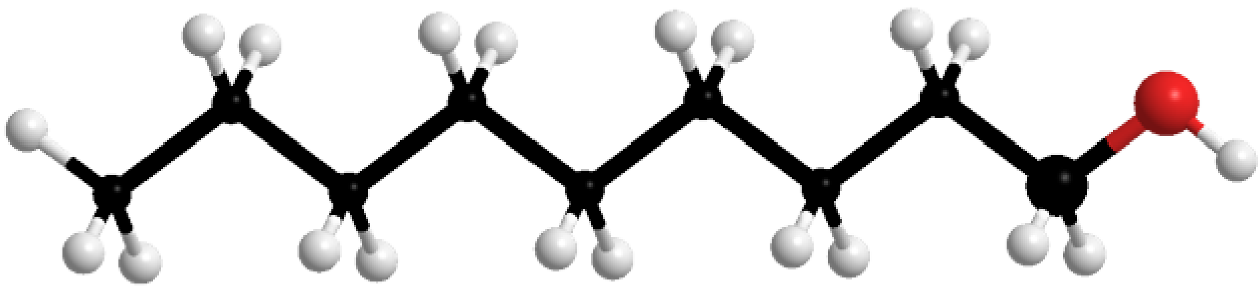
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΙΜΗΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ & ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ
"ΣΥΝΘΕΤΙΚΉ ΧΗΜΕΊΑ, ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ"

Καταλυτική οξείδωσης της 1-Οκτανόλης παρουσία CuI



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

ΓΙΑΡΙΣΚΑΝΗ Χ. ΓΕΩΡΓΙΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΛΟΥΛΟΥΔΗ ΜΑΡΙΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2022

Abstract

During the last century, it has been made clear that the rapidly increasing human population and our daily activities are leading to a fast decline of the natural resource reserves of our planet. As a result, in recent years, scientists have been focusing on developing new technologies, in order to utilize the available natural resources, as well as produce added-value chemicals from biomass. To date, the best characterized and most widely used method for optimizing the use of available resources and minimizing the production of waste in the process, is catalysis. The development of practical and sustainable catalytic methods in a plethora of chemical processes has already led to the synthesis and production of many industrial and pharmaceutical products throughout the years. Currently, the development of systems that enable oxidation under mild conditions, with the use of "green" catalysts, mainly Copper and other transition metals, have been at the forefront of research. In this study, catalytic systems for aerobic oxidation of alcohols, specifically of 1-Octanol, utilizing dipyridine and nitroxyl radicals, were tested. As a pilot reaction, a homogeneous catalytic system with the addition of 2,2'-Bpy, TEMPOH, NMI and a Copper (I) iodide catalyst was used. Overall, our experimental data suggest that the homogeneous system works optimally, and the catalytic reaction provides a yield of 67% based on the substrate with TOFs equal to 8 h^{-1}, at of 35ºC. It is worth noting that the studied catalytic reaction displayed excellent yields when it was heterogenized by grafting of main reagents on SiO_2 surface. In detail, when immobilized TEMPO or Imidazole on a silica surface were used (TEMPO@SiO_2 or IMDA@SiO_2 respectively), the catalytic reaction gave yields of 74% and 87% respectively; however, when the double grafted hybrid material TEMPO-IMDA@SiO_2 was used, the reaction reached a yield of 95%. Finally, attempts to reuse the catalyst from the heterogeneous TEMPO-IMDA@SiO_2 system demonstrated satisfactory results and efficiencies. In addition, the catalytic mechanism was studied in some extent and our data are discussed and compared with those of literature.

Περίληψη

Είναι ευρέως γνωστό πως ο ταχύτατα αυξανόμενος αριθμός του παγκόσμιου πληθυσμού θέτει τεράστια πρόκληση αναφορικά με την κατανάλωση των διαθέσιμων πόρων του πλανήτη. Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια οι επιστήμονες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη μεθόδων αξιοποίησης των διαθέσιμων πόρων και παραγωγής χημικών προστιθέμενης αξίας από τη βιομάζα. Το πιο χαρακτηριστικό εργαλείο για την βελτιστοποίηση της χρήσης των διαθέσιμων πόρων και την ελαχιστοποίηση της παραγωγής αποβλήτων είναι η κατάλυση. Η ανάπτυξη πρακτικών και βιώσιμων καταλυτικών μεθόδων σε διάφορες χημικές διεργασίες έχει βοηθήσει στην σύνθεση βιομηχανικών και φαρμακευτικών προϊόντων. Σημαντικό πεδίο ερευνητικής μελέτης τα τελευταία χρόνια αποτελεί η δημιουργία συστημάτων οξείδωσης υπό ήπιες συνθήκες που χρησιμοποιούν «πράσινους» καταλύτες κυρίως με Cu και διάφορα μέταλλα μετάπτωσης. Στην παρούσα έρευνα, έγινε μελέτη και χρήση καταλυτικών συστημάτων για αερόβια οξείδωση αλκοολών και πιο συγκεκριμένα της 1-Οκτανόλης, χρησιμοποιώντας διπυριδίνη και μία ρίζα νιτροξυλίου. Ως πιλοτική αντίδραση χρησιμοποιήθηκε το ομογενές καταλυτικό σύστημα με την προσθήκη 2,2'-Bpy, TEMPOH, NMI και ως καταλύτης ιωδιούχος χαλκός (I). Αξιολογώντας όλα τα πειραματικά δεδομένα βρέθηκε το ομογενές σύστημα εμφανίζει βέλτιστα αποτελέσματα με την απόδοση της αντίδρασης να φτάνει το 67%, ενώ ο αριθμός TOFs 8 h^{-1}, σε θερμοκρασία 35^{o}C. Αξίζει να σημειωθεί πως το δεδομένο καταλυτικό σύστημα εμφάνισε εξαιρετικά αποτελέσματα και στην περίπτωση του ετερογενούς. Πιο συγκεκριμένα στις περιπτώσεις του ακινητοποιημένου TEMPO σε επιφάνεια σίλικας, (TEMPO@SiO_2) και ακινητοποιημένου Ιμιδαζολίου σε επιφάνεια σίλικας, (IMDA@SiO_2), το σύστημα εμφάνισε πολύ υψηλή απόδοση 74% και 87% αντίστοιχα, ενώ στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν TEMPO@SiO_2 και IMDA@SiO_2 η απόδοση έφτασε το 95%. Τέλος, έγινε προσπάθεια επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη για το ετερογενές σύστημα TEMPO-IMDA@SiO_2 με ικανοποιητική απόδοση. Σε όλα τα πειράματα που μελετήθηκαν παρατηρήθηκε η αναγκαία παρουσία του Ιμιδαζολίου για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα του καταλυτικού συστήματος.

Ευχαριστίες

Κατ’ αρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσά μου, Καθηγήτρια Χημείας κυρία Μαρία Λουλούδη, υπεύθυνη του εργαστηρίου Βιομιμητικής Κατάλυσης & Υβριδικών Υλικών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, καθώς μου έδωσε την ευκαιρία να αναπτύξω και να ολοκληρώσω τόσο την πτυχιακή μου εργασία σε προπτυχιακό επίπεδο, όσο και τη μεταπτυχιακή μου διατριβή. Μέσα από τη συνεργασία μας, μου παρείχε την ευκαιρία να διευρύνω τις γνώσεις μου και να αναπτύξω τις ικανότητές μου στην επιστήμη της Χημείας. Πέρα από τις βαθιές γνώσεις στον τομέα της Χημείας και την αγάπη για το αντικείμενο αυτό, με ώθησε να μελετήσω, να προσπαθήσω παραπάνω και τελικά να αγαπήσω ακόμη περισσότερο την επιστήμη αυτή. Ήταν πάντοτε πρόθυμη να απαντήσει οποιαδήποτε απορία είχα, να διαλευκάνει οποιοδήποτε πρόβλημα παρουσιαζόταν και να εκτιμήσει την παραμικρή πρόοδο καθ’ όλη τη διάρκεια της ερευνητικής μελέτης, παροτρύνοντάς με να συνεχίσω.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ακόμη την ερευνήτρια Δρ. Παναγιώτα Στάθη, για την εξαιρετική συνεργασία και την υπομονή που είχε να με εκπαιδεύσει στο πεδίο της κατάλυσης. Η εμπειρία της και οι ικανότητές της πάνω στο αντικείμενο της κατάλυσης, συνέβαλλαν στην ανάπτυξη και σύνθεση κατάλληλων καταλυτικών συστημάτων για την εκπόνηση της διατριβής μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα όλα τα μέλη του εργαστηρίου, τους υποψήφιους Διδάκτορες Μαρίνο Θεοδωρακόπουλο, Κατερίνα Γεμενετζή, Φωτεινή Φράγκου και Αννίτα Θεοφάνους για την πολύτιμη βοήθεια, τις ατελείωτες συζητήσεις και το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας καθ’ όλη την διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Πολλές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω, στον Καθηγητή Ιωάννη Δεληγιαννάκη και στη ερευνητική του ομάδα, για την εξαιρετική συνεργασία, τις πολύ ενδιαφέρουσες συμβουλές και το ευχάριστο κλίμα στο εργαστήριό τους.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους κοντινούς φίλους μου για την στήριξη και την πίστη που είχαν σε εμένα. Η υποστήριξη τους ήταν ένας από τους κύριους λόγους να συνεχίσω και να ολοκληρώσω αυτή την εργασία.

Τέλος, πολύ σημαντικό στήριγμα για μένα είναι η οικογένειά μου, οι γονείς μου Γεωργία και Χρήστος και η αδελφή μου Ηλιάνα, που με την αγάπη τους και την συνεχή συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια, μου έδωσαν την δυνατότητα να ασχοληθώ με το αντικείμενο που αγαπώ ιδιαίτερα, την Χημεία.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κατάλογος Πινάκων

Κατάλογος Σχημάτων

Κατάλογος Εικόνων

Κατάλογος Διαγραμμάτων

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γεγονός ότι ο ταχύτατα αυξανόμενος πληθυσμός και η χρήση όλο και πιο δυναμικής τεχνολογίας επιδρούν με επιταχυνόμενους ρυθμούς στον πλανήτη μας. Δεν μπορούμε να γνωρίζουμε το μέγεθος του ανθρώπινου πληθυσμού που μπορεί σήμερα να υποστηριχθεί από το δεδομένο οικοσύστημα. Υπάρχουν πολλές ενδείξεις που καταδεικνύουν την όλο και μεγαλύτερη υπέρβαση των ορίων στήριξης της ζωής σε ολόκληρο τον πλανήτη. Καθώς ο ανθρώπινος πληθυσμός και η χρήση των φυσικών πόρων αυξάνονται με εκθετικούς ρυθμούς είναι βέβαιο ότι ελαττώνεται η δυνατότητα της Γης να υποστηρίξει τη ζωή.

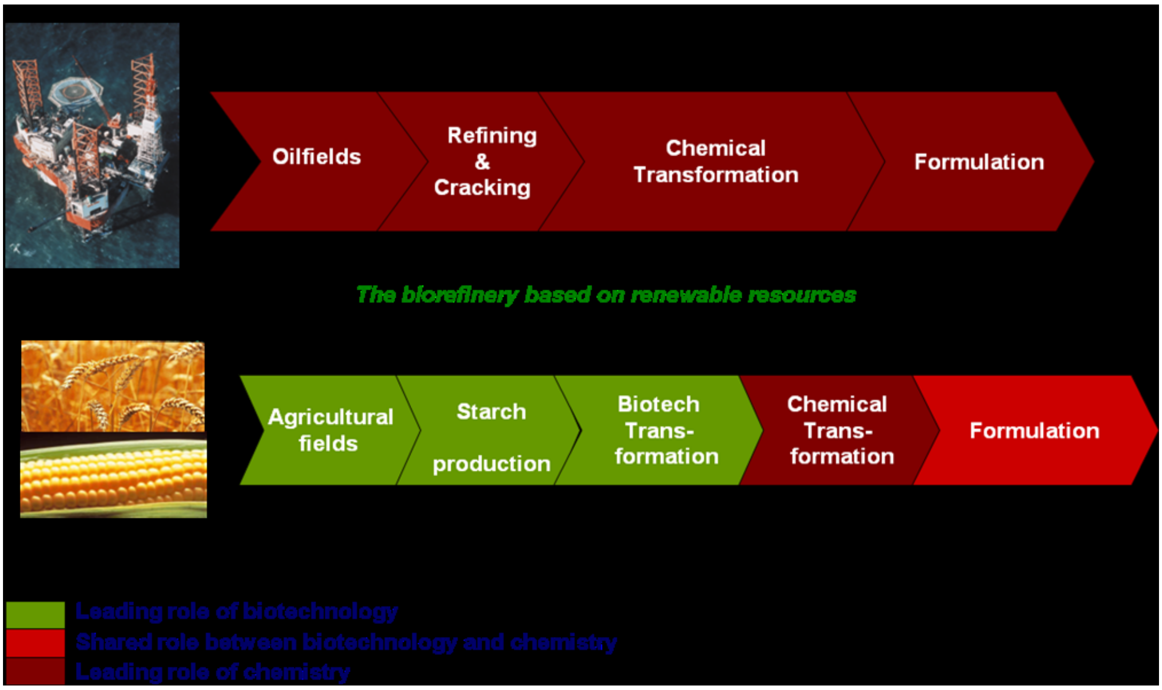
Βιώσιμη Χημεία

Η συνεχής άνθηση της χημείας ικανοποιεί τις απαιτήσεις των κατασκευαστών, των τελικών χρηστών και, το πιο σημαντικό στις μέρες μας, της βιωσιμότητας των διαδικασιών παραγωγής χημικών προϊόντων. Η σύγχρονη χημεία στοχεύει περισσότερο από ποτέ στην ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Ταυτόχρονα, νέες απαιτήσεις συνεχίζουν να εμφανίζονται στη σημερινή κοινωνία όπως για παράδειγμα στον τομείς της φαρμακευτικής και των υλικών. Μαζί, αυτοί οι παράγοντες παρακινούν τόσο τους καταναλωτές όσο και τους επιστήμονες να στραφούν στην βιώσιμη χημεία και την αειφόρο ανάπτυξη.

Αειφόρος ανάπτυξη ορίζεται ως το είδος της ανάπτυξης που ικανοποιεί τις ανάγκες του παρόντος χωρίς να θέτει σε κίνδυνο τη δυνατότητα των μελλοντικών γενεών να ικανοποιήσουν τις δικές τους ανάγκες [1]. Ως εκ τούτου, οι στόχοι της βιώσιμης χημείας περιλαμβάνουν πολλούς τομείς έρευνας, όπως ελαχιστοποίησης των αποβλήτων, της αποφυγής επιβλαβών ουσιών και κυρίως αυτών της χρήσης ανανεώσιμων πόρων [2].

Χημική Βιομηχανία και Ανανεώσιμοι Πόροι

Στο δεύτερο μισό του 20ού αιώνα, ο παγκόσμιος πληθυσμός αυξήθηκε δραματικά, θέτοντας μια τεράστια πρόκληση στην κατανάλωση παγκόσμιων διαθέσιμων πόρων. Για τις περισσότερες χημικές βιομηχανίες, υπάρχει μεγάλος αριθμός ορυκτών πρώτων υλών. Ωστόσο, η συνεχής εκμετάλλευση και η αυξανόμενη ζήτηση υποδηλώνουν σαφώς ότι οι τιμές των πρώτων υλών (όπως το πετρέλαιο) θα αυξηθούν σημαντικά στο εγγύς μέλλον. Αυτό σίγουρα θα επηρεάσει τη χημική βιομηχανία, η οποία στρέφεται όλο και περισσότερο σε ανανεώσιμες πρώτες ύλες [3]. Το **Σχήμα 1** απεικονίζει τις διαφορές στους ρόλους της χημείας και της βιοτεχνολογίας σε διυλιστήρια που βασίζονται σε ορυκτά καύσιμα και σε διυλιστήρια που βασίζονται σε ανανεώσιμους πόρους [4,5].

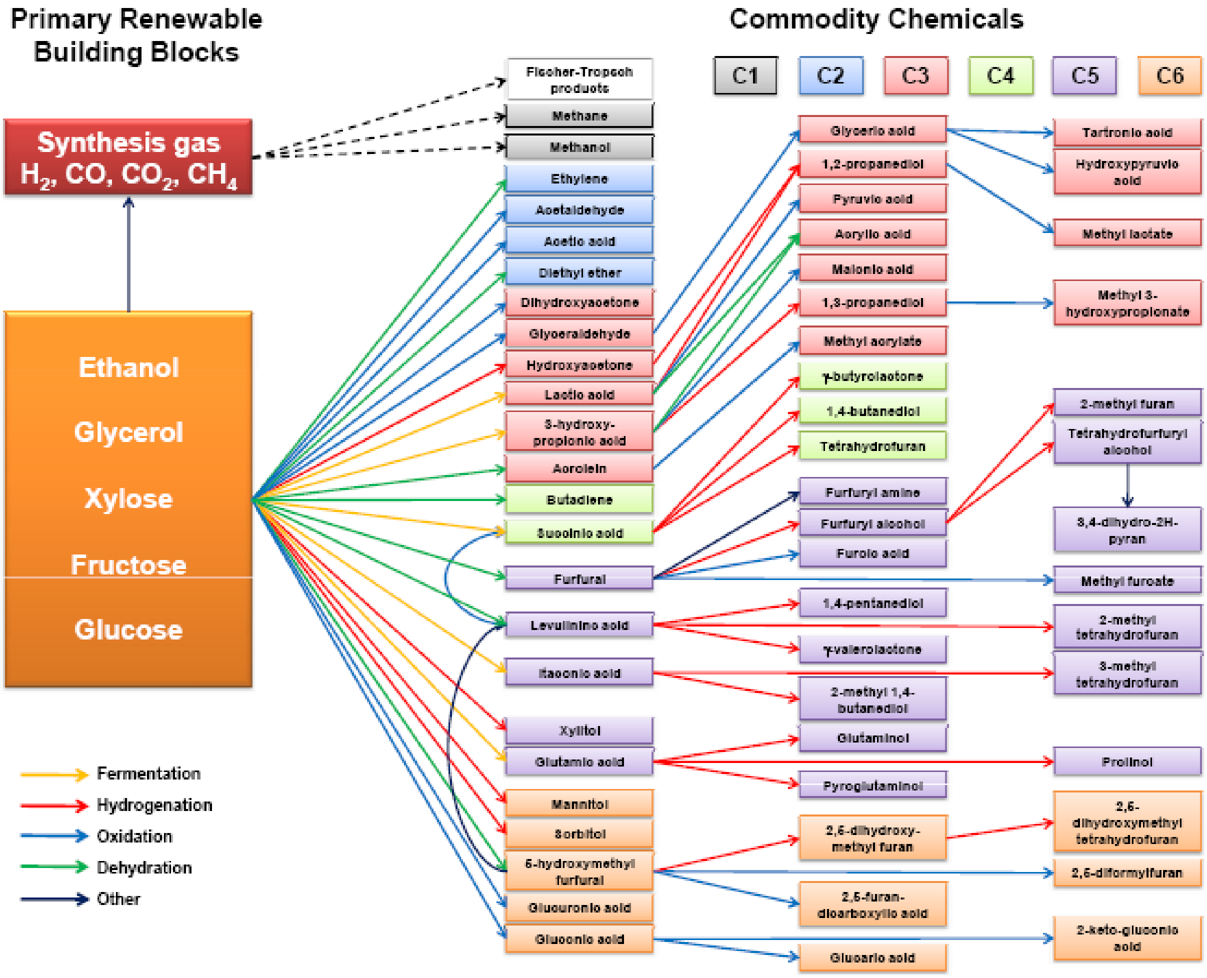


Εικόνα 1. Διυλιστήρια που βασίζονται σε ορυκτά καύσιμα έναντι διυλιστηρίων που βασίζονται σε ανανεώσιμους πόρους [4,5]

Η βιομάζα είναι ένας γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει πηγές ενέργειας που είναι ανανεώσιμες σε ετήσια βάση και έχουν βιολογική προέλευση (φυτικές ύλες, γεωργικές καλλιέργειες, ζωικά απορρίμματα ή άλλα απόβλητα, όπως λίπος) [6]. Ωστόσο, στη βιβλιογραφία, ο όρος "βιομάζα" αναφέρεται συνήθως στη γεωργική βιομάζα [7].

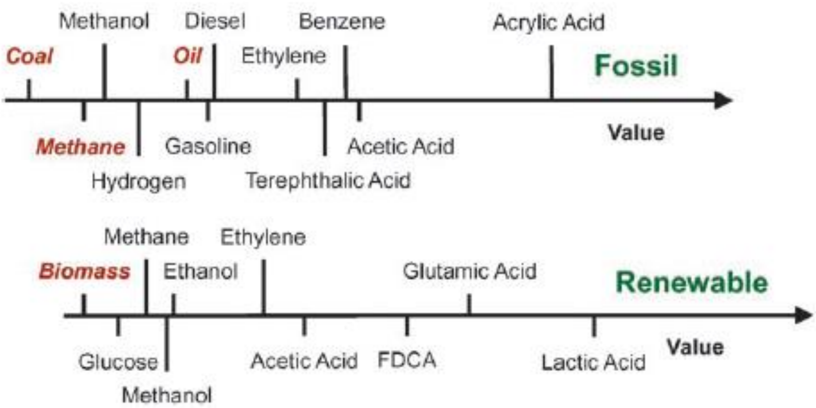
Τα προϊόντα μετασχηματισμών υδατανθράκων είναι οι πιο διαδεδομένες ενώσεις που παράγονται από βιομάζα. Το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ (DOE) έχει ορίσει τα φουράνια, τα παράγωγά τους και διάφορα οργανικά οξέα ως τις κορυφαίες χημικές ενώσεις προερχόμενες από τη βιομάζα [8,9]. Άλλα σημαντικά προϊόντα που λαμβάνονται από τη βιομάζα είναι τα βιο-καύσιμα: βιο-αλκοόλες και μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) [10-12].

Την τελευταία δεκαετία, έχουν δημοσιευθεί πολυάριθμες έρευνες σχετικά με την πιθανή χρήση βιομάζας [13-16]. Το **Σχήμα 2** παρουσιάζει ένα γενικευμένο διάγραμμα ροής προϊόντων από πρώτες ύλες βιομάζας, με τις πορείες σύνθεσης χημικών ενώσεων [17].



Εικόνα 2. Διάγραμμα ροής προϊόντων με πρώτη ύλη βιομάζας [17]

Σίγουρα, οι υφιστάμενες βιομηχανικές διαδικασίες σήμερα είναι πολύ ανταγωνιστικές ως προς το κόστος, σε σύγκριση με τις νέες τεχνολογίες. Το **Σχήμα 3** δείχνει διάφορες χημικές ενώσεις που λαμβάνονται από ορυκτούς και βιοανανεώσιμους πόρους, και τη σχετική τους αξία [18].



Εικόνα 3. Αλυσίδες ορυκτών και ανανεώσιμων πηγών που υποδεικνύουν την αξία των διαφόρων χημικών προϊόντων σε σχέση με την πρώτη ύλη [18]

Παρά το γεγονός ότι δισεκατομμύρια τόνοι βιομάζας παράγονται ετησίως σε όλο τον κόσμο [19], οι ανανεώσιμες πηγές αποτελούν μόλις το 5% των εμπορικών χημικών ενώσεων που παράγονται σήμερα [20]. Αυτό, ωστόσο, δεν αποκλείει τη δυνατότητα χρήσης ή ανάγκης βιοδιυλιστηρίων, αλλά τονίζει τη σημασία και παρέχει την ευκαιρία στους ερευνητές, για ανάπτυξη νέων, αποτελεσματικών και βιώσιμων μεθόδων παραγωγής χημικών προστιθέμενης αξίας από βιομάζα.

Κατάλυση και Βιωσιμότητα

Όπως προαναφέρθηκε, μια βιώσιμη διαδικασία στοχεύει στη βελτιστοποίηση της χρήσης των πόρων. Ένα άλλο σημαντικό ζήτημα είναι η ελαχιστοποίηση της παραγωγής αποβλήτων. Η κατάλυση είναι ένα εργαλείο και για τις δύο περιπτώσεις και με άλλα λόγια αποτελεί το κλειδί για τη βιωσιμότητα [21].

Κατάλυση

Είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένες ενώσεις, που τις ονομάζουμε καταλύτες ελέγχουν και επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις, χωρίς ωστόσο να αποτελούν μέρος του τελικού προϊόντος της αντίδρασης. Υπάρχουν δύο είδη κατάλυσης. Η ***ομογενής*** *κατάλυση, στην οποία ο καταλύτης και οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως μέσα σε διαλύματα και η* ***ετερογενής****, στην οποία ο καταλύτης είναι συνήθως στερεό, ενώ οι αντιδρώσες ενώσεις βρίσκονται στην υγρή ή στην αέρια φάση.*

Η κατάλυση έχει τεράστιο αντίκτυπο στον βιομηχανικό, τον αγροτικό και τον καταναλωτικό τομέα. Αισθητήρες, κυψέλες καυσίμου, μετατροπείς καυσαερίων και καθαριστές νερού είναι μερικές μόνο από τις συσκευές που χρησιμοποιούν καταλύτες. Η ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών διαδικασιών στις βιομηχανίες χημικών, πετρελαίου και νέων μορφών ενέργειας, αυξάνει την αποδοτικότητα της χρήσης πόρων, μειώνοντας ταυτόχρονα τα απόβλητα και τα συνολικά περιβαλλοντικά αποτυπώματα. Ως αποτέλεσμα, η κατάλυση είναι ένα από τα πιο ελπιδοφόρα μέσα για την πράσινη χημεία και τη βιώσιμη ανάπτυξη [22].

Αν και πολλές διαδικασίες στην οργανική σύνθεση πραγματοποιούνται με ομογενείς καταλύτες, η ετερογενής κατάλυση καθίσταται σταδιακά σημαντικότερη, κυρίως λόγω πιθανών βιομηχανικών εφαρμογών. Η ευκολία του διαχωρισμού του καταλύτη και συνεπώς η ανακυκλωσιμότητά του, αναδεικνύουν τη σημασία της ετερογενούς κατάλυσης για τη βιομηχανία [23].

Στην πραγματικότητα, πολλές «κλασικές» βιομηχανικές διεργασίες, κυρίως στη βιομηχανία πετροχημικών και bulk chemicals, όπως η σύνθεση αμμωνίας (διαδικασία Haber-Bosch με καταλύτη Fe), η διαδικασία Fischer-Tropsch (παραγωγή υδρογονανθράκων με καταλύτη Fe, Co, ή Ni) και άλλες, λειτουργούν με ετερογενείς καταλύτες [24]. Η ετερογενής κατάλυση μπορεί επίσης να είναι χρήσιμη σε συνδυασμό με ενζυμική κατάλυση στα προαναφερθέντα βιοδιυλιστήρια [17,25], όπως έχει ήδη αποδειχθεί αληθοφανές για τη σύνθεση fine chemicals και φαρμακευτικών προϊόντων [25-26].

Ενζυμικές Αντιδράσεις

Η συσσώρευση ελεύθερου οξυγόνου (O_2) (από την ελληνική λέξη «οξυγόνο» που σημαίνει «οξύ» και «σχηματίζεται») αποτέλεσε, χωρίς καμία αμφιβολία, την ανάπτυξη της ζωής στη Γη. Η σπιρουλίνα, το παλαιότερο ζωντανό φυτό της Γης, είναι η πρώτη μορφή φωτοσυνθετικής ζωής που δημιούργησε την ατμόσφαιρα οξυγόνου. Αυτό το μπλε-πράσινο φύκι χρησιμοποιεί φυκοκυανίνη, μια «χρωστική που συλλέγει φως», για να απορροφήσει το φως και να ξεκινήσει μια αλληλουχία μεταφοράς ηλεκτρονίων, οδηγώντας τελικά στην οξείδωση του H_2O στο O_2 [27]. Στη συνέχεια, θα μπορούσαν να λάβουν χώρα άλλες ενζυμικές αντιδράσεις για την παραγωγή οργανικών ενώσεων όπως η γλυκόζη από το CO_2. Η έλευση περισσότερο εξελιγμένων ζωντανών οργανισμών κατέστη δυνατή, χάρη στον αυξανόμενο αριθμό βιο-μετασχηματισμών που πραγματοποιήθηκαν από ένζυμα.

Τα ένζυμα έχουν μελετηθεί από τις αρχές της δεκαετίας του 1900, αλλά ακόμη και σήμερα, αυτό είναι ένα πεδίο έρευνας που βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο. Το 1930, μόνο 80 περίπου ένζυμα ήταν γνωστό ότι υπήρχαν. Χιλιάδες ένζυμα έχουν ανακαλυφθεί έκτοτε, ωστόσο υπάρχουν ακόμη πολυάριθμες διαδικασίες για τις οποίες τα υπεύθυνα ένζυμα είναι άγνωστα. Οι ενζυμικές αντιδράσεις είναι γνωστό ότι είναι ιδιαίτερα εκλεκτικές και προχωρούν υπό πολύ ήπιες συνθήκες. Έτσι, η μελέτη και η διαμόρφωση της ενεργής θέσεις αυτών των βιοκαταλυτών είναι ένα πεδίο με μεγάλο ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα, καθώς μπορεί να ανακαλυφθούν νέοι και πολύ αποτελεσματικοί ομογενείς καταλύτες για κοινές αντιδράσεις [28-29].

Τα ένζυμα είναι πολύ πιο δραστικά από τους ανόργανους καταλύτες στις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες που δρουν (ακόμη και πάνω από ένα εκατομμύριο φορές πιο δραστικά) επειδή μειώνουν σημαντικά την ενέργεια ενεργοποίησης. Κάθε ένζυμο είναι δυνατόν να καταλύει μία μόνο βιολογική αντίδραση, ή μία μόνο ομάδα συγγενών αντιδράσεων.

Σε ό,τι αφορά τις βιολογικές αντιδράσεις που διεξάγονται μέσα στους ζώντες οργανισμούς, η υψηλή εκλεκτικότητα αποτελεί αναγκαίο όρο για τη ρύθμιση των μεταβολικών δρόμων, δηλαδή διαδοχικών βιοχημικών αντιδράσεων που συνθέτουν μία συγκεκριμένη αλληλουχία, απαραίτητη για την επιβίωση και ανάπτυξη του οργανισμού. Τα περισσότερα ένζυμα παρουσιάζουν βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά ανάμεσα στους $35^{o}C$ και τους $40^{o}C$, ενώ για τα περισσότερα από αυτά παρατηρείται σημαντική μείωση της δραστικότητάς τους σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $50^{o}C$ [32].

Με τον χαλκό να είναι το τρίτο πιο άφθονο απαραίτητο ιχνοστοιχείο στο ανθρώπινο σώμα μετά τον σίδηρο και τον ψευδάργυρο, έχουν ανακαλυφθεί στη φύση πολλές πρωτεΐνες χαλκού και πολλές από αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη εξαιρετικά δραστικών καταλυτών χαλκού, ιδιαίτερα σε αντιδράσεις οξείδωσης [30].

Τα συναρπαστικά αποτελέσματα, που αναφέρθηκαν τις τελευταίες δεκαετίες, σχετικά με το ρόλο των μεταλλικών ιόντων στα ενζυμικά συστήματα έθεσαν το ερώτημα για το πώς θα μπορούσαμε να αξιοποιήσουμε αυτό που μας παρέχει η φύση μέσω βιομιμητικών καταλυτών [31].

Κατάλυση με Μέταλλα

Η ανάπτυξη πρακτικών και βιώσιμων καταλυτικών μεθόδων για εκλεκτικές αντιδράσεις οξείδωσης είναι μια σημαντική πρόκληση. Στην παραγωγή fine chemicals και φαρμακευτικών προϊόντων, οι οξειδώσεις εμφανίζουν συχνά αρκετά προβλήματα. Για παράδειγμα, σε μια μελέτη που εξέτασε τις αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως στη σύνθεση υποψηφίων φαρμάκων, κορυφαίων φαρμακευτικών εταιρειών, διαπιστώθηκε ότι οι οξειδώσεις συχνά αποφεύγονται [33]. Το συμπέρασμα ήταν πως οι τεχνικές οξείδωσης είναι λιγότερο αποδοτικές, χημειοεκλεκτικές και οικολογικά φιλικές σε αντίθεση με τις αναγωγές. Ως αποτέλεσμα, οι οξειδώσεις δεν χρησιμοποιούνται συχνά στις συνθέσεις φαρμάκων. Όμως η ανακάλυψη νέων χημειοεκλεκτικών οξειδώσεων, ειδικά αν είναι καταλυτικές, διευρύνει σημαντικά την ευελιξία του συνθετικού σχεδιασμού.

Το O_2 είναι το καλύτερο τελικό οξειδωτικό από άποψη βιωσιμότητας. Είναι άμεσα διαθέσιμο και το H_2O είναι συνήθως το παραπροϊόν των αντιδράσεων καταλυτικής οξείδωσης. Η σημασία της ανάπτυξης καλύτερων καταλυτών αερόβιας οξείδωσης αποτελεί πρόκληση και γίνεται ένα ταχέως αναπτυσσόμενο ερευνητικό κομμάτι. Για ένα ευρύ φάσμα αντιδράσεων οξείδωσης, από την οξείδωση αλκοόλης έως τη λειτουργοποίηση των δεσμών C-H, έχει αναφερθεί μία πληθώρα μεταλλικών καταλυτών (τόσο ομογενών όσο και ετερογενών) [34].

Ας επικεντρωθούμε στη χρήση καταλυτικών συστημάτων σταθερών ριζών. Αυτοί οι καταλύτες έχουν χαρακτηριστικά που τους καθιστούν βιώσιμους για εφαρμογές μεγαλύτερης κλίμακας. Αυτές οι σταθερές ρίζες συχνά συνδέονται με μεταλλικούς συγκαταλύτες, οι οποίοι είναι συνήθως μέταλλα μετάπτωσης πρώτης σειράς όπως χαλκός και σίδηρος. Παρόλο που τα μέταλλα της ομάδας Pt όπως τα Pd, Pt, Ru και Ir έχουν μακρά ιστορία στην κατάλυση οξείδωσης, είναι ακριβά και το κόστος αυτών των μετάλλων είναι πιθανό να αυξηθεί.

Μία πρόσφατη έρευνα (BGS) που δημοσιεύτηκε ανέφερε την επικινδυνότητα ορισμένων στοιχείων και αναγνώρισε τα μέταλλα της ομάδας Pt ως στοιχεία υψηλού κινδύνου. Ο χαλκός και ο σίδηρος, από την άλλη πλευρά, ταξινομήθηκαν ως πολύ χαμηλού κινδύνου. Τα μέταλλα της ομάδας Pt είναι επίσης πολύ πιο τοξικά από τον χαλκό και το σίδηρο, και επομένως η χρήση τους σε φάρμακα και τρόφιμα πρέπει να διατηρείται σε πολύ χαμηλά επίπεδα [35].

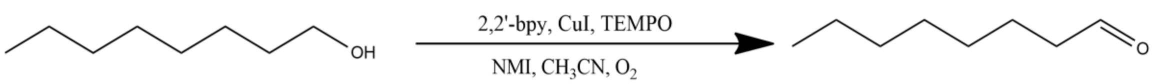
Τα μέταλλα της ομάδας Pt ταξινομούνται ως "Μέταλλα κατηγορίας I: μέταλλα σημαντικής ανησυχίας για την ασφάλεια", ενώ ο χαλκός ταξινομείται στα "Μέταλλα της κατηγορίας II: μέταλλα χαμηλής ανησυχίας για την ασφάλεια" και ο σίδηρος στα "Μέταλλα της κατηγορίας III: μέταλλα ελάχιστης ανησυχίας για την ασφάλεια" [35]. Επιπλέον, σε αντίθεση με τα καταλυτικά συστήματα ευγενών μετάλλων, οι καταλύτες που βασίζονται σε χαλκό και σίδηρο τείνουν να έχουν μεγαλύτερη ανοχή σε διάφορες λειτουργικές ομάδες και ετεροάτομα. Αυτό είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό όταν απαιτείται οξείδωση σε πολυ-λειτουργικά μόρια [36].

Αερόβια οξείδωση αλκοολών με ένα διλειτουργικό υποκαταστάτη διπυριδίνης (bpy) και TEMPO

Ένα σημαντικό θέμα που μελετάται στα ερευνητικά εργαστήρια τα τελευταία χρόνια είναι η αερόβια οξείδωση αλκοολών. Η δημιουργία αποτελεσματικών συστημάτων οξείδωσης υπό ήπιες συνθήκες που χρησιμοποιούν λιγότερο δαπανηρούς και πιο «πράσινους» καταλύτες, οξειδωτικά και διαλύτες, αποτελεί σημαντικό στόχο στον σχεδιασμό καταλυτικών συστημάτων, ενώ παράλληλα οι ενώσεις που περιέχουν Cu έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον μεταξύ των καταλυτών με μέταλλα μετάπτωσης.

Ο χαλκός είναι φθηνός και σε αφθονία στη φύση (επιθυμητό για τη βιομηχανία) και εντοπίζεται στις ενεργές περιοχές πολλών μεταλλοπρωτεϊνών, ιδίως ενζύμων (π.χ. οξειδάση της γαλακτόζης, αιμοκυανίνη, κυτόχρωμα c, οξειδάση της κατεχόλης, λακκάσες ή δισμουτάση υπεροξειδίου). Μονοπυρηνικά σύμπλοκα χαλκού σε συνδυασμό με τη 1-οξυλ ρίζα 2,2,6,6-τετραμεθυλπιπεριδίνης (TEMPO$^{\cdot}$), αποτελούν ένα από τα πιο αποτελεσματικά συστήματα για εκλεκτική οξείδωση αλκοολών, καθώς επίσης, αυτά τα καταλυτικά συστήματα θεωρούνται συχνά το βιομιμητικό λειτουργικό μοντέλο του ενζύμου οξειδάσης της γαλακτόζης [93]. Λόγω της αποτελεσματικότητας του τελευταίου, έχει διεξαχθεί σημαντική έρευνα για να μιμηθούν τις δραστικές θέσεις αυτού του ενζύμου, με αποτέλεσμα μια ποικιλία καταλυτικών συστημάτων Cu/TEMPO να έχουν αναπτυχθεί με την πάροδο του χρόνου. Ως αποτέλεσμα, ο χαλκός έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή στον τομέα του σχεδιασμού καταλυτών και έχει γίνει σημαντική έρευνα στον τομέα της χημείας ένταξης [37-38].

Όπως θα καταδειχθεί και στη συνέχεια, η παρούσα έρευνα αναφέρεται στην ανάπτυξη ενός εξαιρετικά πρακτικού καταλυτικού συστήματος (bpy)Cu(I) / TEMPO για την εκλεκτική οξείδωση πρωτοταγών αλκοολών σε αλδεΰδες.



Εικόνα 4. Αντίδραση οξείδωσης της 1-Οκτανόλης σε 1-Οκτανάλη [37]

Πολλά χαρακτηριστικά του καταλυτικού αυτού συστήματος το καθιστούν κατάλληλο για χρήση στη συνθετική χημεία. Είναι ο πρώτος καταλύτης για αερόβια οξείδωση αλκοολών με εξαιρετική εκλεκτικότητα σε πρωτοταγείς αλκοόλες και συμβάλλει αποτελεσματικά στην οξείδωση αλειφατικών υποστρωμάτων. Το σύστημα αυτό, είναι συμβατό με υποστρώματα που φέρουν ποικιλία σημαντικών λειτουργικών ομάδων, συμπεριλαμβανομένων ετεροκυκλικών και άλλων ομάδων που περιέχουν ετεροάτομα, καθώς και μη προστατευμένων δευτεροταγών αλκοολών. Επίσης, το παραπάνω καταλυτικό σύστημα παρουσιάζει ορισμένα ιδιαίτερα πρακτικά πλεονεκτήματα: (1) ως οξειδωτικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας, (2) το μέσο στο οποίο συμβαίνει η αντίδραση είναι ένας κοινός οργανικός διαλύτης, το ακετονιτρίλιο, και (3) όλα τα συστατικά του καταλύτη (άλας CuX, bpy, TEMPO και NMI) είναι φθηνά, σταθερά και είναι αντιδραστήρια εμπορικά διαθέσιμα [39].

Χαλκός

Εικόνα 5. Χαλκός

Ο χαλκός είναι το 29ο στοιχείο στον Περιοδικό Πίνακα, έχει ηλεκτρονική απεικόνιση $3d^{10}$ $4s^{1}$ και στην καθαρή του μορφή είναι ένα κοκκινο-καφέ μεταλλικό στοιχείο, με υψηλή ολκιμότητα και ελατότητα, που είναι ένας εξαιρετικός αγωγός θερμότητας και ηλεκτρισμού.

Ιστορικά στοιχεία

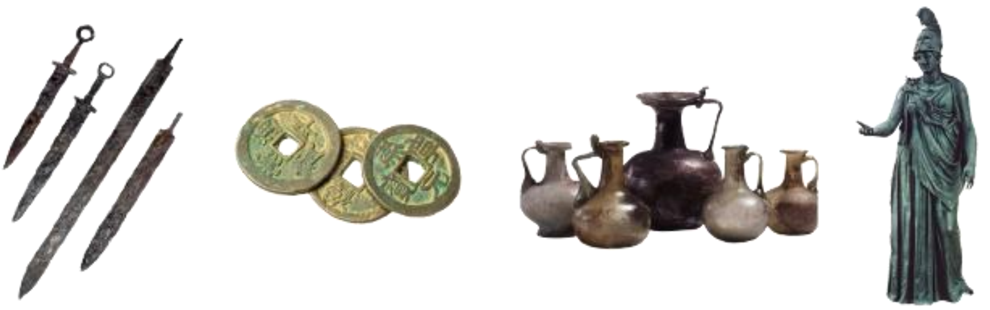
Το αγγλικό του όνομα Copper προκύπτει από το λατινικό Cuprum, μία λέξη η οποία με την σειρά της προήλθε από την ονομασία του νησιού Κύπρος, από όπου οι Έλληνες και οι Ρωμαίοι προμηθεύονταν χαλκό, κατά την Ρωμαϊκή εποχή. Εκτιμάται ότι έγινε γνωστός περίπου το 9.000 π.Χ.

Καθώς ο χαλκός απαντάται σε πολλά μέρη του κόσμου, δεν προκαλεί έκπληξη το γεγονός ότι ήταν το πρώτο μέταλλο που αξιοποιήθηκε από τον άνθρωπο και, αφού ήταν ο δεύτερος μετά το σίδηρο στη χρησιμότητά του ανά τους αιώνες, ονομάστηκε ο ακρογωνιαίος λίθος του πολιτισμού. Ο προϊστορικός άνθρωπος ανακάλυψε ότι, αν κατεργαστεί τον καθαρό χαλκό με πέτρες, μπορούσε να τον κάνει αιχμηρό και έτσι να κατασκευάσει μια ποικιλία όπλων, που σύμφωνα με τις εκτιμήσεις των ιστορικών, οι πρώτες τέτοιου είδους χρήσεις χαλκού έγιναν περίπου το 5000 π.Χ. ή και νωρίτερα.

Οι Αιγύπτιοι πιστεύεται ότι έλαβαν τον χαλκό τους με αναγωγή του βασικού ανθρακικού χαλκού (Μαλαχίτη, $Cu_2(OH)_2CO_3$) που ελήφθη από κάρβουνο από πυρκαγιές στο Σινά, και μικρά χυτά αντικείμενα που έχουν βρεθεί και χρονολογούνται από το 3500 π.Χ.. Οι εκτιμήσεις έδωσαν ότι η συνολική παραγωγή της Αρχαίας Αιγύπτου για πάνω από 1500 χρόνια ήταν περίπου 10.000 τόνοι χαλκού. Λίγο μετά από αυτό, άρχισαν να εμφανίζονται μπρούντζοι (κράματα χαλκού-κασσίτερου), τα οποία κράματα προφανώς σχηματίστηκαν από την σκόπιμη ανάμειξη κασσίτερου σε λιωμένο χαλκό και όχι από τη εξόρυξη των φυσικών μεταλλευμάτων κασσίτερου-χαλκού. Ο μύθος σχετικά με τη λεγόμενη χαμένη τεχνική σκλήρυνσης του χαλκού μπορεί κάλλιστα να είναι αβάσιμος επειδή η προσεκτική ανάλυση και μελέτη παλαιών μπρούντζων, μπορεί να αποκαλύψει τις χημικές και φυσικές τους ιδιότητες παρέχοντας πλήρη κατανόηση του τρόπου με τον οποίο οι Αρχαίοι χρησιμοποιούσαν το χαλκό και τα κράματά του [40].

Στις μέρες μας, μπορούν να παραχθούν κράματα που είναι πολύ ανώτερα από κάθε άποψη. Η έλευση του ορείχαλκου (κράματα χαλκού-ψευδαργύρου) ήρθε πολύ αργότερα από εκείνη του μπρούντζου, με το παλαιότερο γνωστό παράδειγμα ορείχαλκου να είναι ένα ρωμαϊκό νόμισμα που κόπηκε κατά τη διάρκεια της βασιλείας του Αυγούστου (27 π.Χ.). Σε αντίθεση με το μπρούντζο, ο ορείχαλκος κατασκευάστηκε από την τήξη μεταλλευμάτων χαλκού-ψευδαργύρου και μόλις το 1781 αναπτύχθηκε η σύγχρονη διαδικασία κατασκευής ορείχαλκου με άμεση σύντηξη χαλκού και ψευδαργύρου.

Η αντίσταση του χαλκού στη διάβρωση φαίνεται ότι εκτιμήθηκε από τους αρχαίους Αιγυπτίους, καθώς χρησιμοποιούσαν χάλκινες ταινίες και καρφιά στην κατασκευή πλοίων και χάλκινους σωλήνες για τη μεταφορά νερού. Είναι αξιοσημείωτο ότι μερικά από αυτά τα προϊόντα έχουν επιβιώσει σε καλή κατάσταση για χιλιετίες. Η εποχή του μπρούντζου έφτασε στο αποκορύφωμά της κατά τη Ρωμαϊκή εποχή όταν ο χαλκός και ο μπρούντζος χρησιμοποιήθηκαν σε μεγάλες ποσότητες για όπλα, νομίσματα, οικιακά σκεύη, αγάλματα, στην αρχιτεκτονική και τα έπιπλα [41-42].



Εικόνα 6. Όπλα, Νομίσματα, Οικιακά Σκεύη και Αγάλματα από Χαλκό

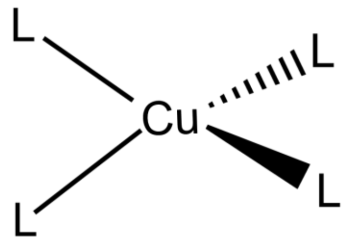
Ωστόσο, με την κατάρρευση της Ρώμης, η οποία προκάλεσε αναστάτωση στη βιομηχανία και το εμπόριο, η μεταλλουργία οδηγήθηκε σε κατάρρευση, όμως μέχρι τον 9ο αιώνα οι καμπάνες των εκκλησιών χυτεύονταν σε μπρούτζο, ενώ μέχρι τον 14ο αιώνα κατασκευάζονταν οι οροφές των εκκλησιών από χαλκό και χρησιμοποιούνταν μπρούντζινα κανόνια βάρους περίπου 18 τόνων. Ο χαλκός έπαιξε τον ρόλο του στην εμφάνιση του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς χρησιμοποιήθηκε από τον Volta το 1779 στις ηλεκτρικές του μπαταρίες, από τον Faraday το 1831 κατά τη διάρκεια πειραμάτων για τον ηλεκτρομαγνητισμό και, κυρίως, από τον Morse, ο οποίος, το 1832, μετέδωσε ηλεκτρικά σήματα πάνω σε 1700 ft (518 m) χάλκινου σύρματος που αποτέλεσαν την πρώτη τηλεγραφική γραμμή. Σήμερα η ηλεκτρική βιομηχανία είναι ένας από τους μεγαλύτερους καταναλωτές του χαλκού.

Οξειδωτικές καταστάσεις

Ο χαλκός γενικά απαντάται στις οξειδωτικές καταστάσεις +3,+2,+1. Μικρότερες της +1 οξειδωτικές καταστάσεις δεν παρατηρήθηκαν στο χαλκό όπως σε άλλα στοιχεία μετάπτωσης. Η σπουδαιότερη οξειδωτική κατάσταση για το χαλκό είναι η +2 που αντιστοιχεί σε ηλεκτρονική απεικόνιση της εξώτατης στιβάδας του ιόντος $3d^9$. Έγχρωμα ιόντα δίνουν μόνο οι οξειδωτικές καταστάσεις +2 και +3 οι οποίες αντιστοιχούν σε χημεία στοιχείων μετάπτωσης με δομή $3d^9$ και $3d^8$ αντίστοιχα. Αυτό συμβαίνει γιατί σε αυτές τις δομές είναι δυνατή d-d ηλεκτρονική μετάπτωση [43].

