκφυλισμό και χαρακτηρίζονται από ημι-ακέραιο σπιν (δυάδες Kramer). Οι ενεργειακές αποστάσεις αυτών των σταθμών ορίζονται από την παράμετρο D, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6. Όταν εφαρμόζεται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, η αλληλεπίδραση Zeeman προκαλεί γραμμική διάσπαση των σταθμών[183].



Σχήμα 5.6. Αλληλεπίδραση διάσπασης μηδενικού πεδίου (ZFS) σε σύστημα Fe^{3+} με S=5/2, όπου οι ενεργειακές αποστάσεις ορίζονται από τον παράγοντα D

Σε τέτοιου είδους συστήματα ημι-ακέραιου σπιν (half-integer σπιν) γνωστά και ως **συστήματα Kramer's** η χαμιλτονιανή του σπιν περιγράφεται από τη σχέση:

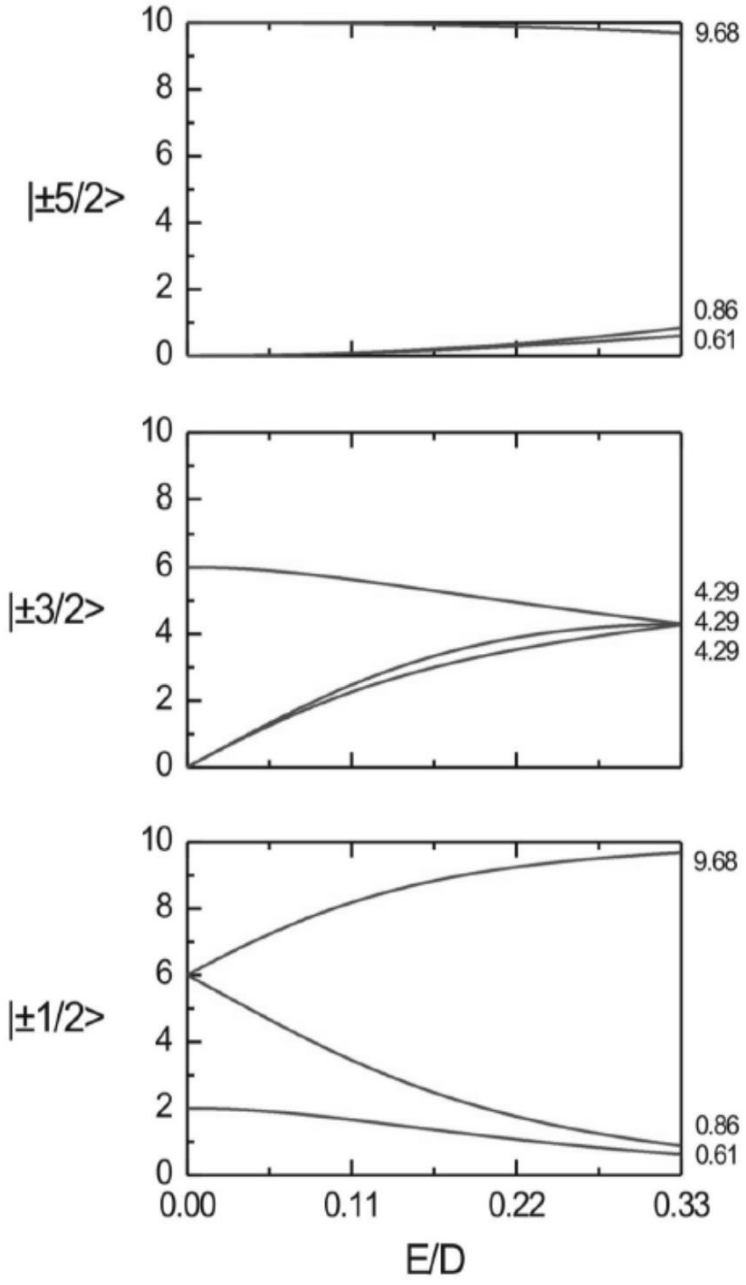
$$H_s = \beta \mathbf{gBS} + \mathbf{SDS} =$$

$$H_s = \beta g B S + D\left(S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3}\right) + E\left(S_x^2 - S_y^2\right) \qquad \textbf{(5.16)}$$

όπου ο πρώτος είναι ο όρος Zeeman όπως περιγράψαμε πιο πάνω, ενώ ο δεύτερος περιγράφει τις ενεργειακές στάθμες σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο, όπως θα αναλύσουμε στη συνέχεια.

Σε περίπτωση τετραγωνικής επίπεδης συμμετρίας, όπως καταγράφονται τα φάσματα EPR αιμικών συστημάτων, όπου ο παράγοντας D είναι πολύ μεγαλύτερος από την αλληλεπίδραση Zeeman (D>>$g\beta B$), τα φάσματα EPR προκύπτουν από τις χαμηλότερες

μεταβάσεις της δυάδα Kramer (την πρώτη δυάδα Kramer). Στην περίπτωση αυτή το φάσμα λαμβάνεται με $S_{eff}=2$ και εμφανίζεται στην περιοχή με $g_{eff}=6$ και $g//_{eff}=2$. Στα συτήματα αυτά ο αξονικός υποκαταστάτης του σιδήρου είναι ασθενής (π.χ. H_2O). Σύμφωνα λοιπόν με τη χαμιλτονιανή του σπιν (σχέση 5.16), σε περιπτώσεις αξονικής συμμετρίας, η παράμετρος E=0 και μόνος ο όρος S_z (και επομένως η παράμετρος D) επηρεάζει το φάσμα.

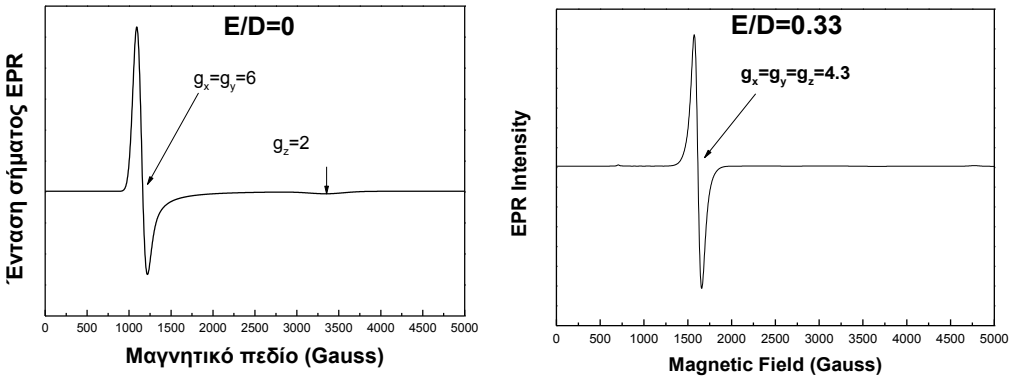


Σχήμα 5.7. Διακύμανση των τιμών του παράγοντα *g*, σε συνάρτηση με το λόγο E/D για S=5/2. Από τις πειραματικές τιμές του g, μπορεί να προσδιοριστέι ο λόγος E/D μέσω γραφικού προσδιορισμού.

Στην περίπτωση που αξονικός υποκαταστάτης είναι πιο ισχυρός, η αξονική συμμετρία χάνεται και το σύμπλοκο χαρακτηρίζεται από οκαεδρική συμμετρία με τα πέντε ηλεκτρόνια του μετάλλου να καταλαμβάνουν τις χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες (t_2g) με τις τιμές του g να κυμαίνονται μεταξύ 3-1.6. Σε περίπτωση ρομβικής συμμετρίας (S=5/2), ο παράγοντας g εμφανίζει διάσπαση και το σήμα προέρχεται από τη δεύτερη δυάδα Kramer. Ο λόγος E/D =1/3=0.33 εμφανίζει το χαρακτηριστικό σήμα τρισθενούς Σιδήρου με g=4.3 με πλήρη ρομβική συμμετρία, όπως χαρακτηριστικά παρουσιάζεται στο φάσμα. **Η διακύμανση των τιμών E και D προκαλεί αλλαγή των τιμών g του παραμαγνητικού κέντρου, η οποία στο φάσμα EPR εμφανίζεται ως διαπλάτυνση και διάσπαση των σημάτων.** Συνεπώς τα μεγέθη E και D αποτελούν παραμέτρους του κρυσταλλικού επδίου, όπου ο λογος E/D ο οποίος μπορεί να πάρει τιμές 0<E/D<1/3 και μας δίνει την εκτίμηση της συμμετρίας του πεδίου των υποκαταστατών του σιδήρου.

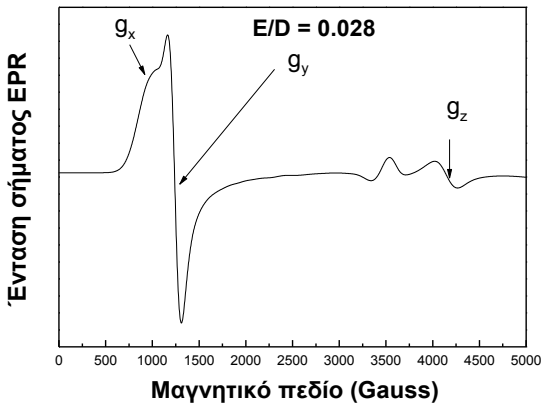
Χαρακτηριστικά θεωρητικά φάσματα για διάφορες τιμές E/D δίνονται στη συνέχεια.

I. Αξονική συμμετρία και ρομβική συμμετρία



Σχήμα 5.8. (A) Τυπικό θεωρητικό φάσμα Fe^{3+} (S=5/2) αξονικής συμμετρίας, το οποίο καταγράφεται συνήθως από πορφυρινικά-αιμικά σύμπλοκα. **(B)** Τυπικό θεωρητικό φάσμα Fe^{3+} (S=5/2) ρομβικής συμμετρίας.

II. Ενδιάμεσες καταστάσεις συμμετρίας

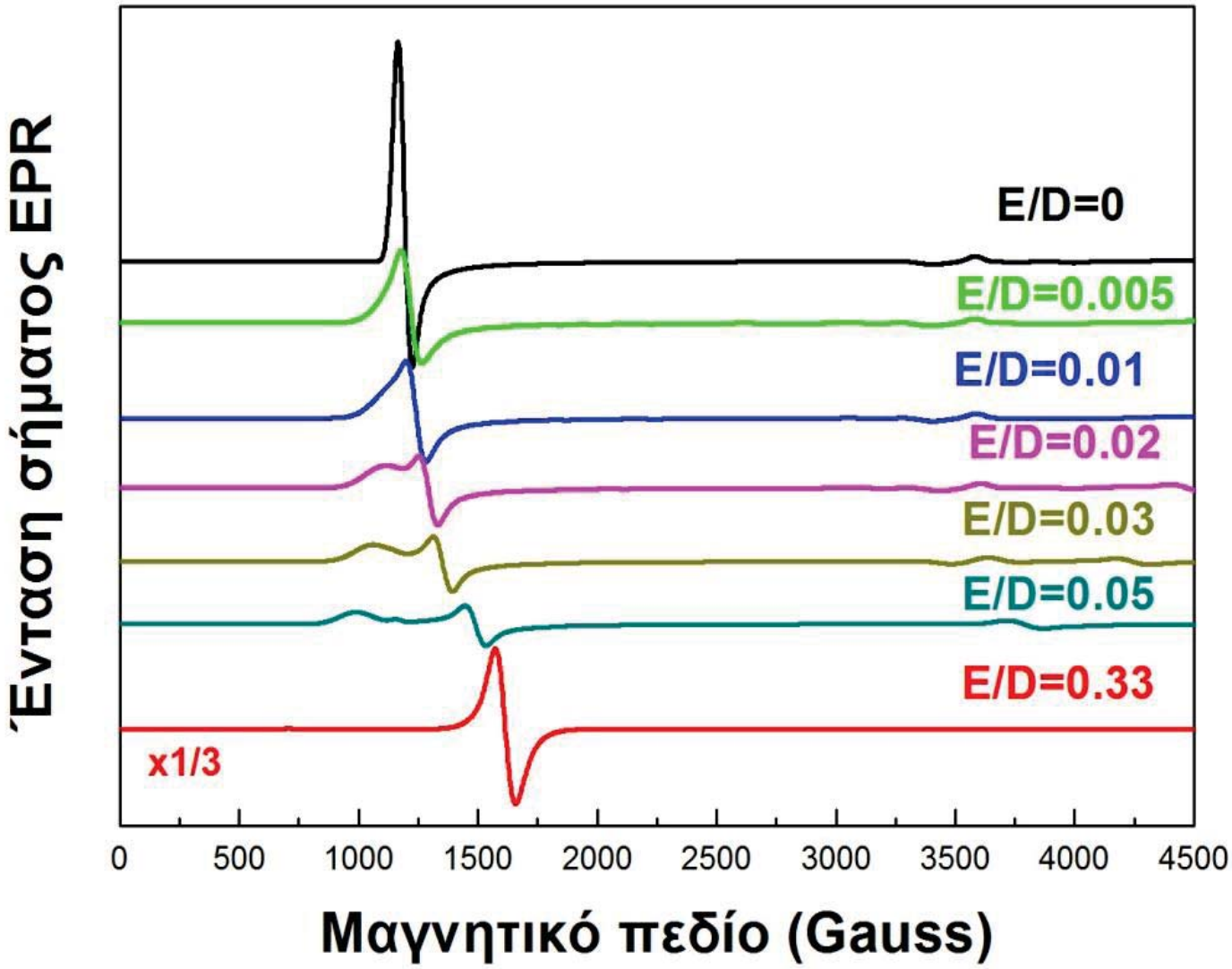


Σχήμα 5.9. Τυπικό θεωρητικό φάσμα Fe^{3+} (S=5/2) ενδιάμεσης συμμετρίας όπου ο λόγος E/D ισούται με 0.028.

Συμπερασματικά λοιπόν, όταν $g_x=g_y=g_z=5.3$, ο λόγος E/D ισούται με 0.33 και το παραμαγνητικό κέντρο χαρακτηρίζεται από ρομβική συμμετρία, ενώ όταν $g_x=g_y=6$ και $g_z=2$ ο λόγος ισούται με 0 και η συμμετρία είναι αξονική[180].

III. Ενδιάμεσες καταστάσεις συμμετρίας

Στο διάγραμμα του Σχήματος 5.10. παρουσιάζουμε θεωρητικά φάσματα Fe^{3+} υψηλού σπιν (S=5/2), όπου κάθε φάσμα αντιστοιχεί σε διαφορετική τιμή E/D. Αρχικά ξεκινάμε από ένα φάσμα αξονικής συμμετρίας όπου E/D=0, στη συνέχεια καταγράφουμε ενδιάμεσες καταστάσεις συμμετρίας και τέλος καταγράφουμε ένα φάσμα πλήρους ρομβικής συμμετρίας όπου $g_x=g_y=g_z=5.3$ ενώ ο λόγος E/D ισούται με 0.33. Βλέπουμε λοιπόν χαρακτηριστικά ότι η *διακύμανση των τιμών E και D προκαλεί αλλαγή των τιμών g του παραμαγνητικού κέντρου*, η οποία στο φάσμα EPR εμφανίζεται *ως διαπλάτυνση και διάσπαση των σημάτων*. Συμπερασματικά η ανάλυση αυτή μας επιτρέπει μία εκτίμηση της συμμετρίας των υποκαταστατών του σιδήρου.



Σχήμα 5.10. Σύγκριτική μελέτη φασμάτων θεωρητικής προσομοίωσης Fe^{3+} (S=5/2) όπου η διαφοροποίηση στο λόγο E/D προκαλεί αλλαγή των τιμών g του παραμαγνητικού κέντρου, η οποία στο φάσμα EPR εμφανίζεται ως διαπλάτυνση και διάσπαση των σημάτων.

5.2.2.4. Ανάλυση φασμάτων EPR για σύμπλοκα τρισθενούς Fe χαμηλού σπιν (S=1/2)

Στην περίπτωση όπου η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των τροχιακών t_{2g} και e_g (Δ_{oct}), είναι μεγάλη, ο σίδηρος βρίσκεται στην μορφή χαμηλού σπιν [110, 184][53]. Έτσι όλα τα 3d ηλεκυρόνια του Fe καταλαμβάνουν τα τροχιακά t_{2g}. Παραδείγματα χαμηλού σπιν συναντώνται όταν το σύμπλοκο σιδήρου συνδέεται με ισχυρούς αξονικούς υποκαταστάτες όπως το ιμιδαζόλιο[180, 181, 185].

Τα σύμπλοκα χαμηλού σπιν συνήθως χαρακτηρίζονται από ρομβική συμμετρία. Σε πεδίο υποκαταστατών τετραγωνικής συμμετρίας, ο εκφυλισμός των t_{2g} τροχιακών αίρεται μερικώς και το d_{xy} τροχιακό σταθεροποιείται ενεργειακά, κατά την παράμετρο *Δ*, η οποία καλείται ως *τετραγωνική σταθερά διάσπασης του κρυσταλλικού πεδίου*, σε σχέση με d_{xz} και d_{xz} .Η ρομβική παραμόρφωση του κρυσταλλικού πεδίου διαχωρίζει ενεργειακά τα τροχιακά d_{xz} και d_{yz} κατά *V*, η οποία καλείται *ρομβική σταθερά διάσπασης κρυσταλλικού πεδίου*. Το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο είναι μερικώς απεντοπισμένο και στα δύο τροχιακά λόγω της ανάμειξης των κυματοσυναρτήσεων από την αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς.

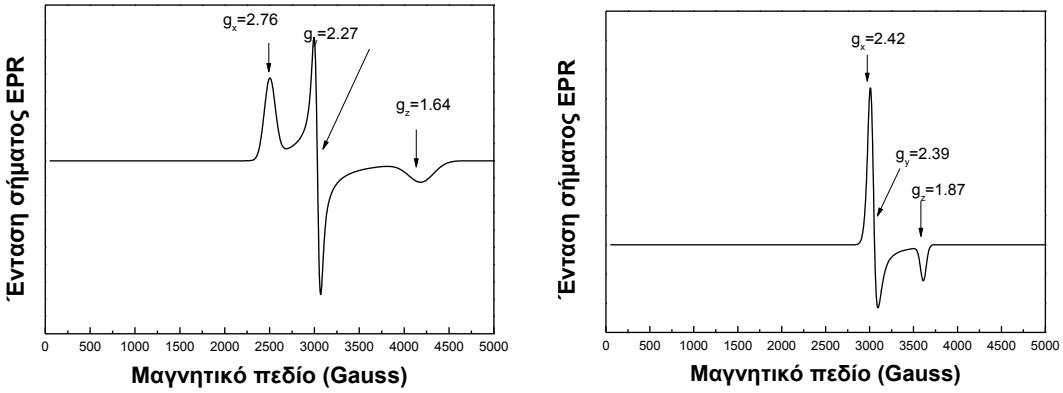
Για πρωτεϊνικά συστήματα με αξονικούς υποκαταστάτες και συνθετικά αιμικά σύμπλοκα σύμφωνα με τους Peisach και Blumberg [186] ο υπολογισμός των λόγω *V/Δ* και *Δ/λ* μπορεί να μας δώσει σημαντικές πληροφορίες για τη δομή του συμπλόκου[186]. Ειδικότερα, ο λόγος *V/Δ* καλείται *ρομβικότητα* (rhombicity) και είναι μια καθαρά γεωμετρική έννοια, ενώ ο λόγος *Δ/λ* ορίζεται ως τετραγωνικότητα του συμπλόκου (tetragonality) και είναι η παράμετρος η οποία αντικατοπτρίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα (electron density) του σιδήρου του συμπλόκου.[186]

Ο προσδιορισμός της ρομβικότητας (*V/Δ*) και της τετραγωνικότητας του συμπλόκου (*Δ/λ*) υπολογίζεται από τις παρακάτω σχέσεις, σύμφωνα με τον Taylor (1977)[108] όταν οι πειραματικές του g έχουν προσδιοριστεί από θεωρητική προσομοίωση των πειραματικών φασμάτων με χρήση του λογισμικού Easyspin 5.0.8 εφαρμοσμένο σε πρόγραμμα MATLAB (Mathworks, Inc.)* [187]

$$\frac{V}{\lambda} = \frac{g_x}{g_z + g_y} + \frac{g_z}{g_y - g_x} \qquad \textbf{(5.17)}$$

* Οι αλγόριθμοι θεωρητικής προσομοίωσης των φασμάτων EPR ημι-ακέραιου σπιν παρατίθενται στο Παράρτημα Ι

$$\frac{\Delta}{\lambda} = \frac{g_x}{g_z+g_y} + \frac{g_z}{g_y-g_x} - \frac{\left[\frac{g_x}{g_z+g_y} + \frac{g_z}{g_y-g_x}\right]}{2} \qquad \textbf{(5.18)}$$



Σχήμα 5.11. Τυπικά θεωρητικά φάσματα Fe^{3+} (S=1/2) αιμικών συστημάτων.

Πίνακας 5.2. Τυπικές τιμές παραμέτρων EPR κέντρων Fe^{3+} χαμηλού σπιν, αιμικών συστημάτων

Είδος κέντρων Fe^{3+}	g_x	g_y	g_z	*Βιβλιογραφικές Αναφορές*
LS Fe^{3+}-OOH^-	2.15	2.13	1.98	188
LS Fe^{3+}(N_4PY)-OOH^-	2.17	2.12	1.98	189
LS Fe^{3+}-OOH	2.05	2.01	1.80	190
LS Fe^{3+}(Myoglobin)-O_2^-	2.23	2.13	1.97	191
LS Fe^{3+}(TTP)-*t*-$BuOO^-$	2.24	2.14	1.97	191, 192
LS Fe^{3+}(P450)-*t*-$BuOO^-$	2.29	2.24	1.96	192

5.2.3. Συστήματα Non-Kramers' ή ακέραιου σπιν

5.2.3.1. Γενικά

Τα συστήματα non-Kramers' ή ακέραιου σπιν περιγράφουν συστήματα με S=1,2,3,5 τα οποία συνήθως είναι πολύ σπάνια και συναντώνται κυρίως σε βιολογικά συστήματα. Ο λόγος είναι, ότι όπως και στην περίπτωση των συστημάτων Kramer, τα ενεργειακά επίπεδα οργανώνονται σε δυάδες. Οι δυάδες αυτές όμως διαχωρίζονται ακόμη και σε μηδενικά πεδία (zero field) και αυτή η διάσπαση είναι μεγαλύτερη από τη ενέργεια της X-band

ακτινοβολίας. Αυτός είναι ο λόγος που στις περισσότερες περιπτώσεις τα σήματα ακέραιου σπιν δεν μπορούν να ανιχνευτούν. Επιπλέον οι μεταβάσεις μεταξύ των δυάδων είναι απαγορευμενένες καθώς το σπιν έχει να διανύσει περισσότερες από ±1 μεταβάσεις, οι οποίες είναι πολύ ασθενείς όπου η ενέργεια των μικροκυμάτων B_1 είναι κάθετα προσανατολισμένη στο στατικό μαγνητικό πεδίο B_0. Οι μεταβάσεις των ακέραιων σπιν όμως ενισχύονται όταν το πεδίο B_1 διευθετείται παράλληλα στο πεδίο B_0. Η καταστάσεων ανίχνευση ακέραιων σπιν απαιτεί ειδική πόλωση των μικροκυμάτων (Parallel mode) στο φασματοφωτόμετρο EPR[174].

5.2.3.2. Χαμιλτονιανή του σπιν για συστήματα ακέραιου σπιν

Σε συστήματα ακέραιου σπιν γνωστά και ως **συστήματα non-Kramer's** η χαμιλτονιανή του σπιν περιγράφεται από τη σχέση [112, 172, 183]:

$$\mathrm{H_s} = \beta\mathbf{gBS} + \mathbf{SDS} =$$

$$\mathrm{H_s} = \beta \mathrm{gBS} + \mathrm{D}\left(\mathrm{S_z^2} - \frac{\mathrm{S(S+1)}}{3}\right) + \mathrm{E}\left(\mathrm{S_x^2} - \mathrm{S_y^2}\right) \qquad \textbf{(5.19)}$$

όπου ο πρώτος είναι ο όρος Zeeman όπως περιγράψαμε πιο πάνω, ενώ ο δεύτερος περιγράφει τις ενεργειακές στάθμες σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο.

Σύμφωνα με τους Abragam και Bleaney [112, 183], οι ιδιοσυναρτήσεις και οι σχετικές ενέργειες για μηδενικό μαγνητικό πεδίο των μεταβάσεων |±1⟩ και |±2⟩ ακολουθούν τις παρακάτω σχέσεις

$$\mathrm{E}_{|2+\rangle} = 2\mathrm{D} + 3\mathrm{E}^2/\mathrm{D}$$

$$\mathrm{E}_{|2-\rangle} = 2\mathrm{D}$$

$$\mathrm{E}_{|1+\rangle} = -\mathrm{D} + 3\mathrm{E} \qquad \textbf{(5.20)}$$

$$\mathrm{E}_{|1-\rangle} = -\mathrm{D} - 3\mathrm{E}$$

$$\mathrm{E}_{|0\rangle} = -2\mathrm{D} + 3\mathrm{E}^2/\mathrm{D}$$

Στις περιπτώσεις αυτές σε μικρές Zeeman αλληλεπιδράσεις είναι πολύ πιθανό να μη συγκλίνουν οι ενέργειες στο σχηματισμό μεταβάσεων που ικανοποιούν τον κανόνα επιλογής $\Delta m_s = \pm 1$, με αποτέλεσμα τα φάσματα να υποφέρουν από χαμηλή ένταση εξαιτίας

της μεγάλης ανισοτροπίας. Ωστόσο όταν η ενέργεια των μικροκυμάτων B_1 διευθετείται κάθετα στο στατικό μαγνητικό πεδίο B_0, ισχύει ο κανόνας επιλογής $\Delta m_s=\pm 0$ και μεταβάσεις μεταξύ των non-Kramer δυάδων $|n^+\rangle$ και $|n^-\rangle$ είναι πιθανές [183, 193].

5.2.3.3. Συνθήκες συντονισμού non-Kramer συστημάτων

Τα μεταλλικά κέντρα ακέραιου σπιν προκαλούν μεγάλη διάσπαση μηδενικού πεδίου. Το μέγεθος της διάσπασης στο μηδενικό μαγνητικό πεδίο καθορίζει την πιθανότητα μετάβασης, επομένως, την ένταση του παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων σήματος EPR. Η καταγραφή των σημάτων ακέραιου σπιν δημιουργείται από μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών σταθμών πολλαπλού σπιν, όπου η **διάσπαση των ενεργειακών σταθμών Δ**, σε μηδενικό πεδίο ικανοποιεί τη συνθήκη[112, 183]

$$\Delta<h\nu \qquad \textbf{(5.21)}$$

Για ένα σύστημα με S=2 και όταν ισχύει η συνθήκη συντονισμού, οι μεταβάσεις καθώς και οι αντίστοιχες τιμές της ενέργειάς τους, δίνονται από τον ακόλουθη σχέση, σύμφωνα με τη θεωρία διαταραχών πρώτης τάξης:

$$|\pm 2\rangle \Rightarrow E\pm 2 = 2D \pm 2 g_{\parallel}\beta B\cos\theta$$

$$|\pm 1\rangle \Rightarrow E\pm 1 = -D \pm g_{\parallel}\beta B\cos\theta \qquad \textbf{(5.22)}$$

$$|0\rangle \rightarrow E0 = -2D$$

Η εφορμογή του μαγνητικού πεδίου **B**, αυξάνει δραματικά τη διάσπαση αυτών των non-Kramer δυάδων, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.12. Συνεπώς οι συνθήκες συντονισμού για τις non-Kramer δυάδες είναι[112, 172, 183]

$$(h\nu)^2 = (\tilde{g}\beta B)^2 + \Delta^2 \qquad \textbf{(5.23)}$$

Για τη μετάβαση μεταξύ της πρώτης δυάδας πρέπει να ισχύει ότι:

$$\Delta_1 = 6E \qquad \textbf{(5.24)}$$

Ενώ για τη μετάβαση της δεύτερης δυάδας πρέπει να ικανοποιείται η παρακάτω σχέση:

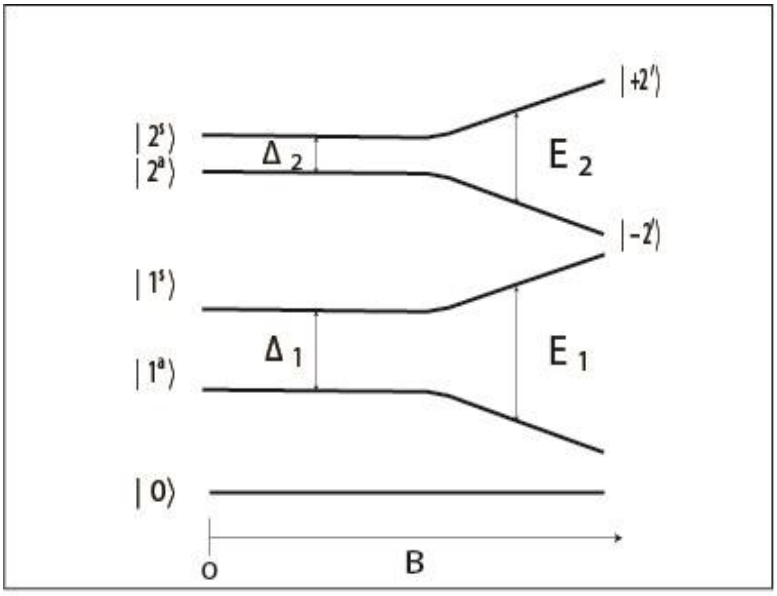
$$\Delta_2 = 2[(D^2+3E^2)^{1/2}-D] \qquad \textbf{(5.25)}$$

Συνοπτικά λοιπόν, για την καταγραφή των φασμάτων EPR των ακέραιων σπιν πρέπει να ικανοποιούνται οι εξής συνθήκες:

[1] Για το συντονισμό σε παράλληλη διευθέτηση (z-άξονας) πρέπει: $(hv)^2 = (\tilde{g}\beta B)^2 + \Delta^2$

[2] Ο κανόνας επιλογής για τις επιτρεπόμενες μεταβάσεις $|\pm 2\rangle$ να είναι $\Delta m_s = \pm 0$ και όχι $\Delta m_s = \pm 1$ όπως για τα συστήματα Kramer

[3] Το σχήμα των δυάδων των ακέραιων σπιν καθορίζεται από το μέγεθος της διάσπασης του παράγοντα Δ, εξαιτίας της εξάπλωσης των παραμέτρων D και E/Δ σε ZFS [113].

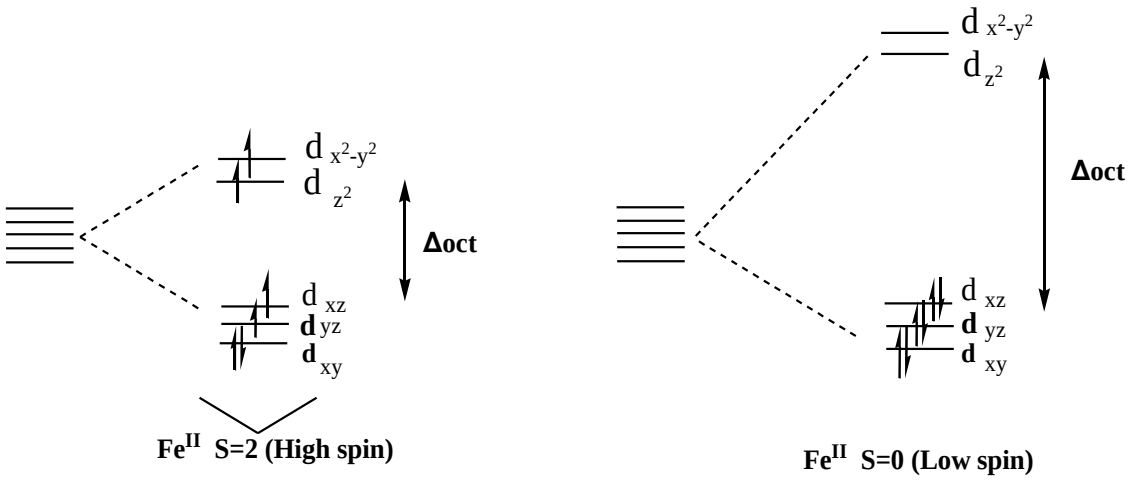


Σχήμα 5.12. Ενεργειακό διάγραμμα συστήματος ακέραιου σπιν προσανατολισμένη παράλληλα στο μαγνητικό πεδίο.

5.2.3.4. Φάσματα ακέραιου σπιν υψηλού και χαμηλού σπιν-Περιπτώσεις Fe^{2+} και Fe^{4+} υψηλού σπιν

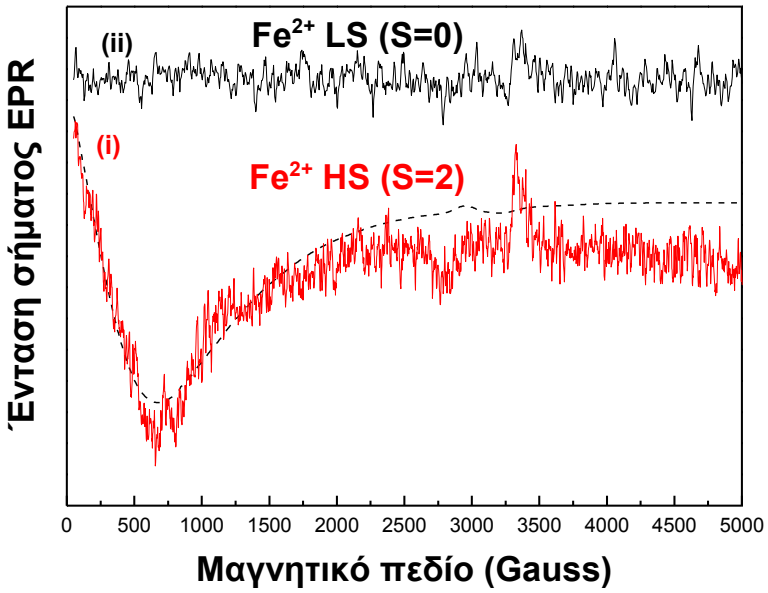
Σε ένα υποθετικό σύστημα όπου ο Fe^{2+} έχει στα 3d τροχιακά κατανεμημένο το ίδιο ποσό ενέργειας η παρουσία έξι υποκαταστατών προκαλεί διάσπαση στον εκφυλισμό των 3d τροχιακών. Η θέση την οποία θα καταλαμβάνουν τα έξι ηλεκτρόνια εξαρτάται από το αν η διάσπαση που θα προκαλέσουν οι υποκαταστάτες θα είναι μικρή ή μεγάλη. Στην πρώτη περίπτωση τα ηλεκτρόνια θα κατανεμηθούν σε όλα τα τροχιακά μόνα τους μέχρι να καταλάβουν όλες τις θέσεις και έπειτα θα αρχίσουν να τοποθετούνται αντιπαράλληλα (κανόνας Hund). Τότε ο σίδηρος θα έχει 5 ασύζευκτα ηλεκτρόνια και θα βρίσκεται σε κατάσταση υψηλού σπιν (S=2), ενώ θα έχει παραμαγνητικές ιδιότητες. Σε περίπτωση που οι υποκαταστάτες προκαλούν μεγάλη διάσπαση στα τροχιακά τότε τα ηλεκτρόνια θα

κατανεμηθούν κατά ζεύγη και θα σχηματίσουν την πολύ σταθερή κατάσταση του σιδήρου χαμηλού σπιν (S=0), όπου το μέταλλο θα είναι διαμαγνητικό.



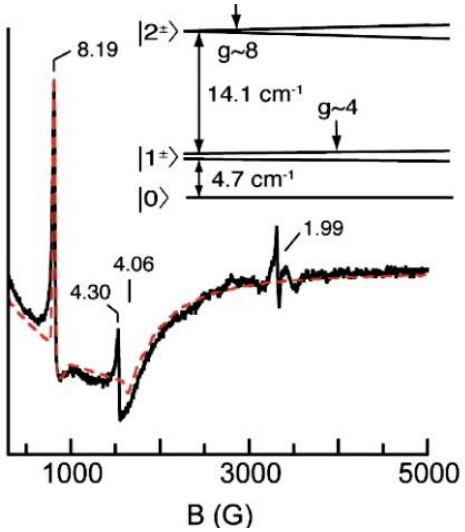
Σχήμα 5.13. Ηλεκτρονιακή κατάσταση ενός συμπλόκου Fe^{2+} σε κατάσταση υψηλού και χαμηλού σπιν.

Χαρακτηριστικά πειραματικά φάσματα Fe^{2+} χαμηλού (S=0) και υψηλού σπιν (S=2) παρουσίαζουμε στο Σχήμα 5.14.



Σχήμα 5.14. (i) Πειραματικό φάσμα Fe^{2+} υψηλού σπιν (S=2) μίας Fe-φθαλοκυανίνης, το οποίο ανιχνεύσαμε με την τεχνική παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων (Parallel mode) και **(ii)** πειραματικό φάσμα Fe^{2+} χαμηλού σπιν (S=0), όπου το μέταλλο είναι διαμαγνητικό και δεν μπορεί να ανιχνευθεί από τη φασματοσκοπία EPR.

Εν συνεχεία παρουσιάζουμε το φάσμα EPR (Σχήμα 5.15) όπως καταγράφηκε για μη-αιμικό σύμπλοκο Fe^{4+} υψηλού σπιν (S=2) με πολύ καλές καταλυτικές ιδιότητες το οποίο συντέθηκε από την ομάδα των Hendrich *et al.* (2010)[114] και οι οποίοι με την τεχνική της παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων στο φασματοφωτόμετρο EPR (parallel mode) ανίχνευσαν και κατέγραψαν το σήμα αυτό[114]. Το σήμα με *g*= 8.19 είναι χαρακτηριστικό της μετάβασης |2⟩ (εσωτερική εικόνα), ενώ το φαρδύ σήμα με *g*~4.06, προκύπτει από την κατώτερη |1⟩ δυάδα του ίδιου *S* =2 συστήματος.

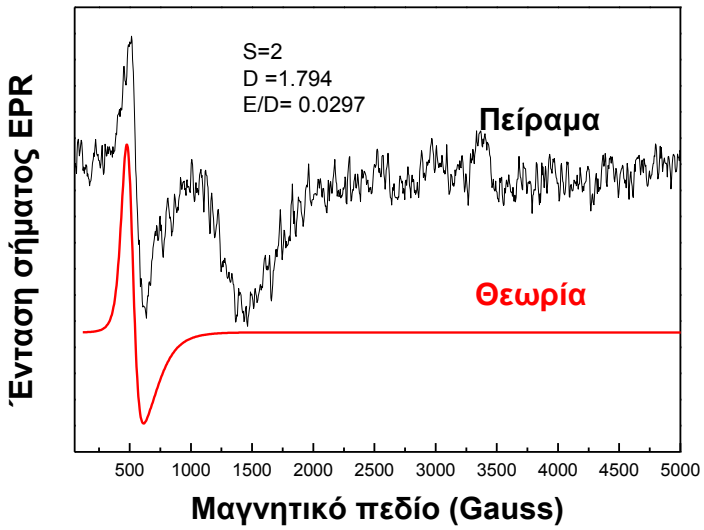


Σχήμα 5.15. Πειραματικό φάσμα κέντρων Fe^{4+}=O υψηλού σπιν (S=2), το οποίο ανιχνεύθηκε με την τεχνική παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων στο φασματοφωτόμετρο EPR[114]

5.2.3.5. Μελέτη της επίδραση του παράγοντα Δ στην ανίχνευση φασμάτων ακέραιου σπιν

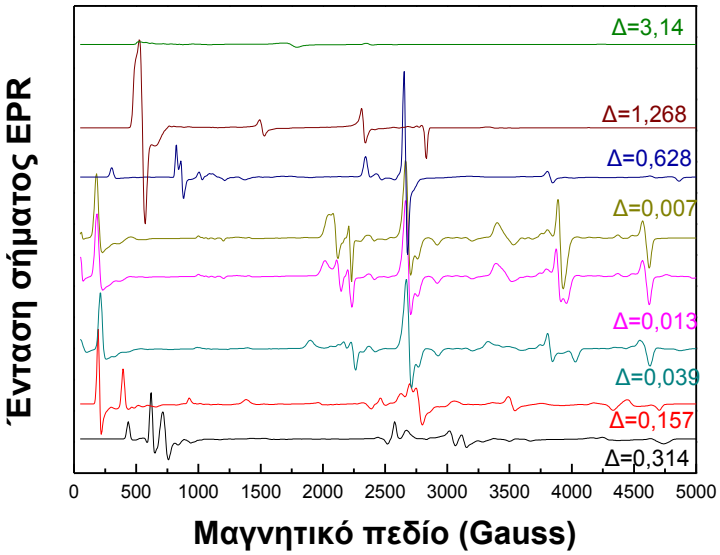
Την επίδραση του παράγοντα Δ στην ανίχνευση φασμάτων ακέραιου σπιν μελετάμε με θεωρητική μέθοδο προσομοίωσης φασμάτων EPR με χρήση λογισμικού Easyspin[*] [187]. Χρησιμοποιούμε χαρακτηριστικά το παράδειγμα του Fe υψηλού σπιν με S=2 όπου υπό ορισμένες συνθήκες δίνει το χαρακτηριστικό φάσμα του σχήματος με *g*= 12, το οποίο έχουμε ανιχνεύσει πειραματικά, η ανάλυση του οποίου θα γίνει σε επόμενη παράγραφο.

[*] Οι αλγόριθμοι θεωρητικής προσομοίωσης των φασμάτων EPR ακέραιου σπιν παρατίθενται στο Παράρτημα Ι

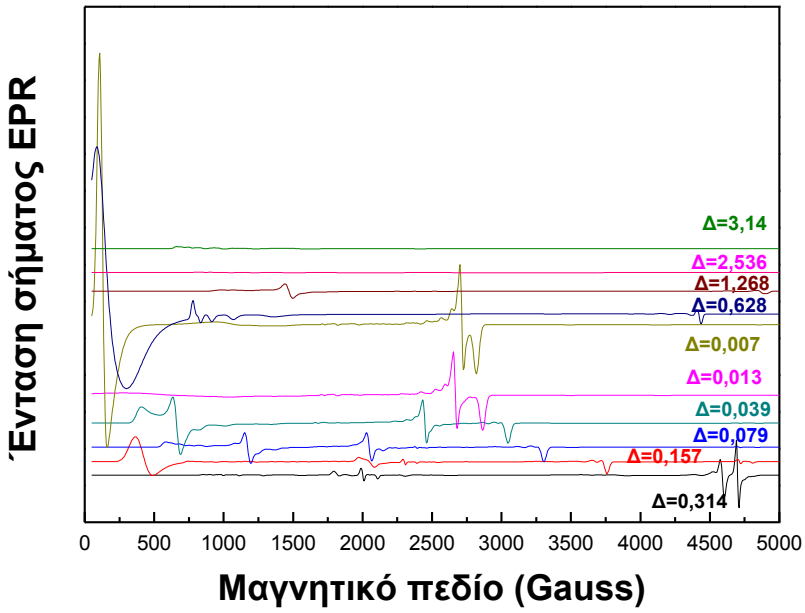


Σχήμα 5.16. *Φάσμα* EPR παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων, κέντρων Fe^{4+} HS (S=2) με g=12. Η μάυρη γραμμή αντιστοιχεί σε πειραματικό φάσμα, όπως καταγράφηκε με φασματοσκοπία EPR με την τεχνική του παράλληλου προσανατολισμού μικροκυμάτων στο φασματοφωτόμετρο (Parallel mode), ενώ η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί σε φάσμα θεωρητικής προσομοίωσης S=2 κέντρων, με παραμέτρους E/D=0.0297 και Δ=1.795 cm^{-1}.

Στη συνέχεια παρουσιάζουμε μία συγκριτική μελέτη θεωρητικών φασμάτων EPR ακέραιου σπιν S=2, όπου διατηρούμε σταθερό το λόγο E/D και διαφοροποιούμε ελάχιστα την τιμή του παράγοντα Δ σε κάθε φάσμα.



Σχήμα 5.17. Σύγκριτική μελέτη θεωρητικών φασμάτων EPR ακέραιου σπιν (S=2) με παραμέτρους **E/D=0.1** όπου η διαφοροποίηση στον παράγοντα Δ προκαλεί αλλαγή των τιμών g και διάσπαση των σημάτων EPR ακέραιου σπιν.



Σχήμα 5.18. Σύγκριτική μελέτη θεωρητικών φασμάτων EPR ακέραιου σπιν (S=2) με παραμέτρους **E/D=0.33** όπου η διαφοροποίηση στον παράγοντα Δ προκαλεί αλλαγή των τιμών g και διάσπαση των σημάτων EPR ακέραιου σπιν.

Φαίνεται λοιπόν από τα φάσματα θεωρητικής προσομοίωσης που παρουσιάζουμε στα Σχήματα 5.17 και 5.18 ότι η τεχνική ανίχνευσης των ακέραιων σπιν είναι μία εξαιρετικά ευαίσθητη τεχνική καθώς μικρές αλλαγές στον παράγοντα Δ, επιφέρουν διάσπαση των κορυφών, όπου για ακραίες τιμές του Δ, έχουμε πλήρη διάσπαση των κορυφών αυτών με αποτέλεσμα να μην μπορούμε να ανιχνεύσουμε τα κέντρα ακέραιου σπιν με την τεχνική του EPR.

Συνεπώς η φασματοσκοπία EPR αποτελεί την πλέον κατάλληλη για τη μελέτη διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων και πρωτονίων καθώς επιτρέπει την ανίχνευση παραμαγνητικών κέντρων ημι-ακέραιου και υπό ορισμένες συνθήκες ακέραιου σπιν [105, 106] η οποία μπορεί να μας δώσει βασικές πληροφορίες για το περιβάλλον του μεταλλικού κέντρου καθώς και την ανίχνευση ελευθέρων ριζών.

Κεφάλαιο 6ο

Πειραματικές μέθοδοι και υλικά

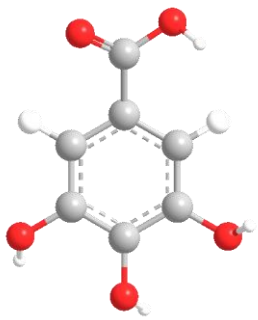
6.1. Μελέτη του μηχανισμού Μεταφοράς Ατόμου Υδρογόνου (Hydrogen Atom Transfer-HAT) μέσω της αντιοξειδωτικής δράσης πολυφαινολικών οργανικών μορίων

6.1.1. Εισαγωγή

Στην παράγραφο αυτή αυτό θα περιγράψουμε την πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για τη μελέτη της αντιοξειδωτικής ικανότητας καλά καθορισμένων φαινολικών μοριών. Όπως περιγράψαμε αναλυτικά στο κεφάλαιο 3, η αντιοξειδωτική δράση των μορίων για την εξουτέρωση ελευθέρω ριζών περιγράφεται μέσω της διεργασίας HAT, όπου e^- και H^+ μεταφέρονται από το αντιοξειδωτικό μόριο, στην ρίζα-αποδέκτη.

Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν οργανικά φαινολικά μόρια (μονομερή και πολυμερή) τα οποία μελετήθηκαν **στην ομογενή καθώς και σε ετερογενή φάση, έπειτα από ακινητοποίησή τους σε υλικά υποστήριξης.** Τα φαινολικά-αντιοξειδωτικά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

[1] μονομερές Γαλλικό οξύ, το οποίο φέρει τη δομή του Σχήματος 6.1



Σχήμα 6.1. Δομή μονομερούς Γαλλικού Οξέος (Gallic acid)

[2] πολυφαινολικό πολυμερές, ως μοντέλο των φυσικών χουμικών οξέων*, το οποίο θα περιγράψουμε σε επόμενη παράγραφο

[3] Φυσικά Χουμικά Οξέα (Εδάφους, Λιγνίτη, Λεοναρδίτης).

Στον Πίνακα 6.1. παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλα τα φαινολικά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρούσα μελέτη καθώς και κάποιες βασικές ιδιότητες των υλικών αυτών. Το **υλικό υποστήριξης** που χρησιμοποιήθηκε για την ακινητοποίηση των αντιοξειδωτικών μορίων είναι τα **νανοσωματίδια SiO_2**.

* Μοντέλο των φυσικών χουμικών οξέων (Humic Acid Like Polycondesates-HALP)

Πίνακας 6.1. Φαινολικά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρούσα μελέτη καθώς και κάποιες βασικές ιδιότητες των υλικών αυτών

Φαινολικά μόρια	Συμβολισμός	Περιγραφή
	Μονομερή μόρια	
Γαλλικό οξύ	**GA**	
	Πολυμερή μόρια	
Συνθετικό Χουμικό οξύ[116]	**HALP**	**ΔΕΝ** Περιέχει προσμίξεις μετάλλων-Υψηλής καθαρότητας-Μιμείται τα φυσικά HA-Ισχυρά αρωματική δομή
Χουμικό οξύ εδάφους (**S**oil **HA**)[194]	**SHA**	Ισχυρά αλιφατική δομή-Περιέχει προσμίξεις μετάλλων
Λιγνιτικό Χουμικό οξύ (**L**ignite **HA**)[194]	**LHA**	Περισσότερο αρωματική δομή-Περιέχει προσμίξεις μετάλλων
Χουμικό οξύ από Λεοναρδίτη (**Leon**ardite **HA**)[194, 195*]	**LeonHA**	Περισσότερο αρωματική δομή-Περιέχει προσμίξεις μετάλλων σε υψηλό ποσοστό

6.1.2. Χουμικά Οξέα (Humic Acid-HA)

Τα χουμικά οξέα αποτελούν το βασικότερο ίσως συστατικό του εδάφους το οποίο είναι υπεύθυνο για πολλές διεργασίες στη φύση (βιογεωφυσικοχημικές διεργασίες κ.α.) [196]. Συγκεκριμένα, τα χουμικά οξέα (humic acid –HA) είναι μη υδατοδιαλυτά, αρνητικά φορτισμένα άτομα άνθρακα, υψηλού μοριακού βάρους τα οποία περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους καθώς και N υπό τη μορφή κυκλικών ενώσεων και χαρακτηρίζονται κυρίως από την παρουσία καρβοξυλικών(-COOH) και φαινολικών ομάδων (-OH) [196].

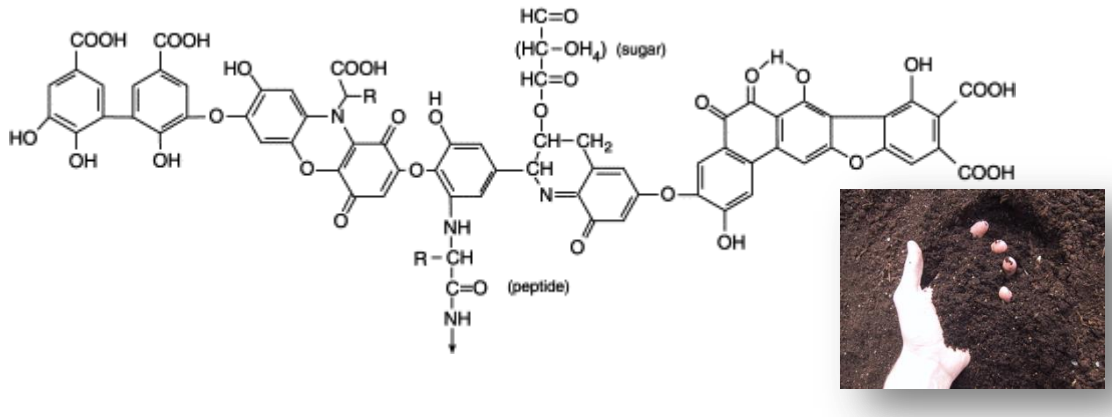
6.1.2.1. Φυσικά Χουμικά Οξέα

Ο όρος «χουμικό οξύ» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Sprengel (1926), ο οποίος αναφέρεται σε αυτό ως ένα "καστανόχρωμο κατακρήμνισμα" που λαμβάνεται με την οξινοποίηση των αλκαλικών εχχυλισμάτων της **οργανικής ουσίας του εδάφους**. Οι χουμικές ουσίες έχουν εκχυλιστεί όχι μόνον από το **έδαφος**, αλλά και από την τύρφη και τον **λιγνίτη**, **τον φυσικό οξειδωμένο λιγνίτη (Λεοναρδίτη)** καθώς και από τον γαιάνθρακα. Ακόμη, έχουν παραχθεί από διάφορα τεχνητά υλικά που λαμβάνονται στο εργαστήριο υπό

* Αποκτήθηκε από τη Διεθνή Ένωση Χουμικών Οξεών-IHSS **(International Humic Substances Society)/http://humic-substances.org/**

την επίδραση ανόργανων οξέων ή οξειδωτικών παραγόντων που δρουν επί των υδατανθράκων, πρωτεϊνών και φαινολών.

Υπάρχει πληθώρα βιβλιογραφικών δεδομένων για τη δομή των χουμικών οξέων [197, 198] ωστόσο η επικρατέστερη θεωρία προτάθηκε από τον Stevenson (1982), σύμφωνα με τον οποίο το χουμικό οξύ αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους με πολλές καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες, η αναλογία των οποίων εξαρτάται από την προέλευσή του (Σχήμα 6.2). Σε όλες τις προτεινόμενες δομές ως βασικές ενεργές δομές θεωρούνται οι φαινολικές και καρβοξυλικές ομάδες που περιέχονται στη δομή[196].



Σχήμα 6.2. Σχηματική απεικόνιση της δομής του χουμικού οξέος όπως προτάθηκε από τον Stevenson(1982)[196]

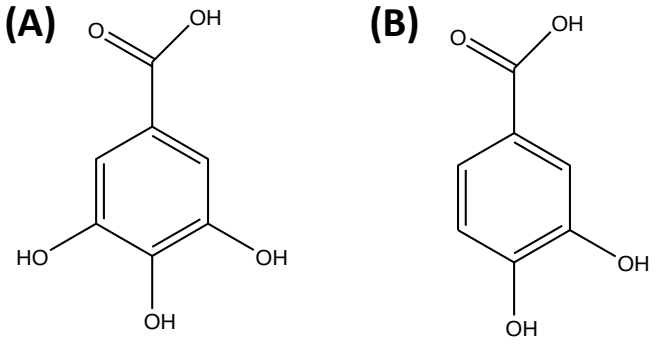
Το χουμικό οξύ δεν αποτελείται από απλά μόρια, αλλά από συνδυασμό, μορίων βιολογικής ή φυτικής προέλευσης συγκρατούμενων με δεσμούς υδρογόνου. Δηλαδή τα μόρια του χουμικού οξέος φαίνεται ότι είναι "**σύμπλοκες πολυμερείς**" ενώσεις που συνδέονται με πεπτίδια, πρωτεϊνες, αμινοσάκχαρα και λιπαρά οξέα. Η μοριακή κατάσταση (μέγεθος, σχήμα, βαθμός διασποράς) επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις του χουμικού οξέος με τις οργανικές και ανόργανες ενώσεις καθώς και το νερό. Έτσι, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η ικανότητα των χουμικών ουσιών να αντιδρούν με άλλες ουσίες οφείλεται κυρίως στην υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο των ενεργών λειτουργικών ομάδων τους, δηλαδή των καρβοξυλικών (–COOH) και των φαινολικών (OH). Τα φυσικά χουμικά οξέα τα χαρακτηρίζει το αρνητικό τους φορτίο που εξαρτάται από το pH και οι ενδογενείς σταθερές ελεύθερες ρίζες.[199] Πρόσφατα οι Γιαννακόπουλος και Δρόσος *et al.* απέδειξαν στη βιβλιογραφία ότι οι ρίζες του Γαλλικού οξέος (GA) αποτελούν ιδανικό μοντέλο των ριζών του χουμικού οξέος[116, 200].

6.1.2.2. Συνθετικό χουμικό οξύ (HALP)

Τα φυσικά χουμικά οξέα (HA) αποτελούνται από πλήθος λειτουργικών ομάδων, κατά κύριο λόγο φαινολικές (R-OH) και καρβοξυλικές (R-COOH) οι οποίες καθορίζουν τις ιδιότητες των χουμικών, καθώς και καρβόνυλ-ομάδες(carbonyl (C=O)) και κινόνες (quinoid)[196, 201]. Επιπλέον, όλα τα χουμικά οξέα ανεξαρτήτου γεωγραφικής και κλιματικής προέλευσης, περιέχουν σταθερές οργανικές ρίζες[196, 202]. Η σημασία των αβιοτικών και βιοτικών διεργασιών στην διαδικασία της χουμοποίησης στα ιζήματα και στα εδάφη, είναι ακόμα ζήτημα υπό έρευνα.

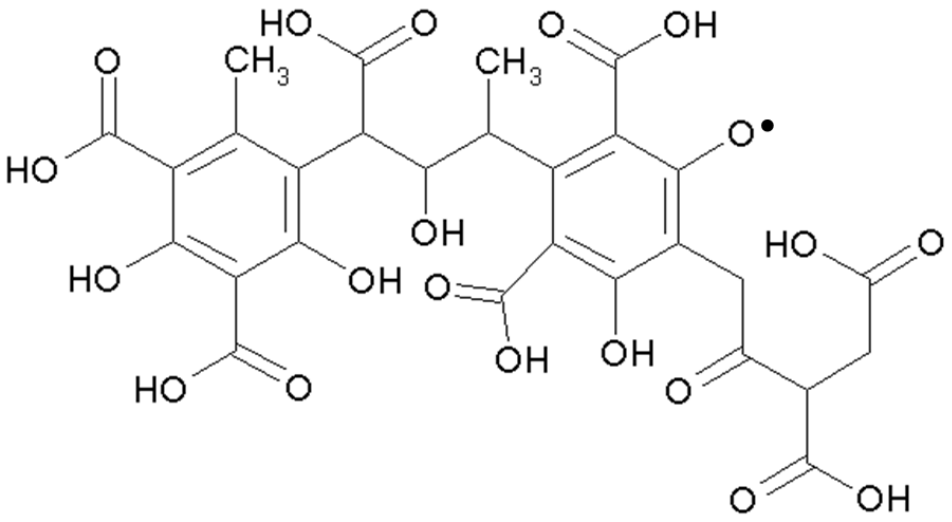
Πρόσφατα, ο οξειδωτικός πολυμερισμός των πολυφαινολών στα εδάφη θεωρείται ως μία από τις κύριες διεργασίες σχηματισμού των φυσικών οξέων[196]. Δεδομένης της πολυπλοκότητας της δομής και της ετερογένειας των φυσικών χουμικών οξέων, πολλές ερευνητικές ομάδες, προσπάθησαν να συνθέσουν ένα υλικό που να προσομοιάζει χουμικό οξύ[203-205]. Μία τέτοια προσπάθεια θα έδινε ένα σύστημα κατάλληλο για χρήση ως μοντέλο, ενώ η διαδικασία της σύνθεσής του και οι συνθήκες της θα μπορούσαν να οδηγήσουν στη κατανόηση της χουμοποίησης των φυσικών χουμικών οξέων. Ακόμη, η παραγωγή του συνθετικού χουμικού οξέος θα μπορούσε να βρει πιθανές εφαρμογές, παράλληλα με αυτές των φυσικών χουμικών οξέων όπως για παράδειγμα, δέσμευση ιόντων, υδρόφοβες δομές οργανικών μορίων, μεταφορά ηλεκτρονίων, κατάλυση [196, 201, 202].

Το 2009 οι Γιαννακόπουλος και Δρόσος *et al.* συνέθεσαν ένα υδατο-διαλυτό μοντέλο συνθετικού χουμικού οξέος [humic-acid-like polycondensate (**HALP**)], μέσω του οξειδωτικού πολυμερισμού των μονομερών φαινολικών μορίων Γαλλικού και Πρωτοκατεχοικού οξέος(Σχήμα 6.3), χωρίς τη χρήση καταλύτη [116].



Σχήμα 6.3. Δομές (Α) Γαλλικού και (Β) Πρωτοκατεχοϊκού οξέος

Το **μοντέλο Χουμικού Οξέος (HALP)**, είναι πολυφαινολικό μόριο, υψηλής καθαρότητας που προσομοιάζει όλα τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των Φυσικών Χουμικών Οξέων[116]. Η μέθοδος σύνθεσής του όπως περιγράφεται λεπτομερώς από τους Γιαννακόπουλος και Δρόσος *et al.*[116] για το πρωτόκολλο παρασκευής του περιλαμβάνει δύο στάδια: [i] πολυμερισμό μονομερούς Γαλλικού και Πρωτοκατεχοϊκού οξέος σε αναλογία 1:1 σε αλκαλικό pH και [ii] απομόνωση του πολυμερούς που σχηματίζεται με βάση το πρωτόκολλο της Διεθνούς Ένωσης Χουμικών Οξέων (International Humic Substances Society). Η δομή του συνθετικού HALP που χρησιμοποιήθηκε ως μοντέλο για τη μελέτη της διεργασίας HAT μέσω της αντιοξειδωτικής του δράσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.4.



Σχήμα 6.4. Σχηματική απεικόνιση δομής πολυφαινολικού HALP

Όλα τα αντιοξειδωτικά μόρια που μελετήθηκαν δρουν ως ***δότες ατόμου υδρογόνου*** ***(H^+/e^-)*** μέσω τον O-H ομάδων που περιέχουν. Το Γαλλικό οξύ έχει μελετήθει εκτενώς από τους Δεληγιαννάκης *et al.*(2012) σε ομογενή και ετερογενή φάση, σε νανοσωματίδια SiO_2, όπου διαπιστώθηκαν οι καλές αντιοξειδωτικές του ιδιότητες[63]. Η αξιολόγηση της διεργασίας HAT πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο $DPPH^{\bullet}$ [63, 74, 76, 77, 81, 155]. Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται οι αριθμοί των O-H ομάδων από τις οποίες αποτελούνται τα πολυμερή των χουμικών οξέων που μελετήσαμε, καθώς και οι τιμές των σταθερών φαινολικών ριζών που σχηματίζουν. Επιπλέον παρουσιάζεται το ποσοστό προσμίξεων Fe στη δομή τους.

Πίνακα 6.2. Βασικά χαρακτηριστικά των χουμικών οξέων που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης

Χουμικό οξύ	Αριθμός OH mmol/g	Σταθερές ελεύθερες ρίζες/g*	Προσμίξεις Fe (mg/g)	Βιβλιογραφικές αναφορές
HALP	4	4.1	-	[116]
LHA	3.5	4.8	1	[194]
SHA	1.5	1.8	1.59	[194]
LeonHA	3.3	3.8	2.30	[194, 195]

6.1.2.3. Σύνθεση χουμικού οξέος–Humic Acid Like Polycondesates (HALP)

Όπως έχει δημοσιευθεί από τους Γιαννακόπουλο και Δρόσο *et al.*[116], ο πολυμερισμός GA και PC† σε στοιχειομετρία 1:1, παρουσία ατμοσφαιρικού O_2, σε αλκαλικό pH οδηγεί σε πολυμερές από το οποίο, εφαρμόζοντας το πρωτόκολλο της IHSS, απομονώθηκε το χουμικό κλάσμα[206].

(i) Πρωτόκολλο για τον σχηματισμό του HALP με χρήση O_2 ως οξειδωτικού χωρίς τη χρήση καταλύτη

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα αναλογίας 1:1 mol γαλλικού και πρωκατεχοϊκού οξέος, διαλύοντας σε κωνική φιάλη η οποία περιέχει 500 ml απεσταγμένο νερό, 5,245g γαλλικού οξέος και 4,755g πρωκατεχοϊκού οξέος. Αφού ρυθμιστεί με στερεό NaOH το pH σε 10,5, το μίγμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση για 12 ώρες σε κλειστή γυάλινη κωνική φιάλη, κάτω υπό συνεχή εμφύσηση ατμοσφαιρικού αέρα. Καταγράφεται συνεχώς η τιμή του δυναμικού του διαλύματος (πριν και μετά την ρύθμιση του pH) καθώς και η τιμή του pH. Το pH Διατηρείται συνεχώς κοντά στο 10,5 με στερεό NaOH, στις ίδιες συνθήκες, έτσι ώστε να μην μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος. Μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού και την ολοκλήρωση της διαδικασίας διακόπτεται η παροχή αέρα στο από το διάλυμα, καθώς και η ανάδευση και ακολουθείται η διαδικασία απομόνωσης χουμικών οξεών της Διεθνούς Ένωσης Χουμικών Οξέων (IHSS) όπως και στα φυσικά χουμικά οξέα.

* **Για τον υπολογισμό των ελευθέρων ριζών χρησιμοποιήσαμε τη φασματοσκοπία EPR, όπου τα μόρια εκτέθηκαν σε υψηλά pH(~12), υπό συνθήκες ατμοσφαιρικού O_2**

† GA:γαλλικό οξύ
PC:πρωκατεχοϊκό οξύ

(ii) Πρωτόκολλο απομόνωσης HALP σύμφωνα με το πρωτόκολλο της IHSS

Αφού ρυθμιστεί το pH του διαλύματος με χρήση HCl στην τιμή 0.5-1, αφήνεται το διάλυμα να καθιζάνει για 5 ημέρες. Ακολούθησε φυγοκέντριση και περισυλλογή του στερεού ιζήματος, εκπλύσεις με υπερκάθαρο νερό για την απομάκρυνση μονομερών οξέων και ιόντων χλωρίου και ξήρανση στους -66° σε υδοφυλοποιητή (freeze-dryer). Το δείγμα που παρασκευάστηκε λαμβάνεται ως στερά μαύρη σκόνη και συμβολίζεται ως **HALP** (Σχήμα 6.5)



Σχήμα 6.5. Σκόνη συνθετικού χουμικού οξέος –Humic Acid Like Polycondesates (HALP)

6.1.3. Υλικό υποστήριξης

Η ετερογενής φάση εμφανίζει όλα τα πλεονεκτήματα της ετερογενούς κατάλυσης υλικών καθώς τα υλικά μπορούν να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν. Τα τελικά υβριδικά υλικά αποτελούνται από το οργανικό μέρος ακινητοποιημένο στην επιφάνεια μίας ανόργανης μήτρας ή σωματιδίων όπως η σίλικα (SiO_2), με τα υβριδικά υλικά να συνδυάζουν όλα τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των οργανικών μορίων σε συνδυασμό με εκείνα της ανόργανης υποστήριξης. Όταν νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ως υλικά υποστήριξης, το τελικό υλικό αποτελεί το ***νανο-υβριδικό υλικό ή νανο-υβρίδιο*** (nanohybrid).

Η επιλογή της χρήσης νανοσωματιδίων SiO_2 για την ακινητοποίηση των μορίων, έγινε με κριτήριο το γεγονός ότι η SiO_2 είναι **χημικά αδρανής** και δε συμμετέχει στη διαδικασία της διεργασίας μεταφοράς [H^+/e^-]. Για να διερευνήσουμε τις φυσικοχημικές ιδιότητες της διεπιφάνειας των υβριδικών νανοσωματιδίων, χρησιμοποιήσαμε τρεις διαφορετικούς τύπους εμπορικά διαθέσιμων νανοσωματιδίων SiO_2 με διαφορετικό μέγεθος, ειδικής επιφάνειας και πορώδους[63, 74, 76, 77, 81, 155] για την ακινητοποίηση του συνθετικού πολυφαινολικού HALP, το οποίο αποτέλεσε και τη βάση της παρούσας μελέτης.

Για τα υπόλοιπα μόρια χρησιμοποίησαμε ένα τύπο νανοσωματιδίων καθορισμένου μεγέθους.

Τα νανοσωματίδια SiO_2 με διαφορετικές ειδικές επιφάνειες (SSA) που χρησιμοποιήθηκαν είναι εμπορικά διαθέσιμα και αποκτήθηκαν από την εταιρίας Aerosil. Ειδικότερα, χρησιμοποιήσαμε τα νανοσωματίδια Aerosil-90, Aerosil-300 και OX50. Οι ονομασίες είναι ενδεικτικές της ειδικής του επιφάνειας, όπως αναφέρονται στον Πίνακα 6.3. Για σύγκριση, χρησιμοποιήθηκε η εμπορικά διαθέσιμη κολλοειδής σίλικα από την εταιρία Fluka με ειδική επιφάνεια SSA=320 m^2/g. Τα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων όπως αναλύθηκαν από Ποροσιμετρία N_2 (BET) παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3. Τα υβριδικά υλικά ονομάζονται ανάλογα με την ειδική τους επιφάνεια, ως SiO_2[OX50], SiO_2[A90], και *SiO_2[A300],* για SSA: 50, 90 και 300 m^2/g, αντίστοιχα. Η κολλοειδής σίλικα αναφέρεται ως SiO_2[S300]. Όλες οι SiO_2 που χρησιμοποιήθηκαν, είχαν κατά μέσο όρο επιφανειακή –OH πυκνότητητα από 2.6−2.8 OH/nm [207]. Τα υβριδικά υλικά μετά τη χημική τροποποίηση συμβολίζονται σύμφωνα με το φαινολικό μόριο που ακινητοποιήθηκε στην επιφάνειά τους, πχ. HALP@SiO_2(OX50).

Πίνακας 6.3. Ειδική επιφάνεια (SSA) και μέση διάμετρος πόρων των νανοσωματιδίων της SiO_2 σε σύγκριση με την κολλοειδή SiO_2 πριν την επιφανειακή κατεργασία, όπως μετρήθηκε από Ποροσιμετρία N_2 (BET).

Υλικό*	SSA (m^2/g)	Μέση διάμετρος πόρων (Å)
SiO_2(OX50) NPs	62	1-40
SiO_2(90) NPs	102	4-30
SiO_2(300) NPs	300	11-18
SiO_2(S300)	297	3-7

6.1.4. Σύνθεση υβριδικών υλικών

Τα οργανικά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των οργανικών μορίων και τα οποία μελετήθηκαν και σε ομογενή και ετερογενή φάση είναι τα εξής:

(i) το συνθετικό Χουμικού οξύ (HALP)

(ii) το φυσικό χουμικό οξύ-LHA

(iii) το μονομερές GA

Η σύνθεση των υβριδικών υλικών περιλαμβάνει δύο κύρια βήματα: [63, 208]

* Ο συμβολισμός NPs, χαρακτηρίζει τα νανοσωματίδια

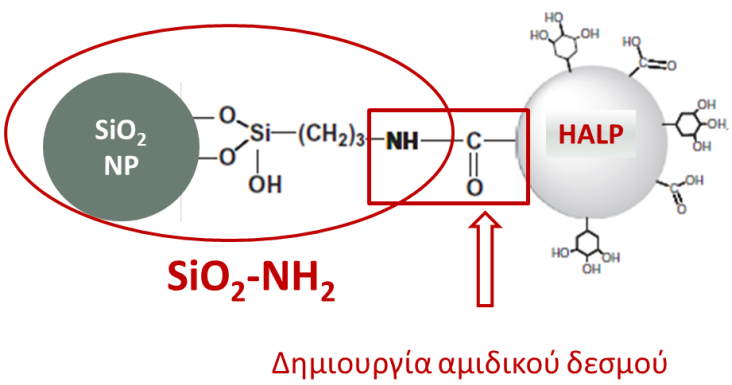
[Α] Πρόσδεση ενός οργανοσιλανίου(APTES) στην επιφάνεια των σωματιδίων

[Β] Δημιουργία αμιδικού δεσμού μεταξύ SiO_2-NH_2 NPs και των ομάδων –COOH των οργανικών μορίων που χρησιμοποιήσαμε

Πιο αναλυτικά, για τη σύνθεση κάθε υλικού ακολουθείται η εξής διαδικασία:

[Α] Πρόσδεση ενός οργανοσιλανίου (APTES) στην επιφάνεια των σωματιδίων

Αρχικά, παρασκευάζουμε την αμινοπροπυλ-SiO_2 (APTES-SiO_2) αφήνοντας να αντιδράσουν 5 g σίλικας SiO_2, η οποία έχει αφεθεί σε φούρνο για 18h έτσι ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία, με 5 ml αμινοπροπυλ-τριεθόξυ-σιλανίου(APTES) σε 50 ml διαλύτη τολουόλιο. Το αιώρημα αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση και αναρροή για 24 h στους 80 ^oC, πλύθηκε αρκετές φορές με τολουόλιο, αιθανόλη και ακετόνη και αφέθηκε υπό κενό για ξήρανση στους 80 ^oC για 12 h σε Büchi (περιστρεφόμενο κλίβανο). Τα παραγόμενα υλικά *μετά την πρόσδεση του οργανοσιλανίου(APTES)* στην επιφάνεια τους, ονομάζονται ως SiO_2–NH_2.



Σχήμα 6.6. Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης των υβριδικών υλικών

[Β] Δημιουργία αμιδικού δεσμού μεταξύ SiO_2-NH_2 NPs και των ομάδων –COOH των οργανικών μορίων

Για την ακινητοποίηση των οργανικών μορίων μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης στα παραγόμενα νανοσωματίδια SiO_2–NH_2, ακολουθήθηκε η μέθοδος του Koopal et al. (1998) [209, 210] μέσω της δημιουργίας αμιδικών δεσμών (Σχήμα 6.6) μεταξύ των αμινομάδων που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια των σωματιδίων που έχουν ήδη περάσει από το προηγούμενο βήμα, και των καρβοξυλικών ομάδων (COOH) των οργανικών μορίων χρησιμοποιώντας το EDC για την ενεργοποίηση της σύζευξης. Πιο αναλυτικά, σε 1g

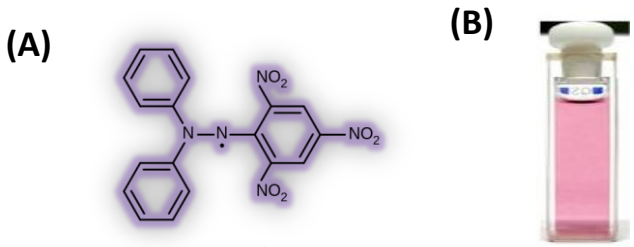
σωματιδίων SiO_2–NH_2 το οποίο έχει διεσπαρεί σε 50 ml τολουόλιο, προστίθενται HALP και EDC,σε αναλογία μάζας 3:1 (HALP:EDC), όπου για παράδειγμα για κάθε g SiO_2–NH_2, προστίθενται 300 mg HALP και 100 mg EDC. Το μείγμα αφέθηκε υπό αναρροή στους 80 °C για 12 h. Ακολούθησε φυγοκέντρηση, περισυλλογή του στερεού ιζήματος και εκπλύσεις με τολουόλιο, μεθανόλη και ακετόνη. Τέλος ακολουθεί ξήρανση στο Büchi στους 80°C για 12 h. **Το τελικό βήμα, δεν περιλαμβάνει πλύσεις με υδατικό διάλυμα, για την αποφυγή σχηματισμού σταθερών φαινολικών ριζών.** Η ίδια μέθοδος ακολουθήθηκε (i) για την παρασκευή των νανοσωματιδίων GA@SiO_2 σύμφωνα με τους Deligiannakis *et al.*[63] (ii) για τη σύνθεση υβριδικών υλικών χρησιμοποιώντας φυσικά πολυμερή χουμικών οξέων (SHA, LHA και LeonHA) και (iii) για τη σύνθεση του υβριδικού υλικού HALP@SiO_2[S300]. Όλα τα υβριδικά υλικά που παρήχθησαν, παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 6.4.

Πίνακας 6.4. Υβριδικά υλικά που παρήχθησαν μετά από πρόσδεση των οργανικών μορίων στην επιφάνεια των σωματιδίων SiO_2

Υβριδικό υλικό	Οργανικό μόριο
GA@SiO_2 (OX50)	Γαλλικό οξύ
GA@SiO_2 (A300)	
HALP@SiO_2 (OX50)	HALP
HALP@SiO_2 (A90)	
HALP@SiO_2 (A300)	
HALP@SiO_2 (S300)	
LHA@SiO_2 (OX50)	LHA

6.1.5. Αξιολόγηση αντιοξειδωτικής ικανότητας πολυφαινολών χρησιμοποιώντας τη μέθοδο DPPH$^{\bullet}$

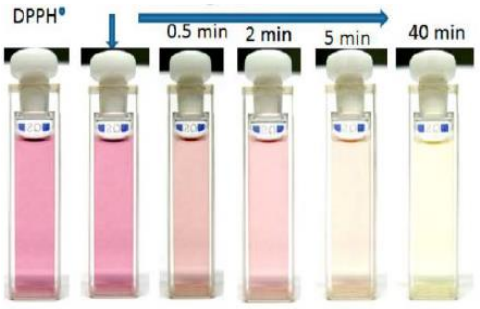
Η διεργασία Μεταφοράς Ατόμου Υδρογόνου (HAT) από τα πολυφαινολικά μόρια που χρησιμοποιήσαμε ως πρότυπα, μελετήθηκε μέσω της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας, όπου ένα H^+ και ένα e^- μεταφέρονται ταυτόχρονα (H-atom=H^+e^-) από τις ομάδες –OH των πολυφαινολών μορίων στην ίδια ρίζα-απόδέκτη, με αποτέλεσμα την εξουδετέρωσή της. Ως πρότυπη ρίζα εξουδετέρωσης χρησιμοποείται η ρίζα του DPPH$^{\bullet}$ (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), [63, 76-78] η δομή της οποίας παρουσίαζεται στο Σχήμα 6.7.

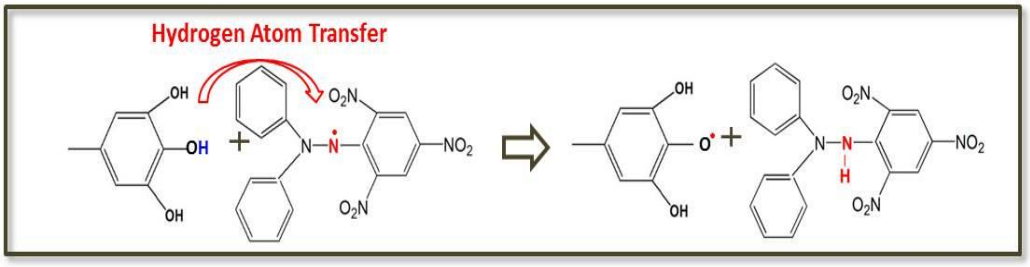


Σχήμα 6.7. (A) Δομή ρίζας DPPH•(2,2-diphenyl-1-picrylhyarazyl), (B) Διάλυμα DPPH• σε μεθανόλη

Η ελεύθερη ρίζα-πρότυπο (DPPH•) σε διάλυμα μεθανόλης, δίνει ένα χαρακτηριστικό μωβ χρώμα, με μέγιστη απορρόφηση τα 515nm[74, 76, 77, 80] (Σχήμα 6.7B). Είναι γνωστό πως η προσθήκη αντιοξειδωτικών μορίων στο διάλυμα του DPPH•, έχει ως αποτέλεσμα την απόσβεσης της φασματικής απορρόφησης της ρίζας DPPH• εξαιτίας αποχρωματισμό του διαλύματος DPPH•, ένδειξης καταστροφής των ριζών DPPH•[81] (Σχήμα 6.8). Η απόσβεση της απορρόφησης αυτής, συμβαίνει εξαιτίας της μεταφοράς ατόμων Η, από τις ομαδες O-H των φαινολικών μορίων στη ρίζα DPPH•[63]. Υπάρχει πληθώρα βιβλιογραφικών δεδομένων που αποδεικνύει ότι στην ομογενή φάση της αντίδρασης «πολυφαινόλες-DPPH•», λαμβάνει χώρα η διεργασία HAT[74, 76, 77, 80]. Η κινητική του φαινομένου αυτού, μελετήθηκε με φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους στα 515nm καθώς και με φασματοσκοπία EPR. Η διεργασία HAT από ένα πολυφαινολικό μόριο σε μία ρίζα DPPH• περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση (3.20-Κεφάλαιο 3ο).

$$\mathbf{ArOH + DPPH^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet} + DPPH\text{-}H}$$





Σχήμα 6.8. (A) Αντίδραση Γαλλικού οξέος με DPPH• σε MeOH, έχοντας ως αποτέλεσμα την απόσβεση των ριζών DPPH• όπως ανιχνεύεται από τον πλήρη αποχρωματισμό του διαλύματος. **(B)** Σχηματική απεικόνιση διεργασίας HAT.

6.1.6. Εφαρμογή της μεθόδου DPPH•

6.1.6.1.Παρασκευή πυκνών αιωρημάτων

Πυκνά αιωρήματα των υβριδικών υλικών (φαινολικό μόριο@SiO_2) παρασκευάστηκαν διασπείροντας 5 mg των παραγόμενων υβριδικών υλικών σε 5 ml μεθανόλης. Ακολούθησε κατεργασία με υπερήχους σε χαμηλή ισχύ (80W) για 20 λεπτά, με χρήση λουτρού υπερήχων Ultrasonic Cleaner (Branson 200).

Καθημερινά παρασκευάζεται φρέσκο διάλυμα DPPH• (180×10^{-6} mol/L) σε MeOH, προστατευμένο από το φως. Η συγκέντρωση του διαλύματος του DPPH• υπολογίζεται με υψηλή ακρίβεια μέσω της οπτικής απορρόφηση στα 515nm βάσει της σχέσης:

$$I=\varepsilon*c*l \qquad (6.1)$$

όπου ε=συντελεστής διέγερσης. Για DPPH• σε MeOH ο συντελεστής διέγερσης ισούται με 12.509 M^{-1} [76]. Έτσι η μέθοδος της ποσοτικοποίησης της συγκέντρωσης των ριζών DPPH• με κοινό φασματοφωτόμετρο Ορατού-Υπεριώδους, επιτρέπει υψηλή διακριτική ικανότητα. Για παράδειγμα, μία οριακή οπτική απορρόφηση I=0.001 αντιστοιχεί σε 80 nmol/L συγκέντρωση ριζών DPPH•.

6.1.6.2. Μετρήσεις κινητικής στο φασματοφωτόμετρο Ορατού-Υπεριώδους

Σε κάθε κινητικό πείραμα, μικροί όγκοι από το πυκνό διάλυμα του DPPH• σε MeOH (30×10^{-6} mol/L) προστίθενται *in situ* σε κυβέττα χαλαζία διαμέτρου 1 cm και όγκου 3 ml (Hellma suprasil quartzglass, 100-QS) στην οποία αναδεύεται αιώρημα υβριδικών υλικών συγκέντρωσης 360 mg/Lt σε MeOH. Το διάλυμα του DPPH• σε MeOH χαρακτηρίζεται από μία μέγιστη περιοχή απορρόφησης στα 515nm, όπως περιγράψαμε αναλυτικά παραπάνω, η τιμή της οποίας αντιστοιχεί στη συγκέντρωση των ριζών του DPPH•, σχέση 6.1, και συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ριζών DPPH• που έχουν αντιδράσει. Οι μετρήσεις της κινητικής ξεκινούν αμέσως μετά την προσθήκη του διαλύματος DPPH• και επαναλήφθηκαν τουλάχιστον 2 φορές για κάθε υλικό. Το ίδιο ακριβώς πρωτόκολλο ακολουθείται για τη μελέτη του μηχανισμού σε ομογενή φάση, όπως προκύπτει από την αλληλεπίδραση του DPPH• με διάλυμα HALP, GA καθώς και με τα φυσικά χουμικά οξέα LHA, SHA και LeonHA σε MeOH.

Κατά τη διάρκεια των κινητικών μετρήσεων διεξήχθησαν ταυτόχρανα μετρήσεις EPR, για να επιβεβαιώσουμε το γεγονός ότι η απόσβεση της απορρόφησης του διαλύματος DPPH• στα

515 nm οφείλεται σε εξουδετέρωση των ριζών $DPPH^{\bullet}$ μέσω διεργασίας HAT και όχι λόγω κάποιων -απρόβλεπτων- αιτιών που αλλάζουν την οπτική απορρόφηση.

6.1.7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ & ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Ο μηχανισμός HAT μελετήθηκε λεπτομερώς με χρήση φασματοσκοπιών EPR και Ορατού–Υπεριώδους Χαμηλών θερμοκρασιών (LT UV-Vis). Εγινε θερμοδυναμική μελέτη των διεργασιών HAT σε ομογενή και ετερογενή φάση με βάση τις κινητικές των αντιδράσεων <πολυφαινόλες-$DPPH^{\bullet}$> που καταγράφησαν με φασματοφωτόμετρο LT UV-Vis. Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές: DTA/TG, φασματοσκοπία FTIR και EPR καθώς και ποροσιμετρία αζώτου (BET).

6.1.7.1. Θερμικές μετρήσεις (DTA/TGA)

Ο προσδιορισμός του ποσοστού του οργανικού μέρους στα τελικά υβριδικά υλικά επιτεύχθηκε μέσω των *μετρήσεων θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA)* σε Schimadzu DTG-60 analyzer. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν ~8mg δείγματος, που τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρι πλατίνας στο ένα σκέλος του θερμοζυγού ενώ στο άλλο σκέλος χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς καθαρή σκόνη αλούμινας. Η ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 10 $^{o}C\ min^{-1}$ υπό ροή O_2.

6.1.7.2. Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (FT-IR)

Τα φάσματα FT-IR, καταγράφηκαν στην περιοχή 4000-400 cm^{-1} με φασματόμετρο Fourier-transform (FT) Perkin-Elmer GX. Τα τελικά φάσματα είναι ο μέσος όρος 32 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή 400-4000 cm^{-1} με διακριτική ικανότητα $2cm^{-1}$. Τα δείγματά ήταν σε στερεή μορφή και χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κάθε δισκίο παρασκευάστηκε ως εξής: Αναμίχθηκε σκόνη δείγματος (περίπου 5% κ.β.) και σκόνη KBr (95% κ.β.) σε γουδί από αχάτη μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκκοκης σκόνης. Η άλεση των δύο συστατικών πρέπει να είναι παρά πολύ καλή ώστε τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τη πηγή του οργάνου. Με αυτό το τρόπο αποφεύγονται φαινόμενα σκέδασης, τα οποία επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του φάσματος. Στη συνεχεία το μίγμα των κόνεων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπιέστηκε μονοαξονικά (10

Ν) με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο διαμέτρου 1 cm και ύψους 1-1.5 mm.

6.1.7.3. Ποροσιμετρία αζώτου-Μέθοδος προσδιορισμού συνολικής ειδικής επιφάνειας υλικών

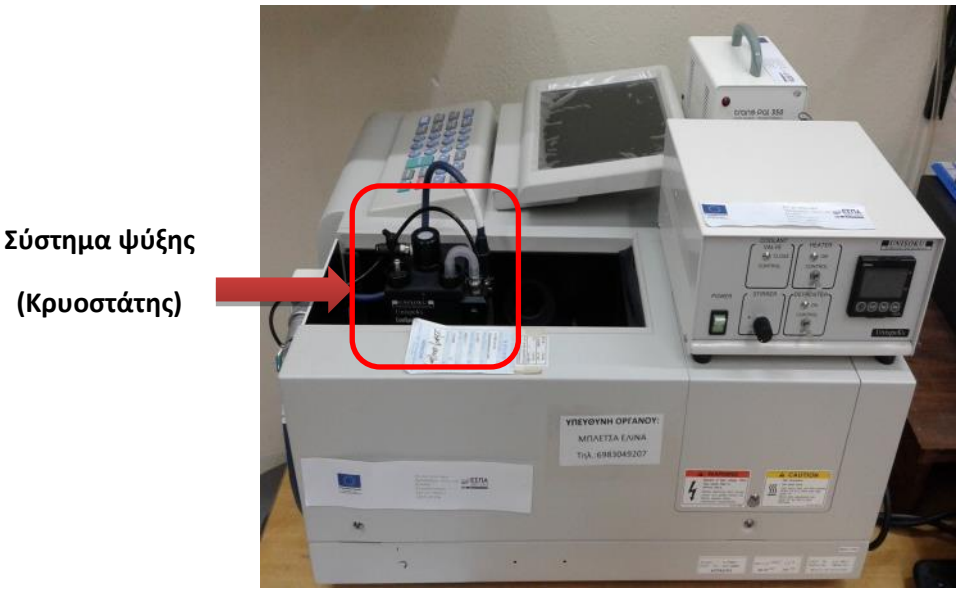
Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης προσδιορίστηκαν στους 77 K από ποροσίμετρο Sorptomatic 1990,της εταιρίας thermo Finnigan. Η ειδική επιφάνεια (SSA) των υλικών προσδιορίστηκε με τη μέθοδο του BET [211]. Τα δείγματα που χρησιμοποίηθηκαν για την ανάλυση του πορώδους της επιφάνειας απαερώθηκαν στους 423 K για 20 h υπό υψηλό κενό (10^{-5} mbar) πριν τις μετρήσεις. Η μη γραμμική θεωρία συνάρτηση πυκνότητας (NLDFT) για τον υπολογισμό της κατανομής του μεγέθους των πόρων πραγματοποιήθηκε με χρήση του λογισμικού AS1Win της Quantachrome Instruments.

6.1.7.4. Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους (UV-Vis)

Η κινητική της αντίδρασης <πολυφαινόλες-DPPH$^{\bullet}$> μελετήθηκε με φασματοφωτόμετρο UV-Vis χαμηλών θερμοκρασιών της εταιρίας Hitachi (Μοντέλο: U2900). Το δείγμα ψύχθηκε με χρήση κρυοστάτη Unisoku, ο οποίος είναι ενσωματωμένος στο εσωτερικό του φασματοφωτομέτρου και ο οποίος επιτρέπει αυτοματοποιημένο έλεγχο της θερμοκρασίας ψύξης/θέρμανσης του δείγματος από 100 °C έως -100 °C. Η ψύξη επιτεύχθηκε μέσω ελεγχόμενης ροής ψυχρού N_2-αερίου προερχόμενο από τη θέρμανση υγρού-N_2. Το σύστημα αυτό επιτρέπει σταθεροποίηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης με σφάλμα έως ±0.1°C. Οι κινητικές της αντίδρασης καταγράφηκαν στα 515nm με βήμα 1 sec χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του DPPH$^{\bullet}$[63, 76, 77]. Οι συνθήκες μέτρησης των αντιδράσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5.

Πίνακας 6.5. Συνθήκες ρύθμισης του φασματόμετρου UV-vis χαμηλών θερμοκρασιών για την διεξαγωγή των μετρήσεων

Χαρακτηριστικά	Συνθήκες Μέτρησης
Μήκος κύματος	**515 nm**
Ταχύτητα σάρωσης (nm/sec)	800
Καθυστέρηση για την μέτρηση του επόμενου δείγματος (sec)	1
Αριθμός επαναλήψεων του κάθε φάσματος	1
Αριθμός μετρήσεων του δείγματος	30
Μήκος διαδρομής (Path length) (nm)	10
Εύρος μήκους κύματος (nm)	235-900



Σχήμα 6.9. Οργανολογία φασματοφωτομέτρου UV-Vis χαμηλών θερμοκρασιών με κρυοστάτη

6.1.7.5. Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR)

Τα φάσματα EPR ελήφθησαν με το φασματόμετρο Brucker ER200D της εταιρίας Bruker. Η πηγή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ήταν μια λυχνία (Klystron), η οποία παρείχε μικροκύματα σταθερής συχνότητας στην περιοχή των 9-10GHz (X-Band). Τα μικροκύματα οδηγούνταν στην κοιλότητα συντονισμού με κατάλληλο κυματοδηγό. Κατά τη διάρκεια τον μετρήσεων το δείγμα τοποθετούνταν σε σωληνάκι χαλαζία 707-SQ-250M μήκους 25cm και διαμέτρου 5 mm της εταιρίας Wilmad. Σε όλες τις μετρήσεις εφαρμόστηκε διαμόρφωση 100kHz. Τα φάσματα καταγράφηκαν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου 77K. Για τα πειράματα σε θερμοκρασία υγρού αζώτου χρησιμοποιήθηκε διπλότοιχος δειγματολήπτης (dewar) από quartz με επάργυρα τοιχώματα της εταιρίας Wilmad Glass. Η τιμή της συχνότητας μικροκυμάτων καταγράφηκε με συχνόμετρο της εταιρίας Agilent 5310A. Για τον χειρισμό και την επικοινωνία μεταξύ φασματομέτρου μαγνήτη και συχνομέτρου καθώς και για τη λήψη και καταγραφή των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε λογισμικό σε περιβάλλον LabView που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο. Η ποσοτικοποίηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ως δείγμα αναφοράς σκόνη 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl ($DPPH^{\bullet}$) [212]. Οι τιμές σφάλματος στις ποσοτικοποιήσεις των ριζών για κάθε δειγμα υπολογίστηκαν με βάση 4 επαναλήψεις για κάθε δείγμα.

Στην παρούσα μελέτη η φασματοσκοπία EPR χρησιμοποιήθηκε με σκοπό:

(i) Τον προσδιορισμό της μέγιστης συγκέντρωσης των παραγόμενων φαινολικών ριζών σε κάθε υλικό. Η μέγιστη συγκέντρωση των ριζών επιτεύχθηκε μέσω της οξείδωσης του φαινολικών υπό O_2 σε αλκαλικό pH(~12) [208, 213, 214].

(ii) Την καταγραφή της εξουδετέρωσης/απενεργοποίησης των ριζών $DPPH^{\bullet}$, εξαιτίας μεταφοράς ατόμου Η, από τις ομάδες Ο-Η των φαινολικών μορίων που χρησιμοποιήσαμε. Η κάθε αντίδραση μελετήθηκε in situ στον δειγματολήπτη EPR σε χρόνους αντίδρασης από 0 έως 30 min.

Οι συνθήκες διεξαγωγής των μετρήσεων EPR παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 6.6.

Πίνακας 6.6. Συνθήκες ρύθμισης του φασματόμετρου EPR για την διεξαγωγή των πειραμάτων

Χαρακτηριστικά	Συνθήκες Μέτρησης
Θερμοκρασία μέτρησης	77K
Ισχύς μικροκυμάτων	0,125 mW
Πλάτος διαμόρφωσης	4 Gpp
Αριθμός επαναλήψεων του κάθε φάσματος	10
Εύρος μέτρησης	200 G
Expand-Sensitivity	10-20mV
Time constant	100 msec

6.1.8. Θερμοδυναμική ανάλυση της διεργασίας HAT με χρήση Φασματοφωτομέτρου Ορατού –Υπεριώδους Χαμηλών Θερμοκρασιών (Low Temperature UV-Vis Spectroscopy)

Για τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών μεγεθών της μεταβατικής κατάστασης συμπεριλαμβανομένου της Ενέργειας ενεργοποίησης (Εα), της ενθαλπίας ($\Delta H^{\ddagger}$) και της εντροπίας ($\Delta S^{\ddagger}$) ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

(Α) καταγράφηκαν πειραματικά δεδομένα κινητικής στα 515nm, που αντιστοιχεί στη ρίζα $DPPH^{\bullet}$, η οποία αλληεπιδρά με τα φαινολικά μόρια σε διάφορες θερμοκρασίες.

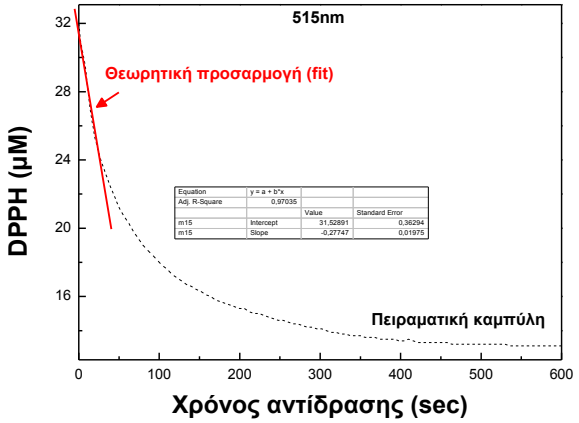
(Β) Οι αντιδράσεις αναλύθηκαν με χρήση των εξισώσεων **Arrhenius** και **Eyring-Polanyi** για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών μεγεθών της μεταβατικής κατάστασης, όπως περιγράψαμε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4.

Συγκεκριμένα για την θεωρητική ανάλυση ακολουθήθηκαν τα εξής βήματα:

Πειραματικός προσδιορισμός θερμοδυναμικών παράμετρων Εα, $\Delta H^{\ddagger}$,$\Delta S^{\ddagger}$ από κινητικά δεδομένα

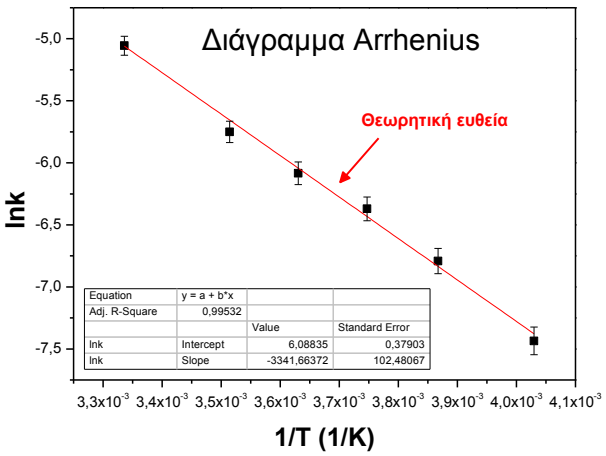
(i) Από την καταγραφή των κινητικών δεδομένων της απόσβεσης του DPPH$^{\bullet}$, προσδιορίστηκαν οι τιμές *k* της κινητικής των αντιδράσεων <πολυφαινόλες-DPPH$^{\bullet}$> σε όλες τις θερμοκρασίες ως εξής:

Από τα κινητικά φάσματα των αντιδράσεων, καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm, κάνουμε προσαρμογή θεωρητικής (fit) της μορφής y =a+bx στα αρχικά σημεία της καμπύλης των πειραματικών δεδομένων βρίσκουμε τον αρχικό ρυθμό *k* της αντίδρασης σε moles/χρόνο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλες τις θερμοκρασίες αντίδρασης.



Σχήμα 6.10. Ενδεικτική κινητική καμπύλη της αντίδρασης <πολυφαινόλες-DPPH$^{\bullet}$> καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm.

(i) Με βάση τις τιμές *k* κατασκευάζουμε το διάγραμμα Arrhenius της μορφής [ln*k vs.* 1/T].



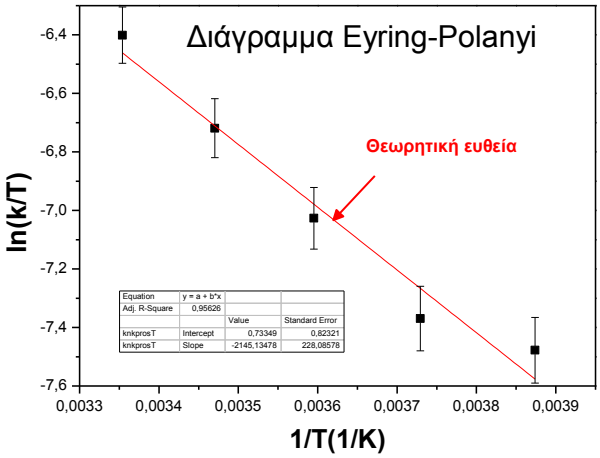
Σχήμα 6.11. Ενδεικτικό διάγραμμα Arrhenius της αντίδρασης <πολυφαινόλες-DPPH$^{\bullet}$>.

Σύμφωνα με τη θεωρία Arrhenius[97] η θερμοκρασιακή εξάρτηση του *k* παρέχει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης (Εα) μέσω της σχέσης (4.15)[119, 120]:

$$\ln k = -\frac{Ea}{RT} + \ln A$$

Εφαρμόζοντας και πάλι θεωρητική ευθεία προσαρμογής (fit) της μορφής y =-a+bx στα πειραματικά δεδομένα, από την κλίση της θεωρητικής ευθείας υπολογίζουμε την τιμή Ea της αντίδρασης.

(ii) Στη συνέχεια κατασκευάζουμε το διάγραμμα Eyring-Polanyi της μορφής [ln(*k*/Τα) *vs.* 1/T] για να υπολογίσουμε τα μεγέθη $\Delta H^{\ddagger}$ και $\Delta S^{\ddagger}$ της μεταβατικής κατάστασης.



Σχήμα 6.12. Ενδεικτικό διάγραμμα Eyring-Polanyi της αντίδρασης <πολυφαινόλες-DPPH$^{\bullet}$>.

Στα πειραματικά δεδομένα του διαγράμματος Eyring-Polanyi εφαρμόζουμε θεωρητική ευθεία προσαρμογής (fit) της μορφής y =-a+bx που αντιστοιχεί στα πειραματικά δεδομένα.

Η θεωρητική ευθεία αντιστοιχεί στη σχέση Eyring-Polanyi (4.21)

$$\ln k = \ln\frac{k_B}{h}T + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{R}\left(\frac{1}{T}\right)$$

από την κλίση της οποίας υπολογίζουμε το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$. Επιπλέον, από το ίδιο Eyring-Polanyi διάγραμμα υπολογίσαμε τον παράγοντας $\Delta S^{\ddagger}$ προσδιορίζοντας την τιμή του y από το σημείο τομής του y όταν το x=0 και σύμφωνα με τη σχέση [95, 96] :

$$y(x=0) = \ln\frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}$$

Όπως περιγράφουμε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4, ένας επιπλέον τρόπος προσδιορισμού της ενέργειας ενεργοποίησης Ea της αντίδρασης είναι μέσω της σχέσης (4.34) που συνδέει το Ea με το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$ ως εξής[97, 161]:

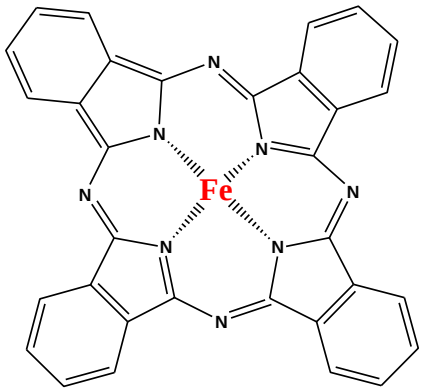
$$Ea = \Delta H^{\ddagger} + RT$$

Επομένως, **η ταυτόχρονη ανάλυση Arrhenius/Eyring επιτρέπει ακριβέστερο υπολογισμό του $\Delta H^{\ddagger}$**. Δηλαδή από τη σχέση , έχοντας υπολογίσει το μέγεθος Ea από την εξίσωση Arrhenius υπολογίζεται το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$. Έτσι ως μόνη άγνωστη στο fit της Eyring είναι το μέγεθος $\Delta S^{\ddagger}$. Τα σχετικά σφάλματα που μπορούν να υπεισέλθουν στην ανάλυση αυτή, αναλύονται στην παράγραφο Ι.1 του Παραρτήματος Ι.

6.2. Μελέτη του μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίων από σύμπλοκο Fe-φθαλοκυανίνης για την καταλυτική διάσπαση της Πενταχλωροφαινόλης

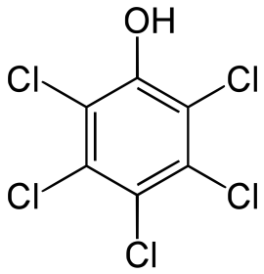
6.2.1. Γενικά

Στην παράγραφο αυτή θα περιγράψουμε την πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για τη μελέτη του μηχανισμού μεταφοράς μέσω ενός καλά καθορισμένου συμπλόκου-Fe (Fe αποτελεί το ενεργό κέντρο του συμπλόκου), τα χαρακτηριστικά του οποίου προσομοιάζουν αιμικό Fe-πορφυρινικό σύμπλοκο. Για το σκοπό αυτό, στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποίηθηκε η **Fe-Φθαλοκυανίνη ως καταλύτης** (η οποία συμβολίζεται ως FePc προερχόμενη από τις λέξεις Iron Phtalocyanine-παράγραφος 6.2.2), με στόχο την οξείδωση ενός οργανικού υποστρώματος. Στο πεδίο της κατάλυσης, τα μέταλλα μετάπτωσης, αποτελούν το ενεργό κέντρο πολλών βιολογικών και ανόργανων καταλυτικών κύκλων. Ο μηχανισμός δράσης του Fe-καταλύτη μελετήθηκε **στην ομογενή καθώς και σε ετερογενή φάση, έπειτα από ακινητοποίηση της FePc σε υλικά υποστήριξης**, όπως θα αναλύσουμε παρακάτω.



Σχήμα 6.13. Δομή Fe-Φθαλοκυανίνης (FePc) που χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης

Ως οργανικό υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε η πενταχλωροφαινόλη (PCP) η οποία είναι υψηλής τοξικότητας και υψηλής σταθερότητας με αποτέλεσμα τη βιοσυσσώρευσή της στο περιβάλλον[215-217], η δομή της οποίας παρουσιάζεται στην Σχήμα 6.14. Ειδικότερα η PCP είναι ένα ιδιαίτερα καρκιγόνο μόριο[216] το οποίο βρίσκει πληθώρα εφαρμογών στη βιομηχανία με την κυριότερη εφαρμογή της να είναι η χρήση της ως συντηρητικό ξυλείας και ως βιοκτόνο. Η ευρωπαϊκή νομοθεσία και η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ, επέβαλαν περιορισμούς σχετικά με τη χρήση της PCP, εντάσσοντας τη στον κατάλογο πιο τοξικών μορίων[217].



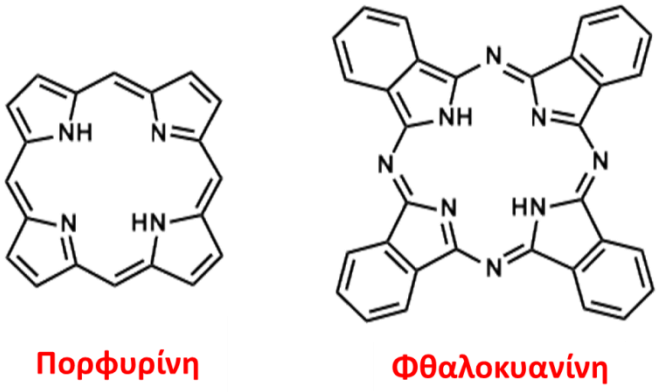
Σχήμα 6.14. Δομή Πενταχλωροφαινόλης (PCP)

6.2.2. Φθαλοκυανίνες

Στην παράγραφο που ακολουθεί θα περιγράψουμε τη δομή και τις βασικές ιδιότητες του καταλύτη FePc που χρησιμοποιήσαμε.

6.2.2.1. Γενικά

Οι φθαλοκυανίνες(Pcs), γνωστές και ως τετρα-βενζο- [*5,10,15,20*]-τετρα-αζα-πορφυρίνες είναι ένα συζευγμένο συστήματα 18*p* ηλεκτρονίων, με δομή παρόμοια με αυτή των πορφυρινών[181, 218, 219], όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.15.



Σχήμα 6.15. Σχηματική απεικόνιση δομής φθαλοκυανίνης σε σύγκριση με πορφυρίνη

Οι φθαλοκυανίνες αποτελούν μια μεγάλη ομάδα μορίων με κοινό γνώρισμα ένα μακροκυκλικό δακτύλιο αποτελούμενο από τέσσερεις πυρρολικούς δακτυλίους που συνδέονται μεταξύ τους μέσω τεσσάρων γεφυρών μεθινίου (-CH=). Ο πυρρολικός δακτύλιος είναι ένας ετερο-κυκλικός δακτύλιος που αποτελείται από 4 άτομα άνθρακα και 1 άτομο N, σχηματίζοντας το μακροκυκλικό αρωματικό μόριο του Σχήματος 6.15. Οι Pcs εμφανίζουν μεγάλη θερμική και χημική σταθερότητα[181], με τους ηλεκτροαρνητικούς υποκαταστάτες του δακτυλίου της Pc να ενισχύον τη χημική τους σταθερότητα σε σύγκριση

με πορφυρίνες[28, 220]. Οι φθαλοκυανίνες και ειδικά οι μεταλλο-Φθαλοκυανίνες (M-Pcs), έχουν επίπεδη δομή[218].

Οι μεταλλο-φθαλοκυανίνες εξαιτίας της δομής τους και του πλήθους των μετάλλων που μπορούν να ενσωματώσουν στο κέντρο του φθαλοκυανικού τους δακτυλίου, έχουν βρει πλήθος εφαρμογών στη βιομηχανία κυρίως ως χρωστικές[218, 220-222], ως υγρά κρυστάλλων [223, 224], ως ηλεκτροκαταλύτες [225], ως αισθητήρες [226], σε ηλεκτροχρωμικές οθόνες [227, 228], στην οπτοηλεκτρονική [229], στα φωτοβολταϊκά [230] και στη φωτοδυναμική θεραπεία (PDT) [231] ακόμη και στην ηλεκτροκατάλυση [225].

Η σύνθεση των φθαλοκυανινών είναι πολύ φθηνότερη σε σύγκριση με τη σύνθεση των πορφυρινών, και συνεπώς η διαθεσιμότητά τους σε μεγάλη κλίμακα σε συνδυασμό με τη χημική και θερμική σταθερότητα που εμφανίζουν τους καθιστούν καλούς υποψήφιους για χρήση στο πεδίο της κατάλυσης[33, 34, 221]. Καθώς οι φθαλοκυανίνες και τα μεταλλοπαραγωγά της είναι δομικά παραπλήσιες με τα σύμπλοκα πορφυρινών[33, 34, 221], οι PCs μπορούν να καταταχθούν στα βιομιμητικά συστήματα, και να βρουν εφαρμογή στο κλάδο της Βιοανόργανης χημείας για τη διάσπαση οργανικών ρύπων [26]. Έτσι η καταλυτική δραστικότητα των συμπλόκων αυτών με την ένταξη διαφόρων μετάλλων στο δακτύλιό τους, [Al^{3+}, Zn^{2+}, Si^{4+}, Co^{2+}, Fe^{2+}] [27, 28], έχει μελετηθεί από διάφορες ομάδες στην αποικοδόμηση χλωριωμένων φαινολών [29-31].

6.2.2.2. Φθαλοκυανίνες Σιδήρου (FePcs)

Οι FePcs έχουν ενταγμένα κέντρα Fe στο δακτύλιό τους. Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες μπορεί να επηρεάζουν τους μηχανισμούς μεταφοράς ηλεκρονίων από το μεταλλικό κέντρο των FePcs κα συνεπώς την καταλυτικότητά τους όπως:

[1] οι υποκαταστάτες των δακτυλίων [232-234] οι οποίοι ρυθμίζουν τη διαλυτότητα του καταλύτη σε πολικούς/ μη πολικούς διαλύτες

[2] οι αξονικοί υποκαταστάτες, όπως το ιμιδαζόλιο, επιδρούν στις οξειδοαναγωγικές ικανότητες των FePcs, όμοια με τα σύμπλοκα Fe-πορφυρικών [235]

[3] η παρουσία μοριακού O_2 επιδρά στη δραστικότητα των Fe-Pcs. [36, 37, 235, 236]. Καθώς οι Fe-Pcs έχουν μεγάλη χημική συνάφεια με το μοριακό O_2, ως εκ τούτου είναι γνωστή η ικανότητά τους αναγωγής του O_2 [41, 42, 109]. Η κάλυψη κορεσμού του προσροφημένου O_2 στα μόρια της FePc στους περισσότερους μη πολικούς διαλύτες κυμαίνεται από 1:5 έως 1:2.7 [moles O_2:moles FePc] και μεταβάλλεται από τη συγκέντρωση της FePc (σε συγκεντρώσεις<5mM της FePc η αναλογία

[moles O_2:moles FePc]=1.5, δηλαδή περίπου 20% των κέντρων έχουν δεσμεύσει μοριακό O_2][39]. Η δέσμευση του μοριακού O_2 στις FePcs σχετίζεται επίσης με το δυναμικό οξειδοαναγωγής του καταλύτη[236], με αποτέλεσμα την οξείδωση των κέτρων Fe του συμπλόκου[36, 37, 42]. Παρόλη όμως την υψηλή χημική συνάφεια του μοριακού O_2 με τις φθαλοκυανίνες, ο μηχανισμός επίδρασης του μοριακού O_2 στις οξειδοαναγωγικές ικανότητες της FePc δεν έχει μελετηθεί μέχρι τώρα. Στο σημείο αυτό στην υγρή κατάλυση αναμένεται η διαλυτότητα του O_2 να επηρεάσει τη δέσμευσή του στην FePc.

Οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των φθαλοκυανινών εμφανίζουν μεγαλύτερη ευαισθησία προς τον τύπο και την γεωμετρία της αξονικής σύνδεσης σε σύγκριση με τις πορφυρίνες[236, 237]. Ο βαθμός οξείδωσης των κέντρων Fe της FePc μπορεί να κυμαίνεται από Fe^{+1} έως Fe^{+5} και εξαρτάται από τον αριθμό και τη φύση των αξονικών υποκαταστατών [181, 238].

Ο μηχανισμός καταλυτικής δράσης της Fe-φθαλοκυανίνης είναι παρόμοιος με αυτόν των πορφυρινών. Οι καταλυτικές ιδιότητες αυτών εξαρτώνται από την δομή του συμπλόκου καθώς και το κεντρικό μέταλλο και μπορούν να μεταβληθούν με την προσθήκη τερματικών ομάδων περιφερειακά του δακτυλίου ή την χρησιμοποίηση αξονικών υποκαταστατών. Στα μέχρι τώρα βιβλιογραφικά δεδομένα, στην οξειδωτική κατάλυση οι Fe- ή Mn-φθαλοκυανίνες αναφέρεται ότι είναι λιγότερο δραστικές σε αντιδράσεις οξείδωσης σε σύγκριση με τις αντίστοιχες μεταλλο-πορφυρίνες [25, 32-34] χωρίς όμως να έχουν γίνει πλήρως γνωστά τα ενεργά ενδιάμεσα τα οποία συμβάλλουν στην χημική οξείδωση του μελετούμενου υποστρώματος.

6.2.3. Καταλυτική αποικοδόμηση της PCP από FePc-καταλύτη

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται τα πρωτόκολλα, που ακολουθήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των καταλυτικών αντιδράσεων.

6.2.3.1. Γενικά

Ο μηχανισμός δράσης PCET ή ET της Fe-φθαλοκυανίνης στην PCP μελετήθηκε μέσω:

(i) **Ομογενούς κατάλυσης,** όπου ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια υγρή φάση

(ii) **Ετερογενούς κατάλυσης,** ακινητοποιώντας τον καταλύτη σε διαφορετικά υλικά υποστήριξης (έμφαση δόθηκε σε υλικά υποστήριξης με βάση τον άνθρακα). Μέσω της ετερογενούς κατάλυσης, το σύστημα είναι αρκετά ελεγχόμενο, καθώς διαχωρίζονται τα τελικά προϊόντα από τον καταλύτη, παρέχοντας την δυνατότητα ανακύκλωσης.

6.2.3.2. Βασικά χαρακτηριστικά υλικών υποστήριξης

Τα υλικά υποστήριξης που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι βασικές τους ιδιότητες παρατίθενται στον Πίνακα 6.7.

Πίνακας 6.7. Υλικά υποστήριξης που χρησιμοποιήθηκαν για την ετερογενή κατάλυση και κάποιες βασικές τους ιδιότητες

Υλικό υποστήριξης		**Χαρακτηριστικά**
Άνθρακες		
	Ειδική επιφάνεια (SSA-m^2/g)	**Απόσταση μεταξύ δύο επιπέδων**
Ενεργοποιημένος άνθρακας (Activated Carbon-**AC**)[*] [239, 240]	500-3000	>0,34nm
Πυρολιτικός άνθρακας (Pyrolitic Carbon-**PC**)[†] [239]	<10	0,34-0,36[‡] nm
Οξείδιο του γραφενίου (Graphene oxide-**GO**)[§]	<30	0,13 nm [241, 242]
Νανοσωματίδιας SiO_2 (OX50)[**]		
Ειδική επιφάνεια (SSA-m^2/g)	**Μέγεθος σωματιδίων**	**Διάμετρος πόρων**
50±15	40nm	Μη πορώδες

[Α] **Υλικά με βάση τον άνθρακα:** Η ετερογενοποίηση μεταλλικών συμπλόκων σε υλικά ανθράκων εμφανίζουν πλεονεκτήματα έναντι άλλων υλικών υποστήριξης[243, 244]. Τα πιο βασικά είναι:

(i) Εμφανίζουν μεγάλη χημική σταθερότητα, ενισχύοντας την επιλεκτικότητα και τη σταθερότητα των καταλυτών καθιστώντας τους θερμοδυναμικά ευνοϊκότερους

[*] Αποκτήθηκε από την εταιρία Fluca
[†] Προέρχεται από την πυρόλυση χρησιμοποιημένων ελαστικών αυτοκινήτων
[‡] Άνθρακες με απόσταση μεταξύ δύο επιπέδων μεγαλύτερη από 0,344nm εμφανίζουν μη ομαλά διατεταγμένη δομή (turbostatic)
[§] Προέρχεται από την οξείδωση του γραφίτη, ο οποίος Αποκτήθηκε από την εταιρία Fluca
[**] Αποκτήθηκε από την εταιρία Aerosil

(ii) Εμφανίζουν μεγάλη μηχανική αντοχή

(iii) Επιτρέπουν ανάκτηση του μεταλλικού κέντρου μέσω της καύσης του υλικού υποστήριξης

(iv) Εμφανίζουν ποικίλες δομές (νανο-φυλλίδια, ίνες κα.)

(v) Εμφανίζουν δυνατότητα τροποποίησης της επιφάνειάς τους μέσω της δημιουργίας επιφανειακών ομάδων οξυγόνου και κατά συνέπεια τροποποίηση της υδροφοβικότητας και της πολικότητάς τους

(vi) Οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου που μπορούν να δημιουργθούν στην επιφάνεια των υλικών μέσω χημικής τροποποίησης, επιτρέπεουν την ακινητοποίηση μεγάλου αριθμού μοριακών ειδών στην επιφάνεια των υλικών του άνθρακα.

(vii) Κάποια υλικά μπορεί να εμφανίσουν σχετικά υψηλή ειδική επιφάνεια (SSA) όπως ο ενεργοποιημένος άνθρακας (Activated carbon)

(viii) Έχουν εξαιρετικά χαμηλό κόστος

(ix) Το γραφένιο σε αντίθεση με τον ενργοποιημένο και τον πυρολιτικό άνθρακα, που έχουν μερικώς τακτοποιημένη δομή, αποτελείται από πλήρως τακτοποιημένη δομή, sp^2-υβριδισμένων ατόμων άνθρακα σε εξαγωνική διάταξη με πάχος μόλις 0,34 nm[245]. Το οξείδιο του γραφενίου (Graphite Oxide) είναι το φυλλόμορφο υλικό που παράγεται από την οξείδωση του γραφίτη [246-248] και περιέχει σημαντική ποσότητα οξυγόνου υπό την μορφή λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των φύλλων του.

Ωστόσο τα υλικά αυτά εμφανίζουν και κάποια πλεονεκτήματα, τα βασικότερα εξ αυτών είναι:

(i) Λόγω της μεγάλης ποικιλομορφίας των πιθανών διευθετήσεων των sp^2 ατόμων άνθρακα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες μεταβάλλονται για για κάθε υλικό.

(ii) Εμφανίζουν μεγάλες διαφορές στις ειδικές επιφάνειες (SSA), όπου για παράδειγμα ο ενεργοποιημένος άνθρακας εμφανίζει σχετικά υψηλή ειδική επιφάνεια (SSA) (500-3000 m^2/g) ενώ σε αντίθεση ο πυρολιτικός άνθρακας εμφανίζει πολή χαμηλή ειδική επιφάνεια (SSA) (<10 m^2/g) λόγω της περιεκτικότητάς του σε ανόργανα συστατικά αλλά και τη διαδικασία της πυρόλυσης [239].

[B] **Υλικά με βάση τη SiO_2:** Το μεγάλο πλεονέκτημα της χρήση σίλικας (νανοσωματίδια και άμοφη) είναι η μεγάλη χημική και θερμική σταθερότητα της σίλικας[249, 250]. Οι ειδικές επιφάνειες μεταβάλλονται ανάλογα τον τύπο της SiO_2. Η συγκέντρωση σιλανολών στις

επιφάνειες της SiO_2 μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ακινητοποίηση οργανικών μορίων στην επιφάνεια της SiO_2 μέσω των ομάδων O-H των σιλανολών [21, 63, 240, 249, 251].

6.2.3.3. Καταλυτική πορεία αποικοδόμησης PCP σε ομογενή φάση

Οι ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινα μπουκαλάκια των 4 ml, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25° C), προστατευμένα από έκθεση σε ακτινοβολία UV, υπό συνεχή ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα. Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε αναλογία μείγματος διαλυτών CH_2Cl_2:CH_3CN 1:1 v/v* και τελικό όγκο 2 ml. Η ποσοτικοποίηση της PCP έγινε με Υγρή Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography-HPLC, ανά μικρά χρονικά διαστήματα. Διαφορετικές αναλογίες [οξειδωτικού: υποστρώματος: συγκαταλύτη] δοκιμάστηκαν στις καταλυτικές αντιδράσεις, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.8, ώσπου να καταλήξαμε στις βέλτιστες καταλυτικές συνθήκες.

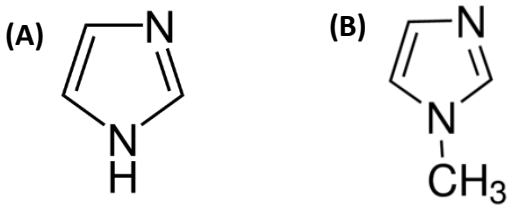
Πίνακας 6.8. Αντιδράσεις για την μελέτη της επίδρασης της διαφορετικής συγκέντρωσης των αντιδρώντων, στην απόδοση του συστήματος.

Αντίδραση	[Fepc] (μM)	[PCP] (μM)	[IMIDAZOLE] (μM)	[tBuOOH] (μM)	Αναλογία
1	100	500	100	1×10^3	1:5:1:10
2	100	500	100	2500	1:5:1:25
3	100	500	100	5×10^3	1:5:1:50
4	100	500	100	10×10^3	1:5:1:100
5	-	2×10^3	-	4×10^3	-:20:-:400
6	100	2×10^3	100	-	1:20:1:-
7	100	1×10^3	100	20×10^3	1:10:1:200
8	100	2×10^3	100	40×10^3	1:20:1:400
9	100	4×10^3	100	80×10^3	1:40:1:800
10	100	4×10^3	100	40×10^3	1:40:1:400
11	100	8×10^3	100	40×10^3	1:80:1:400
12	100	16×10^3	100	40×10^3	1:160:1:400
13	100	$20x\ 10^3$	100	40×10^3	1:200:1:400
14	100	30×10^3	100	40×10^3	1:300:1:400
15	100	2×10^3	200	40×10^3	1:20:2:400
16	100	2×10^3	50	40×10^3	1:20:0,5:400
17	100	2×10^3	150	40×10^3	1:20:1,5:400
18	100	2×10^3	1×10^3	40×10^3	1:20:10:400
19	100	2×10^3	1×10^3	40×10^3	1:20:-:400

* Οι συγκεκριμένοι διαλύτες επιλέχθηκαν με βάση τη διαλυτότητα της FePc και της PCP, όπως περιγράφεται στο Παράρτημα ΙΙ.

Ως **οξειδωτικό** χρησιμοποιήθηκε το **τερτ-βουτυλο-υπεροξείδιο του υδρογόνου ή *t*-BuOOH**. Το εν λόγω οξειδωτικό επιλέχτηκε επειδή όπως επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά προκαλεί την ελάχιστη οξείδωση στον καταλύτη, δίνει μεγάλη εκλεκτικότητα στα παραπροϊόντα ενώ έχει υψηλές αποδόσεις [252-255]. Επιπλέον είναι πιο εύκολη η ανίχνευση του καταλυτικού μηχανισμού καθότι, σχηματίζει οχο -ενεργά ενδιάμεσα των οποίων ο μηχανισμός ανιχνεύεται πολύ πιο εύκολα από ότι στην περίπτωση σχηματισμού peroxo ενδιαμέσων (βήμα 1 e^-, ενώ στην άλλη περίπτωση βήμα 2 e^-) [35]. Γι αυτό και δεν προκαλεί καταστροφή στον δακτύλιο της φθαλοκυανίνης, διότι η τιμή του δυναμικού όπως επιβεβαιώθηκε και πειραματικά δεν είναι πάρα πολύ υψηλή (φτάνει μέχρι 480 mV). Τέλος η ανίχνευση των παραπροϊόντων βασίζεται στον σχηματισμό εκλεκτικότερων ενώσεων με αποτέλεσμα να διευκολύνει την ανίχνευση του μηχανισμού [252-257]

Ως συγκαταλύτη μελετήθηκε το Ιμιδαζόλιο[46*] και για σύγκριση και κατανόηση του μηχανισμού το 1-Μεθυλ-ιμιδαζόλιο, οι δομές των οποίων παρουσίαζονται στον Σχήμα 6.16.

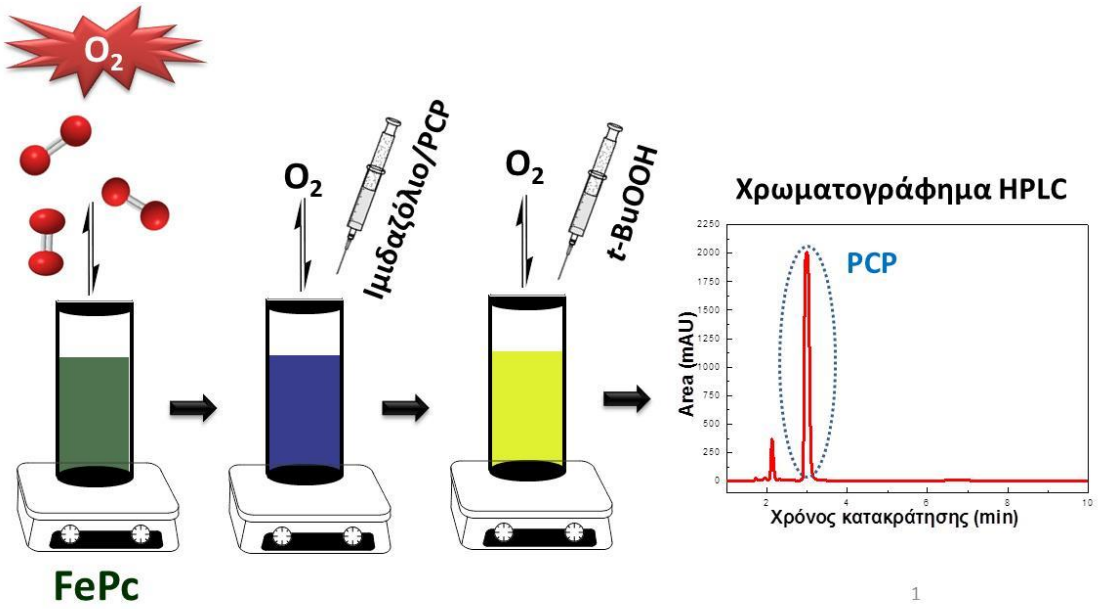


Σχήμα 6.16. Σχηματική απεικόνιση δομής (A) Ιμιδαζολίου (Imid) και (B) 1-Μεθυλ-Ιμιδαζολίου (CH_3-Imid)

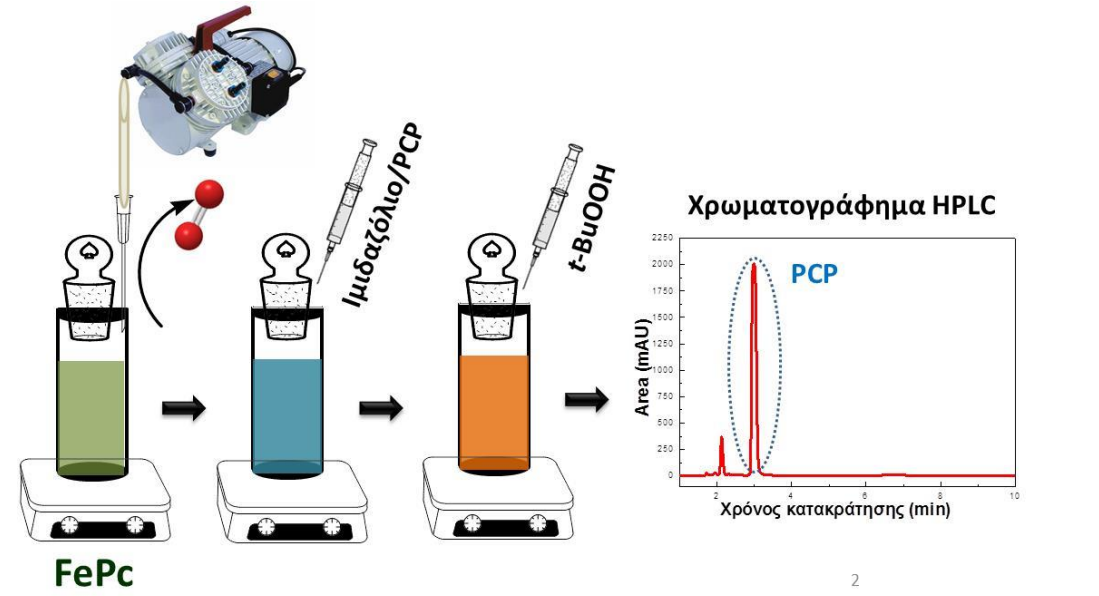
Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τις καταλυτικές αντιδράσεις περιγράφεται στα Σχήματα 6.17 και 6.18 και τα αντιδραστήρια προστίθενται με την εξής σειρά:

I. Προσθήκη διαλυτών (CH_2Cl_2/CH_3CN).
II. Προσθήκη καταλύτη (FePc/CH_2Cl_2).
III. Προσθήκη συγκαταλύτη (Imid ή 1-CH_3-Imid/CH_3CN)
IV. Προσθήκη PCP (CH_3CN).
V. Προσθήκη *t*-BuOOH.

[*] Το ιμιδαζόλιο ως συγκαλύτης στον καταλυτικό κύκλο των Fe-πορφυρινών έχει σημαντική δράση καθώς δεσμεύεται αξονικά στα κέντρα Fe του καταλύτη σταθεροποιώντας τα κέντρα αυτά σε κατάσταση χαμηλού σπιν, λειτουργώντας ως δότης ηλεκτρονίων.



Σχήμα 6.17. Σχηματική απεικόνιση πειραματικής πορείας του καταλυτικού συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο:PCP:*t*-BuOOH], **παρουσία ατμοσφαρικού O_2**



Σχήμα 6.18. Σχηματική απεικόνιση πειραματικής πορείας του καταλυτικού συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο:PCP:*t*-BuOOH], **απουσία ατμοσφαρικού O_2**

Με βάση τον χρόνο μετατροπής της PCP το πρωτόκολλο που χρησιμοποιήσαμε για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων αντιστοιχεί σε [FePc:PCP:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]=[1:20:1:400].

6.2.3.4. Προετοιμασία καταλυτικού δείγματος για μετρήσεις HPLC

Για τις μετρήσεις HPLC, πραγματοποιούμε εκχύλιση του καταλυτικού μας δείγματος ως εξής: 100μl του καταλυτικού δείγματος προστίθονται σε 900μl CH_3CN, πριν την έγχυση στο σύστημα HPLC, εφόσον το σύστημα ανάστροφης φάσης που διαθέτει η στήλη HPLC, απαιτεί ελάχιστο όγκο μη πολικών διαλυτών για την προστασία της στήλης. Στη συνέχεια 20μl από το εκχυλισμένο δείγμα εισάγονται στη στήλη HPLC. Η ποσοτικοποίηση της PCP μέσω HPLC βασίστηκε σε συγκρίσεις με πρότυπα διαλύματα PCP.

6.2.3.5. Προετοιμασία καταλυτικών δειγμάτων για μετρήσεις EPR και UV-Vis χαμηλών θερμοκρασιών

[A] Φασματοσκοπία EPR: Η προετοιμασία των δειγμάτων EPR έγινε σε σωληνάκια χαλαζία διαμέτρου 5 mm (Willmad Glass) κλεισμένα αεροστεγώς με πώμα (septum). Κατάλληλοι όγκοι από πυκνό διάλυμα συγκαλύτη (Ιμιδαζόλιο/CH_3-Ιμιδαζόλιο) συγκεντρώσεως 20mM, προστίθενται σε 100 μl διαλύματος FePc συγκεντρώσεως 3mM σε CH_2Cl_2 έτσι ώστε η τελική αναλογία [FePc:Ιμιδαζόλιο/CH_3-Ιμιδαζόλιο] να είναι [1:1][235]. Όλα τα δείγματα μετρήθηκαν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Για τη μελέτη της επίδρασης του συγκαταλύτη στη FePc, μελετήσαμε διαφορετικές αναλογίες [FePc:Ιμιδαζόλιο]=[1:10]. Η PCP προστίθεται ως καταλυτικό υπόστρωμα σε αναλογία [FePc:PCP]=1:5. Για τη μελέτη του οξειδωτικού κύκλου, συγκεκριμένοι όγκοι από το οξειδωτικό (*t*-BuOOH) προστίθενται στο καταλυτικό δείγμα σε αναλογία [FePc:*t*-BuOOH]=[1:10]. Η ποσοτική ανάλυση των σημάτων της FePc, πραγματοποιήθηκε με διπλή ολοκλήρωση του σήματος και σύγκριση με το σύμπλοκο αναφοράς Fe^{3+}(S=5/2)-EDTA[*][258, 259].

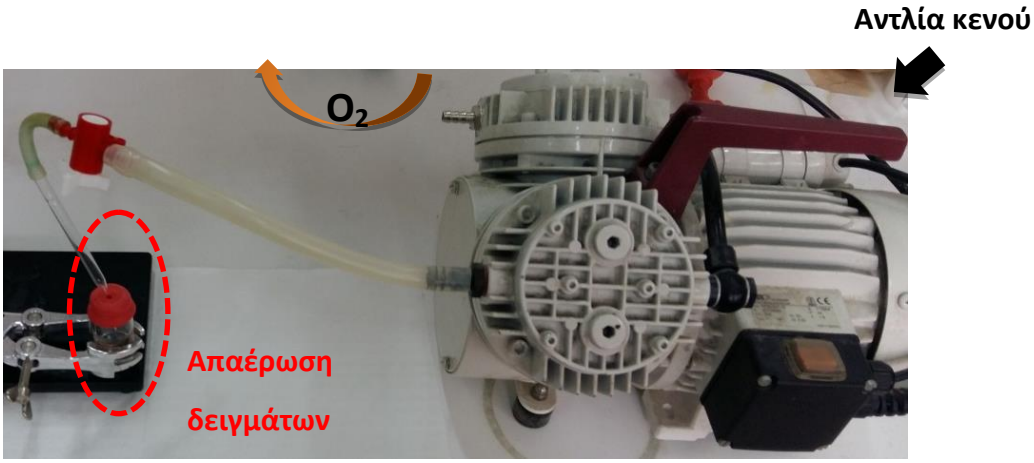
[B] Φασματοσκοπία UV-Vis: Για τη μελέτη του οξειδωτικού μηχανισμού της FePc, η προετοιμασία των καταλυτικών δειγμάτων για τις μετρήσεις UV-Vis έλαβε χώρα σε κυββέτες χαλαζία, όπου σε τελικό όγκο μείγματος διαλυτών CH_2Cl_2/CH_3CN σε αναλογία 1:1 προστίθενται διάλυμα FePc/CH_2Cl_2 τελικής συγκέντρωσης 30μM. Ο συγκαταλύτης (ιμιδαζόλιο), όπως και το οξειδωτικό (*t*-BuOOH) προστίθενται στο μείγμα της αντίδρασης **[FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]=[1:1:100].** Τα διαφορετικά σετ πειραμάτων, διεξήχθησαν σε δυο διαφορετικές κατηγορίες: (i) αρχικά μελετήθηκε η επίδραση του συγκαταλύτη και (ii) εν συνεχεία μελετήθηκε η επίδραση του οξειδωτικού. Κάθε αντίδραση, καταγράφεται σε μήκη κύματος από 235 έως 900nm, ορίζοντας ως t=0 (i) είτε την καταγραφή του φάσματος FePc

[*] Η μέθοδος ποσοτικοποίησης των σημάτων EPR παρουσιάζεται στο Παράρτημα Ι.2.

