

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

ΒΑΡΤΖΟΥΜΑ ΧΡΥΣΟΥΛΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΜΙΜΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΩΣ
ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2006



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ν. ΧΑΤΖΗΛΙΑΔΗΣ**

**Επιστημονικός Υπεύθυνος του Μεταπτυχιακού
Προγράμματος «Βιοανόργανη Χημεία»**

**Ιωάννινα, 15-6-2006
Αριθμ. Πρωτ.120**

Δ/ΝΣΗ: Πανεπιστημιούπολη Ιωαννίνων
45 110 Ιωάννινα

ΤΗΛ.: 26510-98420, 98421, 98429,

FAX: 26510-44831, 98419

E-MAIL: nhadijs@cc.uoi.gr

Προς

Τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής

Λουλούδη Μ. Επικ. Καθ. Τμ. Χημείας Παν/μίου Ιωαννίνων, επιβλέπων

Χατζηλιάδης Ν. Καθ. Τμ. Χημείας Παν/μίου Ιωαννίνων, μέλος.

Περλετές Σ. Καθ. Τμ. Χημείας Παν/μίου Πατρών, μέλος.

✓ Κόβαλα Δεμερτζή Δ. Καθ. Τμ. Χημείας Παν/μίου Ιωαννίνων, μέλος.

Δελγιαννάκης Ι. Επικ. Καθ. Τμ. Διαχ. Περιβάλλοντος. Και φυσικών Πόρων
Παν/μίου Ιωαννίνων με έδρα το Αγρίνιο, μέλος.

Καρακασίδης Μ. Επικ. Καθ. Τμ. Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών Παν/μίου
Ιωαννίνων, μέλος.

Γουρλής Δ. Επικ. Καθ. Τμ. Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών Παν/μίου
Ιωαννίνων, μέλος.

Σας γνωρίζουμε ότι με απόφαση της ΕΔΕ του ΜΔΕ Βιοανόργανη Χημεία (συνεδρία υπ' αρ. 35/10-04-06), ορίζετε μέλος της 7/μελούς εξεταστικής επιτροπής της Διδακτορικής Διατριβής της υποψήφιας κ. Χ Βαρτζούμα.

Σας αποστέλουμε αντίτυπο της διδακτορικής διατριβής της κ. Χ. Βαρτζούμα. Η δημόσια παρουσίαση της διατριβής θα πραγματοποιηθεί στις 26-6-2006.

Από την Γραμματεία του ΠΜΣ 'Βιοανόργανη Χημεία'



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων το χρονικό διάστημα 2002-2006 στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Βιοανόργανη Χημεία του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και υποστηρίχθηκε από το πρόγραμμα «ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ» του ΕΠΕΑΕΚ του 3^{ου} Κοινοτικού Πλαισίου Στήριξης του Υπουργείου Εθνικής Παιδείας και χρηματοδοτήθηκε κατά 25% από εθνικούς πόρους και κατά 75% απ' το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο.

Στην Επίκουρο Καθ. κα. **Μαρία Λουλούδη**, ως επιστημονικό υπεύθυνο της παρούσης διατριβής, εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες που υπέδειξε και επέβλεψε το θέμα της διατριβής και που με την συνεχή καθοδήγησή της ολοκληρώθηκε με επιτυχία η παρούσα διατριβή.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθ. κ. **Ν. Χατζηλιάδη** ως Διευθυντή του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Βιοανόργανη Χημεία, ιδρυτή του Εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας και ως μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής για το ενδιαφέρον και τις αξιόλογες παρατηρήσεις του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επικ. Καθ. κ. **Μ. Καρακασίδη**, μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής για τις αξιόλογες παρατηρήσεις του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους κ.κ. Καθηγητές Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κα. **Δ. Κόβαλα-Δεμερτζή** και Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών κ. **Σ. Περλεπέ**, για την συμμετοχή τους στην επταμελή εξεταστική επιτροπή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επικ. Καθ. Κ. Ιωάννη Δεληγιαννάκη για την συμμετοχή του στην επταμελή εξεταστική επιτροπή, καθώς και για την μελέτη των φασμάτων EPR.

Επίσης ευχαριστώ τον Επικ. Καθ. κ. Δ. Γουρνή για την συμμετοχή του στην επταμελή εξεταστική επιτροπή.

Ευχαριστώ επιπλέον τον υποψήφιο διδάκτορα Άγγελο Σταμάτη, για τη θεωρητική και πρακτική βοήθειά του σε επιστημονικό επίπεδο καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής καθώς και του υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου «Φυσικοχημείας» του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος, Κώστα Χριστοφορίδη και Παναγιώτα Στάθη για τη βοήθειά τους σε θέματα EPR.

Ευχαριστώ θερμά τους φίλους και συναδέλφους Β.Ντόκορου, Γ.Κωστάκη, Κ.Καρούδη Μ.Τσιούρη, Μ.Ξανθοπούλου, Ξ.Ντούτση, Γ.Μπίλλη, Κ.Παναγιώτου, Μ.Παναγοπούλου, Ι.Σερβετάς, για την συνεργασία και την αρμονική συνύπαρξη μας στο χώρο του εργαστηρίου.

Κυρίως όμως θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τον Βασίλη Τατσιώνη για την υποστήριξη και την υπομονή τους όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1. Ενζυμικά Συστήματα	2
1.1 Μn-Καταλάση	9
1.2 Τυροσινάση και Αιμοκυανίνη	9
1.3 Μη-αιμικά ενζύματα Fe	15
2. Καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης	25
2.1 Επίδραση του οξειδωτικού και του μετάλλου	25
2.2 Επίδραση του διαλύτη	27
3. Ομογενείς Βιομιμητικοί Καταλύτες	29
3.1 Καταλύτες Μαγγανίου	30
3.2 Καταλύτες Χαλκού	40
3.3 Καταλύτες Σιδήρου	44
4. Ετερογενοποιημένοι καταλύτες	52
4.1 Τεχνικές ετερογενοποίησης ομογενών καταλυτών	54
4.2 Μέθοδοι τροποποίησης της επιφάνειας της silica	57
4.3 Ακίνητοποιημένα μεταλλικά σύμπλοκα σε ανόργανα υλικά	66
4.4 Ετερογενοποιημένοι καταλύτες σε αντιδράσεις οξείδωσης οργανικών υποστρωμάτων	69
5. Σκοπός της παρούσας διατριβής	80
B. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	81
1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη L_A και των μεταλλικών συμπλόκων του. Ακίνητοποίηση του ίδιου υποκαταστάτη σε επιφάνεια silica και συμπλοκοποίησή του με μεταλλικά ιόντα.	82
1.1. Σύνθεση του υποκαταστάτη L_A και των συμπλόκων του με Mn(II) και Cu(II)	82
A. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A) Χαρακτηρισμός του Υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A)	
B. Σύνθεση του συμπλόκου $[Mn_2L_ACl_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$	89
Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[Mn_2L_ACl_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$	
Γ. Σύνθεση του συμπλόκου $[Mn_2L_A(CH_3COO)_3](CH_3COO) \cdot H_2O$	93

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{A}(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$	
Δ. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{A}\text{Cl}_4]$	96
Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{A}\text{Cl}_4]\cdot\text{MeOH}$	
1.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n\cdot z\text{SiO}_2$ και των συμπλόκων αυτού με Mn(II) και Cu(II).	100
A. Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{SiO}_{3/2})_n\cdot z\text{SiO}_2$	
Χαρακτηρισμός του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n\cdot z\text{SiO}_2$	
B. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_A με Mn(II), $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot z\text{SiO}_2$	106
Χαρακτηρισμός του υλικού $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{SiO}_{3/2})_n]\cdot z\text{SiO}_2$	
Γ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_A με Mn(II), $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{SiO}_{3/2})_n]\cdot z\text{SiO}_2$	111
Χαρακτηρισμός του υλικού $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot z\text{SiO}_2$	
Δ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_A με Cu(II), $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot z\text{SiO}_2$	115
Χαρακτηρισμός του υλικού $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{SiO}_{3/2})_n]\cdot z\text{SiO}_2$	
2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη L_B και των μεταλλικών συμπλόκων του. Ακινητοποίηση του ίδιου υποκαταστάτη σε επιφάνεια silica και συμπλοκοποίησή του με μεταλλικά ιόντα.	119
2.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη L_B και των συμπλόκων με Mn(II), Cu(II) και Fe(III).	
A. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$ (L_B)	
Χαρακτηρισμός του Υποκαταστάτη $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$ (L_B)	
B. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_2]\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	126
Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_2]\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Γ. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	131
Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	
Δ. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4]$	136
Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4]$	
Ε. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$	141
Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$	
ΣΤ. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4]$	147
Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4]$	

Z. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$	152
Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	
2.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ και των συμπλόκων αυτού με Mn(II), Cu(II) και Fe(III).	157
A. Σύνθεση του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$	
Χαρακτηρισμός του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$	
B. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Mn(II), $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$	162
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$	
Γ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Mn(II), $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$	168
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$	
Δ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Cu(II), $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$	173
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$	
Ε. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Cu(II), $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$	178
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$	
ΣΤ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Fe(III), $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$	182
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$	
Z. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Fe(II), $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$	187
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$	
3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη $\text{L}_\text{Γ}$ και των μεταλλικών	193

συμπλόκων του. Ακίνητοποίηση του ίδιου υποκαταστάτη σε επιφάνεια silica και συμπλοκοποίησή του με μεταλλικά ιόντα.

3.1 Σύνθεση του υποκαταστάτη L_T και των συμπλόκων του με Mn(II), Cu(II) και Fe(III)

- A. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη C₁₈H₂₄N₁₀ (L_T)
Χαρακτηρισμός του Υποκαταστάτη C₁₈H₂₄N₁₀ (L_T)
- B. Σύνθεση του συμπλόκου [Mn₂L_TCl₂]Cl₂.H₂O 200
Χαρακτηρισμός του συμπλόκου [Mn₂L_TCl₂]Cl₂. H₂O
- Γ. Σύνθεση του συμπλόκου [Mn₂L_T(CH₃COO)₃](CH₃COO).3H₂O 205
Χαρακτηρισμός του συμπλόκου [Mn₂L_T(CH₃COO)₃](CH₃COO).3H₂O
- Δ. Σύνθεση του συμπλόκου [Cu₂L_TCl₄].H₂O 210
Χαρακτηρισμός του συμπλόκου [Cu₂L_TCl₄].4H₂O
- Ε. Σύνθεση του συμπλόκου Cu₂L_T(CH₃COO)₄.4H₂O 215
Χαρακτηρισμός του συμπλόκου Cu₂L_T(CH₃COO)₄.4H₂O
- ΣΤ. Σύνθεση του συμπλόκου Fe₂L_TCl₄(OH)₂ 220
Χαρακτηρισμός του συμπλόκου Fe₂L_TCl₄(OH)₂
- Z. Σύνθεση του συμπλόκου Fe₂L_T(CH₃COO)₄(OH)₂ 225
Χαρακτηρισμός του συμπλόκου [Fe₂L_T(CH₃COO)₄(OH)₂].2H₂O

3.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του τροποποιημένου υλικού (C₂₇H₄₄N₁₀SiO_{3/2})_n.xSiO₂ και των συμπλόκων αυτού με Mn(II), Cu(II) και Fe(III). 230

- A. Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού (C₂₇H₄₄N₁₀SiO_{3/2})_n.xSiO₂
Χαρακτηρισμός του ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη (C₂₇H₄₄N₁₀SiO_{3/2})_n.ySiO₂
- B. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη L_T με Mn(II), [Mn₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n.ySiO₂. 236
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου [Mn₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n.ySiO₂.
- Γ. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη L_T με Mn(II), [Mn₂(CH₃COO)₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n.ySiO₂. 241
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου [Mn₂(CH₃COO)₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n.ySiO₂.
- Δ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη L_T με Cu(II), 247
[Cu₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀- SiO_{3/2})_n.ySiO₂
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου [Cu₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀- SiO_{3/2})_n.ySiO₂
- Ε. Σύνθεση του συμπλόκου του ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη L_T με Cu(II), 252

$[Cu_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n].ySiO_2$	
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου	
$[Cu_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_1SiO_{3/2})_n].ySiO_2$	
ΣΤ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L _Γ με Fe(II),	257
$[Fe_2Cl_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n].ySiO_2$	
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Fe_2Cl_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n].ySiO_2$	
Z. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L _Γ με Fe(II),	262
$[Fe_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n].ySiO_2$	
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Fe_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n].ySiO_2$	
4. Αξιολόγηση των καταλυτικών ιδιοτήτων των μεταλλικών συμπλόκων.	268
4.1. Καταλυτική Οξείδωση Αλκενίων από σύμπλοκα Mn(II).	
A. Εισαγωγή	
B. Αποτελέσματα-Συζήτηση	268
α) Επίδραση του μέσου αντίδρασης (διαλύτης)	270
β) Επίδραση του συγκαταλύτη	275
γ) Καταλυτική δραστικότητα συμπλόκων Mn(II) με τον υποκαταστάτη L _A	277
δ) Καταλυτική δραστικότητα συμπλόκων Mn(II) με τον υποκαταστάτη L _B	282
ε) Καταλυτική δραστικότητα συμπλόκων Mn(II) με τον υποκαταστάτη L _Γ	285
στ) Αξιολόγηση των καταλυτικών συστημάτων Mn(II) στην εποξείδωση αλκενίων	289
4.2. Καταλυτική οξείδωση της 3,5-δι-<i>τ</i>-βουτυλ-κατεχόλης από σύμπλοκα Cu(II)	291
A. Εισαγωγή	
B. Αποτελέσματα-Συζήτηση	
4.3. Καταλυτική οξείδωση αλκανίων και αλκενίων από σύμπλοκα Fe(III)	296
A. Εισαγωγή	
B. Αποτελέσματα-Συζήτηση	296
1) Οξείδωση Αλκανίων	296
2) Οξείδωση Αλκενίων	299
4.4. Καταλυτική διάσπαση κλωροφαινολών από σύμπλοκα Fe(III)	302
A. Εισαγωγή	
B. Αποτελέσματα-Συζήτηση	304
Γ. Αξιολόγηση των καταλυτικών συστημάτων Fe(III) στην οξειδωτική διάσπαση της PCP	308

Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	309
1. Όργανα, μέθοδοι αναλύσεων και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν	310
2. Σύνθεση των υποκαταστατών και των συμπλόκων τους με μαγγάνιο (II), χαλκό(II) και σίδηρο(III). Ακίνητοποίηση των ίδιων υποκαταστατών και συμπλοκοποίησή τους με μαγγάνιο(II), χαλκό(II) και σίδηρο(III)	312
2.1.Σύνθεση του υποκαταστάτη L_A και των συμπλόκων του με Mn(II) και Cu(II)	
Α. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A)	
Β. Σύνθεση του συμπλόκου $[Mn_2L_ACl_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$	312
Γ. Σύνθεση του συμπλόκου $[Mn_2L_A(CH_3COO)_3](CH_3COO) \cdot H_2O$	313
Δ. Σύνθεση του συμπλόκου $[Cu_2L_ACl_4]$	313
2.2.Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού $(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_n \cdot zSiO_2$ και των υποστηριγμένων συμπλόκων αυτού με Mn(II) και Cu(II)	313
Α.Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού $(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4SiO_{3/2})_n \cdot zSiO_2$	
Β. Σύνθεση του συμπλόκου του ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη L_A με Mn(II), $[Mn_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_n] \cdot zSiO_2$	314
Γ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη L_A με Mn(II), $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4SiO_{3/2})_n] \cdot zSiO_2$	314
Δ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη L_A με Cu(II), $[Cu_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_n] \cdot zSiO_2$	315
3.1 Σύνθεση του υποκαταστάτη L_B και των συμπλόκων του με Mn(II), Cu(II) και Fe(III)	315
Α. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $C_{23}H_{34}N_4O_3$ (L_B)	
Β. Σύνθεση του συμπλόκου $[Mn_2L_BCl_2]Cl_2 \cdot 6H_2O$	316
Γ. Σύνθεση του συμπλόκου $[Mn_2L_B(CH_3COO)_4] \cdot H_2O$	316
Δ. Σύνθεση του συμπλόκου $[Cu_2L_BCl_4]$	317
Ε. Σύνθεση του συμπλόκου $[Cu_2L_B(CH_3COO)_4]$	317
ΣΤ. Σύνθεση του συμπλόκου $[Fe_2L_BCl_4]$	317
Ζ. Σύνθεση του συμπλόκου $[Fe_2L_B(CH_3COO)_4]$	318
3.2. Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$ και των υποστηριγμένων συμπλόκων αυτού με Mn(II), Cu(II) και Fe(III)	318
Α.Σύνθεση του ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{32}H_{54}N_4O_3-$	

$\text{SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$	
B. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Mn(II), [Mn ₂ Cl ₄ (C ₃₂ H ₅₄ N ₄ O ₃ -SiO _{3/2}) _n ·xSiO ₂	318
Γ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Mn(II), [Mn ₂ (CH ₃ COO) ₄ (C ₃₂ H ₅₄ N ₄ O ₃ SiO _{3/2}) _n ·xSiO ₂	319
Δ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Cu(II), [Cu ₂ Cl ₄ (C ₃₂ H ₅₄ N ₄ O ₃ SiO _{3/2}) _n ·xSiO ₂	319
Ε. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Cu(II), [Cu ₂ (CH ₃ COO) ₄ (C ₃₂ H ₅₄ N ₄ O ₃ - SiO _{3/2}) _n ·xSiO ₂	320
ΣΤ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Fe(III), [Fe ₂ Cl ₄ (C ₃₂ H ₅₄ N ₄ O ₃ - SiO _{3/2}) _n ·xSiO ₂	320
Ζ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Fe(II), [Fe ₂ (CH ₃ COO) ₄ (C ₃₂ H ₅₄ N ₄ O ₃ - SiO _{3/2}) _n ·xSiO ₂	321
4.1 Σύνθεση του υποκαταστάτη L_Γ και των συμπλόκων του με Mn(II), Cu(II) και Fe(III)	321
A. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη C ₁₈ H ₂₄ N ₁₀ (L_Γ)	
B. Σύνθεση του συμπλόκου [Mn ₂ L _Γ Cl ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	322
Γ. Σύνθεση του συμπλόκου [Mn ₂ L _Γ (CH ₃ COO) ₃](CH ₃ COO)·3H ₂ O	322
Δ. Σύνθεση του συμπλόκου [Cu ₂ L _Γ Cl ₄]·H ₂ O	323
Ε. Σύνθεση του συμπλόκου Cu ₂ L _Γ (CH ₃ COO) ₄ ·4H ₂ O	323
ΣΤ. Σύνθεση του συμπλόκου [Fe ₂ L _Γ Cl ₄](OH) ₂	323
Ζ. Σύνθεση του συμπλόκου [Fe ₂ L _Γ (CH ₃ COO) ₄ (OH) ₂	324
4.2.Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού (C₂₇H₄₄N₁₀SiO_{3/2})_n·xSiO₂ και των υποστηριγμένων συμπλόκων αυτού με Mn(II), Cu(II) και Fe(III).	324
A.Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού (C ₂₇ H ₄₄ N ₄ SiO _{3/2}) _n ·xSiO ₂	
B. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Mn(II), [Mn ₂ Cl ₄ (C ₂₇ H ₄₄ N ₁₀ -SiO _{3/2}) _n ·ySiO ₂	325
Γ. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Mn(II), [Mn ₂ (CH ₃ COO) ₄ (C ₂₇ H ₄₄ N ₁₀ -SiO _{3/2}) _n ·ySiO ₂	325
Δ. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Cu(II), [Cu ₂ Cl ₄ (C ₂₇ H ₄₄ N ₁₀ -SiO _{3/2}) _n ·ySiO ₂	326
Ε. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Cu(II), [Cu ₂ (CH ₃ COO) ₄ (C ₂₇ H ₄₄ N ₁₀ -SiO _{3/2}) _n ·ySiO ₂	326
ΣΤ. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Fe(III),	327

$[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$	
Z. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Fe(III),	327
$[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$	
5. Κατάλυση	328
5.1 Καταλυτική οξείδωση αλκενίων από σύμπλοκα Mn(II)	
α) Επίδραση του μέσου αντίδρασης (διαλύτης)	329
β) Επίδραση του συγκαταλύτη	330
γ) Καταλυτική δραστηριότητα συμπλόκων Mn(II) του υποκαταστάτη L_A , ομογενή και ετερογενοποιημένα	330
δ) Καταλυτική δραστηριότητα συμπλόκων Mn(II) του υποκαταστάτη L_B , ομογενή και ετερογενοποιημένα	331
ε) Καταλυτική δραστηριότητα συμπλόκων Mn(II) του υποκαταστάτη L_T , ομογενή και ετερογενοποιημένα	331
5.2. Καταλυτική οξείδωση της 3,5-δι-<i>t</i>-βουτυλ-κατεχόλης από σύμπλοκα Ca(II)	332
5.3. Καταλυτική οξείδωση αλκανίων και αλκενίων από σύμπλοκα Fe(III)	333
5.3.1 Οξείδωση Αλκανίων	
5.3.2 Οξείδωση Αλκενίων	335
5.4. Καταλυτική διάσπαση χλωροφαινολών από σύμπλοκα Fe(III)	336
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	329
Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	333

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Ενζυμικά Συστήματα

Η Βιοανόργανη Χημεία αναφέρεται στην βιολογική δράση των μετάλλων και των περισσότερων ανόργανων στοιχείων. Τις τελευταίες δεκαετίες, οι ερευνητές ασχολούνται εντατικά με τις αλληλεπιδράσεις των μεταλλικών ιόντων και των βιολογικών μακρομορίων. Οι χημικοί, όταν παρακολουθούν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μετάλλων και των πρωτεϊνών, του RNA ή του DNA, πρώτα ελέγχουν το μεταλλικό ιόν και μετά το μακρομοριακό βιολογικό κομμάτι όπου το μέταλλο δεσμεύεται ή εντάσσεται. Σε αντίθεση οι βιοχημικοί έχουν ως προτεραιότητα το μακρομοριακό κομμάτι και στην συνέχεια ελέγχουν την ένταξη του μετάλλου [1]. Ο συνδυασμός αυτός οδηγεί σε πλήρη μελέτη όλων των βιολογικών συστημάτων, απαραίτητα για την ύπαρξη της ζωής.

Κάτω από αυτή την προοπτική οι χημικοί σχεδιάζουν, συνθέτουν και χαρακτηρίζουν βιομιμητικά μοντέλα, τα οποία περιλαμβάνουν σύμπλοκα με μέταλλα μετάπτωσης που εντοπίζονται σε οξειδοαναγωγικά βιολογικά συστήματα. Ο σχεδιασμός ενδιαφερόντων βιομιμητικών ενώσεων συχνά έχει ως βάση την παρασκευή συνθετικών μοντέλων, διαφόρων ενζύμων Mn, Cu και Fe όπως η μαγγανική καταλάση [2] και η αργινάση [3], η τυροσινάση [4] και η αιμοκυανίνη [5], καθώς και η αιμερυθρίνη [6], η ριβονουκλεοτιδική αναγωγή [7] και η μονοξυγενάση του μεθανίου [8].

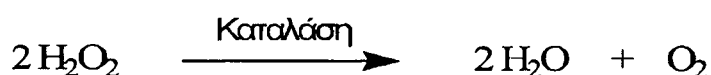
Ένα βιομιμητικό μοντέλο π.χ. του ενεργού κέντρου ενός ενζύμου, συχνά μελετάται εύκολα φασματοσκοπικά και διερευνάται καλύτερα η λειτουργία και ο μηχανισμός δράσης του καθώς οι πληροφορίες αυτές είναι δύσκολο να τις πάρουμε απ' ευθείας από μελέτη του ίδιου του ενζύμου. Επιπλέον τα βιομιμητικά μοντέλα μπορούν να οδηγήσουν σε νέα μόρια που μιμούνται επιτυχώς ενζυμικές λειτουργίες παράγοντας νέα αντιδραστήρια ή καταλύτες χρήσιμους για πρακτικές εφαρμογές.

1.1 Mn-καταλάση

Λειτουργία Ενζύμου: Ένας μεγάλος αριθμός από βιοχημικές διεργασίες απαιτεί μαγγάνιο ως συγκαταλύτη. Συγκεκριμένα τα τελευταία 15 χρόνια απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν αρκετά ένζυμα, των οποίων η λειτουργία τους

απαιτεί την παρουσία μαγγανίου για τον μεταβολισμό του οξυγόνου. Παραδείγματα τέτοιων συστημάτων είναι το φωτοσύστημα II, η μαγγανική καταλάση και η αιμερυθρίνη [9].

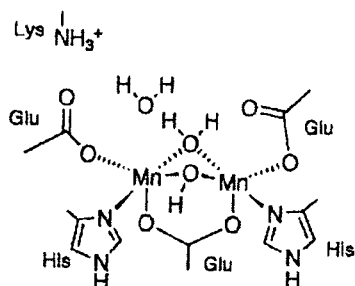
Η καταλάση προστατεύει τον οργανισμό από οξειδωτικές βλάβες, αφού καταλύει την δις-αποπρωτονίωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε οξυγόνο και νερό μέσα στα κύτταρα. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου παράγεται κατά την διάρκεια του μεταβολισμού του οξυγόνου στα κύτταρα, καθώς το 10% του οξυγόνου από την κυτταρική αναπνοή μπορεί να αναχθεί σε υπεροξείδιο του υδρογόνου [10]. Εξαιτίας της τοξικότητας του υπεροξειδίου του υδρογόνου, οι αερόβιοι οργανισμοί έχουν αναπτύξει τρόπους διάσπασής του. Έτσι οι περισσότεροι οργανισμοί χρησιμοποιούν αιμικά ένζυμα καταλάσης για την αποπρωτονίωσή του σε νερό και οξυγόνο.



Μονολότι οι περισσότερες καταλάσες περιέχουν την προσθετική ομάδα της σιδηρο-πορφυρίνης IX, το 1983 επιβεβαιώθηκε και η ύπαρξη μη αιμικών ενζύμων καταλάσης [11]. Τα ένζυμα τα οποία και μελετήθηκαν σε μεγάλο βαθμό προέρχονται από τα βακτήρια *Lactobacillus plantarum*, *Thermus thermophilus* H3-8 [12], *Thermoleophilum album* NM [13], *Salmonella enterica* [14] και *Pyrobaculum calidifontis* [15]. Η κρυσταλλική δομή της καταλάσης από το ένζυμο *Thermus thermophilus* έδειξε ότι τα ένζυμα υφίστανται ως εξαμερείς υπομονάδες (MW 35kDa), που κάθε μια περιέχει ένα διπυρηνικό ενεργό κέντρο Mn-Mn με απόσταση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων ίση με 3.6 Å [12,16]. Ο πρωτεϊνικός σκελετός αποτελείται από τέσσερις αντιπαράλληλες α-έλικες όμοια με αυτόν της αιμερυθρίνης. Στην πρώτη και στη τρίτη έλικα το μαγγάνιο εντάσσεται μέσω ενός γλουταμινικού και ενός ασπαρτικού οξέος ενώ στη δεύτερη και στη τέταρτη μέσω ιστιδινών. Το ενδιαφέρον στο ένζυμο αυτό επικεντρώνεται στις οξειδωτικές βαθμίδες του μαγγανίου, Mn(II), Mn(III) και Mn(IV) [12,16].

Στο σχήμα 1.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η δομή του ενεργού κέντρου του ενζύμου, όταν τα ιόντα μαγγανίου βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση Mn(II). Αυτό αποτελείται από δύο πέντα-ενταγμένα ιόντα μαγγανίου, γεφυρωμένα μεταξύ τους μέσω ενός καρβοξυλίου, ενός υδροξυλίου και ενός μορίου νερού. Μια ιστιδίνη και ένα καρβοξύλιο γλουταμινικού οξέος συμπληρώνουν την σφαίρα ένταξης του

κάθε μεταλλικού ιόντος σχηματίζοντας τετραγωνική πυραμίδα μαγνανικών κέντρων. Όταν τα ιόντα μαγγανίου βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση Mn(III) το περιβάλλον παραμένει το ίδιο εκτός από την παρουσία μιας οξο-γέφυρας που αντικαθιστά την γεφύρωση μέσω υδροξυλίου. Η απόσταση Mn-Mn στην οξειδωτική κατάσταση Mn(II) είναι 3.18Å^o ενώ αυτή μειώνεται στα 3.14Å^o στην οξειδωτική κατάσταση Mn(III) [17,18].

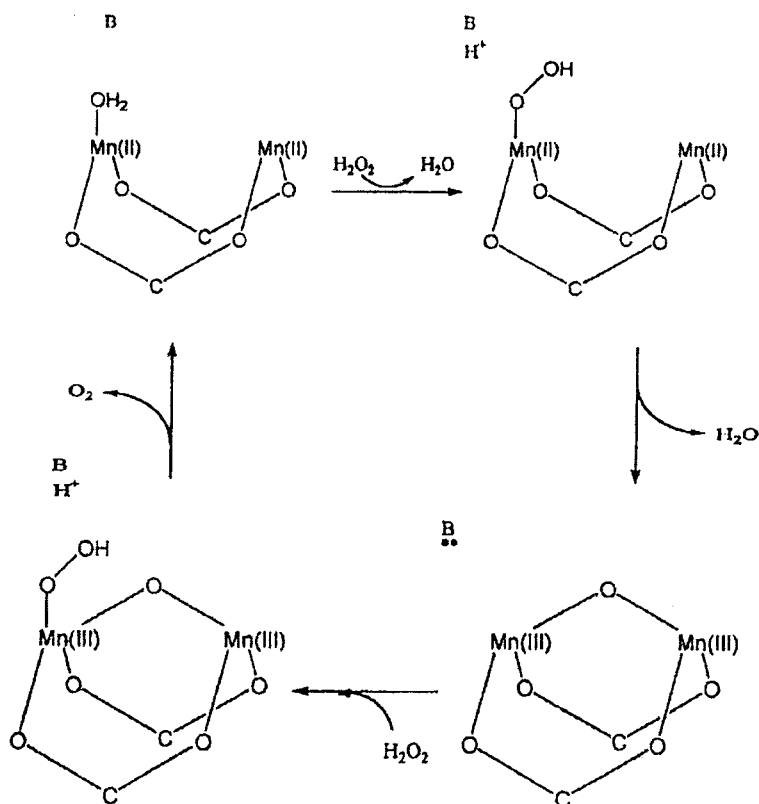


Σχήμα 1.1. Ενεργό κέντρο του ενζύμου *Thermus thermophilus* της Mn-καταλάσης [17].

Μελετώντας τη δομή και τη δράση της Mn-καταλάσης διαπιστώνουμε ότι παραμένουν πολλά που δεν γνωρίζουμε. Ωστόσο, οι διαθέσιμες πληροφορίες, συνδυασμένες με μελέτες συμπλόκων μαγγανίου, μας επιτρέπουν να κάνουμε κάποιες υποθέσεις για τον καταλυτικό της μηχανισμό.

Όπως είναι γνωστό η μαγγανική καταλάση «πηγαινοέρχεται» μεταξύ των οξειδωτικών βαθμίδων Mn^{II}₂ και Mn^{III}₂ μέσω αντίδρασης δύο ηλεκτρονίων. Καθώς απομονώθηκε το ενεργό κέντρο της Mn-καταλάσης από το ένζυμο *Thermus thermophilus* το μαγγάνιο βρέθηκε όπως προαναφέρθηκε σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις όπως Mn(II)-Mn(II), Mn(II)-Mn(III), Mn(III)-Mn(III) και Mn(III)-Mn(IV) [19]. Παρόλα αυτά οι οξειδωτικές βαθμίδες Mn(II)-Mn(III) και Mn(III)-Mn(IV) είναι καταλυτικά ανενεργές.

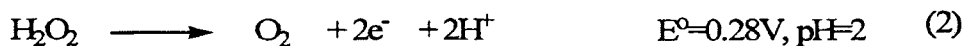
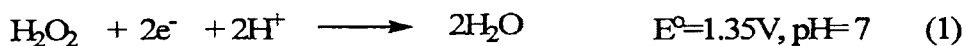
Ο καταλυτικός κύκλος που προτείνεται από τον Penner-Hahn και στηρίζεται σε κρυσταλλογραφικά δεδομένα [20], φαίνεται στο σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2. Πιθανός καταλυτικός μηχανισμός για την Mn-κατάλυση [20].

Αυτός ο μηχανισμός βασίζεται σε διμερή μαγγανίου με καρβοξυλατο-γέφυρες, και περιλαμβάνει ένα μόριο νερού που ανταλλάσσεται. Μελέτες κινητικής δείχνουν ότι δέσμευση αζιδίου μπορεί να αναστείλει τον μηχανισμό. Στον μηχανισμό της κατάλυσης, ο σχηματισμός της οξο-γέφυρας βοηθά στην σταθεροποίηση του Mn(III)-Mn(III), διευκολύνοντας την αναγωγή του υπεροξειδίου. Ομοίως, η οξο-γέφυρα προτείνεται ότι δρα ως βάση κατά Lewis, διευκολύνοντας την οξείδωση του υπεροξειδίου σε O₂. Η βασική πλευρά ενός αμινοξέος (B) διευκολύνει την μεταφορά H⁺ από τα υπεροξειδία. Ωστόσο, δεν υπάρχει πραγματική απόδειξη ότι στην Mn-κατάλυση υπάρχει τέτοια ομάδα. Βέβαια, ο μηχανισμός δεν θα άλλαζε σημαντικά εάν αυτή η ομάδα παραλείπονταν [20].

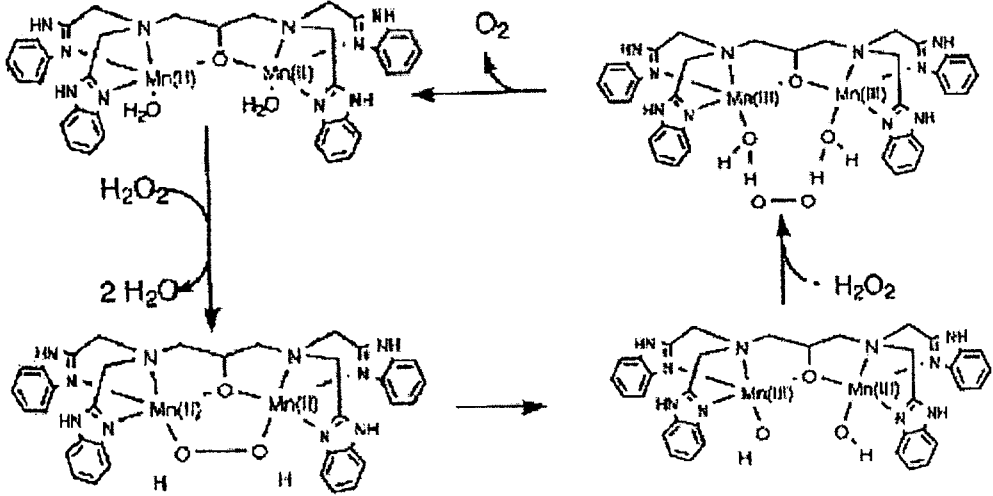
Έχει βρεθεί ότι η διάσπαση του υπεροξειδίου από την Mn-κατάλυση του *Lactobacillus plantarum* περιέχει ένα “ring-pong” τύπου μηχανισμό όπου τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των δυο ηλεκτρονίων πρέπει να κυμαίνονται μεταξύ 0,28 και 1.35V [21].



Από μελέτες φωτοαναγωγής της οξειδωμένης μορφής της Mn-καταλάσης (OxMn-CAT) φαίνεται ότι το ενεργειακό φράγμα του Mn(III)/ Mn(II) προς Mn(II)/ Mn(II) είναι μικρό. Κάτι ανάλογο έχει παρατηρηθεί και στην μονοξυγενάση του μεθανίου όπου έχει βρεθεί μια μ-υδροξο-γέφυρα στο ενεργό κέντρο Fe(III)/Fe(II). Για λόγους σύγκρισης αναφέρουμε ότι στην αιμερυθρίνη ο ισχυρός δεσμός Fe-O σταθεροποιεί το μεταλλικό κέντρο σε σχέση με το ανηγμένο υδροξο-Fe(II) παράγωγο. Αυτό οδηγεί σε ένα χαμηλό δυναμικό αναγωγής της οξυ-αιμερυθρίνης και επιτρέπει σύζευξη των 2 ηλεκτρονίων αναγωγής του O₂ ανάγοντας το διμεταλλικό κέντρο σιδήρου [22]. Αποπρωτονίωση του γεφυρωμένου υδροξυλίου οδηγεί σε βραχύτερο δεσμό Fe-O κατά 0,2Å. Η οξο-γέφυρα της οξυ-αιμερυθρίνη συνεισφέρει σημαντικά στο σχηματισμό και τη σταθεροποίηση του υδροξυλίου. Ενώ λοιπόν η υψηλή σταθερότητα του υπεροξειδίου στην οξο-μορφή της αιμερυθρίνης είναι κρίσιμη και σημαντική για τη σωστή λειτουργία της, για τις καταλάσες κάτι τέτοιο θα ήταν ολέθριο [21].

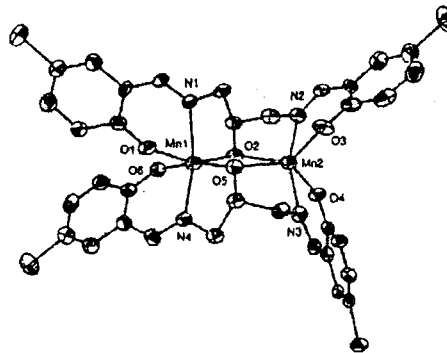
Μοντέλα: Πολλοί ήταν οι χημικοί που τα τελευταία χρόνια συνθέσανε και μελετήσανε μοντέλα καταλάσης [9,10,23,24]. Ένα κοινό δομικό στοιχείο στα διπυρηνικά μοντέλα Mn(III) είναι ένας μ-οξο, δις-μ-καρβοξυλατο-γεφυρωμένος πυρήνας Mn₂ ο οποίος και έχει προταθεί ως πιθανό ενεργό κέντρο της Mn-καταλάσης. Αντίθετα, τα διπυρηνικά σύμπλοκα Mn(II) φέρουν μόνο καρβοξυλάτο γέφυρες. Δεν υπάρχουν αναφορές για οξο-γεφυρωμένα διμερή Mn(II), αν και υδροξο-γέφυρες είναι επίσης πιθανές. Το 1994 ο Dismukes και οι συνεργάτες του συνθέσανε τον υποκαταστάτη 2-OHtbpn (N,N,N', N'-tetrakis-(benzimidazol-2-ylmethyl)-1,3-diaminopropane-2-ol) (σύμπλοκο 1)(Σχήμα 1.3) [25,26]. Το διπυρηνικό αυτό σύμπλοκο σχεδιάστηκε έτσι ώστε να περιέχει δύο ιόντα μαγγανίου(II) γεφυρωμένα μέσω ενός οξικού ανιόντος. Κατά την διάρκεια του καταλυτικού κύκλου το υπεροξείδιο του υδρογόνου αντικαθιστά το οξικό γεφυρώνοντας τα ιόντα Mn^{II}. Στη συνέχεια ελευθερώνεται σχηματίζοντας το ενδιάμεσο (Mn^{III}-OH)₂. Ακολουθεί η αποπρωτονίωση ενός δεύτερου υπεροξειδίου του υδρογόνου από τα υδροξύλια και το διμερές του μαγγανίου επιστρέφει στην αρχική οξειδωτική βαθμίδα, παρέχοντας

τελικά οξυγόνο. Με αντικατάσταση των δύο ενταγμένων μορίων νερού από το υπεροξείδιο του υδρογόνου ξεκινάει και πάλι ένας νέος καταλυτικός κύκλος.



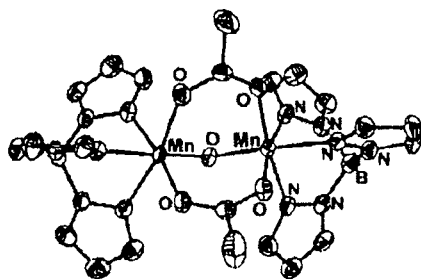
Σχήμα 1.3. Πιθανός καταλυτικός κύκλος για το διπυρηνικό σύμπλοκο μαγγανίου [25].

Ένας παρόμοιος μηχανισμός έχει προταθεί και από τον Pecora και τους συνεργάτες του [27]. Η κρυσταλλική δομή του διπυρηνικού συμπλόκου του μαγγανίου που συνθέσανε φαίνεται στο σχήμα 1.4. Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες του συμπλόκου αυτού είναι η σταθερότητα του μαγγανίου σε αρκετές οξειδωτικές βαθμίδες. Κατάφεραν έτσι να χαρακτηρίσουν κρυσταλλογραφικά το σύμπλοκο στις οξειδωτικές βαθμίδες Mn^{II}_2 , $Mn^{II}-Mn^{III}$, Mn^{III}_2 και $Mn^{III}-Mn^{IV}$ βγάζοντας συμπεράσματα για το πώς επιδρά η κάθε οξειδωτική βαθμίδα την κρυσταλλική δομή του διπυρηνικού αυτού συμπλόκου [27].

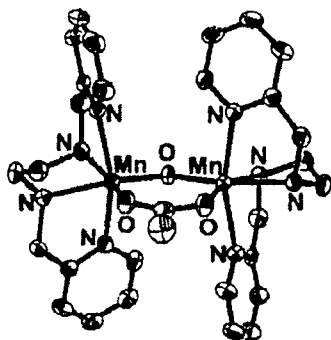


Σχήμα 1.4. Κρυσταλλική δομή του $[(C_2H_5)_4N][Mn^{II}Mn^{III}(2-OH(5-Cl\text{sal})pn)_2]$ [27].

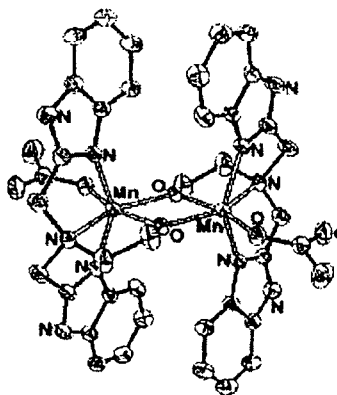
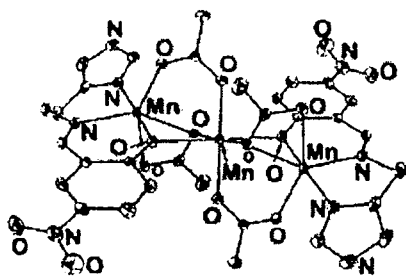
Άλλα μοντέλα Mn-καταλάσης φαίνονται στο σχήμα 1.5 και έχουν προταθεί αντίστοιχα από τους Wiegardt [28], Krebs [29] και Pecoraro [30,31].



α) $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Ac})(\text{tacn})(\text{bipy})\text{MeOH}]^{2+}$:πρόκειται για ένα διπυρηνικό σύμπλοκο μαγγανίου με τα δύο ιόντα μαγγανίου να γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω μιας όξο- και δύο καρβοξυλατο-γεφυρών [28].



β) $\{[\text{Mn}(\text{bispicen})]_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Ac})\}^{3+}$: πρόκειται για ένα διπυρηνικό σύμπλοκο μαγγανίου με τα δύο ιόντα μαγγανίου (III) να έχουν οκταεδρική γεωμετρία και απόσταση ίση με 3.27 Å [29].



γ) $\text{Mn}_3(5\text{-NO}_2\text{-salimH})_2(\text{OAc})_4$

$[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{ac})_2(\text{bbml})_2](\text{BF}_4)_2$

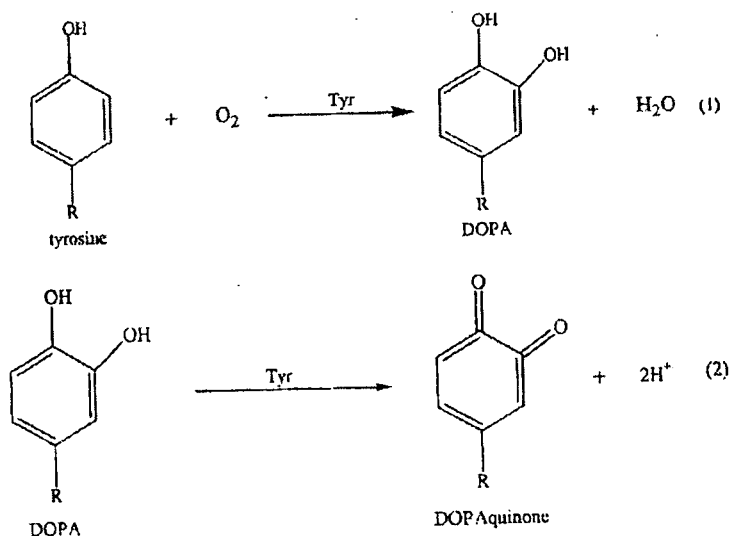
Σχήμα 1.5. Κρυσταλλικές δομές μοντέλων Mn-καταλάσης από τους Wiegardt, Krebs και Pecoraro.

Ο Pecora και οι συνεργάτες του έχουν συνθέσει και τριπυρηνικά σύμπλοκα μαγγανίου όπως το $Mn_3(5-NO_2-salimH)_2(OAc)_4$ με τα άτομα μαγγανίου να έχουν απόσταση περίπου 3.6 Å ενώ οι θέσεις ένταξης των ιόντων μαγγανίου συμπληρώνονται και από μόρια διαλύτη (σχήμα 1.5γ) [30]. Στο διπυρηνικό σύμπλοκο $[Mn^{III}_2(ac)_2-(bbml)_2](BF_4)_2$ τα άτομα μαγγανίου έχουν απόσταση περίπου ίση με 3.21Å (σχήμα 1.5γ) [31].