Ενώσεις του Cu^I

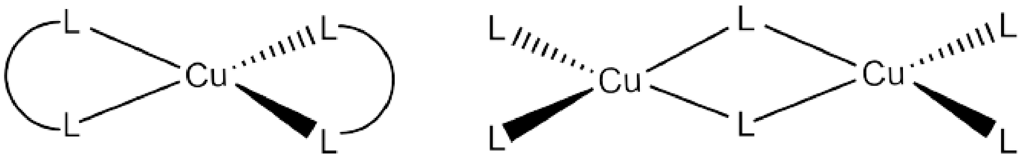
Σε αυτήν την κατάσταση οξείδωσης, ο χαλκός έχει ένα πλήρως κατειλλημένο 3d τροχιακό και οι ενώσεις αυτές του χαλκού(I) είναι συνήθως λευκές και διαμαγνητικές. Ο πιο κοινός αριθμός ένταξης που λαμβάνει ο χαλκός (I) είναι τέσσερα, καθώς το άτομο του μετάλλου περιβάλλεται τετραεδρικά από τους τέσσερις υποκαταστάτες. Η πλειοψηφία των ενώσεων Cu^I υιοθετούν τετραεδρική γεωμετρία τόσο σε διακριτά ιόντα ή μόρια, όσο και σε πολυμερικές δομές που βρίσκονται σε κρυσταλλική κατάσταση. Επίσης γνωστοί αριθμοί ένταξης είναι δύο (γραμμικό) και τρία (επίπεδο τριγωνικό) αλλά είναι πολύ σπάνιοι.



Εικόνα 7. Αναπαράσταση τετραεδρικής γεωμετρίας του Cu^I

Διδοντικοί Υποκαταστάτες που περιέχουν άτομα της 5ης ομάδας

Κατά κύριο λόγο, τα σύμπλοκα που προέρχονται από διδοντικούς υποκαταστάτες έχουν μοριακό τύπο $CuX(L\text{-}L)_2$ και η δομή συνήθως καθορίζεται από τον τύπο του υποκαταστάτη L-L. Εάν ο υποκαταστάτης δεν είναι σε θέση να σχηματίσει ένα χηλικό άλας εξαιτίας, για παράδειγμα, δυσμενούς στερεοχημικής θέσης των μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων, το σύμπλοκο τότε είναι πολυμερές με τον υποκαταστάτη να λειτουργεί ως γέφυρα μεταξύ των ατόμων του χαλκού [39].



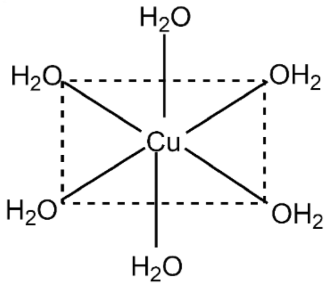
Εικόνα 8. Αναπαράσταση τετραεδρικής γεωμετρίας του Cu^{I} για ένταξη με διδοντικούς υποκαταστάτες

Ενώσεις του Cu^{II}

Οι συνήθεις αριθμοί ένταξης που υιοθετούνται από τον χαλκό (II) είναι τέσσερα, πέντε και, συνηθέστερα, έξι.

Τα διάφορα σύμπλοκα του χαλκού μπορούν να παρασκευαστούν με αντικατάταση των μορίων νερού του ένυδρου ιόντος $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, από διάφορους υποκαταστάτες. Οι κοινοί αριθμοί ένταξης του Cu(II) είναι 4, 5 και 6, όπως προαναφέρθηκε, αλλά οι κανονικές γεωμετρίες είναι σπάνιες και η διάκριση μεταξύ τετραγωνικών και τετραγωνικώς παραμορφωμένων οκταεδρικών συμπλόκων γενικά είναι ασαφής.

Η γεωμετρία του $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ είναι οκταεδρική με τα μήκη των τεσσάρων δεσμών Cu-O που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με τον Cu να είναι ίσα μεταξύ τους, και μικρότερα από τα μήκη Cu-O των δεσμών που είναι κάθετοι σε αυτό το επίπεδο (αξονικοί δεσμοί) και είναι επίσης ίσοι μεταξύ τους. Έτσι το ιόν έχει γεωμετρία παραμορφωμένου οκταέδρου όπως φαίνεται στη **Εικόνα 10**.



Εικόνα 9. Η δομή του $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$

Η κλασική οκταεδρική γεωμετρία ωστόσο είναι πολύ σπάνια, λόγω της παρουσίας του ένατου 3d ηλεκτρονίου που προκαλεί παραμόρφωση της οκταεδρικής γεωμετρίας του υποκαταστάτη (φαινόμενο Jahn-Teller) με αποτέλεσμα άλλοτε την συμπίεση και άλλοτε την επιμήκυνση του οκτάεδρου.

Ο Χαλκός στην Κατάλυση

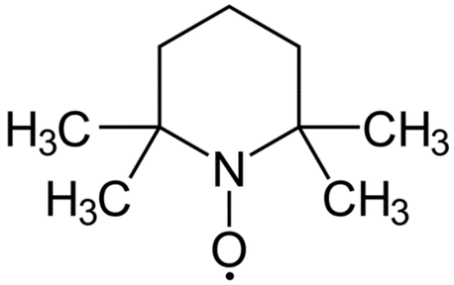
Η αυξανόμενη περιβαλλοντική συνείδηση της σύγχρονης κοινωνίας ωθεί τη χημική κοινότητα να αναπτύξει καταλυτικά συστήματα που επιτρέπουν χημικές διεργασίες με μειωμένο περιβαλλοντικό αντίκτυπο (παράγοντας E) [44].

Οι καταλυτικές αντιδράσεις των μετάλλων μετάπτωσης (TMCR) κατέχουν εξέχουσα θέση μεταξύ των σύγχρονων συνθετικών μεθόδων σε βιομηχανικά και ακαδημαϊκά εργαστήρια [45]. Η εξαιρετική εκλεκτικότητα και η συμβατότητα των λειτουργικών ομάδων με τα μέταλλα μετάπτωσης, προσφέρουν ικανές συνθετικές εναλλακτικές λύσεις για την παρασκευή πολύπλοκων φυσικών προϊόντων, φαρμακευτικών προϊόντων, ετεροκυκλικών ενώσεων, αγρο-χημικών, πολυμερών κλπ. [45-46]. Η αφθονία του χαλκού, σε συνδυασμό με την ποικίλη χημεία του και το χαμηλό κόστος, τον καθιστούν ελκυστική εναλλακτική λύση έναντι πολύτιμων μετάλλων (όπως Pd, Pt, Au, Rh, Ir) για χρήση στην οργανική σύνθεση [47]. Στην πραγματικότητα, οι καταλυτικές αντιδράσεις με χαλκό έχουν μελετηθεί παλιότερα από αυτές με παλλάδιο, καθώς πράγματι, οι αντιδράσεις Ullmann (αντίδραση σύζευξης μεταξύ αρυλοαλογονιδίων με τη χρήση χαλκού ως καταλύτη) [47-48] και οι αντιδράσεις Glaser (η παλαιότερη ακετυλενική σύζευξη βασισμένη σε άλατα χαλκού με οξυγόνο ως οξειδωτικό) μελετώνται για περισσότερα από 100 χρόνια. Αν και είναι λιγότερο ενεργός από τα ευγενή μέταλλα (όπως Pd ή Rh), το οξείδιο του χαλκού (CuO) έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στην αντίδραση Ullmann για το σχηματισμό δεσμών C-N, C-O και C-S, οι οποίοι είναι κυρίαρχοι δεσμοί σε ενώσεις βιολογικού και φαρμακευτικού ενδιαφέροντος [49].

Ακόμη, η δυνατότητα σχηματισμού συγκεκριμένων γεωμετριών γύρω από το κέντρο του χαλκού και η παρουσία μιας ρίζας που μπορεί να συνδεθεί με το κέντρο του χαλκού προσφέρει μια πλατφόρμα για την ανάπτυξη διαφορετικών ομογενών καταλυτικών συστημάτων με βάση το χαλκό [50].

TEMPO

Καταλυτικά συστήματα με βάση το χαλκό (Cu^{I} ή Cu^{II}), πιο συγκεκριμένα σε συνδυασμό με την (2,2,6,6-τετραμεθυλπιπεριδιν-1-υλ)-N-οξυλ-ρίζα ($TEMPO^{\cdot}$) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μοριακό O_2 ή αέρα ως οξειδωτικό, τα τελευταία χρόνια έχει αποδειχθεί ότι είναι εξαιρετικά αποτελεσματικά για τον μετασχηματισμό ενός μεγάλου φάσματος πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών στις αντίστοιχες αλδεΰδες και κετόνες [51].



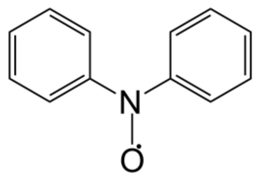
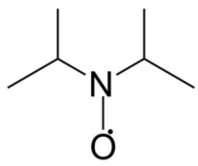
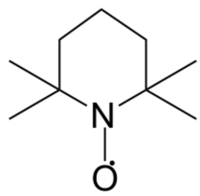
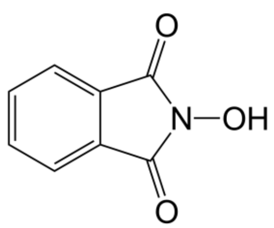
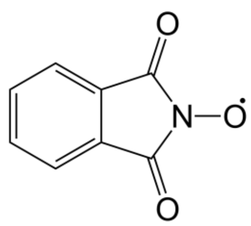
Εικόνα 10. Δομή της (2,2,6,6-τετραμεθυλπιπεριδιν-1-υλ) N-οξυλ ρίζας ($TEMPO^{\cdot}$)

Οι ρίζες νιτροξυλίου περιέχουν τη N,N-μη-υποκατεστημένη ομάδα NO με ένα μη συζευγμένο ηλεκτρόνιο, που απεντοπίζεται από τον δεσμό αζώτου-οξυγόνου και το οποίο (συνήθως) είναι ανενεργό στον αέρα και την υγρασία, επιτρέποντας τον εύκολο χειρισμό και την αποθήκευση [51]. Μία από τις πιο δημοφιλείς ρίζες νιτροξυλίου είναι η (2,2,6,6-τετραμεθυλπιπεριδιν-1-υλ) N-οξυλ ρίζα ($TEMPO^{\cdot}$, **Εικόνα 11**), μία εξαιρετικά σταθερή ρίζα, η οποία έχει βρει πολλές εφαρμογές στην οργανική σύνθεση από τότε που συντέθηκε για πρώτη φορά από τους Lebelev και Kazarnowskii το 1960 [52].

Εικόνα 11. Δείγματα TEMPO. και 4-hydroxy-TEMPO

Οι ρίζες νιτροξυλίου μπορούν να ταξινομηθούν, με βάση τις ιδιότητες και τις εφαρμογές τους (**Πίνακας 1**) [54]. Η πρώτη ομάδα αποτελείται από τις σταθερές ρίζες, συμπεριλαμβανομένων των συζευγμένων και μη συζευγμένων ριζών, ενώ η δεύτερη ομάδα αποτελείται από τις λεγόμενες δραστικές ρίζες. Οι σταθερές ρίζες καταστρέφουν τις ελεύθερες ρίζες και ως εκ τούτου θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως αναστολείς αυτοξείδωσης των ελεύθερων ριζών. Αντίθετα, οι δραστικές ρίζες όπως του N-υδροξυ-φθαλιμιδίου (NHPI) θα μπορούσαν να καταλύουν τις αντιδράσεις αυτοξείδωσης μέσω του σχηματισμού της φθαλιμιδο-N-οξυλ-ρίζας (PINO·) [53-54].

Πίνακας 1. Κατηγορίες ριζών νιτροξυλίου [50]

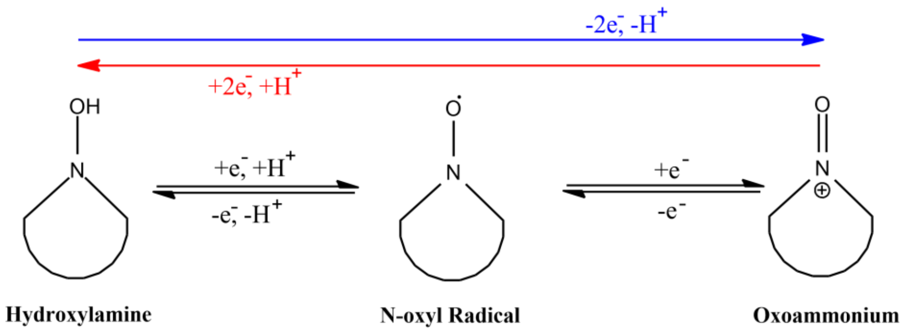
1. Σταθερές (ισχυρές) Ρίζες: Αναστολείς	
1.1.Συζευγμένες	 **Di-phenylnitroxyl radical**
1.2.Μη Συζευγμένες	 **Di-tert-butylnitroxyl radical**  **TEMPO**
2. Δραστικές (λιγότερο ισχυρές) Ρίζες: Καταλύτες	 **NHPI**  **PINO**

TEMPO σε Καταλυτικά Μεταλλικά Σύμπλοκα

Ο συνδυασμός ενός κέντρου ένταξης και ενός τμήματος ηλεκτροενεργού υπο-καταστάτη εντός της ίδιας μοριακής οντότητας, μπορεί να προσφέρει μία σημαντική συνθετική μέθοδο για την απόκτηση ενός αποτελεσματικού καταλύτη για εκλεκτικές αντιδράσεις οξείδωσης ή αναγωγής [55-56]. Στην πραγματικότητα, ενεργοποίηση ενός υποκαταστάτη σε ένα σύμπλοκο με ένα σταθερό (ισχυρό) ριζικό τμήμα έχει επί του παρόντος μεγάλο ενδιαφέρον για το σχεδιασμό νέων συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης ως καταλύτες [57]. Για το σκοπό αυτό, η εμπορικά διαθέσιμη (2,2,6,6-τετραμεθυλπιπεριδιν-1-υλ)-N-οξυλ-ρίζα (TEMPO$^{\cdot}$) έχει εφαρμοστεί ευρέως στην παρασκευή υποκαταστατών βάσεων Schiff, με λειτουργικές ομάδες -OH, -COOH, -CN, $-NH_2$ κ.λπ. Σε αντίθεση με τα ανάλογα με κέντρο άνθρακα, τα N-οξύλια όπως TEMPO, δι-τερτ-βουτυλ-N-οξύλιο, (2,2,3,3-τετραμεθυλ-αζιριδίνης)-N-οξύλιο, (2,2,4,4-τετραμεθυλαζετιδίνης)-N-οξύλιο, (2,2,5,5-τετραμεθυλοπυρρο-λιδίνης)-N-οξύλιο, (9-αζαδι-κυκλο[3.3.1]-νονανίνης)-N-οξύλιο, (2-αζααδαμαντόνης)-N-οξύλιο, φθαλιμίδης-N-οξύλιο, κ.λπ. είναι σταθερές ελεύθερες ρίζες [57-58].

Το μη συζευγμένο ηλεκτρόνιο στις ρίζες N-οξυλίου απομακρύνεται μέσω του δεσμού N-O, ο οποίος μπορεί να περιγραφεί ως δεσμός δύο κέντρων τριών ηλεκτρονίων με τάξη δεσμού N-O 1,5 [59]. Η ενέργεια απεντοπισμού για το μη συζευγμένο ηλεκτρόνιο στον δεσμό δύο κέντρων τριών ηλεκτρονίων είναι περίπου 120 kJ/mol. Σε αντίθεση με τις ρίζες με κέντρο τον άνθρακα, τα N-οξύλια δεν αυτο-τερματίζονται μέσω διμερισμού λόγω της στερικής παρεμπόδισης των μεθυλικών ομάδων των ατόμων άνθρακα στη θέση C-N-C και της δυσμενούς θερμοδυναμικής του ενδόθερμου σχηματισμού δεσμών N-O-O-N, καθώς απαιτεί 117,15 kJ/mol [60]. Ωστόσο, οι δεσμοί ριζών και οι ιδιότητες αναστολέα των ριζών N-οξυλίου, βασίζονται σε αλληλεπιδράσεις τους με ρίζες με κέντρο άνθρακα, που χρησιμοποιούνται ευρέως στην κατάλυση, στην χημεία πολυμερών και υλικών, καθώς και σε βιολογικές διεργασίες [61-62].

Παράλληλα με τις αναστρέψιμες οξειδοαναγωγικές τους ιδιότητες, τα N-οξύλια μπορούν να συμπεριφέρονται ως δότες/δέκτες δεσμών υδρογόνου, ρίζες ή ιόντα τόσο στην οργανομεταλλική κατάλυση όσο και στην κατάλυση μεταλλικών συμπλόκων (Εικόνα 12) [63-64], καθιστώντας τα μοναδικά συνθετικά εργαλεία σε εκλεκτικούς μετασχηματισμούς οργανικών ενώσεων. Για παράδειγμα, μία οξείδωση ενός ηλεκτρονίου ή μια αναγωγή μίας ρίζας N-οξυλίου οδηγεί σε ένα ιόν οξοαμμωνίου ή μιας υδροξυλαμίνης, αντίστοιχα, που μπορεί να είναι βασικά ενδιάμεσα ή μεταβατικές καταστάσεις σε καταλυτικές οξειδώσεις [65]. Μια οξειδωτική ή αναγωγική αλληλομεταφορά δύο ηλεκτρονίων μεταξύ υδροξυλαμίνης και ενός ιόντος οξοαμμωνίου δίνει ένα επιπλέον πλεονέκτημα στη χρήση των N-οξυλίων ως καταλυτών ή ενδιαμέσων, σε συνθετικούς μετασχηματισμούς (**Εικόνα 12**) [66-67].



Εικόνα 12. Οξειδοαναγωγικές Ιδιότητες Ν-οξυλίων [67]

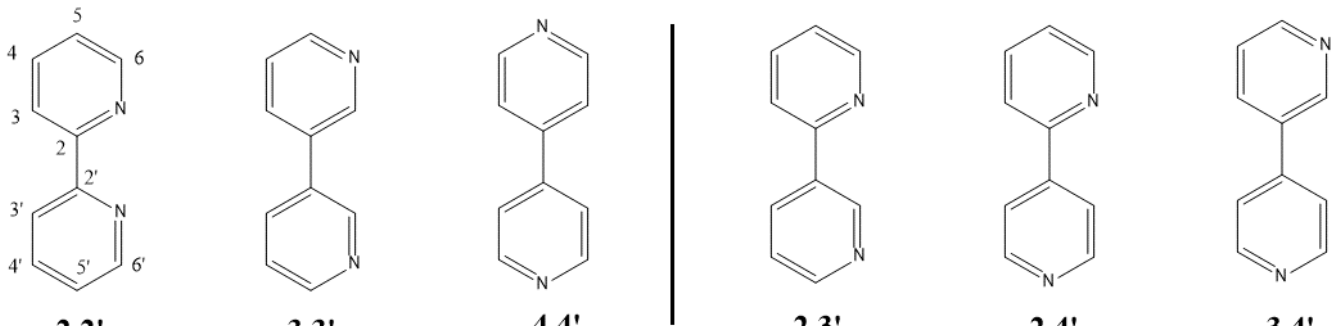
Η πιο σημαντική υπο-ομάδα των σταθερών μη συζευγμένων ριζών είναι το TEMPO και ήταν αυτό που συντέθηκε πρώτο. Το TEMPO μπορεί να οξειδώσει μία σειρά αντιδράσεων [67-68] σε συνδυασμό με ένα μέταλλο όπως ο χαλκός, με τις περισσότερες από τις μελέτες για αυτή τη σταθερή ρίζα, να αναφέρονται στον μετασχηματισμό αλκοολών στις αντίστοιχες καρβονυλικές ενώσεις [69-70].

Ωστόσο, απουσία ενός μετάλλου μετάπτωσης, τα συστήματα με βάση το TEMPO· είναι ασφαλέστερα, φθηνότερα και φιλικότερα προς το περιβάλλον, με τη διαφορά ότι απαιτούνται υψηλά ποσοστά φόρτωσης TEMPO, τα οποία δεν μπορούν να ανακτηθούν μετά την αντίδραση [71]. Αναφορικά με την εκλεκτικότητα του υποστρώματος, τα καταλυτικά συστήματα με TEMPO· είναι περισσότερο εκλεκτικά για βενζυλικές αλκοόλες, ενώ για αλειφατικές αλκοόλες, είτε εμφανίζουν χαμηλή οξειδωτική δραστικότητα, είτε πλήρη μετατροπή σε ένα μείγμα προϊόντων, που περιλαμβάνουν αλδεΰδες και εστέρες (υπερ-οξείδωση) [72].

Υποκαταστάτης Διπυριδίνης

Αρκετά καταλυτικά συστήματα με βάση Cu^{I}/TEMPO και Cu^{II}/TEMPO έχουν αναφερεθεί τα τελευταία χρόνια και αποδείχθηκε ότι εμφανίζουν εξαιρετικά αποτελέσματα για τον μετασχηματισμό μιας σειράς πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών στις αντίστοιχες αλδεΰδες και κετόνες. Τα καταλυτικά συστήματα Cu/TEMPO για αερόβια οξείδωση αλκοολών σε αλδεΰδες διαφέρουν, και ορισμένα χρησιμοποιούν τη 2,2’-διπυριδίνη ως υποκαταστάτη [73].

Συμμετρικά Ισομερή **Ασύμμετρα Ισομερή**



2,2' **3,3'** **4,4'** **2,3'** **2,4'** **3,4'**

Εικόνα 13. Συμμετρικά και Ασύμμετρα Ισομερή Διπυριδίνης

Από την ανακάλυψή του, στα τέλη του δέκατου ένατου αιώνα, ο υποκαταστάτης διπυριδίνης έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στην συμπλοκοποίηση μεταλλικών ιόντων. Είναι δυνατόν να διακριθούν (Εικόνα 13) τα συμμετρικά ισομερή της διπυριδίνης (2,2’, 3,3’, και 4,4’) από τα ασύμμετρα (2,3’, 2,4’, και 3,4’), και από αυτά, μόνο οι 2,3’-και 3,3’-διπυριδίνη βρέθηκαν να είναι φυσικά άφθονες σε ορισμένες ποικιλίες καπνού [74-75].

2,2’-Διπυριδίνη

Εικόνα 14. Δείγμα 2,2’-bpy

Η 2,2′-διπυριδίνη (bipy ή bpy) είναι μια οργανική ένωση με τον τύπο $C_{10}H_8N_2$. Είναι άχρωμο στερεό και αποτελεί ένα σημαντικό ισομερές της οικογένειας της διπυριδίνης. Είναι ένας διδοντικός χηλικός υποκαταστάτης, που σχηματίζει σύμπλοκα με πολλά μέταλλα μετάπτωσης. Τα σύμπλοκα ρουθηνίου και λευκοχρύσου με bpy εμφανίζουν έντονη φωταύγεια, η οποία μπορεί να έχει πρακτικές εφαρμογές.

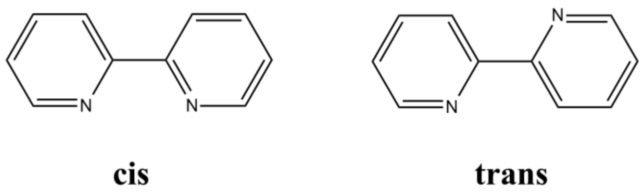
Η 2,2’-διπυριδίνη έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως συνδετικός χηλικός υποκαταστάτης μετάλλων λόγω της ισχυρής οξειδοαναγωγικής σταθερότητάς της και της ευκολίας χρήσης. Σε αντίθεση με άλλους υποκαταστάτες, όπως η κατεχόλη, η οποία είναι δι-ανιονική, και τα παράγωγα του ιόντος ακετυλακετόνης, τα οποία είναι μονο-ανιονικά, η 2,2’-διπυριδίνη είναι ένας ουδέτερος υποκαταστάτης. Σχηματίζει έτσι φορτισμένα σύμπλοκα με μεταλλικά κατιόντα, και αυτή η ιδιότητα έχει αξιοποιηθεί στο σχεδιασμό και τη σύνθεση συμπλόκων μετάλλου-διπυριδίνης.

Η 2,2’-διπυριδίνη και τα παράγωγά της έχουν λάβει μία άνευ προηγουμένου προσοχή λόγω της αξιοσημείωτης χημείας τους, τόσο ως ενώσεις από μόνες τους όσο και λόγω της εξαιρετικής χημείας ένταξης που εμφανίζουν. Σε αντίθεση με πολλά άλλα κοινά σύμπλοκα υποκαταστάτη όπως π.χ. κυκλοπενταδιενύλια και φωσφίνες, είναι εξαιρετικά σταθερά σε υδατικό διάλυμα και στο οξυγόνο της ατμόσφαιρας, διευκολύνοντας έτσι την παρασκευή και τη μακροχρόνια αποθήκευσή τους.

Τα τελευταία τριάντα χρόνια έχουν περιγραφεί για σχεδόν κάθε μέταλλο του περιοδικού πίνακα, σύμπλοκα με 2,2’-διπυριδίνη. Αυτός ο χηλικός υποκαταστάτης διαθέτει δύο άτομα αζώτου που συνδέονται στο μεταλλικό κέντρο, σε μια σχεδόν ιδανική διαμόρφωση, με μοναδικό περιορισμό κατά τον σχηματισμό του συμπλόκου, την περιστροφή περί του δεσμού μεταξύ των δύο δακτυλίων πυριδίνης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα εξαιρετικά σταθερά μόρια, ακόμη και με τα πιο ασταθή μεταλλικά ιόντα [73].

Παρασκευάζεται από την αφυδρογόνωση της πυριδίνης χρησιμοποιώντας Raney Ni:

$$2C_5H_5N \rightarrow (C_5H_4N)_2 + H_2$$

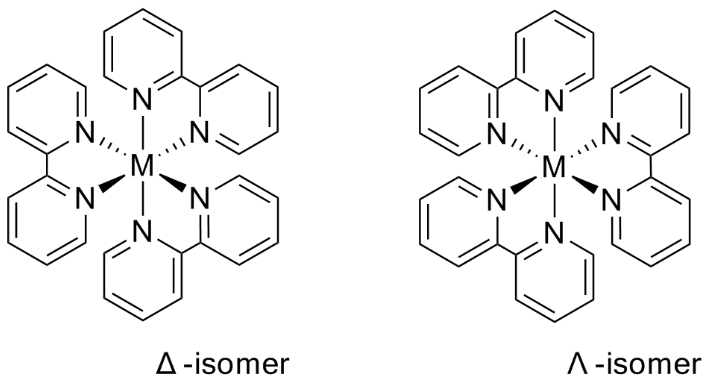


Εικόνα 15. Γεωμετρικές Διαμορφώσεις της 2,2'-bipyridine

Συνήθως, η μη υποκατεστημένη 2,2'-διπυριδίνη σχηματίζει με τα άτομα αζώτου της τη διαμόρφωση cis, ωστόσο, η χαμηλότερη ενεργειακή διαμόρφωση τόσο σε στερεή κατάσταση όσο και σε διάλυμα είναι στην πραγματικότητα ομοεπίπεδη, με τα άτομα αζώτου σε trans θέση μεταξύ τους. Η μονοπρωτονιωμένη διπυριδίνη υιοθετεί τη διαμόρφωση cis.

Υποκαταστάτες που περιέχουν δύο ή περισσότερες μονάδες 2,2'-διπυριδίνης μπορούν κατ' αρχήν να χρησιμοποιηθούν ως γέφυρες για σύνδεση μεταλλικών κέντρων σε μια καλά καθορισμένη χωρική διάταξη.

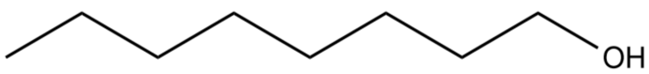
Στα σύμπλοκα "tris (bipy)" τρία μόρια διπυριδίνης εντάσσονται σε ένα μεταλλικό ιόν, ως $[M(bpy)_3]^{n+}$ (M= μεταλλικό ιόν, Cr, Fe, Co, Ru, Rh και ούτω καθεξής & bpy= 2,2′-διπυριδίνη). Αυτά τα σύμπλοκα έχουν εξι-υποκατεστημένες οκταεδρικές δομές και διαθέτουν δύο εναντιομερή όπως φαίνονται παρακάτω [73]:



Εικόνα 16. Εναντιομερικές Διαμορφώσεις του $[M(bpy)_3]^{n+}$

1-Οκτανόλη

Η 1-Οκτανόλη, επίσης γνωστή και ως Οκταν-1-όλη, είναι η οργανική ένωση με μοριακό τύπο $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$ και έντονη οσμή. Είναι μία πρωτοταγής αλκοόλη μακράς-ευθύγραμμης αλυσίδας που χρησιμοποιείται στη σύνθεση εστέρων για χρήση τους σε αρώματα και καρυκεύματα. Μπορεί να συντεθεί από καπρικούς εστέρες μέσω καταλυτικής υδρογόνωσης. Έχει σχετικά υψηλό σημείο βρασμού, χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και μέτριο ιξώδες. Το σημείο ανάφλεξης είναι 81^oC και δεν θεωρείται ιδιαίτερα εύφλεκτη, αν και το σημείο αυτοανάφλεξης είναι στους 245^oC. Χρησιμοποιείται ευρέως ως διαλύτης εκχύλισης στην αναλυτική χημεία.



Εικόνα 17. Δομή 1-Οκτανόλης [76]

Αξιοσημείωτο είναι ότι η N-Οκτανόλη ανήκει στην ομάδα των χαμηλών λιπαρών αλκοολών, των οποίων οι φυσικές ιδιότητες επιβάλλουν περιορισμούς στην εφαρμογή των προσεγγίσεων της πράσινης χημείας. Έχει έντονη μυρωδιά και οι εστέρες της οκτανόλης, όπως ο οξικός οκτυλεστέρας, εμφανίζονται ως συστατικά αιθέριων ελαίων. Η 1-οκτανόλη χρησιμοποιείται επίσης για την αξιολόγηση της λιποφιλίας φαρμακευτικών προϊόντων [76].

Ένα από τα απαιτούμενα προϊόντα οξείδωσης της n-οκτανόλης είναι η οκτανάλη ή καπρυλική αλδεΰδη, η οποία απαντάται στη φύση στα έλαια εσπεριδοειδών και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στο εμπόριο ως συστατικό σε αρώματα και σε πρόσθετα γεύσης στη βιομηχανία τροφίμων.

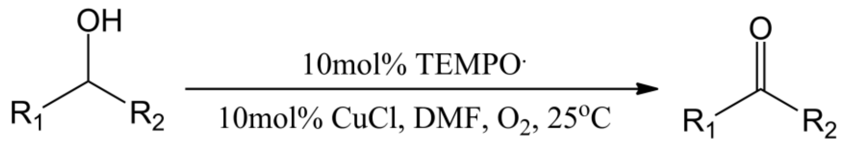
Επιπλέον, χρησιμοποιείται συχνά σε συγκριτικές μελέτες καταλυτικής δραστικότητας στην οξείδωση των αλκοολών, ως ιδανικό μοντέλο πρωτοταγών αλκοολών μακράς αλυσίδας. Ωστόσο, μεταξύ αυτών, υπάρχουν λίγες μελέτες όπου έχουν εφαρμοστεί ήπιες συνθήκες για αποτελεσματική και εκλεκτική οξείδωση n-οκτανόλης [77].

II. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

Καταλυτικές Αντιδράσεις-Μηχανισμός

Τα πρώτα ομογενή καταλυτικά συστήματα χαλκού με ρίζα νιτροξυλίου, για αερόβια οξείδωση αλκοολών, εντοπίστηκαν σχεδόν πριν από 50 χρόνια, όταν οι Brackman και Gaasbeek ανέφεραν την οξείδωση της μεθανόλης με ένα σύστημα συγκαταλύτη [(φαιναν-θρολίνη)Cu^{II}/δι-τερτ-βουτυλ-νιτροξυλίου].

Το 1984, ο Semmelhack και οι συνεργάτες του ανακοίνωσαν το πρώτο καταλυτικό σύστημα CuI/TEMPO χωρίς υποκαταστάτη. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) σε ατμόσφαιρα O_2 [79]. Πλήρης μετατροπή της αλκοόλης σε αλδεΰδη ήταν πιθανή για πρωτοταγείς βενζυλικές και αλλυλικές αλκοόλες, χωρίς περαιτέρω οξείδωση της αλκοόλης. Ωστόσο, βρέθηκε ότι οι αλειφατικές αλκοόλες ήταν λιγότερο δραστικές και απαιτούσαν 2 ισοδύναμα χαλκού, για να επιτευχθούν καλές αποδόσεις προϊόντος. Επιπλέον, διαπίστωσαν ότι το καταλυτικό αυτό σύστημα λειτουργούσε καλύτερα για την οξείδωση των πρωτοταγών αλκοολών έναντι των δευτεροταγών, ακόμη και με παρουσία περίσσειας δευτεροταγών αλκοολών [79-81].



Εικόνα 18. Καταλυτικό σύστημα CuI/TEMPO· σε διαλύτη DMF για την αερόβια οξειδώση αλκοολών

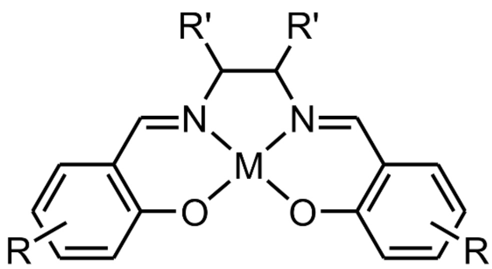
Αξιοσημείωτο παράδειγμα είναι η οξείδωση βενζυλικής αλκοόλης από ένα καταλυτικό σύστημα (bpy)CuI/TEMPO που χρησιμοποιεί CH_3CN ως διαλύτη. Πλήρης μετατροπή της βενζυλικής αλκοόλης επιτυγχάνεται σε περίπου 30 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας τον ατμοσφαιρικό αέρα ως οξειδωτικό. Αντίθετα, η οξείδωση των αλειφατικών αλκοολών είναι πιο αργή, απαιτώντας συχνά 20−24 ώρες για να ολοκληρωθεί σε παρόμοιες συνθήκες.

Παρόμοια καταλυτικό σύστημα Cu/νιτροξυλικής ρίζας έχει αναφερθεί πολύ πρόσφατα για μια σειρά αερόβιων αντιδράσεων οξείδωσης.

Το 2000, ο Knochel και οι συνεργάτες του μελέτησαν ένα καταλυτικό σύστημα Cu/TEMPO. που χρησιμοποιεί ένα μείγμα χλωροβενζολίου/υπερφθορο-οκτανίου ($PhCl/C_8F_{18}$) ως διφασικό σύστημα διαλυτών σε συνδυασμό με υποκαταστάτες 2,2-διπυριδίνης (bpy) με φθοροαλκυλικό υποκαταστάτη [82-83]. Πραγματοποιώντας την αντίδραση στους 90°C, ένα ευρύ φάσμα πρωτοταγών και δευτεροταγών βενζυλικών, αλλυλικών και αλειφατικών αλκοολών θα μπορούσε να οξειδωθεί στα αντίστοιχα καρβονυλικά προϊόντα. Η οξείδωση των βενζυλικών αλκοολών βρέθηκε να είναι ταχύτερη από την οξείδωση των αλειφατικών αλκοολών, ενώ για τα δευτερογενή υποστρώματα αλκοολών, η οξείδωση της αλκοόλης εξαρτούνταν σε μεγάλο βαθμό από το στερεοχημικό περιβάλλον και τις παρεμποδίσεις αυτού, στη λειτουργικότητα της αλκοόλης.

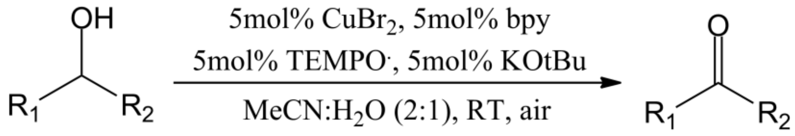
Αργότερα, το 2002, οι Ansari και Gree ανέφεραν ένα σύστημα χλωριούχου μονοσθενούς χαλκού (CuCl)/TEMPO σε ένα ιοντικό υγρό, εξαφθοροφωσφορικό 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ([bmim]PF6), αντί για έναν παραδοσιακό οργανικό διαλύτη για αερόβια οξείδωση αλκοόλης [84]. Αυτό το καταλυτικό σύστημα χρησιμοποιήθηκε για την αποτελεσματική οξείδωση των υποστρωμάτων αλκοόλης στα αντίστοιχα καρβονυλικά προϊόντα τους, χωρίς ενδείξεις υπεροξείδωσης σε καρβοξυλικά οξέα, στην περίπτωση των πρωτοταγών αλκοολών. Η μετατροπή των βενζυλικών και αλλυλικών αλκοολών βρέθηκε να είναι ταχύτερη και πιο αποτελεσματική από ό,τι για τις αλειφατικές αλκοόλες [85].

Το 2003 ο Punniyamurthy και οι συνεργάτες του μελέτησαν ένα καταλυτικό σύστημα, που χρησιμοποιούσε ένα σύμπλεγμα Cu^{II} τύπου salen και H_2O_2 ως οξειδωτικό. Ενώ οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώθηκαν περαιτέρω στα αντίστοιχα καρβοξυλικά ανάλογά τους, η οξείδωση των δευτεροταγών αλκοολών στις αντίστοιχες κετόνες ήταν γρήγορη [86].



Εικόνα 19. Σύμπλοκο τύπου salen

Ο Sheldon και οι συνεργάτες τους βελτίωσαν το καταλυτικό σύστημα που αναφέρθηκε προηγουμένως, αναπτύσσοντας ένα καταλυτικό σύστημα βρωμιούχου χαλκού(II) ($Cu^{II}Br_2$)/TEMPO· με 2,2'-διπυριδίνη (bpy) ως υποκατατσάτη και τερτ-βουτοξείδιο του καλίου (KOtBu) ως βάση σε μίγμα διαλυτών ακετονιτριλίου (MeCN) και H_2O (σύστημα 2:1) με οξειδωτικό τον ατμοσφαιρικό αέρα. Αυτό θα μπορούσε να οξειδώσει επιτυχώς τις αλειφατικές αλκοόλες σε υψηλές θερμοκρασίες και αυξημένο φορτίο καταλύτη [87].



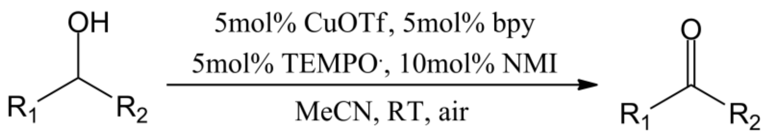
Εικόνα 20. Καταλυτικό σύστημα (bpy)$CuBr_2$/TEMPO·/KOtBu σε διαλύτη CH_3CN:H_2O (2:1) για αερόβια οξείδωση αλκοολών

Λίγα χρόνια αργότερα, το 2007, ο Mannam και οι συνεργάτες του ανέφεραν ένα καταλυτικό σύστημα CuCl/1,4-διαζαδικυκλο [2.2.2] οκτανίου (DABCO) με TEMPO για την οξείδωση των αλκοολών σε τολουόλιο στους 100^{o}C [88]. Το μοριακό οξυγόνο χρησίμευε ως οξειδωτικό και το νερό ήταν το μόνο παραπροϊόν της αντίδρασης. Βρέθηκε ότι η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης ήταν σχεδόν η ίδια με ή χωρίς βάση σε ένα σύστημα διαλυτών τολουολίου. Αυτό το σύστημα χρησιμοποιήθηκε για την οξείδωση πρωτοταγών, βενζυλικών και αλλυλικών αλκοολών, χωρίς περαιτέρω οξείδωση των αλκοολών. Ωστόσο, απαιτήθηκαν μεγαλύτεροι χρόνοι αντίδρασης για τις δευτεροταγείς βενζυλικές αλκοόλες και η οξείδωση των αλειφατικών αλκοολών απαιτούσε τον μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης [88].

Όλα τα πρόσφατα αναφερθέντα αερόβια καταλυτικά συστήματα με βάση Cu για οξείδωση αλκοολών, κατά κύριο λόγο πρωτοταγών αλκοολών, περιλαμβάνουν την 1-οξυλ-ρίζα 2,2,6,6-τετραμεθυλπιπεριδίνης (TEMPO·). Η ρίζα νιτροξυλίου, από μόνη της, δεν μπορεί να καταλύσει την οξείδωση των αλκοολών από μοριακό οξυγόνο και στηρίζεται στη βοήθεια ενός συγκαταλύτη για την ενεργοποίηση του οξειδωτικού [89]. Πιο χρησιμοποιούμενες είναι οι ενώσεις ένταξης πρώτης σειράς μετάλλων μετάπτωσης και συγκεκριμένα τα σύμπλοκα χαλκού όπου φέρουν διαφορετικούς υποκαταστάτες δότες αζώτου. Στην πραγματικότητα, η σύνδεση του συμπλόκου Cu με TEMPO και μοριακό οξυγόνο, οδηγεί σε πολύ δραστικά καταλυτικά συστήματα για την εκλεκτική οξείδωση πρωτοταγών αλκοολών, όπως της βενζυλικής αλκοόλης προς τη βενζαλδεΰδη [90].

Το 2011, οι Hoover και Stahl ανέφεραν ότι τα άλατα Cu^I εμφάνιζαν καλύτερα αποτελέσματα από τα άλατα Cu^{II} σε ένα σύστημα που χρησιμοποιούσε το NMI ως βάση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα άλατα Cu^I σε συνδυασμό με bpy και NMI σε καθαρό ακετονιτρίλιο είχαν υψηλή δραστικότητα [91-92].

Αυτή η μελέτη έδειξε επίσης ότι το σύστημα Cu/TEMPO μπορεί να οξειδώσει ένα ευρύ φάσμα υποστρωμάτων. Ως μέρος των μελετών τους, εξέτασαν το σύστημα Cu^{I}/TEMPO συγκριτικά με άλλους ομογενείς καταλύτες οξείδωσης. Δοκιμάστηκαν συστήματα $Pd(OAc)_2$/bpy και $RuCl_2(PPh_3)_3$/TEMPO, τα οποία έδειξαν ότι αυτοί οι καταλύτες πολύτιμων μετάλλων δυσκολεύονταν να οξειδώσουν υποστρώματα που περιέχουν αλκένια, αλκίνια, αιθέρες, ομάδες θείου και άζωτου [93].



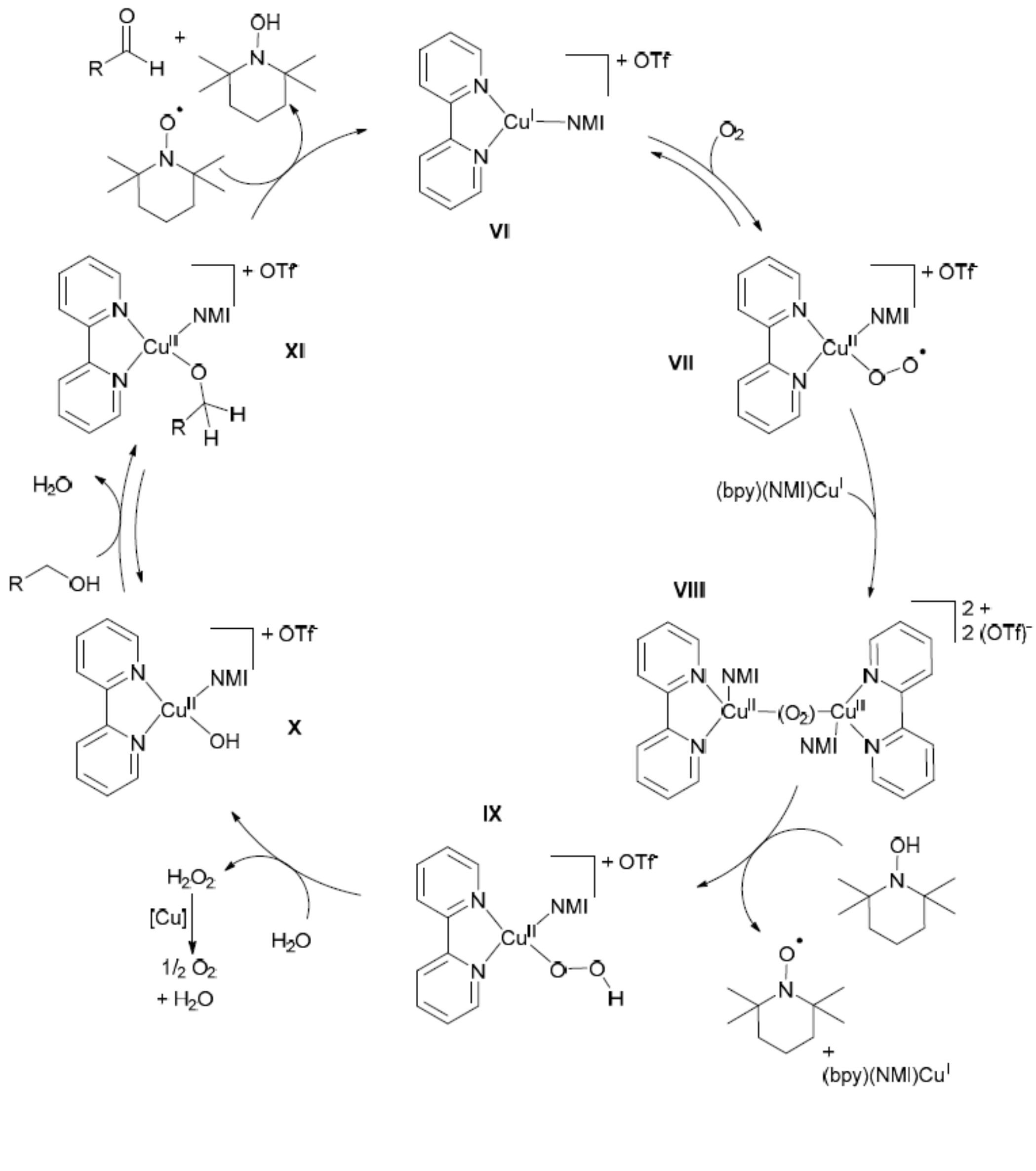
Εικόνα 21. Καταλυτικό σύστημα (bpy)CuOTf/TEMPO·/NMI σε διαλύτη CH_3CN σε ατμόσφαιρα αέρα για αερόβια οξείδωση αλκοολών

Όπως έχουμε αναφέρει, τα συστήματα Cu/TEMPO είναι συχνά εκλεκτικά για τις πρωτοταγείς αλκοόλες έναντι των δευτεροταγών. Αυτή η μελέτη εξέτασε επίσης τη χημειοεκλεκτικότητα χρησιμοποιώντας έναν αριθμό διαφορετικών υποστρωμάτων, μελετώντας τόσο στερικές όσο και ηλεκτρονικές επιδράσεις (για παράδειγμα τη βενζυλική έναντι της αλειφατικής ομάδας). Βρέθηκε ότι οι αλειφατικές αλκοόλες είναι πιο δύσκολο να οξειδωθούν. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το σύστημα (bpy)Cu(OTf)/TEMPO/NMI ήταν πολύ δραστικό και επιτεύχθηκε υψηλή εκλεκτικότητα μεταβάλλοντας το άλας χαλκού ή τη βάση [78,50].