πριν την προσθήκη του ιμιδαζολίου, (ii) είτε την καταγραφή του [FePc:ιμιδαζολίου] πριν την προσθήκη του *t*-BuOOH. Κάθε φάσμα καταγράφηκε σε 1 min και η χρονική εξέλιξη του φάσματος UV-Vis παρακολουθήθηκε κάθε 1 min μέχρι που καταγράφηκαν τυπικά 30-60 φάσματα για κάθε πείραμα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για ένα εύρος θερμοκρασιών από T=RT* έως -20°C.

6.2.3.6. Αφαίρεση O_2

Για την άντληση του διαλυμένου O_2 από τα δείγματά μας, κάναμε χρήση μηχανικής αντλίας κενού της εταιρίας KNF (μοντέλο: N035.AT.18) η οποία εφαρμόζει κενό 10^{-4} bar. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Αρχικά αφαιρέθηκε το διαλυμένο O_2 από τους διαλύτες που χρησιμοποιήσαμε, οι οποίοι βρίσκονται σε γυάλινα μπουκαλάκια αεροστεγώς κλεισμένα με πώμα (septum), εφαρμόζοντας κενό με την αντλία για 30-60min. Στη συνέχεια με τους ήδη απαερωμένους διαλύτες, παρασκευάζουμε πυκνά διαλύματα καταλύτη, συγκαταλύτη και PCP καθώς και τα καταλυτικά δείγματα όπως περιγράφονται παραπάνω.



Σχήμα 6.19. Μηχανική αντλία κενού για την αφαίρεση του ατμοσφαιρικού O_2 από τα δείγματά μας, τα οποία είναι αεροστεγώς κλεισμένα με πώμα (septum).

Η αρχική συκέντρωση O_2 στους διαλύτες που χρησιμοποιήσαμε υπολογίστηκε με βάση το κλάσμα μορίων x_G (moles fraction) του O_2 στους διαλύτες [CH_2Cl_2 και CH_3CN]. Σύμφωνα με τον Sato *et al.* [260] υπολογίσαμε τη διαλυτότητα του O_2 στο CH_2Cl_2 σε 22mM και 8.1mM στο CH_3CN [261]. Μετά την παρασκευή του κάθε δείγματος (κατάλυση/EPR/UV-Vis) έγινε απομάκρυνση του τυχόντος αέρα με Αργό.

* RT=θερμοκρασία δωματίου (26.6°C)

6.2.3.7. Ακινητοποίηση του καταλύτη σε υλικά υποστήριξης

Η μελέτη της ετερογενούς φάσης του καταλύτη FePc περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια όπως περιγράφονται από το διάγραμμα ροής του Σχήματος 6.20.



Σχήμα 6.20. Διάγραμμα ροής της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε για τη μελέτη της FePc σε ετερογενή φάση

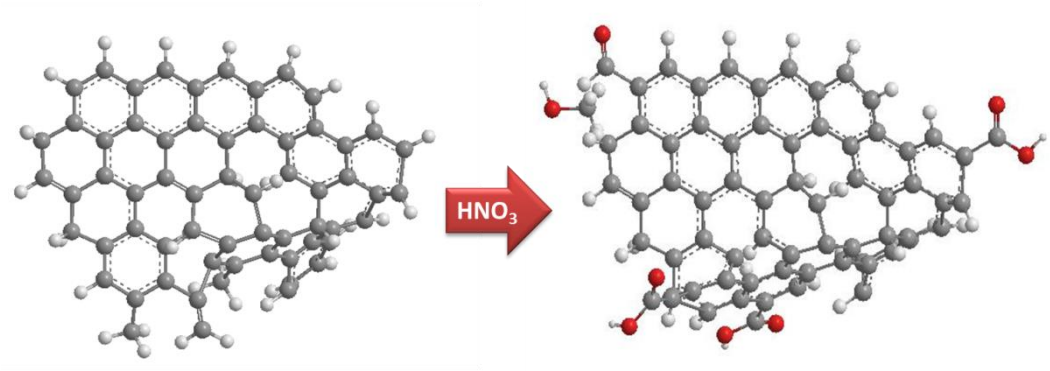
ΣΤΑΔΙΟ 1: ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ ΜΕ ΙΣΧΥΡΑ ΟΞΕΑ

Α. Ενεργοποιημένος άνθρακας (Activated carbon)

Πριν την ακινητοποίηση της FePc στην επιφάνεια του ενεργοποιημένου άνθρακα, απαραίτητη ήταν η χημική τροποποίησή του, για το σχηματισμό των κατάλληλων επιφανειακών λειτουργικών ομάδων (functional groups) οι οποίες προσδίδουν στην επιφάνεια του ενεργοποιημένου άνθρακα υδροφιλικότητα και δρουν ως συνδετικές θέσεις για την ομοιοπολική σύνδεση του μεταλλικού συμπλόκου στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης[240, 244] .

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας [**AC**] με χαρακτηριστικά που περιγράφονται στον Πίνακα 6.7, πριν τη χημική του τροποποίηση υπέστη ξήρανση σε φούρνο στους 100 °C για 24h. Στη συνέχεια, ακολουθεί η χημική τροποποίηση του ενεργοποιημένου άνθρακα με ισχυρό οξύ ως εξής: Σε 90 ml νιτρικού οξέος προστίθενται 5g ενεργοποιημένου άνθρακα (18ml 65% HNO_3 ανά g ενεργοποιημένου άνθρακα) και το μείγμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση και αναρροή (reflux) στους 90 °C για 6h. Ακολουθεί διήθηση με χρήση φίλτρου

(45μm HV-Millipore) και μία σειρά εκπλύσεων του υλικού με απιονισμένο νερό μέχρι το διάλυμα έκπλυσης να αποκτήσει ουδέτερο pH~7. Στη συνέχεια, το υλικό διασπείρεται σε αιθανόλη, υποβάλλεται σε κατεργασία με υπερήχους για 30min και εκπλένεται αρκετές φορές με αιθανόλη. Το λαμβανόμενο τροποιημένο υλικό συλλέγεται και υπόκειται σε ξήρανση υπό κενό για 5h σε στους 40°C. Το τροποποιημένο υλικό συμβολίζεται ως: **ACox**

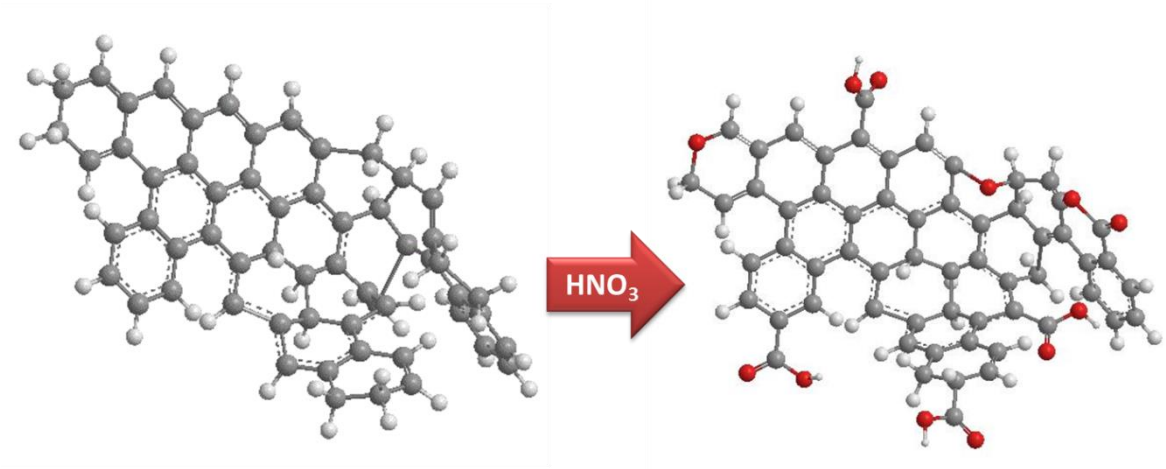


Σχήμα 6.21. Σχηματική (3d) απεικόνιση της δομής του ενεργοποιημένου άνθρακα [AC] και του οξειδωμένου ενεργοποιημένου άνθρακα [ACox].

Β. Πυρολιτικός άνθρακας (Pyrolitic carbon)

Ο πυρολιτικός άνθρακας [**PC**] προέρχεται από την πυρόλυση χρησιμοποιημένων ελαστικών αυτοκινήτων[239]. Το συγκεκριμένο προϊόν έχει παραχθεί από πυρολιτική διεργασία υπό κενό στους 400°C για 8h. Τα βασικά χαρακτηριστικά του φαίνονται στον Πίνακα 6.7.

Ακολουθεί η οξείδωση του πυρολιτικού άνθρακα, η οποία πραγματοποιείται με ισχυρό οξύ, με σκοπό τον σχηματισμό λειτουργικών επιφανειακών ομάδων οξυγόνου, όμοια με την περίπτωση του ενεργοποιημένου άνθρακα. Σε πορεία αντίστοιχη αυτής που ακολουθήθηκε για τον ενεργοποιημένο άνθρακα, σε 90 ml νιτρικού οξέος προστίθενται 5g πυρολιτικού άνθρακα (18ml 65% HNO_3 ανά g πυρολιτικού άνθρακα) και το μείγμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση και αναρροή (reflux) στους 105°C για 6h. Ακολουθεί διήθηση με χρήση φίλτρου (45μm HV-Millipore) και μία σειρά εκπλύσεων του υλικού με απιονισμένο νερό μέχρι το διάλυμα έκπλυσης να αποκτήσει ουδέτερο pH~7. Στη συνέχεια, το υλικό διασπείρεται σε αιθανόλη, υποβάλλεται σε κατεργασία με υπερήχους για 30min και το υλικό εκπλένεται αρκετές φορές με αιθανόλη. Το οξειδωμένο πλέον υλικό συλλέγεται και υπόκειται σε ξήρανση υπό κενό για 12h στους 40°C. Το τροποποιημένο υλικό συμβολίζεται ως: **PCox**

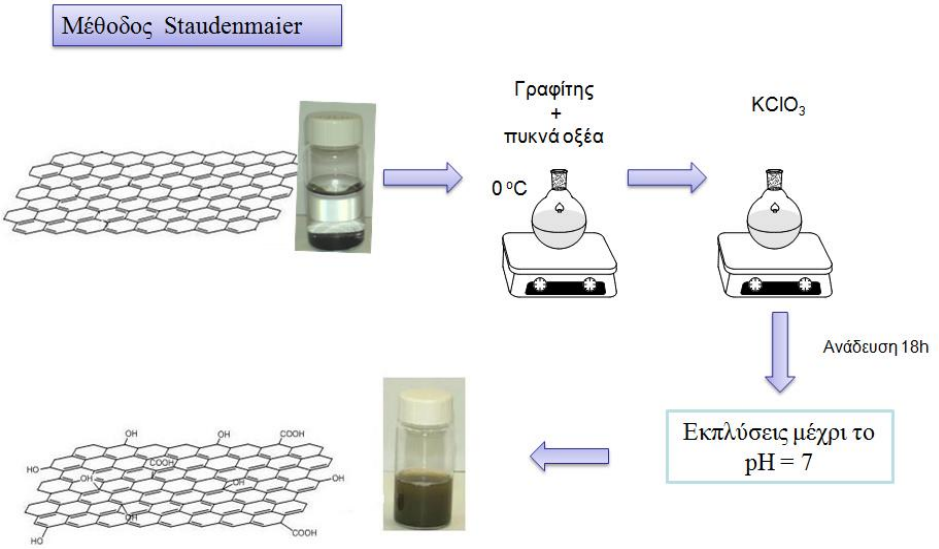


Σχήμα 6.22. Σχηματική (3d) απεικόνιση της δομής του πυρολιτικού άνθρακα [AC] και του οξειδωμένου πυρολιτικού άνθρακα [ACox].

Στην επιφάνεια των ανθράκων μετά την επεξεργασία με το ισχυρό οξύ δημιουργούνται ομάδες –COOH, οι οποίες χρησιμοποιούνται εν συνεχεία για την ομοιοπολική σύνδεση του ιμιδαζολίου(συγκαταλύτη) στην επιφάνειά τους μέσω του συνδετικού μορίου. Η διαδικασία περιγράφεται στο στο στάδιο 2.

Γ. Γραφένιο

Στο σχήμα 6.23 φαίνεται η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου[247] (**GO**)



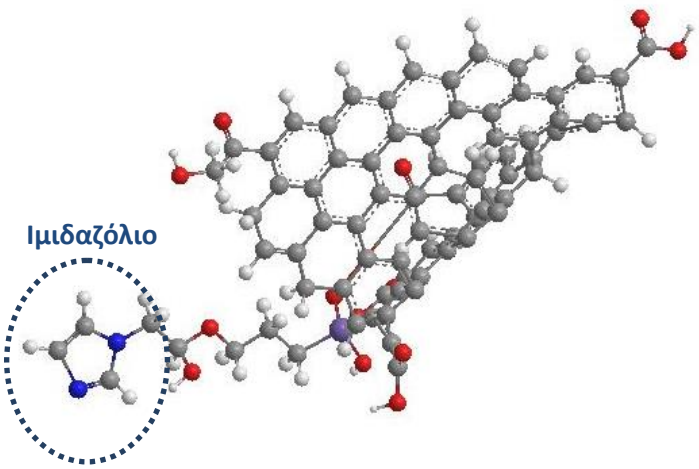
Σχήμα 6.23: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του Οξειδίου του Γραφενίου

Πιο αναλυτικά, σε μία σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 10 g γραφίτη, 200 ml HNO_3 65% κ.β. και 400 ml πυκνό H_2SO_4 95-97% κ.β., ακολούθησε ανάδευση για 30 λεπτά με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα στους 0 °C (χρησιμοποιήθηκε λουτρό που περιέχει πάγο). Στη συνέχεια προστέθηκαν σε πολύ μικρές δόσεις 200 g $KClO_4$ και το μίγμα αφέθηκε για ανάδευση για 18 ώρες. Έπειτα, το μίγμα αραιώθηκε με απεσταγμένο νερό και το στερεό συλλέχθηκε με φυγοκέντριση, εκπλύθηκε με απεσταγμένο νερό αρκετές φορές μέχρι το pH να φτάσει στη τιμή 6-7. Τέλος, το στερεό (οξείδιο του γραφενίου, **GO**) απλώνεται σε γυαλί και αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

ΣΤΑΔΙΟ 2:ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΙΜΙΔΑΖΟΛΙΟΥ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ ΜΕΣΩ ΕΝΟΣ ΟΡΓΑΝΟΣΙΛΑΝΙΟΥ

Α. Ενεργοποιημένος και πυρολιτικός άνθρακας

Αρχικά πραγματοποιείται αντίδραση ιμιδαζολίου και οργανοσιλανίου ακολουθώντας τα εξής βήματα: σε 40 ml αιθανόλης αφήνονται να αντιδράσουν 1,8mmol 3-γλυκιδιλ-οξυπροπυλ)τριμεθοξυ-σιλάνιο και 2,1 mmol ιμιδαζολίου (σε αναλογία 1:1,2) υπό συνεχή ανάδευση και αναρροή (reflux), στους 80°C για 48h. Το δείγμα αφέθηκε αρχικά υπό ροή αζώτου για 3h. Στη συνέχεια, ακολουθεί προσθήκη των τροποποιημένων ανθράκων (**ACox** ή **PCox**) ως εξής: Στο μείγμα της παραπάνω αντίδρασης, προστίθεται 1g οξειδωμένου άνθρακα και το μείγμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση και αναρροή (reflux), στους 80°C για 24h. Ακολουθούν εκπλύσσεις με αιθανόλη και ξήρανση υπό κενό σε Buchi –στους 80°C για 18h. Τα δείγματα συμβολίζονται ως **Im@AC** και **Im@PC**, για τον ενεργό και πυρολιτικό άνθρακα, αντίστοιχα. Η πορεία σχηματισμού του συμπλόκου **Ιμιδαζολίου-σιλανίου@AC_{ox}** απεικόνιζεται στο Σχήμα 6.24.



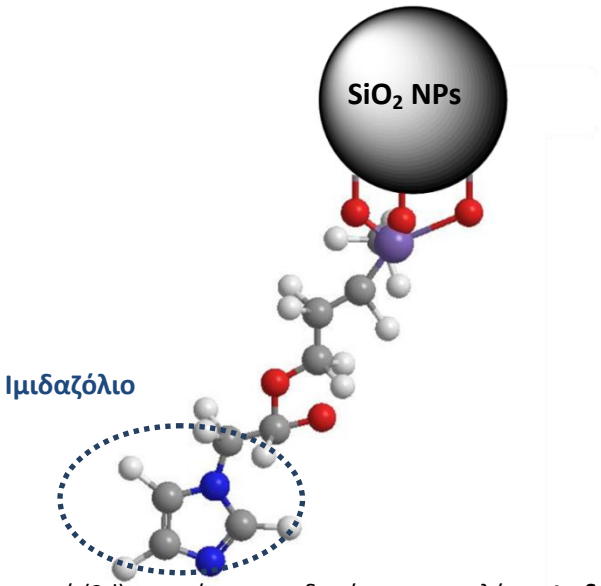
Σχήμα 6.24. Σχηματική (3d) απεικόνιση της δομής του συμπλόκου **Ιμιδαζολίου-σιλανίου@AC_{ox}**

Β. Οξείδιο του γραφενίου

Αρχικά παραγματοποιείται αντίδραση ιμιδαζολίου και οργανοσιλανίου ακολουθώντας τα εξής βήματα [262, 263]: σε 40 ml αιθανόλης αφήνονται να αντιδράσουν 2mmol (3-γλυκιδιλ-οξυπροπυλ)τριμεθοξυ-σιλάνιο και 2 mmol ιμιδαζολίου (σε αναλογία 1:1) υπό συνεχή ανάδευση και αναρροή (reflux), στους 80°C για 24h. Στη συνέχεια, ακολουθεί προσθήκη του οξειδίου του γραφενίου (GO) (400mg/20ml EtOH) στο μείγμα της παραπάνω αντίδρασης και το μείγμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση και αναρροή (reflux), στους 80°C για 24h. Ακολουθούν εκπλύσσεις με μεθανόλη και αιθανόλη και περισυλλογή του ιζήματος, το οποίο απλώνεται σε γυαλί και αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Το παραγόμενο σύμπλοκο συμβολίζεται ως **Im@GO**.

Γ. Νανοσωματίδια SiO_2

Αρχικά παραγματοποιείται αντίδραση ιμιδαζολίου και οργανοσιλανίου ακολουθώντας τα εξής βήματα: σε 50 ml μεθανόλης αφήνονται να αντιδράσουν 3mmol 3-(χλωροπροπυλ)τριμεθοξυ-σιλανίου και 3 mmol ιμιδαζολίου (σε αναλογία 1:1) υπό συνεχή ανάδευση και αναρροή (reflux), στους 60°C για 24h. Στη συνέχεια, ακολουθεί προσθήκη των νανοσωματιδίων της σίλικας (SiO_2-OX50 NPs) όπου στο μείγμα της παραπάνω αντίδρασης, προστίθεται 1g SiO_2-OX50 NPs και το μείγμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση και αναρροή (reflux), στους 60°C για 24h. Ακολουθούν εκπλύσσεις με μεθανόλη και αιθανόλη. Τέλος, το δείγμα αφέθηκε υπό κενό για ξήρανση σε Buchi, στους 60 ^{o}C για 12 h. Τα παραγόμενα σωματίδια συμβολίζονται ως **Im@SiO_2 NPs**.

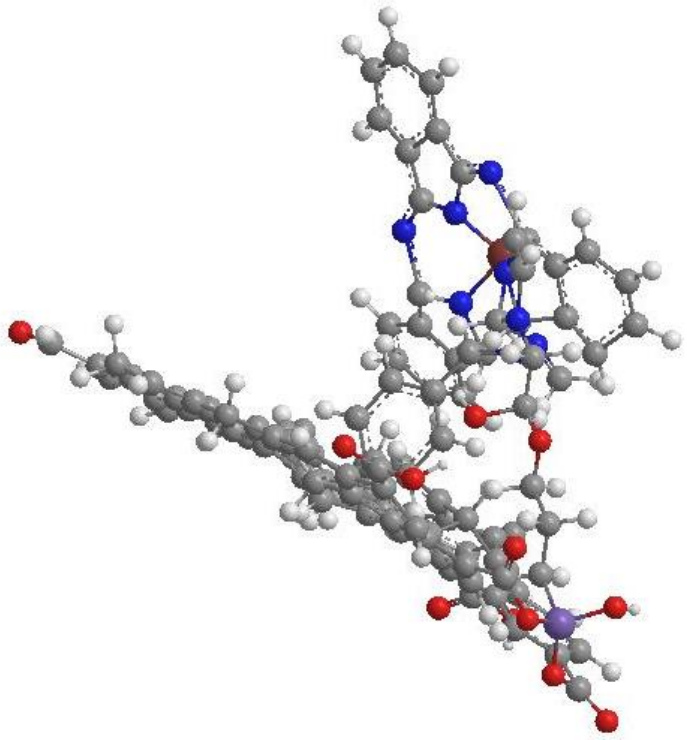


Σχήμα 6.25. Σχηματική (3d) απεικόνιση της δομής του συμπλόκου **Ιμιδαζολίου-σιλανίου@SiO_2 NPs**

ΣΤΑΔΙΟ 3: ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ FePc ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ ΜΕΣΩ ΔΕΣΜΩΝ FePc-ΙΜΙΔΑΖΟΛΙΩΝ

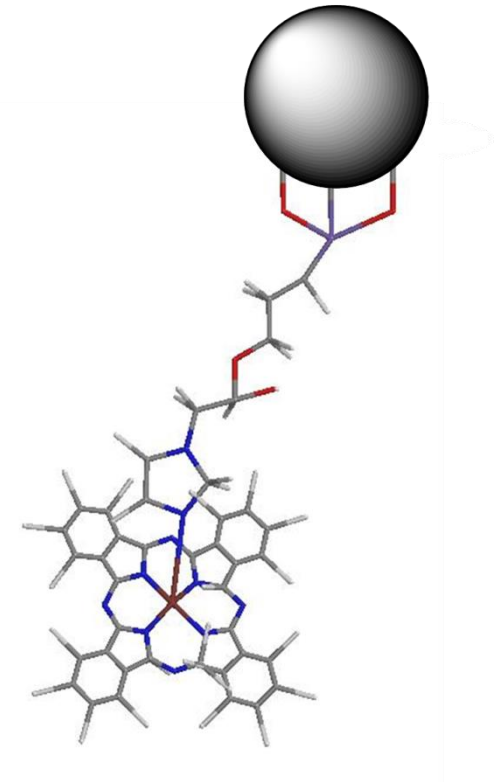
Σε αιώρημα υλικού [Im@υλικό υποστήριξης] προστίθεται διάλυμα FePc σε CH_2Cl_2 και το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 2h. Η αναλογία [FePc:Ιμιδαζολίου]* που ακολουθήσαμε είναι [1:4], έτσι ώστε η FePc να δεσμεύεται στο μεγαλύτερο μέρος της στις ομάδες ιμιδαζολίου της επιφάνειας των υλικών υποστήριξης. Το τελικό υβριδικό υλικό συμβολίζεται ως: **FePc@ΥΛΙΚΟ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ.** Η πορεία ακινητοποίησης της FePc στα υλικά υποστήριξης απεικόνιζεται στα Σχήματα 6.26 και 6.24.

Τα υλικά που παρήχθησαν σε κάθε στάδιο της αντίδρασης παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 6.9.



Σχήμα 6.26. Σχηματική (3d) απεικόνιση ακινητοποίησης της FePc στην επιφάνεια των ανθράκων

* Το ποσοστό του ιμιδαζολίου στην επιφάνεια των υλικών έχει προσδιοριστεί TG/DTA



Σχήμα 6.27. Σχηματική (3d) απεικόνιση ακινητοποίησης της FePc στην επιφάνεια των SiO_2 NPs

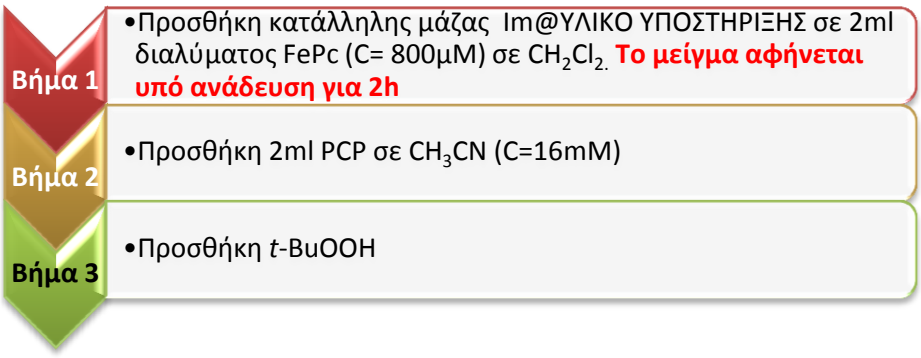
Πίνακας 6.9. Υλικά που παρήχθησαν σε κάθε στάδιο της αντίδρασης

Τελικό υλικό	**Περιγραφή υλικών**
Imid@AC	Πρόσδεση ιμιδαζολίων στην επιφάνεια του AC, μέσω ομάδων -COOH
FePc@AC	Πρόσδεση FePc στην επιφάνεια του AC, μέσω ομάδων Fe-Imid δεσμών
Imid@AC	Πρόσδεση ιμιδαζολίων στην επιφάνεια του PC, μέσω ομάδων -COOH
FePc@PC	Πρόσδεση FePc στην επιφάνεια του AC, μέσω ομάδων Fe-Imid δεσμών
Imid@GO	Πρόσδεση ιμιδαζολίων στην επιφάνεια του PC, μέσω ομάδων -COOH
FePc@GO	Πρόσδεση FePc στην επιφάνεια του AC, μέσω ομάδων Fe-Imid δεσμών
FePc@SiO_2 NPs	Πρόσδεση ιμιδαζολίων στην επιφάνεια του PC, μέσω ομάδων -OH

6.2.3.8. Καταλυτική πορεία αποικοδόμησης PCP από ετερογενοποιημένο καταλύτη FePc

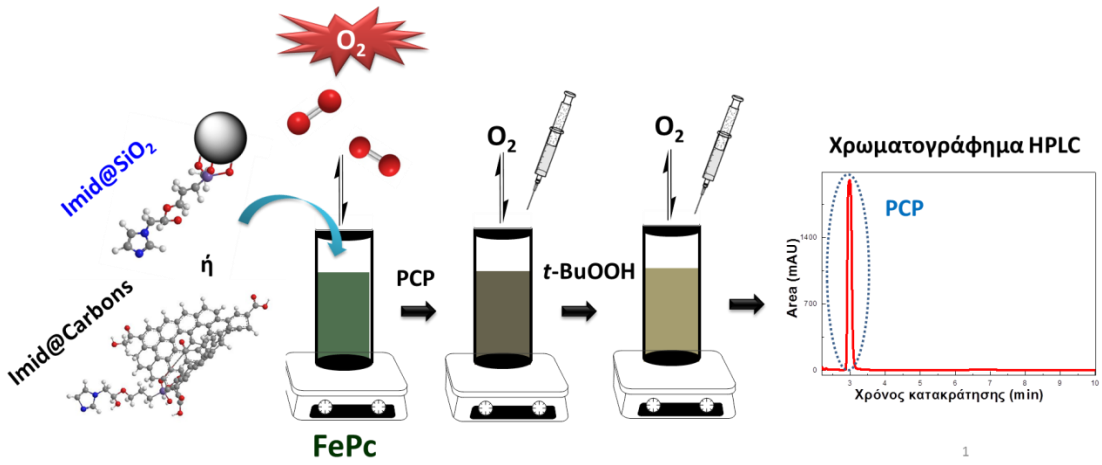
Οι ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινα μπουκαλάκια των 4 ml, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25^{o}C), προστατευμένα από έκθεση σε ακτινοβολία UV, βρισκόμενα υπό συνεχή ανάδευση, με την βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε αναλογία μείγματος διαλυτών CH_2Cl_2/CH_3CN=1:1 και τελικό όγκο 4 ml. Η ποσοτικοποίηση της PCP μέσω HPLC βασίστηκε

σε συγκρίσεις με πρότυπα διαλύματα PCP. Το πρωτόκολλα αναλογιών που ακολουθήθηκε στις ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις είναι [FePc:PCP:Im@ΥΛΙΚΟ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ:*t*-BuOOH]=[1:20:4:400]=[400μM:8mM:1.6mM:160mM]. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τις καταλυτικές αντιδράσεις περιγράφεται από το διάγραμμα ροής του Σχήματος 6.28.

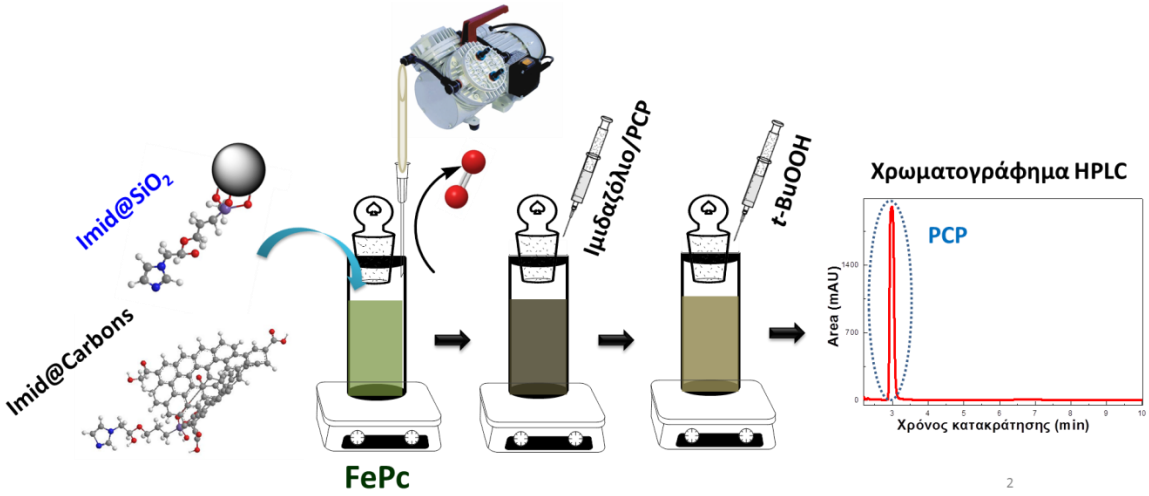


Σχήμα 6.28. Διάγραμμα ροής καταλυτικής πορείας που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων από τον ετερογενοποιημένο καταλύτη-FePc.

Στα Σχήματα 6.29 και 6.30 παρουσιάζεται οπτικοποημένα την πειραματική πορεία του ετερογενοποιημένου καταλυτικού συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο@Υλικό υποστήριξης:PCP:*t*-BuOOH], παρουσία και απουσία ατμοσφαιρικού O_2, αντίστοιχα.



Σχήμα 6.29. Σχηματική απεικόνιση πειραματικής πορείας του ετερογενοποιημένου καταλυτικού συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο@Υλικό υποστήριξης:PCP:*t*-BuOOH], **παρουσία ατμοσφαιρικού O_2**



Σχήμα 6.30. Σχηματική απεικόνιση πειραματικής πορείας του ετερογενοποιημένου καταλυτικού συστήματος FePc:Ιμιδαζόλιο@Υλικό υποστήριξης:PCP:*t*-BuOOH, **απουσία ατμοσφαιρικού O_2**

Για τις μετρήσεις HPLC πραγματοποιούμε και πάλι εκχύλιση των καταλυτικών δειγμάτων ακολουθώντας το πρωτόκολλο που περιγράψαμε στην παράγραφο 6.2.3.4.

6.2.3.8. Προετοιμασία καταλυτικών δειγμάτων για μετρήσεις EPR και UV-Vis χαμηλών θερμοκρασιών

[Α] Φασματοσκοπία EPR: Η προετοιμασία των δειγμάτων EPR έλαβε χώρα σε σωληνάκια χαλαζία διαμέτρου 5 mm (Willmad Glass) αεροστεγώς κλεισμένα με πώμα (septum). Κατάλληλες μάζες από τα υλικά προστίθενται σε 100 μl διαλύματος FePc συγκεντρώσεως 3mM σε CH_2Cl_2 έτσι ώστε η τελική αναλογία [FePc:συγκαταλύτη] να είναι [1:4]. Όλα τα δείγματα μετρήθηκαν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Η PCP προστίθεται ως καταλυτικό υπόστρωμα σε αναλογία [FePc:PCP]=[1:5]. Για τη μελέτη του οξειδωτικού κύκλου, συγκεκριμένοι όγκοι από το *t*-BuOOH προστίθενται στο καταλυτικό δείγμα σε αναλογία [FePc:*t*-BuOOH]=[1:10]. Για την ποσοτική ανάλυση των σημάτων Fe της φθαλοκυανίνης, ακολουθείται το πρωτόκολλο που περιγράφουμε στο Παράρτημα Ι.2.

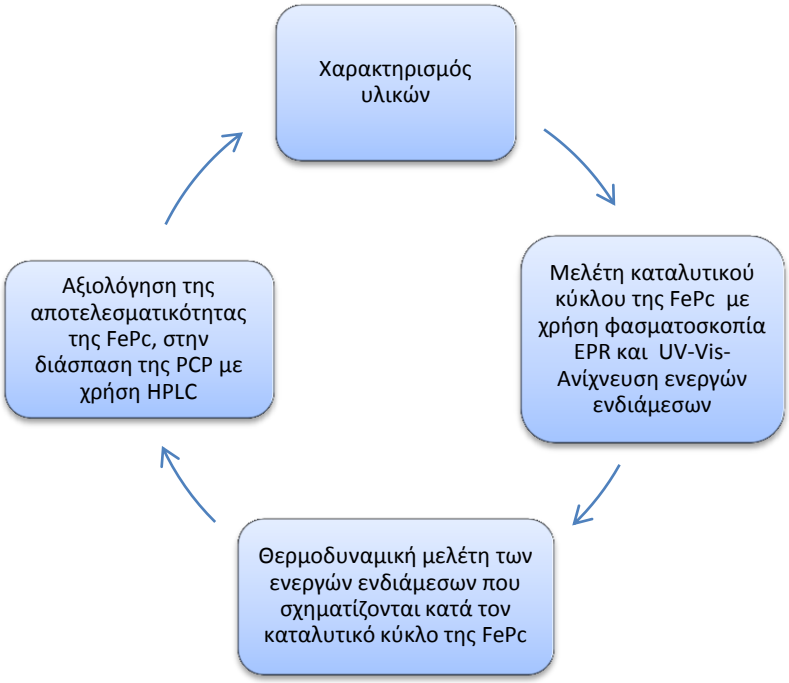
[Β] Φασματοσκοπία UV-Vis: Η προετοιμασία των καταλυτικών δειγμάτων για τις μετρήσεις UV-Vis πραγματοποιήθηκε *in situ* σε κυβέτες χαλαζία, όπου σε όγκο 3ml περιέχονται 54μM FePc σε μίγμα διαλυτών CH_2Cl_2/CH_3CN σε αναλογία 1:1. Κατάλληλες μάζες Ιμιδαζολίου@υλικά υποστήριξης προστίθενται στο μείγμα, έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση [FePc:ιμιδαζολίου]=[1:4]. Το οξειδωτικό (*t*-BuOOH) προστίθενται στο μείγμα της αντίδρασης σε αναλογία [FePc:*t*-BuOOH]=[1:100].Τα διαφορετικά σετ πειραμάτων, διεξήχθησαν σε δυο διαφορετικές κατηγορίες: (i) στη πρώτη μελετήθηκε η επίδραση του συγκαταλύτη και (ii)

στη δεύτερη η επίδραση του οξειδωτικού. Κάθε αντίδραση, καταγράφεται σε μήκη κύματος από 400 έως 900nm, για διάφορους χρόνους αντίδρασης με επανάληψη της σάρωσης κάθε 15 sec ενώ κάθε φάσμα καταγράφηκε σε 45 sec. Ως t=0 ορίζεται το φάσμα (i) είτε πριν την προσθήκη του ιμιδαζολίου@υλικό υποστήριξης (ii) είτε πριν την προσθήκη του *t*-BuOOH. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για ένα εύρος θερμοκρασιών από T=RT έως -20°C.

6.2.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ & ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Ο μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων από σύμπλοκο Fe φθαλοκυανίνης μελετήθηκε λεπτομερώς με φασματοσκοπίες EPR και LT UV-Vis* με σκοπό τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό του **καταλυτικού κύκλου σε ομογενή και ετερογενή φάση.** Στη συνέχεια, πραγματοποιήσαμε θερμοδυναμική μελέτη των ενεργών ενδιάμεσων που σχηματίζονται κατά τον καταλυτικό κύκλο της FePc, σε ομογενή και ετερογενή φάση, από τις κινητικές των αντιδράσεων, όπως τις καταγράψαμε με χρήση φασματοσκοπίας LT UV-Vis. Η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της FePc, στην διάσπαση της PCP έγινε με χρήση Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC).

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές: Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), θερμικές μετρήσεις(DTA/TG), φασματοσκοπίες μέσου υπερύθρου (FTIR) και Ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) καθώς και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Στο διάγραμμα ροής του Σχήματος 6.31, απεικόνιζεται η σειρά των τεχνικών χαρακτηριστικού που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη του ετερογενοποιημένου καταλύτη FePc.



Σχήμα 6.31. Διάγραμμα ροής όπου απεικόνιζεται η σειρά των τεχνικών χαρακτηριστικού που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη του ετερογενοποιημένου καταλύτη-FePc.

* Φασματοσκοπία UV-Vis χαμηλών θερμοκρασιών (LT UV-Vis=Low temperature UV-Vis)

6.2.4.1. Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων Χ σκόνης πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, χρησιμοποιώντας σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλωμένης δέσμης και ακτινοβολία Cu με $\lambda_{K\alpha}$= 1,5418 Å. Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών (2θ) από 2^o έως 80^o, με βήμα 0.02^o και με χρόνο 2 δευτερολέπτων το κάθε βήμα. Τα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή λεπτών υμενίων. Για την παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε εναπόθεση του αντίστοιχου αιωρήματος σε γυάλινο πλακίδιο (2.5x2.5 cm) και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

6.2.4.2. Θερμικές μετρήσεις (DTA/TGA)

Ο προσδιορισμός του ποσοστού του οργανικού μέρους στα τελικά υβριδικά υλικά επιτεύχθηκε μέσω των *μετρήσεων θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA)* σε Schimadzu DTG-60 analyzer. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν ~8mg δείγματος, που τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρι πλατίνας στο ένα σκέλος του θερμοζυγού ενώ στο άλλο σκέλος χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς καθαρή σκόνη αλούμινας. Η ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 10 $^oC\ min^{-1}$ υπό ροή O_2.

6.2.4.3. Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (FT-IR)

Τα φάσματα FT-IR, καταγράφηκαν στην περιοχή 4000-400 cm^{-1} με φασματόμετρο Fourier-transform (FT) Perkin-Elmer GX. Τα τελικά φάσματα είναι ο μέσος όρος 32 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή 400-4000 cm^{-1} με διακριτική ικανότητα $2cm^{-1}$. Τα δείγματά ήταν σε στερεή μορφή και χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κάθε δισκίο παρασκευάστηκε ως εξής: Αναμίχθηκε σκόνη δείγματος (περίπου 5% κ.β.) και σκόνη KBr (95% κ.β.) σε γουδί από αχάτη μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκκοκης σκόνης. Η άλεση των δύο συστατικών πρέπει να είναι παρά πολύ καλή ώστε τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τη πηγή του οργάνου. Με αυτό το τρόπο αποφεύγονται φαινόμενα σκέδασης, τα οποία επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του φάσματος. Στη συνεχεία το μίγμα των κόνεων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπιέστηκε μονοαξονικά (10 N) με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο διαμέτρου 1 cm και ύψους 1-1,5 mm.

6.2.4.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Οι εικόνες SEM* ελήφθησαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol JSM 5600 σε τάση λειτουργίας 20 kV. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιήθηκε με σκοπό:

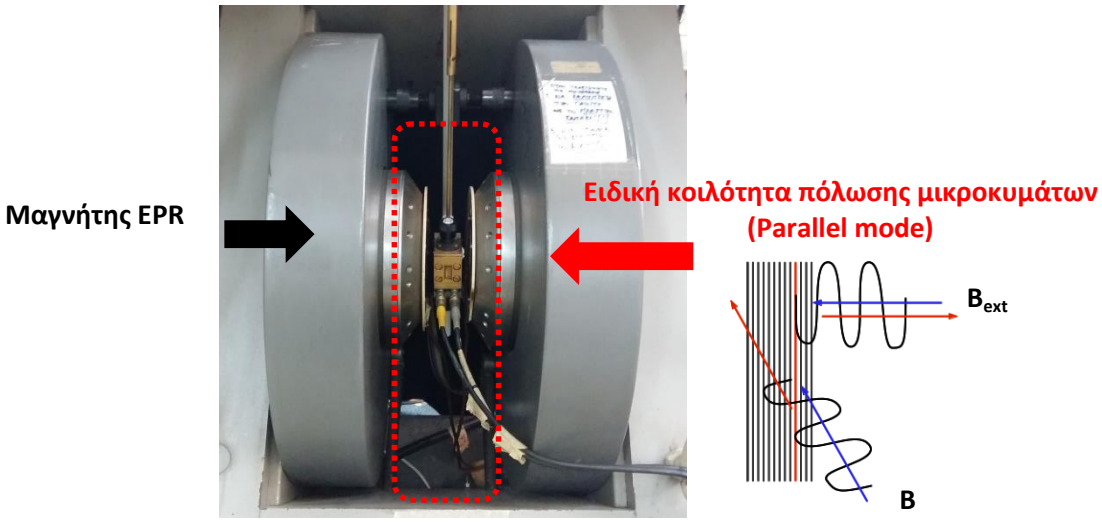
(i) Την οπτική ανίχνευση που προκαλεί στην επιφάνεια των ανθράκων η χημική κατεργασία που υφίστανται

(ii) τον έλεγχο της επιλογής των σωματιδίων των ανθράκων που συλλέγουμε μετά την φυγοκέντρηση.

6.2.4.5. Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR)

Όπως περιγράψαμε αναλυτικά στην παράγραφο 6.1.7.5, τα φάσματα EPR ελήφθησαν με το φασματόμετρο Brucker ER200D. Τα φάσματα καταγράφηκαν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου 77K. Για τα πειράματα σε θερμοκρασία υγρού αζώτου χρησιμοποιήθηκε διπλότοιχος δειγματολήπτης (dewar) από quartz με επάργυρα τοιχώματα της εταιρίας Wilmad Glass. Η τιμή της συχνότητας μικροκυμάτων καταγράφηκε με συχνόμετρο της εταιρίας Agilent 5310A. Για την καταγραφή των ακέραιων σπιν κατά τη διάρκεια του καταλυτικού κύκλου, χρησιμοποιήθηκε η **τεχνική Parallel-mode (παράλληλη πόλωση μικροκυμάτων),** η οποία μέσω μία ειδικής κοιλότητας (Bruker ER4116DM) ανιχνεύει τα ακέραια σπίν (Fe^{2+}(S=2), Fe^{4+} (S=2)). Σύμφωνα με τη διάταξη αυτή, το μαγνητικό πεδίο των μικροκυματων B_1 είναι παράλληλα προσανατολισμένο προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται από τον μαγνήτη (B_{ext})→ B_1//B_{ext}. Η τιμή της συχνότητας των μικροκυμάτων σε παράλληλη πόλωση είναι τυπικά *ν*=9.49GHz, ενώ σε συμβατική κάθετη πόλωση η τιμή κυμαίνεται στα 9.61GHz.

* Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-SEM(Scanning Electron Microscopy)



Σχήμα 6.32. Μαγνήτης φασματοφωτομέτρου EPR όπου με χρήση ειδικής κοιλότητας πόλωσης των μικροκυμάτων καταγράφουμε υπό ειδικές συνθήκες σήματα ακέραιου σπιν. Σύμφωνα με τη διάταξη αυτή, το μαγνητικό πεδίο των μικροκυματων B_1 είναι παράλληλα προσανατολισμένο[1] προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται από τον μαγνήτη (B_{ext})→ $B_1//B_{ext}$.

6.2.4.6. Θεωρητική προσομοίωση φασμάτων EPR

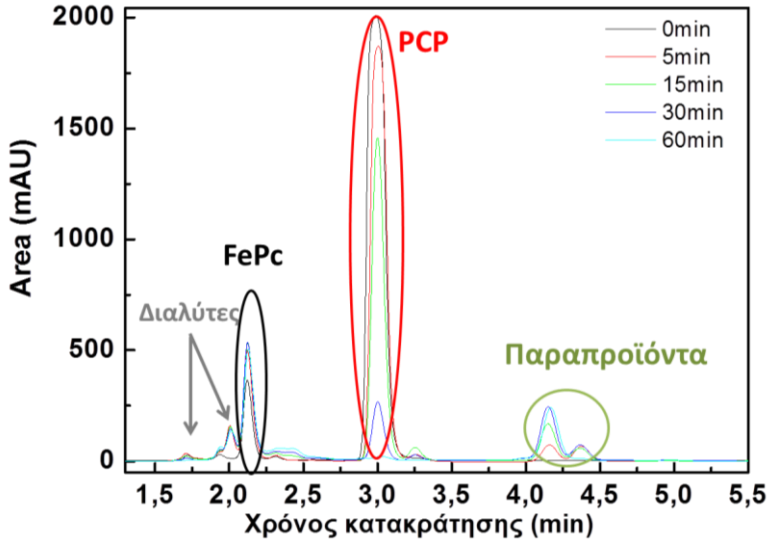
Για την θεωρητική προσομοίωση των φασμάτων EPR ακέραιου και ημιακέραιου spin, χρησιμοποιήθηκε ειδικό λογισμικό EasySpin (5.0.8) [187], εφαρμοσμένο σε πρόγραμμα MATLAB (Mathworks, Inc.). Οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιήθηκαν παρατίθενται στο Παράρτημα Ι.3.

6.2.4.7. Ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης της PCP μέσω HPLC

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης της PCP πραγματοποίηθηκε μέσω Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography-HPLC), όπως καταγράφηκε με χρωματογράφο Dionex P680 HPLC chromatograph εξοπλισμένο με ανιχνευτή Dionex 1024 Diode Array [19, 46]. Η στήλη που χρησιμοποίηθηκε ήταν Acclaim C18, 5 μM 120 A^0, 4,6X250 mm θερμοστατούμενη στους 25° C, σε σύστημα ανάστροφης φάσης (κινητή φάση πολική- ενδιάμεσης πολικότητας και στατική μη πολική). Στο Σχήμα 6.33 παρουσιάζεται το χρωματογράφημα HPLC όπου φαίνονται οι χρόνοι κατακράτησης της PCP, της FePc και των διαλυτών. Ο χρόνος κατακράτησης της PCP, υπό αυτές τις συνθήκες μέτρησης όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.9 ήταν περίπου 3.5 min, ενώ η κορυφή στα 2.5min αντιστοιχεί στη FePc.* Οι κουφές που εμφανίζονται πέραν των 3,5 min αντιστοιχούν στα παραπροϊόντα που σχηματίζονται από την αποικοδόμηση της PCP. Η ποσοτικοποίηση της PCP, πραγματοποιήθηκε με καμπύλη αναφοράς που κατασκευάστηκε για ένα εύρος

* Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με χρήση λογισμικού Chromeleon

συγκεντρώσεων, το οποίο εμπίπτει μέσα στην κλίμακα των προσδιοριζόμενων ενώσεων (Παράρτημα ΙΙ).



Σχήμα 6.33. Χρωματογράφημα HPLC όπου φαίνονται οι χρόνοι κατακράτησης της PCP, της FePc και των διαλυτών.

Τα χαρακτηριστικά της χρωματογραφικής ανάλυσης για την ποσοτικοποίηση της PCP παρατίθενται στον Πίνακα 6.10.

Πίνακας 6.10. Χαρακτηριστικά χρωματογραφικής ανάλυσης για την ποσοτικοποίηση της PCP μέσω HPLC

Χαρακτηριστικά	**Συνθήκες μέτρησης**
Πρόγραμμα Έκλουσης (A/B)	Ισοκρατική έκλουση
Όγκος δείγματος (μL)	10
Θερμοκρασία στήλης (^{O}C)	RT
Εκλουστικό A	Νερό / 0,5% H_3PO_4 (15%)
Εκλουστικό B	CH_3CN (85%)
Ροή διαλυτών	1ml/min
Χρόνος ανάλυσης (min)	10
Ρύθμιση μήκους κύματους λιχνιών	210, 240 ,290 και 310 nm*

* Η ανίχνευση της PCP, πραγματοποιούταν στα 210 nm με χρόνο κατακράτησης (retention time) 3.2 min. Το σύστημα ήταν ρυθμισμένο σε ακόμη 3 μήκη κύματος 240 ,290 και 310 nm που είναι οι ελάχιστες απορροφήσεις που δίνει η PCP στο φάσμα UV-ορατού για την ανίχνευση παραπροϊόντων.

6.2.4.8. Μέθοδοι υπολογισμού καταλυτικών κύκλων (TONs) και Συχνότητας καταλυτικών κύκλων (TOFs)

Οι μέθοδοι υπολογισμού καταλυτικών κύκλων (TONs) και συχνότητας καταλυτικών κύκλων (TOFs) των καταλυτικών αντιδράσεων υπολογίστηκαν με βάση τις παρακάτω σχέσεις:

$$\mathbf{TONs} = \frac{\boldsymbol{\mu mol\ υποστρώματος}}{\boldsymbol{\mu mol\ καταλύτη}} * \boldsymbol{(\%\ Μετατροπή\ υποστρώματος)} \qquad (6.2)$$

$$\mathbf{TOFs} = \frac{\mathbf{TONs}}{\boldsymbol{Χρόνο}} \qquad (6.3)$$

Όπου χρόνος είναι ο χρόνος στον οποίο γίνεται η ποσοτικοποίηση. Αυτός δεν είναι απαραίτητα ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης. Αντίθετα είναι ασφαλέστερο να υπολογίζονται τα TON,TOF σε ενδιάμεσους καταλυτικούς χρόνους.

6.2.5. Θερμοδυναμική ανάλυση του ενεργών ενδιάμεσων που ανιχνεύονται κατά τον καταλυτικό κύκλο της FePc

Για τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών μεγεθών των ενεργών ενδιάμεσων που σχηματίζονται κατά τον καταλυτικό κύκλο της Fe-φθαλοκυανίνης:

(i) κατασκευάστηκαν οι κινητικές καμπύλες από την ένταση της απορρόφησης των ενεργών ενδιάμεσων (όπως ταυτοποιήθηκε από βιβλιογραφικά δεδομένα σε συγκεκριμένο μήκος κύματος) σε κάθε θερμοκρασία αντίδρασης.

(ii) Στη συνέχεια στις κινητικές καμπύλες, κάνουμε προσαρμογή θεωρητικής (fit) της μορφής y =a+bx στα αρχικά σημεία της καμπύλης των πειραματικών δεδομένων όπου βρίσκουμε τον αρχικό ρυθμό *k* σχηματισμού του ενεργού ενδιάμεσου σε moles/χρόνο.

(iii) Με βάση τις τιμές *k* κατασκευάζουμε το διάγραμμα Arrhenius της μορφής [ln*k* *vs.* 1/T] και το διάγραμμα Eyring-Polanyi της μορφής [ln(*k*/Τα) *vs.* 1/T] για να υπολογίσουμε τα μεγέθη Ea, $\Delta H^{\ddagger}$ και $\Delta S^{\ddagger}$ της μεταβατικής κατάστασης όπως περιγράφουμε αναλυτικότερα στον παράγραφο 6.1.8 και στο Κεφάλαιο 4.

Κεφάλαιο 7ο

Μελέτη του μηχανισμού Μεταφοράς

Ατόμου Υδρογόνου σε ομογενή φάση

7. Μελέτη του μηχανισμού Μεταφοράς Ατόμου Υδρογόνου (Hydrogen Atom Transfer-HAT) μέσω της αντιοξειδωτικής δράσης πολύφαινολικών μορίων σε ομογενή φάση

7.1.Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφουμε τα αποτελέσματα από τη μελέτη της αντιοξειδωτικής ικανότητας διαφόρων φαινολικών μοριών σε ομογενή φάση. Όπως περιγράψαμε αναλυτικά στο κεφάλαιο 3, η αντιοξειδωτική δράση των μορίων για την εξουτέρωση ελευθέρων ριζών περιγράφεται κυρίως μέσω της διεργασίας HAT, όπου e^- και H^+ μεταφέρονται ταυτόχρονα από το αντιοξειδωτικό μόριο στην ρίζα-αποδέκτη [61, 65, 68, 71-73]. Ο μηχανισμός HAT μελετήθηκε με φασματοσκοπία UV-Vis χαμηλών θερμοκρασιών με τη μέθοδο του $DPPH^{\bullet}$* [63, 74, 76-78, 80] καθώς και με φασματοσκοπία EPR. Εν συνεχεία βασιζόμενοι στις κινητικές των αντιδράσεων όπως καταγράφησαν με φασματοσκοπία LT UV-Vis† πραγματοποιήσαμε θερμοδυναμική μελέτη της μεταβατικής κατάστασης που σχηματίζεται κατά την αντίδραση <πολυφαινόλες- $DPPH^{\bullet}$>. Τα φαινολικά μόρια που χρησιμοποιήσαμε στο στάδιο της ομογενούς φάσης παρατίθενται στον Πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1. Φαινολικά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη του μηχανισμού HAT σε ομογενή φάση

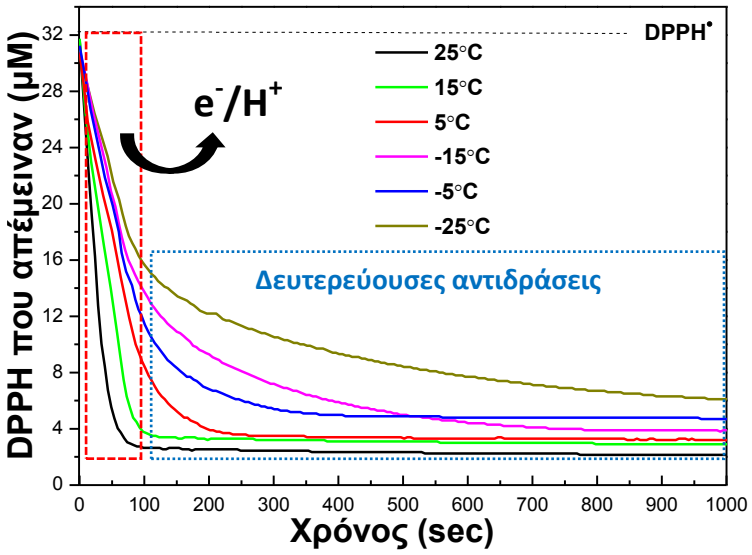
Φαινολικά μόρια	Συμβολισμός
Συνθετικό Χουμικό οξύ	**HALP**
Χουμικό οξύ εδάφους (Soil HA)	**SHA**
Λιγνιτικό Χουμικό οξύ (Lignite HA)	**LHA**
Λιγνιτικό Χουμικό οξύ από Λεοναρδίτη (Leonardite HA)	**LeonHA**
Γαλλικό οξύ (Gallic acid)	**GA**

7.2. Μελέτη εξουδετέρωσης ριζών $DPPH^{\bullet}$ από το πολυφαινολικό συνθετικό HALP (Humic Acid Like Polycondesates) μέσω διεργασίας HAT

7.2.1. Μελέτη κινητικής της αντίδρασης [HALP-$DPPH^{\bullet}$] σε ομογενή φάση

Στο Σχήμα 7.1 απεικονίζεται η κινητική της αντίδρασης [HALP-$DPPH^{\bullet}$] σε μεθανόλη για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης.

* Η μέθοδος περιγράφεται αναλυτικά Κεφάλαιο 6
† UV-Vis LT = Φασματοσκοπία UV-Vis χαμηλών θερμοκρασιών



Σχήμα 7.1. Κινητικές καμπύλες της αντίδρασης **[HALP:DPPH•]** καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm. Η αντίδραση μελετήθηκε σε θερμοκρασίες από 25°C έως -25°C (κάθε 10°C) για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και [HALP]=32mg/Lt

Σύμφωνα με τις κινητικές της αντίδρασης **[HALP:DPPH•]** στα 515 nm στις διάφορες θερμοκρασίες, Σχήμα 7.1, παρατηρούνται δύο φάσεις στο ρυθμό απόσβεσης της απορρόφησης των ριζών DPPH•:

[1] Η γρήγορη φάση για χρόνους αντίδρασης t<2 min, η οποία αντιστοιχεί σε διεργασία HAT [62, 63, 264], **εξαιτίας της μεταφοράς ατόμου υδρογόνου H (H^+/e^-)** από τις φαινολικές ομάδες του HALP στις ρίζες DPPH• με αποτέλεσμα την εξουδετέρωσή τους (DPPH-H) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$$ArOH + DPPH^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet} + H^{\bullet} + DPPH^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet} + DPPH{-}H \qquad \textbf{(7.1α)}$$

$$(ArO^{\bullet})OH + DPPH^{\bullet} \rightarrow Ar{:} + H^{\bullet} + DPPH^{\bullet} \rightarrow Ar + DPPH{-}H \qquad \textbf{(7.1β)}$$

όπου $ArO^{\bullet}+H^{\bullet}+DPPH^{\bullet}$ και $Ar{:}+H^{\bullet}+DPPH^{\bullet}$ είναι η μεταβατική κατάσταση που περιγράφει τη διεργασία HAT*. Στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης (αντίδραση 7.1α) σχηματίζεται μία ρίζα ημι-κινόνης ($ArO^{\bullet}$), η οποία έχει σύντομη διάρκεια ζωής, καθώς από μία δεύτερη υδροξυλομάδα (-OH) του ίδιου φαινολικού μορίου μεταφέρεται **(H^+/e^-)** σε μία δεύτερη ρίζα DPPH• με αποτέλεσμα τη δημιουργία μία κινόνης ως προϊόν στο φαινολικό μόριο (αντίδραση 7.1β). Η στοιχειομετρία των αντιδράσεων (7.1α) και (7.1β) υπολογίζεται από τη σχέση

* Όπως περιγράψαμε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3.

$$n_{fast} = \frac{\text{moles ριζών DPPH που εξουδετερώθηκαν μέσω HAT}}{[HALP]_0} \quad \textbf{(7.2)}$$

και για πολυφαινολικά μόρια με τουλάχιστον δύο –OH ανά δακτύλιο, αντιστοιχεί σε n_{fast}=2 όπου δύο [DPPH$^{\bullet}$] αδρανοποιούνται από κάθε μόριο φαινολικό μόριο (ArOH) [63, 74, 76, 77, 80].

Ο αριθμός των ριζών DPPH$^{\bullet}$ που έχουν εξουδετερωθεί από το HALP σε μmoles/g υλικού παρατίθενται στον Πίνακα 7.2[*] ενώ για λόγους σύγκρισης παρουσιάζουμε στον ίδιο πίνακα το ποσοστό των φαινολικών ομάδων του HALP καθώς και τον αριθμό των σταθερών φαινολικών ριζών που σχηματίζει. Για τον υπολογισμό των σταθερών ελευθέρων ριζών στο HALP χρησιμοποιήσαμε τη φασματοσκοπία EPR, όπου τα μόρια εκτέθηκαν σε υψηλά pH(~12), υπό συνθήκες ατμοσφαιρικού O_2 σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφει ο Christoforidis *et al.*(2010)[265].

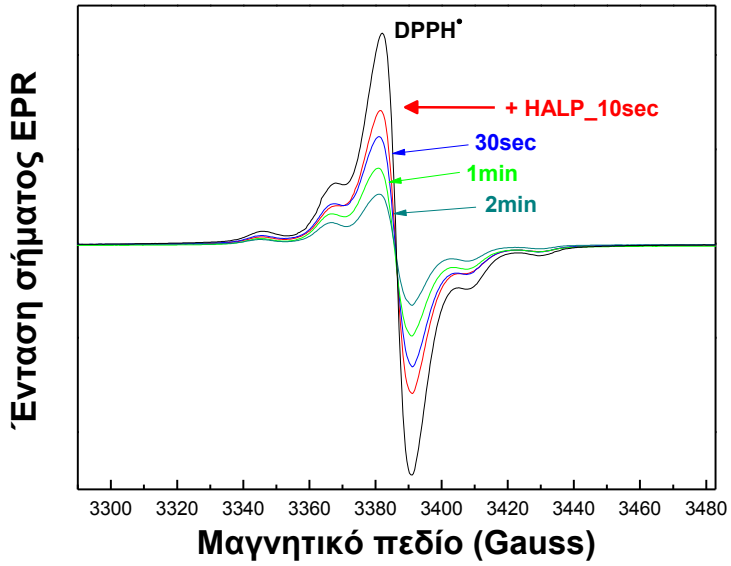
[2] Επιπλέον στο ρυθμό απόσβεσης της απορρόφησης των ριζών DPPH$^{\bullet}$ παρατηρείται η αργή φάση της αντίδρασης για t>2 min η οποία αποδίδεται σε δευτερεύουσες διεργασίες, όπως οι αντιδράσεις μεταξύ ριζών και δε σχετίζονται με το μηχανισμό HAT και για το λόγο αυτό δε χρήζει περαιτέρω διερεύνησης στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής.

Πίνακας 7.2. Αριθμός ριζών DPPH$^{\bullet}$ που εξουδετερώνονται από το HALP σε σύγκριση με τον αριθμό των φαινολών/g και των σταθερών OH ριζών που σχηματίζει.

Υλικό	Αριθμός ριζών DPPH$^{\bullet}$ (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά 320 mg/Lt HALP	Αριθμός ριζών DPPH$^{\bullet}$ (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά g HALP	Αριθμός OH (μmole ανά g HALP)[194]	Σταθερές ελεύθερες ρίζες (μmole ανά g HALP) [116]
HALP	117.0	367	5390	4.1

Στο Σχήμα 7.2 παρουσιάζουμε τα φάσματα EPR της κινητικής της αντίδρασης [HALP-DPPH$^{\bullet}$] σε μεθανόλη στους 25^{o}C. Το φάσμα EPR καταγράφει τις ρίζες DPPH$^{\bullet}$ με g=2.0037 ενώ η υπέρλεπτη δομή οφείλεται στη σύζευξη με τα πρωτόνια (H^{+}). Παρατηρούμε ότι η αντίδραση [HALP-DPPH$^{\bullet}$] επιφέρει γρήγορη απόσβεση των ριζών DPPH$^{\bullet}$ ως αποτέλεσμα της εξουδετέρωσης των ριζών μέσω διεργασίας HAT όπως περιγράφεται από την αντίδραση (7.1).

[*] Ο υπολογισμός του αριθμού των ριζών DPPH$^{\bullet}$ γίνεται μέσω θεωρητικής προσομοίωσης της εκθετικής μείωσης της απορρόφησης για t<2min. Η μέθοδος περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα Ι.4.



Σχήμα 7.2. Φάσματα EPR χρονικής εξέλιξης της αντίδρασης **[HALP:DPPH•]** εντός 2min που αντιστοιχεί σε HAT διεργασία. Η αντίδραση καταγράφηκε στους 25ºC για $[DPPH]_0$= 1.5±0.1mM και [HALP]=100mg/Lt

Συνεπώς τα αποτελέσματα EPR αποτελούν απόδειξη ότι η μείωση της απορρόφησης του φάσματος UV-Vis στα 515 nm (Σχήμα 7.1) κατά την αλληλεπίδραση [HALP-DPPH•] οφείλεται σε εξουδετέρωση των ριζών DPPH• και όχι σε άλλα φαινόμενα που μπορεί να επιφέρουν τυχαία μείωση της απορρόφησης στα 515 nm. Για την ερμηνεία του μηχανισμού HAT από το πολυμερές HALP θεωρούμε το δομικό μοντέλο που απεικονίζεται στο Σχήμα 7.3. Υποθέτουμε ότι :

(i) Οι αλειφατικές –OH ομάδες δεν συνεισφέρουν στη διεργασία HAT

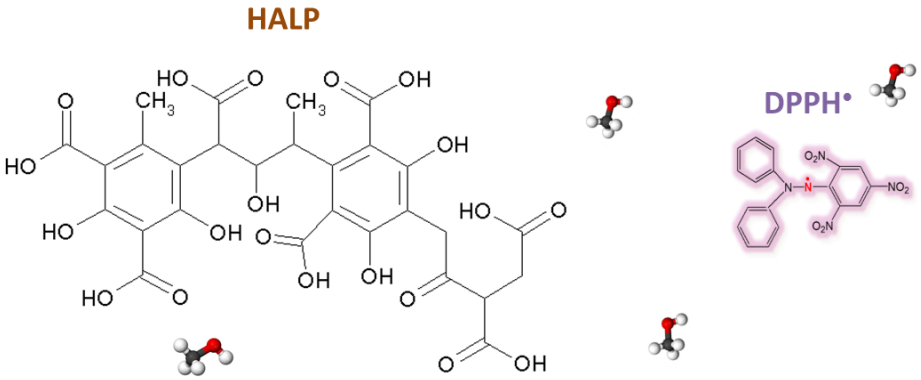
(ii) (ii) οι αρωματικές –OH ομάδες είναι τουλάχιστον δύο (2) ανά δακτύλιο, οι οποίες έχουν μέγιστη ικανότητα εξουδετέρωσης n=DPPH• για κάθε μόριο φαινολικό μόριο (ArOH) [63, 74, 76, 77, 80].

Το **μοντέλο Χουμικού Οξέος (HALP)**, είναι πολυφαινολικό μόριο, υψηλής καθαρότητας που προσομοιάζει όλα τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των Φυσικών Χουμικών Οξέων[116]. Η σύνθεσής του* (όπως περιγράφεται λεπτομερώς από τους Giannakopoulos *et al.*[116] βασίζεται στον οξειδωτικό πολυμερισμό μονομερούς Γαλλικού και Πρωτοκατεχοϊκού οξέος. Το HALP έχει υψηλό ποσοστό αρωματικών O-H ομάδων στη δομή του (16.9%) σε σύγκριση με το πρότυπο HA από Λεοναρδίτη της IHSS† (θα μελετηθεί σε επόμενη παράγραφο) το οποίο περιέχει 7.1% φαινολικών ομάδων[116, 200].

* αναλυτική περιγραφή στο κεφάλαιο 6
† Διεθνής Ένωση Χουμικών Οξέων (IHSS)

Φαίνεται λοιπόν ότι το πολυφαινολικό HALP, ως μοντέλο των φυσικών χουμικών οξέων, εμφανίζει *καλές αντιοξειδωτικές ιδιότητες* εφόσον είναι ικανό να εξουδετερώσει ελεύθερες ρίζες ($DPPH^{\bullet}$) σε σχετικά υψηλό ποσοστό (367 μM $DPPH^{\bullet}$/g HALP), *μέσω διεργασίας HAT*[78]. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψην τη στοιχειομετρία της αντίδρασης και συγκρίνοντας τον αριθμό των ομάδων –OH που περιέχονται ανά g HALP[116] (5390 μmole/g), διαπιστώνεται ότι μόνο 3,5% αυτών των ομάδων -OH έχουν την ικανότητα να δίνουν συγχρονισμένα e^- και H^+ μέσω διεργασίας HAT σε ρίζες $DPPH^{\bullet}$. Επιπλέον σύμφωνα με τον Πίνακα 7.2, ο αριθμός των σταθερών ελευθέρων ριζών που σταθεροποιούν τα φαινολικά μόρια του HALP είναι σχεδόν 10 τάξεις μεγέθους μικρότερος (~0.041 μmol/g HALP) σε σύγκριση με τον αριθμό των φαινολικών μορίων που συμμετέχουν σε διεργασία HAT. Με δεδομένο ότι οι σταθερές ρίζες πάνω στο HALP είναι προϊόν μεταφοράς e^- συζευγμένο με H^+ (PCET) και όχι HAT, αυτό το ζήτημα αναλύεται λεπτομερώς στη συνέχεια. Στο Σχήμα 7.3 παρουσιάζουμε βήμα προς βήμα την αλληλεπίδραση [HALP:$DPPH^{\bullet}$].

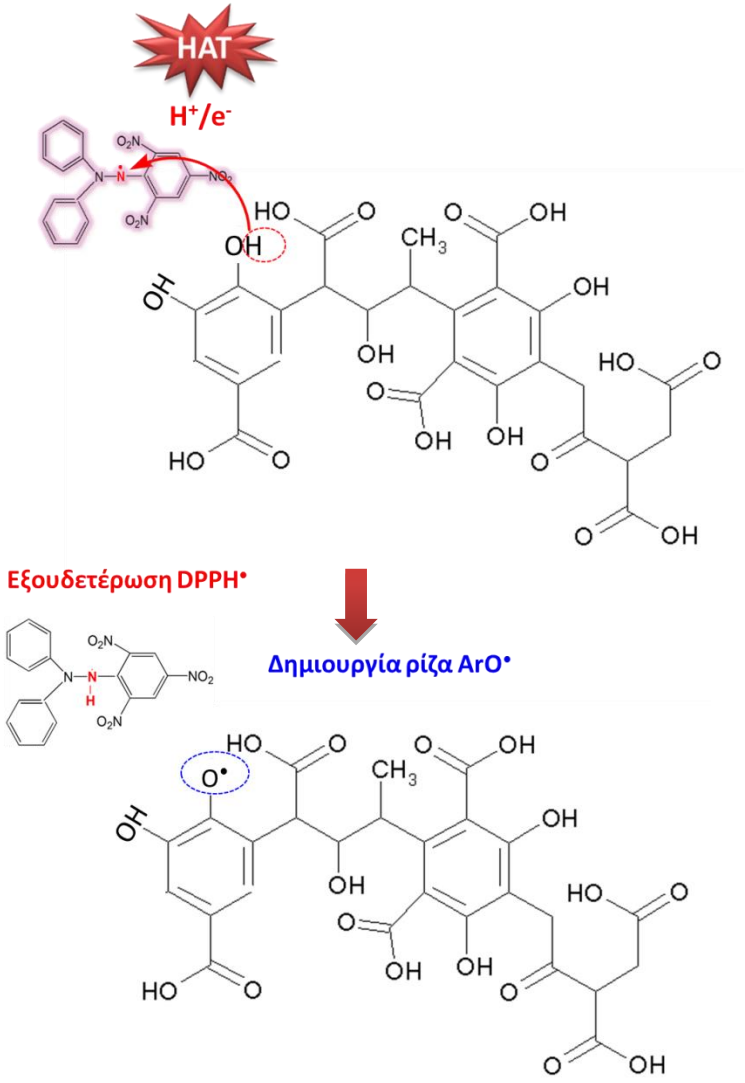
(A) Αρχικά τα αντιδρώντα HALP και $DPPH^{\bullet}$ βρίσκονται σε διάλυμα μεθανόλης



(B) Πολύ γρήγορα μία ρίζα **$DPPH^{\bullet}$** προσεγγίζει μία **–OH** ομάδα του φαινολικού δακτυλίου του HALP με αποτέλεσμα την μεταφορά ατόμου H [H^+/e^-] από την –OH ομάδα στη ρίζα **$DPPH^{\bullet}$ (ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ HAT).** Η διεργασία HAT αντιστοιχεί στη μεταβατική κατάσταση του συστήματος [HALP-$DPPH^{\bullet}$] ενώ όταν ξεπεραστεί ο ενεργειακός φραγμός παράγονται τα προϊόντα της αντίδρασης τα οποία είναι:

(i) εξουδετέρωση της **$DPPH^{\bullet}$** σε **DPPH-H**

(ii) Δημιουργία ρίζας **$ArO^{\bullet}$** στο φαινολικό δακτύλιο. Η ρίζα αυτή έχει σύντομη διάρκεια ζωής και απενεργοποείται από το επόμενο βήμα της αντίδρασης.

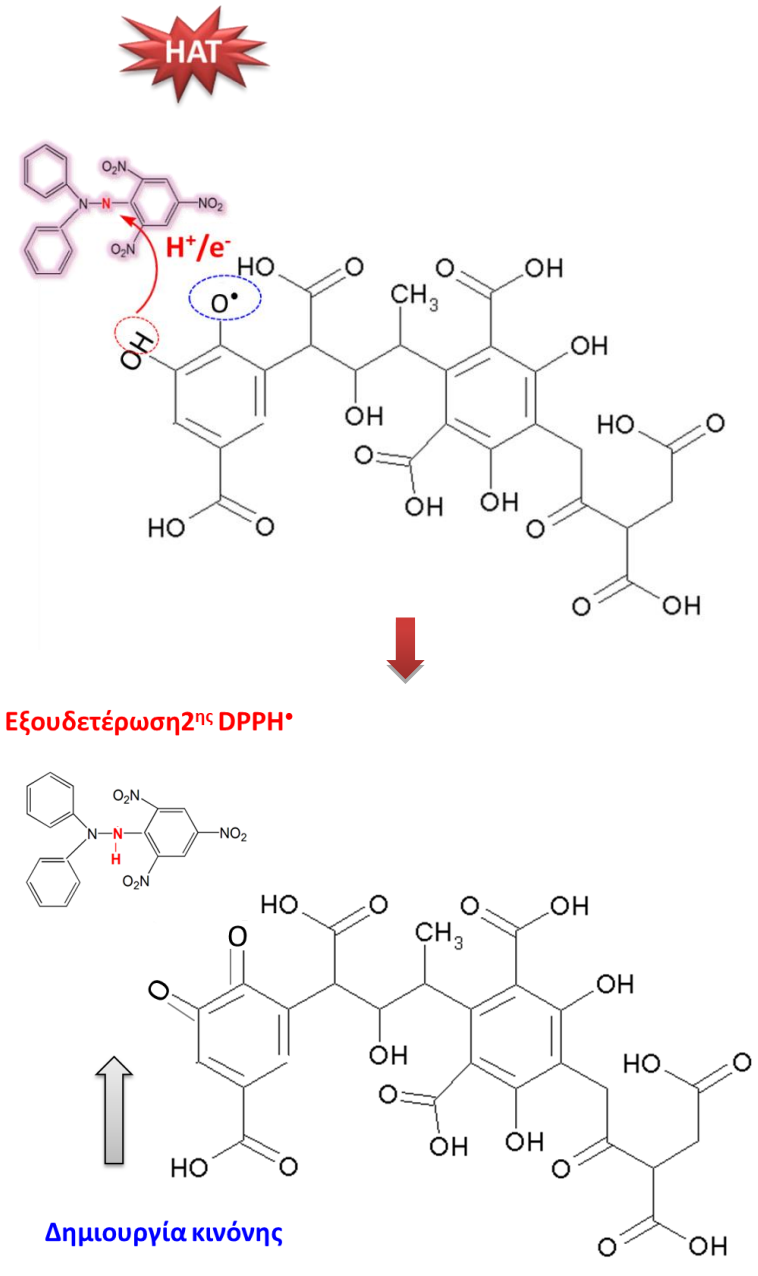


(συνέχεια στην επόμενη σελίδα)

(Γ) Μία 2η ρίζα **DPPH•** προσεγγίζει μία **–OH** ομάδα του ίδιου φαινολικού δακτυλίου: απομάκρυνση ατόμου Η [H^+/e^-] από την –ΟΗ ομάδα στη ρίζα **DPPH•** **(HAT ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ)** με αποτέλεσμα:

(iii) εξουδετέρωση της 2ης ρίζας **DPPH•** σε **DPPH-H**

(iv) Δημιουργία **κινόνης**



Σχήμα 7.3. Σχηματική απεικόνιση της αλληλεπίδρασης [HALP-DPPH•] με αποτελέσμα την εξουδετέρωσης των ριζών 2 ριζών DPPH• (DPPH-**H**)] ανά φαινολικό δακτύλιο μέσω διεργασίας HAT

7.2.2. Θερμοδυναμική μελέτη HAT διεργασίας του συστήματος [HALP-DPPH•]

Όπως αναλύθηκε παραπάνω, η αρχική κινητική φάση στο φάσμας UV-Vis αντιστοιχεί σε διεργασία HAT. Έτσι η ανάλυση των κινητικών έγινε με χρήση των εξισώσεων Arrhenius[20, 21] και Eyring-Polanyi[95, 96] με βάση τους αρχικούς ρυθμούς *(k)* που προσδιορίστηκαν για την αντίδραση [HALP-DPPH•] σε διάφορες θερμοκρασίες* (Πίνακας 7.3) όπως περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 6.1.8 του Κεφαλαίου 6.

Πίνακας 7.3. Αρχικοί ρυθμοί *(k)* απόσβεσης της απορρόφησης στα 515 nm από τα φάσματα UV-Vis της αντίδρασης [HALP-DPPH•] σε διάφορες θερμοκρασίες

Θερμοκρασία αντίδρασης	k (x10^{-3}) $M^{-1}s^{-1}$
25°C	6.37
15°C	3.18
5°C	2.28
-5°C	1.71
-15°C	1.12
-25°C	0.59

Από τον Πίνακα 7.3 παρατηρήσαμε ότι η τιμή του αρχικού ρυθμού *(k)* που συστήματος [HALP-DPPH•] μειώνεται εκθετικά με τη μείωση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Αυτό υποδηλώνει ότι υπάρχει ένα θερμοδυναμικό φράγμα με ενέργεια στην περιοχή των θερμοκρασιών που μελετήσαμε. Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 7.3, υπολογίζουμε την ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας HAT ως εξής: κατασκευάζουμε το διάγραμμα Arrhenius (ln$k$ *vs.* (1/T)) όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7.4A. Όταν η διεργασία καθορίζεται από ένα **κύριο κινητικό βήμα τότε το διάγραμμα Arrhenius είναι μία ευθεία**. Αντιθέτως αν υπάρχουν περισσότερα κινητικά βήματα με ισοδύναμες ταχύτητες, τότε το διάγραμμα Arrhenius μπορεί να αποτελείται από πολλαπλά βήματα. Από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων του Σχήματος 7.4A στη σχέση (4.15) Arrhenius προσδιορίσαμε τα μεγέθη Ea και A[119, 120]

$$\ln k = -\frac{\mathrm{Ea}}{\mathrm{RT}} + \ln \mathrm{A}$$

Έτσι η ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας HAT του συστήματος [HALP-DPPH•] υπολογίστηκε σε Ea=27.8±0.2 kJ/mol και εκφράζει τον ενεργειακό φραγμό που πρέπει να υπερκαλυφθεί για να λάβει χώρα η διεργασία. Η τιμή αυτή θα συγκριθεί με τις τιμές Ea της HAT διεργασίας φυσικών χουμικών οξέων και του μονομερούς Γαλλικού οξέος σε επόμεη

* Ένα παράδειγμα προσδιορισμού των αρχικών ρυθμών (*k*) της αντίδρασης [HALP-DPPH•] μέσω των κινητικών του φάσματος παρουσιάζεται στην παράγραφο 6.1.8 του Κεφαλαίου 6.

παράγραφο. Στη συνέχεια, υπολογίσαμε την τιμή της ενθαλπίας ($\Delta H^{\ddagger}$) της μεταβατικής κατάστασης με βάση το διάγραμμα Eyring-Polanyi [$\left(ln\frac{k}{T}\right)$ *vs.* (1/T)] όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7.4Β το οποίο σχηματίζει ευθεία γραμμή. Από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Eyring-Polanyi μέσω της σχέσης

$$\ln k = \ln\frac{k_B}{h}T + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{R}\left(\frac{1}{T}\right)$$

Επιπλέον, από το ίδιο Eyring-Polanyi διάγραμμα (Σχήμα 7.4Β) υπολογίσαμε την εντροπία της μεταβατικής κατάστασης ($\Delta S^{\ddagger}$) προσδιορίζοντας την τιμή του y από το σημείο τομής του y όταν το x=0 και σύμφωνα με τη σχέση (4.22) [95,96]

$$y(x=0) = \ln\frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}$$

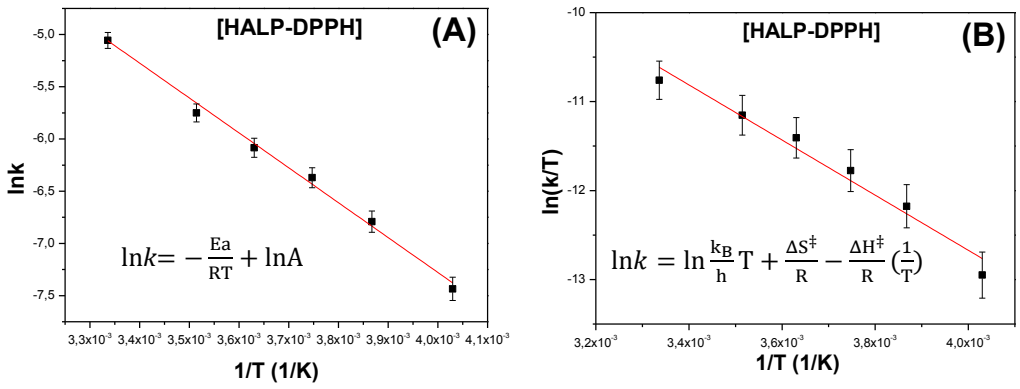
Όπως περιγράψαμε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4, η ενέργειας ενεργοποίησης Ea μίας αντίδρασης συνδέεται με το $\Delta H^{\ddagger}$ μέσω της θεμελιώδους σχέσης (4.34) [161]

$$Ea = \Delta H^{\ddagger} + RT \rightarrow \Delta H^{\ddagger} = Ea - RT$$

όπου για T=300K, RT=2.49 kJ/mol άρα η σχέση (4.34) διαμορφώνεται σε

$\Delta H^{\ddagger}$ =Ea-2.49 (T=300K)

Τα διαγράμματα της διεργασίας HAT της αντίδρασης [HALP-DPPH$^{\bullet}$] παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.4.



Σχήμα 7.4. (Α) Διάγραμμα Arrhenius [ln*k* vs. (1/T)] της HAT διεργασίας κατά την αλληλεπίδραση του συστήματος [HALP-DPPH$^{\bullet}$] και **(Β) Διάγραμμα Eyring-Polanyi** του ίδιου συστήματος

Όλα τα θερμοδυναμικά μεγέθη παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4. Η ενθαλπία της μεταβατικής κατάστασης υπολογίστηκε από τη σχέση (4.22) Eyring-Polanyi σε $\Delta H^{\ddagger}$=24.8±0.3 kJ/mol ενώ από τη σχέση (4.34) που συνδέεο τα μεγέθη $\Delta H^{\ddagger}$ και Ea υπολογίστηκε σε

$\Delta H^{\ddagger}$=25.3±0.3 kJ/mol. Καθώς οι δεσμοί είναι ασθενέστεροι στη μεταβατική κατάσταση, το μέγεθος της ενθαλπίας της μεταβατικής κατάστασης $\Delta H^{\ddagger}$ είναι πάντα θετικός μεγάλος αριθμός. Η εντροπία της μεταβατικής κατάστασης υπολογίστηκε σε $\Delta S^{\ddagger}$=-0.21+0.03 kJ/mol. Η εντροπία ενεργοποίησης $\Delta S^{\ddagger}$ *υποδηλώνει την αλλαγή στην εντροπία όταν τα αντιδρώντα διαφοροποιούνται από τη θεμελιώδη κατάσταση σχηματίζοντας το ενεργοποιημένο σύμπλοκο και* μπορεί να είναι είτε θετικός είτε αρνητικός αριθμός[266]. Οι θετικές τιμές στο $\Delta S^{\ddagger}$υποδηλώνουν ότι η εντροπία αυξάνεται κατά την επίτευξη της μεταβατικής κατάστασης, που συχνά υποδηλώνει μία διατάραξης στο μηχανισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου. Οι αρνητικές τιμές για $\Delta S^{\ddagger}$ υποδηλώνουν ότι η εντροπία μειώνεται κατά το σχηματισμό της μεταβατικής κατάστασης[266] (Κεφάλαιο 4). Το μέγεθος αυτό προσδιορίστηκε διατηρώντας σταθερή την τιμή της ενθαλπίας $\Delta H^{\ddagger}$ και όχι από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων αφήνοντας ελεύθερο το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$, το οποίο προσδίδει αβεβαιότητα στο $\Delta S^{\ddagger}$ και κατά συνέπεια στην ενέργεια Gibbs $\Delta G^{\ddagger}$ της αντίδρασης. Στο παράρτημα Ι.1 αναλύουμε με λεπτομέρεια τη μέθοδο εκτίμησης σφάλματος στα θερμοδυναμικά μεγέθη**.**

Επιπλέον η τιμή της ενέργειας Gibbs της μεταβατικής κατάστασης $\Delta G^{\ddagger}$ ισούται με $\Delta G^{\ddagger}$=-88.3+1 kJ/mol όπως προσδιορίστηκε από τη σχέση (4.14)

$$\Delta G^{\ddagger}=\Delta H^{\ddagger}-T\Delta S^{\ddagger}$$

Το $\Delta G^{\ddagger}$ δεν δίνει πληροφορίες σχετικά με τη δυνατότητα πραγματοποίησης μιας αντίδρασης, αλλά εξαρτάται από τη σταθερότητα της μεταβατικής κατάστασης και σχετίζεται με την ταχύτητα της αντίδρασης: $\Delta G^{\ddagger}= \Delta G_{TS} - \Delta G_{R}$ (R: αντιδρώντα) [5, 12].

Όπως περιγράψαμε αναλυτικά στο κεφάλαιο 3, στο μηχανισμό HAT η Ενθαλπία Διάσπασης του Δεσμού (BDE) O-H είναι η θερμοδυναμική παράμετρος-κλειδί για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης. Για πολυφαινολικά O-H εκτεταμένες λεπτομερείς έρευνες[62, 66, 264] δείχνουν ότι υπάρχει μία λογαριθμική συσχέτιση των μεγεθών της Ενθαλπίας Διάσπασης του Δεσμού (BDE) με την ενέργεια ενεργοποίησης Ea. Έχει προταθεί η σχέση (3.22), η οποία προέκυψε από σχέση Evans-Polanyi[166]:

$$Ea(kcal/mole)=\alpha\ BDE(kcal/mole)+\beta \quad \textbf{(3.22)}$$

όπου α, β είναι σταθερές. Η σταθερά α εξαρτάται από τον τύπο της αντίδρασης (εξώθερμη-ενδόθερμη). Σύμφωνα με τον Foti *et al.* [62] για αντιδράσεις της μορφής $ArOH + DPPH^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet} + DPPH{-}H$ (7.1),

Συνεπώς η σχέση (3.22) διαμορφώνεται στη σχέση (3.25)[264]

Ea(kcal/mole)=0.918 BDE(kcal/mole)-70,27 (3.25)

Συνεπώς για την αντίδραση [HALP-DPPH$^{\bullet}$] εφόσον υπολογίστηκε το Ea=27.8±0.2 kJ/mol=6.64 kcal/mole,* το BDE(ArO-H)=83.78 kcal/mol (350.5 kJ/mol).

Πίνακας 7.4. Σύγκριση θερμοδυναμικών μεγεθών της διεργασίας HAT του συστήματος [HALP-DPPH$^{\bullet}$]

Αλληλεπιδρών σύστημα	**Ea** από εξίσωση Arrhenius **(kJ/mol)**	**ΔH‡** από σχέση Eyring-Polanyi **(kJ/mol)**	**ΔH‡** από σχέση (4.34) **(kJ/mol)**	**ΔS‡ (kJ/mol)**	**ΔG‡ (kJ/mol) για T=300K**	**BDE (ArO-H) kcal/mol (kJ/mol)**
[HALP-DPPH$^{\bullet}$] **HAT διεργασία**	+27.8±0.2	+24.8±0.3	+25.3±0.3	-0.210±0.03	+88.3±1	83.78 -350.5

7.2.3. Συμπεράσματα

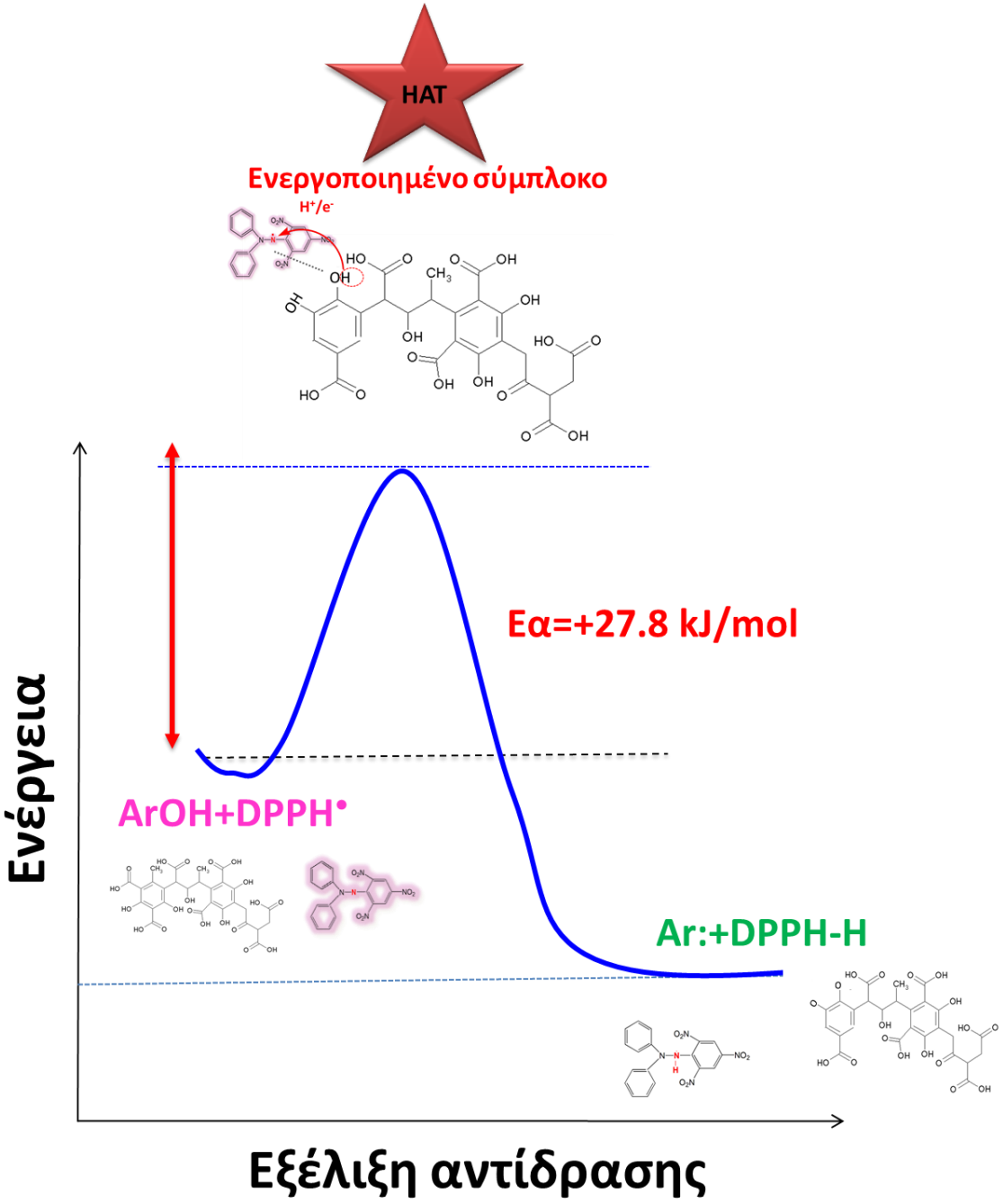
Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα δεδομένα της παραγράφου 7.2 είναι τα εξής:

[1] Το πολυφαινολικό μόριο HALP, ως μοντέλο των φυσικών χουμικών οξέων είναι ικανό να εξουδετερώσει ελεύθερες ρίζες (DPPH$^{\bullet}$) μέσω διεργασίας HAT καθώς από τα φαινολικά μόρια του HALP μεταφέρονται e^- και H^+ στην ρίζα-αποδέκτη (DPPH$^{\bullet}$) με αποτέλεσμα την ταχεία εξουδετέρωσή της. Η μελέτη αυτή καθιστά το **HALP ως ένα δραστικό αντιοξειδωτικό μόριο**

[2] **Ο ρυθμός της διεργασίας HAT εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία της αντίδρασης** καθώς από το Σχήμα 7.1 και τον Πίνακα 7.4 συμπεραίνουμε ότι η κινητική της διεργασίας HAT του συστήματος [HALP-DPPH$^{\bullet}$] μειώνεται εκθετικά με τη μείωση της θερμοκρασίας της αντίδρασης.

[3] Η διεργασία HAT του συστήματος [HALP-DPPH$^{\bullet}$] απαιτεί σχετικά χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης (Ea=+27.8±0.2), αποτέλεσμα που εξηγεί την καλή αντιοξειδωτική δράση του HALP στις ρίζες του DPPH$^{\bullet}$ με απλή αλληλεπίδραση χωρίς την χορήγηση εξωγενούς χημικού μέσου.

* Η σχέση που συνδέει το kcal/mol=0.23901* kJ/mol



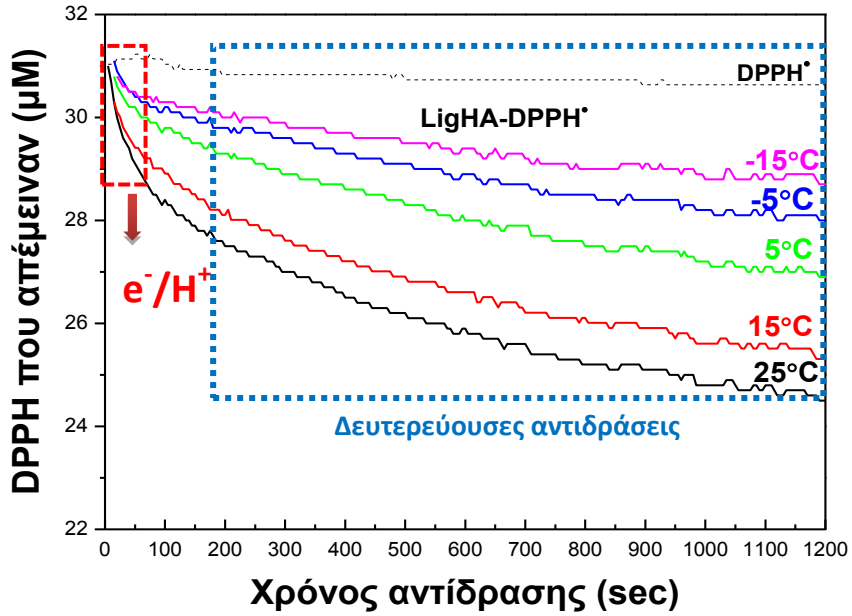
Σχήμα 7.5. Ενεργειακό διάγραμμα αντίδρασης [HALP-DPPH•]

7.3. Μελέτη εξουδετέρωσης ριζών DPPH• από φυσικό λιγνιτικό χουμικό οξύ (LHA)

Στην παράγραφο 7.2 έγινε μελέτη της διεργασίας HAT του πολυφαινολικού προτύπου συνθετικού HALP (Humic Acid Like Polycondesates) κατά την αλληλεπίδρασή του με ρίζες DPPH•. Στη συνέχεια παρουσιάζουμε τη μελέτη της ίδια διεργασίας HAT, από φυσικά χουμικά οξέα όπου στόχος είναι η συγκριτική κατανόηση της επίδρασης της χημικής σύστασης στη διεργασία HAT. Το φυσικό λιγνιτικό χουμικό οξύ (LHA) έχει δομή παρόμοια με το HALP, με μεγαλύτερο μοριακό βάρος και προσμίξεις Fe (1mg/g) [116, 194, 200] ενώ αποτελείται από το μισό περίπου αριθμό αρωματικών ομάδω O-H (~8%)[194] συγκριτικά με το το HALP (16.9%)[116, 200].

7.3.1. Μελέτη κινητικής της διεργασία HAT του συστήματος [LHA-DPPH•]

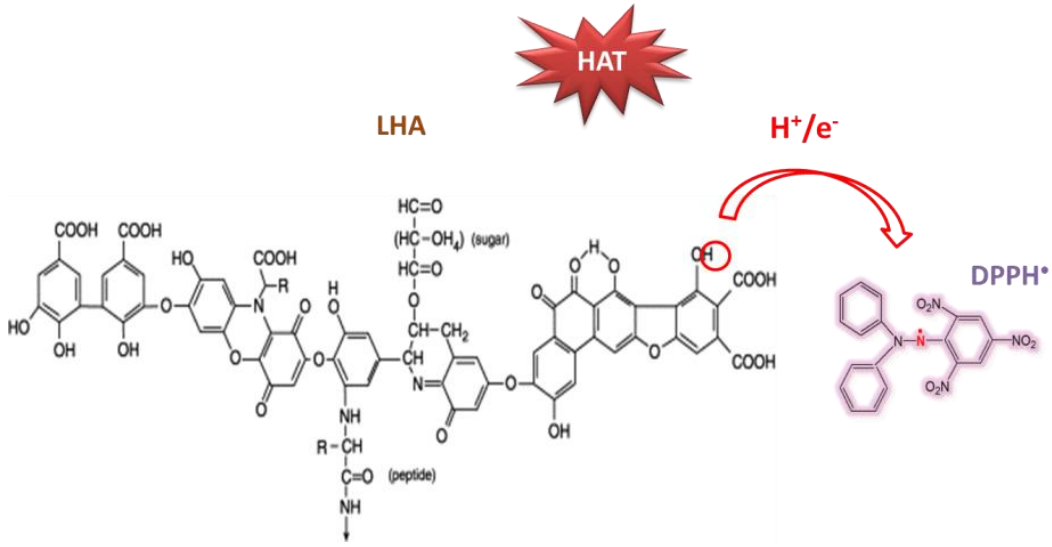
Στο Σχήμα 7.6 απεικονίζεται η κινητική της αντίδρασης [LHA-DPPH•] σε μεθανόλη για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης.



Σχήμα 7.6 Κινητικές καμπύλες της αντίδρασης **[HALP:DPPH•]** καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm. Η αντίδραση μελετήθηκε σε θερμοκρασίες από 25°C έως -15°C (κάθε 10°C) για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και [LHA]=32mg/Lt

Στις κινητικές καμπύλες της αντίδρασης **[LHA:DPPH•]** στα 515 nm διακρίνονται οι δύο φάσεις απενεργοποίησης των ριζών DPPH•. Η γρήγορη απόσβεση της απορρόφησης των ριζών DPPH• για χρόνο αντίδρασης t<2min αντιστοιχεί σε διεργασία HAT από τις φαινολικές ομάδες του λιγνιτικού χουμικού οξέος στις ρίζες DPPH• με αποτέλεσμα την εξουδετέρωσή τους (DPPH-H), όπως περιγράψαμε στην παράγραφο 7.2.1.1 μέσω των αντιδράσεων (7.2)[63, 74, 76, 77, 80].

Ο αριθμός των ριζών DPPH• που έχουν εξουδετερωθεί από το φυσικό χουμικό οξύ ισούται με 50 μM DPPH•/g υλικού LHA*. Φαίνεται λοιπόν ότι το φυσικό χουμικό οξύ είναι ικανό να εξουδετερώσει ελεύθερες ρίζες (DPPH•) μέσω διεργασίας HAT σε χαμηλό ποσοστό ποσοστό (σε σύγκριση με το HALP), ενώ λαμβάνοντας υπόψην την στοιχειομετρία της αντίδρασης (7.2) και των αριθμό των O-H ομάδων που περιέχονται ανά g LHA (3500μmol/g LHA), σύμφωνα με τον Drosos *et al.*[194] , μόνο ~1% των O-H ομάδων έχουν την ικανότητα να δίνουν συγχρονισμένα e^- και H^+ μέσω διεργασίας HAT στις ρίζες DPPH•. Επιπλέον ο αριθμός των σταθερών ελευθέρων ριζών που σταθεροποιούν τα φαινολικά μόρια του LHA μέσω διεργασίας PCET (όπως θα αναλύσουμε στην συνέχεια) είναι ακόμη μικρότερος (~4,8 μmol/g LHA). Στο Σχήμα 7.7 απεικονίζεται η διεργασία HAT, κατά την αλληλεπίδραση φυσικού χουμικού οξέος (η δομή φυσικού χουμικού οξέος όπως προτάθηκε από τον Stevenson [196]) με την ρίζα DPPH•.



Σχήμα 7.7. Σχηματική απεικόνιση της αλληλεπίδρασης [LHA-DPPH•] με αποτελέσμα την εξουδετέρωση των ριζών DPPH• (DPPH-**H**)]†

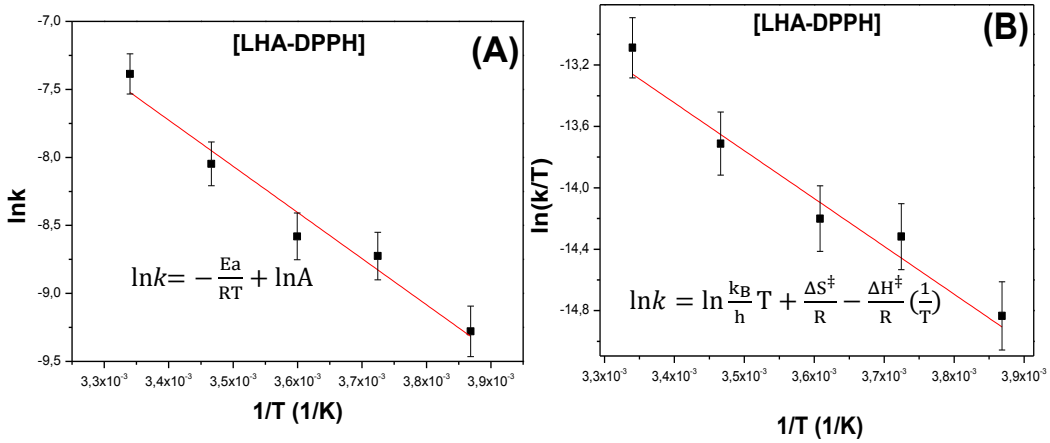
7.3.2. Θερμοδυναμική μελέτη διεργασίας HAT για το σύστημα [LHA-DPPH•]

Όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 7.2, η αρχική φάση στις κινητικές καμπύλες της αντίδρασης [LHA:DPPH•] του Σχήματος 7.6 αντιστοιχεί σε διεργασία HAT. Έτσι η ανάλυση των κινητικών έγινε με χρήση των εξισώσεων Arrhenius και Eyring-Polanyi με βάση τους αρχικούς ρυθμούς *(k)* που προσδιορίστηκαν για την αντίδραση [LHA-DPPH•] στις διάφορες θερμοκρασίες, όπως περιγράψαμε στην παράγραφο 7.2.2. Τα διάγραμματα Arrhenius και

*Όλα τα αποτελέσμα παρουσιάζονται συγκριτικά για όλα τα μόρια που μελετήσαμε στην παράγραφο 7.6

† Δομή φυσικού χουμικού οξέος όπως προτάθηκε από τον Stevenson

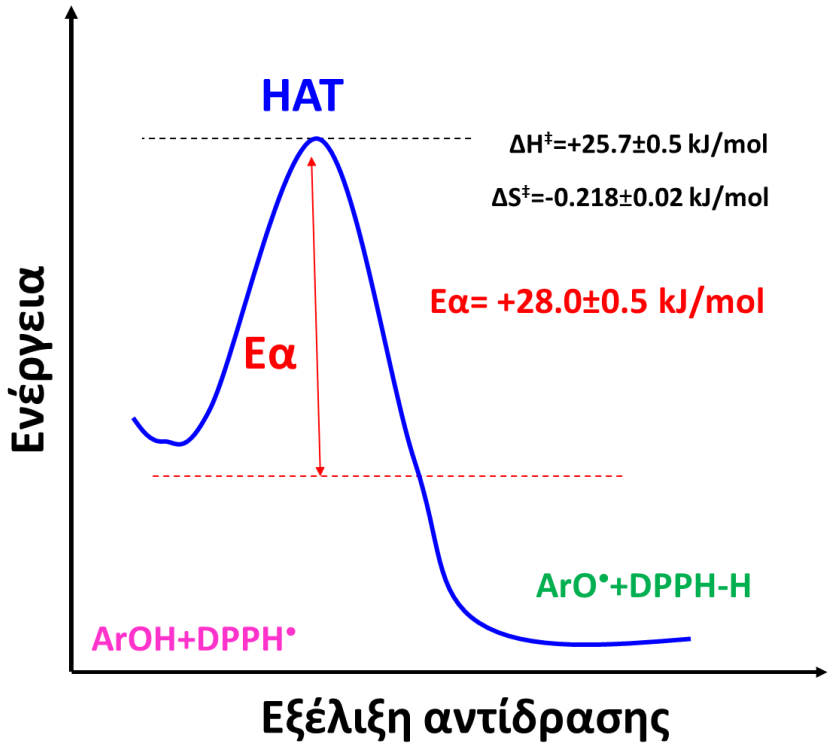
Eyring-Polanyi της διεργασίας HAT κατά την αντίδραση [LHA-DPPH$^{\bullet}$] παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.8.



Σχήμα 7.8. (A) Διάγραμμα Arrhenius [ln*k* vs. (1/T)] της HAT διεργασίας κατά την αντίδραση [LHA-DPPH$^{\bullet}$] και (B) Διάγραμμα Eyring-Polanyi ίδιου συστήματος

Σύμφωνα με τη σχέση Arrhenius (4.15) η ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας HAT του συστήματος [LHA:DPPH$^{\bullet}$] είναι Ea= +28.0±0.5 kJ/mol και εκφράζει τον ενεργειακό φραγμό που πρέπει να υπερκαλυφθεί για να λάβει χώρα η διεργασία. Σε σύγκριση με το συνθετικού HALP (Ea= +28.0±0.3 kJ/mol), η Ea δεν διαφοροποιείται σχεδόν καθόλου παρόλο που το LHA συγκριτικά με το HALP εξουδετερώνει σχεδόν 4 φορές λιγότερες ρίζες DPPH$^{\bullet}$ (σε σχέση με τις OH ομάδες από τις οποίες αποτελείται). Επιπλέον η ενθαλπία της μεταβατικής κατάστασης $\Delta H^{\ddagger}$ από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων με βάση τη σχέση Eyring-Polanyi (4.22) υπολογίστηκε σε $\Delta H^{\ddagger}$=+25.7±0.5 kJ/mol, ενώ η τιμή αυτή δεν παρουσιάζει σημαντική απόκλιση από την τιμή του $\Delta H^{\ddagger}$ του συστήματος [HALP:DPPH$^{\bullet}$]. Η μεταβολή της εντροπίας της μεταβατικής κατάστασης υπολογίστηκε σε $\Delta S^{\ddagger}$=-0.218±0.02 kJ/mol και η αρνητική τιμή υποδηλώνει ότι η εντροπία μειώνεται κατά το σχηματισμό της μεταβατικής κατάστασης[266]. Έτσι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs $\Delta G^{\ddagger}$ σύμφωνα με τη σχέση (4.14)[*], για T=300K υπολογίζεται σε $\Delta G^{\ddagger}$=+93.4±1 kJ/mol. Η Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού [BDE(ArO-H)] υπολογίστηκε από τη σχέση (3.25) και αντιστοιχεί σε 83.83 kcal/mole.

[*] $\Delta G^{\ddagger}=\Delta H^{\ddagger}-T\Delta S^{\ddagger}$



Σχήμα 7.9. Ενεργειακό διάγραμμα του συστήματος [LHA-DPPH•]

7.3.3. Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα δεδομένα της παραγράφου 7.3 είναι τα εξής:

[1] Το φυσικό χουμικό οξύ από λιγνίτη (LHA) μπορεί να εξουδετερώσει-απενεργοποιήσει πολύ λιγότερες ελεύθερες ρίζες (DPPH•) μέσω διεργασίας HAT ανά g υλικού (50μM/g LHA) σε σύγκριση με το συνθετικό HALP (376 μM/g HALP).

[2] Από τις ομάδες O-H που περιέχει στη δομή το LHA, μόνο 1% αυτών συμμετέχουν σε διεργασία HAT, ποσοστό σχεδόν 4 φορές χαμηλότερο από τις O-H του HALP που συμμετέχουν στη διεργασία αυτή.

[3] Παρόλο που το LHA σε σχέση με το HALP εμφανίζουν μεγάλη διαφορά στο ποσοστό των –OH που απενεργοποιούν ελεύθερες ρίζες, ωστόσο η διεργασία HAT του συστήματος [LHA-DPPH•] έχει το ίδιο θερμοδυναμικό κόστος σε σύγκριση με το συνθετικό HALP (Ea~28kJ/mol). Η Ενθαλπία Διάσπασης του Δεσμού (ArO-H) παραμένει ίδια.

7.4. Μελέτη εξουδετέρωσης ριζών DPPH$^{\bullet}$ από φυσικό χουμικό οξύ εδάφους (SHA)

Στην παράγραφο αυτή θα μελετήσουμε τη διεργασία HAT φυσικού χουμικού οξέος από έδάφος μέσω της αντιοξειδωτικής του δράσης στην εξουδετέρωση ριζών DPPH$^{\bullet}$. Μέχρι τώρα μελετήσαμε τη διεργασία HAT από φυσικό λιγνιτικό χουμικό οξύ, το οποίο εμφανίζει σαφέστατες δομικές διαφορές συγκριτικά με το χουμικό οξύ από έδαφος (SHA). Οι διαφορές που εμφανίζουν είναι οι εξής:

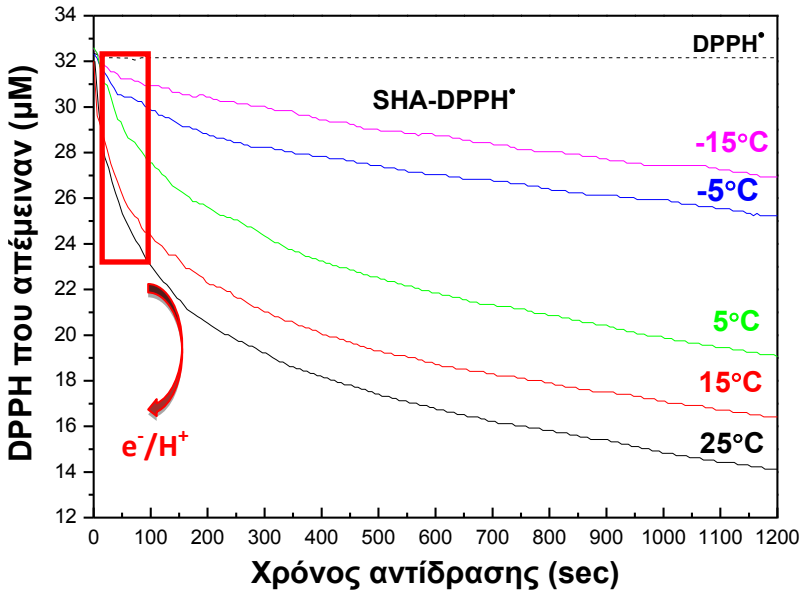
(i) Τα χουμικά οξέα εδάφους, στο μεγαλύτερό τους ποσοστό (>70%), αποτελούνται από αλειφατικά μόρια C σε αντίθεση με λιγνιτικά χουμικά οξέα τα οποία διαθέτουν χαμηλό ποσοστό αλειφατικών μορίων (<36%).

(ii) Στο SHA το ποσοστό των αριθμό αρωματικών –OH κυμαίνεται περίπου στο 2.5% σε αντίθεση με το LHA διαθέτει σχεδόν 4 φορές μεγαλύτερο αριθμό αρωματικών ομάδων –OH (~8%).

(iii) Το χουμικό οξύ εδάφους περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό προσμίξεων Fe (1,57mg/g SHA) στη δομή συγκριτικά με το λιγνιτικό HA (1.0 mg/g)[194].

7.4.1. Μελέτη κινητικής της διεργασία HAT του συστήματος [SHA-DPPH$^{\bullet}$]

Στο Σχήμα 7.10 απεικονίζεται η κινητική της αντίδρασης [SHA-DPPH$^{\bullet}$] σε μεθανόλη για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης.



Σχήμα 7.10. Κινητικές καμπύλες της αντίδρασης **[SHA:DPPH$^{\bullet}$]** καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm. Η αντίδραση μελετήθηκε σε θερμοκρασίες από 25^{o}C έως -15^{o}C (κάθε 10^{o}C) για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και [SHA]=32mg/Lt

Στις κινητικές καμπύλες της αντίδρασης **[SHA:DPPH•]** στα 515 nm διακρίνονται οι δύο φάσεις απενεργοποίησης των ριζών DPPH•. Η γρήγορη απόσβεση της απορρόφησης των ριζών DPPH• για χρόνο αντίδρασης t<2min αντιστοιχεί σε διεργασία HAT από τις φαινολικές ομάδες του φυσικού χουμικού οξέος από έδαφος στις ρίζες DPPH• με αποτέλεσμα την εξουδετέρωσή τους (DPPH-H), όπως περιγράψαμε στην παράγραφο 7.2 μέσω των αντιδράσεων 7.1[63, 74, 76, 77, 80].

Από την ανάλυση της γρήγορης φάσης στις κινητικές καμπύλες της αντίδρασης **[SHA:DPPH•]** η οποία αντιστοιχεί σε διεργασία HAT, διαπιστώνουμε ότι ο αριθμός των ριζών DPPH• που έχουν εξουδετερωθεί από το φυσικό χουμικό οξύ από έδαφος (SHA), ισούται με 90.6 μM DPPH•/g υλικού SHA*. Το χουμικό οξύ που χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα μελέτη αποτελείται από 1000mmol/g SHA φαινολικές ομάδες[194]. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψην τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (7.1)†, υπολογίζουμε ότι περίπου το 4.5% των φαινολικών ομάδων του φυσικού χουμικού οξέος από εδάφη είναι ικανό να δώσει το άτομο Η του σε ρίζες DPPH• μέσω διεργασίας HAT. Επίσης, παρατηρήσαμε και πάλι το ίδιο φαινόμενο όπως και στην περίπτωση του HALP και του λιγνιτικού χουμικού οξέος (LHA), όπου ο αριθμός των ελευθέρων ριζών που σχηματίζει το SHA μέσω διεργασίας PCET, είναι σχεδόν 10 τάξεις μεγέθους μικρότερος από το αριθμό των φαινολικών ομάδων που συμμετέχουν στη διεργασία HAT.

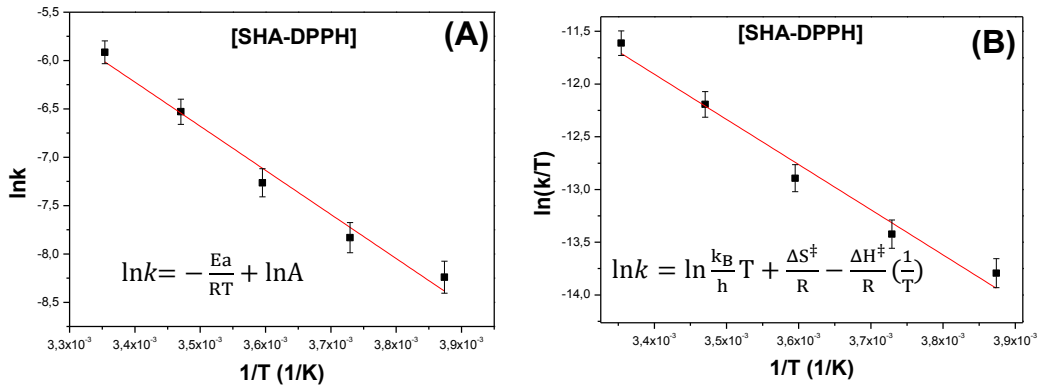
7.4.2. Θερμοδυναμική μελέτη HAT μηχανισμού για το σύστημα [SHA-DPPH•]

Από την αρχική φάση στις κινητικές καμπύλες της αντίδρασης [SHA:DPPH•] του σχήματος 7.10 (διεργασία HAT) προσδιορίσαμε τους αρχικούς ρυθμούς *(k)* της αντίδρασης [SHA-DPPH•] σε διάφορες θερμοκρασίες. Με χρήση των σχέσεων Arrhenius (4.15) και Eyring-Polanyi (4.22) και με βάση τους αρχικούς ρυθμούς *(k)* προσδιορίστηκαν τα θερμοδυναμικά μεγέθη της μεταβατικής κατάστασης (διεργασία HAT) της αντίδρασης [SHA-DPPH•] από τ**α διάγραμματα Arrhenius και Eyring-Polanyi** του συστήματος [LHA-DPPH•] τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.11.

---

* Όλα τα αποτελέσμα παρουσιάζονται συγκριτικά για όλα τα μόρια που μελετήσαμε στην παράγραφο 7.6

† $ArOH+DPPH^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet}+DPPH-H$ όπου $n_{fast}=2$ δηλαδή δύο [DPPH•] αδρανοποιούνται από κάθε μόριο φαινολικό μόριο (ArOH)



Σχήμα 7.11. (A) Διάγραμμα Arrhenius [ln*k* vs. (1/T)] της διεργασίας HAT του συστήματος [SHA-DPPH$^{\bullet}$] και (B) Διάγραμμα Eyring-Polanyi του ίδιου συστήματος.

Με βάση τη σχέση Arrhenius (4.15) υπολογίσαμε την τιμή του ενεργειακού φραγμού του συστήματος [SHA:DPPH$^{\bullet}$] μέσω της ενέργειας ενεργοποίησης Ea= +37.6±0.5kJ/mol. Η ενθαλπία της μεταβατικής κατάστασης $\Delta H^{\ddagger}$ από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων με βάση την εξίσωση Eyring-Polanyi (4.22) υπολογίστηκε σε $\Delta H^{\ddagger}$=+35.3±0.3kJ/mol, ενώ η τιμή αυτή δεν παρουσιάζει σημαντική απόκλιση όταν υπολογίστηκε από τη σχέση (4.34) σε $\Delta H^{\ddagger}$=+35.1±0.3kJ/mol. Η εντροπία της μεταβατικής κατάστασης υπολογίστηκε $\Delta S^{\ddagger}$=-0.163±0.02 kJ/mol και η αρνητική τιμή υποδηλώνει ότι η εντροπία μειώνεται κατά το σχηματισμό της μεταβατικής κατάστασης[266]. Έτσι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs $\Delta G^{\ddagger}$ σύμφωνα με τη σχέση (4.14), για T=300K, υπολογίστηκε σε $\Delta G^{\ddagger}$=+84±1 kJ/mol. Η Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού [BDE(ArO-H)] υπολογίστηκε από τη σχέση (3.25) και αντιστοιχεί σε 86.35 kcal/mol (361 kJ/mol) εμφανώς υψηλότερη από την τιμή BDE(ArO-H) που εμφανίζει το συνθετικό HALP καθώς και το χουμικό οξύ από Λιγνίτη (LHA) κατά περίπου 2.5 kcal/mol (10.46 kJ/mol).

7.4.3. Συμπεράσματα

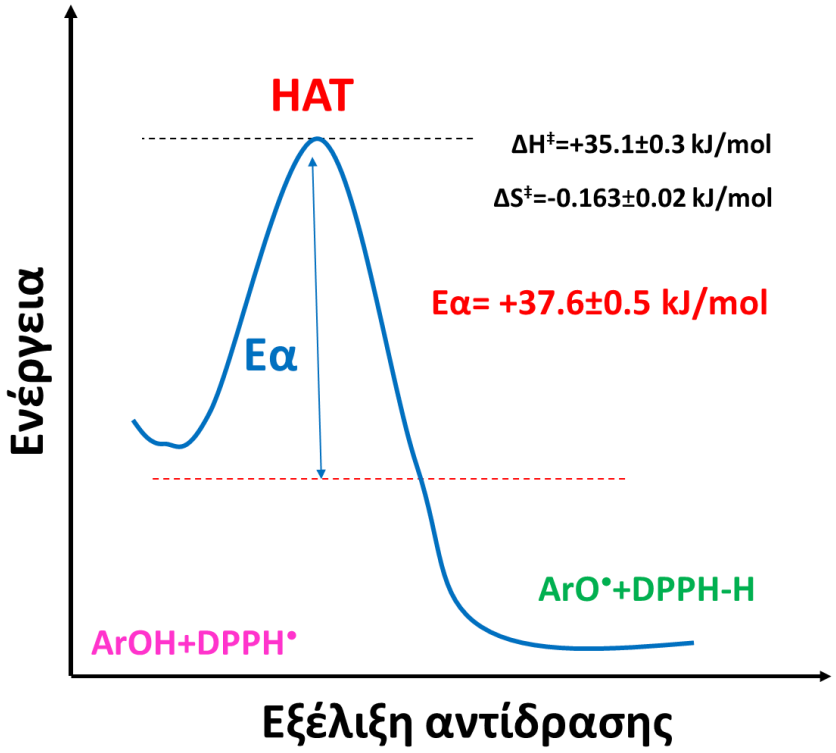
Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα δεδομένα της παραγράφου 7.4 είναι τα εξής:

[1] Συγκριτική μελέτη φυσικών χουμικών οξέων: Το χουμικό οξύ του εδάφους (SHA) μπορεί να εξουδετερώσει-απενεργοποιήσει σχεδόν διπλάσιο αριθμό ελευθέρων ριζών (DPPH$^{\bullet}$) μέσω διεργασίας HAT ανά g υλικού (50μM/g SHA) σε σύγκριση με το λιγνιτικό HA (50 μM/g HALP).

[2] Το SHA περιέχει 3.5 φορές χαμηλότερο αριθμό φαινολικών αρωματικών ομάδων στη δομή του (1000mmol/g) συγκριτικά με το LHA (3500mmol/g), ωστόσο από τις φαινολικές ομάδες του υλικού SHA περίπου 4.6% αυτών συμμετέχουν σε διεργασία HAT, ενώ για το LHA το ποσοστό αυτό εμφανίζεται πολύ μειωμένο (~1%).

[3] **Παρόλο που το SHA είναι ικανό να απενεργοποιήσει περισσότερες ρίζες DPPH• συγκριτικά με το LHA, ωστόσο η διεργασία HAT του συστήματος [SHA-DPPH•] έχει μαγαλύτερο θερμοδυναμικό κόστος** (ΔΕ=10 kJ/mol) σε σύγκριση με το σύστημα [LHA-DPPH•].

[4] Η Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού [BDE(ArO-H)] του SHA είναι εμφανώς υψηλότερη από την τιμή BDE(ArO-H) που εμφανίζει το LHA κατά περίπου 2.5 kcal/mol (10.46 kJ/mol).



Σχήμα 7.12. Ενεργειακό διάγραμμα διεργασίας HAT του συστήματος [SHA-DPPH•]

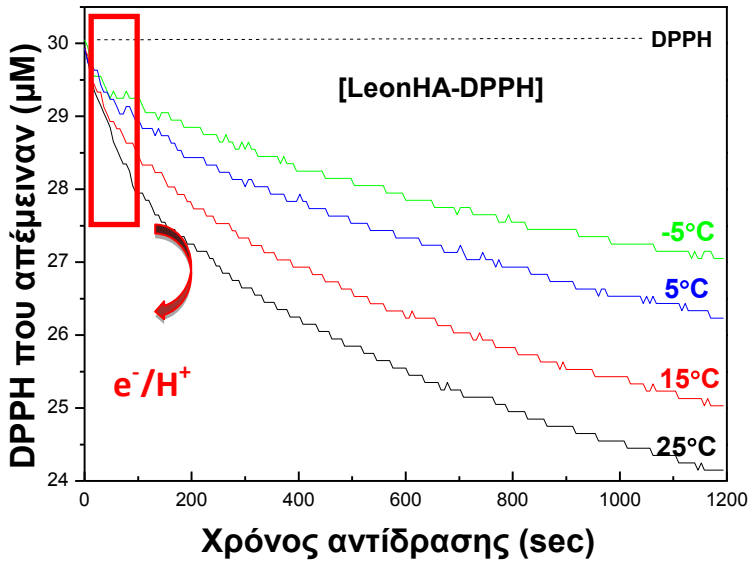
7.5. Μελέτη εξουδετέρωσης ριζών DPPH$^{\bullet}$ από φυσικό χουμικό οξύ Λεοναρδίτη (Leon-HA)

Για την κατανόηση της επίδρασης της χημικής σύστασης του χουμικού οξέος στη διεργασία HAT, στις παραγράφους 7.2-7.4 μελετήσαμε την αντιοξειδωτική ικανότητα του συνθετικού χουμικού οξέος (HALP) και φυσικών χουμικών οξέων μέσω της διεργασίας HAT. Στη συγκριτική αυτή στη μελέτη δεν μπορούμε να μη συμπεριλάβουμε το χουμικό οξύ από Λεοναρδίτη (LeonHA) το οποίο στον επιστημονικό χώρο, χρησιμοποείται ως αναφορά σε παγκόσμια κλίμακα καθώς αποτελεί το παγκόσμιο πρότυπο χουμικού οξέος της Διεθνούς Ένωσης Χουμικών Οξέων (International Humic Substances Society-IHSS).

Ο Λεοναρδίτης προέρχεται από την οξείδωση του Λιγνίτη και συνεπώς το χουμικό οξύ του Λεοναρδίτη έχει δομή όμοια με του Λιγνίτη. Πιο συγκεκριμένα περιέχει υψηλό ποσοστό αρωματικών φαινολικών μορίων (7.1%), ποσοστό όμοιο με το LHA (~8%) σε αντίθεση με τα χουμικά οξέα εδάφους που περιέχουν μόνο~2.5% αρωματικές φαινολικές ομάδες στη δομή [194] [116, 195, 200]. Επιπλέον εμπεριέχει υψηλό ποσοστό προσμίξεων Fe στη δομή (2.3 mg/g LeonHA), συγκριτικά με το LHA (1.0 mg/g LHA).

7.5.1. Μελέτη κινητικής της διεργασία HAT του συστήματος [LeonHA-DPPH$^{\bullet}$]

Στο Σχήμα 7.13 απεικονίζεται η κινητική της αντίδρασης [LeonHA-DPPH$^{\bullet}$] σε μεθανόλη σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης.



Σχήμα 7.13. Κινητικές καμπύλες της αντίδρασης **[LeonHA:DPPH$^{\bullet}$]** καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm ([DPPH]$_0$= 30.0±0.1μM). Η αντίδραση μελετήθηκε σε θερμοκρασίες αντίδρασης από 25^{o}C έως -5^{o}C (κάθε 10^{o}C) για [DPPH]$_0$= 30.0±0.1μM και [LeonHA]=32mg/Lt

Όπως σε όλα τα συστήματα χουμικού οξέος που μελετήσαμε στις προηγούμενες παραγράφους, στις κινητικές καμπύλες της αντίδρασης **[Leon:DPPH•]** καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm διακρίνονται οι δύο φάσεις απενεργοποίησης των ριζών DPPH•. Η γρήγορη απόσβεση της απορρόφησης των ριζών DPPH• για χρόνο αντίδρασης t<2min αντιστοιχεί σε διεργασία HAT από τις φαινολικές ομάδες του φυσικού χουμικού οξέος από Λεοναρδίτη (LeonHA) στις ρίζες DPPH• με αποτέλεσμα την εξουδετέρωσή τους (DPPH-H), όπως περιγράψαμε στις παραγράφους 7.2-7.4 μέσω των αντιδράσεων (7.1)[63, 74, 76, 77, 80]. Στο Σχήμα 7.13 επισημαίνουμε η φάση της αντίδρασης που αντιστοιχεί σε διεργασία HAT.

Από την ανάλυση της γρήγορης φάσης στις κινητικές καμπύλες της αντίδρασης **[LeonHA:DPPH•]** διαπιστώνουμε ότι ο αριθμός των ριζών DPPH• που απενεργοποιήθηκαν από το LeonHA ισούται με 44.8 μM DPPH•/g υλικού LeonHA*. Σύμφωνα με τον Milne *et al.* [195], το χουμικό οξύ από Λεοναρδίτη αποτελείται από 3300mmol/g LeonHA φαινολικές ομάδες[194]. Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (7.1)†, υπολογίζουμε ότι ποσοστό <1% των φαινολικών ομάδων του LeonHA συμμετέχει σε διεργασία HAT, με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση ριζών DPPH•. Επίσης, την τάση όλων των χουμικών οξεών να σταθεροποιούν πολύ μικρό αριθμό ελευθέρων ριζών μέσω διεργασίας PCET συγκριτικά με τον αριθμό των φαινολικών μορίων που περιέχουν στη δομή τους (όπως προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία EPR) ακολουθεί και το LeonHA.

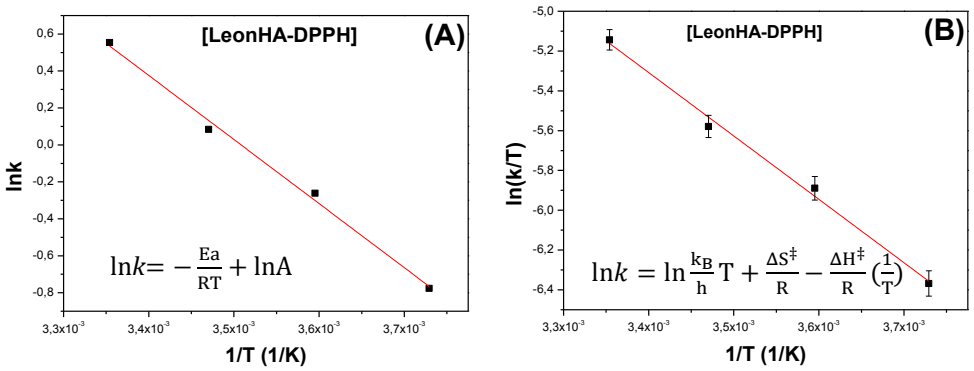
7.5.2. Θερμοδυναμική μελέτη HAT μηχανισμού για το σύστημα [LeonHA-DPPH•]

Από την αρχική φάση στις κινητικές καμπύλες της αντίδρασης [LeonHA:DPPH•] του Σχήματος 7.13 (διεργασία HAT) προσδιορίσαμε τους αρχικούς ρυθμούς *(k)* της αντίδρασης [LeonHA-DPPH•] σε διάφορες θερμοκρασίες. Με βάση τους αρχικούς ρυθμούς *(k)* κατασκευάσαμε τα διαγράμματα Arrhenius και Eyring-Polanyi του συστήματος [LeonHA:DPPH•], όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.14 και από τα οποία προσδιορίστηκαν τα θερμοδυναμικά μεγέθη της μεταβατικής κατάστασης σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράψαμε στην παράγραφο 7.2.

---

* Όλα τα αποτελέσμα παρουσιάζονται συγκριτικά για όλα τα μόρια που μελετήσαμε στην παράγραφο 7.6

† $ArOH+DPPH^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet}+DPPH-H$ όπου $n_{fast}=2$ δηλαδή δύο [DPPH•] αδρανοποιούνται από κάθε μόριο φαινολικό μόριο (ArOH)



Σχήμα 7.14. (A) Διάγραμμα Arrhenius της διεργασίας HAT του συστήματος [LeonHA-DPPH$^{\bullet}$] και (B) Διάγραμμα Eyring-Polanyi του ίδιου συστήματος.

Υπολογίσαμε λοιπόν την ενέργεια ενεργοποίησης του συστήματος [LeonHA:DPPH$^{\bullet}$] σε Ea= +28.8±0.7kJ/mol, η οποία αντιπροσωπεύει τον ενεργειακό φραγμό της διεγασίας HAT. Η ενθαλπία της μεταβατικής κατάστασης $\Delta H^{\ddagger}$ από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων με βάση την εξίσωση Eyring-Polanyi υπολογίστηκε σε $\Delta H^{\ddagger}$=+25.5±0.3kJ/mol, ενώ η τιμή αυτή δεν παρουσιάζει σημαντική απόκλιση όταν υπολογίστηκε από τη σχέση (4.34) σε $\Delta H^{\ddagger}$=+25.3±0.3kJ/mol. Η εντροπία της μεταβατικής κατάστασης ισούται με $\Delta S^{\ddagger}$=-0.133±0.05 kJ/mol. Έτσι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs $\Delta G^{\ddagger}$ σύμφωνα με τη σχέση (4.14) για T=300K, υπολογίστηκε σε $\Delta G^{\ddagger}$=+68.3±1 kJ/mol. Βάση της Ea της αντίδρασης, η Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού [BDE(ArO-H)] υπολογίστηκε από τη σχέση (3.25) και αντιστοιχεί σε 84.04 kcal/mol (351.3 kJ/mol). Η τιμή αυτή δεν παρουσιάζει σημαντική απόκλιση από την τιμή BDE(ArO-H) που υπολίσαμε για το φυσικό LHA και το συνθετικό HALP.

7.5.3. Συμπεράσματα

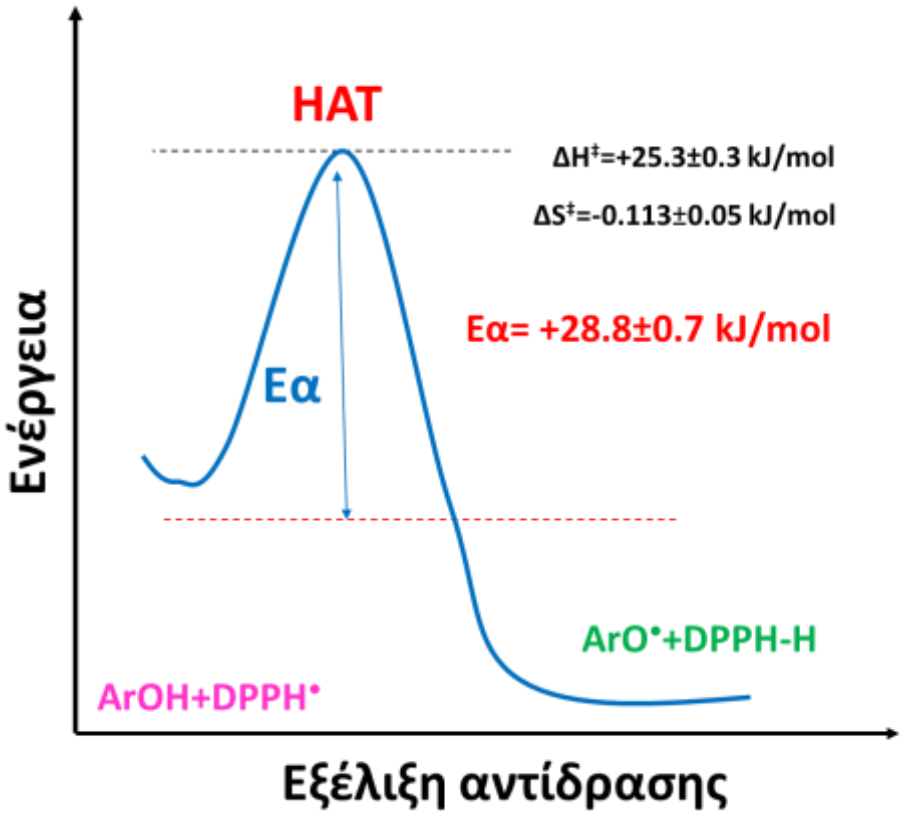
Από τη μελέτη της διεργασίας HAT του χουμικού οξέος από Λεοναρδίτη συμπεραίνουμε ότι το χουμικό οξύ από Λεοναρδίτη (LeonHA) εμφανίζει όμοια συμπεριφορά με το Λιγνιτικό HA καθώς:

[1] Το χουμικό οξύ από Λεοναρδίτη (LeonHA) μπορεί να εξουδετερώσει σχεδόν τον ίδιο αριθμό ελευθέρων ριζών (DPPH$^{\bullet}$) μέσω διεργασίας HAT ανά g υλικού (44.8μM/g SHA) σε σύγκριση με το λιγνιτικό HA (50 μM/g LHA).

