

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ – ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ



***“ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ
ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ”***

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΑΦΩΤΙΟΥ ΦΩΤΙΟΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2009

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων το χρονικό διάστημα 2006-2008 στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Βιοανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην Αναπ. Καθ. κα. Μαρία Λουλούδη, για την υπόδειξη του θέματος της παρούσης εργασίας καθώς και για την πολύτιμη καθοδήγησή της κατά τη διάρκεια εκπόνησής της, ώστε να ολοκληρωθεί με επιτυχία.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Καθ. κα. Δ. Κόβαλα και τον Επικ. Καθ. κ. Αχ. Γαρούφη, μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής. Ιδιαίτερος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επικ. Καθ. κ. Αχ. Γαρούφη και την Δρ. Κ. Καρύδη, για την υποστήριξη και τη βοήθεια τους για την παρασκευή των ομογενών καταλυτών ρουθηνίου.

Ευχαριστώ επιπλέον τον υποψήφιο διδάκτορα Άγγελο Σταμάτη για τη θεωρητική και πρακτική βοήθειά του σε επιστημονικό επίπεδο καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας καθώς και τους συνάδελφους Γ. Μπίλη, Δ. Γιασαφάκη, Κ. Τριανταφυλλίδη, Π. Ξυδιά, Δ. Καρολίδη για τη στήριξη τους κατά τη διεξαγωγή της παρούσης εργασίας.

Κυρίως όμως θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, τον αδερφό μου, την Βαλέρια Βλάμη και τους φίλους μου για την υποστήριξη και την υπομονή τους όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
ΓΕΝΙΚΑ	5
1. ΒΙΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	7
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
1.2. ΣΥΣΤΑΣΗ, ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ENZYMΩΝ.....	8
1.3. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ENZYMΩΝ.....	10
1.4. ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ENZΥΜΟΥ.....	11
1.5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΩΝ ENZYMΩΝ.....	12
2. ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΑΝ ΒΑΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ.....	14
2.1. ΠΥΡΙΤΙΑ.....	14
2.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΠΥΡΙΤΙΑΣ.....	14
2.3. GRAFTING.....	17
3. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ.....	19
3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	19
3.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ.....	20
3.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ.....	21
3.4. ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΟΛΕΦΙΝΩΝ.....	22
4. ΡΟΥΘΗΝΙΟ.....	23
4.1. ΓΕΝΙΚΑ.....	23
4.2. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ.....	24
4.2.1. ΓΕΝΙΚΑ.....	24
4.3. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ.....	26
4.3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	26
4.3.2. ΓΕΝΙΚΑ.....	27
4.3.3. ΤΟ RuO ₄ ΣΑΝ ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ.....	27
4.3.4. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΚΕΝΙΩΝ.....	32
4.3.5. ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ.....	36
4.3.6. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΚΟΟΛΩΝ ΑΠΟ ΣΥΜΠΛΟΚΑ Ru ³⁺	40
4.4. ΠΡΟΣΦΑΤΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΟΞΕΙΔΩΣΗ ΟΛΕΦΙΝΩΝ ΑΠΟ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ.....	41
ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	48
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	49
1. ΟΡΓΑΝΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ.....	49
2. ΠΟΡΕΙΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ.....	49
2.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ Ru ^{III} (terpy)Cl ₃	49
2.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΜΕ ΠΡΟΠΥΛΑΜΙΝΗ ΠΥΡΙΤΙΑΣ.....	50
2.2.1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΠΥΡΙΤΙΑΣ ΜΕ ΠΡΟΠΥΛΑΜΙΝΗ.....	50
2.2.2. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΥΛΙΚΟΥ [NH ₂ (CH ₂) ₃ SiO _{3/2}] _p · xSiO ₂	52
2.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ 4'-ΜΕΘΥΛ-2,2'-ΔΙΠΥΡΙΔΙΝΗ-4-ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟ ΟΞΥ (4-CO ₂ H-4'-Mebpy).....	53
2.3.1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ 4-CO ₂ H-4'-Mebpy.....	54
2.3.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ N.M.R ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ 4-CO ₂ H-4'-Mebpy.....	55
2.4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ [Ru(terpy)(4-CO ₂ H-4'-Mebpy)Cl] ⁺ Cl ⁻	56
2.5. ΣΥΖΕΥΞΗ ΤΟΥ 4'-ΜΕΘΥΛ-2,2'-ΔΙΠΥΡΙΔΙΝΗ-4-ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΕ ΠΡΟΠΥΛΑΜΙΝΗ ΠΥΡΙΤΙΑ.....	57
2.5.1. KAISER TEST.....	57
2.5.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΤΟΥ [4Mebpy/4'CONH(CH ₂) ₃ SiO _{3/2}] _n · xSiO ₂	58

2.5.3. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΥΛΙΚΟΥ [4Mebpy/4'CONH(CH ₂) ₃ SiO _{3/2}] _n · xSiO ₂	59
2.6. ΣΥΝΘΕΣΗ [Ru ^{II} (terpy)(4Mebpy/4'CONH(CH ₂) ₃ SiO _{3/2})Cl] ⁺ _m · zSiO ₂	60
2.6.1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΤΟΥ [Ru ^{II} (terpy)(4Mebpy/4'CO NH(CH ₂) ₃ SiO _{3/2})Cl] ⁺ _m · zSiO ₂	61
2.6.2. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Ru ^{II} (terpy) (4Mebpy/4'CO NH(CH ₂) ₃ SiO _{3/2})Cl] ⁺ _m · zSiO ₂	62
2.6.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (DRS) ΤΟΥ Ru ^{II} (terpy) (4Mebpy/4'CO NH(CH ₂) ₃ SiO _{3/2})Cl] ⁺ _m · zSiO ₂	63
3. ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	64
3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	64
3.2. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ Ru ^{II} (terpy)(4Mebpy/4'CO NH(CH ₂) ₃ SiO _{3/2})Cl] ⁺ _m · zSiO ₂ ΜΕ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΤΟ H ₂ O ₂	67
3.2.1. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ.....	67
3.2.2. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ.....	69
3.2.3. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΥΚΛΟΟΚΤΕΝΙΟΥ Ru ^{II} (terpy)(4Mebpy/4'CONH (CH ₂) ₃ SiO _{3/2})Cl] ⁺ _m · zSiO ₂	69
3.2.4. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΔΙΑΛΥΤΗ.....	70
3.3. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ Ru ^{II} (terpy)(4Mebpy/4'CO NH(CH ₂) ₃ SiO _{3/2})Cl] ⁺ _m · zSiO ₂ ΜΕ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΤΟ t-BuOOH.....	72
3.3.1. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ.....	72
3.3.2. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ Ο ₂ ΣΕ t-BuOH.....	73
3.3.5. ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΤΟΥ Ru ^{II} (terpy)(4Mebpy/4'CONH (CH ₂) ₃ SiO _{3/2})Cl] ⁺ _m · zSiO ₂	76
3.4. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ Ru ^{II} (terpy)(4Mebpy/4'CO NH(CH ₂) ₃ SiO _{3/2})Cl] ⁺ _m · zSiO ₂ ΜΕ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΤΟ ΥΠΕΡΙΩΔΙΚΟ ΤΕΤΡΑ-ΒΟΥΤΥΛ-ΑΜΜΩΝΙΟ.....	78
3.5. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΩΣ ΟΜΟΓΕΝΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ [Ru ^{II} (terpy)(4-CO ₂ H-4'-Mebpy)Cl] ⁺ Cl ΜΕ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΤΟ t-BuOOH.....	80
3.5.1. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ Ο ₂ ΣΕ t-BuOH.....	80
3.5.2. ΚΙΝΗΤΙΚΗ.....	82
3.5.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΣΥΝΕΧΟΜΕΝΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ.....	82
3.6. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ Ru ^{III} (terpy)Cl ₃ ΜΕ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΤΟ t-BuOOH.....	84
3.6.1. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ Ο ₂ ΣΕ t-BuOH.....	84
3.6.2. ΚΙΝΗΤΙΚΗ.....	85
3.6.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΣΥΝΕΧΟΜΕΝΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ.....	86
ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	87

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΓΕΝΙΚΑ

Οι καταλύτες έπαιξαν έναν βασικό ρόλο στην οικονομική εδραίωση της χημικής βιομηχανίας στα πρώτα μισά του 20^{ου} αιώνα. Καθώς πλησιάζουμε στο πρώτο μισό του 21^{ου} αιώνα συνεχώς αυξάνονται οι απαιτήσεις για αυστηρή περιβαλλοντική νομοθεσία, με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε σε «καθαρές τεχνολογίες» στην βιομηχανία, δίνοντας νέες ευκαιρίες στην κατάλυση και τις καταλυτικές διαδικασίες [1].

Κάποιες από τις βασικές επιτυχίες της «πράσινης» Χημείας είναι να αυξήσει την εκλεκτικότητα της διαδικασίας, να αυξήσει την χρηστικότητα βασικών υλικών, να αντικαταστήσει στοιχειομετρικά αντιδραστήρια με καταλύτες και να διευκολύνει τον διαχωρισμό του μίγματος της τελικής αντίδρασης με εύκολη ανάκτηση του καταλύτη. Η χρήση αποδοτικών στερεών καταλυτών μπορεί να παίξει επιτυχώς αυτό το ρόλο. Καταλύτες υποστηριγμένοι σε πολυμερή έχουν ευρεία χρήση. Η διαδεδομένη χρήση τους οφείλεται στο γεγονός ότι α) η απομόνωση του προϊόντος απλοποιείται β) έχουμε ηπιότερες συνθήκες και γ) υψηλότερη εκλεκτικότητα, αν και μπορεί να μην υπάρχει πάντα θερμο-οξειδωτική σταθερότητα. Καταλύτες υποστηριγμένοι σε ανόργανα υλικά με μεγάλες επιφάνειες έχουν καλύτερη θερμική σταθερότητα και παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον σαν στερεοί καταλύτες στην υγρή φάση οργανικών αντιδράσεων. Έτσι δημιουργούνται νέοι βιομηχανικοί καταλύτες που αντικαθιστούν τοξικά και διαβρωτικά παραδοσιακά αντιδραστήρια [1].

Η μεσοπορώδης φύση της πυριτίας και των αργίλων για παράδειγμα, επιτρέπει λογικούς μοριακούς ρυθμούς διάχυσης που οδηγούν σε καλύτερη χρήση των ενεργών κέντρων. Αυτά τα πρώτης γενιάς υποστηριζόμενα αντιδραστήρια βασίζονται σε φυσικά προσροφούμενους καταλύτες και είναι συχνά ασταθή σε πολικούς διαλύτες και δεν μπορούν να ξαναχρησιμοποιηθούν.

Μια νεοεμφανιζόμενη περιοχή έρευνας που θέλει να διασφαλίσει τα περιβαλλοντικά οφέλη της ετερογενοποίησης και εκλεκτικότητα προϊόντων αποφεύγοντας τα μειονεκτήματα ασταθών και μη ανακυκλωμένων καταλυτών, είναι η δημιουργία καταλυτών υποστηριγμένων σε μεσοπορώδη ανόργανα υλικά με ενεργά χημικά κέντρα.

Η ακινητοποίηση ενζύμων μειώνει το κόστος μίας βιοκαταλυόμενης διεργασίας. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη στο σύστημα η παραγωγικότητα της βιοκαταλυτικής διεργασίας αυξάνεται, διευκολύνεται η επαναχρησιμοποίηση του ακινητοποιημένου ενζύμου, ενώ παράλληλα αυξάνεται η θερμική και χημική σταθερότητα του ενζύμου. Εκτεταμένες ερευνητικές προσπάθειες έχουν πραγματοποιηθεί ώστε να βελτιωθεί η δομή των υλικών φορέων ακινητοποίησης των ενζύμων, με σκοπό την παραγωγή περισσότερο αποδοτικών βιοκαταλυτών. Πολλές τεχνικές ακινητοποίησης έχουν αναφερθεί χρησιμοποιώντας φυσικά ή συνθετικά πολυμερή, ανόργανα υλικά συμπεριλαμβανομένων των ζεολίθων, φυλλόμορφων και αργιλοπυριτικών (άργιλοι) υλικών, πυριτικών κεραμικών κ.α.. Έτσι γίνεται προσπάθεια μίμησης τέτοιων βιολογικών συστημάτων και βιολογικών πορειών με τη χρήση υλικών, τα οποία παρασκευάζονται τεχνητά και ως στόχο έχουν να προσεγγίσουν τις αποδόσεις των βιοκαταλυτών στη φύση [1].

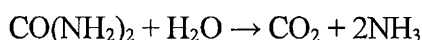
Η τροποποίηση της πυριτίας με τη σύνδεση οργανικών μορίων στην επιφάνειά της είναι σημαντικός τομέας έρευνας στην ετερογενή κατάλυση καθώς και την πράσινη χημεία [2]. Οι διαθέσιμες μέθοδοι για την παρασκευή αυτών των υβριδικών οργανικών-ανόργανων υλικών, καθώς και οι εφαρμογές τους ως καταλύτες σε μια σειρά των αντιδράσεων εξετάζονται.

1. ΒΙΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με τον όρο βιοκαταλύτες εννοούμε τα ένζυμα και βιοκατάλυση είναι η κατάλυση με ένζυμα. Για αιώνες λοιπόν τα ένζυμα χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις παραγωγής ψωμιού, τυριού, αλκοολικών ποτών, γιαουρτιού και ξυδιού, πολύ πριν ανακαλύψουμε τη δομή τους και διερευνήσουμε τις ιδιότητες τους. Τα ένζυμα είναι μακρομοριακές πρωτεΐνες με $M.B. = 10^4 - 10^6$ που συντίθενται από ζωντανούς οργανισμούς. Κάθε ένζυμο έχει μια μοναδική τρισδιάστατη δομή με μια χαρακτηριστική θέση δέσμευσης που παρουσιάζει χημική και γεωμετρική συμβατότητα με το μόριο ή το σύστημα μορίων του οποίου επιταχύνει τη μετατροπή. Τα ένζυμα σε άλλες περιπτώσεις έχουν την ικανότητα της μοριακής αναγνώρισης. Γενικά όμως έχουν τη μοναδική ικανότητα να καταλύουν βιοχημικές αντιδράσεις με υψηλή εκλεκτικότητα, πρακτικά 100%, καθώς και με μεγάλη ταχύτητα $10-10.000$ μόρια $\text{ένζυμο}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ συγκρινόμενα με ένα ή λιγότερα συνήθη μόρια των ομογενών ή ετερογενών αντιδράσεων. Σαν αποτέλεσμα της υψηλής τους δραστηριότητας τα ένζυμα είναι δραστικά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις έως και $10^{-5}-10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ και σε συγκεντρώσεις αντιδρώντων έως και $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ [3].

Τα ένζυμα κατατάσσονται ανάλογα με τις αντιδράσεις που καταλύουν. Έτσι το ένζυμο ουρεάση καταλύει μόνο την υδρόλυση της ουρίας και καμιά άλλη αντίδραση:



Ισχύει δε η εξής κατάταξη ενζύμων :

- Υδρολάσες (συμπεριλαμβανομένης της ουρεάσης) που καταλύουν υδρολύσεις
- Υδρογονάσες που καταλύουν αντίδρασης υδρογόνωσης.
- Ισομεράσες που καταλύουν ισομεριώσεις κ.ο.κ.

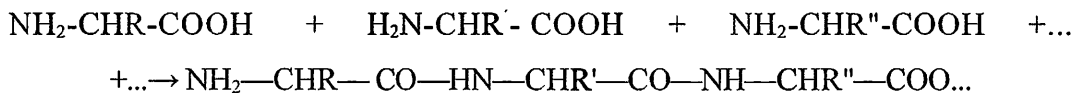
Υπάρχουν βέβαια και τελείως εξειδικευμένα ένζυμα σε κάθε κατηγορία. Έτσι π.χ. η αιθανολ-αφυδρογενάση προκαλεί αφυδάτωση της αιθανόλης προς ακεταλδεϋδη.

Το 1976 ήταν γνωστά περίπου 1800 ένζυμα ενώ ανακαλύπτονται περίπου 60 νέα ένζυμα κάθε χρόνο. Έτσι το 1996 ήταν γνωστά περίπου 3000 ένζυμα. Τα εμπορικά ένζυμα είτε συντίθενται *in vitro* είτε λαμβάνονται από ζωικούς οργανισμούς, καθαρίζονται, κρυσταλλώνονται και χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Συνήθως είναι δραστικά σε προκαθορισμένες περιοχές pH και θερμοκρασίας. Συχνά δε ετερογενοποιούνται υποστηριζόμενα σε πορώδη ανόργανα

υλικά και χρησιμοποιούνται σαν ετερογενοποιημένοι ομογενείς καταλύτες σε όλο και περισσότερες εφαρμογές [3].

1.2. ΣΥΣΤΑΣΗ, ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ENZYMΩΝ

Τα ένζυμα σχηματίζονται σε ζωντανά συστήματα (κύτταρα) μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης αμινοξέων τα οποία συνδέονται σε πρωτεϊνικά μόρια.



Οι δεσμοί C—N λέγονται πεπτιδικοί δεσμοί. Υπάρχουν στην φύση 20 αμινοξέα με διαφορετικές ομάδες R. Τέτοιες ομάδες π.χ. στα αμινοξέα γλυκίνη, αλανίνη και σερινή αντιστοιχούν σε R= H, CH₃ και CH₂OH αντίστοιχα. Οι πλευρικές αυτές αλυσίδες δρουν σαν δραστικές ομάδες δέσμευσης άλλων μορίων ή ιόντων. Τα ιόντα που απαντώνται στα διάφορα ένζυμα είναι Mg⁺², Zn⁺², Ca⁺², Ni⁺², Fe⁺², Fe⁺³, CO⁺³ και Mo⁺². Δεδομένου του μεγάλου αριθμού των αμινοξέων και του επίσης μεγάλου αριθμού των πιθανών συνδυασμών αυτών, ο αριθμός των ενζύμων που υπάρχουν φύση πρέπει να είναι τεράστιος και πολύ μεγαλύτερος των γνωστών 3000. Έχει προταθεί ότι πιθανώς υπάρχουν ~25000 ένζυμα από τα οποία μόνο 50 έχουν προσεκτικά χαρακτηριστεί [4,5,6].

Τα ένζυμα απομονώνονται συχνά από βακτήρια, μύκητες, φυτά και ζώα. Το πάγκρεας, το συκώτι και το αίμα είναι ιδιαίτερα πλούσια σε ένζυμα. Τα εξωκυτταρικά ένζυμα μπορούν να ληφθούν σχετικά πιο απλά σε σύγκριση με τα ενδοκυτταρικά παρ' όλο που τα πρώτα αποκτώνται σε μικρότερες ποσότητες.

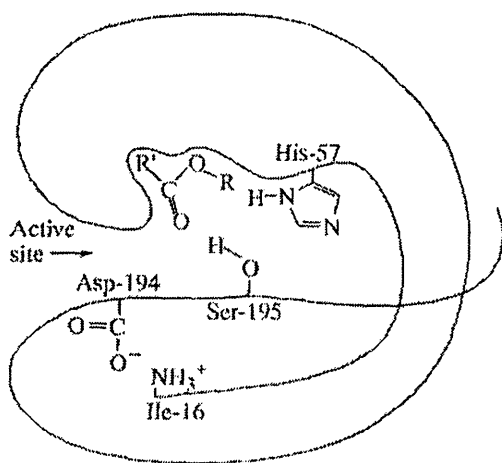
Έτσι τα πιο σημαντικά ένζυμα από εμπορική άποψη είναι εξωκυτταρικά και λαμβάνονται μέσω μικροβιακών ζυμώσεων.

Η δομή των ενζύμων παρουσιάζει τέσσερα ιεραρχημένα επίπεδα οργάνωσης:

1. Η πρωτοταγής δομή που καθορίζεται από την ακολουθία των αμινοξέων στην πολυπεπτιδική αλυσίδα.
2. Η δευτεροταγής δομή που καθορίζεται από τη μορφή της αλυσίδας στον χώρο σε α-έλικες ή β-φύλλα.
3. Η τριτοταγής δομή είναι η τρισδιάστατη δομή αποτελούμενη από αναδιπλούμενες έλικες και β-φύλλα έτσι ώστε να σχηματίζονται πτυχές και εσοχές.

4. Τέλος η τεταρτοταγής δομή αναφέρεται στην διασύνδεση των τριτοταγών οργανωμένων μονάδων.

Λόγω ακριβώς της πολυπλοκότητας τους, μόνο λίγων ενζύμων η δομή έχει πλήρως διευκρινιστεί. Η λυσοζύμη, που καταλύει την διάσπαση πολυσακχαριτών είναι ένα τέτοιο ένζυμο με πλήρως γνωστή δομή. Αποτελείται από 129 αμινοξέα συνδεδεμένα με πεπτιδικούς δεσμούς. Μία μονάδα γλουταμικού οξέος στην θέση 35 και μία μονάδα ασπαρτικού οξέος στην θέση 52 θεωρούνται σημαντικές για το ενεργό κέντρο (active site) του ενζύμου. Η χυμοτριψίνη είναι ένα άλλο πλήρως χαρακτηρισμένο αμινοξύ. Έχει μοριακό βάρος -25000 και αποτελείται από 246 αμινοξέα. Στο Σχήμα 1 φαίνεται μία σχηματοποιημένη δομή χυμοτριψίνης σε τεταρτοταγές επίπεδο, το δε χαρακτηριστικό ενεργό κέντρο βρίσκεται στην εσοχή της διπλωμένης γραμμής. Οι αριθμοί σε κάθε αμινοξύ δείχνουν την θέση του στην πρωτεϊνική αλυσίδα. Έτσι η Ser-195 βοηθά την υδρόλυση του υποστρώματος ενώ σημαντικό ρόλο φαίνεται να παίζει στην όλη διαδικασία και η His-57. Φαίνεται η τοποθέτηση ενός προς υδρόλυση εστέρα στην εσοχή της δραστικής περιοχής ο οποίος αλληλεπιδρά με την His-57 και Ser-195. Σημειώνεται ότι το ένζυμο καταλύει την υδρόλυση του μεθυλεστέρα της ακετυλο-L-φαινοαλανίνης αλλά δεν επιδρά στο D-ισομερές αυτού. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται η αλληλεπίδραση της Asp-194 με την αμινομάδα της ισολευκίνης-16 προς σχηματισμό εσωτερικού άλατος που ρυθμίζει την δομή του ενζύμου [7,8,9].



Σχήμα 1 : Απλοποιημένη δομή και ενεργός θέση της χυμοτριψίνης

Η δραστηριότητα των ενζύμων περιλαμβάνει τις ακόλουθες τέσσερις δράσεις και χαρακτηριστικά:

I) Την προσαρμογή της εύκαμπτης δομής τους, ώστε να σχηματισθούν οι κατάλληλοι δεσμοί για την υποδοχή του υποστρώματος, την τροποποίηση αυτών κατά την χημική αντίδραση, και την διάσπαση των αντίστοιχων δεσμών κατά την αποδέσμευση.

II) Την ευαισθησία τους σε παράγοντες (μόρια ή ιόντα) που τροποποιούν την δράση τους δρώντας σαν επιβραδυντές ή ενισχυτές δράσης - όπως συμβαίνει και στην ετερογενή κατάλυση. Μερικά ένζυμα π.χ. απαιτούν την παρουσία ενός συμπαραγόντα για να δράσουν, το οποίο συχνά είναι ένα ιόν ή ένα συνένζυμο.

III) Τον περιορισμό της ενζυμικής δράσης κάθε ενζύμου σε καθορισμένα τμήματα του κυττάρου.

IV) Την καταστροφή και απόρριψη ανεπιθύμητων ενδιάμεσων ή παραπροϊόντων.

Τα ένζυμα γενικά δρουν σε ήπιες συνθήκες pH και θερμοκρασίας και εάν εκτεθούν σε αυξημένη θερμοκρασία υφίστανται μετουσίωση και χάνουν την δραστηριότητά τους. Η δραστηριότητα των ενζύμων αυξάνει εκθετικά σύμφωνα με τη σχέση Arrhenius έως 50-60 °C και κατόπιν μειώνεται πάνω από 60-70 °C λόγω ταχείας μετουσίωσης. Υπάρχουν όμως και μερικά θερμοανθεκτικά μόρια που είναι δραστικά σε θερμοκρασίες πάνω από 100 °C [3].

Τα ένζυμα είναι καταλύτες και δεν μεταβάλλουν την ισορροπία μίας χημικής αντίδρασης. Μπορούν όμως να την επιταχύνουν χωρίς να μεταβάλλουν τη θέση της [10]. Σε περιπτώσεις κατάλυσης αμφίδρομων αντιδράσεων τα ένζυμα εκδηλώνουν την ιδιότητα της αντιστρεπτότητας, δηλαδή το ίδιο ένζυμο καταλύει την αντίδραση και προς τις δύο κατευθύνσεις, από τα αντιδρώντα στα προϊόντα και αντίστροφα.

1.3. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ENZYMΩΝ

1. Έχουν ενεργό κέντρο.
2. Επιταχύνουν τις βιοχημικές αντιδράσεις μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης των υποστρωμάτων.
3. Παρουσιάζουν εξειδίκευση.
4. Συναντώνται εντός και εκτός των κυττάρων, σε πολύ μικρές ποσότητες.
5. Δεν αλλοιώνονται κατά τη διάρκεια της καταλυτικής τους δράσης.
6. Δεν αλλοιώνουν τα τελικά προϊόντα ή την ισορροπία μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων μιας αντίδρασης.
7. Δεν καταλύουν αντιδράσεις, οι οποίες ούτως ή άλλως, είναι αδύνατο να πραγματοποιηθούν [10].

1.4. ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΖΥΜΟΥ

Οι περισσότερες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα για τον έλεγχο της ενεργότητας των εξωκυτταρικών ενζύμων, επικεντρώθηκαν στους παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή και την απελευθέρωση ενζύμων [11,12], στην υδατική χημεία τους, στη βιολογική τους σύσταση [12,13,14] στην επίδραση της οργανικής ύλης [15,16], καθώς και στη συμπλοκοποίηση των ενζύμων με χουμικές/φαινολικές ενώσεις [17,18,19]. Λιγότερη προσοχή είχε δοθεί στην πιθανή αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών των διαλυμένων ενζύμων με ανόργανα υποστρώματα, ειδικότερα αργιλοπυριτικά ορυκτά.

Η παραγωγή συμπλόκων αργίλων-ενζύμου έχει εξετασθεί σε μελέτες ζωοτροφών, οι οποίες απέδειξαν ότι τα σύνθετα υλικά από αργίλους με ένζυμο πέψης έχουν μικρότερη ευαισθησία στις αλλαγές του pH που συνδέεται με την πέψη από ότι έχει το ένζυμο μόνο του [20]. Η προσρόφηση των ενζύμων πάνω στις επιφάνειες των αργίλων υπολογίστηκε από το ισοηλεκτρικό σημείο [21]. Αυτές οι άργιλο-ενζυμικές αλληλεπιδράσεις θα μπορούσαν να συνδυαστούν με σκοπό να επηρεάσουν τη παραμονή, διασπορά και ενεργότητα των εξωκυτταρικών ενζύμων στα φυσικά συστήματα.

Ο όρος “ακίνητοποίηση ενζύμου” αναφέρεται στον περιορισμό των ενζύμων σε μία τεχνητή στερεά φάση στην οποία όμως διατηρούνται οι καταλυτικές ιδιότητες τους, έτσι ώστε αυτό το βιοκαταλυτικό σύστημα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί επαναλαμβανόμενα και συνεχώς. Η ακίνητοποίηση των ενζύμων είναι μία τεχνική που εφαρμόζεται σε αναλυτικές, θεραπευτικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Κατά την ακίνητοποίηση επιτρέπεται να μεταφέρονται αντιδρώντα (υποστρώματα), προϊόντα, οξυγόνο κ.ά. από την βιοκαταλυτική στερεά φάση στην κύρια υγρή φάση και αντίστροφα. Τα πλεονεκτήματα της ακίνητοποίησης ενός ενζύμου είναι τα εξής:

- Το ένζυμο (βιοκαταλύτης) είναι σταθερό μέσα στον βιοαντιδραστήρα με αποτέλεσμα να μπορεί η χρήση του να είναι επαναλαμβανόμενη παράλληλα η επιμόλυνση του προϊόντος της αντίδρασης με μόρια ή κύτταρα του βιοκαταλύτη αποφεύγεται.
- Επιτυγχάνονται υψηλές ενεργές συγκεντρώσεις του ενζύμου στο σύστημα της αντίδρασης με αποτέλεσμα τα ασταθή υποστρώματα να μετατρέπονται άμεσα, οι ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις να μειώνονται σε σημαντικό βαθμό και να αυξάνεται η απόδοση της αντίδρασης στην οποία

χρησιμοποιείται ο βιοκαταλύτης.

- Το μικροπεριβάλλον του βιοκαταλύτη μπορεί να ελέγχεται με αποτέλεσμα να αυξάνεται η σταθερότητα του ενζύμου και να μπορεί να διαχειριστεί η δραστηριότητα και η εξειδίκευσή του.
- Το ένζυμο μπορεί να διαχωριστεί πολύ εύκολα από το προϊόν με αποτέλεσμα να είναι δυνατός ο έλεγχος του χρόνου της αντίδρασης.

Τα ακινητοποιημένα ένζυμα εφαρμόζονται ευρέως στην ανάπτυξη βιοαισθητήρων και στην παρασκευή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, στην επεξεργασία αποβλήτων και στη βελτίωση μολυσμένων εδαφών, καθώς και στη βιομηχανία υδατανθράκων, τροφίμων και φαρμάκων [22].

1.5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΩΝ ENZYMΩΝ

Η ακινητοποίηση των ενζύμων επιτυγχάνεται με τις εξής μεθόδους:

- Ομοιοπολική δέσμευση στο υπόστρωμα (covalent binding)
- Σταυρωτή σύνδεση στο υπόστρωμα (cross binding)
- Προσρρόφηση σε πορώδη στερεά (adsorption)
- Δέσμευση σε γέλη (gel) (Entrapment in gel)
- Δέσμευση σε μεμβράνη ανόργανης ή οργανικής φύσης [3].

Οι δύο πρώτοι τρόποι είναι χημικοί ενώ οι τρεις τελευταίοι φυσικοί.

Η ομοιοπολική δέσμευση του ενζύμου σε στερεό φορέα είναι μία χημική τεχνική ακινητοποίησης. Το πλεονέκτημα της είναι ότι οδηγεί σε ισχυρή και σταθερή σύνδεση και δεν επιτρέπει την αποδέσμευση του ενζύμου σε ευρύ σχετικά φάσμα συνθηκών pH, θερμοκρασίας και ιοντικής ισχύος. Το βασικό της μειονέκτημα είναι η πολυπλοκότητα της διαδικασίας καθώς επίσης και το ότι είναι μέθοδος δαπανηρή επειδή στο στερεό φορέα μπορούν να δεσμευτούν μόνο μικρές ποσότητες του ενζύμου [3]. Ακόμη υπάρχει απώλεια της ενζυμικής δραστηριότητας ως αποτέλεσμα ανεπιθύμητων αντιδράσεων με τις πλευρικές ομάδες αμινοξέων και έτσι περιορίζεται η εφαρμογή της [3]. Κοινοί στερεοί φορείς για ομοιοπολική υποστήριξη είναι πορώδη στερεά κεραμικά, γυαλιά, ζιρκονία και φυσικά πολυμερή και συμπολυμερή.

Η σταυρωτή σύνδεση είναι ομοιοπολική δέσμευση του ενζύμου σε αδιάλυτα συσσωματώματα. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι αυξάνει τη θερμική

και χημική σταθερότητα και ότι βελτιώνει το διαχωρισμό του καταλύτη από τα προϊόντα. Το μειονέκτημά της είναι ότι απαιτούνται αυστηρές πειραματικές συνθήκες για τη σύνδεση, απαιτείται μεγάλη ποσότητα ενζύμου και τέλος η χρήση του προϊόντος σε μεγάλες ποσότητες είναι δύσκολη εξαιτίας της ζελατινοειδούς φύσης του [3].

Η προσρόφηση είναι η απλούστερη και παλαιότερη μέθοδος ακινητοποίησης. Το πλεονέκτημα της είναι πως είναι φθηνή και απλή διαδικασία σε συνάρτηση με το γεγονός ότι τα ένζυμα διατηρούν τη φυσική τους διαμόρφωση και άρα και τις καταλυτικές τους ιδιότητες στις περισσότερες περιπτώσεις [22]. Τα μειονεκτήματά της είναι : α) η πιθανή αποδέσμευση του ενζύμου από το προσροφητικό μέσο, αφού η παραμονή του ενζύμου στο φορέα εξαρτάται από το pH, την ιοντική ισχύ και τη διηλεκτρική σταθερά του μέσου που γίνεται η αντίδραση και β) η μείωση της δραστηριότητας εξαιτίας του φραξίματος των πόρων. Αυτό όμως μπορεί να αποτελέσει και πλεονέκτημα αφού είναι εύκολη η αντικατάσταση του αδρανούς ενζύμου με νέα δραστική ποσότητα. Ακόμη ένα μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η ασθενής φύση του δεσμού μεταξύ φορέα και ενζύμου [22]. Η προσρόφηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με ιοντική δέσμευση θετικών ή αρνητικών κέντρων του ενζύμου σε κέντρα του στερεού που είναι αντίθετα φορτισμένα. Υποστηρικτικά υλικά για τη μέθοδο αυτή, αποτελούν ο ενεργοποιημένος άνθρακας, η πορώδης αλούμινα, η πορώδης ύαλος, η άργιλος, μέταλλα όπως αλουμίνιο και ατσάλι κατάλληλα επεξεργασμένα καθώς και διάφορες ρητίνες και πολυμερή.

Η δέσμευση σε γέλη (gel) αποτελεί μία δαπανηρή μέθοδο. Τα μειονεκτήματά της είναι η πιθανή αποδέσμευση του ενζύμου, τα προβλήματα διάχυσης που μπορεί να υπάρξουν καθώς και η πλήρης παγίδευση του δραστικού κέντρου στη γέλη (gel) [3].

Η δέσμευση σε μεμβράνη είναι η μέθοδος κατά την οποία το ένζυμο προσροφάτε σε μικροκάψουλες διαμέτρου 5-300 μm οι οποίες διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια. Οι πλέον χρησιμοποιούμενες μεμβράνες σε συνεχείς διαδικασίες είναι οι προπαρασκευασμένες μεμβράνες σε μορφή ινών ή φύλλων. Το γεγονός ότι αυτές οι εμπορικές μεμβράνες είναι φθηνές αποτελεί πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου [3].

Η μέθοδος ακινητοποίησης που χρησιμοποιείται κάθε φορά εξαρτάται από τη βιοκαταλυτική αντίδραση που εκτελείται.

2. ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΑΝ ΒΑΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ

2.1. ΠΥΡΙΤΙΑ

Η πυριτία έχει υψηλή ειδική επιφάνεια ($>600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) και μέγεθος πόρων που κυμαίνεται από μικροπόρους μέχρι και μεσοπόρους (5-500 Å). Η επιφάνεια της πυριτίας αποτελείται από δύο τύπους λειτουργικών ομάδων, τα σιλοξάνια (Si-O-Si) και τις σιλανόλες (Si-OH). Έτσι η τροποποίηση της πυριτίας μπορεί να γίνει μέσω αντίδρασης ενός συγκεκριμένου μορίου είτε με τα σιλοξάνια (πυρηνόφιλη προσβολή στο Si), είτε με τις σιλανόλες (απευθείας αντίδραση με τις υδροξυλομάδες). Παρόλ' αυτά η αντίδραση με τις σιλανόλες αποτελεί το κύριο μονοπάτι για τη τροποποίηση της επιφάνειας της πυριτίας. Με απλή φυσική προσρόφηση ενώσεων στους πόρους της πυριτίας μπορούμε να παρασκευάσουμε υποστηριζόμενους καταλύτες, ωστόσο η χρήση τους είναι συνήθως περιορισμένη.

Η χρήση τροποποιημένης πυριτίας στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) και στην αέρια χρωματογραφία (GC) έχει ερευνηθεί εκτενώς [23, 24, 25]. Είναι γεγονός ότι από αυτά τα συστήματα προέκυψε η χρήση της πυριτίας σε διάφορες άλλες τεχνικές. Τα τελευταία χρόνια η τροποποιημένη πυριτία τόσο με οργανικά όσο και με ανόργανα μόρια χρησιμοποιείται και σε άλλους τομείς και ιδιαίτερα στην «καθαρή τεχνολογία» και στην «πράσινη χημεία» [1]. Η χρήση της έγκειται κυρίως στην κατάλυση, παρόλο που χρησιμοποιείται και για διαχωρισμό ιχνοστοιχείων από υδατικά συστήματα.