Πίνακας 2. Καταλυτικά συστήματα Cu/TEMPO. για αερόβια οξείδωση αλκοολών

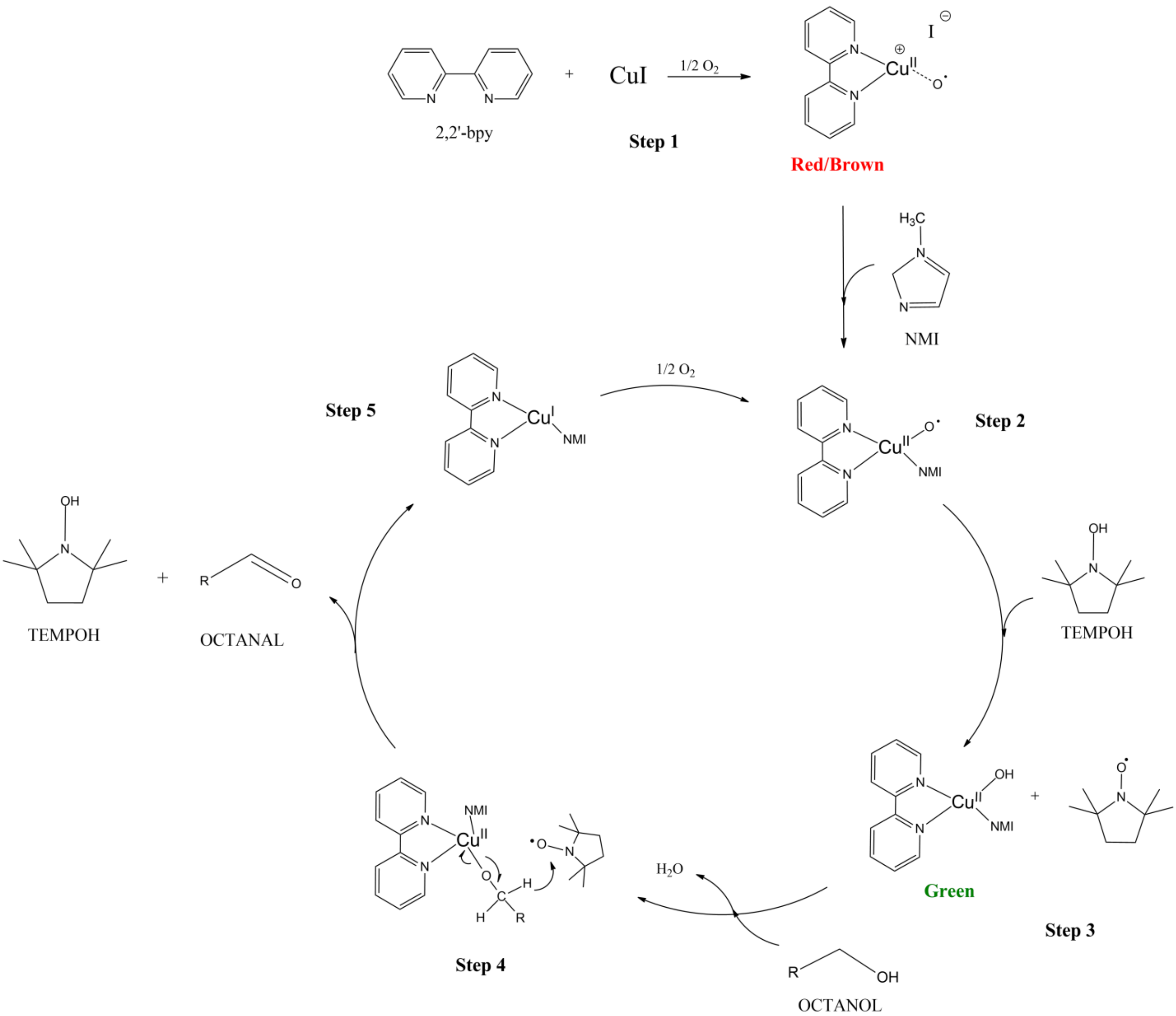
	Semmelhack	**Knochel**	**Ansari & Gree**	**Sheldon**	**Mannam**	**Stahl**
[Cu]	CuCl	Cu	CuCl	$CuBr_2$	CuCl	CuOTf
Υποκαταστάτης	-	Φθοροαλκυλικός υποκ. με Bpy	-	Bpy	DABCO	Bpy
Βάση	-	-	-	KOtBu	-	NMI
Διαλύτης	DMF	$PhCl/C_8F_{18}$	$[bmim]PF_6$	$MeCN/H_2O$	Toluene	MeCN
Βενζυλική Αλκοόλη	**X**	**X**	**X**	**X**	**X**	**X**
Αλλυλική Αλκοόλη	**X**	**X**	**X**	**X**	**X**	**X**
Αλειφατική Αλκοόλη	**-**	**X**	**X**	**X**	**-**	**X**
Δευτεροταγής Αλκοόλη	**-**	**X**	**-**	**-**	**-**	**-**

Οι αρχικές μελέτες για το σύστημα (bpy)Cu(OTf)/TEMPO/NMI από τον Stahl και τους συνεργάτες του επικεντρώθηκαν στην εφαρμογή υποστρώματος και μεθόδων. Ακολούθησαν το 2013 μηχανιστικές μελέτες για αυτό το καταλυτικό σύστημα. Αυτές οι μελέτες είναι οι πιο ολοκληρωμένες μηχανιστικές μελέτες μέχρι σήμερα, καθώς χρησιμοποιήθηκε μία σειρά τεχνικών για να βοηθήσουν στην πρόταση ενός καταλυτικού μηχανισμού. Χρησιμοποιήθηκαν αέρια χρωματογραφία, in situ IR, κυκλική βολταμετρία, φασματοσκοπία EPR και φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού, για λεπτομερείς μελέτες του φαινομένου του κινητικού ισοτόπου. Ο καταλυτικός κύκλος που πρότειναν φαίνεται στο **Σχήμα 1**:



Σχήμα 1. Αναλυτική περιγραφή του μηχανισμού οξείδωσης της βενζυλικής αλκοόλης από το καταλυτικό σύστημα (bpy)Cu(OTf)/TEMPO/NMI από τον Stahl [50, 78]

Ο Stahl και οι συνεργάτες του μελέτησαν επίσης το σύστημα (bpy)CuI/TEMPO/NMI και πρότειναν την μηχανιστική πορεία που φαίνεται στο **Σχήμα 2**.



Σχήμα 2. Μηχανιστική Πορεία για την οξείδωση της 1-Οκτανόλης (όπου R- = C_8H_{17}-) [86]

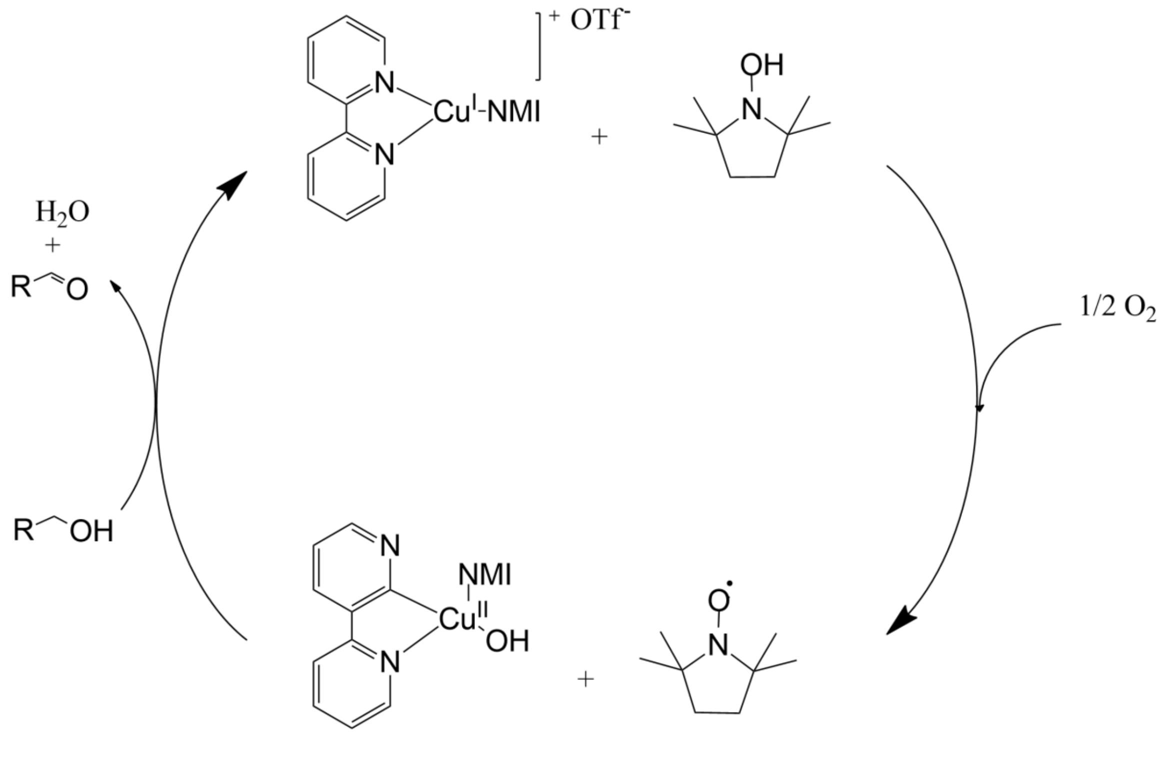
Μία απλή εκδοχή του μηχανισμού που προτάθηκε από τον Stahl και τους συνεργάτες του για το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3** και περιλαμβάνει δύο σημαντικά βήματα [94]:

Βήμα 1: <u>*Οξείδωση του Καταλύτη*</u>

Σε αυτό το βήμα, ο Cu^{I} εισέρχεται στον καταλυτικό κύκλο και συνδέεται με τη 2,2'-bpy και το NMI, σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο Cu^{I}, (bpy)(NMI)Cu^{I}. Με την προσθήκη TEMPOH και παρουσία οξυγόνου, ακολουθεί οξείδωση του Cu^{I} σε Cu^{II} και του TEMPOH σε TEMPO$^{\cdot}$ και τελικά σχηματίζεται το (bpy)(NMI)Cu^{II}-OH. To TEMPO$^{\cdot}$ συμμετέχει στην αντίδραση χωρίς να συνδέεται με το ενδιάμεσο του χαλκού

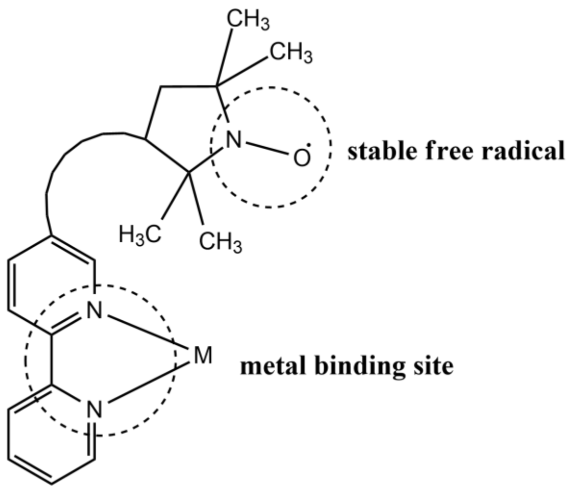
Βήμα 2: <u>*Οξείδωση του υποστρώματος*</u>

Σε αυτό το βήμα, προστίθεται το υπόστρωμα (αλκοόλη) στην αντίδραση με τα (bpy)(NMI)-Cu^{II}-OH και TEMPO$^{\cdot}$ να συμβάλλουν στη οξείδωσή της στην αντίστοιχη αλδεΰδη



Σχήμα 3. Απλή εκδοχή του καταλυτικού μηχανισμού [78]

Πιο πρόσφατα, το 2016, ο Wang και οι συνεργάτες του, αποφάσισαν να ενσωματώσουν ένα στερεοχημικά ογκώδες μόριο κατά τον σχεδιασμό του καταλύτη, εισάγοντας έναν διλειτουργικό υποκαταστάτη, ο οποίος αποτελείται από την bpy ως θέση σύνδεσης του μετάλλου, ομοιοπολικά συνδεδεμένη με μια ρίζα TEMPO (Εικόνα 18) [95]. Άλλες ομάδες ερευνητών προσπάθησαν επίσης να χρησιμοποιήσουν ένα διλειτουργικό υποκαταστάτη στα καταλυτικά συστήματα, αλλά αντιμετώπισαν αρκετούς περιορισμούς όπως στο πεδίο του υποστρώματος, την ανάγκη για υψηλή φόρτωση του καταλύτη καθώς και επίπονη διαδικασία σύνθεσης του διλειτουργικού υποκαταστάτη [96-97]. Ως αποτέλεσμα, ο Wang και οι συνεργάτες του παρέκαμψαν αυτές τις δυσκολίες με την ανάπτυξη του συστήματος καταλύτη Cu^{I}/bpy-TEMPO/NMI που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την οξείδωση μιας ποικιλίας πρωτοταγών (72 έως> 99%) και δευτεροταγών (78 έως 85%) αλκοολών, με μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς τις πρωτοταγείς αλκοόλες έναντι των δευτερογενών αλκοολών. Δυστυχώς, όπως και με πολλά ανάλογα συστήματα, δεν κατάφεραν να οξειδώσουν αποτελεσματικά ένα ευρύ φάσμα υποστρωμάτων δευτερογενών αλκοολών [96].



Εικόνα 22. Bpy-TEMPO [83]

Στην παρούσα ερευνητική μελέτη δεν συντέθηκε το στερεοχημικά ογκώδες μόριο Bpy-TEMPO όπως ανέφερε ο Wang, αλλά στο καταλυτικό σύστημα χρησιμοποιήθηκαν ξεχωριστά bpy και TEMPO κατά αναλογία δηλαδή με τη μέθοδο του Stahl και το **Σχήμα 2**.

III. <u>ΣΚΟΠΟΣ</u>

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή θα γίνει προσπάθεια να αναπτυχθούν νέα εύκολα και αποδοτικά καταλυτικά συστήματα χαλκού, καθώς και να βρεθούν οι βέλτιστες καταλυτικές συνθήκες, για την αερόβια οξείδωση αλκοολών και συγκεκριμένα της 1-Οκτανόλης.

Ακολούθως θα γίνει προσπάθεια ακινητοποίησης κάποιων βασικών αντιδρώντων στην επιφάνεια σίλικας και θα μελετηθεί το ετερογενοποιημένο καταλυτικό σύστημα ως προς την λειτουργικότητά και την αποδοτικότητά του. Επί αυτού συγκεκριμένα, σχεδιάζεται να γίνει σύνθεση των TEMPO@SiO_2, IMDA@SiO_2 και TEMPO-IMDA@SiO_2, τα οποία θα αντικαταστήσουν τα TEMPOH και NMI, αντίστοιχα , που χρησιμοποιούνται στο ομογενές καταλυτικό σύστημα. Στο πλαίσιο της ετερογενοποίησης του καταλυτικού συστήματος θα γίνει προσπάθεια ανακύκλωσης του ετερογενούς καταλύτη χαλκού, εξετάζοντας εάν είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίησή του.

Επίσης, θα γίνουν συστηματικά πειράματα με σκοπό να βρεθεί ο αναλυτικός μηχανισμός της μελετούμενης καταλυτικής αντίδρασης οξείδωσης της 1-Οκτανόλης και τα αποτελέσματά μας θα συγκριθούν με βιβλιογραφικά δεδομένα.

IV. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η συνθετική πορεία που αφορά την οξείδωση της 1-Οκτανολης σύμφωνα με την βιβλιογραφία είναι η εξής:

Σε σφαιρική φιάλη των 25ml, διαλύεται **CuI** (2.4mg, 0.0125mmol) σε 2ml **Ακετονιτρίλιο** (CH_3CN) και το διάλυμα αναδεύεται για 1-2min σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστίθεται **Bpy-TEMPO** (2.2mg, 0.0125mmol). Έπειτα από ανάδευση για 2min, προστίθεται **NMI** (2mg, 0.025mmol) και αφήνεται και πάλι προς ανάδευση για 2min. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (32.5mg, 0.25mmol) που αποτελεί και την αρχή της καταλυτικής αντίδρασης. Το διάλυμα αναδεύεται υπό ατμόσφαιρα αέρα για 6 ώρες. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου(~25^oC) [84].

Ωστόσο, στη δεδομένη μελέτη πραγματοποιήθηκαν ορισμένες αλλαγές στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

Η διαδικασία λοιπόν που ακολουθήθηκε στην παρούσα έρευνα και αφορά την οξείδωση της 1-Οκτανολης είναι η ακόλουθη:

Σε σφαιρική φιάλη των 100ml, διαλύεται **CuI** (24mg, 0.126mmol) σε 20ml **Ακετονιτρίλιο** (CH_3CN) και το διάλυμα αναδεύεται για 2min σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστίθεται **2,2΄-Bpy** (22mg, 0.14mmol) και **4-hydroxy-TEMPO** (22mg, 0.14mmol). Στο στάδιο αυτό παρατηρήθηκαν αλλαγές στο χρώμα του διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα το άχρωμο αρχικό διάλυμα από CuI και διαλύτη, με την προσθήκη 2,2΄-Bpy και TEMPOH άλλαξε σε κόκκινο-καφέ χρώμα. Στη συνέχεια, προστίθεται **NMI** (20mg, 0.24mmol) και αφήνεται και πάλι προς ανάδευση για 5-7min. Με την προσθήκη NMI και το πέρας των 7min, το διάλυμα αποκτά σκούρο πράσινο χρώμα. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (325mg, 2.5mmol) που αποτελεί και την αρχή της καταλυτικής αντίδρασης. Με την προσθήκη της αλκοόλης το χρώμα του διαλύματος δεν εμφανίζει κάποια αλλαγή και διατηρεί το πράσινο χρώμα καθ' όλη τη διάρκεια της καταλυτικής διαδικασίας. Το διάλυμα αναδεύεται υπό ατμόσφαιρα αέρα για 3-4 ώρες. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου(~25^oC).

Για συντομία θα γράφουμε **TEMPOH** αντί για **4-hydroxy-TEMPO**.

1. Εύρεση βέλτιστων καταλυτικών συνθηκών

Ακολουθώντας την παραπάνω πειραματική πορεία για την καταλυτική αντίδραση, έγινε προσπάθεια εύρεσης των βέλτιστων συνθηκών **α)** αλλάζοντας την αναλογία υποστρώματος:καταλύτη **β)** πραγματοποιήθηκαν καταλυτικές αντιδράσεις σε διάφορες τιμές θερμοκρασιών **γ)** έγινε σύνδεση της φιάλης αντίδρασης με συσκευή Reflux καθ' όλη τη διάρκεια της κατάλυσης, για σταθεροποίηση του όγκου του διαλύματος της αντίδρασης **δ)** πραγματοποιήθηκαν καταλυτικές αντιδράσεις με ορισμένα από τα παραπάνω αντιδραστήρια (χωρίς 2,2'-Bpy, χωρίς TEMPOH και χωρίς NMI) και **ε)** έγινε αντικατάσταση του TEMPOH με 4-Amino-TEMPO.

Εκτός όμως από τις αλλαγές στις συνθήκες και τα αντιδραστήρια που αναφέρθηκαν παραπάνω για το ομογενές καταλυτικό σύστημα, μελετήσαμε και αναζητήσαμε τις βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης και στο αντίστοιχο ετερογενές καταλυτικό σύστημα χρησιμοποιώντας **α)** ακινητοποιημένο σε σίλικα TEMPO **β)** ακινητοποιημένο σε σίλικα Ιμιδαζόλιο **γ)** κοινή προσθήκη στο καταλυτικό σύστημα τόσο ακινητοποιημένο σε σίλικα TEMPO όσο και ακινητοποιημένου Ιμιδαζολίου και **δ)** σίλικα στην οποία έχουμε ακινητοποιήσει TEMPO και Ιμιδαζόλιο ταυτόχρονα. Επίσης, **ε)** μελετήθηκε εάν ο καταλύτης έπειτα από τη διαδικασία δ), μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί σε νέα καταλυτική αντίδραση.

Εκτός από το ακινητοποιημένο στην επιφάνεια σίλικας Ιμιδαζόλιο ως IMDA@SiO_2, που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη αντίδραση, χρησιμοποιήθηκαν **στ)** NH_2@SiO_2, αλλά και **ζ)** L_3imid@SiO_2.

1.1.1. Αναλογία [Υποστρώματος:Καταλύτη]

Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών της καταλυτικής αντίδρασης οξείδωσης της 1-Οκτανόλης, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις με διαφορετικές αναλογίες υποστρώ-ματος:καταλύτη, δηλαδή Octanol:CuI, κάθε φορά. Οι αλλαγές που έγιναν στο πρωτόκολλο της αντίδρασης, που αναφέραμε παραπάνω, αφορούν αποκλειστικά αλλαγές στις ποσότητες Ιωδιούχου Χαλκού(Ι) και 1-Οκτανόλης που χρησιμοποιήσαμε σε κάθε περίπτωση.

Οι αναλογίες [αλκοόλη:καταλύτης] ή R, που διερευνήθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι 1)R=20, 2)R=25, 3) R=30, 4) R=40 και 5) R=200.

Κάθε μία από τις παραπάνω αντιδράσεις ξεκινά με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, της αντίστοιχης ποσότητας **CuI**, 20ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 2min σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (22mg, 0.14mmol) και **TEMPOH** (22mg, 0.14mmol). Έπειτα από ανάδευση για 2min, προστίθεται **NMI** (20mg, 0.24mmol) και αφήνεται και πάλι προς ανάδευση για 5-7min. Τέλος, προστίθεται η αντίστοιχη ποσότητα **1-Οκτανόλη** που επιφέρει και την έναρξη της καταλυτικής αντίδρασης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου (~25^{o}C). Οι ποσότητες CuI και 1-Οκτανόλη που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση φαίνονται στον **Πίνακα 2**.

Πίνακας 3. Ομογενή Καταλυτικά Συστήματα για διάφορες αναλογίες υποστρώματος:καταλύτη

	Exp. 12	*Exp.16*	*Exp.17*	*Exp.15*	*Exp.19*	*Exp.14*
CuI	24mg (0.126mmol)	24mg (0.126mmol)	24mg (0.126mmol)	24mg (0.126mmol)	12mg (0.063mmol)	24mg (0.126mmol)
1-Οκτανόλη	325mg (2.5mmol)	410mg (3.15mmol)	492mg (3.78mmol)	650mg (5.0mmol)	325mg (2.5mmol)	3250mg (25mmol)
R	**20**	**25**	**30**	**40**	**40**	**200**

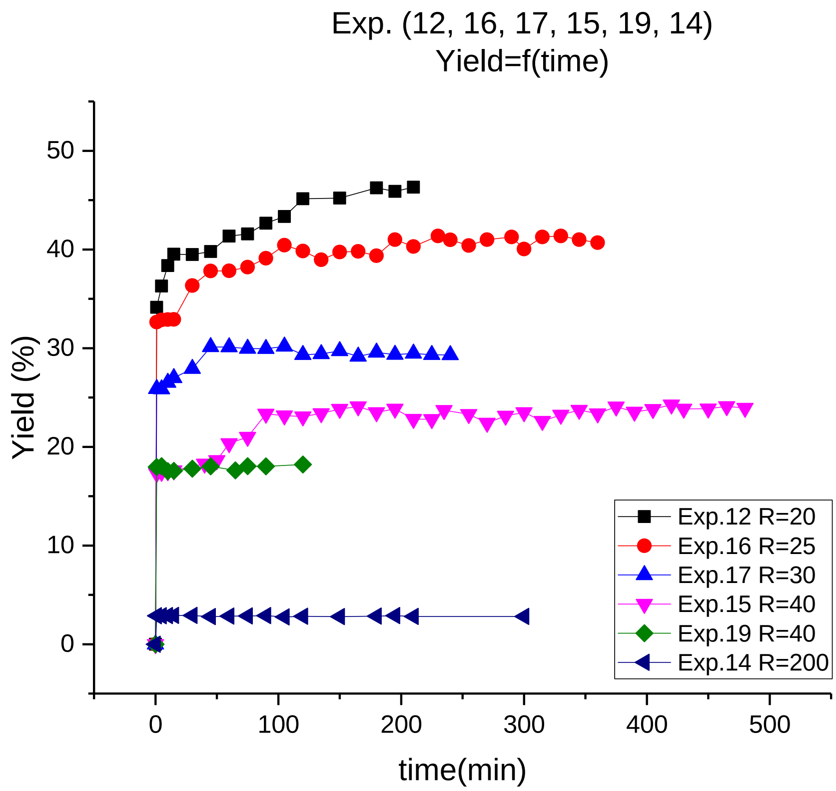
Όπου $R = \frac{mmol\ Υποστρώματος}{mmol\ Καταλύτη} = \frac{1{-}Octanol\ (mmol)}{CuI\ (mmol)}$

Πριν τη διεξαγωγή των καταλυτικών αντιδράσεων έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα για την εύρεση την πρότυπης καμπύλης της αντίδρασης. Ειδικότερα, για καθένα καταλυτικό σύστημα ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Έπειτα από την προσθήκη όλων των αντιδραστηρίων της αντίδρασης εκτός της 1-Οκτανόλης ακολουθώντας την παραπάνω πειραματική διαδικασία, έγινε προσθήκη ορισμένης ποσότητας πρότυπου διαλύματος 1-Οκτανάλης (του αναμενόμενου προϊόντος) γνώστης συγκέντρωσης (6.339 mol/L). Από τις τιμές απορρόφησης που λήφθηκαν από το φασματοφωτόμετρο για δεδομένες ποσότητες 1-Οκτανάλης, βρέθηκε η πρότυπη καμπύλη της αντίδρασης και αναπαρίσταται στο διάγραμμα Abs=f(μL Octanal) που παρατίθεται στο **Παράρτημα ΙΙ** της παρούσας μελέτης. Σύμφωνα λοιπόν με την πρότυπη καμπύλη, έγινε ο υπολογισμός των mmol του προϊόντος, που παράγονται σε κάθε χρονική στιγμή, και έπειτα της απόδοσης της αντίδρασης.

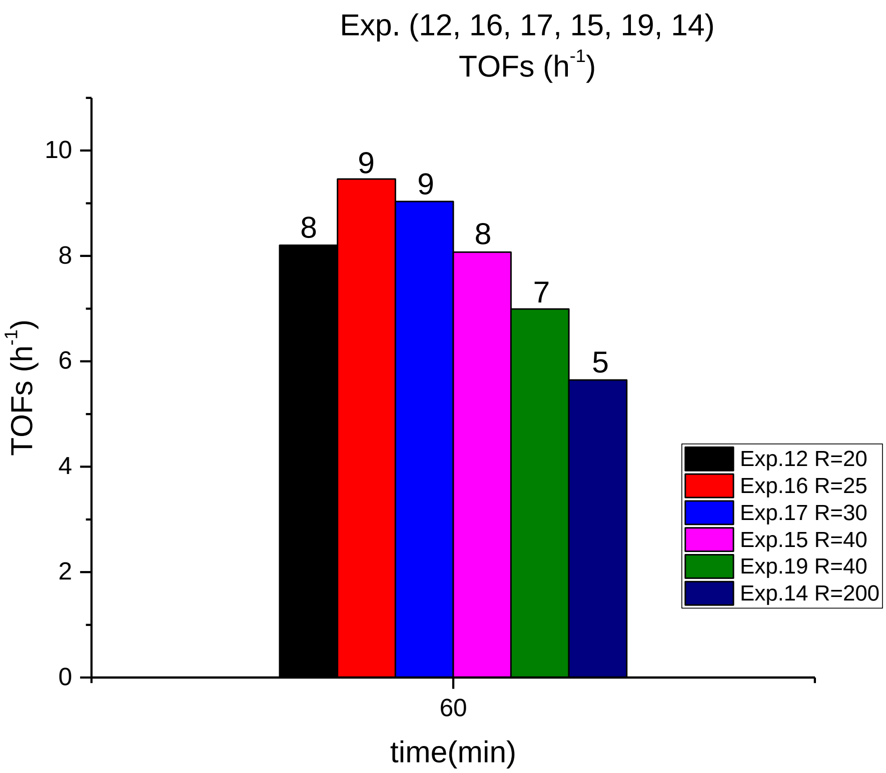
Η δραστικότητα του καταλύτη εκφράζεται μέσω δύο αριθμών. Αυτοί είναι ο αριθμός κύκλου εργασιών, TONs, που ορίζεται ως ο μέγιστος αριθμός χημικών μετατροπών μορίων υποστρώματος για μια δεδομένη συγκέντρωση καταλύτη, και η συχνότητα κύκλου εργασιών, TOFs, που ορίζεται ως ο αριθμός κύκλου εργασιών ανά μονάδα χρόνου. Οι αριθμοί TOFs αναφέρονται για t=60min και η μονάδα μέτρησης είναι h^{-1}. Όσο μεγαλύτερη η τιμή των TONs και TOFs, τόσο μεγαλύτερη είναι η δραστικότητα του καταλύτη.

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με τη χρήση της πρότυπης καμπύλης όπως αναφέρθηκε παραπάνω και οι αριθμοί TON και TOF δίνονται στα **Διαγράμματα 1** και **2** αντίστοιχα που ακολουθούν.



Διάγραμμα 1. Απόδοση της αντίδρασης σε Ομογενή Καταλυτικά Συστήματα για διάφορες αναλογίες υποστρώματος:καταλύτη



Διάγραμμα 2. Αριθμοί TOF της αντίδρασης σε Ομογενή Καταλυτικά Συστήματα για διάφορες αναλογίες υποστρώματος:καταλύτη

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τα **Διαγράμματα 1** και **2**, η αναλογία υποστρώματος:καταλύτη, (1-Οκτανόλη:CuI), επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης. Έτσι το σύστημα με την μικρότερη αναλογία R, είναι αυτό με το μεγαλύτερο ποσοστό απόδοσης της αντίδρασης. Καθώς αυξάνεται η αναλογία R, παρατηρούμε ότι φθίνει η απόδοση του εκάστοτε καταλυτικού συστήματος. Παρατηρούμε λοιπόν ότι αποδοτικότερα συστήματα είναι αυτά με αναλογία R=20 και R=25, ενώ το λιγότερο αποδοτικό είναι αυτό με αναλογία R=200 εξαιτίας της πολύ μεγάλης ποσότητας υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε.

Οι αριθμοί TON και TOF στα παραπάνω καταλυτικά συστήματα είναι παραπλήσιοι λόγω του γεγονότος ότι παράχθηκαν περίπου ίσες ποσότητες 1-Οκτανάλης (ίδιος αριθμητής) σε καθένα από τα παραπάνω συστήματα και οι ποσότητες καταλύτη, CuI, που χρησιμοποιήθηκαν είναι ίδιες (ίδιος παρονομαστής). Εξαίρεση αποτελεί το πείραμα 19 (R=40), που όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τα δεδομένα του διαγράμματος χρησιμοποιήθηκε η μισή ποσότητα καταλύτη συγκριτικά με τα υπόλοιπα, και το πείραμα 14 (R=200), τα οποία παρήγαγαν μικρότερες ποσότητες του προϊόντος (μικρότερος αριθμητής).

1.1.2. Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο καταλυτικό σύστημα

Στο καταλυτικό σύστημα που περιγράφηκε προηγουμένως στην **ενότητα 1.1.1**, έγινε μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας της αντίδρασης και ποσοτικοποιήθηκε η απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης.

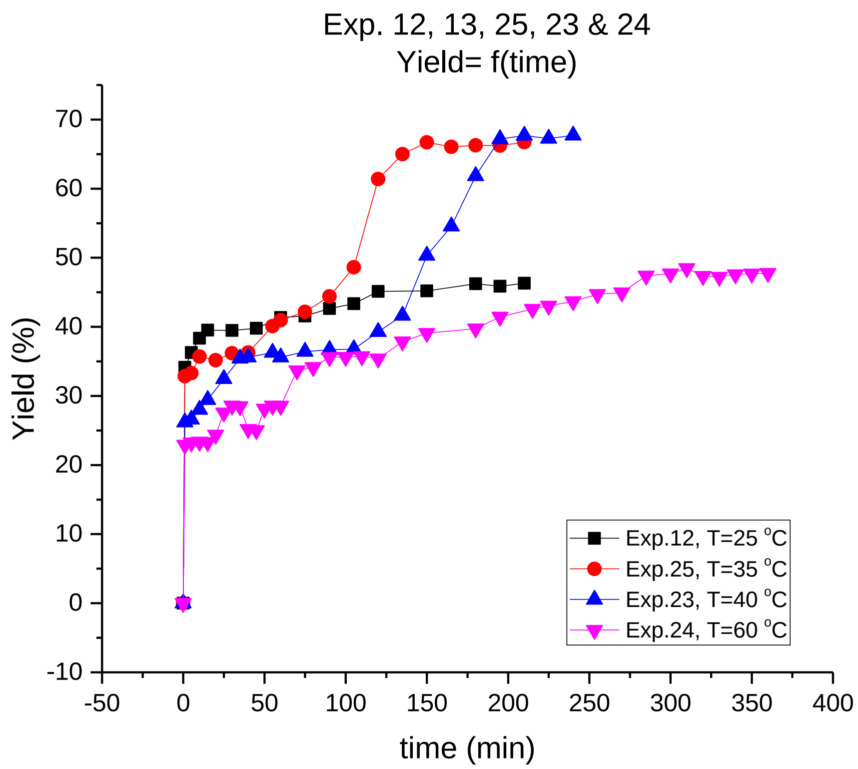
Για την παραπάνω μελέτη, πραγματοποιήθηκαν πειράματα οξείδωσης της 1-Οκτανόλης σύμφωνα με το πρωτόκολλο, σε διάφορες αναλογίες υποστρώματος:καταλύτη όπως αναφέρθηκαν στην **ενότητα 1.1.1**, αλλά και σε διάφορες τιμές θερμοκρασίας. Τελικά τα πειράματα που σχεδιάστηκαν και διεξήχθησαν ήταν αυτά με R=20 και R=25 σε θερμοκρασία δωματίου (~25^oC), στους 35^oC, 40^oC και 60^oC.

I. Για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20

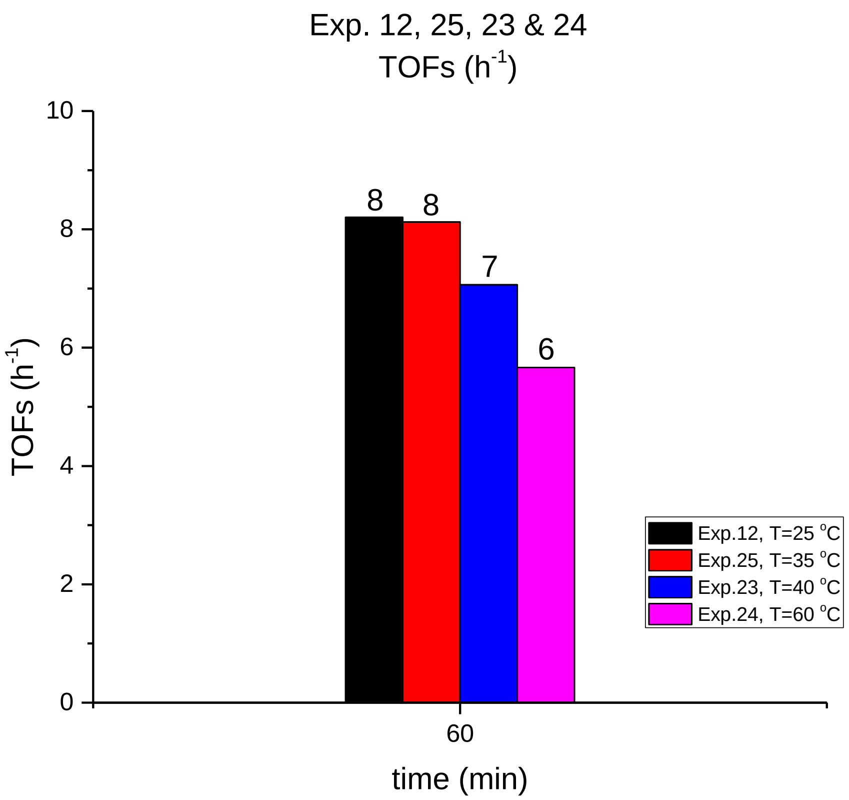
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε αρχίζει με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (24mg, 0.126mmol) και 20ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 2min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (22mg, 0.14mmol) και **TEMPOH** (22mg, 0.14mmol). Έπειτα από ανάδευση για 2min, προστίθεται **NMI** (20mg, 0.24mmol) και αφήνεται και πάλι προς ανάδευση για 5-7min. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (325mg, 2.5mmol) σηματοδοτώντας την έναρξη της καταλυτικής αντίδρασης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία **25^oC**, **35^oC**, **40^oC** και **60^oC**.

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με τη χρήση της πρότυπης καμπύλης όπως αναφέρθηκε παραπάνω και οι αριθμοί TON και TOF δίνονται στα διαγράμματα 3 και 4 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3. Απόδοση της αντίδρασης για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20 σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας της αντίδρασης



Διάγραμμα 4. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20 σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας της αντίδρασης

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τα **Διαγράμματα 3** και **4**, με την αύξηση της θερμοκρασίας, για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20, η αντίδραση παρουσιάζει μία παράξενη συμπεριφορά. Αν δούμε πιο προσεκτικά το Διάγραμμα 3, παρατηρείται αύξηση στην απόδοση κατά την αύξηση της θερμοκρασίας διεξαγωγής του πειράματος από τους 25^oC στους $35\text{-}40^oC$, ενώ μία περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 60^oC επιφέρει μείωση στην απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης. Αυτό οφείλεται σε πιθανή εξάτμιση του διαλύτη, με αποτέλεσμα να αλλοιώνεται η μετρούμενη συγκέντρωση της Οκτανάλης.

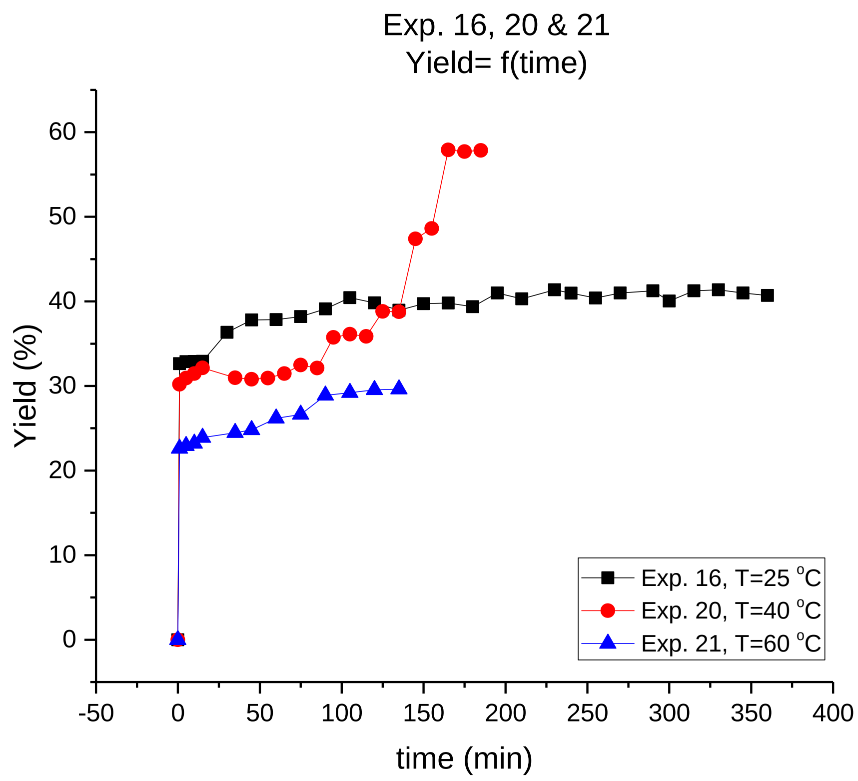
Ως εκ τούτου οι αριθμοί TON και TOF είναι μικρότεροι σε θερμοκρασία 60^oC καθώς όπως προαναφέρθηκε η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την απόδοση.

II. Για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=25

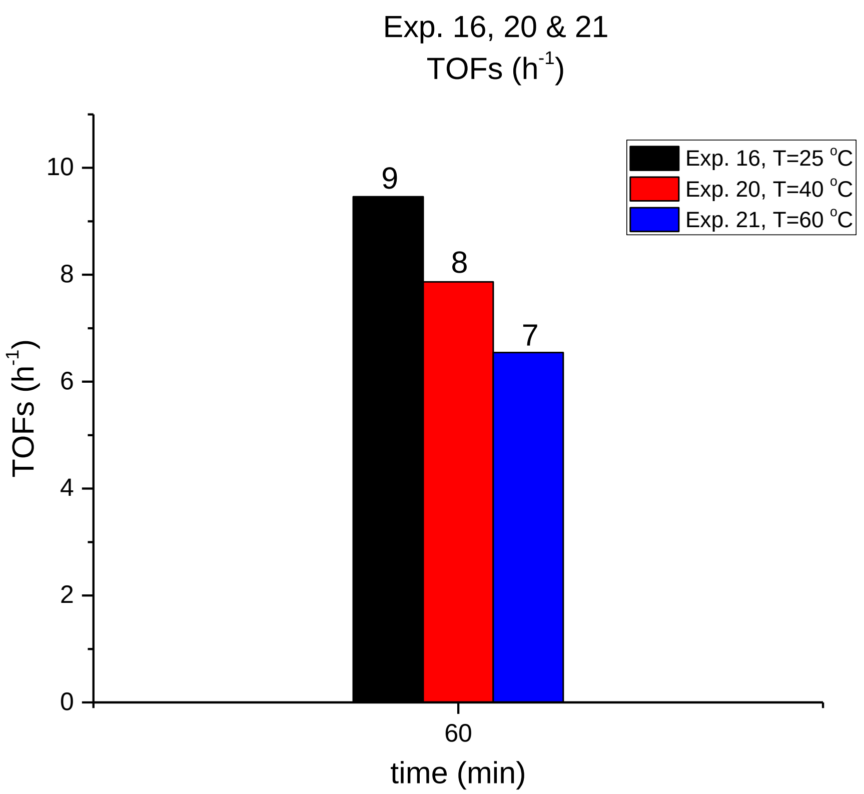
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε αρχίζει με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (24mg, 0.126mmol) και 20ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 2min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (22mg, 0.14mmol) και **TEMPOH** (22mg, 0.14mmol). Έπειτα από ανάδευση για 2min, προστίθεται **NMI** (20mg, 0.24mmol) και αφήνεται και πάλι προς ανάδευση για 5-7min. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (410mg, 3.15mmol) που επιφέρει και την έναρξη της καταλυτικής αντίδρασης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία **25^oC**, **40^oC** και **60^oC**.

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με τη χρήση της πρότυπης καμπύλης όπως αναφέρθηκε παραπάνω και οι αριθμοί TON και TOF δίνονται στα **Διαγράμματα 5** και **6** αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5. Απόδοση της αντίδρασης για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=25 σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας της αντίδρασης



Διάγραμμα 6. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=25 σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας της αντίδρασης

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τα **Διαγράμματα 5** και **6**, η αύξηση της θερμοκρασίας, για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=25, έχει μία παράξενη συμπεριφορά στην απόδοση της αντίδρασης. Δηλαδή, αύξηση στην απόδοση κατά την αύξηση της θερμοκρασίας του πειράματος από τους 25^oC στους 40^oC, αλλά περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 60^oC, επιφέρει μείωση στην απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης.

Αυτό απεικονίζεται και στους αριθμούς TON και TOF του διαγράμματος 6 οι οποίοι είναι μικρότεροι σε θερμοκρασία 40^oC και 60^oC.

Οι παραπάνω διακυμάνσεις στις αποδόσεις αποδόθηκαν σε πιθανή εξάτμιση του διαλύτη σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα αυτό να αλλοιώσει την μετρούμενη συγκέντρωση του προϊόντος.

Έτσι στα πειράματα που ακολουθούν υιοθετήθηκε μία πρακτικά σωστότερη τεχνική, αυτή της χρήσης Reflux, ώστε να αποφευχθεί η εξάτμιση του διαλύτη.

1.1.3. Σύνδεση σε Reflux σε διαφορετικές Θερμοκρασίες

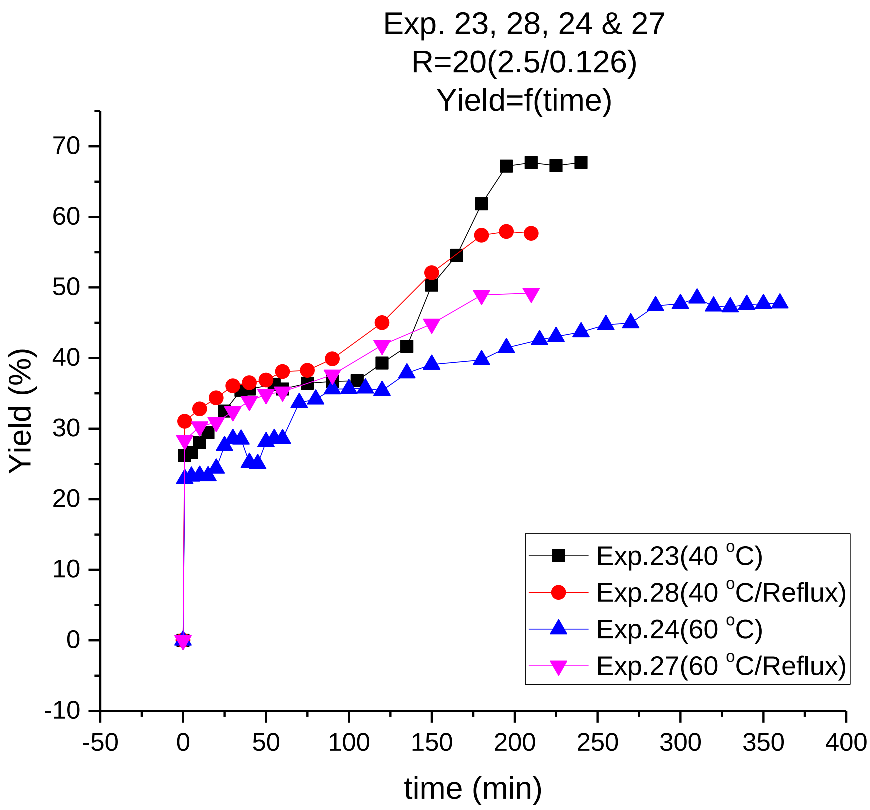
Στην συγκεκριμένη μελέτη έγιναν πειράματα αποκλειστικά με αναλογία [υπόστρωμα:καταλύτη] ίση με 20, σε δύο διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας 40^oC και 60^oC, με τη διαφορά ότι η σφαιρική φιάλη, στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση, είναι συνδεδεμένη με μία συσκευή Reflux καθ' όλη της διάρκεια της κατάλυσης. Η διαδικασία αυτή έγινε με σκοπό να διατηρηθεί σταθερός ο όγκος του διαλύματος της αντίδρασης και να αποφευχθούν τυχών διακυμάνσεις στην απόδοσή της.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ίδια, με τη διαφορά ότι σε αυτό το καταλυτικό σύστημα έχουμε συνδέσει μία **συσκευή Reflux**. Αρχίζει λοιπόν, με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (24mg, 0.126mmol) και 20ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 2min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (22mg, 0.14mmol) και **TEMPOH** (22mg, 0.14mmol). Έπειτα από ανάδευση για 2min, προστίθεται **NMI** (20mg, 0.24mmol) και αφήνεται και πάλι προς ανάδευση για 5-7min. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (325mg, 2.5mmol) για να αρχίσει η καταλυτική αντίδραση. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία **40^oC** και **60^oC**.

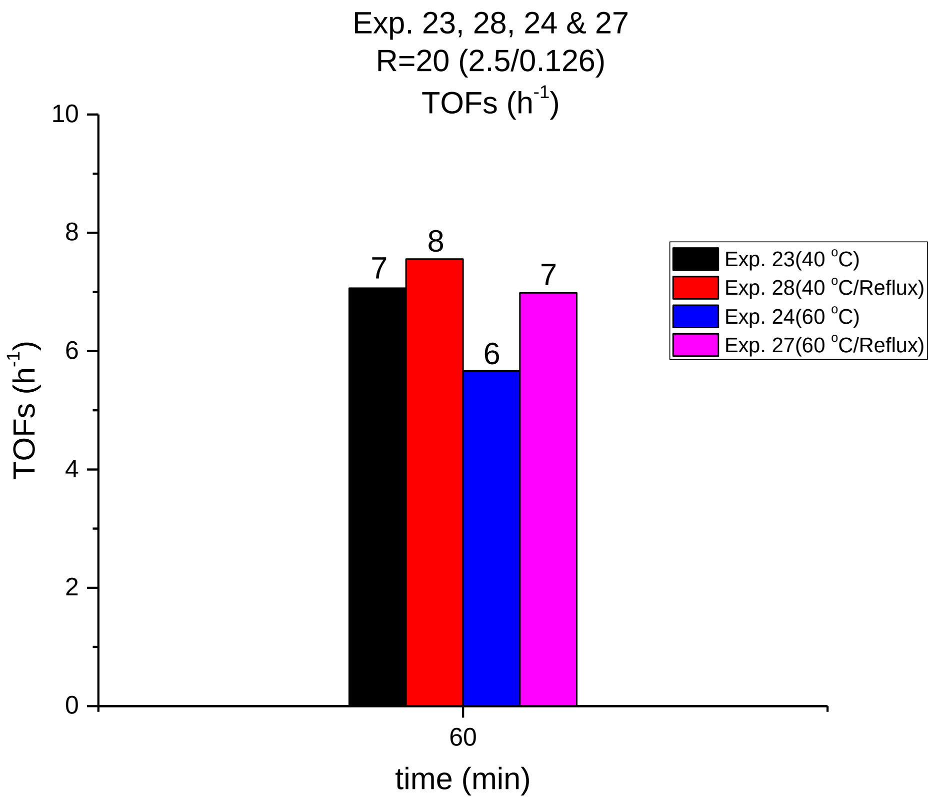
Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R=20**

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με τη χρήση της πρότυπης καμπύλης όπως αναφέρθηκε παραπάνω και οι αριθμοί TON και TOF δίνονται στα διαγράμματα 7 και 8 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7. Απόδοση της αντίδρασης για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20 με χρήση συσκευής Reflux και σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας της αντίδρασης



Διάγραμμα 8. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20 με χρήση συσκευής Reflux και σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας της αντίδρασης

Στις καταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες η σφαιρική φιάλη ήταν συνδεδεμένη με συσκευή Reflux καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τα παραπάνω **Διαγράμματα 7** και **8**, έχει ως αποτέλεσμα να μην υπάρχουν διακυμάνσεις στον όγκο του διαλύματος της αντίδρασης και επομένως παρατηρήθηκε μία πιο ομαλή παραγωγή προϊόντος. Για το λόγο αυτό στο διάγραμμα 7 οι καμπύλες που αντιστοιχούν στη χρήση Reflux (κόκκινη και μωβ) εμφανίζουν πιο ομαλή αύξηση κατά τη διάρκεια του πειράματος, χωρίς διακυμάνσεις και μικρές πτώσεις στην τιμή της απόδοσης (π.χ. για t=60min ή t=90min), εξαιτίας της σταθερότητας του όγκου του διαλύματος , σε σύγκριση με αυτές χωρίς Reflux (μαύρη και μπλε).