1.2 Τυροσινάση και Αιμοκυανίνη

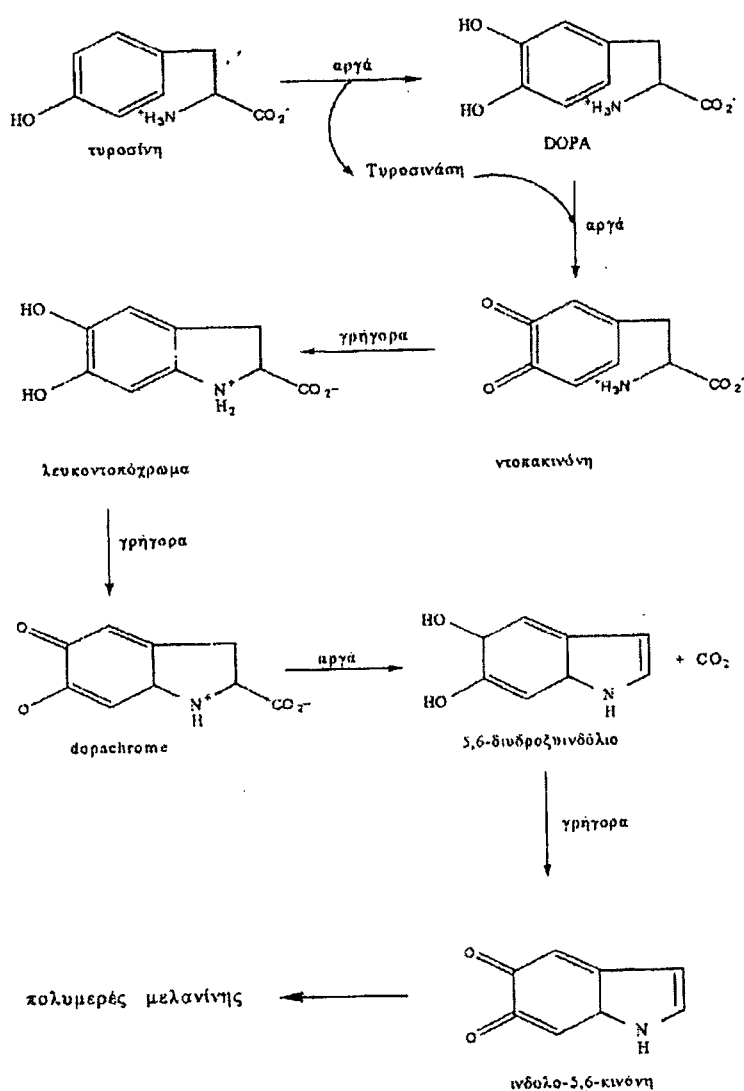
Λειτουργία Ενζύμων: Είναι πλέον γεγονός ότι πρωτεϊνικά συστήματα αιμοκυανίνης και τυροσινάσης, που μεταφέρουν οξυγόνο, περιέχουν ηλεκτρονιακά συζευγμένα διπυρηνικά κέντρα χαλκού. Στην δεοξυ-μορφή των ενζύμων τα ιόντα χαλκού πιστεύεται ότι είναι δι- ή τρι- ενταγμένα, ενώ στην οξο-μορφή, τετραγωνικά ενταγμένα ιόντα Cu(II) γεφυρώνονται μέσω μιας ομάδας προσφερόμενη από την ενδογενή πρωτεΐνη, και πιθανότατα είναι μια φαινολική ομάδα τυροσίνης. Επιπλέον ενταγμένο O_2 (ως υπεροξειδίο) γεφυρώνει επίσης τα δυο ιόντα χαλκού [32].

Η τυροσινάση απαντάται σε όλους σχεδόν τους τύπους οργανισμών, από βακτήρια έως και θηλαστικά, ανήκει στην κατηγορία των μονοξυγενασών και είναι υπεύθυνη για την παραγωγή μελανίνης και για την ωρίμανση φρούτων και λαχανικών. Καταλύει την ο-υδροξυλίωση των μονοφαινολών σε ο-διφαινόλες (δραστηκότητα μονοφαινολάσης), καθώς και την δύο-ηλεκτρονίων οξείδωση των ο-διφαινολών σε ο-κινόνες (δραστηκότητα κατεχολάσης), (σχήμα 1.6)[33].



Σχήμα 1.6. Καταλυτική δράση της τυροσινάσης.

Μελέτες από τον Peterson έδειξαν ότι το οξυγόνο που ενσωματώνεται στο φαιολικό υπόστρωμα προέρχεται από μοριακό οξυγόνο [34]. Τα δύο ηλεκτρόνια που απαιτούνται για την αναγωγή του δεύτερου ατόμου οξυγόνου σε νερό παρέχονται από το υπόστρωμα. Έτσι η τυροσινάση λειτουργεί σαν μια εσωτερική μονοξυγενάση. Η αντίδραση οξείδωσης βρέθηκε να είναι πολύ πιο γρήγορη από την αντίδραση οξυγόνωσης [35]. Οπότε η αντίδραση (1) (σχήμα 1.6), η οξυγόνωση του υποστρώματος για την σύνθεση του DOPA [3-(3'-4'-δihυδροξυφαινυλο)-L-αλανίνη] θεωρείται το καθοριστικό στάδιο για την ταχύτητα της αντίδρασης, ακολουθούμενο από τη δύο ηλεκτρονίων οξείδωση του DOPA σε κινόνη (αντίδραση 2, σχήμα 1.6). Το προϊόν DOPAκινόνη στη συνέχεια υφίσταται μια σειρά μη ενζυμικών αντιδράσεων πολυμερισμού για να σχηματίσει τη χρωστική μελανίνη (σχήμα 1.7).

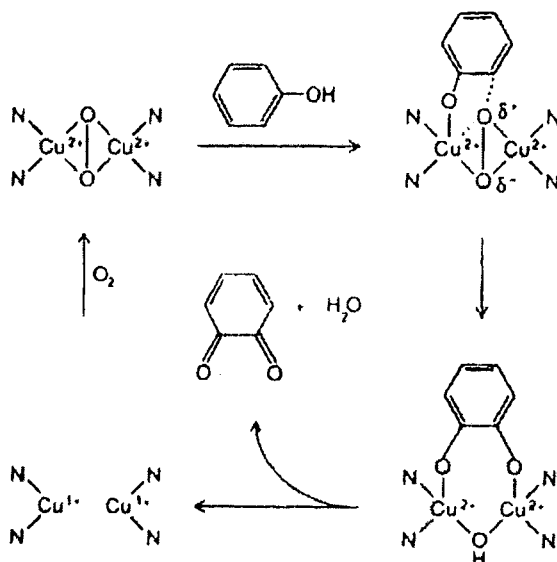


Σχήμα 1.7. Πορεία σύνθεσης μελανίνης

Πιο συγκεκριμένα η DOPAκινόνη δίνει το dopachrome με οξειδωτικό κλείσιμο του δακτυλίου. Ακολουθεί έπειτα ο σχηματισμός του 5,6-διυδροξυινδολίου και απόσπαση διοξειδίου του άνθρακα για να καταλήξουμε τελικά στο σχηματισμό μελανίνης (σχήμα 1.7) [4].

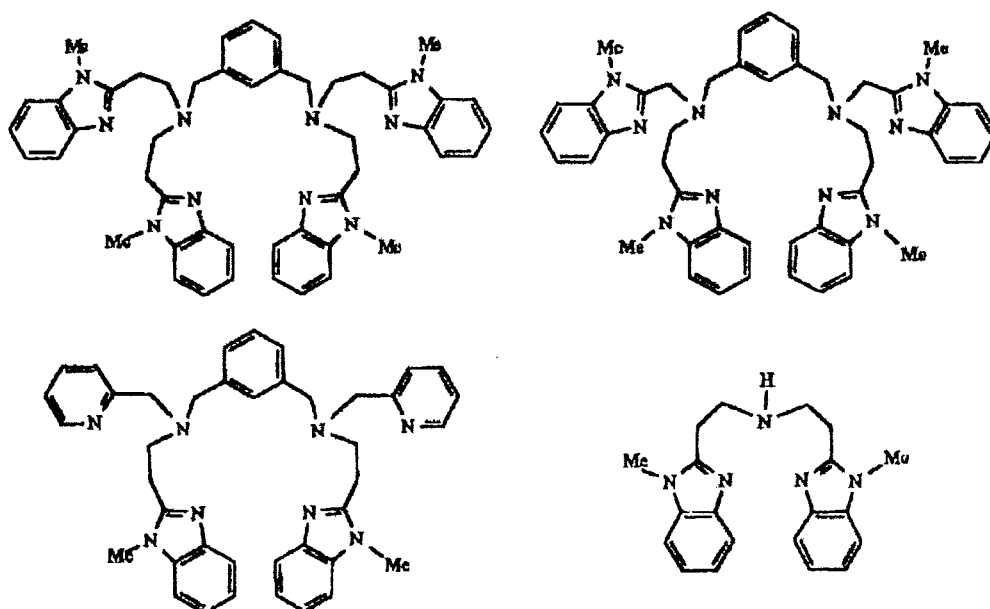
Η τυροσίνη είναι από τα πιο σημαντικά α-αμινοξέα το οποίο με την καταλυτική βοήθεια της τυροσινάσης πολυμερίζεται οξειδωτικά σε μελανίνη. Ο ρόλος της μελανίνης είναι η παρεμπόδιση της καταστροφής του οργανισμού *in vivo* από την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Η μελανίνη είναι το μοναδικό βασικό παραμαγνητικό σύμπλοκο που δρα σαν καταστολέας τοξικών ριζών που παράγονται *in vivo*. Ο ρόλος της στον εγκέφαλο όπου επίσης εντοπίζεται είναι να βοηθάει τη διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων [33].

Ένας μηχανισμός για την καταλυτική δράση της τυροσινάσης, έχει προταθεί από τον Solomon και τους συνεργάτες του (σχήμα 1.8) [36]. Σύμφωνα με αυτόν η δεοξυ-τυροσινάση αντιδράει με οξυγόνο για να δώσει την οξυ-τυροσινάση. Τότε το φαινολικό υπόστρωμα εντάσσεται αξονικά στο ένα άτομο χαλκού της οξυ-τυροσινάσης. Ακολουθεί επαναδιάταξη του πεντα- ενταγμένου ενδιάμεσου, ορθο-υδροξυλίωση της φαινόλης, απώλεια ενός μορίου νερού και ένταξη του διφαινολικού προϊόντος. Ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίων οδηγεί στην παραγωγή ορθο-βενζοκινόνης και επαναφορά της τυροσινάσης στην δεοξυ- μορφή.

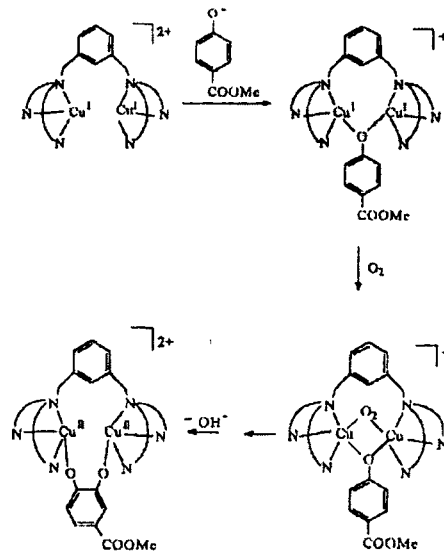


Σχήμα 1.8. Προτεινόμενος μηχανισμός της τυροσινάσης [36].

Μοντέλα: Προσπάθειες να σχεδιαστούν σύμπλοκα χαλκού που να μιμούνται το ενεργό κέντρο της τυροσινάσης για να αξιοποιηθεί η ικανότητά της να υδροξυλιώνει φαινόλες, έχει ξεκινήσει από τα μέσα του 1950 με την προσπάθεια των Brackman και Havinga [37]. Μεγάλη συνεισφορά στο χώρο αυτό έχει ο Casella και οι συνεργάτες του που συνθέσανε επίσης σειρά από υποκαταστάτες και οι οποίοι δίνονται στο σχήμα 1.9. Τα διπυρηνικά σύμπλοκα αυτών με χαλκό ελέχθησαν ως προς την ικανότητά τους να οξειδώνουν φαινόλες παρουσία μοριακού οξυγόνου (σχήμα 1.10) [38]. Πειράματα με ιχνηθετημένο οξυγόνο δείχνουν ότι τα προϊόντα περιέχουν οξυγόνο επισημασμένο, ενώ τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα των αντίστοιχων υποκαταστατών δεν παρουσιάζουν καταλυτική δραστηριότητα. Όταν ο Casella χρησιμοποίησε ως υπόστρωμα το μεθυλ-4-υδροξυβενζοϊκό οξύ, πρότεινε ότι αρχικά παράγονται κατεχολικά προϊόντα, ενώ το τελικό προϊόν είναι το αναμενόμενο [38]. Τον Casella υποστηρίζουν και έρευνες που έγιναν από τους Maumy και Cardevielle [39], προτείνοντας ότι οι κινόνες παράγονται απ' ευθείας από σύμπλοκα χαλκού κατά την διάρκεια αντιδράσεων υδροξυλίωσης.

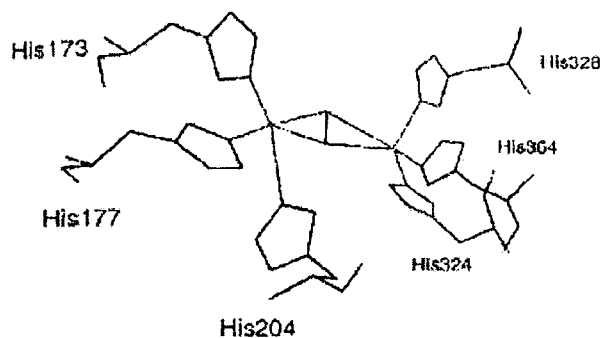


Σχήμα 1.9. Δομικά μοντέλα τυροσινάσης.



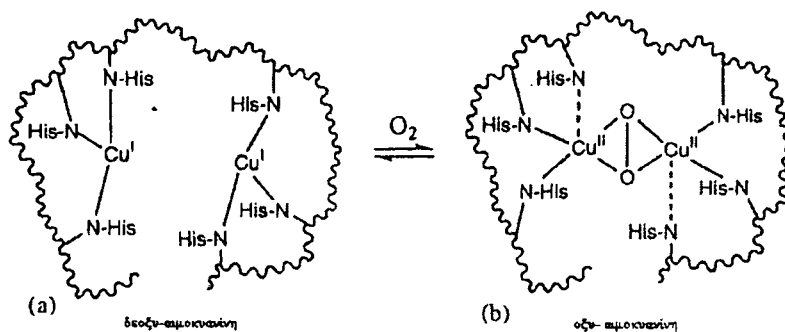
Σχήμα 1.10. Μηχανισμός δράσης διτυρηνικών συμπλόκων χαλκού στην οξείδωση φαινολών παρουσία μοριακού οξυγόνου [38].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα ενζυμικά συστήματα της αιμοκυανίνης και της τυροσινάσης, που μεταφέρουν οξυγόνο, περιέχουν ηλεκτρονικά συζευγμένα διτυρηνικά ενεργά κέντρα χαλκού. Η αιμοκυανίνη είναι μια πρωτεΐνη που εντοπίζεται σε μαλάκια και αρθρόποδα [5]. Στηριζόμενοι σε κρυσταλλογραφικά δεδομένα από τη λύση των δομών των ενζύμων *Panulirus interuptus* και *Limulus polyphemus* της αιμοκυανίνης [5,40], επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη του διτυρηνικού κέντρου χαλκού, όπου τρεις ιστιδίνες εντάσσονται με κάθε άτομο χαλκού, αφήνοντας δύο θέσεις ελεύθερες για να δεσμευτεί το οξυγόνο.



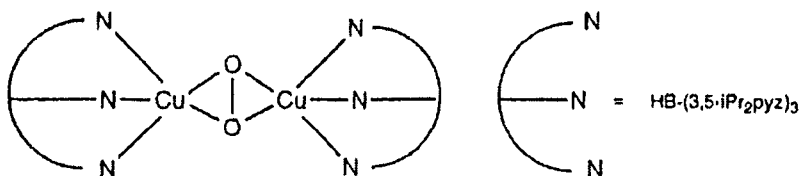
Σχήμα 1.11. Αναπαραγωγή της δομής του ενεργού κέντρου της οξυ-αιμοκυανίνης [41].

Η δομή της δεοξυ-αιμοκυανίνης υποδεικνύει ότι τα κέντρα χαλκού δεν μπορεί να γεφυρωθούν με κανένα πρωτεϊνικό κατάλοιπο το οποίο θα μπορούσε να βρίσκεται στο περιβάλλον τους. Οπότε ο γεφυρωμένος υποκαταστάτης θα πρέπει να είναι μια υδροξυλική ρίζα προερχόμενη από νερό. Η δέσμευση του οξυγόνου γίνεται από τα ιόντα χαλκού ($\text{Cu}^{\text{I}}/\text{O}_2 = 2:1$), μια τυπική αντίδραση οξειδωσης, με αποτέλεσμα το σχηματισμό της οξυ-αιμοκυανίνης με διαμόρφωση $\mu:\eta^2-\eta^2$, με γεφυρωμένο υπεροξειδίο (σχήμα 1.12) [41]. Η οξυ-αιμοκυανίνη παρουσιάζει μοναδικά φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά, όπως μια πολύ έντονη απορρόφηση στα 450nm, μια ασυνήθιστα χαμηλή δόνηση τάσης O-O στα 750cm^{-1} , και απόσταση μεταξύ των δύο χαλκών της τάξης των 3.6\AA , όπως επιβεβαιώθηκε από EXAFS και κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Αυτά τα φασματοσκοπικά γνωρίσματα αποδίδονται ως χαρακτηριστικά της διαμόρφωσης $\mu:\eta^2-\eta^2$ με γεφυρωμένο υπεροξειδίο [42].



Σχήμα 1.12. Σχηματική αναπαράσταση του ενεργού κέντρου (a) της δεοξυ- και (b) οξυ- αιμοκυανίνης [41].

Ο Kitajima και οι συνεργάτες του συνθέσανε διπυρηνικά σύμπλοκα χαλκού που πραγματικά αναπαράγουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ενεργών κέντρων αιμοκυανίνης και τυροσινάσης (σχήμα 1.13) [43,44]. Ο Tolman και οι συνεργάτες του συνθέτοντας δι-μ-οξο-σύμπλοκα χαλκού με τριαζακυκλοεννεάνιο κατάφερε να μιμηθεί επιτυχώς και τη δομή των ενεργών κέντρων των παραπάνω ενζύμων [45].



Σχήμα 1.13. Διπυρηνικά σύμπλοκα χαλκού [43].

1.3 Μη-αιμικά ενζύματα Fe

Τα διπυρηνικά μη-αιμικά ενεργά κέντρα σιδήρου παρουσιάζουν μεγαλύτερη χημική αστάθεια συγκρινόμενα με τα ευρέως διαδεδομένα και καλά χαρακτηρισμένα αιμικά συστήματα [46, 47]. Παρόλο αυτά η διασαφήνιση της δομής τους και ο χαρακτηρισμός των χημικών τους ιδιοτήτων οδήγησαν σε λεπτομερή μελέτη αυτών των συστημάτων.

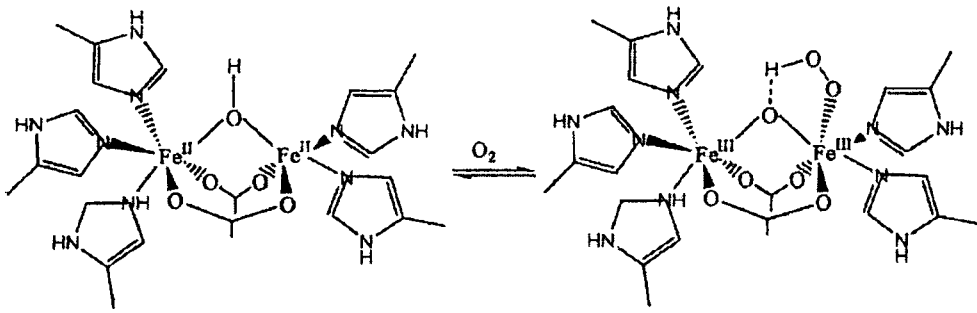
Θεωρείται ότι οι ενεργές θέσεις μη-αιμικών μεταλλοπρωτεϊνών –Fe και –Mn περιέχουν γεφυρωμένη καρβοξυλομάδα μεταξύ δύο μεταλλικών πυρήνων. Η ποικιλία των αντιδράσεων που εκτελούνται από αυτές τις πρωτεΐνες μοιάζουν με εκείνες που παρατηρούμε στις αιμοπρωτεΐνες. Για παράδειγμα, αναφέρεται η αμφίδρομη δέσμευση O_2 από την αιμερυθρίνη [6], που είναι ένας φορέας οξυγόνου στα ασπόνδυλα, και η ενεργοποίηση του O_2 από την μονοξυγενάση του μεθανίου [8] και τη ριβονουκλεοτιδική αναγωγή του βακτηρίου *E.coli* [7].

Έτσι πρωτεΐνες σιδήρου που περιέχουν γεφυρωμένες καρβοξυλομάδες χρησιμοποιούν το O_2 για την οξείδωση οργανικών υποστρωμάτων. Αυτή η λειτουργία εκτελείται από τρεις πολυμελετημένες πρωτεΐνες, την αιμερυθρίνη, τη μονοξυγενάση του μεθανίου και τη ριβονουκλεοτιδική αναγωγή.

A. Αιμερυθρίνη

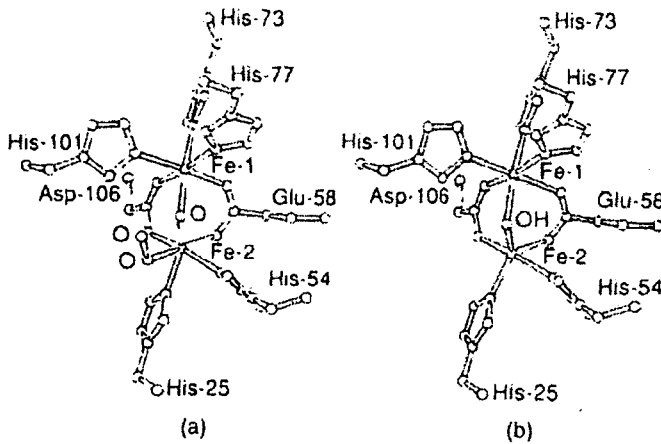
Λειτουργία Ενζύμου: Οι αιμερυθρίνες (Hr) αποτελούν μια από τις τρεις τάξεις μεταλλοπρωτεϊνών που δεσμεύουν αμφίδρομα O_2 . Βασικά διαφέρουν από τις αιμογλοβίνες και τις αιμοκυανίνες στο ότι η ενεργή τους θέση αποτελείται από μη-αιμικά κέντρα σιδήρου.

Η αιμερυθρίνη είναι ένας μεταφορέας οξυγόνου σε κάποια θαλάσσια ασπόνδυλα. Η ανηγμένη πρωτεΐνη περιέχει ένα σύμπλεγμα $[Fe(\mu-OH)(\mu-O_2CR)_2(His)_5]^+$ που δεσμεύει οξυγόνο και σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με την μ -οξογέφυρα του διμεταλλικού κέντρου σιδήρου [6].



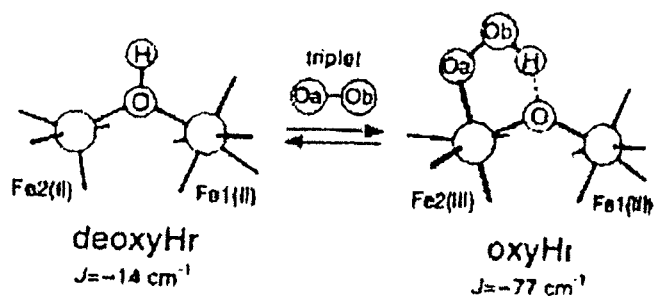
Σχήμα 1.14. Μεταφορά οξυγόνου από την αιμερυθρίνη [6].

Στην δεοξυ-αιμερυθρίνη τα άτομα σιδήρου βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση Fe(II), γεφυρωμένα μέσω ενός υδροξυλίου. Το ένα άτομο σιδήρου είναι εξα-ενταγμένο ενώ το άλλο πεντα-ενταγμένο, αφήνοντας ελεύθερη μια θέση για ένταξη του οξυγόνου. Η απόσταση μεταξύ των δύο μεταλλικών κέντρων είναι 3.3Å [48].



Σχήμα 1.15. Οι κρυσταλλικές δομές του ενεργού κέντρου της (α) δεοξυ- και (β) οξυ-αιμερυθρίνης [48].

Η οξυγόνωση του γεφυρωμένου υδροξυλίου της δεοξυ-αιμερυθρίνης περιλαμβάνει τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από κάθε Fe(II) παράγοντας την οξο-γεφυρωμένη αιμερυθρίνη, όπου το υδροξύλιο είναι δεσμευμένο με δεσμό υδρογόνου στην οξο-γέφυρα (σχήμα 1.16) [49].

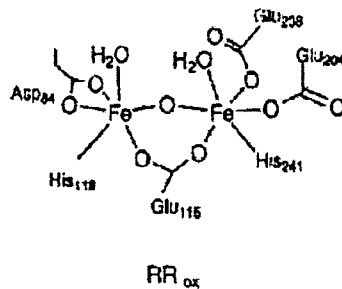


Σχήμα 1.16. Αμφίδρομη δέσμευση O₂ στην αιμερυθρίνη [49].

Παρά το εύρος των δεδομένων για την δεοξυ- και οξυ-αιμερυθρίνη, η περιπλοκότητα της δέσμευσης O₂ είναι μεγάλη. Ο μηχανισμός για παράδειγμα με τον οποίο τα δύο ηλεκτρόνια και το πρωτόνιο μεταφέρονται στο O₂ δεν έχει εδραιωθεί πλήρως. Επίσης ο τρόπος αλληλεπίδρασης των spin του O₂ με ασθενή αντισιδηρομαγνητική σύζευξη στην δεοξυ-αιμερυθρίνη, ($J = -14\text{cm}^{-1}$), και το πώς αυτή οδηγεί στην ισχυρή αντισιδηρομαγνητική σύζευξη στην οξυ- αιμερυθρίνη, ($J = -77\text{cm}^{-1}$), δεν έχει επίσης εξηγηθεί [49].

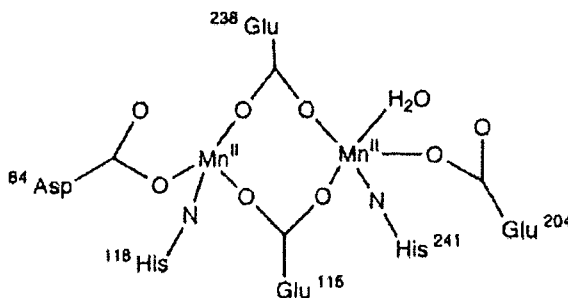
B. Ριβονουκλεοτιδική αναγωγή (RNR)

Λειτουργία Ενζύμου: Η ριβονουκλεοτιδική αναγωγή (RNR) καταλύει την μετατροπή των ριβονουκλεοτιδίων σε δεοξυ-ριβονουκλεοτίδια, δι- ή τρι-φωσφοριωμένα και είναι το πρώτο βήμα για τη σύνθεση DNA [50]. Η λύση της κρυσταλλικής δομής της οξειδωμένης μορφής της ριβονουκλεοτιδικής αναγωγής από *Escherichia coli* [7] επιβεβαίωσε την ύπαρξη διπυρηνικού κέντρου σιδήρου, όπου τα δύο άτομα σιδήρου γεφυρώνονται μέσω μιας οξο- και μιας καρβοξυλατο-γέφυρας. Το ένα άτομο σιδήρου εντάσσεται με δύο γλουταμινικά οξέα, μια ιστιδίνη και ένα μόριο νερού, ενώ το άλλο άτομο σιδήρου εντάσσεται διδοντικά με ένα ασπαρτικό οξύ, μια ιστιδίνη και ένα μόριο νερού. Το O₂ ενεργοποιείται όταν ένα από τα οξειδωτικά προϊόντα παράγει ρίζα τυροσίνης, που δέχεται τελικά ένα ηλεκτρόνιο από την R₁ υπομονάδα της πρωτεΐνης [7].

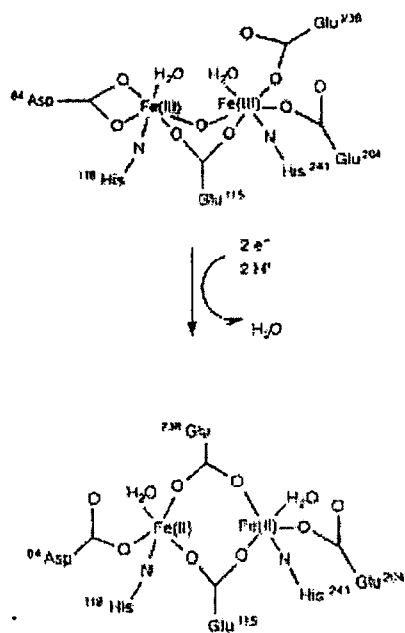


Σχήμα 1.17. Ενεργό κέντρο της οξειδωμένης μορφής της ριβονουκλεοτιδικής αναγωγάσης (RNR-R2) [7].

Παρόλο που δεν έχει λυθεί η κρυσταλλική δομή της ανηγμένης ριβονουκλεοτιδικής αναγωγάσης, η δομή του υποκατεστημένου με Mn(II)-ενζύμου (σχήμα 1.18) δείχνει ότι τα δύο μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται μέσω δύο καρβοξυλατο-γεφυρών από γλουταμινικά οξέα, χωρίς την ύπαρξη οξο-γέφυρας. Η ίδια δομή πιστεύεται ότι εντοπίζεται και στην ανηγμένη ριβονουκλεοτιδική αναγωγάση ενώ ο προτεινόμενος μηχανισμός φαίνεται στο σχήμα 1.19 που ακολουθεί.



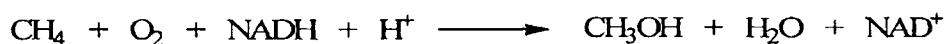
Σχήμα 1.18. Το διπυρηνικό μεταλλικό κέντρο της υποκατεστημένης με Mn(II)-RNR [7].



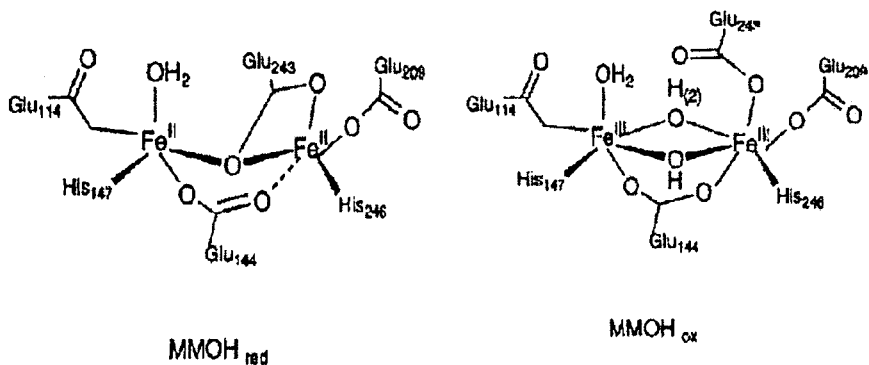
Σχήμα 1.19. Προτεινόμενος μηχανισμός για την ριβονουκλεοτιδική αναγωγή [7].

Γ. Μονοξυγενάση του Μεθανίου

Λειτουργία Ενζύμου: Η μονοξυγενάση του μεθανίου (MMO) χρησιμοποιείται μόνο από βακτήρια που τρέφονται με μεθάνιο, μετατρέποντας το μεθάνιο εκλεκτικά σε μεθανόλη. Η διαλυτή μορφή (sMMO) περιέχει ένα διμεταλλικό κέντρο σιδήρου με γεφυρωμένο καρβοξύλιο στην υδροξυλιωμένη μορφή της (MMOH). Αυτή η οξυγενάση λειτουργεί έτσι ώστε το ένα άτομο οξυγόνου του μοριακού O_2 να ενσωματώνεται στη μεθανόλη και το άλλο να μετατρέπεται σε νερό [8].



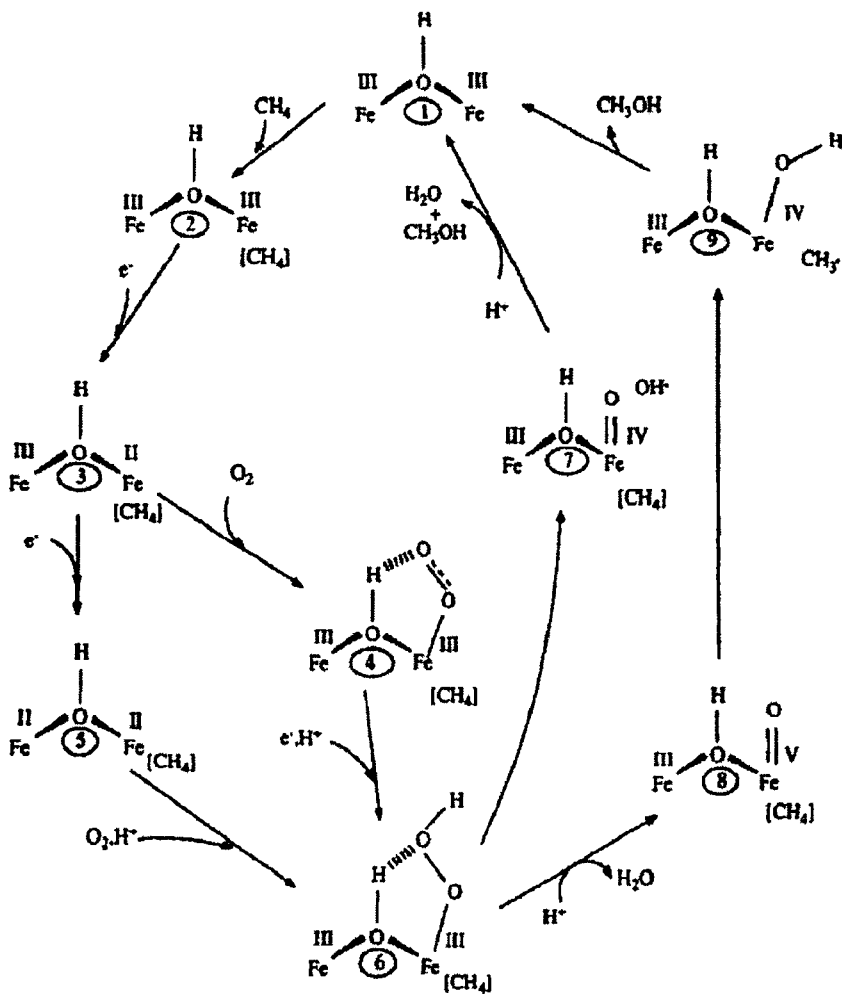
Στο σχήμα 1.20 απεικονίζεται το ενεργό κέντρο τόσο της αναγωγικής $Fe(II)/(II)$ όσο και της οξειδωμένης μορφής $Fe(III)/(III)$ της MMOH.



Σχήμα 1.20. Ενεργά κέντρα της μονοξυγενάσης του μεθανίου, στην υδροξυλιωμένη της μορφή (MMOH) [8].

Η μονοξυγενάση του μεθανίου αποτελείται από τρεις πρωτεΐνες, μια υδροξυλάση, μια αναγωγάση αποτελούμενη από ένα μόριο FAD και μια πλειάδα σιδήρου-θείου και μια συζευγμένη πρωτεΐνη που μεταφέρει ηλεκτρόνια μεταξύ της αναγωγάσης και της υδροξυλάσης. Η λύση της κρυσταλλικής δομής της οξειδωμένης υδροξυλάσης από *M.capsulatus* (Bath), επιβεβαιώνει την ύπαρξη διπυρηνικού ενεργού κέντρου Fe(III) ενταγμένου με δύο γλουταμινικά και δύο ιστιδινικά κατάλοιπα, δύο γεφυρωμένες υδροξυλομάδες και ένα γεφυρωμένο γλουταμινικό οξύ [8].

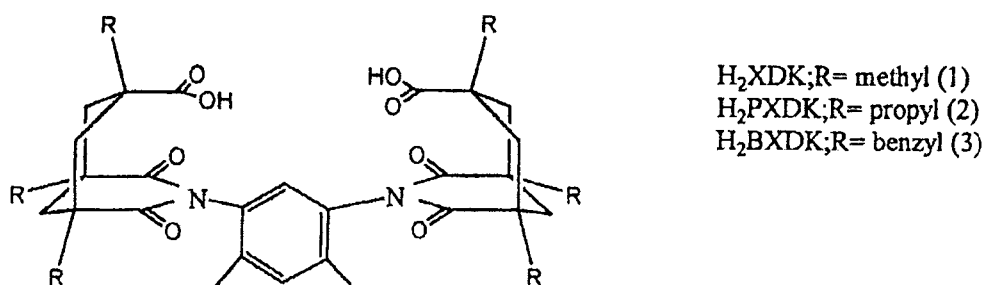
Ο καταλυτικός κύκλος της MMO φαίνεται στο σχήμα 1.21 που ακολουθεί [51]. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό τα δύο άτομα σιδήρου βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση (III) και γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω μιας υδροξυλομάδας. Ηλεκτρόνια εισέρχονται στο σύστημα και το διπυρηνικό κέντρο ανάγεται στην οξειδωτική κατάσταση Fe(II). Δέσμευση οξυγόνου και απομάκρυνση ενός μορίου νερού, οδηγεί στο σχηματισμό ενός οξο-ενδιάμεσου. Το οξο-ενδιάμεσο δέχεται ένα πρωτόνιο από το υπόστρωμα και παράγεται έτσι μεθανόλη [51].



Σχήμα 1.21. Καταλυτικός κύκλος της MMO [51].

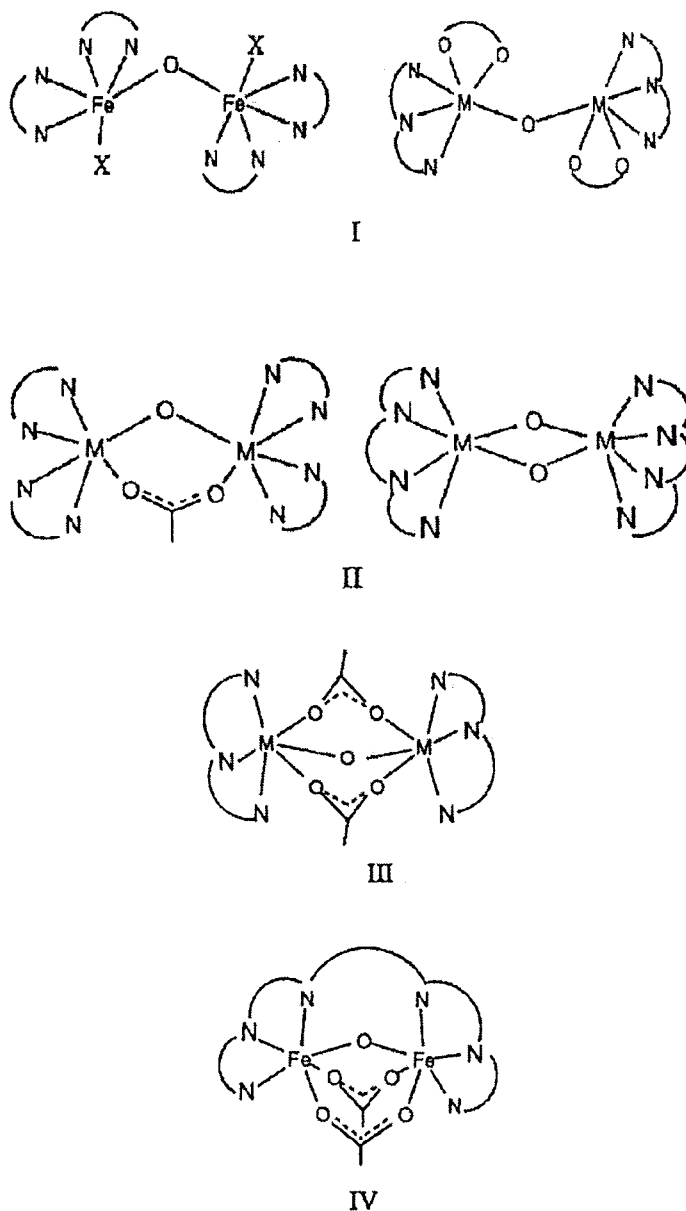
Μελέτες που αφορούν την MMOH έδειξαν ότι φέρει μια Fe(III)/(III)-υπεροξο-ομάδα. Κάποια ενδιάμεσα που απομονώθηκαν, έδειξαν αντισιδηρομαγνητική σύζευξη του κέντρου $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ περιέχοντας μια τουλάχιστον οξο-γέφυρα και ένα νερό ή υδροξύλιο ως υποκαταστάτες. Αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου από την Tyr122 παρέχει μια οξο-γέφυρα στο διμεταλλικό κέντρο σιδήρου (III) και μια ρίζα τυροσίνης [8]. Το ενδιάμεσο Fe(III)/(III) μετατρέπεται σε Fe(IV)/(IV), μια δι-μ-οξο δομή που λέγεται «πυρήνας διαμαντιού» και το οποίο αποσπά ένα άτομο υδρογόνου από το μεθάνιο[52]. Αυτό το ενδιάμεσο πιστεύεται τελικά ότι οξειδώνει το υπόστρωμα. Μελέτες αυτού, έδειξαν ότι παρουσιάζει κάποια ομοιότητα με τα ενδιάμεσα του RNR-R2 [7].

Μοντέλα μη-αιμικών ενζύμων Fe: Τα πιο χαρακτηριστικά μοντέλα που προσπαθούν να μιμηθούν τα ενεργά κέντρα των RNR-R2 και sMMO είναι τρία κρυσταλλογραφικά χαρακτηρισμένα υπεροξο-Fe(II)/Fe(III) σύμπλοκα και ένα δις(μ-οξο)Fe^{III}Fe^{IV} σύμπλοκο [6,53-57]. Μελέτες ακτίνων-X αποκαλύπτουν ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι συμμετρικά-, εκλειπτικά- ή μ-1,2-ενταγμένο. Αυτά τα συστήματα μοντέλων δεν αναπαράγουν την ενεργή θέση των RNR-R2 και sMMO, καθώς το πλούσιο περιβάλλον σε άζωτα των μοντέλων μοιάζει περισσότερο με την ενεργή θέση της Hr. Η διαφορετική συμπεριφορά των υπεροξο-συστημάτων στις Hr, RNR-R2 και sMMO οφείλεται εν μέρει στην ικανότητα των δύο τελευταίων συστημάτων, που έχουν περισσότερα οξυγόνα ως άτομα δότες, να ενισχύουν την υψηλή οξειδωτική βαθμίδα του σιδήρου η οποία απαιτείται για τη σχάση του δεσμού O-O [6]. Θα ήταν ενδιαφέρον λοιπόν, να συνθέσουμε μοντέλα πλούσια σε καρβοξύλια για να μιμηθούμε τη δέσμευση O₂, τη σχάση του δεσμού O-O και την οξείδωση του υποστρώματος των RNR-R2 και sMMO. Αναζητώντας τέτοια μοντέλα, συντέθηκαν σύμπλοκα Fe(II)/Fe(II) με γεφυρωμένο καρβοξύλιο χρησιμοποιώντας την m-ξυλυλενοδιαμίνη (H₂XDK)(1-3) [6,58].



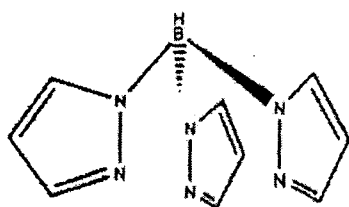
Σχήμα 1.22. Βιομιμητικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση συμπλόκων Fe(II)/Fe(II).

Γενικά, όταν σχεδιάζονται μοντέλα που μιμούνται τα ενεργά κέντρα των RNR-R2 και sMMO λαμβάνεται υπόψη ο αριθμός των γεφυρωμένων μορίων που ενώνει τα δύο μεταλλικά κέντρα. Έτσι υπάρχουν υποκαταστάτες με μια γέφυρα (τύπου I), δύο γέφυρες (τύπου II), και τρεις γέφυρες (τύπου III) (σχήμα 1.23). Οι οξο- και καρβοξο- ομάδες είναι αντιπροσωπευτικές για τη γεφύρωση μεταλλικών ιόντων. Υπάρχουν ακόμα και σύμπλοκα με μακρομοριακούς υποκαταστάτες (τύπου IV) (σχήμα 1.23) [59].

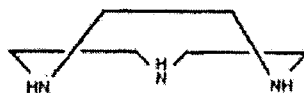


Σχήμα 1.23. Σχηματική αναπαράσταση διπυρηνικών συμπλόκων σιδήρου.

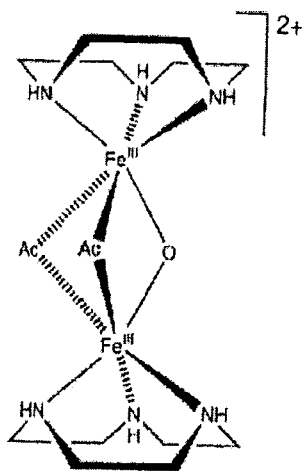
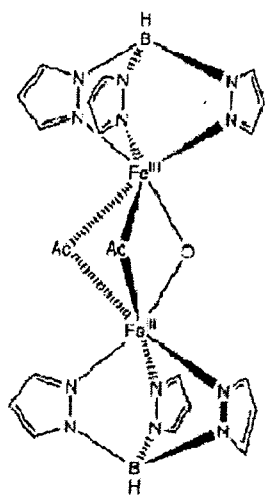
Στο σχήμα 1.24 της επόμενης σελίδας, παραθέτονται δομικά μοντέλα αιμερυθρίνης. Πρόκειται για διπυρηνικά κέντρα σιδήρου με τα δύο μεταλλικά κέντρα γεφυρωμένα μέσω μιας οξο- και δύο καρβοξυλατο-γεφυρών. Οι υποκαταστάτες είναι πλούσιοι σε άτομα αζώτου [60].



HBpyz₃



TACN



Σχήμα 1.24. Δομικά μοντέλα συμπλόκων της αιμερυθρίνης [60].

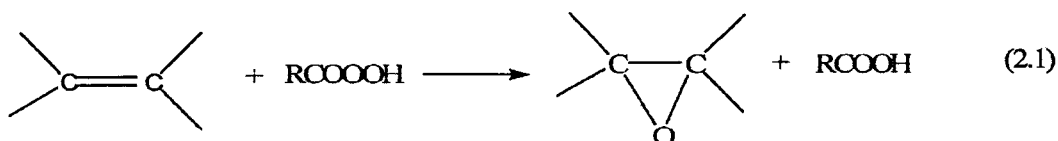
2. Καταλυτικές Αντιδράσεις Οξειδωσης

Γενικά τα καταλυτικά συστήματα σε υγρή φάση, χωρίζονται ανάλογα με την φάση του καταλύτη και του μέσου αντίδρασης (διαλύτης). Έτσι οι καταλυτικές διεργασίες περιγράφουν αντιδράσεις ομογενών συστημάτων, όπου καταλύτης και μέσο διάλυσης αποτελούν μια φάση και ετερογενών συστημάτων, όπου ο καταλύτης σχηματίζει ετερογενή φάση με το μέσο της αντίδρασης. Στην καταλυτική οξείδωση εκτός του καταλύτη απαιτείται η παρουσία ενός δότη οξυγόνου, του οξειδωτικού καθώς και μιας πυρηνόφιλης ομάδας που δρα ως συγκαταλύτης στην πυρηνόφιλη προσβολή του οξειδωτικού. Ουσιαστικά ο καταλύτης, το μέσο αντίδρασης, το οξειδωτικό και ο συγκαταλύτης αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την καταλυτική οξείδωση σε υγρά διαλύματα.