2.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΠΥΡΙΤΙΑΣ

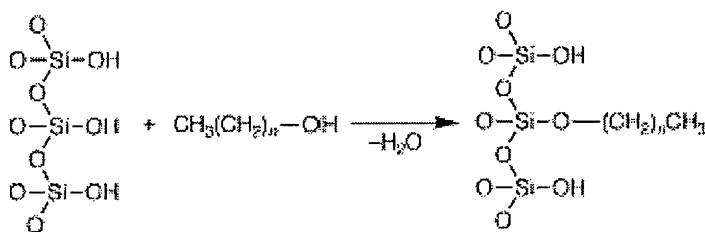
Υπάρχουν ποικίλες μεθοδολογίες με τις οποίες η πυριτία μπορεί να τροποποιηθεί με λειτουργικές ομάδες (functional groups). Εδώ συζητούνται εκείνες οι μέθοδοι οι οποίες διαπραγματεύονται τη χημική πρόσδεση οργανικών ομάδων στην επιφάνεια της πυριτίας.

Οι μέθοδοι που συζητούνται θα εξετάσουν τη χημική προσάρτηση οργανικών ομάδων σε μια επιφάνεια πυριτίας. Υπάρχουν τρεις κύριες μέθοδοι με τις οποίες οι λειτουργικές ομάδες συνδέονται με την επιφάνεια της πυριτίας :

(i) μέσω αντίδρασης μεταξύ οργανοσιλανίων ή οργανικών μορίων και της ενεργής επιφάνειας πυριτίας, (ii) μέσω χλωρίωσης της επιφάνειας που ακολουθείται από αντίδραση του χλωρίου με κατάλληλα μόρια/αντιδραστήρια, (iii) με ενσωμάτωση

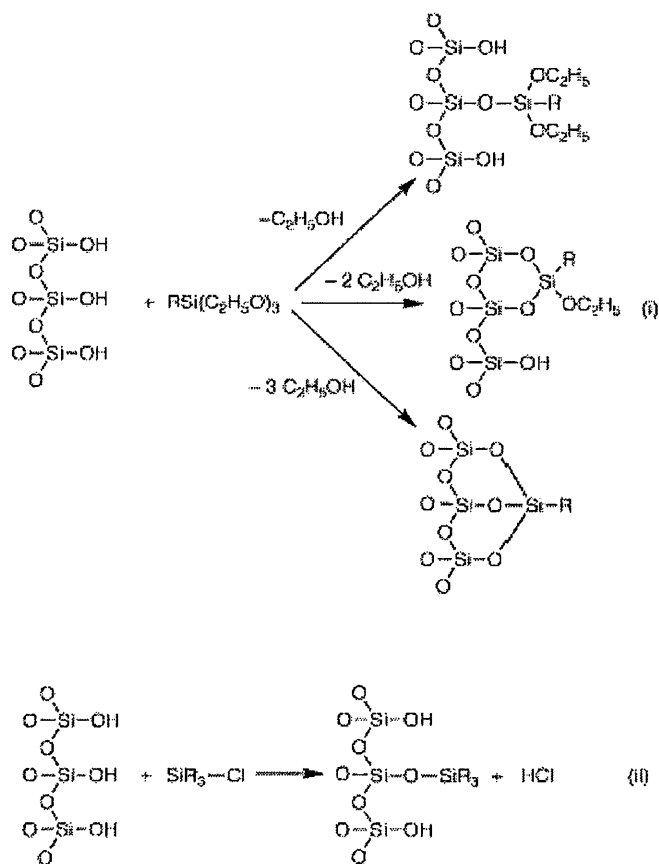
των λειτουργικών ομάδων χρησιμοποιώντας τη μέθοδο sol-gel που ακολουθείται από μετατροποποίηση (όπου είναι απαραίτητο) [26] .

Η τροποποίηση του πηκτώματος πυριτίου αναπτύχθηκε κυρίως για εφαρμογές της χρωματογραφίας. Μια από τις πρώτες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν αναπτύχθηκε από τον Halasz και Sebastian το 1969 [26]. Αυτή αφορούσε κυρίως την αντίδραση μιας αλειφατικής αλκοόλης με μια υδροξυλομάδα της πυριτίας (Σχήμα 2) με αποτέλεσμα το σχηματισμό δεσμού Si-O-C. Ο δεσμός αυτός είναι ασταθής και εύκολα διασπάται σε υψηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 2. Τροποποίηση της πυριτίας με χρήση αλειφατικών αλκοολών

Μια εναλλακτική προσέγγιση είναι να αντιδράσουν οι υδροξυλομάδες της επιφάνειας με λειτουργικές ομάδες οργανοσιλανίων, έτσι ώστε να δημιουργηθεί δεσμός Si-O-Si ο οποίος είναι θερμικά και χημικά πολύ πιο ισχυρός από το δεσμό Si-O-C. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους δύο τρόπους (σχήμα 3).



Σχήμα 3. Τροποποίηση της πυριτίας χρησιμοποιώντας (i) τριαθοξυσιλάνια, (ii) χλωροσιλάνια

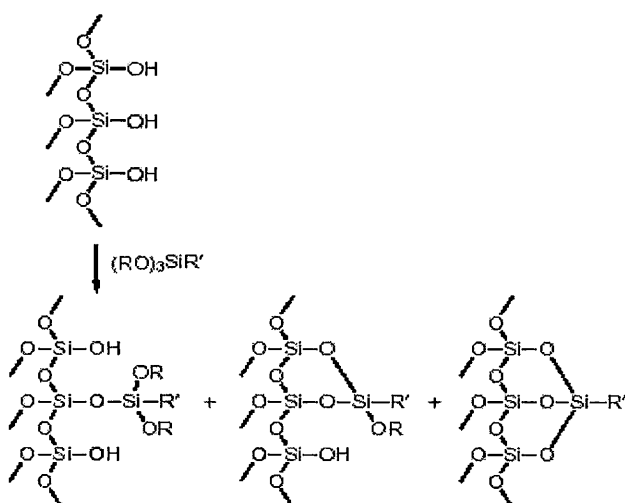
Ο πρώτος τρόπος (i) περιλαμβάνει τη χρήση των τριαλκυλοξυσιλανίων τα οποία αντιδρούν με τις σιλανόλες απελευθερώνοντας την αντίστοιχη αλκοόλη. Παρόλο που πολλά τριαλκυλοξυσιλάνια έχουν μελετηθεί, τα μεθοξυ- και αιθοξυσιλάνια έχουν δείξει ότι είναι περισσότερο αποτελεσματικά λόγω της μεγαλύτερης δραστηρότητάς τους. Ωστόσο η παρουσία των τριών αλκοξυομάδων σημαίνει ότι το οργανοσιλάνιο μπορεί να αντιδράσει μέσω της μίας, δύο ή και τριών από αυτές τις ομάδες. Αυτό διαδοχικά οδηγεί σε πιθανό πολυμερισμό του οργανοσιλανίου στην επιφάνεια της πυριτίας [1].

Η δεύτερη μέθοδος (ii) που ερευνήθηκε από τους Kirkland Destefano [27], μελετάει την αντίδραση των χλωροσιλανίων με τις δραστικές σιλανόλες, απελευθερώνοντας ταυτόχρονα HCl. Αυτή η μέθοδος προαπαιτεί θερμική επεξεργασία της πυριτίας για την αποβολή του φυσικά προσροφημένου νερού. Παρόλη την αυξημένη θερμικά και χημικά ισχύ του δεσμού Si-O-Si (συγκριτικά με

το δεσμό Si-O-C), και αυτός διασπάται σε υψηλές θερμοκρασίες και σε ακραίες τιμές pH.

Μια εναλλακτική πορεία είναι να σχηματιστεί ο πολύ ισχυρός δεσμός Si-Cl πάνω στην επιφάνεια της πυριτίας. Οι Halasz και Sebastian ανέπτυξαν μια μέθοδο όπου η πυριτία αρχικά χλωριώνεται χρησιμοποιώντας θειονυλοχλωρίδιο [26]. Ο δραστικός αυτός δεσμός Si-Cl πάνω στην επιφάνεια της πυριτίας μπορεί τότε με ένα αντιδραστήριο Grignard (ή άλλα οργανομεταλλικά αντιδραστήρια) να μετατραπεί σε δεσμό Si-C [23,28].

2.3. GRAFTING



Σχήμα 4. Απλοποιημένη Grafting αντίδραση σε πυριτίας.

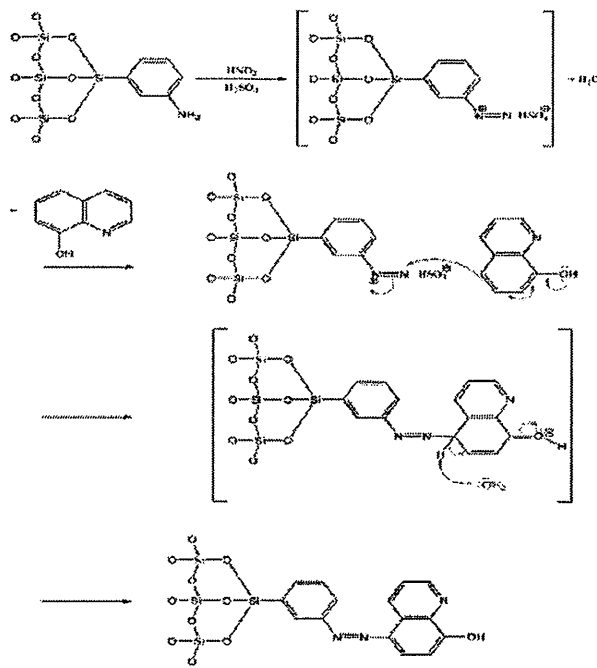
περιπτώσεις. Το στερεό που παράγεται συλλέγεται και πλένεται (σχήμα 4). [1]

Η μέθοδος είναι τροποποιήσιμη και σχετικά γρήγορη, καθώς αρκετά σιλάνια είναι εμπορικά διαθέσιμα. Η συγκέντρωση οργανικών μορίων στην επιφάνεια κυμαίνεται από 0.3 mmol g^{-1} για κυανοαιθυλικές ομάδες μέχρι 1 mmol g^{-1} για αμινο-σιλάνια.

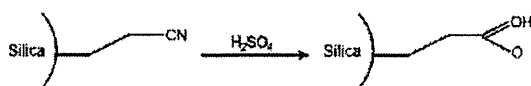
Οι κατανομές μεγεθών πόρων απέχουν λίγο από την πρότυπη πυριτία, παρόλο που οι επιφανειακές ομάδες μπορούν να μειωθούν σημαντικά. Ενώ αυτή είναι καλή μέθοδος για αρχικές μελέτες, μεταξύ των μειονεκτημάτων συμπεριλαμβάνεται ο σχηματισμός πολλών επιφανειακών ενώσεων ως αποτέλεσμα της σύνδεσης με μία, δύο ή τρεις Si-O-Si ομάδες, η επικόλληση ολιγομερών σιλανίων και η παρουσία φυσικά προσροφούμενων υλικών, που πρέπει να ξεπλυθούν πριν ο καταλύτης χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις [1].

Παραμένει η πιο διάσημη μέθοδος κυρίως λόγω της απλότητάς της, μιλώντας κυρίως για πειραματικές διαδικασίες. Η πυριτία αντιδρά με ένα κατάλληλο οργανοσιλάνιο σε συγκεκριμένο διάλυμα, κυρίως τολουόλιο υπό αναρροή (reflux), παρόλο που και η αιθανόλη σε θερμοκρασία δωματίου είναι αποτελεσματική σε μερικές

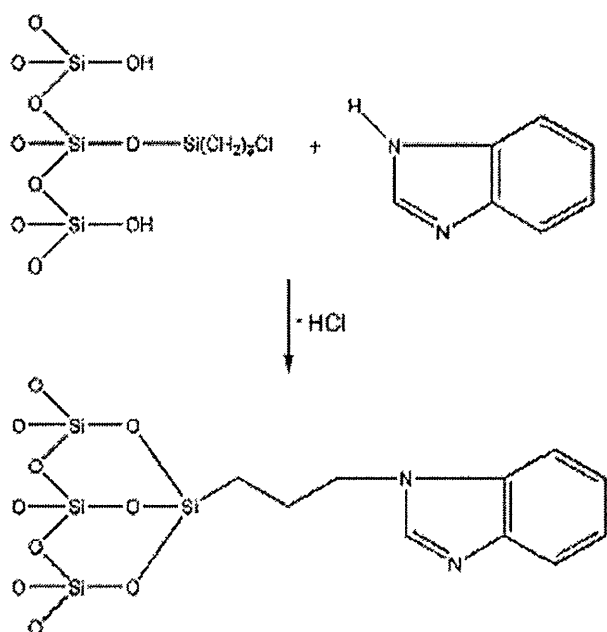
Οι Marshall και Mottola [29] παρασκεύασαν τροποποιημένες σίλικες μέσω πορείας μετατροποποίησης με πυριτία που έφερε αρυλαμίνη για να δώσει τελικά μια ακινητοποιημένη κινολιν-8-όλη (Σχήμα 5). Άλλες αναφερόμενες μέθοδοι σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνουν μετα-τροποποίηση πυριτίας που έφερε κυανο-αλκυλ-ομάδες (Σχήμα 6) ή χλωρο-αλκυλ-ομάδες (Σχήμα 7) [30].



Σχήμα 5. Παρασκευή ακινητοποιημένης υδροξυ-8-κινολίνης: Αρχικά, η προσδεδεμένη στη σιλικά-ανιλίνη μετατρέπεται σε διαζωνιακό άλας (αντίδραση Sandmeyer) και ακολουθεί διαζωνιακή σύζευξη με την υδροξυ-8-κινολίνη.



Σχήμα 6. Μετα-τροποποίηση πυριτίας που φέρει κυανο-αλκυλ-ομάδες



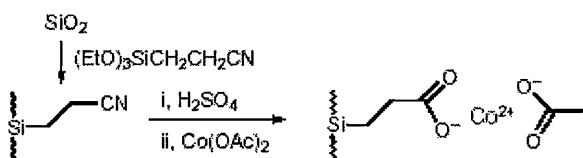
Σχήμα 7. Μετα-τροποποίηση πυριτίας που φέρει χλωρο-αλκυλ-ομάδες.

3. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πεδίο της οξείδωσης βρίσκει πολλές εφαρμογές στις χημικά τροποποιημένες επιφάνειες. Μεγάλη ποικιλία υλικών έχει παρασκευαστεί, χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους για την επικόλληση οργανικών ουσιών στην επιφάνειά τους. Πολλοί τομείς της χημείας οξείδωσης ωφελούνται από υλικά που παράγονται έτσι.

Παρατίθεται ένα πρόσφατο παράδειγμα απλής ακινητοποίησης του $\text{Co}(\text{OAc})_2$ που είναι ικανό για εποξείδωση αλκενίων. Το υλικό παρασκευάστηκε όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 8.



Σχήμα 8. Παρασκευή του υποστηριζόμενου $\text{Co}(\text{OAc})_2$

Το αποτέλεσμα είναι αξιόλογο , αφού η οργανο-λειτουργική πυριτία αντέχει σε δύσκολες συνθήκες οι οποίες είναι απαραίτητες για να επιτευχθεί υδρόλυση της ομάδας του νιτριλίου (50% H₂SO₄ σε reflux για 24 h). [1]

Γενικά τα καταλυτικά συστήματα σε υγρή φάση, χωρίζονται ανάλογα με την φάση του καταλύτη και του μέσου της αντίδρασης (διαλύτης). Έτσι οι καταλυτικές διεργασίες περιγράφουν αντιδράσεις σε **ομογενή συστήματα**, όπου καταλύτης και μέσο διάλυσης αποτελούν μία φάση και σε **ετερογενή συστήματα**, όπου ο καταλύτης σχηματίζει ετερογενή φάση με το μέσο της αντίδρασης. Αναφερόμενοι στις καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης ολεφινών σε υγρή φάση είναι δυνατό να έχουμε μερική οξείδωση με σχηματισμό εποξειδίου ή ολική οξείδωση με σχηματισμό πλήρους οξειδωμένου προϊόντος (αλκοόλη, κετόνη) του υποστρώματος. Στην καταλυτική οξείδωση εκτός του καταλύτη απαιτείται η παρουσία ενός δότη οξυγόνου, του οξειδωτικού, καθώς συχνά και μίας πυρηνόφιλης ομάδας που δρα ως συνκαταλύτης στην πυρηνόφιλη προσβολή του οξειδωτικού. Ουσιαστικά ο καταλύτης, το μέσο αντίδρασης, το οξειδωτικό και ο συνκαταλύτης αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την καταλυτική οξείδωση σε υγρά διαλύματα [31].

Παρακάτω συζητείται η επίδραση του οξειδωτικού και του μέσου της αντίδρασης στην δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα της καταλυτικής οξείδωσης.

3.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ

Η επιλογή του οξειδωτικού καθορίζεται από οικονομικούς και περιβαλλοντικούς λόγους. Καταρχάς το οξειδωτικό θα πρέπει να περιέχει μεγάλη αναλογία σε ενεργό οξυγόνο ενώ το παραπροϊόν στο οποίο μετατρέπεται, μετά το πέρας της αντίδρασης, θα πρέπει να είναι αδρανές, φιλικό προς το περιβάλλον και να αποχωρίζεται εύκολα από το σύστημα. Τέτοια οξειδωτικά που ικανοποιούν αυτά τα κριτήρια είναι το μοριακό οξυγόνο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου και τα αλκυλοπεροξείδια όπως το τεταρτοταγές-βουτυλο-υπεροξείδιο. Συγκεκριμένα το υπεροξείδιο του υδρογόνου και τα οργανικά υδροπεροξείδια ανήκουν στην οικογένεια των πιο σημαντικών εμπορικά χρησιμοποιημένων οξειδωτικών [31,32].

Σήμερα οι οξειδώσεις με υπεροξείδιο του υδρογόνου οι οποίες καταλύονται από σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης αποτελούν ένα πεδίο έντονων μελετών. Οι εκλεκτικές εποξειδώσεις τόσο σε αντιδράσεις που καταλύονται από αλκυλο-

υδροπεροξειδία όσο και σε αυτές που καταλύονται από μεταλλικά υπεροξο-σύνπλοκα είναι το επίκεντρο πρόσφατων μελετών, λόγω της βιομηχανικής, και παρασκευαστικής σημασίας τους. Οι μοριακές δομές των ενδιάμεσων των αντιδράσεων π.χ. σύνπλοκα με αλκυλ-υδροπεροξειδικά μονοανιόντα και υπεροξο-διανιόντα προσδιορίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Παρόλες αυτές τις εντατικές μελέτες ο μηχανισμός της καταλυτικής δράσης, στις πολικές (ετερολυτικές) αντιδράσεις παραμένει αδιευκρίνιστος. Ωστόσο έχει γίνει γνωστό ότι στις ετερολυτικές αντιδράσεις το μεταλλικό ιόν υφίσταται αναγωγή δύο ηλεκτρονίων και ευθύς αμέσως επανοξειδώνεται από τον δότη οξυγόνου. Αυτού του είδους ο μηχανισμός παρατηρείται κυρίως στην καταλυτική οξείδωση σε αέρια φάση. Στην υγρή φάση, αντίθετα είναι λιγότερο συνηθισμένο να ανταγωνίζεται αυτού του είδους ο μηχανισμός με την διαδομένη αυτοοξείδωση μέσω ελευθέρων ριζών [33,34].

3.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ

Μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους στην κατάλυση αποτελεί η επιλογή του διαλύτη τόσο στην ομογενή όσο και στην ετερογενή κατάλυση [35]. Ιδιαίτερα στην ετερογενή κατάλυση ο διαλύτης παίζει δύο σημαντικούς ρόλους: 1) Πρέπει να απομακρύνει το νερό από το σύστημα (που είναι συνήθως το κύριο παραπροϊόν των περισσοτέρων καταλυτικών αντιδράσεων). Οι καταλυόμενες αντιδράσεις είναι αντιστρεπτές και οι ταχύτητες όλων, ακόμη και των πιο απλών αντιδράσεων μειώνονται παρουσία νερού. 2) Εφόσον η επιφάνεια του καταλύτη είναι πιθανόν η πιο πολική φάση στο σύστημα, η χρήση μη πολικών διαλυτών θα επιτρέψει την εκλεκτική προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη. Με χρήση πολικών διαλυτών θα έχουμε ανταγωνισμό με τα αντιδρώντα για την προσρόφηση αυτή. Και τα δύο αυτά κριτήρια τα καλύπτουν οι υδρογονάνθρακες όπως π.χ. τα αλκάνια. Έχει βρεθεί πειραματικά, ότι οι ταχύτητες σε αντιδράσεις όπου χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί ετερογενείς καταλύτες μεταβαλλόταν από διαλύτη σε διαλύτη σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά [36].

Κυκλοεξάνιο > τολουόλιο > 1,2-διχλωροαιθάνιο > χλωροβενζόλιο

Επίσης σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα της καταλυτικής αντίδρασης παίζει και η πολικότητα του υλικού υποστήριξης του στερεού καταλύτη. Για παράδειγμα

υδρόφοβα μοριακά “κόσκινα” (μοριακοί ηθμοί), όπως είναι τα πυριτικά, προσροφούν εκλεκτικά μη πολικά υποστρώματα. Αυτό είναι εξαιρετικά σημαντικό στην οξείδωση υδρογονανθράκων κατά την οποία τα κύρια προϊόντα είναι πολικά μόρια (αλκοόλες, αλδεΐδες, και κετόνες) και τα οποία είναι πιο ευαίσθητα στην οξείδωση από ότι τα υποστρώματα των υδρογονανθράκων. Γενικά ο υδρόφοβος ή ο υδρόφιλος χαρακτήρας της επιφάνειας του στερεού υποστήριξης καθώς και η πολικότητα του διαλύτη καθορίζουν την ικανότητα προσέγγισης του υποστρώματος προς το ακινητοποιημένο ενεργό κέντρο [36]

3.4. ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΟΛΕΦΙΝΩΝ

Οι αντιδράσεις οξείδωσης αποτελούν την κύρια τεχνολογία για την χημική σύνθεση ενδιάμεσων και την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων εμπορευμάτων [37] καθώς και υψηλής αξίας χημικών ουσιών, όπως αγροχημικών και φαρμακευτικών πρόδρομων ουσιών. Από τις πιο σημαντικές οξειδωτικές διαδικασίες είναι η εκλεκτική μετατροπή ολεφινών στα αντίστοιχα εποξειδία. Και αυτό γιατί αυτές οι ενώσεις χρησιμεύουν ως πολύτιμα ενδιάμεσα για περαιτέρω μεταβολές, π.χ. προς διόλες ή αμινο-αλκοόλες. Παραδοσιακά, τα εποξειδία μπορεί να συντεθούν από την αντίδραση των ολεφινών με οξέα. Ένα μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η περιορισμένη χρήση της μόνο για ολεφίνες και εποξειδία. Επίσης η μέθοδος αυτή δημιουργεί μεγάλες ποσότητες αποβλήτων (άλατα). Ως εκ τούτου, προκειμένου να επιτευχθεί υψηλότερη αποδοτικότητα και εκλεκτικότητα αναπτύχθηκαν καταλύτες που βασίζονται σε μέταλλα μετάπτωσης. Με τη χρήση οπτικώς ενεργών καταλυτών, είναι δυνατό να επιτευχθούν ασύμμετρες αντιδράσεις ολεφινών προς τα αντίστοιχα εποξειδία [35]. Η αποτελεσματικότητα και η δυνατότητα εφαρμογής καταλυτικής οξείδωσης επηρεάζεται από το είδος του οξειδωτικού σε σχέση με το κόστος, τη διαθεσιμότητα, τη τοξικότητα και τις παρενέργειες των παραγόμενων αποβλήτων [38]. Προφανώς, το μοριακό οξυγόνο είναι το ιδανικότερο οξειδωτικό. Ωστόσο, οι ολεφίνες που εποξειδώνονται με O_2 είναι το αιθυλένιο και το 1,3-βουταδιένιο (που οδηγούν σε οξιράνιο και 3,4-εποξυ-1-βουτένιο, αντίστοιχα), με την παρουσία εμπορικών καταλυτών Ag [39]. Ολεφίνες όπως το προπυλένιο που περιέχουν αλλυλικούς C-H δεσμούς δεν αντιδρούν αρκετά εκλεκτικά. Βελτιώσεις προς αυτή την κατεύθυνση έχουν γίνει με καταλύτες Au / C σε εργαστηριακή κλίμακα [40].

Εκτός από το μοριακό οξυγόνο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2 , είναι ένα φιλικό προς το περιβάλλον οξειδωτικό, αρκετά αποτελεσματικό δίνοντας ως μόνο παραπροϊόν το νερό [41]. Λόγω της διαθεσιμότητας και της χαμηλής τιμής του ($1,0 \$ / kg 100\% H_2O_2$) [42], το H_2O_2 είναι προσιτό για αντιδράσεις εποξειδωσης σε βιομηχανική κλίμακα [43].

Ανακεφαλαιώνοντας τονίζουμε ότι η οξείδωση ολεφινών προς εποξείδια έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την οργανική σύνθεση. Σήμερα ειδικά το επίκεντρο των ερευνών βρίσκεται στις ασύμμετρες αντιδράσεις εποξειδωσης [44] και στη χρήση πιο φιλικών οξειδωτικών [45]. Πέρα από το μοριακό Οξυγόνο [46], το υπεροξείδιο του Υδρογόνου [41] είναι ένα "πράσινο" οξειδωτικό καθώς μπορεί να έχει ανά άτομο απόδοση μέχρι και 47% [47].

4. ΡΟΥΘΗΝΙΟ


4.1. ΓΕΝΙΚΑ



Σχήμα 9. Θέση ρουθηνίου στον περιοδικό πίνακα.

Το ρουθίνιο ανακαλύφθηκε και απομονώθηκε από το Ρώσο επιστήμονα Karl Klaus το 1844 στο πανεπιστήμιο του Καζάν. Ο Klaus απομόνωσε 6g ρουθηνίου από μέρος ακατέργαστου λευκόχρυσου. Το ρουθίνιο είναι σπάνιο μέταλλο μετάπτωσης με ατομικό αριθμό 44 (σχήμα 9). Αναφέρονται συνοπτικά τα κυριότερα χαρακτηριστικά του στον Πίνακα 1 [48].

Πίνακας 1. Τα βασικά χαρακτηριστικά του ρουθηνίου

ΓΕΝΙΚΑ	
Όνομα, σύμβολο, ατομικός αριθμός	Ruthenium, Ru, 44
Σειρά μετάλλων	Μέταλλα Μετάπτωσης
Ομάδα, περίοδος, τροχιακό	8, 5, d
Συνήθης εμφάνιση στην φύση	
Ατομικό βάρος	101.07(2) $g \cdot mol^{-1}$
Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	[Kr] $4d^7 5s^1$

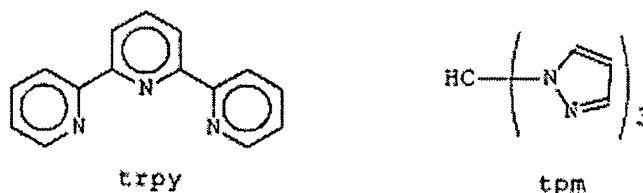
Συνέχεια Πίνακα 1 (Τα βασικά χαρακτηριστικά του ρουθηνίου)

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Κατάσταση	Στερεό
Πυκνότητα	12.45 g·cm ⁻³
Σημείο τήξης	2607K (2334 °C, 4233 °F)
Θερμοχωρητικότητα	(25 °C) 24.06 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Κρυσταλλική δομή	hexagonal
Οξειδωτικές καταστάσεις	8, 6, 4, 3, 2, 1
Ηλεκτροαρνητικότητα	2.3 (Pauling scale)
Ενέργειες ιονισμού	1st: 710.2 kJ/mol
	2nd: 1620 kJ/mol
	3rd: 2747 kJ/mol

4.2. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ

4.2.1. ΓΕΝΙΚΑ

Η χημεία των συμπλόκων Ru, που περιέχουν N-αρωματικούς ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες (σχήμα 10) είναι ένα πεδίο συνεχούς έρευνας λόγω των εφαρμογών που έχουν σε πολλά επιστημονικά πεδία. Από πλευράς Βιοανόργανης Χημείας, αυτοί οι τύποι συμπλόκων του ρουθηνίου βρίσκουν εφαρμογή στην αναγνώριση και τον τεμαχισμό του DNA [49-54]. Έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή νανοδομών [54]. Από φωτοφυσικής πλευράς έχουν ενδιαφέρον οι μελέτες σχετικά με τον χαρακτηρισμό και την κατανόηση νέων προσεγγίσεων για την συλλογή φωτός και πιθανές ενεργειακές μετατροπές [55,56].



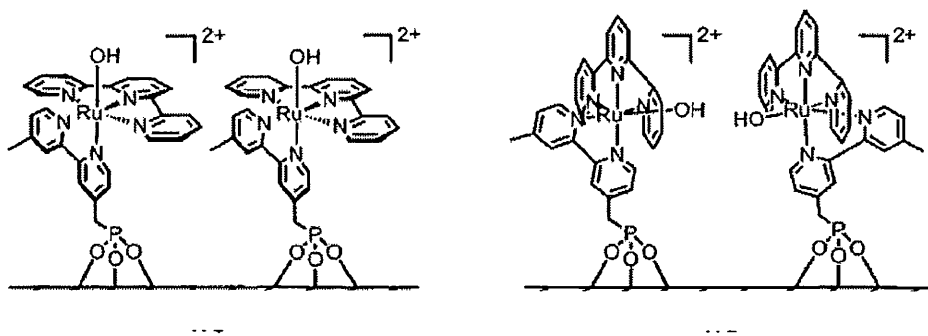
Σχήμα 10. N-αρωματικοί ετεροκυκλικοί υποκαταστάτες

4.2.2. ΠΟΛΥΠΥΡΙΔΥΛ-ΟΞΟ-ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ

Υπάρχουν ποικίλες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων του ρουθηνίου με πολυπυριδυλ-οξο-σύμπλοκα όπως το *cis*-[Ru^{IV}-

$(bpy)_2(py)(O)]^{2+}$ και $[Ru^{IV}(tpy)(bpy)(O)]^{2+}$ (όπου $bpy = 2,2'$ -διπυριδίνη, $py =$ πυριδίνη, και $tpy = 2,2'$ -6',2''-τερπυριδίνη).

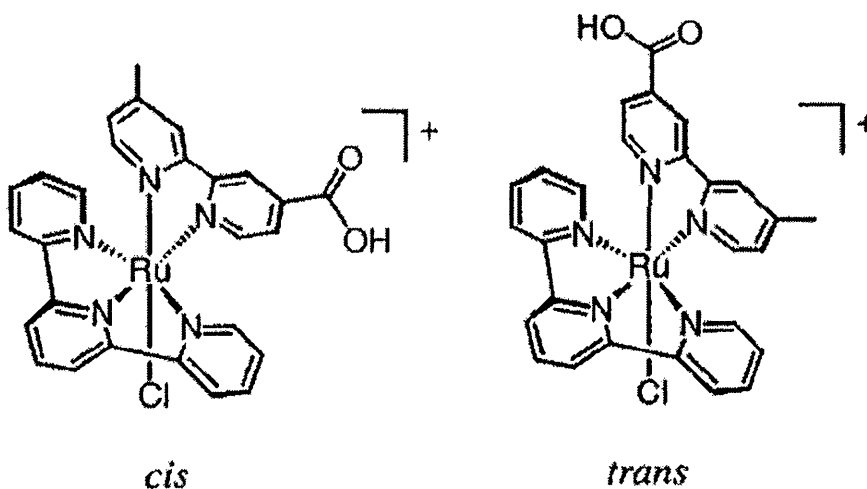
Η ενσωμάτωση οξο-αντιδραστηρίων και των προδρόμων τους σε νέα χημικά περιβάλλοντα, όπως πχ. το $[Ru^{III}-(tpy)(4-CH_2PO_3-4'-Mebpy)(OH)]^{2+}$ το οποίο μπορεί να προσροφηθεί σε ITO ($In_2O_3:Sn$) ηλεκτρόδια (σχήμα 11), δείχνει ότι η οξείδωση του $[Ru^{III}-OH]^{2+}$ σε $[Ru^{IV}=O]^{2+}$, συμβαίνει μέσω μεταφοράς ζεύγους πρωτονίων.



Σχήμα 11. Τα ισομερή του $[Ru^{III}-(tpy)(4-CH_2PO_3-4'-Mebpy)(OH)]^{2+}$ σε ITO ($In_2O_3:Sn$) ηλεκτρόδια.

Ένα μεγάλο μέρος αυτής της χημείας βασίζεται στη σύζευξη είτε σε μια επιφάνεια, μέσω φωσφονικών ή καρβοξυλικών οξέων, ή σε πολυμερή και ολιγοπρωλίνες μέσω αμιδικών συνδέσεων. Το κλειδί για αμιδικού τύπου σύνδεση είναι σύμπλοκα που είναι υποκατεστημένα με καρβοξυλικά οξέα [57].

Τα παράγωγα του $[Ru^{II}(tpy)(bpy)(H_2O)]^{2+}$ έχουν σταθερά σύμπλοκα καθώς και δραστηριότητα στην $[Ru^{IV}=O]^{2+}$ μορφή τους. Παρόλη την ύπαρξη διάφορων εκδοχών των υποκαταστατών tpy και bpy , η σύνθεση των tpy υποκαταστατών είναι πολυπλοκότερη από εκείνη των bpy αναλόγων. Για παράδειγμα η σύνθεση της 2,2-6',2''-τερπυριδίνη-4'-καρβοξαλδεϋδης έχει πολλά στάδια [58] σε αντίθεση με τη 4'-μέθυλ-2,2'-διπυριδίνη-4-καρβοξαλδεϋδης που έχει μόνο ένα [59]. Υπάρχει όμως ένα μειονέκτημα στην χρήση μονο- CO_2H/PO_3H_2 - bpy -παραγώγων λόγω ύπαρξης ισομερών (σχήμα 12). Τα ισομερή αυτά διαφέρουν στο σχετικό προσανατολισμό του $Ru^{II}-CO_2H$ δεσμού και του πυριδινικού δακτυλίου που φέρει τον όξινο υποκαταστάτη [57α,β].



Σχήμα 12. *Cis και Trans ισομερή του $[Ru^{II}-(tpy)(4-CO_2H-4'-Me bpy)Cl]^+$.*

4.3. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ

4.3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η δυνατότητα του ρουθηνίου να έχει έντεκα διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις από -II(d10) έως και +VII(d0) είναι μοναδική σε όλα τα μέταλλα (εκτός από το όσμιο) του περιοδικού πίνακα. Επίσης το ρουθίνιο συμπλοκοποιείται με μια μεγάλη ποικιλία υποκαταστατών (καρβονύλια, φωσφίνες, κυκλοπενταδιενύλια, αρένια, καρβένια), σε ποικίλες γεωμετρίες σε σχέση με άλλα μέταλλα. Τέλος το ρουθίνιο (Πίνακας 2) είναι αρκετά φθινό και αυτό το κάνει ιδιαίτερα χρήσιμο για βιομηχανικές εφαρμογές.

Πίνακας 2. Οι τιμές αναφέρονται σε μη επεξεργασμένα μέταλλα [60]

Μετάλλευμα	Τιμή (euro/g)
Ru	4.79
Pd	9.79
Pt	29.78
Rh	121.89

Τις τελευταίες δεκαετίες υπάρχουν δεκάδες συνθετικές μέθοδοι για την δημιουργία καταλυτών ρουθηνίου. Αυτές οι καταλυτικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν υδρογονώσεις, αντιδράσεις μετάθεσης ολεφίνων, οξυγονώσεις και αφυδρογονώσεις,

καταλυτικές αντιδράσεις οξέων κατά Lewis, δημιουργία δεσμών C-C, ενεργοποίηση δεσμών C-H, αντιδράσεις CO ή CO₂ και άλλα [61].

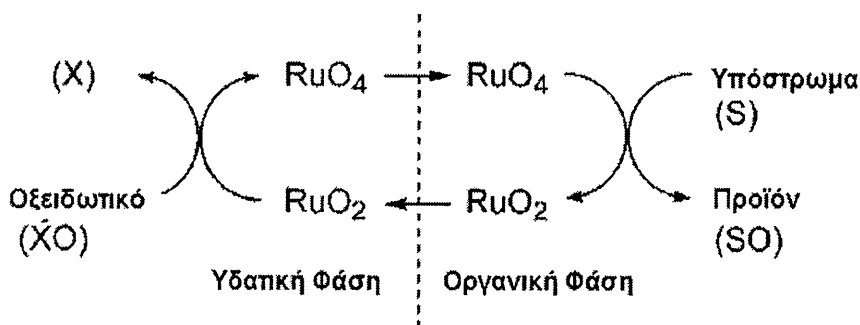
Ολεφίνες όπως το (E)-στυλβένιο, το κυκλοεξένιο και το δεκαοκτέν-9-ιο μπορούν να εποξειδωθούν χρησιμοποιώντας RuCl₃ μαζί με υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων όπως η 2,2-διπυριδίνη, φαινανθρολίνες, τριφαινυλφωσφίνες παρουσία διάφορων οξειδωτικών [62,63].