Το παραπάνω συμπέρασμα υποστηρίζεται και από το **Διάγραμμα 8** και τους αριθμούς TON και TOF. Οι τιμές για τα πειράματα με χρήση Reflux είναι ελάχιστα πιο υψηλές καθώς δεν υπάρχουν διακυμάνσεις.

2.1.4 Ομογενές καταλυτικό σύστημα χωρίς ορισμένα αντιδραστήρια

Σε αυτή την ενότητα, πραγματοποιήθηκαν ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις με ορισμένα από τα παραπάνω αντιδραστήρια (**χωρίς 2,2΄-Bpy**, **χωρίς TEMPOH** και **χωρίς NMI**). Αυτό σχεδιάστηκε και πραγματοποιήθηκε για να ελεγχθεί η αναγκαιότητα καθενός από τα παραπάνω αντιδραστήρια στον μηχανισμό και την πορεία της αντίδρασης.

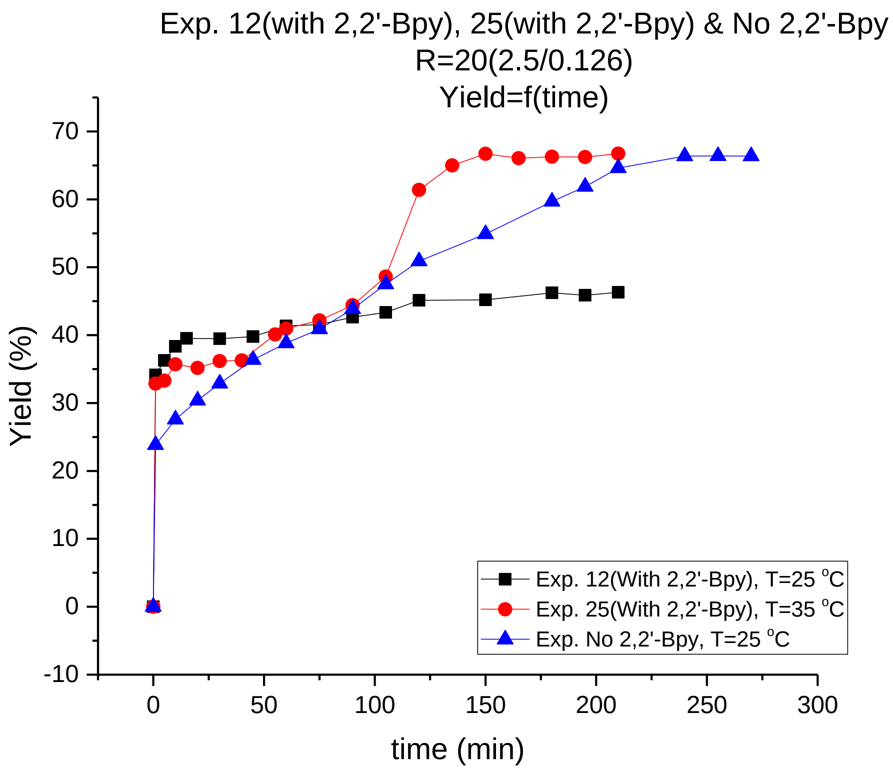
2.1.4.1 Ομογενές καταλυτικό σύστημα απουσία 2,2΄-Bpy

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι αυτή σύμφωνα με το πρωτόκολλο και αρχίζει με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (24mg, 0.126mmol) και 20ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 2min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **TEMPOH** (22mg, 0.14mmol). Έπειτα από ανάδευση για 2min, προστίθεται **NMI** (20mg, 0.24mmol) και αφήνεται και πάλι προς ανάδευση για 5-7min. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (325mg, 2.5mmol) για να αρχίσει η καταλυτική αντίδραση. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία **25^oC**.

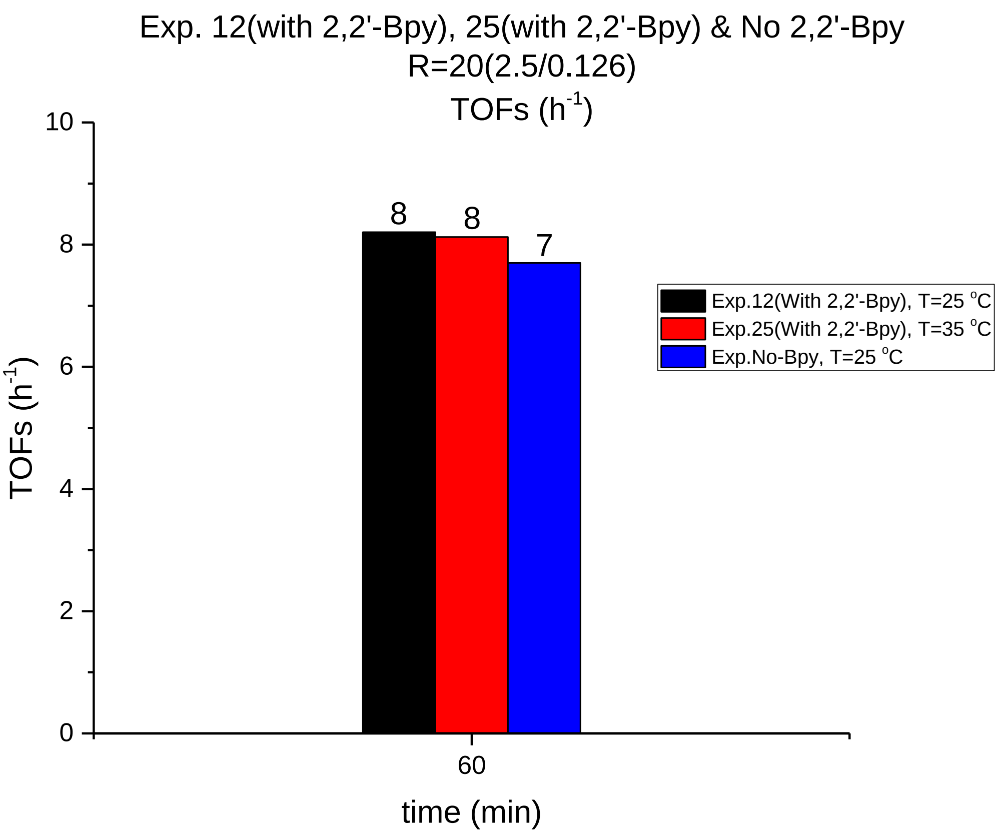
Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R=20**

Η πορεία της αντίδρασης, και εδώ, μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται ανάλογα, με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN), για λόγους σύγκρισης των αποτελεσμάτων.

Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με τη χρήση της πρότυπης καμπύλης όπως αναφέρθηκε παραπάνω και οι αριθμοί TON και TOF δίνονται στα **Διαγράμματα 9** και **10** αντίστοιχα, για ομογενές καταλυτικό σύστημα παρουσία Bpy αλλά και απουσία αυτής.



Διάγραμμα 9. Απόδοση της αντίδρασης για ομογενές καταλυτικό σύστημα χωρίς 2,2΄-Bpy, με αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20



Διάγραμμα 10. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για ομογενές καταλυτικό σύστημα χωρίς 2,2΄-Bpy, με αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τα **Διαγράμματα 9** και **10**, η καταλυτική οξείδωση της 1-Οκτανόλης απουσία 2,2’-bpy δεν εμφανίζει πολλές διαφορές, τόσο στην απόδοση όσο και στους αριθμούς TON και TOF, με την αντίδραση παρουσία της διπυριδίνης.

Παρατηρούμε ότι σε θερμοκρασία 25ᵒC, απουσία Bpy η απόδοση της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη αυτής παρουσία της διπυριδίνης ενώ έχει όμοια αποτελέσματα με την αντίδραση στους 35ᵒC. Ακόμη δεν παρατηρείται η απότομη αύξηση που εμφανίζεται παρουσία διπυριδίνης, καθώς κατά την αντίδραση απουσία αυτής η παραγωγή οκτανάλης είναι πιο ομαλή (μπλε καμπύλη).

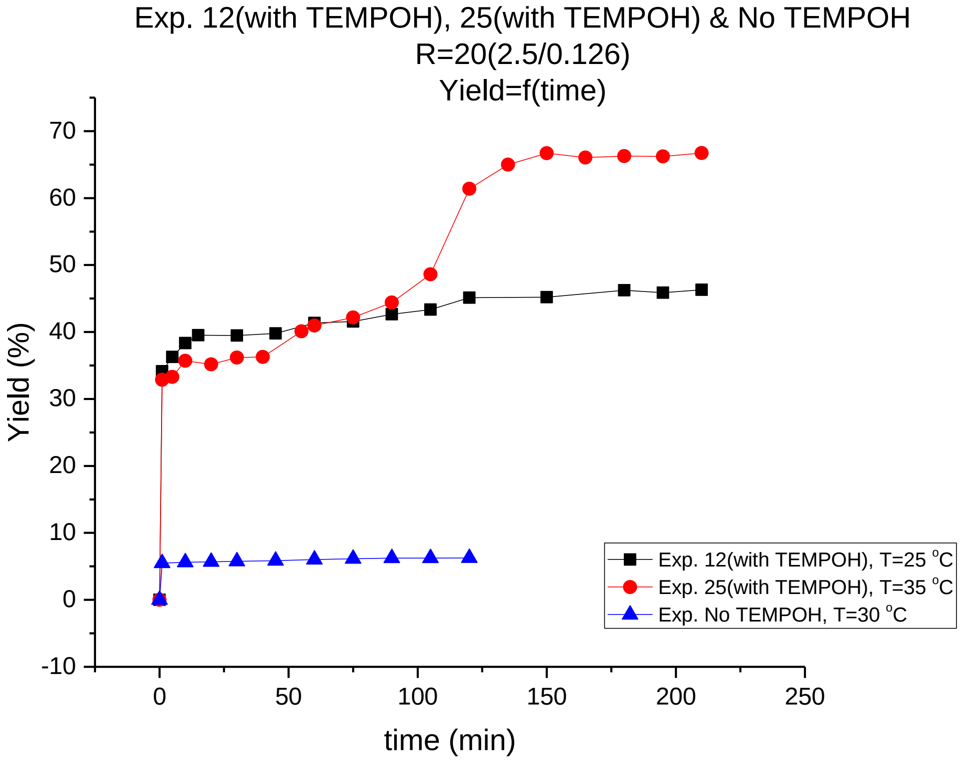
2.1.4.2 Ομογενές καταλυτικό σύστημα απουσία TEMPOH

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι αυτή σύμφωνα με το πρωτόκολλο και αρχίζει με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (24mg, 0.126mmol) και 20ml **CH_3CN** (CH_3CN) και αφήνεται να αναδευτεί για 5min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (22mg, 0.14mmol). Έπειτα από ανάδευση για 5min, προστίθεται **NMI** (20mg, 0.24mmol) και αφήνεται και πάλι προς ανάδευση για 5min. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (325mg, 2.5mmol) για την έναρξη της καταλυτικής αντίδρασης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία **30ᵒC**.

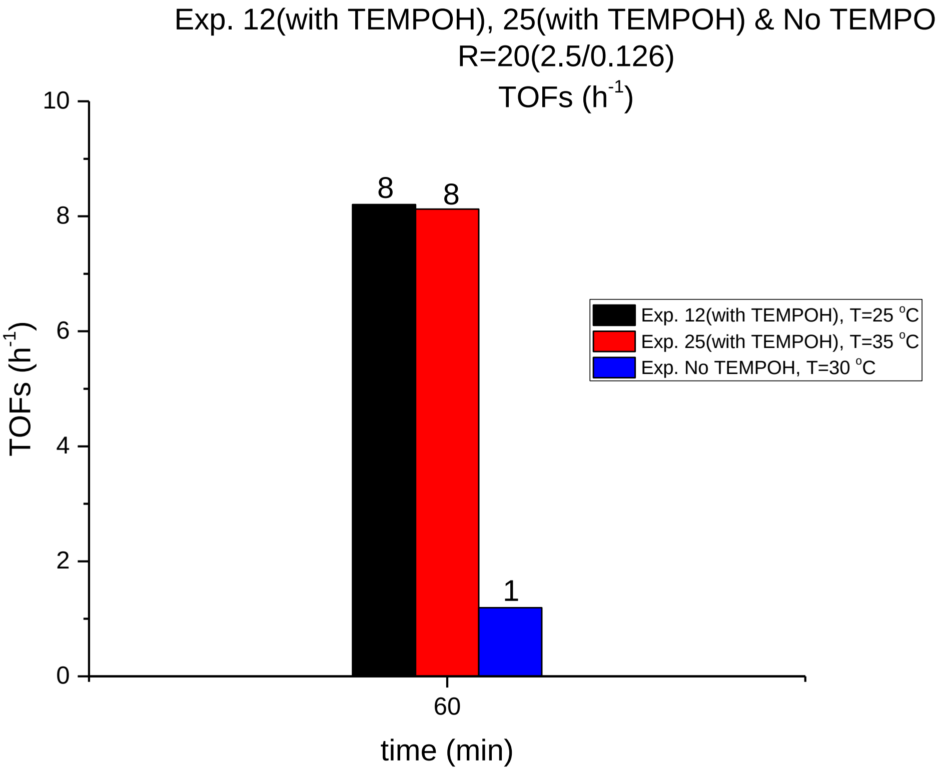
Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R=20**

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με τη χρήση της πρότυπης καμπύλης όπως αναφέρθηκε παραπάνω και οι αριθμοί TON και TOF δίνονται στα **Διαγράμματα 11** και **12** αντίστοιχα, για ομογενές καταλυτικό σύστημα παρουσία TEMPOH αλλά και απουσία αυτού.



Διάγραμμα 11. Απόδοση της αντίδρασης για ομογενές καταλυτικό σύστημα χωρίς TEMPOH, με αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20



Διάγραμμα 12. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για ομογενές καταλυτικό σύστημα χωρίς TEMPOH, με αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20

Όπως προαναφέρθηκε για τα **Διαγράμματα 9** και **10**, η καταλυτική αντίδραση δεν επηρεάζεται από την απουσία 2,2’-bpy. Αντίθετα, αφαιρώντας από τα αντιδραστήρια της κατάλυσης το TEMPOH το αντίκτυπο είναι μεγάλο.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τα **Διαγράμματα 11** και **12**, απουσία TEMPOH η αντίδραση πρακτικά δεν προχωρά. Η απόδοση της αντίδρασης παρουσία της ρίζας υδροξυλίου από 45% και 66%, απουσία αυτής είναι περίπου 5%. Αυτό έχει προφανές αντίκτυπο στο διάγραμμα 12, όπου οι αριθμοί TON και TOF από 8, μειώνονται στο 1. Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι η καταλυτική αντίδραση οξείδωσης της 1-Οκτανόλης δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί απουσία TEMPOH και κάτι που το καθιστά αναγκαίο στον μηχανισμό της αντίδρασης.

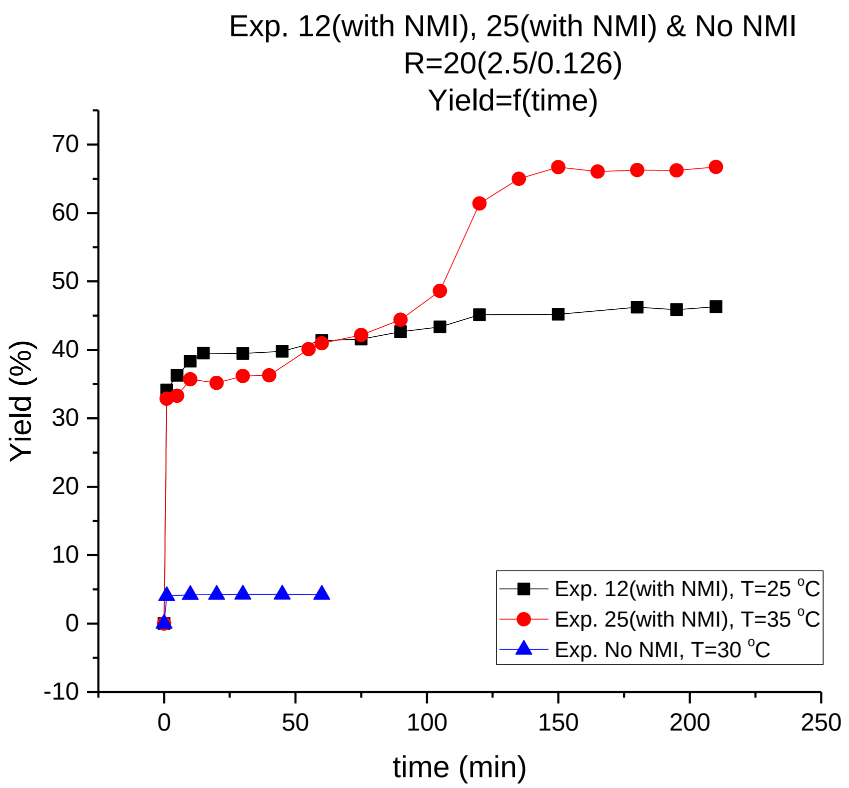
2.1.4.3 Ομογενές καταλυτικό σύστημα απουσία NMI

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι αυτή σύμφωνα με το πρωτόκολλο και αρχίζει με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (24mg, 0.126mmol) και 20ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 5min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (22mg, 0.14mmol) και **TEMPOH** (22mg, 0.14mmol). Έπειτα από ανάδευση για 5min, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (325mg, 2.5mmol) για την έναρξη της καταλυτικής αντίδρασης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία **30^oC**.

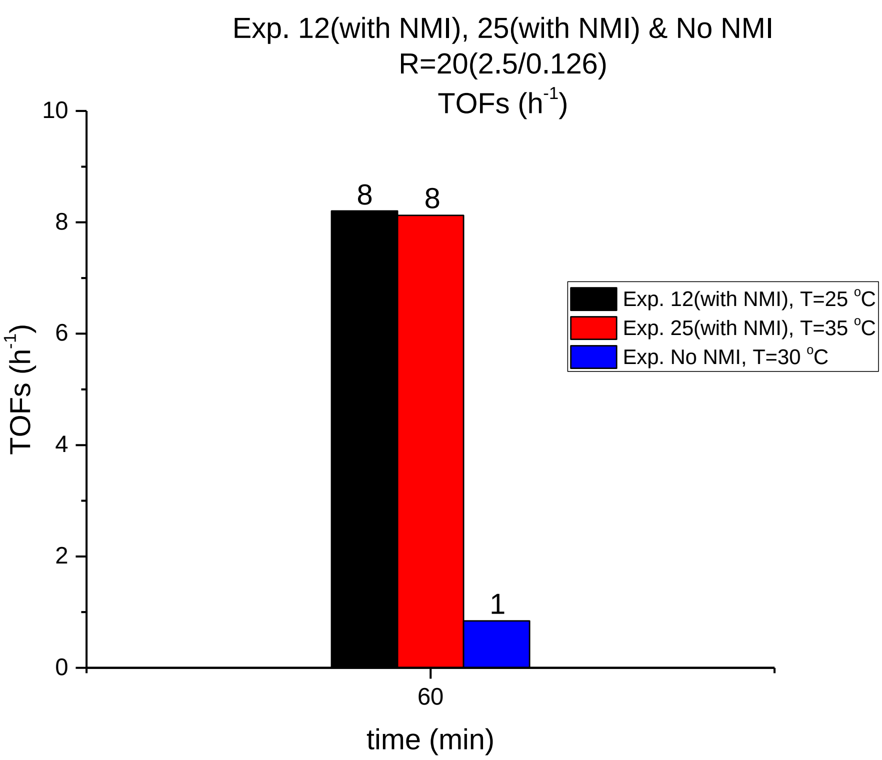
Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R=20**

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με τη χρήση της πρότυπης καμπύλης όπως αναφέρθηκε παραπάνω και οι αριθμοί TON και TOF δίνονται στα **Διαγράμματα 13** και **14** αντίστοιχα, για ομογενές καταλυτικό σύστημα παρουσία NMI αλλά και απουσία αυτού.



Διάγραμμα 13. Απόδοση της αντίδρασης για ομογενές καταλυτικό σύστημα χωρίς NMI, με αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20

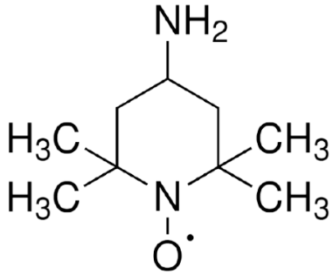


Διάγραμμα 14. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για ομογενές καταλυτικό σύστημα χωρίς NMI, με αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20

Η καταλυτική οξείδωση της 1-οκατανόλης απουσία NMI εμφανίζει παρόμοια αποτελέσματα με αυτά απουσία TEMPOH. Όπως παρατηρούμε στα **Διαγράμματα 13** και **14**, απουσία TEMPOH το καταλυτικό σύστημα δεν μπορεί να λειτουργήσει. Στο διάγραμμα 13 βλέπουμε ότι η απόδοση της αντίδρασης παρουσία NMI κυμαίνεται σε ποσοστά 45% και 66%, ενώ κατά το πείραμα που δε χρησιμοποιήθηκε NMI η απόδοση της αντίδρασης είναι μόλις στο 5%.

Τα παραπάνω απεικονίζονται στο διάγραμμα 14, όπου οι αριθμοί TON και TOF από 8, μειώνονται στο 1. Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι η καταλυτική αντίδραση οξείδωσης της 1-οκτανόλης δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί απουσία NMI, κάτι που το καθιστά αναγκαίο στον μηχανισμό της αντίδρασης.

2.1.5 Αντικατάσταση TEMPOH με 4-Amino-TEMPO



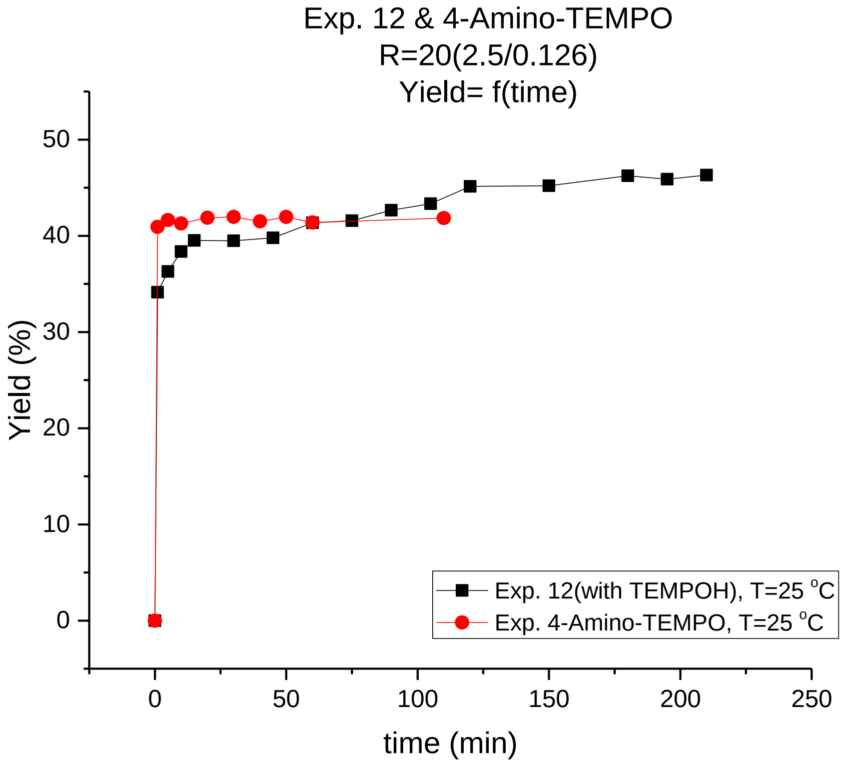
Εικόνα 23. 4-amino-TEMPO

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ίδια, με τη διαφορά ότι σε αυτό το καταλυτικό σύστημα έχουμε αντικατάσταση του TEMPOH με 4-amino-TEMPO. Αρχίζει λοιπόν, με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (24mg, 0.126mmol) και 20ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 2min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (22mg, 0.14mmol) και **4-Amino-TEMPO** (22mg, 0.128mmol). Έπειτα από ανάδευση για 2min, προστίθεται **NMI** (20mg, 0.24mmol) και αφήνεται και πάλι προς ανάδευση για 5-7min. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (325mg, 2.5mmol) ώστε να ξεκινήσει η καταλυτική αντίδραση. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία **25^oC**.

Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R=20**

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με τη χρήση της πρότυπης καμπύλης, δίνεται στο **Διάγραμμα 15**, για ομογενές καταλυτικό σύστημα όπου έγινε αντικατάσταση του TEMPOH με 4-amino-TEMPO.



Διάγραμμα 15. Απόδοση της αντίδρασης για ομογενές καταλυτικό σύστημα με αντικατάσταση TEMPOH με 4-Amino-TEMPO και αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20

Η απουσία TEMPOH στο καταλυτικό σύστημα που μελετούμε, όπως παρατηρήθηκε στην **ενότητα 2.1.4.2** και στα **Διαγράμματα 11** και **12**, επηρεάζει αρνητικά την λειτουργία και την απόδοση της αντίδρασης οξείδωσης της 1-οκτανόλης. Αντίθετα, η αντικατάσταση του TEMPOH με 4-Amino-TEMPOH, όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στο **Διάγραμμα 15**, έχει όμοια αποτελέσματα με αυτά παρουσία TEMPOH στην αντίδραση. Πιο συγκεκριμένα στο **Διάγραμμα 15** παρατηρούμε ότι η απόδοση της αντίδρασης είναι σχεδόν στο ίδιο ποσοστό, δηλαδή τα δύο συστήματα παρουσιάζουν ανάλογο κινητικό προφίλ. Ως εκ τούτου, οι αριθμοί TON και TOF είναι ίδιοι.

Καταλήγουμε λοιπόν, πως η χρήση είτε TEMPOH είτε 4-Amino-TEMPO δεν επηρεάζουν τη λειτουργία του συστήματος και την απόδοση της αντίδρασης, και εμφανίζουν παρόμοια αποτελέσματα.

Σκοπός αυτού του πειράματος ήταν να χρησιμοποιήσουμε ένα παρόμοιο TEMPO, που να έχει όμως διαθέσιμη μία λειτουργική ομάδα, ώστε να μπορούμε να το ακινητοποιήσουμε σε κάποιο υλικό υποστήριξης. Η βασική στρατηγική είναι να μεταβούμε σταδιακά σε ετερογενή συστήματα.

2.2 Ετερογενές Καταλυτικό Σύστημα

Στην παρούσα ενότητα, έγινε προσπάθεια ακινητοποίησης όπως προαναφέρθηκε, κάποιων εκ' των αντιδραστηρίων του δεδομένου συστήματος κατάλυσης, στην επιφάνεια σίλικας. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε ακινητοποίηση 4-amino-TEMPO και ακινητοποίηση Ιμιδαζολίου, στην επιφάνεια σίλικας, και τα προϊόντα αυτών ήταν **TEMPO@SiO$_2$** και **IMDA@SiO$_2$** αντίστοιχα. Εκτός από την ακινητοποίηση 4-amino-TEMPO και Ιμιδαζολίου ξεχωριστά, πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονη ακινητοποίηση 4-amino-TEMPO και Ιμιδαζολίου πάνω σε ίδια σωματίδια σίλικας. Το προϊόν αυτής της συνθετικής πορείας κωδικοποιήθηκε ως **TEMPO-IMDA@SiO$_2$.**

Σε όλα τα παραπάνω έγινε ταυτοποίησή τους μέσω φασμάτων FT-IR, καθώς επίσης λήφθηκαν φάσματα TG για βρεθεί το ποσοστό (%) φόρτωσης της σίλικας με τον εκάστοτε υποκαταστάτη. Η ταυτοποίηση και ο χαρακτηρισμός θα μελετηθούν και θα παρατεθούν σε επόμενη ενότητα.

2.2.1.1 Ετερογενές Σύστημα με TEMPO@SiO$_2$

Μελετήθηκε η καταλυτική αντίδραση οξείδωσης της 1-Οκτανόλης χρησιμοποιώντας στη θέση του TEMPOH, TEMPO@SiO$_2$. Πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις σε αναλογίες [υποστρώματος:καταλύτη] R=20 σε θερμοκρασία δωματίου και σε 30^{o}C, αλλά και για R=40 σε θερμοκρασία 30^{o}C.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν γίνεται σύγκριση της απόδοσης της εκάστοτε αντίδρασης του ετερογενούς συστήματος, με την απόδοση του ομογενούς συστήματος που μελετήθηκε σε προηγούμενη ενότητα.

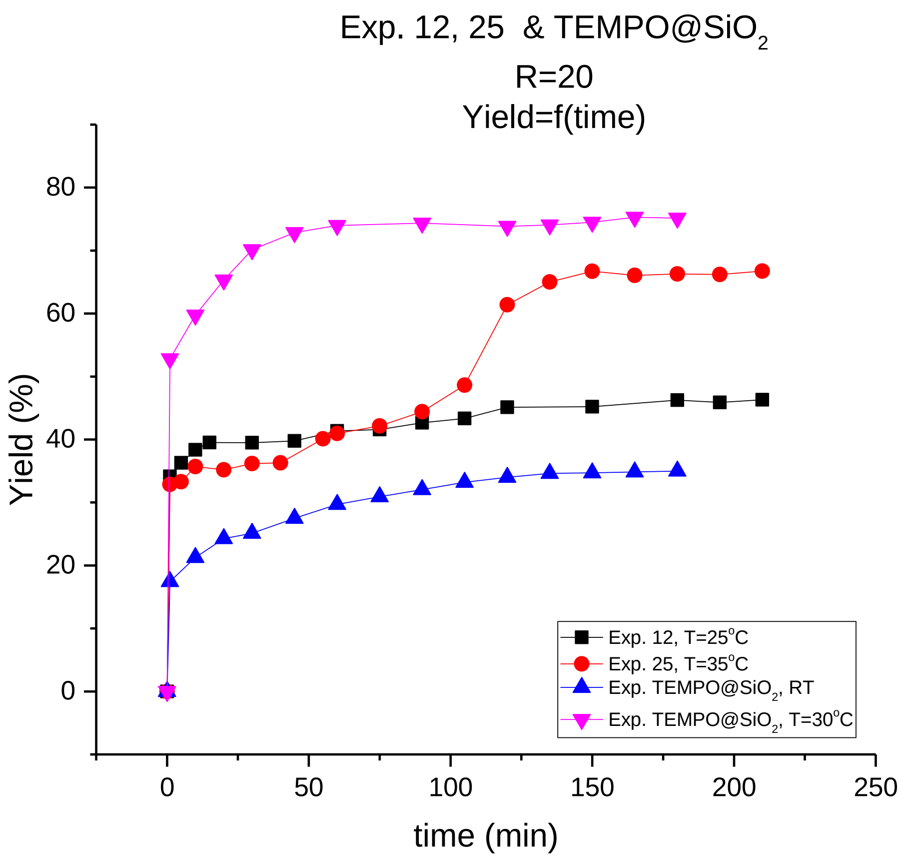
I. Για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε αρχίζει, με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (11mg, 0.058mmol) και 9ml **CH$_3$CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 5min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (10mg, 0.064mmol) και **TEMPO@SiO$_2$** (25mg, 0.016mmol). Έπειτα από ανάδευση για 5min, προστίθεται **NMI** (9mg, 0.11mmol) και αφήνεται και πάλι προς ανάδευση για 5min. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (148mg, 1.14mmol) για την έναρξη της καταλυτικής αντίδρασης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και στους **30^{o}C**.

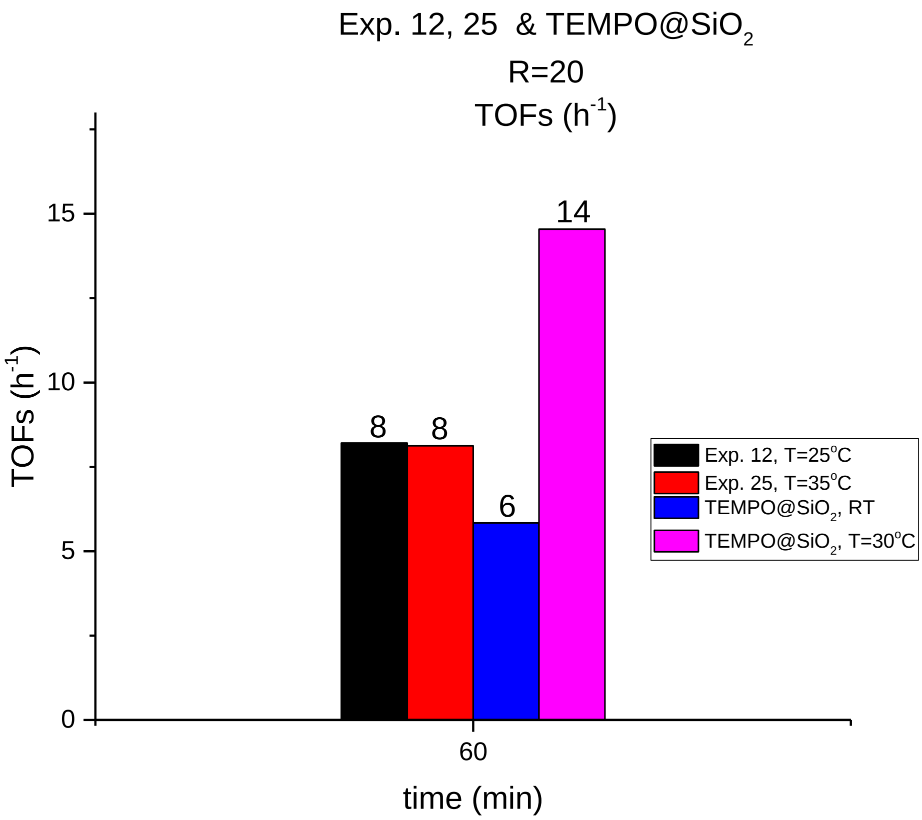
Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R=20**

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου κάνοντας χρήση της πρότυπης καμπύλης και οι αριθμοί TON και TOF για το ετερογενές σύστημα με TEMPO@SiO_2, δίνονται στα ακόλουθα διαγράμματα.



Διάγραμμα 16. Απόδοση της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με TEMPO@SiO_2, αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20 και σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας της αντίδρασης



Διάγραμμα 17. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με TEMPO@SiO_2, αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20 και σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας της αντίδρασης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω σε θερμοκρασία 30-35^oC παρατηρείται υψηλότερη παραγωγή 1-Οκτανάλης τόσο στο ομογενές σύστημα όσο και στο ετερογενές, στο οποίο έχουμε ακινητοποιήσει TEMPO στην επιφάνεια σίλικας. Αξιοσημείωτο επίσης είναι το γεγονός ότι το καταλυτικό σύστημα με TEMPO@SiO_2 σε αναλογία R=20, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελετούμενη αντίδραση και να οξειδώσει την 1-Οκτανόλη, όπως αποδεικνύεται από το **Διάγραμμα 16**. Η απόδοση στο καταλυτικό σύστημα με TEMPO@SiO_2 αγγίζει σχεδόν το 75%, συν του γεγονότος ότι είναι ταχύτερο κινητικά από το ομογενές, με την αντίδραση να ολοκληρώνεται στα 50min στο ετερογενές έναντι των 120min στο ομογενές σύστημα.

Από τα **Διαγράμματα 16** και **17** συμπεραίνουμε πως η ακινητοποίηση TEMPO και η χρήση του στο καταλυτικό σύστημα που μελετάται, φέρει θετικά αποτελέσματα καθώς σε θερμοκρασία 30^oC εμφανίζει υψηλά ποσοστά απόδοσης της αντίδρασης και αριθμούς TON και TOF.

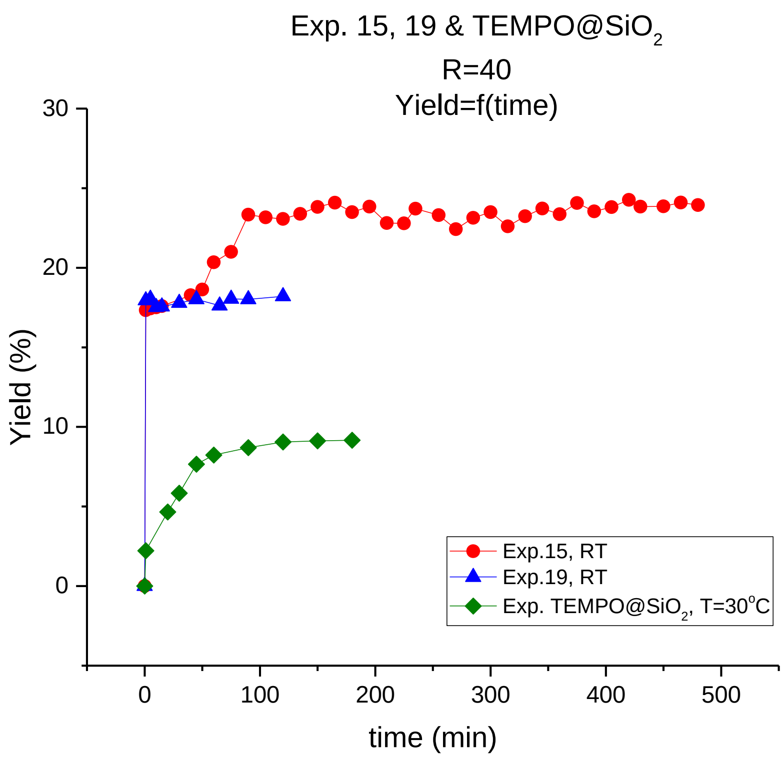
II. Για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=40

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε αρχίζει, με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (11mg, 0.058mmol) και 9ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 5min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (20mg, 0.128mmol) και **TEMPO@SiO_2** (25mg, 0.016mmol). Έπειτα από ανάδευση για 5min, προστίθεται **NMI** (18mg, 0.22mmol) και αφήνεται και πάλι προς ανάδευση για 5min. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (296mg, 2.28mmol) για να ξεκινήσει η καταλυτική αντίδραση. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία **30°C**.

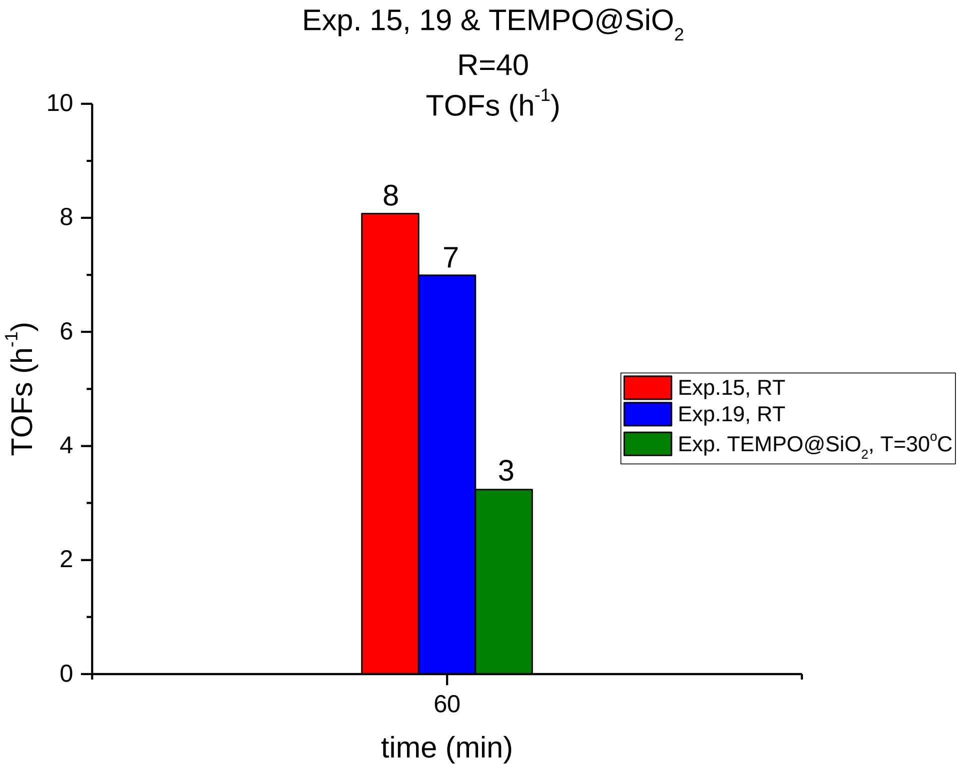
Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R=40**

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου έγινε με χρήση της πρότυπης καμπύλης και οι αριθμοί TON και TOF για το ετερογενές σύστημα με TEMPO@SiO_2 για R=40, δίνονται στα **Διαγράμματα 18** και **19.**



Διάγραμμα 18. Απόδοση της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με TEMPO@SiO_2, για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=40 και σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας της αντίδρασης



Διάγραμμα 19. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με TEMPO@SiO_2, για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=40 και σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας της αντίδρασης

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τα **Διαγράμματα 18** και **19**, το ετερογενές σύστημα με TEMPO@SiO_2 και αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=40, δεν εμφανίζει όμοια συμπεριφορά με αυτό για R=20. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μία δυσκολία στη λειτουργία του συστήματος πιθανότατα εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας υποστρώματος (2.28mmol) που προστέθηκε, συγκριτικά με την ποσότητα του καταλύτη (0.058mmol). Για R=20 οι ποσότητες ήταν 1.14mmol και 0.058mmol αντίστοιχα.

Συγκεκριμένα από τα δεδομένα μας προκύπτει ότι η απόδοση της αντίδρασης αγγίζει μόλις το 9% και οι αριθμοί TON και TOF είναι αρκετά χαμηλά.

2.2.1.2 Ετερογενές Σύστημα με προσθήκη TEMPO@SiO_2 στην αρχή

Μία ακόμη συμπεριφορά του ετερογενούς καταλυτικού συστήματος που μελετήθηκε ήταν αυτή κατά την οποία η προσθήκη του TEMPO@SiO_2 στο διάλυμα γίνεται στην αρχή, μαζί με τον καταλύτη CuI και όχι μετά την προσθήκη της 2,2΄-Bpy.

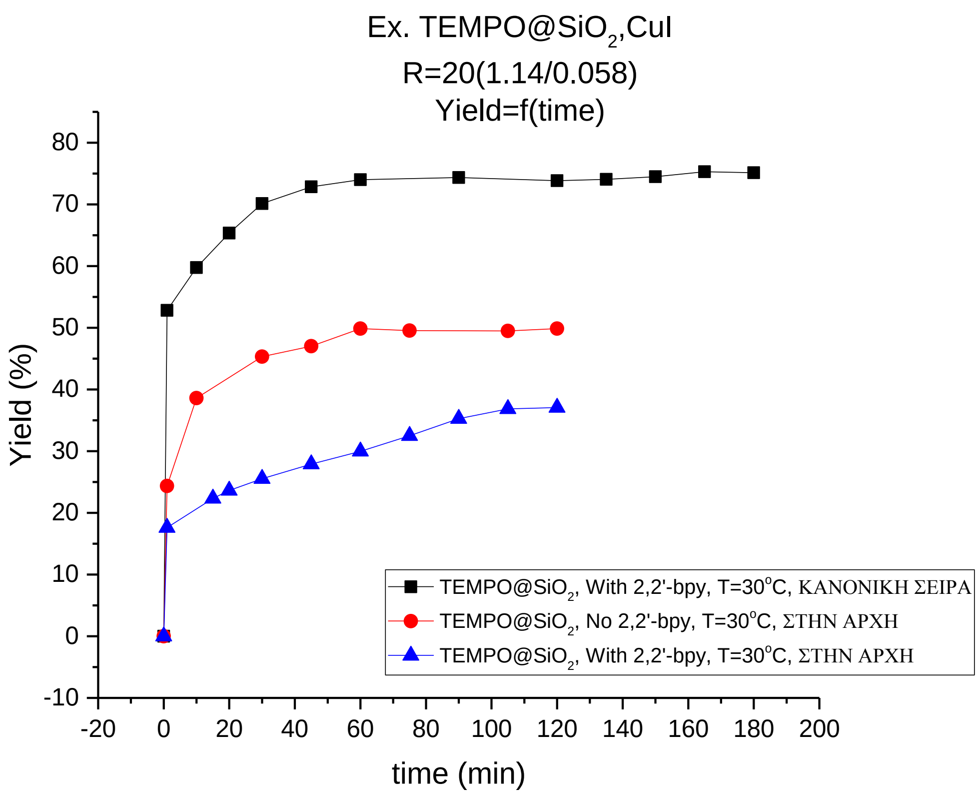
Σκοπός αυτής της μελέτης ήταν να ελεγχθεί κατά πόσο η σειρά με την οποία θα προστεθεί το TEMPO@SiO_2 και τα υπόλοιπα αντιδρώντα στην αντίδραση, θα μπορούσε να επηρεάσει την απόδοσής της. Οι αντιδράσεις έγιναν τόσο παρουσία 2,2΄-Bpy όσο και απουσία αυτής, με την προσθήκη TEMPO@SiO_2 στην αρχή και σε θερμοκρασία 30^oC.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε αρχίζει, με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (11mg, 0.058mmol), **TEMPO@SiO_2** (25mg, 0.016mmol) και 9ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 5min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (10mg, 0.064mmol)(το βήμα αυτό παραλείπεται στο πείραμα που διεξήχθη απουσία 2,2΄-Bpy). Έπειτα από ανάδευση για 5min, προστίθεται **NMI** (9mg, 0.11mmol) και αφήνεται και πάλι προς ανάδευση για 5min. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (148mg, 1.14mmol) που επιφέρει και την έναρξη της καταλυτικής αντίδρασης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία **30^oC**.