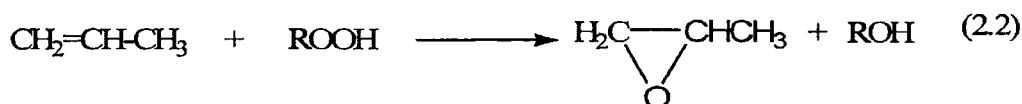
2.1. Επίδραση του οξειδωτικού και του μετάλλου

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 *tert*-βουτυλ-υπεροξείδιο. Συγκεκριμένα το υπεροξείδιο του υδρογόνου και τα οργανικά υδροπεροξείδια ανήκουν στην οικογένεια των πιο σημαντικών εμπορικά χρησιμοποιημένων οξειδωτικών [61,62]. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου δίνει ως μοναδικό παραπροϊόν νερό. Το πεδίο της οξειδωτικής κατάλυσης με αυτά τα οξειδωτικά και μεταλλικά σύμπλοκα ως καταλύτες κατατάσσεται ανάμεσα στους πιο παλιούς κλάδους της κατάλυσης. Προέκυψε από την ανακάλυψη του Fenton ότι οι ενώσεις των ιόντων σιδήρου μαζί με το υπεροξείδιο του υδρογόνου υποβοηθούν την οξείδωση οργανικών υποστρωμάτων [63]. Για περίπου 70 χρόνια αυτός ο κλάδος της κατάλυσης αναπτυσσόταν κυρίως σαν ένα μέρος της Χημείας ελευθέρων ριζών, επηρεαζόμενος από τη θεμελιώδη εργασία των Haber και Weiss [64] στο σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Η θεώρηση αυτή άλλαξε πρόσφατα με την ανακάλυψη και ανάπτυξη των συστημάτων Gifs [65,66].

Πολικές (ετεροπολικές) αντιδράσεις, που δεν περιέχουν ελεύθερες ρίζες σαν ενδιάμεσα, αποτελούν μια άλλη πλευρά της καταλυτικής Χημείας των υπεροξειδίων. Αυτή η τάξη των αντιδράσεων περιλαμβάνει καταλυόμενες αντιδράσεις από οξέα, βάσεις και στοιχεία μετάπτωσης και προκύπτει από την ανακάλυψη του Prileschaen σχετικά με την εποξείδωση αλκενίων από οργανικά υπεροξείδια [65].

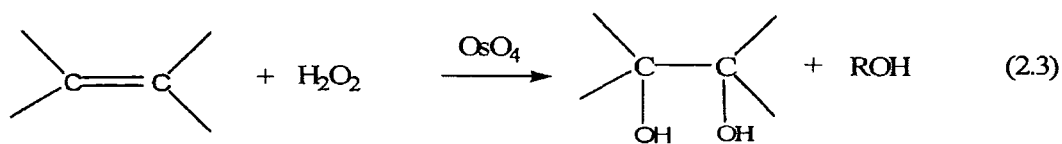


Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '50, το πεδίο των υπεροξειδικών μετασχηματισμών κυριαρχούνταν από αντιδράσεις καταλυόμενες από οξέα και βάσεις. Παραδείγματα αυτο-οξειδώσεων, ήταν οι αντιδράσεις που καταλύονταν από μεταλλικά άλατα και οι οποίες περιελάμβαναν αλυσιδωτές αντιδράσεις ελευθέρων ριζών. Σαν ένα τέτοιο παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί η εποξείδωση αλκενίων με αλκυλ-υδροπεροξείδια [67-69].



όπου R=t-Bu, CH(CH₃)Ph

Η πρώτη παρατήρηση που σχετίζεται με την εποξείδωση που καταλύεται από V₂O₅ συζητήθηκε το 1950 και προτάθηκε ένας μηχανισμός, ο οποίος περιελάμβανε ROO· προσθήκη κατά μήκος του διπλού δεσμού C=C των αλκενίων. Εκείνο το διάστημα η διυδροξυλίωση των αλκενίων κατά Milas, μια πολική αντίδραση καταλυόμενη από OsO₄, ήταν μοναδική, συγκρινόμενη με την μεγάλη ομάδα των αντιδράσεων μέσω ελευθέρων ριζών που αναφέρθηκαν παραπάνω [70].



Σήμερα οι οξειδώσεις με υπεροξειδίο του υδρογόνου οι οποίες καταλύονται από σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης αποτελούν ένα πεδίο έντονων μελετών. Οι εκλεκτικές εποξειδώσεις τόσο από αντιδράσεις που καταλύονται από αλκυλ-υδροπεροξειδία (αντίδραση 2.2) όσο και από αυτές που καταλύονται από μεταλλικά υπεροξο-σύμπλοκα είναι το επίκεντρο πρόσφατων μελετών, λόγω της βιομηχανικής και παρασκευαστικής σημασίας τους. Οι μοριακές δομές των ενδιάμεσων των αντιδράσεων π.χ. σύμπλοκα με αλκυλ-υδροπεροξειδικά μονοανιόντα και υπεροξο-διανιόντα προσδιορίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ. Παρ' όλες αυτές τις εντατικές μελέτες ο μηχανισμός της καταλυτικής δράσης που αναφέρθηκε παραπάνω στις πολικές αντιδράσεις παραμένει ένα θέμα συζήτησης. 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 συνηθισμένο να ανταγωνίζεται αυτού του είδους ο μηχανισμός με την διαδεδομένη αυτο-οξείδωση μέσω ελευθέρων ριζών [71,72].

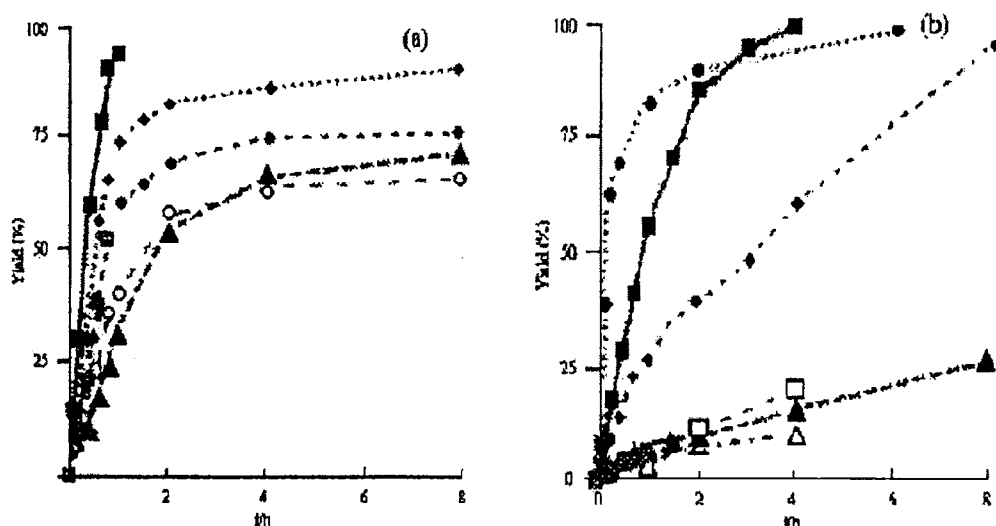
Τα τελευταία χρόνια ο κύριος στόχος των ερευνητών, στις καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης, είναι να συνθέτουν καταλύτες ικανούς για ετερολυτικό μηχανισμό μέσα σε υγρή φάση χωρίς να ευνοούν την αυτο-οξείδωση μέσω ελευθέρων ριζών.

2.2. Επίδραση του Διαλύτη

Μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους στην κατάλυση αποτελεί η επιλογή του διαλύτη τόσο στην ομογενή όσο και στην ετερογενή κατάλυση [73]. Ιδιαίτερα στην ετερογενή κατάλυση ο διαλύτης παίζει δύο σημαντικούς ρόλους. Πρώτον 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. Δεύτερον, 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 για τα αντιδρώντα, για την προσρόφηση αυτή. Και τα δύο αυτά κριτήρια τα καλύπτουν οι υδρογονανθρακικοί

διαλύτες όπως τα αλκάνια. Πράγματι βρέθηκε ότι οι ταχύτητες σε αντιδράσεις όπου χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί ετερογενείς καταλύτες μεταβάλλονταν από διαλύτη σε διαλύτη σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά : κυκλοεξάνιο > τολουόλιο > 1,2 διχλωροαιθάνιο > χλωροβενζόλιο [73].

Οι παραπάνω αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν στο σημείο βρασμού του κάθε διαλύτη. Ακόμη και η υψηλότερη θερμοκρασία για το τολουόλιο και το χλωροβενζόλιο δεν επέφερε συγκρίσιμη ταχύτητα με αυτή του κυκλοεξανίου. Τα αποτελέσματα της επίδρασης του διαλύτη για τον κάθε καταλύτη χωριστά φαίνονται στο σχήμα 2.1 που ακολουθεί [74,75]:



Σχήμα 2.1. Επίδραση του διαλύτη σε αντιδράσεις ετερογενούς κατάλυσης με χρήση δύο διαφορετικών καταλυτών. (■) κυκλοεξάνιο, (●) τολουόλιο (♦) εξάνιο, (▲) 1,2 διχλωροαιθάνιο, (□) χλωροφόρμιο, (○) χλωροβενζόλιο, (Δ) οξικός αιθυλεστέρας .

Επίσης σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα της καταλυτικής αντίδρασης παίζει και η πολικότητα του υλικού υποστήριξης του στερεού καταλύτη. Για παράδειγμα υδρόφοβα μοριακά κόσκινα, 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, αλδεύδες, κετόνες και εποξειδία) και τα οποία είναι πιο ευαίσθητα στην οξείδωση από τα υποστρώματα 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 [230].

3. Ομογενείς Βιομημητικοί Καταλύτες

Η εκλεκτική οξείδωση από πρώτες ύλες, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την χημική βιομηχανία μιας και η απαίτηση παραγωγής χημικών ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο από φυσικούς υδρογονάνθρακες χωρίς αυτοί να μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα, είναι μεγάλη. Η βασική θέση του πεδίου αυτού σε καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης ακόμη καταλαμβάνεται από μια παραγωγή μεγάλης κλίμακας χημικών προϊόντων με τον παλαιό, αλλά αποτελεσματικό, «καλό τρόπο» αυτοοξείδωσης των αλκανίων, μέσω αλυσιδωτών αντιδράσεων ελευθέρων ριζών χρησιμοποιώντας άλατα μετάλλων μετάπτωσης. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες οι ερευνητές έχουν προσπαθήσει ιδιαίτερα να μιμηθούν τις καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης των μεταλλοενζύμων χρησιμοποιώντας απλά μεταλλικά σύμπλοκα και συσχετίζοντάς τα με διάφορα οξειδωτικά [76].

Η «καταλυτική οξείδωση» αποτελεί το κλειδί για την μετατροπή «πετρελαϊκών πρώτων υλών» σε χρήσιμες χημικές ενώσεις υψηλής οξειδωτικής κατάστασης όπως αλκοόλες, καρβονυλικές ενώσεις και εποξειδία. Εκατομμύρια τόνοι από αυτές τις ενώσεις παράγονται ετησίως παγκοσμίως και βρίσκουν εφαρμογή σε όλα τα πεδία χημικών βιομηχανιών, από φαρμακευτικές βιομηχανίες έως βιομηχανίες παραγωγής χημικών αντιδραστηρίων [76].

Για οικονομικούς και περιβαλλοντικούς λόγους, κατά την διαδικασία «οξείδωσης» ακατέργαστων πρώτων υλών από χημικές βιομηχανίες δεσπόζει η χρήση «μοριακού οξυγόνου» ως πρωταρχικό οξειδωτικό. Η επιτυχία στηρίζεται κυρίως στην χρήση καταλυτών, συμπλόκων μετάλλων που βοηθούν τόσο στον ρυθμό παραγωγής όσο και στην εκλεκτικότητα των προϊόντων οξείδωσης.

Σκοπός τόσο των ερευνητών όσο και των βιομηχανιών είναι ο σχεδιασμός ικανοποιητικών μεταλλικών καταλυτών που να μπορούν να ενεργοποιήσουν το μοριακό οξυγόνο κάτω από ήπιες συνθήκες και να το μεταφέρουν σε καθαρά χημικά υποστρώματα παρουσιάζοντας υψηλή στερεοεκλεκτικότητα [76].

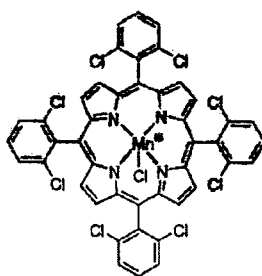
3.1 Καταλύτες Μαγγανίου

Είναι πλέον γνωστό ότι τα σύμπλοκα του μαγγανίου καταλύουν μεγάλο αριθμό αντιδράσεων οξειδωσης. Οι καταλύτες του μαγγανίου χρησιμοποιούνται κυρίως στην εποξείδωση ολεφινών [77-99], αλλά και στην οξειδωση υποκατεστημένων [100-105] και αρωματικών υδρογονανθράκων [106-108], στην οξειδωση αλκοολών [109-111] καθώς και άλλων παραγώγων [112-116] με υπεροξειδία και άλλα οξειδωτικά.

Τα εποξειδία αποτελούν σημαντικά συνθετικά ενδιάμεσα τόσο φυσικών όσο και συνθετικών ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο [117,118]. Η σύνθεση πλέον μεγάλου αριθμού από εποξειδία επιτυγχάνεται χάριν στην αξιοσημείωτη καταλυτική ικανότητα των μετάλλων μετάπτωσης. Η μοναδική ικανότητα των συμπλόκων αυτών να φέρουν μέσα στην σφαίρα ένταξης του μετάλλου τόσο το υπόστρωμα αλκενίου όσο και το οξυγόνο του οξειδωτικού, βοηθάει στην προσθήκη ενός ατόμου οξυγόνου στον διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα του αλκενίου [76].

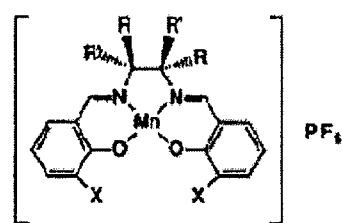
Οι πορφυρίνες έχουν μελετηθεί ευρέως ως υποκαταστάτες που σταθεροποιούν τα μέταλλα, δεν οδηγούν σε ανεπιθύμητες αντιδράσεις διάσπασης και ενεργοποιούν υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις των μετάλλων. Οι σημαντικότερες πορφυρίνες, ως καταλύτες εποξείδωσης, είναι αυτές του μαγγανίου και του σιδήρου [119].

Ο Mansuy και οι συνεργάτες του ήταν αυτοί που ανακάλυψαν την αποτελεσματική καταλυτική ικανότητα των πορφυρινικών συστημάτων (σχήμα 3.1) με μαγγάνιο στην εποξείδωση αλκενίων με H_2O_2 . Οι χλωριωμένες πορφυρίνες ήταν αυτές που εμπόδιζαν την οξείδωση του καταλύτη, ενώ πρόσθετα μόρια όπως, ιμιδαζόλιο [77,78,100,103], ή συνδυασμός ιμιδαζολίου και καρβοξυλικών οξέων [80,120-122] χρησιμοποιήθηκαν για να αυξήσουν την καταλυτική δραστηριότητα. Χρησιμοποιώντας μόνο ιμιδαζόλιο ως συγκαταλύτη, στην περίπτωση του κυκλοοκτενίου, έχουμε μετατροπή αυτού σχεδόν κατά 91% σε εποξειδίο, σε 45min κάτω από ήπιες συνθήκες, ενώ με συνδυασμό N-n-εξυλιμιδαζολίου/βενζοϊκού οξέος επιτυγχάνονται τα ίδια αποτελέσματα σε 15 min μόνο [80]. Η εποξείδωση των *cis*-αλκενίων δείχνει να είναι στερεοεκλεκτική σε αντίθεση με τα *trans*-αλκένια, που είναι φτωχά υποστρώματα για εποξείδωση.

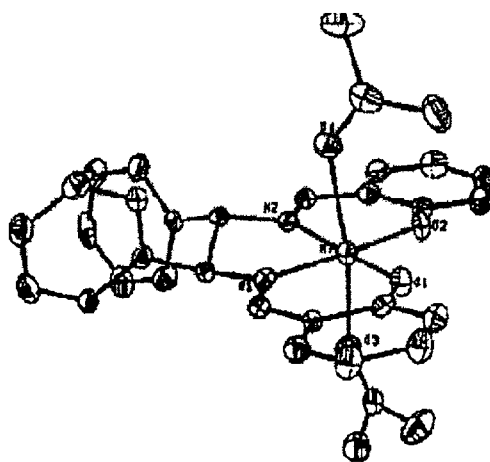
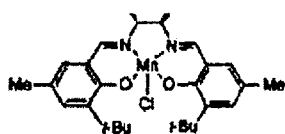


Σχήμα 3.1. Πορφυρινικό σύστημα μαγγανίου.

Μια άλλη ομάδα καταλυτών του μαγγανίου που χρησιμοποιούνται για ασύμμετρη καταλυτική εποξειδωση αλκενίων με υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι και οι «salen» υποκαταστάτες. Ο Jacobsen ήταν ο πρώτος που ανέφερε την υψηλή καταλυτική δραστηριότητα συμπλόκων του μαγγανίου με «salen» υποκαταστάτες (χειρικές βάσεις του Schiff) για την εναντιοεκλεκτική εποξειδωση αλκυλ- και αρυλ-ολεφινών από μη ενζυμικούς καταλύτες (σχήμα 3.2) [123,124]. Έτσι χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα το *cis*-β-μεθυλ-στυρένιο και οξειδωτικό NaOCl η απόδοση έφτασε το 84%, εμφανίζοντας εναντιοεκλεκτικότητα έως και 92% [123,124].



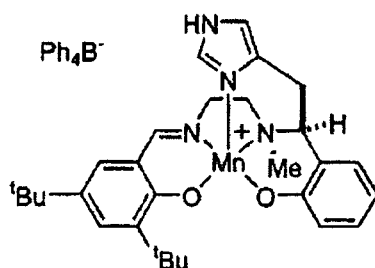
(*S,S*)-1: R = Ph, R' = H, X = H
 (*R,R*)-1: R = H, R' = Ph, X = H
 (*R,R*)-2: R = H, R' = Ph, X = *t*Bu



Σχήμα 3.2. Καταλύτες του Jacobsen [123, 124].

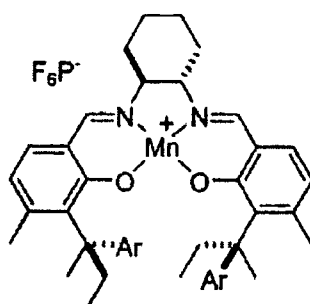
Ο Berkessel χρησιμοποιώντας «salen» υποκαταστάτες παρατήρησε ότι τα περισσότερα σύμπλοκα του μαγγανίου στην εποξειδωση παρουσία H_2O_2 απαιτούσαν συγκαταλύτες, όπως το ιμιδαζόλιο, για να ενεργοποιηθεί το οξο-ενδιάμεσο του

μαγγανίου μέσω ετερολυτικής διάσπασης του H_2O_2 [125,126]. Έτσι η ομάδα του συνέθεσε τον καταλύτη του σχήματος 3.3 ενσωματώνοντας ένα μόριο ιμιδαζολίου στον υποκαταστάτη που εντάσσεται αξονικά με το άτομο του μαγγανίου [125]. Τα καταλυτικά αποτελέσματα ήταν καλά στην περίπτωση του 1,2-δι-υδροναφθαλενίου, αλλά για άλλα υποστρώματα απαιτήθηκαν πιο ισχυρά οξειδωτικά, όπως το υποχλωριώδες νάτριο [127].



Σχήμα 3.3. «Salen» σύμπλοκο του μαγγανίου.

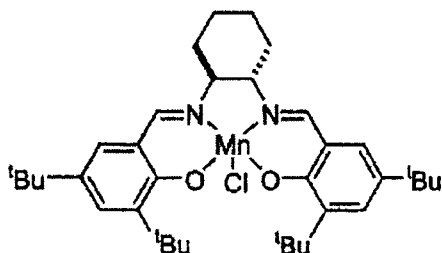
Παράλληλα ο Katsuki, βρήκε ικανοποιητικές συνθήκες εποξείδωσης, στηριζόμενος σε ένα “salen” σύμπλοκο του μαγγανίου με μη-τροποποιημένο υποκαταστάτη (σχήμα 3.4), όπου το ιμιδαζόλιο προσθέτονταν στο μίγμα της καταλυτικής αντίδρασης [128]. Παρόλο που αυτή η προσέγγιση εμφάνισε υψηλή εναντιοεκλεκτικότητα (96%), παρουσίασε πολύ χαμηλή απόδοση (17%).



Σχήμα 3.4. Σύμπλοκο μαγγανίου με μη-τροποποιημένο υποκαταστάτη.

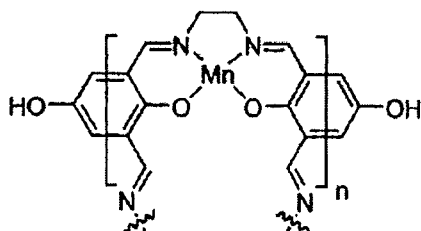
Ο Pietikainen, έκανε πειράματα εποξείδωσης με H_2O_2 χρησιμοποιώντας salen υποκαταστάτες και ιμιδαζόλιο ως συγκαταλύτη, όταν διαπίστωσε ότι μπορεί να πετύχει μεγαλύτερα ποσοστά τόσο σε επίπεδο εναντιοεκλεκτικότητας όσο και απόδοσης, χρησιμοποιώντας ως συγκαταλύτη “καρβοξύλια” [129]. Χρησιμοποιώντας

ως καταλύτη το σύμπλοκο του σχήματος 3.5, γνωστό και ως καταλύτης του Jacobsen, επιτεύχθηκαν ποσοστά εναντιοεκλεκτικότητας 92% και απόδοσης ως και 86%, έχοντας ως συγκαταλύτη οξικό αμμώνιο.



Σχήμα 3.5. Καταλύτης του Jacobsen.

Υπάρχουν ελάχιστες αναφορές από “Mn-salen” σύμπλοκα ικανά για εποξείδωση αλκενίων με H_2O_2 που να μην χρησιμοποιούνται σε ασύμμετρη κατάλυση. Για παράδειγμα, ο πολυμερισμός του πολυπυρηνικού συμπλόκου του μαγγανίου με μια βάση του Schiff (σχήμα 3.6), αποτελούμενο από επαλαμβανόμενους salen πυρήνες, συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε “in situ” [130].

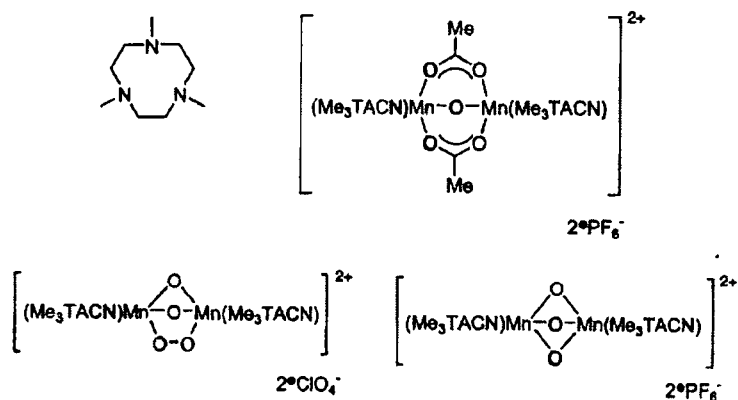


Σχήμα 3.6. Πολυπυρηνικού συμπλόκου του μαγγανίου με βάση του Schiff

Στόχος της δουλειάς αυτής ήταν να δούνε αν τα πολυπυρηνικά χαρακτηριστικά του υλικού αυτού διατηρούν την δραστηκότητά τους και, ή εξαλείφουν την ανάγκη του συγκαταλύτη. Παρόλο αυτά, έδειξαν ότι είναι μέτριοι καταλύτες στην εποξείδωση απλών αλκενίων, απαιτώντας μιδαζόλιο ως συγκαταλύτη [130].

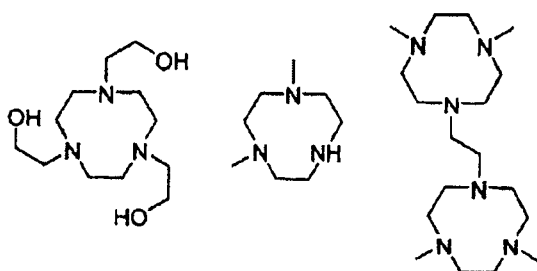
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα σύμπλοκα μαγγανίου με κυκλικούς 1,4,7-τριαζακυκλοεννεάνιο υποκαταστάτες, γνωστοί και ως TANC υποκαταστάτες. Οι καταλύτες αυτοί έχουν συντεθεί από τους Jacobs, De Vos και Hage και

εμφανίζουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα ως προς την εποξειδωση αλκενίων. Η έρευνα πάνω στους καταλύτες αυτούς έγινε κυρίως από τη Unilever με σκοπό την εύρεση συνθετικών σαπουνιών για την απομάκρυνση λεκέδων από διάφορα υφάσματα [83,97,131,132]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι οι υποκαταστάτες αυτοί σχηματίζουν διάφορα διπυρηνικά σύμπλοκα του μαγγανίου ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης. Για παράδειγμα στα σύμπλοκα του Me₃TANC υποκαταστάτη το διπυρηνικό κέντρο του μαγγανίου γεφυρώνεται είτε με οξο-, υπεροξο-, ή/και καρβοξυλατο-γέφυρες (σχήμα 3.7) [131].



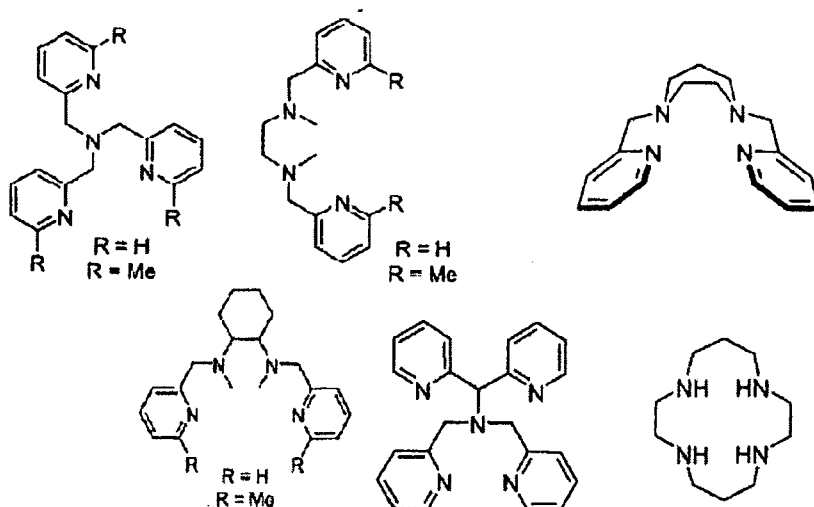
Σχήμα 3.7. TANC υποκαταστάτες.

Η καταλυτική δραστηριότητα των καταλυτών αυτών είναι ιδιαίτερα αυξημένη, π.χ. ο τελευταίος καταλύτης εποξειδώνει πλήρως το στυρένιο, παρουσία 100 ισοδύναμων 30% H₂O₂. Η δραστηριότητα του καταλύτη αυξήθηκε όταν χρησιμοποιήθηκε ως συγκαταλύτης διάλυμα οξαλικού οξέος- οξαλικών αλάτων [133], ή ασκορβικό οξύ [111]. Τα διπυρηνικά σύμπλοκα των τροποποιημένων TANC υποκαταστατών που φαίνονται στο σχήμα 3.8 εμφανίζουν τις ίδιες καταλυτικές ιδιότητες με αυτές των αρχικών TANC διπυρηνικών συμπλόκων [119].



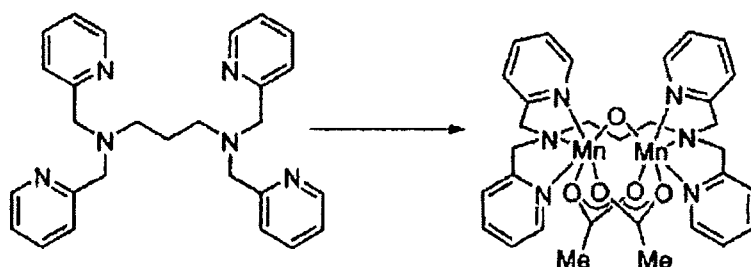
Σχήμα 3.8. Τροποποιημένοι TANC υποκαταστάτες.

Υποκαταστάτες πλούσιοι σε πυριδίνες και άτομα αζώτου έχουν μελετηθεί από τον L. Que και άλλους, κυρίως από την σκοπιά των βιομιμητικών καταλυτών μη-αιμικών συστημάτων (σχήμα 3.9) [134-139]. Τα διπυρηνικά σύμπλοκα του μαγγανίου των υποκαταστατών αυτών εμφανίζουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα της τάξεως του 70% στην εποξείδωση αλκενίων.



Σχήμα 3.9. Υποκαταστάτες πλούσιοι σε πυριδίνες και άτομα αζώτου.

Ο Feringa και οι συνεργάτες του συνθέσανε επίσης ένα διπυρηνικό σύμπλοκο του μαγγανίου χρησιμοποιώντας υποκαταστάτη πλούσιο σε πυριδίνες και άτομα αζώτου και ο οποίος παρίσταται στο σχήμα 3.10 που ακολουθεί [98].

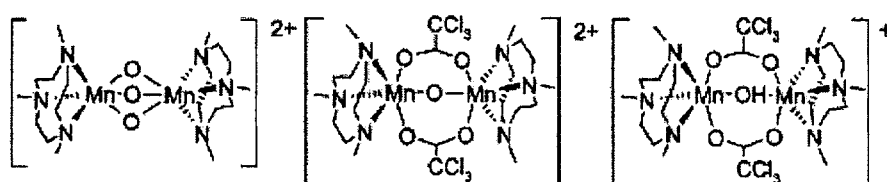


Σχήμα 3.10. Διπυρηνικό σύμπλοκο του μαγγανίου.

Ο καταλύτης αυτός παρουσίασε υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, στην εποξείδωση αλκενίων. Όταν χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα το κυκλοεξένιο και

οξειδωτικό το υπεροξείδιο του υδρογόνου σε διάλυμα ακετόνης, ο καταλύτης έφτασε τους 636 καταλυτικούς κύκλους σε τέσσερις ώρες, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην περίπτωση που ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν κυκλοοκτένιο και στυρένιο, ο ίδιος καταλύτης έδωσε 563 και 208 καταλυτικούς κύκλους αντίστοιχα κάτω από τις ίδιες συνθήκες [98].

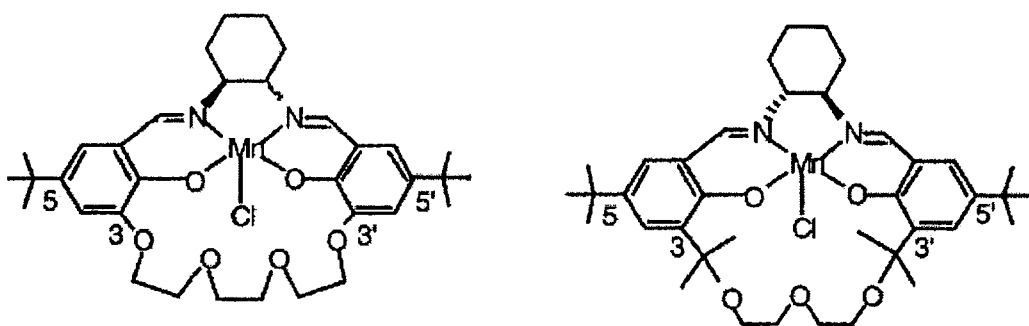
Η ίδια ομάδα συνέθεσε μια σειρά παρόμοιων διπυρηνικών συμπλόκων μαγγανίου και έλεγξε την καταλυτική δραστηριότητά τους, τόσο στην *cis*-υδροξυλίωση, όσο και στην εποξείδωση διαφόρων αλκενίων (σχήμα 3.11) [140].



Σχήμα 3.11. Διπυρηνικά σύμπλοκα μαγγανίου.

Οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, ευνοώντας κυρίως το σχηματισμό διολών. Σε καταλυτικά πειράματα που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα το κυκλοοκτένιο και συγκαταλύτης το 2,6-διχλωροβενζοϊκό οξύ, σχηματίστηκε 46% 1,2-*cis*-κυκλοοκτανόλη, φτάνοντας τους 2000 καταλυτικούς κύκλους μέσα σε επτά ώρες. Ως συγκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε ακόμη σαλικυλικό οξύ και CCl_3COOH [140].

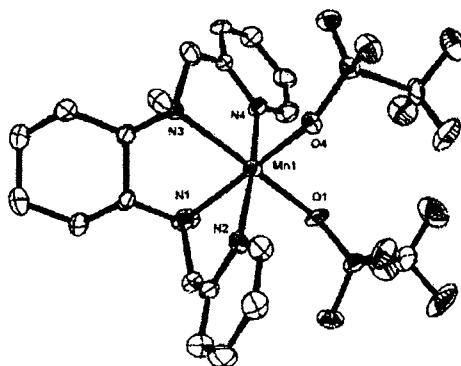
Ο Meunier και οι συνεργάτες του τροποποιώντας τον υποκαταστάτη του Jacobsen συνθέσανε νέους «salen» υποκαταστάτες (σχήμα 3.12) και έλεγξαν την καταλυτική τους δραστηριότητα ως προς την εποξείδωση αλκενίων χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό NaOCl και PhIO [141].



Σχήμα 3.12. Σύμπλοκα μαγγανίου σχεδιασμένα από τον Meunier.

Οι καταλύτες αυτοί εμφάνισαν καλή καταλυτική δραστηριότητα όταν χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα το *cis*- β -μεθυλ-στυρένιο, με απόδοση από 51 ως 64% ενώ χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα το “chromene” η απόδοση των καταλυτών αυξήθηκε ως και το 100%. Όταν χρησιμοποιήθηκε το υπεροξείδιο του υδρογόνου ως οξειδωτικό, η απόδοση των καταλυτών ήταν χαμηλή [141].

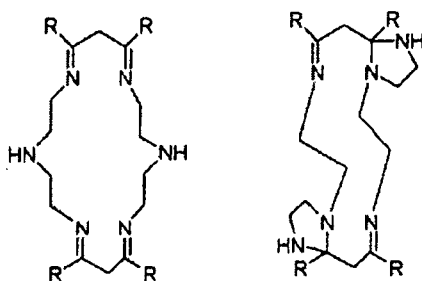
Ο Stack και οι συνεργάτες του σύνθεσαν ένα σύμπλοκο του μαγγανίου (σχήμα 3.13) ως καταλύτη για την εποξείδωση κυρίως αλκενίων με τερματικό διπλό δεσμό [142]. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα ακετονιτριλίου, χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό υπεροξικό οξύ. Τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά, δίνοντας ποσοστά εποξειδίου πάνω από 95%. Χρησιμοποιώντας ως υποστρώματα τόσο το *cis* όσο και το *trans*-2-επτένιο, πήραν τα αντίστοιχα εποξείδια με απόδοση έως και 99%. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε το 2-μεθυλο-1-πεντένιο είχαμε απόδοση 97% ενώ με 1-επτένιο, 95%. Με κυκλοοκτένιο και κυκλοεξένιο ως υποστρώματα η απόδοση έφτασε το 99%. Σημειώνεται όμως ότι όταν χρησιμοποιήθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου ως οξειδωτικό, παρατηρήθηκε διάσπασή του από τον καταλύτη της αντίδρασης [142].



Σχήμα 3.13. Κρυσταλλική δομή συμπλόκου μαγγανίου από τον Stack.

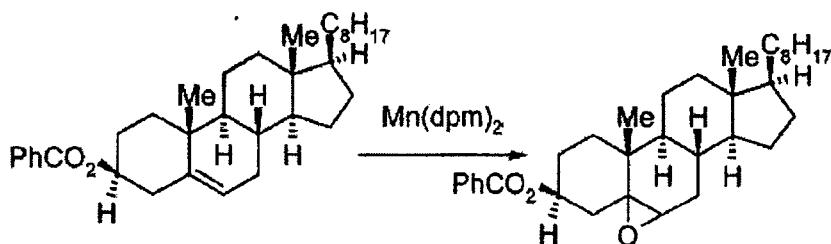
Σύμπλοκα του μαγγανίου με βάσεις του Schiff, εμφανίζουν επίσης αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα. Στο σχήμα 3.14 βλέπουμε δύο υποκαταστάτες, βάσεις του Schiff, τα σύμπλοκα των οποίων ελέγχθηκαν ως προς την καταλυτική τους δραστηριότητα στην εποξείδωση αλκενίων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε μίγμα ακετόνης-μεθανόλης και χρησιμοποιήθηκε ως συγκαταλύτης οξικό αμμώνιο. Στην περίπτωση του κυκλοεξενίου οι καταλύτες εμφάνιζαν υψηλή καταλυτική

δραστηκότητα έχοντας απόδοση έως και 90%, ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε το ισοπρένιο ως υπόστρωμα η απόδοση ήταν της τάξης του 82% [143].



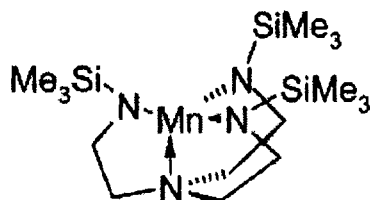
Σχήμα 3.14. Υποκαταστάτες βάσεις του Schiff για σύμπλοκα μαγγανίου.

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετά παραδείγματα συμπλόκων μαγγανίου που καταλύουν την οξειδωση υδρογονανθράκων χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό το μοριακό οξυγόνο. Έτσι ο Mukaiyama και οι συνεργάτες του αναφέρουν την εποξείδωση παραγώγων «cholesteryl» χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το $Mn(dpm)_2$ (όπου $dpm = \text{dipivaloylmethanato}$), παρουσία 2-μεθυλ-προπανάλης και μοριακού οξυγόνου (σχήμα 3.15) [144]. Τα αποτελέσματα αυτών των αντιδράσεων είναι ιδιαίτερος σημαντικά μιας και η διαμόρφωση του cholesteryl-εποξειδίου είναι διαφορετική (β-εποξείδιο) από αυτή που ανιχνεύεται όταν χρησιμοποιούνται ως οξειδωτικά υπεροξειδία (α-εποξείδιο) όπως m-χλωρούπεροξοβενζοϊκό οξύ [145]. Η ανάστροφη στερεοεκλεκτικότητα υποδεικνύει ότι η εποξείδωση με $Mn(dpm)_2$ δεν είναι μια απλή διαδικασία που περιλαμβάνει ένα υπεροξο-καρβοξυλικό ενδιάμεσο που παράγεται από την αυτοοξειδωση της αλδεϋδης, αλλά αντιθέτως το ενδιάμεσο αντιδρών είναι ένα οξο-μαγγανικό σύμπλοκο [145].



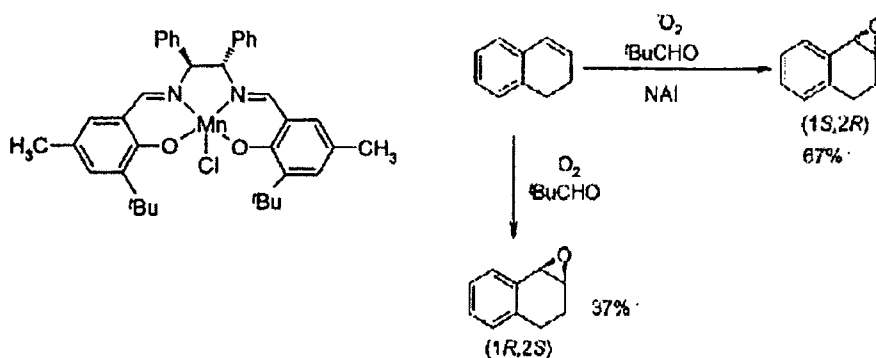
Σχήμα 3.15. Καταλυτική αντίδραση οξειδωσης του cholesteryl.

Το σύμπλοκο του σχήματος 3.16 καταλύει την εποξείδωση μεγάλου αριθμού αλκενίων παρουσία αλδευδών και μοριακού οξυγόνου. Μελέτες του συμπλόκου αυτού έδειξαν ότι υπάρχει ως μονομερές, λόγω στερικής παρεμπόδισης χωρίς να διμερίζεται μέσω μιας μ-υπεροξο-γέφυρας ή να υφίσταται οξειδωτική διάσπαση μέσω σχηματισμού ενός πολυπυρηνικού μ-υπεροξο-συμπλόκου κατά την διάρκεια της αντίδρασης [146-148].



Σχήμα 3.16. Σύμπλοκο μαγγανίου.

Υψηλή εναντιοεκλεκτική εποξείδωση αλκενίων με μοριακό οξυγόνο επιτυγχάνεται κυρίως από τον καταλύτη του Jacobsen παρουσία α-διακλαδωμένων αλειφατικών αλδευδών και β-κετο-εστέρων ως συγκαταλυτών [149-154]. Η παρουσία N-αλκυλ-ιμιδαζολίου είναι απαραίτητη για τις αντιδράσεις αυτές μιας και απουσία του οδηγεί σε χαμηλά ποσοστά εποξειδίου με αντίθετη εναντιοεκλεκτικότητα (σχήμα 3.17). Η παρουσία τέτοιων αντιδραστηρίων θεωρείται απαραίτητη μιας και αυτά δρουν ως επιπρόσθετοι υποκαταστάτες εντασσόμενοι στις αξονικές θέσεις του μεταλλικού κέντρου [149].

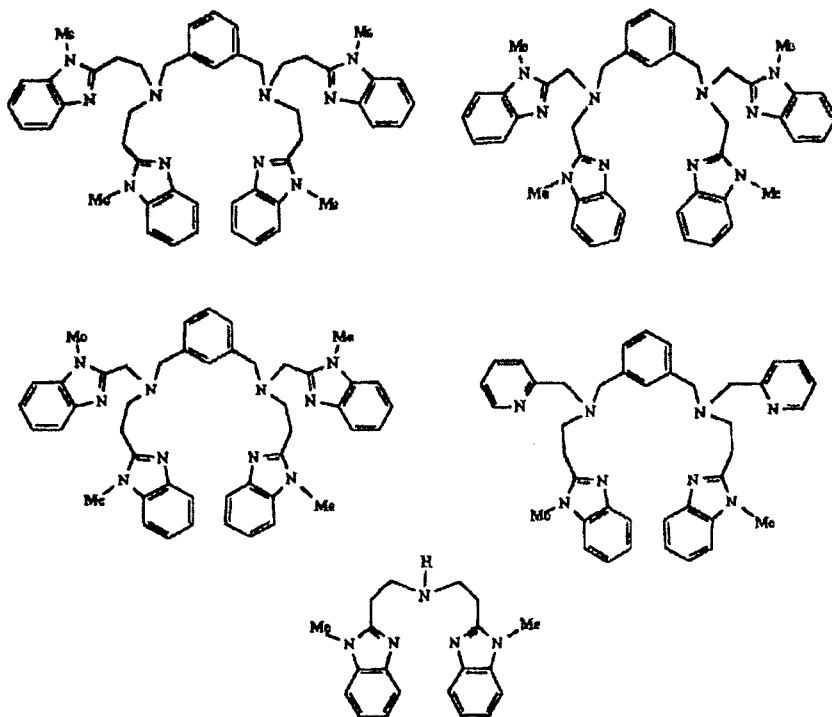


Σχήμα 3.17. Καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης αλκενίων παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα.

3.2. Καταλύτες Χαλκού

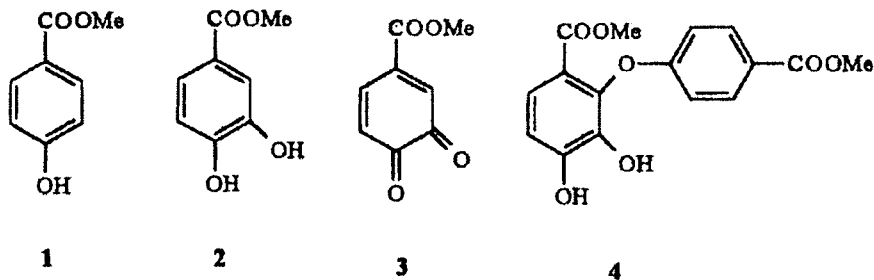
Είναι γνωστό ότι τα σύμπλοκα του χαλκού εμφανίζουν καταλυτική δραστικότητα ως προς την οξείδωση φαινολών, μιμούμενα την καταλυτική δραστικότητα της τυροσινάσης. Προσπάθειες για να αντιγραφεί η ασυνήθιστη συμπεριφορά της τυροσινάσης συνθέτοντας βιομιμητικά μοντέλα χαλκού έχουν ξεκινήσει από τους Brackman και Havinga από τα μέσα της δεκαετίας του '50, όταν βρέθηκε ότι απλά άλατα χαλκού συμμετέχουν σε αντιδράσεις υδροξυλίωσης των φαινολών [37].

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετά παραδείγματα από καταλύτες χαλκού που εμφανίζουν υψηλή καταλυτική δραστικότητα, κυρίως όσον αφορά την οξείδωση της κατεχόλης σε κινόνη παρουσία μοριακού οξυγόνου [155-162]. Ο Casella και οι συνεργάτες του αναφέρουν την σύνθεση πολυβενζοϊμιδαζολικών υποκαταστατών (σχήμα 3.18), που σχηματίζουν διπυρηνικά σύμπλοκα χαλκού, όπως αναφέρθηκε ήδη στο κεφάλαιο 1.2, και τα οποία παρουσία μοριακού οξυγόνου, καταλύουν την οξείδωση φαινολών σε κατεχόλες και κινόνες [38]. Το διπυρηνικό σύμπλοκο του Cu(I) με υποκαταστάτη το *m*-χλγyl-τετραβενζυλιμιδαζόλιο (σχήμα 3.18) συμμετέχει στην ορθο- υδροξυλίωση φαινολών παρουσία μοριακού οξυγόνου [163].

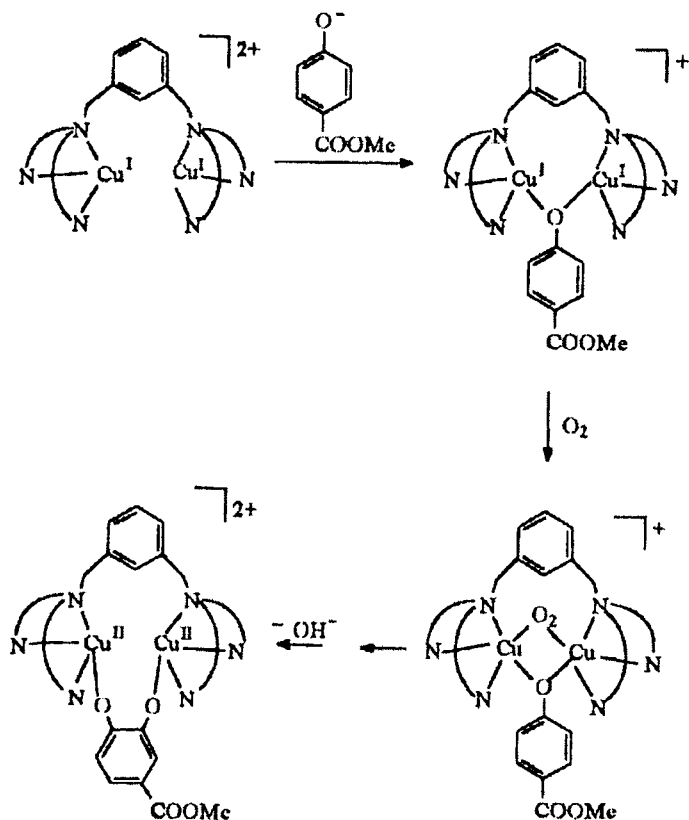


Σχήμα 3.18. Λειτουργικά μοντέλα οξείδωσης της κατεχόλης σε κινόνη παρουσία μοριακού οξυγόνου.