4.3.2. ΓΕΝΙΚΑ

Τα σύμπλοκα ρουθηνίου έχουν καταλυτική συμπεριφορά σε αντιδράσεις οξείδωσης διάφορων ενώσεων [64-70]. Η ικανότητα αμέσου αντιδράσεως συμπλόκων ρουθηνίου μπορεί να ελεγχθεί από την οξειδωτική κατάσταση και τους υποκαταστάτες. Από τα πιο γνωστά σύμπλοκα ρουθηνίου είναι το τετροξειδίο του Ru(VIII) (RuO₄), το οποίο είναι γνωστό ως ισχυρό οξειδωτικό και είναι χρήσιμο για τη διάσπαση των διπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα. Αφ' ετέρου, οι οξο-ενώσεις (Ru=O) του ρουθηνίου μπορούν να παραχθούν με την επεξεργασία συμπλόκων ρουθηνίου χαμηλής οξειδωτικής κατάστασης υπό την επίδραση διαφόρων οξειδωτικών. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτών των ενώσεων είναι η ικανότητά τους να οξειδώνουν διάφορα υποστρώματα όπως αλκένια, αλκοόλες, αμίνες, αμίδια, λακτάμες, φαινόλες, και υδρογονάνθρακες σε ήπιες συνθήκες [69,70].

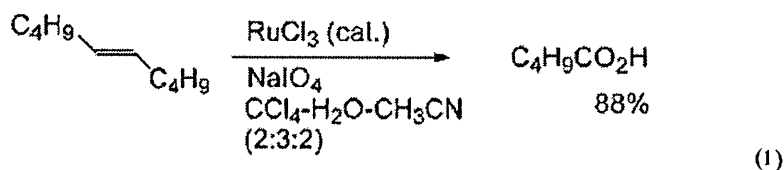
4.3.3. ΤΟ RuO₄ ΣΑΝ ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Το RuO₄ έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως ισχυρό οξειδωτικό για τον οξειδωτικό μετασχηματισμό πολλών οργανικών ενώσεων [71]. Το RuO₄ μπορεί να παραχθεί με την επεξεργασία RuCl₃ ή RuO₂ με ένα οξειδωτικό. Η αντίδραση οξείδωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ένα διφασικό σύστημα (σχήμα 13) που χρησιμοποιεί μία ποσότητα RuCl₃ ή RuO₂ με τη συνδυασμένη χρήση ενός οξειδωτικού όπως NaIO₄, HIO₄, NaOCl, ή NaBrO₃, κάτω από συγκεκριμένες ηλεκτροχημικές συνθήκες.

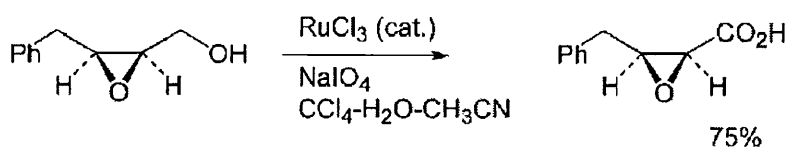


Σχήμα 13. Διφασικό σύστημα αντίδρασης οξείδωσης $\text{RuO}_2 / \text{RuO}_4$.

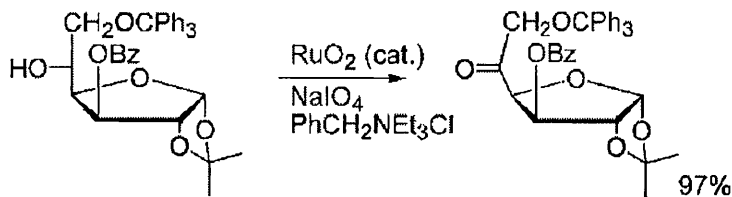
Το πρόβλημα της πολύ αργής αντίδρασης αντιμετωπίζεται συχνά στις οξειδώσεις με το RuO_4 . Αυτές οι αργές αντιδράσεις οφείλονται στην αδρανοποίηση των καταλυτών ρουθηνίου λόγω του σχηματισμού καρβοξυλικών συμπλόκων ρουθηνίου χαμηλής οξειδωτικής κατάστασης. Η αδρανοποίηση μπορεί να αποτραπεί με την προσθήκη CH_3CN . Κατά συνέπεια, οι διάφορες οξειδώσεις με RuO_4 βελτιώνονται αρκετά με τη χρησιμοποίηση ενός συστήματος διαλυτών που αποτελείται από $\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{CN}$ [71γ]. Χαρακτηριστικά, η οξειδωτική σχάση του (E)-5-δεκενίου (1) από ένα σύστημα $\text{RuCl}_3/\text{NaIO}_4$ σε διαλύτες $\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O-CH}_3\text{CN}$ έδωσε πεντανικό οξύ με απόδοση 88%, ενώ η ίδια αντίδραση σε ένα συμβατικό σύστημα $\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ έδωσε πεντανάλη κατά 17% μαζί με ανακτημένο υπόστρωμα κατά 80% (αντίδραση 1).



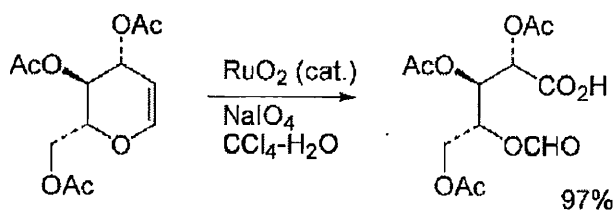
Οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες οξειδώνονται στα σε καρβοξυλικά οξέα και κετόνες αντίστοιχα, (αντίδραση 2 και 3) [72]. Οι ολεφίνες υποβάλλονται σε οξειδωτική σχάση προς καρβονύλια (αντίδραση 4 και 5) [73], ενώ η cis-διυδροξυλίωση εμφανίζεται εκλεκτικά όταν η αντίδραση πραγματοποιείται σε μικρό χρονικό διάστημα (0.5 λεπτά) στους 0 °C σε μίγμα $\text{EtOAc-CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ (αντίδραση 6) [73γ].



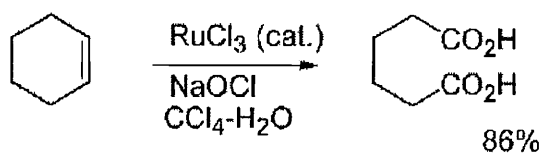
(2)



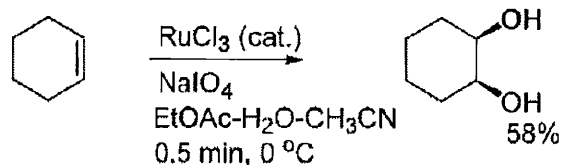
(3)



(4)

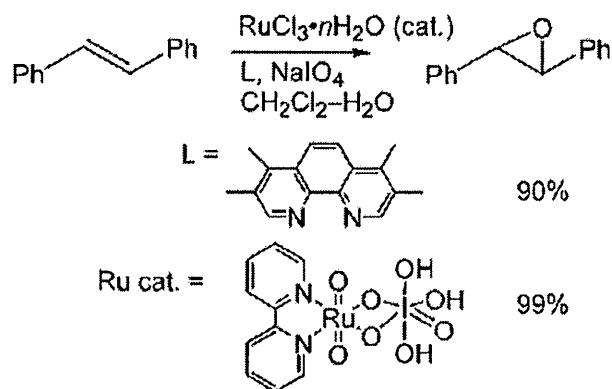


(5)



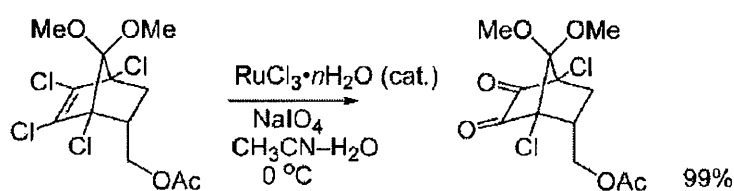
(6)

Το οκταεδρικό RuO_4 όπως αναφέρθηκε ήδη είναι ένα σύστημα πάρα πολύ δραστικό, που συνήθως σπάει το δεσμό $\text{C}=\text{C}$. Εντούτοις, η προσθήκη ενός διπυριδινικού υποκαταστάτη διευκολύνει την εποξειδωση αλκενίων, επειδή δρα σαν ένας δότης ηλεκτρονίων ενισχύοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του μετάλλου και διαμορφώνοντας την ικανότητα άμεσου αντιδράσεως του RuO_4 [74-77]. Το RuCl_3 συνδεμένο με διπυριδίνες [74] και φαινανθρολίνες [75], καταλύει εποξειδώσεις αλκενίων παρουσία NaIO_4 (αντίδραση 7). Οι αντιδράσεις είναι συγκεκριμένες και για *cis*- και για *trans*- αλκένια. Το σύμπλοκο του διοξορουθηνίου(IV) $\{\text{RuO}_2(\text{bpy})[\text{IO}_3(\text{OH})_3]\} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ απομονώθηκε από την αντίδραση RuO_4 με διπυριδίνη παρουσία NaIO_4 , και συμπεριφέρεται σαν ένας αποδοτικός καταλύτης εποξειδωσης στις ίδιες συνθήκες (αντίδραση 7) [76].



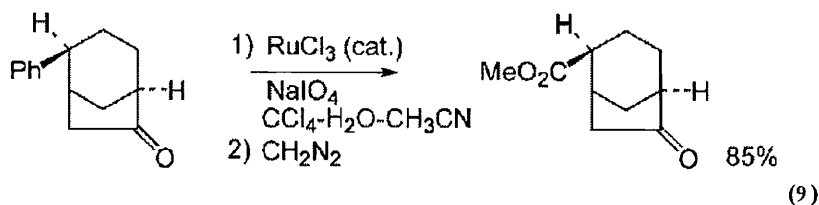
(7)

Τα 1,2-διαλογονοαλκένια διαφόρων εννεανίων οξειδώνονται προς δικετόκες και μπορούν να χρησιμεύσουν ως μοντέλα για πολυκυκλικές μη φυσικές ενώσεις (αντίδραση 8) [78].

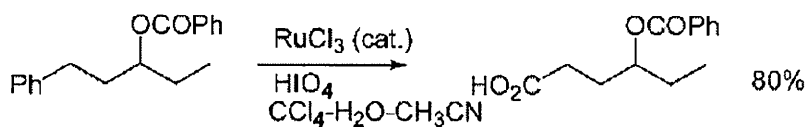


(8)

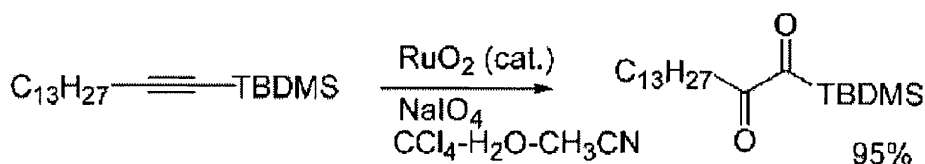
Οι αρωματικοί δακτύλιοι μετατρέπονται σε καρβοξυλικά οξέα (αντίδραση 9 και 10) [79]. Τελικά τα αλκίνια υποβάλλονται σε μια παρόμοια οξειδωτική σχάση για να δώσουν καρβοξυλικά οξέα, ενώ τα εσωτερικά αλκίνια μετατρέπονται σε δικετόνες (αντίδραση 11) [80].



(9)

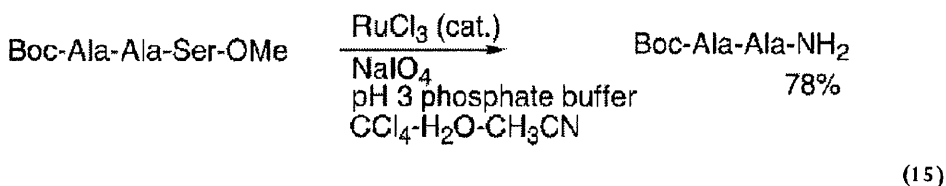
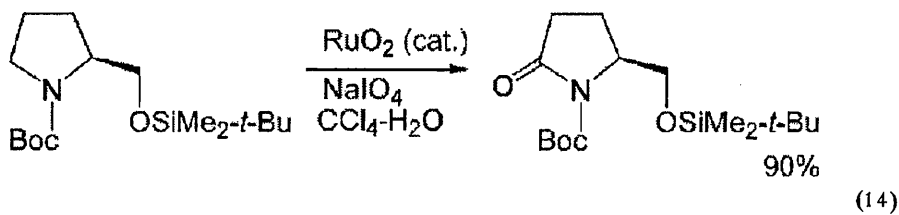
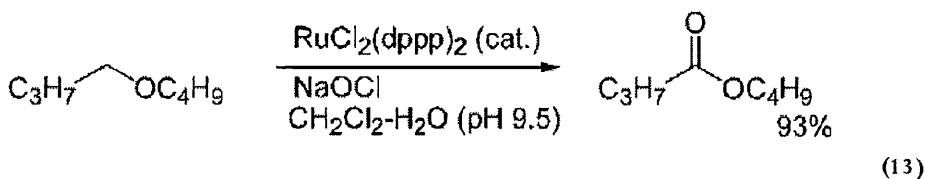
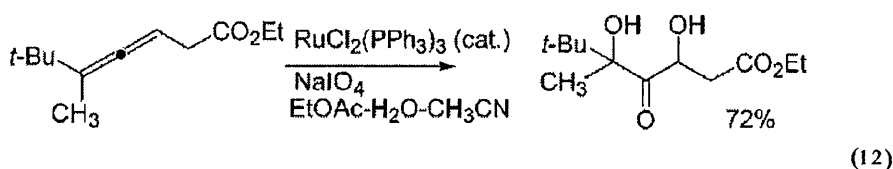


(10)

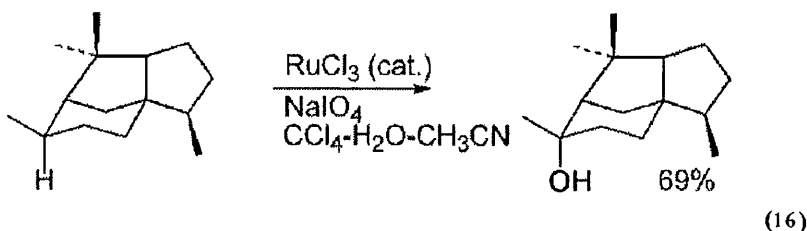


(11)

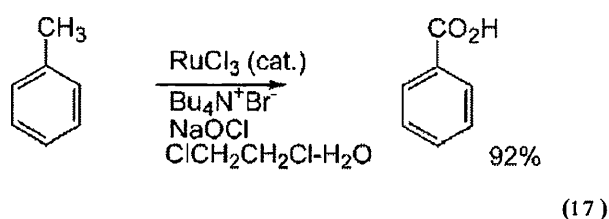
Η οξείδωση αλκενίων δίνει α,α-διυδροξυ-κετόνες (αντίδραση 12) [81]. Οι διάφορες ετεροατομικές ενώσεις υποβάλλονται σε οξείδωση των ομάδων μεθυλενίου α-θέσης. Έτσι οι αιθέρες μετατρέπονται σε εστέρες και λακτόνες [82]. Η αποδοτικότητα της α-οξείδωσης των αιθέρων μπορεί να βελτιωθεί με έλεγχο του pH χρησιμοποιώντας υποχλωριώδες άλας σε διαφασικά μέσα (αντίδραση 13) [82α]. Οι τεταρτοταγείς αμίνες [83] και τα αμίδια [84] υποβάλλονται σε παρόμοιες αντιδράσεις οξυγόνωσης της α-θέσης ως προς το άζωτο για να δώσουν τα αντίστοιχα αμίδια και ιμίδια (αντίδραση 14). Η διάσπαση άνθρακα-άνθρακα εμφανίζεται όταν υποβάλλονται σε οξείδωση η N-προστατευμένη σερίνη και η θρεονίνη. Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί επιτυχώς στο κόψιμο των δεσμών N-C των πεπτιδίων σε κατάλοιπα σερίνης ή θρεονίνης (αντίδραση 15) [85].



Ανενεργά αλκάνια μπορούν επίσης να οξειδωθούν με το σύστημα $\text{RuCl}_3/\text{NaIO}_4$. Οι τεταρτογενείς δεσμοί άνθρακα-υδρογόνου υδροξυλιώνονται χημειοεκλεκτικά δίνοντας τις αντίστοιχες τεταρτοταγείς αλκοόλες (αντίδραση 16) [86].



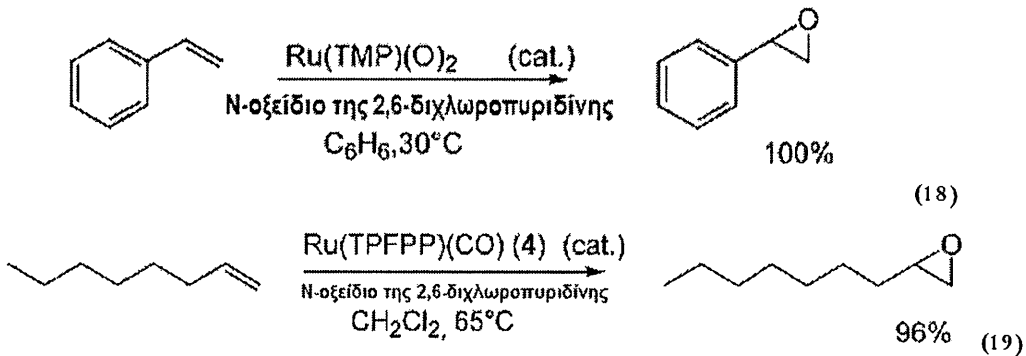
Όμοια οι άνθρακες των αδαμαντανίου [87], πινανίου [88], και νορβορνάνιου [89] υδροξυλιώνονται εκλεκτικά κάτω από παρόμοιες συνθήκες αντίδρασης. Οι μεθυλεν-ομάδες των κυκλοαλκανίων υδροξυλιώνονται δίνοντας ως τελικά προϊόντα τις αντίστοιχες κετόνες [90]. Γενικά, οι μεθυλ-ομάδες των αλκανίων δεν αντιδρούν παρουσία RuO_4 , ενώ η μεθυλ-ομάδα του τολουολίου μπορεί να μετατραπεί στο αντίστοιχο καρβοξυλικό οξύ (αντίδραση 17) [91].



4.3.4. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΚΕΝΙΩΝ

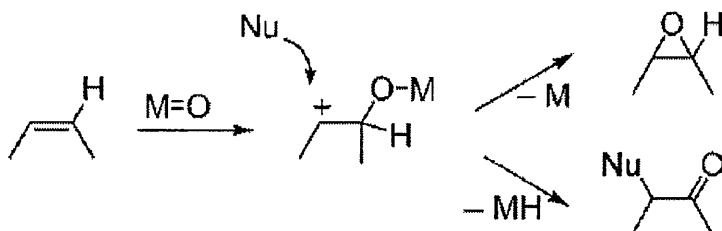
Η επεξεργασία συμπλόκων ρουθηνίου χαμηλής οξειδωτικής κατάστασης σαν καταλύτες με ένα οξειδωτικό, παράγει οξο-παράγωγα $\text{Ru}=\text{O}$, τα οποία παρουσιάζουν συχνά διαφορετική ικανότητα αντιδράσεως σε σχέση με το RuO_4 όσον αφορά την οξείδωση. Η εποξείδωση των αλκενίων με μεταλλοπορφυρίνες έχει μελετηθεί ως πρότυπη αντίδραση για το κυτόχρωμα P-450 [92]. Καταλύτες ρουθηνίου με πορφυρίνες όπως η $\text{Ru}(\text{OEP})(\text{PPh}_3)\text{Br}$ (OEP = οκταιθυλ-πορφυρίνη) έχουν εξεταστεί για την καταλυτική οξείδωση του στυρολίου με PhIO [93]. Ο Hirobe [94] και ο Groves [95] ανέφεραν ότι καταλύτες ρουθηνίου με πορφυρίνες μπορούν να οξειδώσουν αλκένια παρουσία N-οξειδίου της 2,6-διχλωροπυριδίνης με μεγάλη απόδοση (αντίδρασεις 18 και 19). Οι υποκαταστάτες στις θέσεις 2 και 6 της πυριδίνης του N-οξειδίου είναι απαραίτητες για να έχουμε υψηλή απόδοση, επειδή οι απλές πυριδίνες εντάσσονται ισχυρότερα και καθυστερούν την καταλυτική δραστηριότητα. Το νιτρώδες οξείδιο (N_2O) μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης ως

οξειδωτικό για την εποξείδωση των τρι-υποκατεστημένων ολεφινών παρουσία ενός καταλύτη ρουθηνίου με πορφυρίνες [96].

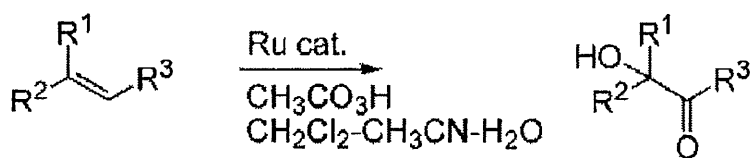


Μη-πορφυρινικά σύμπλοκα ρουθηνίου όπως $[\text{RuCl(DPPP)}_2]$ (DPPP = 1,3-δις διφαινυλοφωσφίνη προπάνιο) και $[\text{Ru(6,6-Cl}_2\text{bpy)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ καταλύουν οξειδώσεις αλκενίων με PhIO [97] ή t-BuOOH [98] για να δώσουν τα αντίστοιχα εποξείδια με μέτριες αποδόσεις. Η αεροβική οξείδωση αλκενίων παρουσία καταλυτών ρουθηνίου έχει διερευνηθεί από διάφορες ομάδες. Ο Groves και η ομάδα του ανέφεραν ότι το Ru(TMP)(O)_2 κατέλυσε αεροβικά την εποξείδωση αλκενίων κάτω από 1atm μοριακού οξυγόνου χωρίς οποιοδήποτε επιβραδυντικό παράγοντα [95β]. Το $\{[\text{WZnRu}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2\}^{11-}$ [99] και το $[\text{Ru(dmp)}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)$ (dmp=2,9-διμέθυλ-1,10-φαιναθρολίνη) [100] είναι αποτελεσματικά για εποξείδωση παρουσία μοριακού οξυγόνου. Ο Knochel ανέφερε ότι ο καταλύτης ρουθηνίου με υπερφθοριωμένους 1,3-δικετονο-υποκαταστάτες καταλύει αεροβικά την εποξείδωση αλκενίων σε έναν υπερφθοριωμένο επίσης διαλύτη παρουσία i-PrCHO [101].

Έχει αναφερθεί ασύμμετρη εποξείδωση με σύμπλοκα ρουθηνίου και χρησιμοποιώντας οξειδωτικά όπως το PhIO, PhI(OAc)_2 N-οξείδιο της 2,6-διχλωροπυριδίνης, και μοριακό οξυγόνο [102-107]. Έτσι προτάθηκε ένα πιθανό ενδιάμεσο της εποξείδωσης με μεταλλοπορφυρίνες (σχήμα 14) [108]. Εάν μπορούσε να παγιδευτεί το παραπάνω ενδιάμεσο με ένα νουκλεόφιλο, όπως το νερό, ένας νέος τύπος καταλυτικής οξείδωσης αλκενίων θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί. Έτσι, ανακαλύφθηκε ο μετασχηματισμός αλκενίων σε α-κετόλες και αναπτύχθηκε αποτελεσματικά. Κατά συνέπεια, η καταλυόμενη οξείδωση αλκενίων με υπεροξικό οξύ σε υδατικό διάλυμα υπό ήπιες συνθήκες, παρουσία καταλύτη ρουθηνίου δίνει α-κετόλες, που αποτελούν σημαντικές βασικές δομές διαφόρων βιολογικά ενεργών ενώσεων (αντίδραση 20) [108].

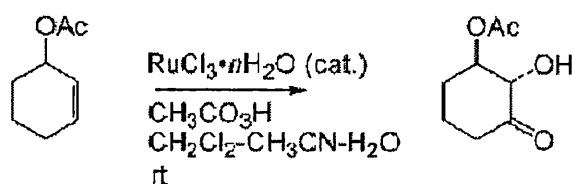


Σχήμα 14. Πιθανό ενδιάμεσο της εποξειδωσης που καταλύεται από μεταλλοπορφυρίνες.



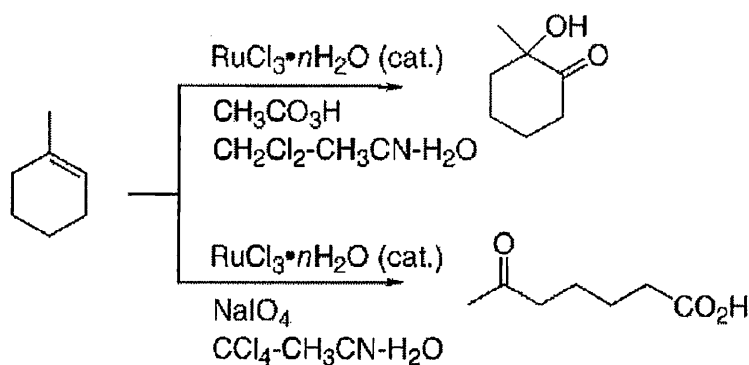
(20)

Χαρακτηριστικά, η οξείδωση του 3-ακετοξυ-1-κυκλοεξενίου παρουσία RuCl₃ με υπεροξικό οξύ σε H₂O-CH₃CN-CH₂Cl₂ (1:1:1) έδωσε (2R*,3S*)-3-ακετοξυ-2-υδροξυ-κυκλοεξανόνη με εξαιρετικά μεγάλη εκλεκτικότητα και απόδοση 78% (αντίδραση 21).



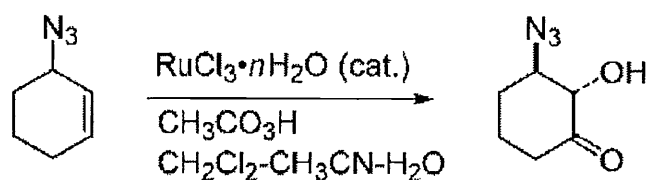
(21)

Η οξείδωση είναι ιδιαίτερα αποδοτική και αρκετά διαφορετική από αυτήν του RuO₄. Πράγματι, η οξείδωση του 1-μεθυλκυκλοεξενίου στις ίδιες συνθήκες δίνει 2-υδροξυ-2-μεθυλκυκλοεξανόνη (67%), ενώ η οξείδωση του ίδιου υποστρώματος στις ίδιες συνθήκες με καταλύτη το RuO₄ δίνει 6-οξο-επτανοϊκό οξύ (91%) (αντίδραση 22).



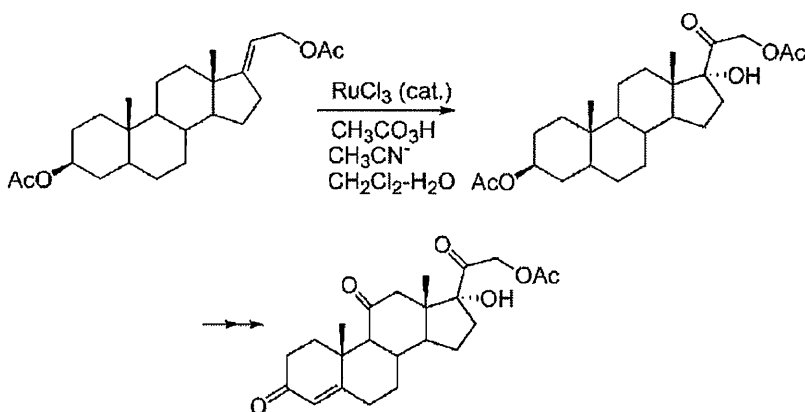
(22)

Τέτοιου είδους οξείδωση γίνεται σε υποκατεστημένα αλκένια που έχουν λειτουργικές ομάδες όπως μεθυλκαρβοξυ-, αζίδια, ακετοξυ-, για να δώσουν τις αντίστοιχες α-κετόλες με άριστες αποδόσεις. Η οξείδωση του 3-αζιδιο-1-κυκλοεξενίου έδωσε (2S*,3R*)-3-αζιδιο-2-υδροξυκυκλοεξανόνη (65%) (αντίδραση 23).



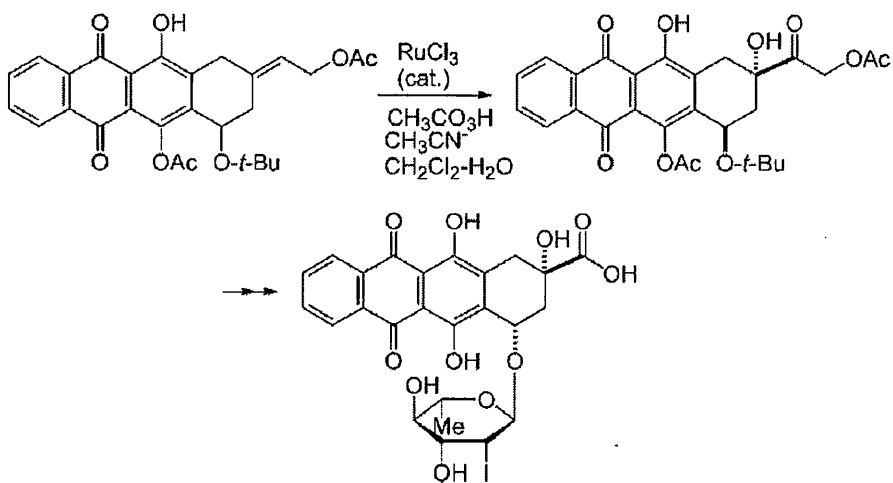
(23)

Η υψηλή απόδοση αυτής της αντίδρασης βοήθησε στη σύνθεση του οξικού άλατος της κορτιζόνης [109], η οποία είναι πολύτιμη αντιφλεγμονώδης ουσία. Η οξείδωση του 3α,21-διακετοξυ-5α-πρεγκνε-17-ενίου με μεγάλη εκλεκτικότητα δίνει 3,21 διοξική 20-οξο-5α-πρεγκαν-3α,17α,21-τριόλη (57%) (αντίδραση 24). Τη συμβατική επεξεργασία του ακολούθησε μικροβιακή οξείδωση με *Rhizopus nigricaus* δίνοντας το τριοξο-παράγωγο (αντίδραση 24) [110].

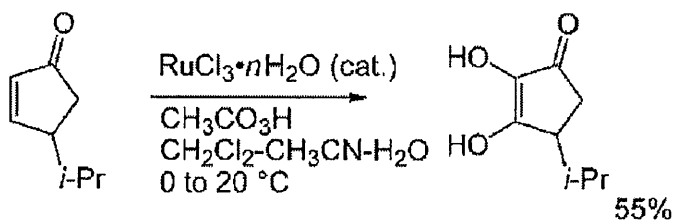


(24)

Ανάλογα, η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί στη σύνθεση αντικαρκινικών φαρμάκων παρέχοντας τελικά παράγωγα α-υδροξυ-κετονών με απόδοση 60% (αντίδραση 25) [111]. Η αντίδραση εφαρμόστηκε επίσης στην οξείδωση α, β-ακόρεστων καρβονυλικών ενώσεων παρέχοντας έτσι μια νέα μέθοδο για τη σύνθεση οξο-διολών με διπλό δεσμό. (αντίδραση 26) [112].



(25)

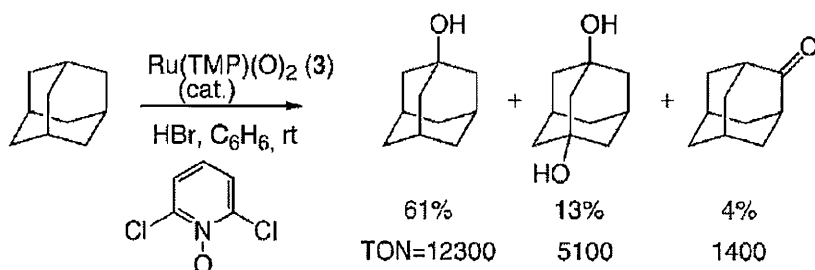


(26)

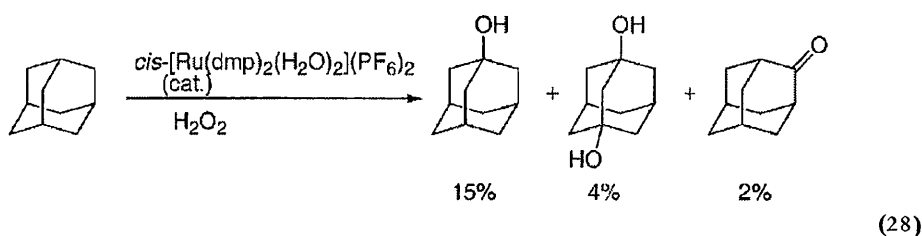
4.3.5. ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ

Καταλύτες ρουθηνίου με πορφυρίνες, όπως η $\text{Ru}(\text{OEP})(\text{PPh}_3)_3$, παρουσιάζουν καταλυτική δραστηριότητα ως προς την οξείδωση αλκανίων με PhIO [113]. Η οξείδωση αλκανίων με το N-οξείδιο της 2,6-διχλωροπυριδίνης παρουσία $\text{Ru}(\text{TMP})(\text{O})_2$ (TMP, τετραμεσιτυλ-πορφυρίνη) και HBr [113] ή της $\text{Ru}(\text{TPFPP})(\text{CO})$ [TPFPP, τετρακισ(πενταφθοροφαινυλ)πορφυρίνη] [113α] δίνουν αντίστοιχα προϊόντα οξείδωσης. Η υδροξυλίωση του αδαμαντάνιου επιτεύχθηκε με υψηλή εκλεκτικότητα και απόδοση (12.300 κατ. κύκλους) (αντίδραση 27). Τροποποιημένες

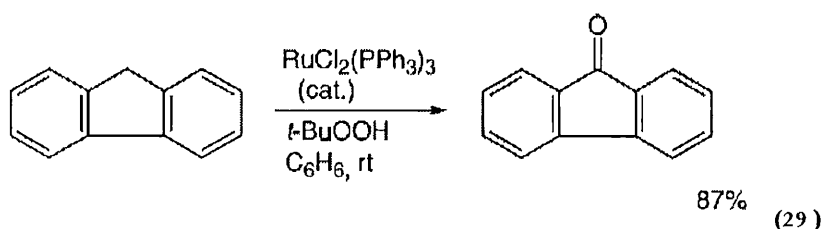
υπερφθοριωμένες φθαλοκυανίνες ρουθηνίου σε ζεόλιθο καταλύουν την οξείδωση του κυκλοεξανίου με $t\text{-BuOOH}$ [114]. Προσθήκη οξέων κατά Lewis όπως ZnCl_2 αύξησε κατά πολύ την απόδοση της στοιχειομετρικής οξείδωσης αλκανίων από το $\text{BaRu}(\text{O})_2(\text{OH})_3$ [115]. Ένα σύνθετο υλικό διοξο-ρουθηνίου με D_4 -χειρικούς πορφυρινικούς υποκαταστάτες έχει χρησιμοποιηθεί στην εναντιοεκλεκτική υδροξυλίωση του αιθυλ-βενζολίου παρέχοντας α -φαινυλ-αιθυλ-αλκοόλη με 72% ee [116].



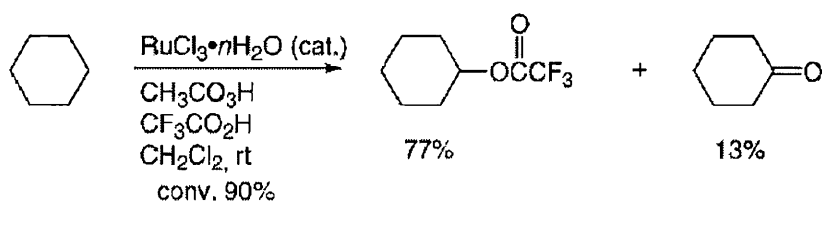
Μη-πορφυρινικά συμπλοκα ρουθηνίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην καταλυτική οξείδωση αλκανίων με υπεροξειδία. Το $\text{BaRuO}_3(\text{OH})_2$ καταλύει την οξείδωση του κυκλοεξανίου με PhIO δίνοντας αντίστοιχα προϊόντα οξείδωσης [115α]. Το $[\text{RuCl}(\text{dpp})_2]^+$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην οξείδωση αλκανίων με PhIO ή LiClO [97]. Ο συνδυασμός των $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ [100α] (αντίδραση 28), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{O})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]^+/\text{t-BuOOH}$ (Me_3tacn , N,Na,Nα-1,4,7-τριμεθυλ-1,4,7-τριαζακυκλοεννεάνιο) [98γ], και $\text{cis-}[\text{Ru}(6,6\text{-Cl}_2\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}/\text{t-BuOOH}$ [98β] είναι αποδοτικός στην οξείδωση του κυκλοεξανίου. Σύμπλοκα ρουθηνίου (III) όπως τα $[\text{RuCl}_2(\text{TPA})]^+$ και $[\text{RuCl}(\text{Me}_2\text{SO})(\text{TPA})]^+$ που φέρουν το τριποδικό υποκαταστάτη TPA [TPA = τρις(2-πυριδυλμεθυλ)αμίνη] έχουν συντεθεί, και καταλύουν την οξείδωση του αδαμαντάνιου με m -χλωροπερβενζοϊκό οξύ [117-118]. Το $\text{SiRu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ χρησιμοποιείται επίσης ως καταλύτης με οξειδωτικά το KHSO_5 [119α] και το H_2O_2 [119β].