[2] Το LeonHA περιέχει σχεδόν όμοιο αριθμό φαινολικών αρωματικών ομάδων στη δομή του (3300mmol/g) συγκριτικά με το LHA (3500mmol/g) ωστόσο ένα πολύ χαμηλό ποσοστό των ομάδων αυτών συμμετέχει στη διεργασία HAT (<1%).

[3] Παρόλο που το LeonHA διαθέτει το υψηλότερο ποσοστό προσμίξεων Fe στη δομή, η διεργασία HAT του συστήματος [LeonHA-DPPH•] έχει σχεδόν το ίδιο θερμοδυναμικό κόστος σε σύγκριση με το LHA και το συνθετικό HALP (Ea~28kJ/mol).

[4] Η Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού [BDE(ArO-H)] του LeonHA (84.04 kcal/mol - 351.3 kJ/mol) εμφανίζει αμελητέα απόκλιση συγκριτικά με το LHA και το HALP.



Σχήμα 7.15. Ενεργειακό διάγραμμα του συστήματος [LeonHA:DPPH•]

7.6. Σύγκριση αντιοξειδωτικής δράσης πολυφαινολικών μορίων (χουμικών οξέων)

Στην παράγραφο αυτή θα συγκρίνουμε τα πολυφαινολικά μόρια ως αντιοξειδωτικά και τις διαφορές που εμφανίζουν. Έτσι για να μπορέσουμε κατανοήσουμε τις διαφορές που εντοπίσαμε στην αντιοξειδωτική ικανότητα μέσω διεργασίας HAT των πολυφαινολικών μορίων που μελετήσαμε καθώς και στο ενεργειακό κόστος της διεργασίας HAT από το σύστημα <πολυφαινόλες-DPPH$^{\bullet}$> σε ομογενή φάση, παρουσιάζουμε μία σύγκριση των βασικών τους χαρακτηριστικών στον Πίνακα 7.5 έτσι ώστε να ανιχνεύσουμε τους παράγοντες που επιδρούν στην διεργασία HAT των πολυφαινολών.

Πίνακας 7.5. Πολυφαινολικά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της διεργασίας HAT του συστήματος <πολυφαινόλες-DPPH$^{\bullet}$> σε ομογενή φάση, η αντιοξειδωτική τους απόδοση και τα κάποια βασικά τους χαρακτηριστικά

Μόρια	**Αριθμός φαινολικών μορίων** mmol/g	**Ea (kJ/mole)**	**Δομή**	**Προσμίξεις Fe (mg/g)**	**Βιβλιογραφικές αναφορές**
HALP	5.4	27.8	Αρωματική δομή	Υψηλής καθαρότητας	[116]
LHA	3.5	28.0	Αρωματική δομή	1	[194]
SHA	1.0	37.9	Αλειφατική δομή	1.59	[194]
LeonHA	3.3	28.8	Αρωματική δομή	2.30	[194, 195]

Βλέπουμε λοιπόν ότι οι διαφορές των πολυφαινολικών μορίων από χουμικά οξέα που μελετήσαμε εντοπίζονται:

(i) Στη δομή τους: Το συνθετικό HALP όπως και τα φυσικά λιγνιτικά χουμικά οξέα (Λιγνίτης και Λεοναρδίτης) έχουν πολύ περισσότερο αρωματική δομή σε σύγκριση με τα φυσικά χουμικά οξέα εδάφους τα οποία εμφανίζουν αλειφατική δομή [116, 194, 267].

(ii) Στις προσμίξεις που εμπεριέχουν: Το συνθετικό HALP είναι πολυφαινολικό μόριο υψηλής καθαρότητας καθώς η σύνθεσή του επιτεύχθηκε χωρίς τη χρήση καταλύτη, όπως περιγράψαμε στην παράγραφο 6.1.3 του Κεφαλαίου 6. Εν αντιθέσει, τα φυσικά χουμικά οξέα (εδάφους και Λιγνιτικά) παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα προσμίξεων Fe (1-2.3 mg Fe/g υλικού) με το χουμικό οξύ του Λεοναρδίτη να εμφανίζει την υψηλότερη τιμή (2.3 mg Fe/g υλικού). [116, 194]

(iii) Στον αριθμό φαινολών/g υλικού που εμπεριέχουν στη δομή τους όπου το φυσικό χουμικό οξύ από εδάφη εμφανίζει έως 5 φορές χαμηλότερο αριθμό φαινολών/g υλικού.

Στον Πίνακα 7.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συγκριτικής μελέτης της αντιοξειδωτικής ικανότητας του συστήματος **[HA-DPPH•] σε ομογενή φάση για κάθε πολυφαινολικό μόριο χουμικού οξέος που μελετήσαμε.**

Πίνακας 7.6. Αριθμός ριζών DPPH• που εξουδετερώνονται από τα HA σε σύγκριση με τον αριθμό των φαινολών/g και των σταθερών OH ριζών που σχηματίζουν.

Υλικό	Αριθμός ριζών DPPH• (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά 320 mg/Lt HA	Αριθμός ριζών DPPH• (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά g HA	Αριθμός OH (μmol ανά g HA)[194]	Ποσοστό φαινολικών μορίων που συμμετέχουν σε διεργασία HAT (%)	Σταθερές ελεύθερες ρίζες (μmol ανά g HA)[116]
HALP	117	367	5390	3.5	4.1
LHA	16	50	3500	~1	4.8
SHA	29	90.6	1000	4.5	1.8
LeonHA	14	44.8	3300	<1	3.8

Με βάση τον Πίνακα 7.6, τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη της αντιοξειδωτικής ικανότητας των χουμικών οξέων σε ομογενή φάση σε σύγκριση με τα δομικά τους χαρακτηριστικά όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.5, είναι τα εξής:

[1] Όλα τα πολυφαινολικά μόρια των χουμικών οξέων (φυσικά και συνθετικά) εμφανίζουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες.

[2] Η αντιοξειδωτική δράση των μορίων επιτυγχάνεται μέσω Μεταφοράς Ατόμου Υδρογόνου από τις φαινολικές ομάδες της δομής στις ρίζες DPPH•.

[3] Από τον αριθμό των φαινολικών ομάδων που εμπεριέχουν στη δομή τους, ένα χαμηλό ποσοστό (~0.5-4.5%) είναι διαθέσιμο να δράσει μέσω διεργασίας HAT.

[4] Το συνθετικό HALP εμφανίζεται πιο δραστικό στην εξουδετέρωση ριζών DPPH• καθώς απενεργοποιεί 367 μM ριζών DPPH• ανά g HALP. Για την ίδια μάζα υλικού (1g) τα φυσικά χουμικά οξέα είναι λιγότερο δραστικά καθώς μπορούν να εξουδετερώσουν χαμηλότερο αριθμό ριζών συγκριτικά με το HALP (~50-100 μM ριζών DPPH• ανά g HA).

[5] Ο υπολογισμός του ποσοστού των φαινολικών μορίων των χουμικών οξέων που συμμετέχουν σε διεργασία HAT έγινε με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (7.1) και του αριθμού των φαινολικών μορίων που περιέχουν στη δομή τους. Η σύγκριση

όλων των χουμικών οξέων μας αποκάλυψε ότι στο φυσικό χουμικό του εδάφους (SHA) το οποίο έχει πολύ αλειφατική δομή, οι φαινολικές ομάδες του υλικού συμμετέχουν σε διεργασία HAT σε ποσοστό 4.5%. Αντιθέτως έως 5 φορές χαμηλότερο ποσοστό των φαινολικών μορίων των λιγνιτικών χουμικών οξέων (LHA και LeonHA) μεταφέρουν το άτομο υδρογόνου τους (διεργασία HAT) στις ρίζες $DPPH^{\bullet}$ με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση των ριζών $DPPH^{\bullet}$. Τα χουμικά οξέα αυτά έχουν πολύ αρωματική δομή όπως και το συνθετικό HALP το οποίο εμφανίζει μεγαλύτερο ποσοστό φαινολικών μορίων που συμμετέχουν σε διεργασία HAT (3.5%) αλλά ωστόσο χαμηλότερο σε σύγκριση με το HA του εδάφους (SHA). Με βάση τη σύγκριση αυτή προκύπτει το συμπέρασμα ότι η δομή των πολυφαινολικών μορίων επιδρά στην ικανότητα τους να απενεργοποιούν ελεύθερες ρίζες, όπου στις αρωματικές δομές **η αυξημένη υδροφοβικότητα και η περιοσμένη προβασιμότητα των φαινολικών μορίων δεν επιτρέπουν στα μόρια $DPPH^{\bullet}$ να προσεγγίσουν τις O-H ομάδες των χουμικών οξέων και να σχηματίσουν το ενεργοποιημένο σύμπλοκο**. Αντιθέτως στις πιο αλειφατικές δομές (όπως του SHA) οι O–H ομάδες είναι «εκτεθημένες» και συνεπώς η προβασιμότητα των ομάδων αυτών επιτρέπουν σε περισσότερες ρίζες $DPPH^{\bullet}$ να προσεγγίσουν και κατά συνέπεια να αλληλεπιδράσουν.

Στη συνέχεια <u>συγκρίνουμε το θερμοδυναμικό κόστος της διεργασίας HAT από τα πολυφαινολικά μόρια των χουμικών οξέων</u> στην απενεργοποίηση ριζών $DPPH^{\bullet}$. Τα θερμοδυναμικά μεγέθη (Ea, $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ και $\Delta G^{\ddagger}$) υπολογίστηκαν από την αρχική κινητική φάση στις κινητικές καμπύλες των συστημάτων [HA:$DPPH^{\bullet}$] σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης όπως αναλύσαμε στις προηγούμενες παραγράφους και οι τιμές *k* όλων των συστημάτων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 7.7.

Πίνακας 7.7. Αρχικοί ρυθμοί *(k)* απόσβεσης της απορρόφησης στα 515 nm από τα φάσματα UV-Vis της αντίδρασης [HALP-$DPPH^{\bullet}$] σε διάφορες θερμοκρασίες

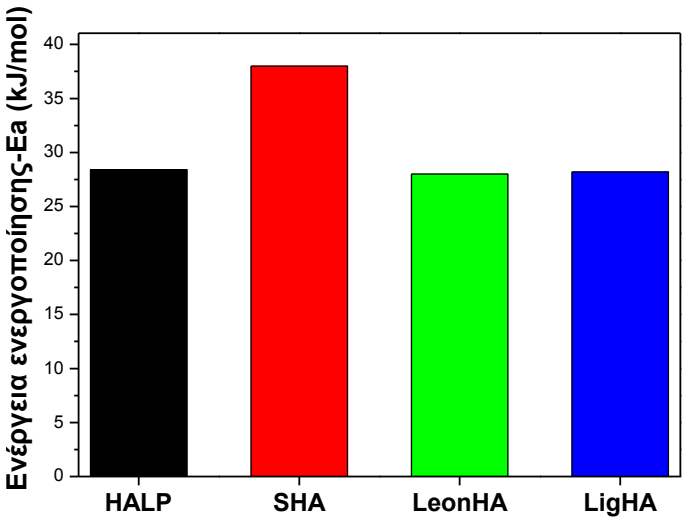
ΣΥΣΤΗΜΑ	**Αρχικοί ρυθμοί *(k)* σε $M^{-1}s^{-1}$**					
	25°C	15°C	5°C	-5°C	-15°C	-25°C
[HALP:$DPPH^{\bullet}$]	6.37 (10^{-3})	3.18 (10^{-3})	2.28 (10^{-3})	1.71 (10^{-3})	1.12 (10^{-3})	0.59 (10^{-3})
[LHA:$DPPH^{\bullet}$]	6.20 (10^{-4})	3.22 (10^{-4})	1.88 (10^{-4})	1.62 (10^{-4})	0.93 (10^{-4})	-
[SHA:$DPPH^{\bullet}$]	2.70 (10^{-3})	1.46 (10^{-3})	0.70 (10^{-3})	0.40 (10^{-3})	0.26 (10^{-3})	-
[LeonHA:$DPPH^{\bullet}$]	1.74 (10^{-4})	1.09 (10^{-4})	0.77 (10^{-4})	0.46 (10^{-4})		

Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών μεγεθών έγινε με χρήση των σχέσεων Arrhenius (4.15)[20, 21] και Eyring-Polanyi (4.22)[95, 96] από τα διαγράμματα Arrhenius και Eyring-Polanyi για τα συστήματα [HA-DPPH•] και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκριτικά στον Πίνακα 7.8. Επιπλέον από τη σχέση (3.25) υπολογίζουμε τη Ενθαλπία Διάσπασης των δεσμών O-H των πολυφαινολών.

Πίνακας 7.8. Σύγκριση θερμοδυναμικών μεγεθών της διεργασίας HAT των συστημάτων [HA-DPPH•]

Αλληλεπιδρών σύστημα	**Εα** από εξίσωση Arrhenius **(kJ/mol)**	**ΔH‡** από σχέση Eyring-Polanyi **(kJ/mol)**	**ΔH‡** από σχέση (4.34) **(kJ/mol)**	**ΔS‡ (kJ/mol)**	**ΔG‡ (kJ/mol) για T=300K**	**BDE (ArO-H) kcal/mol (kJ/mol)**
[HALP:DPPH•]	+27.8±0.2	+24.8±0.3	+25.3±0.3	-0.210±0.03	+88.3±1	83.8 (350.5)
[LHA:DPPH•]	+28.0±0.5	+25.7±0.5	+25.5±053	-0.218±0.02	+90.9±1	83.8 (350.5)
[SHA:DPPH•]	**+37.6±0.5**	**+35.1±0.3**	**+35.1±0.3**	**-0.163±0.02**	**+84.0±1**	**86.4 (361.2)**
[LeonHA:DPPH•]	+28.8±0.5	+25.5±0.5	+25.3±053	-0.133±0.02	65.2±0.8	84.0 (350.5)

Στο Σχήμα 7.16 παρουσιάζουμε το διάγραμμα των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης Ea (kJ/mol) των πολυφαινολικών μορίων των χουμικών οξέων κατά την αλληλεπίδρασή τους με τις ρίζες DPPH•.



Σχήμα 7.16. Διάγραμμα τιμών Ενέργειας ενεργοποίησης (kJ/mol) όλων των πολυφαινολικών μορίων κατά αλληλεπίδρασή τους με τις ρίζες DPPH•

Η θερμοδυναμική σύγκριση με βάση των Πίνακα 7.8 και το Σχήμα 7.16 μας οδήγησαν στα εξής συμπεράσματα:

[1] Η τιμή της ενέργεια ενεργοποίησης των συστημάτων <πολυφαινόλες-DPPH$^{\bullet}$> σε ομογενή φάση εμφανίζει όμοιες τιμές (~28±1 kJ/mol) για το συνθετικού HALP και τα φυσικά λιγνιτικά HA (LHA-LeonHA). Το κοινό χαρακτηριστικό των μορίων αυτών είναι η πολύ αρωματική τους δομή και το πλήθος φαινολικών μορίων που εμπεριέχονται σε αυτή (3.5-5.4mmol/g HA).

[2] Παρόλο που για το SHA οι φαινολικές ομάδες είναι περισσότερο διαθέσιμες να αλληλεπιδράσουν με ρίζες DPPH$^{\bullet}$ μέσω διεργασίας HAT γεγονός που αποδώσαμε στην αλειφατική δομή, ωστόσο η διεργασία αυτή έχει μεγαλύτερο θερμοδυναμικό κόστος κατά ΔΕ=~10 kJ/mol σε σύγκριση με το υπόλοιπα χουμικά οξέα που μελετήσαμε (HALP, LHA, LeonHA). Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν ένδειξη ότι το περιβάλλον των γειτονικών ατόμων Η, εξαιτίας της αρωματικής δομής συμβάλλει θετικά στη διεργασία HAT. Σύμφωνα με τον Saqib *et al.*[104] το περιβάλλον των γειτονικών ατόμων Η έχει σημαντική επίδραση στην αντιοξειδωτική ικανότητα των πολυφαινολών.

[3] Η Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού [BDE(ArO-H)] του SHA είναι εμφανώς υψηλότερη από την τιμή BDE(ArO-H) που εμφανίζουν τα υπόλοιπα HA κατά περίπου 2.5 kcal/mol (10.46 kJ/mol).

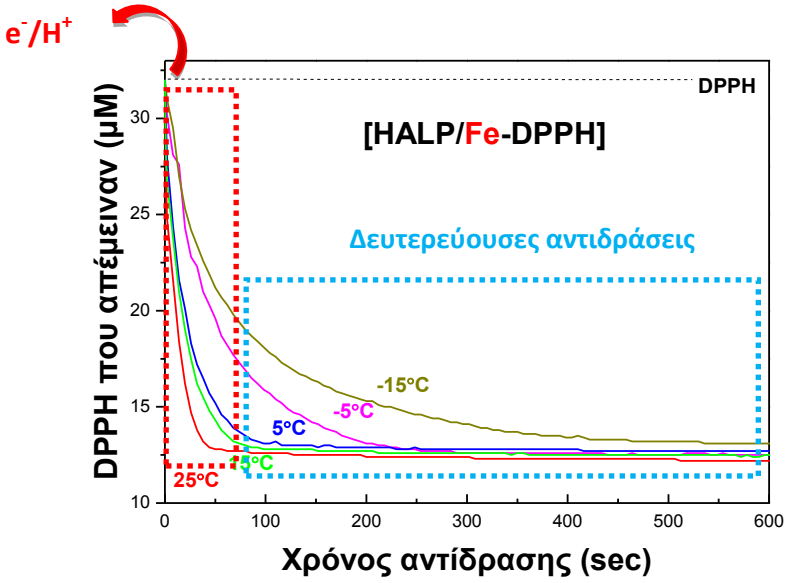
Όλα τα παραπάνω συμπεράσματα αποτελούν ισχυρή ένδειξη ότι **η δομή των πολυφαινολών επιδρά στην ικανότητα εξουδετέρωσης ελευθέρων ριζών των φαινολικών μορίων**, όπου οι ομάδες ΟΗ των μορίων που επικρατεί η αλειφατική δομή εμφανίζονται περισσότερο «διαθέσιμες» να συμμετέχουν σε διεργασία HAT από ότι τα μόρια που έχουν περισσότερο αρωματικό χαρακτήρα. Ωστόσο το θερμοδυναμικό κόστος της διεργασίας αυτής είναι πολύ μεγαλύτερο στα μόρια που έχουν πιο αλειφατική δομή. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί αν λάβουμε υπόψην τις τιμές Ενθαλπίας Διάσπασης του δεσμού O-H των πολυφαινολών όπου για όλα τα αρωματικά μόρια που μελετήθηκαν η τιμή αυτή δε διαφοροποιείται, ενώ στο πολυφαινολικό μόριο που επικρατεί ο αλειφατικός χαρακτήρας η BDE(ArO-H)] αυξάνεται κατά περίπου 2.5 kcal/mol (10.46 kJ/mol).

Στο σημείο αυτό, δεν είναι ξεκάθαρη η επίδραση των προσμίξεων Fe στην αντιοξειδωτική ικανότητα των πολυφαινολικών μορίων. Από τη σύγκριση του πολυφαινολών με σχεδόν όμοια δομή, το υψηλής καθαρότητας HALP εμφανίζεται πιο δραστικό στην εξουδετέρωση ριζών DPPH$^{\bullet}$. Ωστόσο δεν είναι ξεκάθαρο αν αποδίδεται στην καθαρότητα του υλικού από προσμίξεις μετάλλων. Συνεπώς για να επιβεβαιώσουμε τον ρόλο του Fe στη διεργασία HAT μελετήσαμε το σύστημα [HALP:DPPH$^{\bullet}$] προσθέτωντας

εξωγενώς Fe, όπως θα δούμε στην παράγραφο 7.1.7 και συγκρίνοντάς το με το αρχικό σύστημα.

7.7. Μελέτη επίδρασης προσμίξεων Fe στην διεργασία HAT και στην ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού HAT

Στην παράγραφο αυτή μελετήσαμε την επίδραση του Fe στη διεργασία HAT του συστήματος [HALP-DPPH$^{\bullet}$] έτσι ώστε το σύστημα αυτό να προσομοιάζει τα φυσικά χουμικά οξέα. Για το σκοπό αυτό προσθέσαμε στο διάλυμα του HALP (σε μεθανόλη), εξωγενώς νιτρικό Fe^{3+} σε ποσοστό που προσομοιάζει την περιεκτικότητα σε Fe των φυσικών χουμικών οξεών, βάση της μελέτης του Drosos *et al.*[194], και το δείγμα αφέθηκε σε επώαση υπό ανάδευση για 2h. Στο Σχήμα 7.17 απεικονίζεται η κινητική της αντίδρασης [HALP/Fe-DPPH$^{\bullet}$] σε μεθανόλη για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης.



Σχήμα 7.17. Κινητικές καμπύλες του συστήματος [HALP-Fe:DPPH$^{\bullet}$] καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm. Η αντίδραση μελετήθηκε σε θερμοκρασίες από 25°C έως -15°C (κάθε 10°C) για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και [HALP]=32mg/Lt

Από την αρχική κινητική φάση του Σχήματος 7.17 που αντιστοιχεί σε διεργασία HAT σύμφωνα με τις αντιδράσεις (7.1), προσδιορίζουμε τον αριθμό των ριζών DPPH$^{\bullet}$ που έχουν εξουδετερωθεί από το σύστημα [HALP-Fe:DPPH$^{\bullet}$] μετά την επώαση με Fe. Στον Πίνακα 7.9 παρουσιάζουμε τη σύγκριση του αριθμού των ριζών DPPH$^{\bullet}$ που εξουδετερώθηκαν από το σύστημα [HALP:DPPH$^{\bullet}$] πριν και μετά την προσθήκη του Fe.

Πίνακας 7.9. Αριθμός ριζών DPPH$^{\bullet}$ που εξουδετερώνονται από το HALP/Fe σε σύγκριση με τον αριθμό των φαινολών/g και των σταθερών ΟΗ ριζών που σχηματίζει.

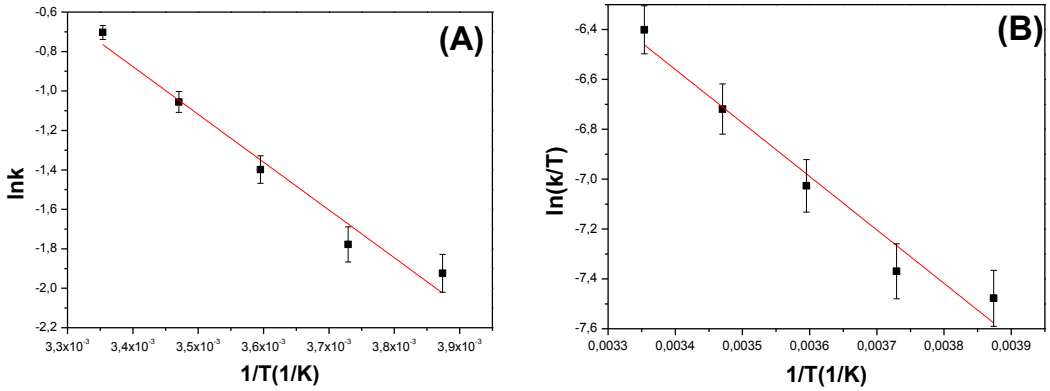
Υλικό	Αριθμός ριζών DPPH$^{\bullet}$ (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά g HALP/Fe	Αριθμός ριζών DPPH$^{\bullet}$ (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά g HALP αρχικά
HALP	206	351

Από τον Πίνακα 7.9 φαίνεται ότι ο Fe επιδρά στην αντιοξειδωτική ικανότητα του υλικού καθώς ο αριθμός των ριζών DPPH$^{\bullet}$ ανά g υλικού που εξουδετερώνονται εμφανίζεται μειωμένος από 351μM DPPH$^{\bullet}$ (πριν την προσθήκη του Fe) σε 206 μM DPPH$^{\bullet}$ (μετά την προσθήκη του Fe). Σε σύγκριση με τον αριθμό των φαινολικών μορίων που εμπεριέχονται στη δομή του HALP και με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (7.1), το ποσοστό των φανολικών μορίων που συμμετέχουν σε διεργασία HAT μειώνεται από 3.5% που υπολογίστηκε αρχικά σε 2% μετά την προσθήκη του Fe. Το αποτελέσματα αποτελούν ξεκάθαρη ένδειξη της αρνητικής επίδρασης των προσμίξεων του Fe στη διεργασία HAT του συστήματος <πολυφαινόλες-DPPH$^{\bullet}$>. Στη συνέχεια μελετήσαμε την επίδραση των προσμίξεων Fe στο ενεργειακό κόστος της διεργασίας HAT του συστήματος [HALP-Fe:DPPH$^{\bullet}$]. Από την αρχική κινητική φάση στις κινητικές καμπύλες της αντίδρασης [HALP-Fe:DPPH$^{\bullet}$] του Σχήματος 7.17 (διεργασία HAT) προσδιορίσαμε τους αρχικούς ρυθμούς *(k)* της αντίδρασης σε διάφορες θερμοκρασίες (Πίνακας 7.10), με βάση του οποίους κατασκευάσαμε τα διαγράμματα Arrhenius και Eyrin-Polanyi της διεργασίας HAT του συστήματος [HALP/Fe:DPPH$^{\bullet}$] από τα οποία προσδιορίσαμε τα θερμοδυναμικά μεγέθη όπως περιγράψαμε σε προηγούμενες παραγράφους.

Πίνακας 7.10. Ρυθμοί *(k)* απόσβεσης της απορρόφησης στα 515 nm από τα φάσματα UV-Vis της αντίδρασης [HALP-Fe:DPPH$^{\bullet}$] στις διάφορες θερμοκρασίες

Θερμοκρασία αντίδρασης	k (x10^{-3}) M^{-1}/s^{-1}
25°C	4.92
15°C	3.51
5°C	2.54
-5°C	1.71
-15°C	1.50

Τα διάγραμματα Arrhenius και Eyring-Polanyi του συστήματος [HALP-Fe:DPPH$^{\bullet}$] παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.18.



Σχήμα 7.18. (A) Διάγραμμα Arrhenius [ln*k* vs. (1/T)] της διεργασίας HAT του συστήματος [HALP-Fe:DPPH•] και (B) Διάγραμμα Eyring-Polanyi [ln*k*/T vs. (1/T)] του ίδιου συστήματος

Όλα τα θερμοδυναμικά μεγέθη του συστήματος [HALP:DPPH•] πριν και μετά την προσθήκη του Fe, παρουσιάζονται συγκριτικά στον Πίνακα 7.11.

Πίνακας 7.11. Σύγκριση θερμοδυναμικών μεγεθών διεργασίας HAT του συστήματος [HALP-DPPH•] πριν και μετά την προσθήκη του Fe

Αλληλεπιδρών σύστημα	**Εα** από εξίσωση Arrhenius **(kJ/mol)**	**$\Delta H^{\ddagger}$** από σχέση Eyring-Polanyi **(kJ/mol)**	**$\Delta H^{\ddagger}$** από σχέση (4.34) **(kJ/mol)**	**$\Delta S^{\ddagger}$ (kJ/mol)**	**$\Delta G^{\ddagger}$ (kJ/mol) για T=300K**	**BDE (ArO-H) kcal/mol (kJ/mol)**
[HALP-Fe:DPPH•]	+20.2±0.2	+17.8±0.3	+17.6±0.3	-0.198±0.05	+75.4±1	81.8 -350.3
[HALP:DPPH•]	+27.8±0.2	+24.8±0.3	+25.3±0.3	-0.210±0.03	+88.3±1	83.8 -341.9

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.11 υπολογίσαμε την Ea του συστήματος [HALP-Fe:DPPH•] σε Ea=+20.2±0.2kJ/mol, εμφανίζεται δηλαδή μειωμένη κατά ΔE=7.6 ±0.2kJ/mol μετά την προσθήκη του Fe στο σύστημα [HALP:DPPH•]. Η ενθαλπία της μεταβατικής κατάστασης $\Delta H^{\ddagger}$ από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων με βάση τη σχέση Eyring-Polanyi (4.22) υπολογίστηκε σε $\Delta H^{\ddagger}$=+17.8±0.3kJ/mol, ενώ η τιμή αυτή δεν παρουσιάζει σημαντική απόκλιση όταν υπολογίστηκε από την εξίσωση (4.34) σε $\Delta H^{\ddagger}$=+17.3±0.3kJ/mol. Η εντροπία της μεταβατικής κατάστασης $\Delta S^{\ddagger}$=-0.193±0.05 kJ/mol. Έτσι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs $\Delta G^{\ddagger}$ σύμφωνα με τη σχέση (4.14), για T=300K, υπολογίστηκε σε $\Delta G^{\ddagger}$=+75.4±1 kJ/mol. Βάση της Ea της διεργασίας HAT, η Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού [BDE(ArO-H)] υπολογίστηκε από τη σχέση (3.25) σε 81.8 kcal/mol (341.9 kJ/mol) και εμφανίζεται μειωμένη κατά αντιστοιχεί 2 kcal/mol (δηλαδή κατά 8.4 kJ/mol).

Από τη μελέτη της επίδραση των προσμίξεων Fe στη διεργασίας HAT του συστήματος [HALP:Fe], το οποίο αρχικά είναι υψηλής καθαρότητας (χωρίς προσμίξεις Fe) προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

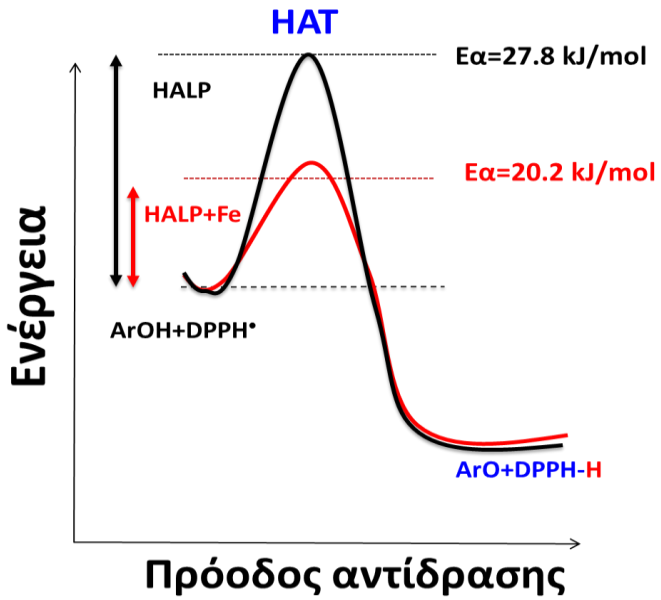
[1] Η ικανότητα εξουδετέρωσης ριζών DPPH$^{\bullet}$ από το συνθετικό πρότυπο χουμικό οξέος HALP μειώνεται από τις προσμίξεις του Fe, κατά 145 DPPH$^{\bullet}$ μM ανά g HALP.

[2] Επιπλέον μετά την επώαση του συστήματος [HALP-DPPH$^{\bullet}$] λιγότερες φαινολικές ομάδες του HALP έχουν την ικανότητα να συμμετέχουν σε διεργασία HAT καθώς το ποσοστό των μορίων αυτών μειώθηκε από 3.5% σε 2% μετά την προσθήκη του Fe.

[3] Ωστόσο παρά την αρνητική επίδραση των προσμίξεων Fe στην ικανότητα εξουδετέρωσης ριζών DPPH$^{\bullet}$ του υλικού, φαίνεται ωστόσο το ενεργειακό κόστος της διεργασίας HAT να διευκολύνεται κατά ΔE=7.6±0.2kJ/mol μετά την προσθήκη του Fe στο σύστημα [HALP:DPPH$^{\bullet}$].

[4] Κατά συνέπεια μφανίζεται μειωμένη η BDE(ArO-H) κατά 2 kcal/mol (δηλαδή κατά 8.4 kJ/mol).

Φαίνεται λοιπόν συμπερασματικά ότι τα μόρια του Fe εμπλέκονται στη δομή των πολυφαινολών περιορίζοντας την προσβασιμότητα των ριζών DPPH$^{\bullet}$ στις O-H ομάδες του υλικού. Ωστόσο οι μειώνενες αυτές ομάδες που είναι «διαθέσιμες» να αλληλεπιδράσουν με τις ελεύθερες ρίζες μέσω διεργασίας HAT διευκολύνονται θερμοδυναμικά μετά την παρέμβαση των μορίων Fe στη δομή. Στο Σχήμα 7.19 απεικονίζεται το ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης [HALP-DPPH$^{\bullet}$] πριν και μετά την προσθήκη του Fe.



Σχήμα 7.19. Ενεργειακό διάγραμμα διεργασίας HAT του συστήματος [LeonHA-DPPH$^{\bullet}$]

Στα μέχρι τώρα βιβλιογραφικά δεδομένα, διάφορες ομάδες έχουν μελετήσει την αλληλεπίδραση των χουμικών οξέων με μέταλλα μετάπτωσης κυρίως μέσω των φαινολικών και καρβοξυλικών ομάδων των χουμικών οξέων, ωστόσο τα μέταλλα που προτιμώνται θερμοδυναμικά γι αυτή την αλληλεπίδραση είναι κυρίως ο Fe και ο Cu[268, 269].Καθώς είναι γνωστός ο αναγωγικός ρόλος των χουμικών οξέων στα άτομα Fe, μέσω διεργασίας ET (μεταφοράς e^-)[265, 269-273], και λαμβάνοντας υπόψη την τάση όλων των χουμικών οξέων να σταθεροποιούν μικρό αριθμό φαινολικών ριζών μέσω διεργασίας PCET (όπως παρατηρήσαμε στις παραγράφους 7.2-7.6), στο σημείο αυτό τίθεται το ερώτημα αν η διεργασίες HAT και PCET σχετίζονται μεταξύ τους. Στην επόμενη πραάγραφο προσπαθούμε λοιπόν να συνδέσουμε τις διαφορετικές αυτές διεργασίες.

7.8. Συσχέτιση διεργασιών PCET και HAT

Η ικανότητα των χουμικών οξέων να δίνουν ηλεκτρόνια (Electron Donation Capacity-EDC) μέσω διεργασίας ET έχει μελετηθεί από διάφορες ομάδες στη βιβλιογραφία ενώ μία από τις μεθόδους που μελετήθηκε η ικανότητά τους αυτή είναι μέσω της αναγωγής των ατόμων Fe[270-273]. Ο Sposito *et al.*[272] παρατήρησαν μία θετική συσχέτιση της ικανότητας των χουμικών οξέων να δίνουν ηλεκτρόνια, με τον αριθμό των σταθερών ελευθέρων ριζών που σχηματίζουν, ωστόσο όπως έδειξαν στη βιβλιογραφία όμως μόνο ένα μικρό μέρος αυτών των ομάδων σταθεροποιούν φαινολικές ρίζες, ωστόσο δεν έχει διευκρινιστεί ξεκάθαρα γιατί συμβαίνει αυτό.

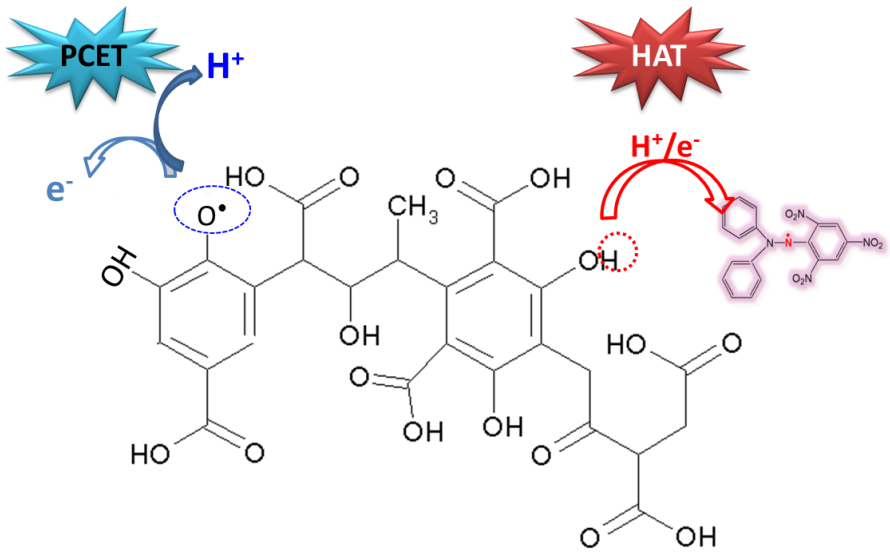
Την ίδια τάση παρατηρήσαμε κι εμείς στην παρούσα μελέτη όπως διαπιστώθηκε, βάση των μετρήσεων των σταθερών φαινολικών ριζών που σχηματίζουν τα μακρομόρια των HA όταν εκτεθούν σε υψηλά pH και ατμοσφαιρικό O_2. Όπως παρατηρήσαμε για όλα τα HA που μελητήσαμε, ο σχηματισμός των ριζών είναι σχεδόν 500-1000 φορές χαμηλότερος σε σύγκριση με τις φαινολικές ομάδες από τις οποίες αποτελούνται, όπως βλέπουμε στον Πίνακα 7.12.

Ο σχηματισμός των σταθερών ριζών περιγράφεται από διεργασία PCET, καθώς αρχικά από το φαινολικό μόριο επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του πρωτονίου (H^+) μέσω του υψηλού pH(~12) και εν συνεχεία το ατμοσφαρικού O_2 προκαλεί την οξείδωση του μορίου και κατά συνέπεια τη δημιουργία της φαινολικής ρίζας ($ArO^{\bullet}$). Η επάναληψη της διεργασίας PCET σε δεύτερη ομάδα –OH του ίδιου φαινολικού δακτυλίου οδηγεί ραγδαία στη δημιουργία κινόνης. Σύμφωνα με τον Steelink [199, 274] τα χουμικά οξέα σταθεροποιούν ελευθέρες ρίζες σε αριθμό της τάξης των μmol/g όπως παρατηρήσαμε κι εμείς με το

μεγαλύτερο ποσοστό να έχουν μετατραπεί σε κινόνες. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η διεργασία PCET από τις φαινόλες των χουμικών οξέων είναι μία διεργασία που ετπιτυγχάνεται ραγδαία με αποτέλεσμα ο αριθμός των σταθερών φαινολικών ριζών που καταγράφουμε εμείς είναι ότι απέμεινε από τη διεργασία αυτή. Το θερμοδυναμικό κόστος της διεργασίας αυτής δεν έχει ωστόσο διερευνηθεί.

Επιπλέον στην παρούσα μελέτη παρατηρήσαμε ότι ο αριθμός των OH που συμμετέχουν στη διεργασία HAT είναι περίπου 10 τάξεις μεγέθους υψηλότερος από τον αριθμό των σταθερών φαινολικών ριζών που σχηματίζουν τα HA. Πρόσφατα, οι Scharzenbach και Sander (2012) [82] μελέτησαν τις αντιοξειδωτικές ικανότητες φυσικών χουμικών οξέων μέσω της ικανότητάς τους να δίνουν e^- όπου διαπιστώθηκε ότι ένα υψηλό ποσοστό των φαινολικών ομάδων συμμετέχει στη διεργασία αυτή (n_{e^-} =1mmole/g LeonHA), ωστόσο σε ειδικές συνθήκες pH και Eh. Υποψιαζόμαστε λοιπόν οτι οι διεργασίες ET και HAT επιτελούνται ανεξάρτητα και έχουν διαφορετικό θερμοδυναμικό κόστος. Αν και δεν έχει γίνει εκτίμηση του θερμοδυναμικού κόστους της διεργασίας PCET στα πλαίσια της διατριβής αυτής, ωστόσο τα δεδομένα μας αποτελούν ένδειξη ότι η διεργασία HAT ευννοείται θερμοδυναμικά καθώς συμβαίνει αυθόρμητα έπειτα από απλή αλληπίδραση των πολυφαινολών με τις ρίζες $DPPH^{\bullet}$, ενώ αντιθέτως η διεργασία PCET απαιτεί την επώαση του δείγματος σε υψηλά pH, δηλαδή η διεργασία δεν επιτελείται αυθόρμητα.

Οι διαφορετικές αυτές διεργασίες HAT και PCET περιγράφονται από το Σχήμα για τα πολυφαινολικά μόρια του χουμικού οξέος.



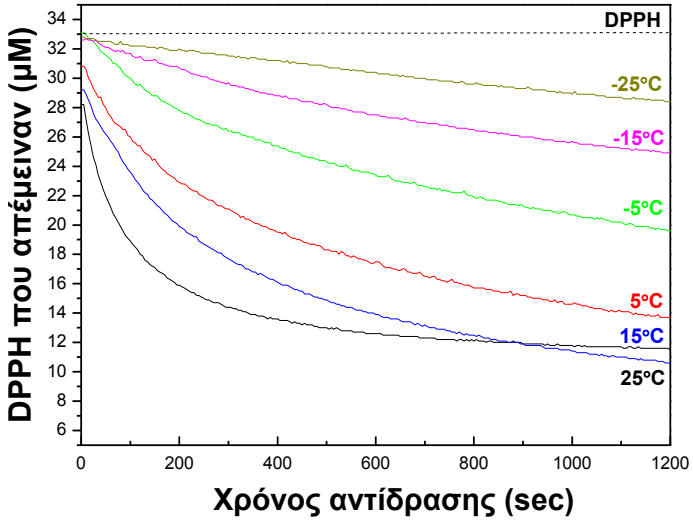
Σχήμα 7.20. Σχηματική απεικόνιση των ανεξάρτητων διεργασιών HAT και PCET διεργασιών από το πολυφαινολικό HALP

7.9. Μελέτη εξουδετέρωσης ριζών DPPH• από μονομερές φαινολικό μόριο Γαλλικού οξέος

Στην παράγραφο αυτή χρησιμοποιήσαμε το μονομερές φαινολικό μόριο γαλλικού οξέος ως πρότυπο για να επιβεβαιώσουμε τα μέχρι τώρα αποτελέσματά μας, ότι το περιβάλλον των γειτονικών ατόμων Η έχει σημαντική επιδραση στο ενεργειακό κόστος της διεργασίας HAT των πολυφαινολών. Πιο συγκεκρίμενα είδαμε ότι τα πολυφαινολικά μόρια (HALP, LHA και LeonHA) με υψηλό αριθμό φαινολικών μορίων (>3500 OH (μmol/g)) και περισσότερο αρωματική δομή απαιτούν χαμηλότερο ενεργειακό κόστος για να δράσουν αντιοξειδωτικά μέσω διεργασίας HAT σε σύγκριση με το SHA που διαθέτει 4 φορές λιγότερες φαινολικές ομάδες και έχει περισσότερο αλειφατική δομή (απαιτεί 10kJ/mol υψηλότερη Ea για να δράσει αντιοξειδωτικά μέσω διεργασίας HAT).

7.9.1. Μελέτη κινητικής του συστήματος [GA-DPPH•] σε ομογενή φάση

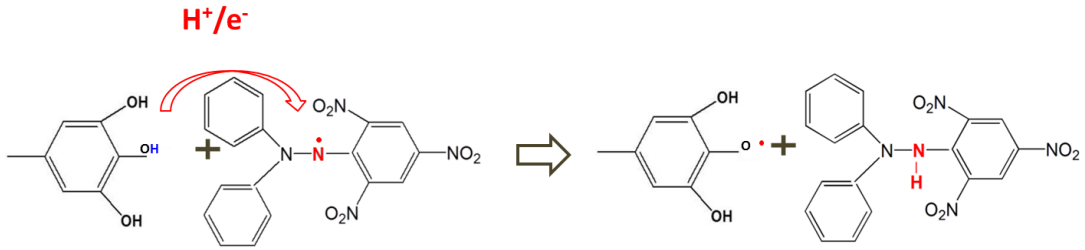
Στο Σχήμα 7.21 απεικονίζεται η κινητική της αντίδρασης [GA-DPPH•] σε μεθανόλη για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης.



Σχήμα 7.21. Κινητικά καμπύλες της αντίδρασης **[GA:DPPH•]** καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm. Η αντίδραση μελετήθηκε σε θερμοκρασίες από 25°C έως -25°C (κάθε 10°C) για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και [GA]=32mg/Lt

Όμοια με τα συστήματα <πολυφαινόλες-DPPH•> που μελετήσαμε στις παραγράφους 7.2-7.6, στις κινητικές καμπύλες της αντίδρασης **[GA:DPPH•]** στα 515 nm διακρίνεται η γρήγορη απόσβεση της απορρόφησης των ριζών DPPH• για χρόνο αντίδρασης t<2min η οποία αντιστοιχεί σε διεργασία HAT από τις OH ομάδες του GA στις ρίζες DPPH• με αποτέλεσμα

την εξουδετέρωσή τους (DPPH-H)[63, 74, 76, 77, 80]. Η διεργασία HAT του συστήματος [GA:DPPH•] περιγράφεται από το Σχήμα 7.22.



Σχήμα 7.22. Σχηματική απεικόνιση διεργασίας HAT από το φαινολικό μόριο του γαλλικού οξέος στην ρίζα του DPPH•

Ο Deligiannakis *et al*. [63] μελέτησαν εκτενώς τη διεργασία HAT του συτήματος [GA-DPPH•] σε ομογενή φάση για χαμηλές συγκεντρώσεις γαλλικού οξέος (1-4μM) και το σύστημα εμφανίζεται ιδιαίτερα δραστικό στην εξουδετέρωση ελευθέρων ριζών καθώς όλα τα μόρια του GA συμμετέχουν σε διεργασία HAT (100%). Στην παρούσα μελέτη ωστόσο, για λόγους σύγκρισης της αντιοξειδωτικής ικανότητας μέσω διεργασίας HAT του μονομερούς γαλλικού οξέος με τα πολυφαινολικά μόρια HA, χρησιμοποιήσαμε ίδια μάζα υλικού για την αλληλεπίδραση του GA με το DPPH• ([GA]=32mg/Lt) που αντιστοιχεί σε υψηλή συγκέντρωση Γαλλικού οξέος (188μM)*. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (7.1) συμπεραίνουμε ότι σχεδόν όλα τα φαινολικά μόρια του GA συμμετέχουν σε διεργασία HAT καθώς εξουδετέρωσαν ~340 μM ριζών DPPH•.

7.9.2. Θερμοδυναμική μελέτη διεργασίας HAT μηχανισμού του συστήματος [GA-DPPH•]

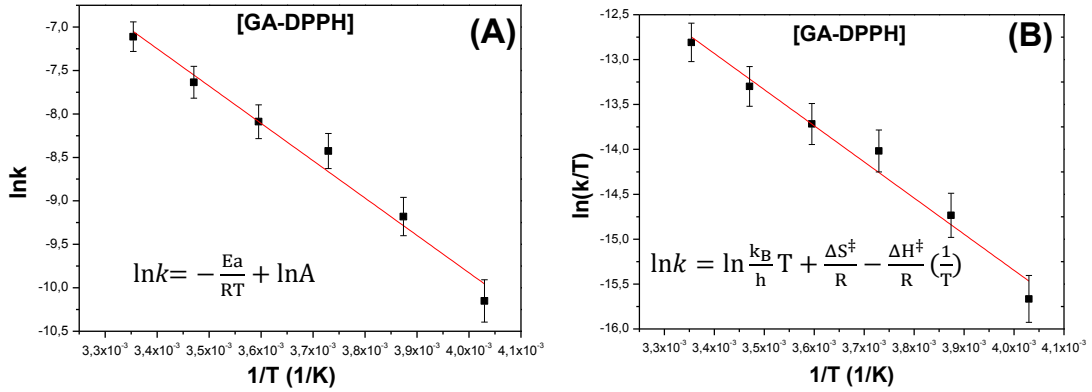
Από την αρχική κινητική φάση στις κινητικές καμπύλες της αντίδρασης [GA:DPPH•] του Σχήματος 7.21 (διεργασία HAT) προσδιορίσαμε τους αρχικούς ρυθμούς *(k)* της αντίδρασης σε διάφορες θερμοκρασίες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.12.

Πίνακας 7.12. Αρχικοί Ρυθμοί *(k)* απόσβεσης της απορρόφησης στα 515 nm από τα φάσματα UV-Vis της αντίδρασης [GA:DPPH•] σε διάφορες θερμοκρασίες

Θερμοκρασία αντίδρασης	*k* (x10$^{-3)}$ M^{-1}/s^{-1}
25°C	2.90
15°C	2.18
5°C	1.70
-5°C	1.13
-15°C	0.39
-25°C	0.001

* με βάση το μοριακό βάρος του GA (170.12g/mol)

Με βάση τον Πίνακα 7.12 κατασκευάσαμε τ**α διάγραμματα Arrhenius και Eyring-Polanyi** από όπου προσδιορίσαμε θερμοδυναμικά μεγέθη της μεταβατικής κατάστασης (διεργασία HAT) του συστήματος [GA-DPPH$^{\bullet}$]όπως περιγράψαμε σε προηγούμενες παραγράφους.



Σχήμα 7.23. (**Α) Διάγραμμα Arrhenius** της HAT διεργασίας του συστήματος [LeonHA-DPPH$^{\bullet}$] και **(Β) Διάγραμμα Eyring-Polanyi** του ίδιου συστήματος.

Η ενέργεια ενεργοποίησης του μονομερούς συστήματος [GA:DPPH$^{\bullet}$] υπολογίστηκεσε Ea= +35.7±0.3kJ/mol. Η ενθαλπία της μεταβατικής κατάστασης $\Delta H^{\ddagger}$ από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων με βάση την εξίσωση Eyring-Polanyi υπολογίστηκε σε $\Delta H^{\ddagger}$=+33.5±0.3kJ/mol, ενώ η τιμή αυτή δεν παρουσιάζει σημαντική απόκλιση όταν υπολογίστηκε από τη σχέση (4.34) σε $\Delta H^{\ddagger}$=+33.2±0.3kJ/mol. Η εντροπία της μεταβατικής κατάστασηςυπολογίστηκε σε $\Delta S^{\ddagger}$=-0.187±0.05 kJ/mol με την αρνητική τιμή να υποδηλώνει ότι η εντροπία μειώνεται κατά το σχηματισμό της μεταβατικής κατάστασης όπως παρατηρήσαμε και την περίπτωση των χουμικών οξέων[266]. Έτσι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs $\Delta G^{\ddagger}$ σύμφωνα με τη σχέση (4.14), για T=300K, υπολογίστηκε σε $\Delta G^{\ddagger}$=+89.63±1 kJ/mol. Η Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού [BDE(ArO-H)] υπολογίστηκε σύμφωνα με σχέση (3.25) σε 85.84 kcal/mol (358.8 kJ/mol). Η τιμή αυτή δεν παρουσιάζει σημαντική απόκλιση από την τιμή BDE(ArO-H) που υπολογίσαμε για το φυσικό SHA το οποίο έχει πολύ αλειφατική δομή.

Τα <u>συμπεράσματα</u> που προκύπτουν από τα δεδομένα της παραγράφου αυτής είναι ότι το μονομερές γαλλικό οξύ είναι πολύ δραστικό αντιοξειδωτικό, καθώς σχεδόν όλα τα φαινολικά μόρια συμμετέχουν σε διεργασία HAT. Ωστόσο η διεργασία αυτή είναι πολύ πιο ενεργοβόρα (ΔΕ~8kJ/mol) συγκριτικά με τα περισσότερα συστήματα πολυφαινολών χουμικών οξεών.

7.10. Συγκριτική μελέτη διεργασίας HAT από πολυφαινολικά χουμικά οξέα σε ομογενή φάση

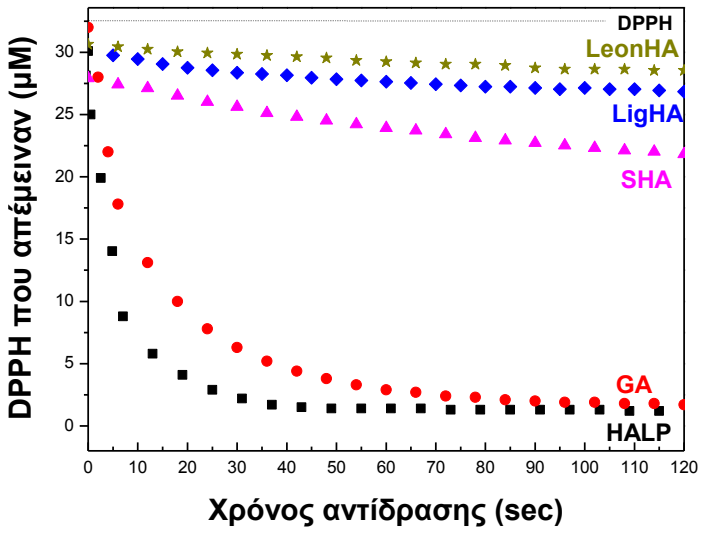
Ανακαφαλαίνοντας τη μελέτη της διεργασίας HAT μέσω της αντιοξειδωτικής δράσης πολυφαινολικών οργανικών μορίων παρατηρήσαμε ότι η δομή του φαινολικού μορίου επιδρά:

(i) Στον αριθμό των φαινολών που έχουν την ικανότητα του φαινολικού μορίου στην εξουδετέρωση ελεύθερων ριζών

(ii) Στον ενεργειακό κόστος της διεργασίας HAT για το σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου

Επίδραση της δομής του υλικού στον αριθμό των ριζών $DPPH^{\bullet}$ που εξουδετερώνονται

Στο Σχήμα 7.24 παρουσιάζουμε συγκριτά τις κινητικές καμπύλες των αντιδράσεων [φαινόλες:$DPPH^{\bullet}$], για την ίδια μάζα φαινολικών μορίων (32mg/lt) ενώ όλες οι κινητικές μελετήθηκαν στους 25°C.



Σχήμα 7.24. Κινητικά καμπύλες του συστήματος [φαινόλες:$DPPH^{\bullet}$] καταγράφοντας την απορρρόφηση στα 515nm. Οι αντιδράσεις μελετήθηκαν στους 25°C για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και [φαινολικά μόρια=32mg/L].

Από τις συγκριτικές καμπύλες όλων των συστημάτων που μελετήθηκαν, στον Πίνακα 7.13 παρουσιάζουμε τον αριθμό των ριζών $DPPH^{\bullet}$ που έχουν εξουδετερωθεί από τα διάφορα φαινολικά μόρια μέσω HAT για την ίδια μάζα υλικών και την εκτίμηση του ενεργειακού κόστους μέσω της Ea, για κάθε σύστημα.

Πίνακας 7.13. Συγκριτικά αποτελέσματα διεργασίας HAT ομογενούς φάσης

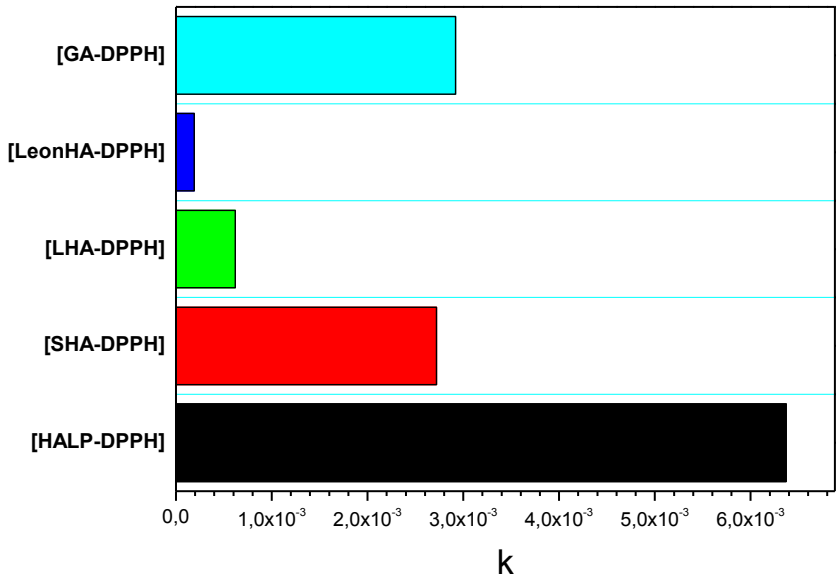
Αλληλεπιδρών σύστημα	**Αριθμός** ριζών DPPH$^{\bullet}$ (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά **g** υλικού	**Ποσοστό ΟΗ ομάδων που δίνουν Η$^{\bullet}$**	**Αριθμός ΟΗ (μmol/g)**	**Εα(kJ/mole)**	*k* (x$10^{-3)}$ στους 25ºC
[HALP-DPPH$^{\bullet}$]	351	4,6	5390	28	$6.37*10^{--3}$
[LHA-DPPH$^{\bullet}$]	50	~1	3500	28	$6.20*10^{--4}$
[SHA-DPPH$^{\bullet}$]	90.6	4,5	1000	38	$2.72*10^{--3}$
[LeonHA-DPPH$^{\bullet}$]	44.8	<1	3500		$1.94*10^{--4}$

Με βάση το Σχήμα 7.24 και τον Πίνακα 7.13 προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

[1] Το πολυφαινολικό HALP μπορεί να εξουδετερώσει μεγαλύτερο αριθμό ριζών DPPH$^{\bullet}$ μέσω διεργασίας HAT συγκριτικά με τα φυσικά χουμικά οξέα (εδάφους-Λιγνίτη-Λεοναρδίτη) για την ίδια μάζα υλικού.

[2] Το ποσοστό των φαινολικών ομάδων που συμμετέχουν στη διεργασία HAT είναι υψηλότερο στην περίπτωση του HALP και SHA σε σύγκριση με τα λιγνιτικά χουμικά οξέα (LHA και LeonHA). Το κοινό χαρακτηριστικό που εμφανίζουν τα μόρια αυτά είναι τα χαμηλό μοριακό βάρος σε αντίθεση με το LHA και το Leon HA που έχουν υψηλό μοριακό βάρος. Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν ισχυρή ένδειξη ότι η δομή των μορίων επιδρά στη διεργασία HAT καθώς επιδρά ο παράγοντας της στερεοχημικής παρεμπόδισης σε μεγάλα μοριακού βάρους συστήματα.

[3] Επιπλέον φαίνεται ότι το HALP εμφανίζει την πιο γρήγορη κινητική στο ρυθμό απόσβεσης των ριζών DPPH$^{\bullet}$ ενώ μεγάλες αποκλίσεις δεν παρουσιάζει το SHA. Η κινητική αυτή επιβραδύνεται έως 10 φορές για τα μεγάλα μοριακού βάρους LHA και LeonHA. Στο Σχήμα 7.25 παρουσιάζουμε σε διάγραμμα το ρυθμό απόσβεσης των ριζών DPPH$^{\bullet}$ για χρόνο αντίδρασης t<2min που περιγράφει τη διεργασία HAT, για κάθε πολυφαινολικό μόριο που μελετήθηκε. Οι ταχύτητες *k* προσδιορίστηκαν από τις αντιδράσεις στους 25ºC.



Σχήμα 7.25. Ρυθμός απόσβεσης (*k*) των ριζών DPPH$^{\bullet}$ μέσω διεργασίας HAT για κάθε πολυφαινολικό μόριο που μελετήθηκε.

[4] Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι και στην κινητική της διεργασίας HAT του συστήματος [πολυφαινόλες:DPPH$^{\bullet}$] επιδρά το μοριακό βάρος των μορίων. Ωστόσο στο συνθετικό HALP φαίνεται πώς το υψηλό ποσοστό της αρωματικότητας των φαινολικών μορίων έναντι του χαμηλού ποσοστού του SHA, συμβάλλει θετικά στην κνητική της διεργασίας HAT. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αναφέρουν τη θετική επίδραση του περιβάλλοντος των γειτονικών ατόμων Η, στην αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών μορίων στην ομογενή φάση[104].

[5] Στο ενεργειακό κόστος της διεργασίας HAT του συστήματος [πολυφαινόλες:DPPH$^{\bullet}$] φαίνεται να επιδρά σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό της αρωματικότητας της δομής των πολυφαινολών η οποία προκαλεί μείωση στην Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού O-H [BDE(ArO-H)].

Έτσι για πρώτη φορά στα βιβλιογραφικά δεδομένα παρουσιάζουμε μία πλήρη μελέτη των παραγόντων που επιδρούν στο μοριακό μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων/πρωτονίων σε ομογενή φάση, από σύνθετα πολυφαινολικά μόρια καθώς και πλήρη θερμοδυναμική μελέτη του μηχανισμού αυτού.

Κεφάλαιο 8ο

Μελέτη του μηχανισμού Μεταφοράς
Ατόμου Υδρογόνου σε ετερογενή φάση

8. Μελέτη του μηχανισμού Μεταφοράς Ατόμου Υδρογόνου (Hydrogen Atom Transfer-HAT) μέσω της αντιοξειδωτικής δράσης (πολύ)φαινολικών οργανικών μορίων σε ετερογενή φάση

8.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα από τη μελέτη της αντιοξειδωτικής ικανότητας καλά καθορισμένων φαινολικών μοριών σε ετερογενή φάση. Ο μηχανισμός HAT μελετήθηκε με φασματοσκοπία UV-Vis χαμηλών θερμοκρασιών με τη μέθοδο του $DPPH^{\bullet}$* [63, 76-78] καθώς και με φασματοσκοπία EPR. Εν συνεχεία βασιζόμενοι στις κινητικές των αντιδράσεων όπως καταγράφησαν φασματοσκοπία UV-Vis LT πραγματοποιήσαμε θερμοδυναμική μελέτη της μεταβατικής κατάστασης που σχηματίζεται κατά την αντίδραση <πολυφαινόλες- $DPPH^{\bullet}$>. Όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 6.1.4 του Κεφαλαίου 6, τα υβριδικά υλικά ήταν του τύπου <πολυφαινόλες>@SiO_2 δηλαδή πολυφαινολικές δομές ομοιοπολικά ακινητοποιημένες πάνω σε νανοσωματίδια SiO_2. Επιλέχθηκαν νανοσωματίδια SiO_2 με αυξανόμενη SSA από 50-300 m^2/g καθώς και κολλοειδή SiO_2. Οι πολυφαινολικές δομές ήταν φυσικά χουμικά πολυμερών οξέων, το συνθετικό μοντέλο HALP (Humic Acid Like Polycondesates) και το μονομερές Γαλλικού οξέος. Τα υβριδικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της διεργασίας HAT σε ετερογενή φάση παρατίθενται στον Πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1. Υβριδικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της διεργασίας HAT σε ετερογενή φάση

Υβριδικό υλικό	Πολυφαινολική δομή
HALP@SiO_2 (OX50) HALP@SiO_2 (A90) HALP@SiO_2 (A300) HALP@SiO_2 (S300)	HALP
LHA@SiO_2 (OX50)	LHA
GA@SiO_2 (OX50) GA@SiO_2 (A300)	GA

8.2. Το ετερογενές σύστημα HALP@SiO_2

8.2.1. Χαρακτηρισμός υβριδικών υλικών HALP@SiO_2

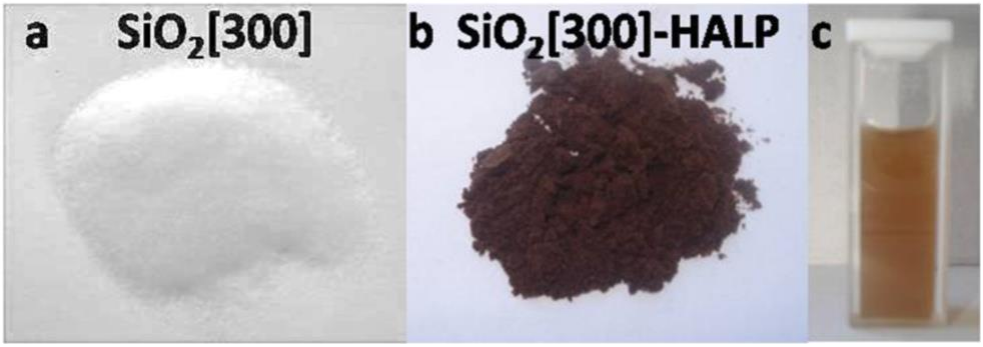
Στην παράγραφο αυτή μελετώνται η δομή και τα χαρακτηριστικά των υβριδικών υλικών που προέκυψαν από την ακινητοποίηση του πολυφαινολικού HALP σε νανοσωματίδια σίλικας (SiO_2 NPs) και σε κολλοειδή σίλικα ως υλικό υποστήριξης. Τα παραγόμενα υλικά

* Η μέθοδος περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 6.1.5. του κεφαλαίου 6

χαρακτηρίστηκαν με έναν συνδυασμό τεχνικών όπως φασματοσκοπίες EPR και FT-IR, ποροσιμετρία αζώτου και μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA/TG).

8.2.1.1. Οπτική παρατήρηση

Στο Σχήμα 8.1 απεικονίζονται ενδεικτικά οι φωτογραφίες (α) των νανοσωματιδίων SiO_2[A3OO],(b) των νανοσωματιδίων HALP@SiO_2[A300] μετά την επιφανειακή πρόσδεση του HALP στα νανοσωματίδια και (c) το αιώρημα που σχηματίζει το υβριδικό υλικό HALP@SiO_2[A300] NPs σε μεθανόλη έπειτα από κατεργασία που υπέστη με υπερήχους.



Σχήμα 8.1. Φωτογραφική απεικόνιση του υλικού (α) των SiO_2[A3OO] NPs, (b) του υβριδικού υλικού HALP@SiO_2[A300] NPs και (c) το αιώρημα που σχηματίζει το υβριδικό υλικό HALP@SiO_2[A300] NPs σε MeOH.

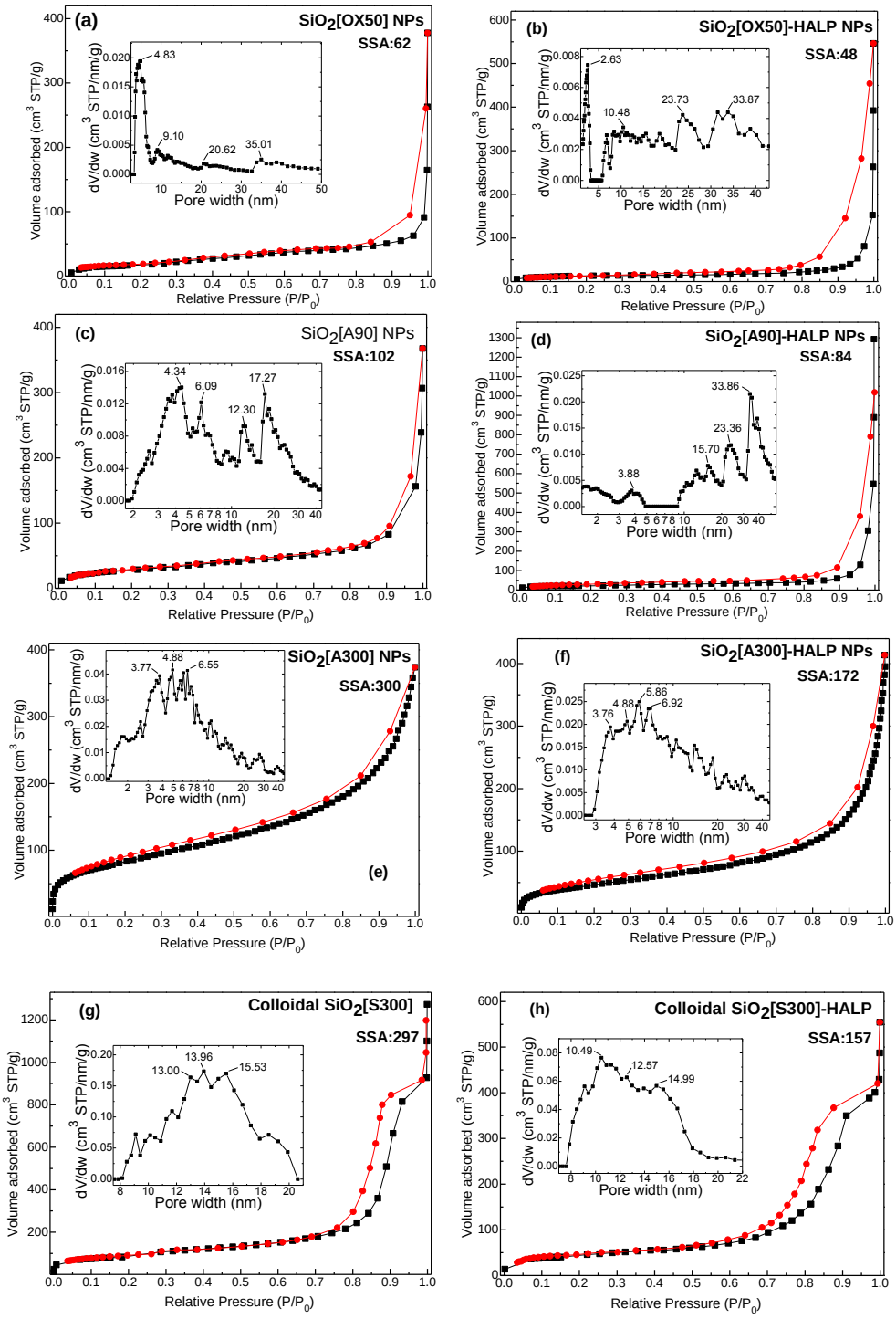
Μετά την ακινητοποίηση του μακρομορίων του HALP στα νανοσωματίδια της SiO_2, το χρώμα των νανοσωματιδίων τροποποιήθηκε από λευκό (Σχήμα 8.1α) σε βαθύ-καφέ (Σχήμα 8.1b) εξαιτίας της κάλυψης της επιφάνειας των νανοσωματιδίων με μόρια HALP. Σε μεθανόλη, τα σωματίδια σχηματίζουν ένα σταθερό σκούρο-καφέ αιώρημα (Σχήμα 8.1c), που αντιστοιχεί στο χαρακτηριστικό φάσμα UV-Vis των φυσικών χουμικών οξέων* [200]. Το φάσμα UV Vis στο Σχήμα II.1, επιβεβαιώνει την πρόσδεση των μακρομορίων του HALP στην επιφάνεια των υλικών. Αντίστοιχα τα φάσματα UV Vis των υπολοίπων υβριδικών υλικών, επιβεβαιώνουν την πρόσδεση του HALP στις επιφάνειες των υλικών υποστήριξης, τα οποία συζητώνται λεπτομερώς στη συνέχεια.

8.2.1.2. Μέγεθος πόρων και χαρακτηρισμός επιφάνειας

Η ειδική επιφάνεια των SiO_2 NPs και της κολλοειδούς SiO_2, πριν και μετά την επιφανειακή τροποποίηση, προσδιορίστηκε με τη μέθοδο του BET[211]. Οι ισόθερμες

* Το φάσμα UV-Vis των νανοσωματιδίων HALP@SiO_2(A300) σε μεθανόλη απεικονίζεται στο Σχήμα II.1. του Παραρτήματος II.

προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων NLDFT [*] που αντιστοιχούν για όλα τα υλικά παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.2.



Σχήμα 8.2. Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης και αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων NLDFT (ένθετο) των σωματιδίων της SiO_2 πριν [a, c, e, g] μετά την επιφανειακή τροποποίηση με HALP [b, d, f, h].

[*] Ο υπολογισμός της κατανομής του μεγέθους των πόρων βασίστηκε στο μοντέλο NLDFT (non-local density functional theory)

Οι ειδικές επιφάνειες (SSA) για τις μη τροποποιημένες σίλικες [non-functionalized SiO_2] υπολογίστηκαν σε 62, 102 και 300 m^2/g για τα αρχικά νανοσωματίδια SiO_2[OX50], SiO_2[A90] και SiO_2[A300], αντίστοιχα καθώς και 297 m^2/g για την κολλοειδή SiO_2[S300]. Αντιθέτως, τα τροποποιημένα σωματίδια με HALP, εμφανίζουν χαμηλότερες SSA, δηλαδή 48, 84, 172, και 157 m^2/g για τα αρχικά νανοσωματίδια SiO_2[OX50], SiO_2[A90] και SiO_2[A300] καθώς και για τη SiO_2[S300] αντίστοιχα, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.2.

Πίνακας 8.2. Ειδική επιφάνεια (SSA) και μέση διάμετρος πόρων των σωματιδίων SiO_2 πριν και μετά την επιφανειακή τροποποίηση με HALP

Υλικά	SSA [m^2/g]	Μέση διάμετρος πόρων (Å)	SSA [m^2/g]	Διάμετρος σωματιδίων d_{BET}[nm]*	Μέση διάμετρος πόρων (Å)
	Πριν την τροποποίηση		Μετά την τροποποίηση		
HALP@SiO_2[OX50] NPs	62	1-40	48	44.6	5-30
HALP@SiO_2[90] NPs	102	4-30	84	26.7	5-30
HALP@SiO_2[A300] NPs	300	11-18	172	9.1	8-18
HALP@SiO_2[S300]	297	3-7	157	9.2	3-10

Τα υβριδικά υλικά μετά την επιφανειακή τροποποίηση με HALP, παρουσιάζουν χαμηλές ειδικές επιφάνειες (SSA) σε σχέση με τα αρχικά υλικά, γεγονός που υποδηλώνει χαρακτηριστική απόφραξη των εσωτερικών διάκενων των πόρων της σίλικας με μακρομόρια HALP. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.2, τα μικρότερα σωματίδια [με υψηλότερο SSA] έχουν υποστεί μεγαλύτερη μείωση της SSA τους εξαιτίας της επιφανειακής τροποποίησης. Η ανάλυση του μεγέθους των πόρων, όπως παρουσίαζεται στο Σχήμα 8.2, δείνει ξεκάθαρα πως η τροποποίηση της επιφάνειας των σωματιδίων επηρεάζει περισσότερο, τα μικρότερου μεγέθους διάκενα των πόρων(2-4Å) των υβριδικών υλικών, τα οποία «φράζουν» εξαιτίας της τροποποίησης, ενώ τα μεγαλύτερου μεγέθους διάκενα των πόρων (15-40Å) των υβρδικών υλικών επηρεάζονται λιγότερο από την τροποίηση της επιφάνειάς τους. Συνεπώς τα αποτελέσματα του BET αποκαλύπτουν ότι η ακινητοποίηση των μακρομορίων HALP στην επιφάνεια της σίλικας οδηγεί σε σημαντικό μείωση των διάκενων μεταξύ των σωματιδίων και απόφραξη των πόρων. Όπως θα δείξουμε παρακάτω, η επίδραση αυτή στο μέγεθος των πόρων επιδρά στην αντιοξειδωτικη ικανότητα των υβριδικών υλικών.

* προσδιορίστηκε από τον τύπο d_{BET} [nm] =6000/(2.2 [g/cm^3]xSSA [m^2/g]

8.2.1.3. Θερμική ανάλυση

Ο προσδιορισμός του ποσοστού του οργανικού μέρους στα τελικά υβριδικά υλικά* επιτεύχθηκε μέσω των μετρήσεων θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.3†. Τα δεδομένα δείχνουν, ότι για τα μικρότερου μεγέθους HALP@SiO_2[A300] νανοσωματίδια το ποσοστό του HALP που προσδέθηκε στην επιφάνειά τους είναι περίπου ~30% μικρότερο σε σύγκριση με το ποσοστό του HALP που προσδέθηκε στην επιφάνεια των μεγαλύτερων HALP@SiO_2[OX50] νανοσωματιδίων.

Πίνακας 8.3. Ποσοστό οργανικού μέρους HALP στα σωματίδια HALP@SiO_2 όπως προσδιορίστηκε από θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA)

Υλικό	Ποσοστό APTES κ.β.%	Συνολικό ποσοστό (HALP+APTES) κ.β.%	Ποσοστό HALP κ.β.%
HALP@SiO_2[OX50] NPs	3.6	18.6	15.0±0.5
HALP@SiO_2[90] NPs	5.5	16.0	10.5±0.5
HALP@SiO_2[A300] NPs	8.6	18.2	9.6±0.5
HALP@SiO_2[S300]	10.2	26.9	16.7±0.5

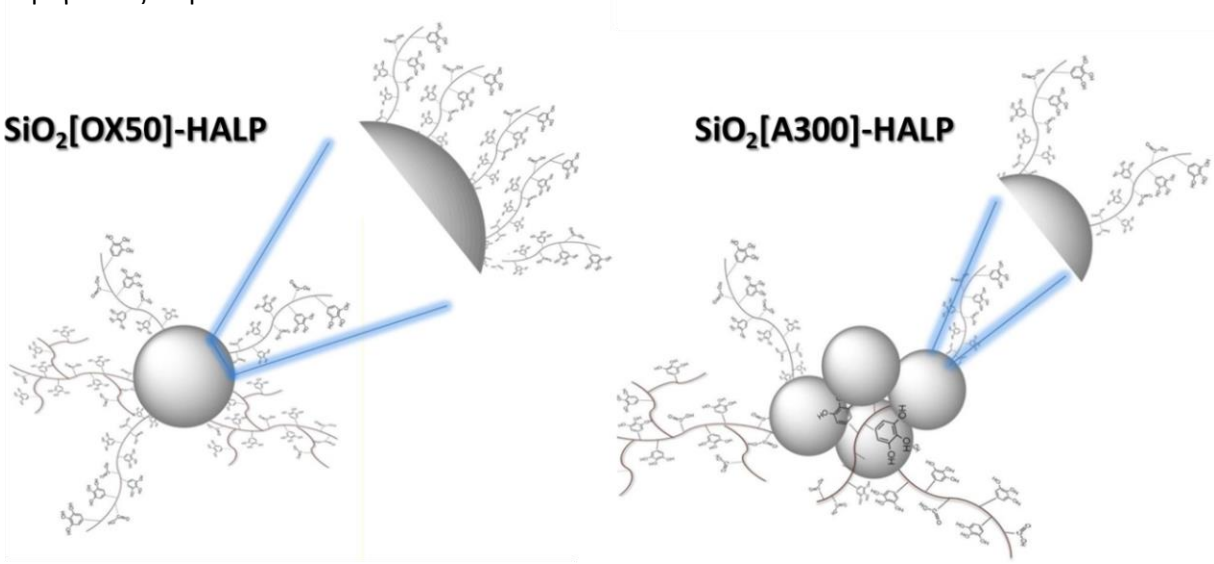
Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα του BET, η μείωση ποσοστού του οργανικού μέρους στα μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας υβριδικά υλικά (SiO_2[A300]), (Πίνακας 8.2) μπορεί να αποδοθεί στην απόφραξη της εσωτερικής επιφάνειας των πόρων από τα μακρομόρια HALP τα οποία καταλαμβάνουν ένα σημαντικού μέρος από τα διάκενα της SiO_2 στα μικρότερα σωματίδια. Στο σημείο αυτό είναι χρήσιμο να επισημάνουμε ότι, όταν μονομερή μόρια Γαλλικού οξεός (GA) -τα οποία είναι σαφώς μικρότερα μόρια σε σύγκριση με τα μακρομόρια του HALP- ακινητοποιούνται σε όμοια νανοσωματίδια OX50, A90 και A300 δεν παρατηρείται απόφραξη στους πόρους των νανοσωματιδίων[63].

Το μεγαλύτερο ποσοστού του οργανικού μέρους στην κολλοειδή σίλικα HALP@SiO_2[S300] σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια HALP@SiO_2[A300] μπορεί να εξηγηθεί αν λάβουμε υπόψη την κατανομή του μεγέθους των πόρων του Πίνακα 8.2 και του Σχήματος 8.2, όπου στην κολλοειδή SiO_2 οι πόροι εμφανίζουν σαφώς μεγαλύτερη διάμετρο δηλαδή d=11-18Å, έναντι 3-5Å στα νανοσωματίδια SiO_2[A300]. Συνεπώς τα μακρομόρια του HALP μπορούν να εισχωρήσουν και να καταλάβουν θέση στο εσωτερικό των διάκενων της SiO_2[S300] ενώ στα περιορισμένα διάκενα των νανοσωματιδίων SiO_2[A300] δεν μπορούν να εισχωρήσουν.

* προσδιορίστηκε από τη διαφορά [HALP@SiO_2-APTES]-[SiO_2-APTES]
† Τα διαγράμματα TG/DTA παρουσιάζονται στο Σχήμα II.2- Παράρτημα II

8.2.1.4. Εκτίμηση επιφανειακής πυκνότητας HALP στην επιφάνεια των υλικών

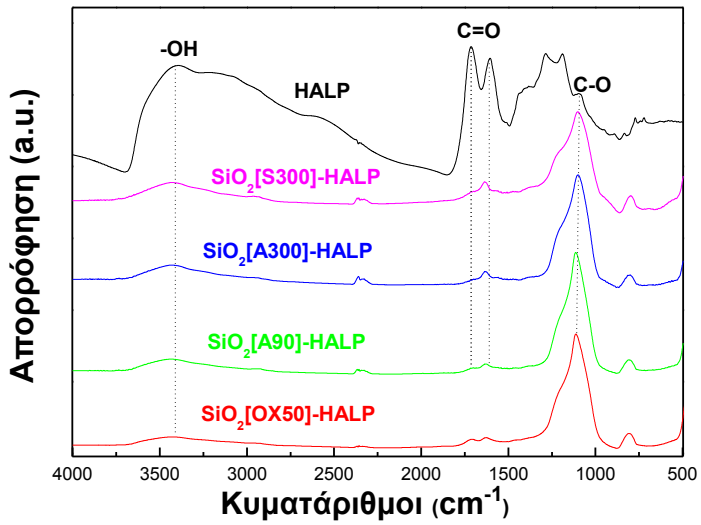
Βασιζόμενοι στο ποσοστό του οργανικού μέρους που ακινητοπήθηκε στις επιφάνειες των υβριδικών υλικών όπως εκτιμήθηκε με τη μέθοδο TGA, υπολογίσαμε τη μέση πυκνότητα των μορίων HALP στην επιφάνεια των υλικών υποθέτοντας ένα μέσο μοριακό βάρος περίπου 1500-2000 για το HALP[116]. Επομένως, το ποσοστό της τάξεως του 15% κ.β. το οποίο υπάρχει στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων SiO_2[OX50]-HALP αντιστοιχεί σε ~15-20 μακρομόρια HALP για κάθε 100 nm^2 επιφάνειας, το οποίο είναι ~15-20 μακρομόρια HALP για 10x10 nm^2. Σύμφωνα με την επιφανειακή πυκνότητα των ομάδων -OH των νανοσωματιδίων της σίλικας, η οποία αντιστοιχεί σε 2,8 -OH για κάθε nm^2 για τις σίλικες Aerosil[207] η επιφάνεια (10x10) nm^2 περιέχει κατά μέσο όρο 280 -OH ομάδες, οι οποίες δεσμεύουν 15-20 μόρια HALP. Εφόσον το κάθε μόριο HALP μπορεί να συνδεθεί αξονικά σε 3 αιθόξυ-ομάδες του αμινο-προπυλ-σιλανίου (APTES), αυτό αποδεικνύει ότι για 15-20 HALPs, συμμετέχουν κατά ανώτατο όριο 45-60 -OH ομάδες ή 25-30% από τις διαθέσιμες –OH ομάδες της SiO_2[OX50]. Στην περίπτωση των HALP@SiO_2[A300] NPs με 9% κ.β. ακινητοποιημένου HALP στην επιφάνεια, και λαμβάνοντας υπόψη την ειδική επιφάνεια SSA=300 m^2/g, εκτιμάμε ότι περίπου ~3% από τις επιφανειακές -OH ομάδες συμμετέχουν στην δέσμευση HALP. Με βάση αυτούς τους υπολογισμούς καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι, στη **SiO_2[A300]-HALP τα μακρομόρια HALP, είναι 10-φορές πιο διεσπαρμένα για την ίδια επιφάνεια σε σχέση με τα μεγαλύτερα νανοσωματίδια SiO_2[OX50]-HALP.** Στο Σχήμα 8.4 απεικονίζεται μία εικονογραφημένη περιγραφή των υβριδικών υλικών, όπου δείχνει πως στα μικρότερα σωματίδια A300, οι επιφανειακές θέσεις είναι λιγότερο ευνοημένες θερμοδυναμικά, για δέσμευση των μορίων του HALP σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια OX50. Με βάση τον Πίνακα 8.3 συμπεραίνουμε πως την ίδια τάση ακολουθούν και τα ενδιάμεσου μεγέθους σωματίδια A90.



Σχήμα 8.3. Σχηματική απεικόνιση νανοσωματιδίων HALP@SiO_2[OX50] και HALP@SiO_2[A300]

8.2.1.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR)

Τα δομικά χαρακτηριστικά των υβριδικών υλικών μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR. Στο Σχήμα 8.4 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των υβριδικών υλικών σε σύγκριση με φάσμα του αρχικού HALP .



Σχήμα 8.4. Φάσματα FTIR των υβριδικών υλικών [HALP@SiO_2] σε σύγκριση με το αρχικό HALP

Στα φάσμα FTIR των υβριδικών υλικών οι μικρές κορυφές περίπου στα 3373 cm^{-1} αποδίδονται σε ομάδες -OH του HALP. Ομοίως η ταινία στα 1716 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική των δονήσεων έκτασης των δεσμών C=O και C-O του HALP. Επιπλέον η κορυφή στους 1614 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις των αρωματικών C=C[116]. Η κορυφή στους 1115 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C–O του HALP[116]. Συνεπώς τα φάσματα FTIR των σωματιδίων μετά την πρόσδεση των πολυφαινολικών μακρομορίων του HALP, επιβεβαιώνουν την επιτυχή πρόσδεση των πολυφαινολικών του HALP στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων.

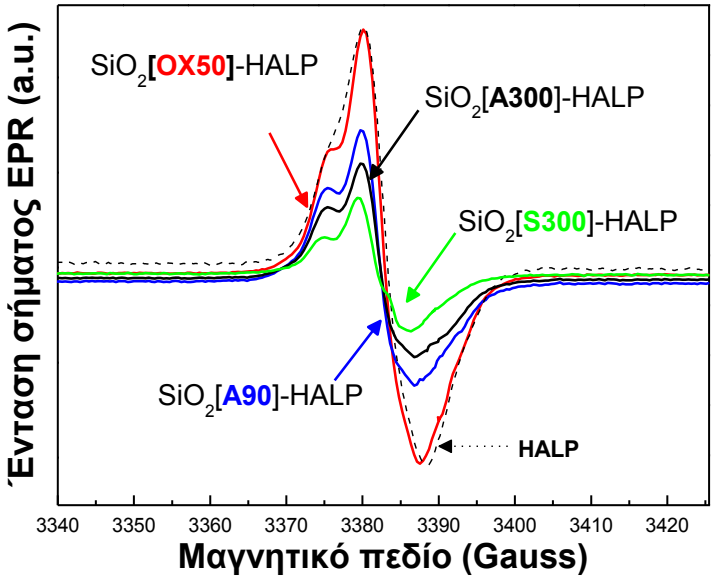
8.2.1.6. Φασματοσκοπία EPR

Είναι γνωστό ότι τα μακρομόρια του HALP, εμφανίζουν την ικανότητα της σταθεροποίησης ριζών, εξαιτίας των φαινολικών ομάδων από τις οποίες αποτελούνται[116]. Στη παρούσα μελέτη χρησιμοποιήσαμε τη φασματοσκοπία EPR για να προσδιορίσουμε τις παραγόμενες σταθερές φαινολικές ρίζες για κάθε υβριδικό υλικό. Για να καταγράψουμε το μέγιστο αριθμό σταθερών ριζών κάθε υλικού, τα υβριδικά νανοσωματίδια επωάστηκαν σε υδατικό διάλυμα σε pH12 σε ατμοσφαιρικό O_2[208, 213]. Αυτό οδηγεί σε διαδοχική:

(i) αφαίρεση 2 πρωτονίων (H^+) από κάθε πολυφαινολικό μόριο (ArOH)[9]

(ii) οξείδωση μίας ArO^- ομάδας από το ατμοσφαιρικό O_2 οδηγώντας σε δημιουργία σταθερής ρίζας $ArO^{\bullet}$

δηλαδή οι αντιδράσεις αυτές περιγράφονται από διεργασία PCET όπως αναλύσαμε στο Κεφάλαιο 7. Τα αποτελέσματα EPR παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.5 όπως έχουν καταγραφεί για την ίδια μάζα κάθε υλικού (12mg).



Σχήμα 8.5. Φάσματα EPR των μεγίστων σταθερών ριζών που σχηματίζουν τα υβριδικά υλικά HALP@SiO_2 σε pH=12 σε ατμοσφαιρικό O_2, σε σύγκριση με το αρχικό HALP (διακεκομένη γραμμή). Για τη μέτρηση τα χρησιμοποιήθηκαν μάζες 12 mg από κάθε υλικό.

Οι ρίζες που ανιχνεύτηκαν στο φάσμα EPR ταυτοποιήθηκαν μέσω του παράγοντα με g ο οποίος ισούται με 2.0040 για κάθε υλικό, όπως και για το αρχικό HALP. Η τιμή αυτή του παράγοντα g είναι χαρακτηριστική φαινολικών ριζών[214, 265]. Η ποσοτικοποίηση των σπιν* των σταθερών φαινολικών ελευθέρων ριζών παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.4.

Πίνακας 8.4. Μέγιστη συγκέντρωση ριζών που σχηματίζουν τα υβριδικά υλικά HALP@SiO_2

Υλικό	Φαινολικές ρίζες (μmoles) ανά *g* HALP†
HALP	4.1±0.5
HALP@SiO_2[OX50] NPs	2.2±0.5
HALP@SiO_2[A90] NPs	2.4±0.5
HALP@SiO_2[A300] NPs	2.3±0.5
HALP@SiO_2[S300]	1.1±0.5

* Η μέθοδος ποσοτικοποίησης των ριζών παρουσιάζεται στο Παράρτημα Ι.
† Για λόγους σύγκρισης οι τιμές κανονικοποιήθηκαν ως προς τον ίδιο αριθμό μορίων HALP (ανά g HALP) για λόγους σύγκρισης

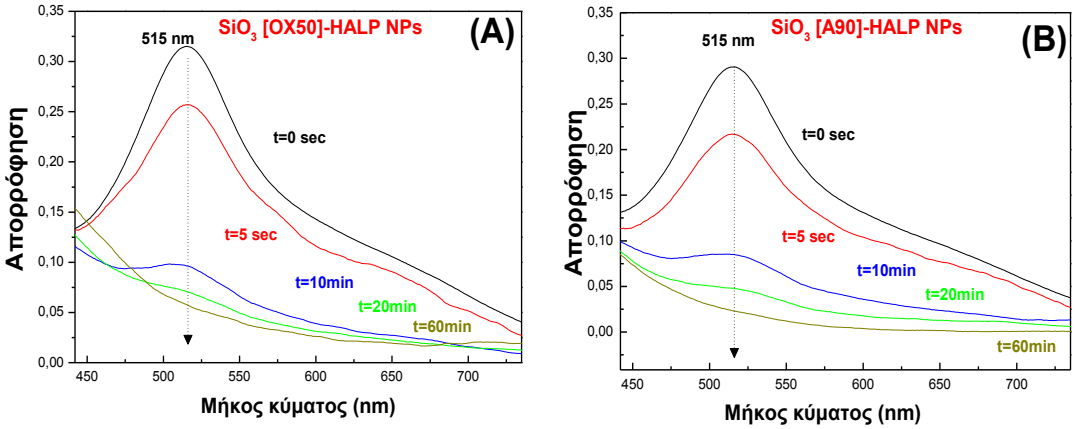
Η ποσοτικοποίηση των σπιν, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.4 αποδεικνύει ότι:

[i] σε όλους τους τύπους νανοσωματιδίων SiO_2, **ο ίδιος αριθμός ριζών σχηματίζεται** (~2.5±0.5μmol/g) **για ίδιο αριθμό μορίων HALP** που έχουν ακινητοποιηθεί στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Αναλυτικότερα, τα διαθέσιμα μόρια HALP της επιφάνειας των υβριδικών υλικών συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο για τα σωματίδια OX50, A90 και A300. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα νανοσωματίδια μετά την επιφανειακή τροποποίηση διατηρούν τουλάχιστον 50% από την ικανότητα σχηματισμού ριζών του αρχικού HALP.

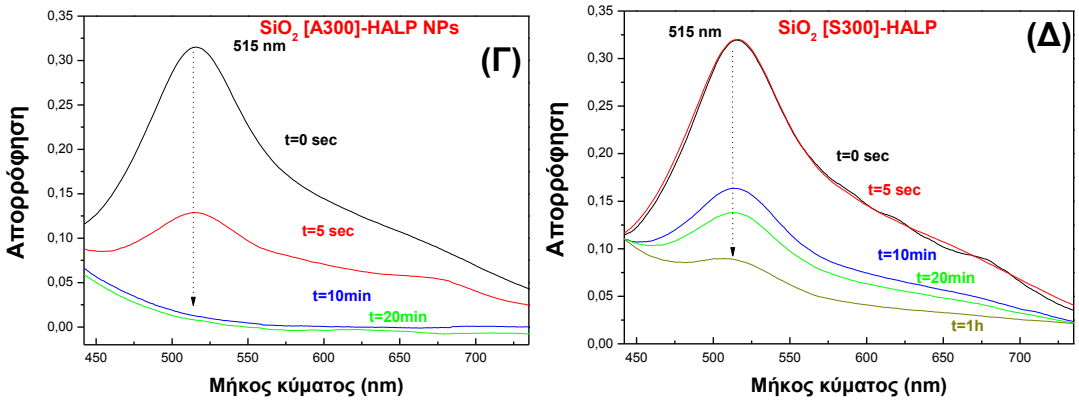
[ii] Εντυπωσιακό είναι το γεγονός ότι η κολλοειδής σίλικα (S300) εμφανίζει *χαμηλότερη* ικανότητα σχηματισμού ριζών για κάθε γραμμάριο HALP (1.1 μmol ανά g HALP) παρόλο που επιτυγχάνει τα *υψηλότερα* ποσοστά οργανικού μέρους στο τελικό υλικό ποσοστό (16.7%). Αν λάβουμε υπόψην την ανάλυση BET, το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί σε κινητικούς περιορισμούς λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης των μοριών του HALP στα διάκενα των σωματιδίων της κολλοειδούς σίλικας. Αυτό αποκαλύπτει ότι οι αντιδράσεις σχηματισμού ριζών είναι ευαίσθητες σε μία πολύπλοκη αλληλεπίδραση μεταξύ της επιφανειακής πυκνότητας και της προσβασιμότητας του O_2 στα παραγόμενα υβριδικά υλικά.

8.2.2. Μελέτη αντοξειδωτικής ικανότητας συστήματος [HALP@SiO_2-DPPH$^{\bullet}$] μέσω διεργασίας HAT

Στην παράγραφο αυτή μελετήσαμε την αντιοξειδωτική ικανότητα του πολυφαινολικού HALP σε ετερογενή φάση μέσω διεργασίας HAT. Στο Σχήμα 8.6 παρουσιάζουμε την χρονική εξέλιξη των φασμάτων UV-Vis των ριζών DPPH$^{\bullet}$ που αλληλεπίδρασαν με υβριδικά υλικά HALP@SiO_2.*

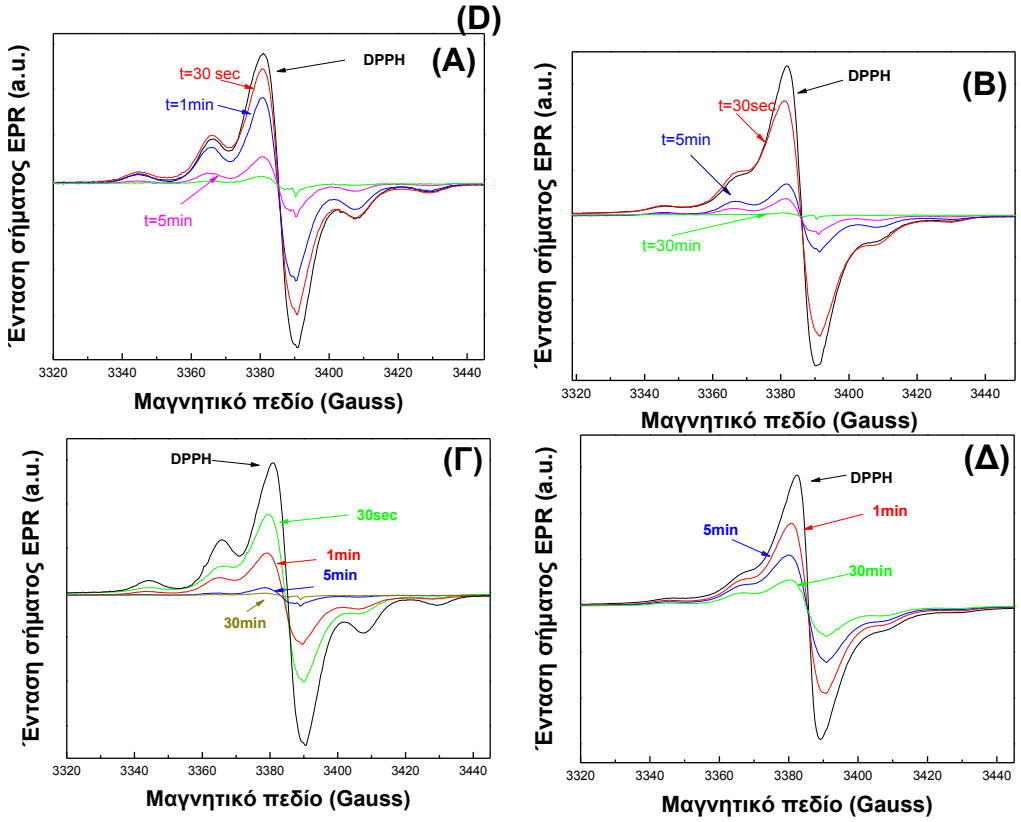


* Το αιώρημα HALP@SiO_2 σε μεθανόλη δίνει ένα χαρακτηριστικό καφέ χρώμα του οποίου η απορρόφηση έχει αφαιρεθεί από τα κινητικά φάσματα UV Vis (Σχήμα II.1)



Σχήμα 8.6. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis της αντίδρασης (Α) [HALP@SiO_2[OX50]:DPPH$^\bullet$], (Β) [HALP@SiO_2[A90]:DPPH$^\bullet$], (Γ) [HALP@SiO_2[A300]:DPPH$^\bullet$] και (Δ) [HALP@SiO_2[S300]:DPPH$^\bullet$], με αποτέλεσμα την απόσβεση της απορρόφησης των ριζών DPPH$^\bullet$ στα 515 nm. Οι αντιδράσεις μελετήθηκαν στους 25^{o}C για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και [HALP@SiO_2]= 164 mg/L

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 8.6, η αλλεπίδραση των υβριδικών υλικών HALP@SiO_2 με τις ρίζες DPPH$^\bullet$ οδηγεί στη μείωση της έντασης της απορρόφησης στα 515 nm, ωστόσο σε διαφορετικά ποσοστά για κάθε σύστημα και με διαφορετικές ταχύτητες απόσβεσης της απορρόφησης όπως θα αναλύσουμε παρακάτω. Στο Σχήμα 8.7 παρουσιάζουμε τα κινητικά φάσματα EPR των αντιδράσεων [HALP@SiO_2:DPPH$^\bullet$]στους 25^{o}C.

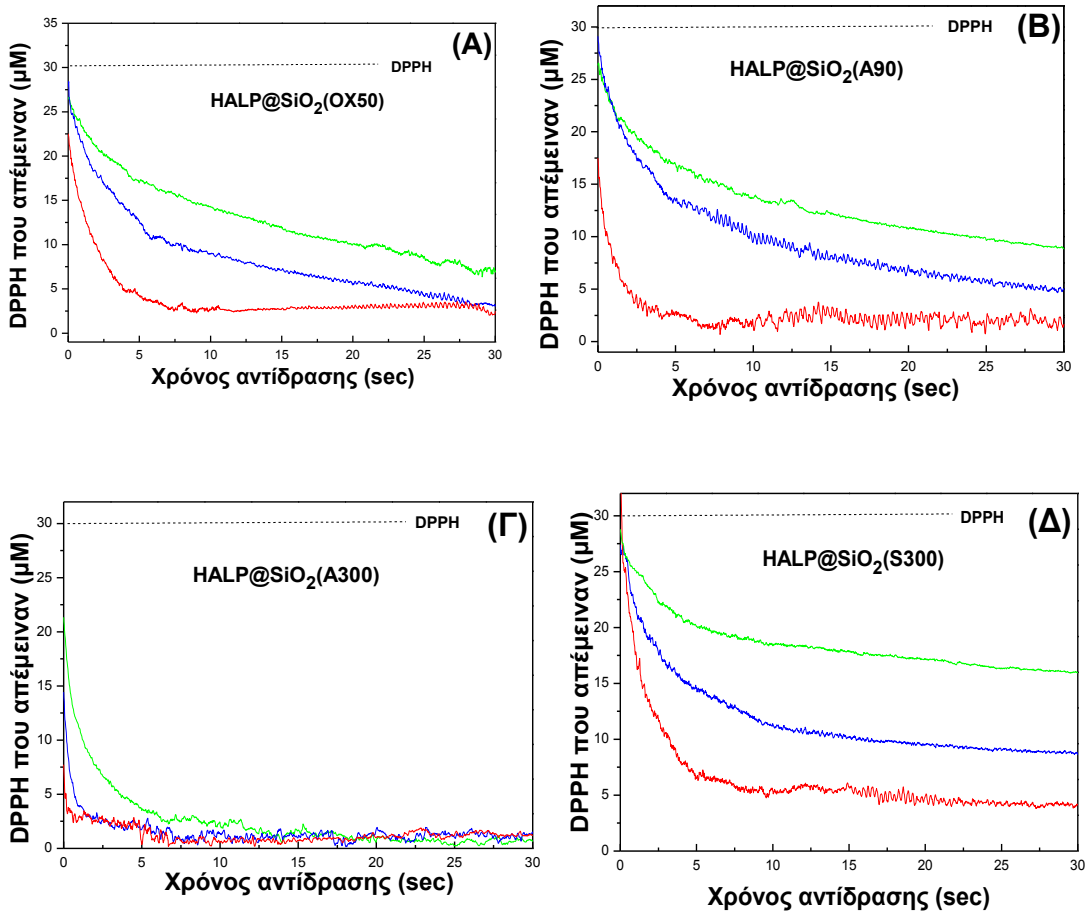


Σχήμα 8.7. Κινητικά φάσματα EPR χρονικής εξέλιξης των αντιδράσεων (Α) [HALP@SiO_2[OX50]-:DPPH$^\bullet$], (Β) [HALP@SiO_2[A90]:DPPH$^\bullet$], (Γ) [HALP@SiO_2[A300]:DPPH$^\bullet$] και (Δ)HALP@SiO_2[S300]:DPPH$^\bullet$] εντός 30 min. Οι αντιδράσεις καταγράφηκαν στους 25^{o}C για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και [HALP@SiO_2]=164 mg/L

Όπως διαπιστώνουμε από τα φάσματα EPR, όλα τα υβριδικά υλικά [HALP@SiO_2-HALP] προκαλούν γρήγορη εξουδετέρωση των ριζών $DPPH^{\bullet}$, η οποία εμφανίζεται ως μείωση της έντασης του σήματος EPR. Συνεπώς τα δεδεμένα EPR, αποτελούν απόδειξη ότι η μείωση της απορρόφησης των φάσματος UV-Vis (Σχήμα 8.6) κατά την αλληλεπίδραση των υβριδικών υλικών [HALP@SiO_2] με τις ρίζες $DPPH^{\bullet}$ οφείλεται σε εξουδετέρωση των ριζών $DPPH^{\bullet}$ από τα υβριδικά υλικά και όχι σε άλλα φαινόμενα που θα μπορούσαν να επιφέρουν μείωση της απορρόφησης στα 515 nm.

Μελέτη επίδρασης μεγέθους σωματιδίων στη διεργασία HAT

Στο Σχήμα 8.8 παρουσιάζουμε τις κινητικές καμπύλες της απορρόφησης στα 515 nm, τα οποία απεικονίζουν τη χρονική εξέλιξη των αντιδράσεων των υλικών [SiO_2-HALP] με τις ρίζες $DPPH^{\bullet}$ Οι κινητικές μελετήθηκαν για $[DPPH]_0$=30.0±0.1μM και για τρεις διαφορετικές μάζες από τα υβριδικά υλικά (82 mg/L (πράσινη γραμμή), 164 mg/L (μπλε γραμμή) και 320 mg/L (κόκκινη γραμμή).



Σχήμα 8.8. Κινητικά καμπύλες των συστημάτων (A) [HALP@SiO_2[OX50]:$DPPH^{\bullet}$], (B) [HALP@SiO_2[A90]:$DPPH^{\bullet}$], (Γ) [HALP@SiO_2[A300]:$DPPH^{\bullet}$] και (Δ) [HALP@SiO_2[S300]:$DPPH^{\bullet}$] καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm. Οι αντιδράσεις μελετήθηκαν στους 25°C για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και διαφορετικές μάζες των υλικών HALP@SiO_2 [82 mg/L (πράσινη γραμμή), 164 mg/L (μπλε γραμμή) και 320 mg/L (κόκκινη γραμμή)].

Η κινητική των αντιδράσεων [HALP@SiO_2:DPPH•], δείχνει μία γρήγορη απόσβεση των ριζών DPPH• για χρόνο αντίδρασης έως 2 λεπτά, η οποία αντιστοιχεί σε διεργασία HAT[63], και η οποία ακολουθείται από μια πιο αργή μεταγενέστερη φάση μείωσης των ριζών. Όπως έχουμε ήδη περιγράψει στο Κεφάλαιο 7, η γρήγορη αυτή φάση της αντίδρασης[63] αντιστοιχεί σε διεργασία HAT (μεταφοράς ατόμου υδρογόνου) από τις –OH ομάδες των φαινολικών μορίων του HALP στις ρίζες DPPH• και περιγράφεται από τις αντιδράσεις (7.1α και 7.1β):

$$ArOH + DPPH^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet} + H^{\bullet} + DPPH^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet} + DPPH{-}H$$

$$(ArO^{\bullet})OH + DPPH^{\bullet} \rightarrow Ar{:} + H^{\bullet} + DPPH^{\bullet} \rightarrow Ar + DPPH{-}H$$

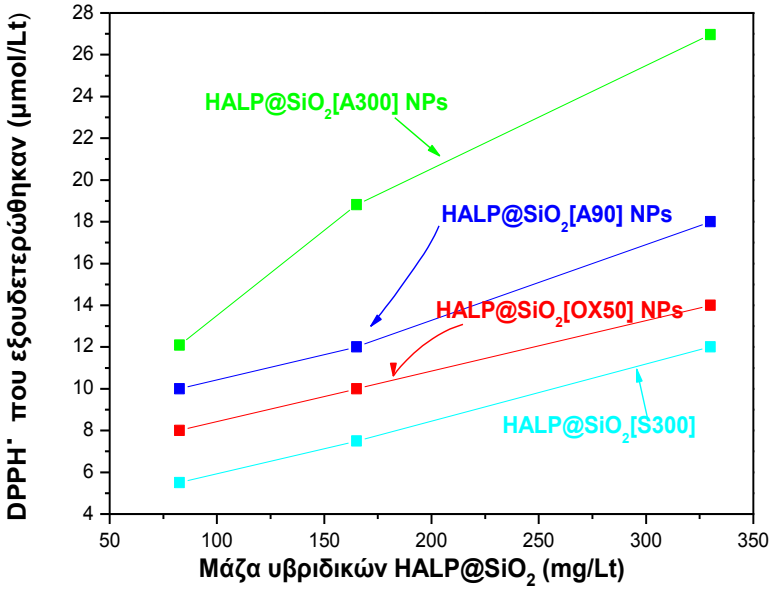
Όπου $ArO^{\bullet}+H^{\bullet}+DPPH^{\bullet}$ και $Ar{:}+H^{\bullet}+DPPH^{\bullet}$είναι η μεταβατική κατάσταση που περιγράφει τη διεργασία HAT. Στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης (αντίδραση 7.1α) σχηματίζεται μία ρίζα ημι-κινόνης ($ArO^{\bullet}$), η οποία έχει σύντομη διάρκεια ζωής, καθώς από μία δεύτερη -OH ομάδα του ίδιου φαινολικού μορίου μεταφέρεται **(H^+/e^-)** σε μία δεύτερη ρίζα DPPH• με αποτέλεσμα τη δημιουργία μία κινόνης ως προϊόν στο φαινολικό μόριο (αντίδραση 7.1β)[63, 74, 76, 77, 80].

Στον Πίνακα 8.5 παρουσιάζεται συνολικά η υπολογισθήσα ικανότητα των σωματιδίων HALP@SiO_2 στην εξουδετέρωση ελευθέρων ριζών μέσω διεργασίας HAT σε ετερογενή φάση. Η ποσοτική ανάλυση των κινητικών και ο ποσοτικός προσδιορισμός των ριζών DPPH• που εξουδετερώθηκαν έγινε μέσω θεωρητικής προσομοίωση της γρήγορης φάσης της αντίδρασης*. Στον ίδιο πίνακα για λόγους σύγκρισης, ο αριθμός των ριζών DPPH• που εξεδετερώνονται κανονικοποίηθηκε ως προς την ίδια μάζα HALP, σύμφωνα με το ποσοστό οργανικού μέρους HALP στα υβριδικά υλικά όπως προσδιορίστηκε από θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA) στην παράγραφο 8.2.1.3. Επιπλέον στο Σχήμα 8.9 παρουσιάζουμε σε διάγραμμα τον Πίνακα 8.5.

Πίνακας 8.5. Αριθμός ριζών DPPH• που εξουδετερώνονται από σωματίδια HALP@SiO_2 σε σύγκριση με το αρχικό HALP-σε ομογενή φάση

Υλικό	**Αριθμός** ριζών DPPH• (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά 320 mg/Lt υλικού	**Αριθμός** ριζών DPPH• (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά **g** υλικού	**Αριθμός** ριζών DPPH• (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά **g** HALP
HALP	117.0	351.0	351.0
HALP@SiO_2[OX50] NPs	14.0	42.0	280
HALP@SiO_2[A90] NPs	18.0	54.0	514
HALP@SiO_2[A300] NPs	26.6	79.8	832
SiO_2[S300]-HALP	12.0	36.0	252

* Η μέθοδος περιγράφεται στο Παράρτημα Ι.



Σχήμα 8.9. Αριθμός των ριζών DPPH• που εξουδετερώθηκαν από τις διαφορετικές μάζες των σωματιδίων HALP@SiO_2 μέσω διεργασίας HAT. Τα συστήματα [HALP@SiO_2:DPPH•] μελετήθηκαν στους 25°C για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και HALP@SiO_2 =[82mg/Lt, 164mg/Lt και 320mg/Lt]

Από τα δεδομένα του Πίνακα 8.5 και το Διάγραμμα του Σχήματος 8.9 προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

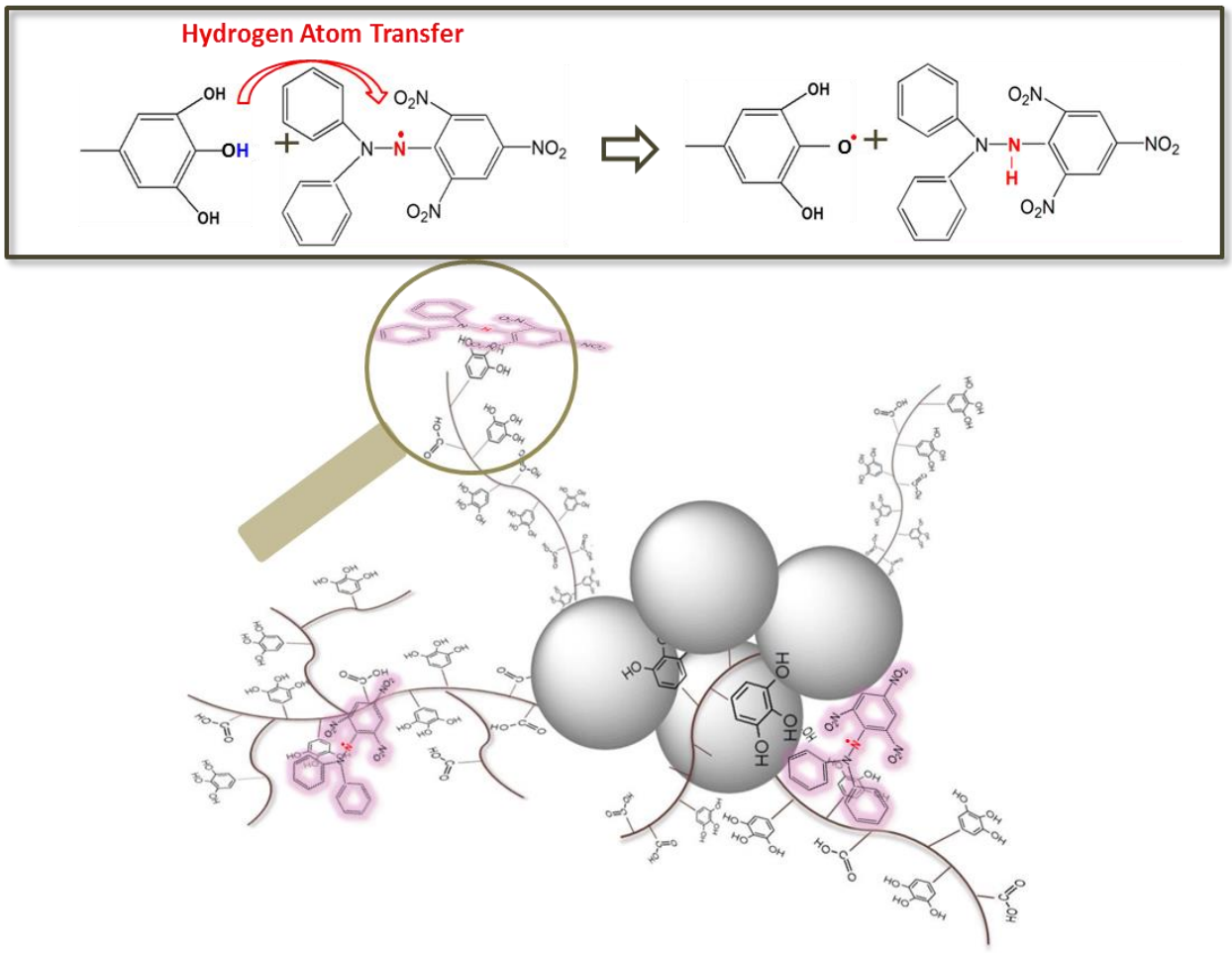
(i) Αυξάνοντας τη μάζα των υβριδικών υλικών που αλληλεπιδρούν με μία σταθερή συγκέντρωση ριζών DPPH•, αυξάνεται και ο αριθμός των ριζών DPPH• που εξουδετερώνονται μέσω διεργασίας HAT (t<2min) με την αύξηση αυτή να είναι σχεδόν γραμμική για κάθε υλικό.

(ii) Για ίδια μάζα υβριδικών υλικών HALP@SiO_2 που αλληλεπιδρούν με την ίδια συγκέντρωση ριζών DPPH•: τα μικρότερα σωματίδια (μεγαλύτερη SSA) εξουδετερώνουν μεγαλύτερο αριθμό ριζών DPPH• (μM) μέσω διεργασίας HAT σε σύγκριση με τα τα μεγαλύτερα σωματίδια (μικρότερη SSA). Συνεπώς τα μικρότερα νανοσωματίδια HALP@SiO_2[A300] είναι πιο δραστικά αντιοξειδωτικά για την ίδια μάζα υλικού σε σχέση με τα μεγαλύτερα HALP@SiO_2[OX50] νανοσωματίδια.

(iii) Τα σωματίδια με βάση την κολλοειδή σίλικα HALP@SiO_2[S300] είναι λιγότερο δραστικά ως αντιοξειδωτικά σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια HALP@SiO_2 για την ίδια μάζα υλικού.

Για την καλύτερη κατανόηση αυτών των δεδομένων, το Σχήμα 8.11 ανακεφαλαιώνει σχηματικά τη διεργασία HAT, όπου η εξουδετέρωση των ριζών DPPH• δημιουργείται μέσω της διεργασίας μεταφοράς ατόμου Υδρογόνου, όπου [H^+] και [e^-] μεταφέρονται **ταυτόχρονα** από την ίδια OH ομάδα του HALP σε μια ρίζα DPPH• (αποδέκτη)[63]. Μαυτό τον τρόπο περιγράφεται η αντιοξειδωτική δραση των πολυφαινολικών μορίων, όπως έχει μελετηθεί βιβλιογραφικά σε

ομογενή φάση [74, 76, 77, 80]. Επίσης πρόσφατα η ομάδα μας έδειξε στη βιβλιογραφία[63] ότι μπορούν να παραχούν νανο-υβριδικά υλικά από την ακινητοποίηση μονομερών μορίων γαλλικού οξέος με πολύ καλές αντιοξειδωτικές ιδιότητες[63]. Τα δεδομένα της παρούσας παραγράφου αποδεικνύουν λοιπόν ότι τα νανοϋβρικά υλικά SiO_2-HALP που παρήχθησαν, δρουν αντιοξειδωτικά μέσω διεργασίας HAT στις ρίζες του DPPH•.

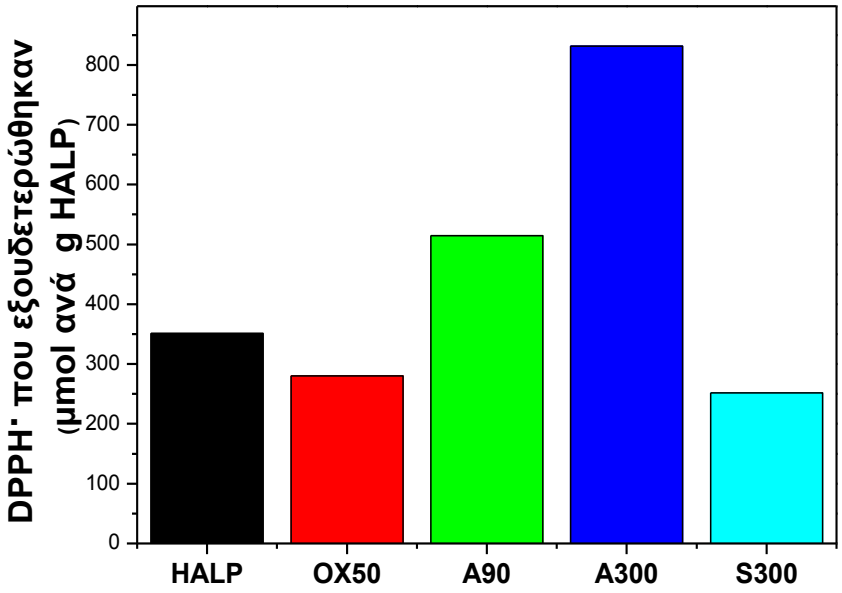


Σχήμα 8.10. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού μεταφοράς ατόμου υδρογόνου (HAT) από τις φαινολικές (-OH) ομάδες των σωματιδίων HALP@SiO_2 στις ρίζες DPPH•

8.2.3. Μηχανισμός δράσης πολυφαινολών HALP σε ετερογενή φάση σε σύγκριση με την ομογενή

Στο Σχήμα 8.11 παρουσιάζουμε το διάγραμμα του αριθμού των ριζών DPPH• που εξουδετερώνονται από τα σωματίδια HALP@SiO_2 ανά g HALP*. Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζουμε τον αριθμό των ριζών DPPH• που εξουδετερώθηκαν από το πολυφαινολικό HALP σε ομογενή φάση.

*Τα αποτελέσματα κανονικοποιήθηκαν ανά g HALP με βάση το ποσοστό του HALP στην επιφάνεια των σωματίδιων, όπως προσδιορίστηκε από θερμικές μετρήσεις (παράγραφος 8.2.1.3)



Σχήμα 8.11. Διάγραμμα του αριθμού των ριζών DPPH$^{\bullet}$ που εξουδετερώνονται από τα σωματίδια HALP@SiO_2 ανά g HALP σε σύγκριση με το ομογενές HALP.

Το Σχήμα 8.11 αποδεικνύει ότι το ομογενές HALP μπορεί να εξουδετερώσει 351 μmol ριζών DPPH$^{\bullet}$ ανά g υλικού, ενώ ο αριθμός των ριζών που εξουδετερώνουν τα υβριδικά υλικά (ανά g HALP) ακολουθούν την εξής τάση:

HALP@SiO_2[A300] >> HALP@SiO_2[A90] >> HALP ≥ HALP@SiO_2[OX50] >HALP@SiO_2[S300]

Αυτή η μη-προφανής τάση αντιοξειδωτικής ικανότητας που εμφανίζουν τα υβριδικά υλικά μπορεί να γίνει κατανοητή αν λάβουμε υπόψην το μέγεθος των πόρων και την επιφανειακή πυκνότητα του HALP στην επιφάνεια των υβριδικών υλικών, όπως αναλύσαμε στην παράγραφο 8.2.1.4 όπου τα σωματίδια με τη μεγαλύτερη SSA (μικρότερα νανοσωματίδια) HALP@SiO_2[A300], έχουν χαμηλότερη επιφανειακή πυκνότητα σε HALP (2-3 μακρομόρια HALP ανά 10×10 nm^2), σε σύγκριση με τα σωματίδια HALP@SiO_2[OX50] με τη μικρότερη SSA (μεγαλύτερα νανοσωματίδια), τα οποία εμφανίζουν επιφανειακή πυκνότητα σε HALP (15-20 μακρομόρια HALP ανά 10×10 nm^2). Ωστόσο, τα μακρομόρια HALP τα οποία είναι καλύτερα διεσπαρμένα στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων της SiO_2 εμφανίζουν καλύτερες αντιοξειδωτικές ικανότητες, καθώς μπορούν να εξουδετερώσουν μεγαλύτερη συγκέντρωση ριζών DPPH$^{\bullet}$. Έτσι οι πυκνές δομές της επιφάνειας σε HALP αναστέλλουν την ικανότητα των υβριδικών υλικών να δρουν μέσω διεργασίας HAT στις ρίζες του DPPH$^{\bullet}$. Αυτό εξηγεί και την χειρότερη αντιοξειδωτική ικανότητα που εμφανίζει η κολλοειδής HALP@SiO_2[S300] όπου σε σχέση με τα νανοσωματίδια HALP@SiO_2[A300] εμφανίζει μεγαλύτερους κινητικούς φραγμούς

καθώς λόγω της δομής που εμφανίζουν τα μακρομόρια του HALP δεν μπορούν να εισχωρήσουν και να καταλάβουν θέση στο εσωτερικό των διάκενων της SiO_2[S300] και συνεπώς η προσβασιμότητα των ριζών $DPPH^{\bullet}$ είναι περιορισμένη. **Συμπερασματικά** τα αποτελέσματα δείχνουν ότι:

[i] τα μαρκομόρια HALP σε ετερογενή φάση, τα οποία έχουν διεσπαρεί σε επιφάνεια νανοσωματιδίων SiO_2 επιτυγχάνουν 300% καλύτερες αντιοξειδωτικές ικανότητες μέσω διεργασίας HAT από το HALP σε ομογενή φάση.

[ii] Με τον έλεγχο του τύπου των σωματιδίων και του ποσοστού του HALP της επιφάνειας μπορούμε να ελέγχουμε και να βελτιστοποιήσουμε την απόδοση των υβριδικών αντιοξειδωτικών μέσω διεργασίας HAT: καθώς μέσω χαμηλής επιφανειακής πυκνότητας σε HALP στην επιφάνεια της SiO_2 μπορούν να αποφευχθούν οι επιδράσεις αναστολής που προκαλούνται από τις αλληλεπιδράσεις HALP-HALP

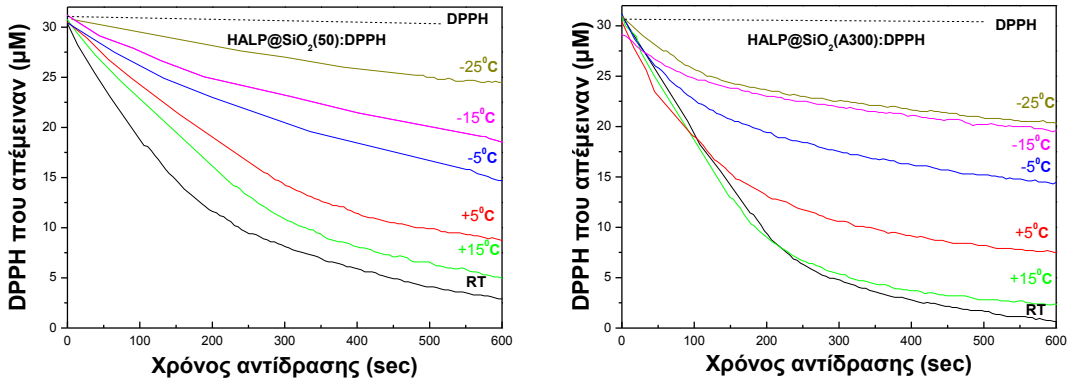
[iii] Έτσι **τα μακρομόρια HALP είναι ικανά να εξουδετερώσουν έως 800 μmoles $DPPH^{\bullet}$ ανά γραμμάριο HALP καθώς η υβριδική δομή του HALP@SiO_2[A300] επιτυγχάνει έως 300% βελτίωση της αντιοξειδωτικής ικανότητας του πολυμερούς HALP!**

[iv] Τα νανοσωματίδια HALP@SiO_2 είναι πιο δραστικά αντιοξειδωτικά σε σύγκριση με το υβριδικό HALP@SiO_2[S300] με βάση την κολλοειδή σίλικα.

[v] Τα σωματίδια HALP@SiO_2 εμφανίζουν καλή αντιοξειδωτική ικανότητα όταν επαναχρησιμοποιηθούν, καθώς ανακτούν την ικανότητά τους σε ποσοστό 60%. Η επαναχρησιμοποίηση των υβριδικών υλικών παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα II.3 .

8.2.4. Θερμοδυναμική μελέτη διεργασίας HAT του συστήματος [HALP@SiO_2:$DPPH^{\bullet}$]

Στην παράγραφο αυτή μελετήσαμε τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά της διεργασίας HAT από το ετερογενές σύστημα [HALP@SiO_2:$DPPH^{\bullet}$]. Για το σκοπό αυτό καταγράφηκαν οι κινητικές των αντιδράσεων σε θερμοκρασίες από 25°C έως -25°C (κάθε 10°C) ενώ τα συστήματα που μελετήθηκαν είναι (i) [HALP@SiO_2[OX50]:$DPPH^{\bullet}$] και (ii) [HALP@SiO_2[A300]:$DPPH^{\bullet}$].Στο Σχήμα 8.12 απεικονίζονται οι κινητικές των αντιδράσεων [HALP@SiO_2[OX50]:$DPPH^{\bullet}$] και [HALP@SiO_2[A300]:$DPPH^{\bullet}$] σε θερμοκρασίες από 25°C έως -25°C (κάθε 10°C).



Σχήμα 8.12. Κινητικές καμπύλες του συστήματος (A) [HALP@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$] και (B) [HALP@SiO_2[A300]:DPPH$^{\bullet}$] καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm. Οι αντιδράσεις μελετήθηκαν σε θερμοκρασίες αντίδρασης από 25°C έως -25°C (κάθε 10°C) για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και [HALP@SiO_2=320 mg/L].

Από το Σχήμα 8.12 παρατηρούμε ότι για τα ετερογενοποιημένα συστήματα [SiO_2-HALP:DPPH$^{\bullet}$], ο ρυθμός της διεργασίας HAT εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία της αντίδρασης καθώς η κινητική των αντιδράσεων μειώνεται εκθετικά με τη μείωση της θερμοκρασίας και για τα δύο συστήματα. Αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη του εξώθερμου θερμοδυναμικού βήματος/φράγματος. Στον Πίνακα 8.6 παρουσιάζονται οι αρχικοί ρυθμοί *(k)* απόσβεσης της απορρόφηση στα 515 nm (για t<2min), από τις κινητικές καμπύλες των συστημάτων [[HALP@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$] και [HALP@SiO_2[A300]:DPPH$^{\bullet}$] σε διάφορες θερμοκρασίες που αντιστοιχεί σε διεργασία HAT.

Πίνακας 8.6. Αρχικοί ρυθμοί *(k)* απόσβεσης της απορρόφησης στα 515 nm από τις κινητικές καμπύλες των συστημάτων HALP@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$] και [HALP@SiO_2[A300]:DPPH$^{\bullet}$] σε διάφορες θερμοκρασίες

Θερμοκρασία αντίδρασης	[SiO_2[OX50]-HALP:DPPH$^{\bullet}$]	[SiO_2[A300]-HALP:DPPH$^{\bullet}$]
	k (x10^{-4}) $M^{-1}s^{-1}$	
25°C	9.90	11.81
15°C	7.77	10.22
5°C	5.89	9.44
-5°C	3.72	6.07
-15°C	2.85	5.09
-25°C	1.35	3.87

Όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 7.2 του Κεφαλαίου 7, η αρχική φάση στην κινητική καμπύλη αντιστοιχεί σε διεργασία HAT. Έτσι η ανάλυση των κινητικών έγινε με χρήση των σχέσεων Arrhenius (4.15) [20, 21] και Eyring-Polanyi (4.22)[95, 96] με βάση τους αρχικούς ρυθμούς *(k)* που

προσδιορίστηκαν για την αντίδραση [HALP@SiO_2:DPPH$^{\bullet}$] σε διάφορες θερμοκρασίες[*] (Πίνακας 7.3).

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 8.6, υπολογίζουμε την ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας HAT ως εξής: κατασκευάζουμε τα διαγράμματα Arrhenius (ln*k* *vs.* (1/T)) όπως απεικονίζονται στα Σχήματα 8.13Α και 8.14Α των συστημάτων HALP@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$] και [HALP@SiO_2[A300]:DPPH$^{\bullet}$], αντίστοιχα. Όταν η διεργασία καθορίζεται από ένα **κύριο κινητικό βήμα τότε το διάγραμμα Arrhenius είναι μία ευθεία**. Αντιθέτως αν υπάρχουν περισσότερα κινητικά βήματα με ισοδύναμες ταχύτητες, τότε το διάγραμμα Arrhenius μπορεί να αποτελείται από πολλαπλά βήματα. Από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων των Σχημάτων 8.13Α και 8.14Α στη σχέση εξίσωση Arrhenius (4.14) προσδιορίσαμε τα μεγέθη Ea και A από τη σχέση (4.15)[119, 120]

$$\ln k = -\frac{\mathrm{Ea}}{\mathrm{RT}} + \ln \mathrm{A}$$

Έτσι οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης της διεργασίας HAT των συστημάτων HALP@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$] και [HALP@SiO_2[A300]:DPPH$^{\bullet}$], υπολογίστηκε σε Ea=+23.8±0.5 kJ/mol και Ea=+13.8±0.2 kJ/mol, αντίστοιχα, και εκφράζει τον ενεργειακό φραγμό που πρέπει να υπερκαλυφθεί για να λάβει χώρα η διεργασία. Οι τιμές αυτή θα συγκριθούν στη συνέχεια με τις τιμές Ea της διεργασίας HAT υβριδικών υλικών από φυσικό χουμικό οξύ και του μονομερούς Γαλλικού οξέος.

Στη συνέχεια, υπολογίσαμε τις τιμές της ενθαλπίας της μεταβατικής κατάστασης ($\Delta H^{\ddagger}$) με βάση τα διαγράμματα Eyring-Polanyi [$\left(ln\frac{k}{T}\right)$ *vs.* (1/T)] όπως απεικονίζονται στα Σχήματα 8.13Β και 8.14Β των συστημάτων [HALP@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$] και [HALP@SiO_2[A300]:DPPH$^{\bullet}$], αντίστοιχα, από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Eyring-Polanyi μέσω της σχέσης (4.22)[95, 96]

$$\ln k = \ln \frac{\mathrm{k_B}}{\mathrm{h}} \mathrm{T} + \frac{\Delta \mathrm{S}^{\ddagger}}{\mathrm{R}} - \frac{\Delta \mathrm{H}^{\ddagger}}{\mathrm{R}} \left(\frac{1}{\mathrm{T}}\right)$$

Επιπλέον, από τα ίδια Eyring-Polanyi διαγράμματα (Σχήματα 8.13Β και 8.14Β) υπολογίσαμε την εντροπία της μεταβατικής κατάστασης ($\Delta S^{\ddagger}$) προσδιορίζοντας την τιμή του y από το σημείο τομής του y όταν το x=0 και σύμφωνα με τη σχέση [95, 96]

$$\mathrm{y(x=0)} = \ln \frac{\mathrm{k_B}}{\mathrm{h}} + \frac{\Delta \mathrm{S}^{\ddagger}}{\mathrm{R}}$$

Το μέγεθος αυτό προσδιορίστηκε διατηρώντας σταθερή την τιμή της ενθαλπίας $\Delta H^{\ddagger}$ και όχι από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων αφήνοντας ελεύθερο το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$, το οποίο

[*] Ένα παράδειγμα προσδιορισμού των αρχικών ρυθμών (*k)* της αντίδρασης παρουσιάζεται στην παράγραφο 6.1.8 του Κεφαλαίου 6.

προσδίδει αβεβαιότητα στο $\Delta S^{\ddagger}$ και κατά συνέπεια στην ενέργεια Gibbs $\Delta G^{\ddagger}$ της αντίδρασης. Στο παράρτημα Ι.1 αναλύουμε με λεπτομέρεια τη μέθοδο εκτίμησης σφάλματος στα θερμοδυναμικά μεγέθη**.**

Όπως περιγράψαμε αναλυτικά στο κεφάλαιο 4, η ενέργειας ενεργοποίησης Ea μίας αντίδρασης συνδέεται με το $\Delta H^{\ddagger}$ μέσω της θεμελιώδους σχέσης (4.34) [161]

$$Ea= \Delta H^{\ddagger} +RT \rightarrow \Delta H^{\ddagger} =Ea-RT$$

όπου για T=300K, RT=2.49 kJ/mol άρα η εξίσωση (4.34) διαμορφώνεται σε

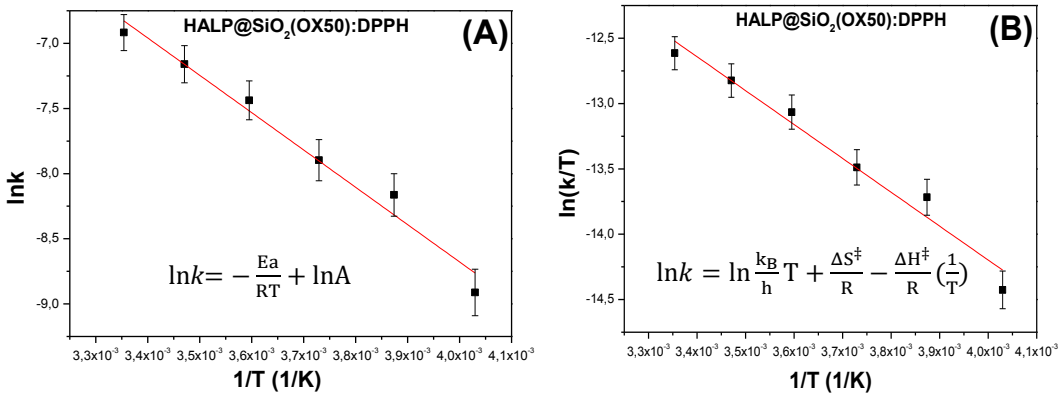
$$\mathbf{\Delta H^{\ddagger} =Ea-2.49\ (T=300K)}$$

Επιπλέον η τιμή της ενέργειας Gibbs της μεταβατικής κατάστασης $\Delta G^{\ddagger}$ προσδιορίστηκε από τη σχέση (4.14)

$$\Delta G^{\ddagger}=\Delta H^{\ddagger}-T\Delta S^{\ddagger}$$

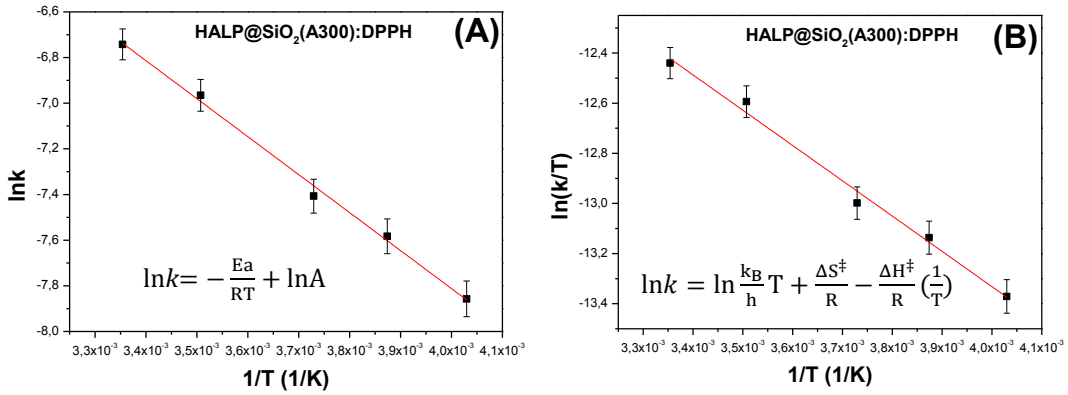
Το $\Delta G^{\ddagger}$ δεν δίνει πληροφορίες σχετικά με τη δυνατότητα πραγματοποίησης μιας αντίδρασης, αλλά εξαρτάται από τη σταθερότητα της μεταβατικής κατάστασης και σχετίζεται με την ταχύτητα της αντίδρασης.