Σημειώνεται ότι χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα ένα εστερικό παράγωγο της φαινόλης και καταλύτη διτυρηνικά σύμπλοκα χαλκού παρακολούθησαν την αντίδραση, παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου με φασματοσκοπία υπερύθρου. Ανίχνευαν έτσι το σχηματισμό κατεχόλης(2), κινόνης(3) και διμερούς κατεχόλης(4) (σχήμα 3.19). Ο προτεινόμενος μηχανισμός σύμφωνα με τον Casella φαίνεται στο σχήμα 3.20, όμοιος με αυτόν που προτείνεται για το ένζυμο της τυροσινάσης [163].

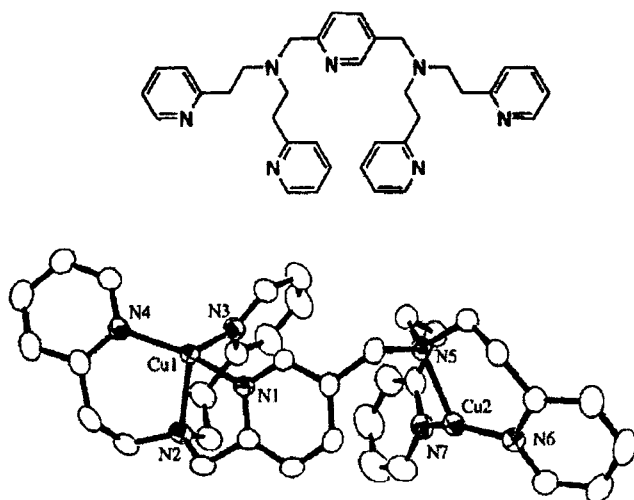


Σχήμα 3.19. Προϊόντα οξείδωσης ενός εστερικού παραγώγου της φαινόλης.



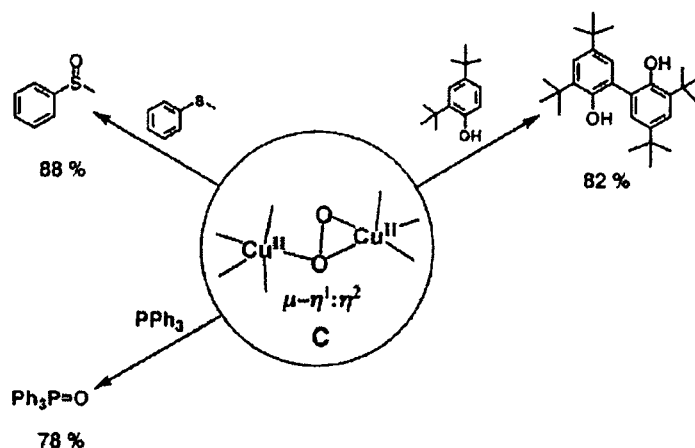
Σχήμα 3.20. Μηχανισμός δράσης διτυρηνικών συμπλόκων χαλκού στην οξείδωση φαινόλης παρουσία μοριακού οξυγόνου [38].

Ο Ιtoh και οι συνεργάτες του συνθέσανε ένα διπυρηνικό σύμπλοκο χαλκού με υποκαταστάτη πλούσιο σε παράγωγα πυριδίνης και έλεγξαν σε διάλυμα ακετόνης και παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου, την καταλυτική του δραστηριότητα ως προς την οξείδωση φαινολικών υποστρωμάτων (σχήμα 3.21) [164].



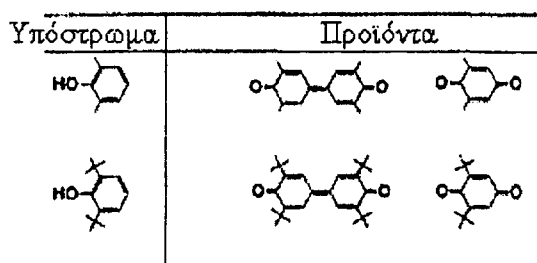
Σχήμα 3.21. Διπυρηνικό σύμπλοκο χαλκού με υποκαταστάτη πλούσιο σε παράγωγα πυριδίνης.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, τους -80°C . Παρατηρήθηκε ότι και τα τρία υποστρώματα δίνουν τα αντίστοιχα προϊόντα οξείδωσης (σχήμα 3.22) [164].



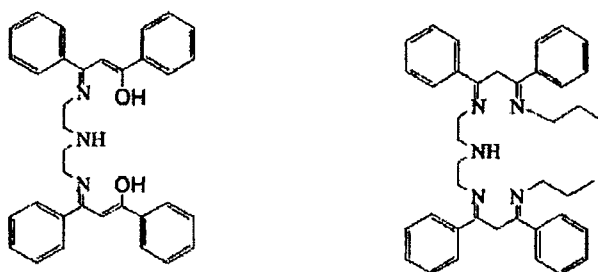
Σχήμα 3.22. Προϊόντα οξείδωσης φαινολικών υποστρωμάτων.

Οι Kitajima και Moro-oka συνθέσανε ένα μ-υπεροξο-διπυρηνικό σύμπλοκο χαλκού [165], που εμφανίζει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με αυτές της οξυαιμοκυανίνης και οξυ-τυροσινάσης. Σε καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης το διπυρηνικό σύμπλοκο έδωσε υψηλά ποσοστά οξείδωσης τόσο της 2,6-διμεθυλφαινόλης όσο και της 2, 6-δι-tert-βουτυλφαινόλης προς τα αντίστοιχα προϊόντα. Έτσι στην περίπτωση της 2,6-διμεθυλφαινόλης παρατηρήθηκε κυρίως σχηματισμός της διφαινολ-κινόνης σε ποσοστό 80% και βενζοφαινόνη κατά 15% (σχήμα 3.23). Στην περίπτωση της 2, 6-δι-tert-βουτυλφαινόλης παρατηρήθηκε και πάλι ο σχηματισμός του διμερούς προϊόντος κυρίως κατά 46%, ενώ το ποσοστό της αντίστοιχης βενζοφαινόνης ήταν 17% [166].



Σχήμα 3.23. Προϊόντα οξείδωσης της 2, 6-δι-tert-βουτυλφαινόλης.

Τέλος διπυρηνικά σύμπλοκα χαλκού με βάσεις του Schiff εμφανίζουν καταλυτική δραστηριότητα ως προς την οξείδωση της 2,6-δι-tert-βουτυλκατεχόλης προς 2,6-δι-tert-βουτυλκινόνη έως και 62%, παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου (σχήμα 3.24) [167]. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε μεθανολικό διάλυμα, με προσθήκη τριαιθυλαμίνης και παρακολούθηθηκαν με υγρή χρωματογραφία υψηλής ανάλυσης [167].



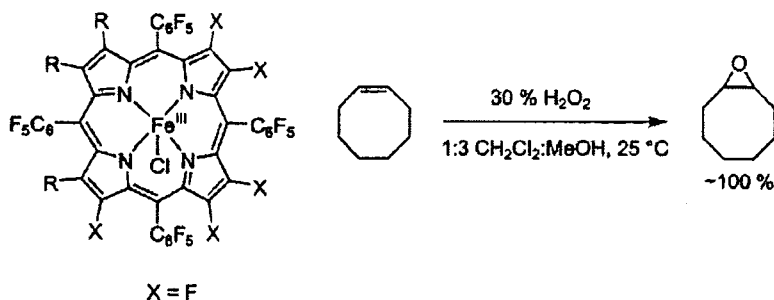
Σχήμα 3.24. Βάσεις του Schiff ως υποκαταστάτες για διπυρηνικά σύμπλοκα χαλκού.

3.3 Καταλύτες Σιδήρου

Οι καταλύτες του σιδήρου θεωρούνται από τους καλύτερα υποσχόμενους καταλύτες οξειδωσης μιας και ο μεταλλικός σίδηρος είναι από τα πιο φτηνά μέταλλα καθώς και λιγότερο επικίνδυνος συγκρινόμενος με άλλα μέταλλα μετάπτωσης. Έτσι υπάρχει μεγάλος αριθμός από αναφορές για σύμπλοκα σιδήρου που εμπλέκονται σε αντιδράσεις εποξειδωσης αλκενίων χρησιμοποιώντας διάφορα οξειδωτικά όπως, PhIO [168], NaOCl [169], perbenzoate [170], H₂O₂ και μοριακό οξυγόνο [171,172]. Στις καταλυτικές αυτές αντιδράσεις οξειδωσης χρησιμοποιούνται τόσο αιμικά όσο και μη-αιμικά συστήματα.

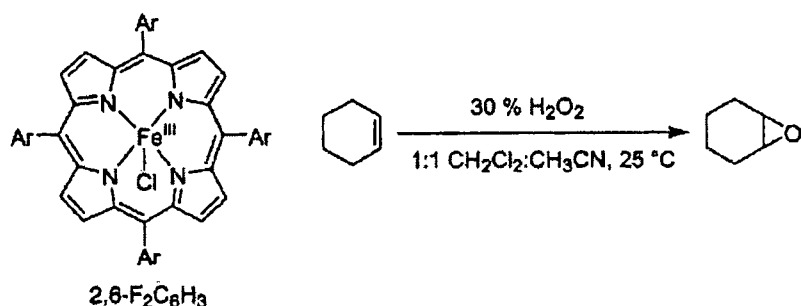
Ο Henning και οι συνεργάτες του μελέτησαν φωτοκαταλυτικές οξειδώσεις κυκλοαλκενίων με μοριακό οξυγόνο και πορφυρινικά σύμπλοκα Fe(III) [173]. Αλκένια με «ισχυρό» διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα έδωσαν κυρίως εποξειδία, ενώ στα αλκένια με «ασθενή» διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα παρατηρήθηκε κυρίως αλλυλική οξείδωση [173].

Ο Taylor συνέθεσε σύμπλοκα σιδήρου με πορφυρινικούς υποκαταστάτες φτωχούς σε ηλεκτρόνια. Χρησιμοποιώντας πρωτικούς διαλύτες και προσθέτοντας αργά το οξειδωτικό, στην περίπτωση αυτή υπεροξειδίο του υδρογόνου, πέτυχε πολύ υψηλή απόδοση για την εποξειδωση κυκλοοκτενίου (σχήμα 3.25) [174].



Σχήμα 3.25. Πορφυρινικό σύστημα σιδήρου.

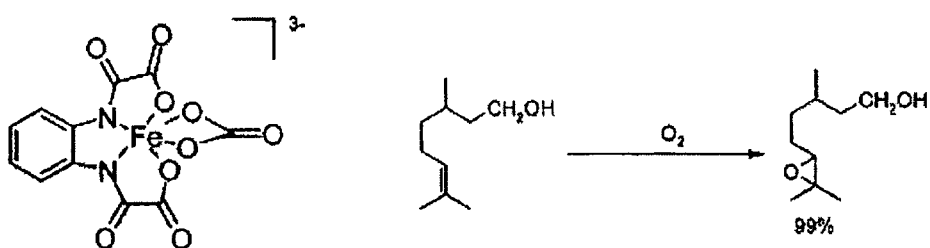
Ο Nam και οι συνεργάτες του συνθέτοντας πορφυρινικά συστήματα σιδήρου, κατάφεραν να αυξήσουν την καταλυτική τους ικανότητα στην εποξειδωση κυκλοεξενίου προσθέτοντας ιμιδαζόλιο ως συγκαταλύτη (σχήμα 3.26). Έτσι ενώ η απόδοση του καταλύτη ήταν μικρότερη από 2% απουσία συγκαταλύτη, παρουσία 5-χλωρο-1-μεθυλ-ιμιδαζολίου η απόδοση έφτασε στο 79% [175].



Σχήμα 3.26. Πορφυρινικό σύστημα σιδήρου.

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετά παραδείγματα μη-αιμικών συμπλόκων σιδήρου που καταλύουν όχι μόνο αντιδράσεις εποξειδωσης αλκενίων αλλά και αντιδράσεις οξειδωσης αλκανίων προς τις αντίστοιχες αλκοόλες και κετόνες, χρησιμοποιώντας πάντα ως οξειδωτικό το μοριακό οξυγόνο ή το υπεροξειδίο του υδρογόνου.

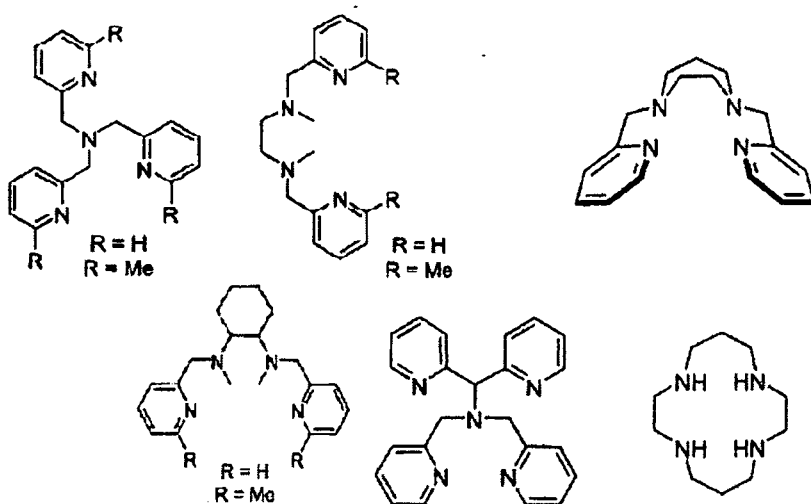
Έτσι τα τελευταία χρόνια μη-αιμικά συστήματα σιδήρου όπως οι καταλύτες $\text{Fe}(\text{dmp})_3$ [dmp =1,3-δις(*p*-μεθοξυφαινυλ)-1,3-προπανεδιονικό οξύ] [176], $\text{Fe}(\text{AAEMA})_3$ [AAEMA= 2-(ακετοακετοξυ)αιθυλ-μεθακρυλικό ανιον][177], και το σύμπλοκο οξαμάτο-Fe(III) [178] (σχήμα 3.27), έχουν ελεγχθεί ως προς την ικανότητά τους στην εποξειδωση τόσο κυκλικών όσο και γραμμικών αλκενίων παρουσία της 2-μεθυλοπροπανάλης και μοριακού οξυγόνου. Με την μέθοδο αυτή οι ολεφινικές αλκοόλες μετατρέπονται σχεδόν ολοκληρωτικά στα αντίστοιχα αλκοολικά εποξειδία.



Σχήμα 3. 27. Μη-αιμικό σύμπλοκο σιδήρου.

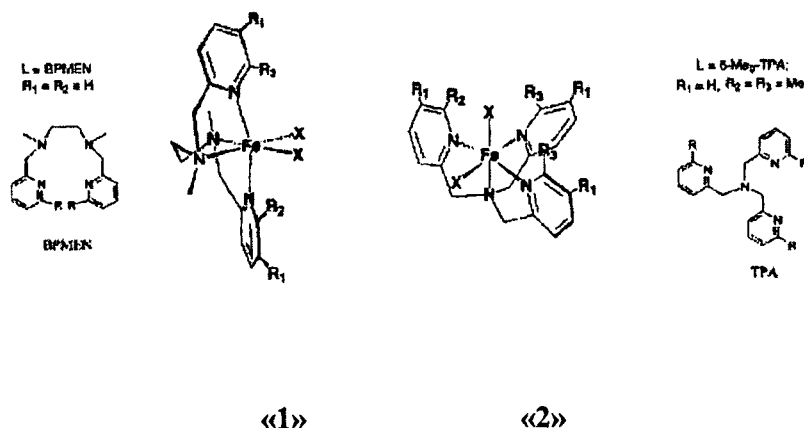
Ο Que και οι συνεργάτες του χρησιμοποιώντας υποκαταστάτες πλούσιους σε παράγωγα πυριδίνης και αμινομάδες (σχήμα 3.28), σύνθεσαν τα σύμπλοκα αυτών με σίδηρο, όπως ήδη αναφέρθηκε για τα αντίστοιχα σύμπλοκα τους με μαγγάνιο, και

έλεγξαν την καταλυτική τους δραστηριότητα σε αντιδράσεις οξείδωσης, χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό H_2O_2 [179,180].



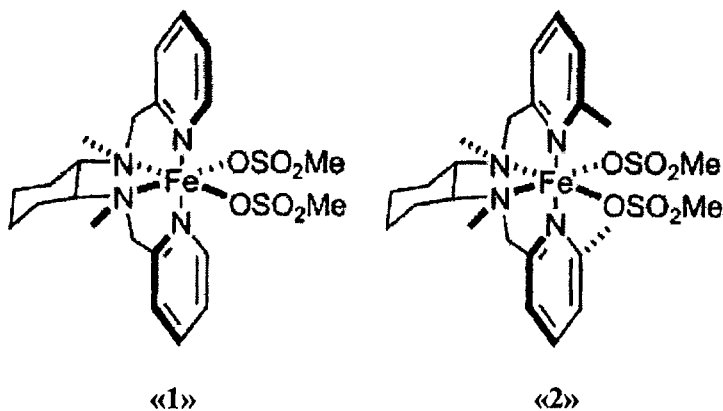
Σχήμα 3.28. Υποκαταστάτες πλούσιοι σε παράγωγα πυριδίνης και αμινομάδες.

Κρυσταλλογραφικές μελέτες έδειξαν ότι τα σύμπλοκα σιδήρου των παραπάνω υποκαταστατών σχηματίζουν οκταεδρικά μονο- ή διπυρηνικά σύμπλοκα με τα άτομα σιδήρου να γεφυρώνονται μέσω καρβοξυλικών, οξο- ή και υπεροξο-υποκαταστατών. Οι καταλύτες αυτοί άλλοτε μετατρέπουν το ολεφινικό υπόστρωμα στο αντίστοιχο εποξειδίο και άλλοτε στην αντίστοιχη αλκοόλη [179,180]. Χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα το κυκλοοκτένιο και υπεροξειδίο του υδρογόνου ως οξειδωτικό ο καταλύτης «1» του σχήματος 3.29 καταλύει την μετατροπή του κυκλοοκτενίου κατά 84% δίνοντας εποξειδίο του κυκλοοκτενίου και *cis*-κυκλοοκτα-1,2-διόλη, με αναλογία 8:1 [179]. Αντίστοιχα ο καταλύτης «2» (σχήμα 3.29) καταλύει την μετατροπή του κυκλοοκτενίου κατά 56% με προϊόντα εποξειδίου του κυκλοοκτενίου και *cis*-κυκλοοκτα-1,2-διόλη σε αναλογία 1:7 [180].



Σχήμα 3.29. Σύμπλοκα σιδήρου με αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα στην εποξειδωση ολεφινών.

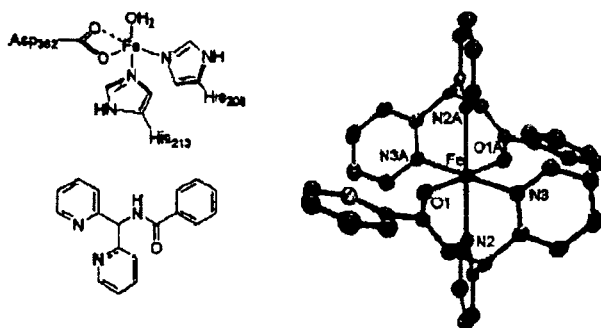
Μικρές αλλαγές στην δομή του υποκαταστάτη μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές διαφορές στην δραστηριότητα του καταλύτη. Για παράδειγμα σε αντιδράσεις οξειδωσης χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα το κυκλοοκτένιο και H_2O_2 ως οξειδωτικό, το σύμπλοκο «1» του σχήματος 3.30 παράγει κυρίως το αντίστοιχο εποξειδίο κατά 75% δίνοντας μόνο 9% της αντίστοιχης αλκοόλης, ενώ το σύμπλοκο «2» (σχήμα 3.30) παράγει κυρίως *cis*-κυκλοοκτα-1,2-διόλη κατά 64% και μόνο 15% εποξειδίο [181, 182].



Σχήμα 3.30. Σύμπλοκα σιδήρου.

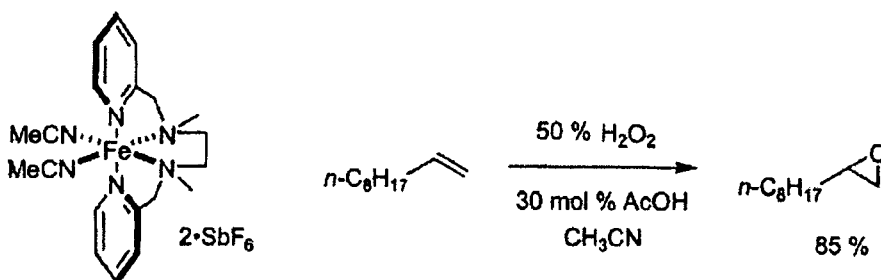
Τέλος ο Que συνέθεσε ένα σύμπλοκο σιδήρου με υποκαταστάτη πλούσιο σε δότες αζώτου και οξυγόνου (σχήμα 3.31). Ο καταλύτης αυτός εμφανίζει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα ως προς την *cis*-υδροξυλίωση των ολεφινών [183]. Έτσι στην περίπτωση του στυρενίου η αναλογία διόλης: εποξειδίου ήταν 80:1, με συνολική

απόδοση 85%, στην περίπτωση του 1-οκτενίου ήταν 76:1 με συνολική απόδοση 77%, ενώ στο κυκλοκτένιο ήταν μόνο 14:1 με συνολική απόδοση 75% [183].



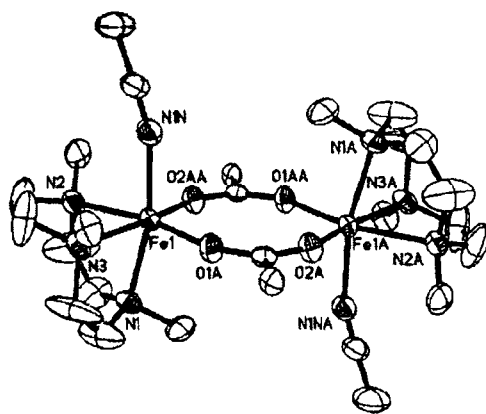
Σχήμα 3.31. Υποκαταστάτης πλούσιος σε δότες αζώτου και οξυγόνου.

Ο καταλύτης σιδήρου του Jacobsen, εμφανίζει υψηλή καταλυτική ικανότητα, κυρίως στην εποξείδωση αλκενίων παρουσία οξικού οξέος ως συγκαταλύτη και διαλύματος 30% H_2O_2 ως οξειδωτικού (σχήμα 3.32) [184]. Ο καταλύτης αυτός χρησιμοποιείται κυρίως στην εποξείδωση αλειφατικών αλκενίων, που χαρακτηρίζονται ως δύσκολα υποστρώματα, δίνοντας απόδοση της τάξεως του 85% [184].



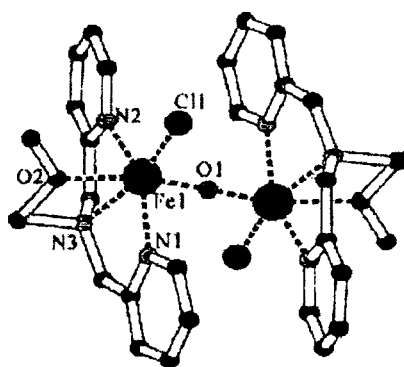
Σχήμα 3.32. Καταλύτης σιδήρου του Jacobsen.

Ο Lippard και οι συνεργάτες του συνέθεσαν ένα διπυρηνικό σύμπλοκο σιδήρου (σχήμα 3.33) και αξιολόγησαν την καταλυτική του δραστηριότητα ως προς την οξείδωση της τριφαινυλοφωσφίνης προς το αντίστοιχο οξείδιο, παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Ο καταλύτης αυτός έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα παρέχοντας έως και 2000 καταλυτικούς κύκλους [185].



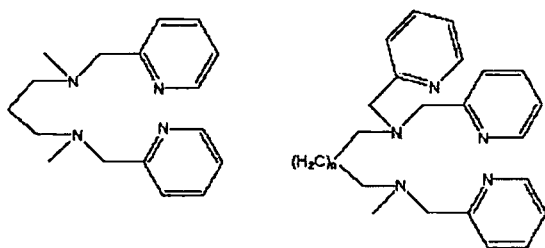
Σχήμα 3.33. Κρυσταλλική δομή διπυρηνικού συμπλόκου σιδήρου.

Ο Reedijk και οι συνεργάτες του συνέθεσαν ένα μη-αιμικό διπυρηνικό σύμπλοκο σιδήρου (σχήμα 3.34) και έλεγξαν την καταλυτική του δραστηριότητα στην οξείδωση τόσο των αλκανίων όσο και των αλκενίων [186]. Χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα κυκλοεξάνιο και H_2O_2 ως οξειδωτικό, παρατηρήθηκε μετά από τρεις ώρες αντίδρασης, μετατροπή του κυκλοεξανίου κατά 53%, παρέχοντας κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη με αναλογία 2.8:0.8. Όταν χρησιμοποιήθηκαν αλκένια ως υποστρώματα παρατηρήθηκε κυρίως ο σχηματισμός των αντίστοιχων εποξειδίων. Έτσι στην περίπτωση του κυκλοεξενίου σχηματίστηκε κυρίως εποξείδιο του κυκλοεξενίου (46%) και κυκλοεξανόνη (73%), στο κυκλοοκτένιο παρατηρήθηκε κυρίως σχηματισμός του αντίστοιχου εποξειδίου (62%) ενώ το στυρένιο έδωσε κυρίως βενζαλδεΐδη (67%)[186].



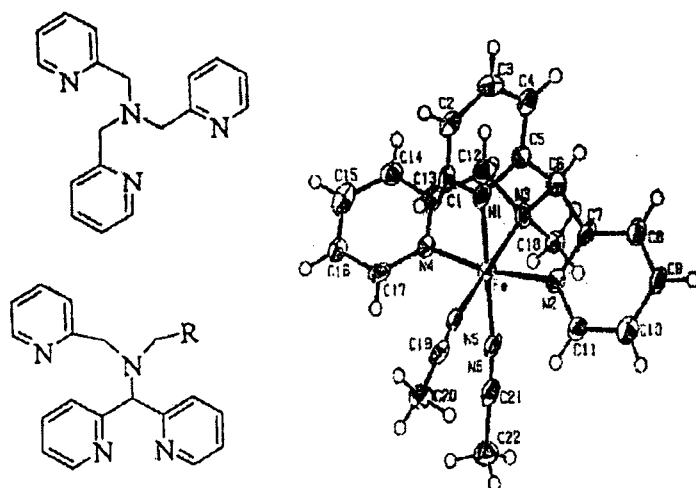
Σχήμα 3.34. Μη-αιμικό διπυρηνικό σύμπλοκο σιδήρου.

Διπυρηνικά σύμπλοκα σιδήρου έχει συνθέσει και ο Girerd με τους συνεργάτες του (σχήμα 3.35) [187]. Οι καταλύτες αυτοί εμφανίζουν φτωχή καταλυτική ικανότητα ως προς την οξείδωση αλκανίων, παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου. Έτσι χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα την ανισόλη παρατηρήθηκε ο σχηματισμός της ορθο-ανισόλης κατά 23% και παρα-ανισόλη κατά 7%. Στην περίπτωση του τουλοενίου η απόδοση ήταν μικρότερη από 5%. Σημειώνεται όμως ότι χρησιμοποιώντας ως συγκαταλύτη την τριμεθυλοϋδροκινόνη, η καταλυτική δραστηριότητα των καταλυτών αυτών αυξήθηκε σημαντικά [187].



Σχήμα 3.35. Διπυρηνικά σύμπλοκα σιδήρου του Girerd.

Μη-αιμικά σύμπλοκα σιδήρου, πλούσια σε δότες αζώτου συνέθεσε και ο Feringa με τους συνεργάτες του (σχήμα 3.36) [188]. Τα σύμπλοκα αυτά παρουσιάζουν μέτρια καταλυτική δραστηριότητα ως προς την οξείδωση τόσο των αλκανίων όσο και των αλκενίων. Έτσι χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα κυκλοεξάνιο σε διάλυμα ακετονιτριλίου, παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικό, παρατηρείται ο σχηματισμός κυρίως της κυκλοεξανόλης δίνοντας περίπου 8 καταλυτικούς κύκλους (απόδοση 19%), ενώ σχηματίζεται και ένα μικρό ποσοστό κυκλοεξανόνης. Όταν χρησιμοποιήθηκαν αλκένια ως υποστρώματα παρατηρήθηκε κυρίως ο σχηματισμός του αντίστοιχου εποξειδίου και μερικώς προϊόντα *cis*-διυδροξυλίωσης. Έτσι στην περίπτωση του κυκλοοκτενίου παρατηρήθηκε κυρίως ο σχηματισμός εποξειδίου και *meso*-διόλης κάνοντας 14 και 22 καταλυτικούς κύκλους αντίστοιχα. Όταν χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα το *cis*-στυλβένιο και το *cis*-οκτένιο ανιχνεύτηκε ο σχηματισμός των *cis*-εποξειδίων και *meso*-διολών ως κύρια προϊόντα με πολύ υψηλή στερεοεκλεκτικότητα της τάξεως του 93-95% ολοκληρώνοντας 11 και 19 καταλυτικούς κύκλους αντίστοιχα [188].



Σχήμα 3.36. Μη-αιμικά σύμπλοκα σιδήρου, πλούσια σε δότες αζώτου του Feringa.

Τέλος ο Stack και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι το σύμπλοκο $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ καταλύει την εποξείδωση μεγάλου αριθμού αλκενίων ακόμη και τερματικών αλκενίων, με υπεροξικό οξύ ως οξειδωτικό χρησιμοποιώντας μικρές ποσότητες καταλύτη (0.25mol%) και σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (<5min) στους 0°C [189].

4. Ετερογενοποιημένοι Καταλύτες

Τα τελευταία χρόνια, τόσο η απαιτητική νομοθεσία, όσο και η κοινή γνώμη, καθώς και για καθαρά οικονομικούς λόγους υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για «καθαρή» χημεία. Η απαίτηση για νέες μεθόδους παραγωγής χημικών προϊόντων είναι πλέον δεδομένη [190,191]. Σήμερα, η χημική σύνθεση που βασίζεται σε καταλύτες, αποτελεί το 60% της παγκόσμιας παραγωγής χημικών προϊόντων. Το ποσοστό αυτό τείνει να καλύψει το γεγονός ότι παρόλο που ο μεγαλύτερος όγκος των χημικών προϊόντων παράγεται με ιδιαίτερα αποτελεσματικές μεθόδους, με ελάχιστες ποσότητες παραπροϊόντων και αποβλήτων, πολλοί χρησιμοποιούν συνθετικές πορείες που αναπτύχθηκαν σε μια εποχή όπου η έννοια «οικολογική συνείδηση» δεν υφίσταται κυρίως στις διεργασίες οξειδωσης [192].

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της ομογενούς κατάλυσης είναι η δυσκολία ανάκτησης του καταλύτη. Οι ίδιοι λόγοι που είναι υπεύθυνοι για την υψηλή δραστικότητα ενός καταλύτη σε μια ομογενή αντίδραση- όπως η καλή κατανομή του καταλύτη και η αυξημένη δραστική ικανότητα- οι ίδιοι λοιπόν λόγοι οδηγούν και σε δυσκολία διαχωρισμού του από το διάλυμα της αντίδρασης. Αρκετά συχνά εμφανίζεται και το πρόβλημα καταστροφής του καταλύτη κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Έτσι σε γενικές γραμμές η ανακύκλωση του καταλύτη στις ομογενείς αντιδράσεις κατάλυσης είναι αξιοθρήνητα χαμηλή. Άλλο ένα εμπόδιο αποτελούν και οι μεγάλες ποσότητες αποβλήτων, κυρίως αλάτων και μολυσμένων διαλυτών.

Αντικαθιστώντας τους ομογενείς καταλύτες με ετερογενοποιημένους τα προβλήματα αυτά σχεδόν εκμηδενίζονται και η όλη διεργασία γίνεται πιο επιθυμητή και «καθαρή» [193-195].

Για χρόνια η έρευνα για ετερογενοποιημένους καταλύτες κατευθύνονταν σε κρυσταλλικά στερεά σύμπλοκα, όπως οι ζεόλιθοι [196], κυρίως λόγω της χαρακτηριστικής τους δομής. Οι καταλύτες αυτοί αποδείχθηκαν ιδιαίτερα αποτελεσματικοί σε αρκετές αντιδράσεις, αλλά σε αρκετές περιπτώσεις ήταν μη-συμβατοί με τις πορείες που ήδη υπήρχαν.

Για πολλές βιομηχανικές διεργασίες, μια απλή αλλαγή του ομογενούς καταλύτη με έναν αντίστοιχο ετερογενοποιημένο, που να μπορεί να αποδώσει, κάτω από τις ίδιες συνθήκες εξίσου καλά και να λύνει ταυτόχρονα όλα τα προβλήματα του ομογενούς συστήματος, θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Η απαίτηση αυτή μπορεί να ικανοποιηθεί με την «ετερογενοποίηση» των ομογενών καταλυτών. Η μέθοδος αυτή οδηγεί σε ετερογενοποιημένους καταλύτες που εμφανίζουν τα περισσότερα χαρακτηριστικά των αντίστοιχων ομογενών καταλυτών, μπορούμε όμως να τους χειριστούμε καλύτερα και να τους επαναχρησιμοποιήσουμε.

Για τους παραπάνω λόγους, τα τελευταία χρόνια η έρευνα για την ανάπτυξη οργανικών-ανόργανων υβριδικών καταλυτών που χαρακτηρίζονται από οργανικά μόρια ακινητοποιημένα σε επιφάνεια ανόργανων υλικών, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Κατά τον σχεδιασμό των ετερογενοποιημένων καταλυτών θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη πρώτα απ' όλα το υλικό υποστήριξης που θα χρησιμοποιηθεί, μιας και αυτό αποτελεί σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει άμεσα την αποτελεσματικότητα του υποστηριγμένου καταλύτη. Έτσι το υλικό θα πρέπει να είναι σταθερό τόσο θερμικά όσο και χημικά κατά την διάρκεια της αντίδρασης (συμπεριλαμβανομένου και του σταδίου της απομάκρυνσής του), η δομή του θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε οι ενεργές περιοχές να είναι καλά διασκορπισμένες στην επιφάνειά του, και παράλληλα να είναι εύκολα προσβάσιμες [197]. Γενικά αυτό απαιτεί το υλικό να έχει μια σχετικά υψηλή ειδική επιφάνεια ($>100\text{m}^2\text{g}^{-1}$) και κυρίως, για τις διαδικασίες σε υγρή φάση, θα πρέπει να έχει μια μεσοπορώδη δομή (μέγεθος πόρων $> 20\text{\AA}$ ώστε να επιτρέπεται η εύκολη διάχυση αντιδραστηρίων και προϊόντων προς τα ενεργά κέντρα) [197,198]. Το ανόργανο υλικό από μόνο του δεν είναι συνήθως καταλυτικά ενεργό [198].

Πολλά υλικά, τόσο ανόργανα όσο και οργανικά έχουν δοκιμαστεί. Το πιο αποτελεσματικό από αυτά, είναι τα άμορφα πολυμερή του πυριτίου (silica-gel). Η silica χρησιμοποιείται συχνά ως υλικό υποστήριξης καθώς προσφέρει υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα. Επίσης η silica διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια ($>600\text{m}^2/\text{g}$) και διάμετρο πόρων ευρείας κλίμακας (από μικροπόρους έως μεσοπόρους διαμέτρου από 5 έως 500 \AA). Τέλος η επιφάνειά της παρέχει μεγάλο αριθμό λειτουργικών σιλανο-ομάδων για τη δέσμευση των οργανικών μορίων, ενώ δεν εμφανίζει ιδιότητες οξέων κατά Lewis, που μπορούν να επηρεάσουν την επιθυμητή αντίδραση [199].

Η επιφάνεια της silica αποτελείται από δύο τύπους λειτουργικών ομάδων, τα σιλοξάνια (O-Si-O) και τις σιλανολ-ομάδες (Si-OH). Έτσι η τροποποίηση της silica μπορεί να γίνει μέσω αντίδρασης ενός συγκεκριμένου μορίου είτε με τα σιλοξάνια

(πυρηνόφιλη προσβολή στο πυρίτιο) είτε με τις σιλανόλες (απ' ευθείας αντίδραση με τις υδροξυλομάδες). Παρόλο αυτά είναι γενικότερα αποδεκτό, ότι η αντίδραση με τις σιλανόλες αποτελεί το κύριο μονοπάτι για την τροποποίηση της επιφάνειας της silica. Η κύρια χρήση των υλικών βασιζόμενων σε silica γίνεται σε καταλυτικές κυρίως διεργασίες, αν και τροποποιημένη silica έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για τον διαχωρισμό μεταλλικών ιχνοστοιχείων από υδατικά συστήματα [200].

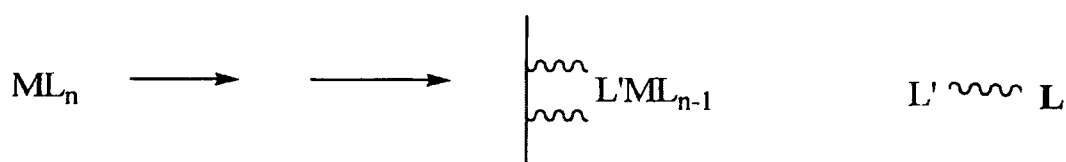
4.1 Τεχνικές Ετερογενοποίησης Ομογενών Καταλυτών

Η ακινητοποίηση ή η ετερογενοποίηση ομογενών καταλυτών σε ανόργανα υλικά υποστήριξης μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους.

α) Ετερογενοποίηση που διατηρεί όσο είναι δυνατόν την σφαίρα ένταξης του μεταλλοϊόντος

Αυτό επιτυγχάνεται:

- ✓ Με δέσμευση του ομογενούς καταλύτη πάνω σε ένα ανόργανο οξείδιο ή οργανικό πολυμερές μέσω σύνδεσης του υλικού υποστήριξης και ενός ή περισσοτέρων υποκαταστατών. Η σύνδεση του υλικού και του υποκαταστάτη γίνεται μέσω ενός απομακρυσμένου ατόμου του υποκαταστάτη το οποίο δεν εντάσσεται στο μεταλλικό κέντρο, ώστε να διατηρείται έτσι η σφαίρα ένταξης του μετάλλου [199].

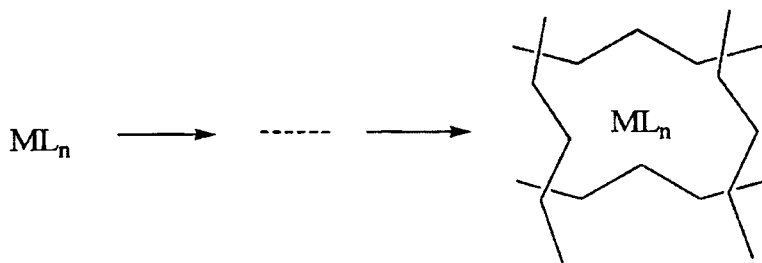


Σχήμα 4.1 Σχηματική αναπαράσταση ακινητοποίησης ομογενούς καταλύτη.

Ο υποκαταστάτης L' είναι αυτός που ακινητοποιείται.

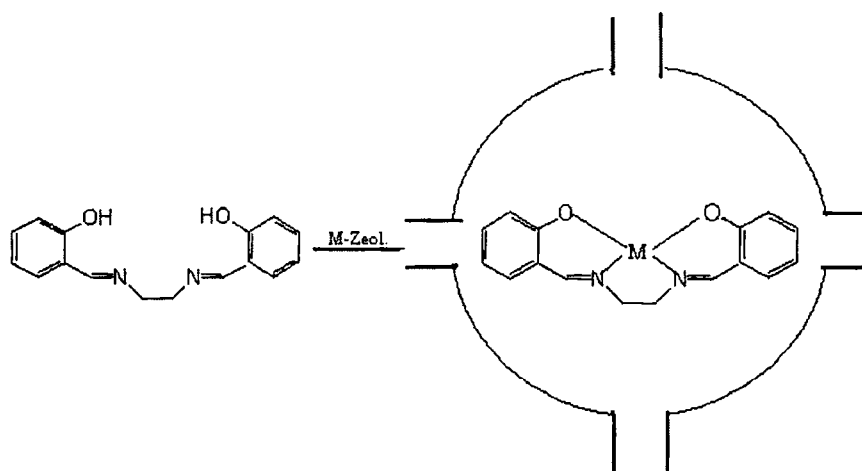
- ✓ Με εγκλωβισμό του ομογενούς καταλύτη στους κενούς πόρους ανόργανων ή οργανικών στερεών [199]. Κατά την μέθοδο αυτή, το μεταλλικό σύμπλοκο

εισάγεται στους πόρους του στερεού, το οποίο κυρίως είναι ζεόλιθος, είτε με κατιοντική ιοντοανταλλαγή είτε ως ασταθές σύμπλοκο με άμεση αντικατάσταση των αρχικών υποκαταστατών του.



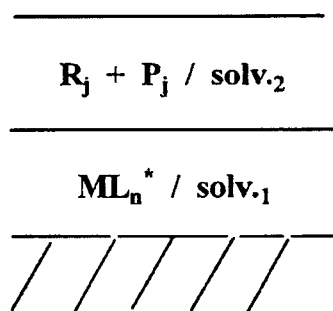
Σχήμα 4.2 Ετερογενοποίηση καταλυτών μέσω εγκλωβισμού.

Η μέθοδος εγκλωβισμού του συμπλόκου στο εσωτερικό του ζεολίθου είναι γνωστή και σαν διαδικασία «πλοίο μέσα σε μπουκάλι» (ship in a bottle).



Σχήμα 4.3 Πορεία εγκλωβισμού συμπλόκων μέσα σε ζεόλιθο γνωστό ως «πλοίο μέσα σε μπουκάλι» (ship in a bottle).

- ✓ Με ακινητοποίηση του ομογενούς καταλύτη πάνω σε μια μη πτητική μεμβράνη. Τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα βρίσκονται στην αέρια φάση ή σε έναν διαλύτη στον οποίον ο καταλύτης δεν είναι διαλυτός. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως «Υποστηριγμένη Υγρή (Υδατική) Καταλυτική Φάση» (“Supported Liquid(Aqueous) Phase Catalysts” SLPC/SAPC) [199].



Σχήμα 4.4 Σχηματική αναπαράσταση υποστηριγμένης υγρής καταλυτικής φάσης (R_j:αντιδρώντα, P_j:προϊόντα).

Όλες αυτές οι μέθοδοι είναι γνωστές ως «μέθοδοι υποστήριξης ομογενών καταλυτών», όπου η δομή των υποστηριζόμενων μεταλλικών συμπλόκων με οργανικούς υποκαταστάτες είναι σχεδόν ταυτόσημη με αυτή των πρόδρομων ομογενών καταλυτικών συστημάτων [199].

β) Ετερογενοποίηση κατά την οποία ακινητοποιείται το μεταλλικό σύμπλοκο με τους οργανικούς υποκαταστάτες με απ' ευθείας δεσμό μεταξύ του μετάλλου και ενός ατόμου της επιφάνειας του υλικού υποστήριξης.

Η διαδικασία αυτή προκαλεί σημαντικές μεταβολές στο περιβάλλον των υποκαταστατών γύρω από το μεταλλικό κέντρο, το οποίο περιλαμβάνει κατά κάποιο τρόπο τώρα ως «υποκαταστάτη» και άτομο ή άτομα της επιφάνειας του υλικού υποστήριξης [199].



Σχήμα 4.5 Σχηματική αναπαράσταση ακινητοποίησης μεταλλικού συμπλόκου με απευθείας δεσμό μετάλλου- επιφάνειας υλικού υποστήριξης.

Εδώ υπάρχουν δυο προσεγγίσεις που πρέπει να αναφέρουμε:

- ✓ Το πρόδρομο μεταλλικό σύμπλοκο είναι ομογενής καταλύτης. Στην συνέχεια κατά την αντίδραση ακινητοποίησης, το υποστηριγμένο σύμπλοκο, του οποίου η δομή είναι διαφορετική όχι μόνο από το πρόδρομο σύμπλοκο αλλά και από κάθε άλλο γνωστό ομογενή καταλύτη, αποτελεί το νέο ετερογενή μεταλλικό καταλύτη.
- ✓ Το πρόδρομο μεταλλικό σύμπλοκο δεν είναι καταλύτης. Επιλέγεται έτσι ώστε το μεταλλικό κέντρο να μπορεί να αντιδράσει με το υλικό υποστήριξης. Σε ένα δεύτερο στάδιο το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο τροποποιείται χημικά και μεταλλάσσεται σε δραστικό υποστηριγμένο μοριακό καταλύτη.

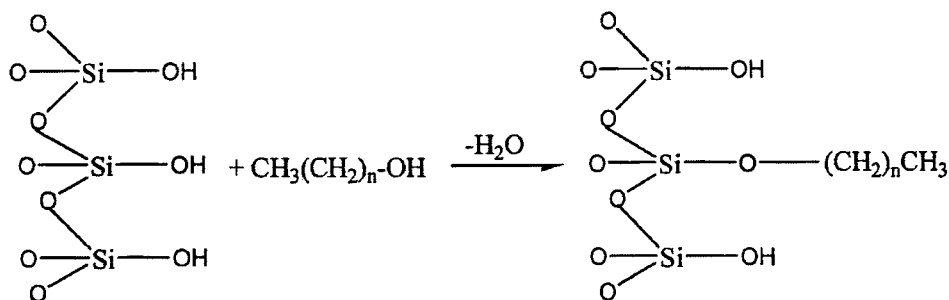
Οι τύποι αυτών των καταλυτών αναφέρονται στη βιβλιογραφία και ως «ετερογενείς μοριακοί καταλύτες» [199].