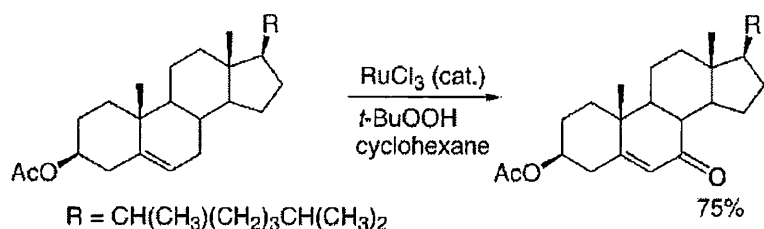
Η οξείδωση αλκανίων με καταλύτες ρουθηνίου που φέρουν έναν απλό μόνο υποκαταστάτη είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική. Έτσι οξείδώσεις αλκανίων με υπεροξείδια όπως το *t*-BuOOH και το υπεροξικό οξύ παρουσία $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [120α, β] ή Ru/C [120α, γ] έδωσαν αντίστοιχα αλκοόλες και κετόνες. Παραδείγματος χάριν, το $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ δρα σαν καταλύτης στην οξείδωση του φλουορενίου με *t*-BuOOH δίνοντας φλουορενόνη με απόδοση 87% (αντίδραση 29). Το Ru/C καταλύει την οξείδωση του κυκλοεξανίου παρουσία υπεροξικού οξέος στο αιθυλικό οξικό άλας δίνοντας κυκλοεξανόνη και κυκλοεξανόλη με 67% απόδοση [120γ].



Αναμένεται ότι πιο δραστικές ενώσεις θα παραχθούν παρουσία ενός ισχυρού οξέος. Πράγματι, παρουσία του καταλύτη $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ έχουμε οξείδωση του κυκλοεξανίου σε μίγμα τριφθοροξικού οξέος και διχλωρομεθανίου (5:1) με υπεροξικό οξύ δίνοντας τον κυκλοεξυλικό τριφθοροξικό εστέρα σε απόδοση 77% (αντίδραση 30) [120α].

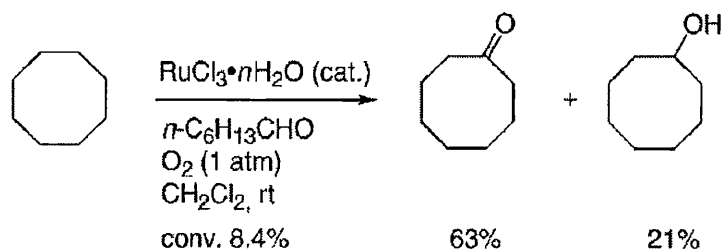


Η καταλυόμενη οξείδωση νιτριλίων πραγματοποιείται στην α-θέση, ως προς την χαρακτηριστική ομάδα. Παραδείγματος χάριν, το $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ καταλύει την οξείδωση του βενζυλ-κυανιδίου με *t*-BuOOH δίνοντας το βενζοϋλ-κυανίδιο με απόδοση 94% [121]. Η αλλυλική θέση ενός αλκενίου μπορεί να οξειδωθεί με *t*-BuOOH παρουσία του καταλύτη RuCl_3 (αντίδραση 31) [122].



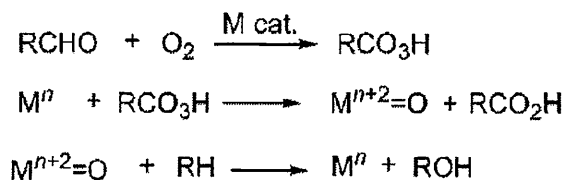
(31)

Αποδοτική καταλυτική οξείδωση αλκανίων με μοριακό οξυγόνο κάτω από ήπιες συνθήκες είναι ένας αρκετά υψηλός στόχος, δεδομένου ότι το σπάσιμο των ανενεργών δεσμών C-H των αλκανίων απαιτεί συνήθως πολύ δραστικές συνθήκες και υψηλή θερμοκρασία. Οξο-μεταλλικές ενώσεις μπορούν να παραχθούν κατά την καταλυτική αντίδραση το μοριακού οξυγόνου παρουσία μιας αλδεύδης. Κατά συνέπεια, το $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ καταλύει την οξείδωση αλκανίων με μοριακό οξυγόνο παρουσία ακεταλδεύδης δίνοντας αλκοόλες και κετόνες με υψηλές αποδόσεις [123]. Χαρακτηριστικά, το $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ καταλύει την οξείδωση του κυκλοοκτανίου με μοριακό οξυγόνο παρουσία μιας αλδεύδης περιέχοντας την αντίστοιχη αλκοόλη και μια κετόνη εκλεκτικά (αντίδραση 32).



(32)

Οι παραπάνω αεροβικές οξειδώσεις μπορούν να εξηγηθούν υποθέτοντας το μηχανισμό που παρουσιάζεται στο σχήμα 15 που ακολουθεί.



Σχήμα 15. Προτεινόμενος μηχανισμός αεροβικών οξειδώσεων

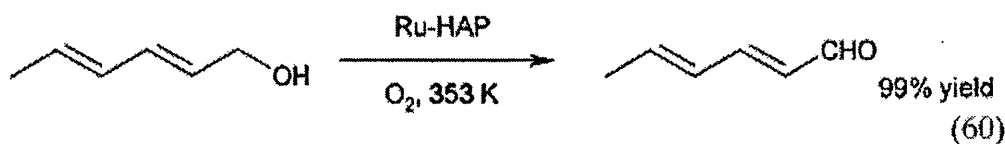
4.3.6. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΚΟΟΛΩΝ ΑΠΟ ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ru³⁺

Το Ρουθήνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις όπως η υδροξυλίωση αλκανίων [124] και η αφυδροξυλίωση αλκοολών [125]. Ποιες από τις παραπάνω αντιδράσεις θα λάβει μέρος εξαρτάται από τα οξειδωτικά και τους υποκαταστάτες του ρουθηνίου που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση. Για παράδειγμα, οι αλκοόλες μπορούν να γίνουν κετόνες με Ru³⁺ που μετατρέπεται σε RuO₄ παρέχοντας την δυνατότητα για cis-υδροξυλίωση ή ακόμα και σπάσιμο των διπλών δεσμών. Η ομάδα Kaneda [127-129] πρότεινε δύο μεθόδους για μετατροπή του Ru³⁺ σε έναν στερεό καταλύτη για οξείδωση αλκοολών παρουσία αέρα. Η πρώτη μέθοδος είναι η ενσωμάτωση Ru³⁺ σε υλικά με δομή υδροταλκίτη [127,128]. Αυτές οι δομές αποτελούνται από στρώσεις οκταεδρικά συντονισμένων κατιόντων (π.χ., Mg και Al ή Co και Al). Όταν τα υδροξείδια παρασκευάζονται παρουσία μικρών ποσοτήτων τρισθενούς Ru³⁺, αυτό καταλαμβάνει θέσεις του δικτύου, και έτσι ενσωματώνεται στη δομή [128].

Το σθένος στις στρώσεις αυτές, ως αποτέλεσμα του τρισθενούς Ru ή Al, αντισταθμίζεται από τα ανιόντα ενδιάμεσων στρώσεων, όπως διαφαίνεται σε υλικά όπως το RuCoAl-LDH-CO₃ και RuAlMg-LDH-CO₃. Επίσης έχουμε ενσωμάτωση Ru³⁺ στο ορυκτό υδροξυαπατίτη Ca₁₀(PO₄)₆-(OH)₂ (HAP). Το Ca²⁺ βρίσκεται σε ορισμένες θέσεις του πλέγματος, οι οποίες μπορούν να αντικατασταθούν με RuCl₂⁺, με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε σε ένα υλικό με γενικό τύπο (RuCl)₂Ca₈(PO₄)₆(OH)₂ (RU-Hap) [128].

Βάσει της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS), και της ενεργειακής ανάλυσης διασποράς ακτίνων-X (XRF, EDXRF), προτάθηκε ότι το Ru περιβάλλεται από δύο ανιόντα φωσφορικού άλατος και διατηρεί ένα άτομο Cl από την αρχική σφαίρα ένταξης [129]. Με καταλύτες τους Ru-Ldh και Ru-Hap, λίγο πολύ οι ίδιες αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν, με το O₂ ως οξειδωτικό (Σχήμα 16) [129].



Σχήμα 16. Οξείδωση αλκοόλης παρουσία του καταλύτη Ru-HAP

Συγκεκριμένα, πρωτοταγείς αλλυλικές και βεζυλικές αλκοόλες μετατρέπονται στις αντίστοιχες αλδεύδες με αμελητέο ποσοστό σχηματισμού οξέων. Απλές αλφατικές αλκοόλες όπως οι 1- ή 2-αλκανόλες μετατρέπονται σε καρβονυλικά ανάλογα με μεγάλη εκλεκτικότητα (>95%). Ακόμα και ευαίσθητες στην οξείδωση ομάδες όπως οι πυριδινικοί ή οι τριοφαινικοί δακτύλιοι δεν επηρεάζονται κατά την οξείδωση των αλκοολών. Παρότι οι πορείες των δύο καταλυτών είναι παράλληλες, διαφορετικοί μηχανισμοί έχουν προταθεί (127-129). Έτσι για τον RuCoAl-LDH-CO₃ απαιτείται η παρουσία Co στην δομή προς διευκόλυνση του σχηματισμού Ru^V=O. Αντίθετα για τον Ru-HAP καταλύτη, προτάθηκε ότι μετά την ένταξη του αντιδραστήριου στο Ru σαν ανιόν αλκοξειδίου, αυτό απομακρύνεται, αφήνοντας μόνο Ru-H που σε επόμενο βήμα επανοξειδώνεται από το O₂.

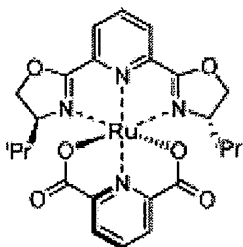
Καταλύτες με παρόμοιες συμπεριφορές παρασκευάζονται με ανταλλαγή ανιόντων του RuO₄ σε υλικά με τεταρτοταγείς αμινομάδες (πχ. πολυστυρένιο ή MCM-41)[130-132]. Τα MCM με -(CH₂)₃NMe⁺ ομάδες, επειδή είναι υβριδικά ανόργανα υλικά είναι πιο σταθερά από τα οργανικά πολυμερή. Οι αντιδράσεις γίνονται σε τολουόλιο στους 353K με O₂. Το εύρος των αντιδραστηρίων που μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε αυτούς τους καταλύτες περιορίζεται σε βενζυλικές και αλλυλικές πρωτοταγείς αλκοόλες, έτσι για παράδειγμα, η κυκλοεξανόλη και η 2-κυκλοεξανόλη είναι ανενεργές.

Αν και ο ρόλος του RuO₄ στις αντιδράσεις είναι ασαφής, φαίνεται ότι RuO₂ δεν σχηματίζεται [132]. Το RuO₂ καθώς επίσης και Ru/C ή το Ru/CeO₂ είναι επίσης καταλύτες για αεροβική οξείδωση αλκοολών, αλλά κάτω από δραστικές συνθήκες [125]. Ο ίδιος RuO₄ καταλύτης έχει χρησιμοποιηθεί επίσης στην οξείδωση υδροξυαμινών προς νιτρώνες [133].

4.4. ΠΡΟΣΦΑΤΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΟΞΕΙΔΩΣΗ ΟΛΕΦΙΝΩΝ ΑΠΟ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ

Μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους για εποξείδωση αλκενίων σε κανονικές συνθήκες είναι το MTO σύστημα (MTO: μεθυλ-τριοξο-ρήνιο) [134]. Από πρακτικής άποψης η ανάπτυξη ενεργών και αποδοτικών καταλυτών για στερεοεκλεκτικές αντιδράσεις παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι ένας βασικός στόχος στην χημεία αντιδράσεων οξείδωσης. Για παράδειγμα, τα οπτικά ενεργά σύμπλοκα ρουθηνίου (σχήμα 17) έχουν χρησιμοποιηθεί σαν αποδοτικοί

καταλύτες οξειδωσης. Αυτό με την σειρά του οδήγησε στην ανάπτυξη νέων εναντιοεκλεκτικών πορειών εποξειδωσης.

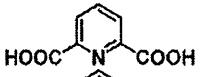
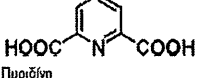
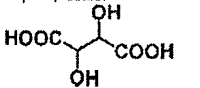
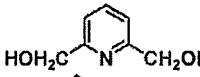
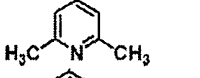
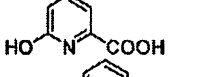
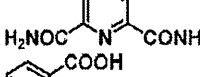
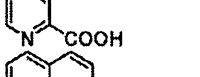
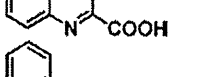
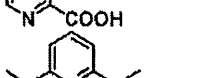
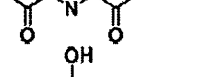
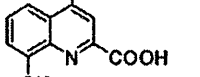
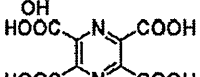
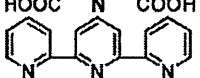
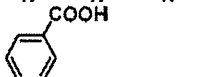
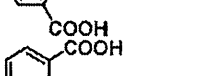
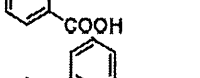
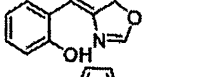
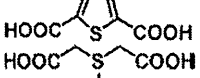
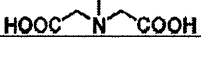


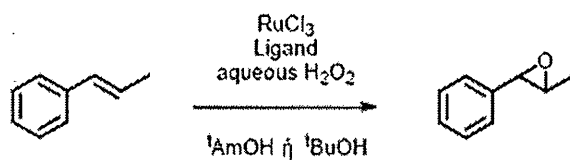
Σχήμα 17. Οπτικώς Ενεργό σύμπλοκο ρουθηνίου

Μελέτες που αναφέρονταν στο Ru(II)(πυριδινη-2,6-δισοξαζολίνη)(πυριδινη-2,6-δικαρβοξυλικό οξύ) ως καταλύτη εποξειδωσης ολεφινών με διάφορα οξειδωτικά [105], πρότειναν ότι αργή προσθήκη των αλκυλ-υπεροξειδίων καθώς και του υπεροξειδίου του υδρογόνου βελτιώνουν σημαντικά την απόδοση της εποξειδωσης [46]. Επίσης η γνωστή διάσπαση του οξειδωτικού ελαχιστοποιείται. Σημειώνεται ότι καμία καταλυτική αντίδραση εποξειδωσης χρησιμοποιώντας υπεροξειδίου του υδρογόνου με απλά άλατα ρουθηνίου δεν υπάρχει.

Μελετήθηκε ως πρότυπο σύστημα η εποξειδωση του trans-μεθυλστυρένιου (Σχήμα 18) με διάφορους καταλύτες ρουθηνίου σε διάφορες συνθήκες, και γενικά βρέθηκε ότι η βέλτιστη αναλογία αντιστοιχεί σε 1 mol(%) του $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ και 10 mol(%) πυριδινικών ή καρβοξυλικών υποκαταστατών. Χρησιμοποιώντας μόνο $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ βρέθηκαν μηδενικές αποδόσεις, καθώς προκαλεί διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Πίνακας 3. Εποξειδωση β-μεθυλ-στυρενίου παρουσία H₂O₂ για διαφορετικούς καταλύτες ρουθηνίου [135].

Α/α	Καταλύτης	Υποκαταστάτης	Μετατροπή (%)	Εύρος (%)	Εκλεκτικότητα (%)
1	-	-	0	0	0
2	RuCl ₃	-	34	0	0
3	RuCl ₃		100	>99	>99
4	-		0	0	0
5	RuCl ₃	Πυριδίνη	0	0	0
6	RuCl ₃	HOAc	34	9	26
7	RuCl ₃	Πυριδίνη, HOAc	0	0	0
8	RuCl ₃		23	0	0
9	RuCl ₃		100	96	96
10	RuCl ₃		20	0	0
11	RuCl ₃		2	0	0
12	RuCl ₃		26	10	38
13	RuCl ₃		30	25	83
14	RuCl ₃		8	0	0
15	RuCl ₃		5	0	0
16	RuCl ₃		26	0	0
17	RuCl ₃		71	39	83
18	RuCl ₃		100	81	81
19	RuCl ₃		3	0	0
20	RuCl ₃		29	0	0
21	RuCl ₃		22	0	0
22	RuCl ₃		22	0	0
23	RuCl ₃		31	0	0
24	RuCl ₃		13	0	0
25	RuCl ₃		56	46	82



Σχήμα 18. Εποξειδωση του *trans*-β-μεθυλστυρένιο.

Έτσι παρουσία 10mol(%) του 2,6-πυριδινη-δικαρβοξυλικού οξέος (pydic) παρουσιάζεται τεράστια αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς το εποξείδιο και μέγιστη απόδοση (>99%). Χρησιμοποιώντας απλή πυριδίνη και οξικό οξύ με σκοπό να μιμηθούμε το pydic δεν υπήρξε δημιουργία εποξειδίου [105].

Έτσι παρουσία 10mol(%) του 2,6-πυριδινη-δικαρβοξυλικού οξέος (pydic) παρουσιάζεται τεράστια αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς το εποξείδιο και μέγιστη απόδοση (>99%). Χρησιμοποιώντας απλή πυριδίνη και οξικό οξύ με σκοπό να μιμηθούμε το pydic δεν υπήρξε δημιουργία εποξειδίου [135].

Διάφοροι πυριδινικοί υποκαταστάτες έχουν χρησιμοποιηθεί και οι καλύτερες αποδόσεις έχουν ληφθεί παρουσία πυραζιν-τετρακαρβοξυλικού οξέος και 2,6-δισ(υδροξυμεθυλ)πυριδίνης, που πιθανότατα να οξειδώνεται σε pydic κάτω από τις συνθήκες αντίδρασης. Υποκαταστάτες όπως το αμίδιο του πυριδιν-2,6 δικαρβοξυλικού οξέος, το πυριδιν-2,3-δικαρβοξυλικό οξύ, το υποκατεστημένο κινολινοκαρβοξυλικό οξύ και αλειφατικά ανάλογα του pydic έδωσαν μικρές αποδόσεις σε εποξείδιο. Όλοι οι άλλοι πυριδινικοί υποκαταστάτες επίσης δεν έδωσαν αποδόσεις ακόμη και παρουσία του πυριδιν-2-καρβοξυλικού οξέος (πίνακας 3) [135].

Σαν διαλύτες έχει αποδειχτεί ότι οι τεταρτοταγείς αλκοόλες *t*-BuOH και *t*-AmOH παρέχουν ιδανικές συνθήκες με παρόμοια αποτελέσματα όσον αφορά την απόδοση της αντίδρασης [135].

Επιλέγοντας τον καταλύτη Ru(πυριδινη-2,6-δισοξαζολίνη)(2,6-πυριδιν-2,6-δικαρβοξυλικό οξύ) ως πρότυπο καθώς περιέχει δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες [135], προτάθηκε ότι τροποποιώντας τους χειρικούς (pybox) και τους μη-χειρικούς (pydic) υποκαταστάτες χωριστά, η δραστηριότητα και η εκλεκτικότητα μπορούν να επηρεαστούν πιο εύκολα. Εφαρμόζοντας αυτή την αρχή δημιουργήθηκαν πρακτικότεροι καταλύτες εποξειδωσης [135].

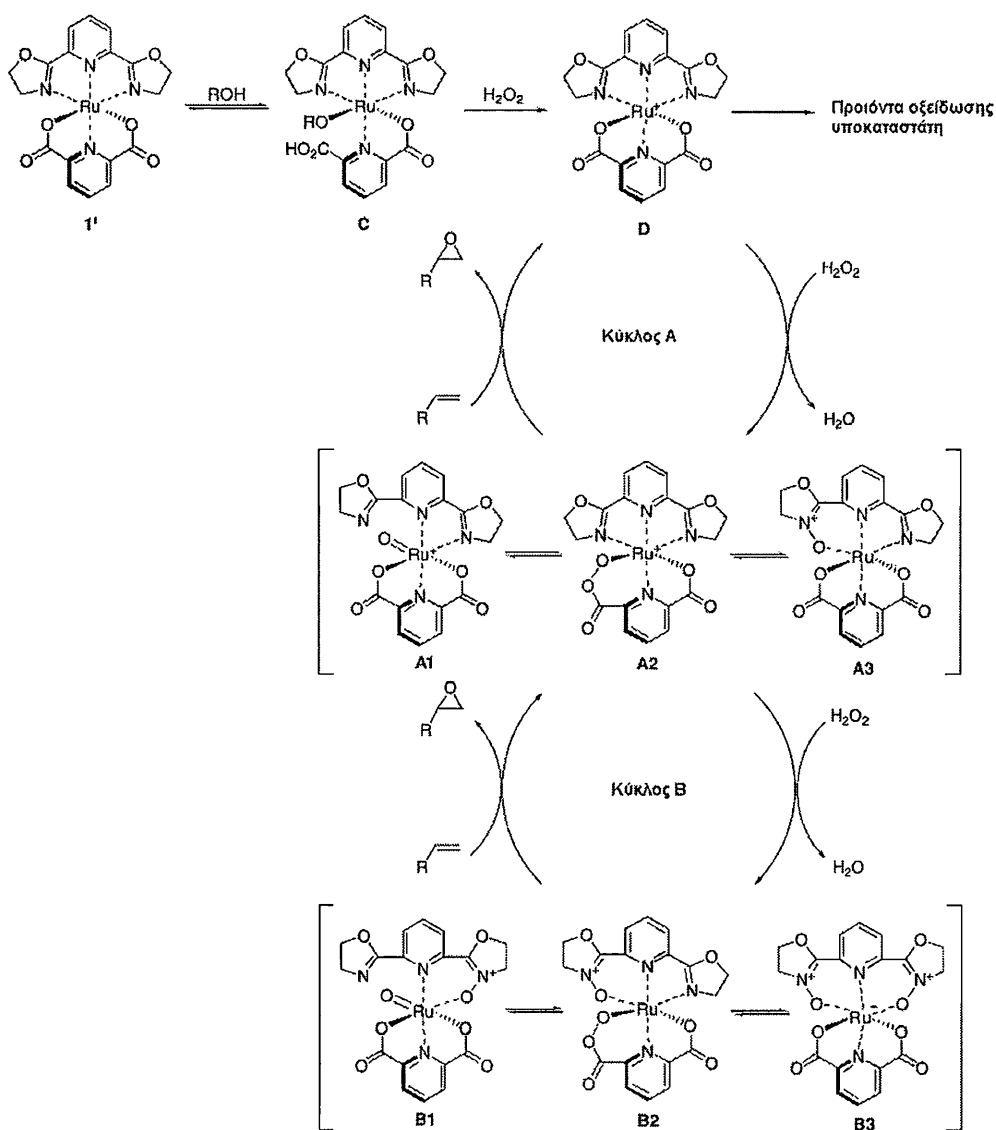
Αυτό οδήγησε στην δημιουργία ενατιοεκλεκτικών μεθόδων που εφαρμόζονται με αλκυλ-υπεροξειδία [44] και υπεροξείδιο του υδρογόνου [44,135].

Έχει έτσι αποδειχτεί ότι σύμπλοκα ρουθηνίου επιτρέπουν την εποξειδωση αρωματικών ολεφινών με υψηλή εκλεκτικότητα.

Όσον αφορά το μηχανισμό της εποξειδωσης έχει καθοριστεί ο ρόλος του διαλύτη, η επίδραση των όξινων πρόσθετων καθώς και των σχετικών ποσοτήτων του καταλύτη [135].

Ανταγωνιστικές αντιδράσεις παρουσία διαφορετικών ολεφινών υπέδειξαν μια μη-συμμετρική οξο-μετάθεση. Ο μηχανισμός προτείνει τον σχηματισμό ενός ενδιάμεσου N-οξειδίου, που είναι ίσως θερμοδυναμικά το πιο σταθερό ενδιάμεσο. Το σχήμα 19 παρουσιάζει έναν προτεινόμενο μηχανισμό της αντίδρασης [135]. Αρχικά το καρβοξύλιο 1 διαχωρίζεται στον πρωτικό διαλύτη με αποτέλεσμα να κάνει το ενεργό κέντρο του ρουθηνίου αποτελεσματικότερο. Λόγω αυτού το ρουθίνιο (III) της D ένωσης οξειδώνεται περαιτέρω στα A ενδιάμεσα. Μετά από θεωρητική μελέτη προτείνεται ότι το A3 είναι το πιο σταθερό. Πάντως, βάσει κινητικών μελετών προτείνεται ότι το A1 είναι το ενεργό οξο-ενδιάμεσο [136]. Μετά την εποξειδωση της ολεφίνης το D αναγεννάται (κύκλος A). Εναλλακτικά τα ενδιάμεσα A μπορούν να οξειδωθούν περαιτέρω στα B μεταφέροντας το άτομο οξυγόνου στην ολεφίνη και αναγεννώντας τα ενδιάμεσα A (κύκλος B) [136].

Δυστυχώς μέχρι σήμερα δεν έχει γίνει δυνατή η απομόνωση ενδιάμεσων ρουθηνίου σε υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις [135].



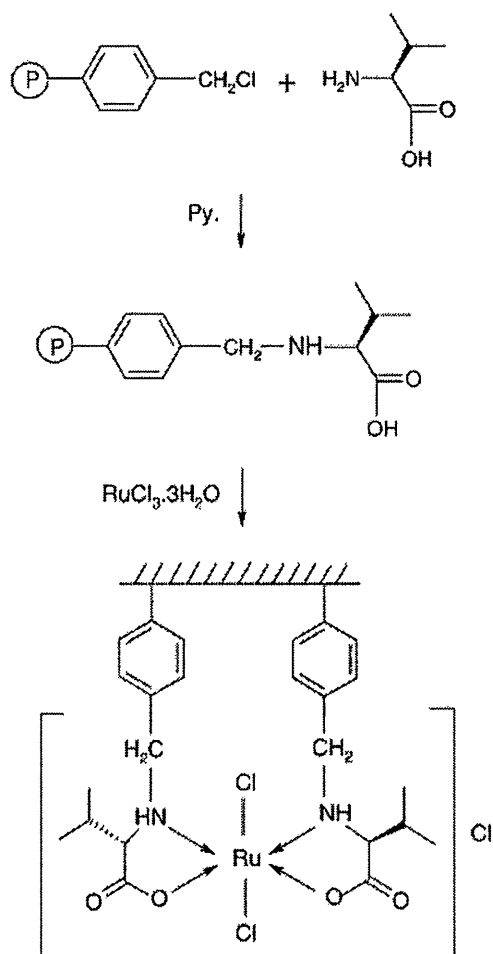
Σχήμα 19. Προτεινόμενος μηχανισμός δράσης του $\text{Ru}(\text{pybox})(\text{pydic})$, στην εποξείδωση ολεφινών [136].

Μono- δι-, τρι-, και τετραδοντικοί υποκαταστάτες καθώς και μακροκυκλικές πορφυρίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση συμπλόκων ρουθηνίου για αντιδράσεις εποξείδωσης. Επίσης η χρήση υποκαταστατών που φέρουν άτομα N,O,S, ή P αποδεικνύονται χρήσιμα στους καταλύτες ρουθηνίου [137].

4.5. ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ ΣΑΝ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΕΠΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΟΛΕΦΙΝΩΝ

Οι αναφορές για ακινητοποιημένους καταλύτες είναι λίγες και όχι σε ανόργανα υλικά. Η ετερογενοποίηση ή η ακινητοποίηση των ενεργών κέντρων

συμπλόκων μετάλλων σε οργανικά πολυμερή υλικά (σχήμα 20) [138] έχει εξελιχθεί σαν μια στρατηγική με πολλά πλεονεκτήματα λόγω της εύκολης απομόνωσής των καταλυτών από τα προϊόντα μέσω διήθησης και τη δυνατότητα ανακύκλωσής τους [139,140].



Σχήμα 20. Ακίνητοποιημένος καταλύτης οξείδωσης ρουθηνίου σε πολυμερικό υλικό [138].

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Βασικός στόχος της παρούσης εργασίας είναι η σύνθεση και ακινητοποίηση σε επιφάνεια πυριτίας του πυριδινικού συμπλόκου ρουθηνίου $[\text{Ru}(\text{terpy})(4\text{-CO}_2\text{H-4'-Mebpy})\text{Cl}]^+$ μέσω σχηματισμού ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ αυτού και του ανόργανου υλικού υποστήριξης. Συγκεκριμένα το υποστηριγμένο σύμπλοκο του ρουθηνίου πρόκειται να μελετηθεί ως προς τη δραστικότητά του σε αντιδράσεις οξείδωσης ολεφίνων παρουσία οξειδωτικών όπως είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το τεταρτοταγές βουτυλ-υπεροξείδιο του υδρογόνου και το υπερϊωδικό τετρα-βουτυλ-αμμώνιο. Τέλος θα αξιολογηθούν σαν καταλύτες τα ομογενή σύμπλοκα $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{terpy})\text{Cl}_3$ και $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(\text{CO-Mebpy})\text{Cl}]^+\text{Cl}$ και θα γίνει μια προσπάθεια προσέγγισης του μηχανισμού οξείδωσης που ακολουθούν.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΟΡΓΑΝΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

Όλες οι οργανικές ενώσεις, τα άλατα των μετάλλων και οι διαλύτες αναλυτικής καθαρότητας, που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων μας ήταν του εμπορίου.

Για τη μελέτη των δειγμάτων με φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο Perkin Elmer, Spectrum GX, FT-IR System. Το κάθε φάσμα είναι ο μέσος όρος 16 φασμάτων, στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ με διακριτική ικανότητα 2.0 cm^{-1} . Λόγω ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των τροποποιημένων σωματιδίων τα δείγματα παρουσίαζαν λεπτεπίλεπτη υφή. Για το λόγω αυτό η λήψη των φασμάτων υπερύθρου των παρόντων υλικών πραγματοποιήθηκε, χωρίς την ανάμειξή τους με έκδοχο βρωμιούχου καλίου σε μορφή δισκίων, αλλά σε μορφή σκόνης με τη μέθοδο DRIFT-IR.

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

Τα φάσματα NMR ελήφθησαν σε δευτεριωμένους διαλύτες, σε φασματογράφο Bruker AMX 250 MHz X-band της Bruker.

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

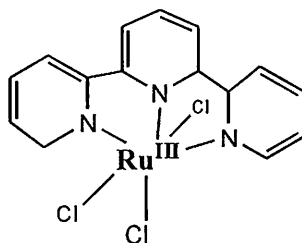
Οι καταλυτικές μελέτες των αντιδράσεων οξείδωσης των αλκανίων και αλκενίων πραγματοποιήθηκαν σε αέριο χρωματογράφο GC-17A του οίκου SHIMADZU και στην συνέχεια τα προϊόντα της αντίδρασης ανιχνεύτηκαν από φασματογράφο μάζας MS-QP500 επίσης του οίκου SHIMADZU.

2. ΠΟΡΕΙΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

2.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{terpy})\text{Cl}_3$

Σε μια σφαιρική φιάλη που περιέχει 75 ml αιθανόλης προστίθενται 262 mg (1 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και 233mg (1 mmol) 2,2',6',2''-τερπυριδίνης. Ακολουθεί ανάδευση και θέρμανση υπό αναρροή (reflux) για 3 ώρες και στη συνέχεια, αφού το μίγμα της αντίδρασης κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το στερεό που

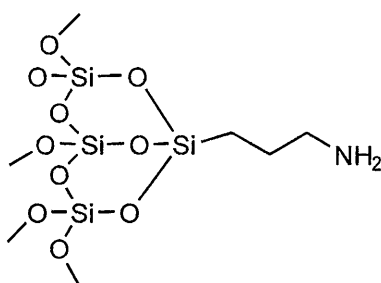
σχηματίστηκε διηθείται υπό κενό. Ακολουθούν πλύσεις του καφέ-κόκκινου ιζήματος με αιθανόλη και 3x30ml διαιθυλαιθέρα και ξήρανση.



Σχήμα 21. Σύμπλοκο $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{terpy})\text{Cl}_3$

2.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΜΕ ΠΡΟΠΥΛΑΜΙΝΗ ΠΥΡΙΤΙΑΣ

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει 20ml αιθανόλης (EtOH) προστίθενται 1.5gr πυριτία ξηρή (2-3 μέρες) και 705μl (3 mmol) (3-αμινοπροπυλ)τριέθοξυσιλάνιο (APTES). Ακολουθεί ανάδευση και θέρμανση υπό αναρροή (reflux) για 24 ώρες στους $\sim 80^\circ\text{C}$ (σ.ζ. αιθανόλης). Στη συνέχεια έγινε διήθηση και πλύσιμο του στερού με αιθανόλη (EtOH).

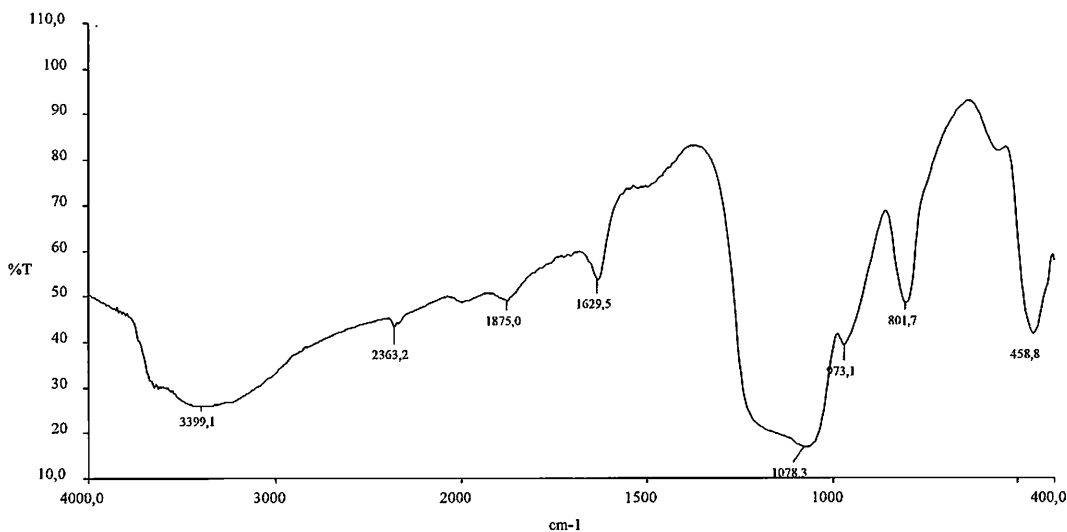


Σχήμα 22. Τροποποιημένο υλικό $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}]_p \cdot n\text{SiO}_2$.