Τα διαγράμματα Arrhenius και Eyring-Polanyi της διεργασίας HAT της αντίδρασης [HALP@SiO_2(OX50):DPPH$^{\bullet}$] παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.13. Οι ευθείες γραμμές είναι προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων των σχέσεων (4.14) και (4.22).



Σχήμα 8.13. (A) Διάγραμμα Arrhenius της διεργασίας HAT του συστήματος [HALP@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$] και (B) Διάγραμμα Eyring-Polanyi του ίδιου συστήματος.

Στο Σχήμα 8.14 παρουσιάζουμε τα διαγράμματα Arrhenius και Eyring-Polanyi της διεργασίας HAT του συστήματος [HALP@SiO_2[A300]:DPPH$^{\bullet}$].



Σχήμα 8.14. (Α) Διάγραμμα Arrhenius της διεργασίας HAT του συστήματος [HALP@SiO_2[A300]:$DPPH^•$] και **(Β) Διάγραμμα Eyring-Polanyi** του ίδιου συστήματος.

Όλα τα θερμοδυναμικά μεγέθη παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 8.7 ενώ το ενεργειακό διάγραμμα της διεργασίας HAT των συστημάτων [HALP@$SiO_2$$DPPH^•$] παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.15.

Πίνακας 8.7. Σύγκριση θερμοδυναμικών μεγεθών της διεργασίας HAT των συστημάτων [HALP@SiO_2[OX50]:$DPPH^•$] και [HALP@SiO_2[A300]:$DPPH^•$] σε σύγκριση με του ομογενούς HALP

Αλληλεπιδρών σύστημα	**Εα** από εξίσωση Arrhenius **(kJ/mol)**	**ΔH‡** από εξίσωση Eyring-Polanyi **(kJ/mol)**	**ΔH‡** από σχέση (4.34) **(kJ/mol)**	**ΔS‡ (kJ/mol)**	**ΔG‡ (kJ/mol) σε RT** $\Delta G^‡=\Delta H^‡-T\Delta S^‡$
HALP@SiO_2[50]:$DPPH^•$	+23.8±0.5	+21.4±0.3	+21.3±0.5	-0.22±0.03	+87.4±1
HALP@SiO_2[A300]:$DPPH^•$	+13.8±0.2	+11.5±0.2	+11.3±0.2	-0.26±0.02	+89.5±1
HALP:$DPPH^•$	+27.8±0.2	+24.8±0.3	+25.3±0.3	-0.21±0.03	+88.3±1

Σύμφωνα με τον Foti *et al.*[62], στην ενέργεια ενεργοποίησης Ea της διεργασίας μεταφοράς ατόμου υδρογόνου (HAT) από διάφορα φαινολικά μόρια στη ρίζα $DPPH^•$ επιδρούν οι εξής παράγοντες:

a. στερεοχημικές επιδράσεις,
b. ηλεκτρονιακές επιδράσεις από τους υποκαταστάτες των φαινολών
c. οι ενδομοριακοί δεσμοί Η
d. η ενθαλπία του δεσμού διάσπασης (BDEs) ArO-H

Συνεπώς καθώς στο μηχανισμό HAT η Ενθαλπία Διάσπασης του Δεσμού (BDE) O-H είναι η θερμοδυναμική παράμετρος-κλειδί για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των πολυφαινολών από τη σχέση (3.25) που προτάθηκε από τον Foti *et al.* [264]

$$\mathbf{Ea(kcal/mole)=0.918\ BDE(kcal/mole)-70.27}$$

Οι τιμές του BDE(ArOH) για τα ετερογενοπιημένα πολυφανολικά συστήματα HALP@SiO_2 σε σύγκριση με το ομογενές HALP, παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.8.

Πίνακας 8.8. τιμές BDE του δεσμού O-H των πολυφαινολών για τα υβρικά υλικά HALP@SiO_2 σε σύγκριση με του ομογενούς HALP

Αλληλεπιδρών σύστημα	**BDE (ArO-H) kcal/mol (kJ/mol)**
HALP@SiO_2[OX50]:DPPH$^\bullet$	82.7 (345.7)
HALP@SiO_2[A300]:DPPH$^\bullet$	80.1 (334.8)
HALP:DPPH$^\bullet$	83.8 (350.5)

Σύμφωνα με τον Πίνακα 8.8. αξιοσημείωτο είναι ότι η ετερογενοποίηση και διασπορά του HALP στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων οποία επέφερε μείωση στην Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού O-H [BDE(ArO-H)] έως 3.7 kcal/mol, δηλαδή έως 15.7 kJ/mol.

Από σύγκριση των θερμοδυναμικών παραμέτρων του Πίνακα 8.7 μεταξύ των δύο συστημάτων καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

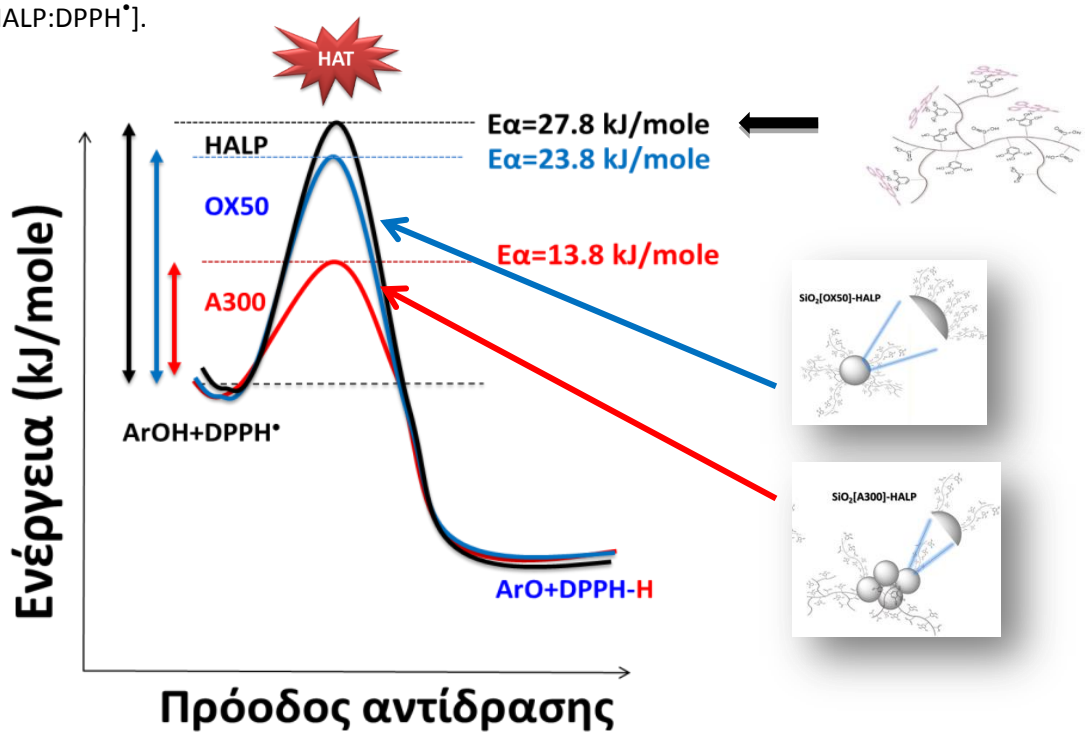
(i) Το μέγεθος των νανοσωματιδίων έχει μεγάλη επίδραση στην ενέργεια ενεργοποίησης (Ea) της διεργασίας HAT του συστήματος [HALP@SiO_2:DPPH$^\bullet$] όπου **Ea[HALP@SiO_2(OX50)]=**23.8kJ/mol**>Ea[HALP@SiO_2(A300)]=**13.8kJ/mol (ΔE=10kJ/mol). Υπενθυμίζουμε την διαφορετική επιφανειακή πυκνότητα του HALP στην επιφάνεια των υβριδικών υλικών, όπου τα μακρομόρια HALP οποία είναι καλύτερα διεσπαρμένα στην επιφάνεια των μικρότερων νανοσωματιδίων HALP@SiO_2[A300] σε σύγκριση με τα μεγαλύτερα HALP@SiO_2[OX50] και για το λόγο αυτό εμφανίζουν καλύτερες αντιοξειδωτικές ιδιότητες συγκριτικά με τα υπόλοιπα υλικά. **Τα παρόντα αποτελέσματα αποδεικνύουν για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία ότι η καλύτερη διασπορά των πολυφαινολών στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, όπου περιορίζονται οι κινητικοί φραγμοί, διευκολύνει την αντίδραση των ριζών DPPH$^\bullet$ με τα μακρομόρια HALP, μειώνοντας την Ea της αντίδρασης κατά 10kJ/mol.** Το αποτέλεσμα αυτό προκύπτει από τη μείωση στη Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού O-H που επέφερε η διασπορά αυτή.

(ii) Η διασπορά των μακρομορίων HALP στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων διευκολύνει θερμοδυναμικά τη διεργασία HAT μειώνοντας τον ενεργειακό φραγμό που απαιτεί η αντίδραση, καθώς η Ea της HAT διεργασίας σε ομογενή φάση (Ea=27.8 kJ/mol) μειώνεται έως 14 kJ/mole μετά την ετερογενοποίηση. Γενικότερα τα μεγέθη Ea ακολουθούν την τάση

Ea(HALP)=27.8 kJ/mol **>Ea(HALP@SiO_2(OX50))**=23.8 kJ/mol **>Ea(HALP@SiO_2(A300))**=13.8 kJ/mol

(iii) Αξιοσημείωτο είναι ότι σύμφωνα με τον Πίνακα 8.7, τα μεγέθη $\Delta S^{\ddagger}$ και $\Delta G^{\ddagger}$ της μεταβατικής κατάστασης (διεργασία HAT) δεν μεταβάλλονται μετά την ετερογεοποίηση του HALP στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων SiO_2. Οι αρνητικές τιμές για $\Delta S^{\ddagger}$ υποδηλώνουν ότι η εντροπία μειώνεται κατά το σχηματισμό της μεταβατικής κατάστασης[266].

Στο Σχήμα 8.15 παρουσιάζουμε το ενεργειακό διάγραμμα των συστημάτων [HALP@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$] και [HALP@SiO_2[A300]:DPPH$^{\bullet}$] σε σύγκριση με το ομογενές σύστημα [HALP:DPPH$^{\bullet}$].



Σχήμα 8.15. Ενεργειακό διάγραμμα των συστημάτων [HALP@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$] και [HALP@SiO_2[A300]:DPPH$^{\bullet}$] σε σύγκριση με το ομογενές σύστημα [HALP:DPPH$^{\bullet}$].

8.2.5. Γενικά συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που εξάγουμε από τα αποτελεσμάτα της παραγράφου 8.2. είναι τα εξής:

[1] Τα νανο-υβριδικά HALP@SiO_2 υλικά εμφανίζονται πολύ αποτελεσματικά στην εξουδετέρωση ελευθέρων ριζών (όπως οι ρίζες $DPPH^{\bullet}$) σε διάλυμα.

[2] Από τη μελέτη τεσσάρων υβρικών υλικών HALP@SiO_2 κατανοήσαμε την επίδραση της επιφανειακής γεωμετρίας των υλικών υποστήριξης καθώς και της επιφανειακής πυκνότητας στις διεργασίες HAT.

[3] Επιπλέον, τα δεδομένα μας αποκάλυψαν ότι ακινητοποιημένα φαινολικά μακρομόρια HALP σε υλικό υποστήριξης SiO_2 διατηρούν το 50% της ικανότητας του για σχηματισμό σταθερών φαινολικών ριζών.

[4] Η κανονικοποίηση (ως προς ίδιο αριθμό μορίων HALP) μας αποκάλυψε ότι τα μεγαλύτερα νανοσωματίδια HALP@SiO_2 μπορούν να εξουδετερώσουν μικρότερο αριθμό ριζών $DPPH^{\bullet}$ (280μmol) ανά g HALP ενώ τα μικρότερου μεγέθους νανοσωματίδια HALP@SiO_2[A90] και HALP@SiO_2[A300] μπορούν να εξουδετερώσουν 514 και 832 μmol ριζών $DPPH^{\bullet}$ ανά g HALP, αντίστοιχα. Τα σωματίδια HALP@SiO_2[S300] με βάση την κολλοειδή σίλικα μπορούν να εξουδετερώσουν ακόμη μικρότερο αριθμό ριζών $DPPH^{\bullet}$ (252 μmoles) ανά g HALP. Η καλύτερη αυτή αντιοξειδωτική ικανότητα των μορίων HALP στην SiO_2[A300] επιτυγχάνεται εξαιτίας της καλύτερης διασποράς του HALP στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων.

[5] Τα μαρκομόρια HALP σε ετερογενή φάση, τα οποία έχουν διεσπαρεί σε επιφάνεια νανοσωματιδίων SiO_2 επιτυγχάνουν 300% καλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα μέσω διεργασίας HAT από το HALP σε ομογενή φάση.

[6] Η διασπορά του HALP στην επιφάνεια των σωματιδίων διευκολύνει θερμοδυναμικά τη διεργασία HAT καθώς εξασθενεί η Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού O-H με αποτέλεσμα τη μείωση της Ea εώς 24 kJ/mol σε σύγκριση με το ομογενές HALP.

[7] Οι αραιές δομές της επιφάνειας σε HALP (HALP@SiO_2[A300] NPs) διευκολύνουν τη διεργασία HAT από τις πολυφαινόλες στις ρίζες $DPPH^{\bullet}$ σε σύγκριση με τις πυκνότερες δομές της επιφάνειας των νανοσωματιδίων με HALP, μειώνοντας την Ea έως 10 kJ/mol (HALP@SiO_2[OX50] NPs).

[8] Τα υβριδικά υλικά HALP@SiO_2 μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν στην εξουδετέρωση ριζών $DPPH^{\bullet}$, ανακτώντας την αντιοξειδωτική τους ικανότητα σε ποσοστό έως 60%.

8.3. Το ετερογενές σύστημα LHA@SiO_2

Στην παράγραφο αυτή μελετήσαμε την αντιοξειδωτική ικανότητα του φυσικού χουμικού οξέος από Λιγνίτη (LHA) σε ετερογενή φάση, έπειτα από ακινητοποίηση των μακρομορίων LHA σε νανοσωματίδια SiO_2(OX50). Το συγκεκριμένο χουμικό πολυμερές επελέγει ανάμεσα σε διάφορα φυσικά χουμικά οξέα (εδάφους, Λεοναρδίτη) εξαιτίας της περισσότερο αρωματικής του δομής και του μεγάλου μοριακού βάρους των πολυφαινολών, τα οποία έχουν μεγάλη επίδραση στην αντιοξειδωτική του ικανότητα του υλικού σε ομογενή φάση όπως μελετήσαμε στο Κεφάλαιο 7. Στόχος της μελέτης αυτής της παραγράφου είναι η διερεύνηση της δυνατότητας βελτιστοποιήσης της αντιοξειδωτικής ικανότητας μετά τη διασπορά των φυσικών μακρομορίων LHA στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων SiO_2. Για τη μελέτη του ετερογονοποιημένου συστήματος [LHA@SiO_2:DPPH$^{\bullet}$] επιλέξαμε τα μεγαλύτερου μεγέθους νανοσωματίδια SiO_2[OX50] όπου σύμφωνα με τα δεδομένα της παραγράφου 8.2.1 επιτυγχάνεται το μεγαλύτερο ποσοστό εναπόθεσης του HALP στην επιφάνεια.

8.3.1. Χαρακτηρισμός υβριδικών υλικών LHA@SiO_2

Η επιτυχής ένθεση των μακρομορίων LHA στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων SiO_2[OX50] μελετήθηκε με φασματοσκοπία EPR και με μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) για τον υπολογισμό του ποσοστού του οργανικού μέρος του LHA στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων της SiO_2.

8.3.1.1. Θερμική ανάλυση

Ο προσδιορισμός του ποσοστού του οργανικού μέρους στα νανοσωματίδια LHA@SiO_2[OX50] επιτεύχθηκε μέσω των μετρήσεων θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) [*] (Σχήμα II.4) όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.9.[†]

Πίνακας 8.9. Ποσοστό οργανικού μέρους LHA στο υβριδικό LHA@SiO_2[OX50] όπως προσδιορίστηκε από θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA)

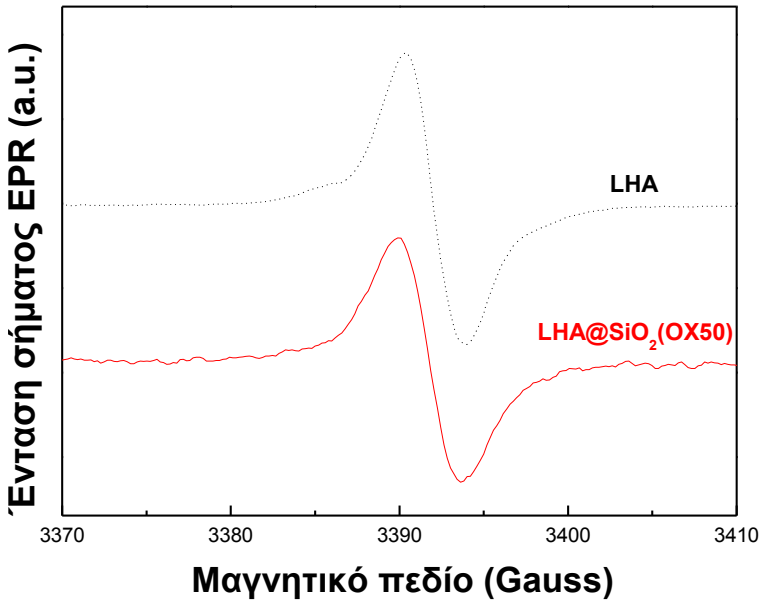
Υλικό	Ποσοστό APTES w/w%	Συνολικό ποσοστό (LHA+APTES) w/w%	Ποσοστό LHA [w/w]%
LHA@SiO_2[OX50]	1.1	9.3	8.2±0.5
HALP@SiO_2[OX50]	3.6	18.6	15.0±0.5

[*] προσδιορίστηκε από τη διαφορά [LHA@SiO_2-APTES]-[SiO_2-APTES]
[†] Τα διαγράμματα TG/DTA παρουσιάζονται στο Παράρτημα II-Σχήμα II.4

Τα δεδομένα του Πίνακα 8.9 δείχνουν ότι το ποσοστό του LHA που προσδέθηκε στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων SiO_2[OX50] είναι 46% χαμηλότερο σε σχέση με το ποσοστό του HALP που προσδέθηκε στην επιφάνεια των μεγαλύτερων SiO_2[OX50] νανοσωματιδίων. Συνεπώς τα βάση των μέχρι τώρα αποτελεσμάτων συμπεραίνουμε ότι τα μακρομόρια LHA βρίσκονται πιο διεσπαρμένα σε σύγκριση με τα μακρομόρια HALP στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων SiO_2[OX50].

8.3.1.2. Φασματοσκοπία EPR

Όπως και στην προηγούμενη παράγραφο, χρησιμοποιήσαμε τη φασματοσκοπία EPR για να προσδιορίσουμε το μέγιστο αριθμό των παραγόμενων σταθερών φαινολικών ριζών που σχηματίζει το υλικό LHA@SiO_2(OX50). Για να καταγράψουμε το μέγιστο αριθμό των ριζών αυτών τα υβριδικά νανοσωματίδια επωάστηκαν σε υδατικό διάλυμα σε pH=12 σε ατμοσφαιρικό O_2[208, 213] που οδηγεί σε διεργασία PCET όπως περιγράψαμε αναλυτικά στην παράγραφο 8.2.



Σχήμα 8.16. Φάσματα EPR σταθερών ριζών που σχηματίζει το υβριδικό υλικό LHA@SiO_2[OX50] σε σύγκριση με το αρχικό LHA (διακεκομένη γραμμή) (Για λόγους σύγκρισης τα σήματα κανονικοποιήθηκαν ως προς την ίδια ένταση)

Οι ρίζες που ανιχνεύτηκαν στο φάσμα EPR του LHA@SiO_2(OX50) ταυτοποιήθηκαν μέσω του παράγοντα g ο οποίος ισούται με 2.0040, όμοια με το αρχικό LHA. Η τιμή αυτή του παράγοντα g

είναι χαρακτηριστική φαινολικών ριζών[208, 214, 265]. Η ποσοτικοποίηση των σπιν* των σταθερών φαινολικών ριζών παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.10.

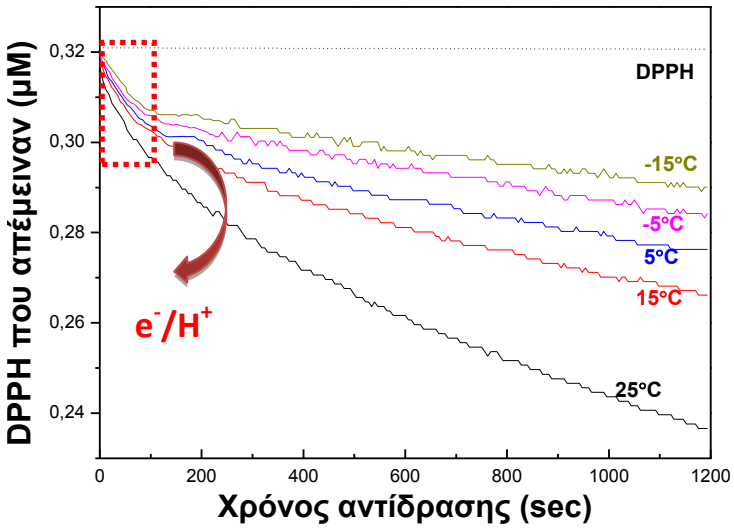
Πίνακας 8.10. Μέγιστη συγκέντρωση ριζών που σχηματίζει το υβριδικό LHA@SiO_2[OX50] σε σύγκριση με το αρχικό LHA

Υλικό	Φαινολικές ρίζες (μmol) ανά *g* LHA†
LHA	4.8±0.5
LHA@SiO_2[OX50] NPs	2.5±0.5

Η ποσοτικοποίηση των σπιν, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.10 αποδεικνύει ότι τα νανοσωματίδια μετά την επιφανειακή τροποποίηση διατηρούν τουλάχιστον 50% από την ικανότητα σχηματισμού ριζών του αρχικού LHA, όμοια με την περίπτωση του HALP.

8.3.2. Μελέτη αντοξειδωτικής ικανότητας συστήματος [LHA@SiO_2-DPPH•] μέσω HAT διεργασίας

Στο Σχήμα 8.17 απεικονίζεται η κινητική της αντίδρασης **[LHA@SiO_2[OX50]:DPPH•]** σε μεθανόλη για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης (από 25°C έως -15°C (κάθε 10°C)).



Σχήμα 8.17. Κινητικές καμπύλες του συστήματος [LHA@SiO_2[OX50]:DPPH•] καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm. Οι αντιδράσεις μελετήθηκαν σε θερμοκρασίες αντίδρασης από 25°C έως -15°C (κάθε 10°C) για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και [LHA@SiO_2[OX50]=320 mg/L].

Η κινητική του συστήματος [LHA@SiO_2[OX50]:DPPH•] δείχνει μία γρήγορη απόσβεση της απορρόφησης των ριζών DPPH• στα 515nm για χρόνο αντίδρασης έως 2 λεπτά, η οποία

* Η μέθοδος ποσοτικοποίησης των ριζών παρουσιάζεται στο Παράρτημα Ι.
† Για λόγους σύγκρισης οι τιμές κανονικοποιήθηκαν για ίδιο αριθμό LHA (ανά g LHA)

αντιστοιχεί σε διεργασία HAT[63]. Όπως έχουμε ήδη περιγράψει στην παράγραφο 8.2, η γρήγορη αυτή φάση της αντίδρασης[63] αντιστοιχεί στη διεργασία HAT (μεταφοράς ατόμου υδρογόνου) από τις –OH ομάδες των φαινολικών μορίων του LHA στις ρίζες $DPPH^{\bullet}$[12, 13] Στον Πίνακα 8.11 παρουσιάζεται ποσοτικός προσδιορισμός της ικανότητας των σωματιδίων [LHA@SiO_2[OX50] στην εξουδετέρωση ελευθέρων ριζών μέσω διεργασίας HAT σε σύγκριση με την ικανότητα του LHA (στην εξουδετέρωση ελευθέρων ριζών μέσω διεργασίας HAT) όπως παρουσιάσθηκε στην παράγραφο 8.2. Για λόγους σύγκρισης, ο αριθμός των ριζών $DPPH^{\bullet}$ που εξουδετερώνονται μέσω διεργασίας HAT ανά g υλικού, κανονικοποίηθηκε ως προς 1g LHA, σύμφωνα με το ποσοστό οργανικού μέρους στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων LHA@SiO_2[XO50].

Πίνακας 8.11. Αριθμός ριζών $DPPH^{\bullet}$ που εξουδετερώνονται από τα σωματίδια LHA@SiO_2[OX50] σε σύγκριση με το αρχικό LHA σε ομογενή φάση

Υλικό	**Αριθμός** ριζών $DPPH^{\bullet}$ (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά 320 mg/Lt υλικού	**Αριθμός** ριζών $DPPH^{\bullet}$ (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά **g** υλικού	**Αριθμός** ριζών $DPPH^{\bullet}$ (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά **g** LHA
LHA	16.0	50.0	50.0
LHA@SiO_2[OX50] NPs	1.1	3.4	41.5
HALP@SiO_2[OX50] NPs	14.0	42.0	280.0

Από τα δεδομένα του Πίνακα 8.11 και το Σχήμα 8.17 προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

(iv) Το νανοσωματίδια LHA@SiO_2[OX50] έχουν μικρή αντιοξειδωτική ικανότητα καθώς μπορούν να εξουδετερώσουν μόνο 3.4μM ριζών $DPPH^{\bullet}$/g υλικού.

(v) Για ίδιες μάζες υβριδικών υλικών που αλληλεπιδρούν με την ίδια συγκέντρωση ριζών $DPPH^{\bullet}$: τα νανοσωματίδια HALP@SiO_2[OX50] είναι πιο δραστικά αντιοξειδωτικά καθώς εξουδετερώνουν 42.0 μM ριζών $DPPH^{\bullet}$/g υλικού έναντι 3.4μM ριζών $DPPH^{\bullet}$ που εξουδετερώνουν τα νανοσωματίδια LHA@SiO_2[OX50] ανά g υλικού

(vi) Η ετερογονοποίηση του συστήματος δε βελτίωσε την αντιοξειδωτική ικανότητα του LHA ανά g LHA. Ωστόσο, όπως αποδεικνύουμε στην επόμενη παράγραφο βελτιώνεται σημαντικά το θερμοδυναμικό φράγμα, δηλαδή η ακινητοποίηση μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης Ea.

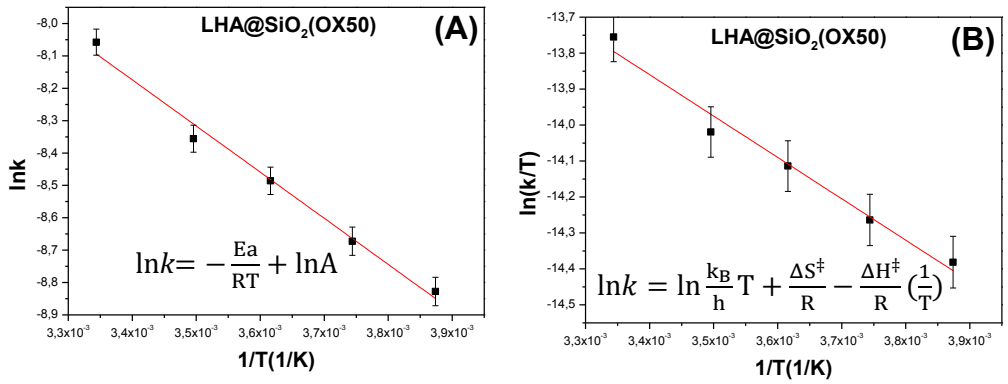
8.3.3. Θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος [LHA@SiO_2:$DPPH^{\bullet}$]

Στον Πίνακα 8.12 παρουσιάζουμε τον αρχικό ρυθμό *(k)* απόσβεσης της απορρόφησης στα 515 nm (για t<2min) που αντιστοιχεί σε διεργασία HAT, όπως αναλύσαμε στην παράγραφο 8.2, από τις κινητικές καμπύλες του συστήματος [LHA@SiO_2[OX50]:$DPPH^{\bullet}$] σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης.

Πίνακας 8.12. Αρχικός ρυθμός *(k)* απόσβεσης της απορρόφησης στα 515 nm του συστήματος [LHA@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$] για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης

Θερμοκρασία αντίδρασης	*k* (x10^{-4})
25°C	3.17
15°C	2.35
5°C	2.06
-5°C	1.71
-15°C	1.47

Με βάση το ρυθμό *(k)* του συστήματος [LHA@SiO_2:DPPH$^{\bullet}$] υπολογίσαμε τα θερμοδυναμικά μεγέθη όπως στις προηγούμενες αντίστοιχες περιπτώσεις. Στο Σχήμα 8.18 παρουσιάζουμε τα διαγράμματα (A) Arrhenius και (B) Eyring-Polanyi της διεργασίας HAT του συστήματος [LHA@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$].



Σχήμα 8.18. (**Α) Διάγραμμα Arrhenius** της διεργασίας HAT του συστήματος [LHA@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$] και **(Β) Διάγραμμα Eyring-Polanyi** του ίδιου συστήματος.

Όλα τα υπολογισθέντα θερμοδυναμικά μεγέθη παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 8.13.

Πίνακας 8.13. Σύγκριση θερμοδυναμικών μεγεθών του συστήματος [LHA@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$] με ομογενή φάση

Αλληλεπιδρών σύστημα	**Εα** από εξίσωση Arrhenius **(kJ/mol)**	**ΔH‡** από εξίσωση Eyring-Polanyi **(kJ/mol)**	**ΔH‡** από σχέση (4.34) **(kJ/mol)**	**ΔS‡ (kJ/mole)**	**ΔG‡ (kJ/mole) σε RT** ΔG‡=ΔH‡-TΔS‡
LHA@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$	+11.8±0.5	+9.5±0.5	+9.5±0.5	-0.27±0.03	+90.5±1
LHA:DPPH$^{\bullet}$	+28.0±0.5	+25.7±0.5	+25.5±053	-0.218±0.02	+90.9±1
HALP@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$	+27.8±0.2	+24.8±0.3	+25.3±0.3	-0.21±0.03	+88.3±1

Η τιμή BDE(ArOH) για το σύστημα LHA@SiO_2 υπολογίστηκε από τη σχέση (3.25) σε 79.6 kcal/mol=332.8 kJ/mol, εμφανώς μειωμένη κατά 17kJ/mol από το ομογενές LHA (BDE (ArOH-

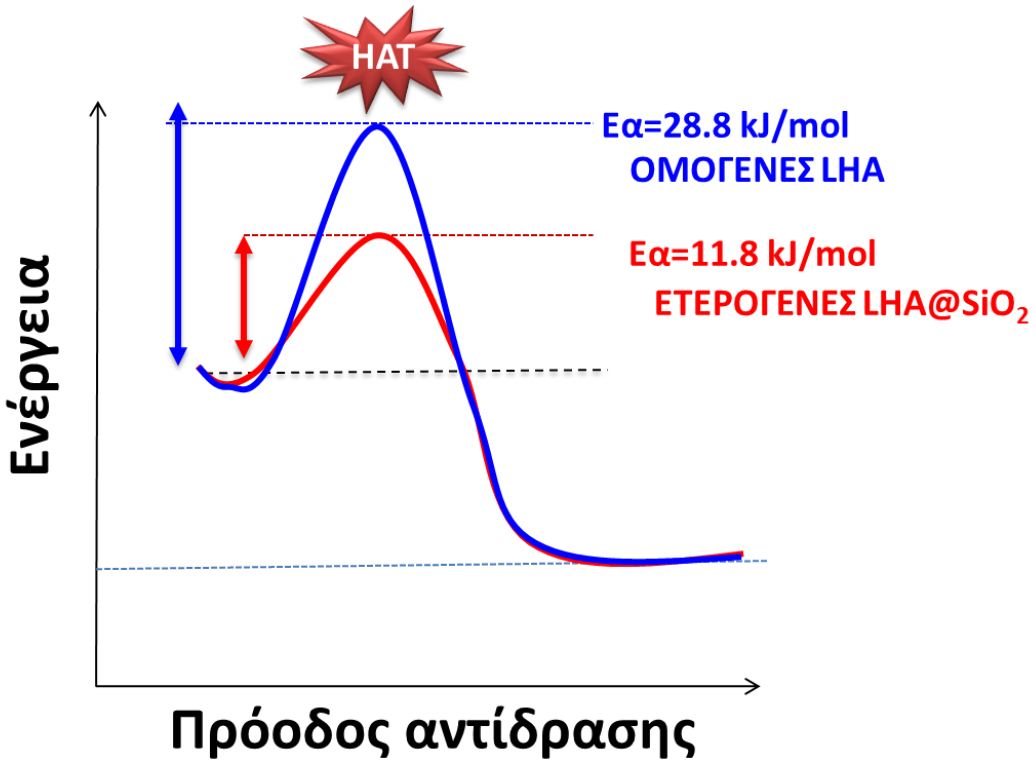
Η)=350.5 kJ/mol). Συνεπώς, σύμφωνα με τον Πίνακα 8.13, από σύγκριση των θερμοδυναμικών παραμέτρων του συστήματος [LHA@SiO_2[OX50]:$DPPH^{\bullet}$] καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

(i) Η διασπορά του φυσικού λιγνιτικού χουμικού πολυμερούς στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων της SiO_2[OX50] επέφερε μείωση στην Ea της διεργασίας HAT του συστήματος [LHA@SiO_2[OX50]:$DPPH^{\bullet}$] κατά 16.2 kJ/mole σε σχέση με την ίδια διεργασία του ομογενούς συστήματος [LHA:$DPPH^{\bullet}$]

(ii) Η διασπορά του LHA στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων διευκολύνει θερμοδυναμικά τη διεργασία HAT καθώς εξασθενεί η Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού O-H κατά 17kJ/mol σε σύγκριση με το ομογενές LHA.

(iii) Βάση των μετήσεων θερμικής ανάλυσης συμπεράναμε ότι τα μακρομόρια LHA είναι καλά διεσπαρμένα στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Η καλή αυτή διασπορά επιφέρει μείωση στην Ea της αντίδρασης, όπως είδαμε και στην περίπτωση του συστήματος [HALP@SiO_2[A300]:$DPPH^{\bullet}$].

(iv) Σύμφωνα με τον Πίνακα 8.13, τα μεγέθη $\Delta S^{\ddagger}$ και $\Delta G^{\ddagger}$ της μεταβατικής κατάστασης (διεργασία HAT) δεν μεταβάλλονται σημαντικά μετά την ετερογενοποίηση του LHA στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων SiO_2, όπως παρατηρήσαμε και στην περίπτωση του HALP.



Σχήμα 8.19. Ενεργειακό διάγραμμα των συστημάτων [LHA@SiO_2[OX50]:$DPPH^{\bullet}$] και [LHA:$DPPH^{\bullet}$]

8.3.4. Γενικά συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που εξάγουμε από τα αποτελεσμάτα της παραγράφου 8.3 είναι τα εξής:

[1] Τα νανο-υβριδικό υλικό LHA@SiO_2 εμφανίζεται λιγότερο αποτελεσματικό στην εξουδετέρωση ελευθέρων ριζών (όπως οι ρίζες $DPPH^{\bullet}$) από ότι το ετερογενές HALP.

[2] Η διασπορά των μακρομορίων του LHA στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων δεν βελτίωσε το πλήθος των φαινολικών ομάδων του πολυμερούς που συμμετέχουν στην αντιοξειδωτική διεργασία ωστόσο μείωσε το ενεργειακό φραγμό (Ea) που απαιτεί η αντίδραση [LHA@SiO_2(OX50):$DPPH^{\bullet}$] κατά 16.2 kJ/mole σε σχέση με την ομογενή φάση.

(v) Η διασπορά του LHA στην επιφάνεια των σωματιδίων διευκολύνει θερμοδυναμικά τη διεργασία HAT καθώς εξασθενεί η Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού O-H κατά 17kJ/mol σε σύγκριση με το ομογενές LHA, όπως διαπιστώσαμε και στην περίπτωση του HALP.

8.4. Το ετερογενές σύστημα GA@SiO_2

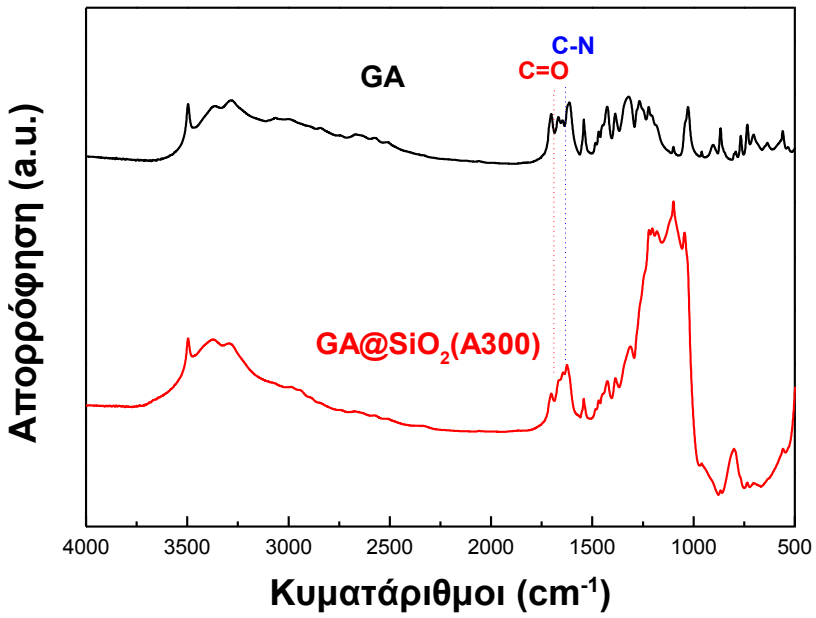
Στην παράγραφο αυτή μελετήσαμε την αντιοξειδωτική ικανότητα του μονομερούς γαλλικού οξέος σε ετερογενή φάση, έπειτα από ακινητοποίησή του σε νανοσωματίδια SiO_2. Για τη μελέτη του ετερογονοποιημένου συστήματος [GA@SiO_2:$DPPH^{\bullet}$] επιλέξαμε τα μεγαλύτερου μεγέθους SiO_2[OX50] NPs σε σύγκριση με τα μικρότερου μεγέθους SiO_2[A300] NPs. Το υλικό GA@SiO_2 χρησίμευσε ως υλικό αναφοράς μιας και οι βασικές αντιοξειδωτικές του ιδιότητες έχουν αναλυθεί πρόσφατα από τον Deligiannakis *et al*. (2012)[63].

8.4.1. Χαρακτηρισμός υβριδικών υλικών GA@SiO_2

Η επιτυχής ένθεση του γαλλικού οξέος στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων SiO_2(OX50) και SiO_2(A300) μελετήθηκε με φασματοσκοπίες EPR και FT-IR καθώς και μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) για τον υπολογισμό του ποσοστού του οργανικού μέρος του GA στην επιφάνεια των SiO_2 NPs.

8.4.1.1. Φασματοσκοπία FTIR

Στο Σχήμα 8.20 παρουσιάζεται ενδεικτικά το φάσμα FTIR του υλικού GA@SiO_2(A300) σε σύγκριση με το GA.



Σχήμα 8.20. Φάσμα FTIR του υλικού GA@SiO_2(A300) σε σύγκριση με το GA.

Στα φάσμα FTIR του υλικού GA@SiO_2(A300) οι κορυφές μεταξύ 3500-3280 cm^{-1} αποδίδονται σε ομάδες -OH του GA. Ομοίως οι κορυφές στα 1543,1430 και 1385 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις

έκτασης των δεσμών C =O και C-H του GA. Ωστόσο για τις κορυφές του υβριδικού στην περιοχή από 1710-1600 cm^{-1} παρατηρούνται καποιες αλλαγές συγκριτικά με του GA. Πιο συγκεκριμένα η κορυφή στα 1708 cm^{-1} του GA αποδίδεται στις δονήσεις C=O των καρβοξυλικών ομάδων του υλικού μεταπίζεται στα 1706 cm^{-1} στο GA@SiO_2(A300). Επιπλέον στο υλικό GA@SiO_2(A300) παρατηρείται η νέα κορυφή στα 1608 cm^{-1}.[63, 208] Οι δύο αυτές κορυφές αποδίδεται στο σχηματισμό του πεπτιδικού δεσμού μεταξύ των ομάδων NH_2 που δημιουργήσαμε στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων (μέσω του APTES) και των –COOH ομάδων του GA. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν την ομοιοπολική πρόσδεση των μορίων του GA στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων SiO_2(A300). Όμοιες κορυφές εμφανίζει το φάσμα FTIR του GA@SiO_2(OX50).

8.4.1.2. Θερμικές μετρήσεις

Ο προσδιορισμός του ποσοστού των φαινολικών μορίων του GA στα τελικά υβριδικά υλικά* επιτεύχθηκε μέσω των μετρήσεων θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.14.

Πίνακας 8.14. Ποσοστό οργανικού μέρους HALP στα υβριδικά SiO_2 NPs όπως προσδιορίστηκε από θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA)

Υλικό	Ποσοστό APTES κ.β.%	Συνολικό ποσοστό (GA+APTES) κ.β.%	Ποσοστό GA κ.β.%	GA (μmol/g υλικού)	Επιφανειακή Πυκνότητα GA/nm^2
GA@SiO_2[OX50]	3.8±0.2	4.9±0.2	1.1±0.2	59±0.3	1.2±0.2
GA@SiO_2[A300]	8.6±0.2	12.8±0.2	4.2±0.2	247±0.3	0.9±0.3

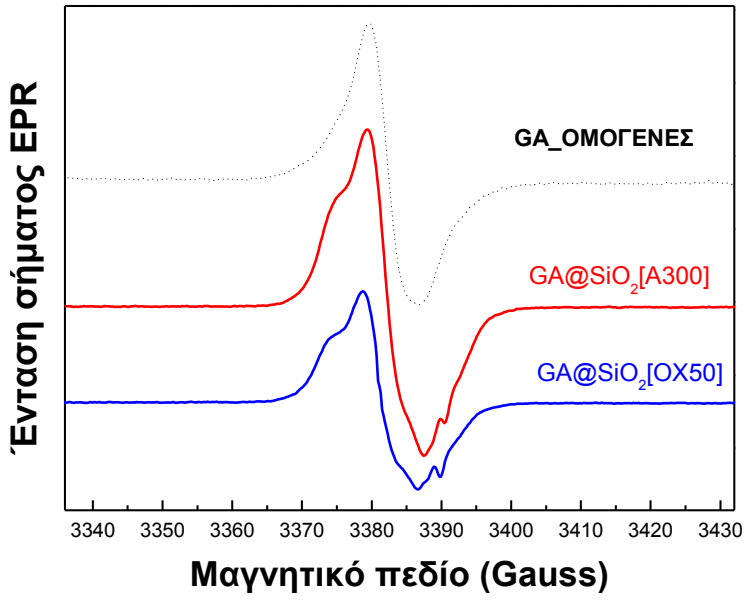
Τα δεδομένα του Πίνακα 8.14 επιβεβαιώνουν την πρόσδεση των φαινολικών μορίων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Από το ποσοστό του GA που προσδέθηκε στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, διαπιστώνεται ότι η επιφανειακή πυκνότητα των GA ανά nm^2 και για τα δύο είδη νανοσωματιδίων είναι ~1 GA/nm^2. Σύμφωνα με την επιφανειακή πυκνότητα των ομάδων -OH των νανοσωματιδίων της σίλικας, η οποία αντιστοιχεί σε 2,8 -OH για κάθε nm^2 για τις σίλικες Aerosil[207] και εφόσον το κάθε μόριο GA μπορεί να συνδεθεί αξονικά σε 3 αιθόξυ-ομάδες του αμινο-προπυλ-σιλανίου (APTES), αυτό αποδεινύει ότι τα μόρια του GA συμμετέχουν σε ποσοστό σχεδόν 100% για τις από τις διαθέσιμες –OH ομάδες των νανοσωματιδίων της SiO_2[OX50]. Συνεπώς πρόκειται για υβριδικά υλικά με πολύ πυκνές επιφανειακές δομές φαινολικών μορίων. Σε αντίθεση για τα πολυφαινολικά μόρια του HALP, οπως αναλύσαμε στην παράγραφο 8.2, έως

* προσδιορίστηκε από τη διαφορά [GA@SiO_2-APTES]-[SiO_2@APTES]

30% από τις επιφανειακές –OH ομάδες της SiO_2 για τα μεγαλύτερα μεγέθους νανοσωματίδια SiO_2(OX50) καλύπτονται με μακρομόρια HALP, ενώ τα μικρότερα SiO_2(A300) επιτυγχάνουν πολύ χαμηλότερο ποσοστό πρόσδεσης HALP. Επιπλέον το φυσικό λιγνιτικό χουμικό οξύ (LHA) προσδένεται στις επιφανειακές –OH ομάδες των νανοσωματιδίων SiO_2 σε ποσοστό ~15%. Συνπεραίνουμε ότι οι μονομερείς φαινολικές δομές των υβριδικών GA@SiO_2 επιτυγχάνουν πολύ πυκνές δομές στην επιφάνεια της SiO_2 σε αντίθεση με τις πολυφαινολικές δομές των νανοσωματιδίων HA@SiO_2

8.4.1.3. Φασματοσκοπία EPR

Όπως και στην προηγούμενη παράγραφο, χρησιμοποιήσαμε τη φασματοσκοπία EPR για να προσδιορίσουμε τις παραγόμενες σταθερές φαινολικές ρίζες που σχηματίζουν τα υβριδικά υλικά GA@SiO_2. Για να καταγράψουμε το μέγιστο αριθμό σταθερών ριζών κάθε υλικού, τα υβριδικά νανοσωματίδια επωάστηκαν σε υδατικό διάλυμα pH=12 σε ατμοσφαιρικό O_2 όπως περιγράψαμε αναλυτικά στην παράγραφο 8.2. Τα φάσματα EPR των σταθερών φαινολικών ριζών που σχηματίζουν τα υβριδικά υλικά GA@SiO_2 σε σύγκριση με το ομογενές GA, παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.21.



Σχήμα 8.21. Φάσματα EPR σταθερών φαινολικών ριζών που σχηματίζουν τα υβριδικά υλικά GA@SiO_2[OX50] και GA@SiO_2[A300] σε σύγκριση με το ομογενές GA (διακεκομένη γραμμή). Για τη μέτρηση τα χρησιμοποιήθηκαν μάζες που αντιστοιχούν σε 12mg υλικού (Για λόγους σύγκρισης το σήμα του ομογενούς GA κανονικοποιήθηκε ως προς την έντασή του)

Οι ρίζες που ανιχνεύτηκαν στο φάσμα EPR των υλικών GA@SiO_2 και του ομογενούς GA ταυτοποιήθηκαν μέσω του παράγοντα g σε g=2.0040 η οποία είναι χαρακτηριστική τιμή φαινολικών ριζών [208, 214, 265]. Η ποσοτικοποίηση των σπιν* των σταθερών φαινολικών ριζών παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.15.

Πίνακας 8.15. Μέγιστη συγκέντρωση ριζών που σχηματίζουν τα υβριδικά υλικά GA@SiO_2[OX50] σε σύγκριση με το GA

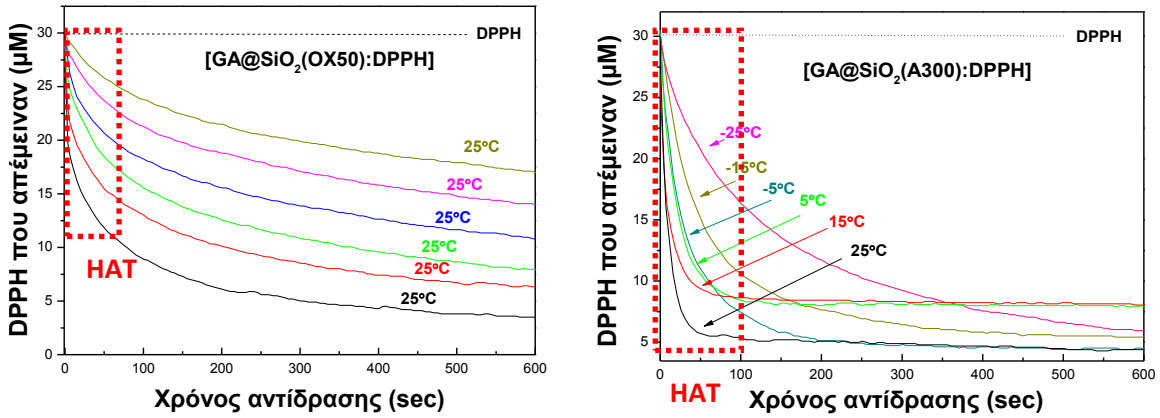
Υλικό	Φαινολικές ρίζες (μmol) ανά *g* υλικού	Φαινολικές ρίζες (μmol) ανά *g* GA
GA@SiO_2[OX50] NPs	62±5	5800±10
GA@SiO_2[A300] NPs	25±5	5800±10
GA	5800±10	5800±10

Σύμφωνα με τον Πίνακα 8.15 παρατηρούμε ότι σε όλους τους τύπους νανοσωματιδίων SiO_2, **ο ίδιος αριθμός ριζών σχηματίζεται για ίδιο αριθμό μορίων GA (~5.8mmol).** Με βάση το μοριακό βάρος του GA, συμπεραίνουμε πως 100% των φαινολικών ομάδων έχουν σχηματίσει φαινολικές ρίζες σε pH=12 υπό ατμοσφαρικό O_2. Συνεπώς σε όλες τις περιπτώσεις, τα νανοσωματίδια μετά την επιφανειακή τροποποίηση με GA διατηρούν 100% από την ικανότητα σχηματισμού ριζών του αρχικού GA. Σύμφωνα με τη Stathi *et al.*[208] η ακινητοποίηση του Γαλλικού οξέος σε σωματίδια SiO_2 ενισχύει τη σταθερότητα των φαινολικών ριζών του Γαλλικού οξέος. Στο σημείο αυτό υπενθυμίζουμε ότι στην περίπτωση των πολυφαινολικών μορίων του χουμικού, τα νανοσωματίδια μετά την επιφανειακή τροποποίηση διατηρούν περίπου 50% από την ικανότητα σχηματισμού ριζών του αρχικού HA.

* Η μέθοδος ποσοτικοποίησης των ριζών παρουσιάζεται στο Παράρτημα Ι.

8.4.2. Μελέτη εξουδετέρωσης ριζών DPPH$^{\bullet}$ μέσω διεργασίας HAT του συστήματος [GA@SiO_2:DPPH$^{\bullet}$]

Στα Σχήματα 8.22A και 8.22B απεικονίζεται η κινητική των αντιδράσεων [GA@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$] και [GA@SiO_2[A300]:DPPH$^{\bullet}$], αντίστοιχα για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης.



Σχήμα 8.22. Κινητικές καμπύλες των συστημάτων (A) [GA@SiO_2(OX50):DPPH$^{\bullet}$] και (B) [GA@SiO_2(A300):DPPH$^{\bullet}$] καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm. Οι αντιδράσεις μελετήθηκαν σε θερμοκρασίες αντίδρασης από 25^{o}C έως -25^{o}C (κάθε 10^{o}C) για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και [GA@SiO_2=32 mg/L].

Από το Σχήμα 8.22 παρατηρούμε ότι η το σύστημα [GA@SiO_2(OX50):DPPH$^{\bullet}$] εμφανίζει πιο αργή κινητική από το σύστημα [GA@SiO_2(A300):DPPH$^{\bullet}$]. Με βάση το ποσοστό των φαινολικών μορίων στις επιφάνειες των νανοσωματιδίων SiO_2 (Πίνακας 8.14), τα μικρότερου μεγέθους νανοσωματίδια GA@SiO_2(A300) έχουν 4 φορές περισσότερες φαινολικές ομάδες στην επιφάνειά τους σε σύγκριση με τα μεγαλύτερου μεγέθους νανοσωματίδια GA@SiO_2(OX50) ανά g υλικού, γεγονός που εξηγεί την ταχύτερη απόδωση του συστήματος [GA@SiO_2(A300):DPPH$^{\bullet}$]. Για ακριβή ποσοτική ανάλυση, στον Πίνακα 8.16 έχουμε υπολογίσει τον αριθμό των ριζών DPPH$^{\bullet}$ που εξουδετερώνονται ανά g υλικού GA@SiO_2.

Πίνακας 8.16. Αριθμός ριζών DPPH$^{\bullet}$ που εξουδετερώνονται από τα υβριδικά υλικά GA@SiO_2 σε γρήγορα φάση (t<2min)

Υλικό	Αριθμός ριζών DPPH$^{\bullet}$ (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά **g υλικού**
GA@SiO_2(OX50) NPs	114
GA@SiO_2(A300) NPs	480

Η ικανότητα των υβριδικών υλικών GA@SiO_2 στην εξουδετέρωση ριζών $DPPH^{\bullet}$ μέσω διεργασίας HAT έχει μελετηθεί πρώτιστα από τον Deligiannakis *et al.* [63] Ωστόσο, από το δεδομένα του Πίνακα 8.16 βλέπουμε ότι 1 g των νανοσωματιδίων GA@SiO_2(OX50) μπορεί να εξουδετερώσει 114 μM ριζών $DPPH^{\bullet}$ σε χρόνο t<2min, μέσω διεργασίας HAT[63], ενώ η ίδια μάζα (1 g) από τα νανοσωματίδια GA@SiO_2(A300) μπορεί να εξουδετερώσει 4 φορές περισσότερες ρίζες $DPPH^{\bullet}$ (480 μM ανά g υλικού). Βάση των παραπάνω αποτελεσμάτων όπου το GA@SiO_2(A300) έχει 4 φορές περισσότερες φαινολικές ομάδες στην επιφάνειά του συγκριτικά με το GA@SiO_2(OX50), συμπεραίνουμε ότι:

(i) ο αριθμός των ριζών $DPPH^{\bullet}$ που εξουδετερώνονται από τα νανοσωματίδια GA@SiO_2, αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του αριθμού των φαινολικών ομάδων που συμμετέχουν στη διεργασία HAT. Επιπλέον από το μονομερές GA, ίδιος αριθμός ριζών $DPPH^{\bullet}$ εξουδετερώνονται από τα μόρια του Γαλλικού οξέος σε ομογενή και ετερογενή φάση (μέσω των υβριδικών υλικών GA@SiO_2) για την ίδια μάζα GA. Ωστόσο, τα πολυφανολικά μόρια των χουμικών οξέων (HALP, LHA, SHA, LeonHA) δεν ακολούθησαν όμοια συμπεριφορά (δηλαδή αύξηση του αριθμού ριζών $DPPH^{\bullet}$ που εξουδετερώνονται όσο αυξάνεται το ποσοστό των φαινολικών μορίων από τις οποίες αποτελείται το υλικό) καθώς στη διεργασία HAT επιδρούν άλλοι παράγοντες κυρίως στερεοχημικής παραμπόδισης της δομή των πολυφαινολών καθώς και ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου (H), (σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 7).

(ii) Με βάση τον αριθμό των μοριών GA ανά g υλικού συμπεραίνουμε ότι οι φαινολικές ομάδες συμμετέχουν σε διεργασία HAT σε ποσοστό 100% όμοια με το ομογενές GA όπως περιγράψαμε στο Κεφάλαιο 7. Συνεπώς τα νανοσωματίδια SiO_2 δεν επιδρούν στην αντιοξειδωτική ικανότητα του μονομερούς Γαλλικού οξέος, σε αντίθεση με τα πολυφαινολικά μόρια του συνθετικού HALP, όπου η διασπορά των μακρομορίων στην επιφάνεια νανοσωματιδίων SiO_2 επιφέρει αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας του υλικού έως 300% όπως αναλύσαμε στην παράγραφο 8.2.

(iii) Στο ετερογενές σύστημα [GA@SiO_2:$DPPH^{\bullet}$] όπως και στο ομογενές [GA:$DPPH^{\bullet}$] παρατήρουμε στη γρήγορη φάση ότι 2 ρίζες $DPPH^{\bullet}$ εξουδετερώνται ανά φαινολικό μόριο σύμφωνα με τις αντιδράσεις που περιγράφουν τη διεργασία HAT: [1-3, 12, 13, 65]

$$ArOH + DPPH^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet} + H^{\bullet} + DPPH^{\bullet} \rightarrow ArO^{\bullet} + DPPH{-}H$$

$$(ArO^{\bullet})OH + DPPH^{\bullet} \rightarrow Ar{:} + H^{\bullet} + DPPH^{\bullet} \rightarrow Ar + DPPH{-}H$$

Σε χρόνο αντιίδρασης t>2min συμβαίνουν δευτερεύουσες αντιδράσεις (όπως αντιδράσεις μεταξύ ριζών GA-GA) και δεν περιγράφουν τη διεργασία HAT.

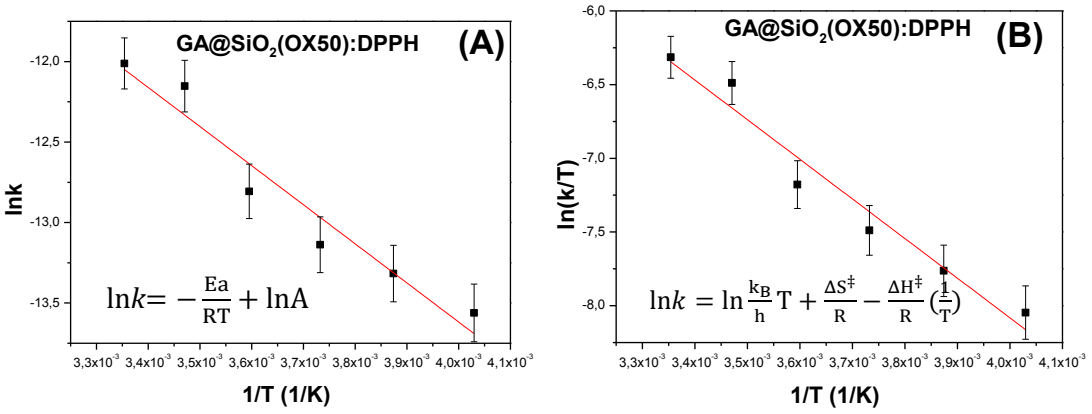
8.4.3. Θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος [GA@SiO_2:DPPH$^•$]

Στον Πίνακα 8.17 παρουσιάζουμε τον αρχικό ρυθμό *(k)* απόσβεσης της απορρόφησης στα 515 nm των κινητικών καμπυλών του Σχήματος 8.23 των συστημάτων [GA@SiO_2(OX50):DPPH$^•$] και [GA@SiO_2(A300):DPPH$^•$] σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης.

Πίνακας 8.17. Αρχικός ρυθμός *(k)* απόσβεσης της απορρόφησης στα 515 nm των συστημα΄των GA@SiO_2[OX50]:DPPH$^•$] και [GA@SiO_2[A300]:DPPH$^•$]

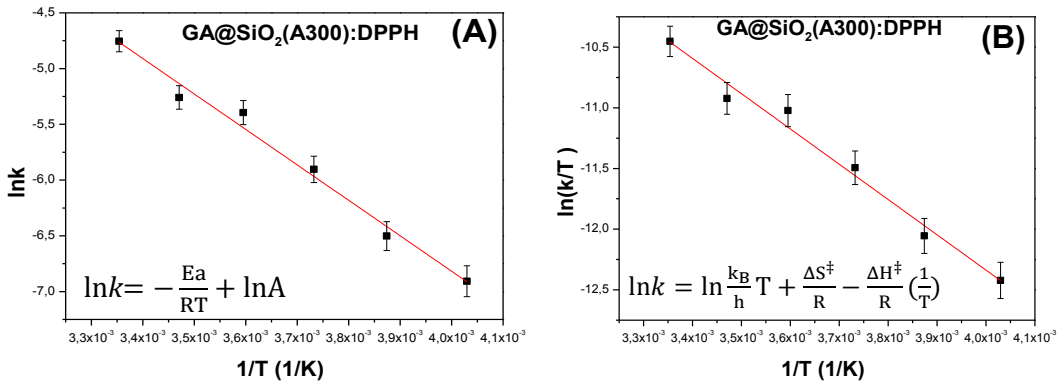
Θερμοκρασία αντίδρασης	[GA@SiO2(OX50):DPPH$^•$]	[GA@SiO_2(A300):DPPH$^•$]
	k (*10^{-3})	
25°C	1.81	8.61
15°C	1.52	5.20
5°C	0.76	4.54
-5°C	0.56	2.73
-15°C	0.44	1.50

Με βάση τους ρυθμούς *(k)* από τον Πίνακα 8.17 υπολογίσαμε τα θερμοδυναμικά μεγέθη των συστημάτων [GA@SiO_2(OX50):DPPH$^•$] και [GA@SiO_2(A300):DPPH$^•$] όπως στις προηγούμενες αντίστοιχες περιπτώσεις. Στο Σχήμα 8.23 παρουσιάζουμε τα διαγράμματα (A) Arrhenius και (B) Eyring-Polanyi της διεργασίας HAT του συστήματος [GA@SiO_2(OX50):DPPH$^•$].



Σχήμα 8.23. (A) Διάγραμμα Arrhenius της διεργασίας HAT του συστήματος [GA@SiO_2(OX50):DPPH$^•$] και (B) Διάγραμμα Eyring-Polanyi του ίδιου συστήματος.

Με τον ίδιο τρόπο κατασκευάζουμε τα διάγραμματα Arhhenius και Eyring-Polanyi της διεργασίας HAT του συστήματος [GA@SiO_2(A300):DPPH$^•$] σύμφωνα με τα οποία υπολογίζουμε τα μεγέθη Ea, $\Delta H^‡$ και $\Delta S^‡$ (Σχήμα 8.24).



Σχήμα 8.24. (A) Διάγραμμα Arrhenius της HAT διεργασίας του συστήματος [GA@SiO_2[A300]:DPPH$^{\bullet}$] και (B) Διάγραμμα Eyring-Polanyi του ίδιου συστήματος.

Όλα τα πολογισθέντα θερμοδυναμικά μεγέθη των συστημάτων [GA@SiO_2:DPPH$^{\bullet}$] σε σύγκριση με του ομογενούς GA συνοψίζονται στον Πίνακα 8.18.

Πίνακας 8.18. Σύγκριση θερμοδυναμικών μεγεθών του συστήματος [GA@SiO_2:DPPH$^{\bullet}$] σε σύγκριση με το ομογενές σύστημα [GA@SiO_2:DPPH$^{\bullet}$]

Αλληλεπιδρών σύστημα	**Εα** από εξίσωση Arrhenius **(kJ/mol)**	**$\Delta H^{\ddagger}$** από σχέση Eyring-Polanyi **(kJ/mol)**	**$\Delta H^{\ddagger}$** από σχέση (4.34) **(kJ/mol)**	**$\Delta S^{\ddagger}$ (kJ/mole)**	**$\Delta G^{\ddagger}$ (kJ/mole) σε RT** $\Delta G^{\ddagger}=\Delta H^{\ddagger}-T\Delta S^{\ddagger}$
GA@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$	+23.2±1	+20.1±1	+20.7±1	-0.174±0.05	+72.9±1
GA@SiO_2[A300]:DPPH	+26.4±0.5	+24.2±0.5	+23.0±0.5	-0.189±0.02	+79.7±1
GA:DPPH$^{\bullet}$	+35.7±0.2	+33.5±0.2	+33.2±0.3	-0.187±0.03	+89.6±1

Στη συνέχεια με βάση τη σχέση (3.25) υπολογίζουμε τις τιμές της Ενθαλπίας Διάσπασης του Δεσμού (BDE) O-H για τα ετερογενή μόρια του Γαλλικού οξέος (GA) και οι τιμές σε σύγκριση με το ομογενές GA, παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.19.

Πίνακας 8.19. Τιμές BDE του δεσμού O-H για τα υβρικά υλικά GA@SiO_2 σε σύγκριση με του ομογενούς GA

Αλληλεπιδρών σύστημα	**BDE (ArO-H) kcal/mol (kJ/mol)**
GA@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$	82.7 (345.7)
GA@SiO_2[A300]:DPPH$^{\bullet}$	80.1 (334.8)
GA:DPPH$^{\bullet}$	85.4 (358.8)

Από σύγκριση των θερμοδυναμικών παραμέτρων του Πίνακα 8.7 μεταξύ των δύο συστημάτων καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

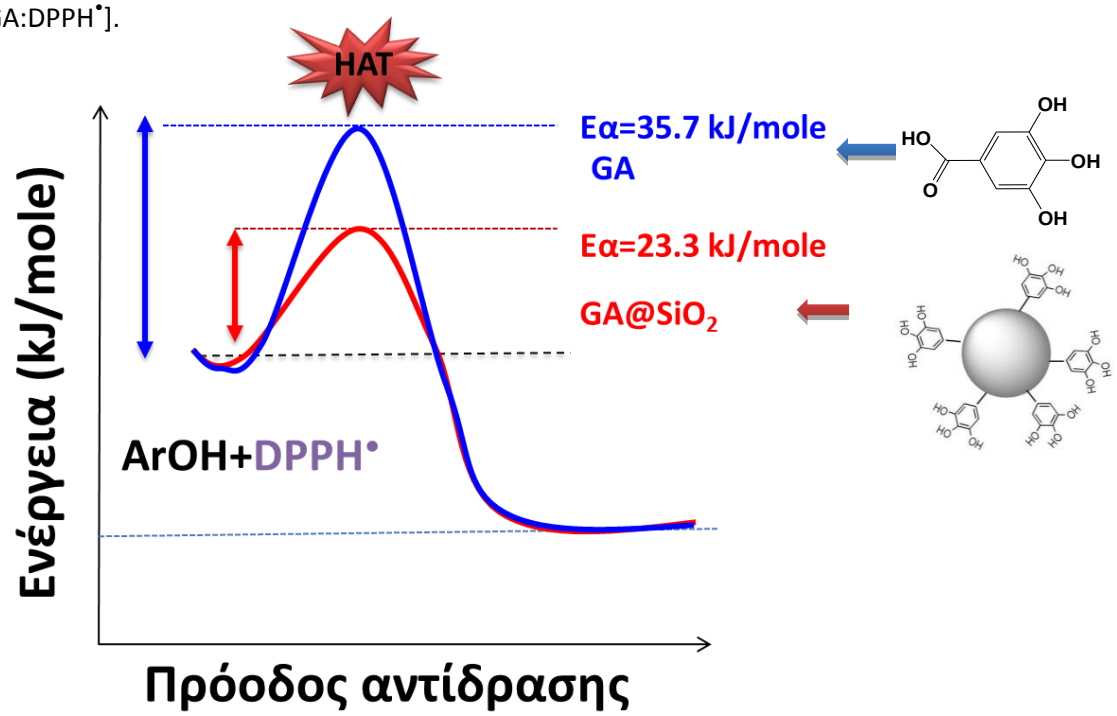
(i) Η διασπορά των μονομερών μορίων του GA στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων διευκολύνει θερμοδυναμικά τη διεργασία HAT μειώνοντας τον ενεργειακό φραγμό που απαιτεί η αντίδραση κατά ΔΕ=12.5 kJ/mol. Ωστόσο το μέγεθος των νανοσωματιδίων έχει αμελητέα επίδραση στη διεργασία αυτή.

(ii) Υπευνθυμίζουμε πως τα μονομερή μόρια του Γαλλικού οξέος και σε ομογενή και σε ετερογενή φάση είναι διαθέσιμα να συμμετέχουν σε διεργασία HAT σε ποσοστό 100%.

(iii) Η ετερογενοποίηση του συστήματος επιφέρει μείωση στην Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού ArOH από έως 24 kJ/mol (5.3 kcal/mol).

(iv) Οι αρνητικές τιμές στο $\Delta S^{\ddagger}$ υποδηλώνουν ότι η εντροπία μειώνεται κατά το σχηματισμό της μεταβατικής κατάστασης[266].

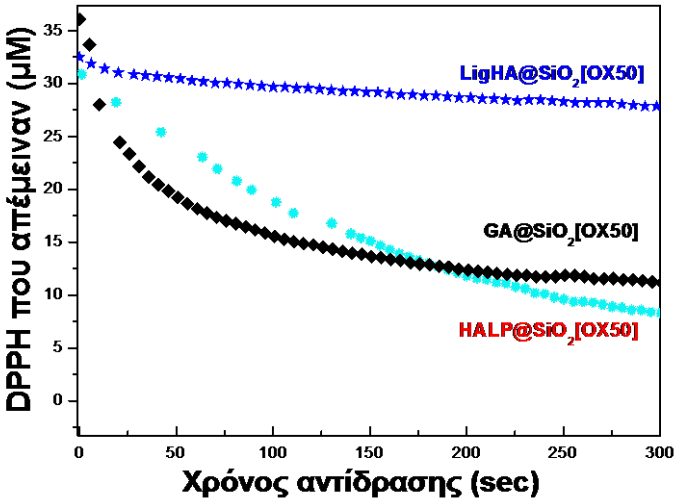
Στο Σχήμα 8.25 παρουσιάζουμε το ενεργειακό διάγραμμα των συστημάτων [GA@SiO_2(OX50):DPPH$^{\bullet}$] και [GA@SiO_2(A300):DPPH$^{\bullet}$] σε σύγκριση με το ομογενές σύστημα [GA:DPPH$^{\bullet}$].



Σχήμα 8.25. Ενεργειακό διάγραμμα των συστημάτων [GA@SiO_2[OX50]:DPPH$^{\bullet}$] και [GA:DPPH$^{\bullet}$]

8.5. Συμπεράσματα από τη συγκριτική μελέτη της διεργασίας HAT μεταξύ πολυφαινολικών και μονομερών υβριδικών υλικών

Στο Σχήμα 8.26 παρουσιάζουμε συγκριτικά τις κινητικές καμπύλες των αντιδράσεων [πολυφαινόλες@SiO_2(OX50):DPPH$^\bullet$], για την ίδια μάζα υβριδικών υλικών (320mg/lt) στους 25^{o}C.



Σχήμα 8.26. Κινητικές καμπύλες του συστήματος [πολυφαινόλες@SiO_2[OX50]:DPPH$^\bullet$] καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm. Οι αντιδράσεις μελετήθηκαν στους 25^{o}C για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και [φαινόλες@SiO_2[OX50]=320 mg/L].

Πίνακας 8.20. Συγκριτικά αποτελέσματα διεργασίας HAT ετερογενούς και ομογενούς φάσης

Αλληλεπιδρών σύστημα	DPPH$^\bullet$ (μM) που εξουδετερώθηκαν ανά g υλικού	Εα (kJ/mol)	k ($M^{-1}s^{-1}$) στους 25^{o}C
[HALP@SiO_2(OX50)-DPPH$^\bullet$]	42.0	+23.8±0.3	$9.90*10^{-4}$
[HALP@SiO_2(A300)-DPPH$^\bullet$]	79.8	+13.8±0.2	$11.80*10^{-4}$
[LHA @SiO_2(OX50)-DPPH$^\bullet$]	3.4	+11.8±0.5	$3.17*10^{-4}$
[GA@SiO_2(OX50)-DPPH$^\bullet$]	114	+23.2±0.5	$1.81*10^{-3}$
[GA@SiO_2(A300)-DPPH$^\bullet$]	480	+26.4±0.5	$8.61*10^{-3}$

Όπως παρατηρούμε από το διάγραμμα του Σχήματος 8.26 και τον Πίνακα 8.20 καταλήγουμε στα εξής σ**υμπεράσματα**:

(i) το υλικό με βάση το πολυφαινολικό HALP [HALP@SiO_2(OX50)] εμφανίζει εμφανώς βελτιωμένες αντιοξειδωτικές ιδιότητες συγκριτικά με το φυσικό HA [LHA@SiO_2(OX50)] και το μονομερές [GA@SiO_2(OX50)] για την ίδια μάζα υλικών.

(ii) Ωστόσο ο ρυθμός απόσβεσης των ριζών DPPH$^\bullet$ για τα πολυφαινολικά ετερογενή συστήματα [HALP@SiO_2(OX50)] και [LHA@SiO_2(OX50)] είναι πολύ πιο αργός σε σχέση

με το μονομερές [GA@SiO_2(OX50)], όταν μελετήθηκαν τα μεγαλύτερα OX(50) νανοσωματίδια. Στον παράγοντα αυτό επιδρούν κινητικά φαινόμενα λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους των πολυμερών χουμικών οξέων.

(iii) Τα μονομερή μόρια Γαλλικού οξέος που βρίσκονται στην επιφάνεια των ναναοσωματιδίων συμμετέχουν σε διεργασία HAT σε ποσοστό 100%. Αντιθέτως για τα πολυφαινολικά υβριδικά υλικά ένα μικρό ποσοστό αυτών συμμετέχουν σε διεργασία HAT λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης εξαιτίας της δομής των πολυφαινολών.

(iv) Παρόλα αυτά στα περισσότερα πολυφαινολικά υβριδικά υλικά η διεργασία HAT έχει μικρότερο ενεργειακό κόστος συγκριτικά με το μονομερές υβριδικό υλικό μειώνοντας την Ea της αντίδρασης έως 14.6 kJ/mol. Φαίνεται λοιπόν ότι οι ενδομοριακοί δεσμοί H έχουν σημαντική συνεισφορά στο ενεργειακό κόστος καθώς μειώνουν την BDE του δεσμού O-H.

8.6. Τελικά συμπεράσματα από τη συγκριτική μελέτη της διεργασίας HAT μεταξύ ομογενούς και ετερογενούς συστημάτων πολυφαινολών-Σύγκριση με βιβλιογραφία

Ανακαφαλαίνοντας τη μελέτη του μηχανισμού Μεταφοράς Ατόμου Υδρογόνου από σύνθετα πολυφαινολικά μόρια σε ομογενή και ετερογενή φάση προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

[1] Το πολυφαινολικά συνθετικό χουμικό οξύ (HALP) εμφανίζεται πιο δραστικό στην εξουδετέρωση ελευθέρων ριζών σε σύγκριση με φυσικά πολυμερή χουμικών οξέων τα οποία δεν είναι υψηλής καθαρότητας όπως το HALP.

[2] Η δομή των πολυφαινολών (μοριακό βάρος-αρωματικότητα-προσμίξεις μετάλλων) έχει μεγάλη επίδραση στη διεργασία HAT. Διαπιστώσαμε ότι οι παράγοντες που επιδρούν θετικά στη διεργασία αυτή είναι:

(i) Το μικρό μοριακό βάρος των πολυφανολών. Από τις χαμηλού μοριακού βάρους πολυφαινόλες (HALP-SHA) περισσότερες ρίζες $DPPH^{\bullet}$ αλληλεπιδρούν με τις OH ομάδες (με αποτελέσμα την εξουδετέρωσή τους) λόγω μικρότερων κινητικών περιορισμών συγκριτικά με τα μογάλα μοριακού βάρους πολυφαινολικά μόρια (LHA-LeonHA).

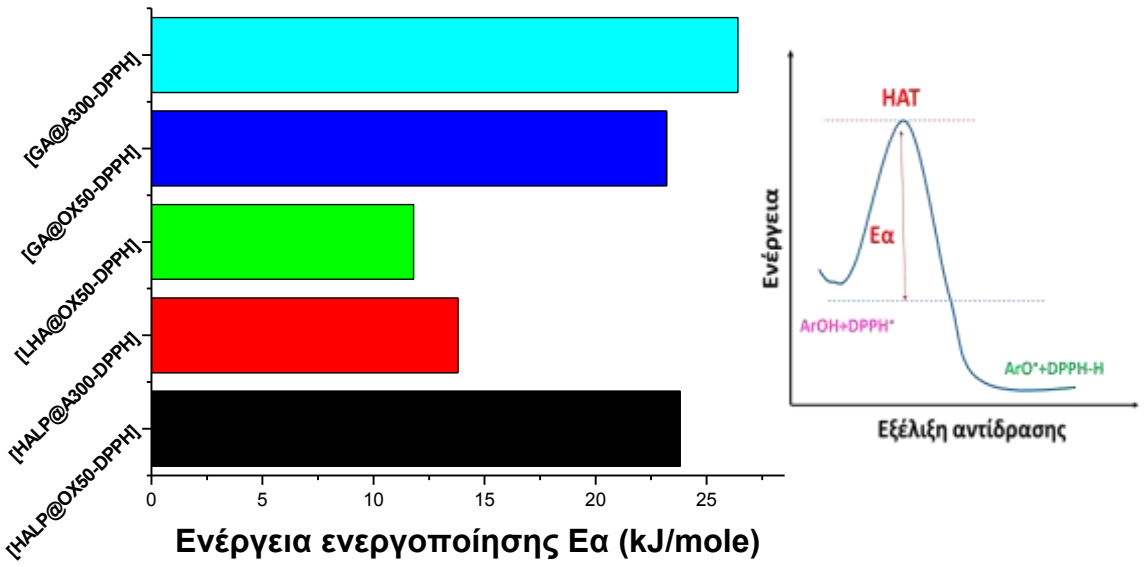
(ii) Η αρωματική δομή των πολυφαινολών συμβάλλει θετικά στη διεργασία HAT καθώς συμβάλει στην μείωση του ενεργειακού κόστους της διεργασίας αυτής (Ea).

[3] Η ετερογενοποίηση των πολυφαινολικών μορίων σε νανοσωματίδια SiO_2 βελτίωσε έως 300% ικανότητα των μορίων να συμμετέχουν σε διεργασία HAT διότι

(i) Η διασπορά των πολυφαινολών αύξησε την προσβασιμότητα των ριζών στις OH ομάδες των πολυφαινολών.

(ii) Προκάλεσε μείωση στο ενεργειακό κόστος (Ea) της διεργασίας HAT μετά τη διασπορά των όλων των πολυφαινολών στις επιφάνειες των νανοσωματιδίων, έως ΔE=16.2 kJ/mol

Στο Σχήμα 8.27 παρουσιάζουμε το διάγραμμα των τιμών Ea σε ετερογενή και ομογενή φάση για τα συστήματα <πολυφαινόλες-$DPPH^{\bullet}$> που μελετήσαμε.



Σχήμα 8.29. Τιμές Ea της HAT διεργασίας των φαινολικών μορίων κατά την αλληλεπίδρασή τους με τις ρίζες DPPH$^{\bullet}$ από τον Πίνακα 7.39.

Όπως περιγράψαμε αναλυτικά στην παράγραφο 3.6 του κεφαλαίου 3 η Ενθαλπία Διάσπασης των δεσμών O-H είναι η βασική παράμετρος που καθορίζει τη διεργασία HAT για τα φαινολικά μόρια. Στην παρούσα μελέτη βασιζόμενοι στη σχέση (3.25)[*] που συνδέει την ενέργεια ενεργοποίησης μία αντίδρασης φαινολών με ελεύθερες ρίζες σύμφωνα με τον Foti *et al.*, υπολογίσαμε την Ενθαλπία Διάσπασης των δεσμών O-H (BDE) των σύνθετων πολυφαινολών από χουμικά οξέα που μελετήσαμε μέσω των τιμών Ea που υπολογίσαμε από θερμοδυναμική ανάλυση των συστημάτων <πολυφαινόλες-DPPH$^{\bullet}$>. Οι τιμές BDE για απλά φαινολικά μόρια και σε ικανότητα των μορίων να συμμετέχουν σε διεργασία HAT, έχουν μελετηθεί βιβλιογραφικά από διάφορες ομάδες[61, 65, 68, 71-73] ωστόσο κανένα βιβλιογραφικό δεδομένο δεν υπάρχει για σύνθετες δομές (πολυμερών φαινολικών μορίων, όπως των χουμικών οξέων).

Επιπλέον η αντιοξειδωτική τεχνολογία σε <u>ετερογενή συστήματα</u> απλών φαινολικών μορίων έχει μελετηθεί από ελάχιστες βιβλιογραφικές ομάδες, με την πλειοψηφία των μελετών αυτών να επικεντρώνοται στην τεχνολογία τροφίμων χωρίς να γίνεται ανάλυση του μηχανισμού. Οι μελέτες αφορούσαν την αντιοξειδωτική ικανότητα απλών μορίων Γαλλικού οξέος τα οποία ακινητοποίηθηκαν σε πολυσακχαρίτες Χιτοζάνη (Chitosan)[83-86] και Ζελατίνη[87](Gelatin) και επιπλέον μορίων Καφεϊκού και Φερουλικού οξέος τα οποία ακινητοποιήθηκαν σε Χιτοζάνη (Chitosan)[88-90] και σε μεμβράνη πολυπροπυλενίου[91] . Ωστόσο στην αντιοξειδωτική τεχνολογία των υλικών, μόνο δύο μελέτες έχουν γίνει στα μέχρι τώρα

[*] **Ea=0.918 BDE(O-H)-70.27**

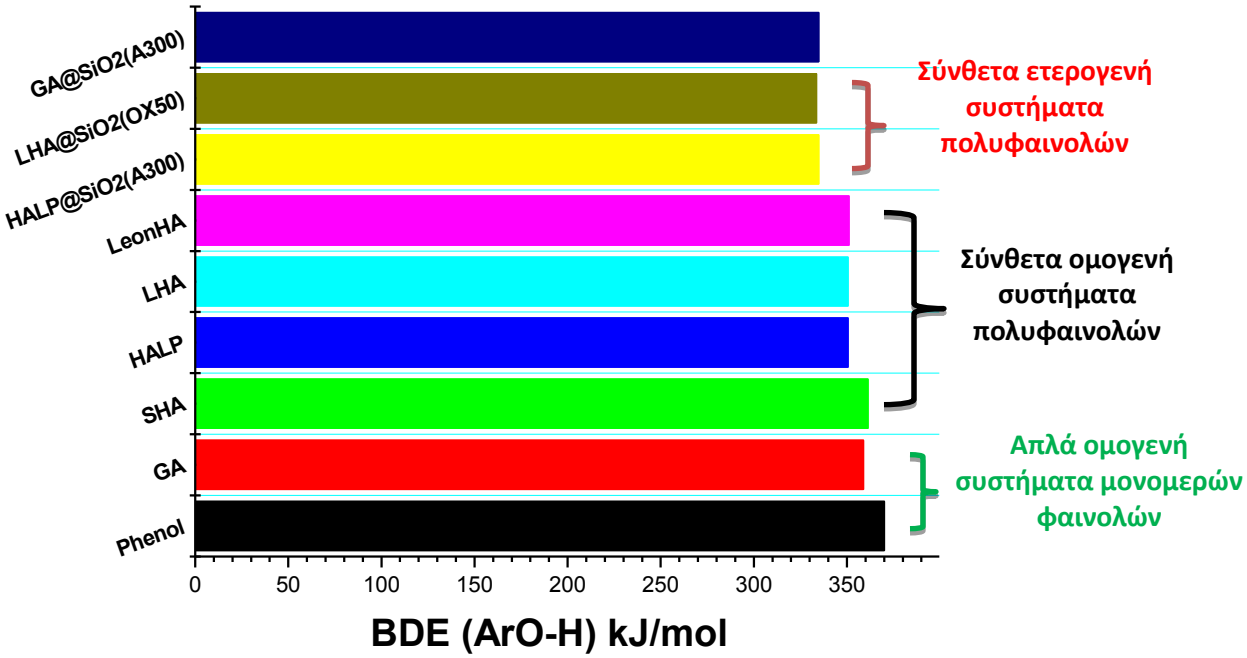
βιβλιογραφικά δεδομένα που βασίζονται στην ακινητοποίηση μονομερών μορίων Γαλλικού οξέος σε νανοσωλήνες άνθρακα[92] και σε νανοσωματίδια SiO_2[63]. Στα φαινολικά υατά υβριδικά υλικά μόνο ο Deligiannakis *et al*. [63] μελετώντας το σύστημα [GA-SiO_2] ανέλυσε το μηχανισμό δράση των μονομερών φαινολικών μορίων στην εξουδετέρωση ελευθέρων ριζών. Ωστόσο καμία ομάδα δε μελέτησε την Ενθαλπία Διάσπασης των δεσμών O-H (BDE) των ετερογενών φαινολικών μορίων. Για ετερογενή συστήματα σύνθετων πολυφαινολών καμία ομάδα δε μελέτησε την ικανότητά τους στην εξουδετέρωση ελευθέρων ριζών μέσω διεργασίας HAT και κατά συνέπεια των παραγόντων που επιδρούν στο μηχανισμό αυτό. Στον Πίνακα 8.21 παρουσιάζονται ενδειτικά οι τιμές BDE* βασικών απλών φαινολικών μορίων που μελετήθηκαν βιβλιογραφικά σε σύγκριση με τις τιμές BDE πιο σύνθετων πολυφαινολικών συστημάτων που μελετήσαμε στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής.

Πίνακας 8.21. Χαρακτηριστικές βιβλιογραφικές τιμές Ενθαλπίας Διάσπασης Δεσμών (BDE) O-H για ομογενή φαινολικά μόρια που χρησιμοποιούνται συχνά για τις αντιοξειδωτικές τους σε σύγκριση με τις πιο σύνθετες ομογενείς και ετερογενείς δομές που μελετήσαμε στην παρούσα Διατριβή

Μόρια	**BDE (kcal/mol)**	**BDE (kJ/mol)**	**Βιβλιογραφική αναφορά**
Κατεχόλη (Catechol)	80.1	334.8	[68, 70]
Φαινόλη	88.3	370.0	[61, 62, 71]
Σιναπικό οξύ	81.2	339.4	[62]
Φερουλικό οξύ	83.5	349.0	[62]
GA	85.4	357.0	**ΠΑΡΟΥΣΑ ΜΕΛΕΤΗ**
ΣΥΝΘΕΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ			
HALP	83.8	350.5	
LHA	83.8	350.5	
SHA	**86.4**	**361.2**	**ΠΑΡΟΥΣΑ ΜΕΛΕΤΗ**
LeonHA	84.0	351.1	
GA	85.4	358.8	
ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΣΥΝΘΕΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ			
HALP@SiO_2(OX50)	82.7	345.7	
HALP@SiO_2(A300)	80.1	334.8	
LHA@SiO_2(OX50)	79.8	333.6	**ΠΑΡΟΥΣΑ ΜΕΛΕΤΗ**
GA@SiO_2(OX50)	82.7	345.7	
GA@SiO_2(A300)	80.1	334.8	

* ΟΙ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ BDE ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΗΚΑΝ ΒΑΣΗ DFT ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΚΑΙ ΟΧΙ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Συμπερασματικά, με βάση τον Πίνακα 8.21, στο διάγραμμα του Σχήματος 8.30 παρουσιάζουμε συγκεντρωτικά τις τιμές BDE (O-H) των πολυφαινολικών μορίων που μελετήσαμε.



Σχήμα 8.30. Διάγραμμα συσχέτισης τιμών BDE (O-H) των πολυφαινολικών μορίων που μελετήσαμε

Από τον Πίνακα 8.21 σε συνδυαμό με το Σχήμα 8.30 συμπεραίνουμε ότι οι μικρές αλλαγές στις τιμές της Ενθαλπίας Διάσπανσης των δεσμών (O-H) είναι ικανές να καθορίσουν το μηχανισμό μεταφοράς ατομού Η των πολυφαινολών.

Έτσι για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία παράγονται νανο-υβριδικά υλικά με βάση χουμικά οξέα τα οποία έχουν τα οποία έχουν την ικανότητα να δρουν μέσω μηχανισμού μεταφοράς ατόμου υδρογόνου (HAT) για την εξουδετέρωση ελευθέρων ριζών. Στα πλαίσια της μελέτης αυτής έγινε πλήρη χαρτογράφηση του μηχανισμού όπου διαπίστωθηκαν οι παράγοντες που επιδρούν στο μηχανισμό αυτόν καθώς και η θερμοδυναμική ανάλυσή του. Η μελέτη απέδειξε πως με τον έλεγχο:

(i) *του τύπου των σωματιδίων*

(ii) *του ποσοστού των φαινολιών μορίων που προσδένεται στην επιφάνεια των υλικών*

(iii) *της δομής των φαινολικών μορίων*

μπορούμε να ελέγχουμε και να βελτιστοποιήσουμε την απόδοση σύνθετων συστημάτων στη διεργασία HAT .

Κεφάλαιο 9ο

Μελέτη του μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίων από σύμπλοκο Fe-φθαλοκυανίνης σε ομογενή φάση

9. Μελέτη του οξειδοαναγωγικού κύκλου της FePc σε ομογενή φάση

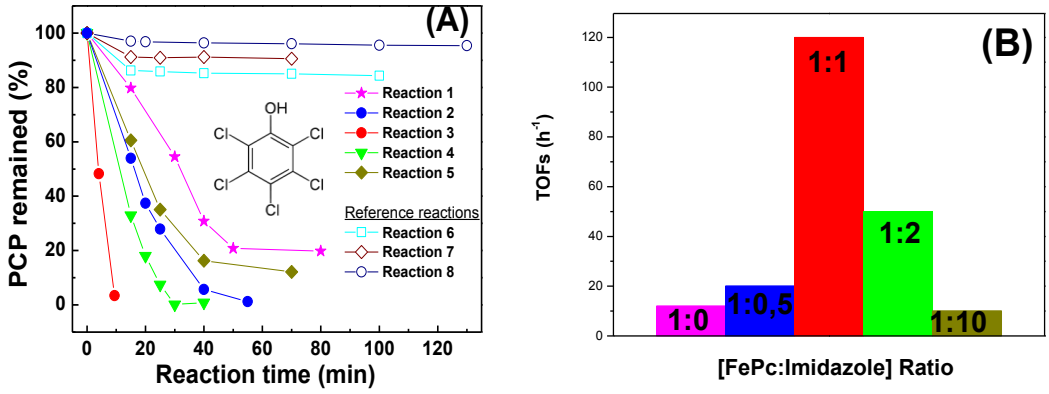
Στόχος του κεφαλαίου αυτού, είναι η μελέτη του μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίων ενός καλά καθορισμένου συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο]. Το σύστημα αυτό επιλέχθηκε ως καταλυτικό πρότυπο, για την αποικοδόμηση της πενταχλωροφαινόλης (PCP). Ο στόχος ήταν η χαρτογράφηση του οξειδοαναγωγικού κύκλου του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH], υπό συνθήκες καταλυτικής οξείδωσης, και η διερεύνηση των παραγόντων που επιδρούν στην οξειδωτικό κύκλο του συστήματος.

9.1. Ο ρόλος του Ιμιδαζολίου ως συγκαταλύτη στον καταλυτικό μηχανισμό δράσης της Fe-Φθαλοκυανίνης (FePc)

Στην παράγραφο αυτή θα μελετήσουμε το ρόλο του συγκαταλύτη(ιμιδαζόλιο) στην καταλυτική δραστικότητα της FePc και την επίδρασή του στον οξειδοαναγωγικό της κύκλο με χρήση φασματοσκοπίας EPR και UV-Vis. Η καταλυτική αποικοδόμηση της PCP από το σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο: *t*-BuOOH], μελετήθηκε με φασματοσκοπία HPLC.

9.1.1 Καταλυτική δραστικότητα του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο]

Το διάγραμμα της καταλυτικής αποικοδόμησης της PCP από το ομογενές σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] παρουσιάζεται στο Σχήμα 91A. Τα καταλυτικά πειράματα διεξήχθησαν για διαφορετικές αναλογίες [ιμιδαζολίου:FePc]. Για λόγους σύγκρισης, στο Σχήμα 9.1B. παρουσιάζουμε τα TOFs των καταλυτικών αντιδράσεων, που αντιστοιχούν στις αντιδράσεις του Σχήματος 9.1A. Σε όλα τα καταλυτικά πειράματα η αναλογία [FePc:PCP:*t*-BuOOH] διατηρείται σταθερή ([1:20:400]).



Σχήμα 9.1. (A) Επίδραση ιμιδαζολίου στην καταλυτική αποικοδόμηση της PCP από το σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο: *t*-BuOOH]. Καταλύτικες συνθήκες [FePc:ιμιδαζόλιο]: αντίδραση **1** [1:0], αντίδραση **2** [1:0.5], αντίδραση **3** [1:1], αντίδραση **4** [1:2] και αντίδραση **5** [1:10]. Σε όλα τα πειράματα οι καταλυτικές συνθήκες ήταν [FePc:PCP:*t*-BuOOH] = [1:20:400]. Αντιδράσεις αναφοράς

[FePc:Ιμιδαζόλιο:PCP: *t*-BuOOH] : αντίδραση **6** [1:1:20:-], αντίδραση **7** [-:20:1:-], αντίδραση **8** [-:20:-:400]. **(Β)** Αριθμοί TOFs για τις καταλυτικές αντιδράσεις του Σχήματος 9.1Α.

Από το Σχήμα 9.1 φαίνεται ότι η αναλογία [FePc:Ιμιδαζόλιο]=[1:1] (αντίδραση **3**) είναι η βέλτιστη αναλογία, όπου επιτυγχάνεται η πιο γρήγορη κινητική στην αποικοδόμηση της PCP (10 λεπτά), με τα TOFs της αντίδρασης να ισούται με $120h^{-1}$. Σε αντίθεση, όταν χρησιμοποιούμε περίσσεια ιμιδαζολίου (1:2 και 1:10, αντίδραση **4** και **5**) επιβραδύνεται η αποικοδόμηση της PCP σε 80 λεπτά χωρίς την πλήρη διάσπασή της. Έτσι τα καταλυτικά TOFs είναι χαμηλότερα από την περίπτωση που χρησιμοποιήσαμε 1 ισοδύναμο ιμιδαζολίου ως προς τον καταλύτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.1Β και στον Πίνακα 9.1. Αντίστροφα, όταν χρησιμοποιούμε τη μισή συγκέντρωση [ιμιδαζολίου:FePc]=[0,5:1], το αποτέλεσμα είναι και πάλι η επιβράδυνση στην κινητική της αποικοδόμησης της PCP σε χρόνο >45 λεπτών και με TOFs που αντιστοιχούν σε $20h^{-1}$. Στην περίπτωση που δεν προσθέσουμε καθόλου ιμιδαζόλιο κατά την πειραματική διαδικασία η κινητική καθώς και τα TOFs μειώνονται δραματικά. Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα αποτύπωνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1. TOFs καταλυτικών αντιδράσεων αποικοδόμησης PCP από το σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] για διαφορετικές αναλογίες [FePc:ιμιδαζολίου].*

Αντίδραση	Αναλογία FePc:Ιμιδαζόλιο	TOFs (h^{-1})
1	1:0	12
2	1:0,5	20
3	1:1	120
4	1:2	10
5	1:10	5
Σύγκριση με βιβλιογραφία[19]		
[FeR_4P:Ιμιδαζόλιο]†	1:10	3

Η σύγκριση του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο] με το σύστημα [Fe-Πορφυρίνη:ιμιδαζόλιο][18-21, 46] αποκαλύπτει ξεκάθαρα ότι η Fe-Φθαλοκυανίνη είναι πιο ευαίσθητη στη δράση του ιμιδαζολίου καθώς το σύστημα [Fe-Πορφυρίνη:ιμιδαζόλιο] απαιτεί 10 ισοδύναμα ιμιδαζολίου ως προς τη Fe-Πορφυρίνη ([10:1 ιμιδαζόλιο:FeR_4P]) για την επίτευξη των

*[FePc:*t*-BuOOH]=[1:400]

†[FeR_4P-πορφυρίνη:Ιμιδαζόλιο]=[1:10] με $NaIO_4$ ως οξειδωτικό σε ομογενή φάση για την αποικοδόμηση της PCP μετά από 24h αντίδρασης

βέλτιστων καταλυτικών TOFs ($3h^{-1}$), όπως έχει μελετηθεί για το σύστημα της FeR_4P σε ομογενή φάση από τους Christoforidis *et al.* [19]. Συνεπώς η συμπεριφορά του συστήματος [ιμιδαζολίου:Fe-πορφυρίνης] δεν μπορεί να επεκταθεί στο σύστημα [ιμιδαζολίου:Fe-φθαλοκυανίνης] και το κάθε σύστημα θα πρέπει να μελετηθεί ξεχωριστά.

Τέλος, ως αναφορά, πραγματοποίησαμε καταλυτικά πειράματα χρησιμοποιώντας: (i) μόνο καταλύτη (FePc:PCP) χωρίς την προσθήκη οξειδωτικού *t*-BuOOH, (ii) μόνο καταλύτη και συγκαταλύτη (FePc:PCP:ιμιδαζόλιο) χωρίς την προσθήκη οξειδωτικού, υπό συνθήκες ατμοσφαιρικού O_2 (iii) μόνο PCP με οξειδωτικό (PCP:*t*-BuOOH). Σε όλες τις περιπτώσεις, η αποικοδόμηση της PCP ήταν αμελητέα.

Έτσι τα αποτελέσματα αυτής της παραγράφου αποδεικνύουν ότι:

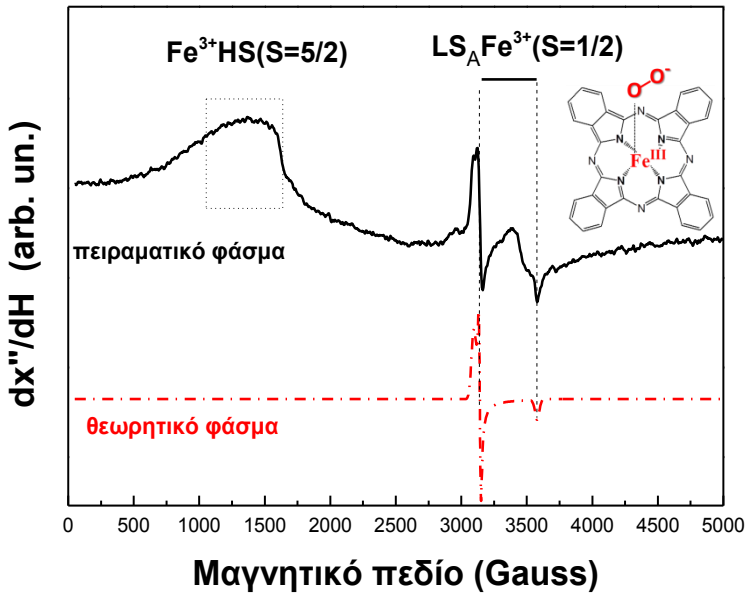
(i) Τον κρίσιμο ρόλο του ιμιδαζολίου στην καταλυτική δράση της FePc, καθώς **ο καταλύτης εμφανίζεται πολύ πιο αποτελεσματικός στην αποικοδόμηση της FePc, παρουσία ιμιδαζολίου.**

(ii) Ο μηχανισμός δράσης του ιμιδαζολίου στην FePc είναι διαφορετικός από ότι στην FeR_4P-πορφυρίνη[19], καθώς η αναλογία [FePc:Ιμιδαζόλιο]=[1:1] προκάλεσε μεγάλη αύξηση τόσο στον ρυθμό όσο και στο συνολικό ποσοστό αποικοδόμησης της PCP. Εν αντιθέσει, η παρουσία του ιμιδαζολίου στη FeR_4P σε αναλογία [FeR_4P:ιμιδαζόλιο]=[1:1] έχει ανασταλτική δράση, προκαλώντας μείωση της απόδοσης του συστήματος [19].

Στα επόμενα κεφάλαια, παρουσιάζουμε πλήρη μελέτη του μηχανισμού αυτού με χρήση φασματοσκοπιών EPR και UV Vis.

9.1.2. Μελέτη αρχικού συμπλόκου Fe-Φθαλοκυανίνης με φασματοσκοπία EPR

Αρχικά μελετήσαμε τα κέντρα Fe της Pc παρουσία ατμοσφαιρικού O_2. Στο Σχήμα 9.2 παρουσιάζουμε το φάσμα EPR της Fe-Φθαλοκυανίνης σε CH_2Cl_2. Φαίνεται λοιπόν ότι αρχικά η FePc εμφανίζει ένα φαρδύ σήμα στην περιοχή *g* από 6 έως 4, που αποδίδεται σε κέντρα Fe^{3+} υψηλού σπιν (HS) και η οποία συνοδεύεται από ένα μικρότερης έντασης στενότερο σήμα το οποίο εμφανίζει τιμές g_x=2.233, g_x=2.198 και g_x=1.929, όπως προέκυψε από θεωρητική προσομοίωση του πειραματικού φάσματος. Το σήμα αυτό αποδίδεται βιβλιογραφικά σε κέντρα Fe^{3+} χαμηλού σπιν (LS) [18, 20]. Οι παράμετροι EPR του φάσματος αυτού παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.



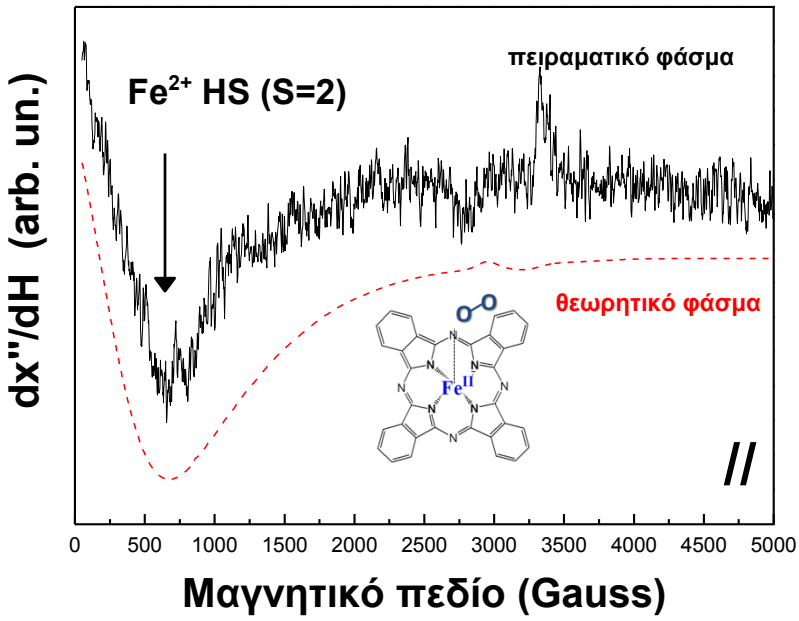
Σχήμα 9.2. Φάσμα EPR Fe-φθαλοκυανίνης σε CH_2Cl_2 παρουσία ατμοσφαιρικού O_2, καταγεγραμένο στους T=77K. Το φάσμα θεωρητικής προσομοίωσης παρουσιάζεται με κόκκινη διακεκομένη γραμμή και αντιστοιχεί στις παραμέτρους των κέντρων Fe^{3+} LS_A σύμφωνα με τον Πίνακα 9.2.

Οι τιμές g των κέντρων LS Fe^{3+} όπου *S*=1/2, είναι χαρακτηριστικές μονομερών Fe κέντρων της Pc, τα οποία εμφανίζουν μία μικρή απόκλιση από την επίπεδη συμμετρία του μακροκυκλικού δακτυλίου[109]. Η ποσοτικοποίηση των κέντρων Fe^{3+} HS και LS, όπως προκύπτει από διπλό ολοκλήρωμα των σημάτων EPR και λαμβάνοντας υπόψη την ολική συγκέντρωση Fe στο δείγμα μας (3mM)*, αποκαλύπτει ότι μόνο ~15% των κέντρων Fe της φθαλοκυανίνης οξειδώνονται σε κατάσταση Fe^{3+}[235]. Όπως θα αναλύσουμε σε επόμενο κεφάλαιο, έπειτα από άντληση του ατμοσφαιρικού O_2 από το δείγμα μας, δεν ανιχνεύθηκαν οξειδωμένα κέντρα Fe^{3+}, συνεπώς συμπεραίνουμε ότι τα κέντρα αυτά οξειδώνονται εξαιτίας του ατμοσφαιρικού O_2. Στο φάσμα EPR παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων της FePc, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.3, καταγράφουμε ένα φαρδύ σήμα σε χαμηλά μαγνητικά πεδία, το οποίο αποδίδεται σε μονομερή κέντρα HS Fe^{2+} (S=2)[112, 193, 275]. Το φάσμα αυτό προσομοιώθηκε θεωρητικά με χρήση της χαμιλτονιανής (σχέση 5.5-Κεφάλαιο 5).

$$H_s = g\beta BS + D\left(S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3}\right) + E\left(S_x^2 - S_y^2\right) \quad (5.5)$$

*Η μέθοδος ποσοτικοποίησης των κέντρων Fe^{3+} HS και LS περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα Ι

με παραμέτρους Δ = 0.490 cm^{-1} και E = 0.50 cm^{-1}. Αντιθέτως, στο φάσμα EPR παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων της FePc απουσία ατμοσφαικού O_2,* κανένα σήμα ακέραιου σπιν με S=2, που αποδίδεται σε κέντρα Fe^{2+} δεν ανιχθεύθηκε [276] (Παράρτημα ΙΙ- Σχήμα ΙΙ.7). Οι τιμές g,D και E των κέντρων HS Fe^{2+} παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.



Σχήμα 9.3. Φάσμα EPR παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων Fe-φθαλοκυανίνης σε CH_2Cl_2 παρουσία ατμοσφαιρικού O_2, καταγεγραμένο στους T=77K. Το φάσμα θεωρητικής προσομοίωσης παρουσιάζεται με κόκκινη διακεκομένη γραμμή και αντιστοιχεί σε σύστημα S = 2 με παραμέτρους Δ = 0.490 cm^{-1} και E = 0.50 cm^{-1}, που παρατίθενται στον Πίνακα 9.2.

Από την ποσοτικοποίηση του σήματος EPR κάθετης πόλωσης μικροκυμάτων† στο Σχήμα 9.3, προκύπτει ότι στο σύστημα του αρχικού συμπλόκου FePc/CH_2Cl_2 το μεγαλύτερο μέρος (80%) των ατόμων Fe βρίσκονται σε κατάσταση Fe^{2+} (S=0) τα οποία είναι διαμαγνητικά και άρα μη ανιχνεύσιμα με φασματοσκοπία EPR [112]. Τα δεδομένα του Σχήματος 9.2 δείχνουν ότι μόνο ένα μέρος αυτών, περίπου ~15% μπορούν να οξειδωθούν σε Fe^{3+} υπό συνθήκες ατμοσφαιρικού O_2. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με βιβλιογραφικές αναφορές όπου αναφέρουν ότι η FePc διατηρεί το Fe σε οξειδωτική κατάσταση +2, καθώς ο δακτύλιος της FePc μπορεί να χαρακτηριστεί ως διανιόν με φορτίο [-2] [219]. Σε σκόνη FePc, τα άτομα Fe βρίσκονται στην κατάσταση χαμηλού spin με d^6(S=0) [237] χαρακτηριστικό σχεδόν επίπεδης τέλειας συμμετρίας [277, 278] ενώ η θεμελιώδης κατάσταση έχει ^3A χαρακτήρα [279]. Αυτή η σημαντική σταθεροποίηση των κέντρων Fe^{2+} χαμηλού σπιν

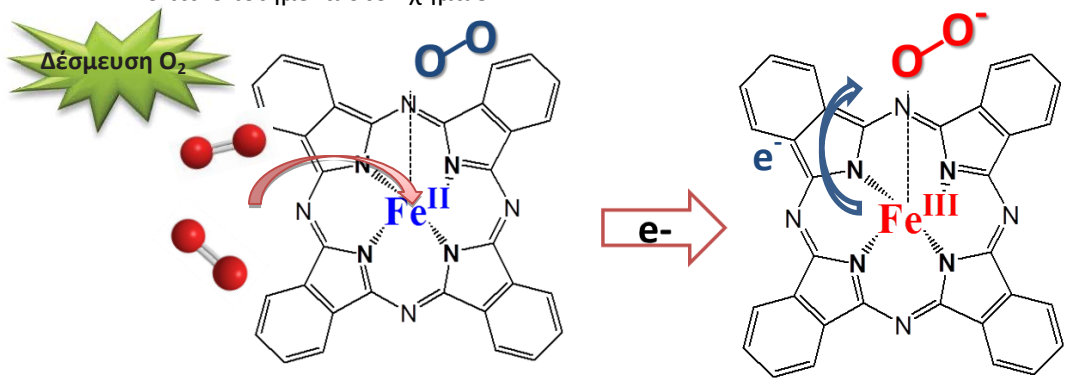
* Η μέθοδος απομάκρυνσης του ατμοσφαιρικού O_2 περιγράφεται στο κεφάλαιο 6
† Η μέθοδος ποσοτικοποίησης παρουσιάζεται στο Παράρτημα Ι.

(S=0) συνδέεται με την ικανότητα «π-δεσμού επαναφοράς» (π-back-donation) του δακτυλίου της φθαλοκυανίνης [236].

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονισθεί ο γνωστός σημαντικός ρόλος του O_2 ως υποκαταστάτη στη Fe-φθαλοκυανίνη.Οι φθαλοκυανίνες-Fe είναι πολύ γνωστές και εκτενώς μελετημένες ως προς της ικανότητά τους να δεσμεύουν ατμοσφαιρικό O_2 [36-41, 280] και την αντίδραση αναγωγής-οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction, ORR)[42-45]. Η διασπορά σε περιβάλλον διαλυτών έχει ως αποτέλεσμα την αξονική δέσμευση των μορίων O_2 στα κέντρα Fe με αποτελέσμα τη διεργασία μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου από το κέντρο του μετάλλο στο δεσμευμένο O_2. Το αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής είναι η οξείδωση ενός μέρους των κέντρων αυτών από Fe^{2+} σε Fe^{3+} οδηγώντας στο σχηματισμό Fe^{3+}-O_2^-. Καθώς το αξονικά συζευγμένο O_2 δέχεται το ηλεκτρόνιο από το κέντρο του Fe, σχηματίζει το ανιόν του υπεροξειδίου (O_2^-). Η παρουσία του ασύζευκτου e^- στο O_2 καθιστά τις μορφές αυτές ιδιαίτερα δραστικές καθώς μπορούν είτε να δώσουν είτε να να λάβουν ηλεκτρόνιο από άλλα μόρια, συμπεριφερόμενες έτσι ως οξειδωτικές ή αναγωγικές ουσίες. Στα υλικά μπορούν να οδηγήσουν σε μοριακή φθορά των υλικών[281].

Τα **συμπεράσματα** που προκύπτουν από τα δεδομένα αυτής της παραγράφου είναι (i) ότι ατμοσφαιρικό O_2 δεσμεύεται αξονικά στα κέντρα Fe^{2+} της FePc σχηματίζοντας δεσμούς Fe-O_2, το οποίο συμβαίνει και σε άλλα αιμικά συστήματα[276, 282], οδηγώντας τα κέντρα Fe της FePc από κατάσταση χαμηλού σπίν Fe^{2+} (S=0) σε κατάσταση υψηλού σπίν Fe^{2+} (S=2).

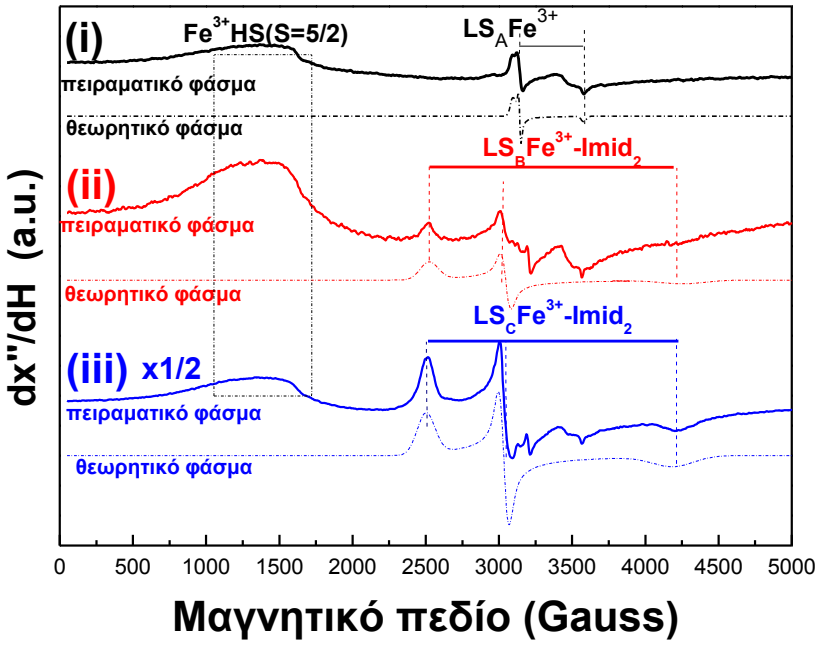
(iii) το ατμοσφαιρικό O_2 δρα ως οξειδωτικό οδηγώντας στο σχηματισμό Fe-O_2^- μέσω μεταφοράς e^- από το από το Fe^{2+} στο O-O, που είναι πέντε-ενταγμένο στο σύμπλοκο της FePc [41, 42, 109]. Τα συμπεράσματα αυτά, παρουσιάζονται οπτικοποιημένα στο Σχήμα 9.4.



Σχήμα 9.4. Σχηματική απεικόνιση κέντρων Fe του αρχικού συμπλόκου της FePc/CH_2Cl_2 σε ατμοσφαιρικό O_2, όπου το O_2 δεσμεύεται στα κέντρα FePc, με αποτέλεσμα το σχηματισμό συμπλόκων Fe^{2+}-O_2 και Fe^{3+}-O_2^-, ως αποτέλεσμα της μεταφοράς e^- από το από το Fe^{2+} στο O-O.

9.1.3. Μελέτη μηχανισμού δράσης Ιμιδαζολίου στην FePc με χρήση φασματοσκοπίας EPR

Στην παράγραφο αυτή μελετάμε την επίδραση του ιμιδαζολίου στα κέντρα Fe της FePc, παρουσία 1 και 2 ισοδύναμων ιμιδαζολίου ανά FePc. Οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των Fe-φθαλοκυανινών είναι πιο ευαίσθητες στον τύπο και στη γεωμετρία της αξονικής δέσμευσης σε σύγκριση με τα σύμπλοκα των Fe-πορφυρινών [236]. Για παράδειγμα, έχει αποδειχθεί η πρόσδεση του ιμιδαζολίου στη FePc έχει άμεση επίδραση στη γεωμετρία της [237]. Αρχικά μελετήσαμε τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά το συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο] και στη συνέχεια καταγράφουμε τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος αυτού. Στο Σχήμα 9.5 (ii,iii) παρουσιάζονται τα φάσματα EPR της FePc/CH_2Cl_2 παρουσία ιμιδαζολίου. Τα φάσματα καταγράφησαν μετά την προσθήκη 1 ισοδύναμου ιμιδαζολίου ως προς FePc (1:1) ή 10 ισοδύναμων ιμιδαζολίου ως προς FePc (1:10)*, για τα φάσματα ii και iii αντίστοιχα. Για λόγους σύγκρισης στο Σχήμα 9.5(i) παρουσιάζουμε το φάσμα του αρχικού συμπλόκου FePc/CH_2Cl_2 χωρίς ιμιδαζόλιο.



Σχήμα 9.5. Φάσμα EPR Fe-φθαλοκυανίνης σε CH_2Cl_2 (i) απουσία ιμιδαζολίου και παρουσία ιμιδαζολίου (ii) σε αναλογία [FePc:Ιμιδαζόλιο]=1:1 και (iii) σε αναλογία [FePc:Ιμιδαζόλιο]=1:10. Τα φάσματα θεωρητικής προσομοίωσης παρουσιάζονται με διακεκομένες γραμμές και αντιστοιχούν στις παραμέτρους του Πίνακα 9.2.

* Από την προσθήκη 10 ισοδύναμων ιμιδαζολίου ως προς FePc προκύπτει η κατάσταση [FePc:Ιμιδαζόλια$_2$].

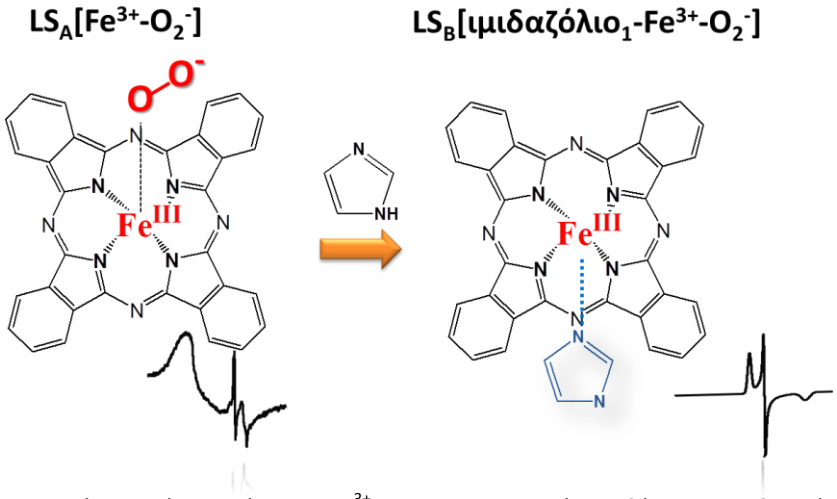
Ανάλυση κέντρων Fe^{3+} χαμηλού σπιν (LS) S=1/2: Μετά την προσθήκη 1 ισοδύναμου ιμιδαζολίου ανά Fe ([FePc:Ιμιδαζόλιο]=1:1), όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.5(ii), ανιχνεύουμε δύο διαφορετικά είδη κέντρων Fe^{3+} LS (S=1/2), με διαφοροποιημένες τιμές στον παράγοντα g. Τα διαφορετικά αυτά είδη τα ονομάσαμε LS_A και LS_B για να διαφοροποίησουμε τα κέντρα αυτά, τα χαρακτηριστικά των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.5 και στον Πίνακα 9.2. Τα κέντρα Fe^{3+} LS_A είναι τα ίδια κέντρα που ανιχνεύουμε και πριν την προσθήκη του ιμιδαζολίου. Το νέο είδος Fe^{3+} LS_B με τιμές g_x= 2.737, g_y= 2.265, g_z= 1.611, αναπτύσσεται ραγδαία μετά την προσθήκη 1-ισοδύναμου ιμιδαζολίου, εντός 30sec. Στον Πίνακα 9.2, παρουσιάζουμε τις τιμές των παραμέτρων της ρομβικότητας (*V/Δ*) και της τετραγωνικότητας (*Δ/λ*) του κρυσταλλικού πεδίου με τις σχέσεις (5.17) και (5.18) όπως αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 5[108].

$$\frac{V}{\lambda} = \frac{g_x}{g_z+g_y} + \frac{g_z}{g_y-g_x}$$

$$\frac{\Delta}{\lambda} = \frac{g_x}{g_z+g_y} + \frac{g_z}{g_y-g_x} - \frac{\left[\frac{g_x}{g_z+g_y} + \frac{g_z}{g_y-g_x}\right]}{2}$$

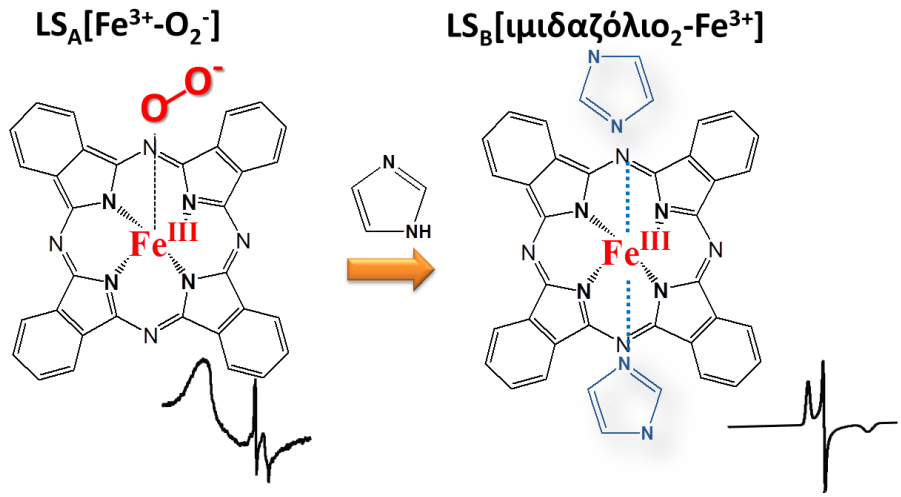
όπως υπολογίσαμε από τις τιμές του παράγοντα g[108], συγκρίνοντάς τες με βιβλιογραφικά δεδομένα. Σύμφωνα με τους Peisach και Blumberg [186] από τις τιμές των παραμέτρων *V/Δ* και *Δ/λ* μπορούμε να εξάγουμε χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη φύση των αξονικών υποκαταστατών σε πρωτεΐνες και συνθετικά αιμικά σύμπλοκα. Ειδικότερα, ο λόγος *V/Δ* (*ρομβικότητα)* είναι μια καθαρά γεωμετρική έννοια, ενώ ο λόγος *Δ/λ* (τετραγωνικότητα) του συμπλόκου είναι μία παράμετρος η οποία αντικατοπτρίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα (electron density) του σιδήρου του συμπλόκου[186].

Με βάση τον Πίνακα 9.2, τα μεγέθη (*V/Δ*) και (*V/λ*) του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο]=[1:1], εμφανίζουν όμοιες τιμές με εκείνες αιμικών Fe-συστημάτων όπου ένα ιμιδαζόλιο είναι αξονικά συνδεδεμένο στο κέντρο του Fe [18, 20, 47]. Έτσι, τα κέντρα αυτά τα μετομάζουμε σε **LS_B[Fe^{3+}-(ιμιδαζόλιο)$_1$]**, όπου το ιμιδαζόλιο$_1$ υποδηλώνει την αξονική δέσμευση 1 ιμιδαζολίου σε κάθε κέντρο Fe. Ως **LS_A[Fe^{3+}]** συμβολίζουμε τα κέντρα Fe^{3+} της FePc στα οποία δεν έχει γίνει πρόσδεση ιμιδαζολίου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται οπτικοποιημένα στο Σχήμα 9.6.



Σχήμα 9.6. Σχηματική απεικόνιση κέντρων Fe^{3+}-O_2^-, πριν και μετά την δέσμευση αξονική δέσμευση 1 ισοδύναμου ιμιδαζολίου ανά FePc, σε ατμοσφαιρικό O_2

Μετά την προσθήκη 10 ισοδύναμων ιμιδαζολίου ανά Fe ([FePc:Ιμιδαζόλιο]=1:10), όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.5(iii), καταγράφουμε και πάλι δύο διαφορετικά είδη κέντρων Fe^{3+} χαμηλού σπιν (S=1/2). Τα κέντρα του Fe^{3+} LS (S=1/2) που δημιουργούνται μετά την προσθήκη του ιμιδαζολίου, εμφανίζουν ελάχιστα διαφοροποιημένες τιμές στον παράγοντα g σε σύγκριση με τα κέντρα LS$_B$[Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$] ενώ η ένταση του σήματος σχεδόν διπλασιάζεται. Το κυρίαρχο σήμα LS Fe^{3+}(S=1/2) (LS$_C$) εμφανίζει συνιστώσες g_x=2.761, g_y=2.275 και g_z=1.643 οι οποίες είναι χαρακτηριστικές τιμές αξονικής δέσμευσης 2 ιμιδαζολίων ανά Fe [18] και συνεπώς τα κέντρα αυτά μετονομάζονται σε **LS$_C$[Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο)$_2$]** (βλέπε Σχήμα 9.7).



Σχήμα 9.7. Σχηματική απεικόνιση κέντρων Fe^{3+}-O_2^-, πριν και μετά την δέσμευση αξονική δέσμευση 2 ιμιδαζολίων ανά FePc, σε ατμοσφαιρικό O_2

Πίνακας 9.2. Παράμετροι EPR των κέντρων HS Fe^{2+} και LS Fe^{3+} συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο], σε σύγκριση με βιβλιογραφικές παραμέτρους

Είδος κέντρων Fe^{3+}	g_x	g_y	g_z	Δ/λ	*V*/Δ	*Βιβλιογραφικές Αναφορές*
$LS_A[Fe^{3+}]$	2.233	2.198	1.929	4.81	1.61	Παρούσα μελέτη
$LS_B[Fe^{3+}$-(ιμιδαζόλιο)$_1$]	2.737	2.265	1.611	3.34	0.67	Παρούσα μελέτη
$LS_C[Fe^{3+}$-(ιμιδαζόλιο)$_2$	2.761	2.275	1.643	3.45	0.68	Παρούσα μελέτη
$[Fe(N_3)_2Pc(2-)]^-$	2.41	2.07	1.79	7.13	0.52	[47, 283]
$[Fe(imid)_2TPP]^-$				4.25	0.63	[283]
$[Fe(imidH)_2TPP]^+$				3.24	0.63	[47, 283]
FeR_4P[ιμιδαζόλιο]$_2$	2.86	2.30	1.56	3.1	0.66	[20]
FePc[ιμιδαζόλιο]$_2$	2.03	1.97	1.87	13.9	0.92	[283]
Είδος κέντρων Fe^{2+}	**g**	**Δ (cm^{-1})**	**E (cm^{-1})**			
HS Fe^{2+} (S=2)	~8	0.490	0.50			Παρούσα μελέτη
HS $Fe^{2+}(H_2O)_6$ (S=2)	8.6	0.71	0.25			[193]
HS Fe^{2+} (S=2)	~8	0.45				[275]

Από δομική απόψη, βασιζόμενοι στις παραμέτρους *V*/Δ και Δ/λ όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.2, τα κέντρα $LS_B[Fe^{3+}$-(Ιμιδαζόλιο)$_1$] εμφανίζουν περισσότερο ρομβική συμμετρία συγκριτικά με τα κέντρα $LS_C[Fe^{3+}$-(Ιμιδαζόλιο)$_2$] όπου τα δύο ιμιδαζόλια δεσμεύονται αξονικά επιβάλλοντας ένα πιο αξονικό κρυσταλλικό πεδίο στα άτομα Fe, όπως αναμένεται [186]. Επιπλέον, σύμφωνα με την Walker *et al.* [111], αυτές οι παράμετροι *V*/Δ και Δ/λ είναι ευαίσθητες στη γωνία *φ* του επιπέδου του ιμιδαζολίου με τον άξονα N-Fe-N [42]. Τα κέντρα $LS_B[Fe^{3+}$-(Ιμιδαζόλιο)$_1$] εμφανίζουν μεγαλύτερη ρομβικότητα και μικρότερη τετραγωνικότητα που αντιστοιχεί σε μικρότερη γωνία *φ του ιμιδαζολίου*, ενώ τα κέντρα LS_c στο σύστημα [FePc-(Ιμιδαζόλιο)$_2$] εμφανίζουν μικρότερη ρομβικότητα και μεγαλύτερη τετραγωνικότητα που προκύπτει από μεγαλύτερη γωνία *φ* [18, 111].

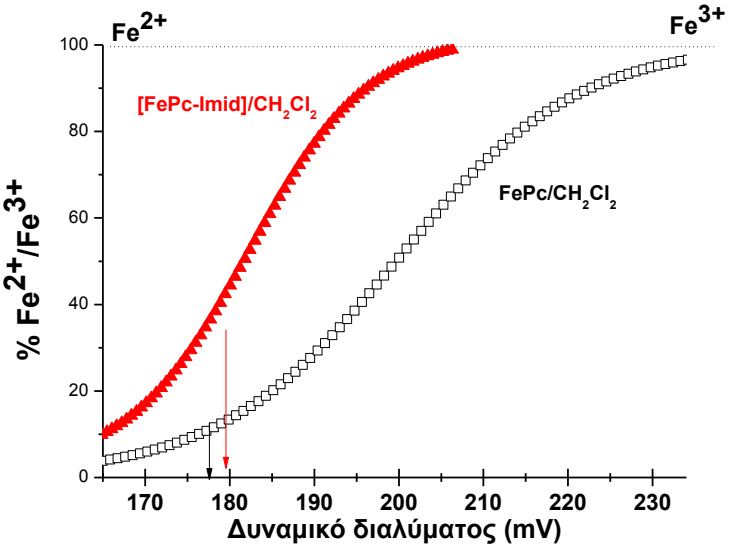
Ανάλυση κέντρων Fe^{3+} υψηλού σπιν (HS) S=5/2: Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.5, η προσθήκη 1 ισοδύναμου ιμιδαζολίου είχε ως αποτέλεσμα το διπλασιασμό της έντασης του σήματος g~6 Fe^{3+} HS (S=5/2), χωρίς μετατόπιση στην τιμή του g. Από την ποσοτικοποίηση με χρήση Fe-EDTA ως πρότυπο όπως αναλύθηκε στο Παράρτημα Ι, προκύπτει ότι στο σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο]=[1:1] ~25% των κέντρων Fe βρίσκονται σε κατάσταση HS Fe^{3+}(S=5/2), ενώ 20% των κέντρων Fe σχηματίζουν την κατάσταση $LS_B[Fe^{3+}$-(Ιμιδαζόλιο)$_1$].

Τα **συμπεράσματα** που προκύπτουν, συνοπτικά από τα δεδομένα των παραγράφων 9.1.2 και 9.1.3 είναι ότι η προσθήκη του ιμιδαζολίου ως συγκαταλύτη προκαλεί:

(i) περαιτέρω οξείδωση ενός ποσοστού των κέντρων Fe της FePc, από την κατάσταση 2+ στην κατάσταση 3+, χωρίς την προσθήκη εξωγενούς οξειδωτικού.

(ii) Αυτή η οξείδωση γίνεται μέσω διαφορετικών διαμορφώσεων HS,LS.

Στο σημείο αυτό τονίζουμε ότι μοναδικό οξειδωτικό στα πειράματα είναι το ατμοσφαιρικό O_2.



Σχήμα 9.8. Δυναμικό του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο] (κόκκινη γραμμή) σε σύγκριση με το δυναμικό οξειδοαναγωγής του συμπλόκου FePc.

Για την αντίδραση οξειδοαναγωγής Fe^{2+}/ Fe^{3+} και την εξίσωση του Nernst (σχέση 9.1)

$$E = E_0 \frac{RT}{nF} \ln \frac{ox}{red} \qquad (9.1)$$

Όπου, ΟΧ είναι η συγκέντρωση του μορίου που οξειδώνεται και red είναι η συγκέντρωση του μορίου που ανάγεται, b,a = αριθμός moles από την στοιχειομετρική αντίδραση και E_0 είναι το δυναμικό του διαλύματος. Σύμφωνα με τη σχέση (9.1) προκύπτει ότι η αντίδραση Fe^{2+}/ Fe^{3+} απαιτεί μετάβαση $1e^-$

$$Fe^{2+} - 1e^- \Leftrightarrow Fe^{3+}$$

Η μετάβαση αυτή του $1e^-$ απαιτεί δυναμικό +60mV/-60mV για οξείδωση ή αναγωγή αντίστοιχα, άρα η πλήρης οξείδωση των κέντρων Fe^{2+} σε Fe^{3+} θα γίνει σε Eh=+60mV+$E_{1/2}$. Με χρήση της εξίσωσης Nernst παρουσιάζονται οι θεωρητικές καμπύλες των δυναμικών

οξειδοαναγωγής που δημιουργεί το O_2 παρουσία και απουσία ιμιδαζολίου με $E_{1/2}$= και n_e=1, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.8. Βάση της ανάλυσης αυτής, η προσθήκη του ιμιδαζολίου μειώνει το δυναμικό του διαλύματος από 235mV (για τη FePc) σε ~180 mV ([FePc:ιμιδαζόλιο]). Συνεπώς το ιμιδαζόλιο προκαλεί διπλή επίδραση στο σύστημα της FePc:

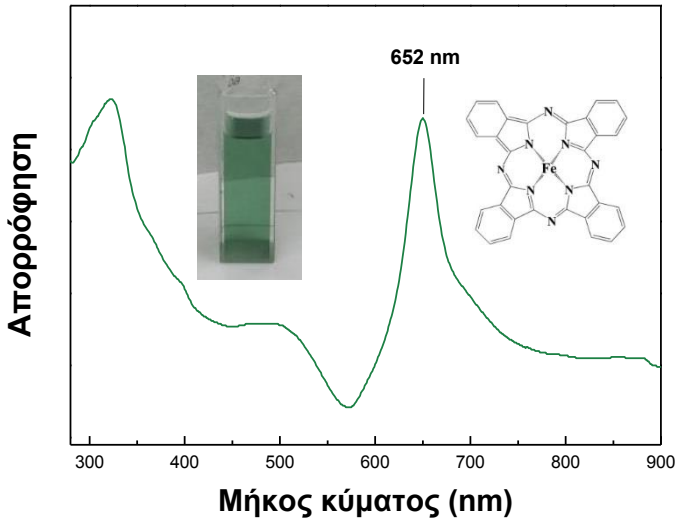
[i] Το ιμιδαζόλιο δεσμεύεται αξονικά στα κέντρα Fe μεταβάλλοντας ~20% των Fe κέντρων από κατάσταση υψηλού σε κατάσταση χαμηλού σπιν. Τονίζεται ότι τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι το ποσοστό των κέντρων στα οποία δεσμεύεται το ιμιδαζόλιο στα μόρια του FePc είναι χαμηλό. Όπως θα αναλύσουμε παρακάτω, αυτό οφείλεται στην ανταγωνιστική παρουσία του O_2.

[ii] η δέσμευση ενός ιμιδαζολίου χαμηλώνει το δυναμικό οξειδοαναγωγής των κέντρων Fe^{2+}/Fe^{3+}, επιτρέποντας στο ατμοσφαιρικό O_2 την οξείδωση ~45% των κέντρων Fe.