4.2 Μέθοδοι τροποποίησης της επιφάνειας της silica

Υπάρχει μεγάλη ποικιλία από μεθόδους κατά τις οποίες η silica μπορεί να τροποποιηθεί με ακινητοποίηση επιφανειοδραστικών οργανικών ομάδων. Εδώ οι μεθοδολογίες που θα αναφερθούν σχετίζονται με την ακινητοποίηση οργανικών ομάδων στην επιφάνεια της silica. Υπάρχουν τρεις βασικές προσεγγίσεις με τις οποίες οι λειτουργικές ομάδες συνδέονται στη επιφάνεια της silica:

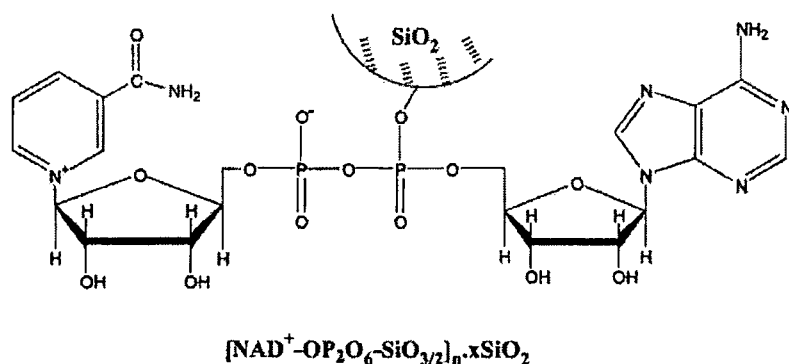
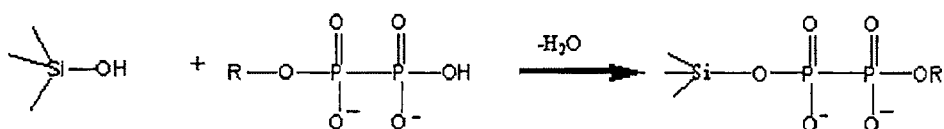
- α) Μέσω αντίδρασης μεταξύ οργανικών σιλανίων ή οργανικών μορίων και της silica.
- β) Με χλωρίωση της επιφάνειας της silica και περαιτέρω αντίδραση της ομάδας Si-Cl με κατάλληλα αντιδρώντα μόρια.
- γ) Με ενσωμάτωση λειτουργικών μονάδων μέσω της μεθόδου sol-gel, η οποία ακολουθείται συχνά από μετα-τροποποίηση όταν αυτή κρίνεται απαραίτητη.

α) Μία από τις πρώτες μεθόδους που αναπτύχθηκαν είναι αυτή των Halasz και Sebastian [201] το 1972. Αυτή περιλαμβάνει αντίδραση μιας αλειφατικής αλκοόλης με μια σιλανο-ομάδα του υλικού με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός δεσμού Si-O-C. Ο δεσμός αυτός είναι πολύ ασταθής και σπάει εύκολα σε υψηλές θερμοκρασίες.



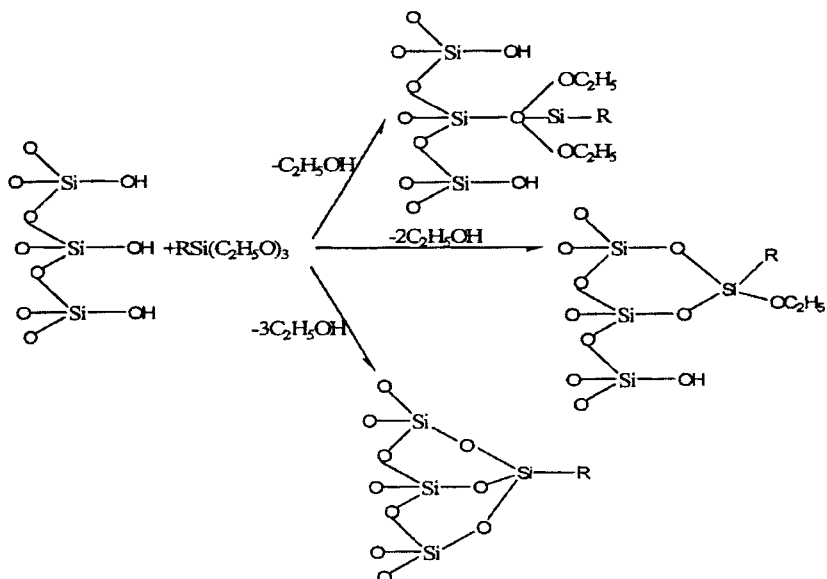
Σχήμα 4.6 Τροποποιημένη silica, χρησιμοποιώντας μεγάλη αλυσίδα αλειφατικών αλκοολομάδων.

Αναφέρεται επίσης η ακινητοποίηση οργανικών μορίων μέσω του σχηματισμού ενός δεσμού Si-O-P [202, 203]. Πρόκειται για αντίδραση μεταξύ των υδροξυλίων της επιφάνειας του ανόργανου υλικού με βιομόρια που διαθέτουν φωσφορικές ομάδες (σχήμα 4.7). Ο δεσμός αυτός είναι αρκετά σταθερός [202,203].



Σχήμα 4.7. Ακινητοποίηση του βιομορίου NAD σε επιφάνεια silica με σχηματισμό δεσμού Si-O-P [203].

Μια εναλλακτική πορεία είναι η αντίδραση των υδροξυλίων της επιφάνειας με οργανικά σιλάνια ώστε να δημιουργηθεί δεσμός Si-O-Si ο οποίος είναι θερμοδυναμικά και χημικά πιο σταθερός από τον δεσμό Si-O-C (σχήμα 4.8) [204].



Σχήμα 4.8 Τροποποιημένη silica χρησιμοποιώντας τριαιθοξυσιλάνιο.

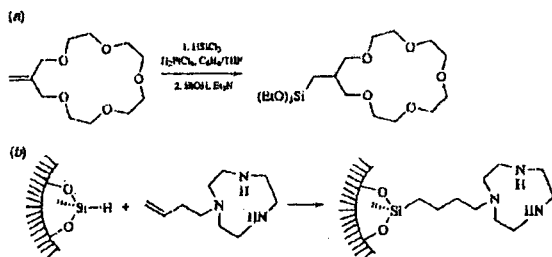
Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη χρήση τρι-αλκοξυσιλανίων τα οποία αντιδρούν με σιλανολ-ομάδες απελευθερώνοντας την αντίστοιχη αλκοόλη. Παρόλο που μια ποικιλία από τρι-αλκοξυσιλάνια μπορούν να χρησιμοποιηθούν έχει βρεθεί ότι τα μεθοξυ- και αιθοξυ-σιλάνια είναι τα πιο αποτελεσματικά για να χρησιμοποιηθούν στην παραπάνω αντίδραση [204]. Η παρουσία τριών αλκοξυ-ομάδων σημαίνει ότι τα οργανικά σιλάνια μπορούν να αντιδράσουν με μία, δύο ή και τρεις αλκοξυ-ομάδες. Το γεγονός αυτό οδηγεί ως ένα βαθμό σε πολυμερισμό των οργανικών σιλανίων στην επιφάνεια της silica [204].

Πολλές φορές, για να πραγματοποιηθεί η ακινητοποίηση των επιθυμητών υποκαταστατών πάνω στο ανόργανο υλικό υποστήριξης και να τροποποιηθεί η silica, με τη δημιουργία δεσμού Si-O-Si, αντιδράει αρχικά ο υποκαταστάτης με το κατάλληλο σιλάνιο και στην συνέχεια αυτό αντιδρά με silica. Όλοι οι γνωστοί τρόποι αντίδρασης οργανικών υποκαταστατών με σιλάνια, με σκοπό την ανάπτυξη νέων πρόδρομων ενώσεων φαίνονται στο σχήμα 4.9 που ακολουθεί [205].

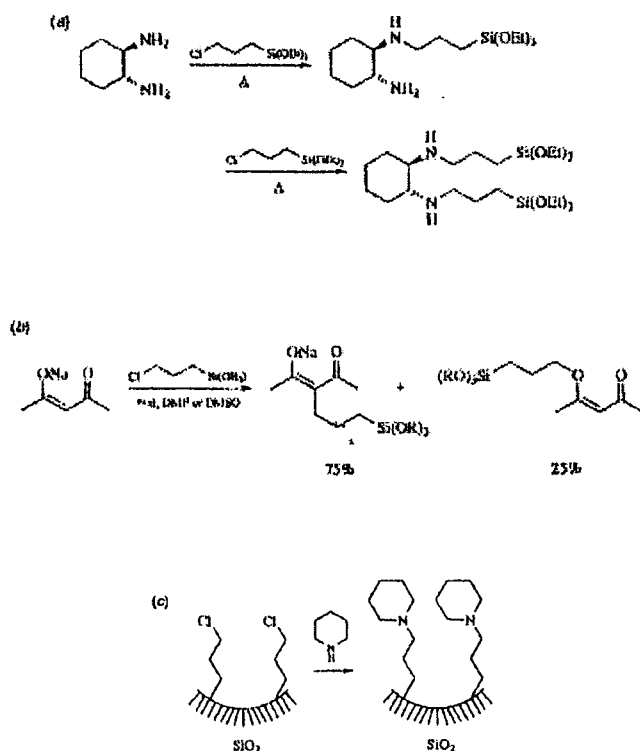
Οι πιο γνωστές αντιδράσεις είναι αναμφισβήτητα η υδροσιλυλίωση (σχήμα 4.9-1) και η πυρηνόφιλη υποκατάσταση (σχήμα 4.9-2) σε χλωριωμένο αλκυλοσιλάνιο. Άλλη μια προσέγγιση είναι η αντίδραση ανταλλαγής του υποκαταστάτη μέσω αντιδραστηρίων “Grignard” (σχήμα 4.9-3). Τέλος αντιδράσεις με την βοήθεια

ισοκυανιούχων (σχήμα 4.9-4,α&β) και αμινομάδων (σχήμα 4.9-4,γ) μπορούν να οδηγήσουν στο επιθυμητό αποτέλεσμα [205].

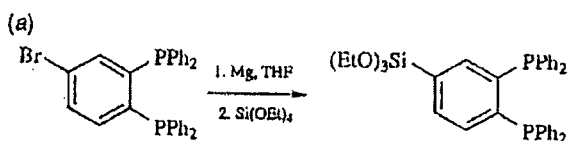
(1) Υδροσιλυλίωση

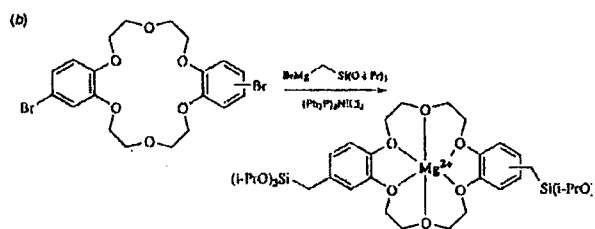


(2) Πυρηνόφιλη υποκατάσταση σε χλωριωμένο αλκυλοσιλάνιο

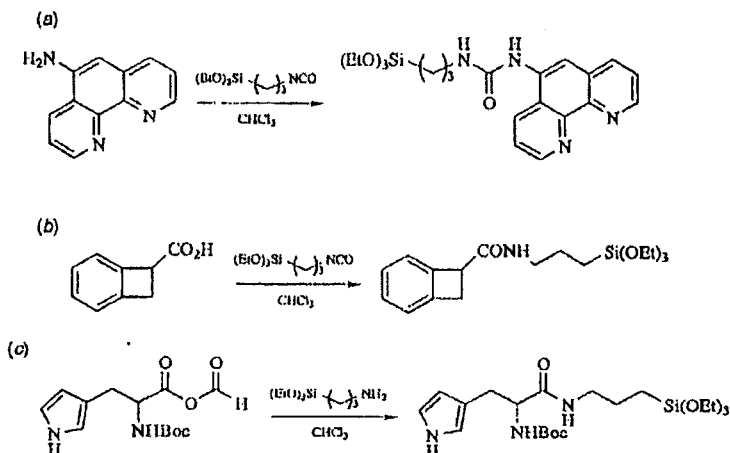


(3) Αντίδραση του υποκαταστάτη με αντιδραστήρια “Grignard”





(4) αντίδραση ισοκυανιούχων (4,a&b) και αμινομάδων (4,c)



Σχήμα 4.9. Αντιδράσεις οργανικών υποκαταστατών με σιλάνια με σκοπό τη δημιουργία νέων πρόδρομων ενώσεων [205].

Αναλυτικά, η υδροσιλυλίωση μπορεί να επιτευχθεί με τους περισσότερους καταλύτες. Μιας και η καταλυτική υδροσιλυλίωση με τριαλκοξυσιλάνια είναι τυπικά μια αργή αντίδραση, συνηθίζεται στην περίπτωση αυτή να χρησιμοποιούμε τριχλωροσιλάνια (HSiCl_3) [206-208].

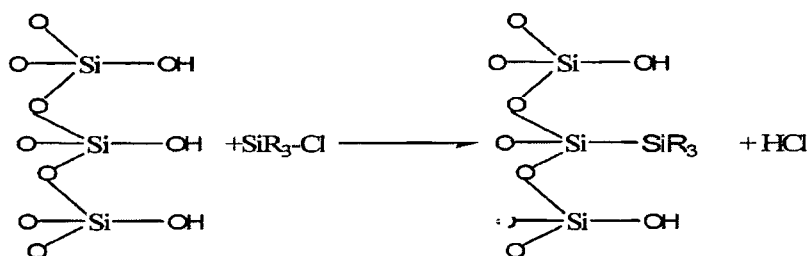
Η πυρηνόφιλη αντικατάσταση του χλωρίου στα χλωρο-προπυλ-τριαλκοξυσιλάνια (σχήμα 4.9-2) εφαρμόζεται ευρέως για την παρασκευή νέων πρόδρομων ενώσεων [209-212]. Οι υποκαταστάτες που παρασκευάζονται μέσω αυτής της πορείας περιέχουν αμίνες φωσφίνες, κυκλοπενταδιενύλια, θειόλες και πολυσουλφίδια.

Τα αντιδραστήρια “Grignard” (σχήμα 4.9-3) έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί στις αντιδράσεις οργανικών υποκαταστατών με σιλάνια [213,214]. Παρόλο που μερικές φορές τα αντιδραστήρια “Grignard” αντιδρούν γρήγορα με αλκοξυσιλάνια

σχηματίζοντας ανεπιθύμητα προϊόντα, όταν χρησιμοποιείται το τρι-ισοπροπυλοσιλάνιο οδηγούμαστε σε καθарές διασταυρούμενες αντιδράσεις [215].

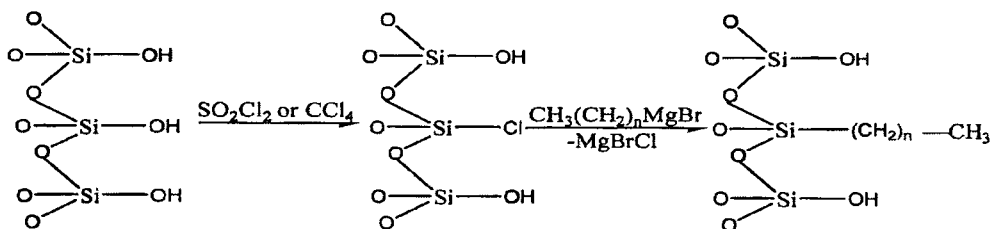
Τέλος σιλάνια με χαρακτηριστικές ομάδες όπως $-CNO$ και $-NH_2$ (σχήμα 4.9-4) βοηθούν πολύ στην παρασκευή νέων σιλανο-παραγώγων ως υποκαταστατών με σκοπό την εύκολη ακινητοποίησή τους σε silica [216-218].

(β) Μια άλλη βασική μέθοδος (σχήμα 4.10) η οποία αναπτύχθηκε από τους Kirkland και De Stefano [219], περιλαμβάνει χλωροσιλάνια τα οποία αντιδρούν απ' ευθείας με υδροξυλομάδες της silica απελευθερώνοντας HCl. Σε αυτή την μέθοδο είναι απαραίτητη η προθέρμανση της silica ώστε να απομακρυνθεί το εγκλωβισμένο νερό. Παρά την μεγαλύτερη θερμική και χημική σταθερότητα του δεσμού Si-O-Si, σε σχέση με το δεσμό Si-O-C, όπως ήδη αναφέρθηκε ο δεσμός αυτός εξακολουθεί να είναι ευαίσθητος σε υψηλές θερμοκρασίες και σε πολύ όξινα ή βασικά pH [219].



Σχήμα 4.10. Τροποποιημένη silica χρησιμοποιώντας χλωροσιλάνιο.

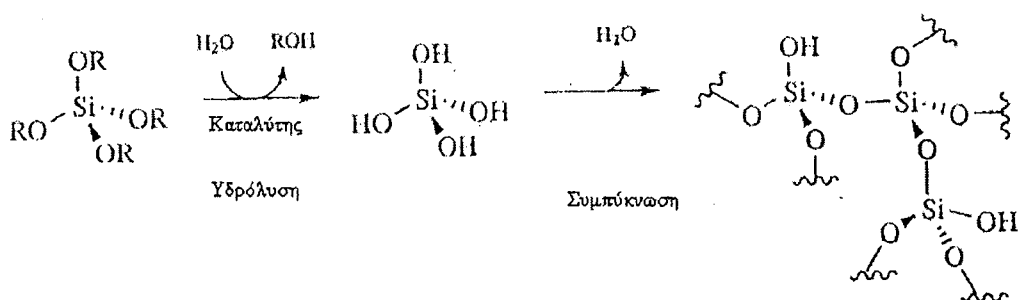
Μία εναλλακτική λύση είναι να δημιουργηθούν τύποι δεσμών Si-C στην επιφάνεια της silica. Οι Halasz και Sebastian ανέπτυξαν μια μέθοδο κατά την οποία η silica χλωριώνεται χρησιμοποιώντας θειονυλοχλωρίδιο [201].



Σχήμα 4.11. Χλωρίωση της επιφάνειας της silica και συνακόλουθη τροποποίηση με αντιδραστήριο Grignard.

Ακολούθως για να δημιουργηθεί ο δεσμός Si-C χρησιμοποιείται κάποιο αντιδραστήριο Grignard ή κάποια άλλη οργανομεταλλική ένωση [220-222]. Εναλλακτικά έχει χρησιμοποιηθεί επίσης και τετραχλωράνθρακας ως αντιδραστήριο χλωρίωσης [223]. Όμως παρά το σχηματισμό του δεσμού Si-C οι μέθοδοι αυτοί έχουν σαν μειονέκτημα τον μεγάλο αριθμό παραπροϊόντων που σχηματίζονται. Επιπλέον τόσο το θειονυλοχλωρίδιο όσο και ο τετραχλωράνθρακας είναι επικίνδυνα αντιδραστήρια και απαιτείται προσεκτικός χειρισμός τους. Τέλος κατά την χλωρίωση της silica προκύπτουν τα επικίνδυνα προϊόντα HCl και SO₂ (με χρήση SOCl₂) και Cl₂CO (με χρήση CCl₄) [223].

(γ) Μία διαφορετική προσέγγιση για την τροποποίηση της silica είναι η ενσωμάτωση λειτουργικών ομάδων μέσα στο στερεό υλικό υποστήριξης κατά την παρασκευή της silica. Αυτή η μέθοδος γνωστή και ως “sol-gel” πορεία περιλαμβάνει ανάμειξη, σε υδατικό διάλυμα, ενός οργανικού αλκοξυσιλανίου, συνήθως τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS), με μία πρόδρομη ένωση που οδηγεί σε σχηματισμό silica. Με τις συνηθισμένες sol-gel τεχνικές, η σύνθεση καταλύεται από οξύ ή βάση, ενώ συχνά προστίθενται διαλύτες όπως μεθανόλη ή αιθανόλη για καλύτερη ανάμειξη των αντιδρώντων. Η υδρόλυση και συμπύκνωση του αλκοξυσιλανίου και της πρόδρομης ένωσης λαμβάνει χώρα μέσω μιας αρκετά πολύπλοκης πορείας (σχήμα 4.12) [205].



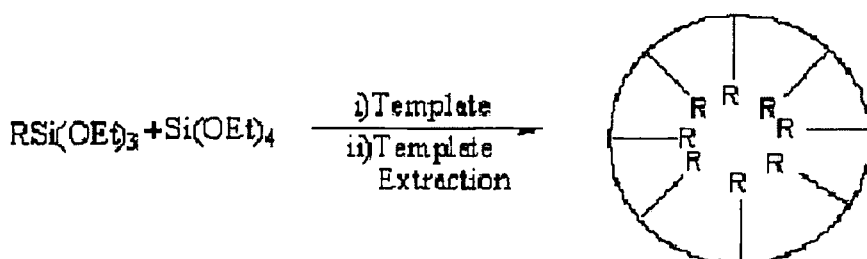
Σχήμα 4.12. Τα βασικά στάδια μιας τυπικής “sol-gel” πορείας.

Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει υποχρεωτική υδρόλυση του πρόδρομου ορθοπυριτικού παραγώγου και στη συνέχεια συμπύκνωση του υδρολυμένου προϊόντος προς το σχηματισμό μικρών oligομερών σωματιδίων τα οποία στην

συνέχεια συσσωματώνονται με σκοπό το σχηματισμό της τελικής δομής του υλικού [205].

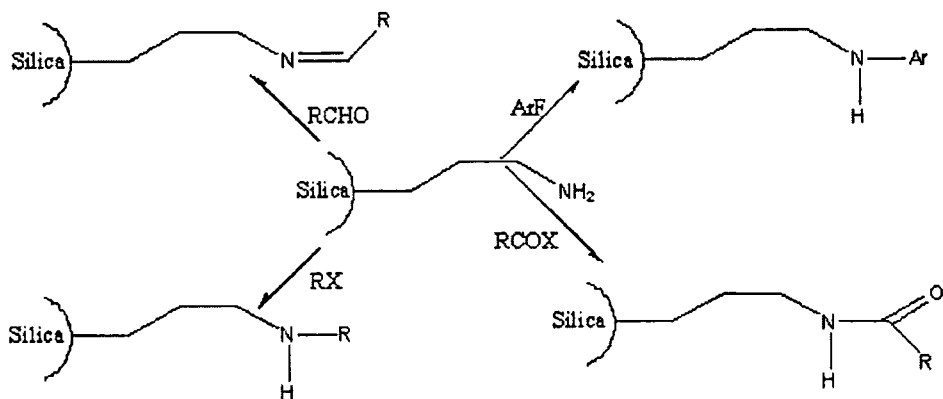
Η πολυπλοκότητα του πολυμερισμού χαρακτηρίζεται από δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο υπάρχει ανταγωνισμός στη ταχύτητα υδρόλυσης του SiOR- παραγώγου προς τον σχηματισμό των SiOH- και ROH- ομάδων. Κατά το δεύτερο στάδιο, και αναφερόμενο σε μικρά ολιγομερή, τόσο η SiOH- όσο και η SiOR- ομάδα έχουν διαφορετικό στερικό και ηλεκτρικό περιβάλλον, με αποτέλεσμα να υπάρχει διαφορετική ταχύτητα υδρόλυσης και συμπύκνωσης για την κάθε ομάδα. Για αυτό και δεν κάνει ιδιαίτερη εντύπωση, το γεγονός ότι ο έλεγχος των φυσικών ιδιοτήτων του πορώδους “sol-gel” υλικού αποτελεί αντικείμενο πειραματισμού που υπόκειται στην διαδικασία δοκιμής και σφάλματος. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η ικανότητα ελέγχου των ιδιοτήτων αυτών αποτελεί σημαντικό στοιχείο για την μελλοντική χρήση των υλικών αυτών [224].

Υπάρχουν όμως δυσκολίες και το επιθυμητό υλικό υποστήριξης δεν επιτυγχάνεται πάντα. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η γενική διαδικασία σύνθεσης υλικών μέσω της μεθόδου “sol-gel” και με ενσωμάτωση λειτουργικών ομάδων.



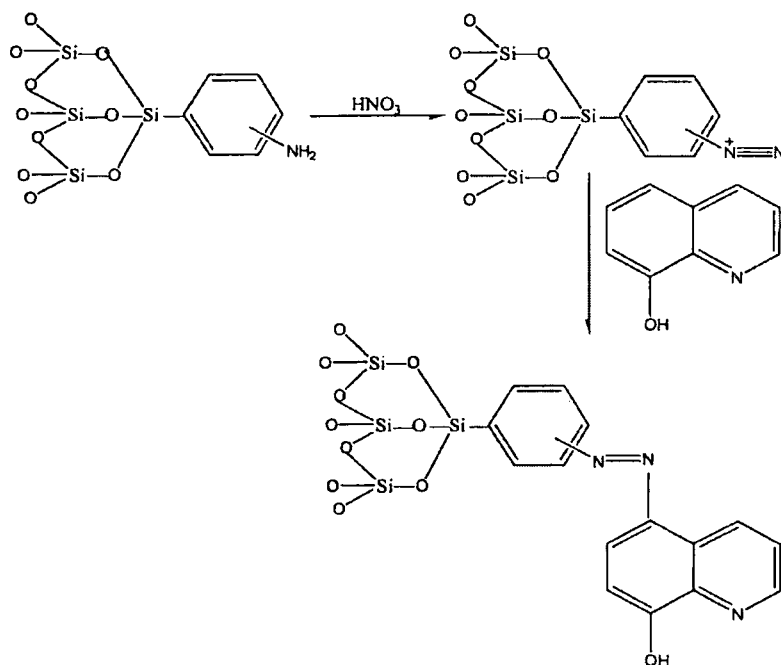
Σχήμα 4.13 Πορεία τροποποίησης της silica με ενσωμάτωση λειτουργικών ομάδων μέσα στο στερεό υλικό υποστήριξης μέσω της μεθόδου “sol-gel”.

Παρά το εύρος της μεθόδου όμως συχνά ο αριθμός των ομάδων που μπορούν να ενσωματωθούν στην silica είναι περιορισμένος. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με περαιτέρω αντίδραση των ομάδων αυτών. Η πιο συνήθης προσέγγιση είναι να τροποποιηθεί πρώτα η silica, που έχει παρασκευαστεί μέσω της “sol-gel” πορείας, π.χ. με μια αλκυλαμίνη και στην συνέχεια αυτή να αντιδράσει με μια ποικιλία οργανικών μορίων [204].



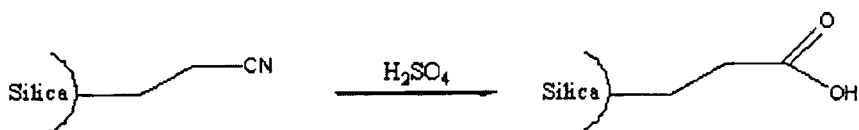
Σχήμα 4.14. Μετατροποποίηση μιας αμινο-προπυλ- silica (AMPS).

Επιπλέον οι Morshall και Mottola [225] έχουν φτιάξει τροποποιημένη silica μέσω μετα-τροποποίησης μιας ήδη τροποποιημένης silica με αρυλαμίνη παρέχοντας τελικά ένα ακινητοποιημένο παράγωγο της κινολιν-8-όλης.



Σχήμα 4.15. Ακινητοποίηση της κινολιν-8-όλης σε silica.

Τέλος υπάρχουν και άλλες αναφορές με τέτοιου είδους προσεγγίσεις συμπεριλαμβανομένης της μετατροπής κυανοαλκυλ-silica (σχήμα 4.16) [226].



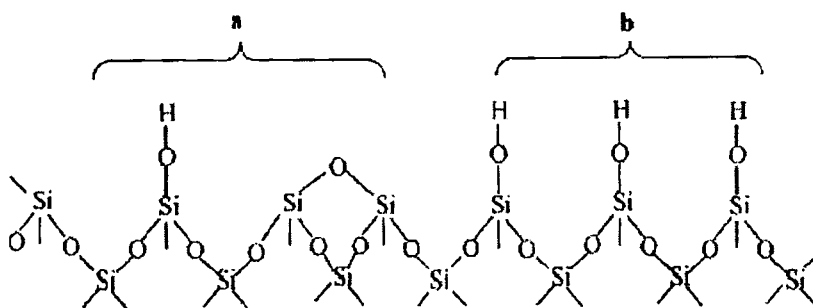
Σχήμα 4.16. Μετατροποποίηση της κυανοαλκυλ-silica.

4.3 Ακίνητοποιημένα Μεταλλικά Σύμπλοκα σε ανόργανα υλικά υποστήριξης

Η ετερογενοποίηση ομογενών καταλυτών αποτελεί ένα πεδίο έρευνας για τους χημικούς με μεγάλο ενδιαφέρον, ειδικά τα τελευταία χρόνια. Σχεδιάζοντας νέους καταλύτες οξείδωσης και ακίνητοποιώντας τους σε ανόργανα υλικά μπορούμε να εκμεταλλευτούμε τα σημαντικά πλεονεκτήματα που προσφέρουν και που έχουν ήδη αναφερθεί.

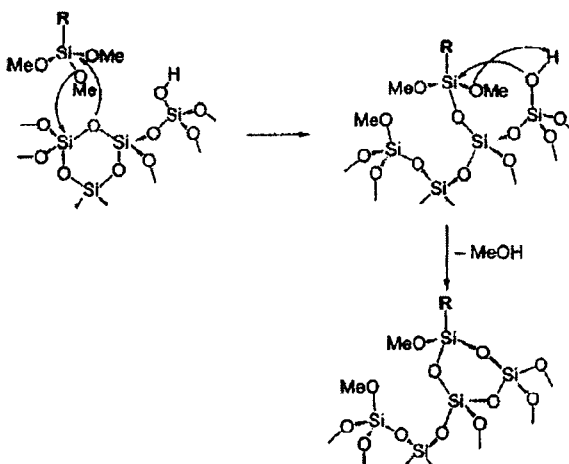
Οι ιδιότητες του ανόργανου υλικού καθώς και ο μηχανισμός σιλυλίωσης επηρεάζονται σημαντικά από την κατάσταση στην οποία βρίσκεται η επιφάνεια του υλικού καθώς και από τις συνθήκες του πειράματος, με κύριες παράμετροι να είναι ο βαθμός υδροξυλίωσης της επιφάνειας του υλικού και η πολικότητα του διαλύτη της αντίδρασης [227-229]. Η ακίνητοποίηση των αλκοξυσιλανίων επιτυγχάνεται κυρίως μετά την ενεργοποίηση της επιφάνειας του ανόργανου υλικού από οξέα [227], ή χρησιμοποιώντας καταλυτικά, ποσότητες από υδατικά διαλύματα οξέων κατά την διάρκεια της αντίδρασης [228].

Η επιφάνεια του ανόργανου υλικού αποτελείται από υδρόφοβες και υδρόφιλες ομάδες (σχήμα 4.17) [230]. Όταν χρησιμοποιούνται μη πολικοί διαλύτες όπως το τολουόλιο, η ακίνητοποίηση της οργανοπυριτικής ένωσης γίνεται κυρίως στις υδρόφοβες περιοχές του ανόργανου υλικού, ενώ οι υδρόφιλες παραμένουν ελεύθερες. Αντιθέτως σε υδατικά διαλύματα η ακίνητοποίηση της οργανοπυριτικής ένωσης γίνεται κυρίως στις υδρόφιλες περιοχές του ανόργανου υλικού [231-233].



Σχήμα 4.17. Σχηματική αναπαράσταση των επιφανειακών ομάδων του υλικού (a) υδρόφοβη περιοχή και (b) υδρόφιλη περιοχή.

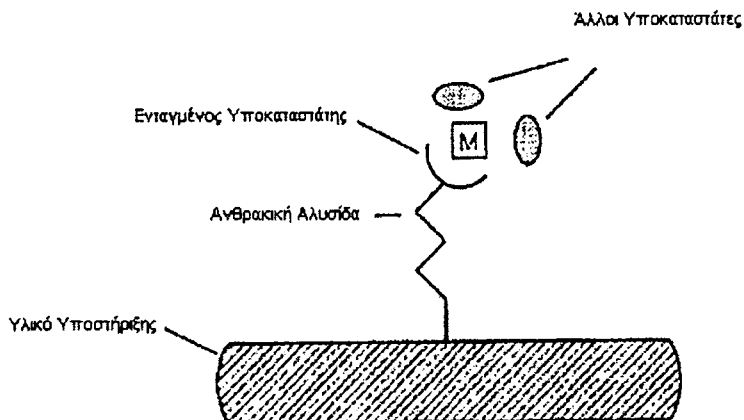
Ο μηχανισμός τροποποίησης του ανόργανου υλικού φαίνεται στο σχήμα 4.18 που ακολουθεί [230].



Σχήμα 4.18. Μηχανισμός τροποποίησης ανόργανου υλικού [230].

Σε μη πολικούς διαλύτες ο μηχανισμός τροποποίησης της επιφάνειας του ανόργανου υλικού προσδιορίζεται από νουκλεόφιλη υποκατάσταση στα άτομα του πυριτίου τόσο από τα σιλοξάνια της επιφάνειας όσο και από το αντιδρών αλκοξυσιλάνιο. Αντίθετα στα υδατικά διαλύματα πρόκειται για ηλεκτρόφιλη προσβολή [230].

Πολλές από τις οργανικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα τόσο για συνθετικούς όσο και για βιομηχανικούς σκοπούς, βασίζονται σε ακινητοποιημένους καταλύτες (σχήμα 4.19). Τις περισσότερες φορές τόσο το ενεργό κέντρο του καταλύτη όσο και η στερεοεκλεκτικότητα που εμφανίζει, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, συγκρινόμενο με τον τρόπο δράσης του αντίστοιχου ομογενούς καταλύτη [234].



Σχήμα 4.19. Σχηματική αναπαράσταση ενός μεταλλικού συμπλόκου ακινητοποιημένο σε ανόργανο υλικό.

Η δέσμευση των μεταλλικών συμπλόκων πάνω σε ανόργανο υλικό υποστήριξης μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους :

- α) Αρχικά ακινητοποιείται στην επιφάνεια του υλικού ο υποκατάστασης και στην συνέχεια αντιδρά με το επιθυμητό μέταλλο.
- β) Αρχικά συνθίεται το επιθυμητό σύμπλοκο και στην συνέχεια ακινητοποιείται στο ανόργανο υλικό.

Ιδιαίτερης σημασίας αποτελεί το μέγεθος της αλκυλ-αλυσίδας που ενώνει τον υποκαταστάτη με την επιφάνεια του υλικού. Παρόλο που η αλυσίδα αυτή πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη έτσι ώστε να επιτρέπει στο σύμπλοκο να κινείται, δεν πρέπει να υπερβαίνει ένα ορισμένο μήκος έτσι ώστε να αποφεύγονται οι αλληλεπιδράσεις με γειτονικά σύμπλοκα [235].

Ένα πρόβλημα που παρουσιάζεται συχνά σε καταλυτικές πορείες στην υγρή φάση είναι το “leaching” (ξέπλυμα) του καταλύτη από το υλικό υποστήριξης [236]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την «απενεργοποίηση» του καταλύτη καθιστώντας τον άχρηστο για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας.

Η προσπάθεια για σχεδιασμό και σύνθεση νέων υλικών υποστήριξης διαθέτοντας καλά χαρακτηρισμένη δομή πόρων, θα βοηθούσε στην σύνθεση ακινητοποιημένων καταλυτών, όπου το ενεργό κέντρο του καταλύτη πρώτων, θα προστατεύεται και δεύτερον, θα είναι ελεύθερο να αντιδράσει όπως θέλει.

Έτσι ένα από τα μεγαλύτερα επιτεύγματα, στην χημεία της κατάλυσης σε συνδυασμό με την χημεία των υλικών, θα ήταν να βρεθεί ο κατάλληλος καταλύτης και να συνδυαστεί με κάποιο νέο υλικό υποστήριξης που θα παρέχει το κατάλληλο περιβάλλον για τη καλύτερη βιομημητική λειτουργία του ενεργού κέντρου συνδιασμένου καταλύτη.

4.4 Ετερογενοποιημένοι Καταλύτες σε Αντιδράσεις Οξειδωσης Οργανικών Υποστρωμάτων

Η οξείδωση οργανικών υποστρωμάτων οδηγεί σε μεγάλο αριθμό λειτουργικών μορίων, πολλά από τα οποία είναι θεμελιώδης σημασίας για την χημική βιομηχανία. Ο μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων για ακινητοποιημένους καταλύτες σε αντιδράσεις οξείδωσης, τονίζουν ακριβώς την ανάγκη αντικατάστασης των ομογενών καταλυτών [237,238].

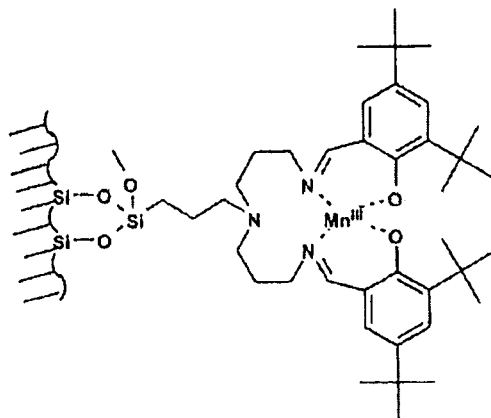
Τα οξειδωτικά που χρησιμοποιούνται συνήθως στις ετερογενείς καταλυτικές πορείες τείνουν να διαφέρουν από τα συνήθη οξειδωτικά των αντίστοιχων ομογενών αντιδράσεων. Κλασσικές πηγές οξυγόνου αποτελούν τα υπεροξικά οξέα, υπεροξειδία και στοιχειομετρικά χρησιμοποιούμενα μεταλλικά οξειδία όπως χρωμικά, υπερμαγγανικά, υπεριωδικά και υπερχλωρικά. Τα οξειδωτικά αυτά οδηγούν σε μεγάλες ποσότητες επικίνδυνων και τοξικών παραπροϊόντων και αποβλήτων. Στην ετερογενή κατάλυση τελευταία υπάρχει μια τάση να χρησιμοποιούνται οξειδωτικά όπως το μοριακό οξυγόνο, υπεροξειδίο του υδρογόνου, όζον και σε λίγες περιπτώσεις N_2O . Τα πλεονεκτήματά τους είναι, το φθινό κόστος και περιβαλλοντικοί λόγοι μιας και δίνουν μικρές ποσότητες από ακίνδυνα παραπροϊόντα [192, 239].

Η πιο κοινή μέθοδος ακινητοποίησης μεταλλικών καταλυτών είναι η ενσωμάτωση οξειδοαναγωγικών μεταλλικών κέντρων στην επιφάνεια ενός υλικού [236,240]. Συσσωματώνοντας μεταλλικά κέντρα ή σύμπλοκα αυτών στο εσωτερικό ενός ζεόλιθου ή άλλου ανόργανου υλικού, συνδυάζουμε την οξειδοαναγωγική ικανότητα του μετάλλου με τις ευέλικτες ιδιότητες της δομής του υλικού υποστήριξης. Η ακινητοποίηση των καταλυτών επιπλέον βοηθάει στον διαχωρισμό και στην ανάκτηση του καταλύτη επιτρέποντας έτσι τη χρήση του ξανά.

➤ Υποστηριγμένοι Καταλύτες Μαγγανίου

Η καταλυτική εποξείδωση αλκενίων, κυρίως από καταλύτες του μαγγανίου, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον μιας και μέσω αυτής μπορούμε να παράγουμε εύκολα, επιθυμητά εποξειδία. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα χειρομορφικά “salen” σύμπλοκα του μαγγανίου που έχουν αναπτυχθεί από τον Jacobsen και τους συνεργάτες του αποτελούν μια αξιόπιστη ομάδα καταλυτών. Έτσι, τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει προσπάθειες για την ακινητοποίηση αυτών πάνω σε ανόργανα υλικά υποστήριξης [241-243].

Ειδικότερα το 1996, οι Sutra και Brunel, αναφέρουν την σύνθεση μιας βάσης του Schiff με μαγγάνιο(III) (καταλύτες τύπου Jacobsen) ακινητοποιημένη σε MCM-41 (σχήμα 4.20) [244]. Τα ομογενή αυτά σύμπλοκα αναφέρθηκε ήδη ότι χρησιμοποιούνται ευρέως στην στερεοεκλεκτική οξείδωση αρκετών ολεφινικών υποστρωμάτων. Τα καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν όταν χρησιμοποιήθηκε ιωδοξυλβενζόλιο ως οξειδωτικό, δίνοντας εκλεκτικότητα έως 58% και 0.8-0.9 καταλυτικούς κύκλους ανά ώρα.



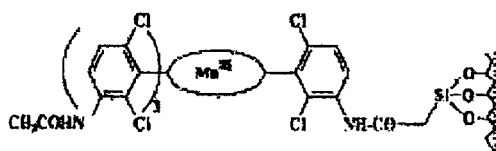
Σχήμα 4.20. Σύμπλοκο του Mn(III) με βάση του Schiff ακινητοποιημένο σε υλικό MCM-41 [244].

Ο Lau και οι συνεργάτες του αναφέρουν ότι, όταν σύμπλοκο μαγγανίου(III) με μια βάση του Schiff ακινητοποιήθηκε σε MCM-41, έδωσε χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα στην οξείδωση του κυκλοξενίου, συγκρινόμενο με τον αντίστοιχο ομογενή καταλύτη [245]. Αυτό αποδόθηκε σε αλληλεπίδραση μεταξύ των

ακίνητοποιημένων συμπλόκων λόγω της μεγάλης κάλυψης της επιφάνειας του υλικού. Αντικαθιστώντας τις φαινοξυλ-ομάδες της βάσης του Schiff με πυριδίνες, η αλληλεπίδραση αυτή αποφεύχθηκε, δίνοντας απόδοση ως και 98% (μετά από 10ώρες στους 50°C) [245].

Ο Che και οι συνεργάτες του αναφέρουν την σύνθεση μιας βάσης του Schiff με χρώμιο ακίνητοποιημένη μέσω ενός αμινοπροπυλ-σιλανίου για ασύμμετρη καταλυτική εποξείδωση αλκενίων [246]. Ο καταλύτης αυτός παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη εναντιοεκλεκτικότητα (73%) συγκρινόμενος με τον αντίστοιχο ομογενή καταλύτη (54%) λόγω διασποράς του ακίνητοποιημένου υποκαταστάτη στο υλικό υποστήριξης [246].

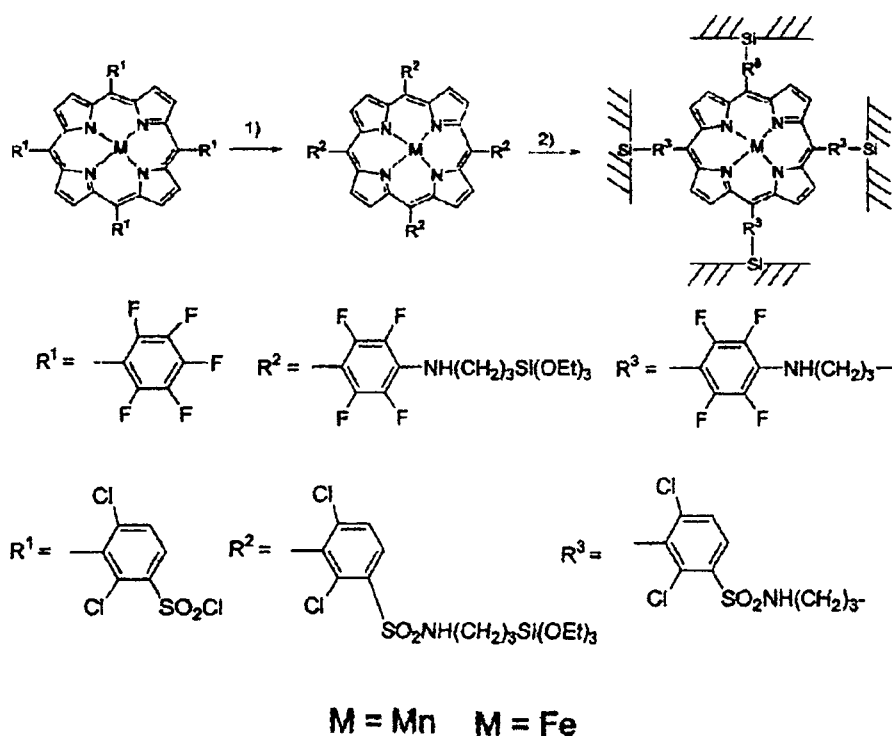
Πορφυρινικά συστήματα με Mn(III) ακίνητοποιημένα σε silica έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως καταλύτες για την οξείδωση αλκενίων και αλκανίων χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό ιωδοξυλβενζόλιο και υπεροξείδιο του υδρογόνου (σχήμα 4.21) [247]. Η καταλυτική ικανότητα των πορφυρινικών συστημάτων, ως προς την εποξείδωση των αλκενίων και την υδροξυλίωση των αλκανίων, ποίκιλλε και εξαρτώνταν από τους υποκαταστάτες της πορφυρίνης. Σε μερικές δε περιπτώσεις οι ακίνητοποιημένοι καταλύτες παρουσίαζαν υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τους αντίστοιχους ομογενείς. Στην εποξείδωση του κυκλοεξενίου με H₂O₂ επιτεύχθηκαν ποσοστά εποξειδίου ως και 90% αποδεικνύοντας ότι οι ακίνητοποιημένες μεταλλο-πορφυρίνες δεν οδηγούν απαραίτητα σε διάσπαση του H₂O₂ [247].



Σχήμα 4.21. Πορφυρινικό σύστημα Mn(III) ομοιοπολικά δεσμευμένο σε silica [247].

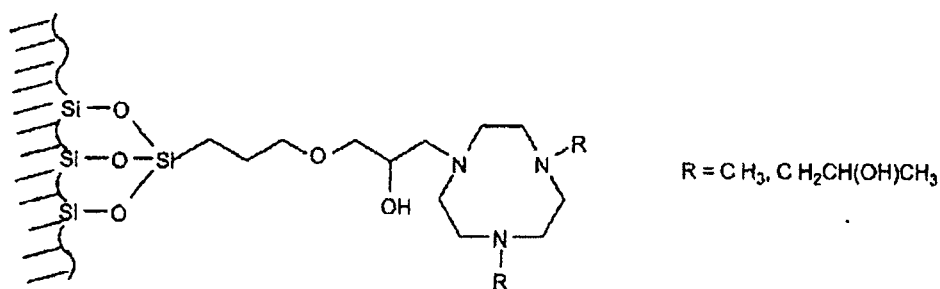
Επίσης ο Yamamoto και οι συνεργάτες του συνέθεσαν μια σειρά από πορφυρίνες μαγγανίου, τις ακίνητοποίησαν σε επιφάνεια silica και έλεγξαν την καταλυτική τους ικανότητα ως προς την εποξείδωση αλκενίων (σχήμα 4.22). Χρησιμοποιώντας κυκλοοκτένιο ως υπόστρωμα και PhIO ως οξειδωτικό οι ακίνητοποιημένες μεταλλοπορφυρίνες έδειξαν καταλυτική δραστηριότητα μικρότερη

από αυτή των αντίστοιχων ομογενών καταλυτών. Όταν χρησιμοποιήθηκε H_2O_2 ως οξειδωτικό οι καταλύτες αυτοί δώσανε πολύ μικρά ποσοστά εποξειδίου [248,249].



Σχήμα 4.22. Πορφυρίνες μαγγανίου ακινητοποιημένες σε επιφάνεια silica [248, 249].

Οι Jacobs, De Vos και οι συνεργάτες τους αναφέρουν την ακινητοποίηση συμπλόκων του 1,4,7 τριαζακυκλοεννεανίου, γνωστών ως TACN υποκαταστατών, με μαγγάνιο σε άμορφη silica και MCM-41, (σχήμα 4.23) [250-252].