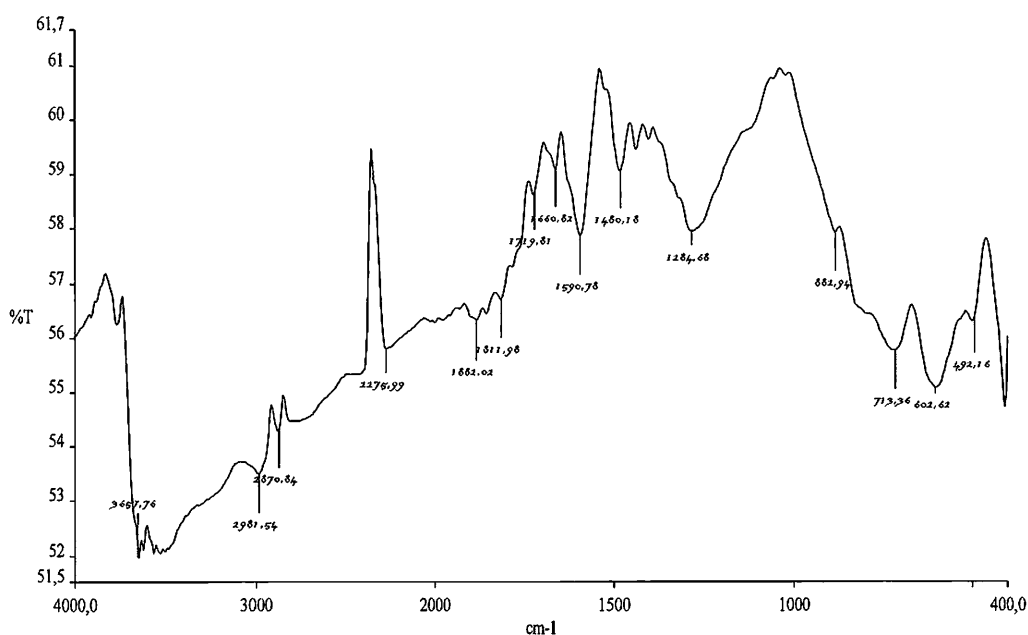
2.2.1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΠΥΡΙΤΙΑΣ ΜΕ ΠΡΟΠΥΛΑΜΙΝΗ

Στο γράφημα 1 παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου της πυριτίας και στον πίνακα 4 οι χαρακτηριστικές κορυφές της και οι αποδόσεις τους. Η ανάλυση του γραφήματος 2 πιστοποιεί την ακινητοποίηση του υποκαταστάτη στην επιφάνεια της πυριτίας καθώς παρατηρούνται κορυφές που αποδίδονται σε N-H δονήσεις κάμψης και C-N δονήσεις τάσης στα $1660\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ και στα $713\text{-}602\text{ cm}^{-1}$. Επίσης

παρατηρούνται C-H ασύμμετρες δονήσεις τάσης και συμμετρικές δονήσεις τάσης στα 2981 και 2870 cm^{-1} καθώς και οι C-H ψαλιδατές δονήσεις στα 1480 cm^{-1} και οι C-H σκελετικές στρέψης στα 1284 cm^{-1} .



Γράφημα 1. Φάσμα IR πυριτίας



Γράφημα 2. Φάσμα υπερύθρου $[NH_2(CH_2)_3SiO_{3/2}]_p \cdot nSiO_2$

Στους πίνακες 4 και 5 παρουσιάζονται και αποδίδονται οι σημαντικότερες κορυφές του φάσματος συνοπτικά.

Πίνακας 4. Ανάλυση Φάσματος πυριτίας.

Κορυφή (cm^{-1})	Ανάλυση
3400	Δόνηση δεσμού Si-OH.
1629	Υποδηλώνει παρουσία H ₂ O και αποδίδεται σε δεσμούς κάμψης του -OH.
1078	Δονήσεις τάσης δεσμού Si-O.
973	Δονήσεις δεσμού Si-OH.
800	Συμμετρικές δον. τάσης δεσμού Si-O-Si.
460	Δονήσεις αιώρησης δεσμού Si-O-Si.

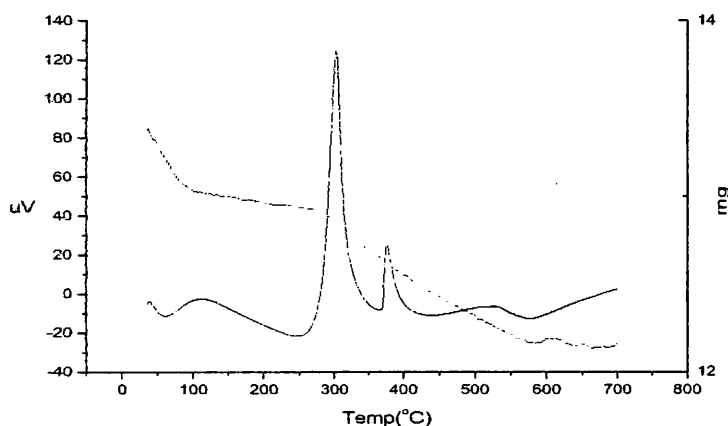
Πίνακας 5. Ανάλυση Φάσματος της τροποποιημένης με προπυλαμίνη πυριτίας.

Κορυφή (cm^{-1})	Ανάλυση
3657	Δονήσεις τάσης δεσμού N-H.
2981	Ασύμμετρες δονήσεις τάσης δεσμού C-H.
2870	Συμμετρικές δονήσεις τάσης δεσμού C-H.
1660-1590	Δονήσεις κάμψης δ(N-H) και τάσης ν(C-N).
1480	Δονήσεις κάμψης δεσμού C-C.
1284	Ασύμμετρες δονήσεις τάσης δεσμού Si-O-Si.
882	Συμμετρικές δονήσεις τάσης δεσμού Si-O-Si.
713-602	Δονήσεις κάμψης δ(N-H) και τάσης ν(C-N)
492	Δονήσεις αιώρησης δεσμού Si-O-Si.

2.2.2. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΥΛΙΚΟΥ



Η καμπύλη TG-DTA του τροποποιημένου υλικού $[NH_2(CH_2)_3SiO_{3/2}]_p \cdot nSiO_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία από 30-700°C με ροή οξυγόνου, γράφημα 3.



Γράφημα 3. Η TG-DTA καμπύλη της ακινητοποιημένης προπυλαμίνης σε πυριτία $[NH_2(CH_2)_3SiO_{3/2}]_p \cdot nSiO_2$.

Στο διάγραμμα TG-DTA του τροποποιημένου υλικού παρατηρούμε την εμφάνιση μιας εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 310°C περίπου. Η ελάττωση του βάρους που παρατηρείται κατά τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται στην αποδόμηση του οργανικού υποκαταστάτη. Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 10.0% και αντιστοιχεί στην συνολική ποσότητα του οργανικού μορίου που έχει ακινητοποιηθεί στην επιφάνεια της πυριτιάς.

2.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ 4'-ΜΕΘΥΛ-2,2'-ΔΙΠΥΡΙΔΙΝΗ-4-ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟ ΟΞΥ (4-CO₂H-4'-Mebpy)

Σύνθεση της 4'-μεθυλ-2,2'-διπυριδίν-4-καρβοξαλδεΐδης

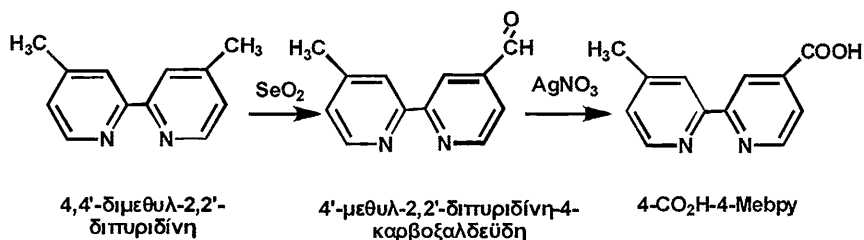
5,27g (28,6 mmol) 4,4'-διμεθυλ-2,2'-διπυριδίνης και 3,48g (31,4 mmol) SeO₂ διαλύονται σε 160 ml 1,4-διοξανίου. Ακολουθεί ανάδευση και θέρμανση υπό αναρροή στους 100 °C για 2 ημέρες. Στη συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης διηθείται εν θερμώ και αφού κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος διηθείται ξανά. Απομακρύνεται ο διαλύτης με εξάτμιση και το υπόλειμμα επαναδιαλύεται σε 500ml ακετοξικό αιθυλεστέρα. Ακολουθεί διήθηση για την απομάκρυνση του στερεού και το διήθημα εκχειλίζεται με 2x100ml 1M Na₂CO₃ με σκοπό την απομάκρυνση των καρβοξυλικών οξέων. Στη συνέχεια η οργανική στοιβάδα εκχυλίζεται με 3x100ml 0,3M Na₂S₂O₃ και το pH της υδατικής στοιβάδας ρυθμίζεται με στερεό Na₂CO₃ περίπου στο 10. Ακολουθεί εκχύλιση με 4x100ml διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂) και αφού απομονωθεί η οργανική στοιβάδα (κάτω) εξατμίζεται ο διαλύτης (CH₂Cl₂) και παραμένει ένα άσπρο ίζημα που είναι το επιθυμητό προϊόν.

Σύνθεση του 4'-μεθυλ-2,2'-διπυριδίνη-4-καρβοξυλικού οξέος

Διάλυμα AgNO₃ (1,12 g σε 12 ml H₂O) προστίθεται σε αιώρημα 1, 251 g 4'-μεθυλ-2,2'-διπυριδίνη-4-καρβοξαλδεΐδης σε 55ml αιθανόλης (EtOH). Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται ισχυρά, ενώ ένα διάλυμα 26 ml 1M NaOH προστίθεται στάγδην με σταγονομετρικό χωνί για 30min. Αρχίζει να σχηματίζεται ένα μαύρο ίζημα καθώς το διάλυμα αναδεύεται για 24h. Στη συνέχεια, η αιθανόλη απομακρύνεται με εξάτμιση και το υπόλειμμα διηθείται για την απομάκρυνση του Ag₂O και του μεταλλικού αργύρου που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση. Τα στερεά εκκλίνονται με 2x20ml 1,3M NaOH και 20ml H₂O. Τα ενωμένα διηθήματα

εκχειλίζονται με 2x26ml CH₂Cl₂ για να απομακρυνθεί η αλδεύδη που δεν αντέδρασε, ενώ το pH ρυθμίζεται περίπου στα 3,5 χρησιμοποιώντας διάλυμα 1:1 (v/v) 4N HCl/CH₃COOH. Αφού το μίγμα διατηρηθεί στους -10⁰C για όλη την νύχτα, το άσπρο ίζημα διηθείται υπό κενό και ξηραίνεται.

Έτσι πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του υποκαταστάτη 4-CO₂H-4'-Mebpy σύμφωνα με τις αντιδράσεις του σχήματος 27 με μικρή τροποποίηση των μεθόδων της βιβλιογραφίας [138].



Σχήμα 23. Αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη 4-CO₂H-4'-Mebpy.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα αρχικά πραγματοποιείται η εκλεκτική οξείδωση της μιας μεθυλομάδας σε αλδεϋδομάδα με SeO₂ και στην συνέχεια σε καρβοξυλομάδα με AgNO₃.

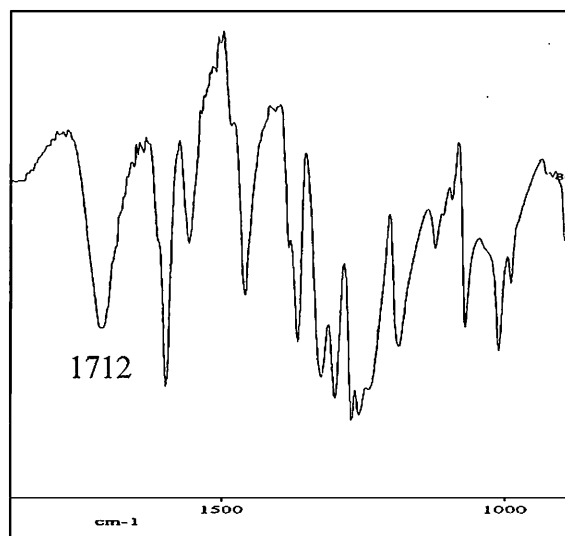
2.3.1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ 4-CO₂H-4'-Mebpy

Με την φασματοσκοπία υπεράυθρου πιστοποιήθηκε η οξείδωση της 4,4'-διμεθυλ-2,2'-διπυριδίνης αρχικά σε 4'-μεθυλ-2,2'-διπυριδίν-4-καρβοξυαλδεύδη και μετά σε 4'-μεθυλ-2,2'-διπυριδίν-4-καρβοξυλικό οξύ, αφού παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές ταινίες δόνησης τάσης των δεσμών CH=O και C=O στα 1702 και 1712 cm⁻¹ αντίστοιχα. Στον Πίνακα 6 που ακολουθεί παρουσιάζονται και αποδίδονται οι χαρακτηριστικές ταινίες των 4'-μεθυλ-2,2'-διπυριδίν-4-καρβοξυαλδεύδης και 4'-μεθυλ-2,2'-διπυριδίν-4-καρβοξυλικού οξέος.

Πίνακας 6. Χαρακτηριστικές ταινίες IR των 4-CHO-4'-Mebpy και 4-CO₂H-4'-Mebpy.

	C=O	CH=O	C=C	C=N
4-CHO-4'-Mebpy		1702	1605	1596
4-CO ₂ H-4'-Mebpy	1712		1602	1560

Στο Γράφημα 4 φαίνεται τμήμα του φάσματος υπερόθρου του υποκαταστάτη 4-CO₂H-4'-Mebpy με την χαρακτηριστική ταινία δόνησης τάσης του δεσμού C=O.



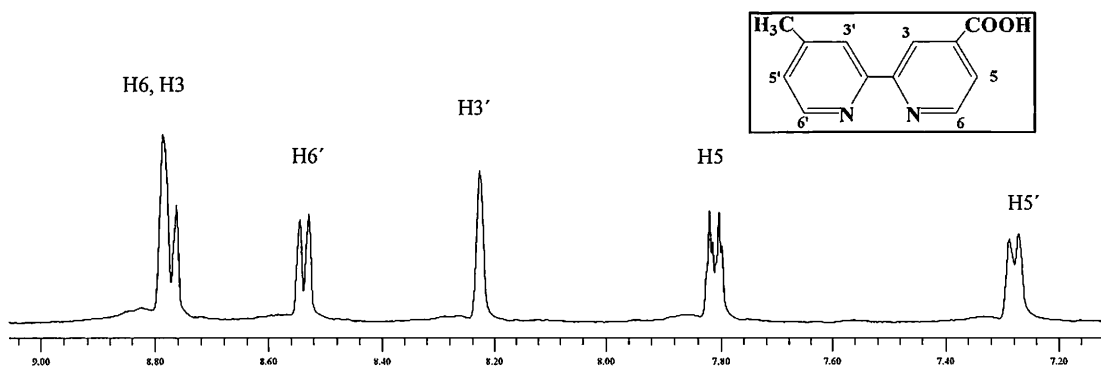
Γράφημα 4. Φάσμα υπερόθρου του υποκαταστάτη 4-CO₂H-4'-Mebpy.

2.3.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ N.M.R ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ 4-CO₂H-4'-Mebpy

Παρακάτω παρουσιάζονται οι χημικές μετατοπίσεις όλων των πρωτονίων που παρατηρούνται στα φάσματα ¹H-NMR των ενώσεων, που προκύπτουν κατά τη σύνθεση του υποκαταστάτη 4-CO₂H-4'-Mebpy.

Πίνακας 7. Χημικές μετατοπίσεις όλων των πρωτονίων κατά τη σύνθεση του 4-CO₂H-4'-Mebpy.

Ένωση	Πρωτόνια					
	CH ₃	CHO	H3	H3'	H5 H5'	H6 H6'
4,4'-Me ₂ bpy (dmsο-d ₆)	2.43(s)			8.54(s)	7.14(d)	8.24(d)
4-CHO-4'- Mebpy (CDCl ₃)	2.47(s)	10.19 (s)	8.83 8.28(s)		7.72 7.20(d)	8.90 8.58(d)
4-CO ₂ H-4'- Mebpy (dmsο-d ₆)	2.39(s)		8.75 8.22(s)		7.81 7.28(d)	8.78 8.54(d)

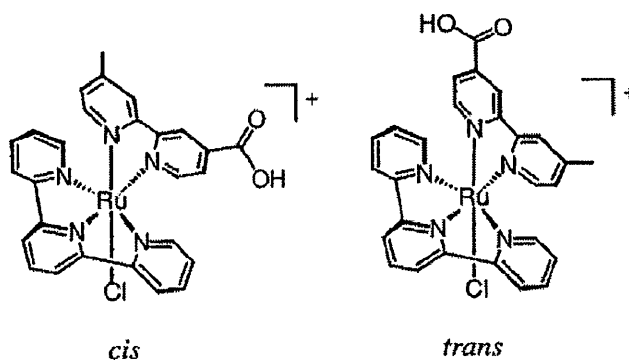


Γράφημα 5. Τμήμα του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ του υποκαταστάτη 4-CO₂H-4'-Mebpy.

Στο παραπάνω γράφημα (Γράφημα 5) παρουσιάζεται μέρος του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ του καρβοξυ-υποκαταστάτη 4-CO₂H-4'-Mebpy καθώς και η αρίθμηση των πρωτονίων των δυο πυριδινικών δακτυλίων.

Διαπιστώθηκε η εκλεκτική οξείδωση της μιας μόνο μεθυλομάδας καθώς τα πρωτόνια των δύο πυριδινικών δακτυλίων της διπυριδίνης δεν εμφανίζονται ισοδύναμα αφού το χημικό τους περιβάλλον δεν είναι πλέον το ίδιο. Επίσης, εμφανίζεται μια ταινία συντονισμού της μεθυλομάδας στα 2.39 ppm μετατοπισμένη κατά 0.04 ppm σε σύγκριση με τον υποκαταστάτη 4,4'-διμεθυλ-2,2'-διπυριδίνη.

2.4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ $[\text{Ru}(\text{terpy})(4\text{-CO}_2\text{H-4'-Mebpy})\text{Cl}]^+\text{Cl}$



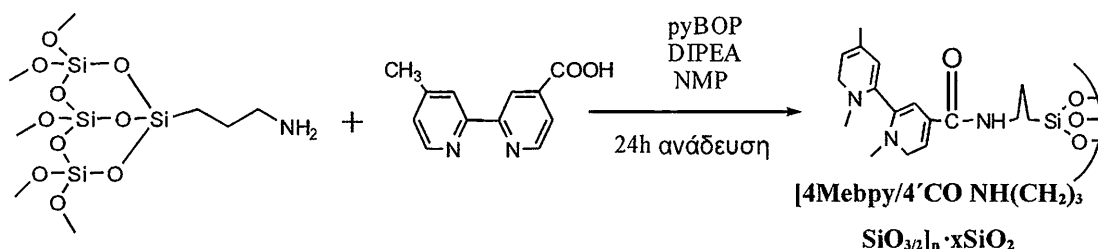
Σχήμα 24. Το σύμπλοκο $[\text{Ru}(\text{terpy})(4\text{-CO}_2\text{H-4'-Mebpy})\text{Cl}]^+\text{Cl}$.

Σε αιώρημα από 1 g $[\text{Ru}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$ (2.26 mmol) και 485.9 mg 4-CO₂H-4'-Mebpy (2.26 mmol) σε 100 ml απόλυτης αιθανόλης-νερού (75%-25%) προστίθενται 100 mg LiCl και 100 μl Et₃N. Ακολουθεί θέρμανση με αναρροή στους 100°C για 4h. Μετά το τέλος της θέρμανσης πραγματοποιείται διήθηση εν θερμώ και εξάτμιση της

αιθανόλης. Το χλωριούχο άλας του συμπλόκου $[\text{Ru}(\text{terpy})(4\text{-CO}_2\text{H-4'-Mebpy})\text{Cl}]^+$ σχηματίζεται με προσθήκη περίσσειας (~100 ml) ακετόνης στους 4 °C για 12 h. Στη συνέχεια το διάλυμα διηθείται και το ιώδες ίζημα πλένεται με ακετόνη, διαιθυλαιθέρα και ξηραίνεται.

2.5. ΣΥΖΕΥΞΗ ΤΟΥ 4'-ΜΕΘΥΛ-2,2'-ΔΙΠΥΡΙΔΙΝΗ-4-ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΕ ΠΡΟΠΥΛΑΜΙΝΗ ΠΥΡΙΤΙΑ

Σε 200mg $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}]_p \cdot n\text{SiO}_2$ προστίθενται (σε αναλογία 1:4) 340mg 4-CO₂H-4'-Mebpy. Στη συνέχεια στο αιώρημα προστίθενται 852mg pyBOP (benzotriazol-1-yl-oxytripyrrolidinophosphonium hexafluorophosphate), 528μl DIPEA (N,N-δισοπροπυλαιθυλαμίνη) καθώς και ~1ml NMP (N-μεθυλ-2-πυρολιδόνη). Ακολουθεί ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια γίνεται διήθηση και πλύση με NMP, και ξήρανση με αιθανόλη και μεθανόλη.



Σχήμα 25. Σύζευξη της 4-CO₂H-4'-Mebpy με την τροποποιημένη με προπυλαμίνη πυριτία $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}]_p \cdot n\text{SiO}_2$.

2.5.1. KAISER TEST

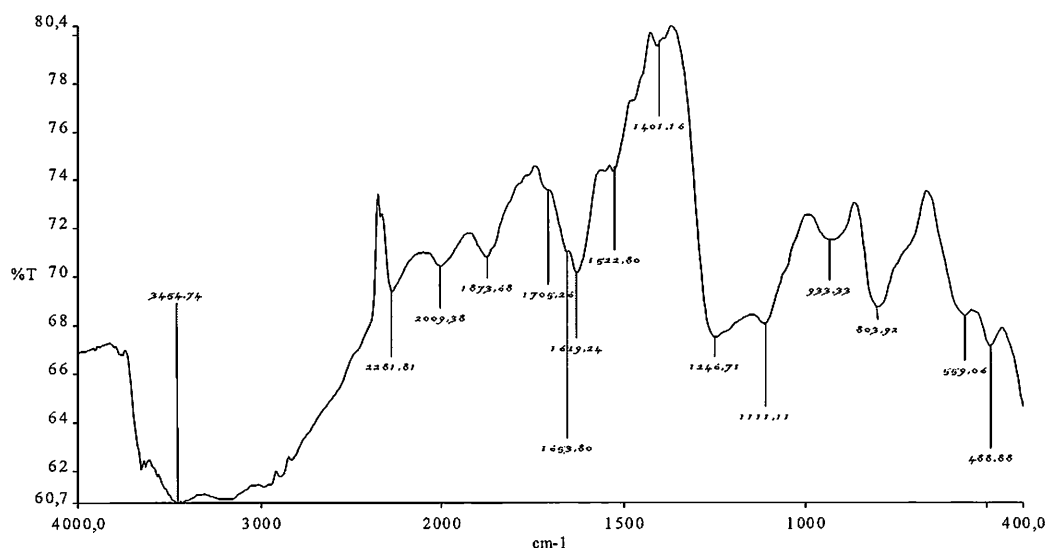
Το τεστ Kaiser ως γρήγορος τρόπος ανίχνευσης ελεύθερων αμινο-ομάδων [141], χρησιμοποιείται κατά κόρον στην πεπτιδική σύνθεση υποδεικνύοντας την ύπαρξη ή όχι ανεπαρκούς σύζευξης. Τα συστατικά του είναι α) Διάλυμα Νινοδρίνης 6% σε Αιθανόλη. 1×50 ml, β) Διάλυμα Φαινόλης ~80% σε Αιθανόλη. 1×50 ml, γ) Διάλυμα κυανιούχου καλίου σε Πυριδίνη. 1×50 ml.

Το τεστ έγινε σε αιώρημα του υλικού $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}]_p \cdot n\text{SiO}_2$, το οποίο χρωματίστηκε έντονα υποδηλώνοντας την ύπαρξη ελεύθερης αμινο-ομάδας (-NH₂). Μετά την σύζευξη του 4'-μεθυλ-2,2'-διπυριδίν-4-καρβοξυλικού οξέος το αιώρημα του

υλικού $[4\text{Mebry}/4'\text{CO NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}]_n \cdot x\text{SiO}_2$ δεν χρωματίζεται καθόλου υποδεικνύοντας τη μη ύπαρξη ελεύθερων αμινο-ομάδων.

2.5.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΤΟΥ $[4\text{Mebry}/4'\text{CO NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}]_n \cdot x\text{SiO}_2$

Η ύπαρξη της κορυφής στα 1705 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού $\text{C}=\text{O}$, πιστοποιώντας τη σύνδεση του $4\text{-CO}_2\text{H-4'-Mebry}$ με την αμινοαμάδα $-\text{NH}_2$ του τροποποιημένου υλικού $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}]_p \cdot v\text{SiO}_2$ και την παρασκευή του μετατροποποιημένου υλικού $[4\text{Mebry}/4'\text{CO NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}]_n \cdot x\text{SiO}_2$. Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται και αποδίδονται οι σημαντικότερες κορυφές του φάσματος συνοπτικά.



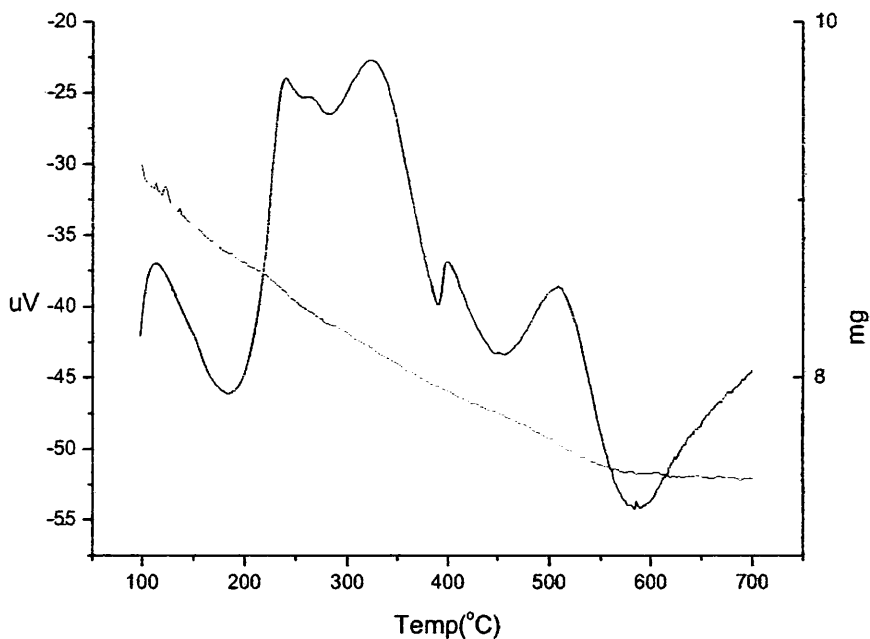
Γράφημα 6. Φάσμα υπερύθρου $[4\text{Mebry}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}]_n \cdot x\text{SiO}_2$

Πίνακας 8. Χαρακτηριστικές ταινίες IR

Κορυφή (cm^{-1})	Ανάλυση
3456	Δονήσεις τάσης $\nu(\text{N-H})$.
1705	Δονήσεις τάσης $\nu(\text{C=O})$.
1653	Δονήσεις τάσης $\nu(\text{C=C})$.
1629	Υποδηλώνει παρουσία H_2O και αποδίδεται σε δεσμούς $\delta(\text{OH})$.
1522	Δονήσεις τάσης των δεσμών C-N .
1401	Δονήσεις κάμψης $\delta(\text{C-C})$.
1246	Ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si .
1111	Δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H των δακτυλίων.
802	Δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si .
492	Δονήσεις αιώρησης δεσμού Si-O-Si .

2.5.3. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΥΛΙΚΟΥ [4Mebpy/4'CO NH(CH₂)₃SiO_{3/2}]_n·xSiO₂

Η καμπύλη TG-DTA του τροποποιημένου υλικού [4Mebpy/4'CO NH(CH₂)₃SiO_{3/2}]_n·xSiO₂ ελήφθη σε θερμοκρασία από 30-700°C με ροή οξυγόνου, γράφημα 7.

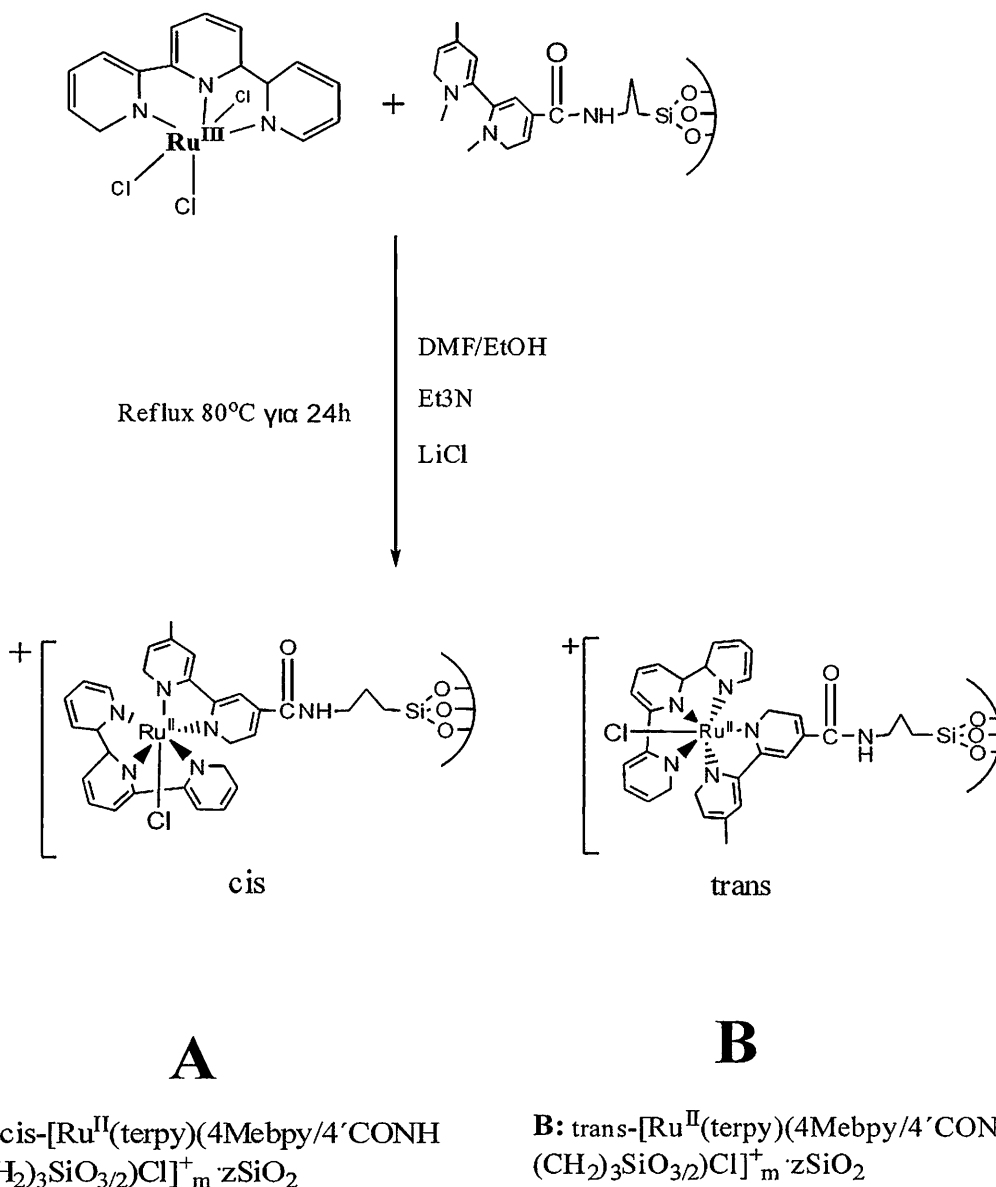


Γράφημα 7. Η TG-DTA καμπύλη του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη
[4Mebpy/4'CO NH(CH₂)₃SiO_{3/2}]_n·xSiO₂

Στο διάγραμμα TG-DTA του τροποποιημένου υλικού παρατηρούμε την εμφάνιση εξώθερων καμπύλων σε θερμοκρασία 310°C περίπου. Η ελάττωση του βάρους που παρατηρείται κατά τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται στην αποδόμηση του οργανικού υποκαταστάτη. Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 14.0% και αντιστοιχεί στην συνολική ποσότητα του οργανικού υποκαταστάτη που έχει ακινητοποιηθεί στην επιφάνεια της πυριτίας.

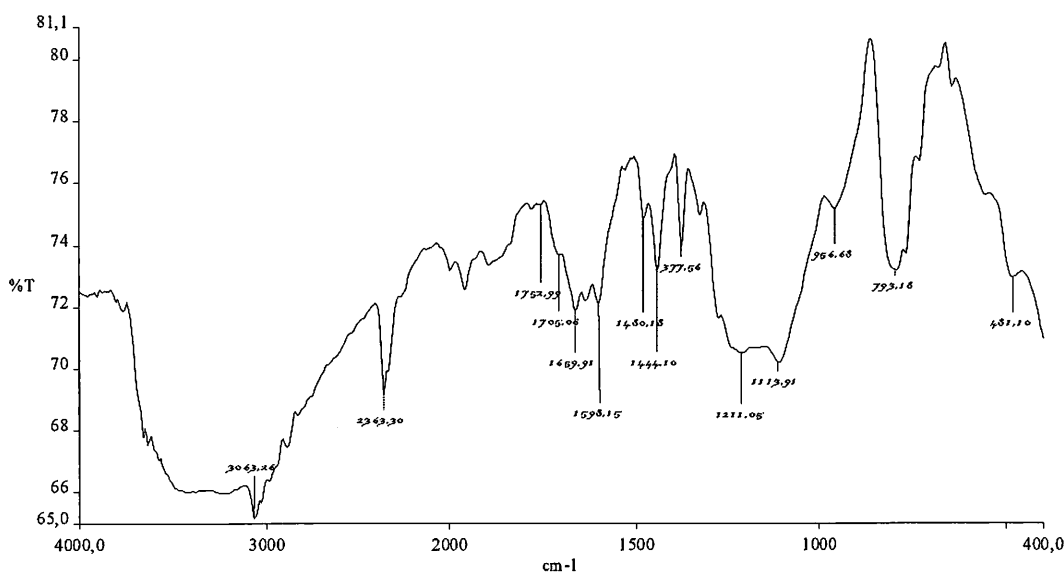
2.6. ΣΥΝΘΕΣΗ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$

Σε μια σφαιρική φιάλη που περιέχει, 200mg του $[\text{4Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}]_n \cdot x\text{SiO}_2$, 110mg $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{terpy})\text{Cl}_3$ και 10 με 20mg LiCl (σε περίσσεια) προστίθενται σε αναλογίες 3:1 DMF/EtOH (4.5 /1.5, συνολικά 6ml) και 60μl Et_3N . Ακολουθεί θέρμανση με αναρροή στους 80°C για 24 ώρες και στη συνέχεια αφού το μίγμα έχει κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, γίνεται διήθηση, πλύσεις με DMF (διμεθυλ-φορμαμίδιο) και ξήρανση με αιθανόλη, μεθανόλη και διαιθυλαιθέρα.



Σχήμα 26. Το υποστηριγμένο σύμπλοκο Ρουθηνίου (cis και trans ισομερή).

2.6.1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΤΟΥ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CO NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$



Γράφημα 8. Φάσμα υπερέυθρου του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CO NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται και αποδίδονται οι βασικές κορυφές του φάσματος IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CO NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$. Έτσι η φασματοσκοπία υπερέυθρου υποδεικνύει την δέσμευση του συμπλόκου ρουθηνίου $\text{Ru}(\text{terpy})\text{Cl}_3$ στην επιφάνεια της μετατροποποιημένης πυριτίας.

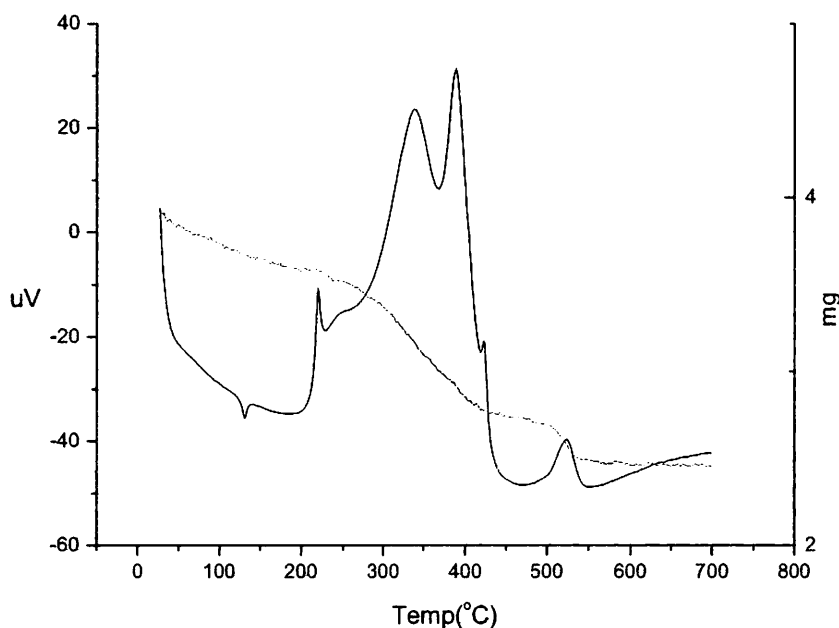
Πίνακας 9. Χαρακτηριστικές ταινίες IR και οι αποδόσεις τους.