9.1.4. In situ μελέτη επίδρασης ιμιδαζολίου στη Fe-φθαλοκυανίνη με φασματοσκοπία UV-Vis

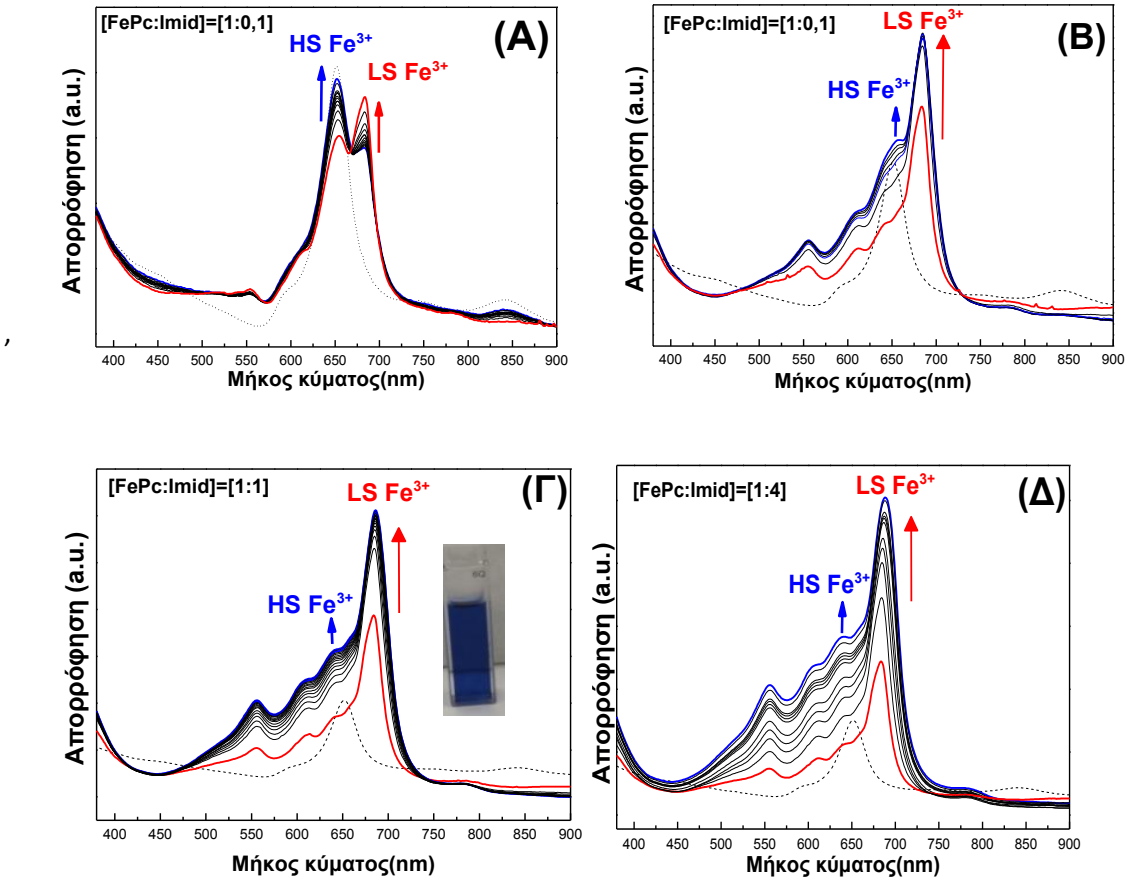
Στην παράγραφο αυτή μελετάμε την επίδραση του ιμιδαζολίου στο φάσμα UV-Vis της FePc. Αρχικά μελετάμε την χρονική εξέλιξη της αντίδρασης στους 0 °C για διαφορετικές αναλογίες ιμιδαζολίου ως προς FePc (Σχήμα 9.9). Εν συνεχεία, καταγράφουμε τη χρονική εξέλιξη της αντίδρασης σε διαφορετικές θερμοκρασίες μέτρησης μετά την προσθήκη 1 ισοδύναμου ιμιδαζολίου/FePc. Τέλος, με βάση τις κινητικές αυτές κάνουμε θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο].

Αρχικά, πριν την προσθήκη του ιμιδαζολίου, η FePc χαρακτηρίζεται από έντονο πράσινο χρώμα (ένθετη φωτογραφία Σχήματος 9.9, ενώ το φάσμα UV-Vis της FePc εμφανίζει μία ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή του ορατού (*ca.* 652nm) [284] και μία ακόμη λιγότερο έντονη ζώνη απορρόφησης στην περιοχή 300-500 nm (περιοχή Soret), [181] οι οποίες αποδίδονται σε μονομερή FePc με D_{4h} συμμετρία του μακροκυκλικού δακτυλίου [219].



Σχήμα 9.9. Φάσμα ορατού-υπεριώδους 30μM FePc σε CH_2Cl_2/CH_3CN

Στη συνέχεια προσθέτουμε διαφορετικές αναλογίες ιμιδαζολίου/FePc και μελετάμε την χρονική εξέλιξη της αντίδρασης στους 0 °C (Σχήμα 9.10).

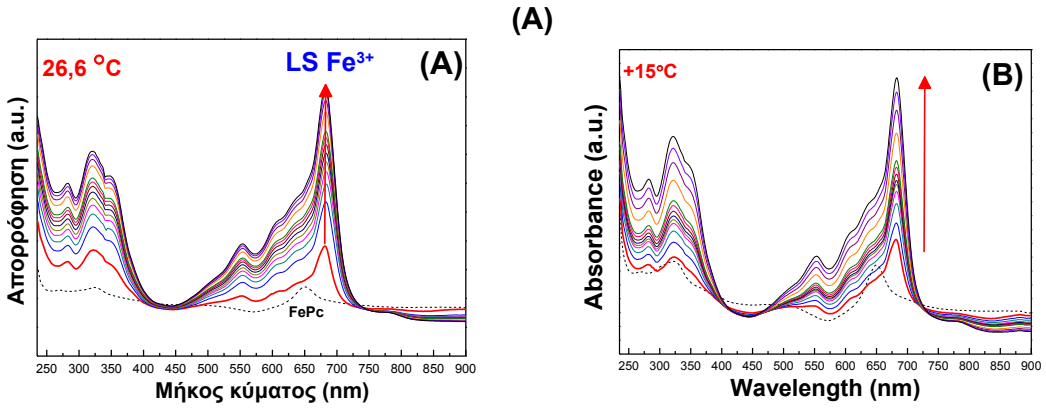


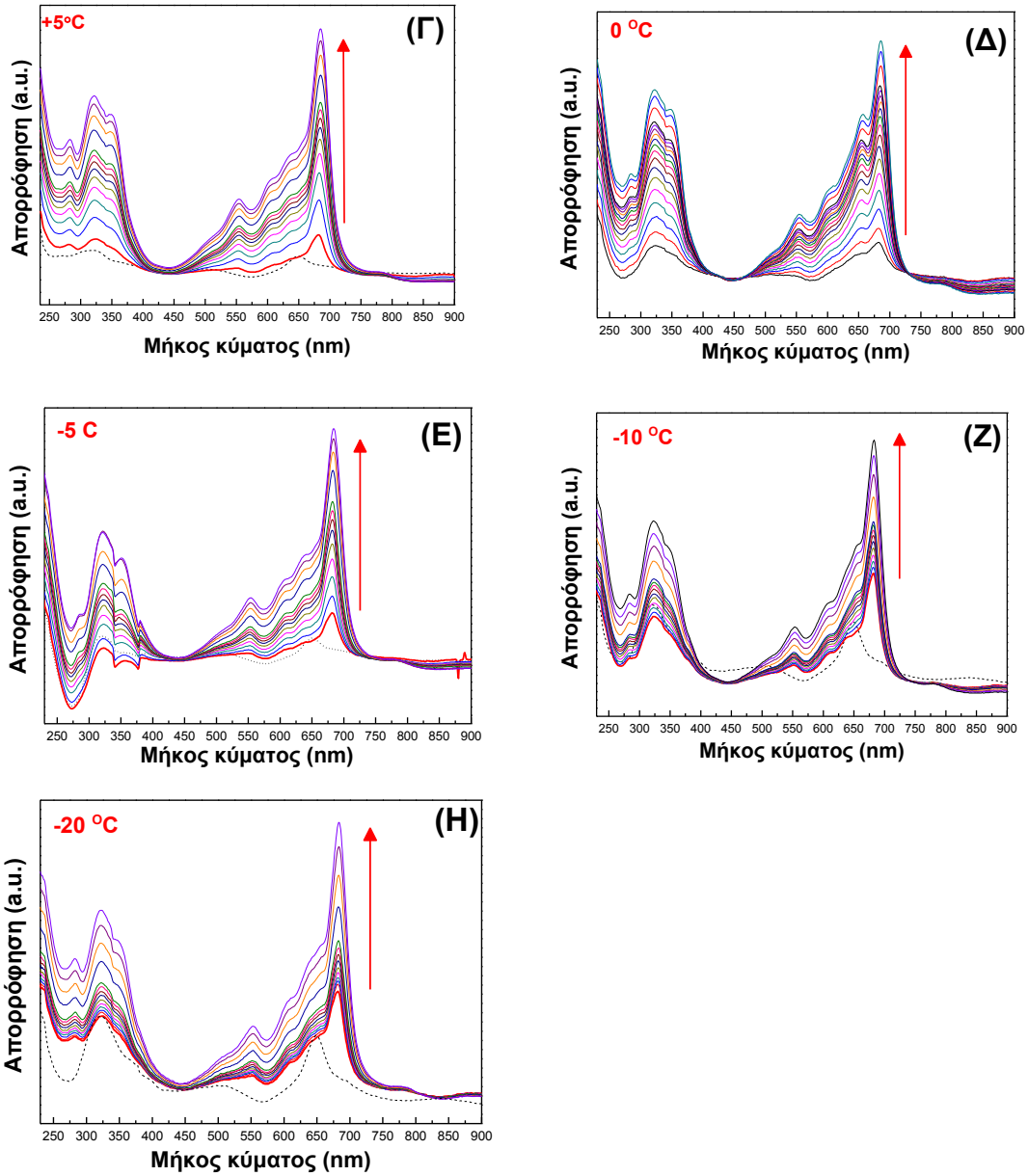
Σχήμα 9.10. Φάσματα UV-Vis της χρονικής εξέλιξης του συστήματος FePc:ιμιδαζόλιο σε θερμοκρασία αντίδρασης 0 °C για αναλογία FePc:ιμιδαζόλιο: **(Α)** 1:0,1, **(Β)** 1:0,5, **(Γ)** 1: 1 και **(Δ)** 1:4. Το φάσμα της

FePc παρουσιάζεται με διακεκομένη γραμμή, ενώ το πρώτο καταγεγραμένο φάσμα μετά την προσθήκη του ιμιζολίου παρουσιάζεται με κόκκινη γραμμή.

Η προσθήκη ιμιδαζολίου αλλάζει δραματικά το φάσμα UV-Vis της FePc. Πιο συγκεκριμένα το σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο] μετατρέπεται ραγδαία (με την προσθήκη του ιμιδαζολίου) από πράσινο σε έντονο μπλε, με χαρακτηριστικές απορροφήσεις στα 681nm και 652nm. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα και λαμβάνοντας υπόψη την ανάλυση των φασμάτων EPR [235] αποδίδουμε την απορρόφηση στην Q ζώνη με λ_{max} στα 681nm στο σχηματισμό κέντρων Fe^{3+} LS μετά την προσθήκη του ιμιδαζολίου. Τα συμπεράσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τους Kobayashi[48],Kennedy[47], Ough και Stillman [285] καθώς και Nemekyn *et al.* [286] οι οποίοι απέδωσαν τη ζώνη αυτή στο σχηματισμό κέντρων LS Fe^{3+} της FePc [181]. Η κορυφή στα 652nm αποδίδεται, σύμφωνα με τον Kobayashi [48, 49] σε κέντρα HS Fe^{3+}, γεγονός που συμφωνεί και με τα δικά μας δεδομένα EPR. Τα φάσματα του Σχήματος 9.10(Α,Β,Γ,Δ) δείχνουν ότι η αναλόγια FePc/ιμιδαζόλιο μεταβάλλει το ποσοστό των Fe^{3+} που οξειδώνονται, με τη μέγιστη αναλογία [FePc:ιμιδαζολίου]=[1:4], να δημιουργεί το μεγαλύτερο ποσοστό κέντρων LS Fe^{3+}. Ωστόσο τονίζεται ότι σύμφωνα με τα δεδομένα EPR μέχρι την αναλογία [FePc:ιμιδαζολίου]=[1:1], σχηματίζονται κέντρα [Fe-ιμιδαζόλιο$_1$], ενώ για μεγαλύτερες αναλογίες [FePc:ιμιδαζολίου], σχηματίζονται κέντρα Fe με δύο ιμιδαζόλια ([Fe-ιμιδαζόλιο$_2$]). Η διάκριση των κέντρων LS [Fe-ιμιδαζόλιο$_1$] *vs.* LS [Fe-ιμιδαζόλιο$_2$] στο φάσμα UV-Vis ανιχνύεται με μία μικρή μετατόπιση στο λ_{max} από 681nm για την περίπτωση LS [Fe-ιμιδαζόλιο$_1$] στα 690nm για την περίπτωση LS [Fe-ιμιδαζόλιο$_2$] [48].

Στο Σχήμα 9.11, παρουσιάζονται τα φάσματα UV-Vis της χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο]=[1:1] καταγεγραμένο σε διάφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης και για χρόνο αντίδρασης εντός 45min, υπό συνθήκες ατμοσφαιρικού O_2.





Σχήμα 9.11. Χρονική εξέλιξη του φάσματος UV-Vis της του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο]=[1:1] καταγεγραμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης και για χρόνο αντίδρασης εντός 45 λεπτών, υπό συνθήκες ατμοσφαιρικού O_2.

Στα φάσματα του Σχήματος 9.11 διαπιστώνεται ότι σε όλες τις θερμοκρασίες αντίδρασης υπάρχει ραγδαία μετατροπή κέντρων Fe^{2+} σε Fe^{3+} μετά την προσθήκη του ιμιδαζολίου. Η ταχύτητα της κινητικής της αντίδρασης μειώνεται όταν μειώνουμε τη θερμοκρασία αντίδρασης όπως αναμενέται. Εν συνεχεία, με βάση τις κινητικές αυτές έγινε θερμοδυναμική ανάλυση με βάση τη θεωρία Arrhenius και Polanyi όπως αναλύεται στο κεφάλαιο 4.

9.1.5. Θερμοδυναμική ανάλυση κέντρων Fe^{3+} του συστήματος [Fe:ιμιδαζόλιο]

Κέντρα Fe^{3+} χαμηλού σπιν:Με βάση την απορρόφηση στα 681 nm από τα φάσματα UV-Vis του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$] στις διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης (Σχήμα 9.11), υπολογίζουμε τις θερμοδυναμικές παραμέτρους της δέσμευσης του ιμιδαζολίου στα κέντρα Fe, ως εξής:

Βασιζόμενοι στους ρυθμούς *(k)* της μεταβολής της έντασης στα 681 nm (Πίνακας 9.3), στο Σχήμα 9.12Α, παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius (ln*k vs.* (1/T)), το οποίο σχηματίζει μία ευθεία γραμμή. Με χρήση της σχέσης Arrhenius (4.15)

$$\ln k = -\frac{\mathrm{Ea}}{\mathrm{RT}} + \ln \mathrm{A}$$

υπολογίζεται ο ενεργειακός φραγμός της διεργασίας σχηματισμού των κέντρων Fe^{3+} χαμηλού σπιν. Η ενέργεια Gibbs της μεταβατικής κατάστασης υπολογίστηκε από τη σχέση (4.14)

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$$

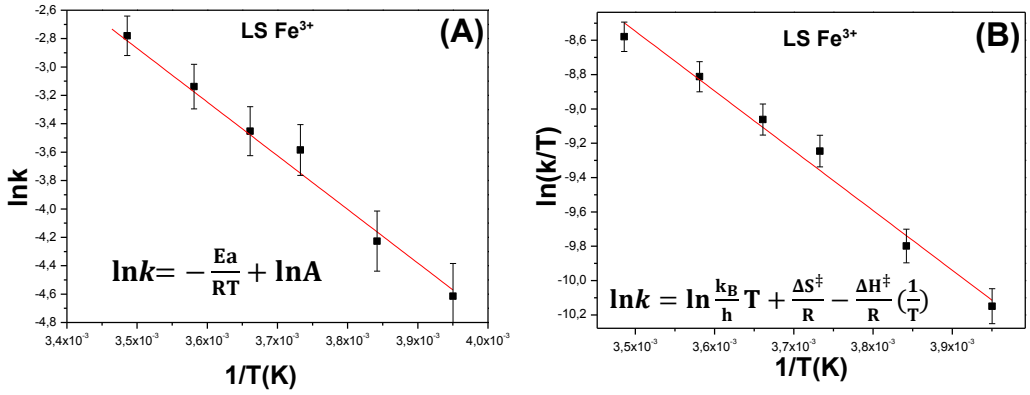
Τα μεγέθη $\Delta H^{\ddagger}$ και $\Delta S^{\ddagger}$ υπολογίστηκαν με βάση το διάγραμμα Eyring-Polanyi $\left(ln\frac{k}{T}\right)$ *vs.* (1/T) (Σχήμα 9.12Β). Στο διάγραμμα αυτό τα δεδομένα σχηματίζουν ευθεία γραμμή και συνεπώς ισχύει το μοντέλο Eyring-Polanyi, όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 4. Το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$ προσδιορίσθηκε με δύο τρόπους: (i) μέσω της σχέσης $Ea = \Delta H^{\ddagger} + RT$(4.34) και (ii) με προσαρμογή (fit) στα πειραματικά δεδομένα του Σχήματος 9.12Β, μέσω της σχέσης Eyring-Polanyi (4.22)

$$\ln k = \ln \frac{\mathrm{k_B}}{\mathrm{h}} \mathrm{T} + \frac{\Delta \mathrm{S}^{\ddagger}}{\mathrm{R}} - \frac{\Delta \mathrm{H}^{\ddagger}}{\mathrm{R}} \left(\frac{1}{\mathrm{T}}\right)$$

Ακολούθως υπολογίσθηκε το μέγεθος $\Delta S^{\ddagger}$. Όλα τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 9.5.

Πίνακας 9.3. Ρυθμός *k* σχηματισμού των κέντρων LS Fe^{3+} στα 681 nm του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2

Θερμοκρασία (ºC)	***k* (10^{-2}) $M^{-1}s^{-1}$**
	LS Fe^{3+}
25	6.20
15	4.34
5	3.17
-5	2.78
-15	1.46
-25	0.99



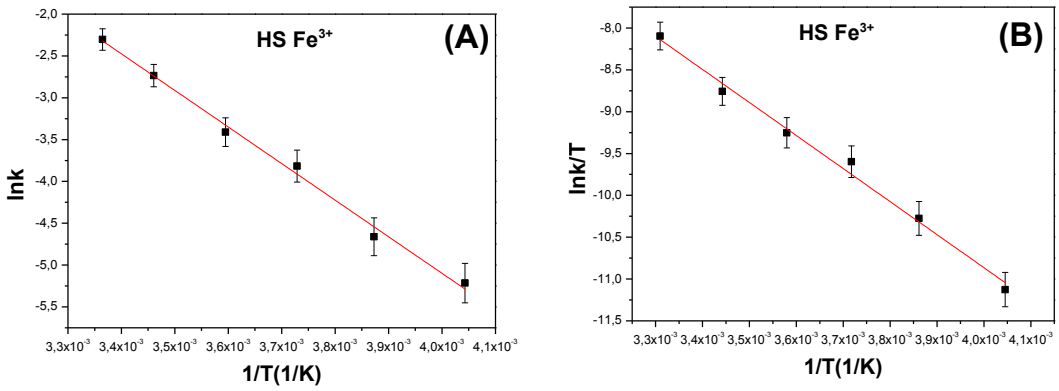
Σχήμα 9.12. (Α) Διάγραμμα Arrhenius, ln*k* vs. (1/T), όπως προέκυψε από την κινητική του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$] στα 681nm που αντιστοιχεί σε σχηματισμό κέντρων LS Fe^{3+} σε ατμοαφαιρικό O_2. **(Β) Διάγραμμα Eyring-Polanyi** $\left(ln\frac{k}{T}\right)$ *vs.* (1/T) του ίδιου συστήματος. Οι ευθείες γραμμές είναι η θεωρητική προσαρμογή (fit) στα πειραματικά δεδομένα από τις σχέσεις 4.15 και 4.22

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι αντίδραση είναι αυθόρμητη και η μικρή Εα επιτρέπει στα κέντρα Fe^{3+} να εξελιχθούν ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες (-20 °C), Σχήμα 9.11.

Κέντρα Fe^{3+} υψηλού σπιν: με την ίδια μέθοδο έγινε θερμοδυναμική ανάλυση των κέντρων Κέντρα Fe^{3+} χαμηλού σπιν, βασιζόμενοι στους ρυθμούς *(k)* της μεταβολής της έντασης στα 652 nm (Πίνακα 9.4). Η θερμοδυναμική ανάλυση έγινε με χρήση των σχέσεων Arrhenius και και Eyring-Polanyi από τα διαγράμματα Arrhenius και και Eyring-Polanyi αντίστοιχα, όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.13 και τα υπολογιζόμενα θερμοδυναμικά μεγέθη παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.5.

Πίνακας 9.4. Ρυθμός *k* σχηματισμού των κέντρων HS Fe^{3+} στα 652 nm του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2

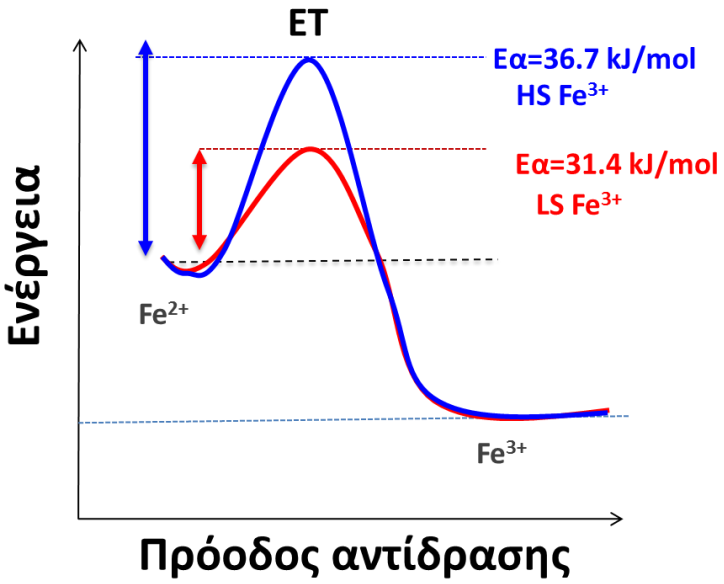
Θερμοκρασία (°C)	***k* (10^{-2}) $M^{-1}s^{-1}$**
	HS Fe^{3+}
25	7.70
15	6.92
5	3.35
-5	2.22
-15	1.15
-25	0.91



Σχήμα 9.13. (A) Διάγραμμα Arrhenius, ln*k* vs. (1/T), όπως προέκυψε από την κινητική του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$] στα 681nm που αντιστοιχεί σε σχηματισμό κέντρων HS Fe^{3+} σε ατμοαφαιρικό O_2. **(B) Διάγραμμα Eyring-Polanyi** $\left(ln\frac{k}{T}\right)$ *vs.* (1/T) του ίδιου συστήματος. Οι ευθείες γραμμές είναι η θεωρητική προσαρμογή (fit) στα πειραματικά δεδομένα από τις σχέσεις 4.15 και 4.22

Πίνακας 9.5. Σύγκριση θερμοδυναμικών μεγεθών των υψηλών ενεργών ενδιάμεσων του συστήματος FePc:ιμιδαζολίου:*t*-BuOOH, που προέκυψαν από ET και PCET διεργασία.

Κέντρα	Εα (kJ/mol)	$\Delta H^{\ddagger}$ (kJ/mol) Από σχέση (4.34)	$\Delta S^{\ddagger}$ (kJ/mol)	$\Delta G^{\ddagger}$ (kJ/mol) σε RT
LS Fe^{3+} -Imid	+31.4±0.5	+28.9±0.3	-0.171±0.03	+80.0±1
HS Fe^{3+} -Imid	+36.7±0.5	+34.2±0.3	-0.163±0.02	+83.1±1



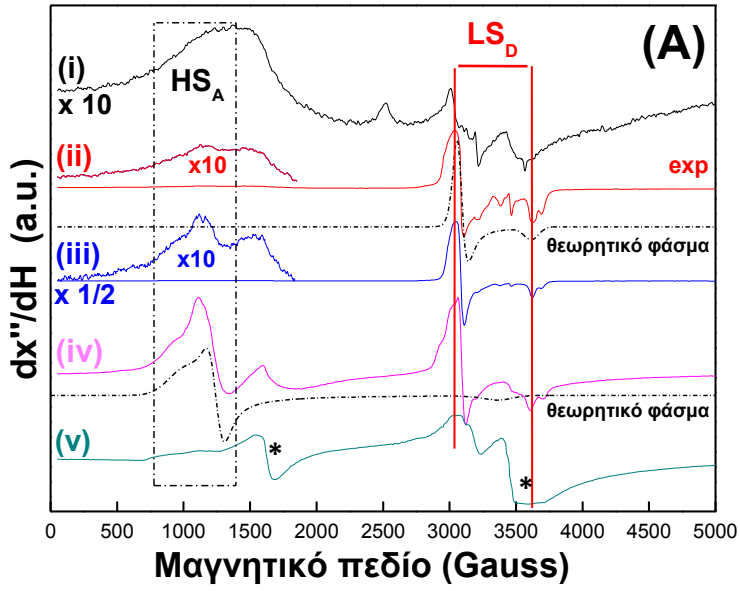
Σχήμα 9.14. Ενεργειακό διάγραμμα σχηματισμού κέντρων Fe^{3+} χαμηλού και υψηλού σπιν

9.2. Φυσικοχημική μελέτη του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:ιμιδαζολίου] με χρήση φασματοσκοπία EPR

Στην παρούσα παράγραφο θα μελετήσουμε τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο]. Η οξείδωση του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο] μελετήθηκε για αναλογίες [1:1] και [1:2] με *t*-BuOOH ως οξειδωτικό.

9.2.1. [FePc:Ιμιδαζόλιο]=[1:1]

Στο Σχήμα 9.15(ii-vi) παρουσιάζουμε φάσματα EPR του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο] σε αναλογία [1:1]. Μετά το σχηματισμό των κέντρων **LS_B[Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$],** όπως αναλύσαμε στην παράγραφο 9.1 το δείγμα οξειδώθηκε με την προσθήκη οξειδωτικού *t*-BuOOH σε δυναμικό διαλύματος ~380mV. Στο φάσμα EPR του συστήματος αυτού (Σχήμα 9.15(i)) ανιχνεύουμε κέντρα Fe^{3+} χαμηλού και υψηλού σπιν.



Σχήμα 9.15. Φάσμα EPR του συστήματος FePc:ιμιδαζόλιο$_1$ σε αναλογία 1:1 (i), όπου ακολουθεί η προσθήκη *t*-BuOOH και επώαση του δείγματος για t = 5 sec (ii), 1 min (iii), 3min (iv), και (v) 15min.

(A) Κέντρα Fe^{3+}(S=1/2) χαμηλού σπιν: Μέσα σε 5 sec, από την προσθήκη του οξεδωτικού, το σήμα LS_B[Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$] γρήγορα μετατράπηκε σε ένα πολύ ισχυρό σήμα LS Fe^{3+} (S=1/2), το οποίο ονομάζουμε **LS_D**, με τιμές g_x=2.242, g_y=2.245 και g_z=1.908, όπως προέκυψε από θεωρητική προσομοίωση. Το δείγμα μετονομάστηκε σε **LS_D[^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$]**, και οι συνιστώσες g παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.6. Οι παράμετροι *V/Δ* και *V/λ*, δείχνουν ότι τα κέντρα LS_D[^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$] έχουν ισχυρά αξονική συμμετρία, γεγονός που αποδίδουμε στην αξονική δέσμευση της ομάδας ^{t}BuO-O στα κέντρα Fe της Pc. Η προσθήκη

της PCP δεν προκάλεσε αλλαγές στο φάσμα EPR. Το σήμα του $LS_D[^tBuO\text{-}O\text{-}Fe^{3+}\text{-}(Ιμιδαζόλιο)_1]$ εξελίχθηκε ραγδαία, καθώς μεγιστοποιήθηκε μέσα σε 1 min και στη συνέχεια άρχισε να φθίνει, μέχρι την πλήρη εξαφάνισή του σε ~15min, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.15(v). Σε χρόνους t>5min, δημιουργούνται δύο σήματα με g~4 και ~2, που σημειώνονται με (*) στο Σχήμα 9.15. Οι εντάσεις των σημάτων αυτών ήταν δύο τάξεις μεγέθους μικρότερες από αυτή του LS_D σήματος, ενώ τα σήματα αυτά δεν εξελίσσονται κατά τον καταλυτικό κύκλο οπότε πιθανών αντιστοιχούν σε μη-ενεργές διαμορφώσεις που εμφανίζονται στα τελικά στάδια του καταλυτικού κύκλου.

Πίνακας 9.6. Παράμετροι EPR των κέντρων Fe^{3+} του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]

LS Fe^{3+}	g_x	g_y	g_z	Δ/λ	*V*/Δ
LS_D[*t-Bu*-O-O-Fe^{3+}-(ιμιδαζόλιο)$_1$]	2.242	2.245	1.908	3.10	2.32
$LS_E[Fe^{3+}$-(ιμιδαζόλιο)$_2$]	2.239	2.242	1.908	3.53	2.04
HS Fe^{3+}					
$HS_A[^tBuO\text{-}O\text{-}Fe^{3+}$(S=5/2)]	5.88	6.12			
g~4(*)	3.94	4.22	ανενεργή κατάσταση		

(b) **Κέντρα Fe^{3+}(S=5/2) υψηλού σπιν:** Επιπλέον, η οξείδωση του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο] =[1:1] οδήγησε στην εξέλιξη των κέντρων Fe^{3+}(S=5/2) HS. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.15(iv), σε 3 λεπτά από την προσθήκη του οξειδωτικού, ένα στενό ημι-αξονικό σήμα Fe^{3+}(S=5/2) HS με g~6 απέκτησε μέγιστη ένταση. Το σήμα αυτό αποτελείται από συνιστώσες g_x=5.88 και g_y=6.12, όπως προέκυψε από θεωρητική προσομοίωση του φάσματος το οποίο παρουσιάζεται με διακεκομένη γραμμή στο Σχήμα 9.15, και το οποίο έχει παραμέτρους E/D=0.026 (Πίνακας 9.6) [18, 105]. Αποδίδουμε το σήμα αυτό σε σχηματισμούς κέντρων $^tBuO\text{-}O\text{-}Fe^{3+}$(S=5/2) υψηλού σπιν όπου απουσιάζει η δέσμευση του ιμιδαζολίου, και για το λόγο αυτό τα κέντρα αυτά μετονομάζεται σε **$HS_A[^tBuO\text{-}O\text{-}Fe^{3+}$(S=5/2)]** (βλέπε Σχήμα 9.18)

(c) Σταθερά σήματα ***g~4* και *g~2:*** Στο σύστημα [FePc:Ιμιδαζόλιο]=[1:1], σε παρατεταμένους χρόνους οξείδωσης (t>10 λεπτά), αναπτύσσεται ένα σταθερό, στενό EPR σήμα, Σχήμα 9.15, με συνιστώσες g_x=3.94 και g_y=4.22. Τέτοιου είδους g~4 σήματα EPR μπορεί να είναι ενδεικτικά:

[i] κέντρων Fe^{3+}(S=5/2) ρομβικής συμμετρίας με E/D~0.33 [258, 259]

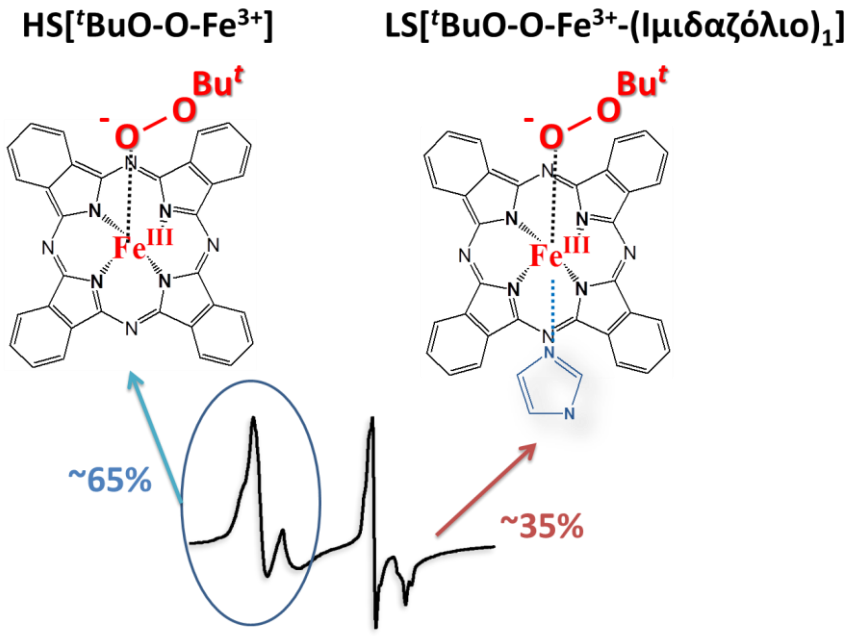
[ii] σε συστήματα Fe-φθαλοκυανινών έχουν καταγραφεί g~4 σήματα τα οποία αποδόθηκαν σε κέντρα Fe^{3+} ενδιάμεσου spin (S=3/2), [113, 238, 287, 288]

[iii] κέντρων Fe που βρίσκονται σε κατάσταση S=3/2 ως αποτέλεσμα ασθενούς αλληλεπίδρασης κέντρων Fe^{4+} χαμηλού σπιν με S=1, συζευγμένα με μία κατιονική ρίζα με S=1/2, που βρίσκεται εντοπισμένη στον πυρρολικό δακτύλιο [289]. Ο Fujii *et al.* [289] έχουν μελετήσει εκτενώς σε παρόμοια συστήματα Fe-πορφυρινών τη σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση κέντρων Fe^{4+}(S=1) με κατιονικές πορφυρινικές ρίζες (S=1/2)] [289], όπου αποδεικνύουν ότι τέτοιες καταστάσεις $S_{effective}$=3/2 είναι θερμοδυναμικά σταθερές και συνεπώς *μη ενεργές* καταλυτικά [289].

Στην παρούσα περίπτωση, από το κινητικό προφίλ του g~4 σήματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.18, τα κέντρα αυτά σχηματίζονται μετά το πέρας της εξέλιξης των κέντρων HS_A και LS_C, και παραμένουν σταθερά, συνεπώς είναι καταλυτικά *ανενεργά*. Στο ίδιο σύστημα, το φαρδύ g~2 σήμα που σχηματίζεται σε παρατεταμένους χρόνους οξείδωσης (>30 λεπτά) παραμένει αμετάβλητο για περισσότερο από 12 ώρες στους 25 °C και έτσι αποδίδεται σε μη-ενεργές διαμορφώσεις που σχηματίζονται στο τέλος του καταλυτικού κύκλου. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση που χρησιμοποιούμε *2 ιμιδαζόλια ανά άτομο Fe*, όπως θα αναλύσουμε μετέπειτα, όπου αυτές *οι σταθερές καταστάσεις g~4 και g~2 δε σχηματίζονται.*

Από την μέχρι τώρα ανάλυση προκύπτουν τα εξής **συμπεράσματα**:

(i) Το *t*-BuOOH δεσμεύεται αξονικά στο μεγαλύτερο ποσοστό των κέντρων Fe, οδηγώντας τα κέντρα Fe είτε στην κατάσταση HS[^{t}BuO-O-Fe^{3+}(S=5/2)], όπου είναι τα κέντρα που δεν έχει γίνει πρόσδεση ιμιδαζολίων, είτε LS[^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$], για τα κέντρα στα οποία έχει προσδεθεί πάνω τους 1 ιμιδαζόλιο για κάθε άτομο Fe. Ο μηχανισμός αυτός περιγράφεται από το Σχήμα 9.18.



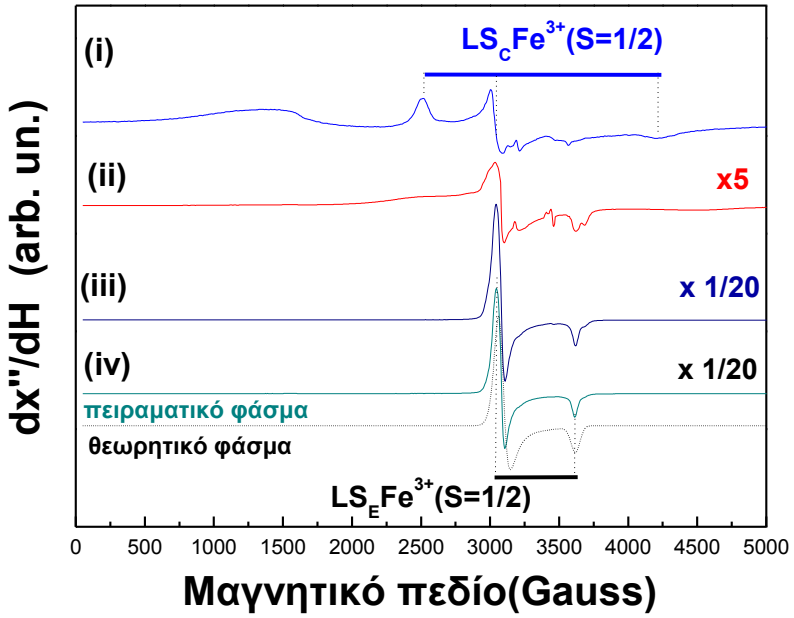
Σχήμα 9.16. Σχηματική απεικόνιση αξονικής δέσμευσης *t*-BuOOH στα κέντρα Fe της Pc, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κέντρων HS[^{t}BuO-O-Fe^{3+}(S=5/2) και LS[^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$].

(ii) Από ποσοτικοποίηση των σημάτων αυτών προκύπτει ότι στο σύστημα [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH], παρουσία ατμοσφαιρικού O_2, μετά την προσθήκη του οξειδωτικού μόνο ένα μικρό ποσοστό περίπου ~35% των κέντρων Fe, σχηματίζουν κέντρα Fe^{3+} χαμηλού σπιν, ενώ το μεγαλύτερο μέρος των κέντρων Fe, ~65% , παραμένουν σε κατάσταση Fe^{3+} υψηλού σπιν. Η κατάσταση αυτή (HS), έχει πολύ αργή κινητική εξέλιξη, η οποία έχει μικρή συμμετοχή στην καταλυτική απόδοση, όπως θα αναλύσουμε σε επόμενο κεφάλαιο.

9.2.2. [FePc:Ιμιδαζόλιο]=[1:2]

Στο Σχήμα 9.17(ii-vi) παρουσιάζουμε την εξέλιξη των φασμάτων EPR του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιου]=[1:2] (όπως προέκυψε από την προσθήκη 10 ισοδύναμων ιμιδαζολίου ανά FePc), μετά την προσθήκη του *t*-BuOOH. Στο φάσμα EPR, παρατηρούμε την πλήρη μετατροπή των σημάτων Fe^{3+} HS και LS, μετά τον προσθήκη του οξειδωτικού, μέσα σε 3 λεπτά. Ένα νέο ισχυρό αξονικό σήμα Fe^{3+}(*S*=1/2) LS με g_x=2.239, g_y=2.242 και g_z=1.908. Αυτές οι τιμές g, είναι χαρακτηριστικές 2-ιμιδαζολίων/Fe [46, 186]. Έτσι, το σήμα αυτό το μετονομάζουμε σε **LS_E[Fe^{3+}Pc-(ιμιδαζόλια)$_2$]** και τα χαρακτηριστικά του παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.6.

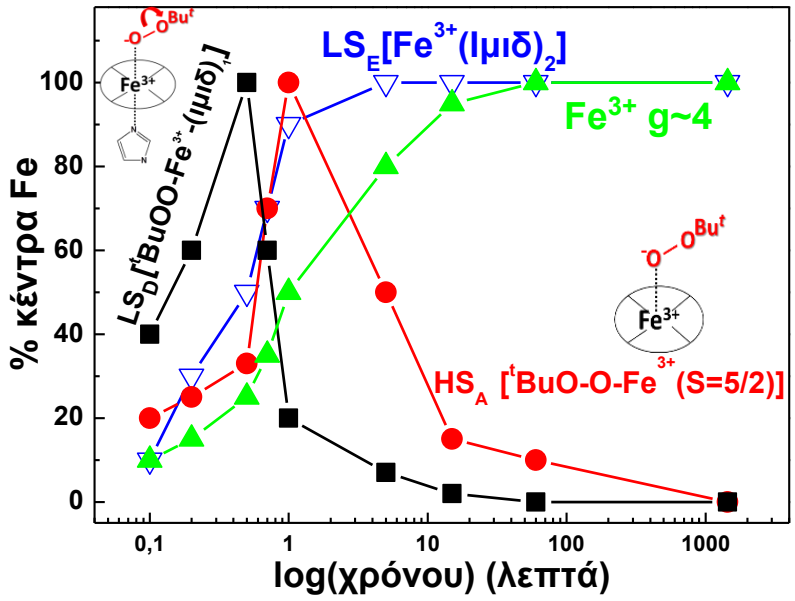
Οι τιμές του παράγοντα g καθώς και οι παράμετροι ρομβικότητας (*V/Δ*) και τετραγωνικότητας (*V/λ*), [186] δείχνουν ότι τα κέντρα $LS_E[Fe^{3+}Pc(Ιμιδαζόλια)_2]$ αντιστοιχούν σε σχεδόν τέλεια αξονική συμμετρία με μικρότερη *φ-γωνία* από τα κέντρα $LS_D[^tBuO\text{-}O\text{-}Fe^{3+}Pc(Ιμιδαζόλιο)_1]$. Ανάλογη τάση ακολουθούν και τα συστήματα [Fe-πορφυρίνη:ιμιδαζόλιο] όπου δύο ιμιδαζόλια είναι αξονικά συνδεδεμένα στα άτομα Fe της πορφυρίνης [18-20]. Η συνολική κινητική εξέλιξη όλων των καταστάσεων που ταυτοποιήθηκαν αναμένεται στο Σχήμα 9.17. Το κινητικό προφίλ των κέντρων $LS_E[Fe^{3+}Pc(Ιμιδαζόλιο)_2]$ αποδεικνύει ότι η κατάσταση αυτή που σχηματίζεται παραμένει σταθερή για περισσότερο από 24h και συνεπώς τα κέντρα αυτά είναι καταλυτικά *ανενεργά*. Συμπερασματικά, η περίσσεια των ιμιδαζολίων μπλοκάρει τα κέντρα Fe της FePc, με αποτέλεσμα το οξειδωτικό να μην έχει «πρόσβαση» στα κέντρα του καταλύτη, ωστόσο σχηματίζει δεσμούς Η, με το ιμιδαζόλιο αλλάζοντας τη συμμετρία του συμπλόκου, όπως φαίνεται από τη μετατροπή των κέντρων Fe^{3+} LS.



Σχήμα 9.17. Φάσμα EPR του συστήματος **[FePc:ιμιδαζόλιο$_2$]** σε αναλογία [1:10] (i), όπου ακολουθεί η οξείδωση του συτήματος με *t*-BuOOH για t = 5 sec (ii), 3 min (iii) και (iv) 15min. Τα φάσματα θεωρητικής προσομοίωσης παροσουσιάζονται με διακεκομένη γραμμή και αντιστοιχούν στις παραμέτρους του Πίνακα 9.5. Ακολουθεί σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού αυτού.

9.2.3. Συμπεράσματα διερεύνησης οξειδοαναγωγικού μηχανισμού δράσης του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο]

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης EPR αποκαλύπτουν την πολυπλοκότητα του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]. Έτσι για να συνδέσουμε τη σημαντικότητα των καταστάσεων αυτών με την καταλυτική δραστικότητα πρέπει να λάβουμε υπόψη το κινητικό προφίλ της εξέλιξης όλων των καταστάσεων της FePc, κάτω από ήπια οξειδωτικά δυναμικά, όπως παρουσίαζεται στο Σχήμα 9.18. Για να γίνουν καλύτερα κατανοητά τα αποτελέσματα αυτά, τα σήματα κανονικοποιήθηκαν ως προς τη μέγιστη έντασή τους.



Σχήμα 9.18. (κλειστά σύμβολα): Κινητικό διάγραμμα εξέλιξης των οξειδωμένων κέντρων Fe του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο]=[1:1] μετά την προσθήκη του οξειδωτικού, όπου τα κέντρα $LS_D[^tBuO\text{-}O\text{-}Fe^{3+}\text{-}(\text{ιμιδ})_1]$ παρουσιάζονται με μαύρα σύμβολα ενώ τα κέντρα $HS_A(^tBuO\text{-}O\text{-}Fe^{3+}]$, με κόκκινα σύμβολα. (*Ανοιχτά-μπλε σύμβολα*): Κινητικό διάγραμμα του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο]=[1:10] μετά την οξείδωση (μπλε). Τα σήματα EPR έχουν κανονικοποιηθεί στη μέγιστη έντασή τους.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι:

[i] παρουσία 1-ισοδύναμου ιμιδαζόλιου/FePc: τα κέντρα $LS_B[Fe^{3+}\text{-}(\text{Ιμιδαζόλιο})_1]$ γρήγορα μετατρέπονται στην κατάσταση **$LS_D[^tBuO\text{-}O\text{-}Fe^{3+}\text{-}(\text{Ιμιδαζόλιο})_1]$** η οποία έχει μία γρήγορη οξειδωτική εξέλιξη, καθώς μεγιστοποιείται σε t=60sec και μηδενίζεται για t>10 λεπτών. Η κατάσταση **$HS_A[^tBuO\text{-}O\text{-}Fe^{3+}(S=5/2)]$** έχει πιο αργή οξειδωτική εξέλιξη, καθώς γίνεται μέγιστη σε t=3 λεπτά και εξαφανίζεται για χρόνους t>15 λεπτών. *Συνεπώς, υπό αυτές τις συνθήκες, όλα τα κέντρα LS και HS είναι σε θέση να εξελιχθούν οξειδωτικά, σε διαφορετικά*

ποσοστά και με διαφορετικούς ρυθμούς, ωστόσο. Τα κέντρα που βρίσκονται σε κατάσταση HS εξελίσσονται πιο αργά από αυτά που βρίσκονται σε κατάσταση LS.

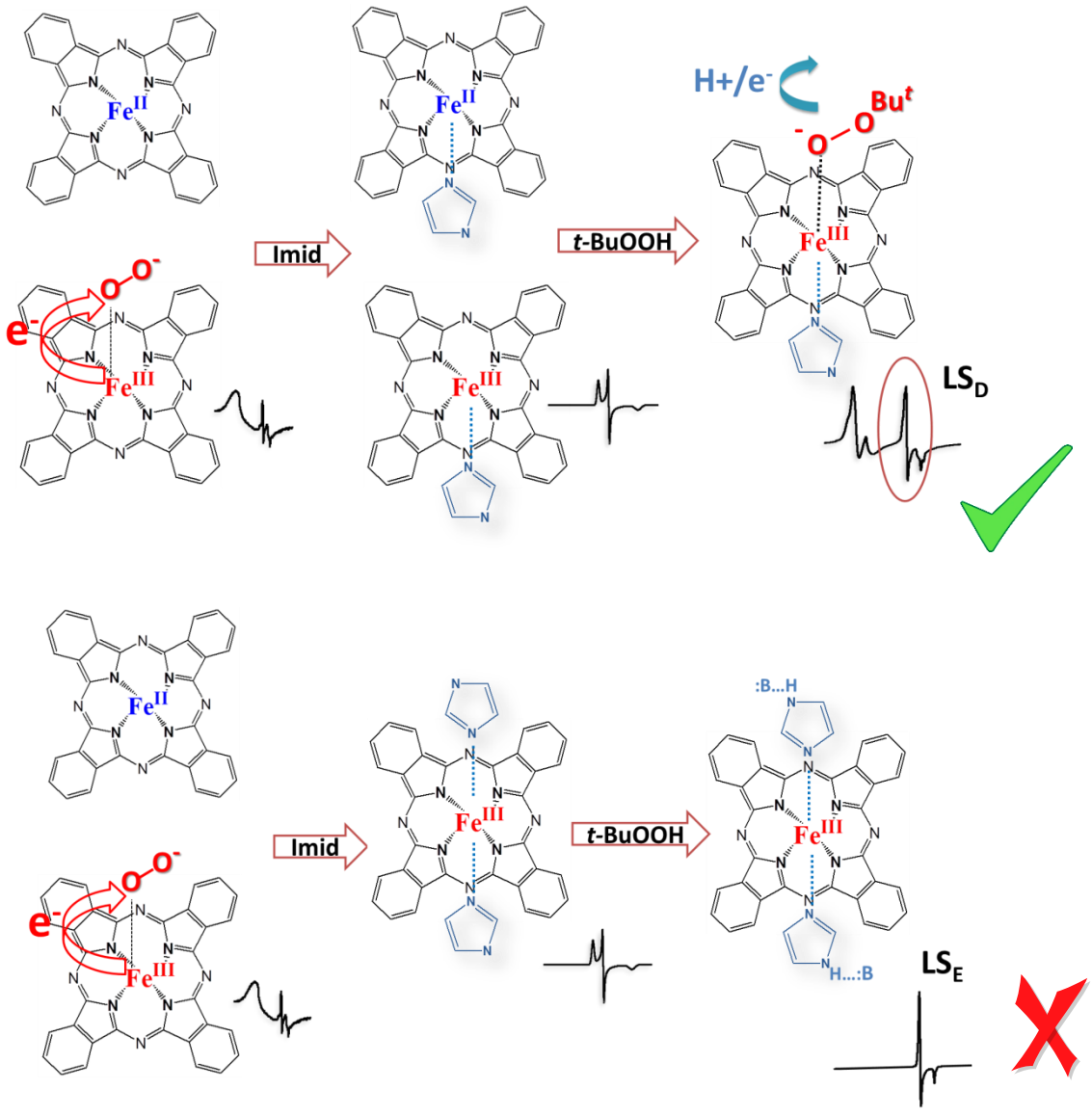
[ii] Όταν προσθέσουμε περίσσεια ιμιδαζολίου, γίνεται αξονική δέσμευση 2 ιμιδαζολίων στα άτομα Fe τα οποία χαρακτηρίζονται από την κατάσταση **LS_C[Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλια)$_2$].** Με την προσθήκη του οξειδωτικού, η κατάσταση αυτή μετατρέπεται στην κατάσταση **LS_E[Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλια)$_2$]** η οποία έχει γρήγορη οξειδωτική ελέλιξη, καθώς μεγιστοποιείται σε χρόνο 3 λεπτών. Ωστόσο η κατάσταση αυτή εμφανίζεται σταθερή, καθώς δεν εμφανίζει περαιτέρω οξείδωση μετά από 24 ώρες, και συνεπώς τα κέντρα αυτά είναι καταλυτικά ανενεργά.

Συσχέτιση οξειδοαναγωγικού μηχανισμού δράσης του συστήματος FePc:ιμιδαζόλιο με την καταλυτική δραστικότητα του συστήματος

Η προσθήκη 1 ισοδύναμου ιμιδαζολίου/FePc έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός συμπλόκου Fe^{3+}-(1-Ιμιδαζολίου), το οποίο έχει χαμηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής, διευκολύντοντας έτσι τη μετατροπή του Fe σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις [18, 290, 291]. Σε αντίθεση η περίσσεια ιμιδαζολίου σχηματίζεται μία σταθερή κατάσταση Fe^{3+}-(2-Ιμιδαζολίων) η οποία δεν είναι δυνατόν να εξελιχθεί σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις και συνεπώς είναι *καταλυτικά ανενεργή* [235]. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με το σύστημα FeR_4P [πορφυρίνης:ιμιδαζόλιο] σύμφωνα με τον Christoforidi *et al.* [20] όπου η προσθήκη 10 ισοδύναμων ιμιδαζολίου ανά Fe, επιταχύνει την καταλυτική δραστικότητα, καθώς, μετατρέπει όλα τα κέντρα Fe^{3+} HS σε κατάσταση Fe^{3+} LS, επιτρέποντας την ευκολότερη οξείδωση των κέντρων Fe από 3+ σε +4 κατάσταση, τα οποία είναι τα πιο δραστικά καταλυτικά ενεργά κέντρα [20].

Πιο αναλυτικά, σύμφωνα με τα δεδομένα του Σχήματος 9.18, για το σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο], μόνο οι καταστάσεις LS_D[^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$] και HS_A[^{t}BuO-O-Fe^{3+}(S=5/2)], οι οποίες εξελίσσονται κάτω από ήπιες οξειδωτικές συνθήκες (Eh~350mV), μπορούν να συνεισφέρουν στην κατάλυση. Η κατάσταση LS_E[Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο)$_2$] σχηματίζεται μετά τη προσθήκη του οξειδωτικού, διατηρώντας τα δύο αξονικά ιμιδαζόλια, τα οποία δεν αντικαθίστανται από το οξειδωτικό. Πιθανότητα το *t*-BuOOH σχηματίζει δεσμούς Η- με το σύμπλοκο [FePc:ιμιδαζόλια$_2$], όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.19. Συνεπώς σχηματίζεται η σταθερή κατάσταση LS_E, η οποία δεν μπορεί να εξελιχθεί σε μεγαλύτερες οξειδωτικές καταστάσεις και συνεπώς τα κέντρα *LS_E[Fe^{2+}-(Ιμιδαζόλιο)$_2$]* είναι *καταλυτικά ανενεργά.*

Οι καταστάσεις που αντιστοιχούν στο σήμα με g~4 και το φαρδύ g~2 σήμα, που σχηματίζονται μετά το πέρας της εξέλιξης όλων των ενεργών καταστάσεων, παραμένουν σταθερές και είναι καταλυτικά ανενεργές. Στο Σχήμα 9.19 παρουσιάζουμε έναν προτεινόμενο μηχανισμό οξείδωσης των κέντρων Fe χαμηλού σπιν του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο].



Σχήμα 9.19. Προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης των κέντρων Fe χαμηλού σπιν (A) του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$] και (B) του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο$_2$], παρουσία O_2 και *t*-BuOOH

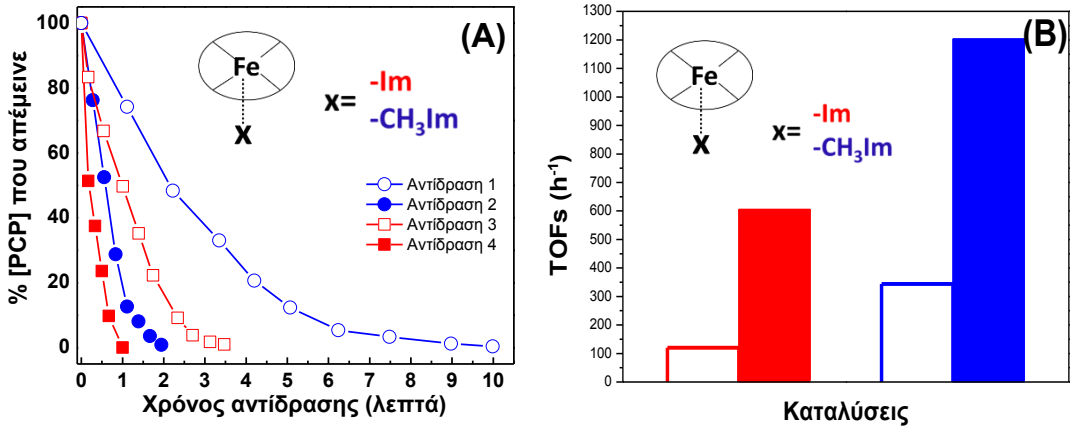
9.3. Ο ρόλος του ατμοσφαρικού O_2 στο μηχανισμό δράσης της Fe-Φθαλοκυανίνης (FePc)

Η γνωστή χημική συγγένεια (affinity) των Fe-φθαλοκυανινών με το ατμοσφαιρικό O_2[41, 42, 109], σε συνδυασμό με τα προηγούμενα αποτελέσματα της παραγράφου 9.1, αποτελούν ένδειξη ότι το O_2 εμπλέκεται άμεσα στον οξειδοαναγωγικό κύκλο της FePc καθώς προσδένεται στα άτομα Fe *ακόμη και παρουσία t-BuOOH, δημιουργώντας δραστικά το ανιόν του υπεροξειδίου (O_2^-).*[235]. Έτσι τίθεται το ερώτημα του ρόλου του ατμοσφαιρικού O_2 στην καταλυτική δραστικότητα της FePc για την αποικοδόμηση της PCP. Μέχρι τώρα η επίδραση του O_2 στην οξειδοαναγωγική εξέλιξη των FePc δεν έχει μελετηθεί. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, το ατμοσφαιρικό O_2 προσδένεται στη φθαλοκυανίνη, με μεγαλύτερη επίδραση στις φθαλοκυανίνες Σιδήρου (FePcs) σε σύγκριση με τις φθαλοκυανίνες Μαγγανίου (MnPcs) [36, 37] και αυτή η ικανότητα πρόσδεσης του O_2 στις FePcs έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση κάποιων κέντρων Fe^{2+} σε Fe^{3+}[36]. Αυτό επιβεβαιώθηκε στην παράγραφο 9.1.2. Επιπλέον τα καταλυτικά δεδομένα της παραγράφου 9.2.1. δείχνουν ότι σε καταλυτικές συνθήκες*, η παρέμβαση του O_2 στη διαμόρφωση των καταστάσεων της FePc είναι σημαντική. Στο κεφάλαιο αυτό μελετάμε το ρόλο του ατμοσφαιρικού O_2 στον οξειδοαναγωγικό μηχανισμό δράσης της FePc με χρήση φασματοσκοπίας EPR και UV-Vis. Η επίδραση του ατμοσφαιρικού O_2 στην καταλυτική δραστικότητα της FePc μελετήθηκε με φασματοσκοπία HPLC.

9.3.1. Μέλετη της επίδρασης του ατμοσφαιρικού O_2 στην καταλυτική αποικοδόμηση της PCP από το σύστημα FePc:ιμιδαζόλιο: *t*-BuOOH

Το διάγραμμα της καταλυτικής αποικοδόμησης της PCP από το ομογενές σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.20Α. Τα καταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν για συνθήκες παρουσίας και απουσίας O_2 (παρουσιάζονται συγκριτικά στο Σχήμα 9.20Α). Για λόγους σύγκρισης, στο Σχήμα 9.20Β. παρουσιάζουμε τα TOFs των καταλυτικών αντιδράσεων, που αντιστοιχούν στις αντιδράσεις του Σχήματος 9.20Α. Σε όλα τα καταλυτικά πειράματα η αναλογία [FePc:PCP:*t*-BuOOH] διατηήθηκε σταθερή (1:20:400). Όπως αναλύεται στη συνέχεια για καλύτερη κατανόηση του ρόλου του ιμιδαζολίου έγιναν αντίστοιχα πειράματα όπου η θέση «ε-» του ιμιδαζολίου καταλαμβάνεται από μία μεθυλ-ομάδα (CH_3-). Όλα τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 9.7.

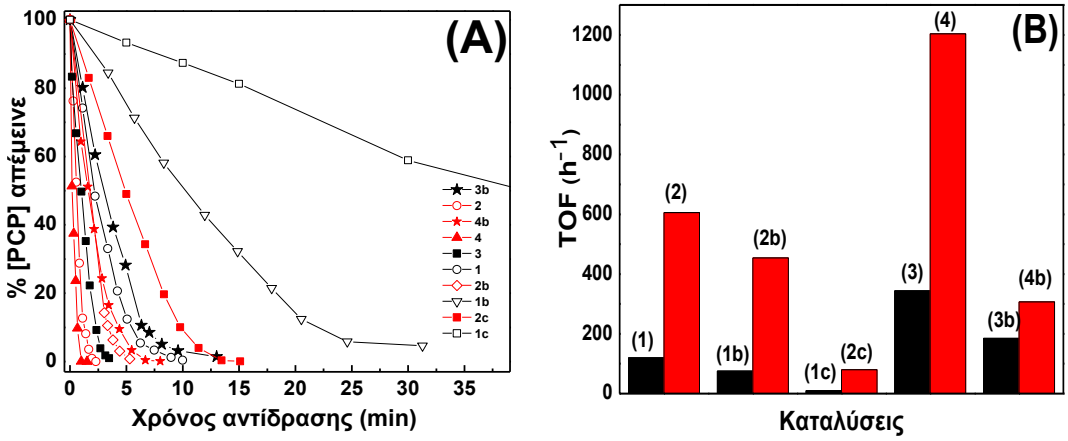
* Παρουσία ιμιδαζολίου και *t*-BuOOH



Σχήμα 9.20. (A) Καταλυτικό διάγραμμα αποικοδόμησης της PCP από το σύστημα [FePc:συγκαταλύτη$_1$:*t*-BuOOH] [i] κάτω από συνθήκες ατμοσφαιρικού O_2 **(ανοιχτά σύμβολα)** και [ii] απουσία ατμοσφαιρικού O_2 **(κλειστά σύμβολα)** και χρησιμοποιώντας ως συγκαταλύτη ιμιδαζόλιο **(κόκκινα σύμβολα)** ή CH_3- ιμιδαζόλιο **(μπλε σύμβολα)**. **(B)** Δείκτες TOF των αντιδράσεων του Σχήματος 9.20Α. Οι καταλυτικές συνθήκες παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.7.

Σύμφωνα με το Σχήμα 9.19 και τον Πίνακα 7.7, το ατμοσφαιρικό οξυγόνο έχει μία αποφασιστική επίδραση στην καταλυτική αποικοδόμηση της PCP από το σύστημα **[FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]**. Πιο συγκεκριμένα, κάτω από τις βέλτιστες καταλυτικές συνθήκες, η πλήρης αποικοδόμηση της PCP, όταν αφαιρέθηκε το ατμοσφαιρικό O_2, επιτεύχθηκε σε χρόνο 2 λεπτών, όπως περιγράφεται από την **κινητική της αντίδρασης 2**, ενώ η ίδια αντίδραση σε αερόβιες συνθήκες ολοκληρώθηκε σε χρόνο 10 λεπτών (**αντίδραση 1**). Τα αποτελέσματα αυτά, μπορούν να γίνουν καλύτερα κατανοητά, αν συγκρίνουμε τα TOFs των αντιδράσεων αυτών. Πιο συγκεκριμένα, τα TOFs της αντίδρασης 1 που ισούται με 120 h^{-1} παρουσία ατμοσφαιρικού O_2, σχεδόν 5-πλασιάζονται φτάνοντας 606 h^{-1} TOFs για το ίδιο καταλυτικό πείραμα, *σε αναερόβιες συνθήκες*, δηλαδή όταν έχει αφαιρεθεί το O_2.

Για να διερευνίσουμε το ρόλο του οξυγόνου στην καταλυτική αποικοδόμηση της PCP, διεξήγαμε καταλυτικά πειραματικά για το σύστημα [FePc:PCP:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH], σε τρεις διαφορετικές καταλυτικές συνθήκες: (1)[1:40:1:100], (2)[1:40:1:400] και (3) [1:20:1:400] πριν και μετά την πλήρη απομάκρυνση του O_2 από τα καταλυτικά δείγματα. Όλα τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 9.7 και στο Σχήμα 9.21.



Σχήμα 9.21. (A) Καταλυτικό διάγραμμα αποικοδόμησης της PCP από το σύστημα [FePc:συγκαταλύτη$_1$:*t*-BuOOH] [i] κάτω από συνθήκες ατμοσφαιρικού O_2 **(μαύρα σύμβολα)** και [ii] απουσία ατμοσφαιρικού O_2 **(κόκκινα σύμβολα)** και χρησιμοποιώντας ως συγκαταλύτη ιμιδαζόλιο ή CH_3- ιμιδαζόλιο**.** όλες οι αντιδράσεις παρουσία O_2 συμβολίζονται ως αντίδραση 1, ενώ απουσία O_2 ως αντίδραση 2. **(B)** Δείκτες TOF των αντιδράσεων του Σχήματος 8.19Α. Οι καταλυτικές συνθήκες παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.7.

Με βάση αυτά τα καταλυτικά δεδομένα, διαπιστώνουμε ότι για όλες τις καταλυτικές συνθήκες **το** ατμοσφαιρικό **O_2 έχει σημαντική ανασταλτική επίδραση στην καταλυτική δραστικότητα της FePc**. Προφανώς, ο σχηματισμός δεσμών των μορίων του O_2 με τα κέντρα της FePc [36, 235] σχετίζεται με το φαινόμενο αυτό. Ωστόσο επειδή το σημείο αυτό, της μοριακής δέσμευσης και της επίδρασής του στον οξειδοαναγωγικό μηχανισμό δράσης της FePc δεν έχουν μελετηθεί μέχρι τώρα, υποθέτουμε αρχικά ότι το ατμοασφαιρικό O_2 ίσως επιδρά:

[i] στην αξονική δέσμευση του συγκαταλύτη (ιμιδαζολίου) στα κέντρα Fe

[ii] στην αξονική δέσμευση του οξειδωτικού (*t*-BuOOH).

Για να επιβεβαιώσουμε ή να απορίψουμε την υπόθεση αυτή [i] χρησιμοποιήσαμε ως συγκαταλύτη το CH_3-ιμιδαζόλιο στις ίδιες καταλυτικές συνθήκες. Οι κινητικές παρουσιάζονται στο Σχήματα 9.20 και 9.21 ως αντίδραση 3 και 4, για το καταλυτικό πείραμα παρουσία και απουσία ατμοσφαιρικού O_2, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αντικατάσταση του ιμιδαζολίου από το CH_3-ιμιδαζόλιο, σε ένα μεγάλο ποσοστό επαναφέρει την ανασταλτατική του O_2 στην καταλυτική αποικοδόμηση της PCP. Πιο συγκεριμένα η αντικατάσταση του ιμιδαζολίου από το CH_3-ιμιδαζόλιο μειώνει την κινητική της αντίδρασης από 2 σε 1 λεπτά, απουσία O_2, όπως περιγράφεται από την **αντίδραση 4**, του Σχήματος 9.20. Έκπληξη αποτελεί το γεγονός ότι παρουσία O_2, η χρήση του CH_3-

ιμιδαζολίου, επιταχύνει ραγδαία την κινητική της αντίδρασης σε σχέση με το σύστημα [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH], από 10 min σε 3,5 min, σύμφωνα με την **αντίδραση 3**, του Σχήματος 9.20. Τα καταλυτικά πειράματα χρησιμοποιώντας το σύστημα [FePc:PCP:CH_3-ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH] πραγματοποιήθηκαν και σε συνθήκες [1:40:1:400], παρουσία και απουσία O_2 και περιγράφονται από τις αντιδράσεις 3b και 4b αντίστοιχα, του Σχήματος 9.21. Όλα τα αποτελέσματα παρουσίαζονται συγκριτικά στον Πίνακα 9.7.

Πίνακας 9.7. Σύγκριση καταλυτικών αντιδράσεων αποικοδόμησης PCP από τα συστήματα [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] και [FePc:CH_3-ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] παρουσία και απουσία O_2 για τις ίδιες καταλυτικές αντιδράσεις.

	Αντίδραση	Αποικοδόμηση PCP (%)			
		5 min	15 min	4 h	TOF (h^{-1})
		Ιμιδαζόλιο			
1	1:20:1:400	80	100	100	120
2	1:20:1:400 (-O_2)	100	100	100	606
1b	1:40:1:400	80	50	100	76
2b	1:40:1:400 (-O_2)	100	100	100	454
1c	1:40:1:100	10	20	95	10
2c	1:40:1:100 (-O_2)	50	100	100	80
		CH_3-Ιμιδαζόλιο			
3	1:20:1:400	100	100	100	345
4	1:20:1:400 (-O_2)	100	100	100	1200
3b	1:40:1:400	90	100	100	185
4b	1:40:1:400 (-O_2)	100	100	100	308

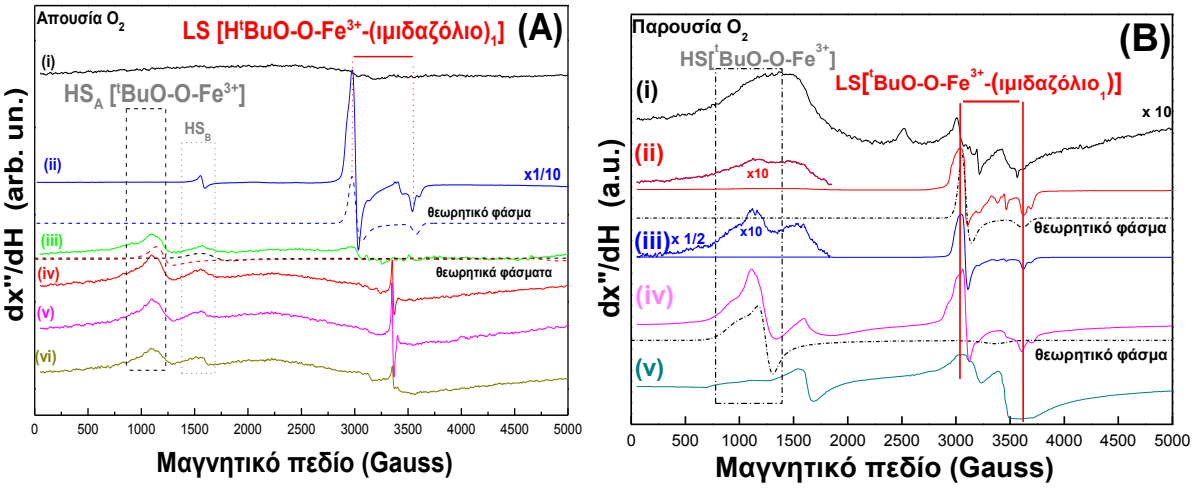
9.3.2. Μελέτη της επίδρασης του ατμοσφαιρικού O_2 στον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος FePc:ιμιδαζόλιο:t-BuOOH με φασματοσκοπία EPR

Στην παράγραφο αυτή θα μελετήσουμε τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο: *t*-BuOOH] για αναλογίες [1:1:10], πριν και μετά την αφαίρεση του ατμοσφαιρικού O_2. Σε αυτό το πλαίσιο, για να διερευνήσουμε την επίδραση του ατμοσφαιρικού O_2 στον οξειδοαναγωγικό κύκλο της FePc, κάναμε χρήση της φασματοσκοπία EPR με την τεχνική της διπλής πόλωσης (Dual Mode) για την παρακολούθηση *επί τόπου* της οξειδοαναγωγικής εξέλιξης ημιακέραιων και ακέραιων σπιν των κέντρων Fe υπό συνθήκες καταλυτικής οξείδωσης. Για λόγους σύγκρισης μελετάμε και

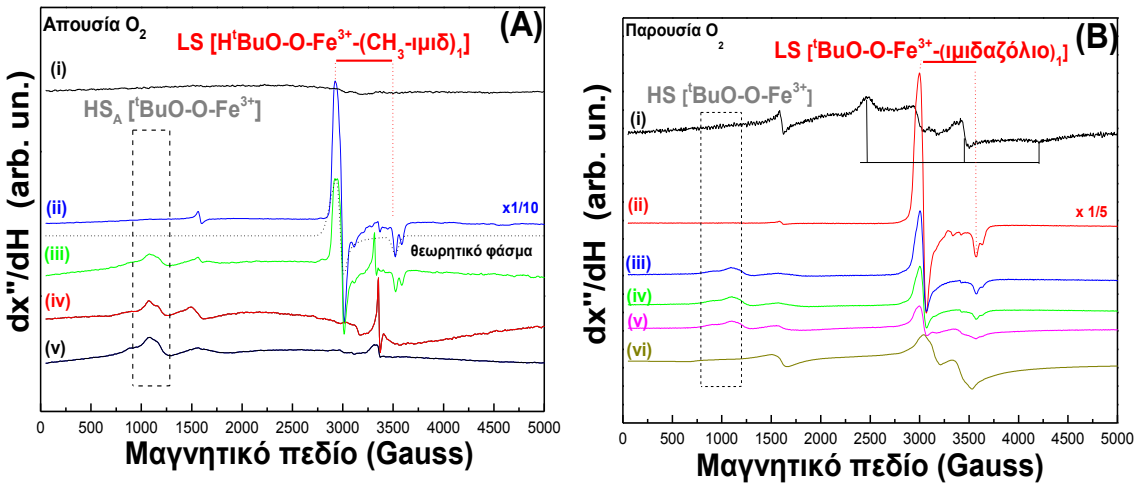
το συστήμα [FePc:CH_3-ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH], **αντικαθιστώντας το ιμιδαζόλιο με το CH_3-ιμιδαζόλιο**, όπως και στα καταλυτικά πειράματα.

Στο Σχήμα 9.22, παρουσιάζουμε το φάσμα EPR [σε κάθετη λειτουργία πόλωσης μικροκυμάτων (⊥)] του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο$_1$], απουσία O_2 (Σχήμα 9.22A) και παρουσία O_2 (Σχήμα 9.22B). Για λόγους σύγκρισης, στα Σχήματα 9.23 A και B, παρουσιάζουμε το φάσμα EPR [σε κάθετη λειτουργία πόλωσης μικροκυμάτων(⊥)] του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:CH_3-Ιμιδαζόλιο$_1$] απουσία O_2 (Σχήμα 9.22A) και παρουσία O_2 (Σχήμα 9.22B), όπου αντικαταστήσαμε το ιμιδαζόλιο με το CH_3-ιμιδαζόλιο.

Η κάθετη λειτουργία πόλωσης επιτρέπει την λεπτομερή ανίχνευση των ημικαέραιων σπιν, όπως για παράδειγμα των κέντρων Fe^{3+} καθώς και ενδιάμεσα σχηματιζόμενων ριζών. Η αντίστοιχη λειτουργία παράλληλου πόλωσης μικροκυμάτων [parallel mode] EPR, επιτρέπει την ανίχνευση των ακέραιων σπιν κέντρων Fe^{2+} και Fe^{4+}.



Σχήμα 9.22 (A) Φάσμα EPR του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος **[FePc:ιμιδαζόλιο$_1$]** ***απουσία O_2*** σε αναλογία 1:1 (i), όπου ακολουθεί η οξείδωση του δείγματος για t = 1min (ii), 3 min (iii), 7 min (iv), 10min (v) και 15min (vi). **(B)** Φάσμα EPR του οξειδωτικού κύκλου συστήματος FePc:ιμιδαζόλιο$_1$ ***παρουσία O_2*** σε αναλογία 1:1 (i), όπου ακολουθεί η οξείδωση του δείγματος για t = 1min (ii), 2 min (iii), 3min (iv),5min (v) και 10min (vi). Τα φάσματα θεωρητικής προσοίωσης παρουσουσιάζονται με διακεκομένη γραμμή και αντιστοιχούν στις παραμέτρους του Πίνακα 9.8.



Σχήμα 9.23 (A) Φάσμα EPR του οξειδωτικού κύκλου συστήματος **[FePc:CH_3-Ιμιδαζόλιο$_1$]** σε αναλογία 1:1 (i), όπου ακολουθεί η προσθήκη *t*-BuOOH και επώαση για t = 1min (ii), 2min (iii), 5 min (iv) and 10min (v). (B) Φάσμα EPR του οξειδωτικού κύκλου συστήματος **[FePc:CH_3-Ιμιδαζόλιο$_1$]** σε αναλογία 1:1 (i), όπου ακολουθεί η προσθήκη *t*-BuOOH και επώαση για t = 30 sec(ii), 2 min (iii), 3min (iv),5min (v) και 10min (vi).

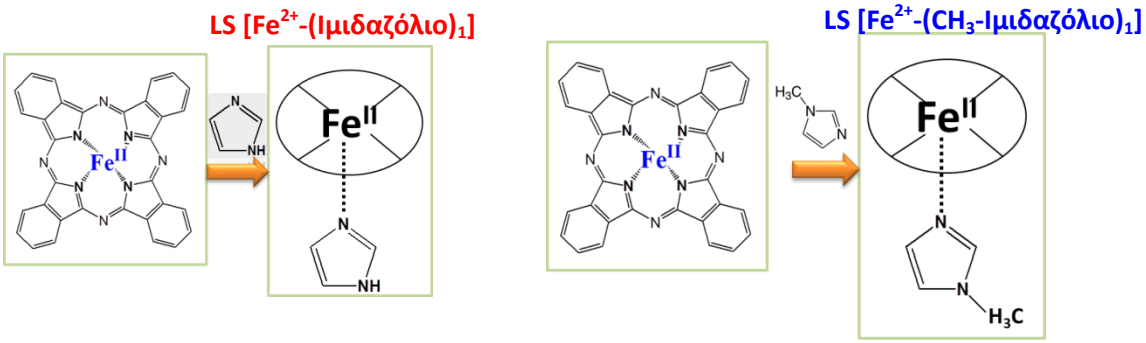
Στα φάσματα EPR κάθετης πόλωσης μικροκυμάτων των δύο συστημάτων ανιχνεύουμε κέντρα Fe^{3+} LS και HS. Αρχικά αναλύουμε τα κέντρα Fe^{3+} των συστημάτων **[FePc:ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH]** και **[FePc:CH_3-ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH]** των οξειδωτικών κύκλων απουσία ατμοσφαιρικού O_2.

9.3.2.1 Καταστάσεις Fe^{3+} απουσία ατμοσφαιρικού O_2

Τα φάσματα EPR του Σχήματος 9.22A για το σύστημα [FePc:Ιμιδαζόλιο: *t*-BuOOH] και του Σχήματος 9.23A για το σύστημα [FePc:CH_3-ιμιδαζόλιο: *t*-BuOOH] δείχνουν ότι, πριν την προσθήκη του οξειδωτικού, στη FePc/ CH_2Cl_2 κανένα EPR σήμα δεν ανιχνεύεται, ούτε ημιακέραιου σπιν (Σχήματα 9.22A (i) και 9.23A(i)), ούτε ακέραιου σπιν, όπως θα περιγράψουμε αναλυτικότερα σε επόμενο κεφάλαιο. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά και σε σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα[112, 219, 236, 237, 292, 293], **η FePc απουσία O_2 σταθεροποιεί τα κέντρα Fe σε κατάσταση Fe^{2+} χαμηλού σπιν (S=0), τα οποία είναι διαμαγνητικά και δεν ανιχνεύονται με φασματοσκοπία EPR.**

Επιπλέον, έπειτα από την προσθήκη ιμιδαζολίου ή CH_3-ιμιδαζολίου [1:1], δεν ανιχνεύονται σήματα EPR, και συνεπώς αυτό αποτελεί ένδειξη ότι τα κέντρα Fe παραμένουν στην κατάσταση Fe^{2+} χαμηλού σπιν (S=0). Βασιζόμενοι σε προηγούμενη ανάλυση της παραγράφου 8.1.1.3 και σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [18, 20, 47, 235], όπου τα μόρια του ιμιδαζολίου προσδένονται αξονικά στα κέντρα του Fe, η κατάσταση αυτή

μετονομάζεται σε **LS [Fe^{2+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$]** και **LS [Fe^{2+}-(CH_3-Ιμιδαζόλιο)$_1$]**, αντίστοιχα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται οπτικοποιημένα στο Σχήμα 9.24.



Σχήμα 9.24. Σχηματική απεικόνιση αξονικής δέσμευσης *ιμιδαζολίου/CH_3-Ιμιδαζολίου* στα κέντρα Fe της Pc απουσία O_2, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κέντρων LS Fe^{2+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$ και LS Fe^{2+}-(*CH_3*-Ιμιδαζόλιο)$_1$.

Μετά τον σχηματισμό των κέντρων LS [Fe^{2+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$] και [Fe^{2+}-(CH_3-Ιμιδαζόλιο)$_1$], τα δείγματα οξειδώθηκαν με *t*-BuOOH ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη κέντρων Fe^{3+} χαμηλού και υψηλού σπιν [294]σε διαφορετικά ποσοστά, όπως φαίνεται στα Σχήματα 9.22A και 9.23A (ii–vi). Οι καταστάσεις αυτές αναλύονται ξεχωριστά.

Καταστάσεις χαμηλού σπιν Fe^{3+}(S=1/2): Για το σύστημα [FePc:**Ιμιδαζόλιο**:*t*-BuOOH] μέσα σε 1 λεπτό από την προσθήκη του οξειδωτικού, ανιχνεύθηκαν κέντρα Fe^{3+}(S=1/2) LS, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.20A (ii) με g συνιστώσες g_x=2.239, g_y=2.242 και g_z=1.879. Οι τιμές αυτές είναι χαρακτηριστικές κέντρων **Fe^{3+}(S=1/2)-OOH**, όπως ανιχνεύουνται σε συστήματα Fe^{3+} αμιδίων [295, 296], στο σύστημα P450 [192] και στη μυογλοβίνη [297]. Στα συστήματα αυτά ο σχηματισμός των οι υπερόξο ομάδων (-OOH), προέρχεται είτε από H_2O_2 είτε από *t*-BuOOH, όπου τα κέντρα Fe συνδέονται μέσω ενός ατόμου O [191, 298]. Με βάση τα φάσματα EPR, το LS σήμα του Σχήματος 9.22A(ii) με g συνιστώσες , g_x=2.350, g_y=2.291 και g_z=1.931 αποδίδεται σε κέντρα Fe^{3+}(S=1/2)-*t*-BuOOH, τα οποία σχηματίστηκαν από την πρόσδεση ένα οξειδωτικού μορίου στα κέντρα του Fe. Παρομοίως, συμπεραίνουμε ότι το σήμα του Σχήματος 9.23A(ii) αποδίδεται σε Fe^{3+}(S=1/2)-*t*-BuOOH LS που σχηματίστηκαν στο σύστημα [FePc:**CH_3-Ιμιδαζόλιο**:*t*-BuOOH]. Οι παράμετροι ρομβικότητας (*V/Δ*) και τετραγωνικότητας (*Δ/λ*), όπως υπολογίστηκαν από τις τιμές των παραμέτρων g [108], παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.8. Σύμφωνα με τους Peisach και Blumberg [186] τα μεγέθη *V/Δ* και *Δ/λ* αποτελούν ίσχυρη ένδειξη ότι τα μόρια *t*-BuOOH είναι αξονικά συνδεδεμένα στα κέντρα Fe, trans με το ιμιδαζόλιο [235, 296]. Συνεπώς και στα δύο συστήματα, και στην περίπτωση του ιμιδαζολίου και του CH_3-ιμιδαζολίου, αποδίδουμε τα σήματα Fe^{3+} χαμηλού σπιν σε σχηματισμούς κέντρων **LS [H^tBuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)]** και **LS [H^tBuO-O-Fe^{3+}-(CH_3-Ιμιδαζόλιο$_1$)]**,

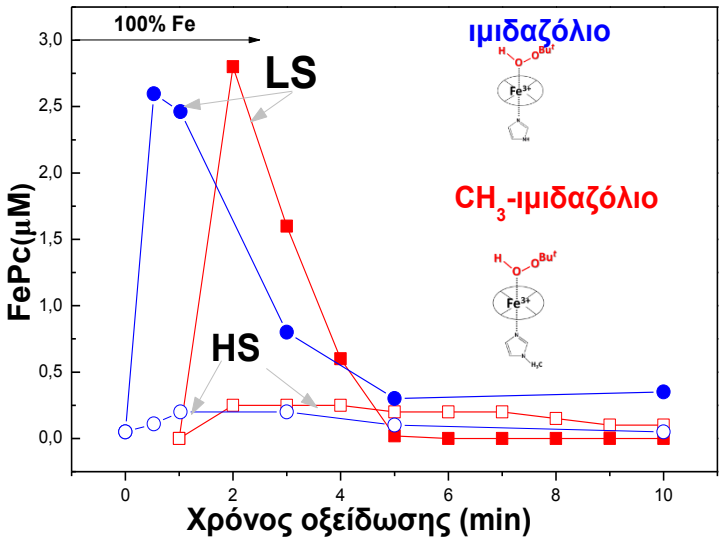
αντίστοιχα. Υπογραμμίζεται η διατήρηση του ατόμου υδρογόνου (H) στην στοιχειομετρία των δύο τύπων LS. Αυτό το άτομο υδρογόνου (H) όπως αναλύεται στη συνέχεια έχει σημαντική επίδραση στον οξειδωτικό δρόμο που ακολουθείται.

Πίνακας 9.8. Παράμετροι EPR κέντρων Fe^{3+} του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] ή [FePc:CH_3-ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]

Είδη κέντρων LS	Παράμετροι		Βιβλιογραφικές αναφορές
Απουσία O_2			
H^{t}BuO-O-**Fe^{3+}**-(ιμιδαζόλιο$_1$)] (S=1/2)	*V/Δ*	*Δ/λ*	
	0,50	3,27	Παρούσα μελέτη
H^{t}BuO-O-**Fe^{3+}**-(CH_3ιμιδαζόλιο$_1$)] (S=1/2)	0,68	3,99	Παρούσα μελέτη
LS $Fe^{3+}R_4P$(ιμιδ)$_2$	0,69	3,01	[46]
Είδη κέντρων HS	g_x g_y	E/D	
H^{t}BuO-O-Fe^{3+}	5,88 6,12	0,003	Παρούσα μελέτη
g~4(*)	3.94 4.22		Παρούσα μελέτη ΚΑΤΑΛΥΙΚΑ ΑΝΕΝΕΡΓΟ
HS $Fe^{3+}R_4P$	6,13 5,77	0,013	[18]
Παρουσία O_2			
^{t}BuO-O-**Fe^{3+}**-(Ιμιδαζόλιο$_1$)	0,67	3,34	Παρούσα μελέτη
^{t}BuO-O-**Fe^{3+}**-(Ιμιδαζόλιο$_2$)	0,67	3,45	Παρούσα μελέτη
^{t}BuO-O-**Fe^{3+}**-(CH_3-Ιμιδαζόλιο$_1$)	0,63	3,05	Παρούσα μελέτη

Οι διαφορές στις παραμέτρους ρομβικότητας (*V/Δ*) και τετραγωνικότητας (*Δ/λ*) , όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.8, αποδεικνύουν ότι στην περίπτωση του LS [H^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)] ο αξονικός υποκαταστάτης, συνεισφέρει χαμηλότερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στα άτομα Fe σε σχέση με τα κέντρα LS [H^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(CH_3-Ιμιδαζόλιο$_1$)]. Παρά τις διαφορές στις ηλεκτρονιακές αυτές διαμορφώσεις, τα κέντρα LS Fe^{3+} σε κάθε περίπτωση (ιμιδαζόλιο και CH_3- ιμιδαζόλιο) διαφέρουν ελάχιστα στα ποσοστά σχηματισμού τους. Η κινητική καταλυτική τους εξέλιξη έχει κάποιες διαφορές, καθώς το CH_3-ιμιδαζόλιο οδηγεί

σε ταχύτερη καταλυτική κινητική οξείδωσης. Τα αποτελέσματα αυτά συνοψίζονται στο Σχήμα 9.25.



Σχήμα 9.25. Κινητικό διάγραμμα εξέλιξης των κέντρων Fe της Pc **απουσία O_2** του συστήματος FePc:Ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH (μπλε σύμβολα) και FePc:CH_3Ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH (κόκκινα σύμβολα) . Με κλειστά σύμβολα συμβολίζονται τα κέντρα HS ενώ τα κέντρα LS συμβολίζονται με ανοιχτά σύμβολα.

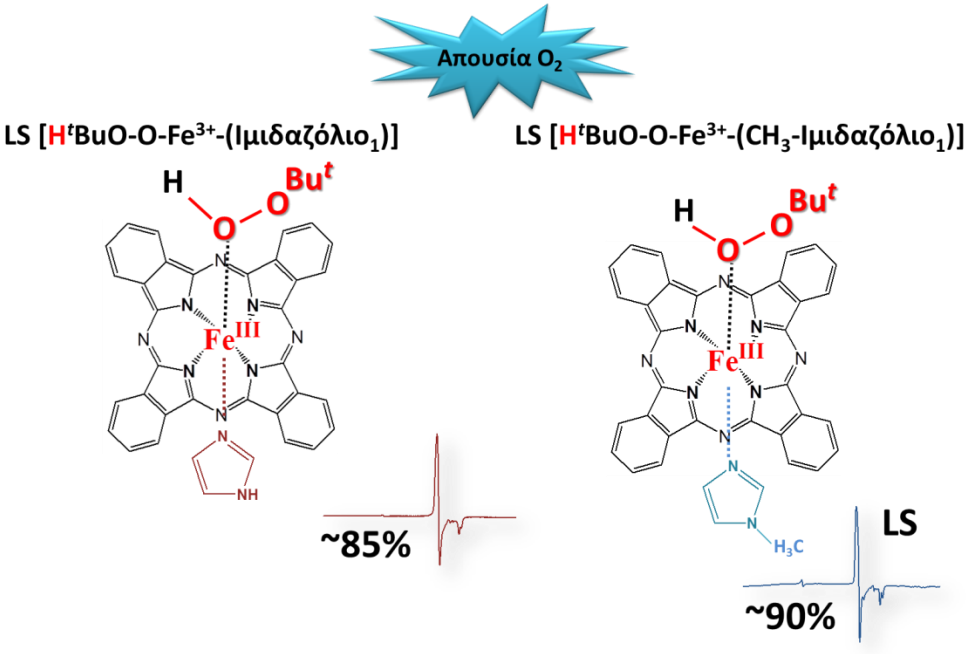
Τα **συμπεράσματα** που προκύπτουν είναι τα εξής:

[i] Στο σύστημα [**FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]**, ο σχηματισμός κέντρων LS [H^tBuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)] μεγιστοποιείται σε χρόνο 60 δευτερολέπτων και στη συνέχεια αρχίζει να φθίνει, ενώ μέσα χρόνο περίπου 3 λεπτών έχει σχεδόν εξαφανισθεί, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.20A(iii). Από την ποσοτικοποίηση του μέγιστου LS [H^tBuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)] οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι περίπου ~80% των κέντρων Fe, μεταβαίνουν στην κατάσταση LS. Σύμφωνα με τα Σχήματα 9.22A(iii-vi) και 9.25, το υπόλοιπο περίπου 15% των κέντρων Fe βρίσκεται σε κατάσταση HS.

[ii] Στο σύστημα [**FePc:CH_3-Ιμιδαζόλιο:PCP: *t*-BuOOH]**, ο σχηματισμός κέντρων LS [H^tBuO-O-Fe^{3+}-(CH_3-Ιμιδαζόλιο$_1$)] μεγιστοποιείται ραγδαία, σε χρόνο 30 δευτερολέπτων και στη συνέχεια αρχίζει να φθήνει, ενώ μέσα χρόνο περίπου 2 λεπτών έχει σχεδόν εξαφανισθεί, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.23A(iii). Και πάλι από την ποσοτικοποίηση του μέγιστου LS [H^tBuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)] σήματος καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι περίπου ~85% των κέντρων Fe, μεταβαίνουν στην κατάσταση LS. Σύμφωνα με τα Σχήματα 9.22A(iii-vi) και 9.25, το υπόλοιπο περίπου 15% των κέντρων Fe βρίσκεται σε κατάσταση HS, σύμφωνα με το Σχήμα 8.21A(iii-v), όπως και στην περίπτωση του ιμιδαζολίου. Σύμφωνα με τη

βιβλιογραφία, αποδίδουμε τα κέντρα υψηλού σπιν της FePc, σε κέντρα Fe στα οποία δεν έχουν συνδεθεί αξονικά μόρια ιμιδαζολίου.

Συμπερασματικά, απουσία O_2, το CH_3-ιμιδαζόλιο φαίνεται να οδηγεί περισσότερα κέντρα Fe στον σχηματισμό κέντρων LS $H^tBuO\text{-}O\text{-}Fe^{3+}$-(CH_3-Ιμιδαζόλιο$_1$)], σε σχέση με την περίπτωση του ιμιδαζολίου, καθώς ο αξονικός υποκαταστάτης συνειφέρει μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στα άτομα Fe σε σύγκριση με τα σχηματιζόμενα [$H^tBuO\text{-}O\text{-}Fe^{3+}$-(Ιμιδαζόλιο$_1$)] κέντρα. Τα αποτελέσματα μπορούν να εξηγήσουν τις μικρές διαφορές στα καταλυτικά αποτελέσματα. Τα κέντρα $H^tBuO\text{-}O\text{-}Fe^{3+}$-(($CH_3$ -)Ιμιδαζόλιο$_1$)] που σχηματίζονται παρουσιάζονται οπτικοποιημένα στο Σχήμα 9.26.



Σχήμα 9.26. Σχηματική απεικόνιση αξονικής δέσμευσης μορίων *t*-BuOOH στα κέντρα Fe της Pc απουσία O_2, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κέντρων LS Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$ και LS Fe^{3+}-(*CH_3*-Ιμιδαζόλιο)$_1$.

Καταστάσεις υψηλού σπιν Fe^{3+}(S=5/2): Στο σύστημα [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] εντοπίζουμε επιπλέον το ημιαξονικό σήμα υψηλού σπιν Fe^{3+}(S=5/2) με g~6. Το σήμα αυτό προσομοιώθηκε (Σχήμα 9.22A (iii)) με χρήση χαμιλτονιανής (σχέση 5.5-Κεφάλαιο 5).

$$H_s = g\beta BS + D\left(S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3}\right) + E\left(S_x^2 - S_y^2\right)$$

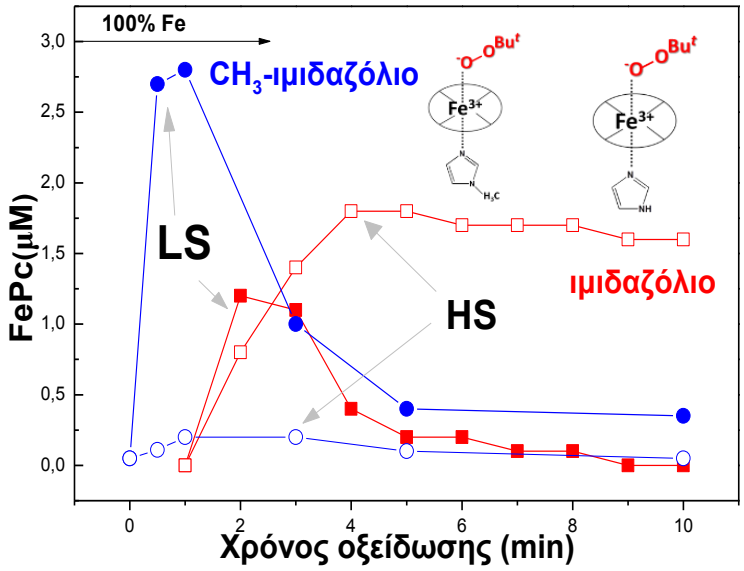
με παραμέτρους g_x=5.88, g_y=6.12 και E/D=0,003, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 9.8.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, τέτοια σήματα HS Fe^{3+}(S=5/2) είναι ενδεικτικά κέντρων Fe^{3+} χωρίς αξονικά προσδεδεμένα ιμιδαζόλια [46, 106, 299]. Σε μεγάλη αντίθεση με τα κέντρα LS [H^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)] τα οποία εξελίσσονται γρήγορα, τα κέντρα HS εμφανίζουν μία πολύ πιο αργή κινητική οξείδωσης (~15 λεπτά), όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.22A (v). Επιπλέον, το φάσμα EPR στο Σχήμα 9.22A, δείχνει ότι στο σύστημα [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] σε παρατατεμένους χρόνους οξείδωσης, αναπτύσσεται ένα νέο EPR σήμα με τιμές g που ισούται με 3.94 και 4.22 (*) το οποίο συνοδεύεται από ένα φαρδύ σήμα με g~2. Το σήμα αυτό αντιστοιχεί σε καταλυτικά *μη-ενεργά* κέντρα , καθώς παραμένουν σταθερά για χρόνους μεγαλύτερους από 48h.

Τα κινητικά αποτελέσματα του Σχήματος 9.28, αποδεικνύουν ξεκάθαρα ότι τα κέντρα LS, τα οποία εμφανίζουν ραγδαία κινητική εξέλιξη, αποτελούν τα καταλυτικά κέντρα του συμπλόκου, η αργή κινητική εξέλιξη των κέντρων HS, δείχνει ότι η συνεισφορά τους στην κατάλυση είναι ελάχιστη. Οι καταστάσεις *Fe χαμηλού σπιν απαιτούν χαμηλότερες ενέργειες/δυναμικά οξειδοαναγωγής σε σχέση με τις καταστάσεις υψηλού σπιν και για το λόγο αυτό οι καταστάσεις αυτές –όταν επιτευχθούν- δίνουν πιο γρήγορη κατάλυση και υψηλότερα TOFs* [18-20, 46, 51].

9.3.2.2. Καταστάσεις Fe^{3+} στο σύστημα παρουσία ατμοσφαιρικού O_2

Κατά τη μελέτη των οξειδοαναγωγικών κύκλων **παρουσία O_2**, όπως παρουσιάζονται στα Σχήματα 9.22B και 9.23B, η συμπεριφορά του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] είναι διαφορετική σε σύγκριση με το σύστημα [FePc:CH_3-Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] καθώς οι σχηματιζόμενοι HS/LS πληθυσμοί καθώς η κινητική οξειδωτική τους εξέλιξη διαφοροποιούνται σημαντικά για κάθε σύστημα (Σχήμα 7.27).



Σχήμα 9.27. Κινητικό διάγραμμα εξέλιξης των κέντρων Fe της Pc **παρουσία O_2** του συστήματος FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH (κόκκινα σύμβολα) και FePc:CH_3Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH (μπλε σύμβολα). Με κλειστά σύμβολα συμβολίζονται τα κέντρα HS ενώ τα κέντρα LS συμβολίζονται με ανοιχτά σύμβολα.

Από τη σύγκριση προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

[i] Στο σύστημα **[FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]**, παρουσία ατμοσφαιρικού O_2, μετά την προσθήκη του οξειδωτικού μόνο ένα μικρό ποσοστό περίπου ~35% των κέντρων Fe οξειδώνονται σε κατάσταση LS Fe^{3+}, ενώ το μεγαλύτερο μέρος των κέντρων Fe, ~65% , παραμένουν σε κατάσταση Fe^{3+} HS, η κινητική εξέλιξη της οποία είναι πολύ αργή, σύμφωνα με το Σχήμα 9.27.

[ii] Αντιθέτως, στο σύστημα **[FePc:CH_3-Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]**, η παρουσία του ατμοσφαιρικού O_2 έχει αμελητέα επίδραση στον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.23Β και 9.27, όπου 80% των κέντρων οξειδώνονται ραγδαία σε Fe^{3+} LS, τα οποία τα οποία έχουν πολύ γρήγορη κινητική οξειδωτική εξέλικη, ενώ ένα μικρό ποσοστό των κέντρων Fe (~15%) παραμένει σε κατάσταση HS.

9.3.3. Σύγκριση του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] *vs.* [FePc:CH_3-Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]

Η σύγκριση του CH_3-Ιμιδαζολίου με το ιμιδαζόλιο, αποκαλύπτει ότι, **παρουσία O_2**, στο σύστημα [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH], η αξονική δέσμευση των ιμιδαζολίων απουσιάζει από την πλειοψηφία των κέντρων Fe, καθώς αυτά παραμένουν στην κατάσταση HS. Αντίθετα, στο σύστημα [FePc:CH_3-Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] η ομάδα CH_3 στο ε-άζωτο του δακτυλίου, φαίνεται να παίζει ένα προστατευτικό ρόλο, όπου συνεπάγεται ότι η επίδραση

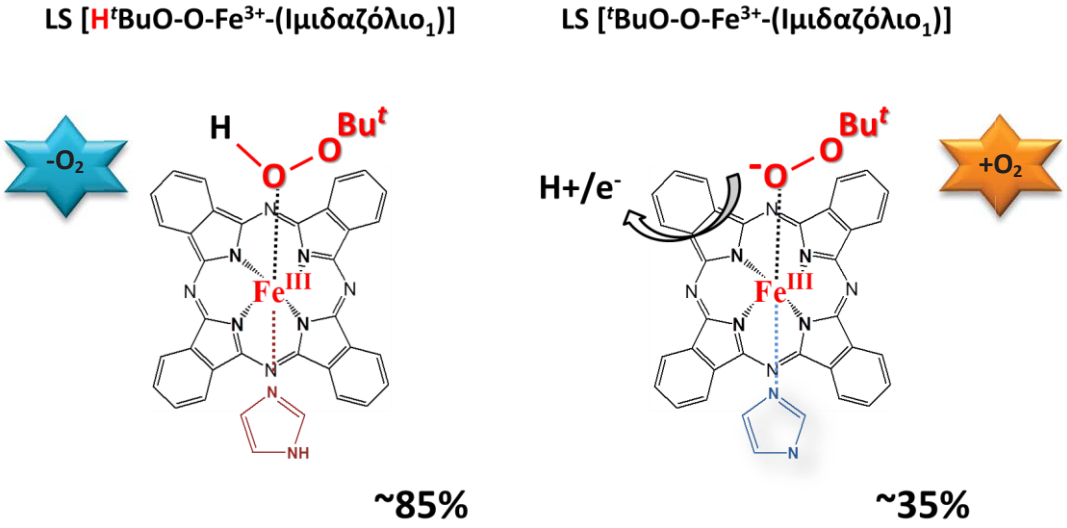
του O_2 στο ιμιδαζόλιο γίνεται μέσω μίας αντίδρασης που σχετίζεται με το ε-άζωτο του δακτυλίου. Είναι γνωστό ότι το σύστημα O_2/FePc[36, 44] προάγει το σχηματισμό του ανιόντος του υπεροξειδίου (O_2^-), τα οποία με τη σειρά μπορεί να αντιδράσουν με το ιμιδαζόλιο, με αποτέλεσμα την εξέλιξη της αντίδρασης μέσα από μονοπάτι που αναστέλει τον σχηματισμό συμπλόκων [FePc-ιμιδαζολίου]. Το μηχανισμό αυτό επιβεβαιώνει η μελέτη των συστημάτων απουσία O_2, όπου τα 2 συστήματα εξελίσσοντα με τον ίδιο τρόπο καθώς δεν υπάρχει σχηματισμός του ανιόντος του υπεροξειδίου (O_2^-) το οποίο δρα ανασταλτικά στην πρόσδεση του ιμιδαζολίου.

Πιο συγεκριμένα, βασιζόμενοι στις παραμέτρους ρομβικότητας (V/Δ) και τετραγωνικότας (Δ/λ) των κέντρων LS [(H)^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)] που σχηματίζονται στο σύστημα **παρουσία και απουσία O_2** αντίστοιχα, σύμφωνα με τον Πίνακα 9.8, η ανάλυση της συσχέτισης των τιμών με το διάγραμμα Peisach και Blumberg [186], δείχνει ότι τα κέντρα LS [^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)] που σχηματίζονται, παρουσία O_2, εμπίπτουν εντός της περιοχής «H» του διαγράμματος Peisach και Blumberg, ενώ αυτά που σχηματίζονται απουσία O_2 εμπίπτουν μεταξύ «B» και «H» περιοχής, παρόμοια με τα σύμπλοκα [Fe-πορφυρίνης:2-ιμιδαζολίων] τα οποία διαφέρουν ως προς την κατάσταση πρωτονίωσης του ιμιδαζολίου [46], όπου τα κέντρα που εμπίπτουν στην περιοχή «B» έχουν τα δύο ιμιδαζόλια πρωτονιωμένα ενώ εκείνα που εμπίπτουν στην περιοχή «H» έχουν ένα ή και τα δύο ιμιδαζόλια αποπρωτονιωμένα,σύμφωνα με DFT υπολογισμούς όπως παρουσιάζονται βιβλιογραφικά από τον Christoforidi *et al*. (2016) [46]. Βασιζόμενοι στην ίδια βιβλιογραφική αναφορά (Christoforidi *et al*. (2016) [46]), όπου η καταλυτική δραστικότητα του καταλύτη FeR_4P επηρεάζεται δραματικά από την κατάσταση πρωτονίωσης του αξονικού ιμιδαζολίου, για το σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο] προτείνουμε ότι ο σχηματισμός το ανιόντος του υπεροξειδίου (O_2^-), εξαιτίας της πρόσδεσης του ατμοσφαιρικού O_2 στα μόρια της FePc προκαλεί τις εξής επιδράσεις:

[1] Ανταγωνίζεται τη δράση του ιμιδαζολίου, μην επιτρέποντας στα μόρια αυτά να προσδεθούν στα κέντρα Fe της Pc, και για το λόγο αυτό το μεγαλύτερο ποσοστό των κέντρων παραμένει στην κατάσταση **HS ^{t}BuO-O-Fe^{3+}**

[2] Οδηγεί στην αποπρωτονίωση των ιμιδαζολίων που προσδένονται αξονικά στα μόρια της FePc, σχηματίζοντας κέντρα **LS [^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)]**. Η κατάσταση αυτή προστατεύεται όταν αντικαθιστούμε το ιμιδαζόλιο με το CH_3-ιμιδαζόλιο όπως αναλύσαμε πιο πάνω.

Από την μέχρι τώρα ανάλυση είδαμε ότι στο σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο] απουσία O_2 σχηματίζονται στην πλειοψηφία κέντρα LS [**H**^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)], ενώ παρουσία O_2 στο σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο] σχηματίζονται κέντρα LS[^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$] και HS[^{t}BuO-O-Fe^{3+}(S=5/2)]. Έτσι φαίνεται ότι το ατμοσφαιρικό O_2 έχει μία σημαντική επίδραση εκτός από τα μόρια του ιμιδαζολίου και στη μόρια *t*-BuOOH.



Σχήμα 9.28. Σχηματική απεικόνιση του ποσοτού των κέντρων LS Fe^{3+} που σχηματίζονται στο σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$] μετά την οξείδωση με *t*-BuOOH απουσία και παρουσία ατμοσφαιρικού O_2.

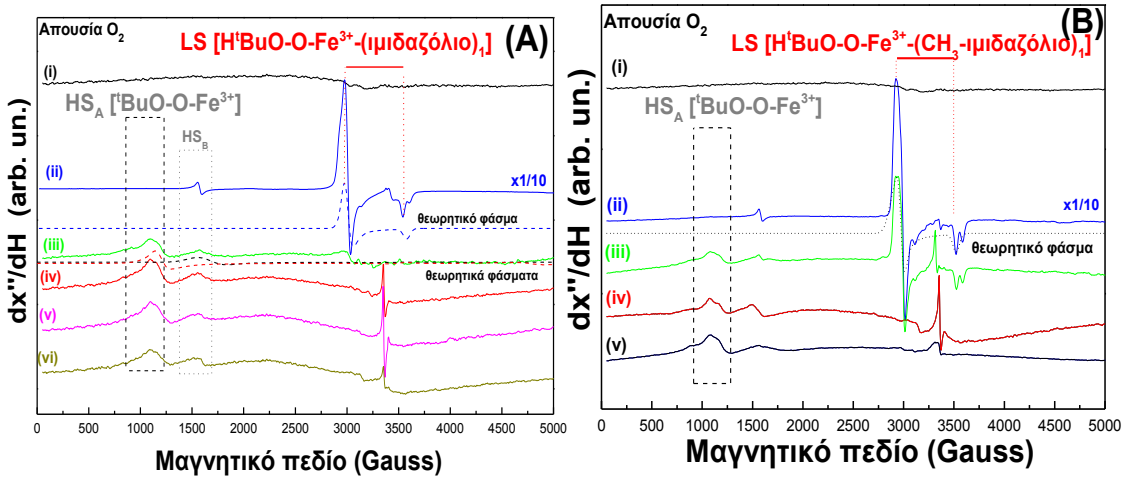
Συμπερασματικά, διαπιστώνουμε ότι το ατμοσφαιρικό O_2 έχει επιπλέον επίδραση στο άτομο Η του *t*-BuOOH. Για να επιβεβαιώσουμε την υπόθεση αυτή, προσθέσαμε διεξήγαμε πειραματικά την αντίστροφη πορεία αποπρωτονίωσης του συστήματος [FePc:CH_3-ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH] απουσία O_2, όπου προσθέσαμε τριεθυλαμίνη (Et_3N), ως βάση, αμέσως μετά το σχηματισμό των κέντρων LS [**H**^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(CH_3- Ιμιδαζόλιο$_1$)]. Σε αυτήν την περίπτωση η οξείδωση των κέντρων σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις εξελίσσεται όπως στο σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] **παρουσία O_2**, όπως θα περιγράψουμε αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.

9.4. Σχηματισμός υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων Fe-φθαλοκυανίνης

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλύσουμε τις υψηλότερες καταστάσεις που σχηματίζουν τα κέντρα Fe του συστήματος **[FePc:ιμιδαζόλιο: *t*-BuOOH] παρουσία και απουσία ατμοσφαιρικού O_2** κατά τη διάρκεια του καταλυτικού κύκλου. Στη συνεχεια για λόγους σύγκρισης μελετάμε το σύστημα [FePc:CH_3 –ιμιδαζόλιο: *t*-BuOOH].

9.4.1. Μελέτη σχηματισμού υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων Fe^{4+} στη FePc, απουσία O_2 με φασματοσκοπία EPR

Στο Σχήμα 9.29 παρουσιάζουμε σε σύγκριση τα φάσματα EPR του οξειδωτικού κύκλου των συστημάτων [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] και [FePc:CH_3-ιμιδαζόλιο: *t*-BuOOH], απουσία ατμοσφαιρικού O_2.



Σχήμα 9.29. (A) Φάσμα EPR του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος **[FePc:Ιμιδαζόλιο$_1$] απουσία O_2** σε αναλογία 1:1 (i), όπου ακολουθεί η οξείδωση του συστήματος με *t*-BuOOH για t = 1min (ii), 3min (iii), 7 min (iv), 10min (v) και 15min (vi). (B) Φάσμα EPR του οξειδωτικού κύκλου συστήματος **[FePc:CH_3-Ιμιδαζόλιο$_1$] απουσία O_2** σε αναλογία 1:1 (i), όπου ακολουθεί ακολουθεί η οξείδωση του συστήματος με *t*-BuOOH για t = 1min (ii), 2min (iii), 5 min (iv) και 10min (v).

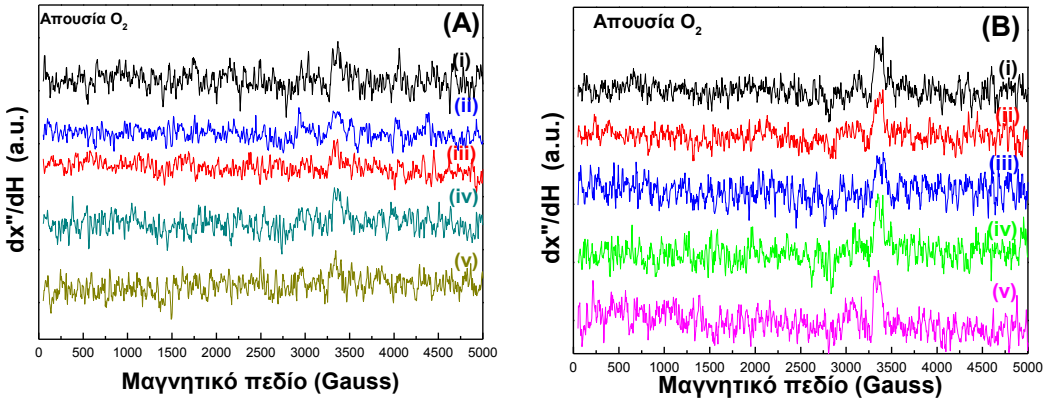
Στο σύστημα [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] απουσία O_2, μέσα σε 7 λεπτά από την προσθήκη του οξειδωτικού, ανιχνεύουμε ένα ισχυρό, στενό μεταβατικό σήμα με εύρος 13 G και g=2.01. Το σήμα αυτό άρχισε να αναπτύσσεται όταν το σήμα του LS [H^tBuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)] μηδενίστηκε (Σχήμα 9.29A(iii-v)) ενώ γίνεται μέγιστο σε 13 λεπτά. Σε t>20min το σήμα αυτό έχει σχεδόν εξαφανισθεί. Ανάλογο σήμα καταγράφηκε και στο σύστημα [FePc:CH_3-Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH], όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.29B(iii-v), το οποίο έχει μία πολύ γρήγορη κινητική εξέλιξη.

Τέτοιου είδους σήματα είναι χαρακτηριστικά κέντρων Fe^{4+}=O (S=1) χαμηλού σπιν συζευμένα με κατιονικές ρίζες (S=1/2)] τα οποία ανιχνεύονται σε κυρίως σε πορφυρινικά αιμικά σύμπλοκα [18, 19, 289, 300]. Ο Afanasiev *et al.*[50] έχουν αποδείξει ότι τέτοια g~2 EPR σήματα μπορούν να αποδωθούν στο σχηματισμό υψηλών οξειδωτικών ειδών Fe-φθαλοκυανίνης, όπου κέντρα Fe^{4+} (S=1) είναι αντισιδηρομαγνητικά συζευμένα με μία κατιονική ρίζα του δακτυλίου της φθαλοκυανίνης (S=1/2). Στην παρούσα περίπτωση, η εξέλιξη στο g=2.01 σήμα συνοδεύεται από το σχηματισμό ενός καφέ-κόκκινου χρώματος στο διάλυμα της

αντίδρασης, όπως θα δούμε σε επόμενο κεφάλαιο. Ανάλογοι χρωματισμοί έχουν αποδωθεί από τους Afanasiev *et al.*[50] σε σχηματισμούς κέντρων [Fe^{4+}=O]-[κατιονική ρίζα φθαλοκυανίνης (S=1/2)].

Γενικά στα σύμπλοκα φθαλοκυανίνης, παρόμοιο EPR σήμα έχει καταγραφεί σε σύμπλοκο Li-φθαλοκυανίνης σχηματιζόμενο έπειτα από ηλεκτροχημική οξείδωση και αποδίδεται σε κανιονική ρίζα φθαλοκυανίνης [301]. Σε συστήματα Fe-πορφυρινών [18, 19] παρόμοιοι τύποι σημάτων αποδίδονται σε σχηματισμούς συμπλόκων Fe^{4+}=O- συζευγμένα με π-κατιονικές πορφυρινικές ρίζες [18, 19, 289, 300]. Στον οξειδωτικό κύκλο του κυτοχρώματος P450, τα κέντρα αυτά αποτελούν τα ενεργά καταλυτικά είδη του συμπλόκου [18, 289]. Σύμφωνα με τον Takahashi *et al.* (2009) [302] η δραστικότητα των καταλυτικών αντιδράσεων οξείδωσης εξαιτίας του σχηματισμού [Fe^{4+}=O-π-κατιονικών ριζών], αυξάνεται δραστικά με την αξονική πρόσδεση ιμιδαζολίων στα κέντρα του Fe. Σε πορφυρινικά συστήματα, ο σχηματισμός τέτοιων κέντρων υψηλής οξειδωτικής κατάστασης του Fe, φαίνεται να αποτελεί τα ενεργά κέντρα για την αποικοδόμηση της PCP[18-21].

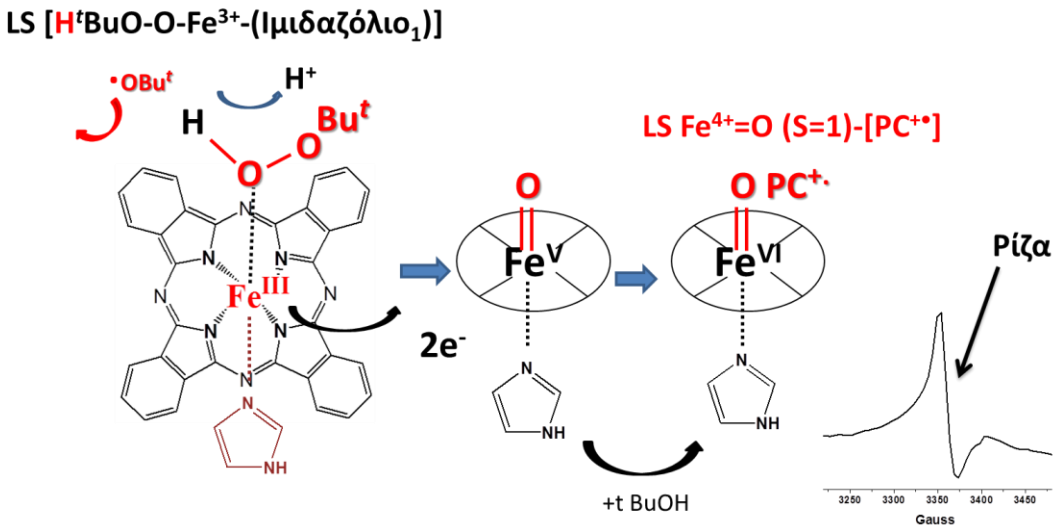
Στο Σχήμα 9.30 παρουσιάζονται τα EPR φάσματα παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων των δύο συστημάτων.



Σχήμα 9.30. Φάσματα EPR παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων **(A)** του συστήματος [FePc:**ιμιδαζόλιο**$_1$] απουσία O_2 (i), όπου ακολουθεί η οξείδωση του δείγματος για t = 1min (ii), 3 min (iii), 5min (iv) και (v)10min και (B) του συστήματος [FePc:**CH_3-ιμιδαζόλιο**$_1$] απουσία O_2 (i), όπου η οξείδωση του δείγματος για t = 1min (ii), 3 min (iii), 5min (iv) και (v)10min.

Στα φάσματα αυτά δεν ανιχνεύονται σήματα που αποδίδονται σε ακέραια σπιν, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι ο οξειδωτικός κύκλος του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH] ή [FePc:CH_3-ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH] εξελίσσεται σε υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις μέσα από καταστάσεις χαμηλού σπιν. Συμπερασματικά, τα

αποτελέσματα δείχνουν ότι ***απουσία O_2***, τα συστήματα [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] και [FePc:CH_3-ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] εξελλίσονται σε σύμπλοκα **LS Fe^{4+}=O (S=1)-[κατιονική ρίζα φθαλοκυανίνης (S=1/2)].** Από τον οξειδωτικό κύκλο της αρχικής FePc, απουσία O_2, απουσιάζει ο σχηματισμός υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων ακέραιου και ημιακέραιου σπιν (Παράρτημα ΙΙ-Σχήμα ΙΙ.8), γενονός που επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό ότι τα κέντρα LS [H^tBuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)] οδηγούνται στην κατάσταση **Fe^{4+}=O (S=1)-[κατιονική ρίζα φθαλοκυανίνης (S=1/2)]** και **αποτελούν τα ενεργά καταλυτικά είδη του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο].** Από τη σύγκριση των δύο καταλυτικών συστημάτων, απουσία O_2, λαμβάνοντας υπόψην και τα καταλυτικά αποτελέσματα, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι για την αποικοδόμηση της PCP είναι απαραίτητη η προσθήκη ιμιδαζολίου, όπου οδηγεί στο σχηματισμό των κέντρων Fe^{4+} που αποτελούν τα ενεργά δραστικά καταλυτικά ενδιάμεσα. Στο Σχήμα 9.31, παρουσιάζουμε σχηματική απεικόνιση των κέντρων LS [Fe^{4+}=O (S=1)-[$PC^{+\bullet}$] για το σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH].

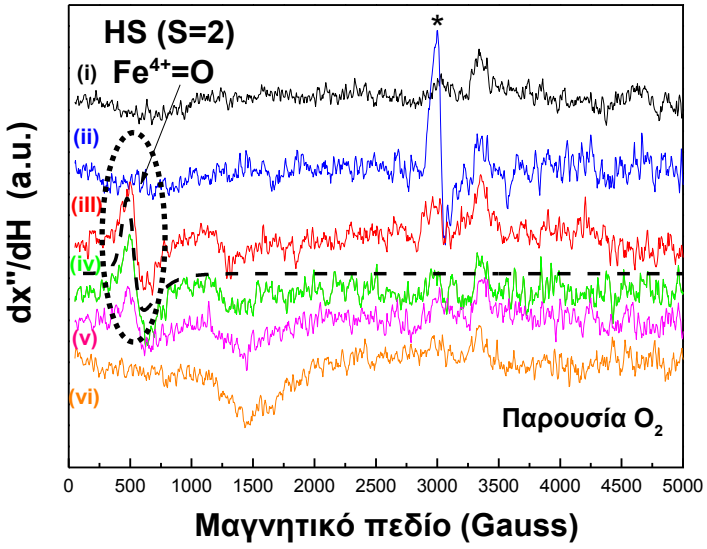


Σχήμα 9.31. Σχηματική απεικόνιση κέντρων LS [Fe^{4+}=O (S=1)-[$PC^{+\bullet}$] που σχηματίζονται κατά τον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH] απουσία ατμοσφαιρικού O_2.

9.4.2. Μελέτη σχηματισμού υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων Fe^{4+} στη FePc, παρουσία O_2

Παρουσία ατμοσφαιρικού O_2, στα φάσματα EPR κάθετης πόλωσης μικροκυμάτων, όπως παρουσιάζονται στα Σχήματα 9.22Β και 9.23Β, για τα συστήματα [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH] και [FePc: CH_3-ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH], αντίστοιχα, δεν εντοπίζονται σήματα που αποδίδονται σε κέντρα LS [Fe^{4+}=O (S=1)-[$PC^{+\bullet}$]. Αντιθέτως, στα EPR φάσματα παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων, Σχήματα 9.32 και 9.33 για τα συστήματα [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-

BuOOH] και [FePc:CH_3-ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH], αντίστοιχα, παρουσία ατμοσφαιρικού O_2, ανιχνεύονται ακέραια σπιν, κατά τη διάρκεια του οξειδωτικών κύκλων.



Σχήμα 9.32. Φάσμα EPR παράλληλου προσανατολισμού πόλωσης του συστήματος **[FePc:Ιμιδαζόλιο$_1$] παρουσία *O$_2$*** (i), για χρόνο οξείδωσης t = 1min (ii), 2 min (iii), 3min (iv),5min (v) και 10min (vi). Το φάσμα θεωρητικής προσοίωσης παρουσιάζεται με διακεκομένη γραμμή.

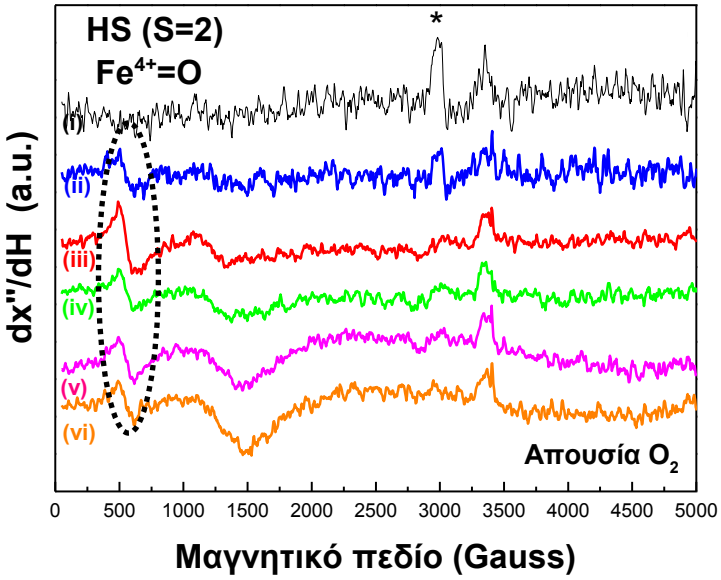
Στο φάσμα EPR παράλληλου προσανατολισμού πόλωσης του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH] μετά από 3 λεπτά χρόνο οξείδωσης, ανιχνεύουμε ένα ισχυρό g=12 σήμα ακέραιου σπιν, (Σχήμα 8.30(iii)). Το φάσμα αυτό εμφανίσθηκε όταν το σήμα που αντιστοιχεί στο σχηματιμό των LS [^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)] μηδενίστηκε. Το φάσμα αυτό προσομοιάστηκε θεωρητικά (Σχήμα 9.32- διακεκομένη γραμμή), με παραμέτρους Δ= 1.794 cm^{-1} και E = 0.03 cm^{-1} (Πίνακας 9.9) Στη βιβλιογραφία όμοια σήματα καταγράφονται σε HS Fe^{4+}=O (S=2) σύμπλοκα [112, 275]. Έτσι αποδίδουμε τα κέντρα αυτά στο σχηματισμό μονομερών **Fe^{4+}=O HS (S=2)** κέντρων. Σε αιμικά σύμπλοκα, τα κέντρα αυτά είναι δύσκολο να παγιδευθούν και να καταγραφούν καθώς ανιχνεύονται υπό ειδικές συνθήκες, όπως περιγράψαμε στο κεφάλαιο 4. Σύμφωνα με τη θεωρία των φασμάτων EPR ακέραιου σπιν [75,81] η ανάλυση του Σχήματος S=2 συστημάτων ακέραιου σπιν, είναι ευαίσθητη στην αλληλεπίδραση των τιμών Δ και E και στην ενδεχόμενη κατανομή τους. Αλλαγές στις παραμέτρους αυτές μπορεί να οδηγήσουν σε μεγάλες αλλαγές στο Σχήμα και την ένταση του φάσματος.

Πίνακας 9.9. Παράμετροι EPR των κέντρων HS Fe^{4+}=O που σχηματίζονται κατά τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] παρουσία O_2, σε σύγκριση με βιβλιογραφικές τιμές

	$\Delta(cm^{-1})$	$E/D(cm^{-1})$	
Fe^{4+}=O(S=2)	1,794	0,03	Παρούσα μελέτη
Fe^{4+}=O (S=2)	+4,0	0,03	[115]

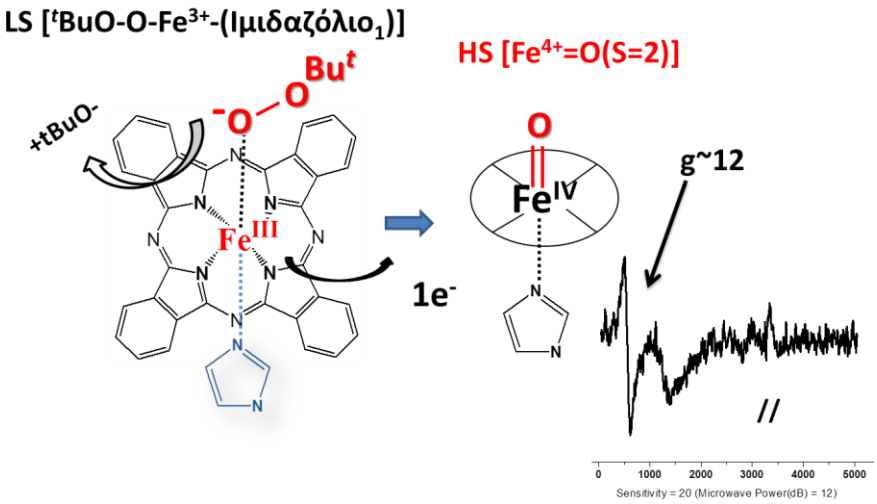
Η γρήγορη εξέλιξη των κέντρων Fe^{4+}=O (S=2) υποδεικνύει ότι τα κέντρα αυτά είναι καταλυτικά ενεργά. Σε παρατεταμένους χρόνους οξείδωσης (t>10min), δημιουργείται ένα νέο τύπου φαρδύ σήμα με g~4, το οποίο δεν εξελίσσεται περαιτέρω και συνεπώς τα κέντρα αυτά είναι καταλυτικά ανενεργά. Πιθανότατα τα κέντρα αυτά σχετίζονται με τα καταλυτικά μη ενεργά κέντρα g~ 4 και g~2 που περιγράφονται από το φάσμα EPR κάθετης πόλωσης μικροκυμάτων σε παρατεταμένους χρόνους οξείδωσης (Σχήμα 9.22Α). Επιπλέον, το σήμα που επισημαίνεται με το σύμβολο (*), στο Σχήμα 9.33, αποτελεί μέρος των σημάτων Fe^{3+} χαμηλού σπιν που ανιχνεύονται στη μέγιστη πιθανότητα μετάβασης σε λειτουργία κάθετη πόλωσης μικροκυμάτων, του Σχήματος 9.22Α. Είναι γνωστό από τον Hendich *et al.*[114] ότι τα σήματα ημικαέραιου σπιν εμφανίζουν μη μηδενική ένταση σε παράλληλη πόλωση μικροκυμάτων, εξαιτίας της μη-τέλειας πόλωσης του πεδίου H_1 στην κοιλότητας EPR διπλής λειτουργίας.

Στο Σχήμα 9.33 παρουσιάζουμε το φάσμα EPR παράλληλου προσανατολισμού πόλωσης του συστήματος [FePc:CH_3-Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] στο οποίο ανιχνεύουμε όμοιο g=12 σήμα, μέσα σε 1 λεπτό από την προσθήκη του οξειδωτικού (Σχήμα 9.33 iv, v, vi). Το φάσμα αυτό δημιουργήθηκε, όταν το σήμα που αντιστοιχεί στο σχηματιμό των LS [^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(CH_3-Ιμιδαζόλιο$_1$)] μηδενίστηκε. Βασιζόμενοι στην προηγούμενη ανάλυση αποδίδουμε το σήμα αυτό και πάλι στο σχηματισμό κέντρων **HS Fe^{4+}=O (S=2),** τα οποία όμως δημιουργούνται ταχύτατα σε σχέση με το σύστημα [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]. Οι διαφορές δικαιολογούνται εφόσον το ποσοστό των κέντρων LS [^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(CH_3-Ιμιδαζόλιο$_1$)] που σχηματίζονται και οδηγούνται σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις καθώς και οι κινητικές τους, διαφέρουν σε σχέση με το σύστημα [FePc: Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH], όπως αναλύσαμε σε προηγούμενη παράγραφο.



Σχήμα 9.33. Φάσμα EPR παράλληλου προσανατολισμού πόλωσης του συστήματος **[FePc:CH_3-Ιμιδαζόλιο$_1$] παρουσία O_2** (i), για χρόνο οξείδωσης t = 1min (ii), 2 min (iii), 3min (iv),5min (v) και 10min (vi).

Στο Σχήμα 9.34 παρουσιάζουμε τη σχηματική απεικόνιση σχηματισμού των κέντρων HS Fe^{4+}=O (S=2).



Σχήμα 9.34. Σχηματική απεικόνιση σχηματισμού των κέντρων HS Fe^{4+}=O (S=2) κατά τον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο:PCP:*t*-BuOOH] παρουσία O_2

Συνεπώς με την τεχνική EPR διπλής πόλωσης μικροκυμάτων μπορούμε υπό ειδικές συνθήκες να κατγράψουμε υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις ακέραιου σπιν που σχηματίζει ο Fe καταλυτικό του κύκλο. Συνοπτικά καταλήγουμε στα παρακάτω αποτελέσματα:

[i] Παρουσία ατμοσφαιρικού O_2, κατά τον οξειδωτικό κύκλο σχηματίζονται κέντρα **HS Fe^{4+}=O** (S=2) που αποτελούν τα καταλυτικά ενεργά ενδιάμεσα των συστημάτων [FePc:Ιμιδαζόλιο:PCP:*t*-BuOOH] και [FePc:CH_3-Ιμιδαζόλιο:PCP:*t*-BuOOH] τα οποία σχηματίζονται από την οξείδωση των κέντρων LS [^{t}BuO-O-Fe^{3+}-((CH_3-)Ιμιδαζόλιο$_1$)].

[ii] Απουσία ατμοσφαιρικού O_2 σχηματίζονται κέντρα **[LS Fe^{4+}=O-$Pc^{+\bullet}$]** που αποτελούν τα καταλυτικά ενεργά ενδιάμεσα των συστημάτων [FePc:Ιμιδαζόλιο:PCP:*t*-BuOOH] και [FePc:CH_3-Ιμιδαζόλιο:PCP:*t*-BuOOH] από την οξείδωση των κέντρων LS [H^{t}BuO-O-Fe^{3+}-((CH_3-)Ιμιδαζόλιο$_1$)].

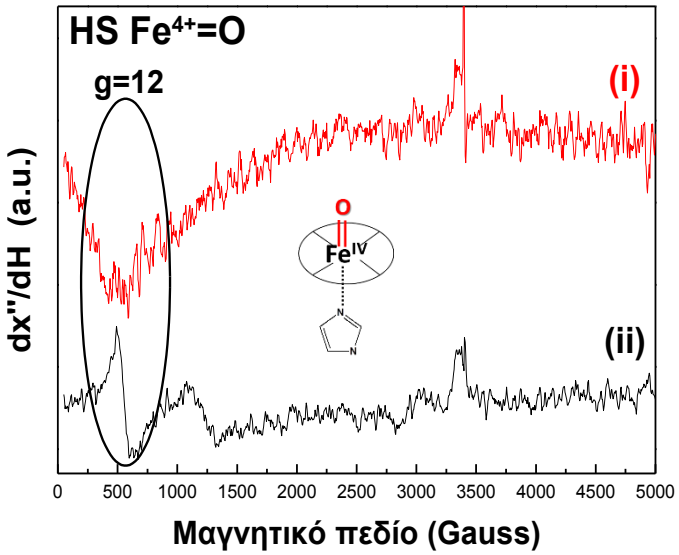
[iii] Κατά τον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:*t*-BuOOH],[*] όπου δεν έχουμε προσθέσει ιμιδαζόλιο δε σχηματίζονται οι δύο υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις Fe^{4+}=O χαμηλού και υψηλού σπιν. Συνεπώς μόνο τα κέντρα (LS [(**H**)^{t}BuO-O-Fe^{3+}-((CH_3-)Ιμιδαζόλιο$_1$)] σχηματίζουν τις καταστάσεις αυτές.

9.4.3. Μελέτη επίδρασης ατμοσφαιρικού O_2 στην ομάδα (H) των κέντρων LS [H^{t}BuO-O-Fe^{3+}-Ιμιδαζόλιο$_1$)]

Με βάση τα μέχρι τώρα αποτελέσματα το ατμοσφαιρικό O_2 φαίνεται να έχει σημαντική επίδραση στο πρωτόνιο H^+ του *t*-BuOOH. Για να επιβεβαιώσουμε την υπόθεση αυτή, προσθέσαμε στο σύστημα FePc:CH_3-ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH **απουσία O_2**, τριεθυλαμίνη (Et_3N), ως βάση για την αποπροτωνίωση του *t*-BuOOH, αμέσως μετά το σχηματισμό των κέντρων LS [**H**^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(CH_3-Ιμιδαζόλιο$_1$)]. Σε αυτήν την περίπτωση η οξείδωση των κέντρων σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις εξελίσσεται όπως στο σύστημα FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH **παρουσία O_2**, όπου στο Parallel mode (Σχήμα 9.35) φάσμα EPR μέσα με 1min ανιχνεύουμε κέντρα ακέραιου σπιν με g~12, και το σήμα αυτό μεγιστοποιείται σε χρόνο 3 λεπτών από την προσθήκη του οξειδωτικού. Το φάσμα αυτό που παρουσιάζεται συγκριτικά με το parallel-mode EPR φάσμα των κέντρων HS Fe^{4+}=O αποδίδεται σε σχηματισμούς κέντρων HS Fe^{4+}=O ωστόσο εμφανίζεται διαφοροποιημένο ως προς το Σχήμα του, καθώς όπως αναλύσαμε στο κεφάλαιο 4, σύμφωνα με τη θεωρία φασμάτων EPR ακέραιου σπιν[114, 115] η ανάλυση του σχήματος τέτοιων S=2 συστημάτων, είναι ευαίσθητη στην αλλαγή του χημικού περιβάλλοντος. Συνεπώς, τα κέντρα LS [**H**^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(CH_3-Ιμιδαζόλιο$_1$)] απουσία O_2 οξειδώνονται στην κατάσταση HS Fe^{4+}=O (S=2), όταν

[*] Παράρτημα ΙΙ-Σχήμα ΙΙ.9

εισάγουμε στο σύστημα μία βάση, η οποία απομακρύνει το προτώνιο από το *t*-BuOOH ενώ η κατάσταση LS [Fe^{4+}(S=1)=O-Pc(S=1/2)] δε σχηματίζεται πλέον.



Σχήμα 9.35. Φάσμα EPR παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων **(i)** του συστήματος [FePc:CH_3-ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH] **απουσία O_2**, όπου προστέθηκε **Et_3N**, αμέσως μετά το σχηματισμό των κέντρων LS [H^tBuO-O-Fe^{3+}-((CH_3-)Ιμιδαζόλιο$_1$)]), οδηγώντας το στην κατάσταση HS Fe^{4+}=O (S=2) και **(ii)** του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH] **παρουσία O_2, όπου σε t=3min καταγράφουμε το σήμα** HS Fe^{4+}=O (S=2) που προέρχεται από την οξείδωση και αποπρωτονίωση των κέντρων LS [H^tBuO-O-Fe^{3+}-Ιμιδαζόλιο$_1$)].