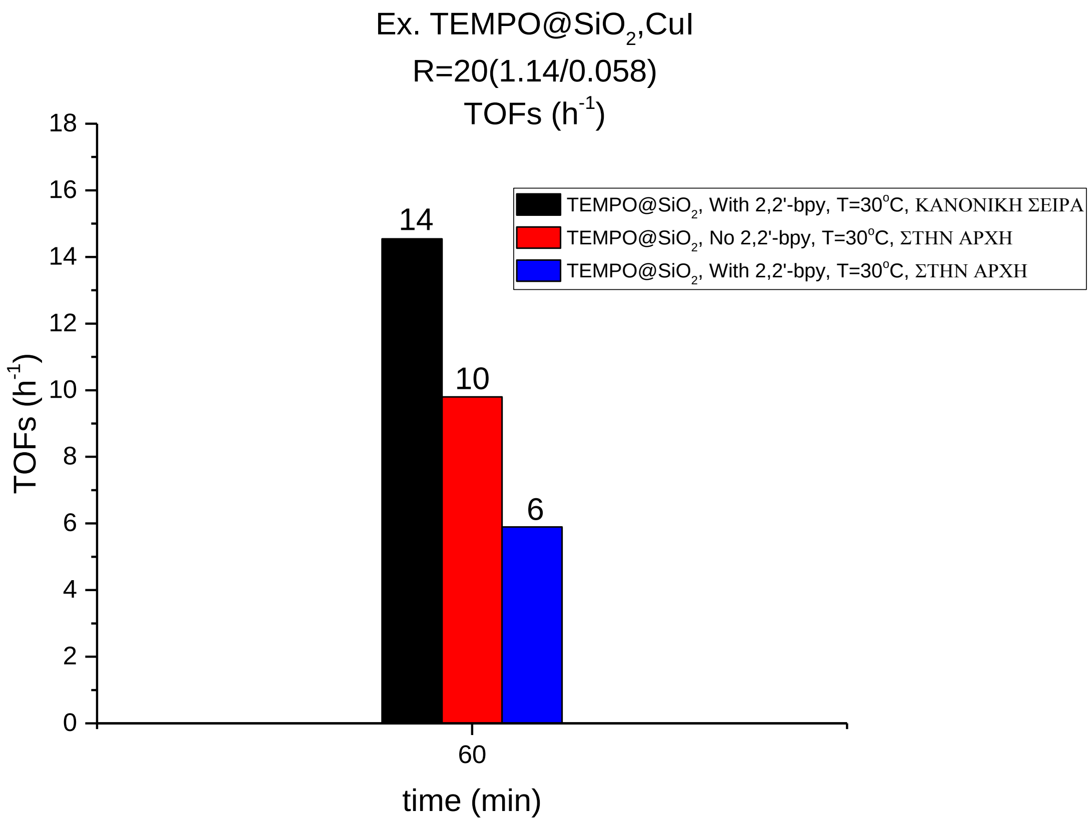
Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R=20**

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου ποσοτικοποιήθηκε με χρήση της πρότυπης καμπύλης και οι αριθμοί TON και TOF για το ετερογενές σύστημα με TEMPO@SiO_2 στην αρχή, δίνονται στα **Διαγράμματα 20** και **21.**



Διάγραμμα 20. Απόδοση της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με προσθήκη TEMPO@SiO_2 στην αρχή της αντίδρασης



Διάγραμμα 21. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με προσθήκη TEMPO@SiO_2 στην αρχή της αντίδρασης

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τα **Διαγράμματα 20** και **21**, η αλλαγή στη σειρά προσθήκης στη φιάλη του TEMPO@SiO_2 δεν αναστέλλει τη λειτουργία της αντίδρασης. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη TEMPO@SiO_2 στην αρχή, τόσο παρουσία όσο και απουσία 2,2'-bpy, όμως και στις δύο αυτές περιπτώσεις παρατηρήθηκε παραγωγή 1-Οκτανάλης. Η απόδοση ωστόσο, κυμαίνεται πολύ χαμηλότερα από το αρχικό ετερογενές σύστημα με την προσθήκη του TEMPO@SiO_2 αμέσως μετά την 2,2'-bpy (από 75% η απόδοση πέφτει στα 50% και 40% αντίστοιχα μετά την αλλαγή της σειράς προσθήκης).

Αξίζει να σημειωθεί πως στο δεδομένο σύστημα η απουσία διπυριδίνης επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με το γεγονός πως η παρουσία bpy στο σύστημα και η σύνδεσή της στο κατά πάσα πιθανότητα ακινητοποιημένο σύμπλοκο του χαλκού (καταλύτης), έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται στερεοχημικές παρεμποδίσεις και να μειώνεται η απόδοση-δραστικότητα του καταλύτη.

2.2.2.1 Ετερογενές Σύστημα με IMDA@SiO_2

Μελετήθηκε η καταλυτική αντίδραση οξείδωσης της 1-Οκτανόλης χρησιμοποιώντας στη θέση του NMI, IMDA@SiO_2. Πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις σε αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20 και σε θερμοκρασία 30^oC.

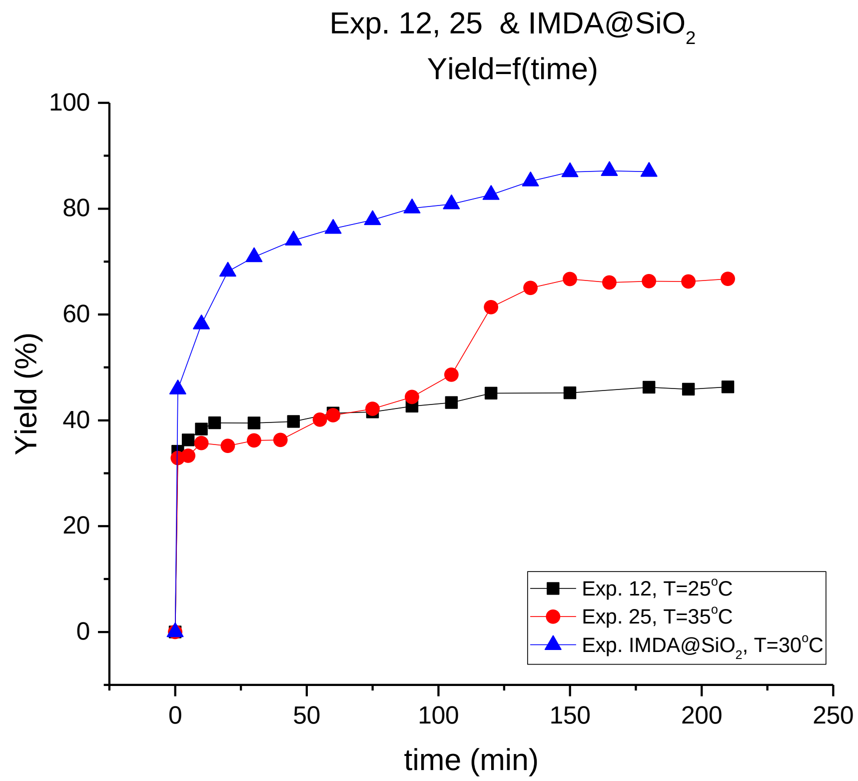
Στα διαγράμματα που ακολουθούν γίνεται σύγκριση της απόδοσης της αντίδρασης του ετερογενούς αυτού συστήματος, με την απόδοση του ομογενούς συστήματος που μελετήθηκε σε προηγούμενη ενότητα.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε αρχίζει, με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (12mg, 0.063mmol) και 10ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 5min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (11mg, 0.07mmol) και **TEMPOH** (11mg, 0.07mmol). Έπειτα από ανάδευση για 5min, προστίθεται **IMDA@SiO_2** (100mg, 0.041mmol) και αφήνεται προς ανάδευση για 10min. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (162.5mg, 1.25mmol) για να αρχίσει η καταλυτική αντίδραση. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία **30^oC**.

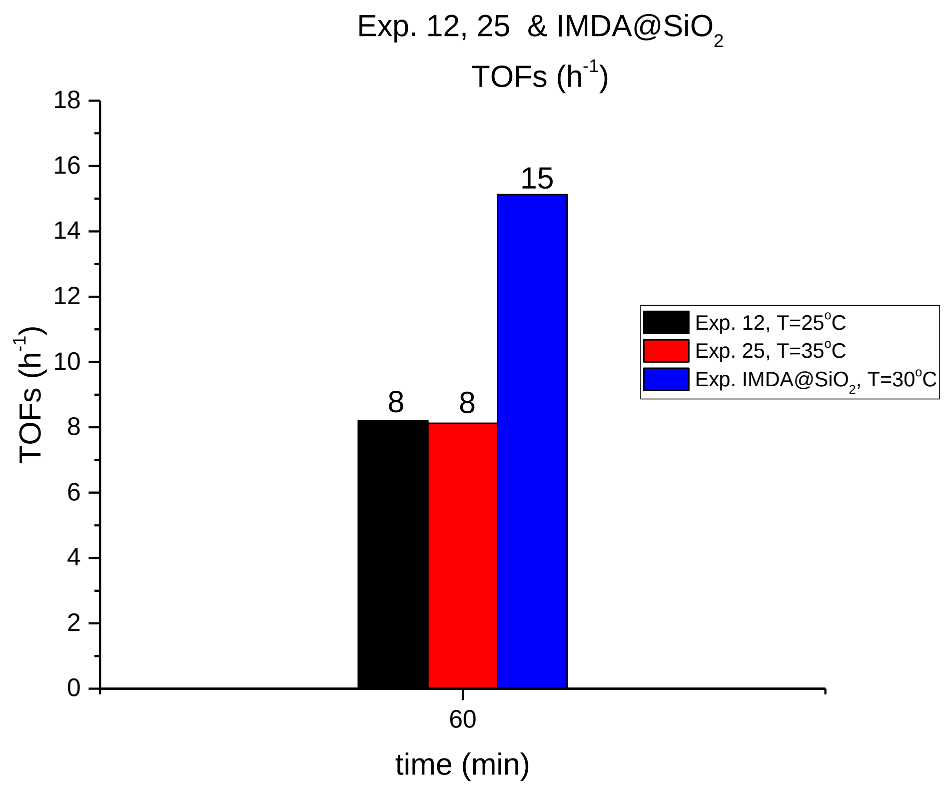
Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R=20**

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου υπολογίσθηκε με χρήση της πρότυπης καμπύλης όπως αναφέρθηκε παραπάνω και οι αριθμοί TON και TOF για το ετερογενές σύστημα με IMDA@SiO_2 για R=20, δίνονται στα **Διαγράμματα 22** και **23**.



Διάγραμμα 22. Απόδοση της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με IMDA@SiO_2, για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20



Διάγραμμα 23. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με IMDA@SiO_2, για αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] R=20

Όπως παρατηρούμε στο ετερογενές σύστημα με IMDA@SiO_2 η απόδοση φτάνει το 87%. Από τα **Διαγράμματα 22** και **23** συμπεραίνουμε πως η ακινητοποίηση Ιμιδαζολίου και η χρήση του στο καταλυτικό σύστημα, φέρει θετικά αποτελέσματα καθώς σε θερμοκρασία 30^{o}C εμφανίζει υψηλά ποσοστά απόδοσης και αριθμούς TON και TOF.

2.2.2.2 Ετερογενές Σύστημα με προσθήκη IMDA@SiO_2 στην αρχή

Μία ακόμη συμπεριφορά του ετερογενούς καταλυτικού συστήματος που μελετήθηκε ήταν αυτή κατά την οποία η προσθήκη του IMDA@SiO_2 στο διάλυμα της αντίδρασης γίνεται στην αρχή, μαζί με τον καταλύτη CuI και όχι μετά την προσθήκη TEMPOH.

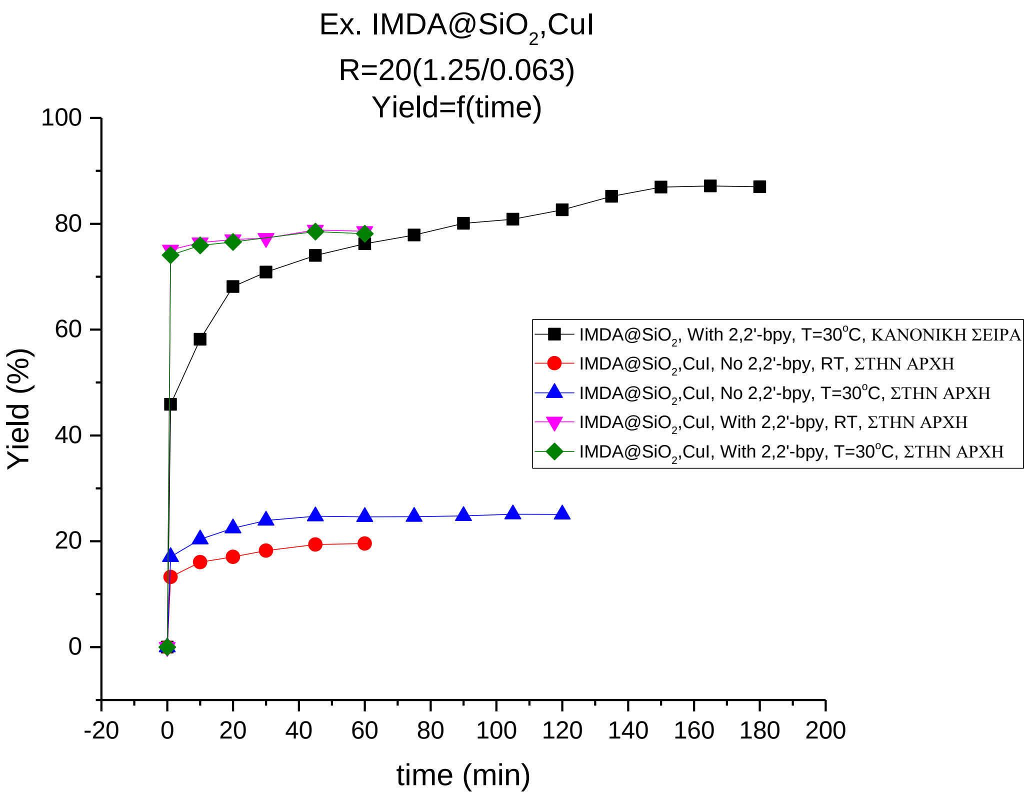
Σκοπός αυτής της μελέτης ήταν να ελεγχθεί κατά πόσο η σειρά με την οποία θα προστεθεί το IMDA@SiO_2 και τα υπόλοιπα αντιδρώντα στην αντίδραση, θα μπορούσε να επηρεάσει την απόδοσής της. Οι αντιδράσεις έγιναν τόσο παρουσία 2,2΄-Bpy όσο και απουσία αυτής, με την προσθήκη IMDA@SiO_2 στην αρχή, σε θερμοκρασία δωματίου και στους 30^{o}C.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ξεκινά, με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (11mg, 0.058mmol), **IMDA@SiO_2** (25mg, 0.010mmol) και 9ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 10min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (10mg, 0.064mmol)(το βήμα αυτό παραλείπεται στο πείραμα που διεξήχθη απουσία 2,2΄-Bpy) και **TEMPOH** (10mg, 0.064mmol). Έπειτα από ανάδευση για 10min, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (162.5mg, 1.25mmol) που επιφέρει και την έναρξη της καταλυτικής αντίδρασης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε **θερμοκρασία δωματίου** και στους **30^{o}C.**

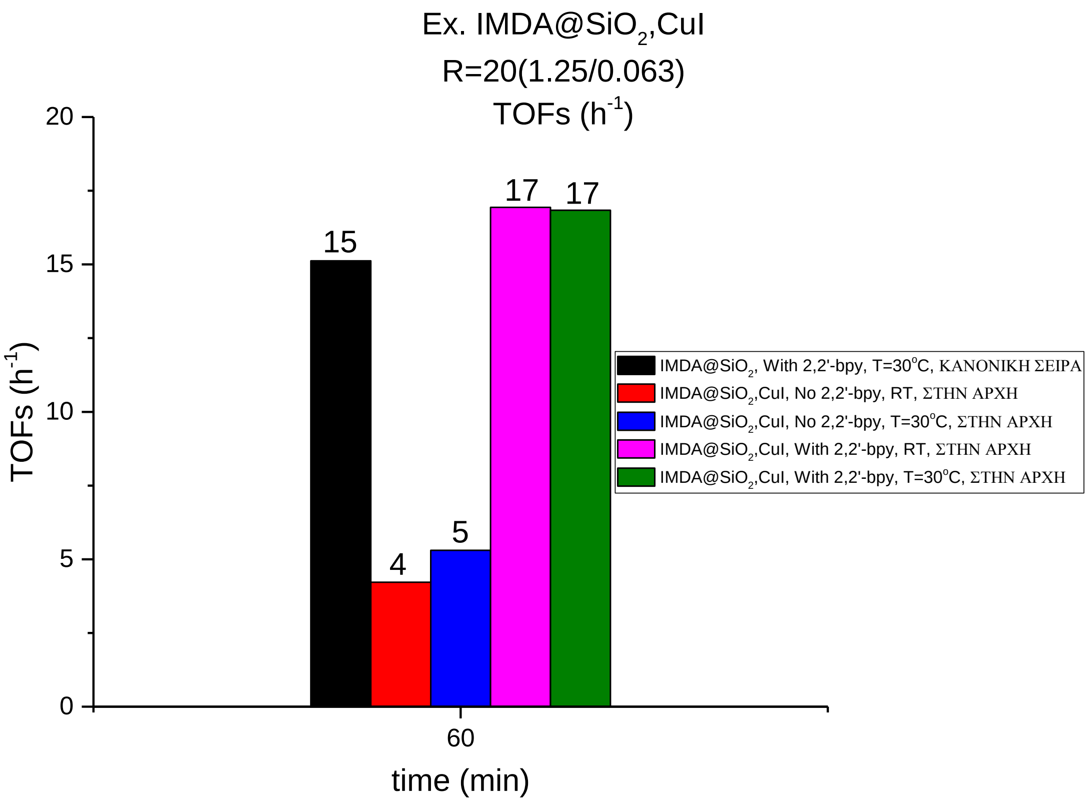
Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R=20**

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα έγινε με χρήση της πρότυπης καμπύλης και οι αριθμοί TON και TOF για το ετερογενές σύστημα με IMDA@SiO_2 στην αρχή, δίνονται στα **Διαγράμματα 24** και **25**.



Διάγραμμα 24. Απόδοση της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με προσθήκη IMDA@SiO_2 στην αρχή της αντίδρασης



Διάγραμμα 25. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με προσθήκη IMDA@SiO_2 στην αρχή της αντίδρασης

Το καταλυτικό σύστημα με την προσθήκη IMDA@SiO_2 στην αρχή εμφανίζει υψηλότερη δραστικότητα σε RT και στους 30^oC παρουσία 2,2'-Bpy. Αυτό αποδεικνύεται στα **Διαγράμματα 24** και **25,** από τις υψηλές αποδόσεις και τους υψηλούς αριθμούς TON και TOF, τόσο σε RT όσο και σε 30^oC (ροζ και πράσινη καμπύλη αντίστοιχα). Αντίθετα, όταν δεν προστίθεται 2,2'-Bpy, οι αποδόσεις και οι αριθμοί TON και TOF, και στις δύο θερμοκρασίες πέφτουν δραματικά.

2.2.3 Ετερογενές Σύστημα με TEMPO@SiO_2 & IMDA@SiO_2

Εκτός από τα παραπάνω συστήματα ετερογενούς κατάλυσης, μελετήθηκε επίσης και ένα ετερογενές σύστημα στο οποίο έχουμε ταυτόχρονη παρουσία ακινητοποιημένου TEMPO και ακινητοποιημένου Ιμιδαζολίου, πάνω σε σίλικα. Πιο συγκεκριμένα έγινε αντικατάσταση του TEMPOH από TEMPO@SiO_2 και του NMI από IMDA@SiO_2.

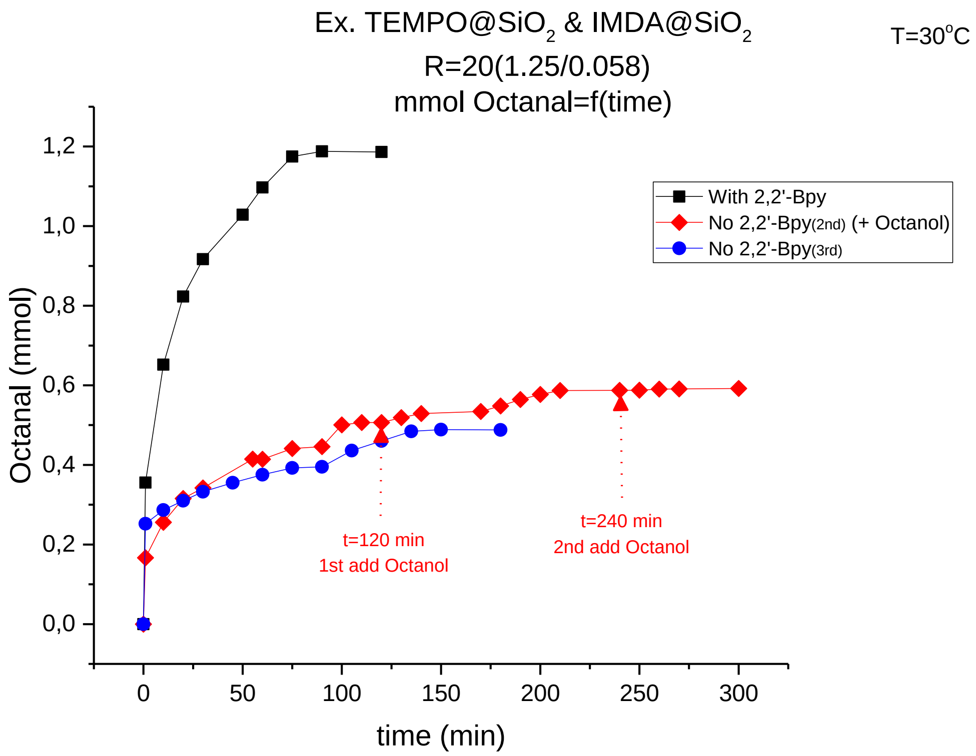
Όλες οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 30°C και αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη], R=20, καθώς επίσης ελέγχθηκε με ποιο τρόπο συμβάλλει στην απόδοση της αντίδρασης η απουσία 2,2΄-Bpy. Τέλος, έγινε περαιτέρω προσθήκη 1-Οκτανόλης (ίδιας ποσότητας με την αρχική προσθήκη) στο πέρας της αντίδρασης (πείραμα 2) με σκοπό να μελετηθεί η διάρκεια λειτουργίας του καταλυτικού συστήματος ή εάν μπορεί ο καταλύτης να επαναχρησιμοποιηθεί.

Η διαδικασία ξεκινά, με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (11mg, 0.058mmol), και 9ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 5min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (10mg, 0.064mmol)(το βήμα αυτό παραλείπεται στο πείραμα που διεξήχθη απουσία 2,2΄-Bpy) και αναδεύεται για 5min. Στη συνέχεια προστίθεται **TEMPO@SiO_2** (25mg, 0.016mmol). Έπειτα από ανάδευση για 10min, προστίθεται **IMDA@SiO_2** (25mg, 0.01mmol) και αφήνεται προς ανάδευση για 30min. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (164mg, 1.25mmol) για την έναρξη της καταλυτικής αντίδρασης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε **σε θερμοκρασία 30°C**.

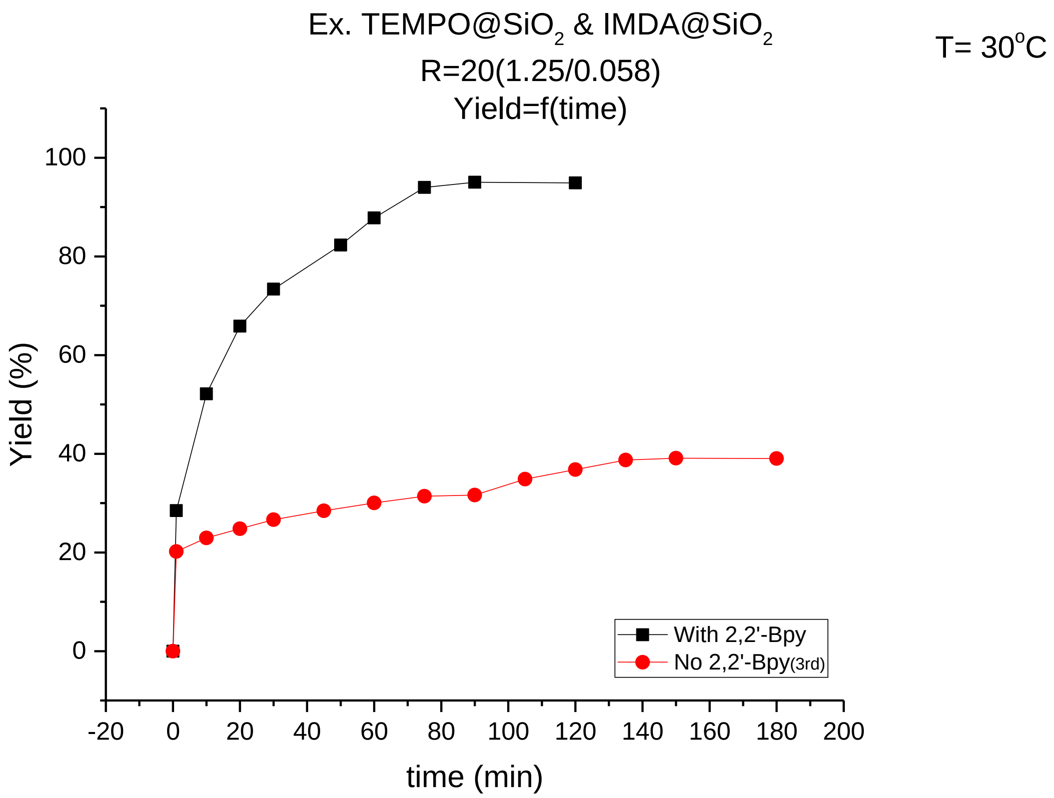
Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R=20**

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

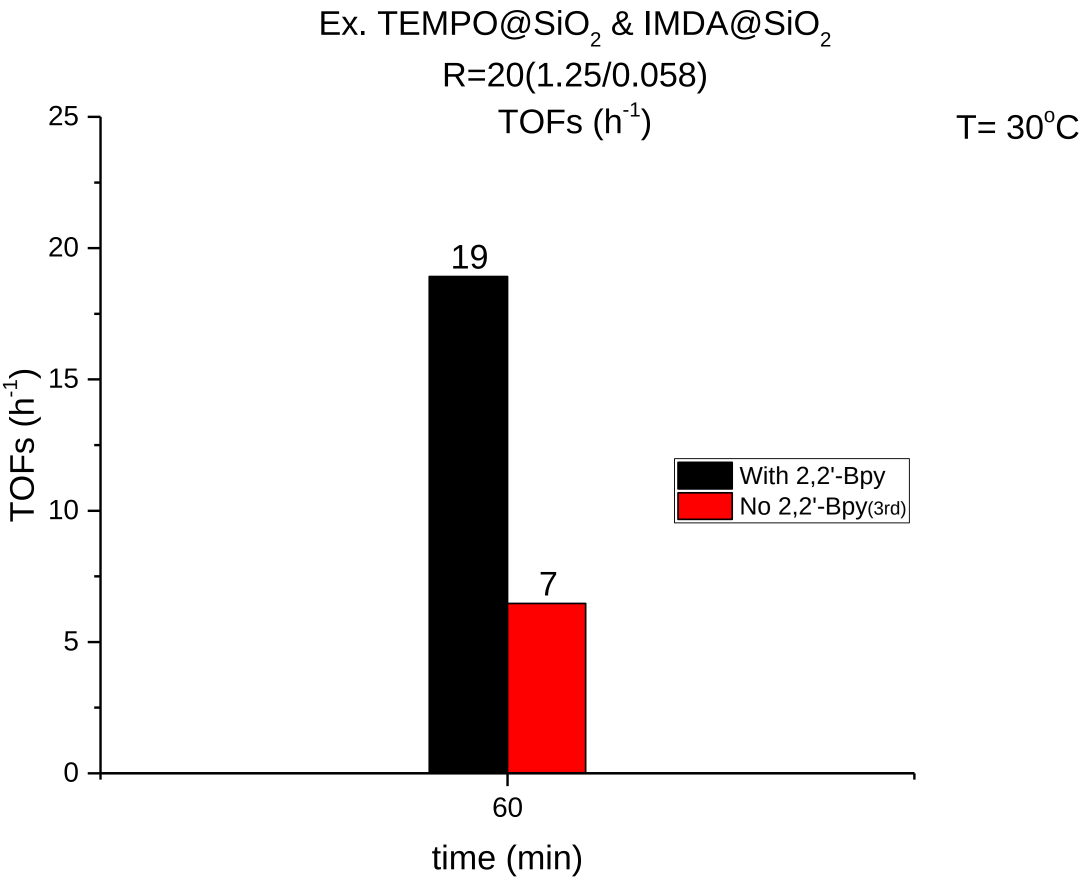
Η παραγωγή Οκτανάλης συναρτήσει του χρόνου και ο υπολογισμός ακολούθως της απόδοσης της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου, έγινε με χρήση της πρότυπης καμπύλης και οι αριθμοί TON και TOF για το ετερογενές σύστημα με TEMPO@SiO_2 και IMDA@SiO_2, δίνονται στα **Διαγράμματα 26, 27** και **28**.



Διάγραμμα 26. Παραγωγή οκτανάλης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με ταυτόχρονη παρουσία TEMPO@SiO$_2$ και IMDA@SiO$_2$, παρουσία και απουσία 2,2'-Bpy



Διάγραμμα 27. Απόδοση της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με ταυτόχρονη παρουσία TEMPO@SiO$_2$ και IMDA@SiO$_2$, παρουσία και απουσία 2,2'-Bpy



Διάγραμμα 28. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με ταυτόχρονη παρουσία TEMPO@SiO_2 και IMDA@SiO_2, παρουσία και απουσία 2,2'-Bpy

Από τα **Διαγράμματα 26, 27** και **28**, μπορούμε να παρατηρήσουμε πως το καταλυτικό σύστημα με ταυτόχρονη χρήση ακινητοποιημένου TEMPO και Ιμιδαζολίου σε σίλικα, TEMPO@SiO_2 και IMDA@SiO_2, λειτουργεί εξαιρετικά. Όπως βλέπουμε η παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος πραγματοποιείται τόσο παρουσία όσο και απουσία διπυριδίνης με σαφέστατα μεγάλη διαφορά μεταξύ τους (παρουσία 2,2'-Bpy η απόδοση είναι 95%, ενώ απουσία αυτής περίπου 40%).

Επίσης, στο **Διάγραμμα 26** αξίζει να παρατηρήσουμε πως περαιτέρω προσθήκη υποστρώματος (κόκκινη καμπύλη στο διάγραμμα) μετά το πέρας της αρχικής αντίδρασης, έχει ως αποτέλεσμα ο καταλύτης να συνεχίζει την οξείδωση (t=120min) αλλά με χαμηλότερο ρυθμό παραγωγής Οκτανάλης από τον αρχικό. Όπως παρατηρούμε σε t=240min και μετά την δεύτερη τροφοδότηση του συστήματος με Οκτανόλη, σταματά η λειτουργία του καταλύτη και συνεπώς η οξείδωσή της.

2.2.4 Ετερογενές Σύστημα με TEMPO-IMDA@SiO_2

Εκτός από την χωριστή ακινητοποίηση TEMPO σε σίλικα και Ιμιδαζολίου σε σίλικα, έγινε προσπάθεια ακινητοποίησης TEMPO και Ιμιδαζολίου ταυτόχρονα πάνω σε επιφάνεια σίλικας.

Σκοπός αυτής της έρευνας ήταν να διαπιστωθεί εάν είναι δυνατόν να συμβεί ακινητοποίηση τόσο TEMPO όσο και Ιμιδαζολίου στην επιφάνεια σίλικας, με κοινή παρουσία και των δύο, αλλά και κατά πόσο θα μπορούσε να είναι λειτουργικό αυτό το εγχείρημα, στο δεδομένο καταλυτικό σύστημα που εξετάζουμε για την οξείδωση της 1-Οκτανόλης.

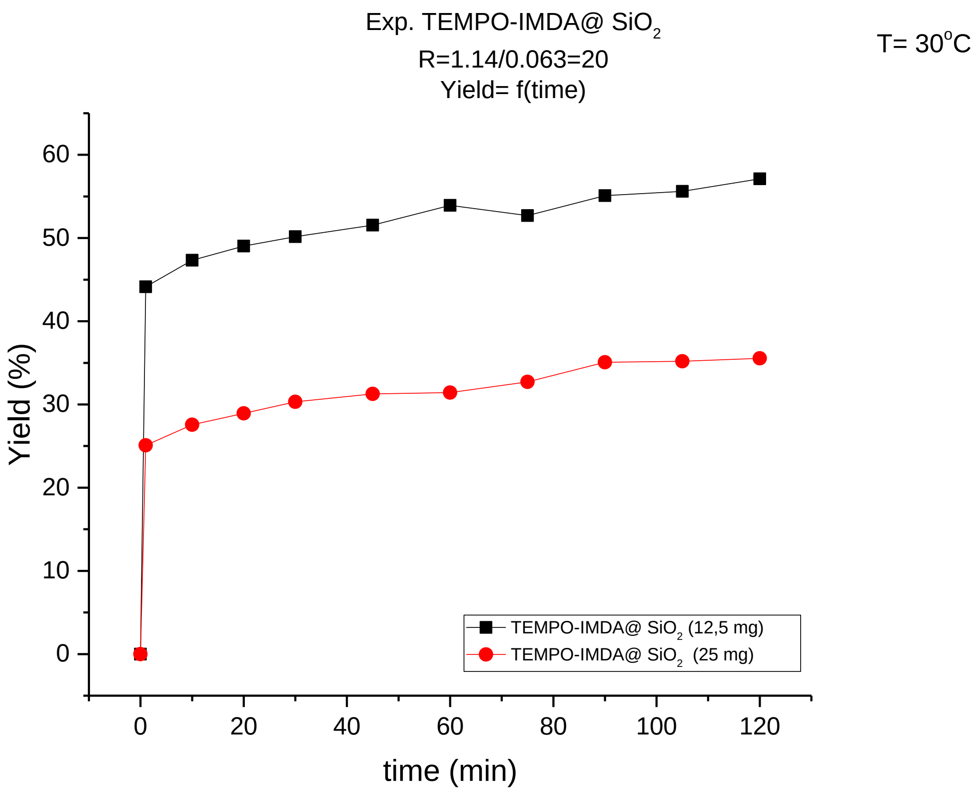
Έπειτα λοιπόν, από την σύνθεση που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο (αναλυτική περιγραφή της σύνθεσης παρατίθεται σε επόμενο κεφάλαιο), το προϊόν που ακινητοποιήθηκε και χαρακτηρίστηκε ήταν το TEMPO-IMDA@SiO_2. Στις καταλυτικές αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν, τα TEMPOH και NMI αντικαταστάθηκαν από το λευκό στερεό σε μορφή σκόνης, το TEMPO-IMDA@SiO_2. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικές ποσότητες TEMPO-IMDA@SiO_2, σε θερμοκρασία 30^oC, αναλογία [υποστρώματος-καταλύτη], R=20, παρουσία και απουσία 2,2΄-Bpy.

Η αντίδραση ξεκινά, με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (12mg, 0.063mmol), και 10ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 5min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (11mg, 0.07mmol)(το βήμα αυτό παραλείπεται στο πείραμα που διεξήχθει απουσία 2,2΄-Bpy) και αναδεύεται για 5min. Στη συνέχεια προστίθεται **TEMPO-IMDA@SiO_2** (12.5 ή 25mg, 0.0025 ή 0.005mmol). Έπειτα από ανάδευση για 40min, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (148mg, 1.14mmol) για να ξεκινήσει η καταλυτική αντίδραση. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία **30^{o}C**.

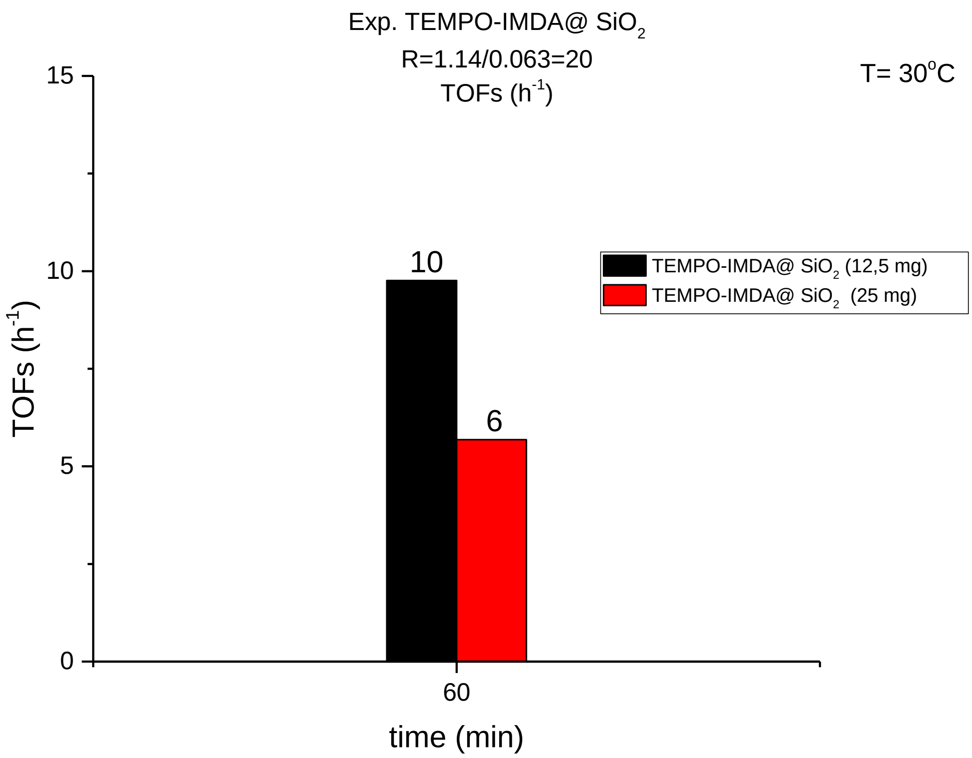
Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R=20**

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

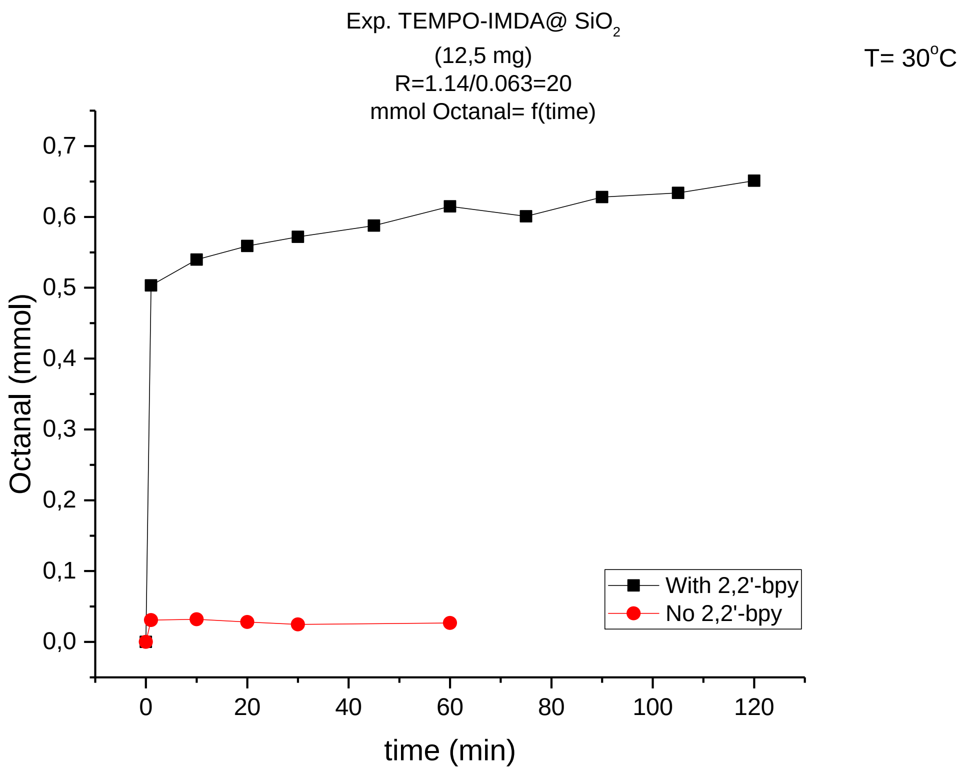
Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου έγινε και πάλι με χρήση της πρότυπης καμπύλης, οι αριθμοί TON και TOF και η παραγωγή Οκτανάλης συναρτήσει του χρόνου, για το ετερογενές σύστημα με TEMPO-IMDA@SiO_2 παρουσία και απουσία 2,2΄-Bpy, δίνονται στα **Διαγράμματα 29, 30** και **31**.



Διάγραμμα 29. Απόδοση της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με προσθήκη, σε διαφορετικές ποσότητες, TEMPO-IMDA@SiO_2



Διάγραμμα 30. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με προσθήκη, σε διαφορετικές ποσότητες, TEMPO-IMDA@SiO_2



Διάγραμμα 31. Έλεγχος της κινητικής της αντίδρασης απυσία 2,2'-bpy για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με TEMPO-IMDA@SiO_2

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα απόδοσης της αντίδρασης και των παραγόμενων αριθμών TON και TOF, για το ετερογενές σύστημα με TEMPO-IMDA@SiO_2, καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζει το σύστημα με τη μικρότερη ποσότητα TEMPO-IMDA@SiO_2 (12.5mg). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί αν ληφθούν υπόψη πιθανές στερεοχημικές παρεμποδίσεις γύρω από τον χαλκό εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους του TEMPO-IMDA@SiO_2 με αποτέλεσμα να μειώνεται έτσι η δραστικότητα και η απόδοση του καταλύτη.

Ένα σημείο που πρέπει να τονίσουμε συγκρίνοντας τα Διαγράμματα 29 και 27, που χρησιμοποιήθηκαν ως αντιδραστήρια το TEMPO-IMDA@SiO_2 και τα TEMPO@SiO_2 και IMDA@SiO_2 αντίστοιχα, είναι ότι η χωριστή ακινητοποίηση των TEMPO και Ιμιδαζολίου δίνει μία σχεδόν 100% απόδοση της αντίδρασης σε 60min, ενώ η ταυτόχρονη ακινητοποίησή τους στα ίδια σωματίδια σίλικας, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αντίδρασης στο 50% περίπου, αλλά αυτό το αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μόλις σε 20min. Αυτό είναι συμβατό με το γεγονός ότι υπάρχουν στερεοχημικές παρεμποδίσεις σε πολλά καταλυτικά κέντρα, αλλά από την άλλη η εγγύτητα αυτή προσδίδει μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης.

Τέλος, κατά τον έλεγχο της αναγκαιότητας της 2,2'-bpy στο σύστημα, όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 31**, δεν παράγεται Οκτανάλη απουσία διπυριδίνης. Επομένως καθίσταται αναγκαία η παρουσία 2,2'-bpy στο σύστημα της κατάλυσης με σκοπό την παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος.

2.2.5 Ανακύκλωση και Επαναχρησιμοποίηση του Καταλύτη

Ένα σημαντικό στοιχείο που πρέπει να εξεταστεί στους καταλύτες είναι η ανακύκλωσή τους και η επαναχρησιμοποίησή τους.

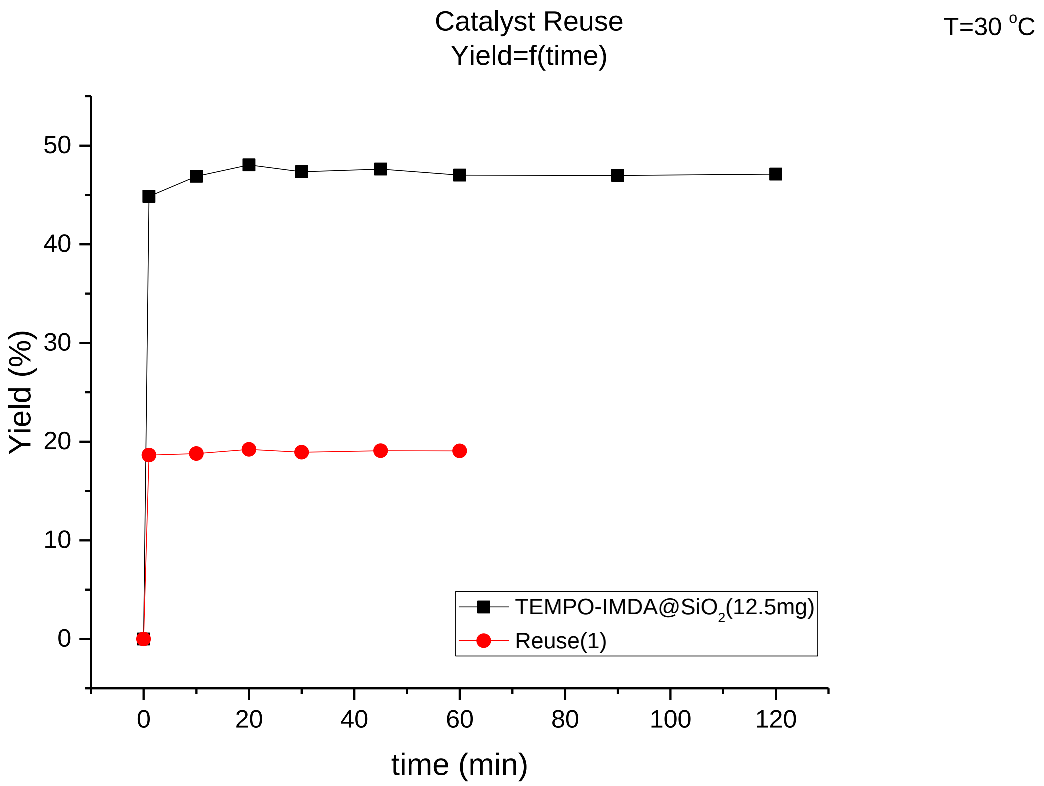
Το καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη είναι το όμοιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε για την καταλυτική οξείδωση 1-Οκτανόλης με τη χρήση TEMPO-IMDA@SiO_2. Πιο συγκεκριμένα μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης με τη χρήση **TEMPO-IMDA@SiO_2** (12.5mg) που αναφέραμε παραπάνω, έγινε συλλογή του στερεού που υπήρχε στη φιάλη (πράσινου χρώματος εξαιτίας προσρόφησης του καταλύτη), έγινε διαχωρισμός από το υπερκείμενο διάλυμα με φυγοκέντρηση και αφού ακολούθησαν πλύσεις του με ακετονιτρίλιο (διαλύτης αντίδρασης), αφέθηκε προς ξήρανση για 24hrs σε θερμοκρασία 80^oC. Έπειτα από το πέρας των 24 ωρών, το στερεό προϊόν ήταν έτοιμο να χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση ανακύκλωσης που μελετάμε.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε αρχίζει με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, 12mg του **στερεού**, χωρίς επιπλέον προσθήκη CuI και 2,2'-Bpy, 10ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 40min. Έπειτα από ανάδευση για 40min, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (148mg, 1.14mmol) που επιφέρει και την έναρξη της καταλυτικής αντίδρασης. Η αντίδραση πραγματο-ποιήθηκε σε θερμοκρασία **30^oC**.

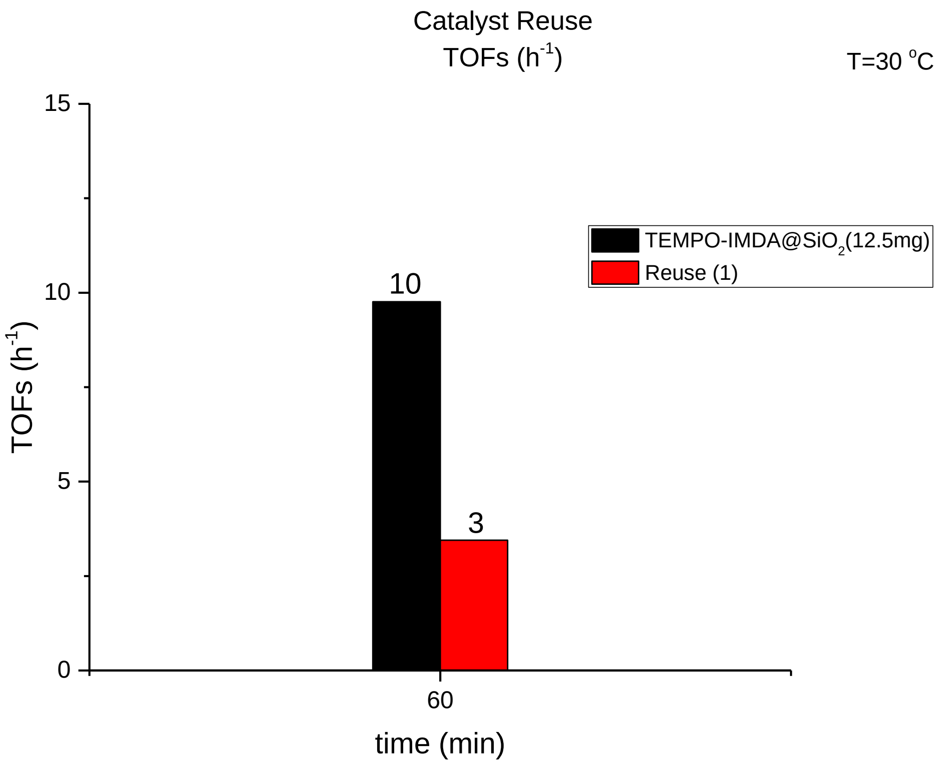
Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R= 20**

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

Η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου υπολογίσθηκε με χρήση πρότυπης καμπύλης και οι αριθμοί TON και TOF για το ετερογενοποιημένο σύστημα με TEMPO-IMDA@SiO_2 κατά την επαναχρησιμοποίηση του κατά-λύτη, δίνονται στα **Διαγράμματα 32** και **33**.