Κορυφή (cm^{-1})	Ανάλυση
3063	Δονήσεις στρέψης δεσμού N-H.
1705	Δονήσεις τάσης $\nu(\text{C}=\text{O})$ (μετατοπισμένη).
1659	Δονήσεις τάσης $\nu(\text{C}=\text{C})$ (μετατοπισμένη).
1598	Δονήσεις τάσης των δεσμών C-N.
1444	Δονήσεις κάμψης δεσμών C-C.
1215	Ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si.
1111	Δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H των δακτυλίων.
956	Δονήσεις δεσμού Si-OH.
790	Συμμετρικές δον. τάσης δεσμού Si-O-Si.
484	Δονήσεις αιώρησης δεσμού Si-O-Si.

2.6.2. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΥΛΙΚΟΥ



Η καμπύλη TG-DTA του τροποποιημένου υλικού $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία από 30-700°C με ροή οξυγόνου, Γράφημα 9.



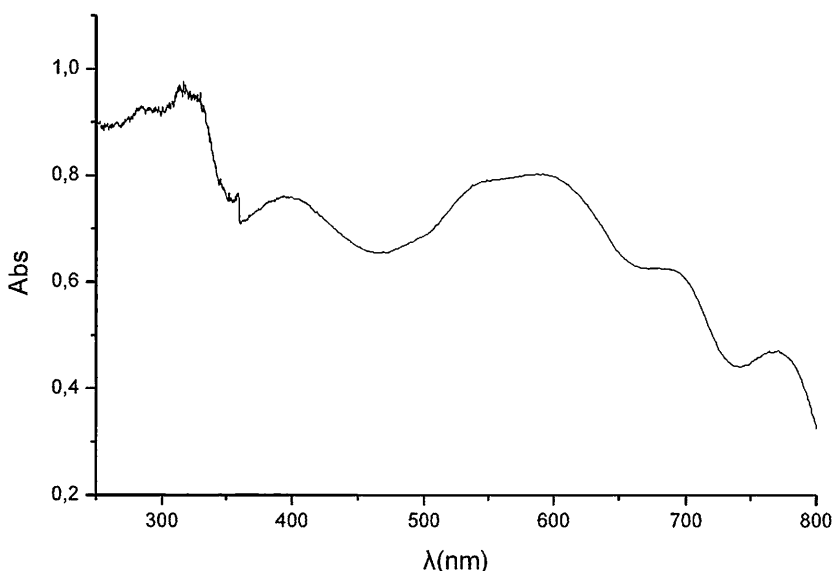
Γράφημα 9. Η TG-DTA καμπύλη του υλικού $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$

Στο διάγραμμα TG-DTA του τροποποιημένου υλικού παρατηρούμε την εμφάνιση εξώθερμων καμπύλων στους 330°C και 390°C περίπου. Η ελάττωση του βάρους που παρατηρείται κατά τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται στην αποδόμηση του οργανικού υποκαταστάτη. Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 19.0% και αντιστοιχεί στην συνολική ποσότητα του οργανικού φορτίου που έχει ακινητοποιηθεί στην επιφάνεια της πυριτίας.

2.6.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (DRS) ΤΟΥ



Το φάσμα υπεριώδους του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$ που δίνεται στο γράφημα 10, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (diffuse reflectance).



Γράφημα 10. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$.

Στο γράφημα 10 εμφανίζεται μία ταινία στα 274nm που αντιστοιχεί σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μετάπτωση του πολυπυριδινικού υποκαταστάτη (terpy). Η ταινία στα 350nm αποδίδεται σε μετάπτωση $d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{terpy})$, ενώ στα 329nm αποδίδεται σε μεταπτώση $d_{\pi}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$). Στην περιοχή του ορατού οι κορυφές στα 400nm και στα 580nm αποδίδονται σε μεταπτώσεις $\pi \rightarrow t_{2g}$ των πολυπυριδιλικών δακτυλίων στο ρουθίνιο [138].

3. ΚΑΤΑΛΥΣΗ

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τόσο τα σύμπλοκα ρουθηνίου $Ru^{III}(terpy)Cl_3$, $[Ru^{II}(terpy)(4-CO_2H-4'-Mebrpy)Cl]^+Cl^-$ (cis και trans) καθώς και το υποστηριγμένο σύμπλοκο $[Ru^{II}(terpy)(4Mebrpy/4'CONH(CH_2)_3SiO_{3/2})Cl]^+_m \cdot zSiO_2$ δοκιμάστηκαν σαν καταλύτες οξείδωσης παρουσία διαφόρων οξειδωτικών στην εποξείδωση διαφόρων αλκενίων. Χρησιμοποιήθηκαν ήπια οξειδωτικά μέσα όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το τεταρτοταγές βούτυλο υπεροξείδιο του υδρογόνου (t-BuOOH) καθώς και το πιο ισχυρά όπως το υπεριοδικό τετρα-βουτυλ-αμμώνιο. Διαλύτες που εξετάστηκε η συμπεριφορά τους στα καταλυτικά πειράματα ήταν η τεταρτοταγής βουτανόλη (t-BuOH) και η τεταρτοταγής αμυλ-αλκοόλη (t-Amyl alcohol). Η ανάλυση των προϊόντων του μίγματος της αντίδρασης έγινε με αέρια χρωματογραφία (GC-MS). Ο ποσοτικός και ποιοτικός έγινε με συγκριτικά πειράματα πιθανών προϊόντων που αυτά οδήγησαν στην εύρεση συντελεστών μετατροπής της φαινομενικής απόδοσης των προϊόντων προς την πραγματική.

Οι συντελεστές οι οποίοι προέκυψαν από αυτά τα συγκριτικά πειράματα δίνονται στον πίνακα 10.

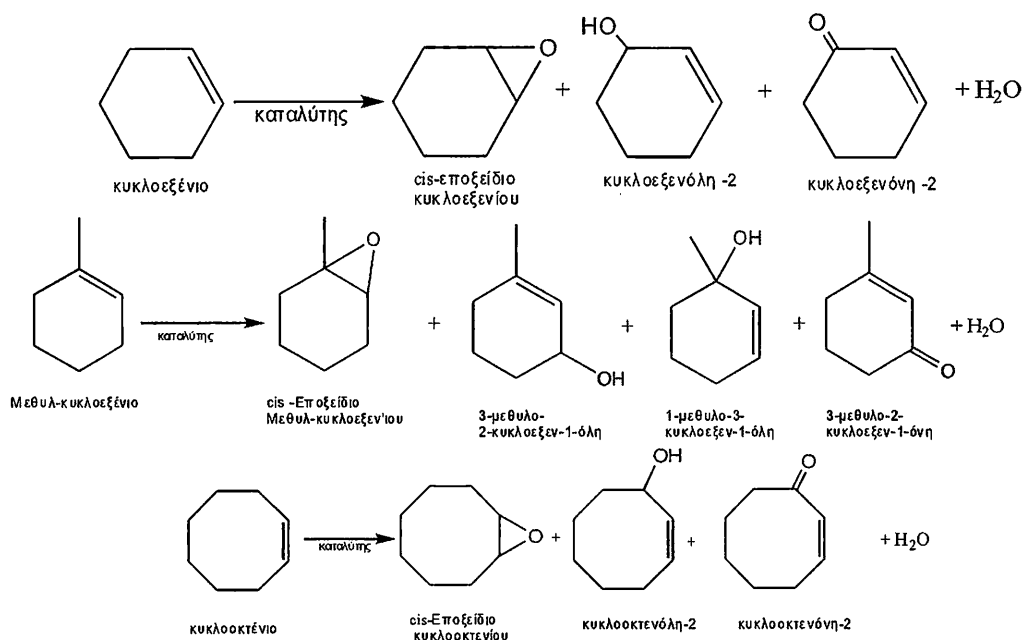
Πίνακας 10. Συντελεστές συγκριτικών πειραμάτων.

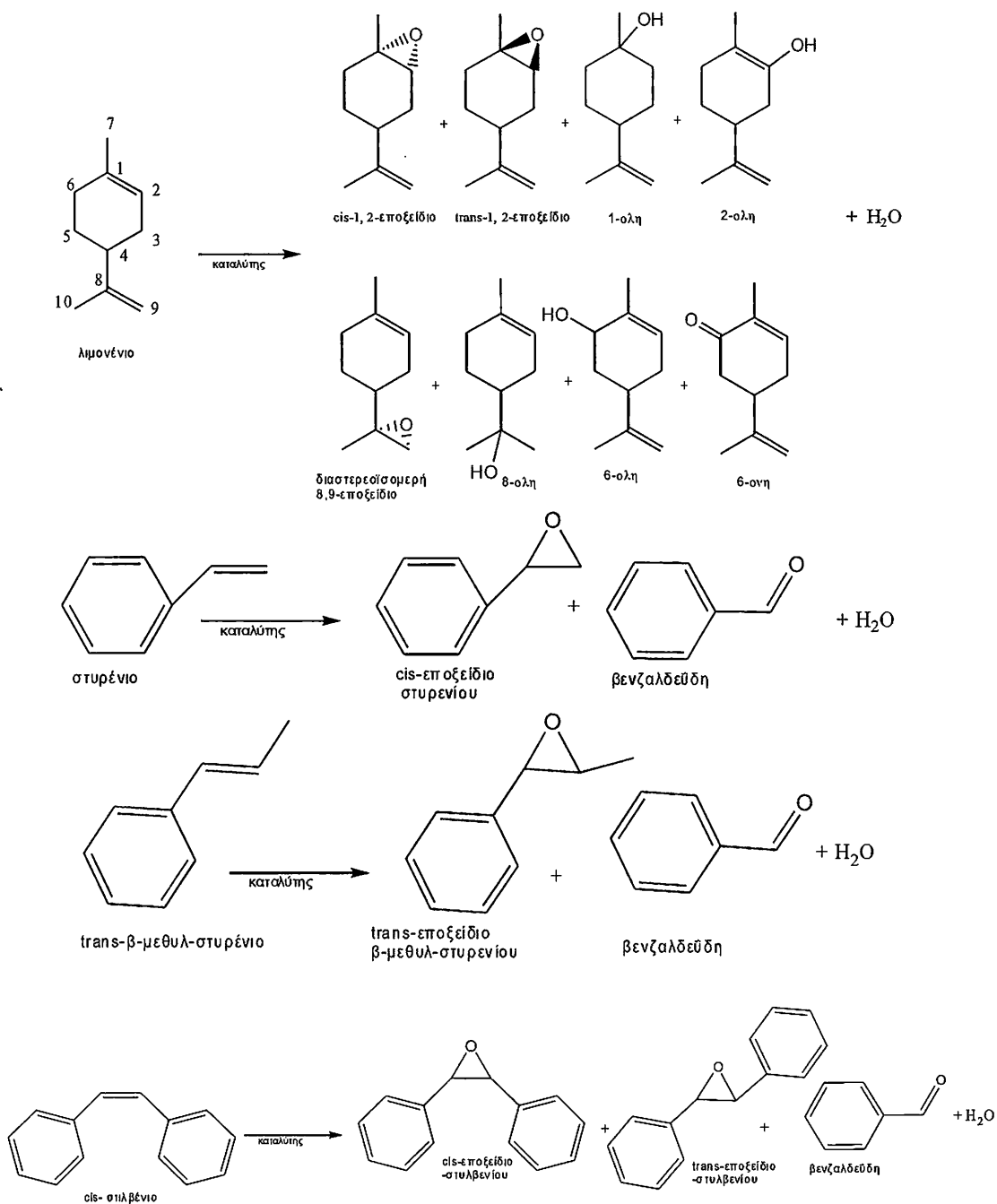
Πρότυπη Ένωση / Ένωση αναφοράς	Συντελεστές
Εποξείδιο κυκλοξενίου / ακετοφαινόνη	0,70
Κυκλοξενόλη / ακετοφαινόνη	0,75
Κυκλοξενόνη / ακετοφαινόνη	0,64
Εποξείδιο κυκλοοκτενίου/ ακετοφαινόνη	1,09
3-μεθυλ-2κυκλοξεν-1-όλη/ακετοφαινόνη	0,29
1-μεθυλ-3κυκλοξεν-1-όλη/ακετοφαινόνη	0,72
3-μεθυλ-2κυκλοξεν-1-όνη/ακετοφαινόνη	0,75
Εποξείδιο λιμονενίου / ακετοφαινόνη	1,47
Εποξείδιο στυρενίου / Βρωμοβενζόλιο	1,25
Βενζαλδεΰδη / βρωμοβενζόλιο	1,35
Βενζαλδεΰδη / ακετοφαινόνη	0,84
Εποξείδιο cis-στυλβενίου/βρωμοβενζόλιο	1,16
Κυκλοξενόλη / ακετοφαινόνη	1,48
Κυκλοξενόνη / ακετοφαινόνη	1,20

Η καταλυτική μελέτη οξείδωσης των αλκενίων έγινε σε γυάλινο αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης (batch reactors). Για κάθε οξειδωτικό ακολουθήθηκε διαφορετική μεθοδολογία προσθήκης του έτσι για το H_2O_2 : αρχικά

τοποθετήθηκε ο διαλύτης και ακολούθησε διαδοχική προσθήκη του υποστρώματος, του εσωτερικού προτύπου, έπειτα προστέθηκε αργά το H₂O₂ (30% κ.β. σε υδατικό διάλυμα) αραιωμένο 1:30 κ.ό στον εκάστοτε διαλύτη ενώ τελικά προστίθεντο ο καταλύτης. Ανάλογα για το t-BuOOH : αρχικά τοποθετήθηκε ο διαλύτης και ακολούθησε διαδοχική προσθήκη του υποστρώματος, του εσωτερικού προτύπου, έπειτα προστέθηκε αργά το t-BuOOH ως έχει και ακολούθησε προσθήκη του καταλύτη. Τα αντιδράσματα υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου, ελέγχθηκαν ως προς τη δραστηριότητά τους σε χρονικά διαστήματα 24 και 48 ωρών.

Εν συνεχεία μέσω διαδοχικών πειραμάτων εντοπιστήκαν οι ευνοϊκότερες αναλογίες τόσο για την t-BuOH όσο και για την t-Amyl Alcohol. Ακολούθως στις βέλτιστες συνθήκες που προκύπτουν από τα παραπάνω πειράματα, μελετήθηκε η χρόνος αντίδρασης ενός ενδεικτικού αλκενίου (cis-κυκλοοκτενίου). Ως υποστρώματα στις αντιδράσεις οξείδωσης χρησιμοποιήθηκαν κυκλοεξένιο, μεθυλ-κυκλοεξένιο, κυκλοοκτένιο, λιμονένιο, στυρένιο, μεθυλ-στυρένιο, cis-στυλβένιο. Στο σχήμα 27 παρουσιάζονται οι καταλυτικές αντιδράσεις δίνοντας και όλα τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν.





Σχήμα 27. Καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης διαφόρων αλκενίων και αλκανίων

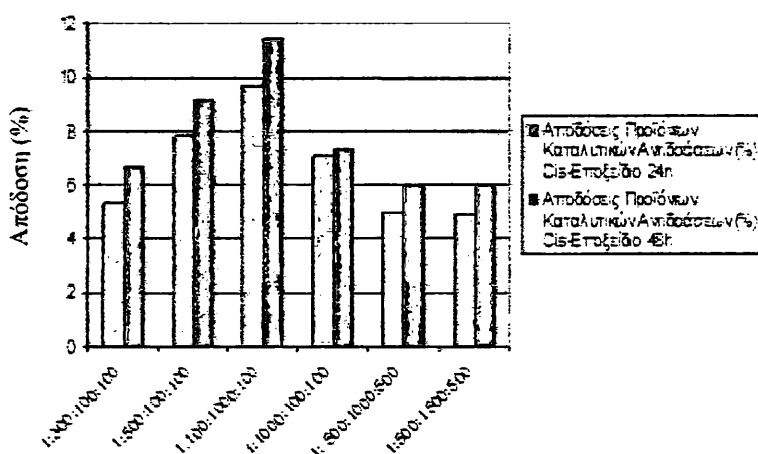
3.2. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ $[Ru^B(terpy)](4Mebpy/4'CONH(CH_2)_3SiO_{3/2})Cl]^{+}_m \cdot zSiO_2$ ΜΕ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΤΟ H_2O_2

3.2.1. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Για να βρεθούν οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων όπου μεταβάλλονταν η αναλογία του οξειδωτικού ως προς το υπόστρωμα και αντίστροφα στους διαλύτες t-BuOH και t-Amyl-OH. Σαν υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε, το κυκλοοκτένιο. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δίνονται στους πίνακες 11 και 12 καθώς και στα σχήματα 28 και 29.

Πίνακας 11. Απόδοση καταλυτικής οξείδωσης κυκλοοκτενίου, για μεταβαλλόμενες ποσότητες οξειδωτικού και υποστρώματος^a.

Αναλογίες (μmol) ^b	Αποδόσεις Προϊόντων Καταλυτικών Αντιδράσεων (%)	
	Cis-Εποξείδιο	
	24h	48h
1:300:100:100	5,3	6,7
1:500:100:100	7.8	9.1
1:100:1000:100	9.7	11.4
1:1000:100:100	7.07	7.3
1: 500:1000:500	5	6
1:500:1500:500	4.86	6



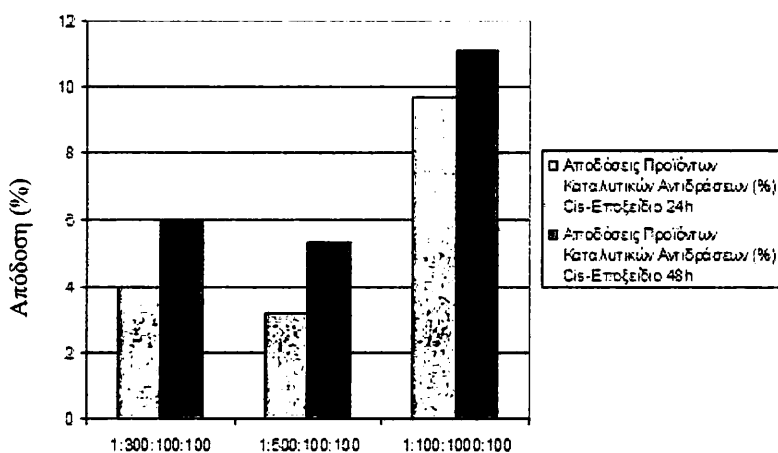
Σχήμα 28. Επίδραση οξειδωτικού σε αντιδράσεις καταλυτικής οξείδωσης για διάφορες ποσότητες υποστρώματος^a

^a Συνθήκες: Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε *t*-BuOH και ως οξειδωτικό H_2O_2 . Η καταλυτική αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο.

^β Οι αναλογίες αναφέρονται σε μmol και αντιπροσωπεύουν αναλογία καταλύτη: οξειδωτικό: υπόστρωμα : αναφορά.

Πίνακας 12. Απόδοση καταλυτικής οξείδωσης κυκλοοκτενίου, για μεταβαλλόμενες ποσότητες οξειδωτικού και υποστρώματος^a.

Αναλογίες (μmol) ^β	Αποδόσεις Προϊόντων Καταλυτικών Αντιδράσεων (%)	
	Cis-Εποξειδίο	
	24h	48h
1:300:100:100	4	6
1:500:100:100	3.22	5.31
1:100:1000:100	9.7	11.12



Σχήμα 29. Επίδραση οξειδωτικού σε αντιδράσεις καταλυτικής οξείδωσης για μεταβαλλόμενες τιμές υποστρώματος^a

^a Συνθήκες: Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε *t*-Amyl-OH και ως οξειδωτικό H_2O_2 . Η καταλυτική αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο.

^β Οι αναλογίες αναφέρονται σε μmol και αντιπροσωπεύουν αναλογία καταλύτη: H_2O_2 : υπόστρωμα: αναφορά.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρούμε ότι και με τους δύο διαλύτες (*t*-BuOH και *t*-Amyl Alcohol) είχαμε καλύτερες αποδόσεις για την αναλογία συνθηκών 1:100:1000:100 (καταλύτης:οξειδωτικό:υπόστρωμα:αναφοράς). Έτσι στα

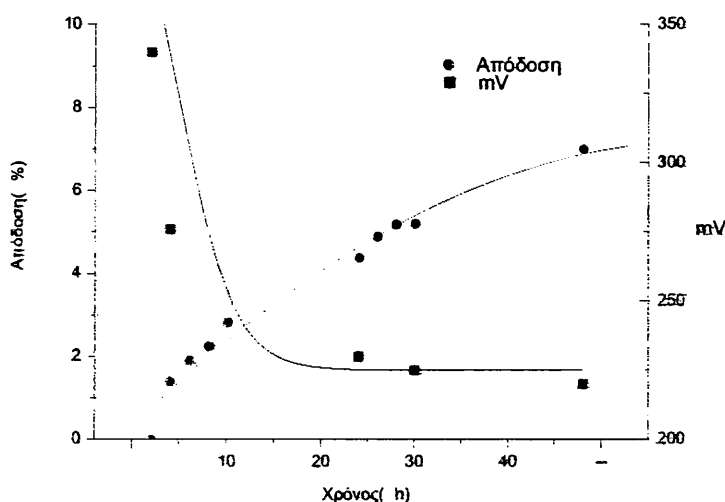
παρακάτω αποτελέσματα που παρουσιάζονται, χρησιμοποιούνται αυτές οι αναλογίες.

3.2.2. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΡΑΣΗΣ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ

Ελέγχθηκε επίσης η προσθήκη του οξικού αμμωνίου ως συγκαταλύτη, σαν μέσο παρέμβασης στον μηχανισμό της κατάλυσης, το οποίο έδωσε μηδενικά αποτελέσματα για όλες τις αναλογίες που αναφέρονται στους παραπάνω πίνακες.

3.2.3. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΥΚΛΟΟΚΤΕΝΙΟΥ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_{\text{m}} \cdot z\text{SiO}_2$

Στο γράφημα 11 παρουσιάζεται συγκριτικά η χρονική εξέλιξη της απόδοσης της αντίδρασης οξειδωσης του κυκλοοκτενίου και το δυναμικό του διαλύματος (E_b) της αντίδρασης σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές. Οι συνθήκες της αντίδρασης είναι 1:100:1000:100 (καταλύτης:οξειδωτικό:υπόστρωμα:αναφοράς) σε 900 μl διαλύτη t-BuOH.



Γράφημα 11. Διάγραμμα χρονικής εξέλιξης της απόδοσης της οξειδωσης κυκλοοκτενίου με καταλύτη $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_{\text{m}} \cdot z\text{SiO}_2$ παρουσία H_2O_2 καθώς και του δυναμικού του διαλύματος (E_b) της αντίδρασης σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές.

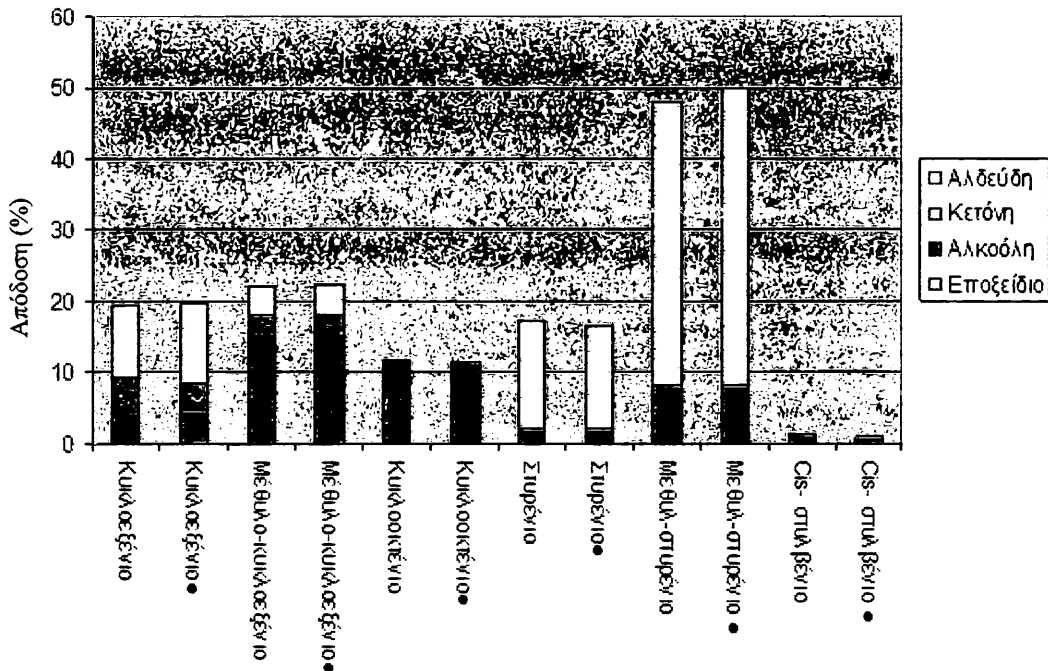
Διαπιστώνουμε ότι η διακοπή της παραγωγής του σχηματιζόμενου εποξειδίου σχετίζεται άμεσα με την πτώση του δυναμικού. Παρ' όλα αυτά, φαίνεται ότι η πτώση του δυναμικού είναι ταχύτερη της μείωσης της απόδοσης.

3.2.4. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΔΙΑΛΥΤΗ

Στην παράγραφο που ακολουθεί αναφέρονται τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν κατά την καταλυτική οξείδωση αλκενίων, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το ετερογενές υλικό $[Ru^{II}(terpy)(4Me bpy/4'CONH(CH_2)_3SiO_{3/2})Cl]^{+}_m \cdot zSiO_2$ χρησιμοποιώντας ως διαλύτες *t*-BuOH (900ml) και *t*-Amyl-OH (900ml) με H₂O₂ σε θερμοκρασία δωματίου. Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν σε αερόβιες συνθήκες (παρουσία ατμοσφαιρικού O₂). Η απόδοση της οξείδωσης των υποστρωμάτων κυκλοεξένιου, μεθυλ-κυκλοεξένιου, κυκλοοκτενίου, στυρενίου, μεθυλ-στυρενίου και *cis*-στυλβένιου παρουσιάζονται συγκριτικά στον πίνακα 13 που ακολουθεί.

Πίνακας 13. Καταλυτική οξείδωση αλκενίων σε αερόβιες συνθήκες με χρήση H₂O₂ ως οξειδωτικού.

Υπόστρωμα	Απόδοση (%) ^b							
	Εποξείδιο		Αλκοόλη		Κετόνη		Αλδεύδη	
	<i>t</i> -BuOH	<i>t</i> -Amyl alcohol	<i>t</i> -BuOH	<i>t</i> -Amyl alcohol	<i>t</i> -BuOH	<i>t</i> -Amyl alcohol	<i>t</i> -BuOH	<i>t</i> -Amyl alcohol
Κυκλοεξένιο ^a	4.6	4.6	4.8	4.0	10.1	11.1	0	0
Μέθυλο-κυκλοεξένιο ^a	16.06	16.06	2	2	4.1	4.3	0	0
Κυκλοοκτένιο ^a	11.7	11.4	0	0	0	0	0	0
Στυρένιο ^a	2	2	0	0	0	0	15.5	14.5
Μεθυλ-στυρένιο ^a	8	8	0	0	0	0	40	42
<i>Cis</i> -στυλβένιο ^a	1,2	1	0	0	0	0	0	0



Σχήμα 30. Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης^α της οξειδωσης αλκενίων, με διαλύτες t-BuOH και t-Amyl (•)^β, σε οξυγόνο, καταλυόμενες από το ετερογενές υλικό $[Ru^{II}(terpy)(4Me bpy/4' CONH(CH_2)_3SiO_{3/2})Cl]^+ \cdot zSiO_2$ παρουσία H_2O_2 .

^α Συνθήκες: καταλύτης: H_2O_2 : υπόστρωμα = 1:100:1000 μmol σε 900 μl t-BuOH και t-Amyl-OH σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο.

^β Βασίζεται στο οξειδωτικό, μετά από 48 ώρες αντίδρασης

^γ Συνολικά, το 15.5% για την αλδεύδη στο στυρένιο είναι βενζαλδεύδη

^δ Το εποξειδίο του cis-στυλβενίου είναι αποκλειστικά cis-εποξειδίο στολβενίου.

Παρατηρείται επίσης από τον Πίνακα 13, ότι τόσο η tert-Amyl-OH όσο και η tert-Butyl αλκοόλη διαμορφώνουν ίδιες συνθήκες, αφού και οι δύο είναι ελάχιστα πολικοί διαλύτες [135], με αποτέλεσμα να παρέχουν παρόμοια ποσοστά προϊόντων οξειδωσης. Ωστόσο συνηθίζεται να χρησιμοποιείται η πρώτη [135] λόγω του χαμηλού σημείου τήξης σε σχέση με την δεύτερη (25°C). Ωστόσο στα επόμενα αποτελέσματα έχει χρησιμοποιηθεί η δεύτερη.

3.3. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ $[Ru^{II}(terpy)(4Mebpy/4'CONH(CH_2)_3SiO_{3/2})Cl]^{+}_m \cdot zSiO_2$ ΜΕ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΤΟ *t*-BuOOH

3.3.1. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

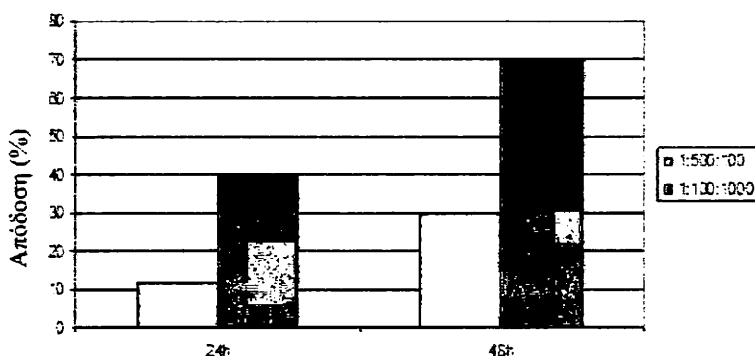
Γνωρίζοντας τις βέλτιστες αναλογίες (Πίνακας 11 και Πίνακας 12) πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων όπου μεταβάλλονταν η αναλογία του οξειδωτικού ως προς το υπόστρωμα με οξειδωτικό το *t*-BuOOH. Σαν υποστρώματα χρησιμοποιήθηκε το κυκλοοκτενίου, σαν καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το $[Ru^{II}(terpy)(4Mebpy/4'CONH(CH_2)_3SiO_{3/2})Cl]^{+}_m \cdot zSiO_2$ και τα αποτελέσματα που προέκυψαν δίνονται στον πίνακα 14 που ακολουθεί.

Πίνακας 14. Απόδοση καταλυτικής οξείδωσης κυκλοοκτενίου, για μεταβαλλόμενες ποσότητες οξειδωτικού και υποστρώματος^α

Αναλογίες (μmol)	Αποδόσεις Προϊόντων Καταλυτικών Αντιδράσεων (%)	
	Cis-Εποξείδιο	
	24h	48h
1:500:100	11.7	30
1 100:1000:100	40	70

^α Συνθήκες: Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε *t*-BuOH και ως οξειδωτικό το *t*-BuOOH. Η καταλυτική αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο.

^β Οι αναλογίες αναφέρονται σε μmol και αντιπροσωπεύουν αναλογία καταλύτη: *t*-BuOOH : υπόστρωμα : αναφορά.



Σχήμα 31. Επίδραση οξειδωτικού και υποστρώματος σε αντιδράσεις καταλυτικής οξείδωσης.

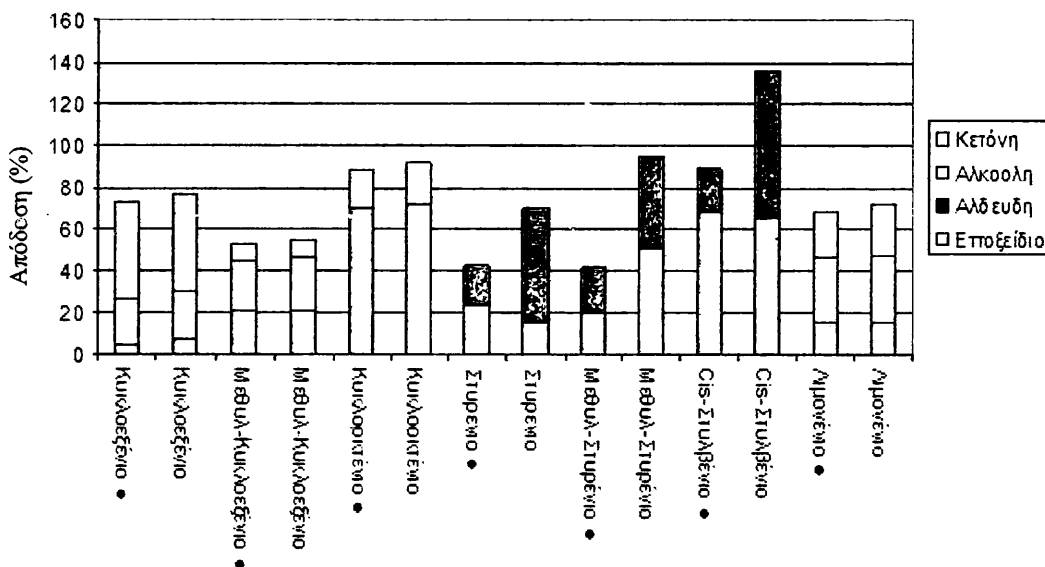
3.3.2. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ O₂ ΣΕ t-BuOH

Στην παράγραφο που ακολουθεί αναφέρονται τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν κατά την καταλυτική οξείδωση αλκενίων, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το ετερογενές υλικό [Ru^{II}(terpy)(4Me bpy/4'CONH(CH₂)₃SiO_{3/2})Cl]⁺_m · zSiO₂ σε διαλύτη t-BuOH (900ml). Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν σε αερόβιες συνθήκες παρουσία ατμοσφαιρικού O₂ καθώς και υπό ατμόσφαιρα N₂ για να διαπιστωθεί πιθανή επίδραση του O₂ στις καταλυτικές αντιδράσεις. Η απόδοση της οξείδωσης των υποστρωμάτων κυκλοεξένιου, μεθυλ-κυκλοεξένιου, κυκλοοκτενίου, στυρενίου, μεθυλ-στυρενίου, λιμονένιου και cis-στυλβένιου στις συνθήκες που προαναφέρθηκαν παρουσιάζονται συγκριτικά στον πίνακα 15 που ακολουθεί.

Πίνακας 15. Καταλυτική οξείδωση αλκενίων σε αερόβιες (παρουσία ατμοσφαιρικού O₂) και αναερόβιες (υπό ατμόσφαιρα N₂) παρουσία του t-BuOOH ως οξειδωτικού.

Υπόστρωμα	Απόδοση (%) ^b							
	Εποξείδιο		Αλκοόλη		Κετόνη		Αλδεύδη	
	Παρουσία O ₂	Υπό N ₂	Παρουσία O ₂	Υπό N ₂	Παρουσία O ₂	Υπό N ₂	Παρουσία O ₂	Υπό N ₂
Κυκλοεξένιο ^a	7.2 ^γ	5 ^γ	23.2 ^γ	22 ^γ	46.5 ^γ	46 ^γ	0	0
Μέθυλο- κυκλοεξένιο ^a	21 ^δ	21 ^δ	25 ^δ	24 ^δ	9.3 ^δ	8 ^δ	0	0
Κυκλοοκτένιο ^a	72 ^ε	70 ^ε	0	0	20 ^ε	18 ^ε	0	0
Στυρένιο ^γ	15 ^ζ	24 ^ζ	0	0	0	0	55 ^ζ	19 ^ζ
Μεθυλ- στυρένιο ^γ	20	20.5	0	0	0	0	44	21.5
Cis- στυλβένιο ^γ	66 ^θ	69 ^θ	0	0	0	0	70 ^θ	20 ^θ
Λιμονένιο ^a	15 ^ι	15 ^ι	32.35 ^ι	31.1 ^ι	25 ^ι	23 ^ι	0	0

Στο ιστόγραμμα που ακολουθεί δίνονται συγκριτικά οι αποδόσεις των χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων στις καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου και υπό ατμόσφαιρα αζώτου.



Σχήμα 32. Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης^α της οξειδωσης αλκενίων, σε αερόβιες συνθήκες ή υπό ατμόσφαιρα N₂(●)^β, καταλυόμενες από το ετερογενές [Ru^{II}(terpy)(4Mebpy/4'CONH(CH₂)₃SiO_{3/2})Cl]⁺_m·zSiO₂ παρουσία t-BuOOH.

^α Συνθήκες: καταλύτης:t-BuOOH:υπόστρωμα (1:100:1000) μmol σε 900ml διαλύτη σε θερμοκρασία δωματίου υπό τον ατμοσφαιρικό αέρα και υπό ατμόσφαιρας N₂. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο.

^β Βασίζεται στο οξειδωτικό, μετά από 48 ώρες αντίδρασης.