9.4.4. Συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη των υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων Fe^{4+} της Pc με φασματοσκοπία EPR

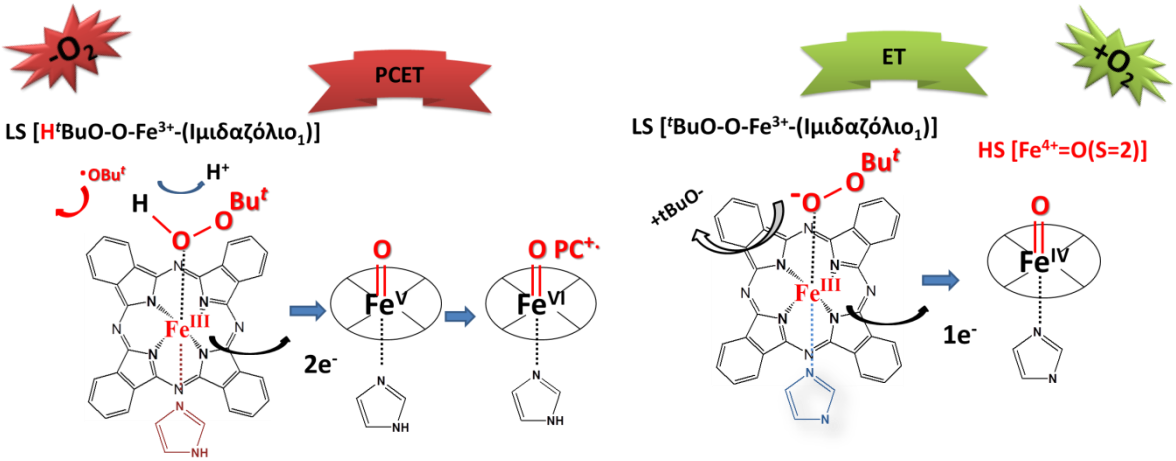
Η μελέτη του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] αποκαλύπτει τα διαφορετικά υψηλά οξειδωτικά Fe-ενδιάμεσα που σχηματίζονται στη FePc παρουσία/απουσία ατμοαφαιρικού O_2. Στα μέχρι τώρα βιβλιογραφικά δεδομένα αναφέρεται ότι μόνο το χημικό περιβάλλον του οξειδωτικού που χρησιμοποιείται κατά τον καταλυτικό κύκλο των Fe-φθαλοκυανινών μπορεί επιδράσει στο σχηματισμό διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων του Fe (LS Fe^{4+}(S=1)-$PC^{+\bullet}$) ή HS Fe^{4+}=O (S=2))[34 25]. Με την παρούσα μελέτη, αποδεικνύουμε για πρώτη φορά ότι ένας συνθετικός Fe-καταλύτης μπορεί να δράσει οξειδωτικά *μέσω διαφορετικών μηχανισμών ET ή PCET,* ανάλογα με το περιβάλλων O_2, όπου, το ατμοσφαιρικό O_2 δεσμεύεται στα κέντρα Fe της Pc, όπως περιγράψαμε πιο πάνω, επιδρώντας στον καταλυτικό κύκλο του συστήματος.

Ανακαφελαιώντας από τη μέχρι τώρα μελέτη καταλήγουμε στα εξής **συμπεράσματα**:

I. Όταν χρησιμοποιούμε ιμιδαζόλιο ως συγκαταλύτη, η ύπαρξη του ατμοσφαιρικού O_2 μπορεί να διαφοροποιήσει σημαντικά τις αναλογίες των κέντρων Fe HS/LS. Η παρουσία του ατμοαφαιρικού O_2 μειώνει τον πληθυσμό των κέντρων LS καθώς αναστέλλει την αξονική δέσμευση των ιμιδαζολίων στα κέντρα Fe της Pc. Προστατεύοντας το ε-N του ιμιδαζολίου με μία μέθυλ-ομάδα, όπου αντί για ιμιδαζόλιο χρησιμοποιούμε το CH_3-ιμιδαζόλιο, αναστέλλεται αυτή η επίδραση, υποδεικνύοντας ότι η επίδραση του O_2 στο ιμιδαζόλιο σχετίζεται με την ε-N θέση στο μόριο του ιμιδαζολίου.

II. Διαφορετικά είδη υψηλών οξειδωτικών ενδιάμεσων (Fe^{4+} χαμηλού ή υψηλού σπιν) σχηματίζονται στο σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο] ανάλογα με την παρουσία ή μη του ατμοσφαιρικού O_2. Αυτά τα διαφορετικά ενδιάμεσα αποτελούν ένδειξη δύο διαφορετικών **διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων στον καταλύτη FePc.** Παρουσία ατμοσφαιρικού O_2, κατά τον οξειδωτικό κύκλο σχηματίζονται κέντρα **HS Fe^{4+}=O** (S=2) τα οποία σχηματίζονται από την οξείδωση των κέντρων LS [^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)], μέσω **διεργασίας ET (απομάκυνση 1e^-)**. Εν αντιθέσει, απουσία ατμοσφαιρικού O_2 σχηματίζονται κέντρα **[LS Fe^{4+}=O-$Pc^{+\bullet}$]** που προέρχονται από την οξείδωση των κέντρων LS [H^{t}BuO-O-Fe^{3+}-Ιμιδαζόλιο$_1$)], μέσω **διεργασίας PCET** (**απομάκρυνση 2e^-** από το κέντρο του Fe **και H^+** από την ομάδα t-BuOOH η οποία είναι αξονικά δεσμευμένη στα κέντρα Fe)

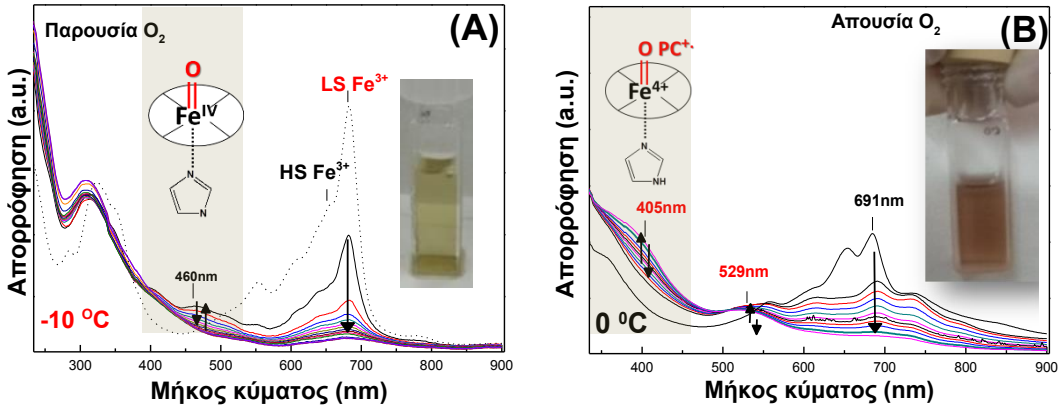
Η οξείδωση των κέντρων Fe^{3+} σε HS Fe^{4+}=O (S=2) είναι μία αντίδραση οξείδωσης του Fe μέσω ενός e^-, ενώ η οξείδωση των κέντρων Fe^{3+} σε [LS Fe^{4+}=O-$Pc^{+\bullet}$] είναι αντίδραση οξείδωσης μέσω δύο e^- [33], καθώς ο σχηματισμός της κατάστασης αυτής απαιτεί το σχηματισμό της παροδικής κατάστασης Fe^{5+}=O, η οποία προκαλεί την οξείδωση του δακτυλίου της Pc σχηματίζοντας την [Pc-κατιονική ρίζα ή $Pc^{+\bullet}$] συζευμένη με κέντρα LS Fe^{4+}=O (S=1) [25, 33, 303]. Οι διαφορετικές αυτές διεργασίες απεικονίζονται στο Σχήμα 9.36.



Σχήμα 9.36. Σχηματική απεικόνιση υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων που σχηματίζονται κατά τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH], μέσω PCET και ET διεργασιών.

9.4.5. Μελέτη του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:tBuOOH] με φασματοσκοπία UV-Vis χαμηλών θερμοκρασιών και ταυτοποίηση υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων

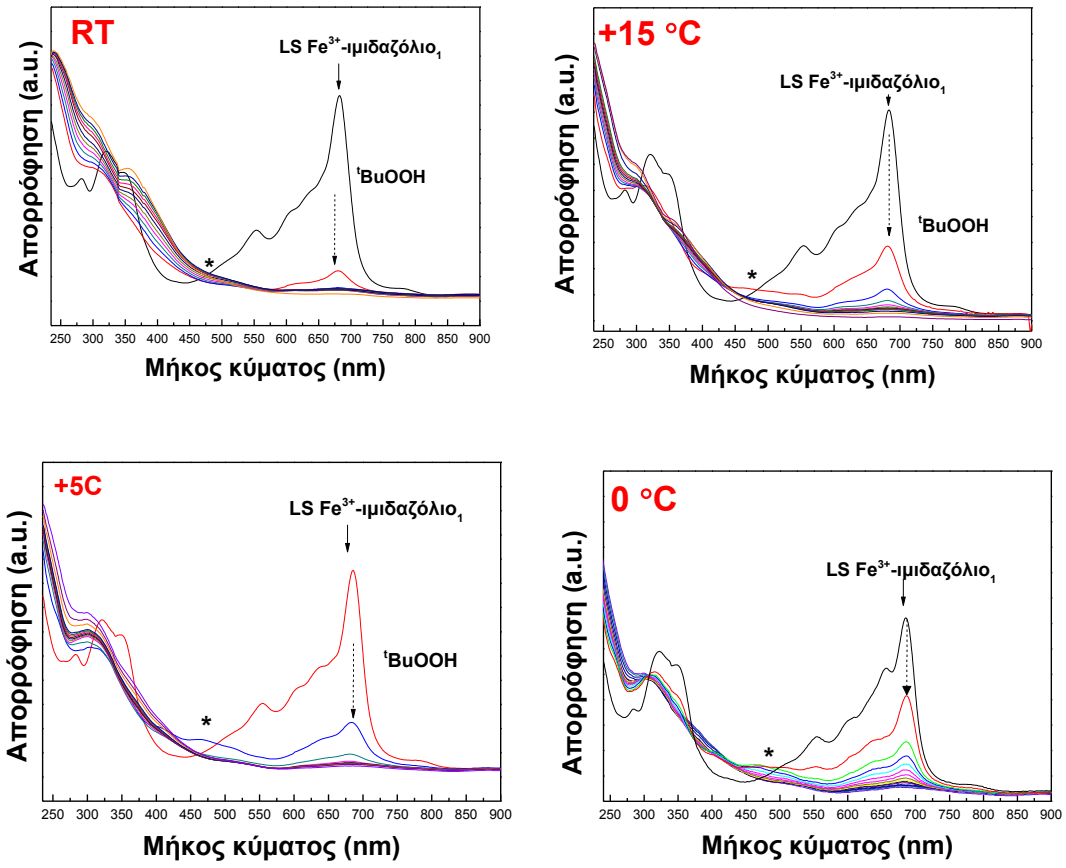
Για την ανίχνευση των υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων, που σχηματίζονται κατά τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:tBuOOH] σε συνθήκες παρουσίας και απουσίας ατμοσφαιρικού O_2, χρησιμοποιήσαμε επιπλέον τη φασματοσκοπία UV-Vis χαμηλών θερμοκρασιών. Η μελέτη αυτή αποτέλεσε τη βάση για τη θερμοδυναμική σύγκριση των διαφορετικών ειδών Fe^{4+} που σχηματίζονται κατά τη δειάρκεια του καταλυτικού κύκλου [102, 304]. Οι κινητικές των αντιδράσεων καταγράφηκαν (i) παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 και (ii) απουσία ατμοσφαιρικού O_2. Στα Σχήματα 9.37Α και 9.37Β, παρουσιάζουμε συγκριτικά τα φάσματα UV-Vis των κινητικών εξέλιξης του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] παρουσία και απουσία ατμοσφαιρικού O_2 αντίστοιχα.

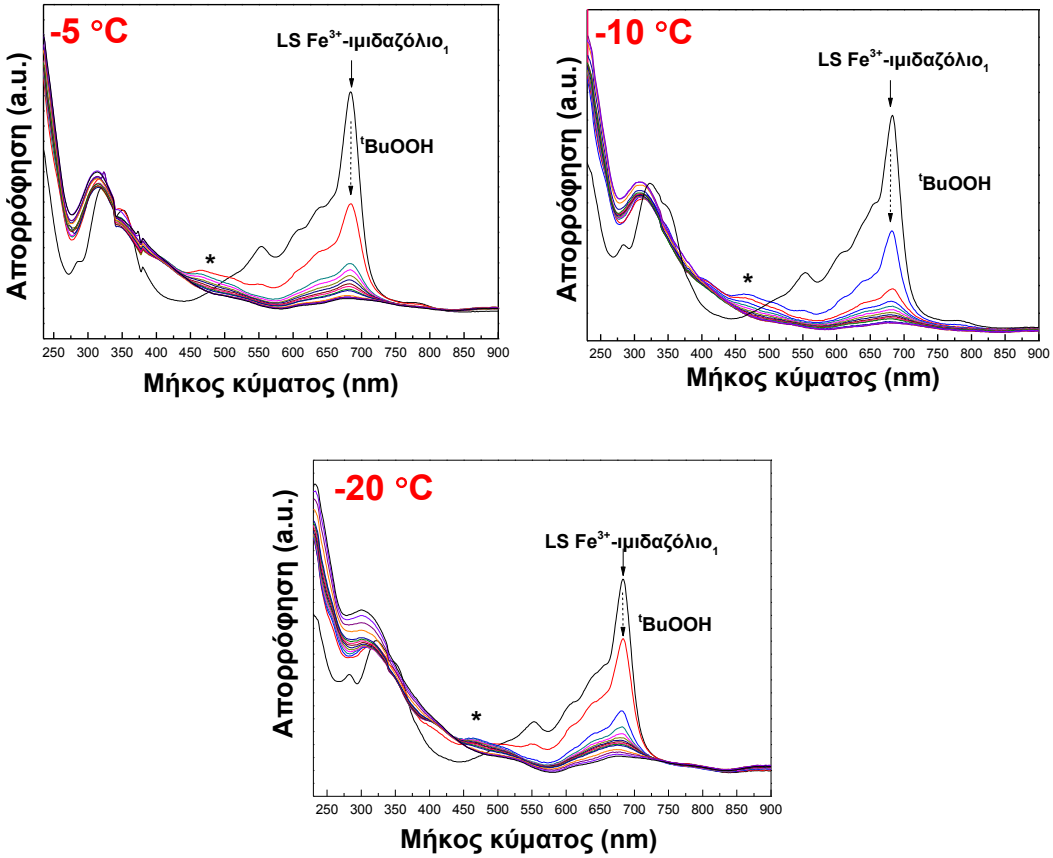


Σχήμα 9.37. Φάσματα UV-Vis χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:t-BuOOH] **(Α) παρουσία O_2** στους -10 ^{0}C και **(Β) απουσία O_2** στους 0 ^{0}C. Οι κινητικές καταγράφηκαν εντός 45min σε καταλυτικές συνθήκες [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]=[1:1:100]

Παρουσία ατμοσφαιρικού O_2, μετά την προσθήκη του *t*-BuOOH το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε γρήγορα από έντονο μπλέ (για το σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο]) σε πράσινο-καφέ και τελικά σε ανοιχτό κίτρινο (ένθετη φωτογραφία Σχήματος 9.37Α). Σε αντίθεση, **απουσία ατμοσφαιρικού O_2** (Σχήμα 9.37Β) το χρώμα της αντίδρασης διέφερε πολύ, καθώς μετατράπηκε από μπλε σε καφέ και στη συνέχεια σε ροζ-καφέ το οποίο παρέμεινε αμετάβλητο (ένθετη φωτογραφία Σχήματος 9.37Β). Ο Afanasiev *et al.* [50] απέδωσαν το ροζ χρώμα του συμπλόκου της FePc σε σχηματισμό κατιονικής ρίζας φθαλοκυανίνης ($PC^{\bullet+}$).

Στο Σχήμα 9.38 παρουσιάζουμε τα φάσματα UV-Vis της χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:t-BuOOH] παρουσία O_2 σε θερμοκρασιακό εύρος από +5 ^{o}C έως -20 ^{0}C.



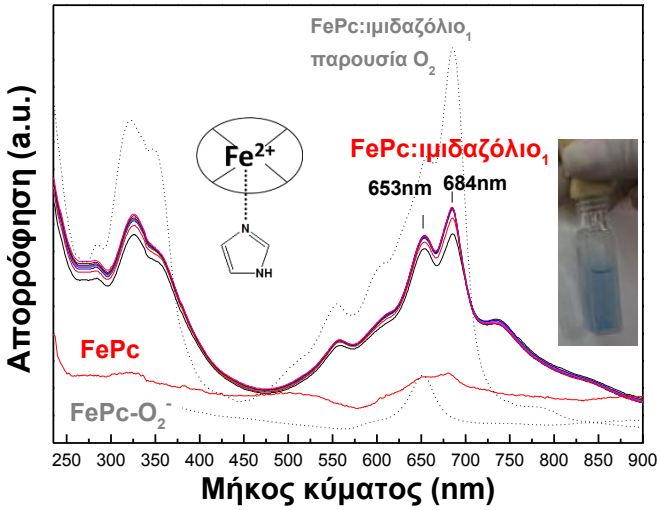


Σχήμα 9.38. Φάσματα UV-Vis της χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:t-BuOOH] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 σε θερμοκρασιακό εύρος από +5 ^oC έως -20 ^0C. Με (*) επισημαίνεται ο σχηματισμός της κορυφής στα 460 nm. Οι κινητικές καταγράφηκαν εντός 45min σε καταλυτικές συνθήκες [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]=[1:1:100]

[FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]=[1:1:100] παρουσία O_2: Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι μετά την προσθήκη 100 ισοδύναμων t-BuOOH/FePc, οι κορυφές στα 681nm καθώς και στα 654 nm οι οποίες αποδίδονται στο σχηματισμό κέντρων Fe^{3+}, μειώθηκαν ραδγαία και η απόσβεση αυτή των δυο κορυφών συνοδεύεται από την εμφάνιση ενός νέου σήματος στα 460nm, το οποίο εχει πολύ μικρή διάρκεια ζωής στις καταλυτικές αυτές συνθήκες. Οι Kostka *et al.* [113] απέδωσαν την κορυφή στα 450nm στη δημιουργία κέντρων Fe^{4+}. Επιπλέον, οι Lacy *et al.*[114] απέδωσαν το σχηματισμό οξο-Fe^{4+} συμπλόκων σε κύρια κορυφή στα 440 nm. Στο δικό μας σύστημα η περιοχή εμφανίζεται μετατοπισμένη στα 460nm. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά και λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα EPR, επιβεβαιώνουμε και πάλι ότι η οξείδωση των κέντρων LS[^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$] οδηγεί στο σχηματισμό κέντρων HS Fe^{4+}=O. Από τα φάσματα UV-Vis της χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:t-BuOOH]

παρουσία O_2, τα κέντρα αυτά σχηματίζονται ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης υπό τις καταλυτικές αυτές συνθήκες.*

[FePc:ιμιδαζόλιο]=[1:1] απουσία O_2: Το φάσμα UV-Vis της αρχικής FePc/CH_2Cl_2 απουσία ατμοσφαιρικού O_2 (κόκκινη γραμμή-Σχήμα 8.37) εμφανίζει μεγάλες διαφορές σε σύγκριση με το φάσμα UV-Vis της αρχικής FePc/CH_2Cl_2 παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 (διακεκομμένη μαύρη γραμμή-Σχήμα 8.37). Πιο αναλυτικά, η FePc/CH_2Cl_2 εμφανίζει δύο κύριες κορυφές στα 684nm και 653, οι οποίες μετά την προσθήκη του ιμιδαζολίου (FePc:ιμιδαζόλιο]=[1:1] απουσία O_2), αυξάνονται σε ένταση δεν μετατοπίζονται. Η μικρή αύξηση των κορυφών στα 684nm και 653 nm του συστήματος [FePc:ιμιαδαζόλιο$_1$] σε σχέση με την αρχική FePc αποδίδεται σε μετάβαση μεταφοράς φορτίου από το Fe προς τον αξονικό υποκαταστάτη (ιμιδαζόλιο) στην κατάσταση LS Fe^{2+}-(Ιμιδαζόλιο)$_1$ [48, 293]. Επιπλέον, σύμφωνα με τους Fukuda *et al.*, οι χαμηλής έντασης φαρδιές κορυφές μεταξύ 750-850nm αποδίδονται σε κέντρα Fe^{2+} [293]. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα EPR.



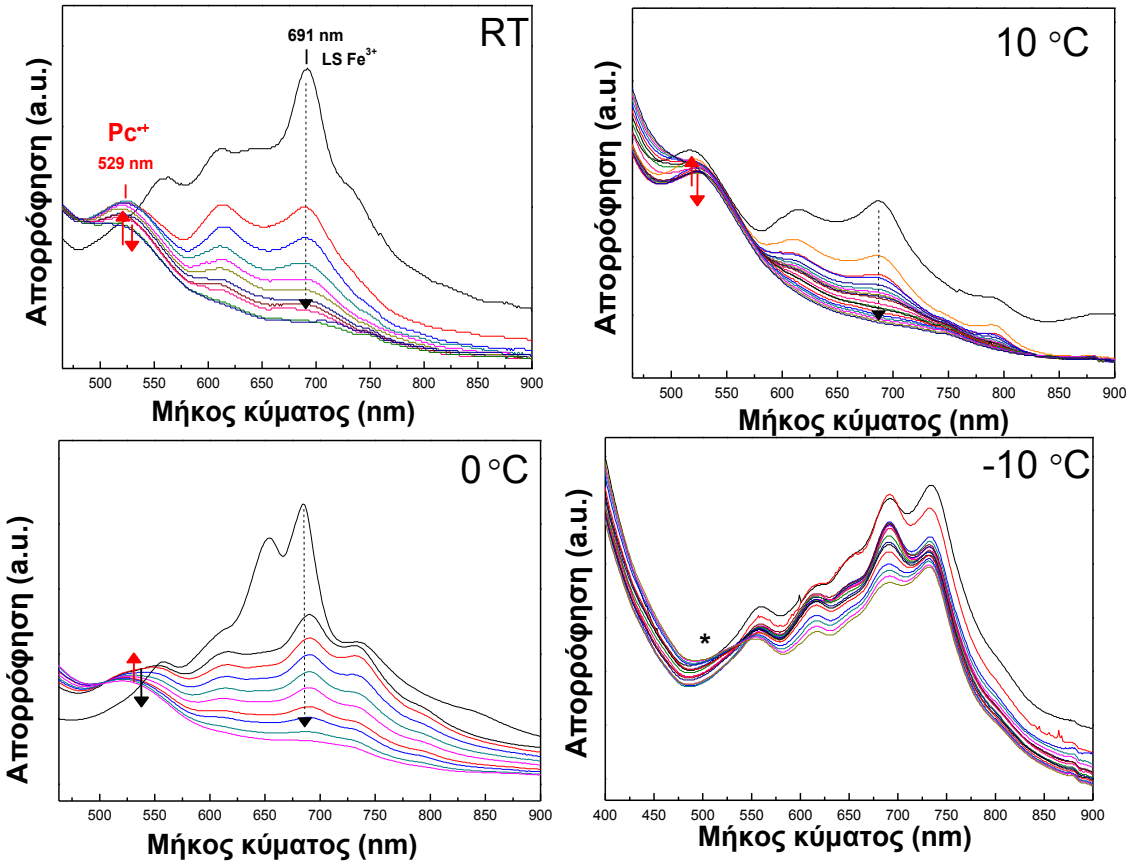
Σχήμα 9.39. Φάσμα UV-Vis της χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο]=[1:1] απουσία ατμοσφαιρικού O_2 στους +0 ºC έως -20 ^{0}C, εντός 30 min. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζουμε στο ίδιο διάγραμμα το φάσμα της αρχικής FePc παρουσίας (διακεκομμένη γραμμή) και απουσία ατμοσφαιρικού O_2 (κόκκινη γραμμή).

Επιπλέον, το ευρύ σήμα περίπου στα 840nm σύμφωνα με τον Kennedy *et al.*[47, 181] αποδίδεται σε ασθενείς μεταβάσεις φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο (ligand-to-metal charge-transfer *bands* (*LMCT*)) πέντε-υποκατεστημένων συμπλόκων των Fe-φθαλοκυανινών, τα οποία μπορούν να αποδοθών σε μεταβάσεις συμπλόκων FePc-

* [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]=[1:1:100]

ιμιδαζολίων. Σε αντίθεση, τα έξι-υποκατεστημένων (six-coordinate) σύμπλοκα εμφανίζουν κορυφή στην ζώνη Q στα 690nm με μια ασθενή κορυφή στα 785nm όπως παρατηρήθηκε για το σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο]=[1:1] παρουσία O_2, εξαιτίας του σχηματισμού συμπλόκων ιμιδαζολίου-Fe-OO^{-} [47, 181, 235]. Επιπλέον, στο ηλεκτρονιακό φάσμα του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο] παρουσία και απουσία O_2 δεν ανιχνεύονται κορυφές στα 630nm οι οποίες είναι χαρακτηριστικές δημιουργίας μ-οχο γεφυρωμένων συμπλόκων φθαλοκυανίνης [286] ή στα 625nm χαρακτηριστικές δημιουργίας μ-άζωτο διμερών φθαλοκυανίνης [305, 306].

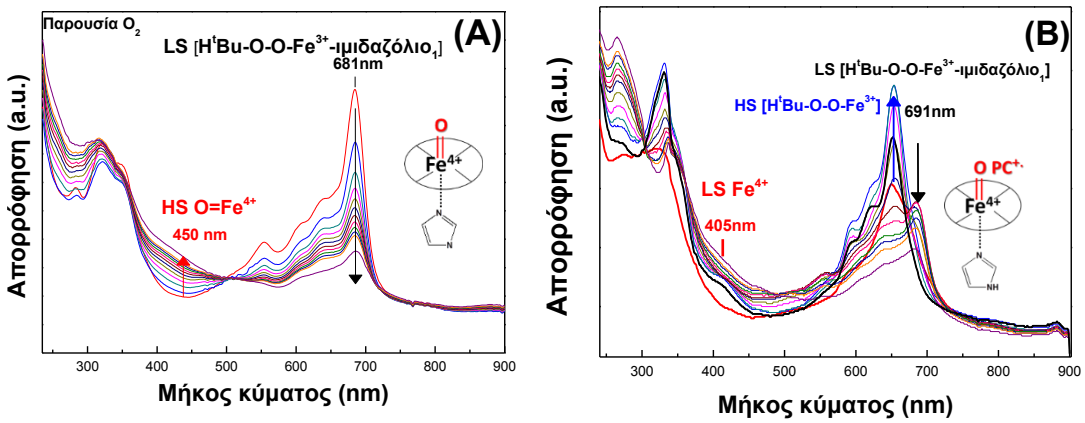
[FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]=[1:1:100] απουσία O_2: Η οξείδωση του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο] απουσία O_2 εμφανίζει εμφανείς διαφορές σε σχέση με το ίδιο σύστημα παρουσία O_2, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.38. Πιο αναλυτικά, μετά την προσθήκη, 100 ισοδύναμων *t*-BuOOH/FePc δημιουργείται ραγδαία μία κορυφή με λ_{max} στα 691nm αποδίδεται σε σχηματισμός κέντρων LS [H^{t}Bu-O-O-Fe^{3+}-ιμιδαζόλιο$_1$], οποία ταχύτατα αρχίζει να φθίνει με αποτέλεσμα το σχηματισμό δύο νέων ευρείων κορυφών στα 405 nm και στα 529 nm. Σε πορφυρινικά σύμπλοκα, ο Takahashi *et al.* [302] απέδωσαν την κορυφή στα 403nm στο σχηματισμό σύμπλοκων [Fe^{4+}=O-π-κατιονικών πορφυρινικών ριζών] από την οξείδωση κέντρων Fe^{3+}, χρησιμοποιώντας το ιμιδαζόλιο ως αξονικό υποκαταστάστη. Επιπλέον, σύμφωνα με τους Afanasiev *et al.* [50, 307] η ζώνη στα ~529 nm αποδίδεται στο σχηματισμό κατιονικής ρίζα από το δακτύλιο της φθαλοκυανίνης ($Pc^{+\bullet}$). Τα φάσματα UV-Vis της χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:t-BuOOH] απουσία ατμοσφαιρικού O_2 σε θερμοκρασιακό εύρος από +26,6 ºC έως -10 ^{0}C, παρουσιάζεται σε περιορισμένο μήκος κύματος (zoom) στο Σχήμα 8.38, έτσι ώστε να διακρίνεται με ευκρίνεια ο σχηματισμός της κορυφή στα 529 nm, που αποδίδεται στο σχηματισμό ρίζας ($Pc^{\bullet+}$) από το δακτύλιο της φθαλοκυανίνης. Η κορυφή αυτή σχηματίζει και αποσβένει ραγδαία ενώ οι ακραίες θερμοκρασίες (20ºC) δεν ευνοούν το σχηματισμό της κατάστασης αυτής.



Σχήμα 9.40. Φάσματα UV-Vis της χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:t-BuOOH] απουσία ατμοσφαιρικού O_2 σε θερμοκρασιακό εύρος από +26,6 ^oC έως -10 ^0C. Οι κινητικές καταγράφηκαν εντός 20min σε καταλυτικές συνθήκες [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]=[1:1:100]

Για να επιβεβαιώσουμε και πάλι το γεγονός ότι ο σχηματισμός των υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων προέρχεται από την οξείδωση των κέντρων κέντρων LS [(H)^{t}Bu-O-O-Fe^{3+}-ιμιδαζόλιο$_1$] καταγράψαμε την κινητική της χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] μειώνοντας την προσθήκη του οξειδωτικού σε 10 ισοδύναμα *t*-BuOOH/FePc[*], όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.41. Έτσι παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 (Σχήμα 8.39A) η σχηματιζόμενη κορυφή στα 450nm που αποδώθηκε κέντρα HS Fe^{4+}=O αναπτύσεται αργά καθώς αποσβένει η ένταση της κορυφής στα 681 nm, που αποδώθηκε σε προηγούμενη ανάλυσή μας, σε κέντρα LS [^{t}Bu-O-O-Fe^{3+}-ιμιδαζόλιο$_1$]. Στο ίδιο σύστημα [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]=[1:1:10] απουσία O_2 (Σχήμα 8.39B), διακρίνεται με σαφήνεια ότι η απόσβεση της κορυφής στα 691 nm που αποδώθηκε σε κέντρα LS [H^{t}Bu-O-O-Fe^{3+}-ιμιδαζόλιο$_1$] συνοδεύεται από το σχηματισμό δύο νέων κορυφών στα 405nm και ~530nm, ενώ η ένταση της κορυφής στα 651 nm που αποδίδεται σε κέντρα HS Fe^{3+} έχει μία πολύ αργύτερη κινητική εξέλιξη που δεν οδηγεί στο σχηματισμό υψηλών οξειδωτικών Fe^{4+} κέντρων, όπως επιβεβαιώσαμε και με φασματοσκοπία EPR.

[*] [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]=[1:1:100]



Σχήμα 9.41. Φάσματα UV-Vis χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:t-BuOOH] **(A) παρουσία O_2** στους 5^0C και **(B) απουσία O_2** στους 0 ^{0}C. Οι κινητικές καταγράφηκαν εντός 15min σε καταλυτικές συνθήκες [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH]=[1:1:10]

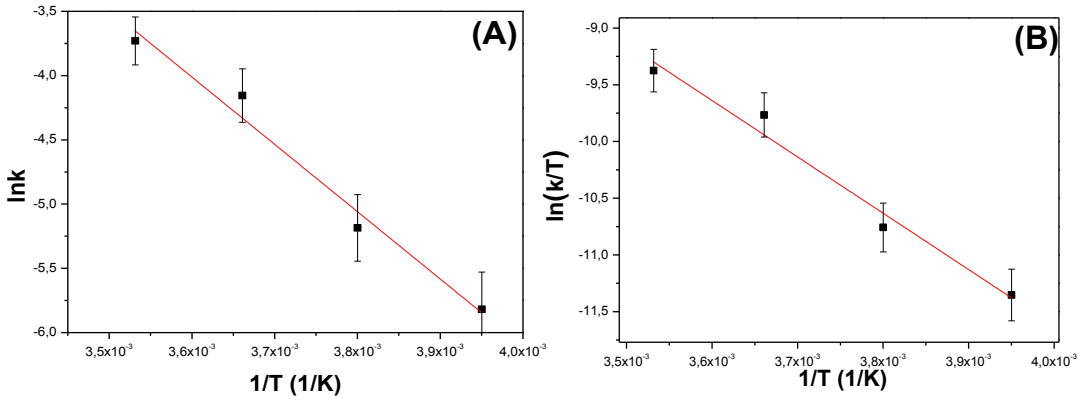
Από τη μελέτη του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] με φασματοσκοπία προκύπτουν τα εξής **συμπεράσματα**:

[i] Στα φάσματα UV-Vis του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] παρατηρούνται ζώνες που αποδίδονται στο σχηματισμό κέντρων Fe^{3+} HS and LS, εξαιτίας της πρόσδεσης του *t*-BuOOH στα μόρια της FePc[36].

[ii] **Παγίδευση υψηλών οξειδωτικών Fe^{4+} καταστάσεων**: Παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 στο σύστημα [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] ανιχνεύονται χαρακτηριστικές κορυφές κέντρων HS Fe^{4+}=O-(Ιμιδαζόλιο)$_1$ (S=2). Σε αντίθεση στο ίδιο σύστημα απουσία O_2 ανιχνεύθηκαν κορυφές χαρακτηριστικές δημιουργίας συμπλόκων LS [Fe^{4+}(S=1)=O (Ιμιδαζόλιο)$_1$]-[$PC^{+\bullet}$]. Καθώς στη βιομιμητική καταλυτική αποικοδόμηση της PCP έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως συνθετικά αιμικά σύμπλοκα σιδήρου, ο μηχανισμός αποικοδόμησής της θεωρείται ότι προέρχεται από υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις κέντρων Fe^{4+}=O [19, 26].

9.4.6. Θερμοδυναμική ανάλυση υψηλών οξειδωτικών ενεργών ενδιάμεσων Fe^{4+}

HS Fe^{4+}=O: Με βάση την απορρόφηση στα 460 nm από τα φάσματα UV-Vis του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] στις διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης υπολογίζουμε τις θερμοδυναμικές παραμέτρους σχηματισμού των κέντρων **HS Fe^{4+}=O** του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] ως εξής: Βασιζόμενοι στους ρυθμούς *(k)* της μεταβολής της έντασης στα 460 nm (Πίνακας 9.10), στο Σχήμα 9.42 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius [ln*k vs.* (1/T)] και Eyring-Polanyi $\left(ln\frac{k}{T}\right)$ *vs.* (1/T) με βάση τα οποία υπολογίζουμε τα θερμοδυναμικά μεγέθη όπως αναλύθηκε σε προηγούμενο παράγραφο.

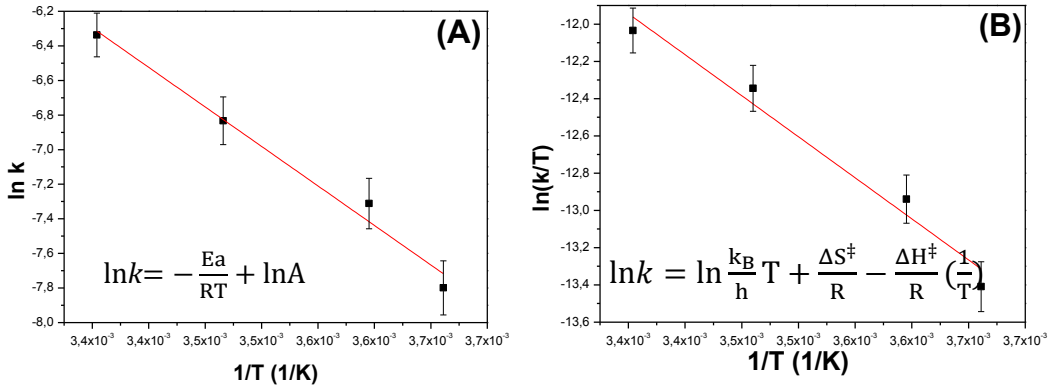


Σχήμα 9.42. **(A) Διάγραμμα Arrhenius**, ln*k* vs. (1/T), όπως προέκυψε από την κινητική του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] στα 460 nm που αποδώθηκε σε σχηματισμό κέντρων HS Fe^{4+}=O που σχηματίζονται κατά τον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] σε ατμοσφαιρικό O_2. (**B) Διάγραμμα Eyring-Polanyi** του ίδιου συστήματος.

LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$]: Με βάση την απορρόφηση στα 403 nm από τα φάσματα UV-Vis του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] στις διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης προσδιορίστηκε ο ρυθμός *k* σχηματισμού των κέντρων LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$] του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] (Πίνακας 9.10). Με βάση τους ρυθμούς αυτούς κατασκευάσαμε τα διαγράμματα Arrhenius και Eyring-Polanyi τα οποία απεικονίζονται στο Σχήμα 9.43, από τα οποία προσδιορίζουμε τα θερμοδυναμικά μεγέθη.

Πίνακας 9.10. Ρυθμός *k* σχηματισμού των κέντρων HS Fe^{4+}=O και LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$] του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] παρουσία και απουσία ατμοσφαιρικού O_2, αντίστοιχα

Θερμοκρασία (°C)	***k*** **(10^{-3}) $M^{-1}s^{-1}$**	
	HS Fe^{4+}=O	LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$]
25	2.40	1.77
15	1.57	1.08
5	0.56	0.67
-5	0.30	0.41



Σχήμα 9.43. (A) Διάγραμμα Arrhenius, ln*k* vs. (1/T), όπως προέκυψε από την κινητική του συστήματος FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] στα 403 nm που αποδώθηκε σε σχηματισμό κέντρων LS Fe^{4+}=O που σχηματίζονται κατά τον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:*t*-BuOOH] απουσία ατμοσφαιρικού O_2. **(B) Διάγραμμα Eyring-Polanyi** του ίδιου συστήματος.

Όλα τα θερμοδυναμικά μεγέθη παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 9.11 και στο ενεργειακό διάγραμμα του Σχήματος 9.44.

Πίνακας 9.11. Σύγκριση θερμοδυναμικών μεγεθών των υψηλών ενεργών ενδιάμεσων Fe^{4+} που παγιδεύτηκαν κατά τον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:ιμιδαζολίου:*t*-BuOOH] μέσω ET και PCET διεργασιών.

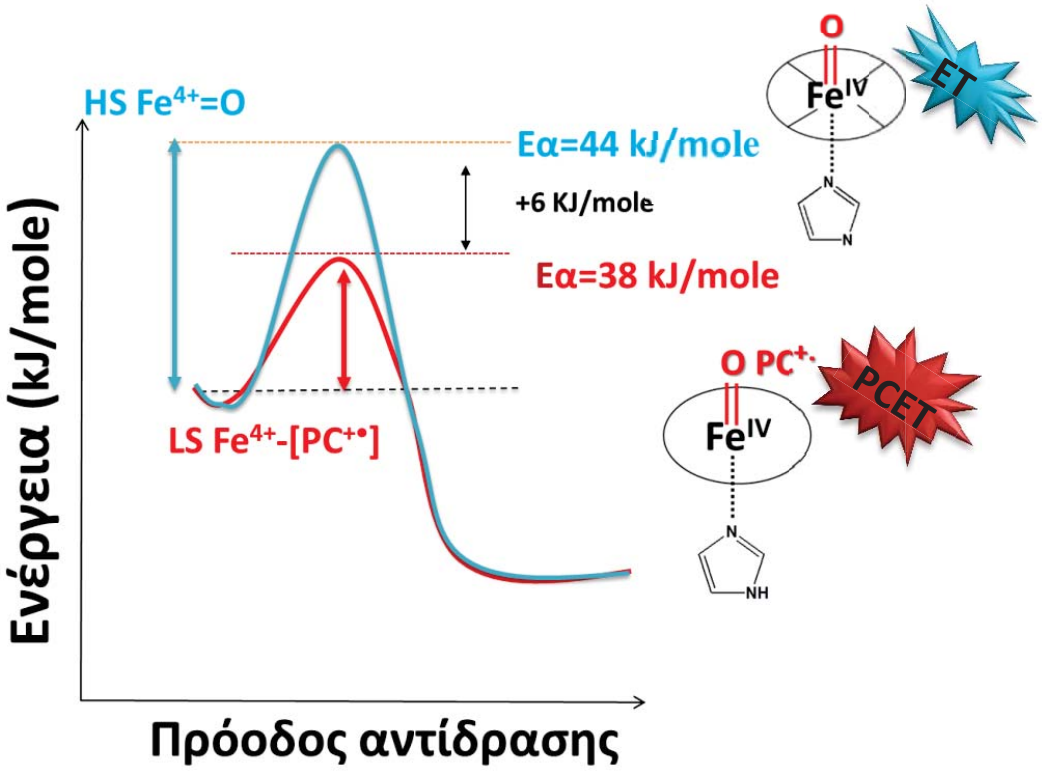
Κέντρα	Εα (kJ/mol)	$\Delta H^{\ddagger}$ Από σχέση (4.34) (kJ/mol)	$\Delta S^{\ddagger}$ (kJ/mol)	$\Delta G^{\ddagger}$ σε RT (kJ/mol)
HS Fe^{4+}=O (S=2) **διεργασία ET**	+44.3±0.2	+41.3±0.3	-0.130±0.03	+80.0±1
LS Fe^{4+}=O(S=1)-$PC^{\bullet+}$ **διεργασία PCET**	+38.0±0.5	+35.6±0.2	-0.170±0.05	+87.3±1

Από τη θερμοδυναμική ανάλυση των υψηλών ενεργών ενδιάμεσων Fe^{4+} που παγιδεύτηκαν κατά τον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:ιμιδαζολίου:*t*-BuOOH] μέσω ET και PCET διεργασιών καταλήγουμε στα εξής **συμπεράσματα**:

[1] Παρουσία O_2 τα κέντρα Fe σχηματίζουν υψηλά οξειδωτικά ενδιάμεσα *υψηλού σπιν*, οδηγώντας στο σχηματισμό συμπλόκων **HS Fe^{4+}=O μέσω διεργασίας ET**, τα οποία απαιτούν υψηλές ενέργειες (Ea=+44,3±0,2 kJ/mol).

[2] Απουσία O_2 οδηγεί τα κέντρα Fe σχηματίζουν υψηλά οξειδωτικά ενδιάμεσα *χαμηλού σπιν*, δηλαδή σχηματίζουν σύμπλοκα **LS [Fe^{4+}=O (Ιμιδαζόλιο)$_1$]-[$PC^{+\bullet}$] μέσω διεργασίας PCET**. Η κατάσταση χαμηλού σπιν έχει μικρότερο ενεργειακό κόστος (Ea=+38.3±0.2 kJ/mol) συγκριτικά με την κατάσταση υψηλού σπιν. Σύμφωνα με τον Chen *et al.*[99], ο σχηματισμός συμπλόκου υψηλού σπιν Fe^{4+} =O με S=2 έχει μεγαλύτερο ενεργειακό φραγμό και συνεπώς μεγαλύτερη τιμή στην ενέργεια

ενεργοποίησης, σε σχέση με το σχηματισμό της μεταβατικής κατάστασης χαμηλού σπιν S=1, ωστόσο όμως οι ενεργειακές διαφορές είναι μικρές, σε συμφωνία με τη δικά μας αποτελέσματα. Στο Σχήμα 9.44 παρουσιάζουμε το συγκρτικά τα ενεργειακά διάγραμματα των δύο διεργασιών.

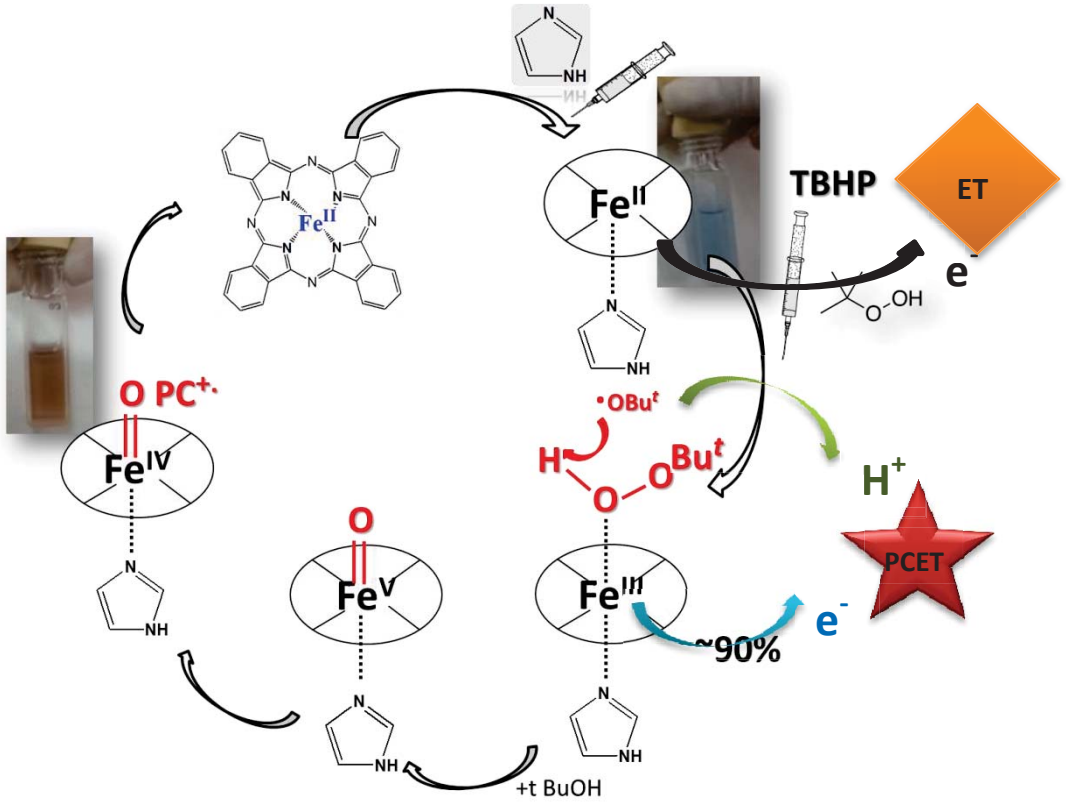


Σχήμα 9.44. Ενεργειακό διάγραμμα σχηματισμού των ενεργών καταλυτικών Fe^{4+} ενδιάμεσων που παγιδεύτηκαν κατά τον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:ιμιδαζολίου:*t*-BuOOH] παρουσία και απουσία ατμοσφαιρικού O_2 μέσω ET και PCET διεργασιών.

9.5. Ανακεφαλαίωση-Τελικά συμπεράσματα-Βιβλιογραφική σύγκριση με ανάλογα συστήματα

[FePc:ιμιδαζόλιο:t-BuOOH] απουσία ατμοαφαιρικού O_2: Η μελέτη του μηχανισμού του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:t-BuOOH] απουσία ατμοσφαιρικού O_2, σε σύγκριση με βιλιογραφικά δεδομένα, αποδεικνύει ότι η πρόσδεση ενός ιμιδαζολίου/FePc, οδηγεί στο σχηματισμό κέντρων **LS [Fe^{2+}-Ιμιδαζόλιο$_1$]**, καθώς τα μόρια του ιμιδαζολίου προσδένονται αξονικά στα κέντρα Fe της Pc που βρίσκονται σε κατάσταση LS Fe^{2+}(S=0). Σε ανάλογα συστήματα, μέταλλα υψηλού σπιν συμπλοκοποιούνται με άζωτα αμιδίων[295]. Η ενεργοποίηση των κέντρων αυτών με *t*-BuOOH, οδηγεί στο σχηματισμό κέντρων LS [**H**^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)], ως αποτέλεσμα της πρόσδεσης των μορίων του οξειδωτικού trans με τα ιμιδαζόλια και η μέχρι τώρα διεργασία περιγράφεται μέσω μηχανισμού ET, καθώς είναι αποτέλεσμα απλής μεταφοράς e^- από τα κέντρα Fe από κατάσταση +2 σε κατάσταση +3. Εν συνεχεία τα κέντρα αυτά οδηγούνται γρήγορα σε υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση, όπου σχηματίζεται το ενεργό μεταβατικό ενδιάμεσο LS [O=Fe^{4+}-($PC^{+\bullet}$)], μέσω της απομάκρυνσης e^- και H^+ από το σύμπλοκο ενώ προηγείται ο σχηματισμός της κατάστασης Fe^{5+}=O, ως αποτέλεσμα, της μεταφοράς 2 ηλεκτρονίων από τα κέντρα Fe, τα οποία αποτελούν τα ενεργά καταλυτικά ενδιάμεσα υπεύθυνα για την αποικοδόμηση της PCP[19, 26]. Σύμφωνα με τον Que *et al.*[308] τα σύμπλοκα Fe^{4+}=O μπορούν να παραχθούν μέσω της διάσπασης του δεσμού O-O από ένα σύμπλοκο Fe^{3+}-OOR, μέσω του σχηματισμού ενός ενδιαμέσου Fe^{5+}=O, το οποίο έχει πολύ μικρή διάρκεια ζωής[13]. Με βάση την δραστικότητα των HO του υπεροξειδίου του υδρογόνου και των αλκυλ υδροϋπεροξειδίων, όπως το *t*-BuOOH, προτάθηκε ότι η φύση των ειδών HO όπως προσδένονται σε αιμικά συστήματα προκαλεί την οξείδωση των κέντρων Fe με αποτέλεσμα σχηματισμούς κέντρων Fe^{3+}-OOR. [294] [255] Σύμφωνα με το Nam *et al.* τα Fe^{3+}-OOH ενδιάμεσα που δημιουργούνται κατά τον οξειδωτικό κύκλο του κυτοχρώματος P450 συμμετέχουν στην εποξείδωση ολεφινών ή σε αντιδράσεις υδροξειλίωσης αλκανίων. [309] Τέτοια κέντρα ανιχνεύονται κατά την οξείδωση του κυτοχρώματος P450 από το H_2O_2 σε αερόβιες συνθήκες, και αυτά τα Fe^{3+}-OOH κέντρα εξαιτίας της χαμηλής σταθερότητας που εμφανίζουν γρήγορα μετατρέπονται σε σύμπλοκα Fe^{4+}=O ή αλλιώς στη λεγόμενη *ferryl* κατάσταση [191, 298]. Σύμφωνα με τον Groves *et al.*[13, 14, 310] σε αιμικά ένζυμα και σύμπλοκα Fe-πορφυρινών τα κέντρα Fe^{3+}-OOR οδηγούν στο σχηματισμό ενεργών ενδιάμεσων [Fe^{4+}=O-Ρίζα] τα οποία συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξείδωσης υποστρωμάτων [21, 51, 254-256, 310]. Ο Christoforidis *et al.* απέδειξαν ότι τα κέντρα LS [Fe^{4+}=O-πορφυρινική ρίζα] που σχηματίζονται κατά τον οξειδωτικό κύκλο της FeR_4P, αποτελούν τα ενεργά καταλυτικά κέντρα για τη διάσπαση της PCP [19, 21].

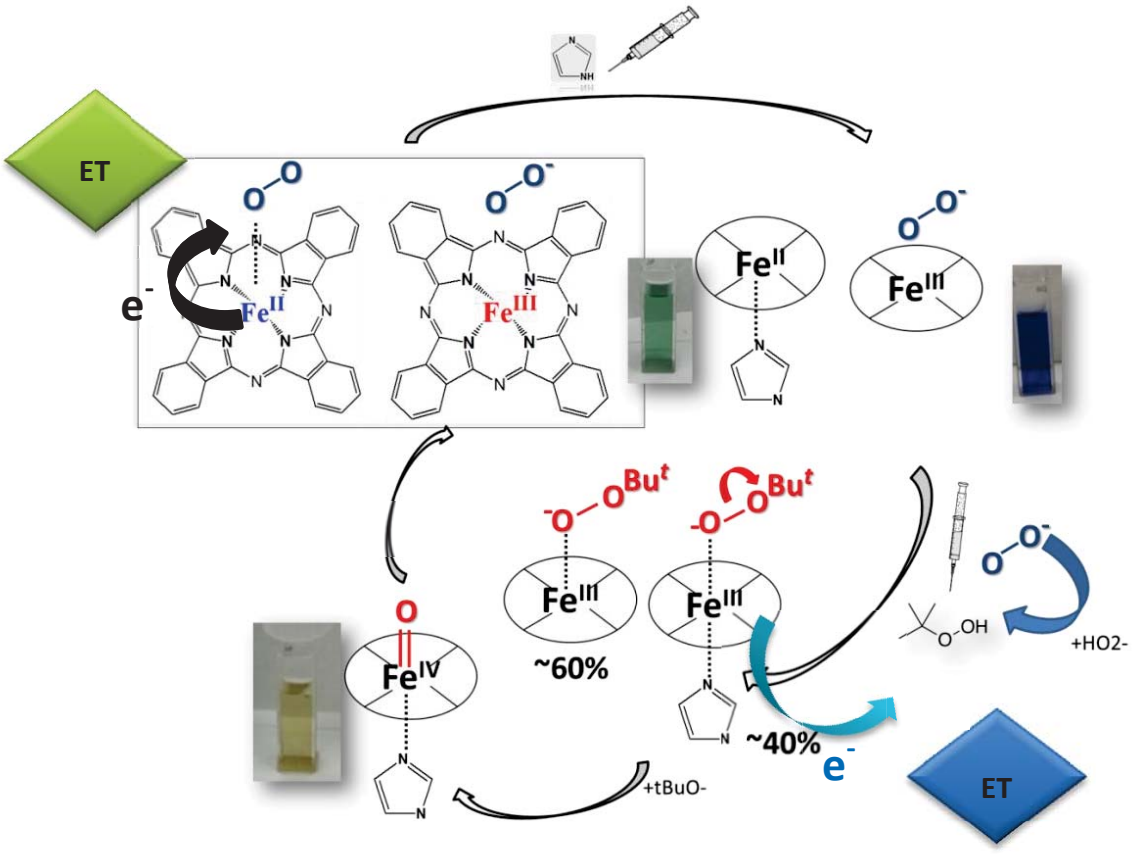
Στην περίπτωση των μεταλλο-φθαλοκυνανινών, σύμφωνα με τον Sorokin *et al*. [26, 33] η χρήση H_2O_2 οδηγεί στο σχηματισμό PcFe(OOH) ενώ η ετερολυτική διάσπαση του δεσμού O-O οδηγεί στο σχηματισμό κέντρων [Fe^{4+}=O-$Pc^{+\bullet}$] μέσω της δημιουργίας κέντρων Fe^{5+} [33]. Έτσι λαμβάνοντας υπόψη τα βιβλιογραφικά δεδομένα στο Σχήμα 9.45 προτείνουμε τον καταλυτικό μηχανισμό του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο:t-BuOOH] απουσία ατμοσφαιρικού O_2, ως αποτέλεσμα **διεργασιών ET και PCET.**



Σχήμα 9.45. Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός δράσης του συστήματος [FePc:ιμιδαζολίου$_1$:*t*-BuOOH] **απουσία O_2**, ως αποτέλεσμα ET και PCET διεργασιών

[FePc:ιμιδαζόλιο:t-BuOOH] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2: Παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 τα κέντρα Fe της Pc, αποτελούν ένα ετερογενές μίγμα διαφόρων καταστάσεων εφόσον το ατμοσφαιρικό O_2 έχει την ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς με τα κέντρα Fe της Pc, σχηματίζοντας σύμπλοκα Fe^{3+}-(O_2^-) και Fe^{2+}-(O_2). Η πρόσδεση ενός ιμιδαζολίου/FePc, οδηγεί στο σχηματισμό ενός ποσοστού των κέντρων σε **LS (O_2^-)-Fe^{3+}-Ιμιδαζόλιο$_1$**, όπου τα μόρια του ιμιδαζολίου προσδένονται αξονικά στα κέντρα Fe της Pc, ενώ ένα μεγάλο ποσοστό παραμένει σε κατάσταση HS (O_2^-)-Fe^{3+}. Στην κατάσταση αυτή τα ανιόντα του υπεροξειδίου (O_2^-) που σχηματίζονται, ανταγωνίζονται την πρόσδεση του ιμιδαζολίου στα κέντρα Fe. Γενικά, σε βιομημιτικά συστήματα αιμικών Fe-πορφυρινών [311, 312] στα κέντρα LS Fe^{2+} όπου

προσδένονται αξονικά ιμιδαζόλια, υπό την επίδραση του ατμοσφαιρικού O_2 σχηματίζονται δεσμοί $[Fe^{3+}\text{-}(O_2^{-})]$[256]. Τα σύμπλοκα αυτά μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό κέντρων LS [Ιμιδ-Fe^{3+}-(OOH^{-})] με την προσθήκη οξειδωτικού-H_2O_2 [276, 311 313]. Στο σύστημα που μελετήσαμε η προσθήκη *t*-BuOOH ως οξειδωτικού οδηγεί στο σχηματισμό των κέντρων LS [^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)] και HS [^{t}BuO-O-Fe^{3+}] σε διαφορετικά ποσοστά και διαφορετικούς χρόνους κινητικής οξείδωσης. Γρήγορα κέντρα τα LS Fe^{3+} οξειδώνονται στην κατάσταση Fe^{4+}, όπου απομακρύνεται η ομάδας ^{t}BuO- από τα κέντρα LS [^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)] με αποτέλεσμα το στο σχηματισμό συμπλόκων HS Fe^{4+}=O μέσω διεργασίας ΕΤ. Έτσι βασιζόμενοι σε βιβλιογραφικά δεδομένα στο Σχήμα 9.46, προτείνουμε το μηχανισμό δράσης της FePc παρουσία ατμοασφαιρικού O_2, ως αποτέλεσμα **διεργασιών ΕΤ.**



Σχήμα 9.46. Προτεινόμενος καταλυτικός μηχανισμός δράσης του συστήματος [FePc:ιμιδαζολίου$_1$:*t*-BuOOH] **παρουσία ατμοσφαιρικού O_2**, ως αποτέλεσμα διεργασιών ΕΤ

Συμπερασματικά, η οξειδωτική κατάλυση οδηγεί το Fe στο σχηματιμό υψηλών οξειδωτικών ενδιάμεσων. Ειδικότερα, τα κέντρα υψηλού σπιν (Fe^{4+}=O) είναι υπεύθυνα για την οξείδωση διαφόρων οργανικών υποστρωμάτων από αιμικά ένζυμα [314]. Η οξείδωση των FePcs οδηγεί στο σχηματισμό κέντρων Fe^{4+}=O ή [Fe^{4+}=O-$Pc^{+\bullet}$], μέσα από τα από το ομολυτικό ή ετερολυτικό σπάσιμο του δεσμού O-O[26, 33]. Ο σχηματισμός κέντρων [Fe^{4+}=O-$Pc^{+\cdot}$] καθιστά τις FePcs, καλούς καταλύτες για την αποικοδόμηση της TCP [26]. Η χρήση του

$KHSO_5$ ως οξειδωτικού, οδηγεί στο σχηματισμό συμπλόκου HS Fe^{4+}=O, τα οποία αποτελούν και πάλι τα ενεργά καταλυτικά κέντρα για την αποικοδόμηση της TCP [25]. Ομοίως σε ανάλογα αιμικά συστήματα, όπως στους πορφυρινικούς αιμικούς καταλύτες, ο σχηματισμός κέντρων LS [Fe^{4+}=O -Ρίζα$^{+\cdot}$] καθιστά ως καταλυτικά ενεργά ενδιάμεσα είδη για την καταλυτική αποικοδόμηση της PCP [18, 19, 21].

Το σημείο κλειδί της παρούσας μελέτης αποτελεί η επίδραση του ατμοσφαιρικού O_2 στον μηχανισμό δράσης της FePc, αποκαλύπτοντας δύο διαφορετικές υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις Fe, που μπορεί να σχηματίσει η FePc παρουσία και απουσία O_2: **Παρουσία O_2**, το ενεργό ενδιάμεσο της αντίδρασης **HS Fe^{4+}=O (S=2)**, που σχηματίζεται μέσω **διεργασίας ET**, είναι περισσότερο ενεργοβόρο και συνεπώς καταλυτικά λιγότερο δραστικό, εν συγκρίσει με το ενδιάμεσο **LS Fe^{4+}=O(S=1)-$Pc^{+\bullet}$(S=1/2)**, που προκύπτει μέσω διεργασίας **PCET απουσία O_2**. Η χαμηλού σπιν υψηλή οξειδωτική κατάσταση εμφανίζεται καταλυτικά πιο δραστική καθώς απαιτεί χαμηλότερο ενεργειακό φράγμα. Οι διεργασίες αυτές ενεργοποιούνται μέσω της διπλής επίδρασης του O_2 (i) στα μόρια του ιμιδαζολίου και στην αξονική δέσμευση αυτών στα κέντρα Fe της Pc και (ii) στα μόρια του οξειδωτικού. Έτσι για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία, έχουμε τεκμηριώσει το πρώτο παράδειγμα ενός συνθετικού Fe-καταλύτη ο οποίος είναι σε θέση να δράσει μέσω διαφορετικών διεργασιών, οι οποίες διαφοροποιούνται ανάλογα με το περιβάλλων ατμοσφαιρικό O_2.

Κεφάλαιο 10ο

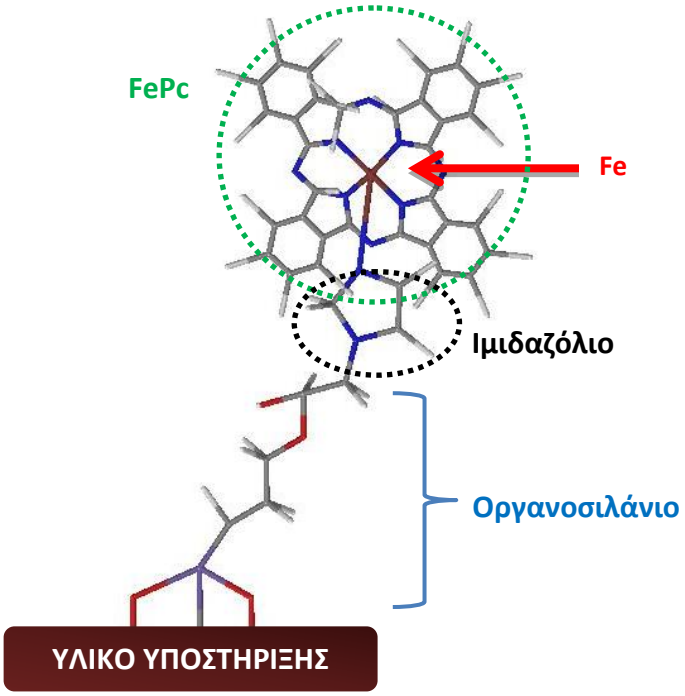
Μελέτη του μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίων από σύμπλοκο Fe-φθαλοκυανίνης σε ετερογενή φάση

10. Μελέτη του οξειδοαναγωγικού κύκλου της FePc σε ετερογενή φάση

10.1. Εισαγωγή

Στόχος του κεφαλαίου αυτού είναι η μελέτη του καταλυτικού μηχανισμού του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο] σε ετερογενή φάση για την αποικοδόμηση της πενταχλωροφαινόλης. Τα πλεονεκτήματα της ετερογενοποίησης ενός καταλύτη περιγράφονται στο Κεφάλαιο 6. Εφόσον διερευνήθηκαν -πλήρως στο Κεφάλαιο 9- οι φυσικοχημικές παράμετροι που καθορίζουν την καταλυτική πορεία του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο], με βάση αυτό, στόχος του παρόντος κεφαλαίου είναι η φυσικοχημική μελέτη της επίδρασης του υλικού υποστήριξης στον καταλυτικό μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο].

Για την ακινητοποίηση του συμπλόκου χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά υποστήριξης (i) υλικά με βάση τον άνθρακα και (ii) νανοσωματίδια SiO_2. Η ακινητοποίηση της FePc πραγματοποιήθηκε μέσω ενός ιμιδαζολίου που βρίσκεται στην άκρη ενός οργανοσιλανίου και το οποίο λειτουργεί ως υποκαταστάτης καταλαμβάνοντας μία εκ των δύο αξονικών θέσεων του μετάλλου, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.1.



Σχήμα 10.1. Σχηματική απεικόνιση πρόσδεσης καταλύτη FePc στα ιμιδαζόλια που βρίσκονται στην άκρη ενός οργανοσιλανίου δημιουργώντας σύμπλοκα [FePc:Imid@ΥΛΙΚΟ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ]

Τα υλικά που παρήχθησαν περιγράφονται στον Πίνακα 10.1. Αρχικά έγινε μελέτη των χαρακτηριστικών των υβριδικών υλικών που προέκυψαν με φασματοσκοπία FTIR, EPR, UV-Vis, XRD, Raman καθώς και θερμικές μετρήσεις (TG/DTA) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Στη συνέχεια μελετήσαμε τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο] σε ετερογενή φάση (i) παρουσία και (ii) απουσία μοριακού O_2 με φασματοσκοπία EPR και UV-Vis ενώ ακολούθησε θερμοδυναμική ανάλυση των ενεργών ενδιάμεσων καταλυτικών ειδών. Τέλος, έγινε αξιολόγηση του ετερογενοποιημένου καταλύτη για την αποικοδόμηση της PCP με φασματοσκοπία Υγρή Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HLPC).

Πίνακας 10.1. Υβριδικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη του μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίων του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο] σε ετερογενή φάση

Υλικό υποστήριξης	Αρχικό υλικό υποστήριξης
Άνθρακες	
Imid@**AC**	Ενεργοποιημένος άνθρακας (**AC**)
Imid@**PC**	Πυρολιτικός άνθρακας (Pyrolitic Carbon-**PC**)
Imid@**GO**	Οξείδιο του γραφενίου (Graphene oxide-**GO**)
Νανοσωματίδια SiO_2	
Imid@**SiO_2**	Νανοσωματίδια SiO_2 (OX50) με 50 m^2/g (SSA*)

10.2. Ενεργοποιημένος άνθρακας (AC)

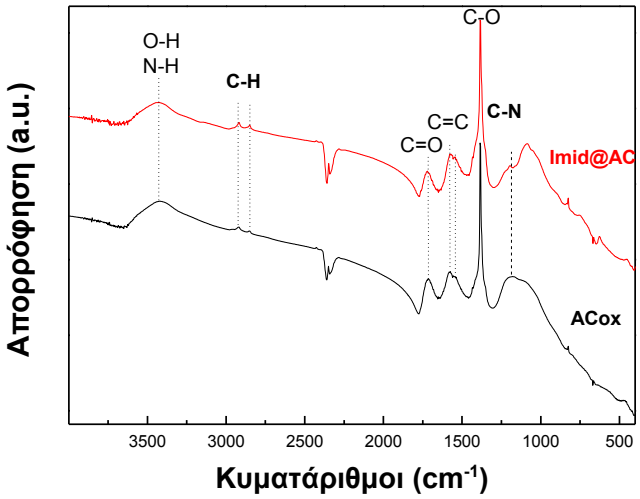
10.2.1. Χαρακτηρισμός υβριδικού υλικού Imid@AC

Για το δομικό χαρακτηρισμό του υβριδικού υλικού Imid@AC χρησιμοποιήσαμε φασματοσκοπικές τεχνικές για να επιβεβαιώσουμε (i) τη δημιουργία ενεργών ομάδων (-COOH) στην επιφάνεια του AC μέσω της χημικής τροποποίησης που υπέστη το υλικό, οι οποίες στην πορεία χρησιμοποιήθηκαν για την πρόσδεση των ιμιδαζολίων στην επιφάνεια του AC μέσω μίας αλυσίδας οργανοσιλανίου και (ii) την επιτυχή ένθεση των ιμιδαζολίων στην επιφάνεια του AC, μέσω δημιουργίας δεσμών των σιλανίων με τις καρβοξυλομάδες της επιφάνειας του AC.

10.2.1.1. Φασματοσκοπία FTIR

Στο Σχήμα 10.2 απεικονίζεται το φάσμα IR στην περιοχή 4000-400 cm^{-1} του υβριδικού **Imid@AC** σε σύγκριση με το φάσμα IR του οξειδωμένου χημικά ενεργού άνθρακα (**ACox**).

* SSA: Ειδική επιφάνεια (m^2/g)

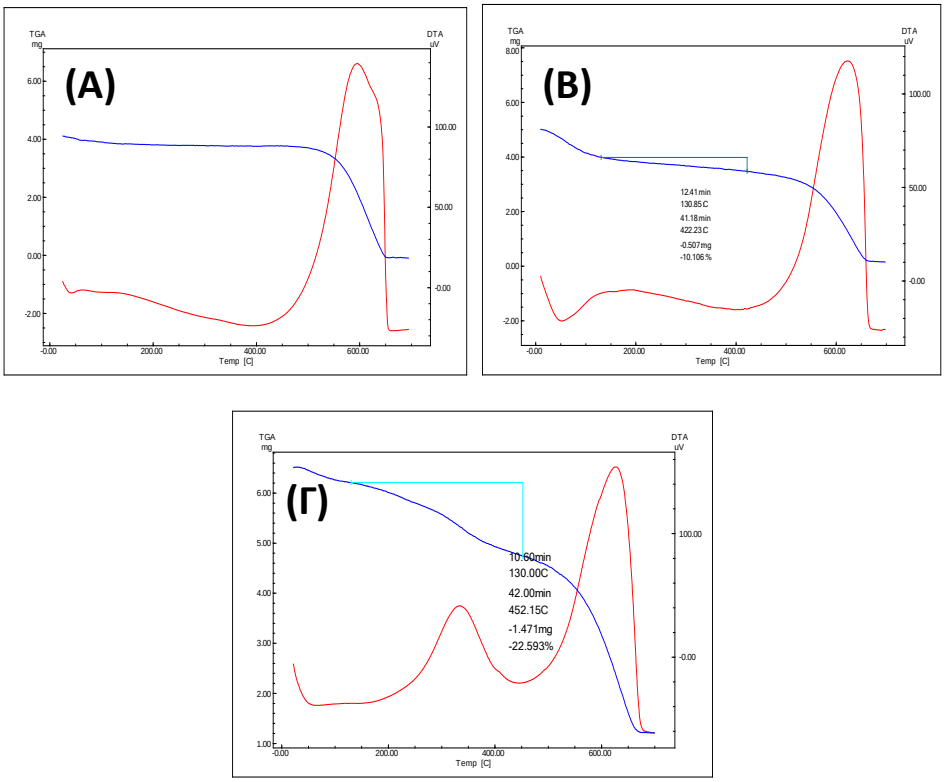


Σχήμα 10.2. Φάσματα FTIR των υλικών ACox και Imid@AC

Στα φάσματα IR των υλικών ACox και Imid@AC καταγράφονται οι εξής κορυφές: η κορυφή στους 3426 cm^{-1} που αποδίδεται σε σε δονήσεις έκτασης των δεσμών O-H[3152]. Οι κουφές στους 2940 και 2853 cm^{-1} αποδίδονται σε τάσεις των δεσμών C-H. Επιπλέον η κορυφή στους 1716 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C=O εξαιτίας της δημιουργίας καρβοξυλικών ομάδων (-COOH) στην επιφάνεια του άνθρακα[315] ενώ η δόνηση σε μήκος κύματος 1585 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική του διπλού δεσμού C=C του υλικού. Επιπλέον, στο φάσμα IR του υβριδικού υλικού Imid@AC παρατηρείται επιπλεόν η κορυφή στους 1193 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις C-N[2], ως αποτελέσμα της επιτυχούς ένθεσης στις ιμιδαζολίου στην επιφάνεια του υλικού.

10.2.1.2. Θερμική ανάλυση

Στο Σχήμα 10.3, παρουσιάζονται τα διαγράμματα TG-DTA του αρχικού ενεργοποιημένου άνθρακα (Σχήμα 10.3Α), του οξειδωμένου ενεργοποιημένου άνθρακα (Σχήμα 10.3Β) καθώς και του υβριδικού υλικού **(Imid@AC)** (Σχήμα 10.3Γ).

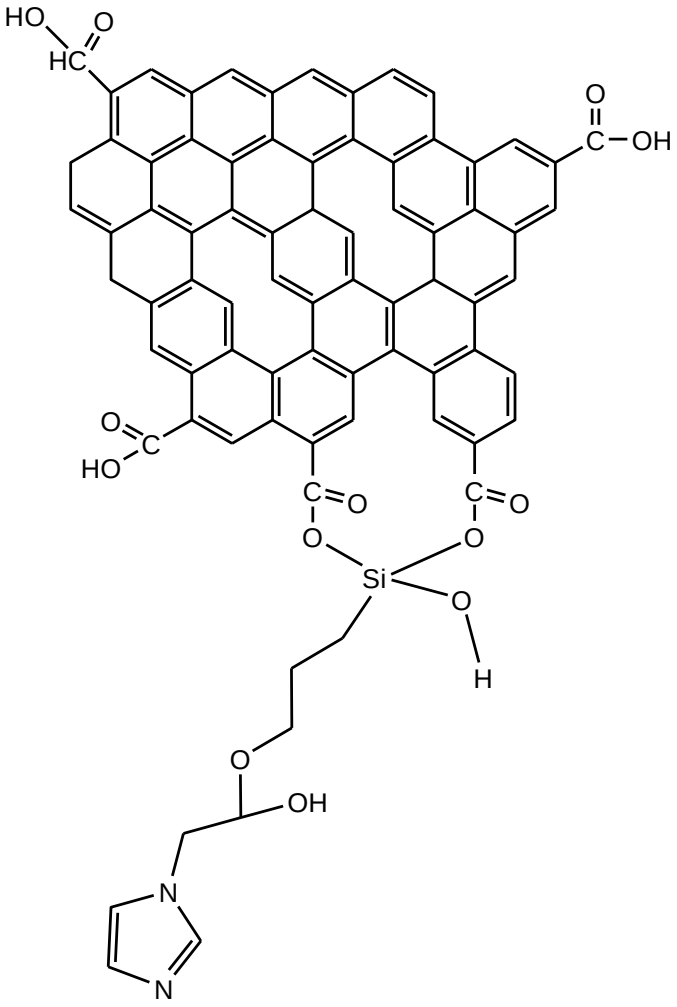


Σχήμα 10.3. Διαγράμματα TG/DTA (A) του αρχικού ενεργού άνθρακα [AC], (B) του οξειδωμένου ενεργού άνθρακα [ACox] και (Γ) του υβριδικού Imid@AC

Σε όλα τα διαγράμματα η μπλε καμπύλη αποδίδεται στην απώλεια μάζας του υλικού λόγω θερμικής αποσύνθεσης. Συγκεκριμένα, στη θεμοκρασιακή περιοχή ~50-60^{o}C καταγράφεται μία ενδόθερμη μεταβολή (κόκκινη καμπύλη) που οφείλεται σε προσροφημένους διαλύτες στα υλικά. Η οξεία εξώθερμη κορυφή στην περιοχή 500-700^{o}C αποδίδεται στην καύση του άνθρακα του υλικού. Επιπλέον, στο διάγραμμα του ACox, στην περιοχή θερμοκρασιών 200-450^{o}C παρατηρείται απώλεια μάζας ~10%, που αποδίδεται στην καύση των επιφανειακών καρβοξυλικών (–COOH) ομάδων που δημιουργήθηκαν στο στάδιο της οξείδωσης. Αυτό το ποσοστό υπολογίζεται σε 2.2 mmol/g υλικού, όπως φαίνεται στον Πίνακα 10.2. Με βάση το ποσοστό αυτό έγιναν οι υπολογισμού για την πρόσδεση του ιμιδαζολίου. Η επιτυχής ένθεση του ιμιδαζολίου στην επιφάνεια του υλικού επιβεβαιώνεται από το διάγραμμα TG/DTA του Imid@AC, του Σχήματος 10.3Γ. Η εξώθερμη κορυφή στην περιοχή θερμοκρασιών 200-450^{o}C όπου παρατηρείται απώλεια μάζας 22.3%, αποδίδεται σε απώλεια μάζας εξαιτίας της καύσης των μορίων του ιμιδαζολίου της επιφάνειας συμπεριλαμβανομένου των επιφανειακών καρβοξυλικών ομάδων (COOH). Έτσι το τελικό ποσοστό των ομάδων ιμιδαζολίων της επιφάνειας υπολογίστηκε σε 10.3% και αντιστοιχεί σε 620μmol/g. Τα αποτέλεσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.2.

Πίνακας 10.2. Ποσοστό ομάδων COOH και ιμιδαζολίων στην επιφάνεια του ACox και Imid@AC όπως προσδιορίστηκε από θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA)

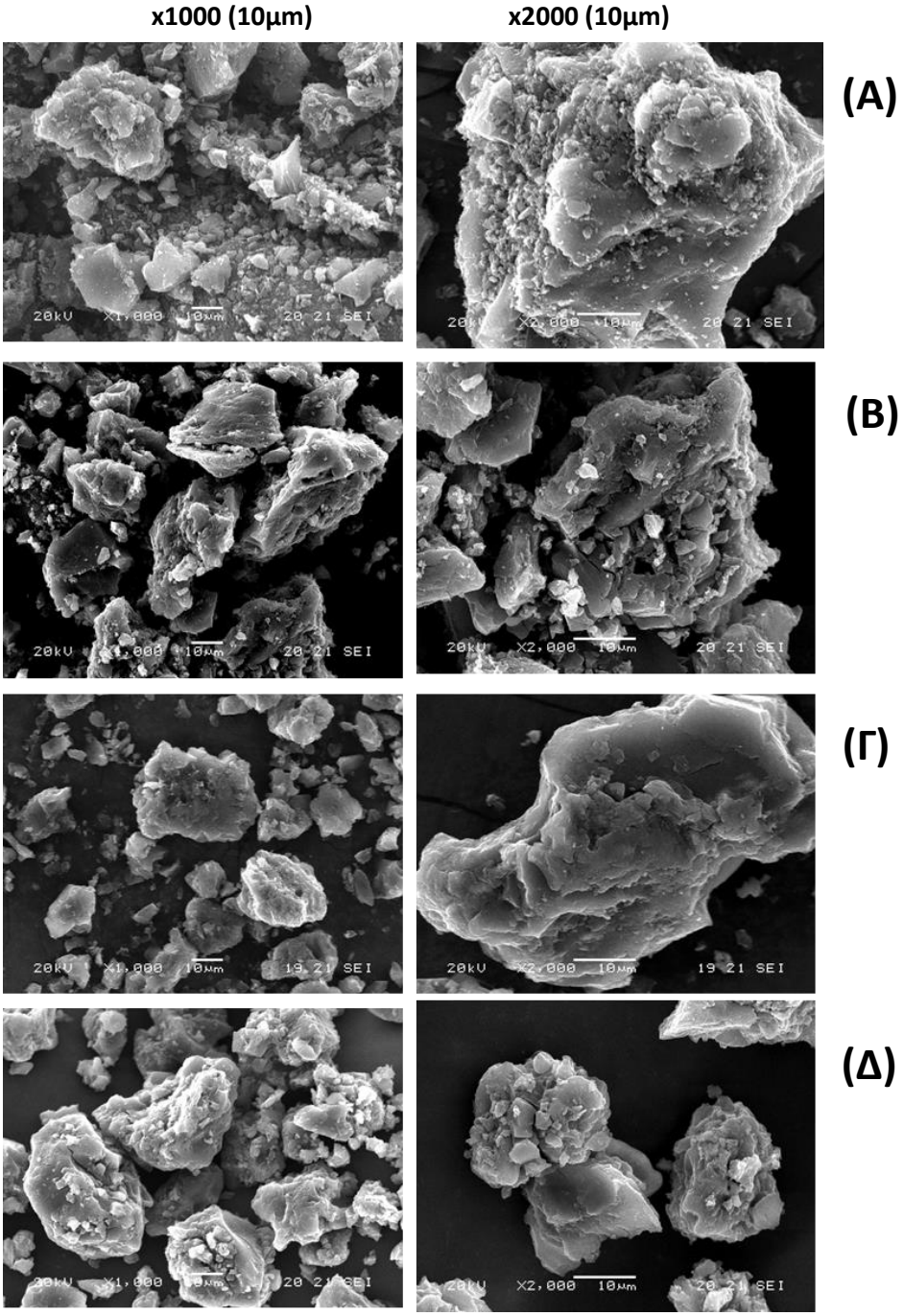
Υλικό	Ποσοστό -COOH %κ.β.	-COOH ομάδες (mmol/g)	Συνολικό ποσοστό %κ.β.	Ποσοστό Imid %κ.β.	Imid (mmol/g)
ACox	10	2.2			
Imid@AC	10	2.2	22.3	10.3	0.62



Σχήμα 10.4. Σχηματική απεικόνιση δομής υλικού Imid@AC

10.2.1.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Στο Σχήμα 10.5 παρουσιάζουμε αντιπροσωπευτικές εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του ενεργοποιημένου άνθρακα (Σχήμα 10.5Α), του οξειδωμένου ενεργοποιημένου άνθρακα (Σχήμα 10.5Β) καθώς και του υβριδικού υλικού **Imid@AC** (Σχήμα 10.5Δ)**.**



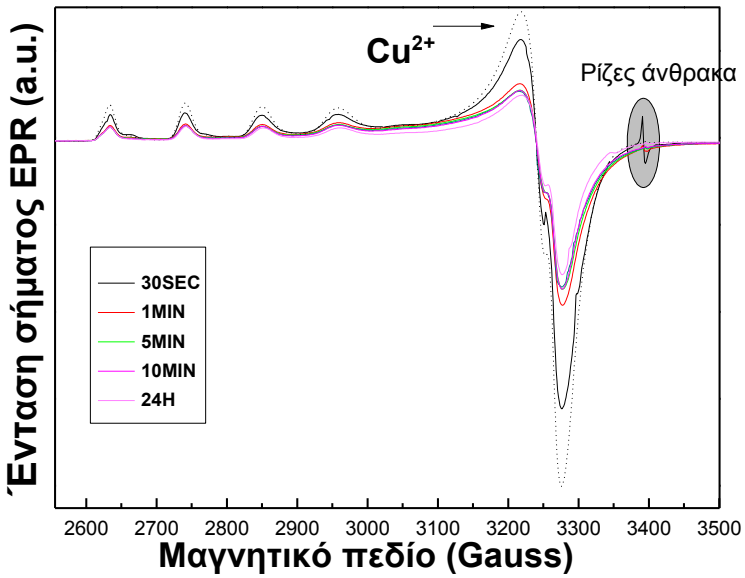
Σχήμα 10.5. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Α) AC, (Β) του ACox, (Γ) του υβριδικού υλικού **Imid@AC**, ενώ για λόγους σύγκρισης μελετήσαμε το υλικό (Δ) το οποίο υπεβλήθει στη διαδίκασια έκπλυσης και περισυλλογής μετά από φυγοκέντρηση αποφεύγοντας το στάδιο της οξείδωσης.

Αρχικά, ο ενεργοποιημένος άνθρακας φαίνεται να εμφανίζει πολυστρωματική συμπαγή δομή αποτελούμενη από διαφορετικού μεγέθους γραφιτικά φύλλα άνθρακα, με ακανόνιστο Σχήμα (Σχήμα 10.5Α). Η οξείδωση του υλικού φαίνεται σε κάποιο βαθμό να επηρεάζει τη δομή του υλικού καθώς επιφέρει σπάσιμο των μεγάλων συμπαγών σωματιδίων, όπως φαίνεται από τις εικόνες SEM του ACox (Σχήμα 10.5Β). Για να

διευκρινιστεί κατά τη διαδικασία της φυγοκέντρησης περισυλλέγουμε τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια, ακολουθήσαμε τη διαδίκασια έκπλυσης και περισυλλογής του υλικού χωρίς όμως να περάσουμε από το στάδιο οξείδωσης (Σχήμα 10.5Δ). Διαπιστώνουμε λοιπόν από τις εικόνες SEM, ότι τα πολύ μικρού μεγέθους σωματίδια απομακρύνονται μετά τη φυγοκέντρηση του υλικού, αλλά η συμπαγής δομή των μεγάλων σωματιδίων δεν αλλάζει. Έτσι επιβεβαιώνουμε τον ισχυρισμό ότι η οξείδωση προκαλεί σπάσιμο των σωματιδίων σε μικρότερο μέγεθος και ανοιομογένεια στη δομή. Τέλος, το υβριδικό υλικό Imid@AC, εμφανίζει μεγάλη ομοιογενή στην επιφάνεια με το μέγεθος των σωματιδίων να εμφανίζεται ακόμη μικρότερο μετά την τροποποίηση (Σχήμα 10.5Γ).

10.2.1.4. Ποσοτικοποίηση των ενεργών ομάδων ιμιδαζολίων της επιφάνειας του ενεργοποιημένου άνθρακα με χρήση φασματοσκοπίας EPR.

Είναι γνωστό πως η πρόσδεση ατόμων Cu^{2+} σε ιμιδαζόλια προκαλεί την αναγωγή του Cu^{2+} σε κατάσταση Cu^{1+} [316, 317]. Για να εκτιμήσουμε των αριθμό των ομάδων ιμιδαζολίου της επιφάνειας του AC που είναι διαθέσιμες να αντιδράσουν, χρησιμοποιήσαμε άτομα Cu^{2+} (πριν προσωρήσουμε στην ακινητοποιήση του συμπλόκου της FePc) δημιουργώντας σύμπλοκα [Cu:Imid@AC]=[1:2] και παρακολουθήσαμε *in situ* με φασματοσκοπία EPR την χρονική εξέλιξη αναγωγής του Cu^{2+} και το ποσοστό αυτού που ανάγεται*, σύμφωνα με το Σχήμα 10.6.

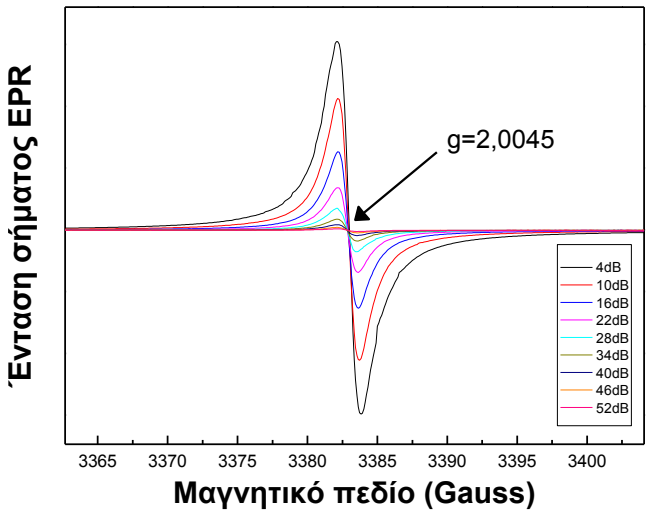


Σχήμα 10.6. Φάσμα EPR σύμπλοκα [Cu:Imid@AC]=[1:2] για χρόνο επώασης έως 24h

* Η αναγωγή του Cu^{2+} σε Cu^{1+} διαπιστώνεται με τη φασματοσκοπία ως εξαφάνιση του σήματος του Cu^{2+}

Από το φάσμα EPR του συμπλόκου [Cu:Imid@AC]=[1:2] (Σχήμα 10.6) διαπιστώσαμε ότι το 25% των επιφανειακών ιμιδαζολίων είναι διαθέσιμα να αλληλεπιδράσουν. Το συμπέρασμα αυτό προέκυψε από το ποσοστό του εναπομείναντος Cu^{2+} μετά την αλληλεπίδραση του συστήματος [Cu:Imid@AC] (~50% από τον αρχικό Cu που αφήσαμε να αντιδράσει, το οποίο αντιστοιχεί σε αναλογία περίπου 1:4 σε σχέση με τα ιμιδαζόλια της επιφάνειας). Η μέγιστη δέσμευση Cu από το υλικό Imid@AC, ολοκληρώθηκε σε χρόνο επώασης 15 λεπτών, ενώ η αντίδραση μελετήθηκε για χρόνο έως 24h, όπου δεν ανιχνεύθηκε περαιτέρω μεταβολή. Αυτό δείχνει ότι 25% των επιφανειακών ιμιδαζολίων αλληλεπιδρούν πολύ γρήγορα (15 min) με άτομα Cu, δηλαδή είναι μόρια διατεταγμένα στην επιφάνεια του Imid@AC. Εν συνεχεία, βάση την ανάλυση αυτή, μελετάμε τον οξειδωτικό κύκλο του του συστήματος [FePc:Imid@AC]=[1:4], δηλαδή έγινε προσθήκη FePc που αντιστοιχεί σε 25% σε σχέση με τις ομάδες ιμιδαζολίου της επιφάνειας του υλικού.

Στο Σχήμα 10.7 παρουσιάζουμε το φάσμα σκόνης EPR του Imid@AC στους 77K. όπου ανιχνεύουμε το χαρακτηριστικό σήμα με g=2.0045 που αποδίδεται στις ρίζες άνθρακα του υλικού υποστήριξης.



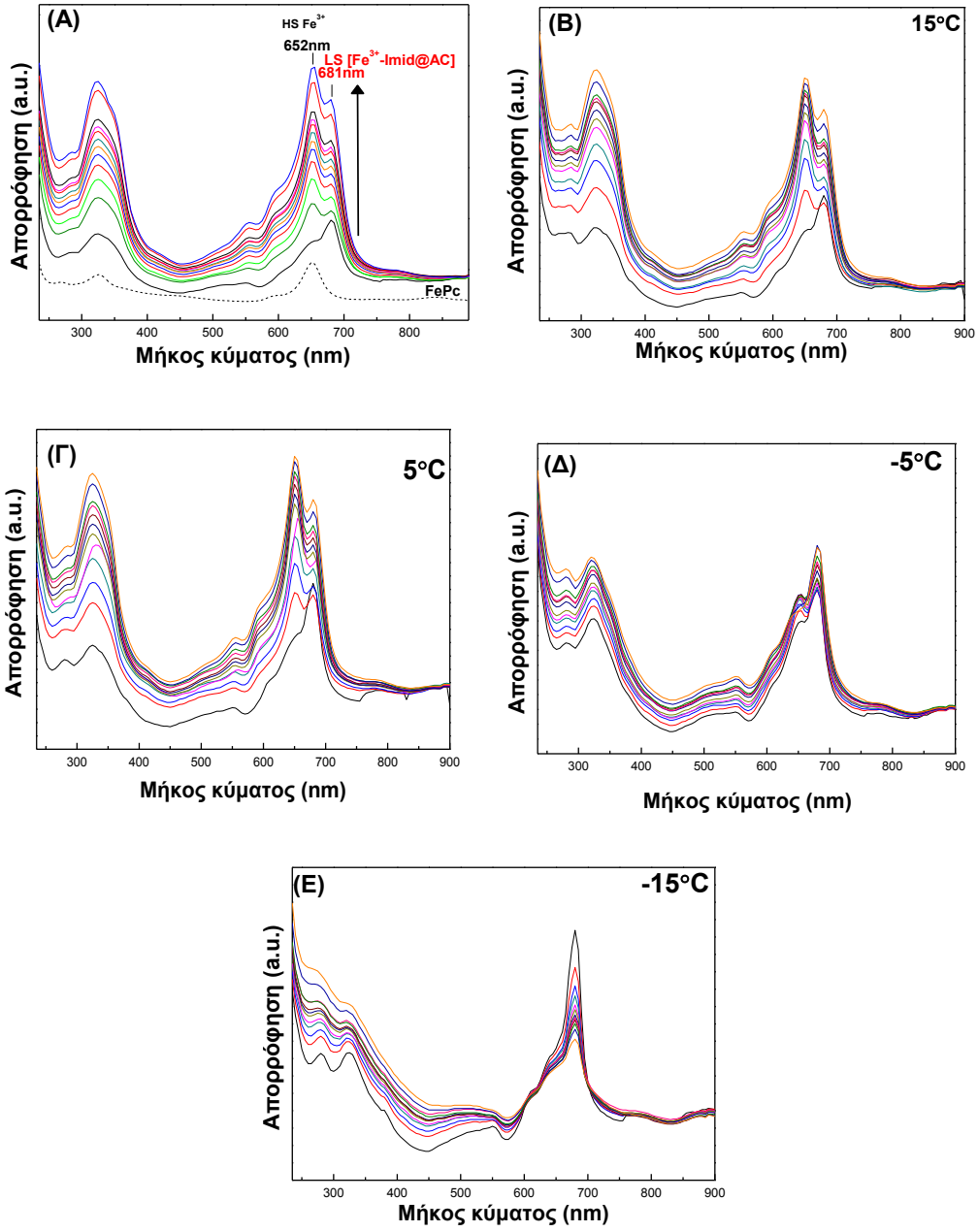
Σχήμα 10.7. Φάσμα EPR του υλικού Imid@AC στους 77K.

Ο αριθμός των σπιν των ριζών αυτών, έπειτα από ποσοτικοποίηση του φάσματος* αντιστοιχεί σε 104 μmol/g. Η ανίχνευση αυτών των σταθερών ριζών-οι οποίες είναι τυπικές γι'αυτούς τους άνθρακες- δείχνει ότι η ηλεκτρονική δομή του AC δεν αλλοιώνεται κατά την πρόσδεση των ιμιδαζολίων.

* Η μέθοδος περιγράφεται στο Παράρτημα Ι.

10.2.2. In situ μελέτη της πρόσδεσης του καταλύτη FePc στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του AC *παρουσία ατμοσφαιρικού O_2* με φασματοσκοπία UV Vis

Στο Σχήμα 10.8 παρουσιάζουμε τα φάσματα UV-Vis της χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:Imid@AC]=[1:4] σε θερμοκρασίες αντίδρασης +25 έως -15°C για χρόνο επώασης 30 λεπτών. Όπως περιγράψαμε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 9, το φάσμα UV-Vis της αρχικής FePc χαρακτηρίζεται εμφανίζει μία ισχυρή απορρόφηση στα 652nm[284] και μία ακόμη λιγότερο έντονη ζώνη απορρόφησης στην περιοχή 300-500 nm (περιοχή Soret)[181].



Σχήμα 10.8. Φάσματα UV-Vis της χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:Imid@AC]=[1:4] σε θερμοκρασιακό εύρος από +25°C έως -15°C. Το φάσμα της FePc παρουσιάζεται με διακεκομένη γραμμή.

Από τα φάσματα UV-Vis του Σχήματος 10.8 διαπιστώνουμε τη συμπλοκοποίηση της FePc στο Imid@AC. Πιο συγκεκριμένα, μόλις η σκόνη Imid@AC, προστεθεί στο διάλυμα της FePc σε αναλογία [FePc:Imid@AC]=[1:4] στο φάσμα UV-Vis καταγράφονται οι κορυφές στα 681nm και 652nm. Με βάση την ανάλυση της ομογενούς φάσης του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο] όπως μελετήθηκε στο κεφάλαιο 9 σε συνδυασμό με βιβλιογραφικά δεδομένα, η νέα κορυφή στα 681nm αποδίδεται στο σχηματισμό κέντρων Fe^{3+} χαμηλού σπιν (LS) ως αποτέλεσμα της πρόσδεσης των μορίων της FePc στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του AC σε συνθήκες ατμοσφαιρικού O_2 [47, 48, 181, 285, 286]. Οι Sorokin και Tuel [253], μελετώντας σύμπλοκα FePcs υποστηριγμένα σε SiO_2, απέδωσαν την κορυφή αυτή σε μονομερή κέντρα Fe^{3+} της Pc. Η κορυφή στα 654nm, η οποία σε μικρό ποσοστό υπάρχει και την αρχική FePc, αποδίδεται σύμφωνα με τον Kobayashi *et al.*[48, 49, 181] σε κέντρα Fe^{3+} υψηλού σπιν (HS). Ο Kobayashi *et al.*[48, 49, 181] οποίος μελετώντας σύμπλοκα Fe-φθαλοκυανινών με καρβοξυλομάδες (-COOH) έδειξε ότι οι ομάδες αυτές έχουν επίδραση στην οξειδωτική κατάσταση του Fe, διατηρώντας τον σε κατάσταση Fe^{3+} HS. Στο ετερογενές σύστημα [FePc:Imid@AC] το μεγαλύτερο ποσοστό οξειδωμένων κέντρων Fe^{3+} παραμένει σε κατάσταση HS ενώ πολύ λιγότερα κέντρα οδηγούνται στην LS κατάσταση. Εν αντιθέσει, σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (<0°C), δεν ευνοείται ο σχηματισμός των κέντρων HS Fe^{3+}.

Με βάση τα αποτελέσματα αυτά καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

[1] Κατά την αλληλεπίδραση του συστήματος [FePc:Imid@AC], παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 τα φάσματα UV-Vis δείχνουν την ύπαρξη κέντρων Fe^{3+} υψηλού και χαμηλού σπιν.

[2] Το μεγαλύτερο ποσοστό των κέντρων Fe^{3+} σχηματίζει την κατάσταση HS σε θερμοκρασίες αντίδρασης από RT έως +5°C.

[3] Σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (-5°C και -15°C), ο σχηματισμός των κέντρων Fe^{3+} HS παρεμποδίδεται συνεπώς τα HS και τα LS Fe^{3+} κέντρα έχουν μεγάλες ενεργειακές διαφορές.

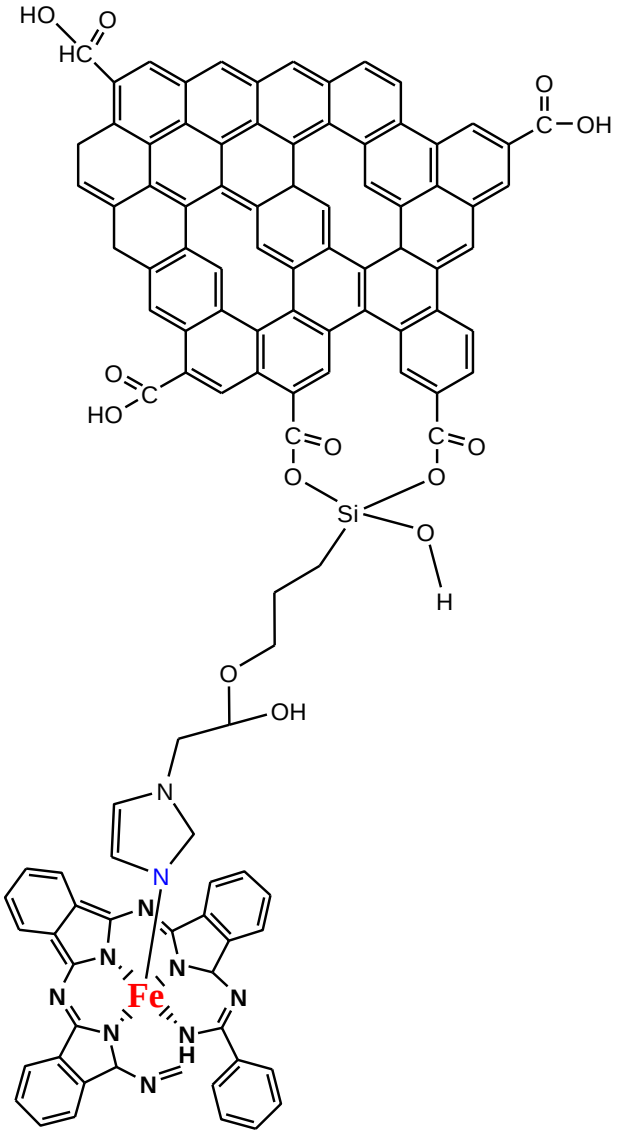
[4] Με βάση την ταυτοποίηση των κορυφών αποδίδουμε τα κέντρα Fe^{3+} LS σε σχηματισμού συμπλόκων LS [Fe^{3+}-Imid@AC].

[5] Κάποιος παράγοντας συνεισφέρει στη δημιουργία κέντρων HS Fe^{3+}. Υπενθυμίζουμε ότι (όπως δείξαμε στο κεφάλαιο 9) στην ομογενή φάση το ατμοσφαιρικό O_2 δεσμεύεται στα κέντρα FePc λόγω της μεγάλης χημικής συγγένειας των Fe-φθαλοκυανινών με το μοριακό O_2 [36, 41, 42, 44, 109] προάγοντας το σχηματισμό ενεργών

ριζών υπεροξειδίων ($O\text{-}O^{-}$)[235] και οξειδώντας ένα ποσοστό των κέντρων Fe^{3+} μέσω ET διεργασίας, όπως περιγράψαμε αναλυτικά στο κεφάλαιο 9.

Στην επόμενη παράγραφο θα διερευνήσουμε το ρόλο του υλικού υποστήριξης στη διεργασία αυτή αφαιρώντας το ατμοσφαιρικό O_2.

Έτσι, βασιζόμενοι στη σύγκριση του ετερογενούς με το ομογενές σύστημα [FePc:Imid], φαίνεται πως η επιφάνεια του ενεργού άνθρακα ως υλικό υποστήριξης έχει μεγάλη συνεισφορά στα κέντρα Fe που οξειδώνονται. Το ποσοστό των κέντρων HS/LS μεταβάλεται ανάλογα με την θερμοκρασία αντίδρασης, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι τα κέντρα αυτά έχουν μεγάλες ενεργειακές διαφορές.



Σχήμα 10.9. Σχηματική απεικόνιση της πρόσδεση των μορίων FePc στις ομάδες ιμιδαζολίου της επιφάνειας του AC.

10.2.3. Θερμοδυναμική ανάλυση των κέντρων Fe^{3+} του συστήματος [Fe:Imid@AC] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2

10.2.3.1. Κέντρα Fe^{3+} χαμηλού σπιν. Με βάση την απορρόφηση στα 681 nm στα φάσματα UV-Vis του συστήματος [FePc:Imid@AC] στις διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης (Σχήμα 10.8), υπολογίζουμε τα θερμοδυναμικά μεγέθη σχηματισμού των κέντρων LS Fe^{3+} παρουσία ατμοσφαιρικού O_2. Στον Πίνακα 10.3 παρουσιάζουμε την ταχύτητα του ρυθμού (k) σχηματισμού των κέντρων Fe^{3+} LS στα 681 nm του συστήματος [FePc:Imid@AC] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2. Με βάση τον πίνακα αυτό, σχηματίζουμε το διάγραμμα Arrhenius [94] [18, 19] (ln*k vs.* (1/T)) όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 10.10Α για το σύστημα [**FePc:Imid@AC**]. Όπως προβλέπει η θεωρία (Κεφάλαιο 4) τα δεδομένα είναι ευθεία γραμμή. Από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων των σχημάτος 10.10Α στην εξίσωση Arrhenius προσδιορίσαμε τα Ea και A από τη σχέση (4.15):

$$\ln k = -\frac{\mathrm{Ea}}{\mathrm{RT}} + \ln \mathrm{A}$$

Τα μεγέθη $\Delta H^{\ddagger}$ και $\Delta S^{\ddagger}$ υπολογίστηκαν με βάση το διάγραμμα Eyring-Polanyi [$\left(ln\frac{k}{T}\right)$ *vs.* (1/T)], όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 10.10Β το οποίο σχηματίζει ευθεία γραμμή, επίσης. Από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Eyring-Polanyi προσδιορίσαμε το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$ από τη σχέση (4.22)[95, 96]:

$$\ln k = \ln \frac{\mathrm{k_B}}{\mathrm{h}} \mathrm{T} + \frac{\Delta \mathrm{S}^{\ddagger}}{\mathrm{R}} - \frac{\Delta \mathrm{H}^{\ddagger}}{\mathrm{R}} \left(\frac{1}{\mathrm{T}}\right)$$

Από το ίδιο διαγράμμα Eyring-Polanyi (Σχήμα 10.10Β), υπολογίσαμε τον παράγοντα $\Delta S^{\ddagger}$ προσδιορίζοντας την τιμή του y από το σημείο τομής του y όταν το x=0 και σύμφωνα με τη σχέση:

$$\mathrm{y(x=0)} = \ln \frac{\mathrm{k_B}}{\mathrm{h}} + \frac{\Delta \mathrm{S}^{\ddagger}}{\mathrm{R}}$$

Το μέγεθος αυτό προσδιορίστηκε διατηρώντας σταθερή την τιμή της ενθαλπίας $\Delta H^{\ddagger}$ και όχι από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων αφήνοντας ελεύθερο το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$, το οποίο προσδίδει αβεβαιότητα στο $\Delta S^{\ddagger}$ και κατά συνέπεια στην ενέργεια Gibbs $\Delta G^{\ddagger}$ της αντίδρασης. Στο παράρτημα Ι.1 αναλύουμε με λεπτομέρεια τη μέθοδο εκτίμησης σφάλματος στα θερμοδυναμικά μεγέθη**.**

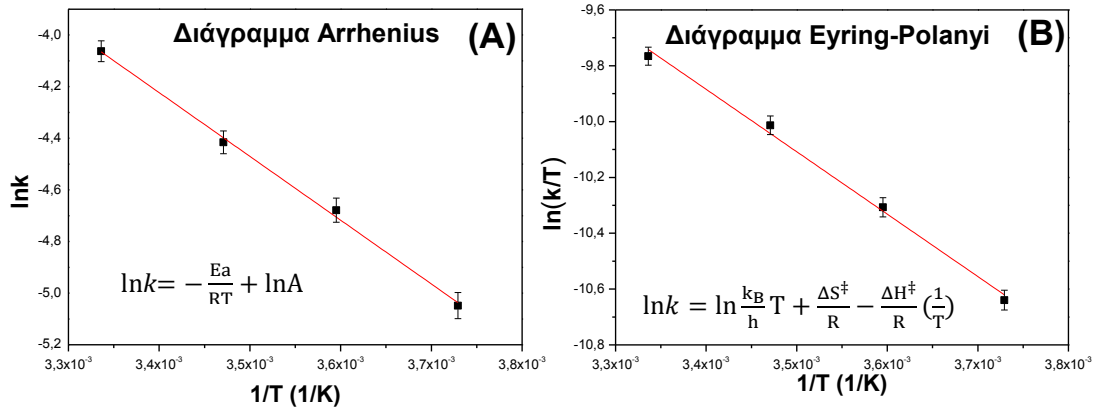
Όπως περιγράφουμε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3, ένας επιπλέον τρόπος προσδιορισμού της ενέργειας ενεργοποίησης Εα της αντίδρασης είναι μέσω της σχέσης (4.34) που συνδέει το Ea με το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$ ως εξής[161]:

$$\mathrm{Ea} = \Delta \mathrm{H}^{\ddagger} + \mathrm{RT}$$

Πίνακας 10.3. Ρυθμός *(k)* σχηματισμού των κέντρων Fe^{3+} LS στα 681 nm του συστήματος [FePc:Imid@AC] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2

Θερμοκρασία αντίδρασης	k (10^{-3}) M^{-1}/sec^{-1}
25°C	17.2
15°C	12.9
5°C	9.29
-5°C	6.42
-15°C	3.89

Στον Πίνακα 10.4 παρουσιάζονται τα θερμοδυναμικά μεγέθη Ea, $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ και $\Delta G^{\ddagger}$ τα οποία προσδιορίστηκαν από τα διαγράμματα Arrhenius και Eyring-Polanyi του Σχήματος 10.9.



Σχήμα 10.10. Διαγράμματα (A) Arrhenius (ln*k* *vs.* (1/T)) και (B) Eyring-Polanyi (ln*k*/T *vs.*(1/T)) σχηματισμού των κέντρων Fe^{3+} LS του συστήματος [FePc:Imid@AC] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2.

Πίνακας 10.4. Σύγκριση θερμοδυναμικών μεγεθών διεργασίας σχηματισμού των κέντρων Fe^{3+} LS του συστήματος [FePc:Imid@AC] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 σε σύγκριση με την ομογενή φάση

Κέντρα Fe^{3+}	**Εα(kJ/mol)**	**$\Delta H^{\ddagger}$ από fit (kJ/mol)**	**$\Delta H^{\ddagger}$ από σχέση (4.34) (kJ/mol)**	**$\Delta S^{\ddagger}$ (kJ/mol)**	**$\Delta G^{\ddagger}$ (kJ/mol) σε RT** (σχέση 4.14)*
Fe^{3+} LS (FePc:Imid@AC)	+20.5±0.5	+18.2±0.5	+18.0±0.1	-0.201±0.05	+80.8±0.5
Fe^{3+} LS (FePc:$Imid_1$) ομογενής φάση	+31.4±0.5	+28.9±0.3	+28.9±0.3	-0.171±0.03	+80.0±1
Fe^{3+} HS (FePc:Imid@AC)	+44.5±0.5	+42.1±0.5	+41.6±0.5	-0.121±0.03	+78.2±0.5
Fe^{3+} HS (FePc:$Imid_1$) ομογενής φάση	+36.7±0.5	+34.2±0.3	+34.2±0.3	-0.163±0.02	+83.1±1

Σύμφωνα με τον Πίνακα 10.4, η σύγκριση της ετερογενούς με την ομογενή φάση της αντίδρασης [FePc:Imid] δείχνει ότι ο σχηματισμός των κέντρων LS Fe^{3+} στην ομογενή φάση έχει μεγαλύτερο θερμοδυναμικό κόστος (Ea=+20.5±0.5 kJ/mol) σε σύγκριση με την

* $\Delta G^{\ddagger}=\Delta H^{\ddagger}-T\Delta S^{\ddagger}$

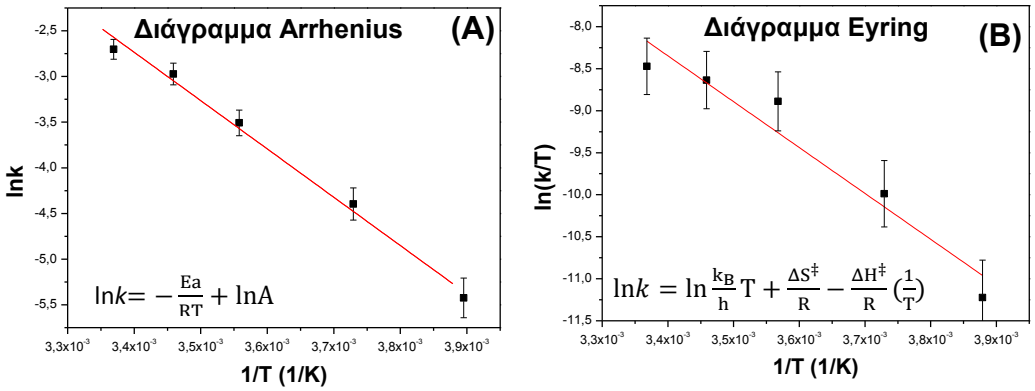
ετερογενή φάση (Ea=+31.4±0.5 kJ/mol), όπου το υλικό υποστήριξης είναι ο οξειδωμένος ενεργοποιημένος άνθρακας. Συνεπώς βάση των αποτελέσματων αυτών οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι κατά την ετερογενοποίηση του καταλύτη FePc, κάποιος παράγοντας μειώνει το θερμοδυναμικό κόστος της διεργασίας αυτής κατά ~11 kJ/mol.

10.2.3.2. Κέντρα Fe^{3+} υψηλού σπιν. Με βάση την απορρόφηση στα 652 nm, από τα φάσματα UV-Vis του συστήματος [FePc:Imid@AC] στις διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης (Σχήμα 10.8), υπολογίζουμε τα θερμοδυναμικά μεγέθη σχηματισμού των κέντρων LS Fe^{3+} παρουσία ατμοσφαιρικού O_2. Στον Πίνακα 10.5 παρουσιάζουμε τον ρυθμό (k) σχηματισμού των κέντρων Fe^{3+} HS, στα 652 nm, του συστήματος [FePc:Imid@AC] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2. Βάση του πίνακα αυτού, σχηματίζουμε το διάγραμμα Arrhenius[94 18, 19] (ln*k vs.* (1/T)) όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 10.11A για το σύστημα [**FePc:Imid@AC**]. Τα δεδομένα του Σχήματος 10.11A βρίσκονται σε ευθεία και αυτό δείχνει ότι η διεργασία έχει ένα κύριο ενεργειακό βήμα που καθορίζει την κινητική. Από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων των σχημάτος 10.11A στην εξίσωση Arrhenius προσδιορίσαμε τα Ea και A από τη σχέση (4.15). Τα μεγέθη $\Delta H^{\ddagger}$ και $\Delta S^{\ddagger}$ υπολογίστηκαν με βάση το διάγραμμα Eyring-Polanyi [$\left(ln\frac{k}{T}\right)$ *vs.* (1/T)], όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 10.11B το οποίο σχηματίζει επίσης ευθεία γραμμή. Από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Eyring-Polanyi προσδιορίσαμε το $\Delta H^{\ddagger}$ από τη σχέση (4.22). Το μέγεθος μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$ προσδιορίστηκε και από τη σχέση (4.34), όπου δεν εντοπίστηκαν συμαντικές αποκλίσεις. Επιπλέον, από το ίδιο Eyring-Polanyi διαγράμμα (Σχήμα 10.11B) υπολογίσαμε τον παράγοντας $\Delta S^{\ddagger}$ όπως περιγράψαμε στην προηγούμενη παράγραφο.

Πίνακας 10.5. Ταχύτητα του ρυθμού *(k)* σχηματισμού των κέντρων Fe^{3+} HS στα 652 nm του συστήματος [FePc:Imid@AC] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2

Θερμοκρασία αντίδρασης	k (10^{-3}) M^{-1}/sec^{-1}
25°C	56.3
15°C	51.2
5°C	42.9
-5°C	12.3
-15°C	3.45

Στο Σχήμα 10.10 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius (ln*k vs.* (1/T)) και Eyring-Polanyi (ln*k*/T *vs.*(1/T)) σχηματισμού των κέντρων Fe^{3+} LS του συστήματος [FePc:Imid@AC] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2, ενώ στον Πίνακα 10.4 παρουσιάζονται τα θερμοδυναμικά μεγέθη Ea, $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ και $\Delta G^{\ddagger}$ για όλα τα κέντρα Fe^{3+} HS και LS που ανιχνεύσαμε μέχρι τώρα.



Σχήμα 10.11. Διαγράμματα (A) Arrhenius (ln*k* *vs.* (1/T)) και (B) Eyring-Polanyi (ln*k*/T *vs.*(1/T)) σχηματισμού των κέντρων Fe^{3+} HS του συστήματος [FePc:Imid@AC] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2.

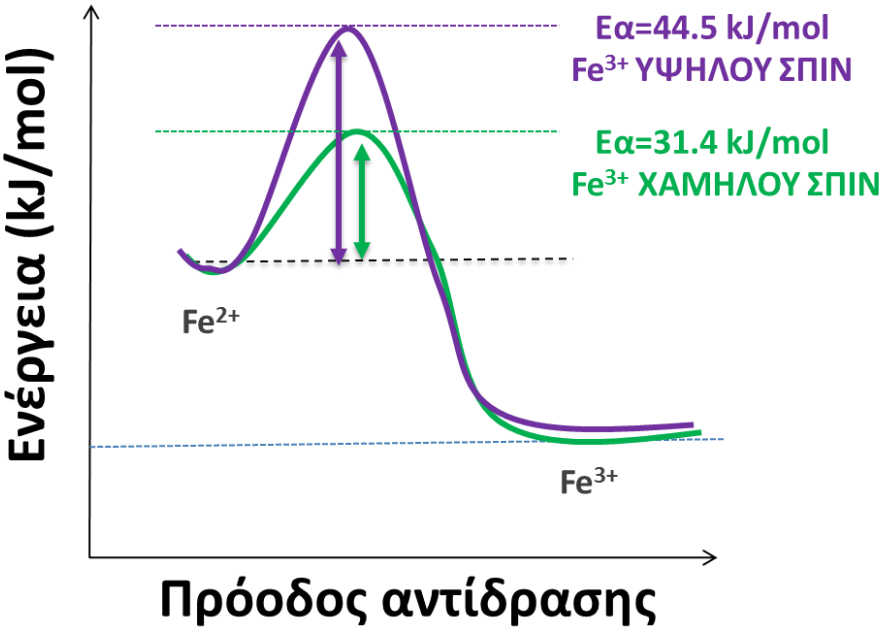
Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την θερμοδυναμική ανάλυση των κέντρων Fe^{3+} HS και LS είναι τα εξής:

[1] Στο σύστημα [FePc:Imid@AC] ο σχηματισμός κέντρων HS Fe^{3+} είναι πιο πολύ πιο ενεργοβόρος από το σχηματισμό κέντρων LS Fe^{3+}. Η ενέργεια ενεργοποίησης Ea των HS Fe^{3+} είναι 44.5±0.5 kJ/mol, δηλαδή ~20 kJ/mol μεγαλύτερη από την Ea των LS Fe^{3+} (Ea=+20.5±0.5 kJ/mol). Αυτό υποδηλώνει ότι <u>το υλικό υποστήριξης ή η γεωμετρία</u> στην ετερογενή φάση των κέντρων [Fe^{3+}-imid] ελαττώνει την Ea του συστήματος.

[2] Η μικρή Ea επιτρέπει στα κέντρα Fe^{3+} LS να εξελιχθούν σε ανώτερες οξειδωτικές καταστάσεις ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες (-20 °C), ενώ αντιθέτως η μεγάλη Ea των κέντρων Fe^{3+} HS δεν επιτρέπει στα κέντρα HS Fe^{3+} να εξελιχθούν σε θερμοκρασίες <0^{o}C.

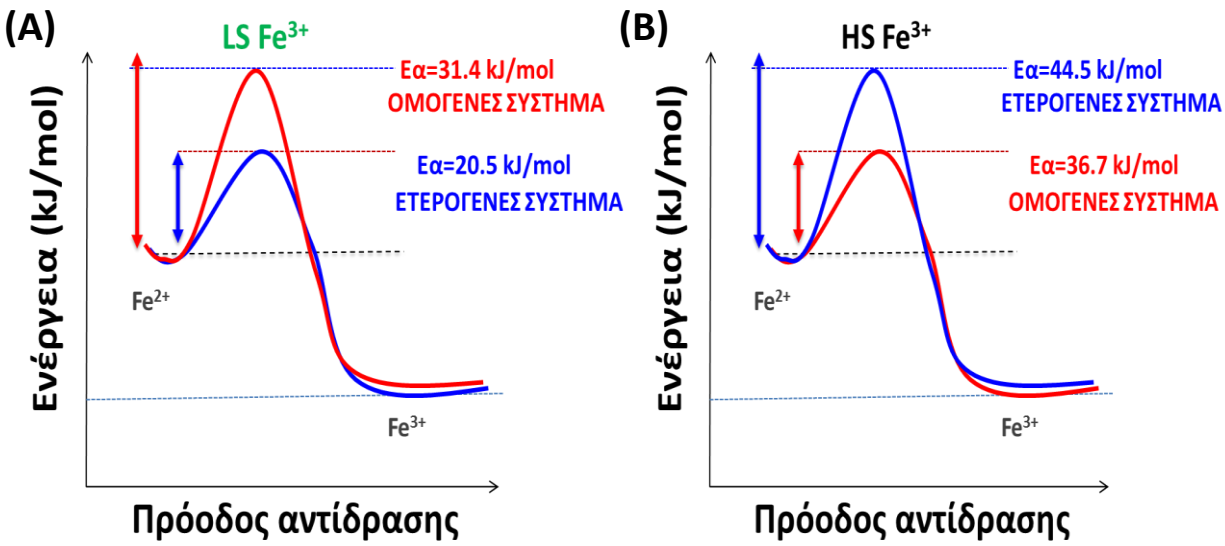
[3] Από τον Πίνακα 10.4, διαπιστώνεται ότι συγκρίνοντας την Ea των κέντρων Fe^{3+} της <u>ετερογενούς με την ομογενή φάση, στα κέντρα HS Fe^{3+}αυξάνεται η Ea</u> κατά ΔE= 7.8 kJ/mol <u>ενώ στα κέντρα LS Fe^{3+} μειώνεται</u> κατά ΔE=10.9 kJ/mol.

Στο Σχήμα 10.12 απεικονίζεται το ενεργειακό διάγραμμα σχηματισμού των κέντρων Fe^{3+} HS και LS του συστήματος [FePc:Imid@AC] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2.



Σχήμα 10.12. Συγκριτικό ενεργειακό διάγραμμα σχηματισμού των κέντρων Fe^{3+} HS και LS στο σύστημα [FePc:Imid@AC] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2.

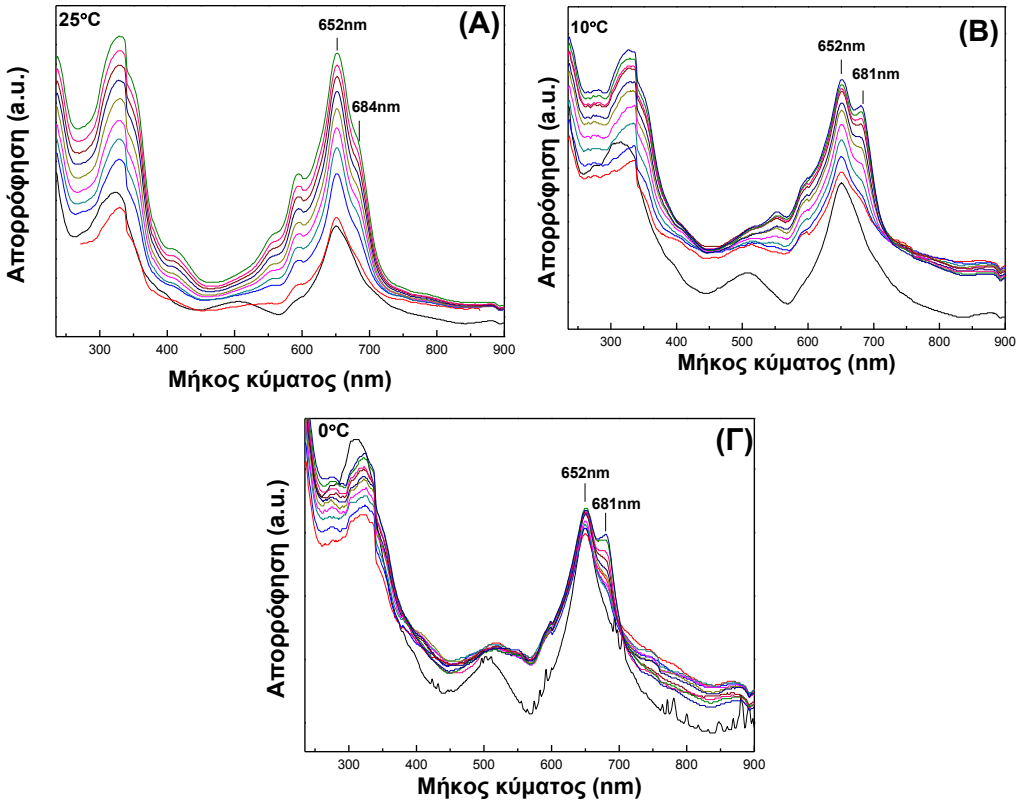
Επιπλέον στο Σχήμα 10.13 απεικονίζονται τα ενεργειακά διαγράμματα σχηματισμού (Α) των κέντρων Fe^{3+} HS και (Β) των κέντρων Fe^{3+}LS του συστήματος [FePc:Imid@AC] σε ομογενή και ετερογενή φάση, παρουσία ατμοσφαιρικού O_2.



Σχήμα 10.13. Ενεργειακά διαγράμματα σχηματισμού (Α) των κέντρων LS Fe^{3+} και (Β) των κέντρων HS Fe^{3+} του συστήματος [FePc:Imid@AC:] σε ομογενή και ετερογενή φάση, παρουσία ατμοσφαιρικού O_2.

10.2.4. Μελέτη πρόσδεσης FePc στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του AC ***απουσία ατμοσφαιρικού O_2*** με χρήση φασματοσκοπία UV Vis

Στις παραγράφους 9.1.3* και 10.2.3 διαπιστώθηκε ότι στην ομογενή και ετερογενή φάση αντίστοιχα, ένα ποσοστό των κέντρων Fe της φθαλοκυανίνης οξειδώνεται από Fe^{2+}σε Fe^{3+} χωρίς προσθήκη εξωγενούς οξειδωτικού. Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζεται η διερεύνηση των παραγόντων που προκαλούν την οξείδωση ενός ποσοστού των κέντρων Fe του ετερογενοποιημένου καταλύτη χωρίς την προσθήκη εξωγενούς οξειδωτικού. Με φασματοσκοπία UV-Vis μελετήσαμε την πρόσδεση της FePc στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του ενεργοποιημένου άνθρακα-Imid@AC *απουσία ατμοσφαιρικού O_2* . Στο Σχήμα 10.14 παρουσιάζουμε τα φάσματα UV-Vis της χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:Imid@AC]=[1:4] σε θερμοκρασίες αντίδρασης +25 έως 0°C για χρόνο επώασης 20 λεπτών, απουσία ατμοσφαιρικού O_2.



Σχήμα 10.14. Φάσματα UV-Vis της χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:Imid@AC]=[1:4] σε θερμοκρασιακό εύρος από +25°C έως 0°C απουσία ατμοσφαιρικού O_2

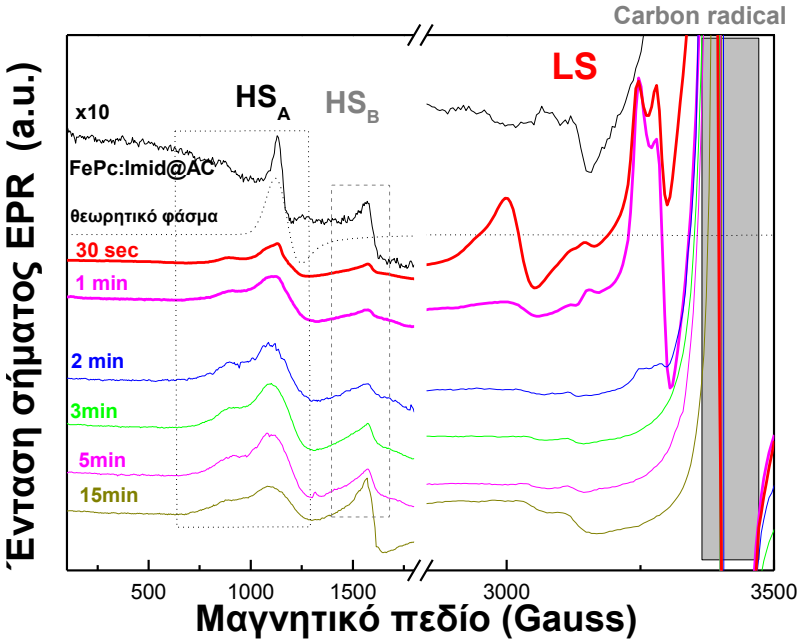
Στα φάσματα του Σχήματος 10.14 ανιχνεύονται και πάλι οι κορυφές στα 652 και 681nm οι οποίες είναι χαρακτηριστικές κέντρων Fe^{3+} HS και LS[47, 48, 181, 285, 286], αντίστοιχα, ενώ το

* Του κεφαλαίου 9

ατμοσφαιρικό O_2 φαίνεται να μην επιδρά στην οξείδωση αυτού του ποσοστού του Fe στο ετερογενοποιημένο σύστημα.

10.2.5. Μελέτη του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@AC] *παρουσία ατμοσφαιρικού O_2* με χρήση φασματοσκοπίας EPR

Στο Σχήμα 10.15 παρουσιάζουμε το φάσμα EPR κάθετης πόλωσης μικροκυμάτων του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2.*



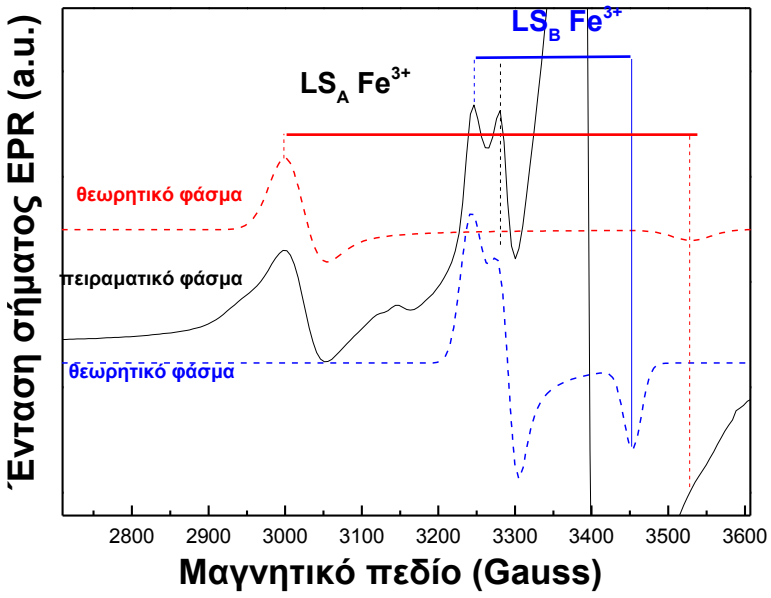
Σχήμα 10.15 Φάσμα EPR κάθετης πόλωσης μικροκυμάτων του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@AC]=[1:4] (i), όπου ακολουθεί η οξείδωση του δείγματος με *t*-BuOOH για t = 30 sec (ii), 1 min (iii), 3min (iv), 5min (v) και 30min (vi).

(A) Κέντρα Fe^{3+}(S=1/2) χαμηλού σπιν (LS). Στο Σχήμα 10.15(i), παρουσιάζουμε το φάσμα EPR του συστήματος [FePc:Imid@AC]=[1:4] πριν την προσθήκη οξειδωτικού, παρουσία

* Η ύπαρξη της του πολύ ισχυρού σήματος των ριζών του ενεργού άνθρακα, δυσκολεύει την ανίχνευση των κέντρων Fe^{3+} χαμηλού σπιν όπως και των κέντρων [O=Fe^{4+}(S=1)-$PC^{\bullet+}$] χαμηλού σπιν που μπορεί να σχηματίζονται κατά τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 καθώς τα σήματα αυτά υπερκαλύπτονται από το σήμα των ριζών του AC όπως φάινεται στο Σχήμα 10.15.

ατμοσφαιρικού O_2 (για χρόνο επώασης 1h), στο οποίο ανιχνεύουμε μονομερή κέντρα κέντρα Fe^{3+} χαμηλού και υψηλού σπιν. Τα κέντρα Fe^{3+} αντοπροσωπεύουν χαμηλό ποσοστό (<20%) με το μεγαλύτερο ποσοστό των κέντρων Fe^{3+} να βρίσκονται σε κατάσταση HS. Στα φάσματα χωρίς προσθήκη οξειδωτικού, το υπόλοιπο ποσοστό των κέντρων Fe παραμένει σε δισθενή κατάσταση Fe^{2+} (HS και LS), όπως αναλύσαμε στο κεφάλαιο 9 για τα ομογενή συστήματα FePc. Τα κέντρα LS αποδίδονται σε σχηματισμούς LS [Fe^{3+}-Imid@AC], ως αποτέλεσμα της πρόσδεσης της FePc στα επιφανειακά ιμιδαζόλια[48, 49, 107, 238]. Μέσα σε 30 sec, από την προσθήκη του οξεδωτικού, δημιουργούνται ραγδαία δύο νέου τύπου LS Fe^{3+} σήματα τα οποία ονομάζουμε Fe^{3+} LS_A και LS_B τις συνιστώσες των οποίων διακρίνουμε με δυσκολία εξαιτίας τη υπάρξης του σήματος της ρίζας του ενεργού άνθρακα, ωστόσο μέσω της θεωρητικής προσομοίωσης καταφέραμε να απομονώσουμε τα σήματα αυτά.

Στο Σχήμα 10.16 παρουσιάζουμε τα φάσματα Fe^{3+} χαμηλού σπιν του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] και στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζουμε τα φάσματα θεωρητικής προσομοίωσης των σημάτων αυτών. Η αλγόριθμος θεωρητικής προσομοίωσης παρουσιάζεται στο Παράρτημα Ι. Οι παράμετροι g παρατίθενται στον Πίνακα 10.56



Σχήμα 10.16. Φάσμα EPR κέντρων LS Fe^{3+} που δημιουργούνται στο σύστημα [FePc:Imid@AC]=[1:4] 30sec μετά την προσθήκη του *t*-BuOOH. Τα φάσματα θεωρητικής προσομοίωσης παρουσιάζονται με διακεκομένες γραμμές.

Με βάση τη θεωρητική απόδοση των σημάτων Fe^{3+} LS_A και LS_B, η κινητική τους εξέλιξη στο Σχήμα 10.15 δείχνει ότι :

Τα δύο σήματα Fe^{3+} LS_A και LS_B εξελίσσονται ραγδαία καθώς μέσα σε 2min το μεγαλύτερο ποσοστό τους έχει εξαφανισθεί, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.15. Πιο συγκεκριμένα, το

σήμα Fe^{3+} LS_A δημιουργήθηκε ραγδαία μετά την προσθήκη του οξειδωτικού ενώ μέσα σε 1 min έχει σχεδόν εξαφανισθεί. Το σήμα Fe^{3+} LS_B δημιουργήθηκε επίσης αμέσως μετά την προσθήκη του οξειδωτικού και μεγιστοποιήθηκε μέσα σε ένα λεπτό, ενώ σε t=2min είχε εξαφανισθεί το 90% του σήματος. Με βάση τις τιμές g από τηθεωρητική προσομοίωση στον Πίνακα 10.6 παρουσιάζουμε τις τιμές των παραμέτρων EPR των κέντρων αυτών. Οι τιμές της ρομβικότητας (*V/Δ*) και της τετραγωνικότητας (*Δ/λ*) του κρυσταλλικού πεδίου υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις σχέσεις (5.17) και (5.18) όπως αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 5[108].

$$\frac{V}{\lambda} = \frac{g_x}{g_z+g_y} + \frac{g_z}{g_y-g_x} \qquad (5.17)$$

$$\frac{\Delta}{\lambda} = \frac{g_x}{g_z+g_y} + \frac{g_z}{g_y-g_x} - \frac{\left[\frac{g_x}{g_z+g_y} + \frac{g_z}{g_y-g_x}\right]}{2} \qquad (5.18)$$

Σύμφωνα με τους Peisach και Blumberg[186] από τις τιμές των παραμέτρων *V/Δ* και *Δ/λ* μπορούμε να εξάγουμε χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη φύση των αξονικών υποκαταστατών σε αιμικά σύμπλοκα Fe. Ειδικότερα, ο λόγος *V/Δ* (*ρομβικότητα)* καθορίζεται αποκλειστικά από τη συμμετρία του συμπλόκου, ενώ ο λόγος *Δ/λ* (τετραγωνικότητα) του συμπλόκου αντικατοπτρίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα (electron density) του σιδήρου του συμπλόκου[186].