Διάγραμμα 32. Έλεγχος απόδοσης της αντίδρασης κατά την επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με TEMPO-IMDA@SiO_2



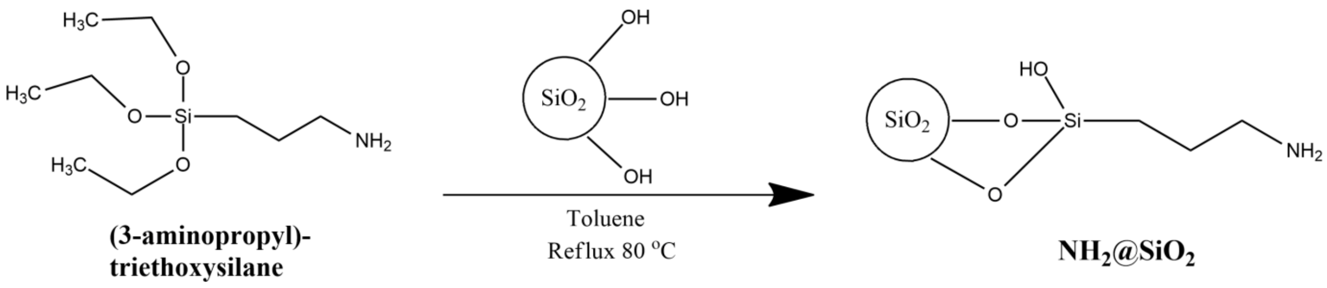
Διάγραμμα 33. Αριθμοί TOF της αντίδρασης κατά την επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με TEMPO-IMDA@SiO_2

Αυτό που παρατηρούμε κατά τη διαδικασία ανακύκλωσης είναι ότι χωρίς να προσθέσουμε επιπλέον CuI και 2,2'-Bpy, παρά μόνο το στερεό της προηγούμενης καταλυτικής διαδικασίας και νέα ποσότητα 1-Οκτανόλης, το σύστημα ήταν ικανό να δουλέψει, δίνοντας απόδοση 20% στα πρώτα 10min (**Διάγραμμα 32**), έναντι 50% του πρώτου κύκλου.

Αυτό σημαίνει ότι πιθανά το στερεό που αρχικά συνθέσαμε και περιείχε TEMPO και Ιμιδαζόλιο στην επιφάνεια σίλικας, κατά την αντίδραση να συγκρατεί μέσω αλληλεπιδράσεων κάποιες ποσότητες Cu και Bpy, καθώς είναι ικανό να δρά καταλυτικά και μάλιστα πολύ γρήγορα.

Συμπερασματικά, μπορεί να γίνει ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη στο ετερογενές σύστημα με TEMPO-IMDA@SiO_2 (12.5mg) με ικανοποιητική απόδοση χωρίς μάλιστα επιπλέον προσθήκη CuI και Bpy.

2.2.6 Ετερογενές Σύστημα με προσθήκη $NH_2@SiO_2$



Εικόνα 24. Αντίδραση σύνθεσης $NH_2@SiO_2$ [88-89]

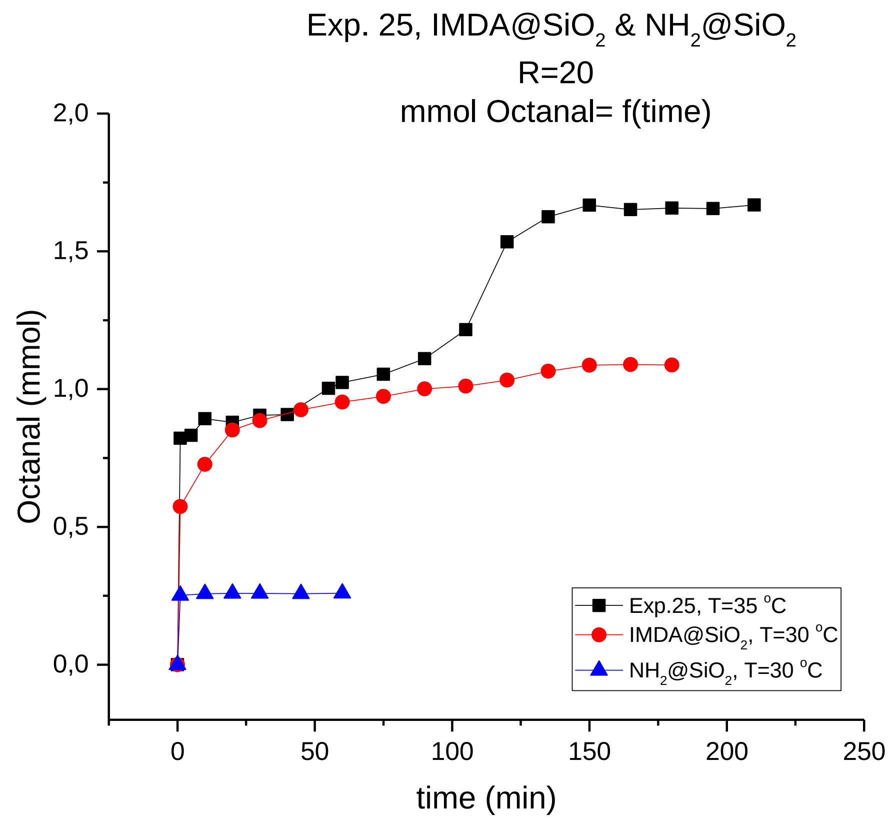
Στην ενότητα αυτή, με σκοπό να μελετηθεί η αναγκαιότητα του Ιμιδαζολίου στο μηχανισμό της αντίδρασης, έγινε προσπάθεια αντικατάστασης του NMI ή IMDA@SiO_2 αντίστοιχα, από $NH_2@SiO_2$. Το $NH_2@SiO_2$ που χρησιμοποιήθηκε είχε συντεθεί στο εργαστήριό μας από μέλος της ερευνητικής ομάδας μας.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε αρχίζει, με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (12mg, 0.063mmol) και 10ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 5min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (11mg, 0.07mmol) και **TEMPOH** (11mg, 0.07mmol). Έπειτα από ανάδευση για 5min, προστίθεται **$NH_2@SiO_2$** (25mg, 0.018mmol) και αφήνεται προς ανάδευση για 40min. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (148mg, 1.14mmol) για την έναρξη της καταλυτικής αντίδρασης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία **30^oC**.

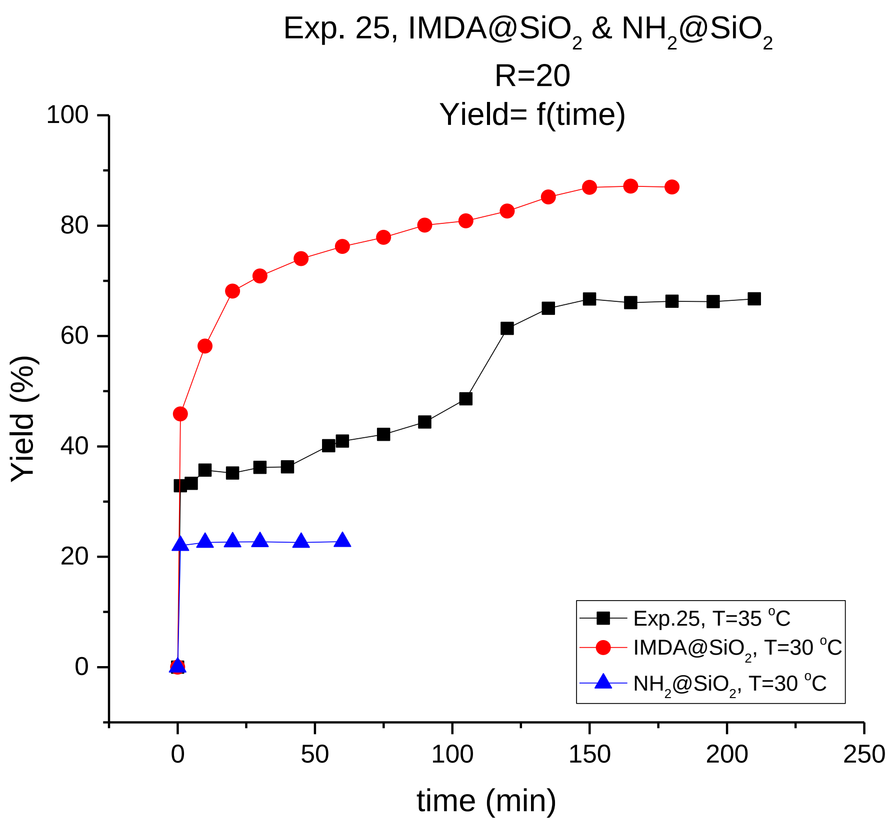
Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R=20**

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

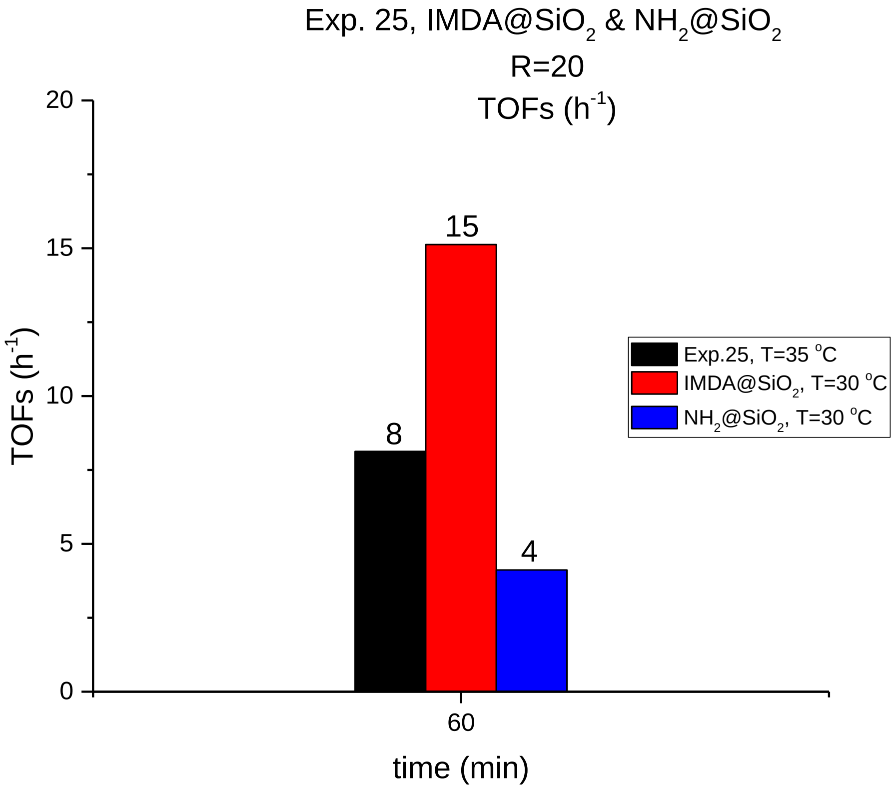
Η παραγωγή Οκτανάλης συναρτήσει του χρόνου και ακολούθως η απόδοση της αντίδρασης υπολογίσθηκε σύμφωνα με τη χρήση της πρότυπης καμπύλης και οι αριθμοί TON και TOF για το ετερογενοποιημένο σύστημα με $NH_2@SiO_2$, δίνονται στα **Διαγράμματα 34, 35** και **36**.



Διάγραμμα 34. Παραγωγή οκτανάλης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με $NH_2@SiO_2$



Διάγραμμα 35. Απόδοση της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με $NH_2@SiO_2$

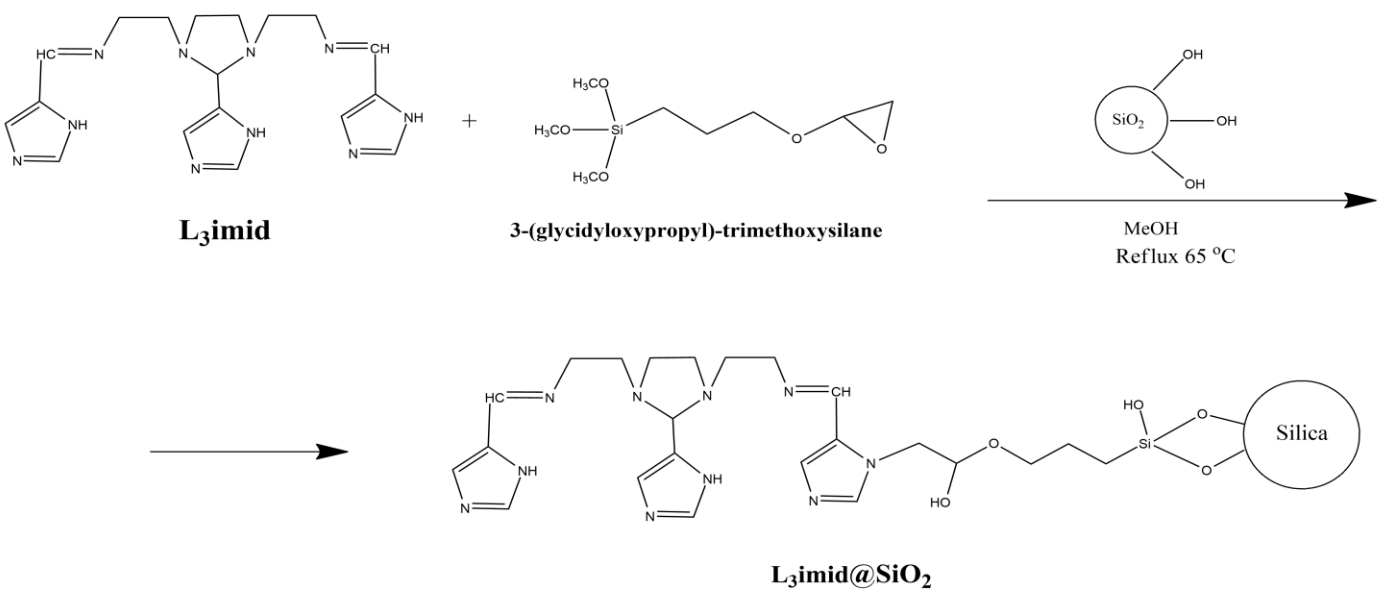


Διάγραμμα 36. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με NH_2@SiO_2

Από τα παραπάνω διαγράμματα μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η αντικατάσταση του ιμιδαζολίου και η χρήση NH_2@SiO_2, επέφερε σημαντικές διαφορές στην αποτελεσματικότητα του συστήματος. Όπως φαίνεται στα **Διαγράμματα 34, 35** και **36**, με την προσθήκη NH_2@SiO_2 υπάρχει πολύ μικρή παραγωγή του προϊόντος συγκριτικά με τα άλλα δύο συστήματα, ενώ η απόδοση και οι αριθμοί TON και TOF είναι αρκετά χαμηλά.

Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως η παρουσία του ιμιδαζολίου τόσο στο ομογενές (ως NMI) όσο και στο ετερογενές σύστημα (ως IMDA@SiO_2) είναι απαραίτητη για την μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα του συστήματος.

2.2.7 Ετερογενές Σύστημα με προσθήκη L_3imid@SiO_2



Εικόνα 25. Αντίδραση σύνθεσης L_3imid@SiO_2 [90-91]

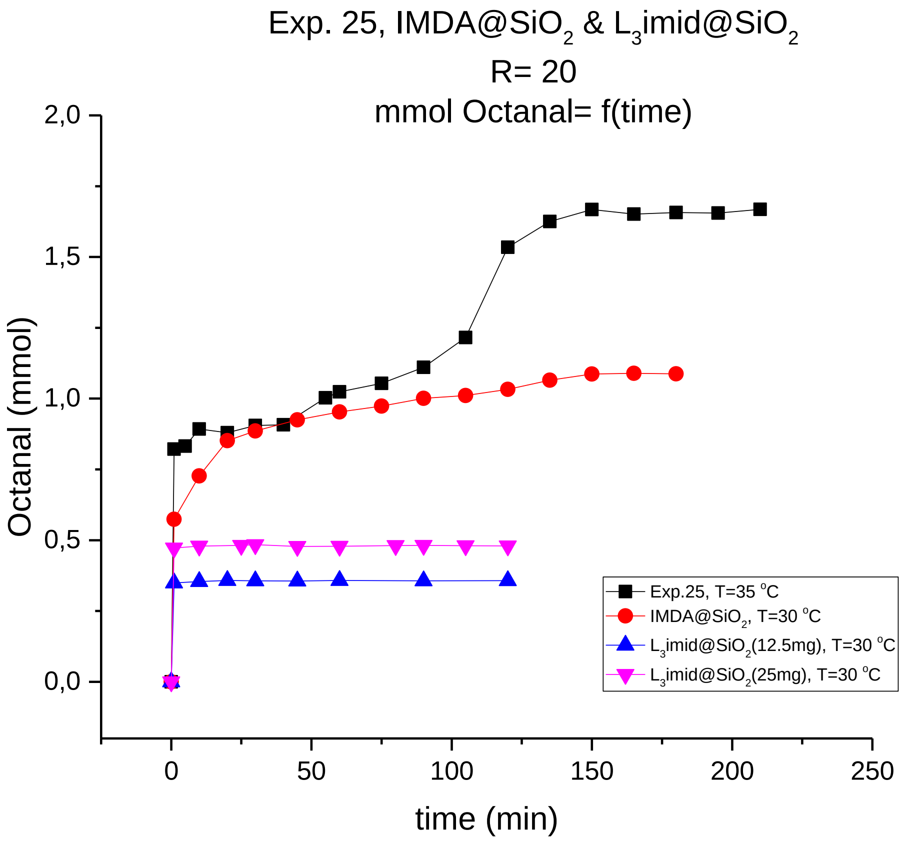
Εκτός από την αντικατάσταση του NMI ή IMDA@SiO_2 αντίστοιχα, που μελετήθηκε στην προηγούμενη **ενότητα 2.2.6**, μία άλλη περίπτωση που εμφανίζει ενδιαφέρον, είναι η περίπτωση της προσθήκης L_3imid@SiO_2. Όμοια με το NH_2@SiO_2, έτσι και στο L_3imid@SiO_2 χρησιμοποιήθηκε έτοιμο καθώς η σύνθεσή του είχε πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο από μέλος της ερευνητικής ομάδας.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε αρχίζει, με προσθήκη, σε σφαιρική φιάλη των 100ml, **CuI** (12mg, 0.063mmol) και 10ml **CH_3CN** και αφήνεται να αναδευτεί για 5min. Στη συνέχεια, στο μίγμα προστίθεται **2,2΄-Bpy** (11mg, 0.07mmol) και **TEMPOH** (11mg, 0.07mmol). Έπειτα από ανάδευση για 5min, προστίθεται **L_3imid@SiO_2** (12.5mg & 25mg, 0.00225mmol & 0.0045mmol) και αφήνεται προς ανάδευση για 30min. Τέλος, προστίθεται **1-Οκτανόλη** (148mg, 1.14mmol) που επιφέρει και την έναρξη της καταλυτικής αντίδρασης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία **30^oC**.

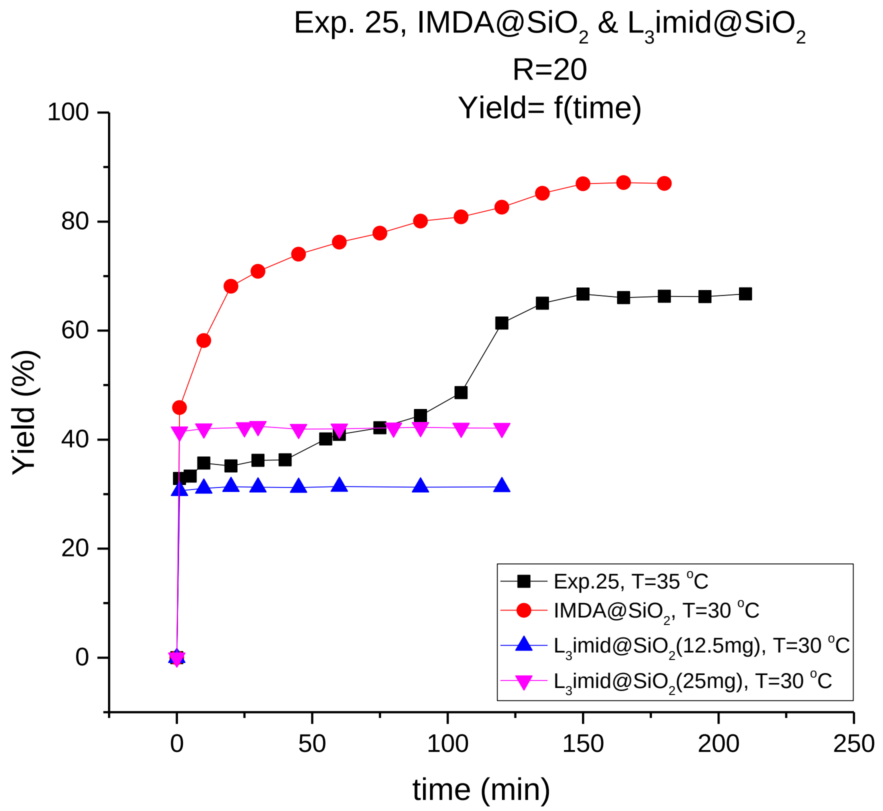
Αναλογία [υποστρώματος:καταλύτη] **R=20**

Η πορεία της αντίδρασης μελετάται με φασματοφωτόμετρο UV-Vis λαμβάνοντας κάθε 15min δείγματα από το διάλυμα. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αραιώνονται με διάλυμα ακετονιτριλίου (0.1ml Solution + 2.9ml CH_3CN).

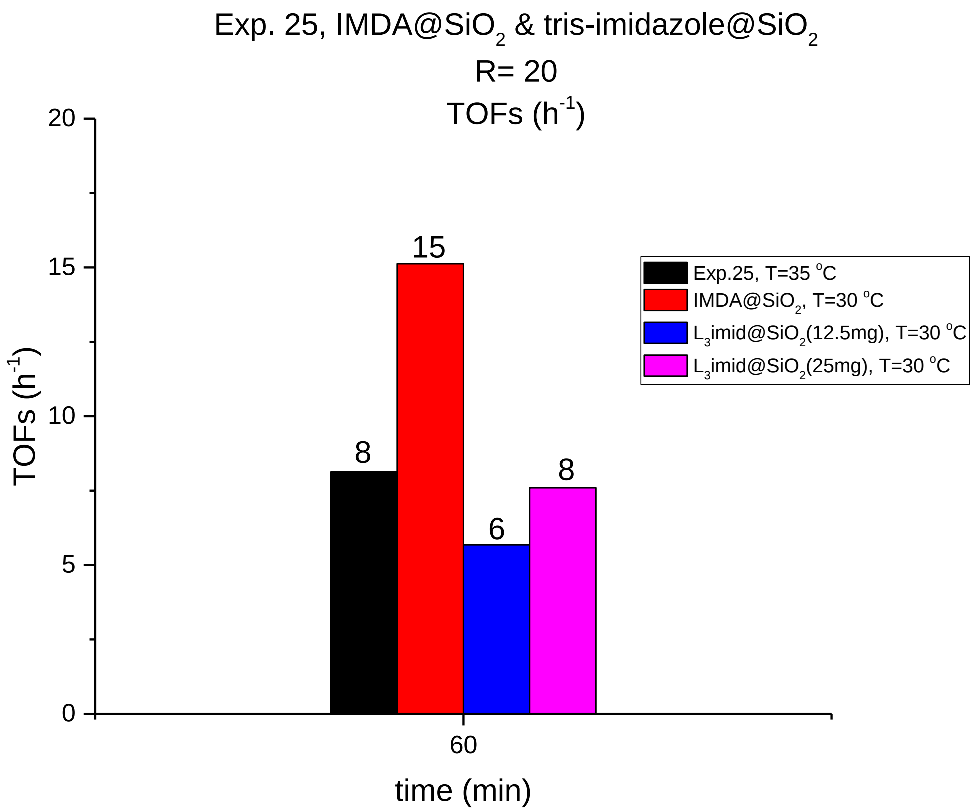
Η παραγωγή Οκτανάλης συναρτήσει του χρόνου και η απόδοση της αντίδρασης επί τοις % συναρτήσει του χρόνου, έγινε και πάλι με χρήση της πρότυπης καμπύλης και οι αριθμοί TON και TOF για το ετερογενοποιημένο αυτό σύστημα, δίνονται στα **Διαγράμματα 37, 38** και **39**.



Διάγραμμα 37. Παραγωγή οκτανάλης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με L_3imid@SiO_2



Διάγραμμα 38. Απόδοση της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με L_3imid@SiO_2



Διάγραμμα 39. Αριθμοί TOF της αντίδρασης για ετερογενές καταλυτικό σύστημα με L_3imid@SiO_2

Από τα **Διαγράμματα 37, 38** και **39**, μπορούμε να παρατηρήσουμε πως το καταλυτικό σύστημα με L_3imid@SiO_2 εμφάνισε χαμηλότερη απόδοση στην αντίδραση οξείδωσης της 1-Οκτανόλης και στις δύο ποσότητες που αυτό χρησιμοποιήθηκε σε σχέση με το IMDA@SiO_2. Ως εκ τούτου, οι αριθμοί TON και TOF ήταν αρκετά χαμηλότεροι από αυτούς με IMDA@SiO_2. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί γιατί υπάρχουν στερεοχημικές παρεμποδίσεις λόγω του ογκώδους υποκαταστάτη L_3imid@SiO_2.

V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

α) Επί των καταλυτικών αποτελεσμάτων

Στην παρούσα εργασία, έγινε μελέτη της καταλυτικής αντίδρασης οξείδωσης της 1-Οκατανόλης προς την αντίστοιχη αλδεΰδη. Ως πιλοτική αντίδραση για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών και αναλογιών, χρησιμοποιήθηκε το ομογενές καταλυτικό σύστημα με την προσθήκη 2,2'-Bpy, TEMPOH και NMI ξεχωριστά στο σύστημα, αποτελώντας μία παραλλαγή αυτού που υποδείκνυε η βιβλιογραφία. Το σύστημα αυτό λοιπόν, μελετήθηκε σε αρκετές αναλογίες [υποστρώματος:καταλύτη] και σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας με σκοπό την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών για βέλτιστα αποτελέσματα.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις, όπως η αντικατάσταση του TEMPOH από 4-amino-TEMPO, αλλά και απουσία ορισμένων εκ των βασικών πρόδρομων ενώσεων όπως 2,2'-Bpy, TEMPOH και NMI.

Πέρα όμως από το ομογενές καταλυτικό σύστημα, έγιναν προσπάθειες μελέτης της αντίδρασης και σε ετερογενές σύστημα. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ακινητοποίησης ορισμένων ενώσεων στην επιφάνεια σίλικας, και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για την μελετώμενη αντίδραση. Όπως και το ομογενές, έτσι και το ετερογενές μελετήθηκε σε αρκετές αναλογίες και σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας με σκοπό την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών και των βέλτιστων αποτελεσμάτων.

Τέλος, έγινε προσπάθεια επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη, για να μελετηθεί κατά πόσο είναι λειτουργικός και ποια η απόδοσή του στην δεδομένη αντίδραση.

Αξιολογώντας τα παραπάνω πειράματα, βγήκε το συμπέρασμα ότι τα συστήματα χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν για την καταλυτική οξείδωση της 1-Οκτανόλης, εμφανίζουν ικανοποιητικά αποτελέσματα τόσο σε ομογενές όσο και σε ετερογενές σύστημα. Παρακάτω παρατίθενται συγκεντρωτικοί πίνακες (**Πινακας 3** και **4**) όλων των πειραμάτων στις συνθήκες που διεξήχθησαν, με τους αντίστοιχους αριθμούς TOF και τις αποδόσεις της αντίδρασης, για τα ομογενή και τα ετερογενή συστήματα αντίστοιχα, που μελετήσαμε.

Όπως φαίνεται στον **Πίνακες 3**, στο ομογενές σύστημα καλύτερη απόδοση για την καταλυτική οξείδωση της Οκτανόλης, εμφάνισαν τα συστήματα των πειραμάτων 25 και 23. Στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε αναλογία υποστρώματος:καταλύτη R=20 και πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 35^{o}C και 40^{o}C αντίστοιχα. Ωστόσο, οι βέλτιστες συνθήκες αποτελούν αυτές του πειράματος 25, καθώς σε ελαφρώς χαμηλότερη θερμοκρασία επιτυγχάνεται ίδια απόδοση της αντίδρασης.

Αξίζει να παρατηρήσουμε ακόμη, ότι το σύστημα είναι λειτουργικό ακόμη και με την απουσία διπυριδίνης, ενώ απουσία TEMPOH και NMI το σύστημα πρακτικά δεν λειτουργεί. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η Bpy δεν είναι αναγκαία για τη λειτουργία του συστήματος, σε αντίθεση με τα TEMPOH και NMI τα οποία είναι απαραίτητες πρόδρομες ενώσεις για τη λειτουργία του καταλυτικού συστήματος και την οξείδωση της αλκοόλης.

Πίνακας 4. Συγκεντρωτικός Πίνακας Αποτελεσμάτων Ομογενών Καταλυτικών Συστημάτων

Experiments	*R*= $\frac{mmol\ Octanol}{mmol\ CuI}$	*Temp. (^{o}C)*	*TOFs (h^{-1})*	*Yield %*
12	20	25	8	46
16	25	25	9	41
17	30	25	9	30
15	40	25	8	24
19	40	25	7	18
14	40	25	5	4
25	20	35	**8**	**67**
23	20	40	7	67
24	20	60	6	48
20	25	40	8	60
21	25	60	7	30
28 (Reflux)	20	40	8	58
27 (Reflux)	20	60	7	50
No 2,2'-Bpy	20	25	7	66
No TEMPOH	20	30	1	6
No NMI	20	30	1	4
4-Amino-TEMPO	20	25	8	42

Από τον **Πίνακες 4**, παρατηρούμε στο ετερογενές σύστημα υψηλή απόδοση για την καταλυτική οξείδωση της Οκτανόλης, εμφάνισαν αρκετά από τα συστήματα που μελετήσαμε. Όπως μπορούμε να δούμε το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε ακινητοποιημένο σε επιφανεια σίλικας 4-amino-TEMPO, TEMPO@SiO_2, και το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε ακινητοποιημένο σε επιφάνεια σίλικας Ιμιδαζόλιο, IMDA@SiO_2, εμφάνισαν αρκετά υψηλές αποδόσεις (75 και 87% αντίστοιχα) και αριθμούς TOF (14 και 15 h^{-1} αντίστοιχα). Επίσης, το καταλυτικό σύστημα στο οποίο χρησιμοποιήθηκαν τόσο TEMPO@SiO_2 όσο και IMDA@SiO_2 εμφάνισε εξαιρετικά αποτελέσματα, δηλαδή απόδοση 95% και TOFs=19h^{-1} και είναι το καλύτερο το οποίο αναπτύχθηκε στην παρούσα μελέτη.

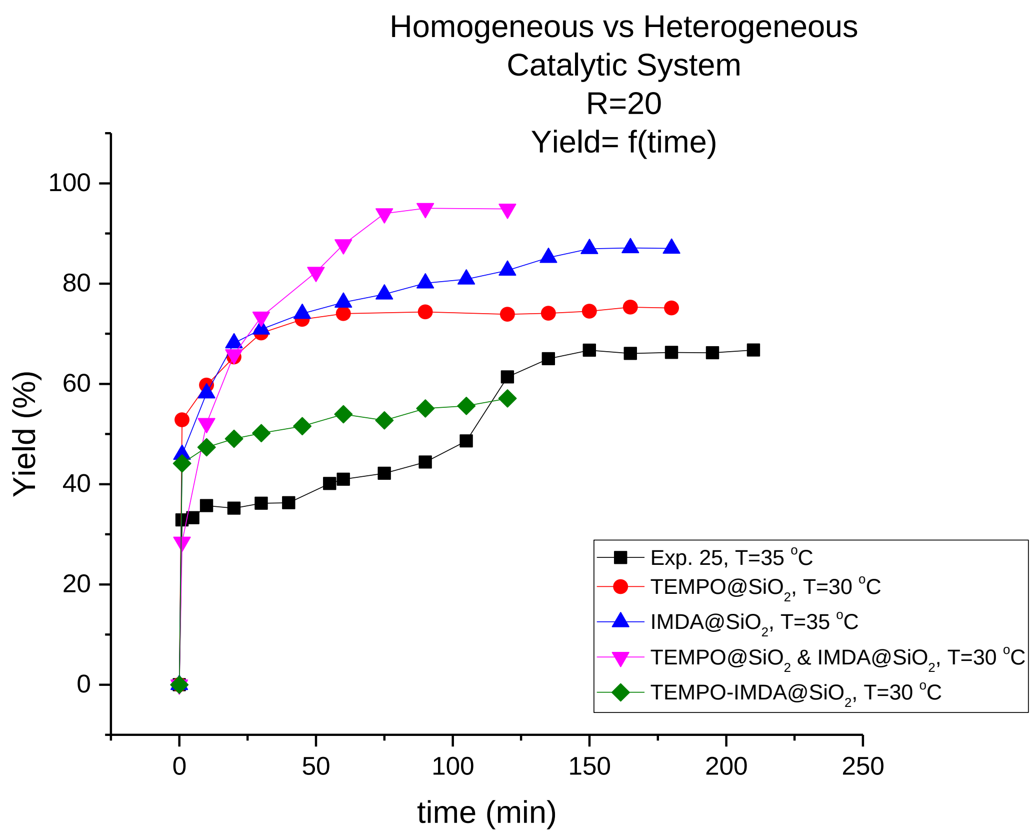
Αξίζει να σημειωθεί ότι έγινε προσπάθεια ακινητοποίησης 4-amino-TEMPO και Ιμιδαζολίου ταυτόχρονα επάνω στην επιφάνεια σίλικας σχηματίζοντας το TEMPO-IMDA@SiO_2, και το σύστημα στο οποίο χρησιμοποιήθηκε η συγκεκριμένη πρόδρομη ένωση εμφάνισε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Σε συνέχεια του συγκεκριμένου πειράματος και έπειτα από κατάλληλη διεργασία και συλλογή του στερεού καταλύτη (πράσινου χρώματος εξαιτίας της προσρόφησης του Cu^{II}), πραγματοποιήθηκε πείραμα επαναχρησιμοποίησής του. Όπως μπορούμε να δούμε στον **Πινακα 4**, η απόδοση εμφάνισε μία σημαντική πτώση (από 57% έγινε 19%). Ωστόσο, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι μπορεί να γίνει ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη στο ετερογενές σύστημα TEMPO-IMDA@SiO_2 με ικανοποιητική απόδοση και χωρίς επιπλέον προσθήκη CuI και 2,2’-Bpy.

Τέλος, οι χαμηλές τιμές αποδόσεων και TOFs για τα καταλυτικά συστήματα με NH_2@SiO_2 και L_3imid@SiO_2, έδειξαν ότι α) η παρουσία του Ιμιδαζολίου είναι απαραίτητη για τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα του συστήματος και β) πως πολύ ογκώδεις υποκαταστάτες που διαθέτουν Ιμιδαζολικό δακτύλιο, εξαιτίας στερεοχημικών παρεμποδίσεων, εμποδίζουν τη λειτουργία του καταλύτη σημαντικά.

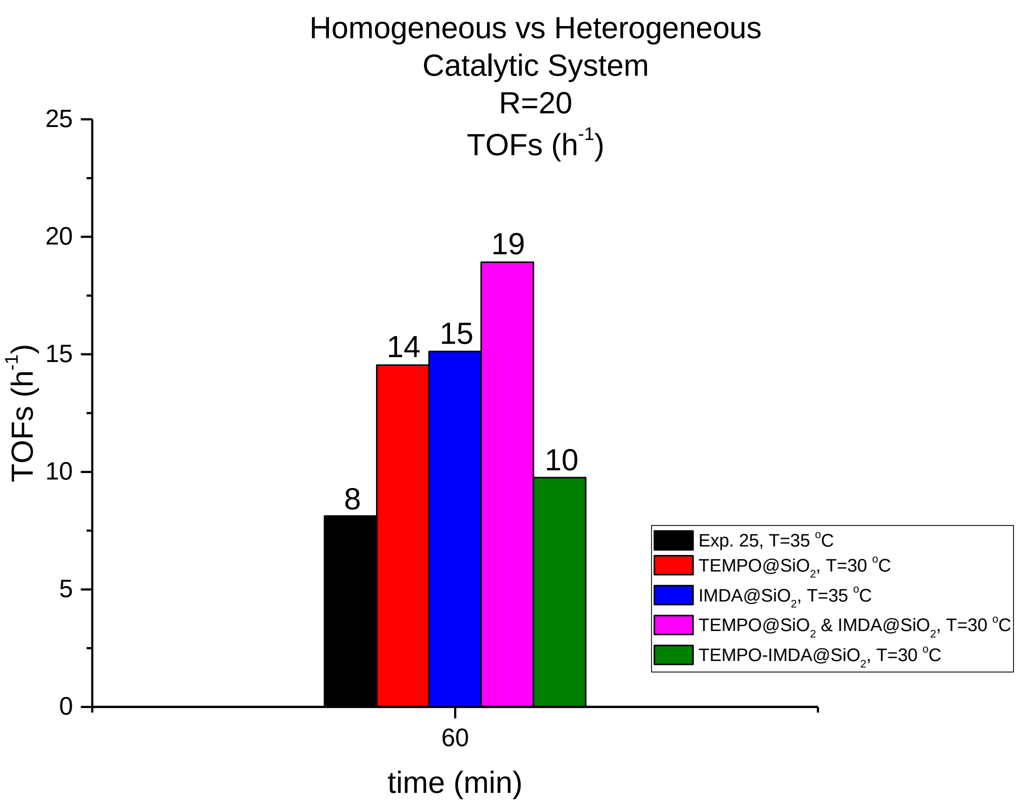
Πίνακας 5. Συγκεντρωτικός Πίνακας Αποτελεσμάτων Ετερογενών Καταλυτικών Συστημάτων

Experiments	$R=\frac{mmol\ Octanol}{mmol\ CuI}$	*Temp. (^oC)*	*TOFs (h^{-1})*	*Yield %*
TEMPO@SiO_2	20	RT	6	35
TEMPO@SiO_2	20	35	**14**	**75**
TEMPO@SiO_2	40	30	3	9
TEMPO@SiO_2 (στην αρχή) With 2,2'-Bpy	20	30	6	37
TEMPO@SiO_2 (στην αρχή) No 2,2'-Bpy	20	30	10	50
IMDA@SiO_2	20	30	**15**	**87**
IMDA@SiO_2 (στην αρχή) With 2,2'-Bpy	20	RT	17	78
IMDA@SiO_2 (στην αρχή) With 2,2'-Bpy	20	30	17	78
IMDA@SiO_2 (στην αρχή) No 2,2'-Bpy	20	RT	4	20
IMDA@SiO_2 (στην αρχή) No 2,2'-Bpy	20	30	5	25
TEMPO@SiO_2 & IMDA@SiO_2 With 2,2'-Bpy	20	30	**19**	**95**
TEMPO@SiO_2 & IMDA@SiO_2 No 2,2'-Bpy	20	30	7	39
TEMPO-IMDA@SiO_2 (12.5mg)	20	30	**10**	**57**
TEMPO-IMDA@SiO_2 (25mg)	20	30	6	36
Recycle (1^{st} Cycle) (12.5mg TEMPO-IMDA@SiO_2)	20	30	**3**	**19**
NH_2@SiO_2	20	30	4	22
L_3imid@SiO_2 (12.5mg)	20	30	6	31
L_3imid@SiO_2 (25mg)	20	30	8	42

Ακολουθούν **συγκριτικά διαγράμματα** απόδοσης (%) και αριθμού TOF ομογενών και ετερογενών καταλυτικών συστημάτων, με τις καλύτερες επιδόσεις όπως αναφέρθηκαν παραπάνω.



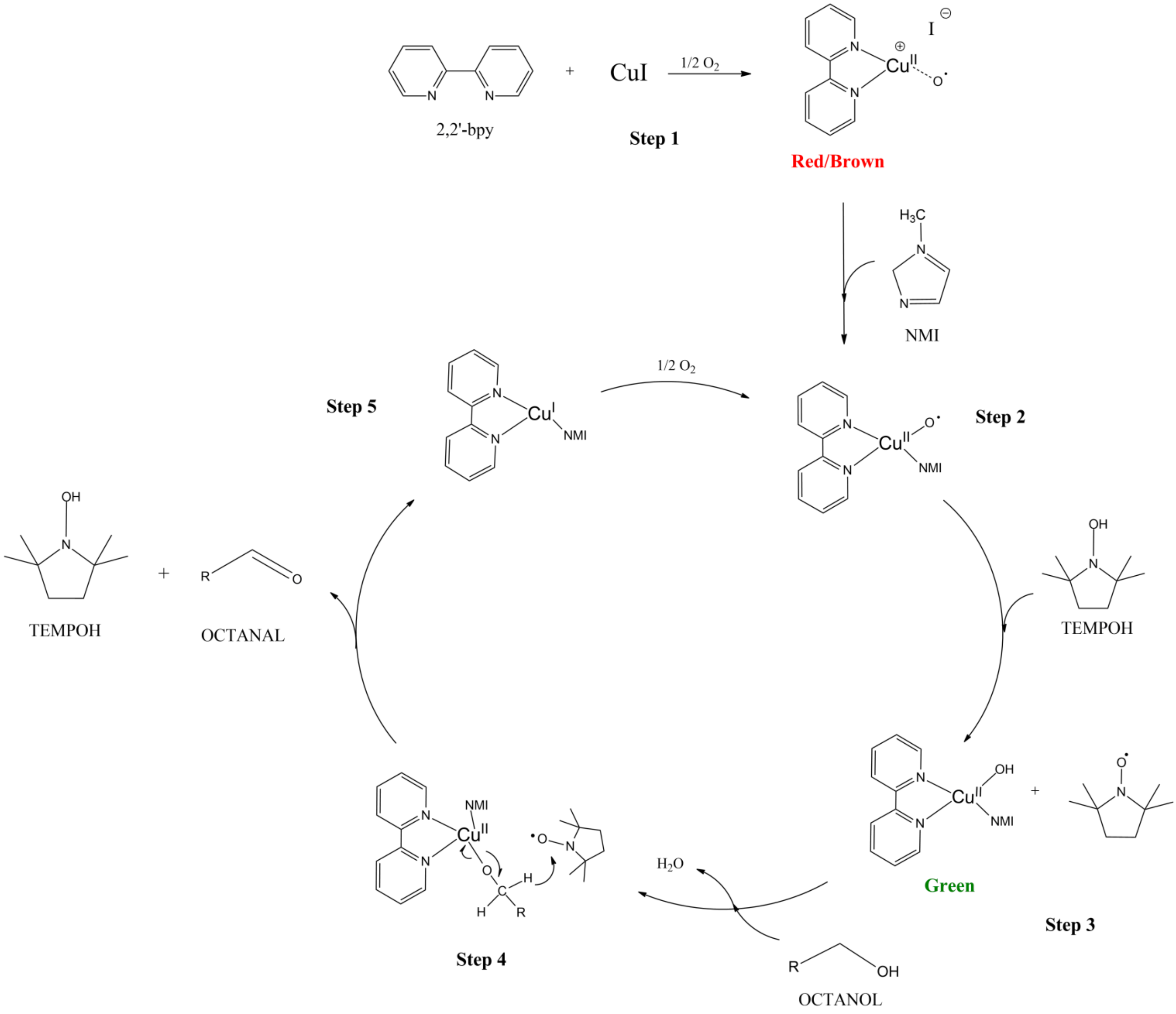
Διάγραμμα 40. Συγκριτικό Διάγραμμα απόδοσης ομογενών και ετερογενών καταλυτικών συστημάτων



Διάγραμμα 41. Συγκριτικό Διάγραμμα αριθμών TOF ομογενών και ετερογενών καταλυτικών συστημάτων

β) Επί του μηχανισμού

Στην ενότητα της εισαγωγής και συγκεκριμένα στο Σχήμα 1, αναφέρθηκε η μηχανιστική πορεία για την οξείδωση αλκοολών (όπως βενζυλική αλκοόλη). Έπειτα από τα αποτελέσματα της εργαστηριακής έρευνας που πραγματοποιήσαμε, ένα προτεινόμενο μηχανιστικό μοντέλο του συστήματος (bpy)Cu^{I}/TEMPOH/NMI για την μελετούμενη οξειδωση της 1-Οκτανόλης παρουσιάζεται στο **Σχήμα 4**:



Σχήμα 4. Μηχανιστική Πορεία για την οξείδωση της 1-Οκτανόλης (όπου R- = C_8H_{17}-)

Η αναλυτική περιγραφή των σταδίων της καταλυτικής αντίδρασης και του μηχανισμού (**Σχήμα 4**) οξείδωσης της 1-Οκτανόλης προς 1-Οκτανάλη ακολουθεί παρακάτω και υποστηρίζεται από τις χρωματικές αλλαγές που παρατηρήθηκαν κατά την καταλυτική μελέτη του συστήματος:

Βήμα 1. Αρχικά έχουμε την προσθήκη στο σύστημα CuI και 2,2’-bipyridine, τα οποία παρουσία οξυγόνου σχηματίζουν το κόκκινου-καφέ χρώματος ενδιάμεσο (bpy)Cu^{II}-$O^{\cdot}$ (ενδιάμεσο 1).

Εικόνα 26. Κόκκινου-καφέ χρώμα του διαλύματος εξαιτίας του ενδιαμέσου (bpy)Cu^{II}-$O^{\cdot}$

Βήμα 2. Στη συνέχεια, γίνεται η προσθήκη του N-methyl-imidazole (NMI) και σχηματίζεται το ενδιάμεσο (bpy)(NMI)Cu^{II}-$O^{\cdot}$ (ενδιάμεσο 2)

Βήμα 3. Κατά το τρίτο στάδιο γίνεται η προσθήκη 4-hydroxy-TEMPO (TEMPOH). Το TEMPOH οξειδώνεται προς $TEMPO^{\cdot}$ διαμέσου μεταφοράς ενός ατόμου υδρογόνου στο ενδιάμεσο 2 του χαλκού, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του (bpy)(NMI)Cu^{II}-OH και το διάλυμα να χρωματίζεται σκούρο πράσινο

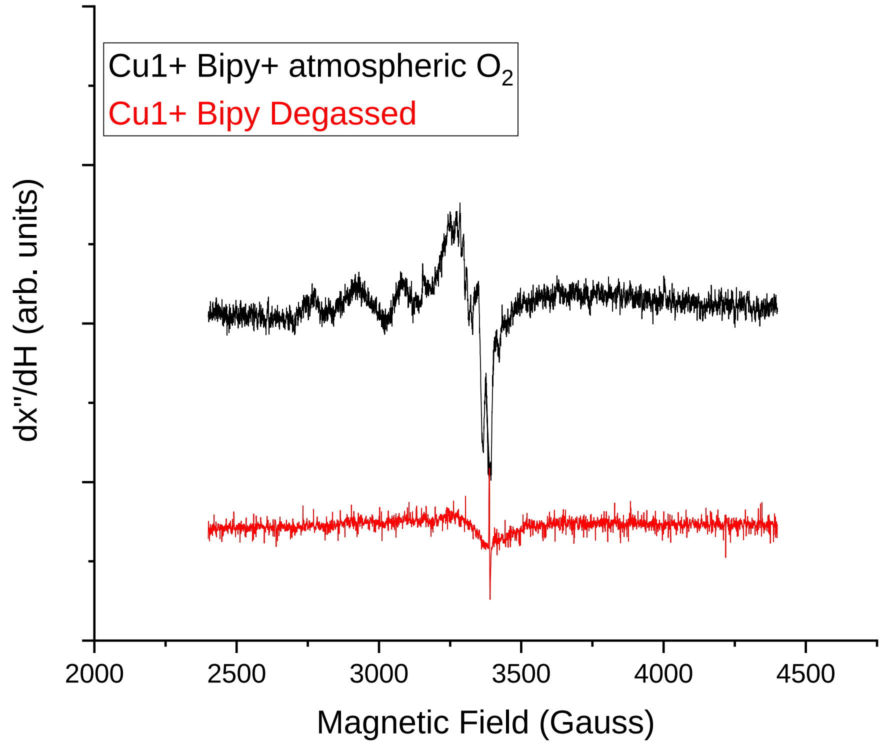
Εικόνα 27. Σκούρο Πράσινο χρώμα του διαλύματος εξαιτίας του (bpy)(NMI)Cu^{II}-OH

Βήμα 4. Το στάδιο αυτό είναι πολύ σημαντικό καθώς γίνεται η προσθήκη της αλκοόλης (υπόστρωμα) στο καταλυτικό σύστημα. Η αλκοόλη συνδέεται με τον χαλκό και σχηματίζεται το $(bpy)(NMI)Cu^{II}$-OCH_2R. Όπου R- για το σύστημα που μελετάμε (1-Οκτανόλη) είναι C_8H_{17}-

Βήμα 5. Κατά το τελευταίο αυτό στάδιο πραγματοποιείται οξείδωση της Οκτανόλης. Η οξείδωση αυτή ακολουθείται από δέσμευση ενός ατόμου υδρογόνου από την ρίζα TEMPO˙ για τον σχηματισμό της αλδεΰδης (επιθυμητό προϊόν) και TEMPOH. Παράλληλα έχουμε αναγωγή του Cu(II) σε Cu(I) σε μία αντίδραση 2 ηλεκτρονίων/ 1 πρωτονίου [85, 92-94].