γ Όπου εποξείδιο είναι το Cyclohexen-epoxide, η αλκοόλη η cyclohexen-3ol και η κετόνη η cyclohexen-2-one

δ Όπου το εποξείδιο το 1-Methyl-1,2-cyclohexene oxide, η αλκοόλη η 3-Methyl-3-cyclohexen-1ol και η κετόνη η 3-methyl--2-cyclohexen-1-one

ε Όπου εποξείδιο είναι το cis-Cyclooctene epoxide, και η κετόνη η 2-cyclooctenone

ς Όπου εποξείδιο είναι το Epoxystyrene και η αλδεύδη η Βενζαλδεύδη

ζ Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βραμιοβενζολίου ως εσωτερικό πρότυπο.

η Όπου για το εποξείδιο του cis-στυλβενίου αντιστοιχεί για το cis- εποξείδιο και για το trans- εποξείδιο στυλβενίου (Σε Άζωτο : Όπου για το εποξείδιο του cis-στυλβενίου αντιστοιχεί σε για το cis- εποξείδιο και για το trans-εποξείδιο στυλβενίου). Η αλδεύδη που εμφανίζεται είναι αποκλειστικά βενζαλδεύδη

θ Συνολικά, το εποξείδιο λιμονενίου αντιστοιχεί για το cis-1,2, 13% και για το trans-1,2, 2%. Όπου 32,35% αλκοόλη λιμονενίου αντιστοιχεί 7% για -OH στη θέση-1, 9% για -OH στη θέση-2 και 16,35% για -OH στη θέση-6. Η μόνη κετόνη είναι αυτή που εμφανίζεται με την κετο-ομάδα στη θέση-6. (Σε Άζωτο : Όπου 31,1% αλκοόλη λιμονενίου αντιστοιχεί 8% για -OH στη θέση-1, 5,1% για -OH στη θέση-2 και 18,0% για -OH στη θέση-6. Η μόνη κετόνη είναι αυτή που εμφανίζεται με την κετο- ομάδα στη θέση-6).

Από τα παραπάνω αποτελέσματα (πίνακας 15) παρατηρούμε ότι για ορισμένα υποστρώματα η συνολική απόδοση των προϊόντων σε αντιδράσεις οξειδωσης, παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου υπερβαίνει το 100%. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τις υψηλές τιμές απόδοσης σε προϊόντα οξειδωσης όπως οι κετόνες

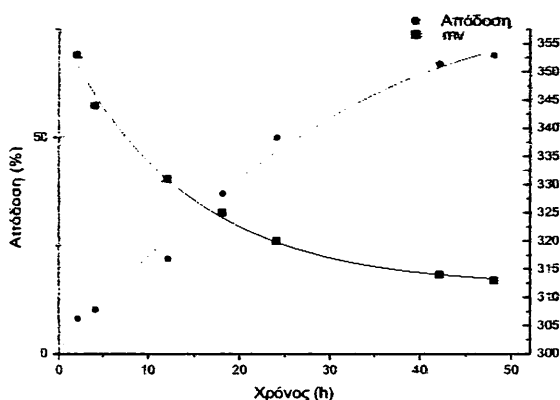
μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι στις καταλυτικές διεργασίες συμμετέχει σε κάποιον βαθμό ως οξειδωτικό το ατμοσφαιρικό O₂.

Το O₂ πιθανότατα ευνοεί την προώθηση των καταλυτικών αντιδράσεων και πέραν της κατανάλωσης του t-BuOOH που αποτελεί το βασικό οξειδωτικό. Έτσι σε αρκετά υποστρώματα είναι πιθανό να επιδρά στα προϊόντα της καταλυτικής αντίδρασης και να τα οδηγεί σε περαιτέρω οξείδωση, με αποτέλεσμα να παρατηρούμε υψηλά ποσοστά αλδευδών και κετονών σε σχέση με τις αντίστοιχες αλκοόλες και εποξειδία. Γενικότερα, σ' όλα τα υποστρώματα που ελέγχθηκαν κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες διαπιστώνεται ότι το ποσοστό των αλδευδών και των κετονών είναι αυτό που υφίσταται τη μεγαλύτερη μεταβολή, ενώ ταυτόχρονα παρατηρούμε ότι το ποσοστό του εποξειδίου υπό ατμόσφαιρα αζώτου είναι μεγαλύτερο ή ίδιο σε σχέση με τα αντίστοιχα ποσοστά υπό αερόβιες συνθήκες.

Έτσι στη συνέχεια όλα τα καταλυτικά πειράματα θα διεξάγονται στις βέλτιστες αναλογίες και κάτω από ατμόσφαιρα N₂.

3.3.3. ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Στο Γράφημα 12 παρουσιάζεται συγκριτικά η χρονική εξέλιξη της απόδοσης της αντίδρασης οξείδωσης του κυκλοοκτενίου και το δυναμικό του διαλύματος (E_h) της αντίδρασης σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές. Οι συνθήκες της αντίδρασης είναι 1:100:1000:100 (καταλύτης:οξειδωτικό:υπόστρωμα:αναφοράς) σε 900 μl διαλύτη t-BuOH.



Γράφημα 12. Διάγραμμα χρονικής εξέλιξης της απόδοσης της οξείδωσης κυκλοοκτενίου με καταλύτη [Ru^{II}(terpy)(4Me bpy/4' CONH(CH₂)₃SiO₃)Cl]_m·zSiO₂ παρουσία t-BuOOH υπό ατμόσφαιρα N₂ καθώς και του δυναμικού του διαλύματος (E_h) της αντίδρασης σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές.

3.3.4. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΣΥΝΕΧΟΜΕΝΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΤΑΛΥΤΗ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$

Η μελέτη ανακυκλωσιμότητας και σταθερότητας του καταλύτη $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$ έγινε μέσω μιας σειράς καταλυτικών πειραμάτων που βασίζονται σε συνεχόμενη προσθήκη του οξειδωτικού.

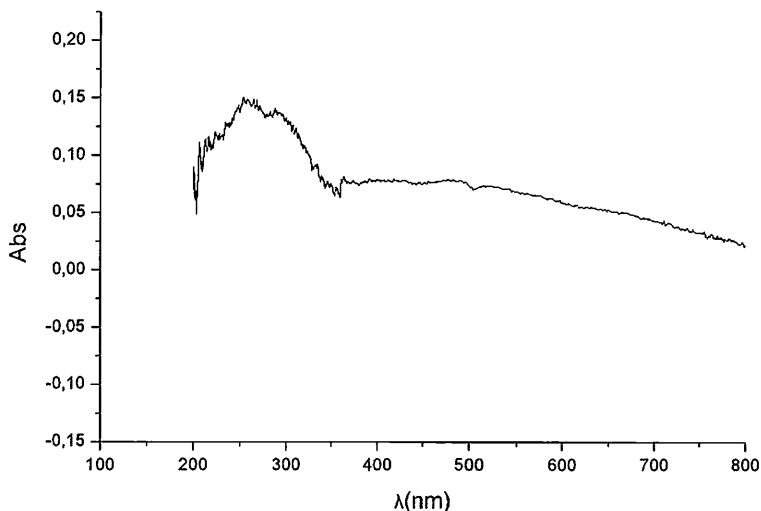
Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν σε διαλύτη t-BuOH συνολικού όγκου 900μl. Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το κυκλοοκτένιο με οξειδωτικό το t-BuOOH. Σημειώνεται ότι και εδώ τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό ατμόσφαιρα N_2 .

Με τον τρόπο αυτό προσπαθήσαμε να διερευνήσουμε το κατά πόσο ο καταλύτης μπορεί να συνεχίσει να λειτουργεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες προσθέτοντας νέες ποσότητες οξειδωτικού και να εξαχθούν συμπεράσματα για την σταθερότητά του. Τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης ήταν αρνητικά, καθώς δεν οδηγεί στο σχηματισμό νέων ποσοτήτων προϊόντων οξείδωσης.

3.3.5. ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΤΟΥ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$

Ο ετερογενής καταλύτης που απομονώθηκε από το μίγμα της αντίδρασης με φυγοκέντριση και πλύθηκε αρκετές φορές, τουλάχιστον έξι, με t-BuOH αφέθηκε για τουλάχιστον μία ώρα στους 60°C υπό κενό προς ξήρανση και επαναχρησιμοποιήθηκε σε νέα καταλυτική αντίδραση. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μελέτη ανακύκλωσης του ετερογενοποιημένου καταλύτη του $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$ με χρήση t-BuOOH σε t-BuOH σε υπόστρωμα κυκλοοκτενίου ήταν επίσης αρνητικά, καθώς δεν ανιχνεύθηκαν νέες ποσότητες προϊόντων οξείδωσης.

Για να διαπιστώσουμε την κατάσταση του ετερογενοποιημένου καταλύτη στο τέλος της καταλυτικής αντίδρασης, αυτός απομονώθηκε και μελετήθηκε με φασματοσκοπία UV-Vis στερεάς κατάστασης (DRS) (Γράφημα 13).



Γράφημα 13. Φάσμα UV-Vis στερεάς κατάστασης του καταλύτη $[Ru^{II}(terpy)(4Me\text{bpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$ μετά το τέλος της καταλυτικής αντίδρασης.

Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα του χρησιμοποιημένου (γράφημα 13) και μη (γράφημα 10) καταλύτη παρατηρούμε την εξαφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών στο δεύτερο, που αποδεικνύει την καταστροφή του ενεργού ετερογενούς καταλύτη.

3.3.6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Το $t\text{-BuOOH}$ έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλά μη αιμικά καταλυτικά συστήματα ως οξειδωτικό σε αντιδράσεις οξείδωσης αλκανίων και αλκενίων [140, 192, 193]. Εδώ χρησιμοποιήθηκε κυρίως λόγω της προστασίας που παρέχει η βουτυλ-ομάδα στην καταλυτική αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου από τον καταλύτη ρουθηνίου.

Στα σύμπλοκα σιδήρου προτείνεται η δημιουργία ενός δραστικού ενδιάμεσου της μορφής $L\text{Fe}^{III}\text{-OOBu}$, το οποίο στη συνέχεια μέσω μιας διαδικασίας ομολυτικής ή ετερολυτικής σχάσης του δεσμού O-O δημιουργεί ενδιάμεσα της μορφής $L\text{Fe}^{VI}=\text{O}$ και $\cdot\text{OBu-t}$ ή $L\text{Fe}^V=\text{O}$ και ^-OBu-t αντίστοιχα [142,143]. Κάτι ανάλογο προτείνουμε ότι συμβαίνει και στη δική μας περίπτωση, υποστηριζόμενο από το γεγονός ότι έχουν βρεθεί μικρές ποσότητες παραπροϊόντων τύπου A και B με χρήση κυκλοεξενίου ως υπόστρωμα, όπως αυτά απεικονίζονται στο σχήμα 34. Τα προϊόντα αυτά, πιθανότατα

αποτελούν προϊόντα προσθήκης στην αλλυλ-ρίζα του κυκλοεξενίου. Το Α πιθανότατα προκύπτει από αντίδραση της αλλυλ-ρίζας του κυκλοεξενίου με τη $\cdot\text{OOBu-t}$, ενώ το δεύτερο μετά από αντίδρασή της με την ρίζα $\cdot\text{OBu-t}$ [143].



Σχήμα 33. Παραπροϊόντα που ανιχνεύτηκαν με χρήση tert-BuOOH ως οξειδωτικού

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι τα παραπροϊόντα δεν μπορούν να ποσοτικοποιηθούν. Η ύπαρξή τους όμως μας δίνει χρήσιμες πληροφορίες για την μηχανιστική πορεία της αντίδρασης.

3.4. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$ ΜΕ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΤΟ ΥΠΕΡΙΩΔΙΚΟ ΤΕΤΡΑ-ΒΟΥΤΥΛΑ-ΑΜΜΩΝΙΟ

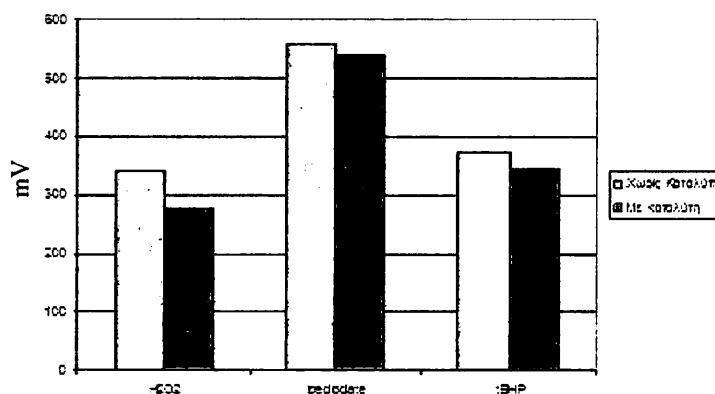
Πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων όπου μεταβάλλονταν η αναλογία του οξειδωτικού ως προς το υπόστρωμα με χρήση του οξειδωτικού υπεριοδικό τετρα-βουτυλ-αμμώνιο. Σαν υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το κυκλοοκτένιο, και καταλύτης το $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$. Επειδή το οξειδωτικό είναι αδιάλυτο στην $t\text{-BuOH}$, χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών $t\text{-BuOH}$ (800μl) και ακετόνης (100μl). Η απόδοση που βρέθηκε ήταν μηδενική για το υπόστρωμα αναφοράς.

Παρακάτω (πίνακας 16) παρατίθεται για τις βέλτιστες αναλογίες (1:100:1000:100) η μεταβολή του δυναμικού του διαλύματος (E_h) πριν και αμέσως μετά την προσθήκη του καταλύτη, για όλα τα οξειδωτικά.

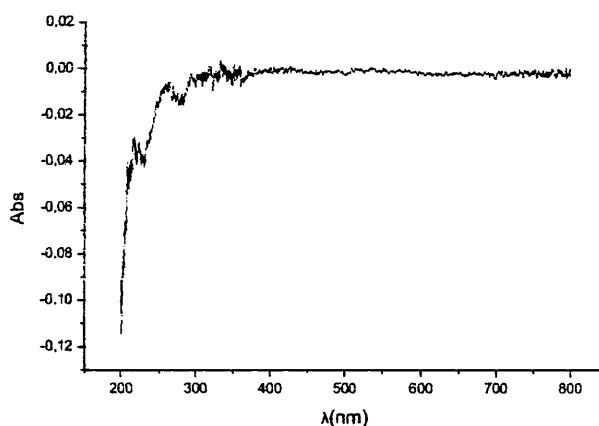
Πίνακας 16. Συγκριτικά η μεταβολή του δυναμικού του διαλύματος της αντίδρασης (E_h) πριν και αμέσως μετά την προσθήκη του καταλύτη.

	H_2O_2 (mV)	υπεριωδικό τετρα-βουτυλ-αμμώνιο (mV)	tBHP (mV)
Χωρίς Καταλύτη	340	560	374
Με καταλύτη	276	540	344

Στο ιστόγραμμα που ακολουθεί δίνονται συγκριτικά οι μεταβολές του δυναμικού του διαλύματος (E_h) για όλα τα οξειδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν με καταλύτη το υποστηριγμένο σύμπλοκο $[Ru^{II}(terpy)(4Mebpy/4'CO NH(CH_2)_3SiO_{3/2})Cl]^{+}_m \cdot zSiO_2$.



Σχήμα 34. Γραφική απεικόνιση της μεταβολής του δυναμικού του διαλύματος (E_h) πριν και μετά την προσθήκη του καταλύτη, για όλα τα οξειδωτικά.



Γράφημα 14. Φάσμα UV-Vis στερεάς κατάστασης του καταλύτη $[Ru^{II}(terpy)(4Mebpy/4'CONH(CH_2)_3SiO_{3/2})Cl]^{+}_m \cdot zSiO_2$ μετά την χρησιμοποίηση του με οξειδωτικό το υπερϊωδικό τετρα-βουτυλ-αμμώνιο.

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του πίνακα 16 αλλά και το γράφημα 14 μπορούμε να βγάλουμε κάποια συμπεράσματα όσον αφορά την συμπεριφορά του καταλύτη υπό την επίδραση του οξειδωτικού υπεριοδικό τετρα-βουτυλ-αμμώνιο. Συγκεκριμένα φαίνεται ο καταλύτης να καταστρέφεται ολοκληρωτικά. Έτσι έχουμε μια μικρή μεταβολή του δυναμικού (κατανάλωση δηλαδή κάποιας ποσότητας οξειδωτικού) αλλά καμία εμφάνιση προϊόντων εποξείδωσης ή οξείδωσης του εκάστοτε αλκενίου.

3.5. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΩΣ ΟΜΟΓΕΝΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ $[Ru^{II}(terpy)(4-CO_2H-4'-Me bpy)Cl]^+Cl$ ΜΕ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΤΟ $t-BuOOH$

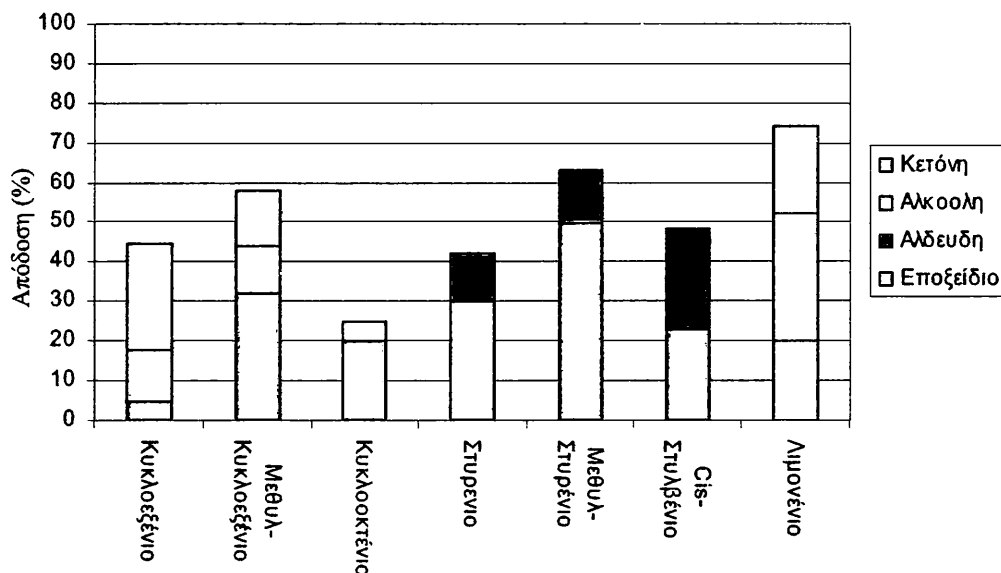
3.5.1. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ O_2 ΣΕ $t-BuOH$

Στην παράγραφο που ακολουθεί αναφέρονται τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν στην καταλυτική οξείδωση αλκενίων, χρησιμοποιώντας τον ομογενή καταλύτη $[Ru^{II}(terpy)(4-CO_2H-4'-Me bpy)Cl]^+Cl$ σε διαλύτη $t-BuOH$ (900ml). Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν υπό ατμόσφαιρα N_2 αφού έχει ήδη διαπιστωθεί η επίδραση του O_2 στις καταλυτικές αντιδράσεις. Η απόδοση της οξείδωσης των υποστρωμάτων κυκλοεξένιου, μεθυλ-κυκλοεξένιου, κυκλοοκτενίου, στυρενίου, μεθυλ-στυρενίου, λιμονένιου και *cis*-στυλβένιου στις συνθήκες που προαναφέρθηκαν παρουσιάζονται συγκριτικά στον πίνακα 17 που ακολουθεί.

Πίνακας 17. Καταλυτική οξείδωση αλκενίων σε αναερόβιες συνθήκες (υπό ατμόσφαιρα N_2) παρουσία του $t-BuOOH$ ως οξειδωτικού.

Υπόστρωμα	Απόδοση (%) ^β			
	Εποξείδιο	Αλκοόλη	Κετόνη	Αλδεύδη
Κυκλοεξένιο ^α	5 ^γ	12.7 ^γ	27 ^γ	0
Μέθυλο-κυκλοεξένιο ^α	32 ^δ	12 ^δ	14 ^δ	0
Κυκλοοκτένιο ^α	20 ^ε	0	5 ^ε	0
Στυρένιο ^α	30 ^ζ	0	0	13 ^ζ
Μεθυλ-στυρένιο ^α	50	0	0	13
<i>Cis</i> -στυλβένιο ^α	23.1 ^θ	0	0	25 ^θ
Λιμονένιο ^α	20 ^ι	32 ^ι	22 ^ι	0

Ομοίως στο ιστόγραμμα που ακολουθεί δίνονται συγκριτικά οι αποδόσεις των χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων στις καταλυτικές αντιδράσεις υπό ατμόσφαιρα αζώτου.



Σχήμα 35. Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης^a της οξειδωσης αλκενίων, σε ατμόσφαιρα N₂^β, καταλυόμενες από τον ομογενή καταλύτη [Ru^{II}(terpy)(4-CO₂H-4'-Mebr)₂Cl]⁺Cl παρουσία t-BuOOH.

^a Συνθήκες: καταλύτης:t-BuOOH:υπόστρωμα (1:100:1000) μmol σε 900ml διαλύτη σε θερμοκρασία δωματίου υπό τον ατμοσφαιρικό αέρα και υπό ατμόσφαιρας N₂. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ή βρωμοβενζόλιου ως εσωτερικό πρότυπο.

^β Βασίζεται στο οξειδωτικό, μετά από 48 ώρες αντίδρασης.

^γ Όπου εποξείδιο είναι το Cyclohexen-epoxide, η αλκοόλη η cyclohexen-3ol και η κετόνη η cyclohexen-2-one

^δ Όπου το εποξείδιο το 1-Methyl-1,2-cyclohexene oxide, η αλκοόλη η 3-Methyl-3-cyclohexen-1ol και η κετόνη η 3-methyl-2-cyclohexen-1-one

^ε Όπου εποξείδιο είναι το cis-Cyclooctene epoxide, και η κετόνη η 2-cyclooctenone

^ς Όπου εποξείδιο είναι το Epoxystyrene και η αλδεύδη η Βενζαλδεύδη

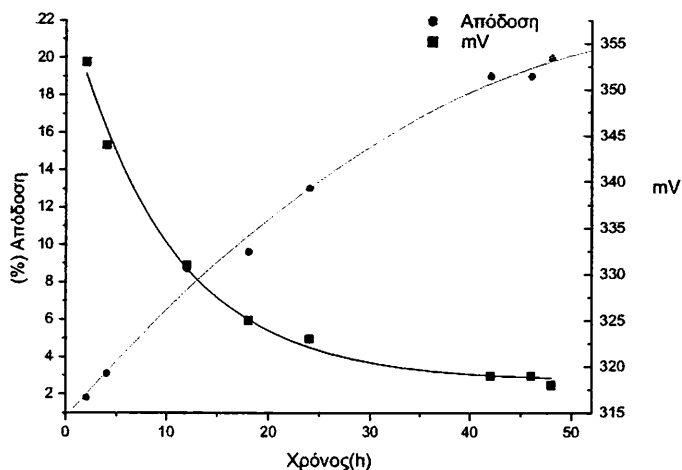
^η Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βρωμοβενζόλιου ως εσωτερικό πρότυπο.

^θ Όπου για το εποξείδιο του cis-στυλβενίου αντιστοιχεί για το cis- εποξείδιο και για το trans- εποξείδιο στυλβενίου με ποσοστά 6,6 και 16,5 αντίστοιχα. Η αλδεύδη που εμφανίζεται είναι αποκλειστικά βενζαλδεύδη

^ι Συνολικά, το εποξείδιο λιμονενίου αντιστοιχεί για το cis-1,2, 13,6% και για το trans-1,2, 2%. Όπου 32% αλκοόλη λιμονενίου αντιστοιχεί 6% για -OH στη θέση-1, 10% για -OH στη θέση-2 και 16% για -OH στη θέση-6. Η μόνη κετόνη είναι αυτή που εμφανίζεται με την κετο-ομάδα στη θέση-6.

3.5.2. ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Στο γράφημα 15 παρουσιάζεται συγκριτικά η χρονική εξέλιξη της απόδοσης της αντίδρασης οξείδωσης του κυκλοοκτενίου και το δυναμικό του διαλύματος (E_b) της αντίδρασης σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές. Οι συνθήκες της αντίδρασης είναι 1:100:1000:100 (καταλύτης:οξειδωτικό:υπόστρωμα:αναφοράς) σε 900 μ l διαλύτη t-BuOH.



Γράφημα 15. Διάγραμμα χρονικής εξέλιξης της απόδοσης της οξείδωσης κυκλοοκτενίου με καταλύτη $[Ru^{II}(terpy)(4-CO_2H-4'-Mebpy)Cl]^+Cl$ παρουσία t-BuOOH υπό ατμόσφαιρα αζώτου καθώς και του δυναμικού του διαλύματος της αντίδρασης σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές.

Το δυναμικό του διαλύματος ακολουθεί μια συνεχόμενη πτωτική πορεία η οποία συνοδεύεται από σταδιακή μείωση του ρυθμού αύξησης της συνολικής απόδοσης. Διαπιστώνουμε ότι η διακοπή της παραγωγής του σχηματιζόμενου εποξειδίου σχετίζεται άμεσα με την πτώση του δυναμικού.

3.5.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΣΥΝΕΧΟΜΕΝΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ

Μετά το πέρας της καταλυτικής αντίδρασης οξείδωσης κυκλοοκτενίου (Πίνακας 17), έγινε προσθήκη 100 ισοδύναμων οξειδωτικού (t-BuOOH), και 100 ισοδύναμων αντίστοιχα ένωσης αναφοράς (ακετοφαινόνη). Μετά από 24h το ποσοστό του εποξειδίου του κυκλοοκτενίου παρέμεινε σταθερό υποδεικνύοντας αδρανοποίηση του καταλύτη.

3.5.4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης διαπιστώνουμε ότι το σύμπλοκο $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{-CO}_2\text{H-4}'\text{-Mebrpy})\text{Cl}]^+\text{Cl}$ αλλά και το ακινητοποιημένο ανάλογο λειτουργούν ικανοποιητικά, αφού και στις δύο περιπτώσεις παρέχουν αρκετά υψηλά ποσοστά προϊόντων οξείδωσης διαφόρων υποστρωμάτων. Ταυτόχρονα, το είδος των προϊόντων που σχηματίζονται και στα δύο καταλυτικά συστήματα είναι ίδια, γεγονός που υποδηλώνει παρόμοιο μηχανισμό δράσης.

Διαφοροποίηση παρατηρείται ελάχιστα στο χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης, που φαίνεται να είναι λιγότερο από 40h στο ομογενές σύστημα σε σχέση με της 48h του ετερογενούς. Το γεγονός αυτό πιθανώς οφείλεται στο ότι αντιδρώντα και καταλύτης βρίσκονται σε διαφορετική φάση κατά την διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης οξείδωσης. Αυτό σημαίνει, ότι ο ετερογενοποιημένος καταλύτης παραμένει σε στερεή κατάσταση και κατά συνέπεια αδιάλυτος καθ' όλη τη διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης. Έτσι καθυστερεί η πρόσβαση του οξειδωτικού και του υποστρώματος στο ενεργό του κέντρο, με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη χρονική υστέρηση της εξέλιξης της αντίδρασης οξείδωσης έναντι της αντίστοιχης με τον ομογενή καταλύτη. Το παραπάνω φαινόμενο ίσως να ευνοεί την προστασία του οξειδωτικού από την ικανότητα του ρουθηνίου στην αποσύνθεση του, έστω και εάν αυτό να προστατεύεται από μία βουτυλ-ομάδα [44]. Έτσι στην περίπτωση του ετερογενούς καταλύτη σε διάφορα υποστρώματα (κυρίως τα πιο ογκώδη) έχουμε μεγαλύτερες αποδόσεις.

Παρόλα αυτά, και στα δύο καταλυτικά συστήματα φαίνεται να ευνοούνται τα προϊόντα της αλυλλ-οξείδωσης, αφού τα επίπεδα του εποξειδίου του κυκλοεξενίου παραμένουν χαμηλά σε σχέση με εκείνα της αλκοόλης και της κετόνης. Τέλος κατά την χρησιμοποίηση H_2O_2 ως οξειδωτικό δεν υπήρχαν προϊόντα οξείδωσης, κυρίως, λόγω της αποσύνθεσης του H_2O_2 από το ενεργό κέντρο του ρουθηνίου.

3.6. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ $Ru^{III}(terpy)Cl_3$ ΜΕ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΤΟ t-BuOOH

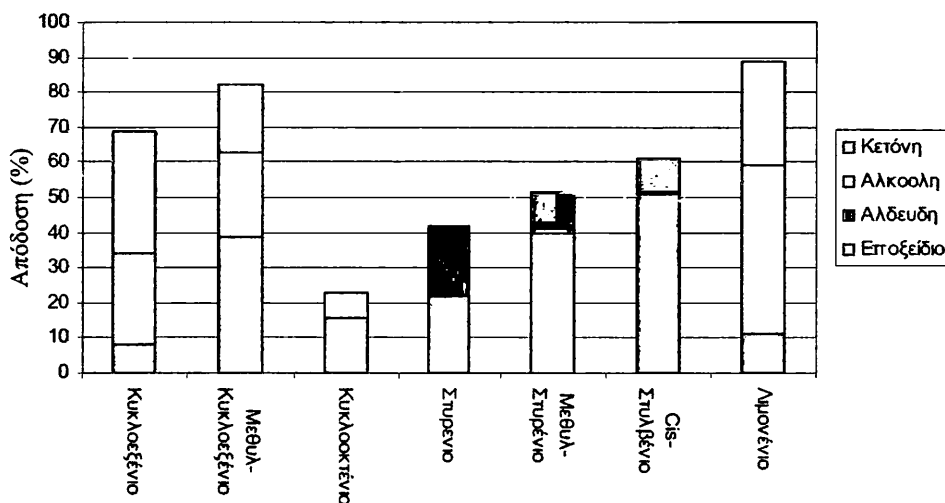
3.6.1. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ O_2 ΣΕ t-BuOH

Παρακάτω αναφέρονται τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν στην καταλυτική οξείδωση αλκενίων, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το σύμπλοκο $Ru^{III}(terpy)Cl_3$ σε διαλύτη t-BuOH (900ml). Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν υπό ατμόσφαιρα N_2 λόγω της επίδρασης του O_2 στις καταλυτικές αντιδράσεις. Η απόδοση της οξείδωσης των υποστρωμάτων κυκλοεξενίου, μεθυλ-κυκλοεξενίου, κυκλοοκτενίου, στυρενίου, μεθυλ-στυρενίου, λιμονένιου και cis-στυλβενίου στις συνθήκες που προαναφέρθηκαν παρουσιάζονται συγκριτικά στον πίνακα 18 που ακολουθεί.

Πίνακας 18. Καταλυτική οξείδωση αλκενίων υπό ατμόσφαιρα N_2 παρουσία του t-BuOOH ως οξειδωτικού.

Υπόστρωμα	Απόδοση (%) ^β			
	Εποξείδιο	Αλκοόλη	Κετόνη	Αλδεύδη
Κυκλοεξένιο ^α	8 ^γ	26 ^γ	35 ^γ	0
Μέθυλο-κυκλοεξένιο ^α	39 ^δ	24 ^δ	19 ^δ	0
Κυκλοοκτένιο ^α	16 ^ε	0	7 ^ε	0
Στυρένιο ^ι	22 ^ς	0	0	20 ^ς
Μεθυλ-στυρένιο ^ι	40	0	0	11.5
Cis-στυλβένιο ^ι	51 ^θ	0	0	10 ^θ
Λιμονένιο ^α	11 ^ι	48 ^ι	30 ^ι	0

Στο παρακάτω ιστόγραμμα που δίνονται συγκριτικά οι αποδόσεις των χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων στις καταλυτικές αντιδράσεις υπό ατμόσφαιρα αζώτου.



Σχήμα 36. Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης^α της οξείδωσης αλκενίων, σε ατμόσφαιρα N₂^β, καταλυόμενες από το ομογενές υλικό Ru^{III}(terpy)Cl₃ παρουσία t-BuOOH.

^α Συνθήκες: καταλύτης:t-BuOOH:υπόστρωμα (1:100:1000) μmol σε 900ml διαλύτη σε θερμοκρασία δωματίου υπό ατμόσφαιρα N₂. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο.

^β Βασίζεται στο οξειδωτικό, μετά από 48 ώρες αντίδρασης.

^γ Όπου εποξειδίο είναι το Cyclohexen-epoxide, η αλκοόλη η cyclohexen-3ol και η κετόνη η cyclohexen-2-one

^δ Όπου το εποξειδίο το 1-Methyl-1,2-cyclohexene oxide, η αλκοόλη η 3-Methyl-3-cyclohexen-1ol και η κετόνη η 3-methyl-2-cyclohexen-1-one

^ε Όπου εποξειδίο είναι το cis-Cyclooctene epoxide, και η κετόνη η 2-cyclooctenone

^ς Όπου εποξειδίο είναι το Epoxystyrene και η αλδεύδη η Βενζαλδεύδη

^τ Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βρωμοβενζόλιου ως εσωτερικό πρότυπο

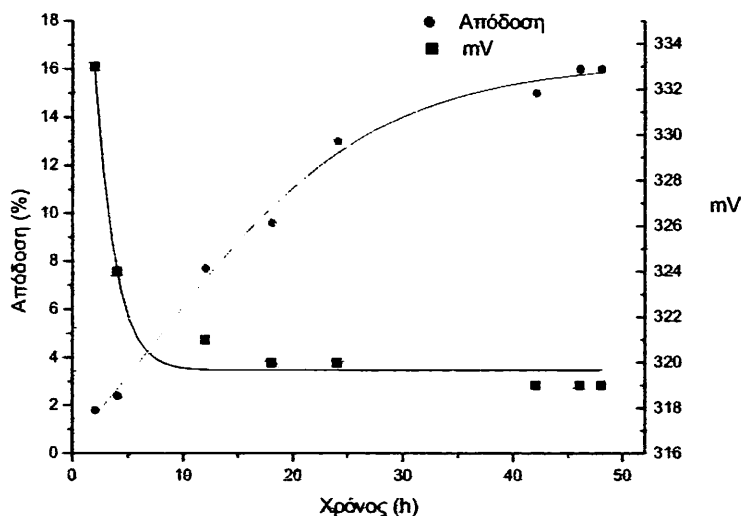
^θ Όπου για το εποξειδίο του cis-στυλβενίου αντιστοιχεί για το cis- εποξειδίο και για το trans- εποξειδίο στυλβενίου. Η αλδεύδη που εμφανίζεται είναι αποκλειστικά βενζαλδεύδη

^ι Συνολικά, το εποξειδίο λιμονενίου αντιστοιχεί για το cis-1,2, 8% και για το trans-1,2, 3%. Όπου 48% αλκοόλη λιμονενίου αντιστοιχεί 9% για -OH στη θέση-1, 14% για -OH στη θέση-2 και 25% για -OH στη θέση-6. Η μόνη κετόνη είναι αυτή που εμφανίζεται με την κετο-ομάδα στη θέση-6.

3.6.2. ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Στο γράφημα 16 παρουσιάζεται συγκριτικά η χρονική εξέλιξη της απόδοσης της αντίδρασης οξείδωσης του κυκλοοκτενίου και το δυναμικό του διαλύματος (E_h) της αντίδρασης σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές. Οι συνθήκες της αντίδρασης

είναι 1:100:1000:100 (καταλύτης:οξειδωτικό:υπόστρωμα:αναφοράς) σε 900 μl διαλύτη t-BuOH.



Γράφημα 16. Διάγραμμα χρονικής εξέλιξης της απόδοσης οξείδωσης κυκλοοκτενίου με καταλύτη $Ru^{III}(terpy)Cl_3$, παρουσία t-BuOOH υπό ατμόσφαιρα άζωτου καθώς και του δυναμικού του διαλύματος της αντίδρασης σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές.

Το δυναμικό του διαλύματος ακολουθεί μια συνεχόμενη πτωτική πορεία η οποία συνοδεύεται από σταδιακή μείωση του ρυθμού αύξησης της συνολικής απόδοσης. Διαπιστώνουμε ότι η διακοπή της παραγωγής εποξειδίου σχετίζεται με την πτώση του δυναμικού του διαλύματος, παρ' ότι το τελευταίο μειώνεται ταχύτερα από το ρυθμό που σταθεροποιείται το ποσοστό της απόδοσης της αντίδρασης.

3.6.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΣΥΝΕΧΟΜΕΝΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ

Μετά το πέρας της καταλυτικής αντίδρασης οξείδωσης κυκλοοκτενίου (Πίνακας 18), έγινε προσθήκη 100 ισοδύναμων οξειδωτικού (t-BuOOH), και 100 ισοδύναμων αντίστοιχα ένωσης αναφοράς (ακετοφαινόνη). Μετά από 24h το ποσοστό του εποξειδίου του κυκλοοκτενίου παρέμεινε σταθερό υποδεικνύοντας αδρανοποίηση του καταλύτη.