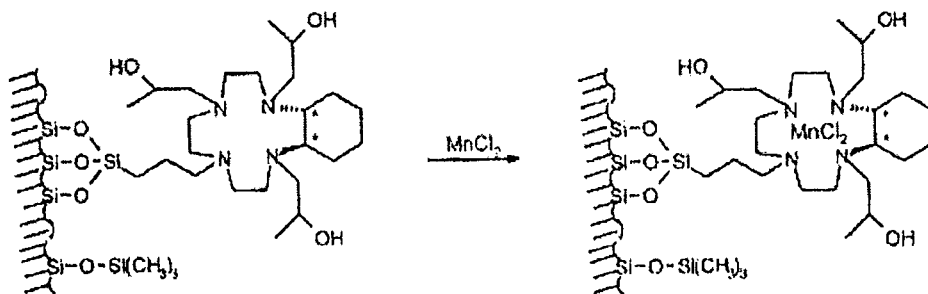


Σχήμα 4.23. TACN υποκαταστάτης ακινητοποιημένος σε επιφάνεια silica .

Οι ακινητοποιημένοι αυτοί καταλύτες παρασκευάστηκαν με διαφορετικούς τρόπους, είτε με ακινητοποίησή τους στο εσωτερικό της silica μέσω απ' ευθείας

δεσμού με μια αντιδρώντα ομάδα του υποκαταστάτη ή αντίστροφα, με αντίδραση πρώτα του υποκαταστάτη με τριμεθοξυσιλάνιο και τελική ακινητοποίηση του στη silica με τη βοήθεια ενός σιλανοπαραγώγου. Και στις δύο περιπτώσεις ως πηγή μαγγανίου χρησιμοποιήθηκε το $MnSO_4$ [251]. Παρουσίασαν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα στην εποξείδωση του στυρενίου και κυκλοεξενίου με οξειδωτικό το υπεροξείδιο του υδρογόνου, σχεδόν τόσο όσο και οι αντίστοιχοι ομογενείς καταλύτες. Ως κύρια παραπροϊόντα έδωσαν *cis*-διόλες, χωρίς να παρουσιάσουν φαινόμενα διάχυσης τους στην υγρή φάση [251]. Οι καταλύτες αυτοί ελέγχθηκαν και στην εποξείδωση τερπενίων [253]. Τα τερπένια που περιείχαν δύο διπλούς δεσμούς έδωσαν δι-εποξείδια σε διάφορες ποσότητες [253].

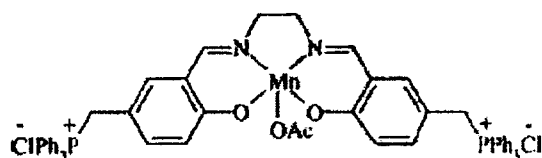
Ο Brunel και οι συνεργάτες του ακινητοποίησαν έναν μη αρωματικό υποκαταστάτη σε μεσοπορώδη silica [254]. Στην περίπτωση αυτή ο υποκαταστάτης ήταν ένα χειρικό μόριο, επιτρέποντας την εναντιοεκλεκτική εποξείδωση του *trans*- β -μεθυλ-στυρενίου με $PhIO$ ως οξειδωτικό. Το *2R,3R*-κυκλοεξανο-1,4,7,10-τετρατρίαζακυκλοεννεάνιο αντέδρασε με τροποποιημένη, με χλωροσιλάνιο, silica (σχήμα 4.24). Όταν ο καταλύτης αυτός χρησιμοποιήθηκε σε αντιδράσεις εποξείδωσης με διάφορα υποστρώματα παρουσίασε μέτρια καταλυτική ικανότητα. Στην εποξείδωση όμως του β -μεθυλο-στυρενίου έδωσε υψηλά ποσοστά εναντιομέριας, της τάξης του 76% [254].



Σχήμα 4.24. TACN σύμπλοκο μαγγανίου για εναντιοεκλεκτική εποξείδωση [254].

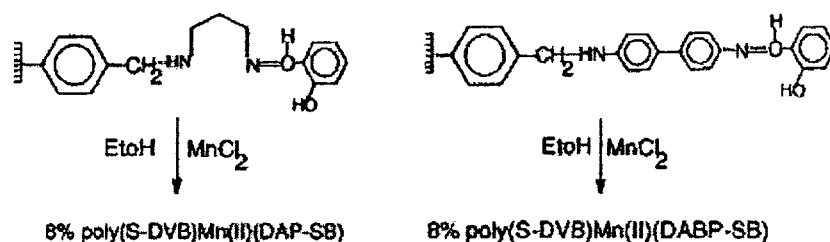
Ο καταλύτης μαγγανίου του σχήματος 4.25 ακινητοποιημένος σε Dowex- $MSC1$ υλικό ελέγχθηκε για την καταλυτική του ικανότητα ως προς την εποξείδωση μεγάλου αριθμού αλκενικών υποστρωμάτων, δίνοντας υψηλά ποσοστά εποξειδίων σε σύντομο χρονικό διάστημα [255]. Το οξειδωτικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν $NaIO_4$

ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν ιδιαίτερα χαμηλά [255].



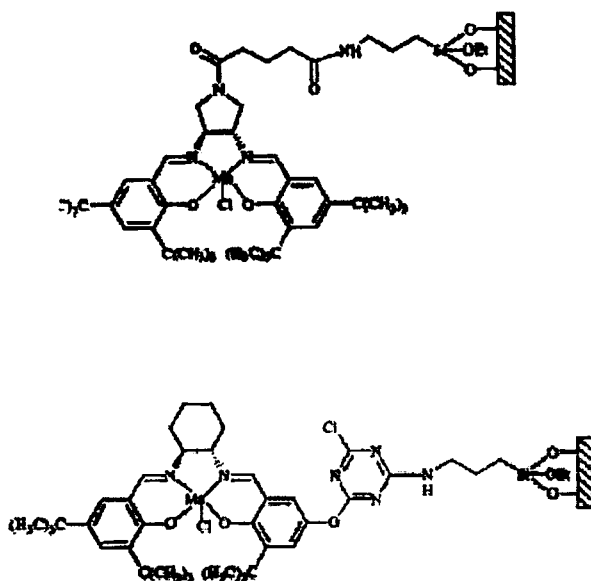
Σχήμα 4.25. Μοριακή δομή συμπλόκου μαγγανίου(III).

Ένας άλλος καταλύτης μαγγανίου ακινητοποιημένος σε οργανικό πολυμερές (σχήμα 4.26) αξιολογήθηκε ως προς την εποξείδωση του κυκλοοκτενίου χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό το *tert*-βουτυλ-υδροπεροξείδιο (TBHP). Τα αποτελέσματα δυστυχώς ήταν απογοητευτικά δίνοντας εποξείδια της τάξεως του 10-14% μόνο [256].



Σχήμα 4.26. Μοριακή δομή συμπλόκου μαγγανίου(III), ακινητοποιημένο σε οργανικό πολυμερές [256].

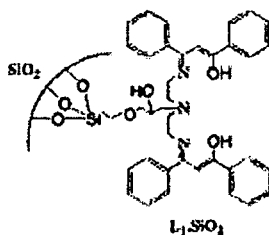
Συμπερασματικά, όσον αφορά τον σχεδιασμό ετερογενοποιημένων καταλυτών για την εποξείδωση αλκενίων, οι περισσότεροι μιμούνται καταλύτες τύπου Jacobsen μιας και αυτοί εγγυώνται υψηλά ποσοστά εποξείδωσης. Τροποποιήσεις αυτών, προσθέτοντας διάφορες παράπλευρες ομάδες ή τροποποιώντας τις λειτουργικές τους ομάδες, βοηθούν στην βελτίωση των καταλυτικών τους ικανοτήτων. Στο σχήμα 4.27 φαίνονται δύο καταλύτες τύπου Jacobsen ακινητοποιημένοι σε επιφάνεια silica. Οι ετερογενοποιημένοι καταλύτες εμφανίζουν υψηλή εναντιοεκλεκτικότητα [257].

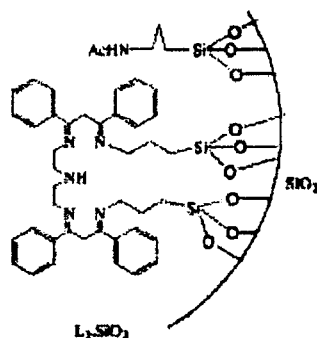


Σχήμα 4.27. Μοριακή δομή ακινητοποιημένων συμπλόκων μαγγανίου(III) [257].

➤ Ακινητοποιημένοι Καταλύτες Χαλκού

Η καταλυτική οξείδωση διφαινολών, από σύμπλοκα χαλκού, οδηγεί σε κινόνες. Η βιβλιογραφία ακινητοποιημένων συμπλόκων χαλκού σε τέτοιου είδους καταλυτικές αντιδράσεις είναι πολύ περιορισμένη. Στο σχήμα 4.28 φαίνονται δύο μη-κυκλικές μακρομοριακές βάσεις του Schiff ακινητοποιημένες σε επιφάνεια silica [258].

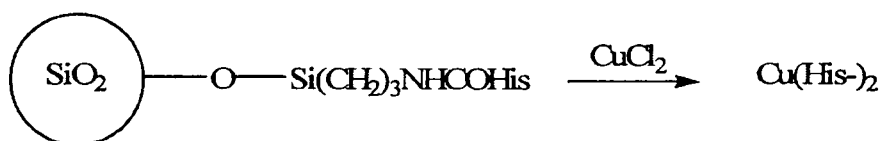




Σχήμα 4.28. Παραδείγματα μη-κυκλικών μακρομοριακών βάσεων του Schiff που είναι ακινητοποιημένες σε επιφάνεια silica [258].

Τα ακινητοποιημένα διπυρηνικά σύμπλοκα του χαλκού ελέγχθηκαν ως προς την καταλυτική τους ικανότητα στην οξείδωση της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης σε 3,5-δι-*t*-βουτυλ-1,2 βενζοκινόνη μέσω ήπιας οξειδωτικής πορείας με ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Τα ποσοστά οξείδωσης της κατεχόλης σε κινόνη είναι της τάξεως του 75%, υψηλότερα μάλιστα, από τους αντίστοιχους ομογενείς καταλύτες [258].

Άλλος ένας ακινητοποιημένος καταλύτης χαλκού φαίνεται στο σχήμα 4.29. Το μονοπυρηνικό σύμπλοκο του χαλκού, όταν ελέγχθηκε ως προς την οξείδωση της κατεχόλης σε κινόνη, έδωσε χαμηλή απόδοση [217].

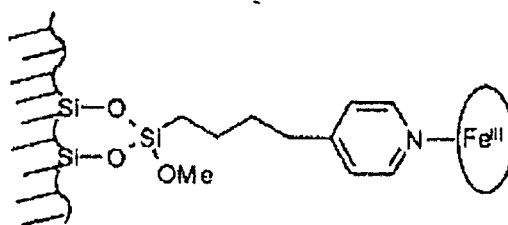


Σχήμα 4.29. Μονοπυρηνικό σύμπλοκο χαλκού ακινητοποιημένο σε επιφάνεια silica [217].

Ένα διπυρηνικό σύμπλοκο χαλκού με φαινανθρολίνη [(phen)₂Cu-OH-Cu(phen)₂] ακινητοποιήθηκε σε υλικό MCM-41 και αξιολογήθηκε ως προς τις οξειδωτικές του ικανότητες [259]. Η οξείδωση της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης σε 3,5-δι-*t*-βουτυλ-1,2 βενζοκινόνη, με ατμοσφαιρικό οξυγόνο, ήταν ποσοτική φτάνοντας σχεδόν το 100% [259].

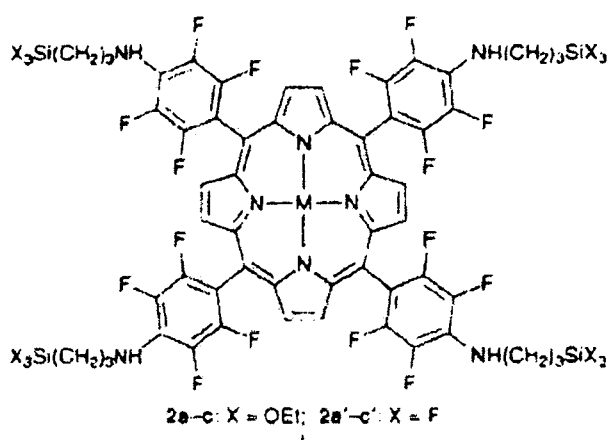
➤ Ακίνητοποιημένοι Καταλύτες Σιδήρου

Οι αναφορές για ακίνητοποιημένους καταλύτες σιδήρου σε ανόργανα υλικά υποστήριξης είναι λίγες. Πορφυρινικό σύμπλοκο Fe(III), ακίνητοποιήθηκε σε silica και ελέγχθηκε ως προς την εποξείδωση αλκενίων, με PhIO ως οξειδωτικό [260,261]. Ο καταλύτης αυτός παρουσίασε υψηλή καταλυτική δραστηριότητα σε διαλύτες όπως το διχλωρομεθάνιο και το ακετονιτρίλιο, ενώ σε αλκοόλες παρατηρήθηκαν φαινόμενα διάχυσής του. Συγκριτικά με τον ομογενή καταλύτη, ο ακίνητοποιημένος αντιδρά δέκα φορές πιο αργά.



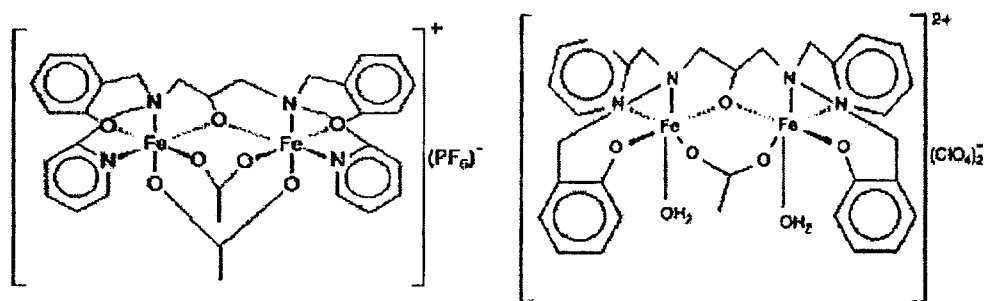
Σχήμα 4.30. Πορφυρινικός καταλύτης οξείδωσης ακίνητοποιημένος σε υλικά [260,261].

Άλλο ένα πορφυρινικό σύστημα ακίνητοποιημένο σε ανόργανο υλικό υποστήριξης φαίνεται στο σχήμα 4.31 που ακολουθεί [262]. Οι καταλύτες σιδήρου αξιολογήθηκαν ως προς την καταλυτική τους δραστηριότητα στην οξείδωση αλκανίων και αλκενίων, κυρίως του κυκλοεξανίου και επτανίου καθώς και του κυκλοοκτενίου, χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικά PhIO και Bu^lO₂H. Συγκεκριμένα στην εποξείδωση του κυκλοοκτενίου η απόδοση, με PhIO, έφτασε το 90% ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε το Bu^lO₂H η απόδοση κυμάνθηκε από 45 έως 64%. Στην περίπτωση κυκλοεξανίου και επτανίου, με οξειδωτικό το PhIO, η απόδοση έφτασε περίπου το 50% [262].



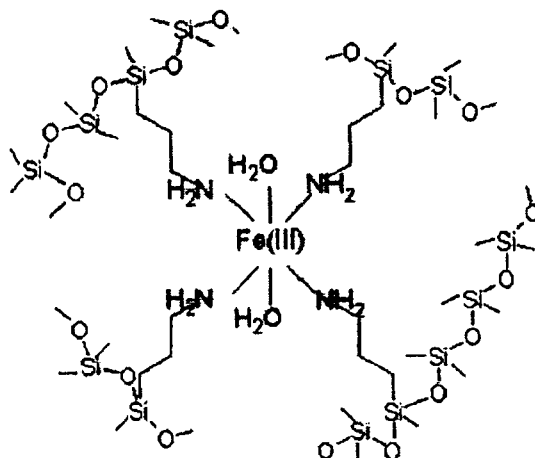
Σχήμα 4.31. Πορφυρινικός καταλύτης οξειδωσης ακινητοποιημένος σε silica [262].

Δύο μη-αιμικά σύμπλοκα σιδήρου συντέθηκαν και ακινητοποιήθηκαν σε silica (σχήμα 4.32) [263]. Στην συνέχεια ελέγχθηκε η καταλυτική τους ικανότητα στην εποξείδωση κυκλοεξενίου και κυκλοκτενίου τόσο με PhIO ως οξειδωτικό όσο και με H₂O₂. Δυστυχώς τα αποτελέσματα ήταν απογοητευτικά, ιδίως όταν χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό το υπεροξείδιο του υδρογόνου [263].



Σχήμα 4.32. Δομές δύο μη-αιμικών συμπλόκων σιδήρου που ακινητοποιήθηκαν σε silica [263].

Τέλος, ένα απλό μονοπυρηνικό σύμπλοκο σιδήρου συντέθηκε με απλή αντίδραση του 3-αμινο-προπυλ-τριμεθυλοσιλοξάνιου, μεταλλικού σιδήρου και MCM-41. Η καταλυόμενη από αυτό το σύστημα εποξείδωση κυκλοεξενίου με υπεροξείδιο του υδρογόνου, έδωσε πολύ φτωχά αποτελέσματα [264].



Σχήμα 4.33. Προτεινόμενη δομή του ενεργού κέντρου του συμπλόκου Fe(NC₃)Si-MCM-41 [264].

Από την αναδρομή σε ακινητοποιημένους καταλύτες, έγινε φανερό ότι υπάρχει μεγάλη ανάγκη να σχεδιαστούν νέοι καταλύτες που να παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα παρουσία φιλικών προς το περιβάλλον οξειδωτικών.

5. Σκοπός της παρούσης διατριβής.

Η ενεργοποίηση μικρών μορίων όπως του μοριακού οξυγόνου από ενζυμικά συστήματα καθώς και συστήματα μοντέλων, κάτω από ήπιες συνθήκες, συνιστά ένα δυναμικό πεδίο έρευνας συνδυάζοντας τομείς όπως η χημική σύνθεση, η κατάλυση και η τεχνολογία, όπως ήδη αναφέρθηκε στην εισαγωγή. Μεταλλικά σύμπλοκα στοιχείων μετάπτωσης με πολυδοντικούς υποκατατάτες όπως οι βάσεις του Schiff χρησιμοποιούνται συχνά σαν καταλυτικά συστήματα οξειδωσης καθώς μιμούνται δομικά ή λειτουργικά χαρακτηριστικά των μη-αιμικών ενζύμων. Από την άλλη η ετερογενοποίηση ομογενών καταλυτών είναι ένας ταχέως αναπτυσσόμενος τομέας παρουσιάζοντας πλεονεκτήματα όπως η ανάκτηση του καταλύτη και ο εύκολος χειρισμός και διαχωρισμός των προϊόντων. Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι:

- ❖ Η σύνθεση και ακινητοποίηση σε επιφάνεια silica νέων μακρομοριακών βάσεων του Schiff. Η ακινητοποίησή τους πρόκειται να επιτευχθεί μέσω σχηματισμού ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ αυτών και του ανόργανου υλικού υποστήριξης.
- ❖ Στη συνέχεια να παρασκευασθούν σύμπλοκα, υποστηριγμένα και μη, των παραπάνω συστημάτων με μαγγάνιο, χαλκό και σίδηρο.
- ❖ Στόχος είναι να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες σε πειράματα ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης.
- ❖ Συγκεκριμένα τα υποστηριγμένα και μη σύμπλοκα του μαγγανίου(II) πρόκειται να αξιολογηθούν για την ικανότητά τους να ενεργοποιούν το υπεροξειδίο του υδρογόνου σε αντιδράσεις οξειδωσης ολεφινών.
- ❖ Επίσης να μελετηθεί η καταλυτική ικανότητα των υποστηριγμένων και μη συμπλόκων του χαλκού(II) στην οξείδωση της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου.
- ❖ Τέλος να αξιολογηθεί η καταλυτική δραστηριότητα των υποστηριγμένων και μη συμπλόκων του σιδήρου(III) στην οξείδωση αλκανίων και αλκενίων καθώς και στην διάσπαση της πενταχλωροφαινόλης.

B. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

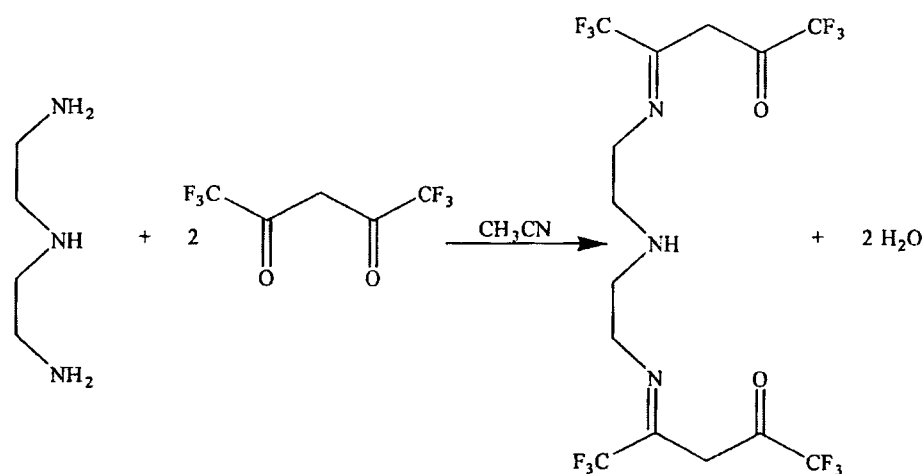
1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη L_A και των μεταλλικών συμπλόκων του.

Ακινητοποίηση του ίδιου υποκαταστάτη σε επιφάνεια silica και συμπλοκοποίησή του με μεταλλικά ιόντα.

1.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη L_A και των συμπλόκων του με Mn(II) και Cu(II).

A. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A)

Η 1,1,1,6,6,6-εξαφθορο-πενταδι-2,5-όνη αναμίχθηκε σε διάλυμα ακετονιτριλίου με διαιθυλενοτριαμίνη σε αναλογία 2:1 και αφέθηκε να αντιδράσει για 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Από το μίγμα της αντίδρασης απομονώθηκε ο οργανικός υποκαταστάτης ως στερεό προϊόν. Η αντίδραση συμπύκνωσης και σχηματισμού του L_A φαίνεται στο σχήμα 1.1. Ο υποκαταστάτης L_A χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή και θερμική ανάλυση, φασματοσκοπία υπερώδου (IR), υπεριώδους (UV), πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (1H , ^{13}C -NMR) και μάζας (ESI-MS).



Σχήμα 1.1. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A).

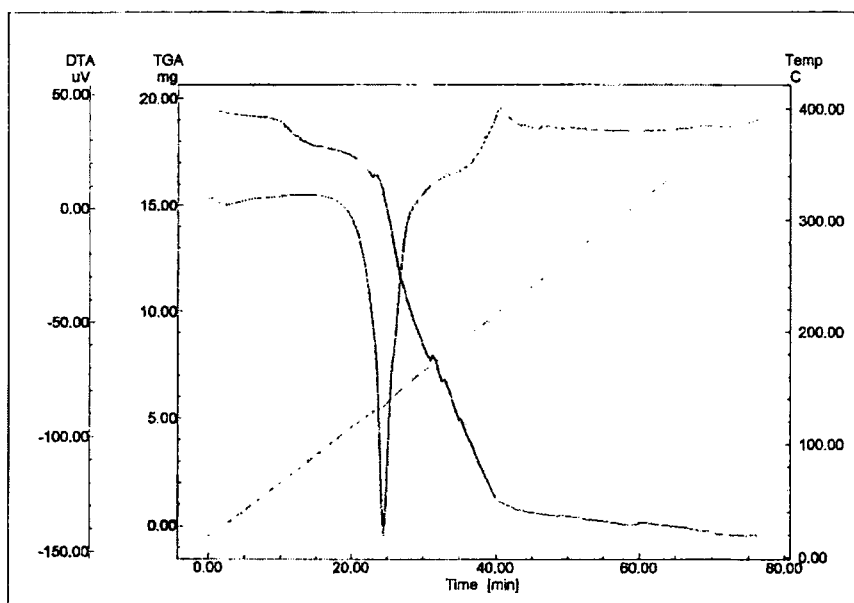
Χαρακτηρισμός του Υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A)

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν, C: 33.88%, H: 3.31%, N: 8.55%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με χημικό τύπο $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2 \cdot H_2O$ δίνει, C: 33.55% H: 3.01%, N: 8.38%.

➤ Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη με θερμική ανάλυση

Το TG-DTA διάγραμμα του υποκαταστάτη, σχήμα 1.2, καταγράφηκε στην περιοχή θερμοκρασιών από 30-400°C με ροή ξηρού αζώτου.



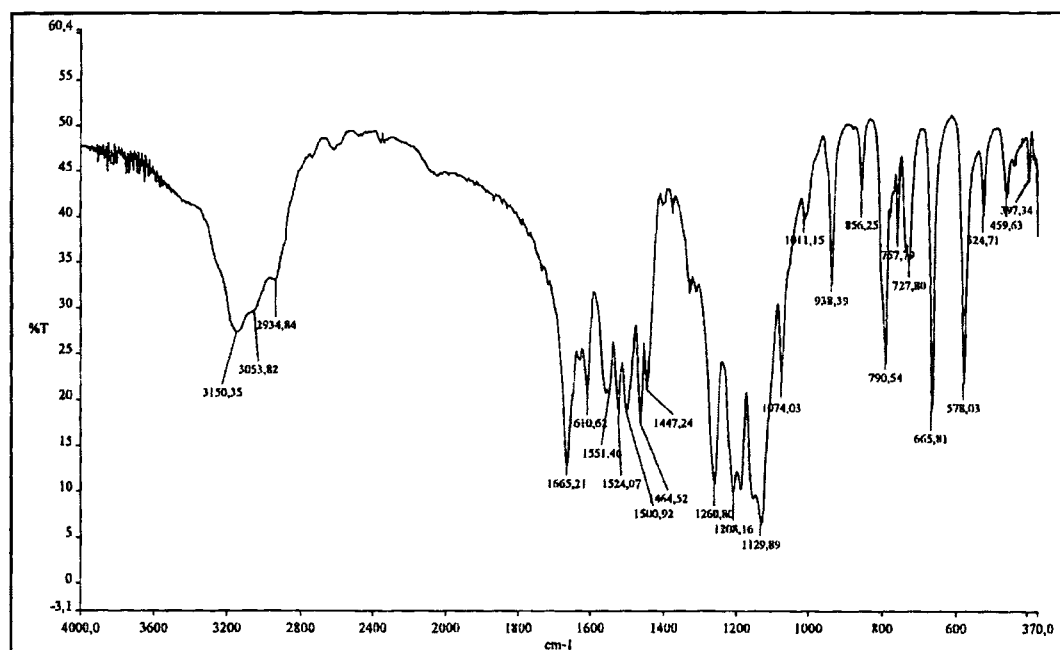
Σχήμα 1.2. TG-DTA διάγραμμα του υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A).

Στο θερμογράφημα αυτό εμφανίζεται μια ενδόθερμη καμπύλη σε θερμοκρασία 133°C που αντιστοιχεί στο σημείο τήξης του υποκαταστάτη. Από τη θερμοκρασία 170°C και πάνω αρχίζει η θερμική διάσπαση της ουσίας με την εμφάνιση μιας ευρείας εξώθερμης καμπύλης και την σταδιακή ελάττωση του βάρους της λόγω της αποχώρησης οργανικών ομάδων.

➤ Φασματοσκοπία υπερόθρου

Το φάσμα υπερόθρου του υποκαταστάτη L_A παρουσιάζεται στο σχήμα 1.3. Στον πίνακα 1.1 παραθέτουμε χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος IR του L_A καθώς και τις αποδόσεις τους, που έγιναν στηριζόμενοι σε βιβλιογραφικά δεδομένα [265-268, 143].

Ο σχηματισμός της βάσης του Schiff, πιστοποιείται από την εμφάνιση στο φάσμα IR του υποκαταστάτη της κορυφής στα 1611 cm^{-1} που αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού C=N. Η κορυφή στα 1665 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O που αναμένεται να υπάρχει στον υποκαταστάτη. Η κορυφή στα 1524 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης του δεσμού NH. Η κορυφή στα 1464 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση παραμόρφωσης της ομάδας CH_2 . Οι κορυφές στα 1261 , 1208 και 1130 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση των δεσμών C-F. Τέλος θέλουμε να αναφέρουμε ότι η κορυφή στα 3150 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση τάσης του δεσμού της ομάδας NH, ενώ οι κορυφές στα 3054 και 2935 cm^{-1} σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H.



Σχήμα 1.3. Φάσμα IR του οργανικού υποκαταστάτη $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$ (L_A).

Πίνακας 1.1. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A).

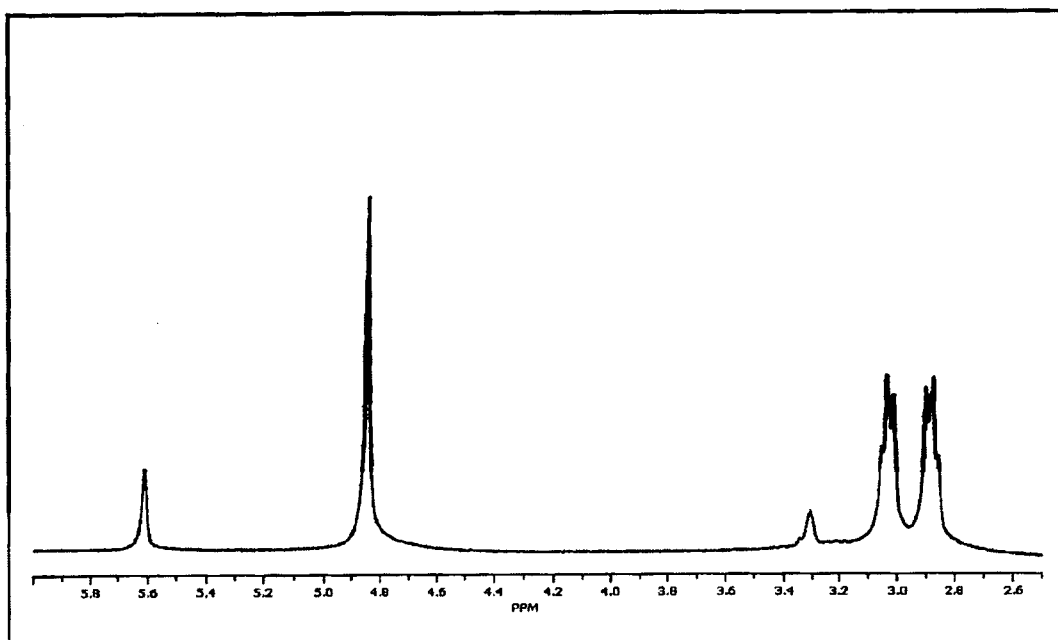
Ενότητα	NH	$\nu(C-H)$	$\nu(C-O)$	$\nu(C=N)$	$\delta(NH)$	$\nu(CF_3)$
$C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L _A)	3300	3000	1600	1524	1524	1261
		2935				1208
						1160

➤ **Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.**

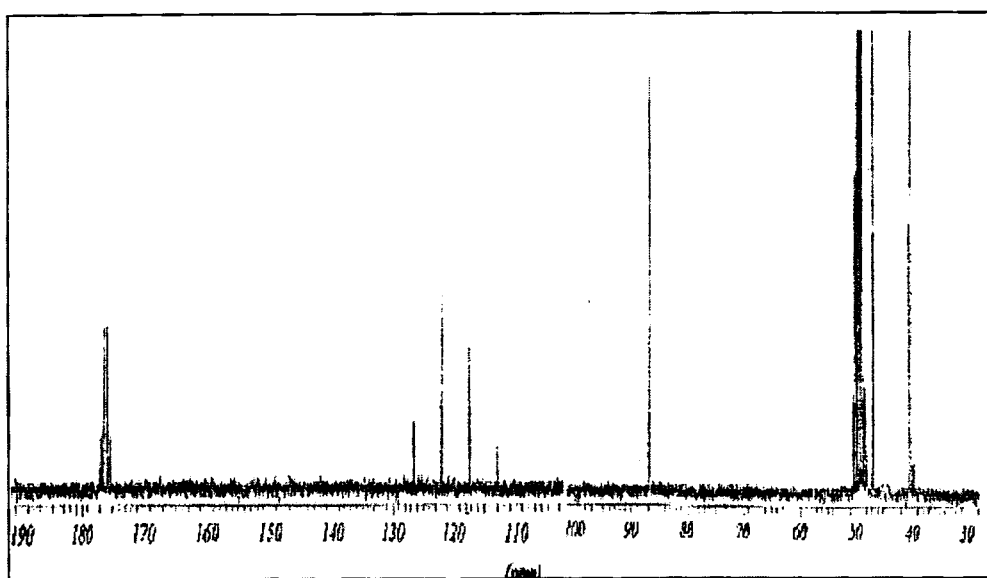
Τα φάσματα 1H και ^{13}C -NMR του υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A) ελήφθησαν σε διαλύτη CD_3OD (σχήματα 1.4, 1.5) και οι χαρακτηριστικές κορυφές τους μαζί με τις αποδόσεις τους [269-271] δίνονται στον πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2. Δεδομένα NMR του υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A).

1H -NMR (CD_3OD) (δ ,ppm)	^{13}C -NMR (CD_3OD) (δ ,ppm)	Απόδοση
2.88m	40.4	NC-CH ₂ -CH ₂
3.03m	46.8	CH ₂ -CH ₂ -C=N
5.16s	86.6	C=N-CH ₂ -C=O
-	119.7 q ($^1J_{C-F}=317.5\text{Hz}$)	F ₃ C
-	176.1q ($^2J_{C-F}=33.7\text{Hz}$)	C=N
-	176.1q ($^2J_{C-F}=33.7\text{Hz}$)	C=O



Σχήμα 1.4. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του οργανικού υποκαταστάτη $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$ (L_A).



Σχήμα 1.5. Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του οργανικού υποκαταστάτη $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$ (L_A).

Το $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του υποκαταστάτη $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$ (L_A) σε CD_3OD εμφανίζει δύο πολλαπλά σήματα σε $\delta=2.88$ ppm και $\delta=3.03$ ppm που οφείλονται στα μεθυλениκά πρωτόνια ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) και μια απλή κορυφή στα 5.16 ppm που αποδίδεται στα μεθυλениκά πρωτόνια που βρίσκονται ανάμεσα στις ομάδες $\text{C}=\text{N}$ και $\text{C}=\text{O}$ ($\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$). Το σήμα αυτό εμφανίζεται λίγο υψηλά για μεθυλениκά

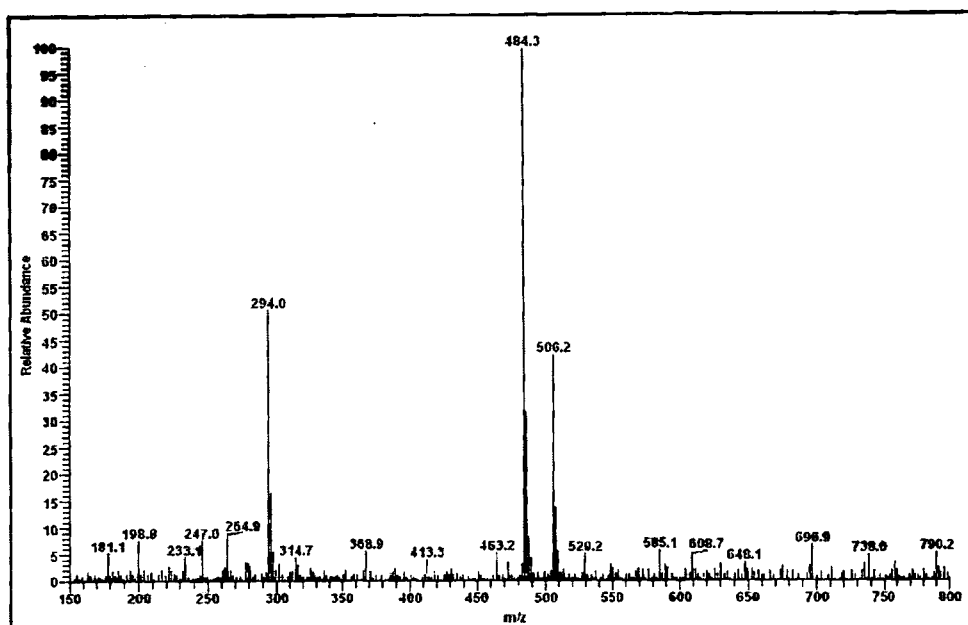
πρωτόνια, αλλά αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι γειτονικοί υποκαταστάτες είναι ομάδες που έλκουν ηλεκτρόνια μέσω συντονισμού αποπροστατεύοντας έτσι αυτά τα πρωτόνια. Αυτό έχει ως άμεση συνέπεια τη μετατόπιση του σήματος σε μικρότερες τιμές πεδίου, δηλαδή σε μεγαλύτερες τιμές συχνότητας και δ (ppm). Ακόμη λόγω έλλειψης γειτονικών πυρήνων πρωτονίων αυτή εμφανίζεται ως απλή κορυφή.

Το $^{13}\text{C-NMR}$ φάσμα του υποκαταστάτη $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$ (L_A) σε CD_3OD εμφανίζει δύο κορυφές στα 40.4 και 46.8 ppm που οφείλονται στους άνθρακες $\text{CH}_2\text{-C=N}$ και $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$ αντίστοιχα. Η κορυφή στα 86.6 ppm αποδίδεται στον άνθρακα που συνδέεται με τις ομάδες C=N και C=O ($\text{C=N-CH}_2\text{-C=O}$). Η τετραπλή κορυφή στα 119.7ppm αποδίδεται στους τέσσερις ισοδύναμους χημικά άνθρακες που ενώνονται με τα φθόρια (CF_3) με σταθερά σύζευξης $^1J_{\text{C-F}}=317.5\text{Hz}$. Η τετραπλή επίσης κορυφή στα 176.16 ppm αποδίδεται στους άνθρακες C=N και C=O με σταθερά σύζευξης $^2J_{\text{C-F}}=33.7\text{Hz}$ ($\text{O=C-CF}_3\text{N=C-CF}_3$) [270,271].

➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του υποκαταστάτη $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$ (L_A), σχήμα 1.6, σε MeOH , δίνει 3 κορυφές. Η μεγαλύτερη είναι αυτή σε $m/z=484$ η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη, [$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$ ($\text{MB}=484$)] συν ένα πρωτόνιο, ισχυροποιώντας έτσι τον σχηματισμό του. Η δεύτερη κορυφή που εμφανίζεται σε $m/z=506$, αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη, [$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$ ($\text{MB}=483$)], συν ένα νάτριο. Τέλος η τρίτη κορυφή αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος της ένωσης $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}$ με $\text{MB}=293$, συν ένα πρωτόνιο. Η ένωση αυτή προέρχεται από τον υποκαταστάτη μας αν απομακρυνθεί ένα θραύσμα μοριακού τύπου $\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}$ (παράγωγο της αρχικής δικετόνης).

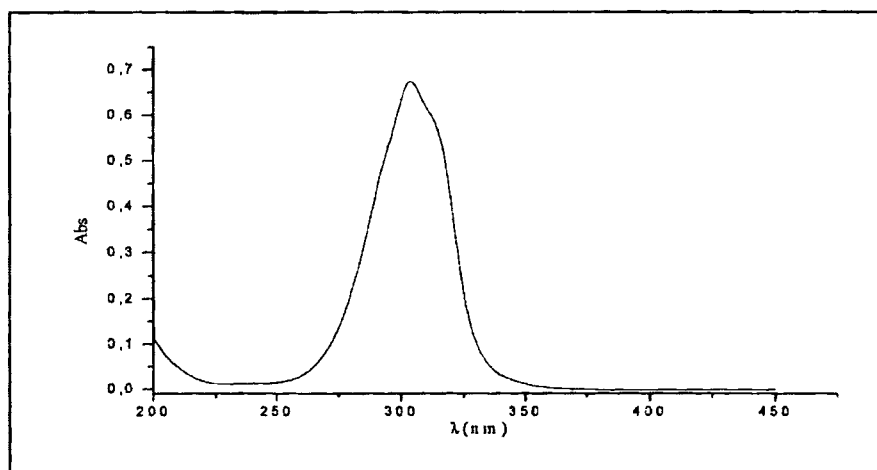
Πίνακας 1.3. Οι αποδόσεις των κορυφών του ESI-MS φάσματος του υποκαταστάτη $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$ (L_A).



Σχήμα 1.6. Φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A).

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους

Το φάσμα υπεριώδους του υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A) σε μεθανόλη δίνεται στο σχήμα 1.7. Στο φάσμα αυτό μπορούμε εύκολα να εντοπίσουμε τις ταινίες που οφείλονται σε μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ στα 304 nm ($\epsilon=70000$) του ιμινικού δεσμού. Οι αντίστοιχες $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις δεν είναι ορατές γιατί επικαλύπτονται από τις πολύ πιο ισχυρές $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις [266,267,272].



Σχήμα 1.7. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A).

B. Σύνθεση του συμπλόκου $[Mn_2L_ACl_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$

Ο υποκαταστάτης L_A αντέδρασε με $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, σε αναλογία 1:2, σε μίγμα διαλυτών CH_3CN και $MeOH$ 1:1 κατ' όγκο και θερμοκρασία δωματίου. Με συμπύκνωση του διαλύματος της αντίδρασης εμφανίστηκε ένα κίτρινο στερεό το οποίο και απομονώθηκε.

Απόδοση: 50%. **Σ.Τ:** 215-218 °C (αποσύνθεση).

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[Mn_2L_ACl_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

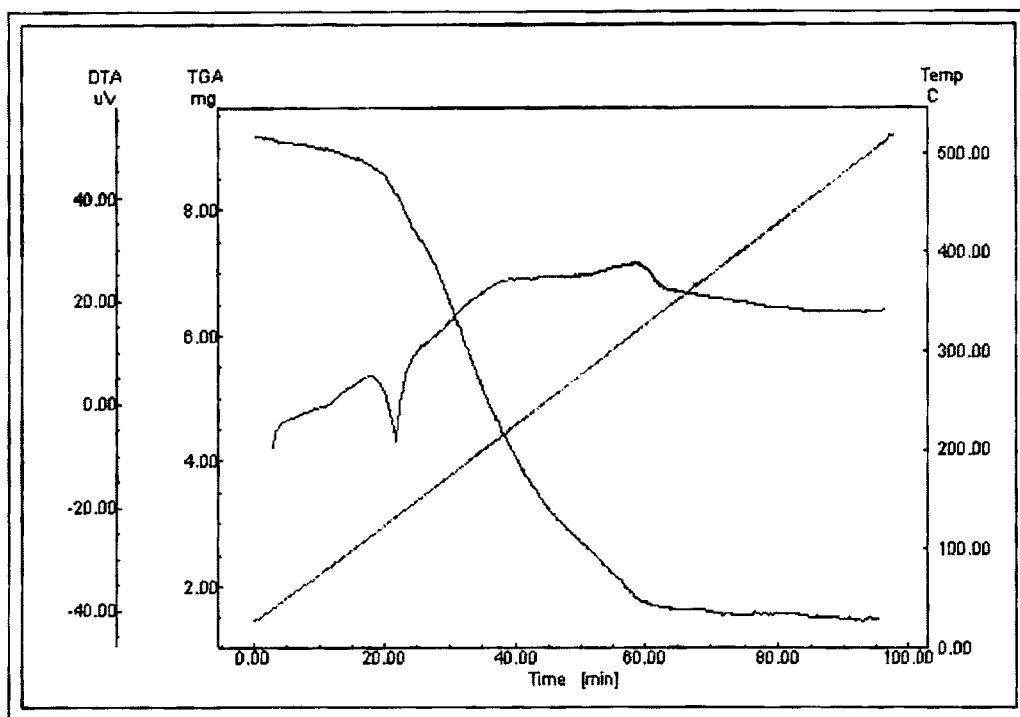
Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 20.45%, H: 2.92%, N: 5.25%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $[Mn_2L_ACl_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$ δίνει, C: 20.79%, H: 2.60%, N: 5.32%.

➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του συμπλόκου $[Mn_2L_ACl_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-500°C με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 1.8.

Στο διάγραμμα TG-DTA του παραπάνω συμπλόκου παρατηρείται η ύπαρξη μιας ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 110°C περίπου που αντιστοιχεί σε μικρή απώλεια βάρους της τάξης του 8.8 % (Θεωρ., 8.9 %). Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε αποχώρηση τεσσάρων πλεγματικών μορίων νερού. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του συμπλόκου βρίσκονται σε συμφωνία με τη στοιχειακή ανάλυσή του που υποδείκνυε επίσης την ύπαρξη τεσσάρων μορίων νερού.

Η απομάκρυνση οργανικών ομάδων από το μόριο του υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A) ξεκινά από τους 200°C συνεχίζεται μέχρι τη θερμοκρασία των 500°C και συνοδεύεται με απώλεια βάρους της τάξης του 83.7%, (Θεωρ., 84.74%).



Σχήμα 1.8. Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_A\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

➤ Αγωγιμομετρία

Η τιμή Λ_M της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M στους 20°C σε MeOH είναι $93(\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1})$ και βρίσκεται σε συμφωνία με τις αναμενόμενες τιμές για 1:2 ηλεκτρολύτη [273].

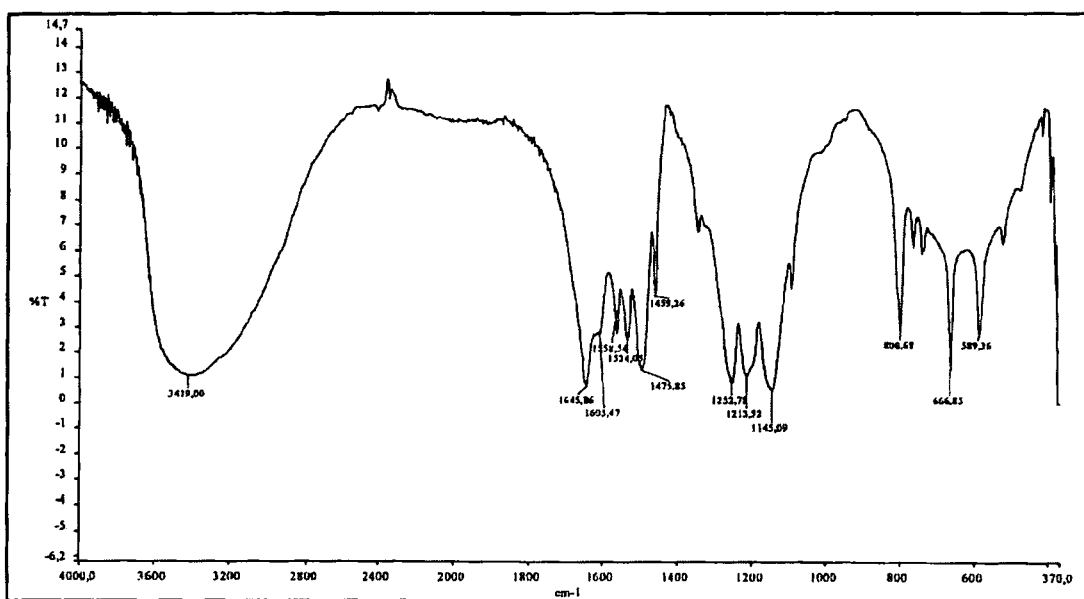
➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το υπέρυθρο φάσμα του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_A\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, παρουσιάζεται στο σχήμα 1.9 ενώ οι αποδόσεις κάποιων χαρακτηριστικών ταινιών [265,266,143,274,275] δίνονται στον πίνακα 1.4.