Πίνακας 10.6. Παράμετροι EPR κέντρων Fe^{3+} του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH]=[1:4:10] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2

Είδος κέντρων Fe^{3+}	g_x	g_y	g_z	Δ/λ	V/Δ	*Βιβλιογραφικές Αναφορές*
$LS_A[Fe^{3+}]$	2.130	2.098	1.999			Παρούσα μελέτη
LS Fe^{3+}-OOH^-	2.15	2.13	1.98			[188]
LS $Fe^{3+}(N_4PY)$-OOH^-	2.17	2.12	1.98			[189]
LS Fe^{3+}-OOH	2.052	2.005	1.80			[190]
LS Fe^{3+}-O_2^-	2.233	2.198	1.929	4.81	1.61	Παρούσα μελέτη **(ΟΜΟΓΕΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ)**
LS Fe^{3+}(Myoglobin)-O_2^-	2.23	2.13	1.97			[191]
$LS_B[Fe^{3+}]$	2.290	2.243	1.955	4.82	0.68	Παρούσα μελέτη
LS Fe^{3+}(TTP)-*t*-BuOO$^-$	2.239	2.141	1.965			[191, 192]
LS Fe^{3+}(P450)-*t*-BuOO$^-$	2.29	2.24	1.96			[192]
LS $(Imid)_1$-Fe^{3+}-*t*-BuOO$^-$	2.242	2.245	1.908	3.34	0.67	Παρούσα μελέτη **(ΟΜΟΓΕΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ)**
LS$(Imid)_1$-Fe^{3+}-*t*-BuOO**H**	2.239	2.242	1.879	3.27	0.50	Παρούσα μελέτη **(ΟΜΟΓΕΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ)**

Με βάση τις τιμές της ρομβικότητας (*V/Δ*) και της τετραγωνικότητας (*Δ/λ*) του Πίνακα 10.6 για το **Fe^{3+} LS_A** και σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία[189, 190, 298] συμπεραίνουμε ότι τα **Fe^{3+} LS_A** κέντρα έχουν ρομβική συμμετρία και τα αποδίδουμε σε κέντρα **LS [Fe^{3+}-*t*-BuOOH$^-$]** τα οποία δεν έχουν δεσμευτεί αξονικά με τα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα. Παρόμοιο τύπο σήματος ανιχνέυουμε στον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:t-BuOOH]*, ωστόσο με ελάχιστα διαφορετική συμμετρία καθώς απουσιάζει η επίδραση του υλικού υποστήριξης. Αντιθέτως, στα κέντρα **Fe^{3+} LS_B** οι παράμετροι *V/Δ* και *V/λ*, δείχνουν ότι τα κέντρα αυτά έχουν ισχυρά αξονική συμμετρία, γεγονός που αποδίδουμε στην αξονική δέσμευση της ομάδας ^{t}BuO-O στα κέντρα Fe της Pc που προσδέθηκαν στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του AC, συνεπώς μετονομάζουμε το σήμα αυτό σε **LS [H^{t}BuO-O-Fe^{3+}-Imid@AC].** Τονίζουμε ότι όπως προκύπτει από την Peisach και Blumberg ανάλυση[186] σε αυτά τα κέντρα LS ,τα μόρια *t*-BuOOH φέρουν ένα H^+, το οποίο όπως δείξαμε στο κεφάλαιο 9, έχει κεντρική σημασία στον καταλυτικό κύκλο, από τις τιμές των παραμέτρων *V/Δ* και *Δ/λ* σε συνδυσμό με βιβλιογραφικά δεδομένα [191, 192, 256].

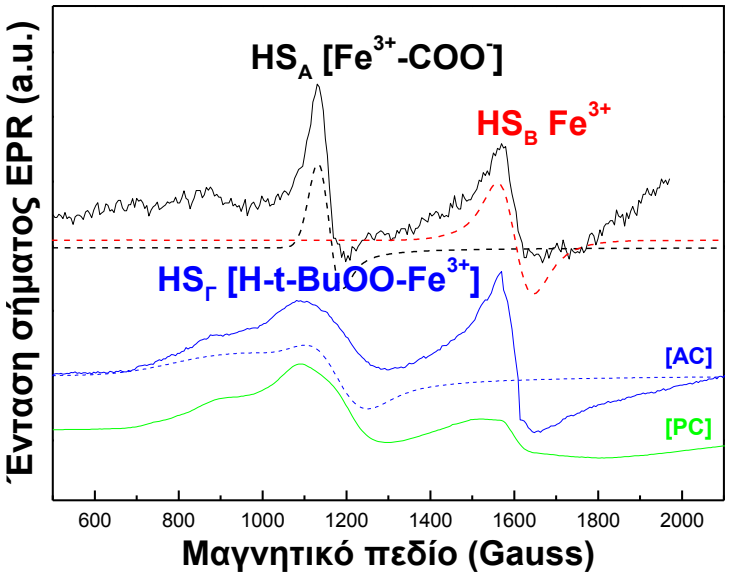
(B) Κέντρα Fe^{3+}(S=5/2) υψηλού σπιν (g~6 και g~4). Στο σύστημα [FePc:Imid@AC] πριν την οξείδωση παρατηρήσαμε δύο διαφορετικά είδη σημάτων g~6 και g~4 χαρακτηριστικά κέντρων HS Fe^{3+}, τα οποία ονομάζουμε Fe^{3+} HS_A και HS_B, αντίστοιχα. Τα σήματα αυτά προσομοιώθηκαν θεωρητικά (Σχήμα 10.15) με χρήση χαμιλτονιανής του σπιν (σχέση 5.5-Κεφάλαιο 5).

$$H_s = g\beta BS + D\left(S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3}\right) + E\left(S_x^2 - S_y^2\right) \qquad (5.5)$$

Από τον Πίνακα 10.7 συμπεραίνουμε ότι το σήμα HS_A (g~6) είναι πλήρως αξονικό με παραμέτρους E/D=0 ενώ το σήμα HS_B (g~4) έχει ρομβική συμμετρία με E/D=0.33[258, 259], το οποίο υποδηλώνει αλλαγή στο περιβάλλον του Fe μέσω της αύξησης της ρομβικότητας του κρυσταλλικού πεδίου.[180]

Στον Πίνακα 10.7 παρουσιάζονται οι παράμετροι EPR των κέντρων HS Fe^{3+} του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] σύμφωνα με τα φάσματα θεωρητικής προσομοίωσης .

* Παρουσιάζεται στο Σχήμα II.9Α-Παράρτημα II



Σχήμα 10.17. Φάσμα EPR κέντρων HS Fe^{3+} που δημιουργούνται στο σύστημα [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] (i) πριν και (ii) 30sec μετά την προσθήκη του t-BuOOH. Τα φάσματα θεωρητικής προσομοίωσης παρουσιάζονται με διακεκομένες γραμμές. Αυτά υπολογίσθηκαν με χρήση χαμιλτονιανής του σπιν (σχέση 5.16) με παραμέτρους E και D όπως φαίνονται στον Πίνακα 10.7

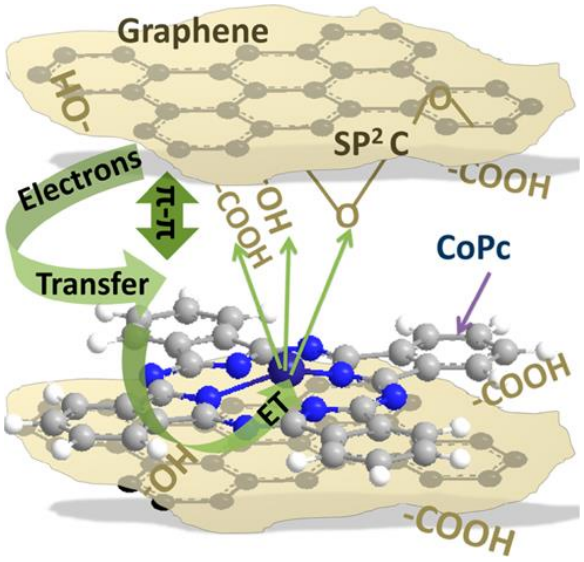
[FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH]: Η προσθήκη του *t*-BuOOH στο σύστημα **[FePc:Imid@AC]** επέφερε αλλαγές στα κέντρα HS$_A$ Fe^{3+}. Στο Σχήμα 10.17, παρουσιάζουμε τα φάσματα Fe^{3+} υψηλού σπιν του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] και στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζουμε τα φάσματα θεωρητικής προσομοίωσης των σημάτων αυτών. Πιο αναλυτικά, το HS$_A$ (g~6) σήμα μετατράπηκε ραγδαία (~30 sec από την προσθήκη του t-BuOOH) από πλήρως αξονικό σε ένα ημι-αξονικό σήμα ενδιάμεσης συμμετρίας το οποίο μετονομάζουμε σε **HS$_Γ$**.

Το σήμα HS$_Γ$, σε σύγκριση με τα LS Fe^{3+} σήματα έχει μία μεταγενέστερη χρονική εξέλιξη, καθώς μεγιστοποιείται σε χρόνο t=3min ενώ σε χρόνο 10 min η έντασή του έχει μειωθεί στο μισό. Η απόσβεση του g~6 σήματος συνοδεύεται από την αύξηση του HS$_B$ (g~4.3) σήματος. Σε ανάλογα συστήματα τρανσφερίνης [180, 318]παρατηρήθηκαν κέντρα HS Fe^{3+} διαφορετικής συμμετρίας.

Πίνακας 10.7. Παράμετροι EPR των κέντρων HS Fe^{3+} του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH]=[1:4:10] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2

Είδη κέντρων HS	g_x	g_y	E/D	
HS_A Fe^{3+} (*g~6*)	5.92	6.0	~0	Παρούσα μελέτη
HS $Fe^{3+}R_4P$	6.13	5.77	0.013	[18]
FeR_4P+Et_3N	6.31	5.67	0.016	[46]
HS_B Fe^{3+} (g~4)		4.25	0.33	Παρούσα μελέτη ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΑΝΕΝΕΡΓΟ
HS Fe^{3+}	4.8	4.28		[190]
$HS_Γ$ Fe^{3+} (g~4)	6.17	5.70	0.028	[18]
HS $^{t}BuO-O-Fe^{3+}$	6.12	5.88	0.026	Παρούσα μελέτη **(ΟΜΟΓΕΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ)**

Πολλές ερευνητικές ομάδες μελέτησαν καταλυτικά συστήματα φθαλοκυανινών υποστηριγμένα σε φύλλα γραφενίου μέσω π-π αλληλεπιδράσεων [122, 319, 320] για την οξείδωση οργανικών υποστρωμάτων. Ο Seminario *et al*. [321, 322] μελέτησε σύμπλοκα Φθαλοκυανινών Κοβαλτίου (CO-Pc) υποστηριγμένα σε φύλλα GO όπου έδειξε ότι οι ομάδες οξυγόνου της επιφάνειας των φύλλων σχηματίζουν δεσμούς με τα κέντρα Co, προκαλώντας την οξείδωσή τους[321, 322]. Ωστόσο η ίδια ομάδα απέδειξε μέσω υπολογισμών DFT ότι η δέσμευση των CO-Pc στις –καρβόξυ-ομαδες έχει μεγαλύτερο θερμοδυναμικό κόστος. Για το λόγο αυτό δεν ευνοείται θερμοδυναμικά η διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω δεσμών [COO-CoPC, σε σχέση με τα εποξείδια και τις υδροξυλομάδες της ίδιας επιφάνειας[322]. Στο Σχήμα 10.18 παρουσιάζεται μία σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς e^- από τις ομάδες οξυγόνου της επιφάνειας ενός φύλλου άνθρακα, σύμφωνα με τον Yang *et al.* (2013) [323]. Σύμφωνα με τους Que και Ho (1996)[324] σύμπλοκα σιδήρου με στερεά υποστρώματα διατηρούν το Fe σε κατάσταση 3^+ υψηλού σπιν. Σε μη αιμικά συστήματα που μελετήθηκαν από τους Rohde και Que[325] οι –COOH ομάδες προσδένοται αξονικά στο κέντρο Fe, διατηρώντας τον σε κατάσταση υψηλού σπιν.[325]



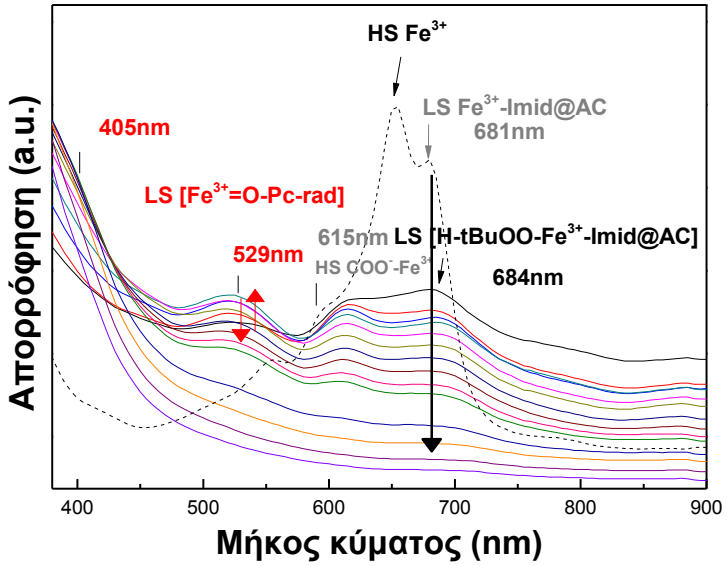
Σχήμα 10.18. Σχηματική απεικόνιση μεταφοράς ηλεκτρονίων e^- από της ομάδες οξυγόνου της επιφάνειας ενός γραφιτικού φύλλου σε κέντρα φθαλοκυανίνης κοβαλτίου[323]

Με βάση αυτά τα βιβλιογραφικά δεδομένα αποδίδουμε τα κέντρα HS_A Fe^{3+} σε μόρια Fe της φθαλοκυανίνης τα οποία σχημάτισαν δεσμούς [Fe-COO@AC] με τις καρβοξυλομάδες της επιφάνειας. Με βάση αυτό τα σήματα αυτά στο παρόν κείμενο ονομάζονται HS_A [Fe^{3+}-COO@AC]. Αντιθέτως τα HS_B Fe^{3+} σήματα αποδίδονται σε κέντρα ρομβικής συμμετρίας τα οποία είναι καταλυτικά ανενεργά. Η ακριβής δομή τους είναι αβέβαια .Τα κέντρα $HS_Γ$ Fe^{3+} σχηματίστηκαν μετά την προσθήκη του t-BuOOH και αποδίδονται σε κέντρα HS [H^tBuO-O-Fe^{3+}] στα οποία έχει γίνει αξονική δέσμευση των μορίων t-BuOOH στα κέντρα Fe[308, 326]. Από όλα τα κέντρα HS Fe^{3+} απουσιάζει η δέσμευση του ιμιδαζολίου. Όπως και στην περίπτωση του ομογενούς συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$] η ένταση του g~4.3 σήματος των HS_B Fe^{3+} κέντρων αυξάνεται καθώς αποσβένεται το g~6 σήμα. Έτσι μετά το πέρας της καταλυτικής εξέλιξης τα κέντρα HS_B Fe^{3+} παραμένουν σταθερά, συνεπώς είναι καταλυτικά *ανενεργά*.

Στο φάσμα EPR παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 (Σχήμα II.9A-Παράρτημα II) δεν ανιχνεύτηκαν κέντρα ακέραιων σπιν Fe^{2+} ή Fe^{4+}.

10.2.6. Μελέτη του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@AC:t-BuOOH] *παρουσία ατμοσφαιρικού O_2* με χρήση φασματοσκοπίας UV-Vis

Στο Σχήμα 10.19 παρουσιάζουμε τα φάσματα UV-Vis του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 στους 25ºC.



Σχήμα 10.19. Φάσματα UV-Vis χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:Imid@AC:t-BuOOH] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 στους 25^0C. Οι κινητικές καταγράφηκαν εντός 45min σε καταλυτικές συνθήκες [FePc:Imid@AC:t-BuOOH]=[1:4:100]. Όπως περιγράψαμε στο κεφάλαιο 6, κάθε φάσμα καταγράφεται μετά από 45 sec από το προηγούμενο φάσμα.

Όπως περιγράψαμε στην παράγραφο 10.2.2, μετά την πρόσδεση των των μορίων της FePc στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του AC, παρουσία ατμοσφαιρικού O_2, αναπτύσονται οι κορυφές στα 652nm και στα 681nm οι οποίες αποδίδονται στο σχηματισμό κέντρων Fe^{3+} HS και LS, αντίστοιχα[47-49, 181, 253, 285, 286]. Αμέσως μετά την προσθήκη του *t*-BuOOH, στο Σχήμα 10.9, παρατηρούμε μία μικρή μετατόπιση της κορυφής των Fe^{3+} LS από τα 681nm στα 684nm εξαιτίας της αξονικής δέσμευσης των μορίων *t*-BuOOH στα κέντρα Fe^{3+}-imid@AC[294]. Η κορυφή στα 684 nm εντοπίστηκε και στο φάσμα UV-Vis του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$:t-BuOOH] απουσία ατμοσφαιρικού O_2 στην ομογενή φάση* και αποδώθηκε στο σχηματισμό κέντρων LS [H^{t}Bu-O-O-Fe^{3+}-ιμιδαζόλιο$_1$]. Την απόσβεση της κορυφής στα 684nm συνοδεύει η δημιουργία δύο νέων κορυφών χαμηλής έντασης στα 405 nm και στα 529 nm, οι οποίες αποδόθηκαν, βάση βιβλιογραφικών δεδομένων στο σχηματισμό υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$] όπου το κέντρο Fe^{4+}=O είναι συζευγμένο με μία κατιονική ρίζα φθαλοκυανίνης ($Pc^{\bullet+}$) [50, 302, 307]. Η χρονική εξέλιξη της κορυφής στα 405 nm δείχνει ότι τα κέντρα αυτά σχηματίζονται ραγδαία (<1min) και εξαφανίζεται πλήρως εντός 5min. Αυτό συμφωνεί με τον μεταβατικό χαρακτήρα των υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$].

* Περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 9.

Επιπλέον, μετά την προσθήκη του *t*-BuOOH δημιουργείται μία νέα κορυφή στα 615 nm, όπου σύμφωνα με τον Costas *et al.* (2000) [327] αποδίδεται σε αξονική δέσμευση των μορίων t-BuOOH σε κέντρα Fe^{3+} σχηματίζοντας σύμπλοκα LS [H^{t}Bu-O-O-Fe^{3+}] από τα οποία απουσιάζει η δέσμευση του ιμιδαζολίου.

Κατά τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH], με φασματοσκοπία EPR δεν μπορούμε να καταγράψουμε τη δημιουργία της ρίζας $Pc^{\bullet+}$, κάτι που επιτεύχθει στην ομογενή φάση απουσία O_2^{*} καθώς όπως περιγράψαμε αναλυτικά σε προηγούμενη παράγραφο το αναμενόμενο αυτό σήμα αυτό υπερκαλύπτεται από το ισχυρό σήμα των ριζών του άνθρακα. Συνεπώς βάση της φασματοσκοπίας UV-Vis καταλήξαμε στα εξής συμπεράσματα:

[1] Στα φάσματα UV-Vis του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 παρατηρούνται ζώνες που αποδίδονται στο σχηματισμό κέντρων Fe^{3+} LS και HS εξαιτίας της πρόσδεσης του *t*-BuOOH στα μόρια της FePc[36].

[2] Το μεγαλύτερο ποσοστό των κέντρων Fe^{3+} βρίσκεται σε κατάσταση υψηλού σπιν, ενώ ένα μικρό ποσοστό δεσμεύεται στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας σχηματίζοντας κέντρα LS [H^{t}Bu-O-O-Fe^{3+}-Imid@AC] και LS [H^{t}Bu-O-O-Fe^{3+}]. Από αυτά μόνο τα LS [H^{t}Bu-O-O-Fe^{3+}-Imid@AC] κέντρα εξελίσσονται σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις.

[3] **Παγίδευση υψηλών οξειδωτικών Fe^{4+} καταστάσεων**: Παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 στο σύστημα [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] ανιχνεύθηκαν κορυφές χαρακτηριστικές δημιουργίας συμπλόκων LS [Fe^{4+}(S=1)=O (Ιμιδαζόλιο)$_1$]-[$PC^{+\bullet}$], ως αποτέλεσμα της οξείδωσης των κέντρων LS [Ht-BuOOH-Fe^{3+}-Imid@AC].

Συνοπτικά, με βάση τα παρόντα δεδομένα EPR και UV Vis, στο Σχήμα 10.20 παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός της οξειδωτικής/καταλυτικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:Imid@AC]. Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό:

(i) Από ένα χαμηλό ποσοστό των αρχικών κέντρων Fe της φθαλοκυανίνης[†], κατά την πρόσδεση τους στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του AC επιτελείται η διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων (ΕΤ) με αποτέλεσμα την οξείδωση κέντρων $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ όπως απεικονίζεται στο πρώτο στάδιο του Σχήματος 10.20. Τα κέντρα αυτά εξαιτίας της αξονικής δέσμευσης των ιμιδαζολίων βρίσκονται σε κατάσταση χαμηλού σπιν. Στο ίδιο στάδιο ένα ποσοστό των κέντρων οξειδώνται σε κατάσταση Fe^{3+} μέσω

[*] Βλέπε Σχήμα 9.29Α-Κεφάλαιο 9
[†] που βρίσκονται σε κατάσταση Fe^{2+}

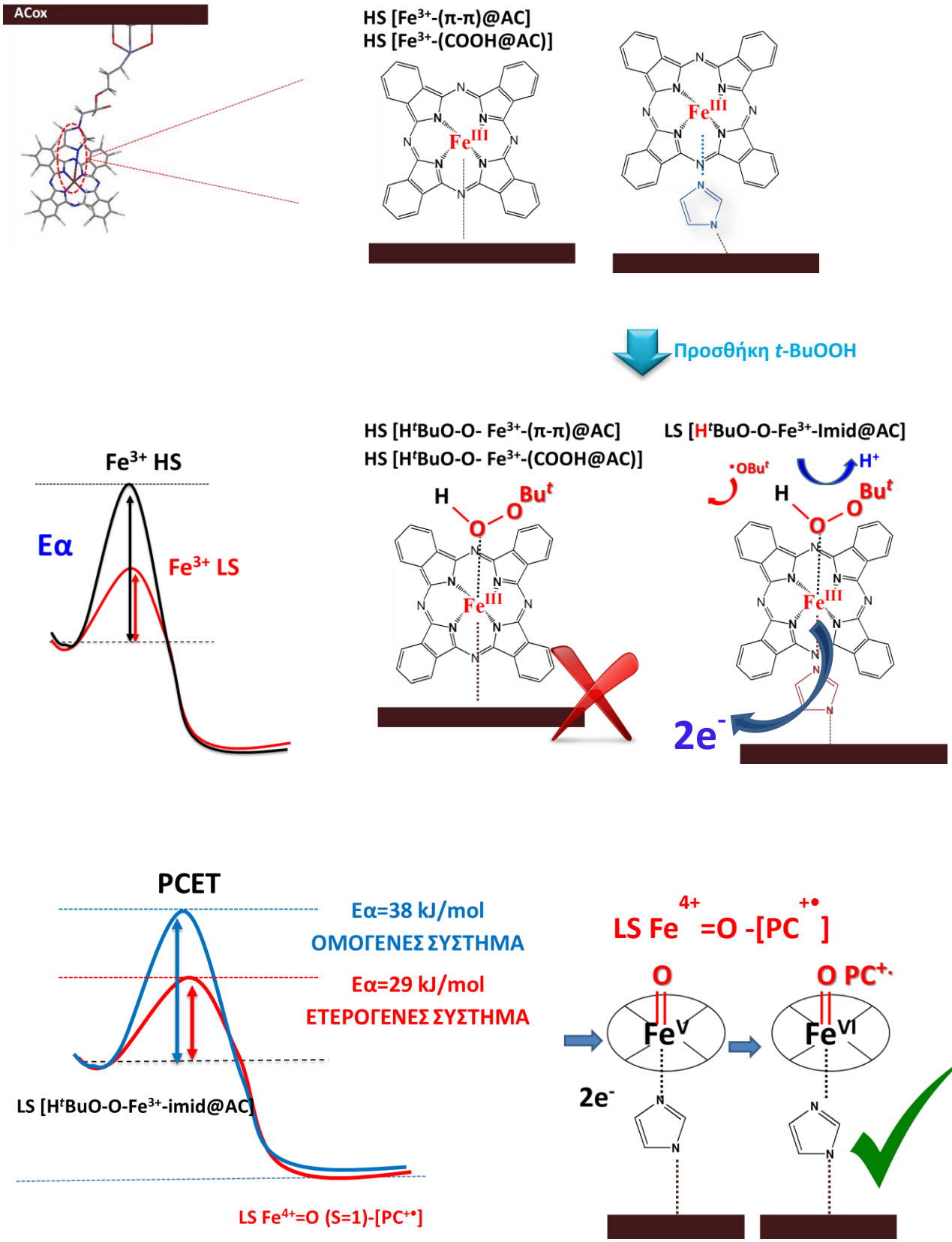
διεργασία ET εξαιτίας των ενεργών ομάδων της επιφάνειας και το οποίο βρίσκεται σε κατάσταση υψηλού σπιν.

(ii) Η προσθήκη του οξειδωτικού έχει ως αποτέλεσμα την αξονική δέσμευση των μορίων t-BuOOH στα κέντρα Fe με αποτέλεσμα τη δημιουργία συμπλόκων LS [Ht-BuOOH-Fe^{3+}-Imid@AC] και HS [Ht-BuOOH-Fe^{3+}] μέσω διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίου, όπως περιγράφεται από το $2^{ο}$ στάδιο της αντίδρασης. Τα κέντρα χαμηλού σπιν είναι ενεργειακό πιο χαμηλά σε σύγκριση με τα κέντρα ηψηλού σπιν συνεπώς είναι πιο εύκολο θερμοδυναμικά να οδηγηθούν σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις.

(iii) Τα κέντρα HS [Ht-BuOOH-Fe^{3+}] τα οποία ενεργειακό είναι πολύ υψηλά δεν μπορούν θερμοδυναμικά να μεταπηδήσουν σε υψηλότερες οξειδωτικές και μετατρέπονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης σε κέντρα HS Fe^{3+} πλήρους ρομβικής συμμετρίας, τα οποία είναι καταλυτικά ανενεργά.

(iv) Αντιθέτως τα κέντρα [Ht-BuOOH-Fe^{3+}-Imid@AC] χαμηλού σπιν είναι χαμηλότερα ενεργειακά με αποτέλεσμα τη μεταφορά τους σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις **[Fe^{4+}=O-$Pc^{+\bullet}$]**. Όπως περιγράψαμε αναλυτικά στο κεφάλαιο 9, για το σχηματισμό της κατάστασης αυτής λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες PCET και ET [33], καθώς ο σχηματισμός της κατάστασης αυτής απαιτεί το σχηματισμό της παροδικής κατάστασης Fe^{5+}=O, η οποία προκαλεί την οξείδωση του δακτυλίου της Pc σχηματίζοντας την [Pc-κατιονική ρίζα ή $Pc^{+\bullet}$] συζευμένη με κέντρα LS Fe^{4+}=O (S=1) [25, 33, 303]. Για την σχηματισμό της κατάστασης Fe^{5+}=O συμβαίνει ταυτόχρονη μεταφορά από τα κέντρα LS [Ht-BuOOH-Fe^{3+}-Imid@AC] δύο e^- και ενός H^+ . Πρόκειται δηλαδή για **διεργασία συζευγμένης μεταφοράς e^- και H^+ (PCET)** από τη FePc. Η απομάκρυση H^+ συμβαίνει από τον αξονικά συνδεδεμένο υποκαταστάτη (Ht-BuOO) ενώ η απομάκρυνση e^- συμβαίνει από τα κέντρα Fe του καταλύτη με αποτέλεσμα την οξείδωση του φθαλοκυανικού δακτυλίου και την επαναπρόσληψη e^- στο κέντρο Fe μέσω διεργασίας ET.

Αυτός ο μηχανισμός προτείνεται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία.



Σχήμα 10.18. Σχηματική απεικόνιση καταλυτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@AC:BuOOH]

Υπευθυμίζουμε στο σημείο αυτό ότι στην ομογενή φάση, η παρουσία του ατμοσφαιρικού O_2 έχει ανασταλτική επίδραση στον μηχανισμό δράσης της FePc. Όπως δείξαμε στην παράγραφο 9.3-του κεφαλαίου 9, το O_2 βρήκαμε ότι σχηματίζει δεσμούς με τα κέντρα Fe της Pc, σχηματίζοντας δεσμούς Fe^{3+}-(O_2^-) και Fe^{2+}-(O_2). Αυτό έχει δύο αποτελέσματα: (i) τα σύμπλοκα αυτά ανταγωνίζονται την πρόσδεση του ιμιδαζολίου στα κέντρα Fe και (ii) επιδρούν στην αποπρωτονίωση του *t*-BuOOH οδηγώντας στο σχηματισμό των κέντρων HS [Fe^{4+}=O]. Φαίνεται λοιπόν η ακινητοποίηση του καταλύτη σε μήτρες άνθρακα, επιφέρει σημαντικές αλλαγές στο μηχανισμό δράσης της FePc:

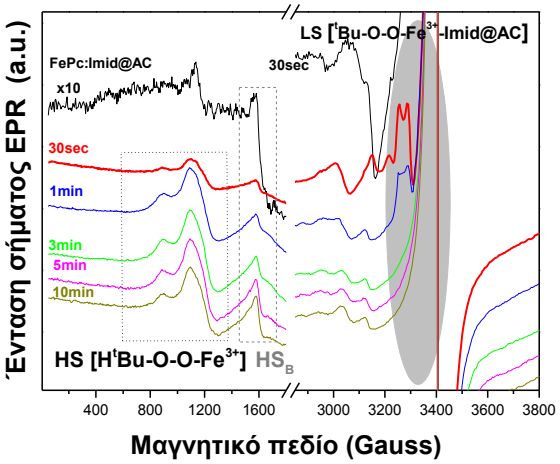
(i) Προστατεύει το οξειδωτικό από την επίδραση των O_2^-

(ii) Μεταβάλλει το ποσοστό Fe^{3+} HS/LS: στο ετερογονοποιημένο σύστημα σχηματίζεται ακόμη χαμηλότερο ποσοστό Fe^{3+} LS κέντρων (~35%) σε σύγκριση με την ομογενή φάση (~45%)

(iii) Παρόλο το χαμηλό ποσοστό κέντρων LS [Ht-BuOOH-Fe^{3+}-Imid@AC] που δημιουργούνται κατά τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH], τα κέντρα αυτά οδηγούνται ευκολότερα στην υψηλή οξειδωτική κατάσταση LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$], όπως αποδεικνύεται από τη χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης (Ea=~20kJ/mol). Τα κέντρα LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$] είναι τα καταλυτικά ενεργά ενδιάμεσα είδη για την αποικοδόμηση της PCP [18, 19, 21].

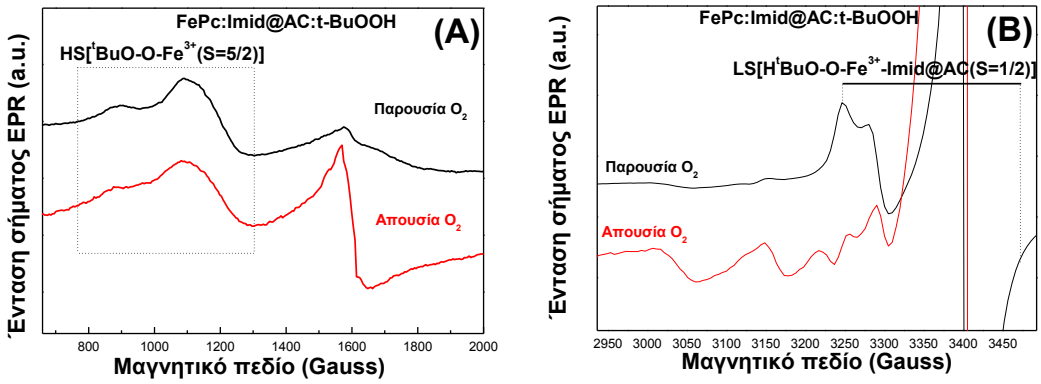
10.2.7. Μελέτη οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@AC] *απουσία ατμοσφαιρικού O_2* με χρήση φασματοσκοπίας EPR και UV-Vis

Στο Σχήμα 10.21 παρουσιάζουμε το φάσμα EPR κάθετης πόλωσης μικροκυμάτων του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] απουσία ατμοσφαιρικού O_2.



Σχήμα 10.21. Φάσμα EPR κάθετης πόλωσης μικροκυμάτων του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@AC]=[1:4] απουσία ατμοσφαιρικού O_2 (i), όπου ακολουθεί η οξείδωση του δείγματος με *t*-BuOOH για t = 30 sec (ii), 1 min (iii), 3min (iv), 5min (v) και 30min (vi).

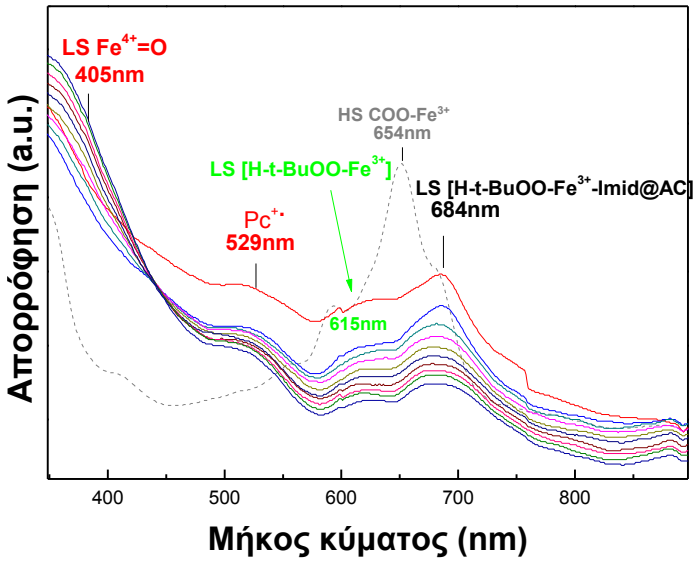
Στο Σχήμα 10.22 παρουσιάζουμε συγκριτικά τα φάσματα EPR των κέντρων Fe^{3+} HS και LS που σχηματίζονται κατά τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] παρουσία και απουσία O_2.



Σχήμα 10.22. Φάσματα EPR κάθετης πόλωσης μικροκυμάτων των κέντρων (A)Fe^{3+} HS και (B) Fe^{3+} LS που σχηματίζονται κατά τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] παρουσία(μαύρη γραμμή)και απουσία O_2(κόκκινη γραμμή). Παρουσία O_2

Στα φάσματα EPR του Σχήματος 10.22A απουσία ατμοσφαιρικού O_2 δεν ανιχνεύουμε διαφορές στις συνιστώσες των σημάτων Fe^{3+} HS, σε σύγκριση με το ίδιο σύστημα παρουσία ατμοσφαιρικού O_2. Συνεπώς η παρουσία του ατμοσφαιρικού O_2 δεν επηρεάζει τα κέντρα HS στο σύστημα της FePc πάνω στον ενεργοποιημένο άνθρακα. Από την αλλή, το O_2 φαίνεται να δημιουργεί κάποιες μικρές διαφορές στα φάσματα χαμηλού σπιν των κέντρων LS [Ht-BuOOH-Fe^{3+}-Imid@AC] σύμφωνα με το Σχήμα 10.22B. Είναι χαρακτηριστικό ότι στο Σχήμα 10.22B τα φάσματα EPR δείχνουν μικρό ποσοστό κέντρων χαμηλού σπιν (~35%) ενώ η πλειοψηφία των κέντρων (~65%) είναι σε κατάσταση υψηλού σπιν.

Τα φάσματα UV-Vis του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@AC:t-BuOOH]=[1:4:100] απουσία ατμοσφαιρικού O_2, σύμφωνα με το Σχήμα 10.23, δείχνουν μικρές μεταβολλές σε σχέση με τον οξειδωτικό κύκλο του ίδιου συστήματος παρουσία ατμοσφαιρικού O_2.



Σχήμα 10.23. Φάσματα UV-Vis χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:Imid@AC:t-BuOOH] **απουσία ατμοσφαιρικού O_2** στους 10^0C. Οι κινητικές καταγράφηκαν εντός 20min σε καταλυτικές συνθήκες [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH]=[1:4:100].

Στο φάσμα UV-Vis του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$:t-BuOOH] απουσία ατμοσφαιρικού O_2 όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.23, παρατηρήσαμε τα εξής:

i. Σχηματίζεται η κορυφή στα 684 nm η οποία αποδώθηκε στο σχηματισμό κέντρων LS [H^{t}Bu-O-O-Fe^{3+}-Imid@AC].

ii. Σχηματίζεται η κορυφή στα 615nm η οποία αποδώθηκε σε κέντρα LS [H^{t}Bu-O-O-Fe^{3+}].

iii. **Παγίδευση υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων LS [Fe^{4+}-PC$^{•+}$]**: Απουσία ατμοσφαιρικού O_2 στο σύστημα [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] ανιχνεύθηκαν κορυφές χαρακτηριστικές δημιουργίας συμπλόκων LS [Fe^{4+}(S=1)=O (Ιμιδαζόλιο)$_1$]-[PC$^{+•}$]. Αυτά τα κέντρα αν και σχηματίζονται σε <u>χαμηλό ποσοστό</u> είναι <u>καταλυτικά ενεργά.</u>

iv. Το μεγαλύτερο ποσοστό των κέντρων που οξειδώνονται βρίσκεται σε κατάσταση HS Fe^{3+}. Αυτά είναι καταλυτικά μη-αποδοτικά καθώς <u>εξελίσσονται πολύ αργά.</u>

Έτσι παρατηρούμε μία χαρακτηριστική διαφορά ανάμεσα στην ομογενή καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος [FePc:Imid:t-BuOOH] ως προς την ετερογενή καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος [FePc:Imid@AC:t-BuOOH]. Στο ομογενές σύστημα το O_2 καθορίζει τον καταλυτικό κύκλο οδηγώντας σε διαφορετικά ενεργά ενδιάμεσα LS Fe^{4+}=O-Pc$^{•+}$ ή HS Fe^{4+}=O, απουσία και παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 αντίστοιχα. Αντίθετα στον ετερογενοποιημένο καταλύτη FePc@AC, το O_2 δεν φαίνεται να παίζει ρόλο. Επιπλέον, στο ετερογενές σύστημα δεν ευνοείται ο σχηματισμός καταστάσεων χαμηλού σπιν (σε αντίθεση με το ομογενές σύστημα). <u>Δομικά</u>, προτείνουμε τον εξής μηχανισμό:

Σε ομογενές σύστημα: (i) Η αξονική δέσμευση των ιμιδαζολίων στον καταλύτη FePc δημιουργεί κέντρα χαμηλού σπιν, τα οποία απαιτούν χαμηλές ενέργειες, (ii) Η δέσμευση αυτή είναι ευαίσθητη στο O_2 και (iii) Απουσία O_2 τα κέντρα χαμηλού σπιν οδηγούνται στην υψηλή οξειδωτική κατάσταση LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$].

Σε ετερογενές σύστημα: (i) Η αξονική δέσμευση των ιμιδαζολίων στον καταλύτη FePc δημιουργεί κέντρα χαμηλού σπιν, τα οποία απαιτούν χαμηλές ενέργειες, (ii) Η δέσμευση του O_2 γίνεται σε πολύ λίγα κέντρα ιμιδαζολίων, συνεπώς τα ιμιδαζόλια της επιφάνειας στην είναι ικανά στη δέσμευση FePc, (iii) Η πλειοψηφία των κέντρων Fe παραμένει σε κατάσταση υψηλού σπιν, τα οποία απαιτούν υψηλές ενέργειες και (iv) Αυτή η διαμόρφωση δεν έιναι ευαίσθητη στο O_2. Έτσι μόνο το χαμηλό ποσοστό των κέντρων χαμηλού σπιν οδηγείται σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις με αποτέλεσμα το σχηματισμό της κατάστασης LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$], που αποτελεί και το ενεργό καταλυτικό είδος.

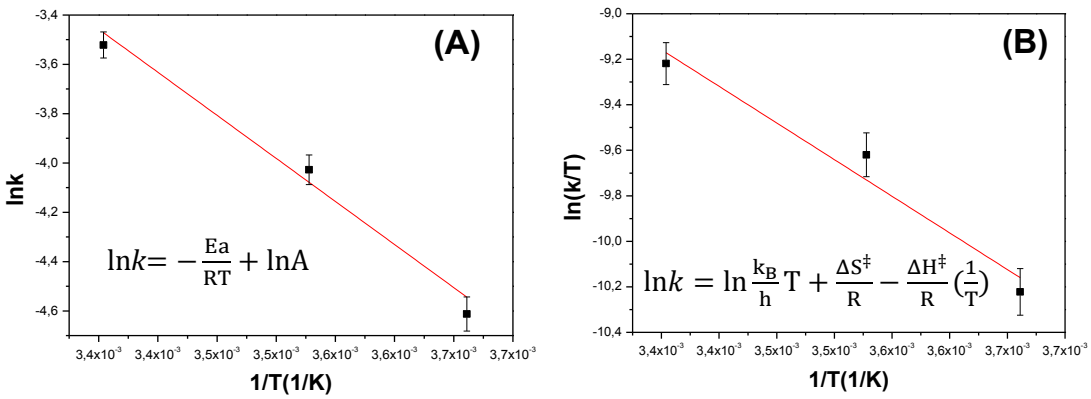
10.2.8. Θερμοδυναμική ανάλυση υψηλών οξειδωτικών ενεργών ενδιάμεσων LS Fe^{4+}=O

Από τα φάσματα UV-Vis του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] προσδιορίζουμε το ρυθμό *(k)* της μεταβολής της έντασης στα 405 nm στις διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης (Πίνακας 10.8) με βάση την οποία προσδιορίζουμε υπολογίζουμε τις θερμοδυναμικές παραμέτρους σχηματισμού των κέντρων LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$] μέσω της ανάλυσης Arrhnenius και Eyring-Polanyi όπως πριν.

Πίνακας 10.8. Ρυθμός *(k)* σχηματισμού των κέντρων Fe^{4+} LS κατά τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Imid@AC:t-BuOOH] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2

Θερμοκρασία αντίδρασης	k (10^{-3}) M^{-1}/s^{-1}
25°C	56.3
15°C	51.2
5°C	42.9

Βασιζόμενοι στις τιμές *k*, στο Σχήμα 10.24Α, παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius (ln*k vs.* (1/T)) με βάση το οποίο προσδιορίζουμε την τιμή της Ea. Στη συνέχεια κατασκευάζουμε το διάγραμμα Eyring-Polanyi [$\left(ln\frac{k}{T}\right)$ *vs.* (1/T)], Σχήμα 10.24Β, από το οποίο προσδιορίζονται τα μεγέθη $\Delta H^{\ddagger}$ και $\Delta S^{\ddagger}$.



Σχήμα 10.24. (A) Διάγραμμα Arrhenius, ln*k* vs. (1/T) διεργασίας σχηματισμού κέντρων LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$] κατά τον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] και (B) Διάγραμμα Eyring-Polanyi του ίδιου συστήματος.

Πίνακας 10.9. Τιμές θερμοδυναμικών παραμέτρων των υψηλών ενεργών ενδιάμεσων LS Fe^{4+}=O που παγιδεύτηκαν κατά τον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] μέσω διεργασίας PCET σε σύγκριση με τη ομογενή φάση

Κέντρα	**Εα(kJ/mol)**	**$\Delta H^{\ddagger}$ (kJ/mol)**	**$\Delta S^{\ddagger}$ (kJ/mol)**	**$\Delta G^{\ddagger}$ (kJ/mol) σε RT** $\Delta G^{\ddagger}=\Delta H^{\ddagger}-T\Delta S^{\ddagger}$
LS Fe^{4+}=O-$Pc^{+\bullet}$ **Ετερογενής φάση Παρουσία και απουσία O_2**	+29.1±0.5	+26.7±0.3	-0.183±0.05	+88.5±1
LS Fe^{4+}=O-$Pc^{+\bullet}$ **Ομογενή φάση Απουσία O_2**	+38±0.5	+35.6±0.2	-0.171±0.03	+84.0±1
		Βιβλιογραφικά δεδομένα		
LS Fe^{4+}=O(TMC)[308]	+46.5±2	+44±2		
LS Fe^{4+}=O-Rad HAT από LS [(TMC)FeIII–OOH][328]	+50.0			

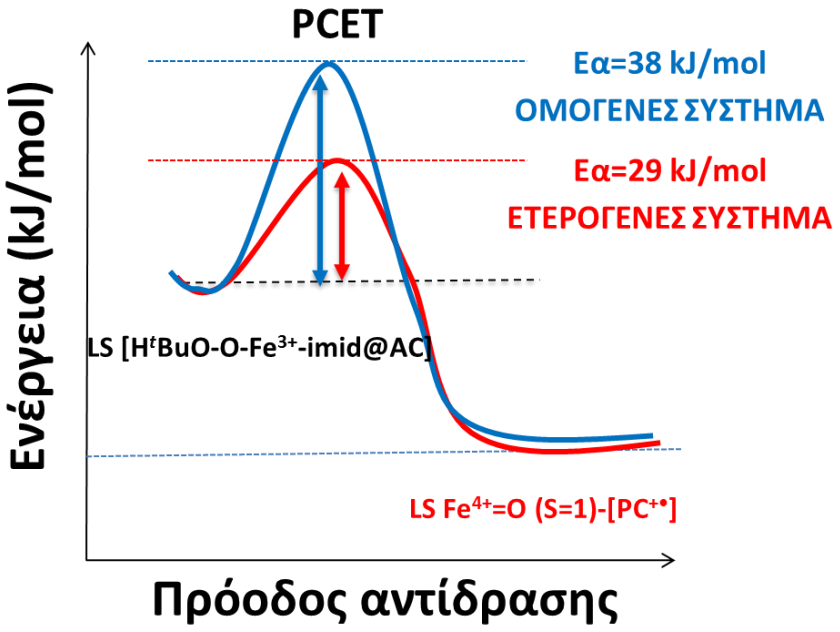
Από αυτή τη θερμοδυναμική ανάλυση των υψηλών ενεργών ενδιάμεσων [LS Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$] καταλήγουμε στα εξής **συμπεράσματα**:

[1] Το ετερογενοποιημένο σύστημα [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] εξελίσσεται καταλυτικά μέσω ενεργών ενδιάμεσων [LS Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$] τα οποία έχουν ενεργειακό φραγμό Ea=+29.1±0.5 kJ/mol.

[2] Στο ετερογενοποιημένο σύστημα το ατμοσφαιρικό O_2 δεν λειτουργεί ανασταλτικά στην δημιουργία αυτών των κέντρων. (Αντίθετα στην ομογενή φάση του συστήματος [FePc:ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH], η παρουσία του O_2 οδηγεί στα

περισσότερο ενεργοβόρα κέντρα Fe^{4+}=O μέσω τα οποία απαιτούν ενέργεια ενεργοποίησης Ea=+44.3±0.2 kJ/mol.)

[3] Στο ομογενές σύστημα μόνο απουσία ατμοσφαιρικού O_2 σχηματίζεται η κατάσταση LS Fe^{4+}(S=1)=O (Ιμιδαζόλιο)$_1$]-[$Pc^{+\bullet}$(S=1/2)] η οποία απαιτεί Ea=+38.3±0.2 kJ/mol. Αντιθέτως, η ετερογενοποίηση του συστήματος ευνοεί θερμοδυναμικά το σχηματισμό της κατάστασης αυτής, παρουσία ή απουσία O_2.



Σχήμα 10.25. Ενεργειακό διάγραμμα υψηλών οξειδωτικών ειδών LS Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$ που παγιδεύτηκαν κατά τον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] σε σύγκριση με τη ομογενή φάση

10.2.8. Συμπεράσματα-Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, ο Palacin *et al.*(2011)[329] χρησιμοποίησαν ετερογονοποιημένα συστήματα FePc-νανοσωλήνων άνθρακα, ακινητοποιώντας τη FePc στους νανοσωλήνες άνθρακα μέσω *π-π* αλληλεπιδράσεων και με το σύστημα αυτό μελέτησαν μόνο την αναγωγή του O_2. Στην οξειδωτική κατάλυση, ελάχιστα βιβλιογραφικά δεδομένα υπάρχουν για υποστηριγμένους καταλύτες FePc σε επιφάνειες ανθράκων[121-123]. Ο Parton *et al.*(1996) [121]χρησιμοποίησε συστήματα Fe-φθαλοκυανινών υποστηριγμένους σε επιφάνεια ενεργοποιημένου άνθρακα μέσω *π-π* αλληλεπιδράσεων, για την εποξείδωση αλκενίων. Η μη-ομοιοπολική διασπορά των συμπλόκων της FePc σε επιφάνεια ενεργοποιημένου άνθρακα μπορεί να επιτευχθεί μέσω *π-π* αλληλεπιδράσεων της

αρωματικής δομής της επιφάνειας του άνθρακα και των του μακροκυκλικού δατυλίου του συμπλόκου της FePc, όπως μελετήθηκε από τον Sanders *et al.* (1990) για παρόμοια συστήματα πορφυρινών[330]. Πρόσφατα ο Li *et al.*(2016)[122] χρησιμοποίησαν καταλύτες FePc υποστηριγμένους σε οξείδιο του γραφενίου μέσω του ίδιου μηχανισμού (*π-π* αλληλεπιδράσεων) για την οξείδωση φαινολών μέσω διεργασίας Fenton [122]. Ωστόσο, μέχρι στιγμής, δεν έχει γίνει μελέτη του οξειδωτικού κύκλου της FePc σε ετερογενή φάση με υλικό υποστήριξης τον άνθρακα.

Με βάση τα μέχρι τώρα αποτελέσματά μας σε συνδυασμό με τα βιβλιογραφικά δεδομένα καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

[1] Με ομοιοπολική πρόσδεση της FePc στην επιφάνεια του AC, σύμφωνα με τη μέθοδο της παρούσας Διατριβής, ένα ποσοστό των κέντρων (~20%) οξειδώνεται σε Fe^{3+}. Δηλαδή πριν την προσθήκη του οξειδωτικού η πλειοψηφία των κέντρων (~80%) παρέμεινε σε κατάσταση Fe^{2+}. Τα οξειδωμένα κέντρα Fe^{3+} κατά το μεγαλύτερο ποσοστό (~70%) να βρίσκεται σε κατάσταση υψηλού σπιν. Τα κέντρα αυτά τα ονομάζουμε LS [Fe^{3+}-Imid@AC] και HS [Fe^{3+}-COO@AC] αντίστοιχα.

[2] Μετά την οξείδωση του συστήματος [FePc:Imid@AC] με *t*-BuOOH, δημιουργείται ένα ποσοστό (~30%) κέντρων Fe^{3+} LS τα οποία είναι καταλυτικά πολύ δραστικά και εξελίσσονται γρήγορα σε υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις. Αυτά είναι είτε κέντρα LS[H^tBuO-O-Fe^{3+}-Imid@AC] είτε LS[H^tBuO-O-Fe^{3+}].

[3] Τα κέντρα HS[Fe^{3+}-(π-π)@AC] ή HS [Fe^{3+}-COO@AC] έχουν πολύ αργή οξειδωτική εξέλιξη, οπότε καταλυτικά παίζουν δευτερεύων ρόλο.

[4] Ένα ποσοστό των FePc (60%) δεσμεύεται στην επιφάνεια του ACox μέσω *π-π* αλληλεπιδράσεων (HS[Fe^{3+}-(π-π)@AC]).Τα κέντρα αυτά βρίσκονται σε κατάσταση υψηλού σπιν.

[5] Η κατάλυση γίνεται πρακτικά από τα κέντρα χαμηλού σπιν.

[6] Τα κέντρα LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$] αποτελούν τα καταλυτικά ενεργά ενδιάμεσα είδη για την αποικοδόμηση της PCP [18, 19, 21].

[7] Τα ενεργά κέντρα LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$] έχουν χαμηλότερο ενεργειακό φράγμα (Ea=29kJ/mol) όταν σχηματίζονται στο ετερογενές σύστημα από ότι στο ομογενές (Ea=38kJ/mol).

[8] Ο οξειδωτικό κύκλος του ετερογενούς συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] δεν επηρεάζεται από το ατμοσφαιρικού O_2 δηλαδή εξελίσσεται πάντοτε μέσω καταστάσεων χαμηλού σπιν.

Συνεπώς ο ενεργός άνθρακας ως υλικό υποστήριξης στο σύστημα [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] παίζει διπλό ρόλο, καθώς:

(i) από τη μία έχει θετική συνεισφορά καθώς αποτρέπει την δημιουργία κέντρων O_2^- από το ατμοσφαιρικό O_2 τα οποία -όπως αναλύσαμε στο κεφάλαιο 9- οδηγούν στην αποπρωτονίωση του t-BuOOH και του αξονικού ιμιδαζολίου οδηγώντας τον καταλυτικό κύκλο μέσα από πιο ενεργοβόρα μονοπάτια υψηλού σπιν.

(ii) Από την άλλη, οι επιφανειακές ομάδες (-COOH) δεσμεύουν κέντρα FePc, δημιουργώντας καταστάσεις υψηλού σπιν. Αυτές οι διαμορφώσεις είναι πρακτικά ανενεργές καταλυτικά, μιας και εξελίσσονται πολύ πιο αργά από τα κέντρα χαμηλού σπιν (τα οποία σχηματίζονται μόνο μέσω αξονικής δέσμευσης στα ιμιδαζόλια).

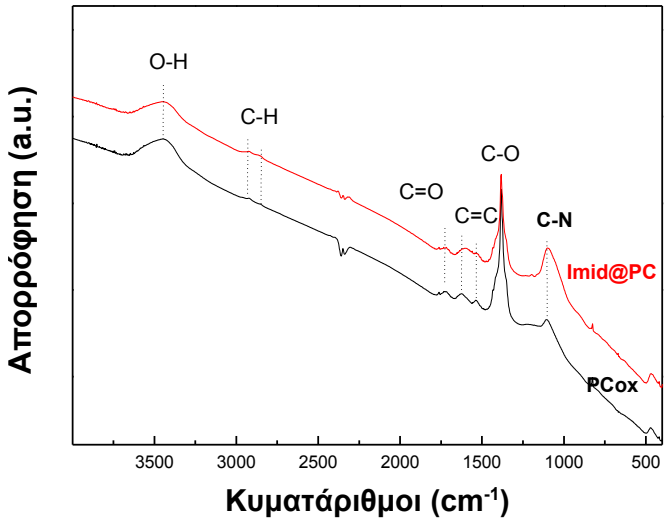
10.3. Πυρολιτικός άνθρακας (PC)

10.3.1. Χαρακτηρισμός υβριδικού υλικού [Imid@PC]

Για το δομικό χαρακτηρισμό του υβριδικού υλικού Imid@PC χρησιμοποιήσαμε διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές για να επιβεβαιώσουμε (i) τη δημιουργία ενεργών ομάδων οξυγόνου (-COOH) στην επιφάνεια του PC μέσω της χημικής τροποποίησης που υπέστη το υλικό, οι οποίες στην πορεία χρησιμοποιήθηκαν για την πρόσδεση των ιμιδαζολίων στην επιφάνεια του PC μέσω μίας αλυσίδας οργανοσιλανίου και (ii) την επιτυχή ένθεση των ιμιδαζολίων στην επιφάνεια του PC, μέσω δημιουργίας δεσμών των σιλανίων με τις καρβοξυλομάδες της επιφάνειας του PC.

10.3.1.1. Φασματοσκοπία IR

Στο Σχήμα 10.26 απεικονίζεται το φάσμα IR στην περιοχή 4000-400 cm^{-1} του υβριδικού **Imid@PC** σε σύγκριση με το φάσμα IR του χημικά οξειδωμένου πυρολιτικού άνθρακα (**PCox**).



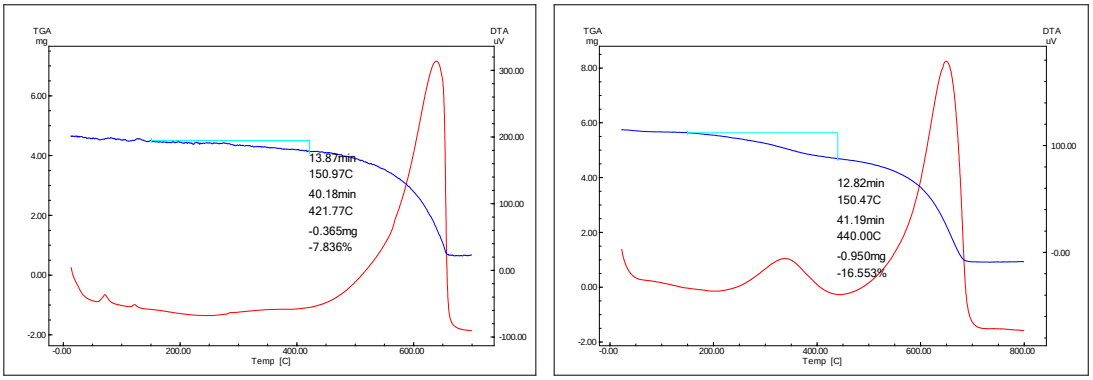
Σχήμα 10.26. Φάσματα FTIR των των υλικών PCox και Imid@PC

Στα φάσματα IR για PCox και Imid@PC καταγράφονται οι εξής κορυφές: η κορυφή στους 3424 cm^{-1} που αποδίδεται σε σε δονήσεις έκτασης των δεσμών O-H[241]. Οι κορυφές στους 2939 και 2852 cm^{-1} αποδίδονται σε τάσεις των δεσμών C-H. Επιπλέον η κορυφή στους 1716 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C=O εξαιτίας της δημιουργίας καρβοξυλικών ομάδων (-COOH) στην επιφάνεια του πυρολιτικού άνθρακα[315] ενώ η δόνηση που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 1585 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική του διπλού δεσμού C=C του υλικού.Επιπλέον στο φάσμα IR του υβριδικού υλικού Imid@PC παρατηρείται επιπλέον

η κορυφή στους 1193 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις C-N[239, 331], ως αποτελέσμα της επιτυχούς ένθεσης στις ιμιδαζολίου στην επιφάνεια του πυρολτικού άνθρακα.

10.3.1.2. Θερμική ανάλυση

Στο Σχήμα 10.27 παρουσιάζονται τα διαγράμματα TG-DTA του χημικά οξειδωμένου πυρολιτικού άνθρακα (Σχήμα 10.27Α) καθώς και του υβριδικού υλικού **Imid@PC** (Σχήμα 10.27Β)**.**



Σχήμα 10.27. Διαγράμματα TG/DTA (Α) του χημικά οξειδωμένου πυρολιτικού άνθρακα (PCox) και (Β) του υβριδικού Imid@PC

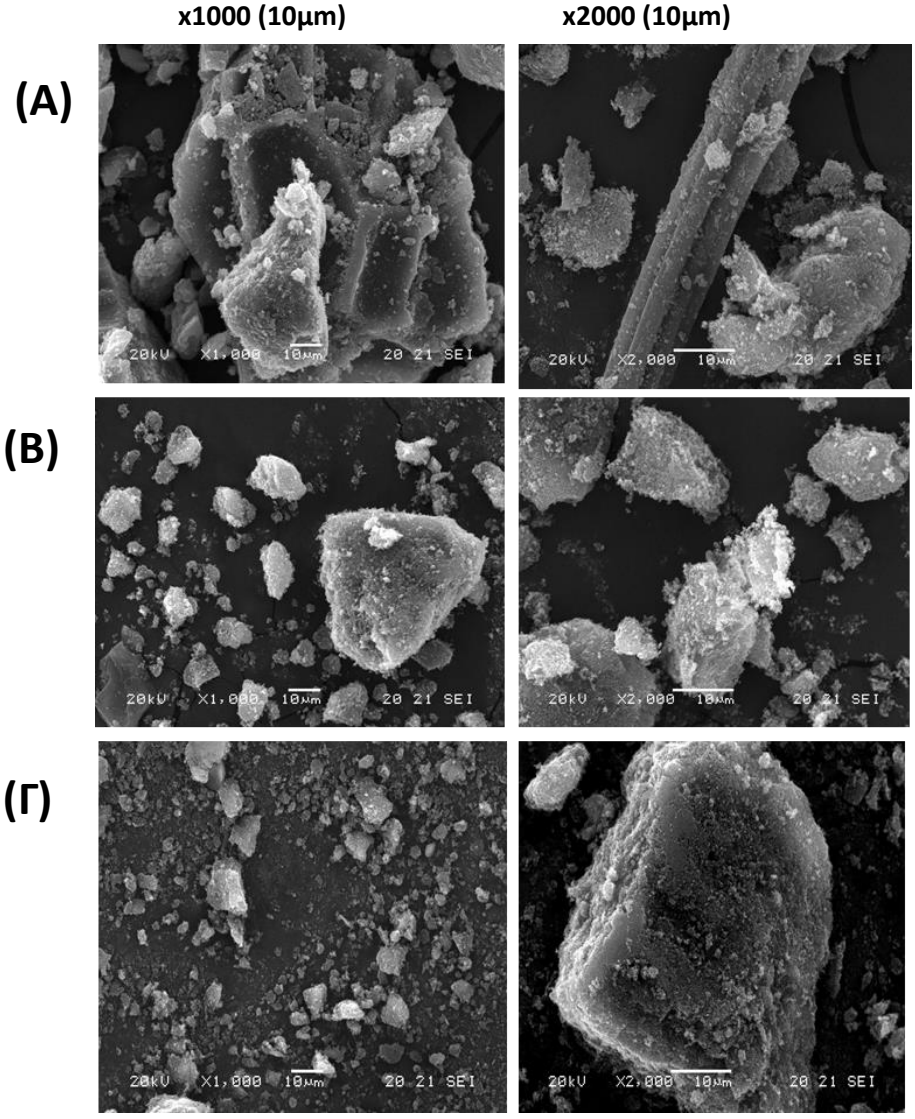
Όπως και στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα, στη θερμοκρασιακή περιοχή ~50-60ºC καταγράφεται μία ενδόθερμη μεταβολή (κόκκινη καμπύλη) που οφείλεται στην προσρόφηση διαλυτών των υλικών. Η οξεία εξώθερμη κορυφή στην περιοχή θερμοκρασιών 500-700ºC αποδίδεται στην καύση του άνθρακα του υλικού. Στο διάγραμμα του PCox (10.27Α), στην περιοχή θερμοκρασιών 200-450ºC παρατηρείται απώλεια μάζας 7.8%κ.β., που αποδίδεται στην καύση των επιφανειακών καρβοξυλικών (–COOH) ομάδων που δημιουργήθηκαν στο στάδιο της οξείδωσης και υπολογίζεται σε 1.7 mmol/g υλικού. Με βάση το ποσοστό αυτό παραγματοποιήσαμε την πρόσδεση του ιμιδαζολίου. Η επιτυχής ένθεση του ιμιδαζολίου στην επιφάνεια του υλικού επιβεβαιώνεται από το διάγραμμα TG/DTA του Imid@PC (Σχήμα 10.27Β). Η εξώθερμη κορυφή στην περιοχή θερμοκρασιών 200º-450ºC όπου παρατηρείται απώλεια μάζας 16.5%κ.β., αποδίδεται σε απώλεια μάζας εξαιτίας της καύσης των μορίων του ιμιδαζολίου της επιφάνειας συμπεριλαμβανομένου των επιφανειακών καρβοξυλικών ομάδων (COOH). Έτσι το τελικό ποσοστό των ομάδων ιμιδαζολίων της επιφάνειας υπολογίστηκε σε 8.7%κ.β. και αντιστοιχεί σε 520μmol/g. Τα αποτέλεσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.10.

Πίνακας 10.10. Ποσοστό ομάδων COOH και ιμιδαζολίων στην επιφάνεια του PCox και του Imid@PC όπως προσδιορίστηκε από θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA)

Υλικό	Ποσοστό -COOH %κ.β.	-COOH mmol/g	Συνολικό ποσοστό %κ.β.	Ποσοστό Imid %κ.β.	Imid mmol/g
PCox	7.8	1.7			
Imid@PC	7.8	1.7	16.5	8.7	0.52

10.3.1.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Στο Σχήμα 10.28 παρουσιάζουμε αντιπροσωπευτικές εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του αρχικού πυρολιτικού άνθρακα (Σχήμα 10.28Α), του οξειδωμένου χημικά πυρολιτικού άνθρακα (Σχήμα 10.28Β) καθώς και του υβριδικού υλικού **Imid@PC** (Σχήμα 10.28Γ)**.**

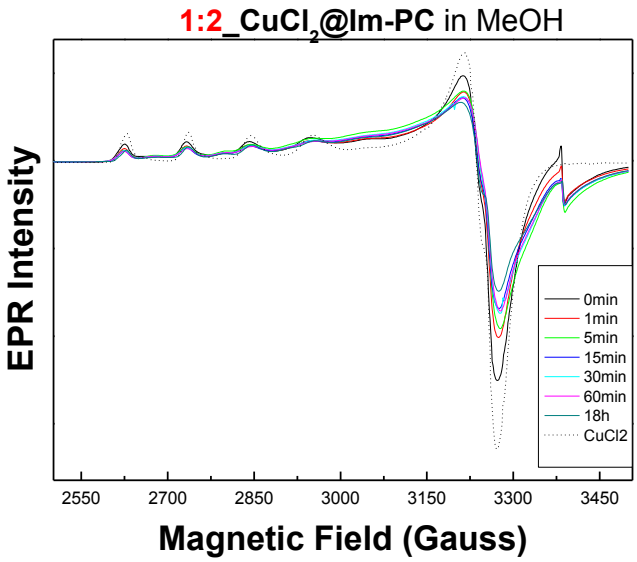


Σχήμα 10.28. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του (Α) PC, (Β) PCox και (Γ) του υβριδικού υλικού **Imid@PC**.

Από τις εικόνες SEM παρατηρούμε ότι αρχικά, ο πυρολτικός άνθρακας φαίνεται να εμφανίζει πολυστρωματική συμπαγή δομή αποτελούμενη από διαφορετικού μεγέθους φύλλα άνθρακα, με ακανόνιστο Σχήμα (Σχήμα 10.28Α). Η οξείδωση του υλικού επιφέρει σπάσιμο των μεγάλων συμπαγών σωματιδίων, όπως φαίνεται από τις εικόνες SEM του PCox (Σχήμα 10.28Β) ωστόσο στην ομοιογένεια δε παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές. Το μέγεθος των σωματιδίων εμφανίζεται ακόμη μικρότερο μετά την τροποποίηση της επιφάνειας με το σύμπλοκο οργανοσιλανίου-ιμιδαζολίου χωρίς σηματικές μεταβολές στην ομοιογένεια της επιφάνειας (Σχήμα 10.28Γ).

10.3.1.4. Ποσοτικοποίηση των ενεργών ομάδων ιμιδαζολίων της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα με χρήση φασματοσκοπίας EPR

Όπως και στην περίπτωση του ενεργοποιημένου άνθρακα, για να επιβεβαίωσουμε την ύπαρξη των ιμιδαζολίων στην επιφάνεια του υλικού Imid@PC και να εκτιμήσουμε το ποσοστό των ομάδων αυτών που είναι διαθέσιμες να αντιδράσουν, χρησιμοποιήσαμε άτομα Cu^{2+}.΄ Στο Σχήμα 10.29 παρακολουθούμε την χρονική εξέλιξη αναγωγής του Cu^{2+} του συστήματος [Cu:Imid@AC]=[1:2][316, 317] καθώς και το ποσοστό του υλικού που ανάγεται*.



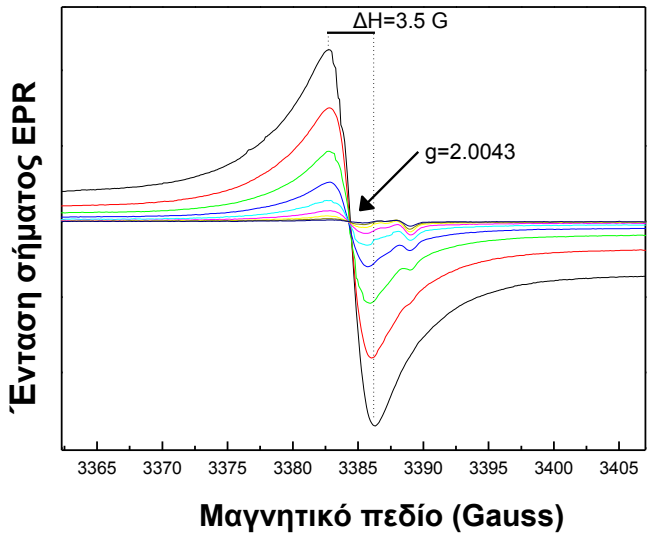
Σχήμα 10.29. Φάσμα EPR Cu^{2+} που αλληλεπιδρά με το υλικό Imid@PC σε αναλογία 1:2, για χρόνο επώασης έως 24h

Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι η αναγωγική ικανότητα του συστήματος [Cu:Imid@AC] είναι ~[1:4] δηλαδή περίπου το 25% των ιμιδαζολίων της επιφάνειας έχουν την ικανότητα να

* Η αναγωγή του Cu^{2+} σε Cu^{1+} διαπιστώνεται με τη φασματοσκοπία ως εξαφάνιση του σήματος του Cu^{2+}

δεσμεύουν άτομα Cu^{2+} και να τα ανάγουν. Η μέγιστη αναγωγική ικανότητα του υλικού Imid@AC ολοκληρώθηκε σε χρόνο επώασης 15 λεπτών, ενώ η αντίδραση μελετήθηκε για χρόνο έως 24h, όπου δεν ανιχνεύθηκε περαιτέρω μεταβολή.

Στο Σχήμα 10.30 εμφανίζεται το φάσμα σκόνης EPR του Imid@PC στους 77K. Στο υλικό αυτό, ανιχνεύουμε το χαρακτηριστικό σήμα με g=2.0042 που αποδίδεται στις ρίζες άνθρακα του πυρολιτικού άνθρακα. Ο αριθμός των σπιν των ριζών αυτών, έπειται από ποσοτικοποίηση του φάσματος* αντιστοιχεί σε 86 μmol/g.



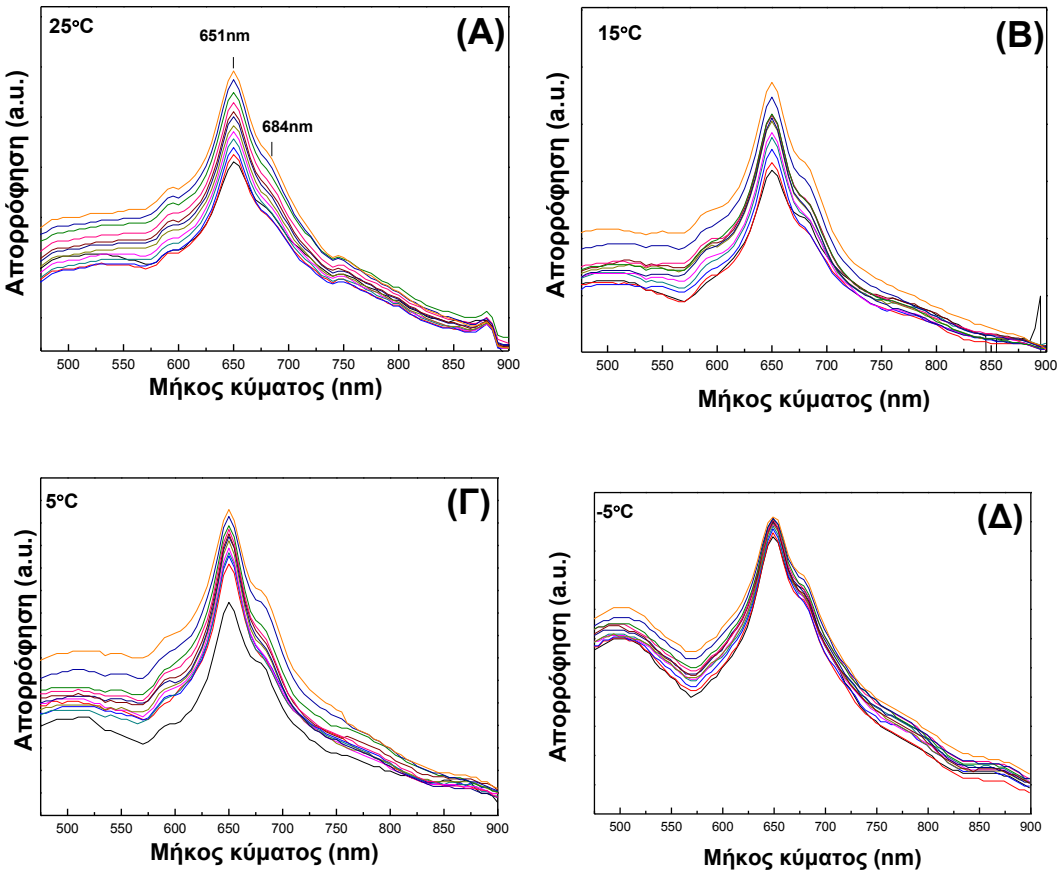
Σχήμα 10.30. Φάσμα EPR του υλικού Imid@PC στους 77K

Η ανίχνευση των ενδογενών ριζών του PCox δείχνει ότι, η χημική επεξεργασία του υλικού στο υλικό με αποτέλεσμα το υλικό Imid@PC δεν αλλοίωσε τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του πυρολιτικού άνθρακα.

10.3.2. Μελέτη πρόσδεσης FePc στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του PC απουσία ατμοσφαιρικού O_2 με χρήση φασματοσκοπίας UV Vis

Στην παράγραφο αυτή μελετάμε, με χρήση φασματοσκοπίας UV-Vis, την πρόσδεση της FePc στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του πυρολτικού άνθρακα-Imid@AC παρουσία ατμοσφαιρικού O_2. Στο Σχήμα 10.31 παρουσιάζουμε τα φάσματα UV-Vis της χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:Imid@PC]=[1:4] σε θερμοκρασίες αντίδρασης +25 έως 0°C για χρόνο επώασης έως 30 λεπτά, παρουσία ατμοσφαιρικού O_2.

* Η μέθοδος περιγράφεται στο Παράρτημα Ι.



Σχήμα 10.31. Φάσματα UV-Vis της χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:Imid@PC]=[1:4] σε θερμοκρασιακό εύρος από +25°C έως -5°C.

Στα φάσματα του Σχήματος 10.31 παρατηρούμε ότι μετά την προσθήκη του υλικού Imid@PC στο διάλυμα, της FePc, αναπτύσσονται οι κορυφές στα 681nm και 652nm. Με βάση την ανάλυση της παραγράφου 10.2, για το σύστημα [FePc:Imid@PC] η ζώνη στα 681nm αποδίδεται στο σχηματισμό κέντρων μονομερών LS Fe^{3+} ως αποτέλεσμα της πρόσδεσης των μορίων της FePc στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του PC [47, 48, 181, 253, 285, 286]. Η κορυφή στα 652nm αποδίδεται σε κέντρα HS Fe^{3+} [48, 49, 181] εξαιτίας της οξείδωσης των μορίων από τις ομάδες -COOH της επιφάνειας. Σε σύγκριση με το σύστημα [FePc:Imid@AC], στο ετερογενές σύστημα [FePc:Imid@AC] ακόμη μεγαλύτερο ποσοστό οξειδωμένων κέντρων Fe παραμένει σε κατάσταση υψηλού σπιν ενώ λιγότερα κέντρα οδηγούνται σε κατάσταση χαμηλού σπιν.

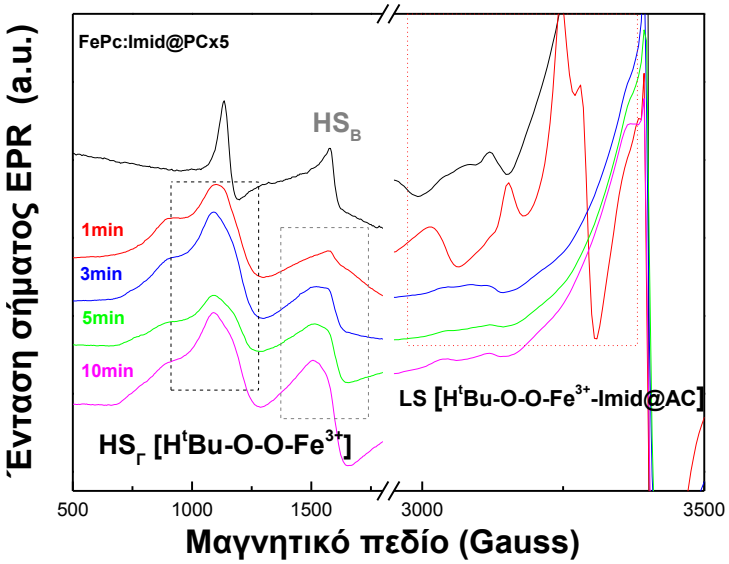
Με βάση τα αποτελέσματα αυτά καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

[1] Η αντίδραση [FePc:Imid@PC], οδηγεί στην οξείδωση κέντρων Fe^{2+} σε Fe^{3+} παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 μέσω διεργασίας ET

[2] Μεγαλύτερο ποσοστό των κέντρων Fe^{3+} σχηματίζει την κατάσταση υψηλού σπιν (HS) σε θερμοκρασίες αντίδρασης από RT έως +5°C.

10.3.3. Μελέτη του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@PC] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 με χρήση φασματοσκοπίας EPR

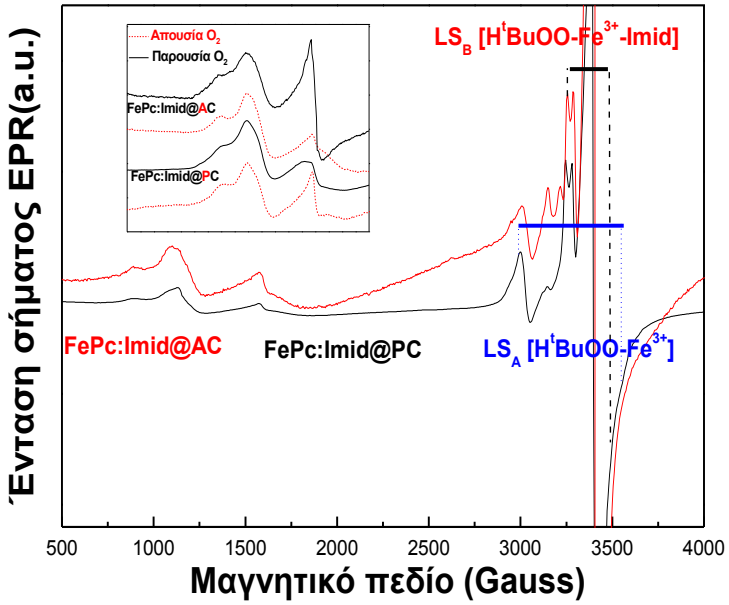
Στο Σχήμα 10.32 παρουσιάζουμε το φάσμα EPR κάθετης πόλωσης μικροκυμάτων του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@PC:*t*-BuOOH] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2. Όμοια με την περίπτωση του ενεργοποιημένου άνθρακα, η ύπαρξη του σήματος των ριζών του πυρολτικού άνθρακα, δεν μας επιτρέπει να ανιχνεύσουμε κέντρα LS Fe^{3+} και LS [Fe^{4+}=O-$PC^{\bullet+}$] που μπορεί να σχηματίζονται κατά τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] καθώς τα σήματα αυτά υπερκαλύπτονται από το σήμα των ριζών του PC.



Σχήμα 10.32. Φάσμα EPR κάθετης πόλωσης μικροκυμάτων του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@PC]=[1:4] (i), όπου ακολουθεί η οξείδωση του δείγματος με *t*-BuOOH για 1 min (ii), 3min (iii), 5min (iv) και 10min.

Στο φάσμα EPR του συστήματος [FePc:Imid@PC:*t*-BuOOH]=[1:4:10] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 ανιχνεύουμε κέντρα Fe^{3+} χαμηλού και υψηλού σπιν τα οποία εμφανίζουν παραμέτρους EPR όμοιους με τα κέντρα Fe^{3+} HS και LS που σχηματίστηκαν κατά τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH], όπως περιγράψαμε

αναλυτικά στην παράγραφο 10.2.5. Στο Σχήμα 10.33, παρουσιάζουμε συγκριτικά φάσματα EPR των συστημάτων [FePc:Imid@**AC**:*t*-BuOOH] και [FePc:Imid@**PC**:*t*-BuOOH].



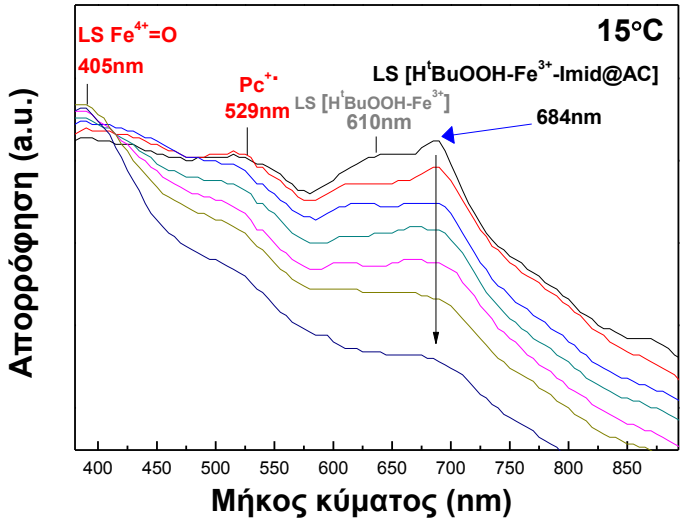
Σχήμα 10.33. Σύγκριση φασμάτων EPR των συστημάτων [FePc:Imid@**AC**:*t*-BuOOH] και [FePc:Imid@**PC**:*t*-BuOOH]

Στο φάσμα EPR παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 (Σχήμα II.8 του Παραρτήματος ΙΙ) δεν ανιχνεύτηκαν κέντρα ακέραιων σπιν κέντρων Fe^{2+} ή Fe^{4+}.

Συνεπώς συμπεραίνουμε με βάση τη φασματοσκοπία EPR ότι ο ενεργός άνθρακας και ο πυρολτικός άνθρακας έχουν την ίδια επίδραση στον καταλύτη FePc.

10.3.4. Μελέτη του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@PC:t-BuOOH] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 με χρήση φασματοσκοπίας UV-Vis

Στο Σχήμα 10.34 παρουσιάζουμε τα φάσματα UV-Vis του οξειδωτικού κύκλου του συστήματος [FePc:Imid@PC:*t*-BuOOH]=[1:4:100] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2.



Σχήμα 10.34. Φάσματα UV-Vis χρονικής εξέλιξης του συστήματος [FePc:Imid@PC:t-BuOOH] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 στους 15 ^{0}C. Οι κινητικές καταγράφηκαν εντός 20min σε καταλυτικές συνθήκες [FePc:Imid@PC:*t*-BuOOH]=[1:4:100].

Όπως περιγράψαμε στην παράγραφο 10.2 η αλληλεπίδραση του συστήματος [FePc@Imid@PC] είχε ως αποτέλεσμα την πρόσδεση ενός μικρού ποσοστού της FePc στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του PC με αποτέλεσμα τη δημιουργία κέντρων LS [Fe^{3+}-Imid@PC] [47-49, 181, 253, 285, 286]τα οποία χαρακτηρίζονται από την κορυφή στα 681nm στο φάσματα UV-Vis. Επιπλέον η κορυφή στα 652nm αποδόθηκε σε HS Fe^{3+} μέσω δέσμευσης της FePc σε ομάδες –COOH της επιφάνειας του πυρολιτικού άνθρακα.

Με προσθήκη του *t*-BuOOH (Σχήμα 10.34) παρατηρούμε μία μικρή μετατόπιση της κορυφής των Fe^{3+} LS από τα 681nm στα 684nm όμοια με τον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Imid@PC:*t*-BuOOH]. Αυτό αποδίδεται σε αξονική δέσμευση των μορίων *t*-BuOOH στα κέντρα Fe^{3+}-Imid@PC[294] με αποτέλεσμα το σχηματισμό συμπλόκων LS [Ht-BuOO–Fe^{3+}-Imid@PC]. Την απόσβεση της κορυφής στα 684nm συνοδεύει η δημιουργία δύο νεών κορυφών στα 405 nm και στα 529 nm, οι οποίες αποδόθηκαν βάση βιβλιογραφικών δεδομένων στο σχηματισμό σύμπλοκων LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$] [50, 302, 307]. Επιπλέον η κορυφή στα 652nm μετατοπίστηκε ραγδαία στα 619nm ως αποτέλεσμα της δέσμευσης των μορίων *t*-BuOOH στα κέντρα HS Fe^{3+}. [285]

10.3.5. Συμπεράσματα

Η μελέτη του συστήματος [FePc:Imid@**PC**:*t*-BuOOH] με βάση τον πυρολιτικό άνθρακα μας οδήγησε στα εξής συμπεράσματα:

[1] Η αλληλεπίδραση του καταλύτη FePc με το υλικό που συνθέσαμε Imid@PC, οδήγησε σε ετερογένεια στα κέντρα του καταλύτη καθώς αναπτύχθηκαν κέντρα HS και LS Fe^{3+}, ως αποτέλεσματα της δέσμευσης της FePc στις ομάδες –COOH και ιμιδαζολίων της επιφάνειας του πυρολιτικού άνθρακα, αντίστοιχα.

[2] Μετά την οξείδωση του συστήματος [FePc:Imid@AC] με *t*-BuOOH παρουσία ατμοσφαιρικού O_2, δημιουργείται ένα ποσοστό κέντρων Fe^{3+} LS (~30%) το οποίο εξελίσσεται ταχύτατα σε υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση. Αυτά είναι είτε κέντρα LS [H^{t}BuO-O-Fe^{3+}-Imid@PC] είτε LS [H^{t}BuO-O-Fe^{3+}]. Επιπλέον ένα υψηλό ποσοστό (~70%) οξειδώνεται σε κατάσταση HS[Fe^{3+}-(π-π)@PC] ή HS [Fe^{3+}-COO@PC]. Αυτά τα κέντρα υψηλού σπιν έχουν πολύ αργή οξειδωτική εξέλιξη.

[3] Τα κέντρα LS [H^{t}BuO-O-Fe^{3+}-Imid@PC] εξελίσσονται σε [Fe^{4+}=O-$Pc^{\bullet+}$] τα οποία αποτελούν τα καταλυτικά ενεργά ενδιάμεσα είδη για την αποικοδόμηση της PCP [18, 19, 21]. Τα κέντρα αυτά είναι λιγότερα ενεργοβόρα σε σύγκριση με την ομογενή φάση.

[4] Επιπλέον μελετήσαμε τον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Imid@PC:*t*-BuOOH] απουσία ατμοσφαιρικού O_2 με φασματοσκοπία EPR και UV Vis. Όμοια με την περίπτωση του ενεργοποιημένου άνθρακα η παρουσία του O_2 δεν επέφερε αλλαγές στον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Imid@PC:*t*-BuOOH].

[5] Ο οξειδωτικός κύκλος του συστήματος [FePc:Imid@PC:*t*-BuOOH] δε διαφοροποείται συγκριτικά με το σύστημα [FePc:Imid@AC:*t*-BuOOH], με εξαίρεση να αποτελεί η μικρή διαφορά στο ποσοστό των κέντρων HS/LS.

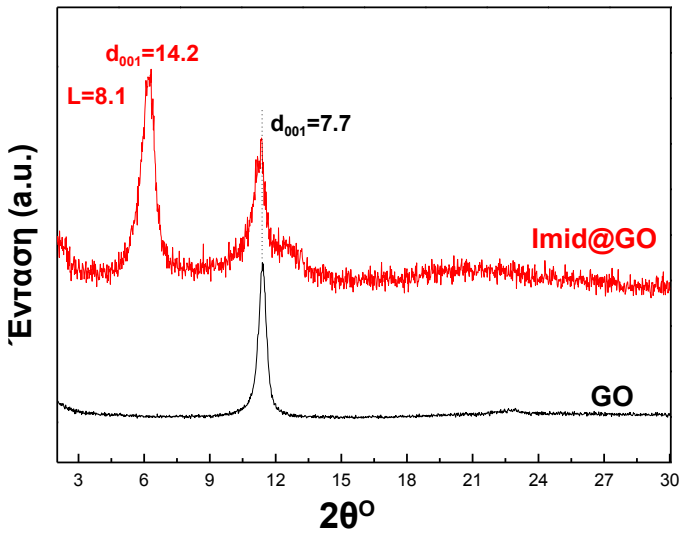
10.4. Οξείδιο του γραφενίου (GO)

10.4.1. Χαρακτηρισμός υλικού Imid@GO

Για το δομικό χαρακτηρισμό του υβριδικού υλικού Imid@PC χρησιμοποιήσαμε διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές για να επιβεβαιώσουμε (i) τη δημιουργία ενεργών ομάδων οξυγόνου (καρβόξυ, υδρόξυ-, επόξυ ομάδες) στην επιφάνεια του GO μέσω της χημικής τροποποίησης που υπέστη ο αρχικός γραφίτης, οι οποίες στην πορεία χρησιμοποιήθηκαν για την πρόσδεση των ιμιδαζολίων στην επιφάνεια του GO μέσω μίας αλυσίδας οργανοσιλανίου και (ii) την επιτυχή ένθεση των ιμιδαζολίων στην επιφάνεια του GO, μέσω δημιουργίας δεσμών των σιλανίων με τις καρβοξυλομάδες της επιφάνειας του GO.

10.4.1.1. Περίθλαση ακτίνων Χ

Στο Σχήμα 10.35 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ (i) του οξειδίου του γραφενίου (GO) και (ii) του υβριδικού Imid-Silane@GO σε γωνίες 2θ=2^{o}-30^{o}.



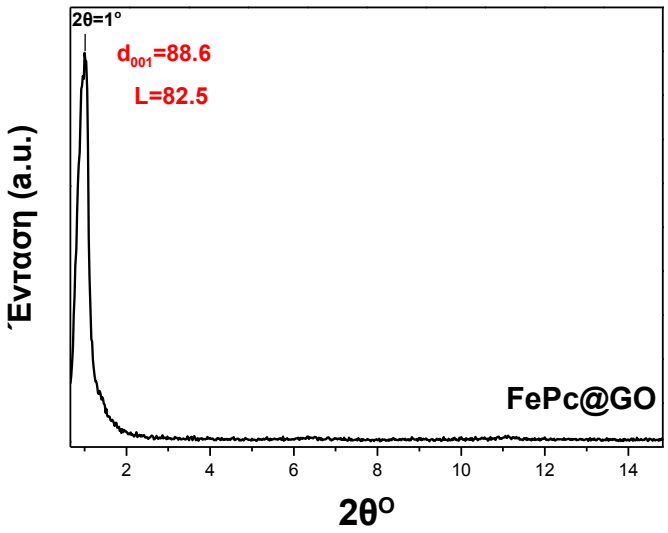
Σχήμα 10.35. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ (i) του οξειδίου του γραφενίου (GO) και (ii) του υβριδικού Imid-Silane@GO

Στο διάγραμμα του οξειδίου του γραφενίου (GO) εμφανίζεται μία οξεία κορυφή σε γωνία 2θ=26,7^{o} που αντιστοιχεί στη 001 ανάκλαση των γραφιτικών φύλλων. Με βάση την εξίσωση του Bragg (10.1):

$$n\lambda = 2d*\sin\theta \qquad (10.1)$$

όπου τα n, λ, d και θ αντιστοιχούν στην τάξη των μεγίστων περίθλασης, στο μήκος κύματος των ακτίνων–Χ, στην απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών κρυσταλλογραφικών επιπέδων και στην γωνία πρόσπτωσης-ανάκλασής τους αντίστοιχα, υπολογίστηκε η 001 ανάκλαση του GO η οποία αντιστοιχεί σε κρυσταλλική απόσταση d_{001}=7.3Å. Γνωρίζοντας το πάχος ενός φύλλου από το οξείδιο του γραφίτη (6,1 Å) μπορούμε να υπολογίσουμε την απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου L= d_{001}-6,1 Å= 1,2 Å.[241 242, 332] Η ένθεση των ιμιδαζολίων στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκε μέσω της αντίδρασης πυρηνόφιλης αντικατάστασης μεταξύ των μεθόξυ-ομάδων του σιλανίου των καρβόξυ ομάδων που έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια του GO. Στο διάγραμμα 10.35 βλέπουμε ότι το υλικό Imid@GO παρουσιάζει δύο κύριες ανακλάσεις ως αποτέλεσμα της ετεροεγένειας του ενδοστρωματικού χώρου μετά την πρόσδεση του ιμιδαζολίου μέσω του οργανοσιλανίου. Η κύρια κορυφή του GO με απόσταση d_{001}=7.3Å διατηρείται σε ένα ποσοστό ενώ υπάρχει και μία δεύτερη κορυφή σε μικρότερη γωνία, η οποία αντιστοιχεί σε κρυσταλλική απόσταση d_{001}=14.2Å με ενδοστρωματική απόσταση L=8.1Å. Η αύξηση της ενδοστρωματικής απόστασης επιβεβαιώνει την επιτυχή ένθεση των μορίων αυτών στο οξειδίο του γραφενίου.

Στο Σχήμα 10.36 παρουσιάζεται το διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ του ετερογοποιημένου καταλύτη [FePc:Imid@GO] σε γωνίες 2θ=1ο-20ο.



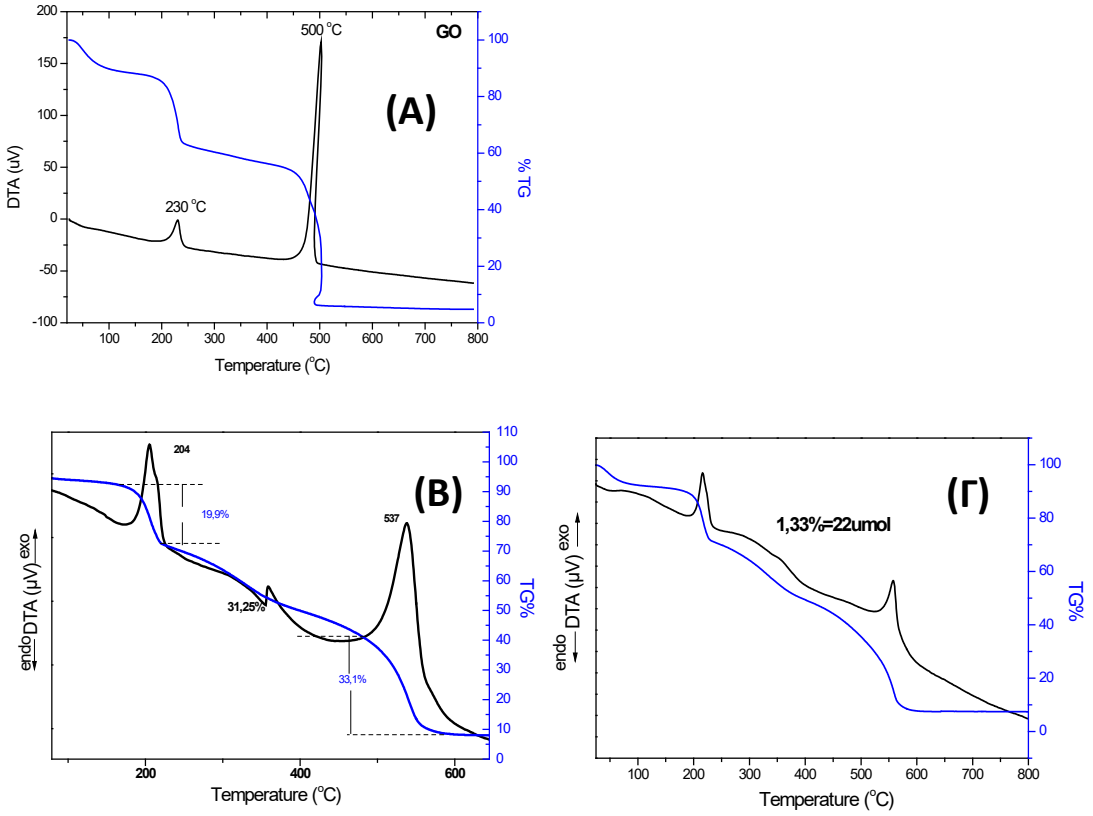
Σχήμα 10.36. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του ετερογοποιημένου καταλύτη **[FePc:Imid@GO]**

Όπως βλέπουμε από το διάγραμμα XRD του Σχήματος 10.36, μετά την πρόσδεση των μορίων της FePc στον ενδοστρωματικό χώρο του GO, μέσω δεσμών Fe-ιμιδαζολίων, εμφανίζεται μία οξεία κορυφή σε γωνία 2θ=1ο η οποία αντιστοιχεί σε απόσταση του

ενδοστρωματικού χώρου L=d_{001}-6.1Å=88.6Å. Συνεπώς η αλληλεπίδραση της FePc με το Imid@GO προκάλεσε σχεδόν πλήρη αποφυλλοποίηση του υλικού.

10.4.1.2. θερμικές μετρήσεις

Στο Σχήμα 10.37 παρουσιάζονται τα διαγράμματα TG-DTA του αρχικού οξειδίου του γραφενίου (GO) (Σχήμα 10.37Α), του Imid@GO (Σχήμα 10.37Β) καθώς και του υλικού FePc:Imid@GO (Σχήμα 10.37Γ).



Σχήμα 10.37. Διαγράμματα TG/DTA (Α) του GO (Β) του Imid@GO και (Γ) ετερογοποιημένου καταλύτη [FePc:Imid@GO]

Σε όλα τα διαγράμματα η μπλε καμπύλη αποδίδεται στην απώλεια μάζας του υλικού λόγω αποσύνθεσης. Στο διάγραμμα DTA/TG του οξειδίου του γραφενίου παρατηρούνται δύο εξώθερμες κορυφές στους 230 °C και 500°C, η πρώτη οφείλεται στην θερμική αποσύνθεση των λειτουργικών επιφανειακών ομάδων οξυγόνου και αντιστοιχεί σε απώλεια μάζας ~20% και η δεύτερη αντιστοιχεί στην καύση του γραφιτικού πλέγματος με απώλεια μάζας ~52% κ.β. Επιπλέον, στην αρχή του διαγράμματος παρατηρούμε μια απώλεια μάζας ~12% που αντιστοιχεί στο προσροφημένους νερό[241, 333]. Στο διάγραμμα του Imid@GO, στην περιοχή θερμοκρασιών 200-450°C παρατηρείται απώλεια μάζας 31.2%, που αποδίδεται στην καύση των μορίων του [ιμιδαζολίου–οργανοσιλανίου] της επιφάνειας συμπεριλαμβανομένου των

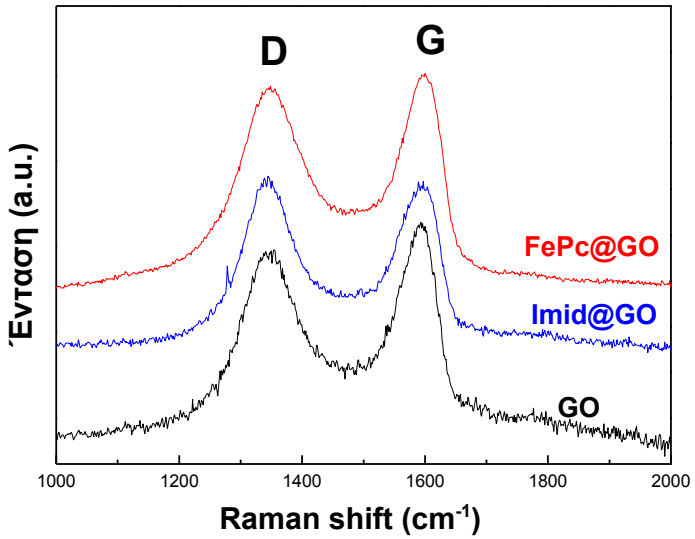
επιφανειακών ομάδων οξυγόνου. Έτσι, το τελικό ποσοστό των ομάδων ιμιδαζολίων της επιφάνειας υπολογίστηκε σε 11.2%κ.β. και αντιστοιχεί σε 675μmol/g. Στο διάγραμμα του FePc@GO, στην περιοχή θερμοκρασιών 200-450°C παρατηρείται απώλεια μάζας 32.5%κ.β., που αποδίδεται στην καύση των μορίων FePc της επιφάνειας συμπεριλαμβανομένου των μορίων του [ιμιδαζολίου–οργανοσιλανίου] της επιφάνειας και των επιφανειακών ομάδων οξυγόνου. Από την αφαίρεση του ποσοτού των ομάδων αυτών υπολογίζεται το ποσοστοό του ετερογονοποιημένου καταλύτη σε 1.2%κ.β. που αντιστοιχεί σε 22μmol/g. Τα αποτέλεσματα αυτά συνοψίζονται στον Πίνακα 10.11.

Πίνακας 10.11. Ποσοστό ομάδων οξυγόνου και ιμιδαζολίων στην επιφάνεια του GO, του Imid@GO και του ετερογοποιημένου καταλύτη [FePc@GO]

Υλικό	Ποσοστό – ομάδων οξυγόνου %κ.β.	Συνολικό ποσοστό %κ.β.	Ποσοστό Imid %κ.β.	Imid mmol/g	FePc mmol/g
GO	20	20			
Imid@GO	20	31.2	11.2	0.675	
FePc@GO	20	32.5			2.2

10.4.1.3. Φασματοσκοπία Raman

Στο Σχήμα 10.38 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman του οξειδίου του γραφενίου , του Imid@GO και του ετερογοποιημένου καταλύτη [FePc:Imid@GO].

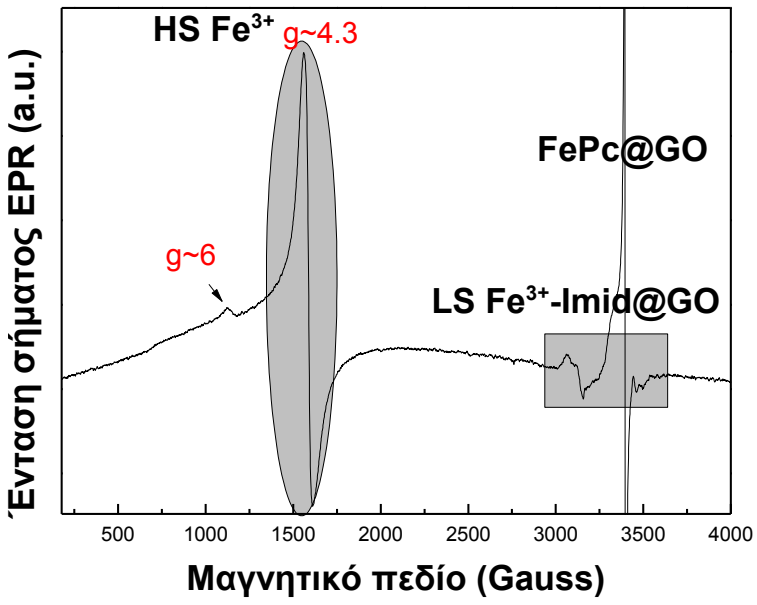


Σχήμα 10.38. Φάσματα Raman (Α) του οξειδίου του γραφενίου (GO) (Β) του Imid@GO και (Γ) του ετερογοποιημένου καταλύτη [FePc@GO]

Στο φάσμα Raman του αρχικού GO εμφανίζεται μια οξεία κορυφή στα 1590 cm^1 (G band) η οποία αντιστοιχεί σε ενεργές δονήσεις τύπου E_{2g} των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, ενώ η κορυφή στα 1353 cm^{-1} (D band) αντιστοιχεί σε άτομα άνθρακα με sp^3 υβριδισμό λόγω ατελειών ή της στρέβλωσης του γραφιτικού κρυσταλλικού πλέγματος, εξαιτίας της οξείδωσης[334]. Ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D/G κορυφή αποτελεί μέτρο της ποιότητας των παραγόμενων υλικών. Ο λόγος I_D/I_G ισούται με 0.90 για το αρχικό GO, ενώ οι λόγοι I_D/I_G για το Imid@GO εμφανίζεται ελάχιστα διαφοροποιημένος σε 1.02 υποδεικνύοντας ότι η γραφιτική δομή του GO επηρεάζεται ελάχιστα από την ομοιοπολική δέσμευση του ιμιδαζολίου μέσω ενός οργανοσιλανίου στην επιφάνεια του GO. Μετά την πρόσδεση του καταλύτη FePc στο Imid@GO, το φάσμα Raman του [FePc@GO] εμφανίζει μια αξιοσημείωτη μείωση στον λόγο I_D/I_G (0.90). Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι μερικές από τις ομάδες οξυγόνου της επιφάνειας «καταναλώνονται» κατά την αλληλεπίδρασή τους με τα μόρια FePc, όπως είδαμε στις προηγούμενες παραγράφους.

10.4.2. Μελέτη πρόσδεσης FePc στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του PC απουσία ατμοσφαιρικού O_2 με χρήση φασματοσκοπίας EPR

Στο Σχήμα 10.39 παρουσιάζουμε το φάσμα σκόνης του ετερογοποιημένου καταλύτη [FePc:Imid@GO].



Σχήμα 10.39. Φάσμα EPR σκόνης του ετερογοποιημένου καταλύτη [FePc:Imid@GO]

Στο φάσμα EPR του ετερογοποιημένου καταλύτη [FePc:Imid@GO] παρατηρούμε μία μικρή κορυφή χαρακτηριστική κέντρων LS Fe^{3+} την οποία αποδώσαμε σε πρόσδεση της FePc

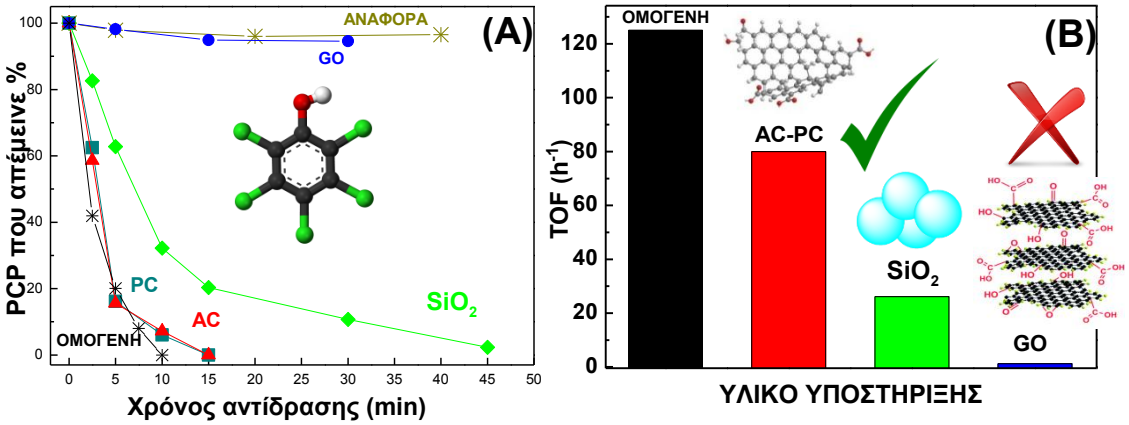
στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του GO καθώς και σήματαg~6 και g~4.3. Σε αντίθεση με το υπόλοιπα υλικά υποστήριξης (ενεργοποιημένος-πυρολιτικός άνθρακας) που μελετήσαμε, , το σήμα g~4.3 που αποδίδεται σε κέντρα HS Fe^{3+} απόλυτα ρομβικής συμμετρίας σχηματίζονται σε ποσοστό >90%. Αυτό δείχνει καταστροφή του καταλύτη FePc εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια του GO. Όπως είδαμε στις προηγούμενες παραγράφους, τα κέντρα αυτά σχηματίζονται μετά το πέρας της εξέλιξης των κέντρων HS [H-*t*-BuOO-Fe^{3+}] και είναι καταλυτικά ανενεργά καθώς παραμένουν σταθερά. Συνεπώς στο σύστημα αυτό αναμένουμε πολύ χαμηλή καταλυτική δραστικότητα στην αποικοδόμηση της PCP.

Όπως περιγράψαμε στην παράγραφο 10.2.5, για σύμπλοκα Co-φθαλοκυανινών υποστηριγμένων σε φύλλα οξειδίου του γραφενίου, απεδείχθει μέσω υπολογισμών DFT ότι η δέσμευση των CoPc* στις καρβόξυ-ομάδες (COOH) έχει μεγαλύτερο θερμοδυναμικό κόστος[322]. Για το λόγο αυτό δεν ευνοείται θερμοδυναμικά η διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω δεσμών [COO-CoPC] σε σχέση με τα εποξείδια και τις υδροξυλομάδες της ίδιας επιφάνειας οι οποίες έχουν μικρότερο ενεργειακό κόστος δέσμευσης στα κέντρα της φθαλοκυανίνης και συνεπώς είναι πολύ περισσότερο δραστικές στα κέντρα κοβαλτίου της φθαλοκυανίνης έναντι των ομάδων -COOH της ίδιας επιφάνειας[322]. Στην περίπτωση της FePc υποθέτουμε ότι αυτές οι διεργασίες μπορεί να σχετίζονται με την καταστροφή της FePc στο GO, ωστόσο αυτό χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

* CoPc:φθαλοκυανίνες κοβαλτίου

10.5. Σύγκριση της καταλυτική δραστικότητας του ετερογενοποιημένου συστήματος [FePc:imid]

Στόχος της παραγράφου αυτής είναι η μελέτη της καταλυτικής δραστικότητας του ετερογενοποιημένου καταλύτη στα διαφορετικά υλικά υποστήριξης (Πίνακας 10.1) στην αποικοδόμηση της PCP η οποία μελετήθηκε με φασματοσκοπία HPLC. Το διάγραμμα της καταλυτικής αποικοδόμησης της PCP από το ετερογενές σύστημα [FePc:Imid@ΥΛΙΚΟ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ:*t*-BuOOH] παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.40Α ενώ στο Σχήμα 10.40Β παρουσιάζουμε τα TOFs των καταλυτικών αντιδράσεων, που αντιστοιχούν στις αντιδράσεις του Σχήματος 10.40Α. Για λόγους σύγκρισης, μελετήσαμε την καταλυτική αντίδραση του ετερογοποιημένου καταλύτη-FePc χρησιμοποιώντας ως υλικό υποστήριξης τα νανοσωματίδια SiO_2(OX50) τα οποία είναι χημικά αδρανή και συνεπώς δε συμμετέχουν στον οξειδωτικό κύκλο του συστήματος [FePc:Ιμιδαζόλιο]. Σε όλα τα καταλυτικά πειράματα διατηρήθηκε η αναλογία [FePc:Imid:PCP:*t*-BuOOH]=[1:4:20:400].



Σχήμα 10.40. (Α) **Διάγραμμα καταλυτικής αποικοδόμησης** PCP από το ετερογονές σύστημα [FePc:Imid:*t*-BuOOH] και (Β) Αριθμοί TOFs για τις καταλυτικές αντιδράσεις του Σχήματος 10.40Α.

Από το Σχήμα 10.40 φαίνεται ότι στα ετερογενή συστήματα με βάση τον άνθρακα ([FePc:PCP:Imid@AC:*t*-BuOOH] και [FePc:PCP:Imid@PC:*t*-BuOOH] επιτυγχάνεται η πιο γρήγορη κινητική στην αποικοδόμηση της PCP, καθώς μέσα σε 15 λεπτά επιτυγχάνεται πλήρης αποικοδόμηση της PCP, με τα TOFs της αντίδρασης ($80h^{-1}$) να είναι ίδια και για τα δύο συστήματα. Η κινητική της αντίδρασης δε βελτιστοποιείται απουσία ατμοσφαιρικού O_2 όπως διαπιστώσαμε κατά τη μελέτη του καταλυτικού κύκλου της FePc και για τα δύο συστήματα με χρήση φασματοσκοπίας EPR και UV Vis. Αντιθέτως, όταν χρησιμοποιήσαμε ως υλικό υποστήριξης το οξείδιο του γραφενίου το ποσοστό αποικοδόμησης της PCP ήταν

εξαιρετικά χαμηλό καθώς μέσα σε 30 min επιτεύχθει αποικοδόμηση μόνο 6% από την αρχική PCP. Συνεπώς ο ετερογενοποιημένος καταλύτης πάνω σε μήτρες άνθρακα εμφανίζεται ιδιαίτερα δραστικός στην αποικοδόμηση της PCP όταν χρησιμοποιηθεί ο ενεργοποιημένος και ο πυρολιτικός άνθρακας ως υλικό υποστήριξης, ωστόσο το οξείδιο του γραφενίου έχει τελείως αρνητική επίδραση στο σύστημα [FePc:PCP:Imid@GO:*t*-BuOOH] (επιτυγχάνεται μηδαμινή αποικοδόμηση της PCP).

Σε αντίθεση, όταν χρησιμοποιούμε νανοσωματίδια SiO_2 ως υλικό υποστήριξης της FePc, επιβραδύνεται έως 3 φορές η κινητική της αντίδρασης καθώς η πλήρης αποικοδόμηση της PCP ολοκληρώνεται σε 45 min. Συνεπώς τα καταλυτικά TOFs μειώνονται δραματικά ($26h^{-1}$) όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.40Β. Σε σύγκριση με το ομογενές σύστημα [FePc:Ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH], ο ετερογενής καταλύτης εμφανίζεται εξίσου δραστικός στην αποικοδόμηση της PCP ωστόσο με την κινητική της αντίδρασης να επιβραδύνεται κατά 5 min στην περίπτωση του ενεργού και πυρολτικού άνθρακα και κατά 35 min στην περίπτωση των νανοσωματιδίων της SiO_2. Όλα τα καταλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 10.12.

Πίνακας 10.12. TOFs καταλυτικών αντιδράσεων αποικοδόμησης PCP από το σύστημα ετερογενές σύστημα [FePc:Imid@ΥΛΙΚΟ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ:*t*-BuOOH]

ΣΥΣΤΗΜΑ	ΥΛΙΚΟ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ	TOFs (h^{-1})
[FePc:PCP:Imid@**AC**:*t*-BuOOH]	AC	82
[FePc:PCP:Imid@**PC**:*t*-BuOOH]	PC	80
[FePc:PCP:Imid@**GO**:*t*-BuOOH]	GO	4
[FePc:PCP:Imid@**SiO_2**:*t*-BuOOH]	SiO_2 NPs	27
ΟΜΟΓΕΝΕΣ ΣΎΣΤΗΜΑ		
[FePc:Ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH] (O_2)*	-	120
[FePc:Ιμιδαζόλιο$_1$:*t*-BuOOH]† (-O_2)	-	606
Σύγκριση με βιβλιογραφία		
FePcS@SiO_2 [H_2O_2]	Αποικοδόμηση TCP	0.3
FePcS@SiO_2 [$KHSO_5$]	Αποικοδόμηση TCP	97
FePcS-$KHSO_5$	Αποικοδόμηση **PCP**	1.6
FePcS-[H_2O_2]	Αποικοδόμηση **PCP**	0.8

* Παρουσία ατμοσφαιρικού O_2
† Απουσία ατμοσφαιρικού O_2

10.6. Τελικά συμπεράσματα-σύγκριση με βιβλιογραφία

Με βάση τα αποτελέσματα αυτού του κεφαλαίου προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

[1] Η ετερογοποίηση του καταλύτη FePc προκάλεσε μία ανομοιογένεια στα κέντρα του Fe της φθαλοκυανίνης δημιουργώντας κέντρα υψηλού και χαμηλού σπιν σε διαφορετικά ποσοστό και με διαφορές στη χρονική τους εξέλιξη

[2] Ένα μικρό ποσοστό (~30%) των FePc δεσμεύεται στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας του ενεργού και του πυρολιτικού άνθρακα, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό των κέντρων Fe (~70%) αλλεπιδρά με τις καρβόξυ ομάδες της επιφάνειας. Επιπλέον ένα μεγάλο μέρος των μορίων της FePc ακινητοποιείται στην επιφάνεια των υλικών αυτών μέσω *π-π* αλληλεπιδράσεων.

[3] Η προσθήκη του οξειδωτικού (t-BuOOH) οδήγησε το ποσοστό των κέντρων Fe που συμπλοκοποιούνται στα ιμιδαζόλια της επιφάνειας, σε κατάσταση LS [H-t-BuOO-Fe^{3+}-Imid@AC/PC]. Τα κέντρα αυτά εξελίσσονται γρήγορα στην υψηλή οξειδωτική κατάσταση LS [Fe^{4+}=O-$Pc^{+\bullet}$] μέσω διεργασίας PCET και για το λόγο αυτό επιτυγχάνεται γρήγορη αποικοδόμηση της PCP από τα συστήματα αυτά.

[4] Τα κέντρα υψηλού σπιν έχουν πολύ αργή καταλυτική εξέλιξη σε σύγκριση με τα κέντρα χαμηλού σπιν και συνεπώς δε συμμετέχουν στην καταλυτική διαδικασία αποικοδόμησης της PCP.

[5] Η ετερογοποίηση της FePc είχε θετική επίδραση στη δράση του ατμοσφαιρικού O_2 στον καταλύτη, εξαλείφοντας την προτίμηση για υψηλού ενεργειακού κόστους διαδρομή μέσω Fe^{4+}=O χαμηλού σπιν. Στην ομογενή φάση το O_2 οδηγεί το σύστημα [FePc:Ιμιδαζόλιο$_1$]μέσα από μονοπάτια υψηλού σπιν τα οποία είναι θερμοδυναμικά ενεργοβόρα και συνεπώς λιγότερο δραστικά στην αποικοδόμηση της PCP.

[6] Το οξείδιο του γραφενίου έχει πολύ αρνητική επίδραση στον καταλύτη FePc καθώς η πρόσδεσή του στο GO οδήγησε στην καταστροφή του μεγαλύτερου μέρους του καταλύτη. Για το λόγο αυτό εμφανίζει πολύ μικρή καταλυτική δραστικότητα στην αποικοδόμηση της PCP.

[7] Όταν χρησιμοποιήσαμε χημικά αδρανή νανοσωματίδια SiO_2, ο ρυθμός αποιοκοδόμησης της PCP επιβραδύνθηκε κατά 3 φορές σε σύγκριση με τον ενεργό και τον πυρολιτικό άνθρακα, ωστόσο το σύστημα [FePc:PCP:Imid@**SiO_2**:*t*-BuOOH] κατάφερε να αποικοδομήσει την PCP σε ποσοστό 100%.

[8] Το ετερογενοποιημένο σύστημα [FePc:Imid] με βάση τον άνθρακα δεν επιφέρει καμία αλλαγή στο ρυθμό αποικοδόμησης της PCP απουσία ατμοσφαιρικού O_2, ενώ

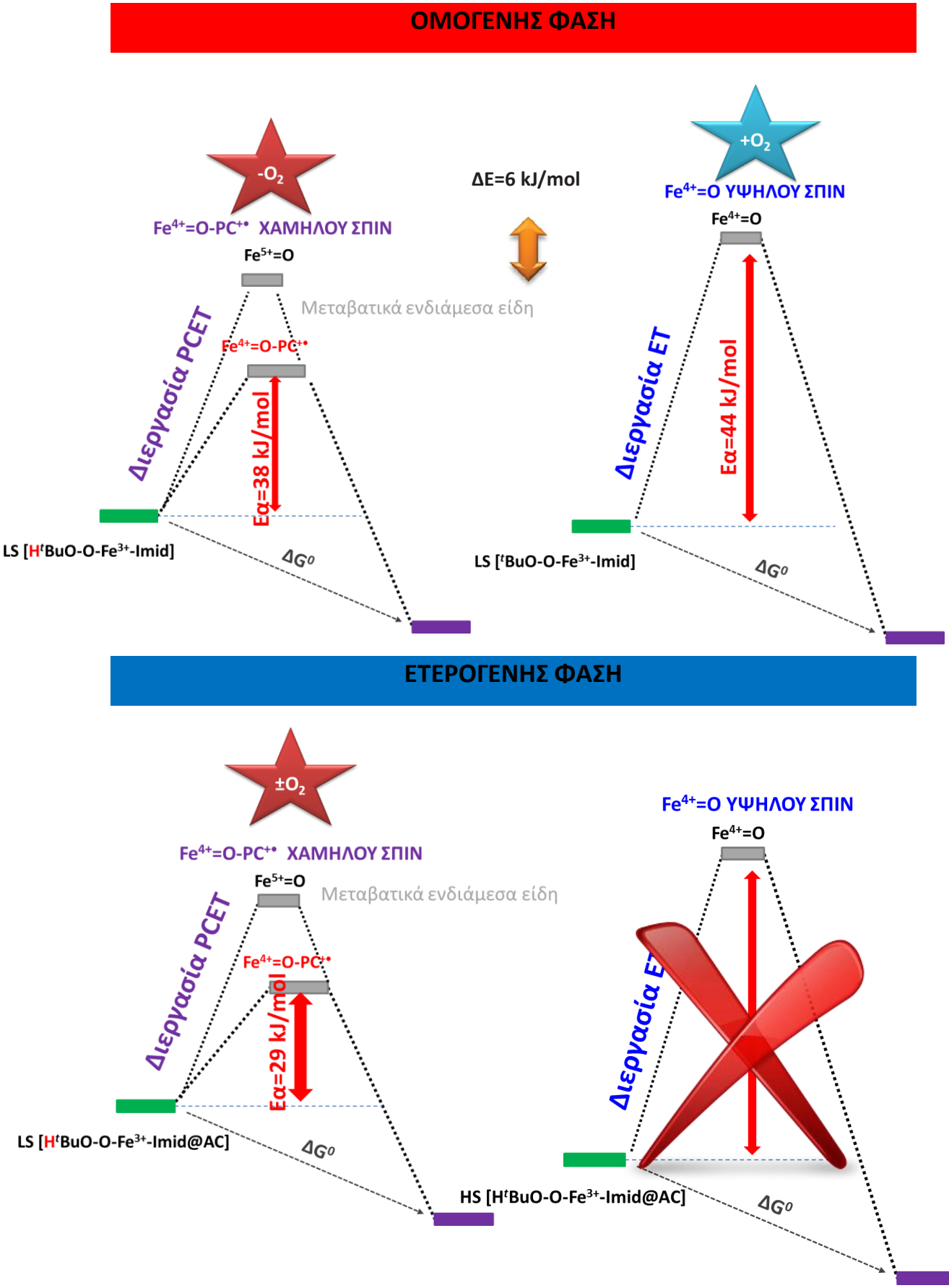
εν αντιθέσει το σύστημα [FePc:Imid@SiO_2 NPs] εμφανίζει σημαντικές αλλαγές στο ρυθμό αποικοδόμησης της PCP όταν αφαιρεθεί το ατμοσφαιρικό O_2 καθώς η πλήρης διάσπαση της PCP ολοκληρώνεται σε t=5min επιτυγχάνοντας TOFs=246^{-1}.

Στην οξειδωτική κατάλυση ελάχιστα βιβλιογραφικά δεδομένα υπάρχουν για υποστηριγμένους καταλύτες FePc σε επιφάνειες ανθράκων[121-123]. Ο Parton *et al.*(1996)[121] χρησιμοποίησε συστήματα Fe-φθαλοκυανινών υποστηριγμένους σε επιφάνεια ενεργού άνθρακα μέσω *π-π* αλληλεπιδράσεων για την εποξείδωση αλκενίων. Πρόσφατα ο Li *et al.*(2016)[122] χρησιμοποίησαν καταλύτες FePc υποστηριγμένους σε οξείδιο του γραφενίου μέσω του ίδιου μηχανισμού (*π-π* αλληλεπιδράσεων) για την οξείδωση φαινολών μέσω Fenton διεργασίας[122]. Οι FePcs στην διάσπαση χλωροφαινολών έχουν μελετηθεί κυρίως από την ομάδα του Sorokin και Meunier, οι οποίοι μελέτησαν υποστηριγμένους καταλύτες FePc και MnPc σε SiO_2, TiO_2 και PVC (πολυμερές) για τη διάσπαση της TCP και PCP[25-33]. Ωστόσο βρέθηκε ότι στην διάσπαση φαινολών TCP και PCP, οι FePcs είναι λιγότερο δραστικές έναντι των πορφυρινών. Πιο συγκεκριμένα με χρήση ενός ήπιου οξειδωτικού (H_2O_2) τα TOFs της καταλυτικής αντίδρασης δεν ξεπερνούν τα 1.6 σε ετερογενή φάση ενώ με τη χρήση του πολύ ισχυρού $KHSO_4$ τα καταλυτικά TOFs βελτιώνονται φτάνοντας τα 97, για τη διάσπαση της TCP. Ο λόγος που οι FePcs είναι λιγότερο ενεργές στη διάσπαση τέτοιων υποστρωμάτων δεν έχει αποσαφηνιστεί καθώς στα βιβλιογραφικά δεδομένα δεν υπάρχει επαρκής μελέτη του μηχανισμού δράσης της FePc.

Συνεπώς με τη μελέτη αυτή γίνεται για πρώτη φορά στα βιβλιογραφικά δεδομένα πλήρης χαρτογράφηση του μηχανισμού δράσης μίας Fe-φθαλοκυανίνης και των παραγόντων που επιδρούν σε αυτό το μηχανισμό.

10.7. Σύγκριση μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίων ομογενούς και ετερογενούς Fe-φθαλοκυανίνης

Με βάση τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 9 για την ομογενή FePc και του Κεφαλαίου 10 για την ετερογενή FePc, συμπεραίνουμε την ύπαρξη δύο καταλυτικών κύκλων, οι οποίοι διακρίνονται από το είδος του ενεργού ενδιάμεσου που σχηματίζεται. Αυτοί απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα 10.41.



Σχήμα 10.41. Καταλυτικοί κύκλοι Fe-φθαλοκυανίνης σε ομογενή και ετερογενή φάση

Συμπερασματικά, η οξειδωτική κατάλυση της Fe-φθαλοκυανίνης που μελετήσαμε οδηγεί το Fe στο σχηματιμό δύο διαφορετικών καταλυτικών κύκλων που εξελίσσονται μέσα από υψηλά οξειδωτικά ενδιάμεσα. Το σημείο κλειδί της παρούσας μελέτης αποτελεί η επίδραση του ατμοσφαιρικού O_2 στον μηχανισμό δράσης της FePc, αποκαλύπτοντας δύο διαφορετικές υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις Fe που μπορεί να σχηματίσει η FePc παρουσία και απουσία O_2 σε ομογενή φάση.

Ειδικότερα, παρουσία O_2 το ενεργό ενδιάμεσο της FePc είναι τα κέντρα **Fe^{4+}=O (S=2) υψηλού σπιν** που σχηματίζονται **μέσω διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίου (μεταφοράς 1 e^-)** από κέντρα Fe^{3+} στα οποία προσδεθεί αξονικά μόρια ιμιδαζολίου και t-BuOOH **(LS [^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)].** Οι διεργασίες αυτές ενεργοποιούνται μέσω της διπλής επίδρασης του O_2 (i) στα μόρια του ιμιδαζολίου και στην αξονική δέσμευση αυτών στα κέντρα Fe της Pc και (ii) στα μόρια του οξειδωτικού.

Εν αντιθέσει **απουσία O_2,** ο καταλυτικός κύκλος διαφοροποιείται σχηματίζοντας το υψηλό οξειδωτικό ενδιάμεσο **[Fe^{4+}=O(S=1)-$Pc^{+\bullet}$(S=1/2)] χαμηλού σπιν** που προκύπτει **μέσω διεργασίας συζευμένης μεταφοράς ηλεκτρονίου και πρωτονίου (PCET)** από το σύμπλοκο FePc. Πιο αναλυτικά μετά την προσθήκη του οξειδωτικού το μεγαλύτερο ποσοστό των κέντρων της φθαλοκυανίνης μετατρέπεται σε πρωτονιωμένα κέντρα [H^{t}BuO-O-Fe^{3+}-(Ιμιδαζόλιο$_1$)]. Η απομάκρυση του H^+ από το αξονικά προσδεδέμο t-BuOOH στη FePc και του e^- από το κέντρο του μετάλλου χαρακτηρίζεται ως διεργασία PCET. Αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής είναι ο σχηματισμός της υψηλής οξειδωτικής κατάστασης **[Fe^{4+}=O(S=1)-$Pc^{+\bullet}$(S=1/2)] χαμηλού σπιν**.

Τα δύο διαφορετικά υψηλά οξειδωτικά ενδιάμεσα εμφανίζουν μεγάλες διαφορές ως προς το ποσοστό των κέντρων που δημιουργούν και ως τις ενεργειακές τους απαιτήσεις. **Οι καταστάσεις υψηλού σπιν είναι περισσότερο ενεργοβόρες και συνεπώς καταλυτικά λιγότερο δραστικές έναντι των καταστάσεων χαμηλού σπιν οι οποίες απαιτούν χαμηλότερο ενεργειακό φράγμα**, όπως αποδείξαμε με τη θερμοδυναμική ανάλυση των συστημάτων. Για το λόγο αυτό τα χαμηλού σπιν κέντρα στην κατάλυση (όπως μελετήσαμε την αποικοδόμηση της PCP) εμφανίζουν πολύ γρήγορες κινητικές και πολύ καλή απόδοση. Εν αντιθέσει τα κέντρα υψηλού σπιν εμφανίζουν πολύ βραδύτερες κινητικές στην αποικοδόμηση της PCP. Ο ρόλος του O_2 στη FePc αναστέλλεται στην περίπτωση της ετερογενοποίησης του καταλύτη όταν χρησιμοποιούμε ως υλικό υποστήριξης ενεργοποιημένο και πυρολιτικό άνθρακα, όπου όπως παρατηρήσαμε η υψηλή οξειδωτική κατάσταση LS [Fe^{4+}=O(S=1)-$Pc^{+\bullet}$(S=1/2)]που σχηματίζεται είναι χαμηλού σπιν.

Έτσι για πρώτη στη βιβλιογραφία, έχουμε τεκμηριώσει το πρώτο παράδειγμα ενός συνθετικού Fe-καταλύτη ο οποίος είναι σε θέση να δράσει μέσω διαφορετικών διεργασιών, οι οποίες διαφοροποιούνται ανάλογα με το ατμοσφαιρικό O_2, όπου στο συγκεκριμένο καταλύτη έχει ανασταλτική επίδραση. Στην περίπτωση των μεταλλο-φθαλοκυνανινών, σύμφωνα με τον Sorokin *et al*. [26, 33] η χρήση H_2O_2 οδηγεί στο σχηματισμό PcFe(OOH) ενώ η ετερολυτική διάσπαση του δεσμού O-O οδηγεί στο σχηματισμό κέντρων [Fe^{4+}=O-$Pc^{+\bullet}$] μέσω της δημιουργίας κέντρων Fe^{5+} [33]. Στα μέχρι τώρα βιβλιογραφικά δεδομένα υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις Fe^{4+} υψηλού σπιν ανέφερε ο Sorokin *el al*. για μία υδατοδιαλυτή μορφή φθαλοκυανίνης ωστόσο η κατάσταση επετεύχθει με χρήση του πολύ ισχυρού οξειδωτικού $KHSO_5$ ενώ υπό ήπιες οξειδωτικές παρέμεινε σε κατάσταση Fe^{3+}[35]. Αντίστοιχα σύμπλοκα Fe-πορφυρινών, όπως αναλύθηκε στη βιβλιογραφία από τους Christoforidis και Deligiannakis, σχηματίζουν την υψηλή οξειδωτική οξειδωτική κατάσταση χαμηλού σπιν LS [Fe^{4+}=O -Ρίζα$^{+\cdot}$] ενώ στο σύστημα δεν επιδρά το ατμοσφαιρικό O_2. Τα κέντρα αυτά αποτέλεσαν τα καταλυτικά ενεργά ενδιάμεσα είδη για την αποικοδόμηση της PCP [18, 19, 21]. Φαίνεται λοιπόν ότι οι φθαλοκυανίνες δεν αποτελούν ενιαίο σύστημα με τις πορφυρίνες και το κάθε σύστημα πρέπει να μελατάται ανεξάρτητα.

Πρόσφατα, οι Chen και Nam (2013)[99] μελέτησαν θεωρητικά και πειραματικά το σχηματισμό των ενεργών ενδιάμεσων σε μη-αιμικά σύμπλοκα Fe και Mn για την οξείδωση οργανικών υποστρωμάτων. Έδειξαν ότι οι καταλύτες αυτοί δρουν μέσω μηχανισμού PCET [99] με τους καταλύτες Fe να είναι πιο αποτελεσματικοί έναντι των καταλυτών Mn. Οι Mayer και Rhile[100] έχουν μελετήσει τη θερμοδυναμική του μηχανισμού δρασης PCET στην οξείδωση του 2-υδροανθρακενίου (DHA) από σύμπλοκο [2-ιμιδαζολίων-Fe]. Η Kaila *et al.* (2010)[11] μελέτησαν εκτενώς τον μηχανισμό PCET του κυτοχρώματος C, ωστόσο δεν έκαναν θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος. Επιπλέον οι Gentry και Knowler (2016) [101] παρουσίασαν μία συγκριτική μελέτη του ενεργειακού κόστους για διάφορα βιολογικά μόρια που δρουν είτε μέσω διαδοχικών διεργασιών [ET/PT] είτε μέσω συζυγμένης διεργασίας PCET και έδειξαν ότι η διεργασία PCET είναι λιγότερο ενεργοβόρα για την ίδια αντίδραση που συμφωνεί απόλυτα με τα δικά μας αποτελέσματα.

Έτσι για πρώτη στη βιβλιογραφία, έχουμε τεκμηριώσει το πρώτο παράδειγμα ενός συνθετικού Fe-καταλύτη ο οποίος είναι σε θέση να δράσει μέσω διαφορετικών διεργασιών, οι οποίες διαφοροποιούνται ανάλογα με το ατμοσφαιρικό O_2 και το υλικό υποστήριξης. Ωστόσο στα μέχρι τώρα βιβλιογραφικά δεδομένα δεν έχει γίνει συσχέτιση της θερμοδυναμικού κόστους των ενεργών καταλυτικών ενδιάμεσων σε καταλυτικά συστήματα

μοριακών καταλυτών. Εξαίρεση αποτελεί η πρόσφατη μελέτη της Papastergiou *et al.* (2016)[102] η οποία παρουσίασε μία λεπτομερή συγκριτική μελέτη των ενεργών ενδιάμεσων που σχηματίζονται κατά τον οξειδοαναγωγικό κύκλο καταλυτών Fe και Mn[102].

Συνεπώς τα αποτελέσματα της παρούσας Διατριβής διαφωτίζουν πλήρως τον οξειδωτικό μηχανισμό δράσης ενός συνθετικού αιμικού καταλύτη χαμηλού κόστους ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην οξειδωτική κατάλυση με εξαιρετικές αποδόσεις.

Κεφάλαιο 11ο

Συμπεράσματα

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

11. Γενικά συμπεράσματα-Μελλοντικές προοπτικές

Στην παρούσα Διατριβή μελετήθηκαν διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων/πρωτονίων σε μοριακά συστήματα και υβριδικά υλικά. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν δύο ανεξάρτητα συστήματα, σε ομογενή και ετερογενή φάση, τα οποία δρουν μέσω διαφορετικών διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων/πρωτονίων. Η θερμοδυναμική ανάλυση των διεργασιών αυτών αποτέλεσε την κοινή φυσικοχημική βάση της μελέτης αυτών των συστημάτων. Πιο συγκεκριμένα:

I. Μελέτηθηκαν οι διεργασίες απλής μεταφοράς ηλεκτρονίων (electron transfer-ET) και η διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων και πρωτονίων σε ακολουθία, (Proton coupled electron transfer-PCET) μέσω του οξειδωτικού καταλυτικού κύκλου ενός καταλύτη (Fe-φθαλοκυανίνης). Στο πλαίσιο αυτό αποσαφηνίστηκαν οι διεργασίες που συντελούν στη δημιουργία υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων. Οι καταστάσεις αυτές αποτελούν τα ενεργά ενδιάμεσα τα οποία καθορίζουν τα καταλυτικά αποτελέσματα. Στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής μελετήθηκε η καταλυτική διάσπαση της Πενταχλωροφαινόλης.

II. Η συγκριτική μελέτη της ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης της PCP από τη FePc δείχνει την ύπαρξη δύο καταλυτικών κύκλων, οι οποίοι διακρίνονται από το είδος του ενεργού ενδιάμεσου που σχηματίζεται. Απεδείχθει ότι το ατμοσφαιρικό O_2 καθορίζει το ενεργό ενδιάμεσο που θα προτιμηθεί θερμοδυναμικά.

III. Ειδικότερα: (i) παρουσία O_2 το ενεργό ενδιάμεσο της FePc είναι κέντρα [Fe^{4+}=O] υψηλού σπιν(S=2) που σχηματίζονται μέσω διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίου (ET). (ii) Εν αντιθέσει, απουσία O_2, ο καταλυτικός κύκλος διαφοροποιείται σχηματίζοντας το ενεργό είδος [Fe^{4+}=O(S=1)-$Pc^{+\bullet}$(S=1/2)] χαμηλού σπιν που προκύπτει μέσω διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίου και πρωτονίου σε ακολουθία (PCET) από το σύμπλοκο FePc.