3.6.4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης διαπιστώνουμε ότι το σύμπλοκο $Ru^{III}(terpy)Cl_3$ λειτουργεί ικανοποιητικά, αφού παρέχει αρκετά υψηλά ποσοστά προϊόντων οξείδωσης διαφόρων υποστρωμάτων με την αντίδραση να ολοκληρώνεται σε λιγότερο από 48h. Ταυτόχρονα, το είδος των προϊόντων που σχηματίζονται ταυτίζεται ποιοτικά με το ετερογενές $[Ru^{II}(terpy)(4Mebpy/4'CONH(CH_2)_3SiO_{3/2})Cl]^{+}_m \cdot zSiO_2$ και το ομογενές $[Ru^{II}(terpy)(4-CO_2H-4'-Mebpy)Cl]^{+}Cl$. Επίσης στην περίπτωση του κυκλοεξενίου εμφανίζονται σε ίχνη τα παραπροϊόντα του σχήματος 33. Έτσι μπορούμε να υποθέσουμε ότι το Ru(III) ακολουθεί παρόμοιο μηχανισμό με το Ru(II). Κατά την χρησιμοποίηση H_2O_2 ως οξειδωτικού δεν ανιχνεύτηκαν προϊόντα οξείδωσης, κυρίως λόγω καταλυτικής αποσύνθεσης του H_2O_2 από το σύμπλοκο ρουθηνίου.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην προηγούμενη ενότητα παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την καταλυτική οξείδωση αλκενίων από τους ομογενείς καταλύτες $Ru^{III}(terpy)Cl_3$ και $[Ru^{II}(terpy)(4-CO_2H-4'-Mebpy)Cl]^{+}Cl$ καθώς και από τον ετερογενή καταλύτη $[Ru^{II}(terpy)(4Mebpy/4'CONH(CH_2)_3SiO_{3/2})Cl]^{+}_m \cdot zSiO_2$. Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 19 και στο σχήμα 37 που ακολουθεί.

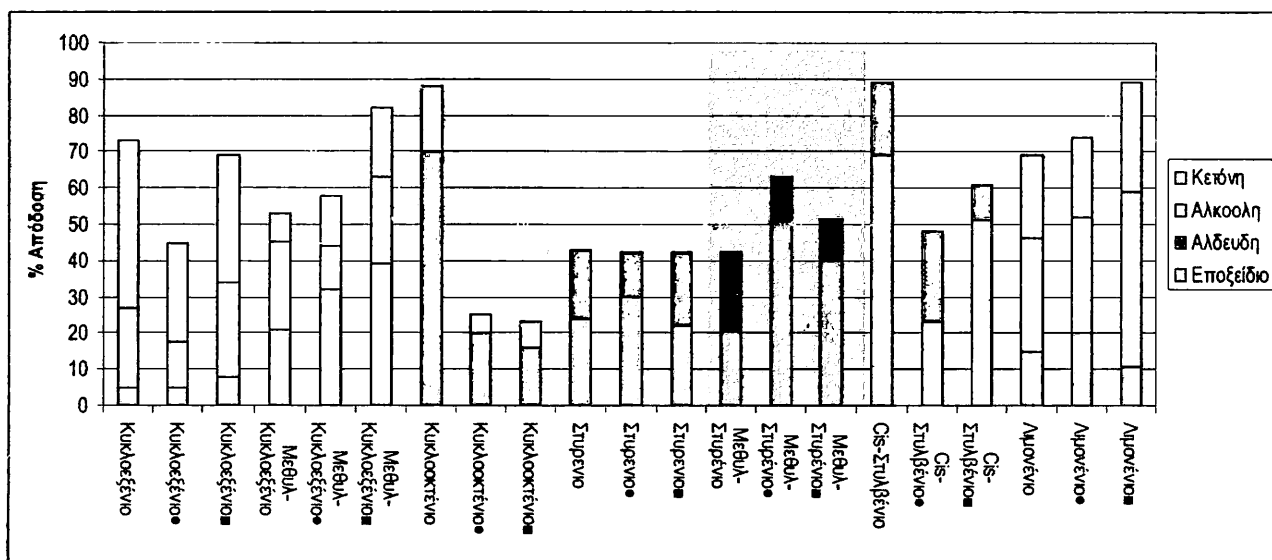
Πίνακας 18. Καταλυτική οξείδωση αλκενίων υπό ατμόσφαιρα N_2 παρουσία του t-BuOOH ως οξειδωτικού.

	Εποξειδίο			Αλδευδη			Αλκοολη			Κετόνη		
	A ^α	B ^β	Γ ^γ	A ^α	B ^β	Γ ^γ	A ^α	B ^β	Γ ^γ	A ^α	B ^β	Γ ^γ
Κυκλοεξένιο	5	5	8	0	0	0	22	12,7	26	46	27	35
Μεθυλ-Κυκλοεξένιο	21	32	39	0	0	0	24	12	24	8	14	19
Κυκλοοκτένιο	70	20	16	0	0	0	0	0	0	18	5	7
Στυρενιο	24	30	22	19	12	20	0	0	0	0	0	0
Μεθυλ-Στυρένιο	20,5	50	40	21,5	13	11,5	0	0	0	0	0	0
Cis-Στυλβένιο	69	23,1	51	20	25	10	0	0	0	0	0	0
Λιμονένιο	15	20	11	0	0	0	31,1	32	48	23	22	30

^α A= $[Ru^{II}(terpy)(4Mebpy/4'CONH(CH_2)_3SiO_{3/2})Cl]^{+}_m \cdot zSiO_2$

^β B= $[Ru^{II}(tpy)(CO-Mebpy)Cl]^{+}$

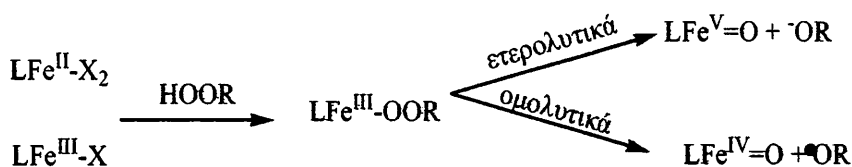
^γ Γ= $Ru^{III}(terpy)Cl_3$



Σχήμα 37. Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης^a της οξειδωσης αλκενίων, σε ατμόσφαιρα N₂^β, καταλυόμενες από τους καταλύτες [Ru^{II}(terpy)(4-Mebpy/4'-CONH(CH₂)₃SiO_{3/2})Cl]⁺_m·zSiO₂, [Ru^{II}(terpy)(4-CO₂H-4'-Mebpy)Cl]⁺Cl (●) και Ru^{III}(terpy)Cl₃ (■) παρουσία t-BuOOH.

Ακολούθως, θα γίνει κάποια προσπάθεια να συζητηθεί η καταλυτική συμπεριφορά τους και να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα σχετικά με τον καταλυτικό μηχανισμό.

Για τα μέχρι σήμερα γνωστά αιμικά [144] και μη αιμικά καταλυτικά συστήματα [145] που ενεργοποιούνται από υπεροξο-ενώσεις (HOOR) και έχουν στο ενεργό τους κέντρο Fe(II) ή Fe(III), έχει προταθεί η ύπαρξη ενός δραστικού ενδιάμεσου της μορφής Fe^{III}-OOR. Το χαμηλού spin ενδιάμεσο που προτείνεται αποτελεί μια από τις πιο βασικές μεταβατικές καταστάσεις που συναντώνται σε παρόμοια καταλυτικά συστήματα. Το Fe^{III}-OOR έχει τη δυνατότητα να ακολουθήσει δύο πιθανούς τρόπους σχάσης του δεσμού O-O όπως φαίνεται στο σχήμα 38 [143].



Σχήμα 38. Πιθανός τρόπος δράσης του καταλυτικού ενδιάμεσου [115,195].

Ετερολυτικά, σχηματίζοντας μια μορφή σιδήρου $LF_e^V=O$ ή ομολυτικά σχηματίζοντας δύο δραστικά ενδιάμεσα σωματίδια το $LF_e^{IV}=O$ και ρίζες $\cdot OR$ [143].

Όσον αφορά το ρουθίνιο, τα οξο-ενδιάμεσα $Ru^V=O$ έχουν προταθεί για το μεγαλύτερο μέρος των οξειδώσεων των υδρογονανθράκων για τα σύμπλοκα $Ru(III)$ [146], και τα οξο-ενδιάμεσα $Ru^{IV}=O$ για τα σύμπλοκα $Ru(II)$. Ο περιορισμός και το χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτών των συστημάτων είναι η έλλειψη επιλεκτικότητας.

Τα περισσότερα συστήματα με σύμπλοκα $Ru(III)$ και οξειδωτικό το $t-BuOOH$ πιστεύετε ότι ακολουθούν την ετερολυτική σχάση του $t-BuOOH$, που διαμορφώνει $Ru^V=O$ οξο-ανάλογα αποφεύγοντας τις $t-butoxy$ ρίζες [146]. Ο Murahashi [147] εξέθεσε ότι το $Ru^{II}Cl_2(PO_3)_3$ παρουσία $t-BuOOH$ ή υπεροξικού οξέος οξειδώνουν αποτελεσματικά αλκυλιωμένα αρύλια σε αρυλικές κετόνες με ενδιάμεσα μόνο $Ru^{IV}=O$ παράγωγα, χωρίς να υπάρχει συμμετοχή των $t-BuO\cdot$ ριζών για την μεταφορά πρωτονίου [147]. Η κύρια αντίδραση έγινε με μεταφορά του O από το $t-BuOOH$ στο σύμπλοκο του $Ru(II)$ δημιουργώντας έτσι $Ru^{IV}=O$, το οποίο με την σειρά του μεταφέρει το οξυγόνο στο δεσμό $C-H$. Αυτό βέβαια δεν συνεπάγεται ότι ακολουθείται παρόμοιος μηχανισμός και στα σύμπλοκα του $Ru(III)$. Βέβαια υπάρχουν αρκετά στοιχεία που αποδεικνύουν ότι τα ενδιάμεσα τόσο του $Ru^V=O$ όσο και του $Ru^{IV}=O$ είναι ικανά να σπάσουν αλλυλικούς δεσμούς χωρίς την παρουσία του $t-BuO\cdot$.

Τα παραπάνω αποτελέσματα για το ρουθίνιο αφορούν κυρίως σύμπλοκα με υποκαταστάτες βάσεις του Schiff και έρχονται σε αντιδιαστολή με τα πειραματικά αποτελέσματα των πολυπυριδινικών συμπλόκων που μελετήθηκαν [148].

Από τα πειραματικά μας αποτελέσματα όπως έχουν προκύψει μέχρι τώρα υποθέτουμε ότι ακολουθείται ένας μηχανισμός ομολυτικής σχάσης αυτού του δραστικού ενδιάμεσου, που συγκρίνεται με την συμπεριφορά της ομολυτικής σχάσης του σιδήρου όπως αυτός φαίνεται στο σχήμα 38. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται προώθηση των καταλυτικών αντιδράσεων μέσω της δημιουργίας αλλυλ-ριζών.

Από τον πίνακα 15 φαίνεται η επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στα καταλυτικά πειράματα που συνοδεύταν από σημαντική αύξηση της απόδοσης προϊόντων οξείδωσης όπως αλκοόλες, κετόνες και αντίστοιχες αλδεΐδες. Το φαινόμενο αυτό είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται μέσω μηχανισμού ριζών [143]. Οι ρίζες που δημιουργούνται σε αυτό το μηχανιστικό πλαίσιο υφίστανται περαιτέρω ενεργοποίηση από το O_2 και

μέσω μιας διαδικασίας αυτοοξειδωσης και συνεχόμενων αντιδράσεων (radical-chain) οδηγούν σε προϊόντα οξειδωσης όπως είναι οι αλκοόλες και οι κετόνες.

Ένα ακόμη σημείο που μας προσανατολίζει στη δημιουργία αλλυλ-ριζών είναι η φύση των προϊόντων οξειδωσης. Για παράδειγμα, (πίνακες 15,17,18) το κυκλοεξένιο όπου σε όλα τα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκε παρέχει ως βασικά προϊόντα οξειδωσης κυκλοεξεν-3-όλη και κυκλοεξεν-2-όνη αλλά όχι κυκλοεξεν-1-όλη ως προϊόν ετερολυτικής σχάσης [147]. Ταυτόχρονα, το ποσοστό του εποξειδίου περιορίζεται σε χαμηλά ή μηδενικά ποσοστά απόδοσης.

Τέλος η αποτυχία του υπεριοδικού τετρα-βουτυλ-αμμώνιου να δώσει προϊόντα οξειδωσης αποτελεί και αυτό με την σειρά του μια ένδειξη της δημιουργίας αλλυλ-ριζών, αφού τα μετα-υπεριοδικά δίνουν ιόντα IO_4^- σαν φορείς οξυγόνου και όχι ελεύθερες ρίζες όπως το t-BuOOH ή το H_2O_2 .

Τα αποτελέσματα της παραπάνω εργασίας καταδεικνύουν ότι τόσο ο ετερογενής καταλύτης $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{Mebpy}/4'\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})\text{Cl}]^+_m \cdot z\text{SiO}_2$ όσο και ο ομογενής $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})(4\text{-CO}_2\text{H-4'-Mebpy})\text{Cl}]^+\text{Cl}$ δεν αποφέρουν αποδόσεις καταλυτικής οξειδωσης αρκετά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του πιο απλού καταλύτη $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{terpy})\text{Cl}_3$. Έτσι θα μπορούσαμε να προτείνουμε την σύνθεση ενός ετερογενούς καταλύτη με βάση το $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{terpy})\text{Cl}_3$, και την αξιολόγηση του τόσο σε αντιδράσεις οξειδωσης ολεφίνων αλλά και σε συνθήκες συνεχόμενων προσθηκών ή ανακύκλωσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J. H. Clark and D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 1998, 853.
- [2] Mikkel Holm Sørensen, *The Genealogy of Biomimetics: Half a Century's Quest for Dynamic IT*, IT University of Copenhagen
- [3] Πομώνης Φ.Ι., Μπέλτσιος Κ., Καρακασίδης Μ., *Βιοκεραμικά*, Ιωάννινα 2004.
- [4] Barloy L., Lallier J. P., Battioni P., Mansuy D., Piffard Y., Tournoux M., Valim J. B., Jones W., *New J. Chem.* 1992,16,71.
- [5] Kameyama H., Suzuki H., Amano A., *Chem. Lett.* 1988,1120.
- [6] Herron N, Stucky G. D., Tolman C. A., *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* 1986, 1521.
- [7] Cooke P. R., Lindsay Smith J. R, *J. Chem. Soc, Perkin Trans.*, 1994,1913.
- [8] Meunier B., *Chem. Rev.*, 92,1992, p1411.
- [9] Maria Louloudi, Yiannis Deligiannakis, and Nick Hadjiliadis. *Inorganic Chemistry*, (1998), 37, 6847–6851.
- [10] Stryer L. *Βιοχημεία*, I, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 1997.
- [11] Jones S.E. and Lock M.A. *Freshwat., Biol.* (1989), 22, 289-296.
- [12] Romani A.M. and Sabater S., *Microb., Ecol.* (2000), 41,16-24.
- [13] Chappell K.R. and Goulder R. *Arch., Hydrobiol.* (1994a), 130,195-84-214.
- [14] Chapell K.R. and Goulder R. *Arch., Hydrobiol.* (1994b), 132,237-253.
- [15] Meyer-Reil L.-A. *Appl. Environ., Microbiol.* (1987), 53,1748-1755.
- [16] Mallet C. and Debroas D. *Microb., Ecol.* (2001), 41,106-113.
- [17] Wetzel R.G. Extracellular enzymatic interactions in aquatic ecosystems: Storage, redistribution and interspecific communication. In: Crost RJ. (ed.), *Microbials Enzymes In Aquatic Enviroments*. Springer-Verlag, New York, New York, USA (1991) 6-28.
- [18] Boavida M.-J. and Wetzel R.G. *Frshwat. Biol* (1998), 40,285-293.
- [19] Rao M.A and Gianfreda L., *Soil. Biol. Biochem.* (2000), 32,1921-1926.
- [20] CabezasMJ., Salvador D. and Sinisterra J.V. *J. Chem. Technol Biotechnol.* (1991), 52, 265-274.
- [21] Quiquampoix H., Stauton S., Baron M.-H. and Ratcliffe R.G. *Eng. Aspects* (1993), 75, 85-93.

- [22] Σταμάτης, Χ., Στοιχεία Ενζυμικής Βιοτεχνολογίας και Παραγωγής Βιοτεχνολογικών Προϊόντων, Ιωάννινα, 2004.
- [23] R. P. W. Scott, *Silica Gel and Bonded Phases-Their Production, Properties and Use in HPLC*, Wiley, New York, 1993.
- [24] W. Jost and H. E. Hauck, *Adv. Chromatogr.*, 1987, 27, 129.
- [25] S. Faramawy, A. M. El-Fadly, A. Y. ElNaggar and A. M. Yousseff, *Surf. Coat. Technol.*, 1997, 90, 53.
- [26] I. Halasz and I. Sebastian, *Angew. Chem., Int. Ed Engl.*, 1969, 8, 453.
- [27] J. J. Kirkland and J. J. DeStefano, *J. Chromatogr. Sci.*, 1970, 8, 309.
- [28] D. C. Locke, J. T. Schmerund and B. Banner, *Anal. Chem.*, 1972, 44, 90.
- [29] M. A. Marshall and H. A. Mottola, *Anal Chem.*, 1983, 55, 2089
- [30] G. A. Olah, G. K. S. Prakash and J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, 1985.
- [31] Ila I. Moiseev, *J. Mol Catal*, 1997, 1-23.
- [32] R. A. Sheldon, in: R. Ugo (Ed), *Aspects of Homogenous Catalysis*, vol. 4, Reidel, Dordrecht, 1981, p. 1.
- [33] Sheldon A.R., *Chemtech*, 21, 1991, p566.
- [34] Sheldon A. R, *Curr. Chem.*, 164, 1993, p21.
- [35] T. Katsuki, K. Muniz, C. Bolm, W.R. Thiel, in: M. Beller, C. Bolm (Eds.), second ed., *Transition Metals for Organic Synthesis*, vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, p. 261.
- [36] J. H. Clark and Duncan J. Macquarrie, *Chem. Comm.*, 1998, 853-860.
- [37] K. Weissermel, J.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [38] G.A. Barf, R.A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* 102 (1995) 23.
- [39] C.W. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- [40] M.D. Hughes, Y.-J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D.I. Enache, A.F. Carley, G.A. Attard, G.J. Hutchings, F. King, E.H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kiely, *Nature* 437 (2005) 1132.
- [41] C.W. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- [42] *Chemical Market Reporter* 267 (2005) 17.

- [43] B.S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* 103 (2003) 2457.
- [44] Επιλεγμένες Αναφορές : (α) Shi, Y. *Acc. Chem. Res.* 2004, 37, 488-496.
 (β) Gerlach, A.; Geller, T. *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 1247-1249. (γ) Yang, D. *Acc. Chem. Res.* 2004, 37, 497-505. (δ) Abdi, S. H. R.; Kureshy, R. I.; Khan, N. H.; Jasra, R. V. *Catal. Surveys Asia* 2004, 8, 187-197.
- [45] (α) Fioroni, G.; Fringuelli, F.; Pizzo, F.; Vaccaro, L. *Green Chem.* 2003, 5, 425-428. (β) Beckman, E. J. *Green Chem.* 2003, 5, 332-336. (γ) Srinivas, K. A.; Kumar, A.; Chauhan, S. M. S. *Chem. Commun.* 2002, 2456-2457. (δ) Liang, J.; Tang, Q. H.; Meng, G. Y.; Wu, H. L.; Zhang, Q. H.; Wang, Y. *Chem. Lett.* 2004, 33, 1140-1141.
- [46] (α) Dobler, C.; Mehlretter, G. M.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38, 3026-3028. (β) Dobler, C.; Mehlretter, G. M.; Sundermeier, U.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 10289-10297. (γ) Dobler, C.; Mehlretter, G. M.; Sundermeier, U.; Beller, M. *J. Organomet. Chem.* 2001, 621, 70-76. (δ) Groves, J. T.; Quinn, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5790-5792. (ε) Paeng, I. R.; Nakamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 3289-3297.
- [47] Kroschwitz, J. I., Howe-Grant, M., Eds.; *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed.: John Wiley & Sons: New York, 1995; Vol. 13, p 961.
- [48] <http://en.wikipedia.org/wiki/Ruthenium>
- [49] R.B. Nair, C.J. Murphy, *J. Inorg. Biochem* 69 (1998) 129.
- [50] P.J. Dandliker, M.E. Nunez, J.K. Barton, *Biochemistry* 37 (1998) 6491.
- [51] R.E. Holmlin, D.D.A. Stemp, J.K. Barton, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 29.
- [52] R.B. Nair, E.S. Teng, S.L. Kirkland, C.J. Murphy, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 139.
- [53] C.-C. Cheng, J.G. Goll, G.A. Neyhart, T.W. Welch, P. Singh, H.H. Thorp, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 2970.
- [54] M.D. Ward, C.M. White, F. Barigelletti, N. Armaroli, G. Calogero,
- [55] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* 84 (1988) 85.
- [56] K. Barqawi, A. Llobet, T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7751.
- [57] (α) Chris M. Hartshorn, Kimberly A. Maxwell, Peter S. White, Joseph M. DeSimone, and Thomas J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 601-606. (β) Kostantinos Christopoulos, Kostantina Karidi, Athanasios Tsipis, Achilleas Garoufis, *Inorg. Chem* 11 (2008) 1341-1346.
- [58] Holbrey, J. D.; Tiddy, G. J. T.; Bruce, D. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995, 1769.

- [59] Peek, B. M.; Ross, G. T.; Edwards, S. W.; Meyer, G. J.; Meyer, T. J.; Erickson, B. W. *Int. J. Pept. Protein Res.* 1991, 38, 114.
- [60] <http://www.precious-metal.com/pmtrading>
- [61] S.-I. Murahashi, *Ruthenium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [62](α) J.O. Turner, J.E. Lyons, *Tetrahedron Lett.* 29 (1972) 2903; (β) G. Balavoine, C. Eskenazi, F. Meunier, H. Rivie`re, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3187; (γ) C. Eskenazi, G. Balavoine, F. Meunier, H. Rivie`re, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 1111.
- [63] M. Rusch, Ph.D. Thesis, RWTH Aachen, 1993
- [64] S.-I. Murahashi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2443–2465.
- [65] S.-I. Murahashi, T. Naota, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Eds. E. W. Abel, F. G. A. Stone, Wilkinson, Pergamon, Oxford, 1995, pp. 1177–1192.
- [66] T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi, *Chem. Rev.* 1998, 98, 2599–2660.
- [67] E. A. Seddon, K. R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [68] R. H. Holm, *Chem. Rev.* 1987, 87, 1401–1449.
- [69] K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* 1989, 89, 431–458.
- [70] W. P. Griffith, *Chem. Soc. Rev.* 1992, 21, 179–185.
- [71] (α) D. G. Lee, M. van den Engh, *Oxidation in Organic Chemistry*, Ed. W. S. Trahanovski, Academic Press, New York, 1973, part B, Chapter 4; (β) J. T. Courtney, *Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds*, Eds. W. J. Mijs, C. R. H. I. de Jonge, Plenum Press, New York, 1984, Chapter 8; (γ) P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 3936–3938.
- [72] (α) P. E. Morris, Jr., D. E. Kiely, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 1149–1152; (β) Y. Yamamoto, H. Suzuki, Y. Moro-oka, *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 2107–2108; (γ) S. Kanemoto, H. Tomioka, K. Oshima, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986, 59, 105–108; (δ) S. Giddings, A. Mills, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 1103–1107; (ϵ) S. Torii, T. Inokuchi, T. Sugiura, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 155–161.
- [73] (α) D. G. Lee, T. Chen, *Comprehensive Organic Synthesis*, Ed. B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press, Oxford, 1991, Vol. 7, Chapter 3.8, pp. 541–591; (β) S. Torii, T. Inokuchi, K. Kondo, *J. Org. Chem.* 1985, 50, 4980–4982; (γ) F. X. Webster, J. Rivas-Enterrios, R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 689–691; (δ) L. Albarella, F. Giordano, M. Lasalvia, V. Piccialli, D. Sica, *Tetrahedron Lett.*

- 1995, 36,5267–5270; (e) M. V. Denisenko, N. D. Pokhilo, L. E. Odinkova, V. A. Denisenko, N. I. Uvarova, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 5187–5190; (ε) H. Orita, T. Hayakawa, K. Takehira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986, 59, 2637–2638; (ζ) T. K. M. Shing, V. W.-F. Tai, E. K. W. Tam, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2312–2313.
- [74] G. Balavoine, C. Eskunazi, F. Meunier, H. Riviθre, *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 3187–3190.
- [75] C. Eskunazi, G. Balavoine, F. Meunier, H. Riviθre, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, 1111–1113.
- [76] (α) A. J. Bailey, W. P. Griffith, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 1833–1834; (β) A. J. Bailey, W. P. Griffith, P. D. Savage, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995, 3537–3542.
- [77] C. Augier, L. Malara, V. Lazzeri, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 8775–8778.
- [78] (α) F. A. Khan, J. Dash, N. Sahu, C. Sudheer, *J. Org. Chem.* 2002, 67, 3783–3787; (β) F. A. Khan, J. Dash, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 2424–2425; (γ) F. A. Khan, B. Prabhudas, N. Sahu, J. Dash, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 9558–9559.
- [79] (α) J. A. Caputo, R. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4729–4731; (β) D. M. Piatak, G. Herbst, J. Wicha, E. Caspi, *J. Org. Chem.* 1969, 34, 116–120; (γ) A. K. Chakraborti, U. R. Ghatak, *Synthesis*, 1983, 746–748;
- [80] (α) S. Torii, T. Inokuchi, Y. Hirata, *Synthesis*, 1987, 377–379; (β) R. Zibuck, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 1988, 71, 237–240.
- [81] M. Laux, N. Krause, *Synlett* 1997, 765–766.
- [82] (α) L. Gonsalve, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* 2002, 202–203; (β) P. F. Schuda, M. B. Cichowicz, M. R. Heimann, *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 3829–3830.
- [83] (α) R. Perrone, G. Bettoni, V. Tortorella, *Synthesis*, 1976, 598–600; (β) G. Bettoni, G. Carbonara, C. Franchini, V. Tortorella, *Tetrahedron* 1981, 37, 4159–4164.
- [84] (α) J. C. Sheehan, R. W. Tulis, *J. Org. Chem.* 1974, 39, 2264–2267; (β) S. Yoshifuji, K. Tanaka, Y. Nitta, *Chem. Pharm. Bull.* 1985, 33, 1749–1751.
- [85] D. Ranganathan, N. K. Vaish, K. Shah, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 6545–6557.
- [86] (α) A. Tenaglia, E. Terranova, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 5271–5274; (β) A. Tenaglia, E. Terranova, B. Waegell, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 5523–5528.
- [87] J. M. Bakke, M. Lundquist, *Acta Chem. Scand. B* 1986, 40, 430–433.

- [88] (α) J.-L. Coudret, B. Waegell, *Inorg. Chim. Acta* 1994, 222, 115–122; (β) J.-L. Coudret, S. Zöllner, B. J. Ravoo, L. Malara, C. Hanisch, K. Dørve, A. de Meijere, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 2425–2428; (γ) T. Hasegawa, H. Niwa, K. Yamada, *Chem. Lett.* 1985, 1385–1386.
- [89] A. Tenaglia, E. Terranova, B. Waegell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 1344–1345.
- [90] U. A. Spitzer, D. G. Lee, *J. Org. Chem.* 1975, 40, 2539–2540.
- [91] Y. Sasson, G. D. Zappi, R. Neumann, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 2880–2883.
- [92] (α) *Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations*, Eds. F. Montanari, L. Casella, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994; (β) *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Ed. R. A. Sheldon, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [93] (α) T. Leung, B. R. James, D. Dolphin, *Inorg. Chim. Acta* 1983, 79, 180–181; (β) D. Dolphin, B. R. James, T. Leung, *Inorg. Chim. Acta* 1983, 79, 25–27.
- [94] (α) T. Higuchi, H. Ohtake, M. Hirobe, *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 6545–6548; (β) H. Ohtake, T. Higuchi, M. Hirobe, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 2521–2524.
- [95] (α) J. T. Groves, M. Bonchio, T. Carofiglio, K. Shalyaev, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 8961–8962; (β) J. T. Groves, R. Quinn, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5790–5792.
- [96] T. Yamada, K. Hashimoto, Y. Kitalchi, K. Suzuki, T. Ikeno, *Chem. Lett.* 2001, 268–269.
- [97] (α) M. Bressan, A. Morvillo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988, 650–651; (β) M. Bressan, A. Morvillo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 421–423; (γ) K. Jitsukawa, H. Shiozaki, H. Masuda, *Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 1491–1494.
- [98] (α) W.-C. Cheng, W.-Y. Yu, K.-K. Cheung, C. M. Che, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 1063–1064; (β) T. C. Lau, C.-M. Che, W. O. Lee, C. K. Poon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988, 1406–1407; (γ) P. K. K. Ho, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *Chem. Commun.* 1996, 1197–1198.
- [99] R. Neumann, M. Dahan, *Nature* 1997, 388, 353–355.
- [100] (α) A. S. Goldstein, R. H. Beer, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2424–2429; (β) A. S. Goldstein, R. S. Drago, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 21–22; (γ) S. Davis, R. S. Drago, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 250–251; (d) M. H. Robbins, R. S. Drago, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 105–110.
- [101] I. Klement, H. Lójtjens, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1454–1456.

- [102] Z. Gross, S. Ini, M. Kapon, S. Cohen, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 7325–7328.
- [103] A. Berkessel, M. Frauenkron, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1997, 2265–2266.
- [104] (α) T.-S. Lai, R. Zhang, K.-K. Cheung, H.-L. Kwong, C.-M. Che, *Chem. Commun.* 1998, 1583–1584; (β) R. Zhang, W.-Y. Yu, H.-Z. Sun, W.-S. Liu, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 2495–2507.
- [105] H. Nishiyama, T. Shimada, H. Itoh, H. Sugiyama, Y. Motoyama, *Chem. Commun.* 1997, 1863–1864.
- [106] (α) R. I. Kureshy, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, K. N. Bhatt, *Tetrahedron: Asymmetry* 1993, 4, 1693–1701; (β) R. I. Kureshy, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, A. K. Bhatt, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 1996, 110, 33–40.
- [107] T. Takeda, R. Irie, Y. Shinoda, T. Katsuki, *Synlett* 1999, 1157–1159. [45] (α) D. Ostovic, T. C. Bruice, *Acc. Chem. Res.* 1992, 25, 314–320; (β) A. J. Castellino, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 158–162.
- [108] S.-I. Murahashi, T. Saito, H. Hanaoka, Y. Murakami, T. Naota, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 2929–2930.
- [109] Y. Horiguchi, E. Nakamura, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 6257–6265.
- [110] D. H. Peterson, S. H. Eppstein, P. D. Meister, B. J. Magerlein, H. C. Murray, H. M. Leigh, A. Weintraub, L. M. Reineke, *J. Am. Chem. Soc.* 1953, 75, 412–415.
- [111] T. Hotopp, H.-J. Gutke, S.-I. Murahashi, *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 3343–3346.
- [112] U. Beifuss, A. Herde, *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 7691–7692.
- [113] (α) H. Ohtake, T. Higuchi, M. Hirobe, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10660–10662. (β) T. Shingaki, K. Miura, T. Higuchi, M. Hirobe, T. Nagano, *Chem. Commun.* 1997, 861–862.
- [114] K. J. Balkus, Jr., M. Eissa, R. Levado, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 10753–10754.
- [115] (α) T.-C. Lau, C.-K. Mak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 943–944; (β) T.-C. Lau, C.-K. Mak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 766–767.
- [116] R. Zhang, W.-Y. Yu, T.-S. Lai, C.-M. Che, *Chem. Commun.* 1999, 1791–1792.
- [117] (α) T. Kojima, *Chem. Lett.* 1996, 121–122; (β) T. Kojima, Y. Matsuda, *Chem. Lett.* 1999, 81–82.
- [118] (α) M. Yamaguchi, H. Kousaka, T. Yamagishi, *Chem. Lett.* 1997, 769–770; (β) M. Yamaguchi, Y. Ichii, S. Kosaka, D. Masui, T. Yamagishi, *Chem. Lett.*

2002, 434–435.

[119] (α) R. Neumann, C. Abu-Gnim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 1324–1325; (β) Y. Matsumoto, M. Asami, M. Hashimoto, M. Misono, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 1996, 114, 161–168.

[120] (α) S.-I. Murahashi, N. Komiya, Y. Oda, T. Kuwabara, T. Naota, *J. Org. Chem.* 2000, 65, 9186–9193; (β) S.-I. Murahashi, Y. Oda, T. Naota, T. Kuwabara, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 1299–1302; (γ) S.-I. Murahashi, Y. Oda, N. Komiya, T. Naota, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 7953–7956.

[121] S.-I. Murahashi, T. Naota, T. Kuwabara, *Synlett* 1989, 62–63.

[122] R. A. Miller, W. Li, G. R. Humphrey, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 3429–3432.

[123] S.-I. Murahashi, Y. Oda, T. Naota, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 7913–7914.

[124] Groves, J. T., Bonchio, M., Carofiglio, T., and Shalyaev, K., *J. Am. Chem. Soc.* 118, 8961 (1996).

[125] Sheldon, R. A., Arends, I. W. C. E., and Dijkman, A., *Catal. Today* 57, 157 (2000).

[126] Shing, T. K. M., Tam, E. K. W., Tai, V., Chung, I. H. F., and Jiang, Q., *Chem. Eur. J.* 2, 50 (1996).

[127] Kaneda, K., Yamashita, T., Matsushita, T., and Ebitani, K., *J. Org. Chem.* 63, 1750 (1998).

[128] Matsushita, T., Ebitani, K., and Kaneda, K., *Chem. Commun.*, 265 (1999).

[129] Yamaguchi, K., Mori, K., Mizugaki, T., Ebitani, K., and Kaneda, K., *J. Am. Chem. Soc.* 122, 7144 (2000).

[130] Hinzen, B., and Ley, S. V., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1907 (1997).

[131] Hinzen, B., Lenz, R., and Ley, S. V., *Synthesis*, 977 (1998).

[132] Bleloch, A., Johnson, B. F. G., Ley, S. V., Price, A. J., Shephard, D. S., and Thomas, A. W., *Chem. Commun.*, 1907 (1999).

[133] Hinzen, B., and Ley, S. V., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1 (1998).

[134] (α) Herrmann, W. A.; Fischer, R. W.; Marz, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1638–1641. (β) Rudolf, J.; Reddy, K. L.; Chiang, J. P.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 6189–6190. (γ) Herrmann, W. A.; Kratzer, R. M.; Ding, H.; Thiel, W. R.; Glas, H. *J. Organomet. Chem.* 1998, 555, 293–295.

[135] M.K. Tse, M. Klawonn, S. Bhor, C. Dobier, G. Anilkumar, H. Hugl, W. Magerlein, M. Beller, *Org. Lett.* 7 (2005) 987

[136] Man Kin Tse A, Haijun Jiao B, Gopinathan Anilkumar B, Bianca Bitterlich B,

- Feyissa Gadissa Gelalcha b, Matthias Beller b. *Journal of Organometallic Chemistry* 691 (2006) 4419–4433.
- [137] Gopinathan Anilkumar, Santosh Bhor, Man Kin Tse, Markus Klawonn, Bianca Bitterlich and Matthias Beller, *Tetrahedron: Asymmetry* 16 (2005) 3536–3561.
- [138] Vaibhav B. Valodkar, Gopal L. Tembe, Marayil Ravindranathan, Rama, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 223 (2004) 31–38.
- [139] .B. Meunier, *Chem.* 92, (1992), 1411
- [140] D.C. Sherrington, *Supported Reagents and Catalysts in Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998
- [141] E. Kaiser et al. *Anal. Biochem.* 34, 595, 1970
- [142] Arunava Agarwala and Debkumar Bandyopadhyay. *Chem. Commun.* **2006**, 4823-4825
- [143] Gerard Roelfes, Marcel Lubben, Ronald Hage, Lawrence Que, Jr. Ben L.Feringa, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2152-2159.
- [144] Que, L., Jr. Ho, R.Y.N. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2607-2624.
- [145] Sebastian Sinnecker, Nina Svensen, Eric W. Barr, Shengfa Ye, J. Martin Bollinger, Jr. Frank Neese and Carsten Krebs *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 6168-6179.
- [146] M.H. Robbins, R.S. Drago, *Dalton Trans.* (1996) 105
- [147] S.-I. Murahashi, N. Komiya, Y. Oda, T. Kuwabara, T. Naota, J. *Org. Chem.* 65 (2000) 9186.
- [148] Debabrata Chatterjee, Anannya Mitra, Rex E. Shepherd, *Inorganica Chimica Acta* 357 (2004) 980–990