Η κορυφή του συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη, που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O, εμφανίζεται στα 1646 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μικρότερες συχνότητες κατά 19 cm^{-1} σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Αυτό δηλώνει ένταξη του μαγγανίου στα άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη.

Η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού του ελεύθερου υποκαταστάτη (1610 cm^{-1}) εμφανίζει και αυτή μια σημαντική μετατόπιση προς μικρότερες συχνότητες στο σύμπλοκο (1605 cm^{-1}), υποδηλώνοντας ότι τα άτομα μαγγανίου εντάσσονται και στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του υποκαταστάτη.

Τέλος στη περιοχή αυτή, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού NH (1524 cm^{-1}), μετατοπίζεται και αυτή στον συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη κατά 10 cm^{-1} (1534 cm^{-1}). Αυτό σημαίνει ότι κάποιο από τα άτομα μαγγανίου εντάσσεται και με το άζωτο της NH-ομάδας του υποκαταστάτη.



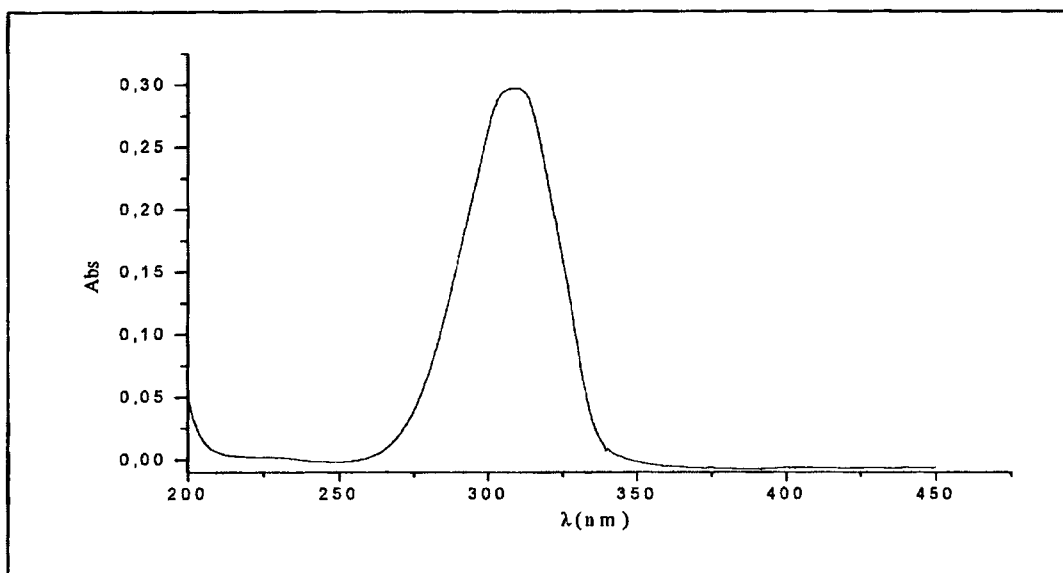
Σχήμα 1.9. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_A\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Πίνακας 1.4. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_A\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Wavenumber (cm^{-1})	Assignment
3419.00	$\nu(\text{NH})$
1645.06	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1603.47	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1534.00	$\nu(\text{NH})$
1532.34	$\nu(\text{NH})$
1473.83	$\nu(\text{NH})$
1439.26	$\nu(\text{NH})$
1252.78	$\nu(\text{NH})$
1213.93	$\nu(\text{NH})$
1145.09	$\nu(\text{NH})$
806.69	$\nu(\text{NH})$
666.83	$\nu(\text{NH})$
589.36	$\nu(\text{NH})$

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το ηλεκτρονιακό φάσμα του συμπλόκου μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του στην υπεριώδη περιοχή (190-450nm), και παρουσιάζεται στο σχήμα 1.10.



Σχήμα 1.10. Φάσμα UV του συμπλόκου $[Mn_2L_A Cl_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$.

Στο φάσμα UV του συμπλόκου που ελήφθη σε μεθανολικό διάλυμα παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 304 nm, είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 309 nm, με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon=30000$ ($M^{-1}cm^{-1}$). Παρουσιάζει αισθητή ελάττωση στην έντασή της, υποδηλώνοντας το σχηματισμό συμπλόκου. Το σύμπλοκο $[Mn_2L_A Cl_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$ δεν δίνει ταινίες στη περιοχή του ορατού λόγω του ασθενούς χρώματός του. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι είναι διπλά απαγορευμένες οι d-d μεταπτώσεις των ιόντων Mn (II) (d^5 σύστημα) [143,275,276].

➤ Μαγνητικές μετρήσεις

Η τιμή της μαγνητικής ροπής του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_A\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ βρέθηκε ότι είναι $\mu_{\text{eff}}=5.02$ BM ανά άτομο μαγγανίου. Η τιμή αυτή γενικά είναι χαμηλότερη από τη τιμή που οφείλεται μόνο στο σπιν για d^5 μεταλλικά ιόντα (5.8) και υποδηλώνει πιθανή αντισιδηρομαγνητική σύζευξη των κέντρων Mn(II) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Γ. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_A(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Το σύμπλοκο Mn(II) με τον L_A σχηματίστηκε κατόπιν αντίδρασης του υποκαταστάτη L_A με $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 1:2 κατ' όγκο και θερμοκρασία δωματίου. Συμπύκνωση του διαλύματος της αντίδρασης οδήγησε στην εμφάνιση καφέ στερεού το οποίο και απομονώθηκε.

Απόδοση: 63%. Σ.Τ: 215-218 °C (αποσύνθεση).

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_A(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 31.25%, H: 3.20%, N: 4.91%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $[\text{Mn}_2\text{L}_A(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ δίνει, C: 31.17%, H: 3.19%, N: 4.96%.

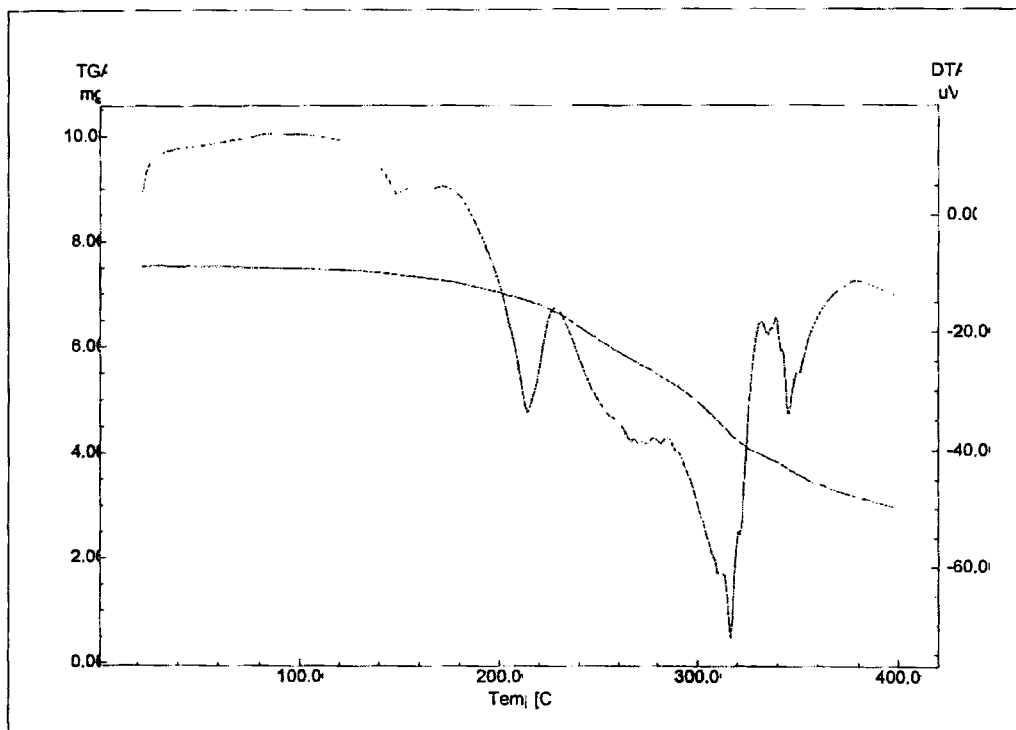
➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_A(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-500°C με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 1.11.

Από το διάγραμμα TG-DTA του παραπάνω συμπλόκου παρατηρείται η ύπαρξη μιας ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 145°C περίπου που αντιστοιχεί σε μικρή απώλεια βάρους της τάξεως του 2.2% (Θεωρ., 2.12%). Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε αποχώρηση ενός ενταγμένου μορίου νερού. Τα αποτελέσματα της

θερμικής ανάλυσης του συμπλόκου βρίσκονται σε συμφωνία με τη στοιχειακή ανάλυσή του που υποδεικνύει επίσης την ύπαρξη ενός μορίου νερού.

Τέλος φαίνεται πως η διάσπαση ξεκινά από τους 200°C με αποχώρηση οργανικών ομάδων από το μόριο του υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A) μέχρι τη θερμοκρασία των 500°C και συνοδεύεται με απώλεια βάρους της τάξης του 73.7%, (Θεωρ., 75.14%).



Σχήμα 1.11. Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου $[Mn_2L_A(CH_3COO)_3](CH_3COO) \cdot H_2O$.

➤ Αγωγιμομετρία

Η τιμή Λ_M της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M στους 20°C, σε MeOH είναι 73 ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$) και συμφωνεί με τις αναμενόμενες τιμές για 1:1 ηλεκτρολύτη [273].

➤ Φασματοσκοπία υπερίθρου

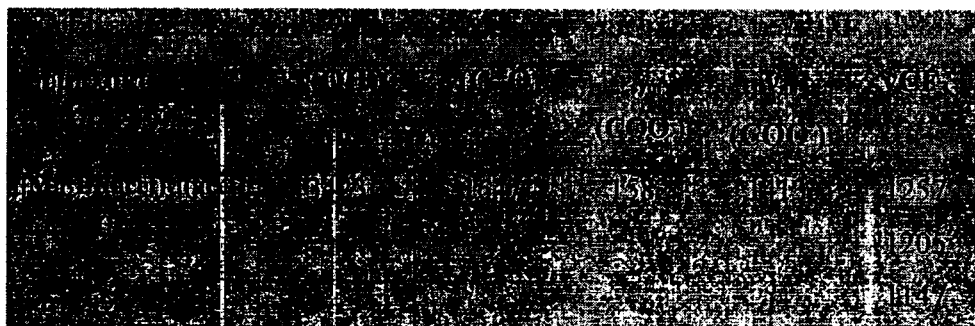
Το υπέρυθρο φάσμα του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_A(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζεται στο σχήμα 1.12 ενώ οι αποδόσεις κάποιων χαρακτηριστικών ταινιών [265,266,143,274,275] δίνονται στον πίνακα 1.5 που ακολουθεί.

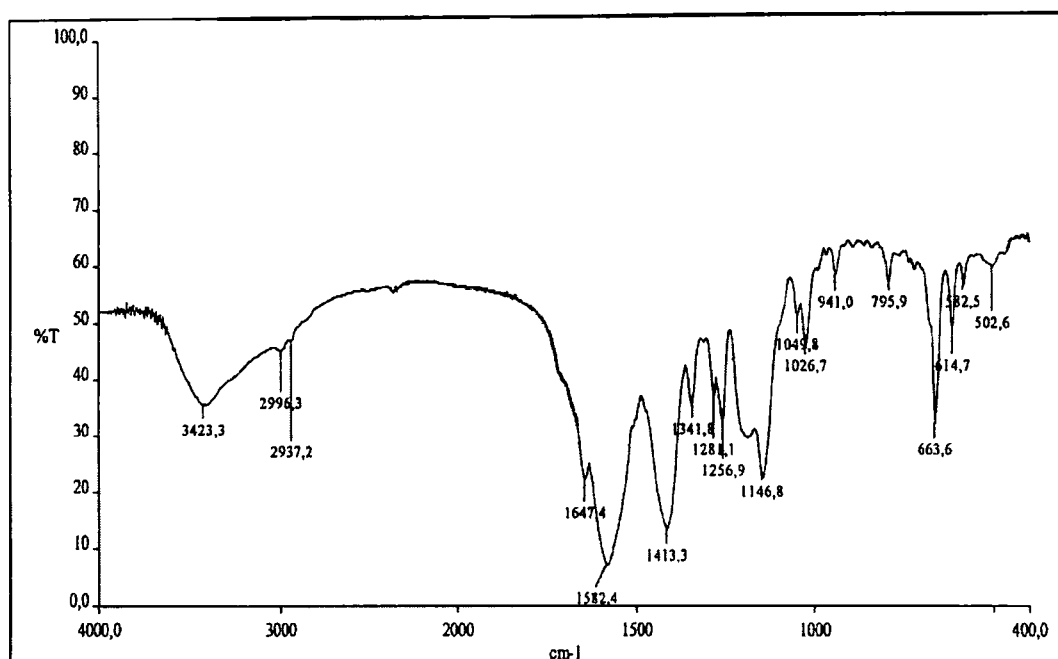
Η κορυφή του συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O εμφανίζεται στους 1647 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη και σε αυτό το σύμπλοκο προς μικρότερες συχνότητες κατά 18 cm^{-1} σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Αυτό υποδηλώνει ένταξη του μαγγανίου στα άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη.

Η κορυφή του υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού, και η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στους 1610 cm^{-1} , στο σύμπλοκο, επικαλύπτεται από τη συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ που εντοπίζεται στα 1582 cm^{-1} . Η ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1413 cm^{-1} . Η διαφορά συμμετρικής και ασύμμετρης δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας είναι 169 cm^{-1} τιμή που αποτελεί ισχυρή ένδειξη διδοντικής χηλικής συμπλοκοποίησης της καρβοξυλατο-ομάδας.

Τέλος οι κορυφές στα 1257 , 1205 και 1147 cm^{-1} αποδίδονται στην δόνηση των δεσμών C-F, ενώ η κορυφή στα 3423 cm^{-1} αποδίδεται στη $\nu(\text{OH})$ δόνηση του ενταγμένου μορίου νερού.

Πίνακας 1.5. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_A(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$.





Σχήμα 1.12. Φάσμα IR του συμπλόκου $[Mn_2L_A(CH_3COO)_3](CH_3COO) \cdot H_2O$.

Δ. Σύνθεση του συμπλόκου $[Cu_2L_ACl_4]$

Σε μίγμα διαλυτών CH_3CN και $MeOH$ με αναλογία 1:1 κατ' όγκο ο υποκαταστάτης L_A αντιέδρασε με $CuCl_2$ σε γραμμομοριακή αναλογία 1:2 και θερμοκρασία δωματίου. Μετά από συμπύκνωση του μίγματος διαλυτών της αντίδρασης παρατηρήθηκε η εμφάνιση πράσινου στερεού, το οποίο και απομονώθηκε.

Απόδοση: 55%. **Σ.Τ:** 173-175 °C (αποσύνθεση).

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[Cu_2L_ACl_4] \cdot MeOH$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

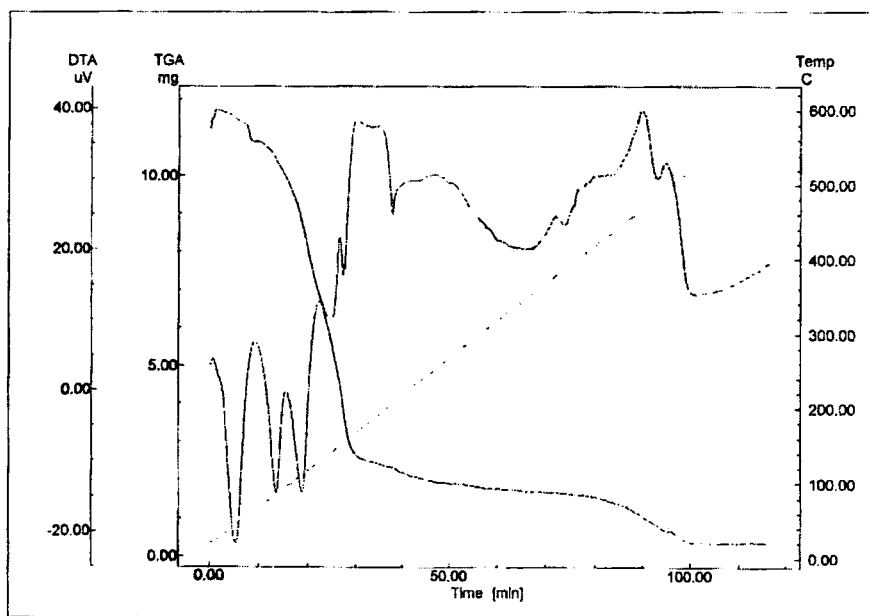
Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 22.98%, H: 2.04%, N: 5.40%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $[Cu_2L_ACl_4] \cdot MeOH$ δίνει, C: 22.95%, H: 2.17%, N: 5.36%.

➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Οι καμπύλες TG-DTA του συμπλόκου ελήφθησαν σε θερμοκρασία 30-600°C με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 1.13.

Από το διάγραμμα TG-DTA του παραπάνω συμπλόκου παρατηρείται η ύπαρξη μιας ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 42°C περίπου που αντιστοιχεί σε μικρή απώλεια βάρους της τάξεως του 4.09% (Θεωρ., 3.93%). Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε αποχώρηση ενός προσροφημένου μορίου μεθανόλης. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του συμπλόκου βρίσκονται σε συμφωνία με τη στοιχειακή ανάλυσή του που υποδεικνύει επίσης την ύπαρξη ενός μορίου μεθανόλης.

Τέλος φαίνεται πως η διάσπαση ξεκινά από τους 170°C με αποχώρηση οργανικών ομάδων του υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A) μέχρι της θερμοκρασίας των 600°C και συνοδεύεται με απώλεια βάρους της τάξης του 92%, (Θεωρ., 89,9%).



Σχήμα 1.13. Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου $Cu_2L_ACl_4$.

➤ Αγωγιμομετρία

Η τιμή Λ_M της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M στους 20°C σε MeOH βρέθηκε ότι είναι $56(\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$. Αυτή η τιμή αντιστοιχεί με μη ηλεκτρολυτικό διάλυμα [273].

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το υπέρυθρο φάσμα του συμπλόκου $[Cu_2L_ACl_4]$ παρουσιάζεται στο σχήμα 1.14, ενώ οι αποδόσεις κάποιων χαρακτηριστικών ταινιών [265,266,268,274,277,278] δίνονται στον πίνακα 1.6.

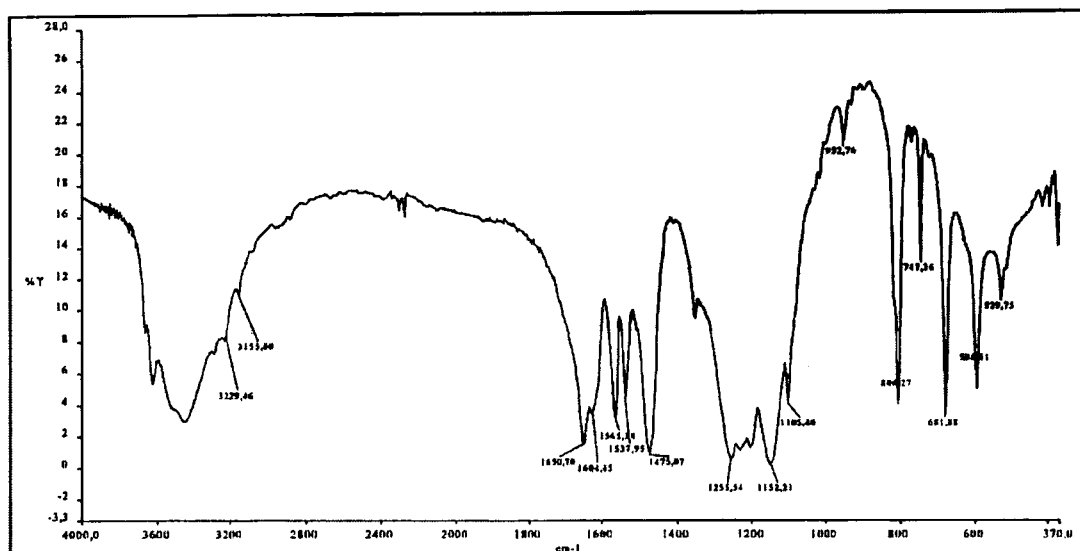
Η κορυφή του συμπλοκοποιημένου ελεύθερου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού $C=O$ εντοπίζεται στα 1651 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μικρότερες συχνότητες σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη κατά 15 cm^{-1} , υποδεικνύοντας ένταξη του χαλκού στα κετο-άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη.

Η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του μινικού δεσμού, και η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εντοπίζεται στα 1610 cm^{-1} , εμφανίζει και αυτή στο σύμπλοκο μια σημαντική μετατόπιση προς μικρότερες συχνότητες και συγκεκριμένα εμφανίζεται στα 1604 cm^{-1} . Αυτό υποδηλώνει ότι τα άτομα χαλκού εντάσσονται και στα άτομα αζώτου των μινικών δεσμών του υποκαταστάτη.

Τέλος στη περιοχή αυτή η απορρόφηση που αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού NH του ελεύθερου υποκαταστάτη (1524 cm^{-1}), μετατοπίζεται σημαντικά στον συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη (1537 cm^{-1}), πράγμα που υποδηλώνει ότι κάποιο από τα δύο άτομα χαλκού εντάσσεται και με το άζωτο της NH -ομάδας του οργανικού υποκαταστάτη. Οι κορυφές στα 1256 , και 1152 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση των δεσμών $C-F$.

Πίνακας 1.6. Αποδόσεις χαρακτηριστικές δονήσεων IR του συμπλόκου $Cu_2 L_A Cl_4$.

Δομή	Απόδοση
$\nu(C=O)$	1651 cm^{-1}
$\nu(C=N)$	1604 cm^{-1}
$\delta(NH)$	1537 cm^{-1}
$\nu(CF)$	1256 cm^{-1}
	1152 cm^{-1}



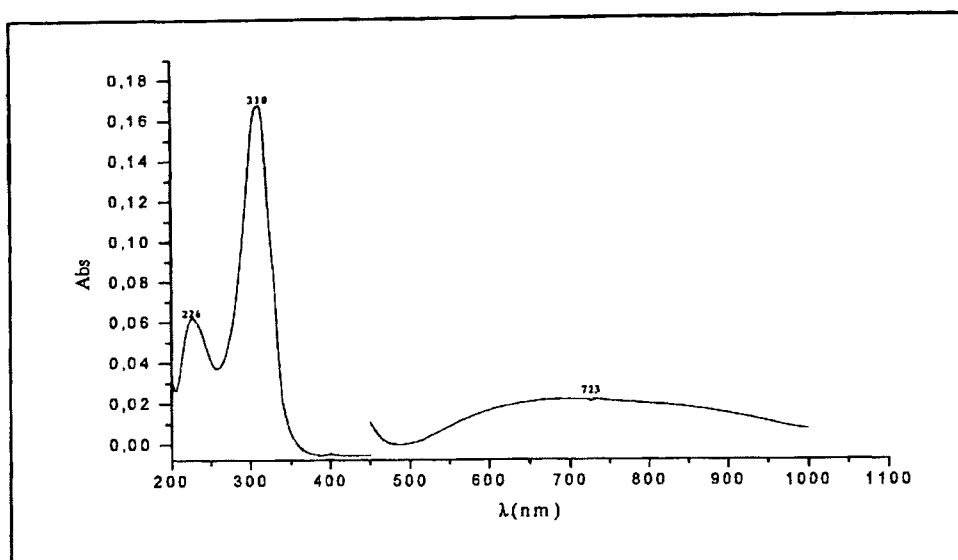
Σχήμα 1.14. Φάσμα IR του συμπλόκου $\text{Cu}_2 \text{L}_A \text{Cl}_4$.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του στην υπεριώδη (200-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-900nm), και φαίνεται στο σχήμα 1.15 της επόμενης σελίδας.

Στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 304 nm, στο σύμπλοκο είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και συγκεκριμένα εμφανίζεται στα 310nm. Έχει τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 16600 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, παρουσιάζοντας αισθητή ελάττωση της έντασής της, υποδηλώνοντας έτσι το σχηματισμό του συμπλόκου. Επίσης στο φάσμα UV του συμπλόκου φαίνεται τώρα και μια καινούργια ταινία στα 226 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 6000 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, η οποία αποδίδεται σε $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις. Υπενθυμίζεται ότι η αντίστοιχη ταινία στο φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη καλύπτεται από τις μεγαλύτερες έντασης $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις [266,279].

Στην περιοχή του ορατού στο φάσμα του συμπλόκου παρατηρείται η εμφάνιση μιας ασθενούς ταινίας, στα 723 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 40 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, η οποία αποδίδεται σε απαγορευμένες d-d μεταπτώσεις των ιόντων χαλκού.



Σχήμα 1.15. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $\text{Cu}_2 \text{L}_A \text{Cl}_4$.

➤ Μαγνητικές μετρήσεις

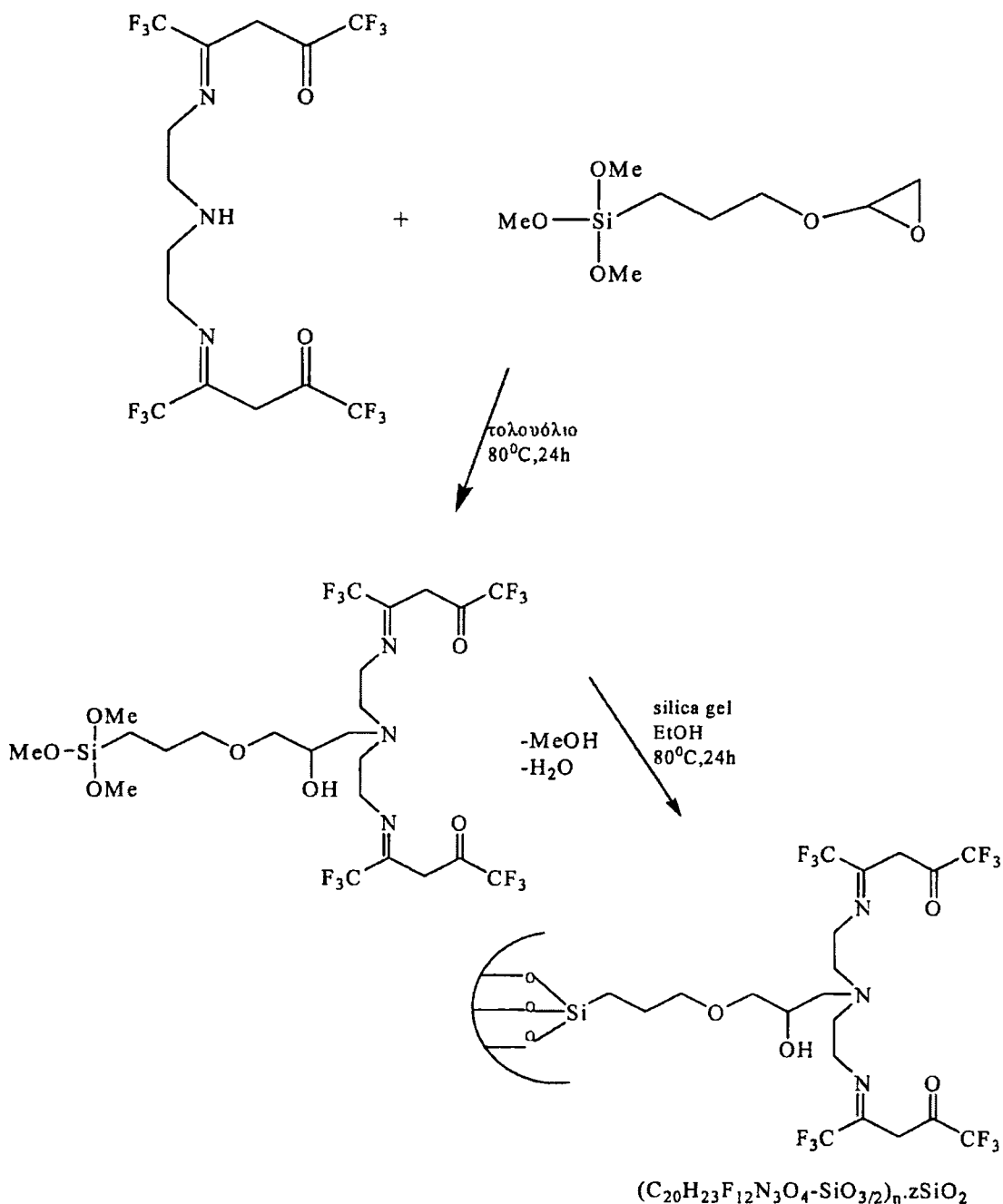
Η τιμή της μαγνητικής ροπής του συμπλόκου $\text{Cu}_2 \text{L}_A \text{Cl}_4$, σε θερμοκρασία δωματίου, μας δίνει πολύτιμες πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή δομή, την οξειδωτική κατάσταση και την ηλεκτρονιακή κατάσταση των d τροχιακών. Η τιμή λοιπόν αυτή βρέθηκε ότι είναι $\mu_{\text{eff}}=1.82$ BM ανά άτομο χαλκού, η οποία βρίσκεται κοντά στη τιμή που οφείλεται μόνο στο σπιν, υποδηλώνοντας ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα κέντρα χαλκού δεν αλληλεπιδρούν.

1.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4-\text{SiO}_{3/2})_n \cdot z\text{SiO}_2$ και των συμπλόκων αυτού με Mn(II) και Cu(II).

A. Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4-\text{SiO}_{3/2})_n \cdot z\text{SiO}_2$

Το (3-γλυκιδυλοξυλπροπυλ)τριμεθοξυσιλάνιο ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$) αντιδρά, σε αναλογία 1:1, με τον υποκαταστάτη L_A σε τολουόλιο στους 80°C , οδηγώντας σε μια νέα πρόδρομη ένωση σιλανίου, ικανή να υδρολυθεί και να συμπολυμεριστεί.

Προσθήκη στο μίγμα της αντίδρασης, αιθανόλης και silica προκαλεί ακριβώς υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης του σιλανίου, η οποία τελικά μέσω αντίδρασης συμπολυμερισμού ακινητοποιείται στην επιφάνεια της silica. Η πορεία της σύνθεσης του τροποποιημένου αυτού υλικού φαίνεται στο επόμενο σχήμα (σχήμα 1.16).



Σχήμα 1.16. Πορεία ετερογενοποίησης του οργανικού υποκαταστάτη $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$ (L_A) σε επιφάνεια silica.

Χαρακτηρισμός του τροποποιημένου υλικού $(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_n \cdot zSiO_2$

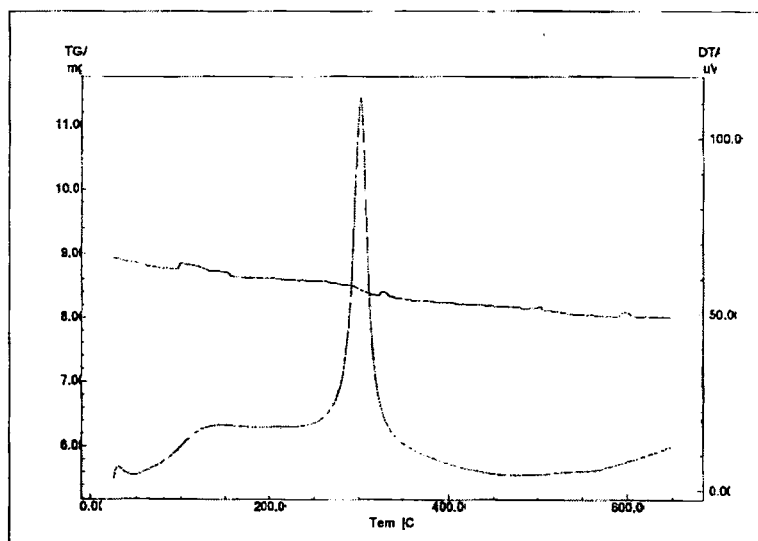
➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 3.31%, H: 0.30% και N: 0.81%, απ' όπου υπολογίστηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του τροποποιημένου υλικού ανέρχεται στα 9.3%.

➤ Χαρακτηρισμός του τροποποιημένου υλικού $(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_n \cdot zSiO_2$ με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του τροποποιημένου υλικού $(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_n \cdot zSiO_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία από 30-650⁰C με ροή οξυγόνου, σχήμα 1.17.

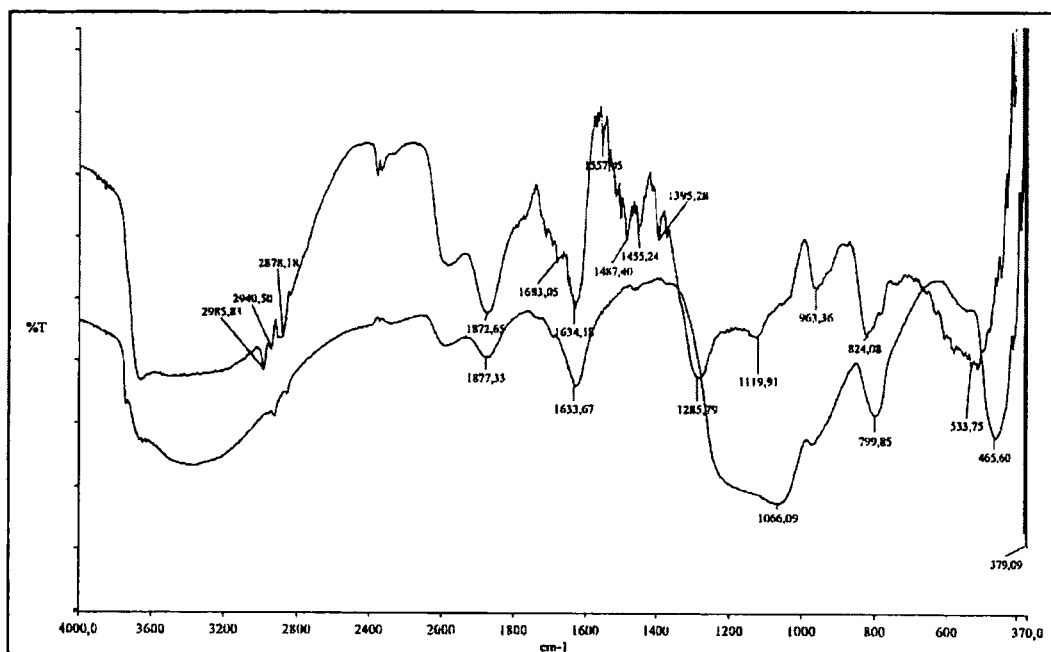
Στο διάγραμμα TG-DTA του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_n \cdot zSiO_2$ παρατηρούμε την εμφάνιση μιας εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 300⁰C περίπου. Η ελάττωση του βάρους οφείλεται σε αποδόμηση του οργανικού υποκαταστάτη. Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 9.15% και βρίσκεται σε συμφωνία με εκείνο που βρέθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση (9.3%).



Σχήμα 1.17. Η TG-DTA καμπύλη του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_n \cdot zSiO_2$.

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το τροποποιημένο υλικό που παρασκευάστηκε, παρουσίαζε λεπτεπίλεπτη υφή, προφανώς λόγω ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των τροποποιημένων σωματιδίων. Γι' αυτό το λόγο η λήψη του παρόντος φάσματος υπερύθρου καθώς και των άλλων τροποποιημένων υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο DRIFT (Diffusion Reflectance Infrared Fourier Transform). Στον πίνακα 1.7 δίνονται οι κυματάρθρωμοι καθώς και οι αποδόσεις μερικών χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του τροποποιημένου υλικού [280-284]. Το φάσμα υπερύθρου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_n \cdot zSiO_2$ ελήφθη στην περιοχή από $4000-370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 1.18. Στο ίδιο φάσμα παρατίθεται και το φάσμα της άμορφης silica για λόγους σύγκρισης.



Σχήμα 1.18. Φάσμα DRIFT-IR: α) του ανόργανου υλικού στήριξης, β) του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_2-SiO_{3/2})_n \cdot zSiO_2$.

Πίνακας 1.7. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{19}H_{21}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$.

Ενδοστή	$\nu(C-H)$	$\nu(C=O)$	$\nu(C-N)$	$\delta(C-H)$	$\nu(C-O)$	$\nu(C-F)$	$\nu(Si-O-Si)$
$C_{19}H_{21}F_{12}N_3O_4$	2910	1683	1665	1610	1395	1285	1201
SiO_2	-	-	-	-	-	-	1100

Από το φάσμα υπερόθρου της άμορφης silica μπορούμε να διακρίνουμε τις χαρακτηριστικές δονητικές απορροφήσεις του ανόργανου υλικού υποστήριξης (silica). Έτσι η δόνηση στα 1633 cm^{-1} αρχικά αποδίδεται σε κινήσεις των προσροφημένων μορίων H_2O . Η ταινία στα 1201 cm^{-1} αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si, ενώ εκείνη στα 1066 cm^{-1} στην δόνηση τάσης του δεσμού Si-O. Ακολούθως η ταινία στα 963 cm^{-1} οφείλεται στην δόνηση του δεσμού Si-OH και η επόμενη στα 800 cm^{-1} αποδίδεται στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si. Τέλος η κορυφή που εμφανίζεται στα 465 cm^{-1} αποδίδεται στην κίνηση αιώρησης του ίδιου δεσμού, δηλαδή του Si-O-Si.

Έτσι οι δονήσεις στα 1200 , 1120 και στα 824 cm^{-1} περίπου αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si, στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα.

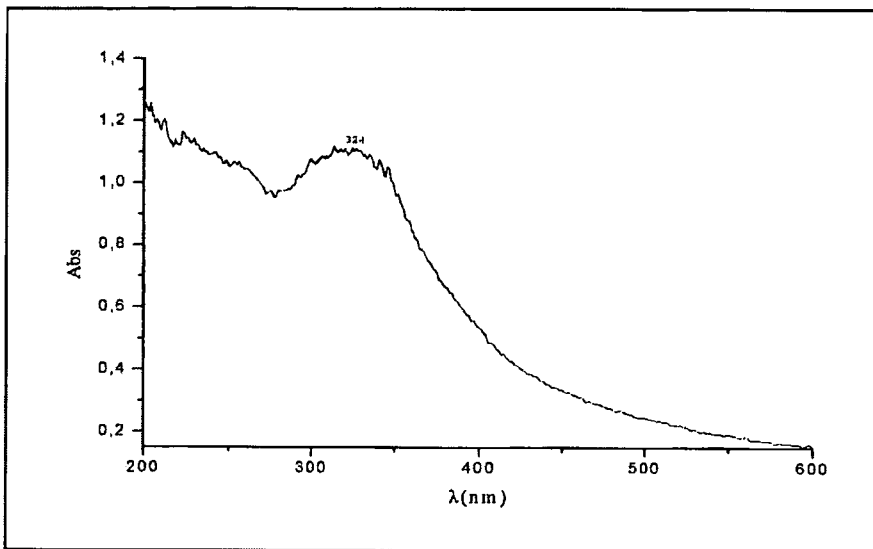
Η κορυφή του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_2-SiO_{3/2})_n \cdot zSiO_2$ που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O εμφανίζεται στα 1683 cm^{-1} έναντι των 1665 cm^{-1} όπου εμφανίζεται στον μη-ακινητοποιημένο υποκαταστάτη. Η παρατηρούμενη θετική μετατόπιση αυτής της ταινίας σε σχέση με τον μη-ακινητοποιημένο σε silica υποκαταστάτη προτάθηκε ότι υποδηλώνει αλληλεπίδραση του τελευταίου με το υλικό υποστήριξης [283-285].

Η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού εμφανίζει και αυτή μια σημαντική μετατόπιση προς μεγαλύτερες συχνότητες συγκριτικά με τον μη ακινητοποιημένο υποκαταστάτη (1610 cm^{-1}) και εντοπίζεται στα 1645 cm^{-1} . Η κορυφή στα 1455 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού C-H. Η απορρόφηση στα 1395 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O που υπάρχει στο τροποποιημένο πλέον υλικό μας. Η κορυφή στα 1285

αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-F. Τέλος οι κορυφές στα 2986 και 2941 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot z\text{SiO}_2$ που δίνεται στο σχήμα 1.19, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (diffuse reflectance). Στο φάσμα αυτό μπορούμε να εντοπίσουμε μόνο τις ταινίες που οφείλονται στις μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ (324 nm) του μινικού δεσμού και του δεσμού της καρβονυλομάδας. Οι αντίστοιχες $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις δεν είναι ορατές γιατί επικαλύπτονται από τις πολύ πιο ισχυρές $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις. Η απορρόφηση των $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεων εμφανίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τις αντίστοιχες του μη-ακινητοποιημένου υποκαταστάτη, φαινόμενο σύνηθες για τροποποιημένα υλικά [281].



Σχήμα 1.19. Φάσμα UV σε στερεή κατάσταση (DRS) του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot z\text{SiO}_2$.

B. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_A με $Mn(II)$, $[Mn_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_n] \cdot zSiO_2$.

Το τροποποιημένο υλικό $(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_2-SiO_{3/2})_n \cdot zSiO_2$ αντιδρά σε διάλυμα $MeOH$ με $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, σε θερμοκρασία δωματίου. Το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση.

Η γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού τμήματος είναι ίση με 2/1.

Χαρακτηρισμός του υλικού $[Mn_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4SiO_{3/2})_n] \cdot zSiO_2$

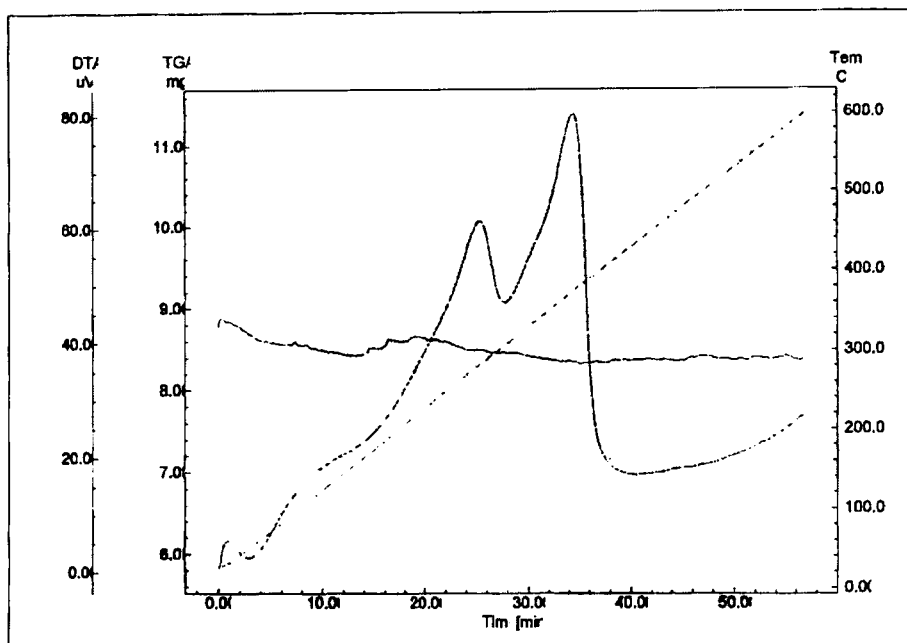
➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 1.55%, H: 0.15% και N: 0.27%, απ' όπου υπολογίσθηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του υποστηριγμένου συμπλόκου ανέρχεται στα 5.5%.

➤ Χαρακτηρισμός του υλικού $[Mn_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_2SiO_{3/2})_n] \cdot zSiO_2$ με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του μαγγανίου $[Mn_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_2SiO_{3/2})_n] \cdot zSiO_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-600⁰C με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 1.20.

Στο διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε την εμφάνιση μιας ευρείας εξώθερμης καμπύλης με δύο μέγιστα σε θερμοκρασία 185⁰C και 375⁰C περίπου ακολουθούμενη από σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματός μας. Αυτό αποδίδεται στην σταδιακή αποδόμηση του οργανικού υποκαταστάτη. Η συνολική απώλεια βάρους υπολογίζεται ότι αντιστοιχεί σε ποσοστό 5.68% και βρίσκεται σε συμφωνία με εκείνο που βρέθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση (5.5%).

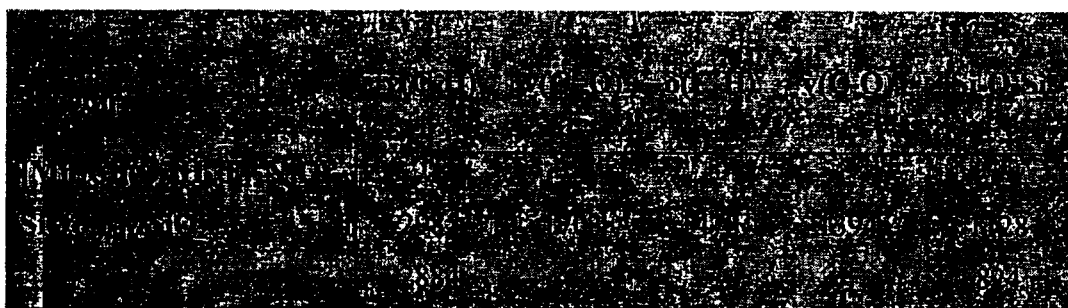


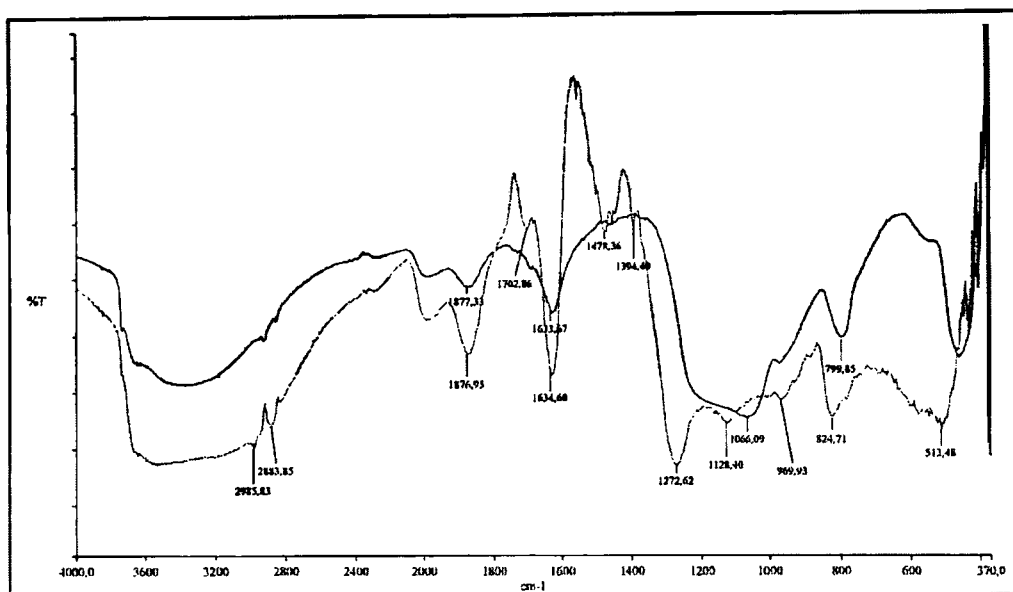
Σχήμα 1.20. Η TG-DTA καμπύλη του υποστηριγμένου συμπλόκου του μαγγανίου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$.