Συμπερασματικά, οι παρατηρήσεις μας σε σχέση με τη βιβλιογραφία και τα πειραματικά δεδομένα μας, όπως αυτά παρατηρήθηκαν στην παρούσα μελέτη, έχουν ως εξής:

- Ο Stahl και οι συνεργάτες του διαπίστωσαν ότι το TEMPOH δεν απαιτείται για την οξείδωση του Cu^{I} στο Cu^{II}. Ωστόσο, φαίνεται ότι απαιτείται λόγω της συνεργιστικής του δράσης στην καταλυτική αντίδραση. Απουσία TEMPOH (όπως είδαμε στα πειραματικά αποτελέσματα) η απόδοση της αντίδρασης είναι πολύ μικρή (πρακτικά η αντίδραση δεν πραγματοποιείται)
- Το TEMPOH δεν είναι υπεύθυνο για την οξείδωση του χαλκού. Έπειτα από μελέτη της αντίδρασης στο EPR βρέθηκε ότι η οξείδωση του χαλκού από Cu^{I} σε Cu^{II} οφείλεται στην παρουσία και τη δράση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 42**



Διάγραμμα 42. Φάσμα EPR για το δεδομένο καταλυτικό σύστημα χαλκού παρουσία O_2

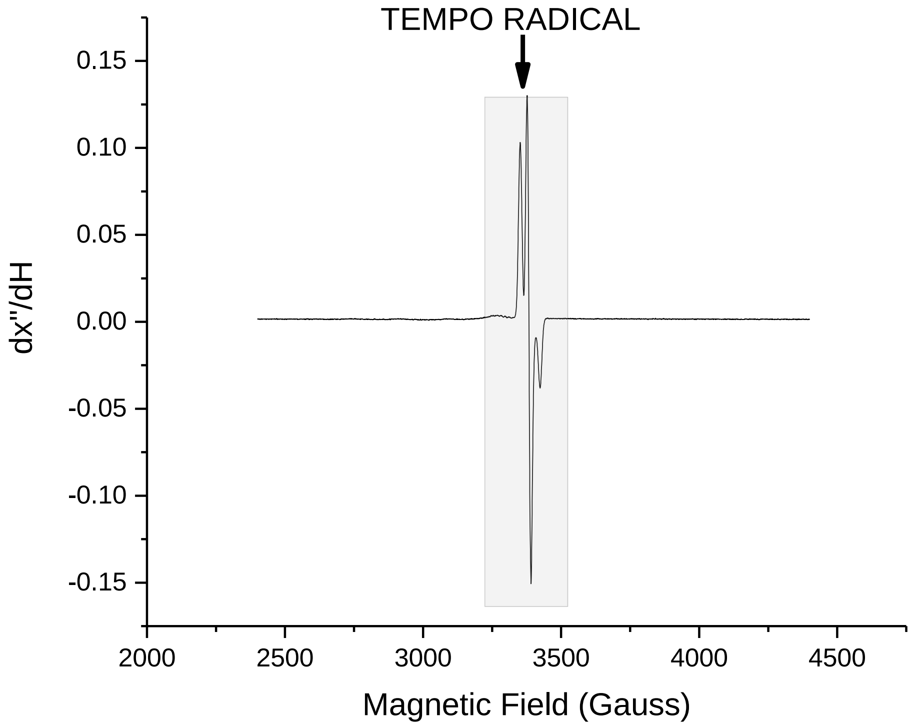
- Πειραματικά, η προσθήκη του TEMPOH έγινε σύμφωνα με το πρωτόκολλο της βιβλιογραφίας, πριν την προσθήκη του NMI και όχι μετά. Στην ανάλυση του μηχανισμού η προσθήκη του NMI προηγείται, καθώς συμπληρώνει τη σφαίρα ένταξης του χαλκού. Στην πραγματικότητα το TEMPOH παραμένει στο διάλυμα και συμμετέχει στην αντίδραση μόνο μετά τον σχηματισμό του (bpy)(NMI)Cu^{II}-O·, ώστε να οξειδωθεί προς TEMPO· και να σχηματιστεί το (bpy)(NMI)Cu^{II}-OH μέσω απόσπασης ενός ατόμου υδρογόνου

- Η παρουσία του NMI είναι αναγκαία στον μηχανισμό της αντίδρασης. Απουσία NMI (όπως είδαμε στα πειραματικά αποτελέσματα) η απόδοση της αντίδρασης είναι πολύ μικρή (πρακτικά η αντίδραση δεν πραγματοποιείται)

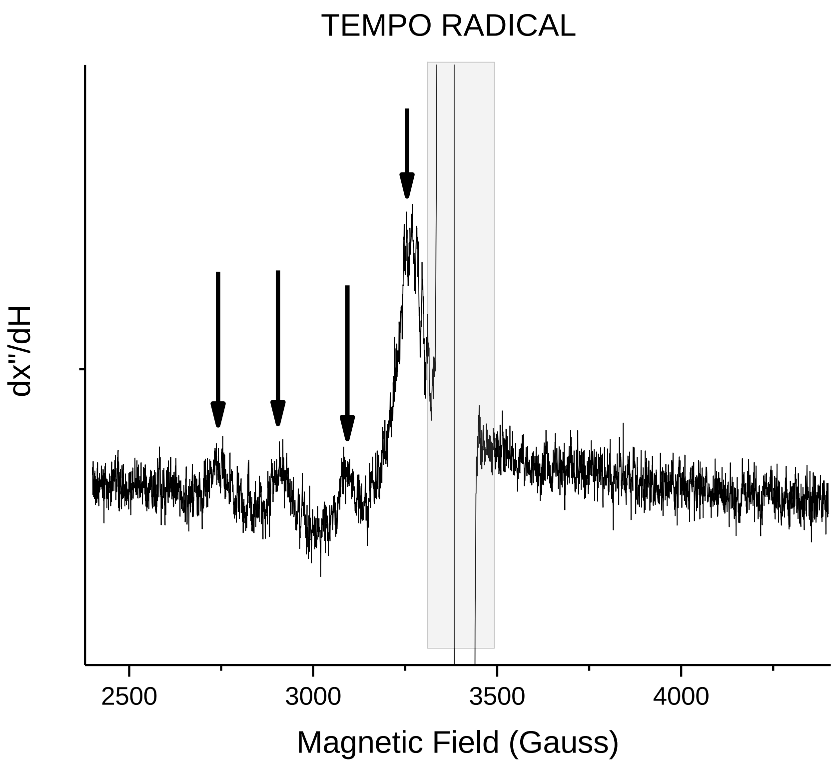
- Το NMI βρίσκεται σε περίσσεια στο καταλυτικό σύστημα. Αυτό συμβαίνει καθώς πιθανότατα συμβάλλει και στην αποπρωτονίωση του υποστρώματος (αλκοόλη) ώστε να διευκολυνθεί η ένταξή της στο καταλυτικό κέντρο

- Ο καταλυτικός κύκλος του χαλκού που περιγράφηκε παραπάνω επαληθεύεται και από τα παρακάτω **φάσματα EPR**, όπου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης πραγματοποιείται οξείδωση του χαλκού από Cu^{I} σε Cu^{II} και εν συνεχεία αναγωγή του Cu^{II} σε Cu^{I}

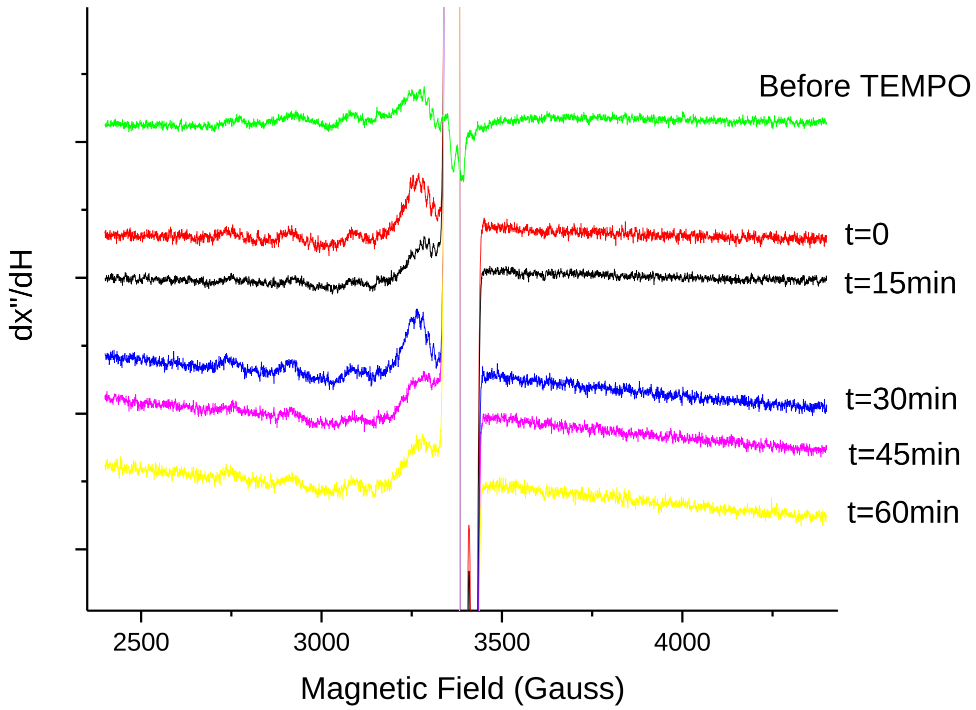
Ακολουθούν **φάσματα EPR** για το καταλυτικό σύστημα που μελετήθηκε:



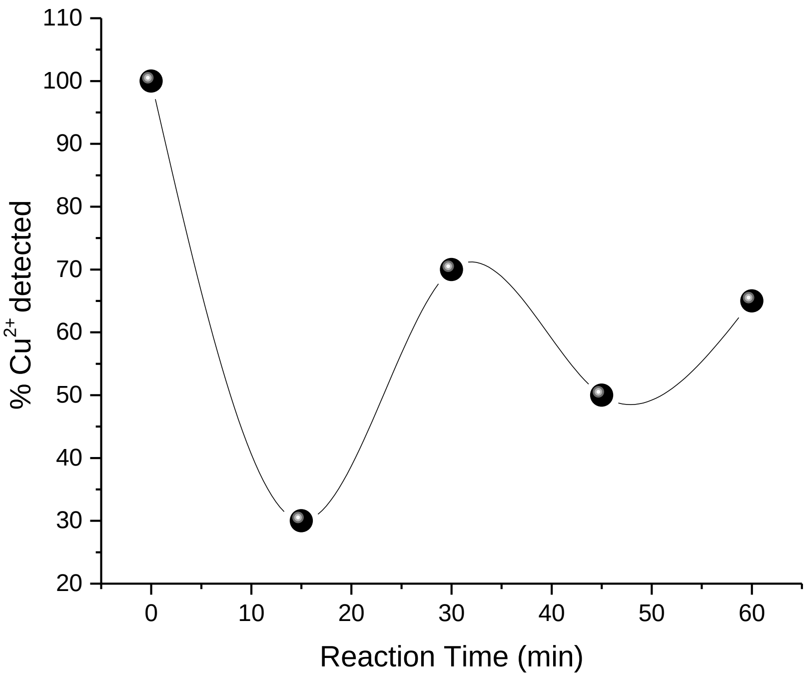
Διάγραμμα 43. Φάσμα EPR της ρίζα TEMPO·



Διάγραμμα 44. Φάσμα EPR της ρίζα TEMPO· στο δεδομένο καταλυτικό σύστημα (τα 4 σήματα που απεικονίζονται με βέλη ανήκουν στο Cu^{2+})



Διάγραμμα 45. Φάσμα EPR του καταλυτικού συστήματος συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης



Διάγραμμα 46. Ποσοστό ανίχνευσης Cu^{2+} κατά τη διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης

VI. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

I. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΟΡΓΑΝΩΝ

Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια για τις καταλυτικές αντιδράσεις, το άλας του χαλκού (CuI), οι υποκαταστάτες TEMPO, 2,2’-bpy, NMI αλλά και ο διαλύτης (ακετονιτρίλιο) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, αγοράστηκαν-προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich.

Για την μέτρηση κατάλληλων όγκων αντιδρώντων, χρησιμοποιήθηκε συγκεκριμένη αυτόματη πιπέττα προσαρμοσμένου όγκου BioPette, με σκοπό την ελαχιστοποίηση τυχόν σφάλματος κατά την προσθήκη.

Εικόνα 28. Αυτόματη πιπέττα προσαρμοσμένου όγκου BioPette

Τεχνικές χαρακτηρισμού

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών εφαρμόστηκαν οι τεχνικές της θερμικής ανάλυσης (TG-DTA), της φασματοσκοπίας υπερύθρου (FT- IR) και του ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) για την εύρεση των οξειδωτικών καταστάσεων του μετάλλου. Επίσης, στην καταλυτική μελέτη των αντιδράσεων, χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του προϊόντος.

Διατάξεις οργάνων

Η καταλυτική μελέτη των αντιδράσεων πραγματοποιήθηκε σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis, SHIMADZU UV-2401 PC, για την ανίχνευση της παραγόμενης αλδεΰδης, την ποσοτικοποίησή της και την παρακολούθηση της κινητικής της αντίδρασης.

Η φασματοσκοπική ανάλυση υπερύθρου πραγματοποιήθηκε σε υπέρυθρο φασματογράφο Nicolet iSTM FT-IR. Τα φάσματα υπερύρθου καταγράφηκαν στην περιοχή των 4000-400 cm^{-1}. Τα δείγματα μετρήθηκαν υπό μορφή παστίλιας με την βοήθεια KBr.

Οι θερμικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε αναλυτή DTG-60 (SCHIMADZU). Οι μετρήσεις καταγράφηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών 20-700°C υπό ροή τεχνητού ατμοσφαιρικού αέρα. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 10°C·min^{-1}.

Εικόνα 29. Φασματοφωτόμετρο UV-Vis (SHIMADZU UV-2401 PC)

Εικόνα 30. Υπέρυθρος φασματογράφος Nicolet iSTM FT-IR

Εικόνα 31. Θερμικός αναλυτής DTG-60 (SCHIMADZU)

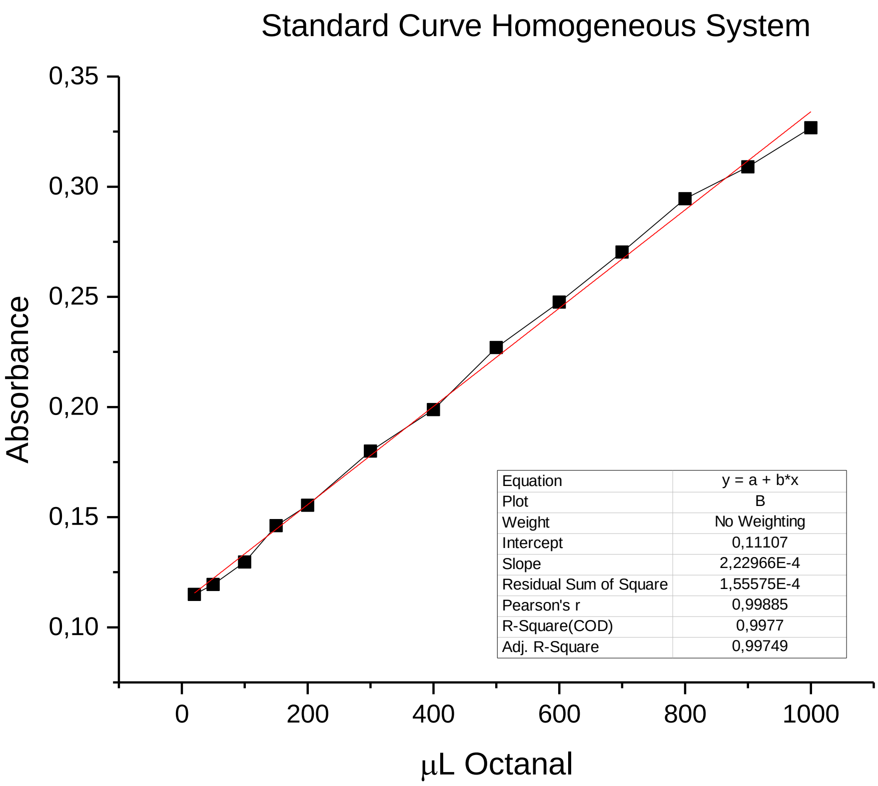
II. ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή, πριν τη διεξαγωγή των καταλυτικών αντιδράσεων έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα για την εύρεση την πρότυπης καμπύλης απορρόφησης της 1-Οκτανάλης.

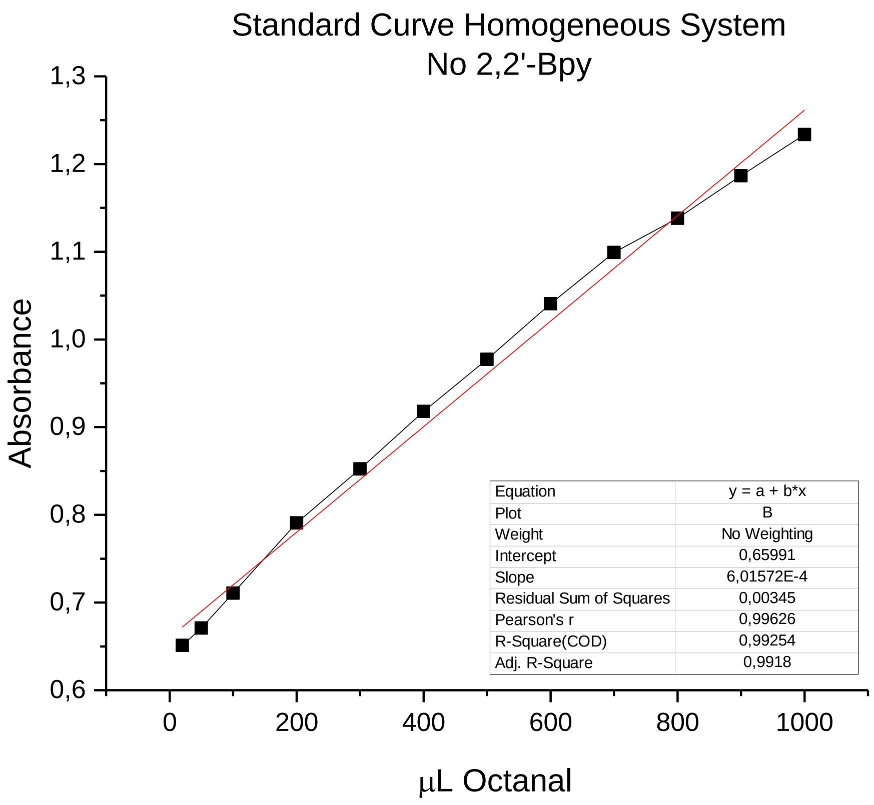
Ειδικότερα, για καθένα καταλυτικό σύστημα ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Έπειτα από την προσθήκη όλων των αντιδραστηρίων, του εκάστοτε συστήματος, εκτός από την 1-Οκτανόλη, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία, έγινε προσθήκη ορισμένης ποσότητας πρότυπου διαλύματος 1-Οκτανάλης γνωστής συγκέντρωσης (6.339mol/L). Από τις τιμές απορρόφησης που ελήφθησαν από το φασματοφωτόμετρο για δεδομένες ποσότητες 1-Οκτανάλης, βρέθηκε η πρότυπη καμπύλη της αντίδρασης η οποία αναπαρίσταται στο διάγραμμα Abs=f(μL Octanal). Σύμφωνα λοιπόν με την πρότυπη καμπύλη που παράγονταν, γινόταν ο υπολογισμός των mmol του προϊόντος και στη συνέχεια η (%) απόδοση της αντίδρασης.

Πιο συγκεκριμένα από το διάγραμμα Abs=f(μL Octanal) και με τη χρήση κατάλληλου υπολογιστικού προγράμματος (Origin Pro), βρέθηκε η εξίσωση που περιγράφει αυτή τη συνάρτηση. Με αυτό τον τρόπο λοιπόν, για κάθε πείραμα που διεξαγόταν στη συνέχεια, μετρώντας στο UV-Vis την απορρόφηση του δείγματος σε μία χρονική στιγμή και χρησιμοποιώντας την κατάλληλη, για κάθε σύστημα, πρότυπη καμπύλη και γνωρίζοντας την συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος Οκτανάλης, μπορούσαμε να υπολογίσουμε την ποσότητα της 1-Οκτανάλης που είχε παραχθεί μέχρι τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Έτσι έγινε η ποσοτικοποίηση των μετρήσεων όλων των πειραμάτων και υπολογίστηκε η απόδοση της εκάστοτε αντίδρασης.

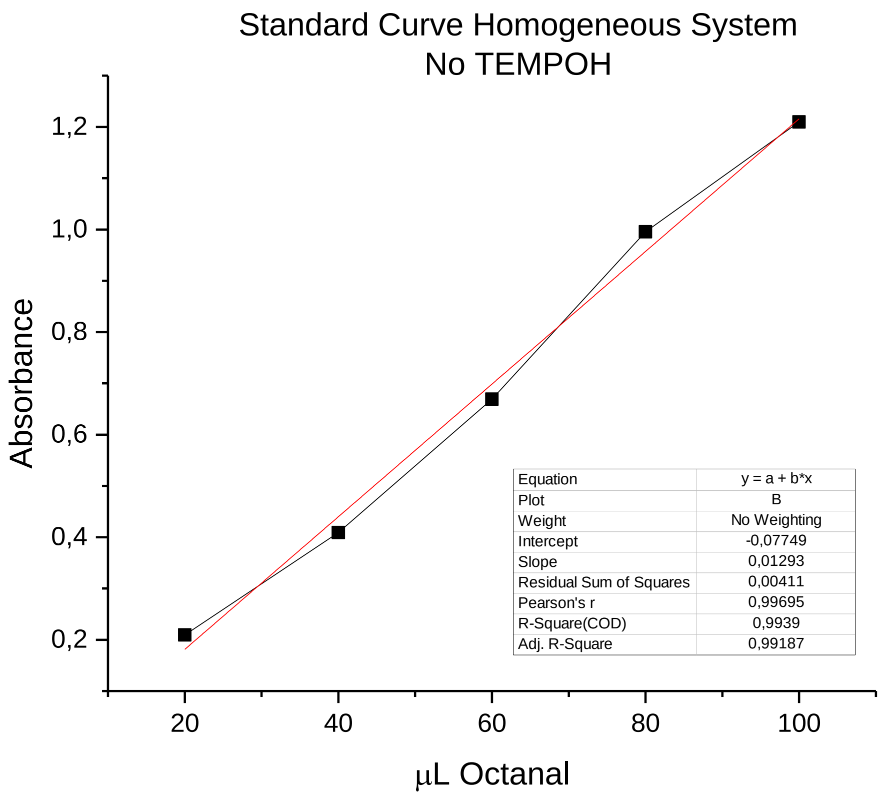
Ακολουθούν οι πρότυπες καμπύλες όλων των καταλυτικών συστημάτων που μελετήσαμε.



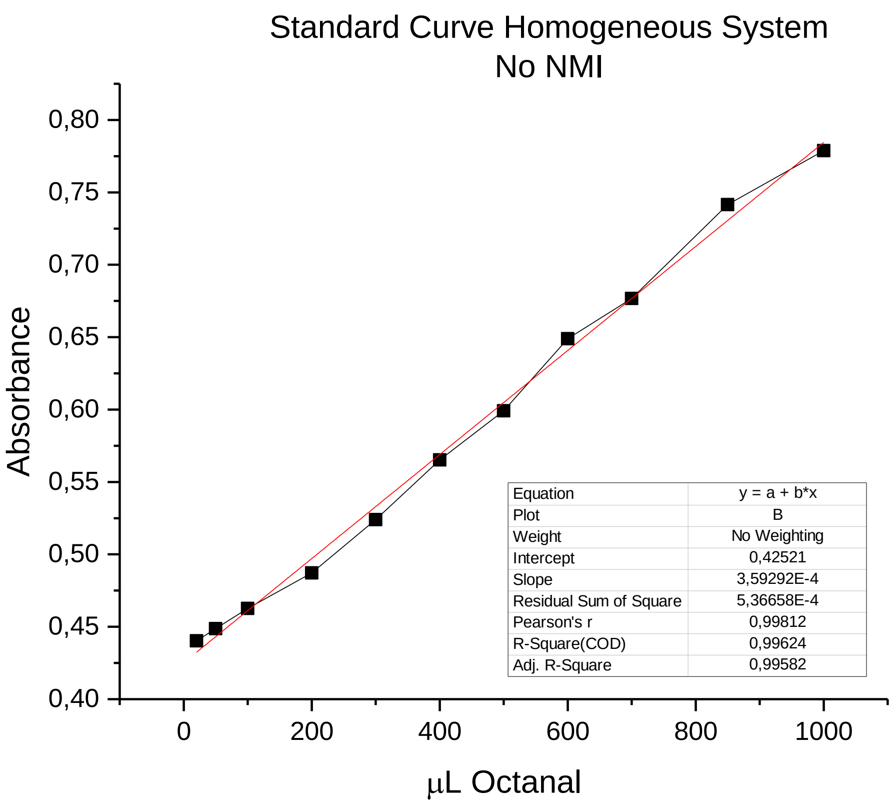
Διάγραμμα 47. Πρότυπη Καμπύλη Ομογενούς Καταλυτικού Συστήματος



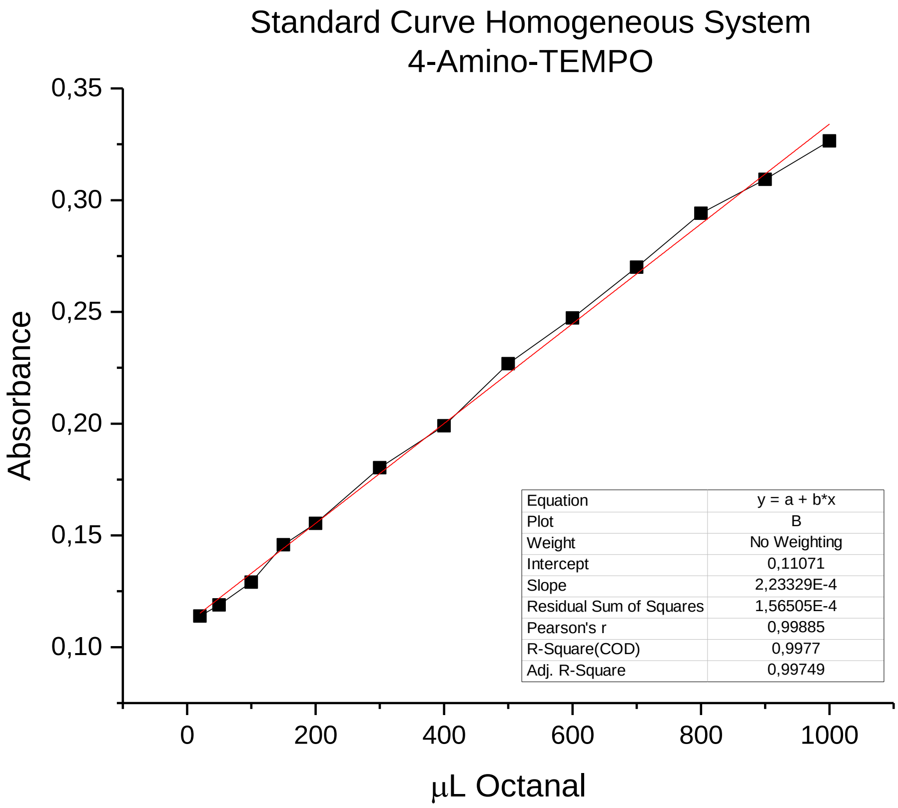
Διάγραμμα 48. Πρότυπη Καμπύλη Ομογενούς Καταλυτικού Συστήματος απουσία 2,2'-Bpy



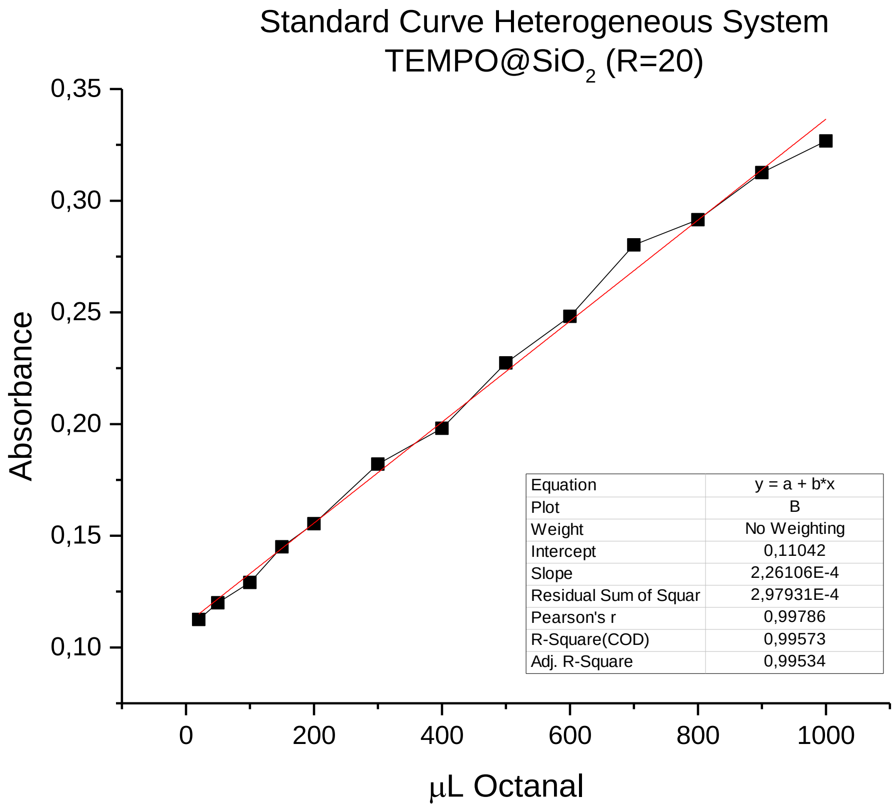
Διάγραμμα 49. Πρότυπη Καμπύλη Ομογενούς Καταλυτικού Συστήματος απουσία TEMPOH



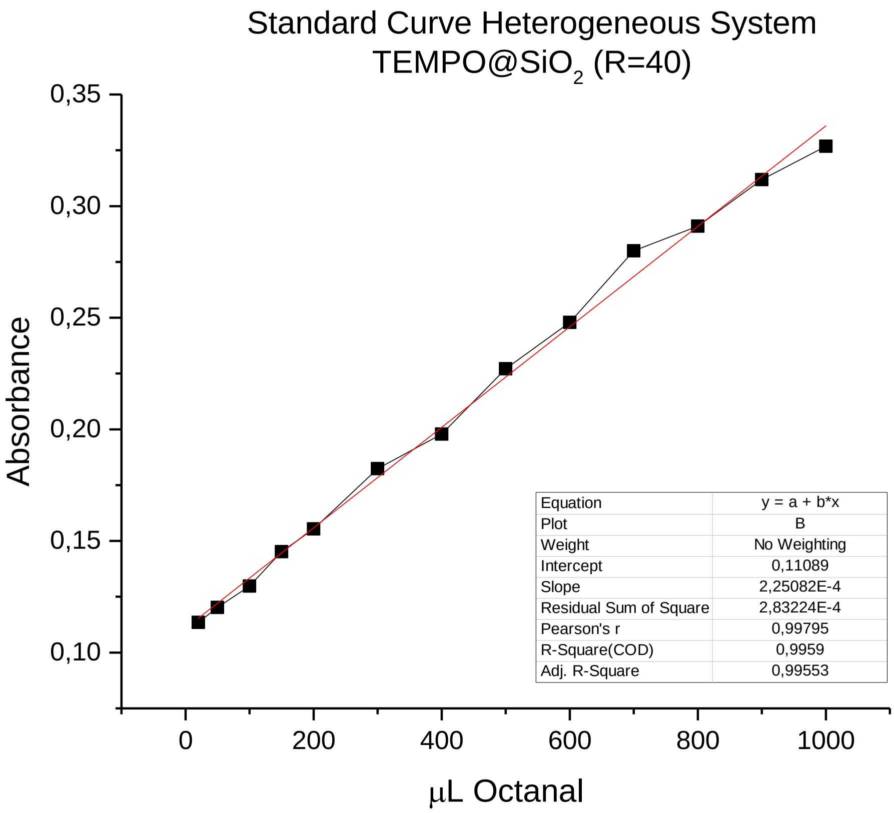
Διάγραμμα 50. Πρότυπη Καμπύλη Ομογενούς Καταλυτικού Συστήματος απουσία NMI



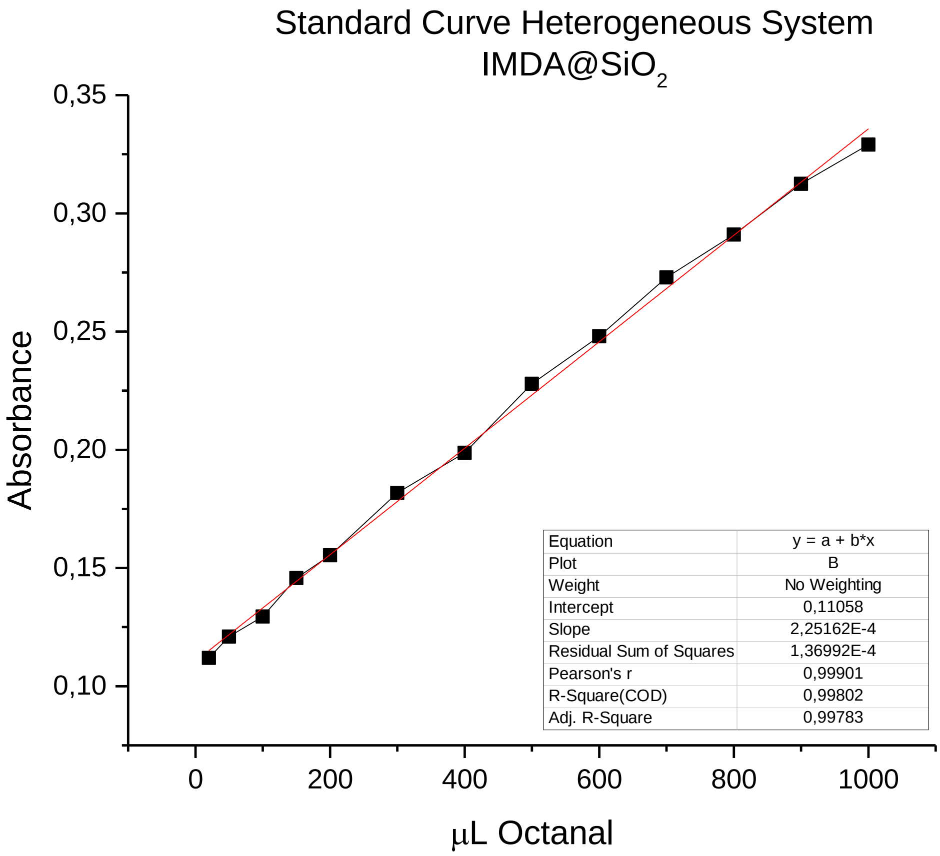
Διάγραμμα 51. Πρότυπη Καμπύλη Ομογενούς Καταλυτικού Συστήματος με 4-amino-TEMPO



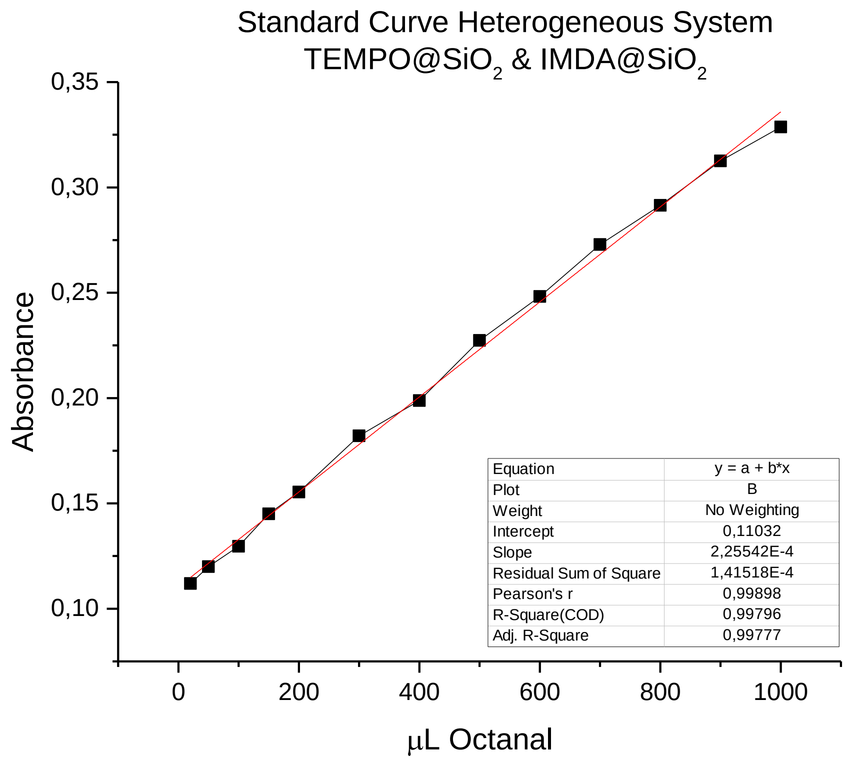
Διάγραμμα 52. Πρότυπη Καμπύλη Ετερογενούς Καταλυτικού Συστήματος με TEMPO@SiO_2 (R=20)



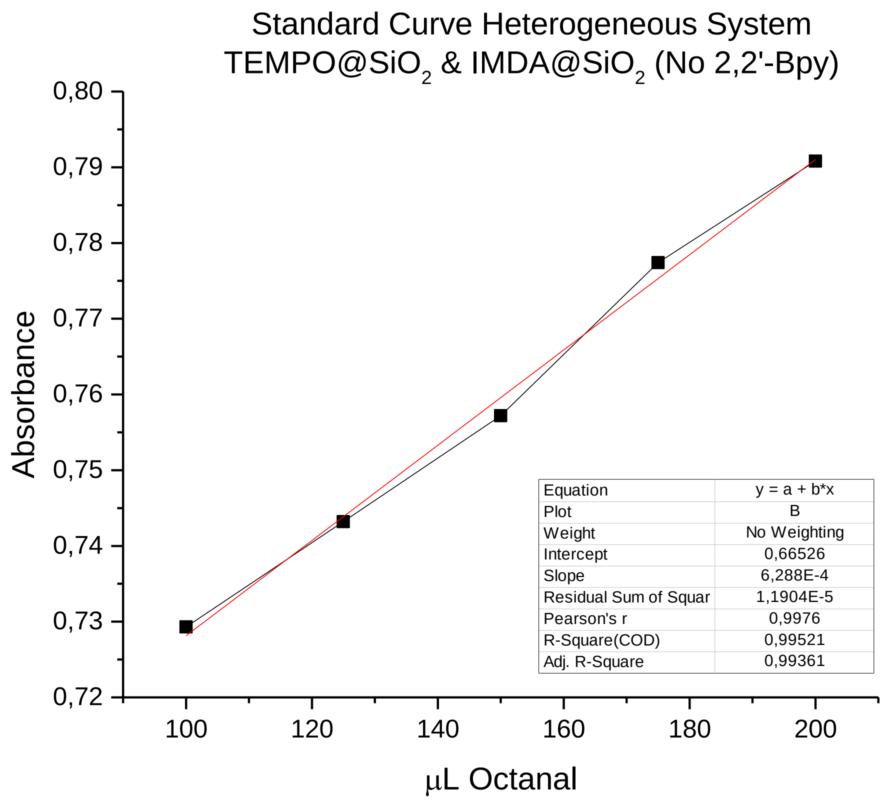
Διάγραμμα 53. Πρότυπη Καμπύλη Ετερογενούς Καταλυτικού Συστήματος με TEMPO@SiO_2 (R=40)



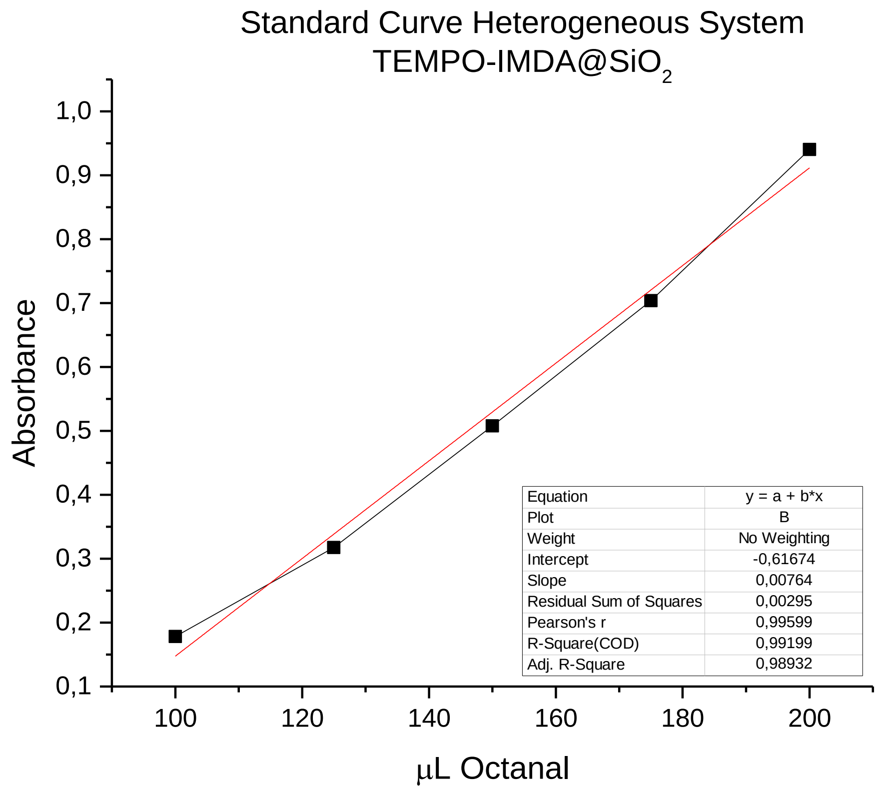
Διάγραμμα 54. Πρότυπη Καμπύλη Ετερογενούς Καταλυτικού Συστήματος με IMDA@SiO_2



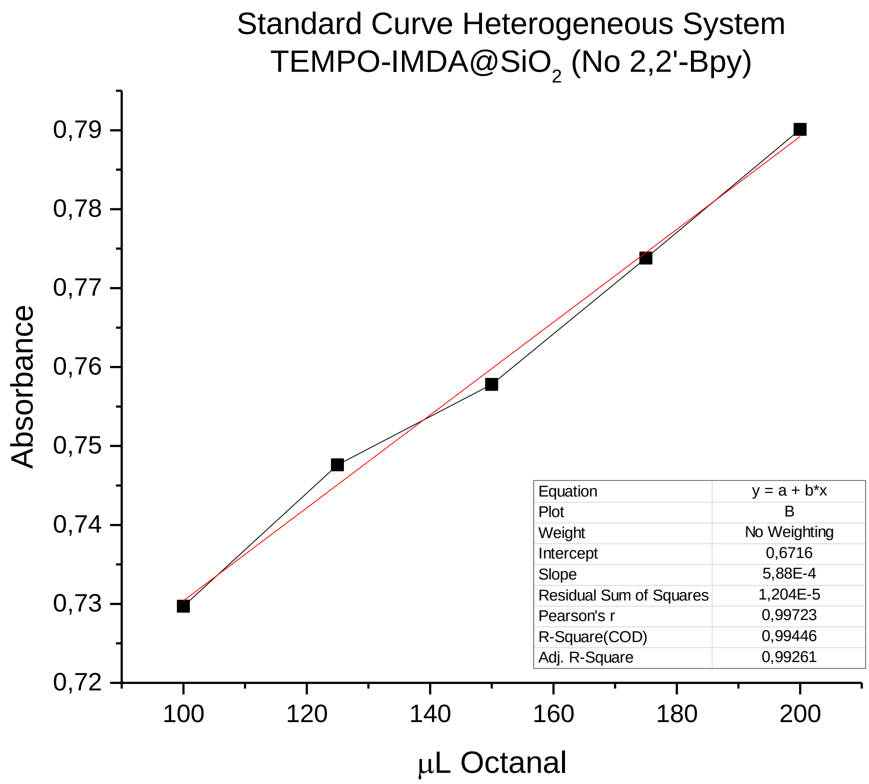
Διάγραμμα 55. Πρότυπη Καμπύλη Ετερογενούς Καταλυτικού Συστήματος με TEMPO@SiO_2 & IMDA@SiO_2



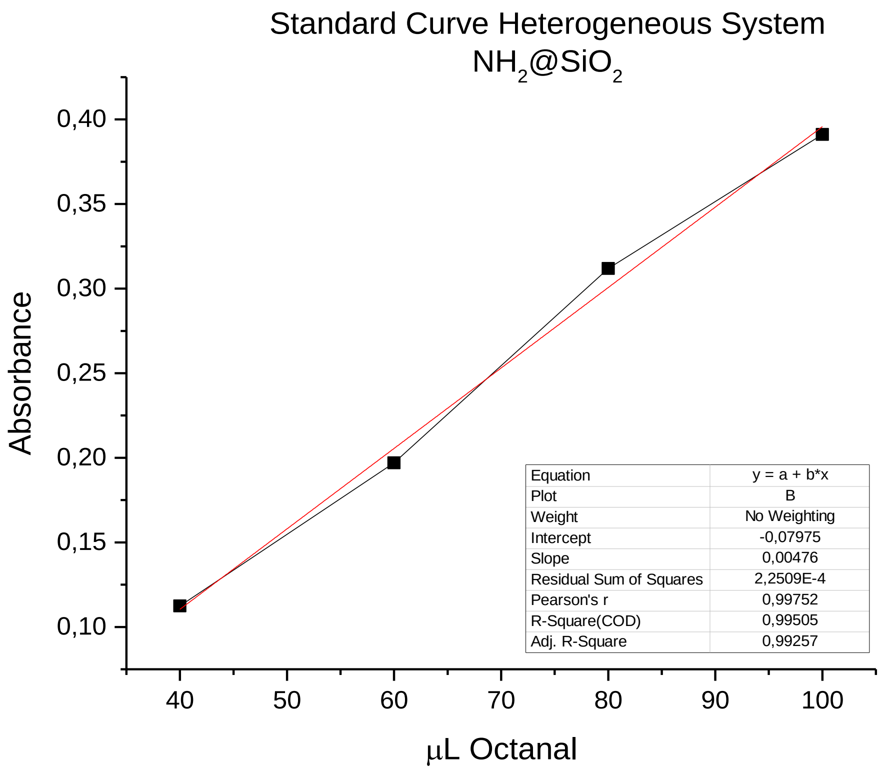
Διάγραμμα 56. Πρότυπη Καμπύλη Ετερογενούς Καταλυτικού Συστήματος με TEMPO@SiO_2 & IMDA@SiO_2 απουσία 2,2'-Bpy



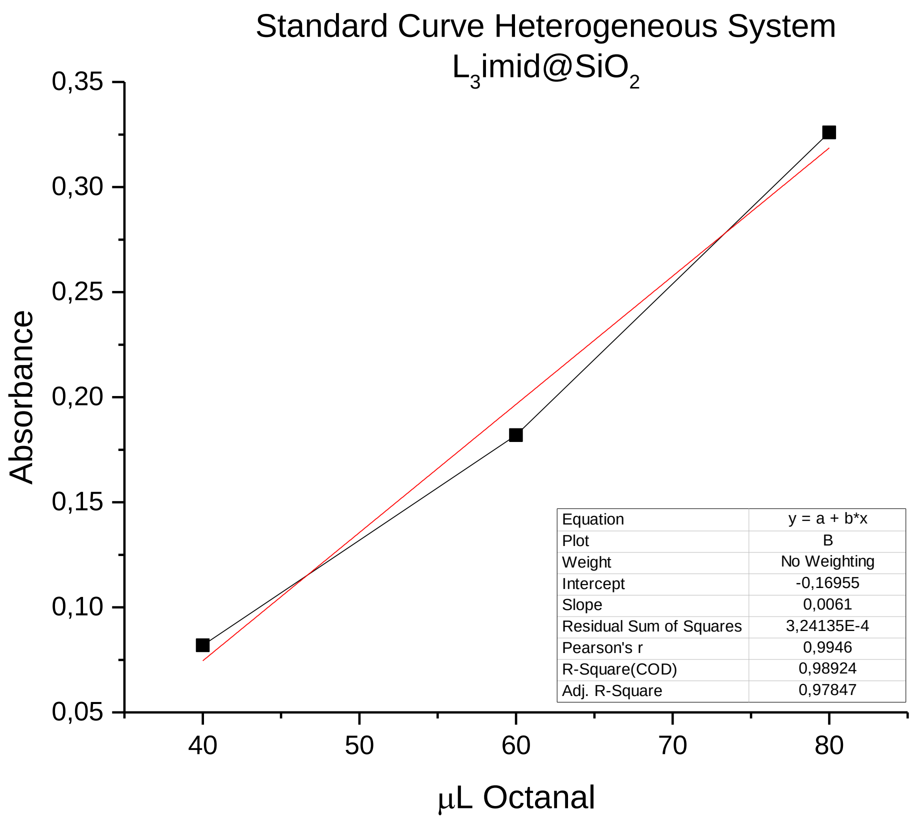
Διάγραμμα 57. Πρότυπη Καμπύλη Ετερογενούς Καταλυτικού Συστήματος με TEMPO-IMDA@SiO_2



Διάγραμμα 58. Πρότυπη Καμπύλη Ετερογενούς Καταλυτικού Συστήματος με TEMPO-IMDA@SiO_2 απουσία 2,2’-Bpy



Διάγραμμα 59. Πρότυπη Καμπύλη Ετερογενούς Καταλυτικού Συστήματος με $NH_2@SiO_2$



Διάγραμμα 60. Πρότυπη Καμπύλη Ετερογενούς Καταλυτικού Συστήματος με $L_3imid@SiO_2$

Υπολογισμός Yield%, TONs & TOFs

Ο υπολογισμός της **απόδοσης** (%) έγινε με διαίρεση του αριθμού των mmols της 1-Οκτανάλης που έχουν παραχθεί, με τον αριθμό σε mmol της ποσότητας της 1-Οκτανόλης που προστέθηκε, για την έναρξη της καταλυτικής αντίδρασης, επί τις εκατό. Δηλαδή:

$$\boldsymbol{Yield}\ (\%) = \frac{\boldsymbol{mmol\ of\ Octanal}}{\boldsymbol{mmol\ of\ Octanol}} \times \mathbf{100}\ (\%)$$

Όπως αναφέρθηκε και στο κύριο σώμα της παρούσης μελέτης, η δραστικότητα του καταλύτη εκφράζεται μέσω των αριθμών TON και TOF.