IV. Τα δύο αυτά διαφορετικά ενεργά ενδιάμεσα ταυτοποιήθηκαν φασματοσκοπικά με φασματοσκοπίες UV Vis χαμηλών θερμοκρασιών και EPR. Επιπλέον προσδιορίστηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι Ea, $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ και $\Delta G^{\ddagger}$ στην ομογενή και ετερογενή κατάλυση.

V. Βρέθηκε ότι η Ea της FePc παρουσία O_2 είναι Ea=44 kJ/mol ενώ απουσία O_2 είναι Ea=38 kJ/mol, δηλαδή υπάρχει αύξηση της Ea κατά +6 kJ/mol λόγω της δράσης του O_2 το οποίο οδηγεί σε ενδιάμεσα είδη [Fe^{4+}=O]. Επιπλέον στην ετερογενή FePc η

Ea=29 kJ/mol, δηλαδή υπάρχει μείωση της Ea κατά -9 kJ/mol σε σύγκριση με την ομογενή FePc.

VI. Γενικά στην παρούσα Διατριβή αποδεικνύεται ότι διεργασίες ET είναι περισσότερο ενεργοβόρες και συνεπώς καταλυτικά λιγότερο δραστικές έναντι των διεργασιών PCET, οι οποίες απαιτούν χαμηλότερες ενέργειες. Διαπιστώνεται λοιπόν έτσι ο ανασταλτικός ρόλος του ατμοσφαιρικού O_2 στη FePc .

VII. Η αρνητική αυτή επίδραση του O_2 αναστέλλεται στην περίπτωση της ετερογενοποίησης του καταλύτη όταν χρησιμοποιούμε ως υλικό υποστήριξης ενεργοποιημένο και πυρολιτικό άνθρακα, όπου ο καταλυτικός κύκλος εξελίσσεται μέσω από λιγότερο ενεργοβόρες διεργασίες PCET.

VIII. Έτσι για πρώτη στη βιβλιογραφία, έχουμε τεκμηριώσει το πρώτο παράδειγμα ενός συνθετικού Fe-καταλύτη ο οποίος είναι σε θέση να δράσει μέσω διαφορετικών διεργασιών, οι οποίες διαφοροποιούνται από ένα εξωγενή παράγοντα όπως το ατμοσφαιρικό O_2 και το υλικό υποστήριξης. Για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία έχουν μελετηθεί οι διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων και πρωτονίων από παραγματικά αιμικά συστήματα στην οξειδωτική κατάλυση και το θερμοδυναμικό κόστος των διεργασιών αυτών.

Το επόμενο σύστημα που μελετήθηκε αφορά ένα πολύπλοκο σύστημα πολυφαινολικών μορίων (χουμικών οξέων) το οποίο δρα μέσω διεργασίας μεταφοράς ατόμου Υδρογόνου (HAT) για την εξουδετέρωση ελευθέρων ριζών. Έτσι:

I. Αποσαφηνίστηκαν οι παράγοντες που επιδρούν στη διεργασία HAT στο σύστημα των πολυφαινολών, καθώς μελετήθηκαν χουμικά οξέα που διαφέρουν (i) ως προς το ποσοστό των φαινολικών μορίων από τις οποίες αποτελούνται, (ii) ως προς τη δομή (αρωματική-αλειφατική) και (iii) ως προς τον ρόλο τον μετάλλων που εμπεριέχουν. Συντέθηκε ένα πρότυπο πολυφαινολικό μόριο χουμικού οξέος (Humic Acid Like Polycondesates, HALP), ως σύστημα αναφοράς για την παραπάνω μελέτη.

II. Με χρήση φασματοσκοπίας UV Vis χαμηλών θερμοκρασιών καθώς και φασματοσκοπίας EPR, προσδιορίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης (Ea) στη διεργασία HAT σε ομογενή και ετερογενή φάση. Βρέθηκε αρχικά, ότι σε ομογενή φάση για τα συνθετικό HALP καθώς και τα λινγιτικά χουμικά οξέα η Ea~28 kJ/mol, ενώ στο μονομερές Γαλλικό οξύ (GA) η Ea αυξάνεται κατά ~10 kJ/mol. Αποδεικνύουμε έτσι για πρώτη φορά ότι η Ea (HA)<Eα (GA), ενώ το GA μέχρι τώρα στη βιβλιογραφία θεωρείται ένα από τα καλύτερα αντιοξειδωτικά. Επιπλέον, η

ετερογενοποίηση των πολυφαινολών σε επιφάνεια νανοσωματιδίων SiO_2 μπορεί να επιφέρει μείωση στην Ea έως -16 kJ/mol, συνεπώς αποδεικνύεται η θετική επίδραση του υλικού υποστήριξης στη διεργασία HAT.

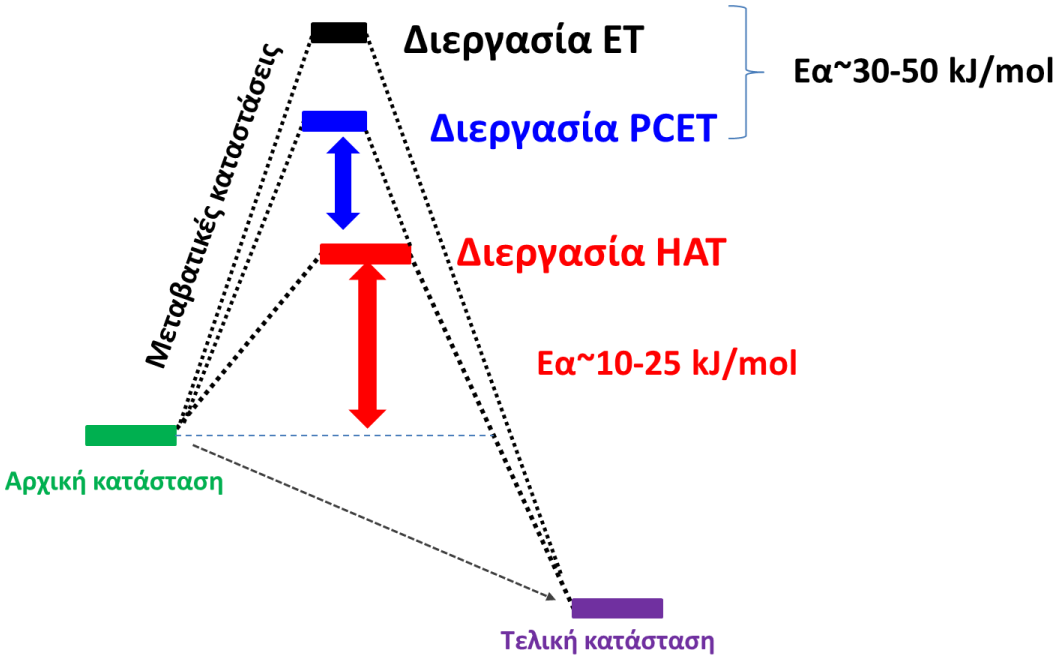
III. Βρέθηκε ότι στη διεργασία μεταφοράς ατόμου Υδρογόνου (HAT) από τα χουμικά οξέα (συνθετικό και φυσικά) καθοριστικό ρόλο έχει η Ενθαλπία Διάσπασης του δεσμού O-H του φαινολικού μορίου.

IV. Η διεργασία αυτή (HAT) ευνοείται θερμοδυναμικά από το περιβάλλον των δεσμών-Η του πολυφαινολικού μορίου σε σχέση με απλά μονομερή μόρια GA, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία.

V. Αποδεικνύεται ότι η ετερογενοποίηση των πολυφαινολών έχει θετική επίδραση στο ενεργειακό κόστος της διεργασίας HAT μέσω της μείωσης της Ενθαλπίας διάσπασης του δεσμού O-H.

Η αντιοξειδωτική τεχνολογία σε ετερογενή συστήματα φαινολικών μορίων έχει μελετηθεί ελάχιστα στη βιβλιογραφία, με την πλειοψηφία των μελετών αυτών να επικεντρώνονται στην τεχνολογία τροφίμων χωρίς να γίνεται ανάλυση του θερμοδυναμικού μηχανισμού. Στην παρούσα Διατριβή, για πρώτη φορά, μελετήθηκε η διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίου και πρωτονίου από σύνθετα συστήματα πολυφαινολών σε ομογενή και ετερογενή φάση. Έτσι για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία παράγονται νανο-υβριδικά υλικά με βάση χουμικά οξέα τα οποία έχουν τα οποία έχουν την ικανότητα να δρουν μέσω μηχανισμού μεταφοράς ατόμου υδρογόνου (HAT) για την εξουδετέρωση ελευθέρων ριζών.

Τα δύο συστήματα, FePc και χουμικών οξέων, στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής, μελετήθηκαν σε κοινή φυσικοχημική βάση. Αποδεικνύεται ότι οι διεργασίες HAT έχουν χαμηλά ενεργειακά φράγματα (Ea~10-25kJ/mol) με αποτέλεσμα οι διεργασίες αυτές να επιτελούνται χωρίς την προσθήκη εξωγενούς χημικού είδους, όπως οξειδωτικού. Σε αντίθεση, οι διεργασίες ET και PCET είναι περισσότερο ενεργοβόρες (Ea~30-50kJ/mol). Έτσι απαιτούν την προσθήκη εξωγενούς οξειδωτικού για την ενεργοποίησή τους. Μέσω του συστήματος της FePc που μελετήθηκε αποδεικνύεται ότι οι διεργασίες PCET έχουν χαμηλότερο ενεργειακό κόστος συγκριτικά με απλές διεργασίες ET του ίδιου συστήματος, αποτελέσματα τα οποία βρίσκονται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Τα αποτελέσματα ανακεφαλαιώνονται στο Σχήμα 11.1.



Σχήμα 11.1. Ενεργειακό διάγραμμα διαφορετικών διεργασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων

Με βάση τη μεθοδολογία, θεωρητική και πειραματική, στην παρούσα Διατριβή προτείνεται ότι: μελετώντας την ενέργεια ενεργοποίησης μέσω διεργασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων/πρωτονίων σε μοριακά συστήματα, μπορούμε να :

(i) ελέγχουμε και να βελτιστοποιήσουμε την καταλυτική απόδοση ή αντιοξειδωτική δράση των συστημάτων

(ii) Να σχεδιάσουμε νέους βελτιωμένους καταλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην οξειδοαναγωγική κατάλυση, στη φωτοκατάλυση, σε αντιδράσεις μετατροπής ενέργειας, σε ηλεκτροχημικές διεργασίες, σε περιβαλλοντικές διεργασίες (φωτοσύνθεση) και στην αντιοξειδωτική τεχνολογία.

Κεφάλαιο 12ο

Δημοσιεύσεις-Συμμετοχές σε συνέδρια-Διακρίσεις/Υποτροφίες

I. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής προέκυψαν οι εξής δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά:

(i) Interfacial Hydrogen Atom Transfer by nanohybrids based on Humic Acid Like Polycondensates, E. Bletsa, P. Stathi, K. Dimos, M. Louloudi, Y. Deligiannakis, Journal of Colloid and Interface Science, 455, 2015, 163–171

(ii) Oxidative catalytic evolution of redox- and spin-states of a Fe-phthalocyanine studied by EPR, E. Bletsa, M. Solakidou, M. Louloudi and Y. Deligiannakis, Chemical Physics Letters, 649, 2016, 48–52

(iii) Unraveling the Competing Role of O_2 in the Oxidative Catalytic Evolution of a Fe-Pthalocyanine Catalyst: EPR and Thermodynamic Study, E. Bletsa, M. Solakidou, M. Louloudi and Y. Deligiannakis, ACS Catalysis (2017) submitted

(iv) Thermodynamic study of the Hydrogen Atom Transfer (HAT) process of [Humic Acid] and [Humic Acid- analogues]-Hybrids, E. Bletsa and Y. Deligiannakis, Journal of Environmental Science and Technology (2017) submitted

(v) Functionalized Graphene Oxides Stabilizing Cu^{+1} Ions under Ambient O_2, A. Simaioforidou, E.Bletsa, Y. Deligiannakis and M. Louloudi, Materials & Design, 116, 2017, 227-237

(vi) **Axial ligand effect on the catalytic activity of biomimetic Fe-porphyrin catalyst: An experimental and DFT study**, K. Christoforidis, D. Pantazis, L. Bonilla, E. Bletsa, M. Louloudi and Y. Deligiannakis, Journal of Catalysis, 344, 2016, 768-777

(vii) **Induction of micronuclei by multi-walled carbon nanotubes interacting with humic acids in cultured human lymphocytes**, M-S Vidali, E. Bletsa, A. Kouloumpis, C.G. Skoutelis, Y. Deligiannakis, D. Gournis and D. Vlastos, Environmental Science: Nano, 3, 2015, 74-84

(viii) **Halloysite nanotube-magnetic iron oxide nanoparticle hybrids for the rapid catalytic decomposition of pentachlorophenol**, T. Tsoufis, F. Katsaros, B.J. Kooi, E. Bletsa, S. Papageorgiou, Y. Deligiannakis and I. Panagiotopoulos, Journal of Chemical Engineering, 313, 2017, 466-474

(ix) **Tuning electronic structure and magnetic properties of graphene by surface modification,** E. Bletsa, E. Diamanti, A. Douvalis, D.Papagiannis, D. Gournis and Y. Deligiannakis, Journal of Materials Chemistry-A (in preparation)

II. ΣΥΜΜΕΤΟΧΕΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ-ΠΡΟΦΟΡΙΚΕΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ

(i) **Thermodynamic study of the Hydrogen Atom Transfer (HAT) process of [Humic Acid] and [Humic Acid- analogues]-Hybrids**, **Eleni Bletsa**, Vasiliki Papapetrou and Yiannis Deligiannakis, 18th IHSS Meeting 2016, 11-16 September 2016, Kanazawa, Japan

(ii) **Θερμοδυναμική και καταλυτική μελέτη Fe-Φθαλοκυανίνης στην Οξειδωτική Αποικοδόμηση Πενταχλωροφαινόλης: ο διττός ρόλος του O_2, Ε. Μπλέτσα**, Μ. Λουλούδη και Γ. Δεληγιαννάκης, 14ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Πάτρα, 13-15 Οκτωβρίου 2016

(iii) **Antioxidant Hybrid SiO_2-HALP NPs based on Humic Acid Like Polycondesates (HALP)**, **E. Bletsa**, P. Stathi, M. Louloudi and Y. Deligiannakis, 17th IHSS Meeting 2014, 01-05 September 2014, Ioannina, Greece

(iv) **Fe- Phthalocyanine/Imidazole] an Efficient Catalyst for degradation of Pentachlorophenol, E. Bletsa**, M. Solakidou, M. Louloudi, Y. Deligiannakis, 4th Panhellenic Conference on Green Chemistry and Sustainability, 30 October-2014 November, Ioannina, Greece.

III. ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ-ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ-ΕΠΙΣΚΕΨΕΙΣ ΣΕ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ ΤΟΥ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥ

(i) Έτος 2015: Προσωπική υποτροφία από τη Διεθνή Ένωση Χουμικών Οξέων (International Humic Substances Society-**IHSS**) για εκπαίδευση στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Νανοτεχνολογίας του καθηγητή Baoshan Xing, στο Πανεπιστήμιο της Μασσαχουσέτης (University of Massachusetts, Amherst),ΗΠΑ.

(ii) Έτος 2016: Προσωπική υποτροφία από από τη Διεθνή Ένωση Χουμικών Οξέων (International Humic Substances Society-**IHSS**) για συμμετοχή στο 18th Συμπόσιο των Χουμικών Οξέων της IHSS, που έλαβε χώρα στην Ιαπωνία κατά την περίοδο 11-16 Σεπτεμβρίου 2016. Η εργασία που απέσπασε την υποτροφία και παρουσιάστηκε στο εν λόγω συνέδριο έχει τίτλο: **Thermodynamic study of the Hydrogen Atom Transfer (HAT) process of [Humic Acid] and [Humic Acid-analogues]-Hybrids, Eleni Bletsa**, Vasiliki Papapetrou and Yiannis Deligiannakis, 18th IHSS Meeting 2016, 11-16 September 2016, Kanazawa, Japan

Παράρτημα Ι.

Ι.1. Μέθοδοι εκτίμησης σφάλματος των μεγεθών Ea, $\Delta H^{\ddagger}$ και $\Delta S^{\ddagger}$ για μικρό αριθμό μετρήσεων

Προσδιορισμός ενέργειας ενεργοποίησης (Ea) μιας αντίδρασης

[Α] Στο κεφάλαιο 4 περιγράψαμε αναλυτικά τους μεθόδους προσδιορισμού της ενέργειας ενεργοποίησης Εα, καθώς και των μεγεθών $\Delta S^{\ddagger}$ και $\Delta H^{\ddagger}$ και $\Delta G^{\ddagger}$ της μεταβατικής κατάστασης μίας αντίδρασης. Αναλυτικότερα, μέσω της **εξίσωσης Arrhenius (4.15)** μπορούμε να υπολογίσουμε το μέγεθος Ea από το διάγραμμα Arrhenius (ln*k* vs. 1/T). Για να κατασκευάζσουμε το διάγραμμα αυτό απαραίτητη προϋπόθεση είναι να προσδιορίσουμε το ρυθμό της αντίδρασης *k* σε όλες τις θερμοκρασίες αντίδρασης. Θυμίζουμε ότι η λογαριθμική έκφραση της εξίσωσης Arrhenius είναι η εξής εκφράζεται ως:

$$\mathbf{\ln \mathit{k} = -\frac{Ea}{RT} + \ln A} \qquad (4.15)$$

Έτσι από την κλίση της ευθείας (της μορφής y=-ax+b) που σχηματίζει το διάγραμμα Arrhenius υπολογίζουμε γραφικά την τιμή της Ea μιας αντίδρασης.

[Β] Ένας ακόμη όμως τρόπος προσδιορισμού της ενέργειας ενεργοποίησης Ea μίας αντίδρασης είναι μέσω της σχέσης που συνδέει το Ea με το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$ σύμφωνα με τη σχέση (4.34) αν έχει προσδιοριστεί το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$

$$\mathbf{Ea = \Delta H^{\ddagger} + RT} \qquad (4.34)$$

Προσδιορισμός μεγεθών $\Delta H^{\ddagger}$ και $\Delta S^{\ddagger}$ μιας αντίδρασης

[Α] Κατασκευάζοντας το διάγραμμα Eyring-Polanyi ((ln*k*/T) vs. 1/T) υπολογίζουμε το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$ από την κλίση της ευθείας που σχηματίζουν τα δεδομένα στο διάγραμμα αυτό. Πρακτικά στο διάγραμμα Eyring-Polanyi που κατασκευάζουμε κάνουμε προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων σχηματίζοντας μία ευθεία γραμμή της μορφής y =-mx+b από την κλίση της οποίας προσδιορίζουμε το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$ σύμφωνα με τη σχέση (4.22)

$$\mathbf{\ln \frac{\mathit{k}}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{R}\left(\frac{1}{T}\right)} \qquad (4.22)$$

Επιπλέον από το ίδιο διάγραμμα μπορεί να υπολογιστεί και ο παράγοντας $\Delta S^{\ddagger}$ αν προσδιοριστεί η τιμή του y, το x=0 και σύμφωνα με τη σχέση:

$$\mathbf{y(x = 0) = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}}$$

[Β] Ένας ακόμη όμως τρόπος προσδιορισμού του μεγέθους $\Delta H^{\ddagger}$ είναι μέσω της σχέσης (4.34) που περιγράψαμε πιο πάνω αν έχει προσιοριστεί πειραματικά η τιμή της Ea της αντίδρασης

$$\mathbf{\Delta H^{\ddagger}=Ea-RT} \qquad (4.34)$$

Έτσι με βάση τα δεδομένα αυτά μπορούμε είτε να υπολογίσουμε την εντροπία $\Delta S^{\ddagger}$ με δύο τρόπους:

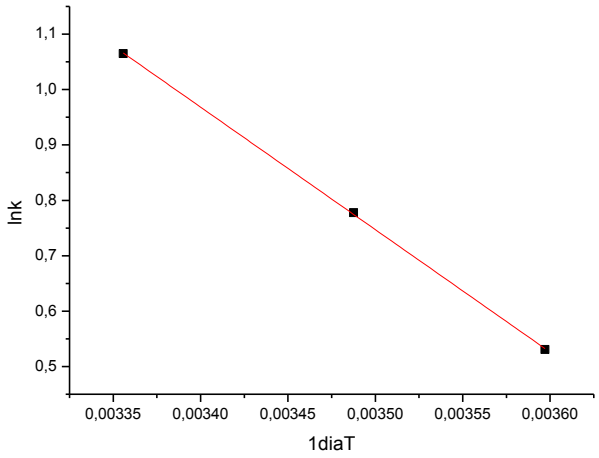
i. διατηρώντας σταθερή την τιμή της ενθαλπίας $\Delta H^{\ddagger}$ την οποία έχουμε προσδιορίσει από τη σχέση (4.34) με βάση την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης

ii. από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων αφήνοντας ελεύθερο το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$ το οποίο προσδίδει αβεβαιότητα στο $\Delta S^{\ddagger}$ και κατά συνέπεια στην ενέργεια Gibbs $\Delta G^{\ddagger}$ της αντίδρασης, καθώς το μέγεθος $\Delta G^{\ddagger}$ υπολογίζεται από τη σχέση (4.14)

$$\mathbf{\Delta G^{\ddagger}= \Delta H^{\ddagger}-\Delta S^{\ddagger}} \qquad (4.14)$$

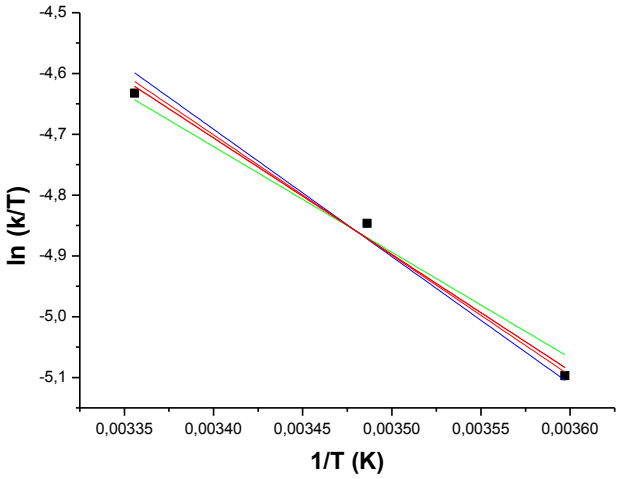
Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας **πειραματικά δεδομένα** παρουσιάζουμε μία εκτίμηση του ποσοστού του σφάλματος που εισάγονται που εισάγονται στα μεγέθη Ea, $\Delta H^{\ddagger}$ και $\Delta S^{\ddagger}$ και $\Delta G^{\ddagger}$ μίας αντίδρασης κατά τον υπολογισμό των μεγεθών.

Ενδεικτικά χρησιμοποιούμε το διάγραμμα Arrhenius, όπως προέκυψε από από την αντίδραση ενός φαινολικού μορίου (Γαλλικού οξέος) με μία ελεύθερη ρίζα ($DPPH^{\bullet}$) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες μέτρησης. Σύμφωνα λοιπόν με το διάγραμμα Arrhenius και τη σχέση (4.15) προσιορίσαμε την Ea της αντίδρασης σε Ea=18.4±0.3 kJ/mol.



Σχήμα Ι.1. Διάγραμμα Arrhenius διεργασίας HAT, ενός συστήματος [φαινόλη-$DPPH^{\bullet}$] για μικρό αριθμό μετρήσεων.

Στη συνέχεια από το διάγραμμα Eyring-Polanyi της ίδιας αντίδρασης υπολογίσαμε το μέγεθος **$\Delta H^{\ddagger}$** από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων στα πειραματικά δεδομένα. Έτσι το η τιμή του **$\Delta H^{\ddagger}$** εκτιμάται σε **$\Delta H^{\ddagger}$**=+16.2±0.3 KJ/mol.



Σχήμα Ι.2. Διάγραμμα Eyring-Polanyi διεργασίας HAT, ενός συστήματος [φαινόλη-$DPPH^{\bullet}$] για μικρό αριθμό μετρήσεων.

Εν συνεχεία κατασκευάζουμε το ίδιο διάγραμμα ωστόσο διατηρώντας σταθερή την τιμή του $\Delta H^{\ddagger}$ που προσιορίστηκε από τη σχέση (4.34) σε $\Delta H^{\ddagger}$=+15.9±0.3 KJ/mol. Επιπλέον στην τιμή αυτή προσθαφαιρούμε την τιμή του σφάλματος και παράγουμε και πάλι την ευθεία από την οποία υπολογίζουμε τα μεγέθη **$\Delta S^{\ddagger}$ και $\Delta G^{\ddagger}$** όπως αναλύσαμε πιο πάνω. Στον Πίνακα Ι.1 παρουσιάζονται οι τιμές των μεγεθών $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ και $\Delta G^{\ddagger}$

Πίνακας Ι.1. Πειραματικές τιμές των υπολογισθέντων μεγεθών $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ και $\Delta G^{\ddagger}$ όπως προσδιορίστηκαν με τους διαφορετικούς τρόπους που περιγράψαμε πιο πάνω

ΤΡΟΠΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ	**$\Delta H^{\ddagger}$**	**$\Delta S^{\ddagger}$**	**$\Delta G^{\ddagger}$ για 300K**
Fit	+16.2	-0.173	+68.1
Σταθερό $\Delta H^{\ddagger}$ από Ea (σχέση-4.34)	+15.9	-0.165	+65.4
Σταθερό $\Delta H^{\ddagger}$-Error	+17.4	-0.204	+75.6
Σταθερό $\Delta H^{\ddagger}$+Error[1]	+14.4	-0.132	+54.0

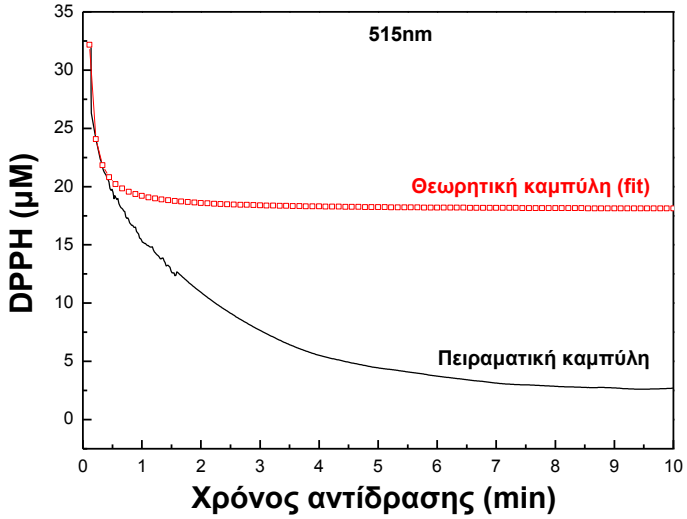
οι διαφορετικοί τρόποι υπολογισμού των μεγεθών αυτών μας αποκάλυψαν ότι ασφαλέστερος τρόπος προσδιορισμού των μεγεθών $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ και $\Delta G^{\ddagger}$ είναι διατηρώντας

[1] Όπου error: Το σφάλμα που προκύπτει από τις τιμές *k*

σταθερή την τιμή της ενθαλπίας $\Delta H^{\ddagger}$ την οποία έχουμε προσδιορίσει από τη σχέση (4.34) με βάση την Ea και όχι από προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων αφήνοντας ελεύθερο το μέγεθος $\Delta H^{\ddagger}$, το οποίο προσδίδει αβεβαιότητα στο $\Delta S^{\ddagger}$ και κατά συνέπεια στην ενέργεια Gibbs $\Delta G^{\ddagger}$ της αντίδρασης.

I.2 Μέθοδος προσδιορισμού αριθμού ριζών DPPH$^{\bullet}$ που εξουδετερώνονται από τα πολυφαινολικά μόρια

Από τα κινητικά φάσματα των αντιδράσεων, καταγράφοντας την απορρόφηση στα 515 nm, κάνουμε προσαρμογή θεωρητικής καμπύλης (fit) της μορφής y = A1*exp(-ka/x) στα πειραματικά δεδομένα. Η θεωρητική καμπύλη προσομοιάζει τα αρχικά σημεία της καμπύλης [γρήγορη φάση της αντίδρασης (t<2min)] η οποία περιγράφει τη διεργασία HAT.



Από την απορρόφηση της θεωρητική καμπύλης και με βάση τον συντελεστή μοριακής απορρόφησης (ε) των ριζών DPPH$^{\bullet}$ στα 515 nm (που ισούται με 12509 M^{-1}) με βάση τη σχέση Beer-Lambert:

$$A=l*\varepsilon*c$$

μπορούμε να ποσοτικοποιήσουμε τη συγκέντρωσης των ριζών DPPH$^{\bullet}$. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει υψηλή ακρίβεια στον προσδιορισμού των ριζών DPPH$^{\bullet}$ που εξουδετερώωνται από τα αντιοξειδωτικά μέσω διεργασίας HAT.

Ι.3. Αλγόριθμοι που χρησιμοποιήθηκαν για θεωρητική προσομοίωση πειραματικών φασμάτων EPR

[Α] HS Fe^{3+} σήματα

```
0.1;%==========================================================================
====
% see Gaffney et al, Biophys.J. 64, 773-783 (1993)

% The spectrum contains a rhombic and a nearly axial component
% (data from Table 2)
% D = 1.7 cm^-1 for all
% rhombic   E/D = 0.065    sigma(E/D) = 0.011
% axial I   E/D = 0.0175   sigma(E/D) = 0.008
% axial II  E/D = 0.0150   sigma(E/D) = 0.004
% additional linewidth 150 MHz

D = 0.455; % cm^-1
D = D*100*clight/1e6; % -> MHz

Exp = struct('mwFreq',9.5,'Range',[0 550],'nPoints',2048);
%Opt = struct('nKnots',12,'Output','separate');
Exp.temp=77;
Exp.mode='Perpendicular';
% Rhombic component
%-------------------------------------------------------------
Sys.S = 5/2;
Sys.g = [2.023 2.023 2.023];

Sys.HStrain = [20 25 20]*70;

EoverD = 0.005;
E = EoverD*D;
Sys.D = [-1 -1 2]*D/3 + [1 -1 0]*E;
[x,y] = pepper(Sys,Exp);
x=10*x;

% Plot results
%-------------------------------------------------------------
plot(x,y);
xlabel('magnetic field [mT]');
title('Rhombic component');

x=x';
y=y';
data = [x y];
save -name.txt data;
```

[B] LS Fe^{3+} σήματα

```
0.1;%==========================================================================
====
% see Gaffney et al, Biophys.J. 64, 773-783 (1993)

% The spectrum contains a rhombic and a nearly axial component
% (data from Table 2)
% D = 1.7 cm^-1 for all
% rhombic   E/D = 0.065    sigma(E/D) = 0.011
% axial I   E/D = 0.0175   sigma(E/D) = 0.008
% axial II  E/D = 0.0150   sigma(E/D) = 0.004
% additional linewidth 150 MHz

Exp = struct('mwFreq',9.52,'Range',[5 550],'nPoints',1024);
Opt = struct('nKnots',12,'Output','separate');

% Rhombic component
%-------------------------------------------------------------
Sys.S = 1/2;
Sys.g = [2.350 2.291 1.931]

Sys.HStrain = [20 10 10]*20;

[x,y] = pepper(Sys,Exp,Opt);
x=10*x;

% Plot results
%-------------------------------------------------------------
plot(x,y);
xlabel('magnetic field [mT]');
title('Rhombic component');

x=x';
y=y';
data = [x y];
save name.txt data;
```

[Γ] Σήματα ακέραιου σπιν HS Fe^{2+} και Fe^{4+} (S=2) παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων

```
D = 1.15 % cm^-1
D = D*100*clight/1e6; % -> MHz

exp.mode='parallel';
exp.temperature=77;
Exp = struct('mwFreq',9.51, 'Range',[5 500],'nPoints',1024);
Opt = struct('nKnots',10);

% Rhombic component
%------------------------------------------------------------
Sys.S = 2;
Sys.HStrain = [100 100 300];
EoverD = 0.035;
E = EoverD*D;
Sys.D = [-1 -1 2]*D/3 + [1 -1 0]*E;
Sys.g = [2.023 2.023 2.023];

Sys.DStrain = [4, 0];

[x,y] = pepper(Sys,Exp,Opt);


% Plot results
%------------------------------------------------------------
plot(x,y);
xlabel('magnetic field [mT]');
title('Rhombic component');

x=x';
y=y';
data = [x y];
save -ASCII Fe(Parallel).txt data;
```

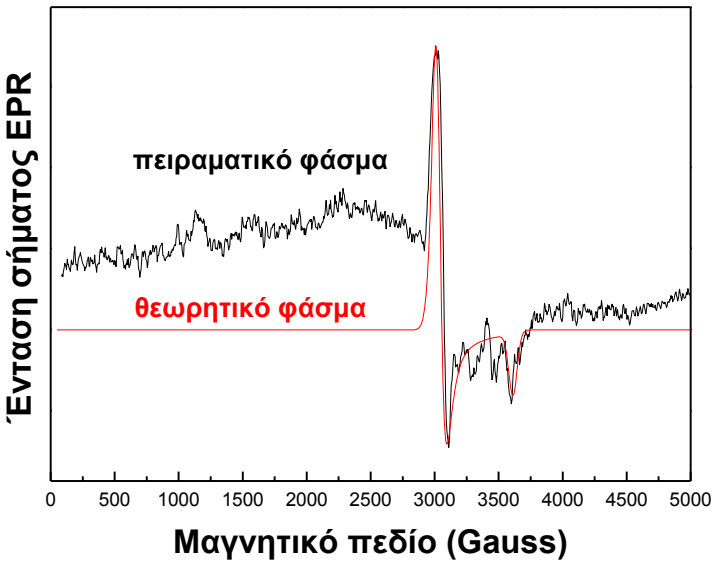
Ι.4. Ποσοτικοποίηση σημάτων EPR

[1] **Σήματα Fe^{3+}-ημιακέραιου σπιν**

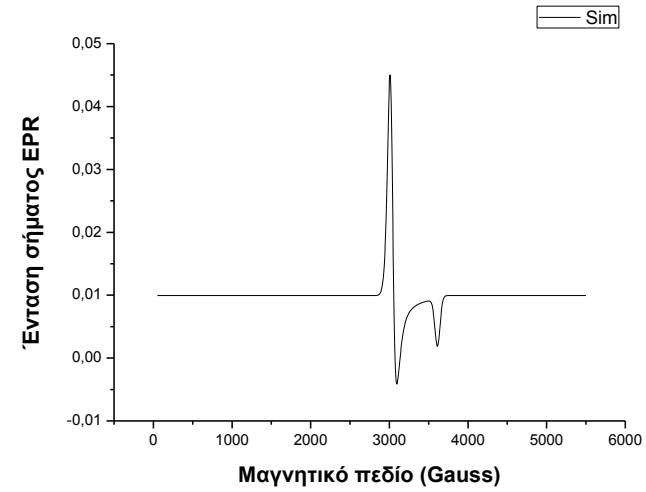
Λόγω του περίπλοκου χαρακτήρα των φασμάτων EPR (πολλαπλά επικαλυμμένα σήματα) για την ποσοτικοποίηση των φασμάτων αυτών ακολουθήθηκε η εξής μέθοδος:

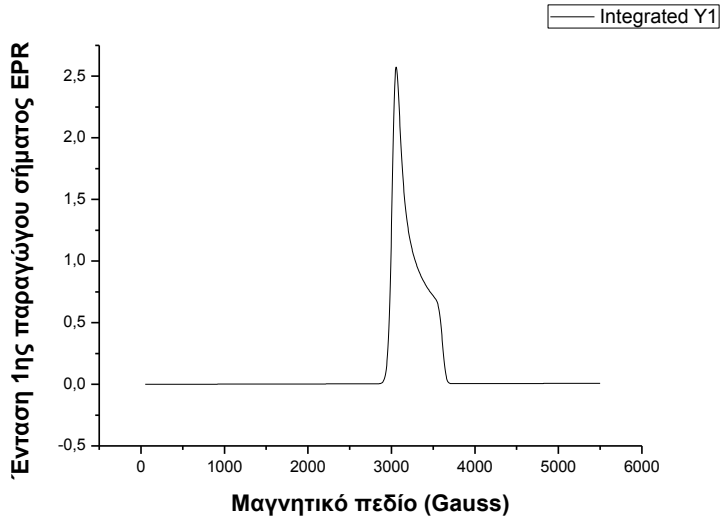
i. Θεωρητική προσομοίωση όλων των ειδών Fe^{3+} [υψηλού σπιν (HS) ή χαμηλού σπιν (LS)]

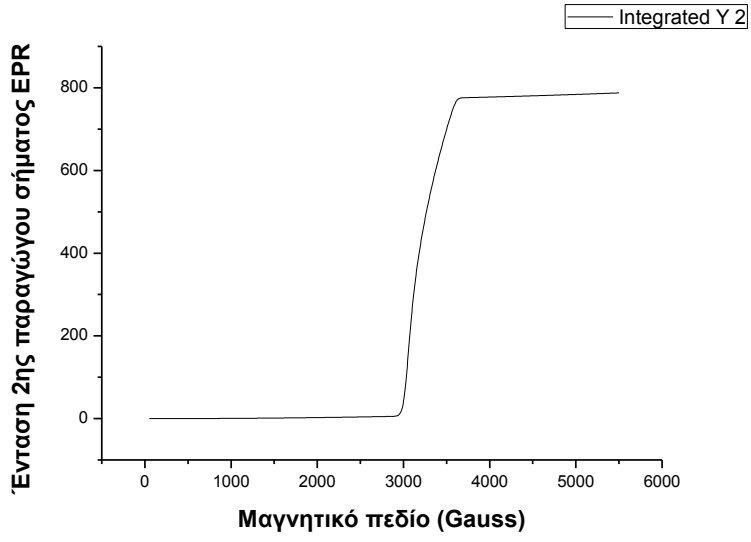
ii. Προσαρμογή της έντασης του θεωρητικού φάσματος στο πειραματικό φάσμα



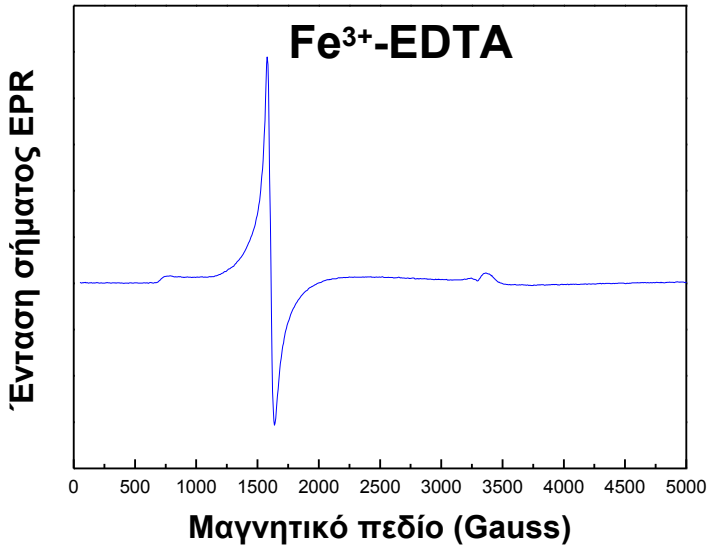
iii. Διπλή ολοκλήρωση κάθε θεωρητικού φάσματος







iv. Ποσοτικοποίηση με βάση το διπλό ολοκλήρωμα φάσματος Fe^{3+}-EDTA σε pH=1[258, 259].



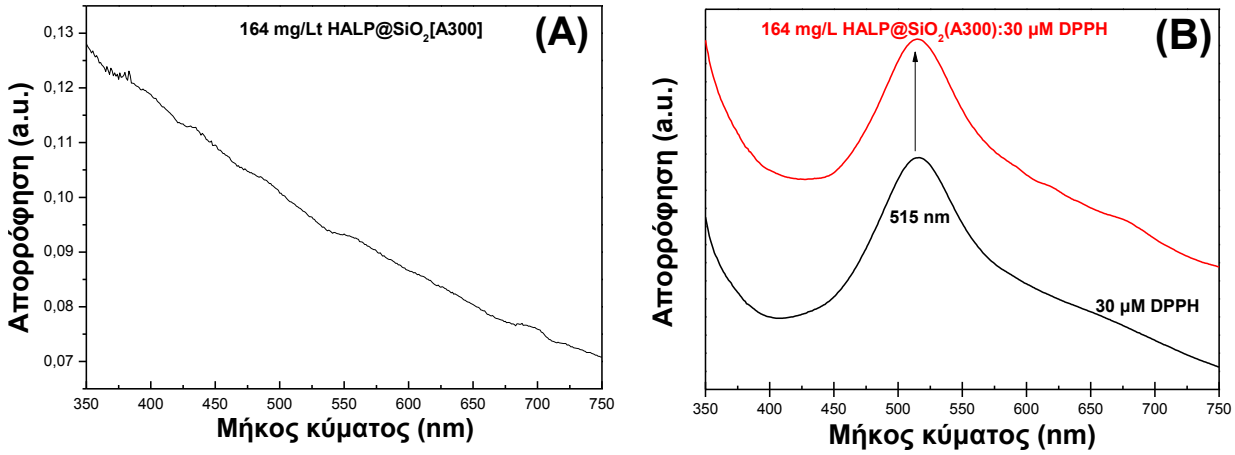
Έχει αποδειχθεί ότι η μέθοδος αυτή σε φασματόμετρο 9-10GHz (X-Band) Brücker ER200D επιτρέπει αξιόπιστη ποσοτικοποίηση κέντρων Fe^{3+} έως 5μM (όριο ανίχνευσης).

[2] **Ποσοτικοποίηση ριζών (S=1/2)**

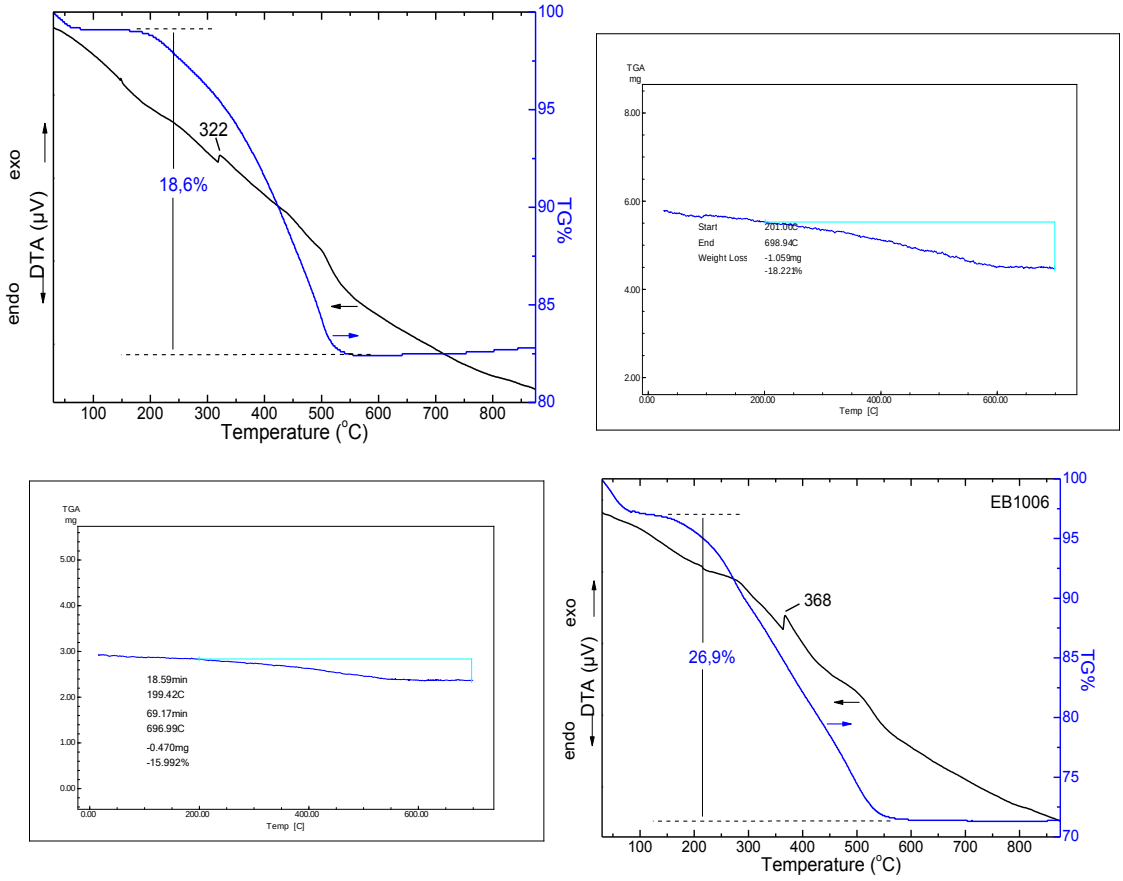
Για την ποσοτικοποίηση του φάσματος ριζών (S=1/2) από το δείγμα μας ακολουθήθηκε η εξής μέθοδος:

1. Μετράμε $1mm^3$ δείγματος σκόνης $DPPH^{\bullet}$ με συνθήκες όμοιες με τις συνθήκες που έχουμε μετρήσει το δείγμα που θέλουμε να ποσοτικοποιήσουμε. Το δείγμα αυτό έχει σταθερό ριζών ($2*10^{17}$ spins/g)
2. Στο φάσμα EPR του δείγματος μας παίρνουμε το διπλό ολοκλήρωμα (area) και το συγκρίνουμε με το διπλό ολοκλήρωμα (area) του φάσματος $DPPH^{\bullet}$ που αντιστοιχεί σε $2*10^{17}$ spins/g. Με βάση τη σύγκριση αυτή προσδιορίζουμε τον σταθερό αριθμό ριζών του δείγματός μας.

Παράρτημα ΙΙ.



Σχήμα Ι.1. (Α) Τυπικό φάσμα UV-Vis των νανοσωματιδίων HALP@SiO_2(A300) σε μεθανόλη (164 mg/L) και (Β) Φάσμα UV-Vis του συστήματος [HALP@SiO_2(A300):$DPPH^{\bullet}$] (μαύρη γραμμή) σε t=0 min που μελετήθηκε στους 25°C για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και [HALP@SiO_2]=164 mg/L από το οποίο δεν έχει αφαιρεθεί το φάσμα του υβριδικού υλικού HALP@SiO_2[A300].



Σχήμα ΙΙ.2. Διαγράμματα TG/DTA των υλικών (Α) HALP@SiO_2[OX50], (Β) HALP@SiO_2[A90] (Γ) HALP@SiO_2[A300] και (Δ) HALP@SiO_2[S300].

Επαναχρησιμοποίηση των υβριδικών υλικών HALP@SiO_2

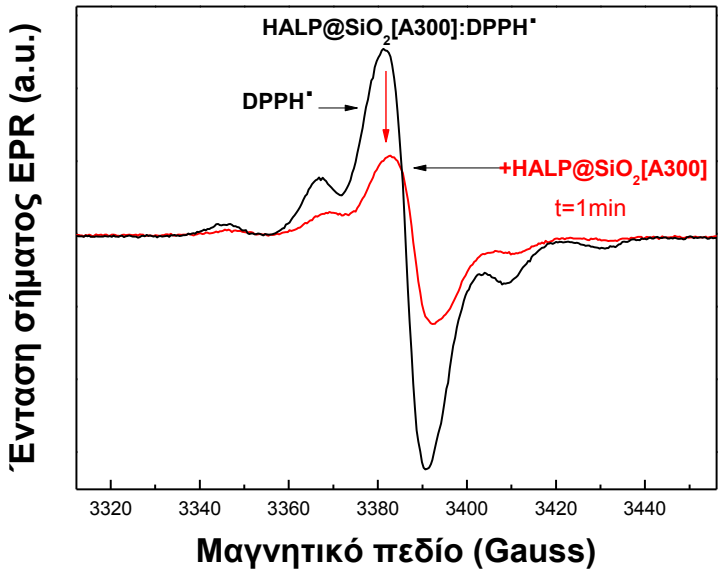
Για τη μελέτη της αντιοξειδωτικής ικανότητας των υβριδικών υλικών μετά την πρώτη χρήση ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

(i) Αρχικά τα υβριδικά υλικά HALP@SiO_2 αφέθηκαν να αλληλεπιδράσουν με τις ρίζες $DPPH^{\bullet}$ στους 25^{o}C για $[DPPH]_0$= 1±0.1mM και HALP@SiO_2 =[700mg/Lt].

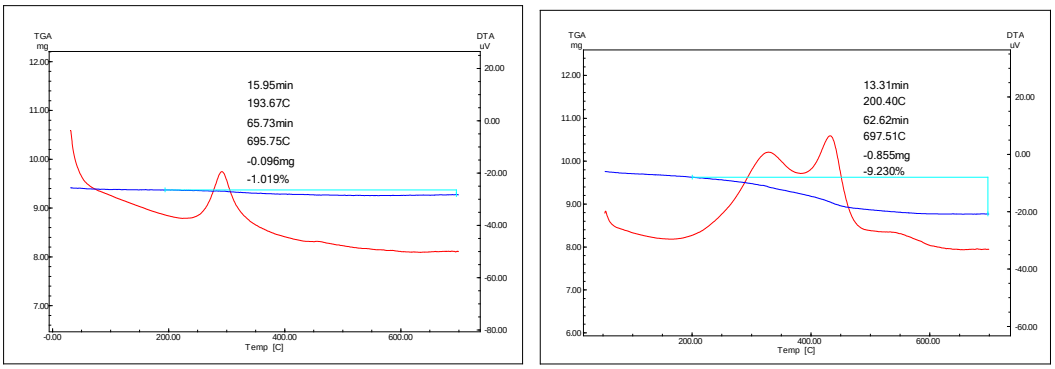
(ii) Στη συνέχεια ακολούθησαν εκπλύσσεις των υλικών με μεθανόλη και επαναδιασπορά σε μεθανόλη.

Στην δεύτερη χρήση του συστήματος [HALP@SiO_2:$DPPH^{\bullet}$] επιτεύχθηκε αντιοξειδωτική ικανότητα έως 60% για τα νανοσωματίδια HALP@SiO_2[90]. Στο Σχήμα ΙΙ.3. παρουσιάζουμε ενδεικτικά το φάσμα EPR της δεύτερης χρήσης του συστήματος [HALP@SiO_2[A90]:$DPPH^{\bullet}$].

Στο σημείο αυτό δεν είναι ξεκάθαρο αν στη διεργασία HAT κατά τη δεύτερη χρήση του συστήματος [HALP@SiO_2:$DPPH^{\bullet}$] συμμετείχαν φαινολικές ομάδες οι οποίες δεν αλληλεπίδρασαν κατά των πρώτη χρήση (καθώς η κινόνες που σχηματίστηκαν κατά την πρώτη χρήση είναι ανενεργές) ή αν επανασχηματίστηκαν σε –OH ομάδες. Ωστόσο η διερεύνηση του μηχανισμού Κινόνες→Φαινόλες δεν αποτελεί αντικείμενο διερεύνησης της παρούσας Διατριβής.



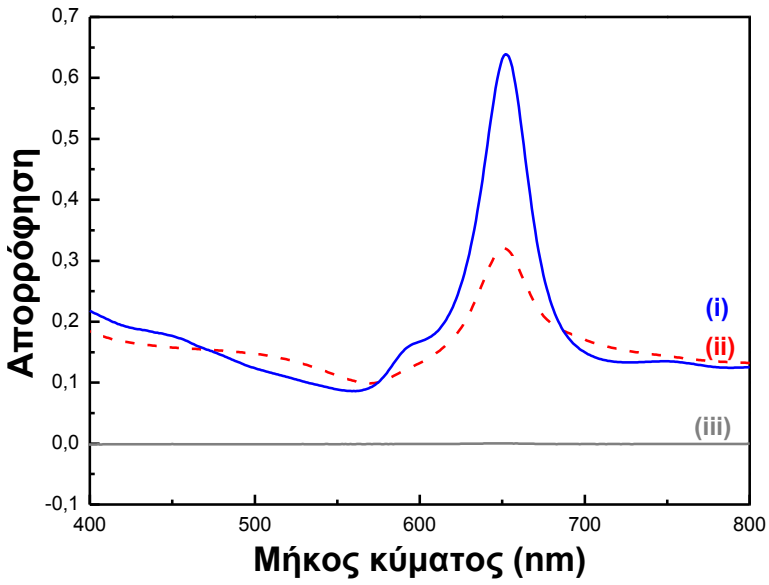
Σχήμα ΙΙ.3. Κινητικά φάσματα EPR χρονικής εξέλιξης 2^{ης} χρήσης του συστήματος [HALP@SiO_2[A300]:$DPPH^{\bullet}$] για 2min χρόνο αντίδρασης. Οι αντιδράσεις καταγράφηκαν στους 25^{o}C για $[DPPH]_0$= 30.0±0.1μM και [HALP@SiO_2]=100 mg/L



Σχήμα ΙΙ.4. Διαγράμματα TG/DTA των υλικών (A) APTES@SiO_2(OX50) και (B) LHA@SiO_2(OX50)] που επιβεβαιώνουν την επιτυχή πρόσδεση των μακρομορίων LHA στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων SiO_2(OX50)

Επιλογή καταλυτών για τη μελέτη αποκοδόμησης της PCP από σύμπλοκο Fe-φθαλοκυανίνης

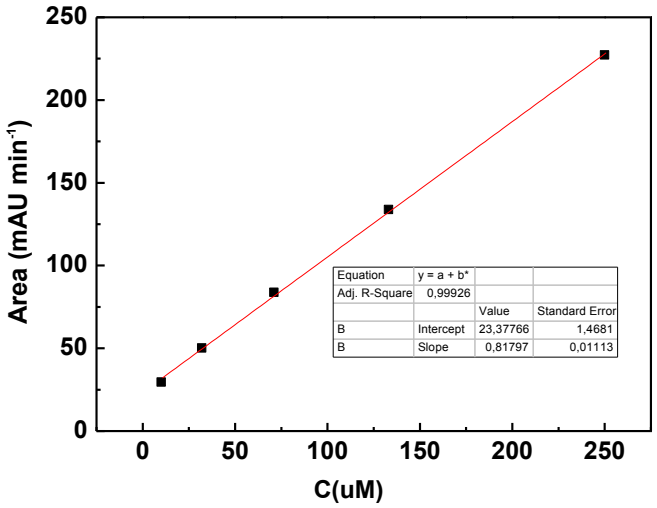
Η Fe-φθαλοκυανίνη εμφανίζει μεγάλη διαλυτότητα σε μη πολικούς διαλύτες. Έπειτα από διάφορες πειραματικές δομικές, η μέγιστη διαλυτότητα του συμπλόκου που μελετήσαμε επιτεύχθηκε στο CH_2Cl_2 (Σχήμα ΙΙ.5 (i)). Λόγω του ότι η PCP εμφανίζει μέγιστη διαλυτότητα στο CH_3CN, έπρεπε να εξεταστεί η περίπτωση διεξαγωγής του καταλυτικού πειράματος σε μείγμα διαλυτών. Έπειτα από διάφορες δοκιμές που πραγματοποιήσαμε επιλέξαμε στα πειράματα κατάλυσης να χρησιμοποιήσουμε την αναλογία 1:1 (CH_2Cl_2 /CH_3CN).



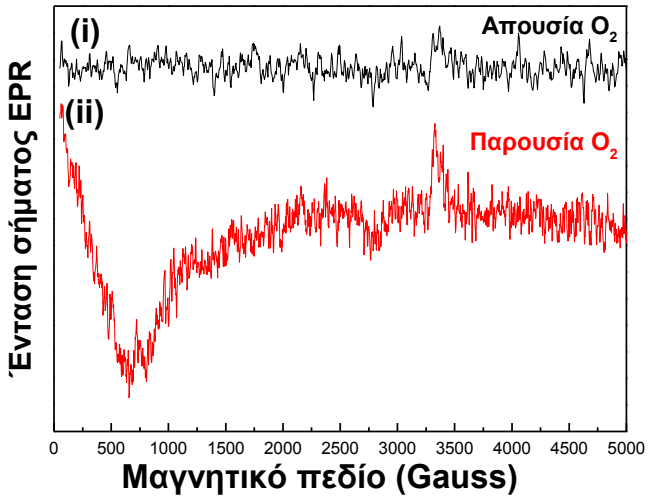
Σχήμα ΙΙ.5. Φάσμα UV Vis της FePc (30μM) (i) σε CH_2Cl_2, (ii) σε μείγμα διαλυτών CH_2Cl_2/CH_3CN=1:1 και (iii) σε CH_3CN

Ποσοτικοποίηση PCP από HPLC

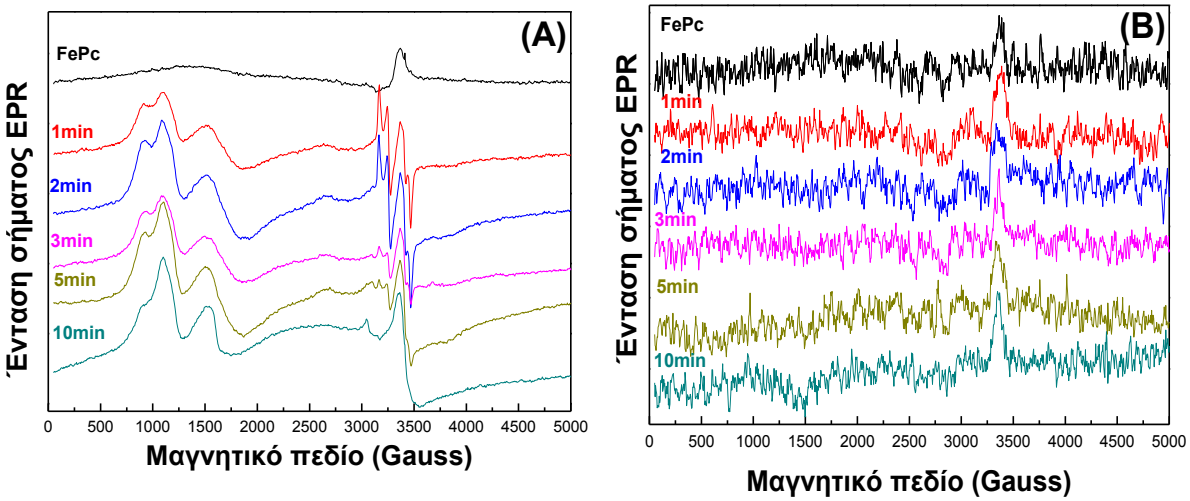
Η ποσοτικοποίηση της PCP πραγματοποιήθηκε με καμπύλη αναφοράς που κατασκευάστηκε για ένα εύρος συγκεντρώσεων, το οποίο εμπίπτει μέσα στην κλίμακα των προσδιοριζόμενων ενώσεων. Με τη χρήση της καμπύλης αναφοράς και του εμβαδού των κορυφών γίνεται η ποσοτικοποίηση τους. Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων της PCP ήταν από 0.5- 400 μM, συγκρίθηκε με το αντίστοιχο εμβαδόνκαι βρέθηκε μια εξίσωση ευθείας y=1,2723+1,42x, όπου y είναι το εμβαδόν και x η συγκέντρωση (Σχήμα ΙΙ.6).



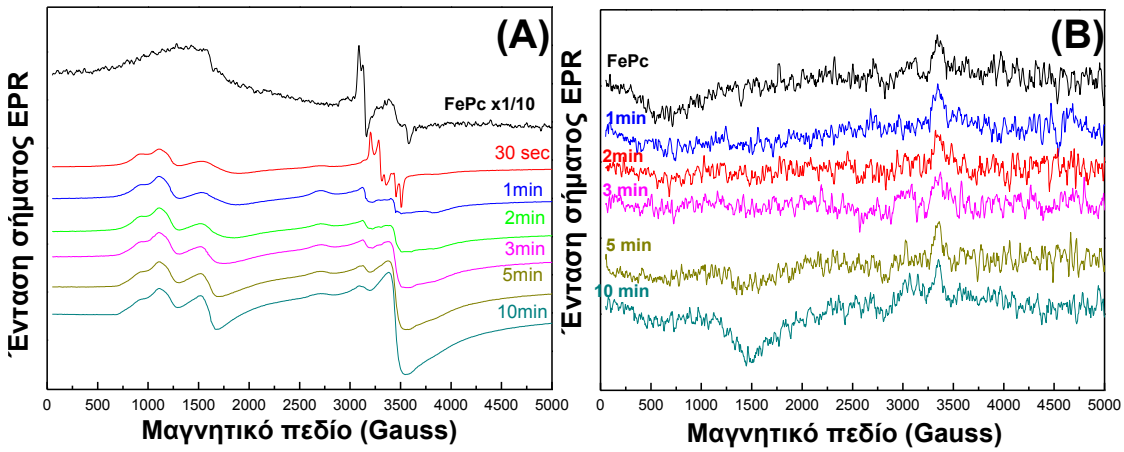
Σχήμα ΙΙ.6. Γραφική παράσταση του εμβαδού του χρωματογραφήματος συναρτήσει της συγκέντρωσης των πρότυπων διαλυμάτων PCP



Σχήμα ΙΙ.7. Φάσμα EPR παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων Fe-φθαλοκυανίνης σε CH_2Cl_2 απουσία ατμοσφαιρικού O_2 (μαύρη γραμμή) καταγεγραμένο στους T=77K. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζουμε το φάσμα EPR παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων Fe-φθαλοκυανίνης σε CH_2Cl_2 παορυσία ατμοσφαιρικού O_2 που αντιστοιχεί σε σύστημα S = 2 με παραμέτρους Δ = 0.490 cm^{-1} και E = 0.50 cm^{-1}.



Σχήμα ΙΙ.8. (Α) Φάσματα EPR κάθετης πόλωσης μικροκυμάτων του αρχικού συμπλόκου της FePc **απουσία ατμοσφαιρικού O_2** (μαύρη γραμμή) όπου ακολουθεί η οξείδωση με *t*-BuOOH για t=1 min, 2 min, 3 min, 5 min και 10 min. (Β) Φάσματα EPR παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων του αρχικού συμπλόκου της FePc **απουσία ατμοσφαιρικού O_2** (μαύρη γραμμή) όπου ακολουθεί η οξείδωση με *t*-BuOOH για t = 1 min, 2 min, 3 min, 5 min και 10 min. Στον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:t-BuOOH] απουσία ατμοσφαιρικού O_2 απουσίαζει ο σχηματισμός υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων.



Σχήμα ΙΙ.9. (Α) Φάσματα EPR κάθετης πόλωσης μικροκυμάτων του αρχικού συμπλόκου της FePc **παρουσία ατμοσφαιρικού O_2** (μαύρη γραμμή) όπου ακολουθεί η οξείδωση με *t*-BuOOH για t=30 sec, 1 min, 3 min, 5 min και 10 min. (Β) Φάσματα EPR παράλληλης πόλωσης μικροκυμάτων του αρχικού συμπλόκου της FePc **παρουσία ατμοσφαιρικού O_2** (μαύρη γραμμή) όπου ακολουθεί η οξείδωση με *t*-BuOOH για t = 1 min, 2 min, 3 min, 5 min και 10 min. Στον καταλυτικό κύκλο του συστήματος [FePc:t-BuOOH] παρουσία ατμοσφαιρικού O_2 απουσίαζει ο σχηματισμός υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων.

Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Meunier, B., *Biomimetic oxidations catalyzed by transition metal complexes*. Imperial College Press ; World Scientific [distributor]: London; River Edge, NJ, 2000.
2. Eberson, L. I., *Electron Transfer Reactions In Organic Chemistry*. Springer: Berlin, 1987.
3. Nugent, W. A.; Mayer, J. M., *Metal-Ligand Multiple Bonds*. W: New York, 1988; Vol. Wiley-Intescience.
4. Warren, J. J.; Tronic, T. A.; Mayer, J. M., Thermochemistry of Proton-Coupled Electron Transfer Reagents and its Implications. *Chemical Reviews* **2010,** *110*, 6961-7001.
5. Baskin, S. I.; Salem, H., *Oxidants, antioxidants, and free radicals*. Taylor & Francis: Washington, D.C. :, 1997.
6. Roth, J. P.; Yoder, J. C.; Won, T.-J.; Mayer, J. M., Application of the Marcus Cross Relation to Hydrogen Atom Transfer Reactions. *Science* **2001,** *294*, 2524-2526.
7. Kochi, J. K., *Free radicals*. Wiley & Sons, Inc.: New York, 1973; p 536-538.
8. Marcus, R. A., *Protein Electron Transfer*. Bios Scientic Oxford1996.
9. Bolton, J. R.; Mataga, N.; McLendon, G., Introduction to Electron Transfer in Inorganic, Organic, and Biological Systems. In *Electron Transfer in Inorganic, Organic, and Biological Systems*, American Chemical Society1991; Vol. 228, pp 1-6.
10. Meunier, B.; de Visser, S. P.; Shaik, S., Mechanism of oxidation reactions catalyzed by cytochrome P450 enzymes. *Chemical Reviews* **2004,** *104*, 3947-3980.
11. Kaila, V. R. I.; Verkhovsky, M. I.; Wikström, M., Proton-Coupled Electron Transfer in Cytochrome Oxidase. *Chemical Reviews* **2010,** *110*, 7062-7081.
12. Warren, J. J.; Mayer, J. M., Proton-Coupled Electron Transfer Reactions at a Heme-Propionate in an Iron-Protoporphyrin-IX Model Compound. *Journal of the American Chemical Society* **2011,** *133*, 8544-8551.
13. Groves, J. T.; Watanabe, Y., REACTIVE IRON PORPHYRIN DERIVATIVES RELATED TO THE CATALYTIC CYCLES OF CYTOCHROME-P-450 AND PEROXIDASE - STUDIES OF THE MECHANISM OF OXYGEN ACTIVATION. *Journal of the American Chemical Society* **1988,** *110*, 8443-8452.
14. Groves, J. T.; Ahn, K. H.; Stern, M. K.; Watanabe, Y., OXO AND PEROXO METALLOPORPHYRIN COMPLEXES. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1988,** *196*, 389-INOR.
15. Warren, J. J.; Mayer, J. M., Moving Protons and Electrons in Biomimetic Systems. *Biochemistry* **2015,** *54*, 1863-1878.
16. Hanson, G.; Berliner, L. J., *High Resolution EPR: Applications to Metalloenzymes and Metals in Medicine*. Springer2009.
17. Guengerich, F. P.; Okazaki, O.; Seto, Y., MECHANISMS OF N-OXIDATION REACTIONS CATALYZED BY CYTOCHROME-P450 ENZYMES. *Faseb Journal* **1993,** *7*, A1168-A1168.
18. Christoforidis, K. C.; Louloudi, M.; Milaeva, E. R.; Sanakis, Y.; Deligiannakis, Y., EPR study of a novel Fe-porphyrin catalyst. *Molecular Physics* **2007,** *105*, 2185-2194.
19. Christoforidis, K. C.; Louloudi, M.; Milaeva, E. R.; Deligiannakis, Y., Mechanism of catalytic decomposition of pentachlorophenol by a highly recyclable heterogeneous SiO2-Fe-porphyrin catalyst. *Journal of Catalysis* **2010,** *270*, 153-162.
20. Christoforidis, K. C.; Louloudi, M.; Deligiannakis, Y., Substrate and co-catalyst effects on the local coordination environment of a Fe-porphyrin catalyst. *Chemical Physics Letters* **2010,** *494*, 289-294.
21. Christoforidis, K. C.; Louloudi, M.; Deligiannakis, Y., Complete dechlorination of pentachlorophenol by a heterogeneous SiO2-Fe-porphyrin catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental* **2010,** *95*, 297-302.
22. Rismayani, S.; Fukushima, M.; Sawada, A.; Ichikawa, H.; Tatsumi, K., Effects of peat humic acids on the catalytic oxidation of pentachlorophenol using metalloporphyrins and metallophthalocyanines. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2004,** *217*, 13-19.

23. Labat, G.; Seris, J. L.; Meunier, B., OXIDATIVE-DEGRADATION OF AROMATIC POLLUTANTS BY CHEMICAL-MODELS OF LIGNINASE BASED ON PORPHYRIN COMPLEXES. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1990,** *29*, 1471-1473.
24. Sorokin, A.; Seris, J. L.; Meunier, B., EFFICIENT OXIDATIVE DECHLORINATION AND AROMATIC RING-CLEAVAGE OF CHLORINATED PHENOLS CATALYZED BY IRON SULFOPHTHALOCYANINE. *Science* **1995,** *268*, 1163-1166.
25. Sorokin, A. B., Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis. *Chemical Reviews* **2013,** *113*, 8152-8191.
26. Sorokin, A.; Meunier, B., Oxidative degradation of polychlorinated phenols catalyzed by metallosulfophthalocyanines. *Chemistry-a European Journal* **1996,** *2*, 1308-1317.
27. Kluson, P.; Drobek, M.; Zsigmond, A.; Baranyi, J.; Bata, P.; Zarubova, S.; Kalaji, A., Environmentally friendly phthalocyanine catalysts for water decontamination-Non-photocatalytic systems. *Applied Catalysis B-Environmental* **2009,** *91*, 605-609.
28. Sehlotho, N.; Nyokong, T., Catalytic activity of iron and cobalt phthalocyanine complexes towards the oxidation of cyclohexene using tert-butylhydroperoxide and chloroperoxybenzoic acid. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2004,** *209*, 51-57.
29. Hemmert, C.; Renz, M.; Meunier, B., Oxidative degradation of chlorinated phenols catalyzed by a non-heme iron(III) complex. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1999,** *137*, 205-212.
30. Sorokin, A.; Meunier, B., Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine FePcS: Inverse isotope effects and oxygen labeling studies. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, 1269-1281.
31. Meunier, B., Chemistry: Catalytic degradation of chlorinated phenols. *Science* **2002,** *296*, 270-271.
32. Sorokin, A.; Meunier, B., EFFICIENT H2O2 OXIDATION OF CHLORINATED PHENOLS CATALYZED BY SUPPORTED IRON PHTHALOCYANINES. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1994**, 1799-1800.
33. Sorokin, A. B.; Kudrik, E. V., Phthalocyanine metal complexes: Versatile catalysts for selective oxidation and bleaching. *Catalysis Today* **2011,** *159*, 37-46.
34. Perollier, C.; Pergrale-Mejean, C.; Sorokin, A. B., Mechanistic diversity of the selective oxidations mediated by supported iron phthalocyanine complexes. *New Journal of Chemistry* **2005,** *29*, 1400-1403.
35. Sorokin, A. B.; Mangematin, S.; Pergrale, C., Selective oxidation of aromatic compounds with dioxygen and peroxides catalyzed by phthalocyanine supported catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002,** *182–183*, 267-281.
36. Miedema, P. S.; van Schooneveld, M. M.; Bogerd, R.; Rocha, T. C. R.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; de Groot, F. M. F., Oxygen Binding to Cobalt and Iron Phthalocyanines As Determined from in Situ X-ray Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011,** *115*, 25422-25428.
37. Sabelli, N. H.; Melendres, C. A., Comparative semiempirical study of oxygen binding to model iron complexes of phthalocyanine and porphyrin. *The Journal of Physical Chemistry* **1982,** *86*, 4342-4346.
38. Kobayashi, N.; Nishiyama, Y., CATALYTIC ELECTROREDUCTION OF MOLECULAR-OXYGEN USING IRON OR COBALT 4,4',4'',4'''-TETRACARBOXYPHTHALOCYANINE. *Journal of Physical Chemistry* **1985,** *89*, 1167-1170.
39. Mekhryakova, N. G.; Gulina, T. Y.; Li, V. D.; Bundina, N. I.; Kaliya, O. L.; Luk'yanets, E. A., Reaction of Iron Phthalocyanine with Oxygen: Critical Survey and New Data on the Structure of the Forming PcFe(II) μ-Oxo Dimer. *Russian Journal of General Chemistry* **2001,** *71*, 570-590.

40. Ercolani, C.; Monacelli, F.; Rossi, G., Interaction of iron(II) phthalocyanine with molecular oxygen in concentrated sulfuric acid: kinetics and mechanism. *Inorganic Chemistry* **1979,** *18*, 712-716.
41. Contour, J. P.; Lenfant, P.; Vijh, A. K., Gas-phase chemisorption and electroreduction of oxygen on phthalocyanines. *Journal of Catalysis* **1973,** *29*, 8-14.
42. Appleby, A. J.; Fleisch, J.; Savy, M., CORRELATION BETWEEN SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF IRON PHTHALOCYANINES AND THEIR ACTIVITIES FOR ELECTRODIC REDUCTION OF OXYGEN IN ALKALINE MEDIA. *Journal of Catalysis* **1976,** *44*, 281-292.
43. Jiang, Y.; Lu, Y.; Lv, X.; Han, D.; Zhang, Q.; Niu, L.; Chen, W., Enhanced Catalytic Performance of Pt-Free Iron Phthalocyanine by Graphene Support for Efficient Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catalysis* **2013,** *3*, 1263-1271.
44. Li, W.; Yu, A.; Higgins, D. C.; Llanos, B. G.; Chen, Z., Biologically Inspired Highly Durable Iron Phthalocyanine Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2010,** *132*, 17056-17058.
45. Wang, Y.; Yuan, H.; Li, Y.; Chen, Z., Two-dimensional iron-phthalocyanine (Fe-Pc) monolayer as a promising single-atom-catalyst for oxygen reduction reaction: a computational study. *Nanoscale* **2015,** *7*, 11633-11641.
46. Christoforidis, K. C.; Pantazis, D. A.; Bonilla, L. L.; Bletsa, E.; Louloudi, M.; Deligiannakis, Y., Axial ligand effect on the catalytic activity of biomimetic Fe-porphyrin catalyst: An experimental and DFT study. *Journal of Catalysis* **2016,** *344*, 768-777.
47. Kennedy, B. J.; Murray, K. S.; Zwack, P. R.; Homborg, H.; Kalz, W., Spin states in iron(III) phthalocyanines studied by Moessbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements. *Inorganic Chemistry* **1986,** *25*, 2539-2545.
48. Kobayashi, N.; Funayama, K.; Koshiyama, M.; Osa, T.; Shirai, H.; Hanabusa, K., Complex formation constants between mononuclear high-spin iron(III) phthalocyanine and imidazole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, 915-916.
49. Kobayashi, N.; Koshiyama, M.; Funayama, K.; Osa, T.; Shirai, H.; Hanabusa, K., A mononuclear high-spin iron(III) phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, 913-914.
50. Afanasiev, P.; Kudrik, E. V.; Albrieux, F.; Briois, V.; Koifman, O. I.; Sorokin, A. B., Generation and characterization of high-valent iron oxo phthalocyanines. *Chemical Communications* **2012,** *48*, 6088-6090.
51. Christoforidis, K. C.; Serestatidou, E.; Louloudi, M.; Konstantinou, I. K.; Milaeva, E. R.; Deligiannakis, Y., Mechanism of catalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol by a Fe-porphyrin catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental* **2011,** *101*, 417-424.
52. Mayer, J. M., Understanding Hydrogen Atom Transfer: From Bond Strengths to Marcus Theory. *Accounts of Chemical Research* **2011,** *44*, 36-46.
53. Halliwell, B., *Free radicals in biology and medicine / Barry Halliwell and John M.C. Gutteridge*. Clarendon Press ; Oxford University Press: Oxford : New York, 1985.
54. Halliwell, B., Free Radicals and Other Reactive Species in Disease. In *eLS*, John Wiley & Sons, Ltd2001.
55. Duthie, S. J.; Ma, A.; Ross, M. A.; Collins, A. R., Antioxidant Supplementation Decreases Oxidative DNA Damage in Human Lymphocytes. *Cancer Research* **1996,** *56*, 1291-1295.
56. Aruoma, O., Free radicals, oxidative stress, and antioxidants in human health and disease. *J Amer Oil Chem Soc* **1998,** *75*, 199-212.
57. Alamed, J.; Chaiyasit, W.; McClements, D. J.; Decker, E. A., Relationships between Free Radical Scavenging and Antioxidant Activity in Foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2009,** *57*, 2969-2976.
58. Finley, J. W.; Given Jr, P., Technological necessity of antioxidants in the food industry. *Food and Chemical Toxicology* **1986,** *24*, 999-1006.

59. Drake, W. O.; In Edenbaum, J., *Plastics additives and modifiers handbook*. Chapman and Hall: London, 1996.
60. Barber, S. C.; Mead, R. J.; Shaw, P. J., Oxidative stress in ALS: A mechanism of neurodegeneration and a therapeutic target. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Basis of Disease* **2006,** *1762*, 1051-1067.
61. Leopoldini, M.; Marino, T.; Russo, N.; Toscano, M., Antioxidant properties of phenolic compounds: H-atom versus electron transfer mechanism. *Journal of Physical Chemistry A* **2004,** *108*, 4916-4922.
62. Foti, M. C.; Daquino, C.; Mackie, I. D.; DiLabio, G. A.; Ingold, K. U., Reaction of Phenols with the 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl Radical. Kinetics and DFT Calculations Applied To Determine ArO-H Bond Dissociation Enthalpies and Reaction Mechanism. *The Journal of Organic Chemistry* **2008,** *73*, 9270-9282.
63. Deligiannakis, Y.; Sotiriou, G. A.; Pratsinis, S. E., Antioxidant and Antiradical SiO2 Nanoparticles Covalently Functionalized with Gallic Acid. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2012,** *4*, 6609-6617.
64. Hirano, R.; Sasamoto, W.; Matsumoto, A.; Itakura, H.; Igarashi, O.; Kondo, K., Antioxidant ability of various flavonoids against DPPH radicals and LDL oxidation. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology* **2001,** *47*, 357-362.
65. Sotiriou, G. A.; Blattmann, C. O.; Deligiannakis, Y., Nanoantioxidant-driven plasmon enhanced proton-coupled electron transfer. *Nanoscale* **2016,** *8*, 796-803.
66. Foti, M. C.; Daquino, C., Kinetic and thermodynamic parameters for the equilibrium reactions of phenols with the dpph[radical dot] radical. *Chemical Communications* **2006**, 3252-3254.
67. Wright, J. S.; Johnson, E. R.; DiLabio, G. A., Predicting the activity of phenolic antioxidants: Theoretical method, analysis of substituent effects, and application to major families of antioxidants. *Journal of the American Chemical Society* **2001,** *123*, 1173-1183.
68. Lucarini, M.; Mugnaini, V.; Pedulli, G. F., Bond dissociation enthalpies of polyphenols: The importance of cooperative effects. *Journal of Organic Chemistry* **2002,** *67*, 928-931.
69. Lucarini, M.; Pedulli, G. F.; Cipollone, M., Bond Dissociation Enthalpy of .alpha.-Tocopherol and Other Phenolic Antioxidants. *The Journal of Organic Chemistry* **1994,** *59*, 5063-5070.
70. Takeuchi, Y.; Okuno, K.; Yoshioka, H.; Yoshioka, H., Characteristics of the OH radical scavenging activity of tea catechins. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2007,** *272*, 455-459.
71. Hussain, H. H.; Babic, G.; Durst, T.; Wright, J. S.; Flueraru, M.; Chichirau, A.; Chepelev, L. L., Development of Novel Antioxidants: Design, Synthesis, and Reactivity. *The Journal of Organic Chemistry* **2003,** *68*, 7023-7032.
72. Foti, M. C.; Daquino, C.; Mackie, I. D.; DiLabio, G. A.; Ingold, K. U., Reaction of Phenols with the 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl Radical. Kinetics and DFT Calculations Applied To Determine ArO-H Bond Dissociation Enthalpies and Reaction Mechanism. *J. Org. Chem.* **2008,** *73*, 9270-9282.
73. KALITA, D.; KAR, R.; HANDIQUE, J. G., A THEORETICAL STUDY ON THE ANTIOXIDANT PROPERTY OF GALLIC ACID AND ITS DERIVATIVES. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* **2012,** *11*, 391-402.
74. Sánchez-Moreno, C., Review: Methods Used to Evaluate the Free Radical Scavenging Activity in Foods and Biological Systems. *Food Science and Technology International* **2002,** *8*, 121-137.
75. van den Berg, R.; Haenen, G. R. M. M.; van den Berg, H.; Bast, A., Applicability of an improved Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) assay for evaluation of antioxidant capacity measurements of mixtures. *Food Chemistry* **1999,** *66*, 511-517.

76. Brand-Williams, W.; Cuvelier, M. E.; Berset, C., Use of a Free-Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie* **1995,** *28*, 25-30.
77. Mishra, K.; Ojha, H.; Chaudhury, N. K., Estimation of antiradical properties of antioxidants using DPPH center dot assay: A critical review and results. *Food Chemistry* **2012,** *130*, 1036-1043.
78. Bletsa, E.; Stathi, P.; Dimos, K.; Louloudi, M.; Deligiannakis, Y., Interfacial Hydrogen Atom Transfer by nanohybrids based on Humic Acid Like Polycondensates. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015,** *455*, 163-171.
79. Sánchez-Moreno, C.; Larrauri, J. A.; Saura-Calixto, F., A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **1998,** *76*, 270-276.
80. Goupy, P.; Dufour, C.; Loonis, M.; Dangles, O., Quantitative kinetic analysis of hydrogen transfer reactions from dietary polyphenols to the DPPH radical. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2003,** *51*, 615-622.
81. Villano, D.; Fernandez-Pachon, M. S.; Moya, M. L.; Troncoso, A. M.; Garcia-Parrilla, M. C., Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical. *Talanta* **2007,** *71*, 230-235.
82. Aeschbacher, M.; Graf, C.; Schwarzenbach, R. P.; Sander, M., Antioxidant Properties of Humic Substances. *Environmental Science & Technology* **2012,** *46*, 4916-4925.
83. Pasanphan, W.; Buettner, G. R.; Chirachanchai, S., Chitosan gallate as a novel potential polysaccharide antioxidant: an EPR study. *Carbohydrate Research* **2010,** *345*, 132-140.
84. Cho, Y.-S.; Kim, S.-K.; Ahn, C.-B.; Je, J.-Y., Preparation, characterization, and antioxidant properties of gallic acid-grafted-chitosans. *Carbohydrate Polymers* **2011,** *83*, 1617-1622.
85. Ren, J.; Li, Q.; Dong, F.; Feng, Y.; Guo, Z., Phenolic antioxidants-functionalized quaternized chitosan: synthesis and antioxidant properties. *International journal of biological macromolecules* **2013,** *53*, 77-81.
86. Hu, Q.; Wang, T.; Zhou, M.; Xue, J.; Luo, Y., In Vitro Antioxidant-Activity Evaluation of Gallic-Acid-Grafted Chitosan Conjugate Synthesized by Free-Radical-Induced Grafting Method. *J Agric Food Chem* **2016,** *64*, 5893-900.
87. Cirillo, G.; Kraemer, K.; Fuessel, S.; Puoci, F.; Curcio, M.; Spizzirri, U. G.; Altimari, I.; Iemma, F., Biological Activity of a Gallic Acid−Gelatin Conjugate. *Biomacromolecules* **2010,** *11*, 3309-3315.
88. Hu, Q.; Luo, Y., Polyphenol-chitosan conjugates: Synthesis, characterization, and applications. *Carbohydrate Polymers* **2016,** *151*, 624-639.
89. Aytekin, A. O.; Morimura, S.; Kida, K., Synthesis of chitosan-caffeic acid derivatives and evaluation of their antioxidant activities. *Journal of bioscience and bioengineering* **2011,** *111*, 212-6.
90. Liu, J.; Wen, X. Y.; Lu, J. F.; Kan, J.; Jin, C. H., Free radical mediated grafting of chitosan with caffeic and ferulic acids: structures and antioxidant activity. *International journal of biological macromolecules* **2014,** *65*, 97-106.
91. Arrua, D.; Strumia, M. C.; Nazareno, M. A., Immobilization of Caffeic Acid on a Polypropylene Film: Synthesis and Antioxidant Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2010,** *58*, 9228-9234.
92. Cirillo, G.; Hampel, S.; Klingeler, R.; Puoci, F.; Iemma, F.; Curcio, M.; Parisi, O. I.; Spizzirri, U. G.; Picci, N.; Leonhardt, A.; Ritschel, M.; Buchner, B., Antioxidant multi-walled carbon nanotubes by free radical grafting of gallic acid: new materials for biomedical applications. *The Journal of pharmacy and pharmacology* **2011,** *63*, 179-88.
93. Atkins, P. W.; De Paula, J., *Atkins' Physical chemistry*. 2014.

94. Arrhenius, S., 1889. *J. Phys. Chem. 4*, 226.
95. Evans, M. G.; Polanyi, M., Inertia and driving force of chemical reactions. *Transactions of the Faraday Society* **1938,** *34*, 11-24.
96. Eyring, H., The Activated Complex and the Absolute Rate of Chemical Reactions. *Chemical Reviews* **1935,** *17*, 65-77.
97. Laidler, K. J., Chemical Kinetics. *New York* **1987,** *Third Edition*, (3rd edition) Harper & Row.
98. Haring, M. M., The Theory of Rate Processes (Glasstone, Samuel; Laidler, Keith J.; Eyring, Henry). *Journal of Chemical Education* **1942,** *19*, 249.
99. Chen, J.; Cho, K.-B.; Lee, Y.-M.; Kwon, Y. H.; Nam, W., Mononuclear nonheme iron(iv)-oxo and manganese(iv)-oxo complexes in oxidation reactions: experimental results prove theoretical prediction. *Chemical Communications* **2015,** *51*, 13094-13097.
100. Mayer, J. M.; Rhile, I. J., Thermodynamics and kinetics of proton-coupled electron transfer: stepwise vs. concerted pathways. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2004,** *1655*, 51-58.
101. Gentry, E. C.; Knowles, R. R., Synthetic Applications of Proton-Coupled Electron Transfer. *Accounts of Chemical Research* **2016,** *49*, 1546-1556.
102. Papastergiou, M.; Stathi, P.; Milaeva, E. R.; Deligiannakis, Y.; Louloudi, M., Comparative study of the catalytic thermodynamic barriers for two homologous Mn- and Fe-non-heme oxidation catalysts. *Journal of Catalysis* **2016,** *341*, 104-115.
103. Wright, J. S.; Carpenter, D. J.; McKay, D. J.; Ingold, K. U., Theoretical Calculation of Substituent Effects on the O−H Bond Strength of Phenolic Antioxidants Related to Vitamin E. *Journal of the American Chemical Society* **1997,** *119*, 4245-4252.
104. Saqib, M.; Iqbal, S.; Mahmood, A.; Akram, R., Theoretical Investigation for Exploring the Antioxidant Potential of Chlorogenic Acid: A Density Functional Theory Study. *International Journal of Food Properties* **2016,** *19*, 745-751.
105. Pilbrow, J. R., *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*. Oxford Science Publications: Oxford, England, 1991; p 376-389.
106. Smith, T. D.; Pilbrow, J. R., ESR of Iron Proteins. In *Biological Magnetic Resonance: Volume 2*, Berliner, L. J.; Reuben, J., Eds. Springer US: Boston, MA, 1980; pp 85-168.
107. Ikezaki, A.; Nakamura, M., Models for cytochromes c ': Spin states of mono(imidazole)-ligated (meso-tetramesitylporphyrinato)iron(III) complexes as studied by UV-vis, C-13 NMR, H-1 NMR, and EPR spectroscopy. *Inorganic Chemistry* **2002,** *41*, 6225-6236.
108. Taylor, C. P. S., The EPR of low spin heme complexes Relation of the τ2g hole model to the directional properties of the g tensor, and a new method for calculating the ligand field parameters. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure* **1977,** *491*, 137-148.
109. Maroie, S.; Savy, M.; Verbist, J. J., ESCA and EPR studies of monomer, dimer, and polymer iron phthalocyanines: involvements for the electrocatalysis of molecular oxygen reduction. *Inorganic Chemistry* **1979,** *18*, 2560-2567.
110. Migita, C. T.; Iwaizumi, M., Low-temperature EPR studies of highly anisotropic low-spin (protoporphyrinato)iron(III) complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1981,** *103*, 4378-4381.
111. Walker, F. A.; Huynh, B. H.; Scheidt, W. R.; Osvath, S. R., MODELS OF THE CYTOCHROMES-B - EFFECT OF AXIAL LIGAND PLANE ORIENTATION ON THE ELECTRON-PARAMAGNETIC-RES AND MOSSBAUER-SPECTRA OF LOW-SPIN FERRIHEMES. *Journal of the American Chemical Society* **1986,** *108*, 5288-5297.
112. Hendrich, M. P.; Debrunner, P. G., Integer-spin electron paramagnetic resonance of iron proteins. *Biophysical Journal* **1989,** *56*, 489-506.
113. Kostka, K. L.; Fox, B. G.; Hendrich, M. P.; Collins, T. J.; Rickard, C. E. F.; Wright, L. J.; Munck, E., HIGH-VALENT TRANSITION-METAL CHEMISTRY - MOSSBAUER AND EPR STUDIES

OF HIGH-SPIN (S=2) IRON(IV) AND INTERMEDIATE-SPIN (S=3/2) IRON(III) COMPLEXES WITH A MACROCYCLIC TETRAAMIDO-N LIGAND. *Journal of the American Chemical Society* **1993,** *115*, 6746-6757.

114. Lacy, D. C.; Gupta, R.; Stone, K. L.; Greaves, J.; Ziller, J. W.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S., Formation, Structure, and EPR Detection of a High Spin Fe-IV-Oxo Species Derived from Either an Fe-III-Oxo or Fe-III-OH Complex. *Journal of the American Chemical Society* **2010,** *132*, 12188-12190.

115. Gupta, R.; Lacy, D. C.; Bominaar, E. L.; Borovik, A. S.; Hendrich, M. P., Electron Paramagnetic Resonance and Mössbauer Spectroscopy and Density Functional Theory Analysis of a High-Spin FeIV–Oxo Complex. *Journal of the American Chemical Society* **2012,** *134*, 9775-9784.

116. Giannakopoulos, E.; Drosos, M.; Deligiannakis, Y., A humic-acid-like polycondensate produced with no use of catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009,** *336*, 59-66.

117. Marcus, R. A., ON THE THEORY OF OXIDATION—REDUCTION REACTIONS INVOLVING ELECTRON TRANSFER. V. COMPARISON AND PROPERTIES OF ELECTROCHEMICAL AND CHEMICAL RATE CONSTANTS1. *The Journal of Physical Chemistry* **1963,** *67*, 853-857.

118. Marcus, R. A.; Sutin, N., Electron transfers in chemistry and biology. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics* **1985,** *811*, 265-322.

119. Logan, S. R., The origin and status of the Arrhenius equation. *Journal of Chemical Education* **1982,** *59*, 279.

120. Laidler, K. J., The development of the Arrhenius equation. *Journal of Chemical Education* **1984,** *61*, 494.

121. Parton, R. F.; Neys, P. E.; Jacobs, P. A.; Sosa, R. C.; Rouxhet, P. G., Iron–Phthalocyanine Immobilized on Activated Carbon Black: A Selective Catalyst for Alkane Oxidation. *Journal of Catalysis* **1996,** *164*, 341-346.

122. Wang, Q.; Li, H.; Yang, J.-H.; Sun, Q.; Li, Q.; Yang, J., Iron phthalocyanine-graphene donor-acceptor hybrids for visible-light-assisted degradation of phenol in the presence of H2O2. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016,** *192*, 182-192.

123. Kumar, P.; Kumar, A.; Sreedhar, B.; Sain, B.; Ray, S. S.; Jain, S. L., Cobalt Phthalocyanine Immobilized on Graphene Oxide: An Efficient Visible-Active Catalyst for the Photoreduction of Carbon Dioxide. *Chemistry – A European Journal* **2014,** *20*, 6154-6161.

124. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., In *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, Butterworth-Heinemann: Oxford, 1997.

125. Libby, W. F., Theory of Electron Exchange Reactions in Aquous Solution. *J.Phys.Chem.* **1952,** *56*.

126. MARCUS, R. A., *ELECTRON TRANSFER REACTIONS IN CHEMISTRY: THEORY AND EXPERIMENT, Nobel Lecture*. 1992.

127. Marcus, R. A., On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *The Journal of Chemical Physics* **1956,** *24*, 966-978.

128. Hush, N. S., Adiabatic theory of outer sphere electron-transfer reactions in solution. *Trans. Faraday Soc.* **1961,** *57*.

129. Marcus, R. A., *Part 1: Electron Transfer-From Isolated molecules to Biomolecules*. John Wiley & Sons Inc.2009; Vol. 106.

130. Marcus R.A., S. P., *in Photoprocesses in Transition Metal Complexes, Biosystems and Other Molecules: Experiment and Theory*. Kluwer, Norwall, Massachusetts, 1992.

131. Hammes-Schiffer, S., Theory of Proton-Coupled Electron Transfer in Energy Conversion Processes. *Accounts of Chemical Research* **2009,** *42*, 1881-1889.

132. Schrauben, J. N.; Hayoun, R.; Valdez, C. N.; Braten, M.; Fridley, L.; Mayer, J. M., Titanium and Zinc Oxide Nanoparticles Are Proton-Coupled Electron Transfer Agents. *Science* **2012,** *336*, 1298-1301.

133. Di Meo, F.; Lemaur, V.; Cornil, J.; Lazzaroni, R.; Duroux, J.-L.; Olivier, Y.; Trouillas, P., Free Radical Scavenging by Natural Polyphenols: Atom versus Electron Transfer. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013,** *117*, 2082-2092.
134. Weinberg, D. R.; Gagliardi, C. J.; Hull, J. F.; Murphy, C. F.; Kent, C. A.; Westlake, B. C.; Paul, A.; Ess, D. H.; McCafferty, D. G.; Meyer, T. J., Proton-Coupled Electron Transfer. *Chemical Reviews* **2012,** *112*, 4016-4093.
135. Marcus, R. A., Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory. *Annual Review of Physical Chemistry* **1964,** *15*, 155-196.
136. Hammes-Schiffer, S.; Soudackov, A. V., Proton-Coupled Electron Transfer in Solution, Proteins, and Electrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008,** *112*, 14108-14123.
137. Schrauben, J. N.; Cattaneo, M.; Day, T. C.; Tenderholt, A. L.; Mayer, J. M., Multiple-Site Concerted Proton–Electron Transfer Reactions of Hydrogen-Bonded Phenols Are Nonadiabatic and Well Described by Semiclassical Marcus Theory. *Journal of the American Chemical Society* **2012,** *134*, 16635-16645.
138. Burshtein, A. I., Unified Theory of Photochemical Charge Separation. In *Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, Inc.2007; pp 419-587.
139. Crabtree, R. H., *The Organometallic Chemisty of the Transition Metals* 5th Ed. ed.; John Wiley & Sons Inc.: New York, USA, 2009.
140. Hammes-Schiffer, S.; Iordanova, N., Theoretical studies of proton-coupled electron transfer reactions. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2004,** *1655*, 29-36.
141. Mayer, J. M., PROTON-COUPLED ELECTRON TRANSFER: A Reaction Chemist's View. *Annual Review of Physical Chemistry* **2004,** *55*, 363-390.
142. Weinberg, D. R.; Gagliardi, C. J.; Hull, J. F.; Murphy, C. F.; Kent, C. A.; Westlake, B.; Paul, A.; Ess, D. H.; McCafferty, D. G.; Meyer, T. J., Proton-Coupled Electron Transfer. *Chemical reviews* **2007,** *107*, 5004-5064.
143. Hammes-Schiffer, S., Comparison of hydride, hydrogen atom, and proton-coupled electron transfer reactions. *Chemphyschem* **2002,** *3*, 33-42.
144. Hammes-Schiffer, S., Theoretical Perspectives on Proton-Coupled Electron Transfer Reactions. *Accounts of Chemical Research* **2001,** *34*, 273-281.
145. Huynh, M. H. V.; Meyer, T. J., Proton-Coupled Electron Transfer. *Chemical Reviews* **2007,** *107*, 5004-5064.
146. Cukier, R. I.; Nocera, D. G., PROTON-COUPLED ELECTRON TRANSFER. *Annual Review of Physical Chemistry* **1998,** *49*, 337-369.
147. Cukier, R. I., Theory and simulation of proton-coupled electron transfer, hydrogen-atom transfer, and proton translocation in proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2004,** *1655*, 37-44.
148. Sjödin, M.; Styring, S.; Wolpher, H.; Xu, Y.; Sun, L.; Hammarström, L., Switching the Redox Mechanism: Models for Proton-Coupled Electron Transfer from Tyrosine and Tryptophan. *Journal of the American Chemical Society* **2005,** *127*, 3855-3863.
149. Layfield, J. P.; Hammes-Schiffer, S., Hydrogen Tunneling in Enzymes and Biomimetic Models. *Chemical Reviews* **2014,** *114*, 3466-3494.
150. Cukier, R. I., Mechanism for Proton-Coupled Electron-Transfer Reactions. *The Journal of Physical Chemistry* **1994,** *98*, 2377-2381.
151. Mayer, J. M., Simple Marcus-Theory-Type Model for Hydrogen-Atom Transfer/Proton-Coupled Electron Transfer. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011,** *2*, 1481-1489.
152. Hammes-Schiffer, S., Introduction: Proton-Coupled Electron Transfer. *Chemical Reviews* **2010,** *110*, 6937-6938.
153. Hodgkiss, J. M.; Rosenthal, J.; Nocera, D. G., The Relation between Hydrogen Atom Transfer and Proton-coupled Electron Transfer in Model Systems. In *Hydrogen-Transfer Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2007; pp 503-562.

154. Kefalas, P.; Kallithraka, S.; Parejo, I.; Makris, D. P., Note: A Comparative Study on the in Vitro Antiradical Activity and Hydroxyl Free Radical Scavenging Activity in Aged Red Wines. *Food Science and Technology International* **2003,** *9*, 383-387.
155. Rice-Evans, C. A.; Miller, N. J.; Paganga, G., Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine* **1996,** *20*, 933-956.
156. M.G., E.; M., P., *Transactions of the Faraday Society* **1936,** *32*, 1333-1360.
157. N., S., *Some problems of chemical kinetics and reactivity*. Pergamon Press: New York, 1958; Vol. 1.
158. Cohen, A. O.; Marcus, R. A., Slope of free energy plots in chemical kinetics. *The Journal of Physical Chemistry* **1968,** *72*, 4249-4256.
159. Foti, M. C., Use and Abuse of the DPPH• Radical. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2015,** *63*, 8765-8776.
160. Ott, J. B.; Boerio-Goates, J., Chapter 1 - Introduction. In *Chemical Thermodynamics: Principles and Applications*, Academic Press: London, 2000; pp 1-36.
161. Simoes, J. A. M., *Molecular energetics condensed-phase thermochemical techniques*. Oxford University Press: Oxford ;, 2008.
162. Herschbach, D. R., 8 - Chemical Reaction Dynamics and Electronic Structure A2 - Zewail, Ahmed. In *The Chemical Bond*, Academic Press: San Diego, 1992; pp 175-222.
163. Skinner, H. A., The thermochemistry of organometallic compounds. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1978,** *10*, 309-320.
164. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; Snyder, S. A., *Organic chemistry*. 2013.
165. Laidler, K. J.; King, M. C., Development of transition-state theory. *The Journal of Physical Chemistry* **1983,** *87*, 2657-2664.
166. Evans, M. G.; Polanyi, M., Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Transactions of the Faraday Society* **1935,** *31*, 875-894.
167. Rooney, J. J., Eyring transition-state theory and kinetics in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1995,** *96*, L1-L3.
168. van't Hoff, J. H., "Etudsdedynsmique chimique". **1864**, 115.
169. Truhlar, D. G.; Kohen, A., Convex Arrhenius plots and their interpretation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2001,** *98*, 848-851.
170. Cox, B. G., *Modern Liquid Phase Kinetics*. Oxford Chemistry Primers1994.
171. Schramm, V. L., Transition States and Transition State Analogue Interactions with Enzymes. *Accounts of Chemical Research* **2015,** *48*, 1032-1039.
172. Weil, J. A.; Bolton, J. R.; Wertz, J. E., *Electron paramagnetic resonance* First ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: New York, 1994; Vol. 33, p 151-194.
173. Δεληγιαννάκης, Γ., *Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού(E.P.R)*. 2010.
174. Duin, E., *Electron Paramagnetic Resonance Theory*. 2013.
175. Berliner, L. J.; Eaton, S. S.; Eaton, G. R., *Biological Magnetic Resonance: Volume 19: Distance Measurements in Biological Systems by EPR*. Springer2001; Vol. 19, p 4-21.
176. Bencini, A., *Electron paramagnetic resonance of exchange coupled systems*. Springer-Verlag: Berlin, 1990.
177. Berliner, L. J.; Reauben, J., *EMR of Paramagnetic Resonance*. Plenum Press: New York and London, 1993; Vol. 13.
178. Morachevskii, A. G.; Beloglazov, I. N., Poole, C.P., Jr. and Owens, F.J., Introduction to Nanotechnology. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2006,** *79*, 1213-1214.
179. Poole, C. P.; Farach, H. A., *Handbook of electron spin resonance*. American Institute of Physics: New York :, 1994.

180. Gaffney, B. J., EPR of Mononuclear Non-Heme Iron Proteins. In *High Resolution EPR: Applications to Metalloenzymes and Metals in Medicine*, Berliner, L.; Hanson, G., Eds. Springer New York: New York, NY, 2009; pp 233-268.
181. Kadish;, K. M.; Smith;, K. M.; Guilard, R., *Handbook of porphyrin science : with applications to chemistry, physics, materials science, engineering, biology and medicine*. World Scientific2010; Vol. 9, Electronic Absorption Spectra- Pthalocyanines.
182. Walker, F. A., Magnetic spectroscopic (EPR, ESEEM, Mössbauer, MCD and NMR) studies of low-spin ferriheme centers and their corresponding heme proteins. *Coordination Chemistry Reviews* **1999,** *185–186*, 471-534.
183. A. Abragam, B. B., *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* Clarendon Press: **Oxford**, 1970.
184. Walker, F. A.; Boi Hanh, H.; Scheidt, W. R.; Osvath, S. R., Models of the cytochromes b. Effect of axial ligand plane orientation on the EPR and Moessbauer spectra of low-spin ferrihemes. *Journal of the American Chemical Society* **1986,** *108*, 5288-5297.
185. Nistor, S. V.; Goovaerts, E.; Van Doorslaer, S.; Dewilde, S.; Moens, L., EPR-spectroscopic evidence of a dominant His–FeIII–His coordination in ferric neuroglobin. *Chemical Physics Letters* **2002,** *361*, 355-361.
186. Peisach, J.; Blumberg, W. E.; Adler, A., ELECTRON-PARAMAGNETIC RESONANCE STUDIES OF IRON PORPHIN AND CHLORIN SYSTEMS. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1973,** *206*, 310-327.
187. Stoll, S.; Schweiger, A., EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance* **2006,** *178*, 42-55.
188. Lubben, M.; Meetsma, A.; Wilkinson, E. C.; Feringa, B.; Que, L., Nonheme Iron Centers in Oxygen Activation: Characterization of an Iron(III) Hydroperoxide Intermediate. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995,** *34*, 1512-1514.
189. Duelund, L.; Toftlund, H., Electron paramagnetic resonance characteristics of some non-heme low-spin iron(III) complexes. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* **2000,** *56a*, 331-40.
190. Bilis, G.; Christoforidis, K. C.; Deligiannakis, Y.; Louloudi, M., Hydrocarbon oxidation by homogeneous and heterogeneous non-heme iron (III) catalysts with H2O2. *Catalysis Today* **2010,** *157*, 101-106.
191. Denisov, I. G.; Makris, T. M.; Sligar, S. G.; Schlichting, I., Structure and chemistry of cytochrome P450. *Chemical Reviews* **2005,** *105*, 2253-2277.
192. Tajima, K.; Edo, T.; Ishizu, K.; Imaoka, S.; Funae, Y.; Oka, S.; Sakurai, H., CYTOCHROME P-450-BUTYL PEROXIDE COMPLEX DETECTED BY ESR. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1993,** *191*, 157-164.
193. Hagen, W. R., EPR of non-kramers doublets in biological systems. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology* **1982,** *708*, 82-98.
194. Drosos, M.; Jerzykiewicz, M.; Deligiannakis, Y., H-binding groups in lignite vs. soil humic acids: NICA-Donnan and spectroscopic parameters. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009,** *332*, 78-84.
195. Milne, C. J.; Kinniburgh, D. G.; van Riemsdijk, W. H.; Tipping, E., Generic NICA−Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances. *Environmental Science & Technology* **2003,** *37*, 958-971.
196. Stevenson, F. J., *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Second ed.; Wiley & Sons, Inc.: Canada, 1994.
197. Hayes, M. H. B., *Humic substances II : in search of structure*. J. Wiley: Chichester ;, 1989.
198. Chabbour E., D. G., Humic substances stuctures, Models and Functions *Royal society of chemistry* **2001**.

199. Steelink, C.; Tollin, G., Stable free radicals in soil humic acid. *Biochimica et Biophysica Acta* **1962,** *59*, 25-34.
200. Drosos, M.; Jerzykiewicz, M.; Louloudi, M.; Deligiannakis, Y., Progress towards synthetic modelling of humic acid: Peering into the physicochemical polymerization mechanism. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2011,** *389*, 254-265.
201. Schulten, H. R.; Schnitzer, M., Chemical model structures for soil organic matter and soils. *Soil Science* **1997,** *162*, 115-130.
202. N. Senesi, C. S., in: H.B. Hayes, P. MacCarthy, R.L. Malcolm, R.S. Swift, *Humic substances II : in search of structure*. J. Wiley: Chichester ;, 1989.
203. H. Shindo, P. M. H. S., P.M. Huang, *Nature* **1982,** *298*, 363–365.
204. K. Haider, J. P. M., *Soil Sci. Am. Proc.* **1967,** *31*, 766–772.
205. J.P. Martin, K. H., D. Wolf, *Soil Sci. Am. Proc.* **1972,** *36*, 311–315.
206. Thurman, E. M.; Malcolm, R. L., Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology* **1981,** *15*, 463-466.
207. Mueller, R.; Kammler, H. K.; Wegner, K.; Pratsinis, S. E., OH Surface Density of SiO2 and TiO2 by Thermogravimetric Analysis. *Langmuir* **2002,** *19*, 160-165.
208. Panagiota, S.; Louloudi, M.; Deligiannakis, Y., EPR study of phenolic radical stabilization by grafting on SiO2. *Chemical Physics Letters* **2009,** *472*, 85-89.
209. Koopal, L. K.; Yang, Y.; Minnaard, A. J.; Theunissen, P. L. M.; Van Riemsdijk, W. H., Chemical immobilisation of humic acid on silica. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1998,** *141*, 385-395.
210. Stathi, P.; Deligiannakis, Y., Humic acid-inspired hybrid materials as heavy metal absorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010,** *351*, 239-247.
211. Walton, K. S.; Snurr, R. Q., Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal−Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2007,** *129*, 8552-8556.
212. Chang, T., *Mag. Reson. Rev* **1983,** *9*, 1-3.
213. Christoforidis, K. C.; Un, S.; Deligiannakis, Y., Effect of Metal Ions on the Indigenous Radicals of Humic Acids: High Field Electron Paramagnetic Resonance Study. *Environmental Science & Technology 44*, 7011-7016.
214. Giannakopoulos, E.; Christoforidis, K. C.; Tsipis, A.; Jerzykiewicz, M.; Deligiannakis, Y., Influence of Pb(II) on the radical properties of humic substances and model compounds. *Journal of Physical Chemistry A* **2005,** *109*, 2223-2232.
215. Ehrlich, W., THE EFFECT OF PENTACHLOROPHENOL AND ITS METABOLITE TETRACHLOROHYDROQUINONE ON CELL-GROWTH AND THE INDUCTION OF DNA DAMAGE IN CHINESE HAMSTER OVARY CELLS. *Mutation Research* **1990,** *244*, 299-302.
216. Heck, P. E.; Massey, I. J.; Aitken, M. D., TOXICITY OF REACTION-PRODUCTS FROM ENZYMATIC OXIDATION OF PHENOLIC POLLUTANTS. *Water Science and Technology* **1992,** *26*, 2369-2371.
217. Crosby, D. G., IUPAC REPORTS ON PESTICIDES .14. ENVIRONMENTAL CHEMISTRY OF PENTACHLOROPHENOL. *Pure and Applied Chemistry* **1981,** *53*, 1051-1080.
218. Kobayashi, N., Design, Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Electrochemical Properties of Phthalocyanines. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002,** *75*, 1-19.
219. Lever, A. B. P., The Phthalocyanines. *Adv. Inorg. Chem. & Radiochem.* **1965,** *7*, 114.
220. Liao, M. S.; Kar, T.; Gorun, S. M.; Scheiner, S., Effects of peripheral substituents and axial ligands on the electronic structure and properties of iron phthalocyanine. *Inorganic Chemistry* **2004,** *43*, 7151-7161.
221. Martinsen, J.; Miller, M.; Trojan, D.; Sweigart, D. A., Axial ligand substitution reactions of iron(II) phthalocyanine adducts. *Inorganic Chemistry* **1980,** *19*, 2162-2165.
222. F.M. Smith, J. D. E., *J. Oil Colour Chem. Assoc* **1966,** *49*, 614–628.

223. Simon, J. B., P. In: Lever ABP, Leznoff CC, editors., Phthalocyanines, Properties and Applications. *VCH: New York* **1993,** *2*, 223.
224. Kimura, M.; Ueki, H.; Ohta, K.; Shirai, H.; Kobayashi, N., Self-organization of low-symmetry adjacent-type metallophthalocyanines having branched alkyl chains. *Langmuir* **2006,** *22*, 5051-5056.
225. Nicholson, M. M. I. L. A., Leznoff CC, editors., *Phthalocyanine. Properties and Applications*. VCH: New York1993; Vol. 3, p 71.
226. Dogo, S.; Germain, J. P.; Maleysson, C.; Pauly, A., INTERACTION OF NO2 WITH COPPER PHTHALOCYANINE THIN-FILMS .2. APPLICATION TO GAS SENSING. *Thin Solid Films* **1992,** *219*, 251-256.
227. Mortimer, R. J., Organic electrochromic materials. *Electrochimica Acta* **1999,** *44*, 2971-2981.
228. Mortimer, R. J., Electrochromic materials. *Chemical Society Reviews* **1997,** *26*, 147-156.
229. de la Torre, G.; Vaquez, P.; Agullo-Lopez, F.; Torres, T., Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds. *Chemical Reviews* **2004,** *104*, 3723-3750.
230. Koeppe, R.; Sariciftci, N. S.; Troshin, P. A.; Lyubovskaya, R. N., Complexation of pyrrolidinofullerenes and zinc-phthalocyanine in a bilayer organic solar cell structure. *Appl. Phys. Lett.* **2005,** *87*.
231. Spikes, J. D., PHTHALOCYANINES AS PHOTOSENSITIZERS IN BIOLOGICAL SYSTEMS AND FOR THE PHOTODYNAMIC THERAPY OF TUMORS. *Photochemistry and Photobiology* **1986,** *43*, 691-699.
232. Rawling, T.; Xiao, H.; Lee, S.-T.; Colbran, S. B.; McDonagh, A. M., Optical and redox properties of ruthenium phthalocyanine complexes tuned with axial ligand substituents. *Inorganic Chemistry* **2007,** *46*, 2805-2813.
233. Gabrielov, A. G.; Balkus, K. J.; Bell, S. L.; Bedioui, F.; Devynck, J., FAUJASITE-TYPE ZEOLITES MODIFIED WITH IRON PERFLUOROPHTHALOCYANINES - SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION. *Microporous Materials* **1994,** *2*, 119-126.
234. Bench, B. A.; Beveridge, A.; Sharman, W. M.; Diebold, G. J.; van Lier, J. E.; Gorun, S. M., Introduction of bulky perfluoroalkyl groups at the periphery of zinc perfluorophthalocyanine: Chemical, structural, electronic, and preliminary photophysical and biological effects. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002,** *41*, 748-+.
235. Bletsa, E.; Solakidou, M.; Louloudi, M.; Deligiannakis, Y., Oxidative catalytic evolution of redox- and spin-states of a Fe-phthalocyanine studied by EPR. *Chemical Physics Letters* **2016,** *649*, 48-52.
236. Lever, A. B. P.; Wilshire, J. P., Redox potentials of metal phthalocyanines in non-aqueous media. *Canadian Journal of Chemistry* **1976,** *54*, 2514-2516.
237. Jones, J. G.; Twigg, M. V., Axial ligand exchange reactions of ferrous phthalocyanine. Exchange of imidazole for dimethyl sulfoxide. *Inorganic Chemistry* **1969,** *8*, 2120-2123.
238. Kobayashi, N.; Shirai, H.; Hojo, N., Iron(III) phthalocyanines: oxidation and spin states of iron in iron phthalocyanines with carboxyl groups. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1984**, 2107-2110.
239. Simaioforidou, A.; Papastergiou, M.; Margellou, A.; Petrakis, D.; Louloudi, M., Activated vs. pyrolytic carbon as support matrix for chemical functionalization: Efficient heterogeneous non-heme Mn(II) catalysts for alkene oxidation with H2O2. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2017,** *426, Part B*, 516-525.
240. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F., Activated Carbon. Elsevier: Amsterdam, 2015.
241. Bourlinos, A. B.; Karakassides, M. A.; Gournis, D.; Georgakilas, V.; Moukarika, A., A novel route towards iron- and chromium-containing MCM-41 materials through melt-exchange of the template. *Chemistry Letters* **2003,** *32*, 38-39.

242. Dresselhaus, M. S., Supercarbon: Synthesis, Properties and Applications. S.Yoshimura, Ed.: New York, 1998; Vol. 33.
243. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH2008; Vol. 3.
244. Philippe Serp, J. L. F., *Carbon Materials for Catalysis*. Wiley and Sons2009.
245. Dong, L. X.; Chen, Q., Properties, synthesis, and characterization of graphene. *Frontiers of Materials Science in China* **2010,** *4*, 45-51.
246. Brodie, B. C., On the Atomic Weight of Graphite. *Proceedings of the Royal Society of London* **1859,** *10*, 249.
247. Staudenmaier, L., Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure. *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1898,** *31*, 1481.
248. Hummers Jr, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958,** *80*, 1339.
249. Iler, R. K., *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry / Ralph K. Iler*. Wiley: New York, 1979.
250. Grigoropoulou, G.; Christoforidis, K. C.; Louloudi, M.; Deligiannakis, Y., Structure-Catalytic Function Relationship of SiO2-Immobilized Mononuclear Cu Complexes: An EPR Study. *Langmuir* **2007,** *23*, 10407-10418.
251. Stathi, P.; Deligiannakis, Y.; Louloudi, M., Co-catalytic enhancement of H-2 production by SiO2 nanoparticles. *Catalysis Today* **2015,** *242*, 146-152.
252. B. Sorokin, A.; Tuel, A., Heterogeneous oxidation of aromatic compounds catalyzed by metallophthalocyanine functionalized silicas. *New Journal of Chemistry* **1999,** *23*, 473-476.
253. Sorokin, A. B.; Tuel, A., Metallophthalocyanine functionalized silicas: catalysts for the selective oxidation of aromatic compounds. *Catalysis Today* **2000,** *57*, 45-59.
254. Nam, W.; Han, H. J.; Oh, S.-Y.; Lee, Y. J.; Choi, M.-H.; Han, S.-Y.; Kim, C.; Woo, S. K.; Shin, W., New Insights into the Mechanisms of O−O Bond Cleavage of Hydrogen Peroxide and tert-Alkyl Hydroperoxides by Iron(III) Porphyrin Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2000,** *122*, 8677-8684.
255. Nam, W.; Lim, M. H.; Lee, H. J.; Kim, C., Evidence for the Participation of Two Distinct Reactive Intermediates in Iron(III) Porphyrin Complex-Catalyzed Epoxidation Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2000,** *122*, 6641-6647.
256. Oszajca, M.; Franke, A.; Brindell, M.; Stochel, G.; van Eldik, R., Redox cycling in the activation of peroxides by iron porphyrin and manganese complexes. 'Catching' catalytic active intermediates. *Coordination Chemistry Reviews* **2016,** *306, Part 2*, 483-509.
257. Traylor, T. G.; Tsuchiya, S.; Byun, Y. S.; Kim, C., High-yield epoxidations with hydrogen peroxide and tert-butyl hydroperoxide catalyzed by iron(III) porphyrins: heterolytic cleavage of hydroperoxides. *Journal of the American Chemical Society* **1993,** *115*, 2775-2781.
258. Knijnenburg, J. T. N.; Seristatidou, E.; Hilty, F. M.; Krumeich, F.; Deligiannakis, Y., Proton-Promoted Iron Dissolution from Nanoparticles and the Influence by the Local Iron Environment. *Journal of Physical Chemistry C* **2014,** *118*, 24072-24080.
259. Scullane, M. I.; White, L. K.; Chasteen, N. D., AN EFFICIENT APPROACH TO COMPUTER-SIMULATION OF ELECTRON-PARAMAGNETIC-RES SPECTRA OF HIGH-SPIN FE(III) IN RHOMBIC LIGAND-FIELDS. *Journal of Magnetic Resonance* **1982,** *47*, 383-397.
260. Sato, T.; Hamada, Y.; Sumikawa, M.; Araki, S.; Yamamoto, H., Solubility of Oxygen in Organic Solvents and Calculation of the Hansen Solubility Parameters of Oxygen. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014,** *53*, 19331-19337.
261. Laoire, C. O.; Mukerjee, S.; Abraham, K. M.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A., Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium-Air Battery. *Journal of Physical Chemistry C* **2010,** *114*, 9178-9186.

262. Matsuo, Y.; Nishino, Y.; Fukutsuka, T.; Sugie, Y., Introduction of amino groups into the interlayer space of graphite oxide using 3-aminopropylethoxysilanes. *Carbon* **2007,** *45*, 1384-1390.
263. Matsuo, Y.; Miyabe, T.; Fukutsuka, T.; Sugie, Y., Preparation and characterization of alkylamine-intercalated graphite oxides. *Carbon* **2007,** *45*, 1005-1012.
264. Foti, M. C.; Daquino, C.; DiLabio, G. A.; Ingold, K. U., Kinetics of the Oxidation of Quercetin by 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (dpph•). *Organic Letters* **2011,** *13*, 4826-4829.
265. Christoforidis, K. C.; Un, S.; Deligiannakis, Y., Effect of Metal Ions on the Indigenous Radicals of Humic Acids: High Field Electron Paramagnetic Resonance Study. *Environmental Science & Technology* **2010,** *44*, 7011-7016.
266. Espenson, J. H., *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. 2nd ed. ed.2002; p 156-160.
267. Hatcher, P. G.; Maciel, G. E.; Dennis, L. W., Aliphatic structure of humic acids; a clue to their origin. *Organic Geochemistry* **1981,** *3*, 43-48.
268. Davies, G.; Fataftah, A.; Cherkasskiy, A.; A. Ghabbour, E.; Radwan, A.; A. Jansen, S.; Kolla, S.; D. Paciolla, M.; T. Sein, L.; Xing, A. F. A. C. E. A. G. A. R. S. A. J. S. K. M. D. P. L. T. S. J. W. B. M. B. J. B. B.; Buermann, W.; Balasubramanian, M.; Budnick, J.; Xing, B., Tight metal binding by humic acids and its role in biomineralization [dagger]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 4047-4060.
269. Paciolla, M. D.; Kolla, S.; Jansen, S. A., The reduction of dissolved iron species by humic acid and subsequent production of reactive oxygen species. *Advances in Environmental Research* **2002,** *7*, 169-178.
270. Bauer, M.; Heitmann, T.; Macalady, D. L.; Blodau, C., Electron Transfer Capacities and Reaction Kinetics of Peat Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology* **2007,** *41*, 139-145.
271. Helburn, R. S.; MacCarthy, P., Determination of some redox properties of humic acid by alkaline ferricyanide titration. *Analytica Chimica Acta* **1994,** *295*, 263-272.
272. Struyk, Z.; Sposito, G., Redox properties of standard humic acids. *Geoderma* **2001,** *102*, 329-346.
273. Kinniburgh, D. G.; van Riemsdijk, W. H.; Koopal, L. K.; Borkovec, M.; Benedetti, M. F.; Avena, M. J., Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999,** *151*, 147-166.
274. Steelink, C., Free radical studies of lignin, lignin degradation products and soil humic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1964,** *28*, 1615-1622.
275. Stathi, P.; Mitrikas, G.; Sanakis, Y.; Louloudi, M.; Deligiannakis, Y., Back-clocking of Fe2+/Fe1+ spin states in a H-2-producing catalyst by advanced EPR. *Molecular Physics* **2013,** *111*, 2942-2949.
276. Ohta, T.; Liu, J. G.; Nagaraju, P.; Ogura, T.; Naruta, Y., A cryo-generated ferrous-superoxo porphyrin: EPR, resonance Raman and DFT studies. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2015,** *51*, 12407-10.
277. Barraclough, C. G.; Martin, R. L.; Mitra, S.; Sherwood, R. C., Paramagnetic Anisotropy, Low Temperature Magnetization, and Electronic Structure of Iron(II) Phthalocyanine. *The Journal of Chemical Physics* **1970,** *53*, 1643-1648.
278. Robertson, J. M., *J. Chem. Soc* **1935,** *615*.
279. Labarta, A.; Molins, E.; Viñas, X.; Tejada, J.; Caubet, A.; Alvarez, S., Electronic structure determination of iron(II) phthalocyanine via magnetic susceptibility and Mössbauer measurements. *The Journal of Chemical Physics* **1984,** *80*, 444-448.
280. Wang, G.; Ramesh, N.; Hsu, A.; Chu, D.; Chen, R., Density functional theory study of the adsorption of oxygen molecule on iron phthalocyanine and cobalt phthalocyanine. *Molecular Simulation* **2008,** *34*, 1051-1056.

281. Hayyan, M.; Hashim, M. A.; AlNashef, I. M., Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications. *Chemical Reviews* **2016,** *116*, 3029-3085.
282. Mittra, K.; Chatterjee, S.; Samanta, S.; Sengupta, K.; Bhattacharjee, H.; Dey, A., A hydrogen bond scaffold supported synthetic heme Fe-III-O-2(-) adduct. *Chemical Communications* **2012,** *48*, 10535-10537.
283. Quinn, R.; Strouse, C. E.; Valentine, J. S., Crystal structure and properties of a potassium cryptate salt of bis(4-methylimidazolato)(tetraphenylporphinato)iron(III). *Inorganic Chemistry* **1983,** *22*, 3934-3940.
284. Fukuda, T.; Ono, K.; Homma, S.; Kobayashi, N., A phthalocyanine producing green, ocher, and red colors depending on the central metals. *Chemistry Letters* **2003,** *32*, 736-737.
285. Ough, E. A.; Stillman, M. J., ANALYSIS OF THE ABSORPTION AND MAGNETIC CIRCULAR-DICHROISM SPECTRA OF LOW-SPIN (S=1/2) IRON(III) PHTHALOCYANINE. *Inorganic Chemistry* **1995,** *34*, 4317-4325.
286. Nemykin, V. N.; Chernii, V. Y.; Volkov, S. V.; Bundina, N. I.; Kaliya, O. L.; Li, V. D.; Lukyanets, E. A., Further studies on the oxidation state of iron in mu-oxo dimeric phthalocyanine complexes. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **1999,** *3*, 87-98.
287. Dolphin, D. H.; Sams, J. R.; Tsin, T. B., INTERMEDIATE-SPIN (S=3/2) PORPHYRINATOIRON(III) COMPLEXES. *Inorganic Chemistry* **1977,** *16*, 711-713.
288. Ogoshi, H.; Sugimoto, H.; Watanabe, E.; Yoshida, Z.; Maeda, Y.; Sakai, H., SYNTHESIS AND MAGNETIC-PROPERTIES OF OCTAETHYLPORPHYRINATOIRON(III) PERCHLORATE AND ITS MONO(AMINE) ADDUCT - INTERMEDIATE-SPIN STATE (S=3-2) MODEL FOR FERRICYTOCHROME-C'. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1981,** *54*, 3414-3419.
289. Fujii, H.; Yoshimura, T.; Kamada, H., ESR studies of A(1u) and A(2u) oxoiron(IV) porphyrin pi-cation radical complexes. Spin coupling between ferryl iron and A(1u)/A(2u) orbitals. *Inorganic Chemistry* **1996,** *35*, 2373-2377.
290. Cowley, A. B.; Kennedy, M. L.; Silchenko, S.; Lukat-Rodgers, G. S.; Rodgers, K. R.; Benson, D. R., Insight into heme protein redox potential control and functional aspects of six-coordinate ligand-sensing heme proteins from studies of synthetic heme peptides. *Inorganic Chemistry* **2006,** *45*, 9985-10001.
291. Kadish, K. M.; Morrison, M. M.; Constant, L. A.; Dickens, L.; Davis, D. G., STUDY OF SOLVENT AND SUBSTITUENT EFFECTS ON REDOX POTENTIALS AND ELECTRON-TRANSFER RATE CONSTANTS OF SUBSTITUTED IRON MESO-TETRAPHENYLPORPHYRINS. *Journal of the American Chemical Society* **1976,** *98*, 8387-8390.
292. Lever, A. B. P., The Phthalocyanines. *Adv. Inorg. Chem. & Radiochem.* **1965,** *7, 27*.
293. Fukuda, T.; Homma, S.; Kobayashi, N., A highly deformed iron(II) low-spin phthalocyanine which shows two MLCT transitions beyond the Q-band. *Chemical Communications* **2003**, 1574-1575.
294. H. R. Barton, D.; N. Le Gloahec, V.; Patin, H.; Launay, F., Radical chemistry of tert-butyl hydroperoxide (TBHP). Part 1. Studies of the FeIII-TBHP mechanism. *New Journal of Chemistry* **1998,** *22*, 559-563.
295. Bukowski, M. R.; Zhu, S. R.; Koehntop, K. D.; Brennessel, W. W.; Que, L., Characterization of an Fe-III-OOH species and its decomposition product in a bleomycin model system. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2004,** *9*, 39-48.
296. Hu, J. R.; Liu, H. Y.; Wang, L. L.; Li, N.; Xu, T. F.; Lu, W. Y.; Zhu, Z. X.; Chen, W. X., Electronic properties of carbon nanotubes linked covalently with iron phthalocyanine to determine the formation of high-valent iron intermediates or hydroxyl radicals. *Carbon* **2016,** *100*, 408-416.
297. Egawa, T.; Yoshioka, S.; Takahashi, S.; Hori, H.; Nagano, S.; Shimada, H.; Ishimori, K.; Morishima, I.; Suematsu, M.; Ishimura, Y., Kinetic and spectroscopic characterization of a hydroperoxy compound in the reaction of native myoglobin with hydrogen peroxide. *Journal of Biological Chemistry* **2003,** *278*, 41597-41606.

298. Sligar, S. G.; Makris, T. M.; Denisov, I. G., Thirty years of microbial P450 monooxygenase research: Peroxo-heme intermediates - The central bus station in heme oxygenase catalysis. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2005,** *338*, 346-354.
299. Wada, A.; Ogo, S.; Watanabe, Y.; Mukai, M.; Kitagawa, T.; Jitsukawa, K.; Masuda, H.; Einaga, H., Synthesis and characterization of novel alkylperoxo mononuclear iron(III) complexes with a tripodal pyridylamine ligand: A model for peroxo intermediates in reactions catalyzed by non-heme iron enzymes. *Inorganic Chemistry* **1999,** *38*, 3592-+.
300. Takahashi, A.; Kurahashi, T.; Fujii, H., Redox Potentials of Oxoiron(IV) Porphyrin pi-Cation Radical Complexes: Participation of Electron Transfer Process in Oxygenation Reactions. *Inorganic Chemistry* **2011,** *50*, 6922-6928.
301. Turek, P.; André, J.-J.; Giraudeau, A.; Simon, J., Preparation and study of a lithium phthalocyanine radical: optical and magnetic properties. *Chemical Physics Letters* **1987,** *134*, 471-476.
302. Takahashi, A.; Kurahashi, T.; Fujii, H., Effect of Imidazole and Phenolate Axial Ligands on the Electronic Structure and Reactivity of Oxoiron(IV) Porphyrin pi-Cation Radical Complexes: Drastic Increase in Oxo-Transfer and Hydrogen Abstraction Reactivities. *Inorganic Chemistry* **2009,** *48*, 2614-2625.
303. Fujii, H., Electronic structure and reactivity of high-valent oxo iron porphyrins. *Coordination Chemistry Reviews* **2002,** *226*, 51-60.
304. Stathi, P.; Louloudi, M.; Deligiannakis, Y., Efficient Low-Temperature H2 Production from HCOOH/HCOO– by [Pd0@SiO2-Gallic Acid] Nanohybrids: Catalysis and the Underlying Thermodynamics and Mechanism. *Energy & Fuels* **2016,** *30*, 8613-8622.
305. Kobayashi, N., Optically active phthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews* **2001,** *219*, 99-123.
306. Bottomley, L. A.; Gorce, J. N.; Goedken, V. L.; Ercolani, C., SPECTROELECTROCHEMISTRY OF A MU-NITRIDO-BRIDGED IRON PHTHALOCYANINE DIMER. *Inorganic Chemistry* **1985,** *24*, 3733-3737.
307. Afanasiev, P.; Bouchu, D.; Kudrik, E. V.; Millet, J.-M. M.; Sorokin, A. B., Stable N-bridged diiron (IV) phthalocyanine cation radical complexes: synthesis and properties. *Dalton Transactions* **2009**, 9828-9836.
308. Li, F.; Meier, K. K.; Cranswick, M. A.; Chakrabarti, M.; Van Heuvelen, K. M.; Münck, E.; Que, L., Characterization of a High-Spin Non-Heme FeIII–OOH Intermediate and Its Quantitative Conversion to an FeIV═O Complex. *Journal of the American Chemical Society* **2011,** *133*, 7256-7259.
309. Rivera, M.; Caignan, G. A.; Astashkin, A. V.; Raitsimring, A. M.; Shokhireva, T. K.; Walker, F. A., Models of the Low-Spin Iron(III) Hydroperoxide Intermediate of Heme Oxygenase: Magnetic Resonance Evidence for Thermodynamic Stabilization of the dxy Electronic State at Ambient Temperatures. *Journal of the American Chemical Society* **2002,** *124*, 6077-6089.
310. Groves, J. T.; Haushalter, R. C.; Nakamura, M.; Nemo, T. E.; Evans, B. J., High-valent iron-porphyrin complexes related to peroxidase and cytochrome P-450. *Journal of the American Chemical Society* **1981,** *103*, 2884-2886.
311. Liu, J.-G.; Ohta, T.; Yamaguchi, S.; Ogura, T.; Sakamoto, S.; Maeda, Y.; Naruta, Y., Spectroscopic Characterization of a Hydroperoxo–Heme Intermediate: Conversion of a Side-On Peroxo to an End-On Hydroperoxo Complex. *Angewandte Chemie International Edition* **2009,** *48*, 9262-9267.
312. de Visser, S. P.; Valentine, J. S.; Nam, W., A Biomimetic Ferric Hydroperoxo Porphyrin Intermediate. *Angewandte Chemie International Edition* **2010,** *49*, 2099-2101.
313. Tajima, K.; Oka, S.; Edo, T.; Miyake, S.; Mano, H.; Mukai, K.; Sakurai, H.; Ishizu, K., Optical absorption and EPR studies on a six-coordinate iron(III)-tetramesitylporphyrin-

hydrogen peroxide complex having a nitrogenous axial ligand. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 1507-1508.
314. Mansuy, D., ACTIVATION OF ALKANES - THE BIOMIMETIC APPROACH. *Coordination Chemistry Reviews* **1993,** *125*, 129-141.
315. Nakamoto, K., Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley, Ed.: New York, 1997.
316. Simaioforidou, A.; Bletsa, E.; Deligiannakis, Y.; Louloudi, M., Functionalized graphene oxides stabilizing Cu+ 1 ions under ambient O2. *Materials & Design* **2017,** *116*, 227-237.
317. Grigoropoulou, G.; Christoforidis, K. C.; Louloudi, M.; Deligiannakis, Y., Structure-catalytic function relationship of SiO2-Immobilized mononuclear cu complexes: An EPR study. *Langmuir* **2007,** *23*, 10407-10418.
318. Aasa, R., Powder Line Shapes in the Electron Paramagnetic Resonance Spectra of High-Spin Ferric Complexes. *The Journal of Chemical Physics* **1970,** *52*, 3919-3930.
319. Chunder, A.; Pal, T.; Khondaker, S. I.; Zhai, L., Reduced Graphene Oxide/Copper Phthalocyanine Composite and Its Optoelectrical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010,** *114*, 15129-15135.
320. Zhang, X.; Feng, Y.; Tang, S.; Feng, W., Preparation of a graphene oxide–phthalocyanine hybrid through strong π–π interactions. *Carbon* **2010,** *48*, 211-216.
321. Cárdenas-Jirón, G. I.; Leon-Plata, P.; Cortes-Arriagada, D.; Seminario, J. M., Electrical Characteristics of Cobalt Phthalocyanine Complexes Adsorbed on Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011,** *115*, 16052-16062.
322. Cárdenas-Jirón, G. I.; León-Plata, P.; Cortes-Arriagada, D.; Seminario, J. M., Electron Transport Properties through Graphene Oxide–Cobalt Phthalocyanine Complexes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013,** *117*, 23664-23675.
323. Yang, J.-H.; Gao, Y.; Zhang, W.; Tang, P.; Tan, J.; Lu, A.-H.; Ma, D., Cobalt Phthalocyanine–Graphene Oxide Nanocomposite: Complicated Mutual Electronic Interaction. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013,** *117*, 3785-3788.
324. Que, L.; Ho, R. Y. N., Dioxygen Activation by Enzymes with Mononuclear Non-Heme Iron Active Sites. *Chemical Reviews* **1996,** *96*, 2607-2624.
325. Rohde, J.-U.; Que, L., Axial Coordination of Carboxylate Activates the Non-heme FeIV□O Unit. *Angewandte Chemie International Edition* **2005,** *44*, 2255-2258.
326. Simaan, A. J.; Banse, F.; Girerd, J.-J.; Wieghardt, K.; Bill, E., The Electronic Structure of Non-Heme Iron(III)−Hydroperoxo and Iron(III)−Peroxo Model Complexes Studied by Mössbauer and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopies. *Inorganic Chemistry* **2001,** *40*, 6538-6540.
327. Costas, M.; Chen, K.; Que Jr, L., Biomimetic nonheme iron catalysts for alkane hydroxylation. *Coordination Chemistry Reviews* **2000,** *200–202*, 517-544.
328. Liu, L. V.; Hong, S.; Cho, J.; Nam, W.; Solomon, E. I., Comparison of High-Spin and Low-Spin Non-heme Fe(III)–OOH Complexes in O–O Bond Homolysis and H-atom Abstraction Reactivities. *Journal of the American Chemical Society* **2013,** *135*, 3286-3299.
329. Morozan, A.; Campidelli, S.; Filoramo, A.; Jousselme, B.; Palacin, S., Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction. *Carbon* **2011,** *49*, 4839-4847.
330. Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M., The nature of .pi.-.pi. interactions. *Journal of the American Chemical Society* **1990,** *112*, 5525-5534.
331. Materazzi, S.; Vecchio, S.; Wo, L. W.; De Angelis Curtis, S., TG–MS and TG–FTIR studies of imidazole-substituted coordination compounds: Co(II) and Ni(II)-complexes of bis(1-methylimidazol-2-yl)ketone. *Thermochimica Acta* **2012,** *543*, 183-187.
332. Bourlinos, A. B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabo, T.; Szeri, A.; Dekany, I., Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir* **2003,** *19*, 6050-6055.

333. Herrera-Alonso, M.; Abdala, A. A.; McAllister, M. J.; Aksay, I. A.; Prud'homme, R. K., Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes. *Langmuir* **2007,** *23*, 10644-10649.
334. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007,** *45*, 1558-1565.