Ο αριθμός κύκλου εργασιών, **TONs**, ορίζεται ως ο μέγιστος αριθμός χημικών μετατροπών μορίων υποστρώματος για μια δεδομένη συγκέντρωση καταλύτη. Υπολογίζεται από το κλάσμα με αριθμητή τα mmols της 1-Οκτανάλης που έχουν παραχθεί κατά τη αντίδραση και παρονομαστή τα mmols της ποσότητας καταλύτη (CuI) που προστέθηκε. Δηλαδή:

$$\boldsymbol{TONs} = \frac{\boldsymbol{mmol\ of\ Octanal}}{\boldsymbol{mmol\ of\ Catalyst}}$$

Η συχνότητα κύκλου εργασιών, **TOFs**, ορίζεται ως ο αριθμός κύκλου εργασιών ανά μονάδα χρόνου. Οι αριθμοί TOFs αναφέρονται για t=1h και η μονάδα μέτρησης είναι h^{-1}. Εκφράζεται δηλαδή από τον αριθμό TONs (όπως υπολογίστηκε παραπάνω) που έχουν παραχθεί σε χρόνο t=1h. Γενικά:

$$\boldsymbol{TOFs} = \frac{\boldsymbol{TONs}}{\boldsymbol{time}\ (\boldsymbol{h})}$$

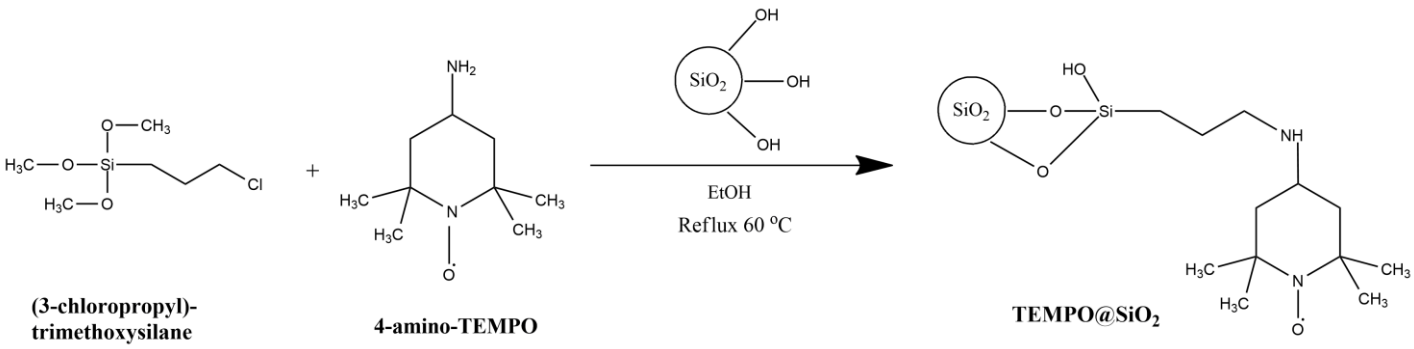
Όσο μεγαλύτερη η τιμή των TONs και TOFs, τόσο μεγαλύτερη είναι η δραστικότητα του καταλύτη.

III. ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ακινητοποίηση σε σίλικα

Παρακάτω αναφέρεται αναλυτικά η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε κάθε φορά, για την ακινητοποίηση TEMPO και Ιμιδαζολίου στην επιφάνεια σίλικας, για την σύνθεση **TEMPO@SiO$_2$, IMDA@SiO$_2$** και **TEMPO-IMDA@SiO$_2$** αντίστοιχα.

Σύνθεση του TEMPO@SiO$_2$



Σχήμα 5. Σύνθεση TEMPO@SiO$_2$

Για τη σύνθεση **TEMPO@SiO$_2$** ακολουθήθηκαν τα ακόλουθα βήματα:

1. Σε σφαιρική φιάλη των 100ml, προστίθενται **4-amino-TEMPO** (0.3mmol, 51.4mg), **(3-chloropropyl)-trimethoxysilane** (0.3mmol, 55.3μL) και 50 ml διαλύτη **EtOH**

2. Η σφαιρική φιάλη συνδέεται με συσκευή Reflux και το μίγμα αναδεύεται στους 60^{o}C για 24hrs

3. Έπειτα προστίθενται **Silica (Aerosil A200)** (1.0g)

4. Το μίγμα αφήνεται και πάλι υπό αναδεύση στους 60^{o}C για 24hrs

5. Ακολουθεί φυγοκέτρηση του μίγματος και συλλογή του στερεού

6. Στην συνέχεια πραγματοποιούνται πλύσεις με **EtOH** και **Ακετόνη**, φυγοκέντρηση του μίγματος και συλλογή του στερεού (προϊόν)

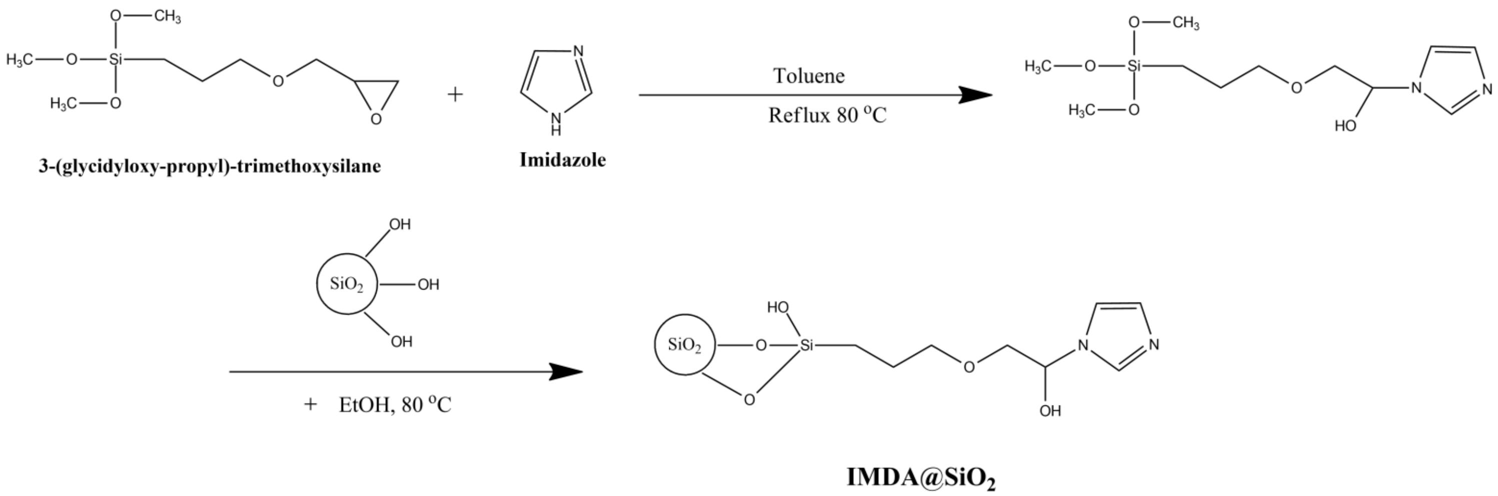
7. Τέλος, το **προϊόν** ξηραίνεται για 24hrs **υπό κενό** σε θερμοκρασία **80^{o}C**.

8. Το προϊόν που παραλαμβάνουμε μετά την ξήρανση κωδικοποιείται ως **TEMPO@Si$_2$**

FT-IR χαρακτηρισμός του TEMPO@SiO_2

Για την λήψη των φασμάτων FT-IR χρησιμοποιήθηκε παστίλια KBr. Οι κύριες κορυφές (σε cm^{-1}) που εμφανίζονται για το υβριδικό υλικό TEMPO@SiO_2 αποδίδονται ως εξής: ν(OH of water): 3430, ν(C-H): 2975, δ(N-H): 1630, ν(Si-O-Si): 1220, 1110, 470 , ν(Si-OH): 971, ν(Si-C): 810.

Σύνθεση IMDA@SiO_2



Σχήμα 6. Σύνθεση IMDA@SiO_2 [88]

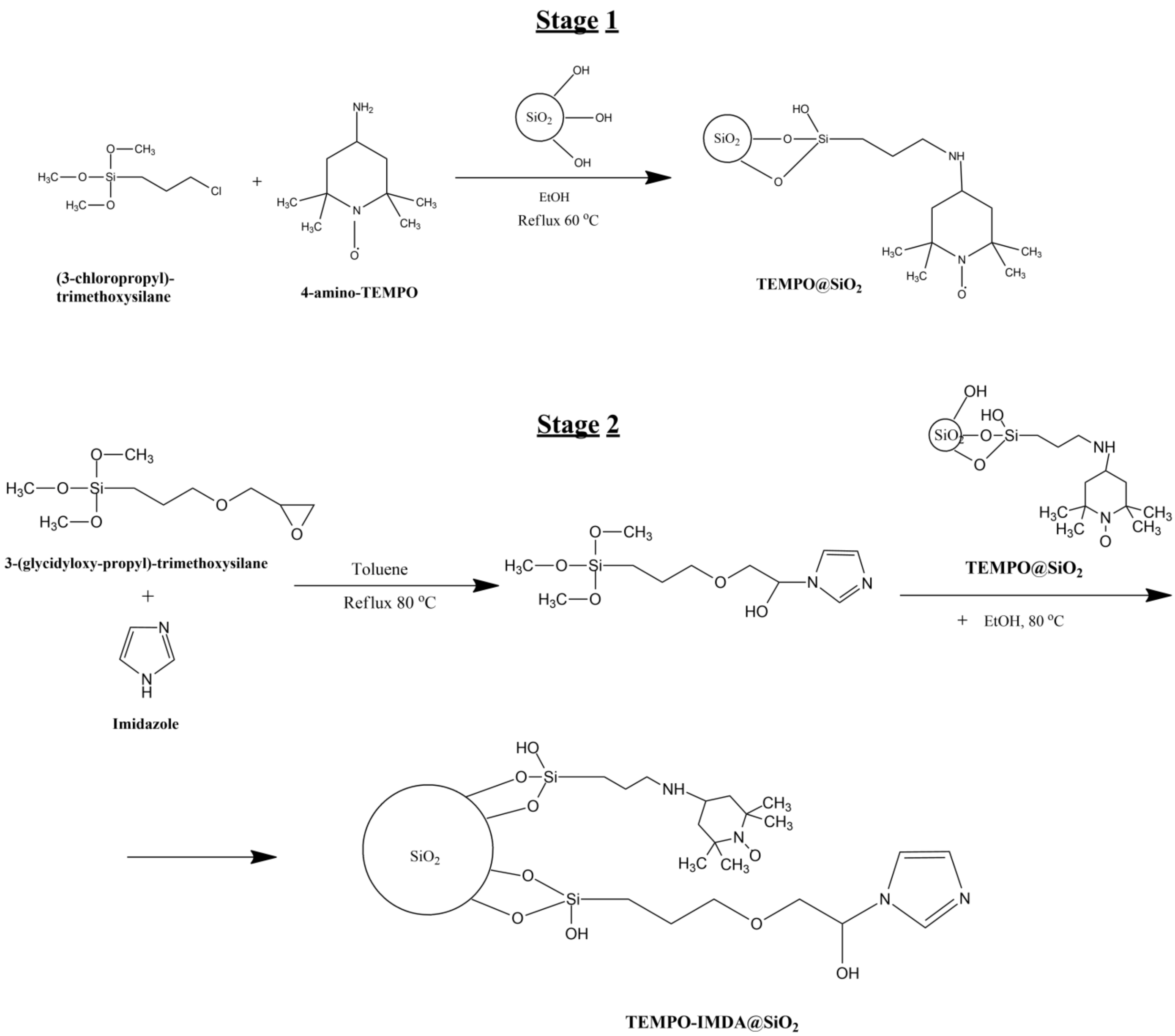
Για τη σύνθεση **IMDA@SiO_2** ακολουθήθηκαν τα ακόλουθα βήματα:

1. Σε σφαιρική φιάλη των 250ml προστίθενται **3-(glycidyloxy-propyl)-trimethoxy-silane** (3mmol, 0.663ml), **Ιμιδαζόλιο** (3mmol, 0.204g) και 50ml διαλύτη **Τολουόλιο**
2. Η σφαιρική φιάλη συνδέεται με συσκευή Reflux και το μίγμα αναδεύεται στους 80°C για 24hrs
3. Έπειτα προστίθενται **Silica (Aerosil A200)** (1.5g) και **EtOH** (5ml)
4. Το μίγμα αφήνεται και πάλι υπό αναδεύση στους 80°C για 24hrs
5. Ακολουθεί φυγοκέτρηση του μίγματος και συλλογή του στερεού
6. Στην συνέχεια πραγματοποιούνται πλύσεις με **Τολουόλιο** και **Ακετόνη**, φυγο-κέντρηση του μίγματος και συλλογή του στερεού (προϊόν)
7. Τέλος, το **προϊόν** ξηραίνεται για 24hrs **υπό κενό** σε θερμοκρασία **80°C**.
8. Το προϊόν που παραλαμβάνουμε μετά την ξήρανση κωδικοποιείται ως **IMDA@SiO_2**

FT-IR χαρακτηρισμός του IMDA@SiO_2

Για την λήψη των φασμάτων FT-IR χρησιμοποιήθηκε παστίλια KBr. Οι κύριες κορυφές (σε cm^{-1}) που εμφανίζονται για το υβριδικό υλικό IMDA@SiO_2 αποδίδονται ως εξής: ν(OH of water): 3445, ν(Im-ring C-H): 2975, 2925, 2900, ν(C=N): 1640, ν(C-O): 1560 ν(C2=N3): 1460, ν(Si-O-Si): 1110, 1050, 880, 470, ν(Si-C): 805.

Σύνθεση του υβριδικού υλικού TEMPO-IMDA@SiO_2



Σχήμα 7. Σύνθεση TEMPO-IMDA@SiO_2

Η διαδικασία σύνθεσης του υβριδικού υλικού TEMPO-IMDA@SiO_2 είναι ανάλογη με των παραπάνω υλικών, με μοναδική διαφορά ότι η συγκεκριμένη σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε δύο πειραματικά στάδια. Στο **πρώτο** πραγματοποιήθηκε ακινητοποίηση TEMPO στη σίλικα (μικρότερο loading από τη σύνθεση του TEMPO@SiO_2) και στο **δεύτερο** στάδιο έγινε ακινητοποίηση Ιμιδαζολίου στη σίλικα που φέρει ήδη ακινητοποιημένο TEMPO από το πρώτο στάδιο.

Στάδιο 1^{ο}

1. Σε σφαιρική φιάλη των 100ml, προστίθενται **4-amino-TEMPO** (0.3mmol, 51.4mg), **(3-chloropropyl)-trimethoxysilane** (0.3mmol, 55.3μL) και 50ml διαλύτη **EtOH**
2. Η σφαιρική φιάλη συνδέεται με συσκευή Reflux και το μίγμα αναδεύεται στους 60^{o}C για 24hrs
3. Έπειτα προστίθενται **Silica (Aerosil A200)** (1.0g)
4. Το μίγμα αφήνεται και πάλι υπό αναδεύση στους 60^{o}C για 24hrs
5. Ακολουθεί φυγοκέτρηση του μίγματος και συλλογή του στερεού
6. Στην συνέχεια πραγματοποιούνται πλύσεις με **EtOH** και **Ακετνόνη**, φυγοκέντρηση του μίγματος και συλλογή του στερεού (προϊόν 1)
7. Τέλος, το στερεό ξηραίνεται για 24hrs **υπό κενό** σε θερμοκρασία **80^{o}C**.

   Το προϊόν που παραλαμβάνουμε μετά την ξήρανση (προϊόν 1) κωδικοποιείται ως **TEMPO@SiO_2**

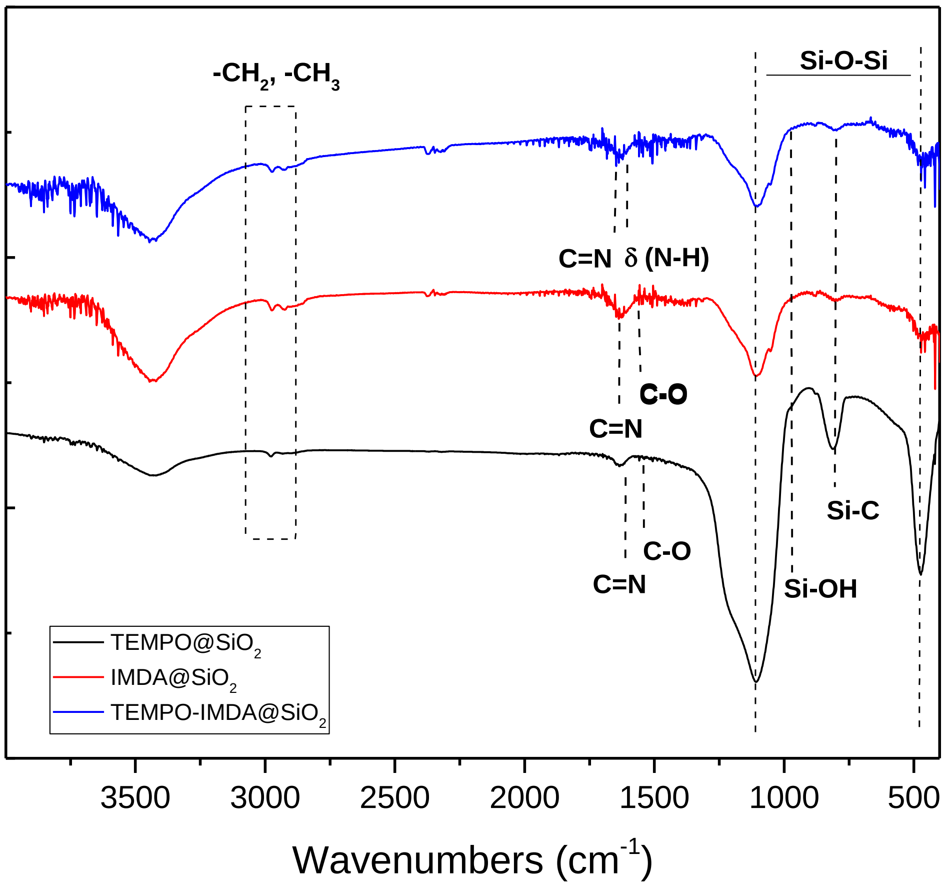
Στάδιο 2^{ο}

1. Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml προστίθενται **3-(glycidyloxy-propyl)-trimethoxysilane** (1.5mmol, 0.332ml), **Ιμιδαζόλιο** (1.5mmol, 0.102g) και 25ml διαλύτη **EtOH**
2. Η σφαιρική φιάλη συνδέεται με συσκευή Reflux και το μίγμα αναδεύεται στους 60^{o}C για 24hrs
3. Έπειτα προστίθενται **TEMPO@SiO_2 (προϊόν από το στάδιο 1)** (0.5g)
4. Το μίγμα αφήνεται και πάλι υπό αναδεύση στους 60^{o}C για 48hrs
5. Ακολουθεί φυγοκέτρηση του μίγματος και συλλογή του στερεού
6. Στην συνέχεια πραγματοποιούνται πλύσεις με **EtOH** και **Ακετνόνη**, φυγοκέντρηση του μίγματος και συλλογή του στερεού (προϊόν 2)
7. Τέλος, το στερεό ξηραίνεται για 24hrs **υπό κενό** σε θερμοκρασία **80^{o}C**.
8. Το προϊόν που παραλαμβάνουμε μετά την ξήρανση (προϊόν 2) κωδικοποιείται ως **TEMPO-IMDA@SiO_2**

FT-IR χαρακτηρισμός του TEMPO-IMDA@SiO_2

Για την λήψη των φασμάτων FT-IR χρησιμοποιήθηκε παστίλια KBr. Οι κύριες κορυφές (σε cm^{-1}) που εμφανίζονται για το υβριδικό υλικό TEMPO-IMDA@SiO_2 αποδίδονται ως εξής: ν(OH of water): 3445, ν(C-H): 2972, 2932, 2925, 2885, ν(C=N): 1640, δ(N-H):1627, ν(C-O): 1510, ν(Si-O-Si): 1110, 1105, 1090, 1050, 880, 470, ν(Si-C): 800.

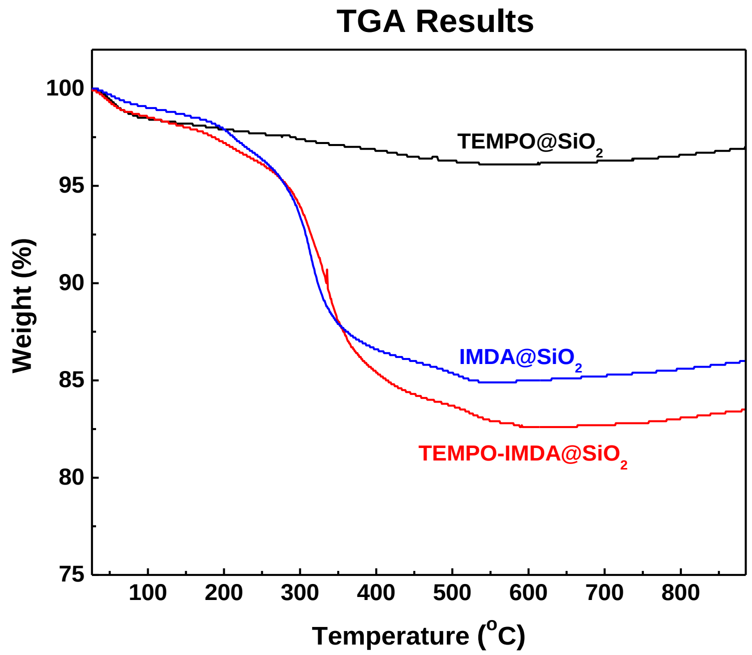
Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρατίθεται το IR φάσμα του TEMPO-IMDA@SiO_2 καθώς και εκείνα των TEMPO@SiO_2 και IMDA@SiO_2 για λόγους σύγκρισης.



Διάγραμμα 61. Διάγραμμα FT-IR των TEMPO@SiO_2, IMDA@SiO_2 & TEMPO-IMDA@SiO_2

Θερμική Ανάλυση των TEMPO@SiO_2, IMDA@SiO_2 & TEMPO-IMDA@SiO_2

Πραγματοποιήθηκαν θερμικές αναλύσεις σε αναλυτή DTG-60 (SCHIMADZU) με σκοπό να βρεθεί το ποσοστό φόρτωσης του εκάστοτε οργανικού υποκαταστάτη στην επιφάνεια της σίλικας, έπειτα από την σύνθεσή του. Οι αναλύσεις έγιναν για TEMPO@SiO_2, IMDA@SiO_2 και TEMPO-IMDA@SiO_2.



Διάγραμμα 62. Θερμογράφημα των TEMPO@SiO_2, IMDA@SiO_2 και TEMPO-IMDA@SiO_2

Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 57** και έπειτα από τους κατάλληλους υπολογισμούς το φόρτωμα του οργανικού μέρους στην επιφάνεια της σίλικας για κάθε ένα από τα τρία υβριδικά υλικά, φαίνεται στον **Πίνακα 5**. Τα δεδομένα αυτά λαμβάνονταν κάθε φορά υπόψη στις καταλυτικές αντιδράσεις των ετερογενών συστημάτων, ώστε να ποσοτικοποιείται ακριβώς η συμμετοχή της κάθε οργανικής συνιστώσας στην αντίδραση. Το υβριδικό υλικό TEMPO-IMDA@SiO_2 παρουσιάζει συνολικό οργανικό φορτίο 12% εκ των οποίων ένα 4% αντιστοιχεί σε φόρτωση του TEMPO και το υπόλοιπο 8% σε IMDA.

Πίνακας 6. Ποσοστό φόρτωσης του οργανικού φορτίου στην επιφάνεια της σίλικας

Materials Loading		
	Loading (%) (w/w)	**Loading of functional groups (mmol/gr)**
TEMPO@SiO_2	4	0.14
IMDA@SiO_2	11	0.45
TEMPO-IMDA@SiO_2	12	0.46

VII. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΊΑ

[1] Lancaster, M. of Chemistry (Great Britain), R. S. Green chemistry: an introductory text, Royal Society of Chemistry paperbacks; Royal Society of Chemistry, 2002

[2] Wagner, F. S. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; John Wiley & Sons, Inc. 2000

[3] Simpson, T. W. Sharpley, A. N. Howarth, R. W. Paerl, H. W. Mankin, K. R. J. Environ. Qual. 2006, 37, 318–324

[4] Rass-Hansen, J. Falsig, H. Jørgensen, B. Christensen, C. H. J. Chem. Technol. Biot. 2007, 82, 329–333

[5] Bozell, J. J. Petersen, G. R. Green Chem. 2010, 12, 539–554

[6] Boisen, A. Christensen, T. B. Fu, W. Gorbanev, Y. Y. Hansen, T. S. Jensen, J. S. Klitgaard, S. K. Pedersen, S. Riisager, A. Ståhlberg, T. Woodley, J. M. Chem. Eng. Res. Des. 2009, 87, 1318–1327

[7] Moreau, C. Belgacem, M. N. Gandini, A. Top. Catal. 2004, 27, 11–30

[8] Gorbanev, Y. Y. Klitgaard, S. K. Woodley, J. M. Christensen, C. H. Riisager, A. Chem-Sus Chem 2009, 2, 672–675

[9] Mallat, T. Baiker, A. Chem. Rev. 2004, 104, 3037–3058

[10] Ten Brink, G.-J. Arends, I. W. C. E. Sheldon, R. A. Science 2000, 287, 1636–1639

[11] Christensen, C. H. Jørgensen, B. Rass-Hansen, J. Egeblad, K. Madsen, R. Klitgaard, S. K. Hansen, S. M. Hansen, M. R. Andersen, H. C. Riisager, A. Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 4648

[12] Marsden, C. Taarning, E. Hansen, D. Johansen, L. Klitgaard, S. K. Egeblad, K. Christensen, C. H. Green Chem. 2008, 10, 168–170

[13] Kegnæs, S. Mielby, J. Mentzel, U. V. Christensen, C. H. Riisager, A. Green Chem. 2010, 12, 1437–1441

[14] Vinke, P. van der Poel, W. van Bekkum, H. Stud. Surf. Sci. Catal. 1991, 59, 385–394

[15] Jørgensen, B. Egholm, S. Thomsen, M. L. Christensen, C. H. J. Catal. 2007, 251, 332–337

[16] K´’ockritz, A. Sebek, M. Dittmar, A. Radnik, J. Br´’uckner, A. Bentrup, U. Pohl, M. M. Hugl, H. M´’agerlein, W. J. Mol. Catal. A: Chem. 2006, 246, 85–99

[17] Trasatti, S. Croa. Chem. Acta 1990, 63, 313–329.

[18] Klerke, A. Klitgaard, S. K. Fehrmann, R. Catal. Lett. 2009, 130, 541–546

[19] Schwab, P. Grubbs, R. H. Ziller, J. W. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 100–110

[20] Rovik, K. Klitgaard, S. K. Dahl, S. Christensen, C. H. Chorkendorff, I. Appl. Catal. 2009, 358, 269–278

[21] Pagliaro, M. Campestrini, S. Ciriminna, R. Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 837–845

[22] Ji, H.-B. K. Ebitani, K. Mizugaki, T.; Kaneda, K. Catal. Commun. 2002, 3, 511–517

[23] Mori, K. Kanai, S. Hara, T. Mizugaki, T. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, K. Chem. Mater. 2007, 19, 1249–1256

[24] Nikaidou, F. Ushiyama, H. Yamaguchi, K. Yamashita, K. Mizuno, N. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 10873–10880

[25] Mizuno, N. Yamaguchi, K. Catal. Today 2008, 132, 18–26

[26] Y. Gorbanev, J. Woodley & A. Riisager, Catalytic aerobic oxidation of bio-renewable chemicals (2012) Kgs. Lyngby: Technical University of Denmark (DTU)

[27] A. N. Glazer, in The Biochemistry of Plants, eds. M. D. Hatch and N. K. Boardman, Academic Press, New York, 1981, vol. 8P. A. Jacobi, R. W. DeSimone, I. Ghosh, J. Guo, S. H. Leung and D. Pippin, J. Org. Chem., 2000, 65, 8478

[28] K. D. Karlin and Z. Tyeklár, in Advances in Inorganic Biochemistry, eds. G. L. Eichhorn and L. G. Marzilli, Prentice Hall, New York, 1993, vol. 9, 123–172

[29] J. Reedijk and E. Bouwman, in Bioinorganic Catalysis, 2nd edn., Marcel Dekker, Inc., New York, 1999

[30] K. D. Karlin and Z. Tyeklár, in Bioinorganic Chemistry of Copper, Chapman and Hall, Inc., New York, 1993, N. N. Murthy, M. Mahroof-Tahir and K. D. Karlin, Inorg. Chem., 2001, 628

[31] Patrick Gamez, Peter G. Aubel, Willem L. Driessen and Jan Reedijk, Homogeneous bio-inspired copper-catalyzed oxidation reactions, Leiden Institute of Chemistry, Gorlaeus Laboratories, Leiden University, Chem. Soc. Rev., 2001, 30, 376–385

[32] Α. Λυκουργιώτης, Χ. Κορδούλης, Κατάλυση, Μαθήματα προπτυχιακού επιπέδου, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2010,14-20

[33] J. S. Carey, D. Laffan, C. Thomson and M. T. Williams, Org. Biomol. Chem., 2006, 4, 2337

[34] Reviews on catalytic aerobic oxidation reactions: (a) T. Mallat and A. Baiker, Chem. Rev., 2004, 104, 3037; (b) S. S. Stahl, Angew. Chem., Int. Ed., 2004, 43, 3400; (c) T. Punniyamurthy, S. Velusamy and J. Iqbal, Chem. Rev., 2005, 105, 2329; (d) A. E. Wendlandt, A. M. Suess and S. S. Stahl, Angew. Chem., Int. Ed., 2011, 50, 11062; (e) C. P. Vinod, K. Wilson and A. F. Lee, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2011, 86, 161; (f) C. Parmeggiani and F. Cardona, Green Chem., 2012, 14, 547; (g) E. Roduner, W. Kaim, B. Sarkar, V. B. Urlacher, J. Pleiss, R. Gla¨ser, W.-D. Einicke, G. A. Sprenger, U. Beifuß, E. Klemm, C. Liebner, H. Hieronymus, S.-F. Hsu, B. Plietker and S. Laschat, ChemCatChem, 2013, 5, 82; (h) S. E. Allen, R. R. Walvoord, R. Padilla-Salinas and M. C. Kozlowski, Chem. Rev., 2013, 113, 6234; (i) Book: Modern Oxidation Methods, ed. J.-E. Backvall, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edn, 2010

[35] Guidelines on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents from the European Agency for the Evaluation of Medicinal Products (EMEA) 2008, (Doc.Ref. EMEA/CHMP/SWP/4446/2000), http://www.emea.europa.eu

[36] Q. Cao, L. M. Dornan, L. Rogan, N. L. Hughes,., & M. J. Muldoon, (2014), Aerobic oxidation catalysis with stable radicals, Chem. Com., 2014, 4524—4543

[37] R.A. Sheldon, Recent advances in green catalytic oxidations of alcohols in aqueous media. Catal. Today, (2015), 247, 4–13

[38] Z. Ma, L. Wei, E.C.B.A. Alegria, L. Martins, M.F.C.G. Da Silva, A. J. L. Pombeiro, Synthesis and characterization of copper(II) 4′-phenyl-terpyridine compounds and catalytic application for aerobic oxidation of benzylic alcohols, Dalton Trans. (2014), 43, 4048

[39] J. M. Hoover & S. S. Stahl, Highly Practical Copper(I)/TEMPO Catalyst System for Chemoselective Aerobic Oxidation of Primary Alcohols, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 16901–16910

[40] B. W. Smith, Sixty Centuries of Copper, Copper Development Assoc., London (1965)

[41] F. L. Wideman, Copper, U.S. Bureau of Mines Bulletin 630 (1965)

[42] A. G. Massey, Chapter 27. Copper, University of Technology, Loughborough

[43] Γ. Δεκαρίστου, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Σύνθεση και μελέτη δομής συναρμοτών παραγώγων φουρανονών. Ενώσεις συναρμογής τους με Ga (III), Gd (III), Co (II) και Cu (II), Ε.Κ.Π.Α (2012)

[44] R.A. Sheldon, The E Factor, Green Chem. 9 (2007) 1273–1283

[45] M.L. Crawley, B.M. Trost, Applications of Transition Metal Catalysis in Drug Discovery and Development: An Industrial Perspective, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012

[46] A. de Meijere, F. Diederich, Metal-Catalyzed Cross Coupling Reactions, Wiley- VCH, Weinheim, Germany, 2004

[47] G. Evano, N. Blanchard, Copper-Mediated Cross-Coupling Reactions, Wiley, Weinheim, Germany, 2013

[48] T.D. Nelson, R.D. Crouch, Cu, Ni, and Pd Mediated Homocoupling Reactions in Biaryl Syntheses: The Ullmann Reaction, Wiley, Weinheim, Germany, 2004

[49] C. R. Tubío, J. Azuaje, L. Escalante, A. Coelho, F. Guitián, E. Sotelo, A. Gi, 3D printing of a heterogeneous copper-based catalyst, Journal of Catalysis 334 (2016) 110–115

[50] L. Marais & A. J. Swarts, Biomimetic Cu/Nitroxyl Catalyst Systems for Selective Alcohol Oxidation, Catalysis and Synthesis Research Group, Focus Area for Chemical Resource Beneficiation, North-West University, South Africa, 2019

[51] S. Barriga, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO), Synlett 2001, No. 4, 563

[52] Lebelev, O. L. Kazarnovskii, S. N. Zhur, Obshch. Khim,1960, 30, 1631

[53] D. Griller, K.U. Ingold, Persistent carbon-centered radicals. Acc. Chem. Res. 1976, 9, 13–19

[54] R.A. Sheldon, Arends, I.W.C.E. Catalytic oxidation mediated by metal ions and nitroxyl radicals. J. Mol. Catal. A Chem. 2006, 200–214

[55] O.R. Luca, R.H. Crabtree, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 1440

[56] G.B. Shulpin, Y.N. Kozlov, L.S. Shul'pina, Catalysts 9 (2019) 1046

[57] G.I. Likhtenshtein, J. Yamauchi, S. Nakatsuji, A.I. Smirnov, R. Tamura, Nitroxides Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science, Wiley-VCH, Weinheim, 2008

[58] L. Tebben, A. Studer, Angew. Chem. Int. Ed. 50 (2011), 5034

[59] I. Novak, L.J. Harrison, B. Kovacˇ, L.M. Pratt, J. Org. Chem. 69 (2004), 7628

[60] J.F.W. Keana, Chem. Rev. 78 (1978), 37

[61] Y. Arai, R. Tomita, G. Ando, T. Koike, M. Akita, Chem. Eur. J. 22 (2016), 1262

[62] T. Vogler, A. Studer, Synthesis (2008), 1979

[63] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, Adv. Synth. Catal. 346 (2004) 1051

[64] J.E. Nutting, M. Rafiee, S.S. Stahl, Chem. Rev. 118 (2018) 4834

[65] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, G.-J.T. Brink, A. Dijksman, Acc. Chem. Res. 35, 2002, 774

[66] A.E.J. de Nooy, A.C. Besemer, H. van Bekkum, Synthesis 1996, 1153

[67] A.D. Stoyanovsky, D.A. Stoyanovsky, Sci. Rep. 8, 2018, 15323

[68] R.A. Sheldon, Cat. Today 247 2015, 4

[69] V. Venkatesh, R. Berrocal-Martin, C.J. Wedge, I. Romero-Canelón, C. Sanchez- Cano, J.-I. Song, J.P.C. Coverdale, P. Zhang, G.J. Clarkson, A. Habtemariam, S.W. Magennis, R.J. Deeth, P.J. Sadler, Chem. Sci., 2017, 8271

[70] A.M. Janiszewska, M. Grzeszczuk, Electroanalysis 16 2004, 1673

[71] A. Dobrov, S. Goschl, M.A. Jakupec, A. Popovic-Bijelic, A. Graslund, P. Rapta, V. B. Arion, Chem. Commun., 2013, 10007

[72] S. Yi, B. Captain, M.F. Ottaviani, A.E. Kaifer, Langmuir, (2011), 5624Zhen Ma, K. T. Mahmudov, V. A. Aliyeva, A. V. Gurbanov, A. J. L. Pombeiro, TEMPO in metal complex catalysis, Coordination Chemistry Reviews, Elsevier B.V. 2020, 423

[73] C. Kaes, A. Katz& M. W. Hosseini, Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units, Institut Le Bel, Universite´ Louis Pasteur, France, Chem. Rev. 2000, 100, 3553-3590

[74] J. N. Schumacher, C. R. Green, F. W. Best, M. P. J. Newell, Agric. Food Chem., 1977, 310-320

[75] P. Jacob, N. Benowitz, L. Yu, M. J. Duan, G. Liang, Addiction, 1997, 92, 626

[76] E. Pakrieva, E. Kolobova, Y. Kotolevich, L. Pascual, S. A. C. Carabineiro, A. N. Kharlanov, D. Pichugina, N. Nikitina, D. German, T. A. Z. Partida, H. J. T. Vazquez, M. H. Farías, N. Bogdanchikova, V. C. Corberán & A. Pestryakov, Effect of Gold Electronic State on the Catalytic Performance of Nano Gold Catalysts in n-Octanol Oxidation, Nanomaterials, (2020), 10, 880

[77] E. Pakrieva, E. Kolobova, Y. Kotolevich, L. Pascual, S. A. C. Carabineiro, A. N. Kharlanov, D. Pichugina, N. Nikitina, D. German, T. A. Z. Partida, H. J. T. Vazquez, M. H. Farías, N. Bogdanchikova, V. C. Corberán & A. Pestryakov, Green oxidation of n-octanol on supported nanogold catalysts: Formation of gold active sites under combined effect of gold content, additive nature and redox pretreatment, Chem. Cat. Chem., 2018, 2

[78] J. M. Hoover, B. L. Ryland & S. S. Stahl, Mechanism of Copper(I)/TEMPO-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 2357−2367

[79] M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, D.A.Cortes, C. S. Chou, Oxidation of alcohols to aldehydes with oxygen and cupric ion, mediated by nitrosonium ion, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 3374–3376

[80] A. Dijksman, A. Marino-Gonzalez, A. Mairata i Payeras, I.W. Arends, R. A. Sheldon, Efficient and selective aerobic oxidation of alcohols into aldehydes and ketones using ruthenium/TEMPO as the catalytic system. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6826–6833

[81] J. M. Hoover, B. L. Ryland & S. S. Stahl, Copper/TEMPO-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation: Mechanistic Assessment of Different Catalyst Systems. ACS Catal. 2013, 3, 2599–2605

[82] Ragagnin, G.; Betzemeier, B.; Quici, S.; Knochel, P. Copper-catalysed aerobic oxidation of alcohols using fluorous biphasic catalysis. Tetrahedron 2002, 58, 3985–3991

[83] Betzemeier, B.; Cavazzini, M.; Quici, S.; Knochel, P. Copper-catalyzed aerobic oxidation of alcohols under fluorous biphasic conditions. Tetrahedron Lett. 2000, 41, 4343–4346

[84] A. Ansari Imtiaz, R. Gree, TEMPO-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones in Ionic Liquid [bmim][PF6], Org. Lett. 2002, 4, 1507–1509

[85] N. Jiang, A.J. Ragauskas, TEMPO-catalyzed oxidation of benzylic alcohols to aldehydes with the H_2O 2/HBr/ionic liquid [bmim]PF_6 system, Tetrahedron Lett. 2005, 46, 3323–3326

[86] S. Velusamy, T. Punniyamurthy, Copper (II)-Catalyzed Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds with Hydrogen Peroxide. Eur. J. Org. Chem. 2003, 2003, 3913–3915

[87] A. Dijksman, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, Cu^{II}-nitroxyl radicals as catalytic galactose oxidase mimics. Org. Biomol. Chem. 2003, 1, 3232–3237

[88] S. Mannam, S.K. Alamsetti, G. Sekar, Aerobic, Chemoselective Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds Catalyzed by a DABCO-Copper Complex under Mild Conditions. Adv. Synth. Catal. 2007, 349, 2253–2258

[89] M.N. Kopylovich, A.P.C. Ribeiro, E.C.B.A. Alegria, N.M.R. Martins, L.M.D.R.S. Martins, Catalytic oxidation of alcohols: Recent advances, Adv. Organometal. Chem. (2015), 63, 91–174

[90] T. F. S. Silva & L. M. D. R. S. Martins, Recent Advances in Copper Catalyzed Alcohol Oxidation in Homogeneous Medium, Molecules, (2020), 25, 748

[91] J.M. Hoover, B.L. Ryland, S.S. Stahl, Copper/TEMPO-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation: Mechanistic Assessment of Different Catalyst Systems. ACS Catal. 2013, 3, 2599–2605

[92] Ryland, B.L.; Stahl, S.S. Practical Aerobic Oxidations of Alcohols and Amines with Homogeneous Copper/TEMPO and Related Catalyst Systems. Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 8824–8838

[93] J.M. Hoover, S.S. Stahl, Highly Practical Copper(I)/TEMPO Catalyst System for Chemoselective Aerobic Oxidation of Primary Alcohols. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 16901–16910

[94] Nicholas J. Hill, Jessica M. Hoover & S. Shannon Stahl, Aerobic Alcohol Oxidation Using a Copper(I)/TEMPO Catalyst System: A Green, Catalytic Oxidation Reaction for the Undergraduate Organic Chemistry Laboratory, Journal of Chemical Education

[95] L. Wang, Z. Bie, S. Shang, L.Ying, L. Guosong, J. Niu & S. Gaoa, Bioinspired Aerobic Oxidation of Alcohols with a Bifunctional Ligand Based on Bipyridine and TEMPO, Royal Society of Chemistry, 2013, 00, 1-3

[96] Z. Lu, J.S. Costa, O. Roubeau, I. Mutikainen, U. Turpeinen, S.J. Teat, P. Gamez, J. Reedijk, A copper complex bearing a TEMPO moiety as catalyst for the aerobic oxidation of primary alcohols. Dalton Trans. 2008, 3567–3573

[97] X. Liu, Q. Xia, Y. Zhang, C. Chen, W. Chen, Cu-NHC-TEMPO catalyzed aerobic oxidation of primary alcohols to aldehydes. J. Org. Chem. (2013), 78, 8531–8536

[98] K. J. Prathap, G. Maayan, Metallopeptoids as efficient biomimetic catalysts, Chem. Commun. (2015), 51, 11096–11099

[99] S. Adomeit, J. Rabeah, A. E. Surkus, U. Bentrup & A. Brückner, Effects of Imidazole-Type Ligands in Cu^{I}/TEMPO-Mediated Aerobic Alcohol Oxidation, Inorg. Chem.

[100] A. Dijksman, A. Marino-Gonza´lez, A. M. Payeras, I. W. C. E. Arends & R. A. Sheldon, Efficient and Selective Aerobic Oxidation of Alcohols into Aldehydes and Ketones Using Ruthenium/TEMPO as the Catalytic System, J. Am. Chem. Soc. (2001), 123, 6826-6833

[101] P. Stathi, Y. Deligiannakis & M. Louloudi, Co-catalytic Effect of Functionalized SiO_2 Materials on H_2 Production from Formic Acid by an Iron Catalyst, Materials Research Society, (2014)

[102] P. Stathi, Y. Deligiannakis & M. Louloudi, Co-catalytic enhancement of H_2 production by SiO_2 nanoparticles, Catalysis Today, (2015), 146–152

[103] A. Stamatis, C. Vartzouma, M. Louloudi, A biomimetic tris-imidazole/Mn(II) system for homogeneous catalytic epoxidation of olefins with H_2O_2, Catalysis Communications, (2011), 475–479

[104] A. Simaioforidou, M. Papastergiou, A. Margellou, D. Petrakis, M. Louloudi, Activated vs. pyrolytic carbon as support matrix for chemicalfunctionalization: Efficient heterogeneous non-heme Mn(II) catalystsfor alkene oxidation with H_2O_2, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, (2017) 516–525

[105] M. A. Iron & A. M. Szpilman, Mechanism of the Copper/TEMPO Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols, Chem. Eur. J. 10.1002

[106] L. Marais, J. Burés, J. H.L. Jordaan, S. Mapolie & A. J. Swarts, A bis(pyridyl)-N-alkylamine/ Cu(I) catalyst system for aerobic alcohol oxidation, Organic & Biomolecular Chemistry, R.S.C

[107] A. J. Shakir, C. Paraschivescu, M. Matache, M. Tudose, A. Mischie, F. Spafiu, P. Ionita, A convenient alternative for the selective oxidation of alcohols by silica supported TEMPO using dioxygen as the final oxidant, Tetrahedron Letters, (2015)

[108] G. Bilis, P. Stathia, A. Mavrogiorgoua, Y. Deligiannakisb, M. Louloudi, Improved robustness of heterogeneous Fe-non-heme oxidation catalysts: A catalytic and EPR study, Applied Catalysis A: General, (2014), 376– 389

[109] J. Rabeah, U. Bentrup, R. Stoeβer, and A. Broeckner, Selective Alcohol Oxidation by Copper TEMPO Catalyst: Mechanistic Insights by Simultaneously Coupled Operando EPR/UV-Vis/ATR-IR Spectroscopy, 2015, Angewandte Chemie International Edition, 54, 11791 –11794

[110] a) B. L. Ryland, S. D. McCann, T. C. Brunold, S. S. Stahl, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 12166–12173; b) J. M. Hoover, B. L. Ryland, S. S. Stahl, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 2357–2367; c) J. M. Hoover, B. L. Ryland, S. S. Stahl, ACS Catal. 2013, 3, 2599–2605; d) S. A. Tromp, I. Matijosyte, R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G. Mul, M. T. Kreutzer, J. A. Moulijn, S. de Vries, Chem Cat Chem 2010, 2, 827–833

[111] B. L. Ryland, S. S. Stahl, Angewandte Chemie International Edition. 2014, 53, 8824 – 8838; Angew. Chem. 2014, 126, 8968–8983