➤ Φασματοσκοπία υπερόθρου

Το φάσμα υπερόθρου του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$ ελήφθη στην περιοχή $4000\text{-}370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 1.21 όπου παρατίθεται και το φάσμα της silica για λόγους σύγκρισης. Στο πίνακα 1.8 δίνονται οι συχνότητες κάποιων χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$ καθώς και οι αποδόσεις τους [280-284].

Πίνακας 1.8. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$.





Σχήμα 1.21. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$ (πράσινο) και του ανόργανου υλικού στήριξης (μπλέ).

Από το φάσμα υπερώθρου της άμορφης silica μπορούμε να διακρίνουμε τις χαρακτηριστικές δονητικές απορροφήσεις του ανόργανου υλικού υποστήριξης (silica). Έτσι η δόνηση στα 1634 cm^{-1} αρχικά αποδίδεται σε κινήσεις των προσροφημένων μορίων H_2O . Η ταινία στα 1211 cm^{-1} αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si, ενώ εκείνη στα 1066 cm^{-1} στην δόνηση τάσης του δεσμού Si-O. Ακολούθως η ταινία στα 969 cm^{-1} οφείλεται στην δόνηση του δεσμού Si-OH και η επόμενη στα 800 cm^{-1} αποδίδεται στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si. Έτσι οι δονήσεις στα 1128 και στα 824 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα.

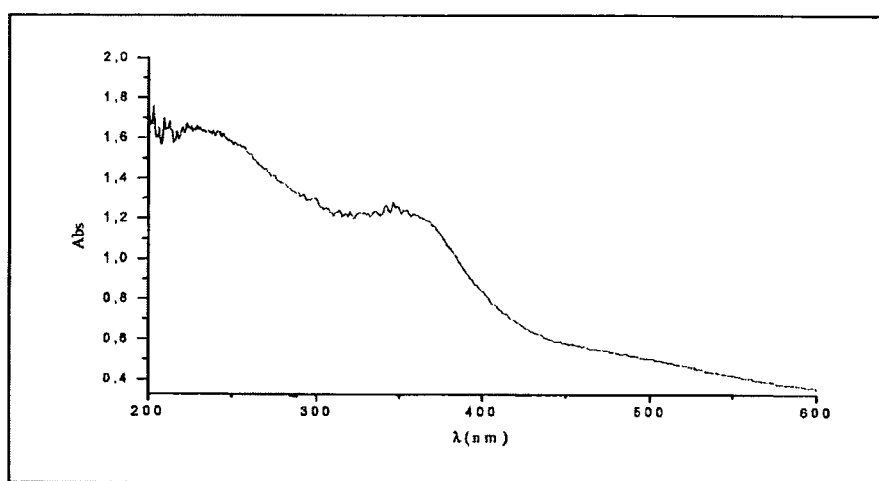
Η κορυφή του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O εμφανίζεται στα 1703 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 19 cm^{-1} σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αλλά μη συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη. Αυτό υποδηλώνει ισχυρή ένταξη του μαγγανίου στα άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη. Η μετατόπισή της προς μεγαλύτερες συχνότητες είναι μάλλον αναμενόμενη καθώς αναφέρεται ότι σε ακινητοποιημένα σύμπλοκα ο δεσμός αυτός μετατοπίζεται γενικά προς μεγαλύτερες συχνότητες [280,285].

Η κορυφή στα 1478 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού C-H. Η απορρόφηση στα 1394 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O που υπάρχει στο τροποποιημένο πλέον υλικό μας. Η κορυφή στα 1273 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-F. Τέλος οι κορυφές στα 2986 και 2884 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$ που δίνεται στο σχήμα 1.22, ελήφθη σε στερεή κατάσταση.

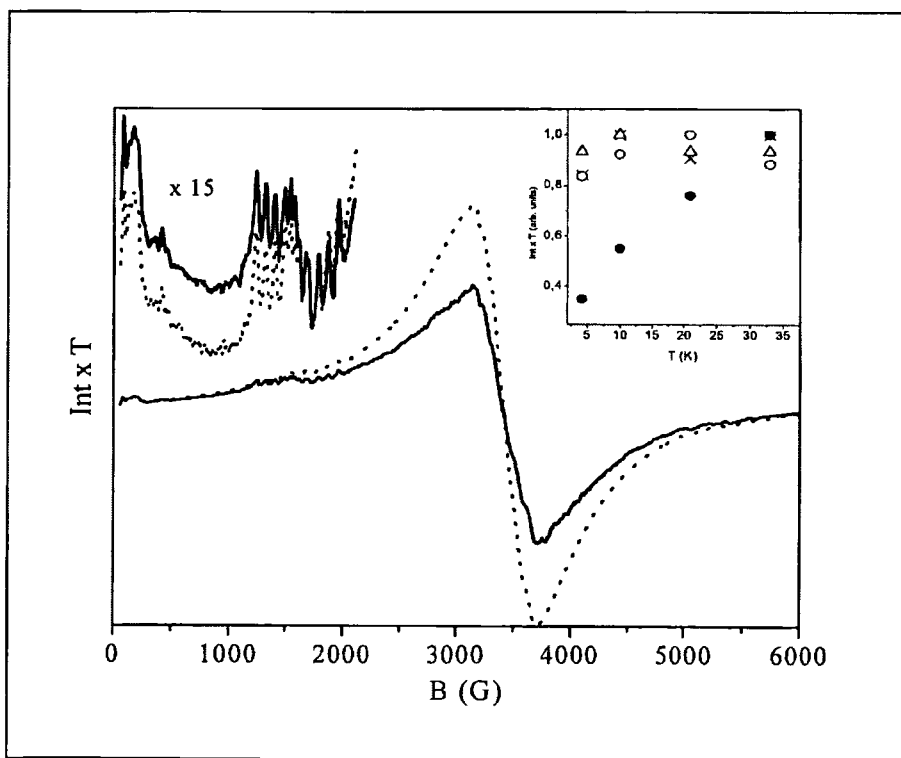
Στο φάσμα αυτό παρατηρούμε ότι η ταινία, που στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 324nm και αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις, τώρα μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 345nm . Επίσης στο φάσμα αυτό εμφανίζεται και μια ταινία στα 233 nm που αντιστοιχεί σε $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις και η οποία στο αντίστοιχο φάσμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη δεν εντοπίζεται. Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι και στο παρόν ακινητοποιημένο σύμπλοκο του μαγγανίου οι απορροφήσεις εντοπίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τις αντίστοιχες απορροφήσεις των μη ακινητοποιημένων μεταλλικών συμπλόκων αλλά και σε σχέση με τον ακινητοποιημένο, μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη [280,281,285].



Σχήμα 1.22. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου Mn(II), $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$.

➤ Μελέτη με φασματοσκοπία EPR

Το EPR φάσμα σκόνης του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$ φαίνεται στο σχήμα 1.23. Πρόκειται για ένα τυπικό φάσμα ενός μαγνητικά αραιωμένου δείγματος υποδεικνύοντας ότι τα μεταλλικά κέντρα είναι κατανεμημένα πάνω στην επιφάνεια silica σε μεταξύ τους αποστάσεις τουλάχιστον 5 Å. Χαρακτηρίζεται από μια φαρδιά παράγωγο σε $g \sim 2$ που είναι ενδεικτική για μονομερή ιόντα Mn^{2+} με διαταραγμένη οκταεδρική συμμετρία. Επίσης το EPR φάσμα χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση ενός πολλαπλού σήματος στην περιοχή από 1000-2000G με υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις αποτελούμενο από 11 γραμμές. Το σήμα αυτό θα μπορούσε να αποτελεί ένδειξη για διπυρηνική αλληλεπίδραση των ιόντων μαγγανίου(II). Παρόλο αυτά η απόσταση μεταξύ των κορυφών (85G) και η θερμοκρασιακή εξάρτηση της έντασης του σήματος (βλ. ένθετο στο σχήμα 1.23) μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για μονομερή σύμπλοκα με πολύ ισχυρούς υποκαταστάτες [286-288].



Σχήμα 1.23. Φάσμα EPR σε στερεή κατάσταση του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$

Γ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_A με Mn(II), [Mn₂(CH₃COO)₄(C₂₀H₂₃F₁₂N₃O₄SiO_{3/2})_n].zSiO₂.

Το τροποποιημένο υλικό (C₂₀H₂₃F₁₂N₃O₂-SiO_{3/2})_n.zSiO₂ αντιδρά με Mn(CH₃COO)₂.4H₂O σε μεθανολικό διάλυμα και θερμοκρασία δωματίου. Το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση.

Η αναλογία μετάλλου/οργανικού υποκαταστάτη είναι ίση με 2/1.

Χαρακτηρισμός του υλικού [Mn₂(CH₃COO)₄(C₂₀H₂₃F₁₂N₃O₄-SiO_{3/2})_n].zSiO₂.

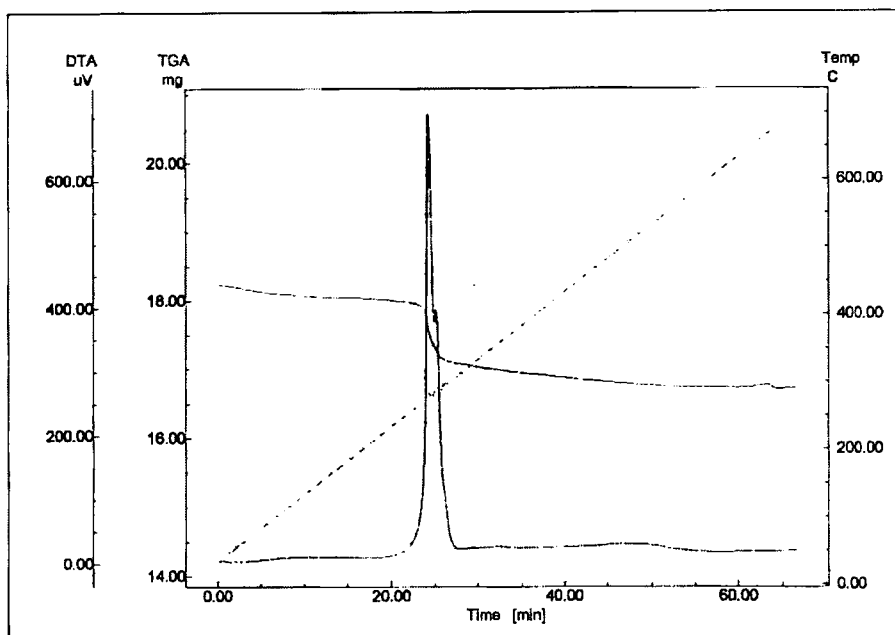
➤ **Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης**

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 3.28%, H: 0.34% και N: 0.40%, απ' όπου υπολογίσθηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του υποστηριγμένου συμπλόκου ανέρχεται στα 8.3%.

➤ **Χαρακτηρισμός του υλικού [Mn₂(CH₃COO)₄(C₂₀H₂₃F₁₂N₃O₄-SiO_{3/2})_n].zSiO₂ με θερμική ανάλυση**

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του μαγγανίου [Mn₂(CH₃COO)₄(C₂₀H₂₃F₁₂N₃O₄SiO_{3/2})_n].zSiO₂ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-600^oC με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 1.24 της επόμενης σελίδας.

Στο παρακάτω διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε την εμφάνιση μιας, ενός σταδίου, εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 281^oC περίπου ακολουθούμενη από την σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματός μας. Αυτό αποδίδεται στην αποδόμηση του οργανικού υποκαταστάτη. Η συνολική απώλεια βάρους υπολογίζεται ότι αντιστοιχεί σε ποσοστό 8.3 % και βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με εκείνο που βρέθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση (8.3%).

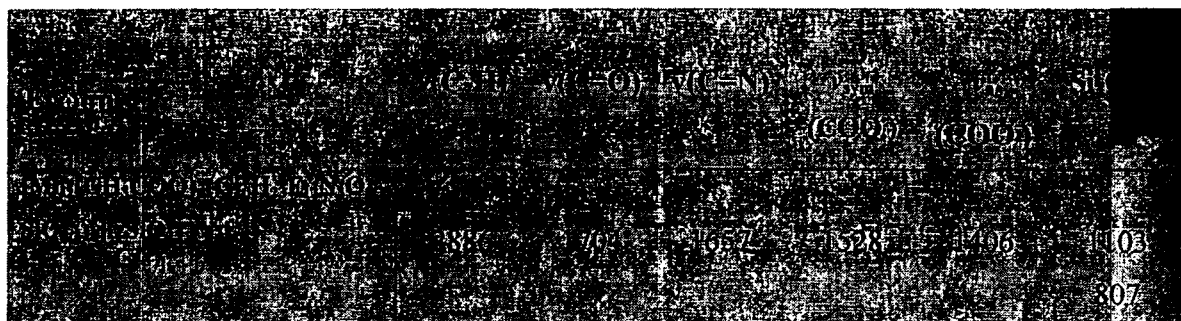


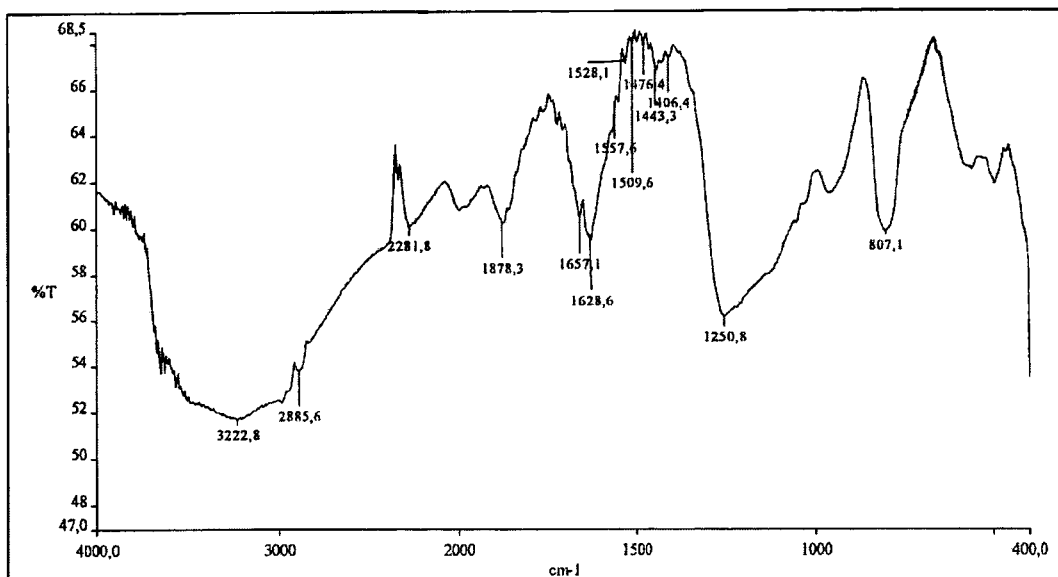
Σχήμα 1.24. Η TG-DTA καμπύλη του υποστηριγμένου συμπλόκου του μαγγανίου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$.

➤ Φασματοσκοπία υπερόθρου

Το φάσμα υπερόθρου του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$ ελήφθη στην περιοχή $4000\text{-}370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 1.25. Στο πίνακα 1.9 δίνονται οι συχνότητες κάποιων χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$ καθώς και οι αποδόσεις τους.

Πίνακας 1.9. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$.





Σχήμα 1.25. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$.

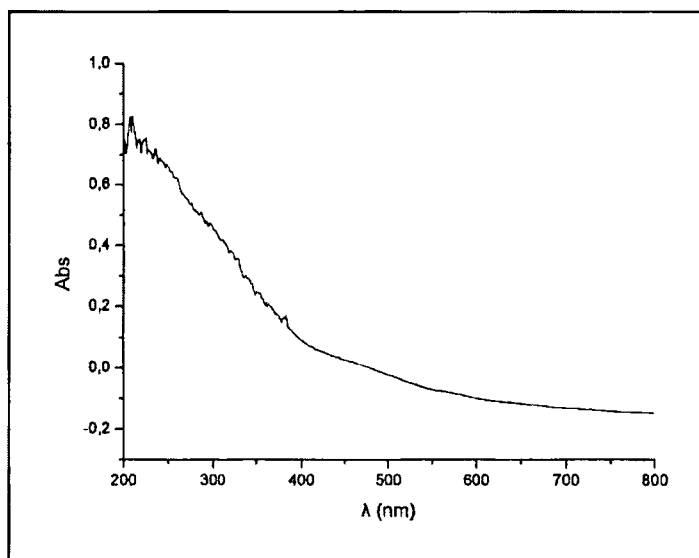
Η κορυφή του υποστηριγμένου και συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O στο σύμπλοκο του μαγγανίου εμφανίζεται στα 1704 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 21 cm^{-1} σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αλλά μη συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη. Αυτό υποδηλώνει ισχυρή ένταξη του μαγγανίου στα άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη. Η μετατόπισή της προς μεγαλύτερες συχνότητες είναι μάλλον αναμενόμενη καθώς αναφέρεται ότι σε ακινητοποιημένα σύμπλοκα ο δεσμός αυτός μετατοπίζεται γενικά προς μεγαλύτερες συχνότητες [281,285].

Η κορυφή του υποστηριγμένου συμπλόκου που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του μινικού δεσμού εμφανίζεται στα 1657 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 12 cm^{-1} σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αλλά μη συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη. Η συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1528 cm^{-1} , ενώ η ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1406 cm^{-1} . Η διαφορά συμμετρικής και ασύμμετρης δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας είναι 122 cm^{-1} τιμή που υποδεικνύει διδοντική χηλική συμπλοκοποίηση του καρβοξυλατο-υποκαταστάτη [294,295].

Τέλος οι δονήσεις στα 1250, 1103 και στα 807 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si, στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα, ενώ η δόνηση τάσης του δεσμού C-H εμφανίζεται στα 2886 cm^{-1} .

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$ που δίνεται στο σχήμα 1.26, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (DRS).



Σχήμα 1.26. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου του Mn(II), $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$.

Στο φάσμα αυτό παρατηρούμε ότι η ταινία, που στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 324nm και αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις, τώρα μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 331nm. Επίσης στο φάσμα αυτό εμφανίζεται και μια ταινία στα 236 nm που αντιστοιχεί σε $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις και η οποία στο αντίστοιχο φάσμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη δεν εντοπίζεται. Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι και στο παρόν ακινητοποιημένο σύμπλοκο με μαγγάνιο οι απορροφήσεις εντοπίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τις αντίστοιχες

απορροφήσεις των μη ακινητοποιημένων μεταλλικών συμπλόκων αλλά και σε σχέση με τον ακινητοποιημένο, μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη L_A [280,281,285].

Δ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_A με $Cu(II)$, $[Cu_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_n].zSiO_2$

Το τροποποιημένο υλικό $(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_n.zSiO_2$ αντιδρά με $CuCl_2$ σε διάλυμα $MeOH$ και θερμοκρασία δωματίου. Το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση.

Η γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού υποκαταστάτη είναι ίση με 2/1.

Χαρακτηρισμός του υλικού $[Cu_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4SiO_{3/2})_n].zSiO_2$

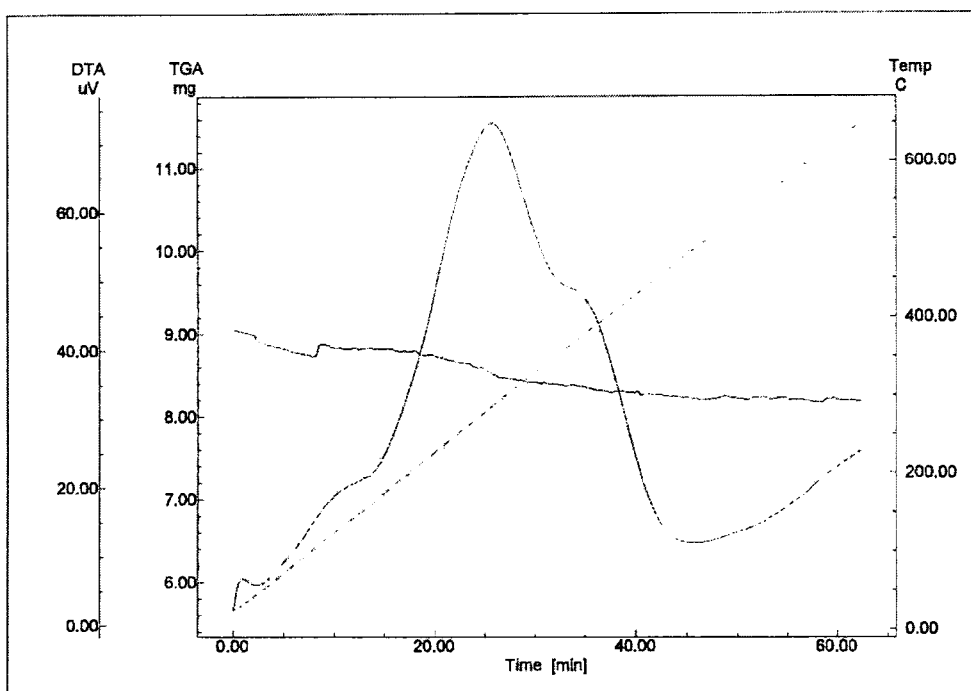
➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 2.07%, H: 0.20% και N: 0.36%, απ' όπου υπολογίστηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του υποστηριγμένου μεταλλικού συμπλόκου ανέρχεται στα 7.5%.

➤ Χαρακτηρισμός του υλικού $[Cu_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4SiO_{3/2})_n].zSiO_2$ με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του συμπλόκου του χαλκού $[Cu_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_n].zSiO_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 1.27 της επόμενης σελίδας.

Στο παρακάτω διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε την εμφάνιση μιας ευρείας εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 300°C περίπου που ακολουθείται από σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματος. Αυτό οφείλεται στην αποδόμηση του υποκαταστάτη που βρίσκεται στην επιφάνεια της silica. Η συνολική απώλεια βάρους ανέρχεται σε ποσοστό 7.5% και βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με εκείνο που βρέθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση (7.5%).



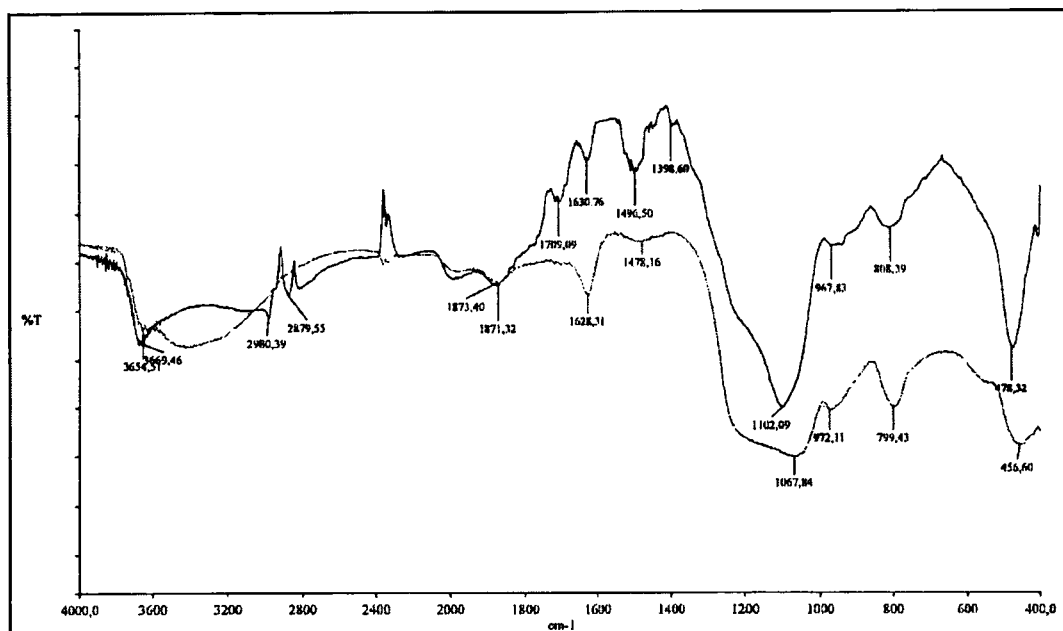
Σχήμα 1.27. Η TG-DTA καμπύλη του συμπλόκου του χαλκού $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$.

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Στο πίνακα 1.10 δίνονται οι συχνότητες χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$ καθώς και οι αποδόσεις τους [280,281]. Το φάσμα DRIFT του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$ ελήφθη στην περιοχή $4000\text{-}370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 1.28. Παρατίθεται επίσης στο ίδιο σχήμα και το φάσμα της άμορφης silica για λόγους σύγκρισης.

Πίνακας 2.10 Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου χαλκού $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$.

Ενότητα	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-O})$	Si-O-Si
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$	2980	1709	1496	1398	1102
					808



Σχήμα 1.28. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου του χαλκού(II) $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$ (μπλέ) και του ανόργανου υλικού στήριξης (πράσινο).

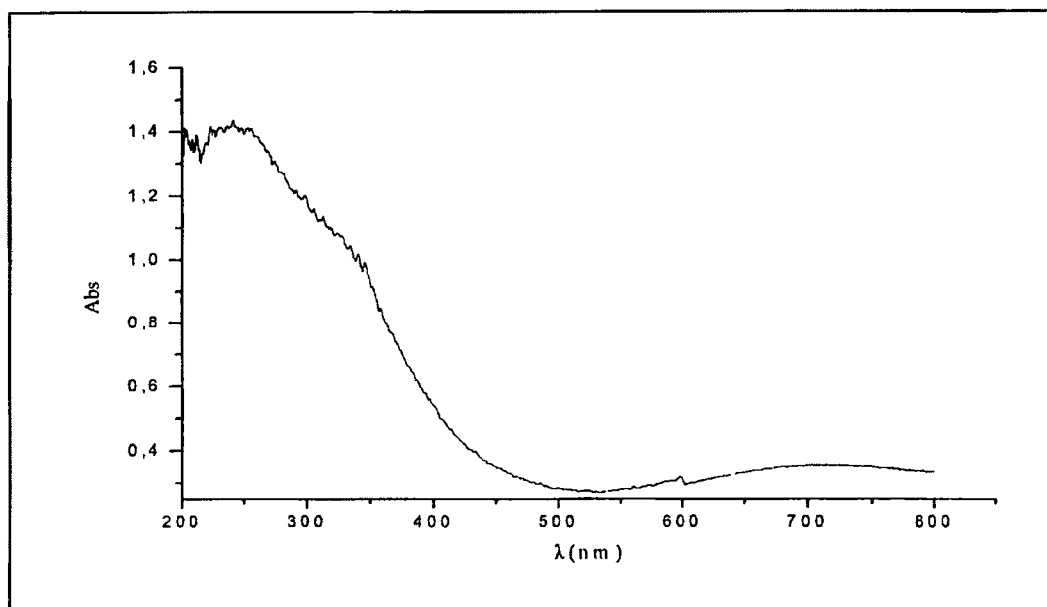
Η κορυφή του ακινητοποιημένου και συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O στο σύμπλοκό του με χαλκό εμφανίζεται στα 1709 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 26 cm^{-1} . Αυτό υποδεικνύει την ισχυρή ένταξη του χαλκού στα κετο-άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη. Αναφέρεται ότι σε ακινητοποιημένα σύμπλοκα ο δεσμός αυτός συχνά μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες συχνότητες [281,285].

Η κορυφή στα 1496 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού C-H. Η απορρόφηση στα 1398 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O που υπάρχει στο τροποποιημένο πλέον υλικό μας. Οι κορυφές στα 2980 και 2879 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H.

Τέλος οι δονήσεις στα 1102 , 968 και στα 808 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην δόνηση τάσης του δεσμού Si-O, στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-OH και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$ που δίνεται στο σχήμα 1.29, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (diffuse reflectance).



Σχήμα 1.29. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου του Cu(II), $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$.

Στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου αυτού παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 324nm και αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις, είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 330 nm [281,285].

Στην περιοχή ορατού του φάσματος αυτού του συμπλόκου, παρατηρούμε την εμφάνιση ασθενούς ταινίας, στα 717 nm, η οποία αποδίδεται στις απλά απαγορευμένες d-d μεταπτώσεις των ιόντων Cu (II) και η οποία ευθύνεται για το ασθενές χρώμα του υλικού.

2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη L_B και των μεταλλικών συμπλόκων του.

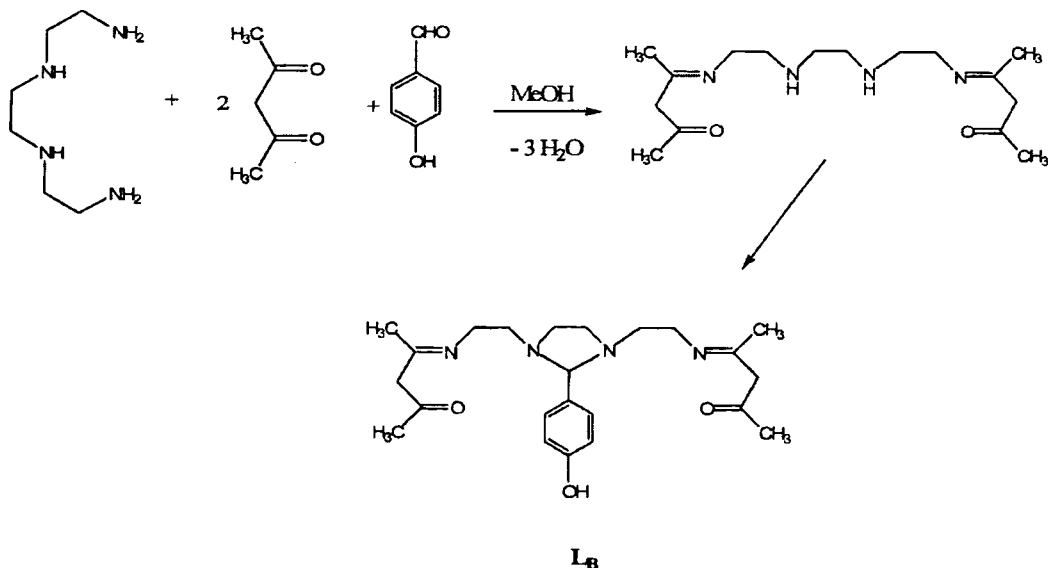
Ακίνητοποίηση του ίδιου υποκαταστάτη σε επιφάνεια silica και συμπλοκοποίησή του με μεταλλικά ιόντα.

2.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη L_B και των συμπλόκων του με Mn(II), Cu(II) και Fe(III).

A. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $C_{23}H_{34}N_4O_3$ (L_B).

Αντίδραση τριαιθυλενοτετραμίνης, ακετυλοακετόνης και 4-σαλικυλικής αλδεύδης με αναλογία 1:2:1, σε μεθανολικό διάλυμα, οδηγεί στο σχηματισμό ενός κιτρινο-πορτοκαλί στερεού προϊόντος. Η χημική εξίσωση παρασκευής του φαίνεται στο σχήμα 2.1. Το οργανικό προϊόν που απομονώθηκε, χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή και θερμική ανάλυση, φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), υπεριώδους (UV), πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (1H , ^{13}C -NMR) και μάζας (ESI-MS).

Απόδοση : 78%, Σ Τ.: 85-87°C.



Σχήμα 2.1. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $C_{23}H_{34}N_4O_3$ (L_B).

Χαρακτηρισμός του Υποκαταστάτη $C_{23}H_{34}N_4O_3$ (L_B)

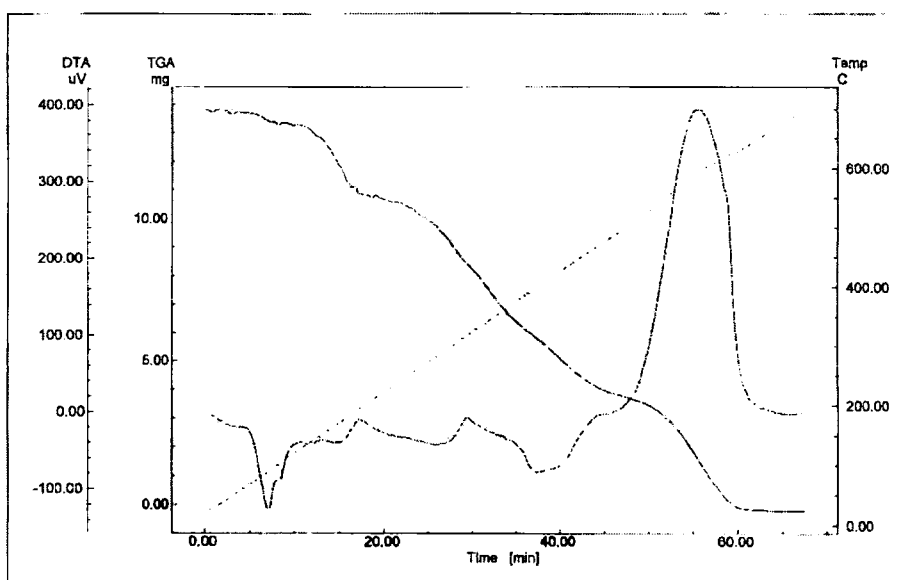
➤ Αποτελέσματα Στοιχειακής Ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν, C 64.7%, H 8.9%, N 13.0%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $C_{23}H_{34}N_4O_3 \cdot CH_3OH$ δίνει, C 64.6%, H 8.5%, N 12.6%.

➤ Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη με θερμική ανάλυση

Το TG-DTA διάγραμμα του υποκαταστάτη, σχήμα 2.2, καταγράφηκε στην περιοχή θερμοκρασιών από 20-700°C με ροή ξηρού αζώτου.

Στο θερμογράφημα αυτό εμφανίζεται μια ενδόθερμη καμπύλη σε θερμοκρασία 87°C που αντιστοιχεί στο σημείο τήξης του υποκαταστάτη. Στους 90°C εντοπίζεται μια μικρή απώλεια βάρους, η οποία αποδίδεται στην απόσπαση του συγκρυσταλλωμένου μορίου μεθανόλης και είναι της τάξεως του 7.57% (Θεωρ., 7.17 %). Από τη θερμοκρασία αυτή και πάνω αρχίζει η θερμική διάσπαση της ουσίας με την εμφάνιση μιας ευρείας εξώθερμης καμπύλης με μικρά μέγιστα που συνοδεύονται από την τελική διάσπαση στους 590 °C. Η συμπεριφορά αυτή συνοδεύεται από σταδιακή ελάττωση του βάρους της λόγω της αποχώρησης οργανικών ομάδων.

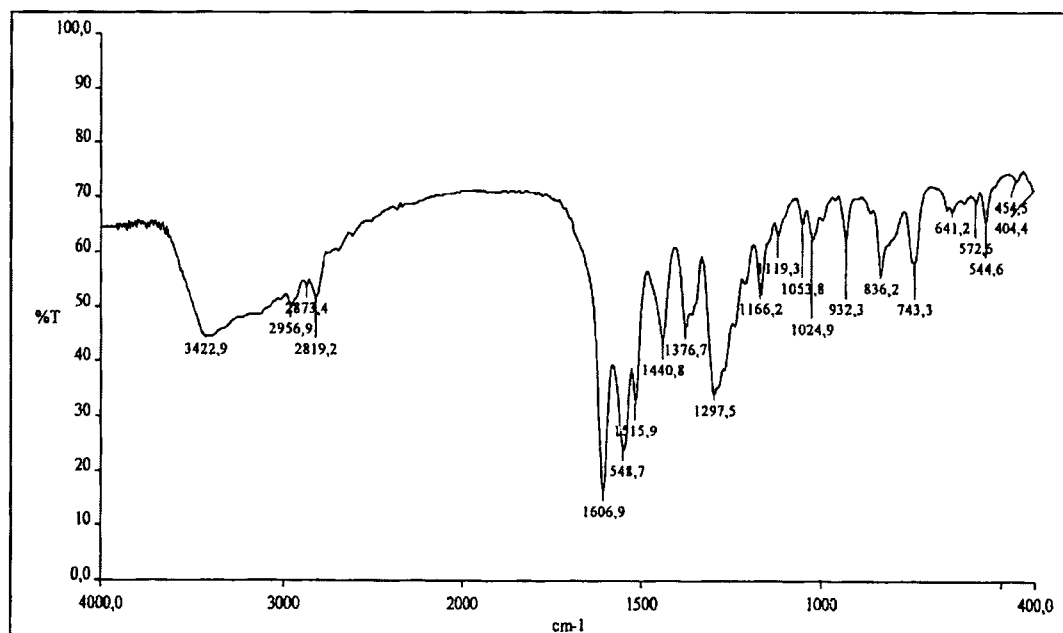


Σχήμα 2.2. TG-DTA διάγραμμα του υποκαταστάτη $C_{23}H_{34}N_4O_3$.

➤ Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη L_B παρουσιάζεται στο σχήμα 2.3. Στον πίνακα 2.1 παραθέτουμε τις συχνότητες κάποιων χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος IR του υποκαταστάτη καθώς και τις αποδόσεις τους. Οι αποδόσεις των κορυφών αυτών στηρίζονται σε βιβλιογραφικά δεδομένα [265,289-292].

Ο σχηματισμός της βάσης του Schiff, πιστοποιείται από την εμφάνιση μιας κορυφής στα 1607 cm^{-1} που αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού $C=N$ ενώ η κορυφή στα 1549 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις των δεσμών $C=C$ του φαινολικού δακτυλίου. Η απουσία κορυφής στο φάσμα υπερύθρου στην περιοχή από 1700 έως 1610 cm^{-1} υποδεικνύει ότι ο υποκαταστάτης μας στην στερεή κατάσταση, δεν υιοθετεί την κετο-μορφή αλλά την ενολομορφή. Το γεγονός αυτό ενισχύεται από την εμφάνιση των πολλαπλών κορυφών στα 1377 και 1297 cm^{-1} που αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών $\nu(C-O)$ και $\nu(C-OH)$ αντίστοιχα. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2956 και 2919 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών $C-H$ ενώ η ευρεία κορυφή στα 3423 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης των OH -ομάδων.



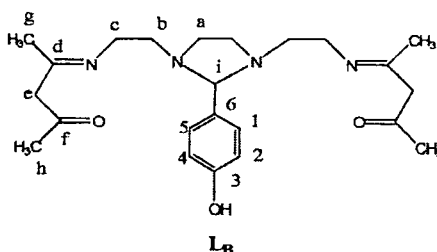
Σχήμα 2.3. Φάσμα IR του οργανικού υποκαταστάτη $C_{23}H_{34}N_4O_3$ (L_B).

Πίνακας 2.1. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του οργανικού υποκαταστάτη $C_{23}H_{34}N_4O_3$ (L_B).

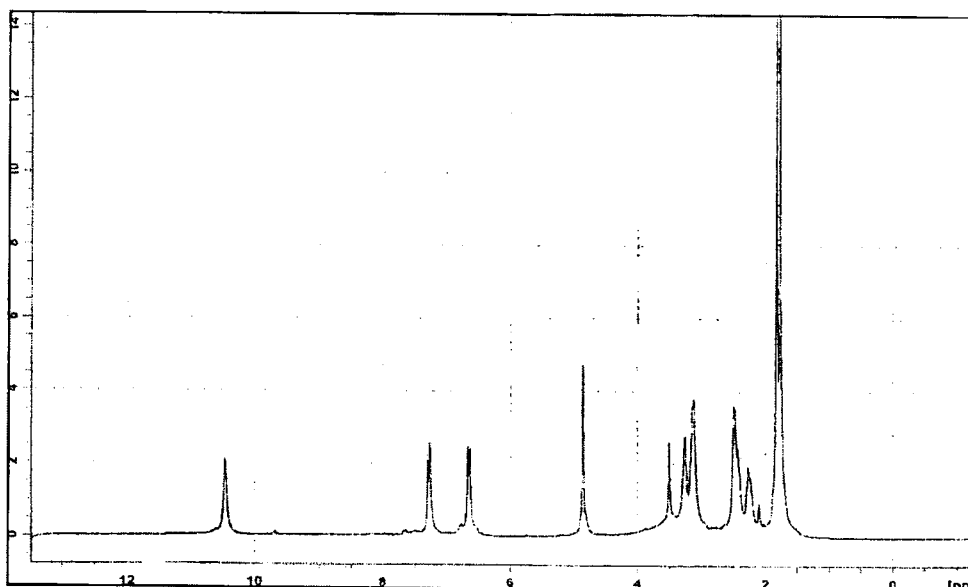
Ένωση	$\nu(C-H)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C=C)$	$\nu(C-O)$	$\nu(C-OH)$
$C_{23}H_{34}N_4O_3$	2956 2919	1607	1549	1377	1297

➤ **Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού**

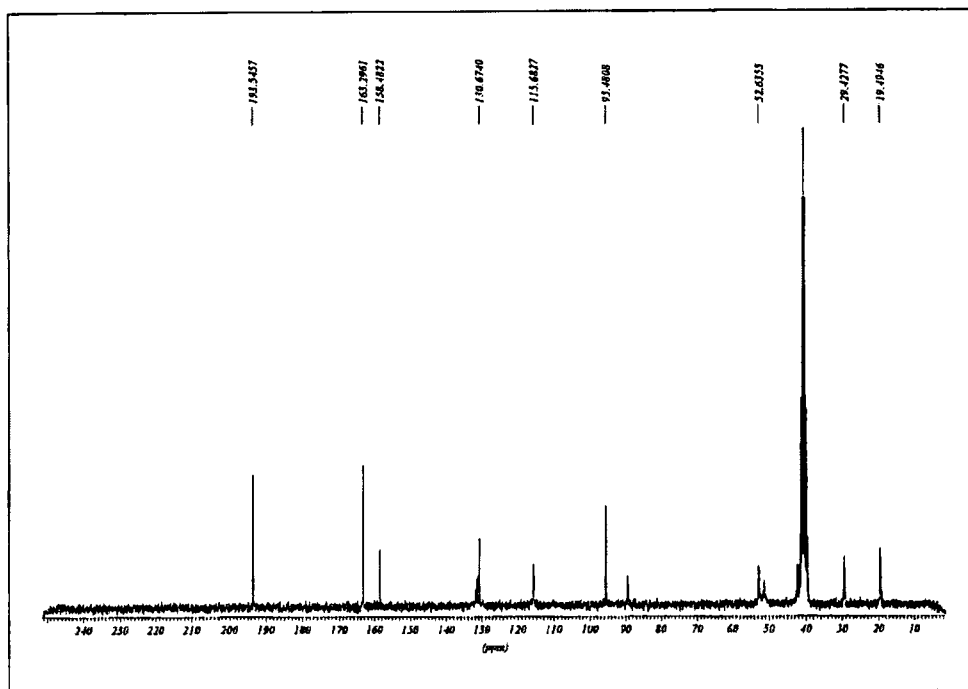
Τα φάσματα 1H και ^{13}C -NMR του υποκαταστάτη $C_{23}H_{34}N_4O_3$ (L_B) ελήφθησαν σε διαλύτη DMSO (σχήματα 2.5 και 2.6) αντίστοιχα. Οι κορυφές τους, σε ppm, μαζί με τις αποδόσεις τους [269,289,293] παραθέτονται στον πίνακα 2.2. Για να διευκολυνθεί η ταυτοποίηση και η απόδοση των κορυφών, χρησιμοποιήθηκε η αρίθμηση του σχήματος 2.4, που ακολουθεί.



Σχήμα 2.4. Ο υποκαταστάτης $C_{23}H_{34}N_4O_3$ (L_B).



Σχήμα 2.5. Φάσμα 1H -NMR του οργανικού υποκαταστάτη $C_{23}H_{34}N_4O_3$ (L_B).



Σχήμα 2.6. Φάσμα ^{13}C -NMR του οργανικού υποκαταστάτη $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$ (L_B).

Πίνακας 2.2. Δεδομένα NMR του υποκαταστάτη $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$ (L_B).

^1H -NMR (DMSO) (δ ,ppm)	^{13}C -NMR (DMSO) (δ ,ppm)	Απόδοση
1.77(s, 6H)	19.49 (g)	CH_3CNCH_2
1.82(s, 6H)	29.42 (h)	CH_3COCH_2
2.25 (m, 4H)	42.97 (a)	$\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$
3.12 (m, 4H)	50.92 (b)	$\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$
3.25 (m, 4H)	52.63(c)	$\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2$
3.5 (H)	89.4 (i)	N-C-N
4.8(H)	95.5 (e)	CO- CH_2 -CN
6.68 (m, 2H)	115.67(2,4)	CHCCH
	117.54 (6)	CHCCH
7.3 (m, 2H)	130.69 (1)	CHCOHCH
	132.48 (5)	CHCOHCH
10.46 (H)	158.6 (3)	CHCOHCH
	163.35 (d)	C=N
	193.64 (f)	C=O

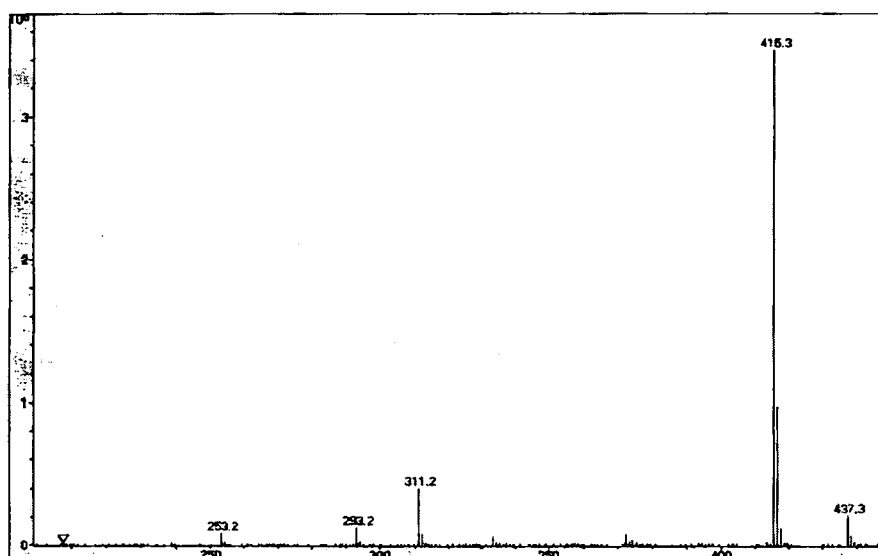
Το $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του υποκαταστάτη $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$ (L_B) σε DMSO εμφανίζει δύο απλές κορυφές σε $\delta=1.77$ και 1.82 ppm που αποδίδονται στα πρωτόνια των μεθυλομάδων (CH_3CNCH_2 και CH_3COCH_2) και οι οποίες συζευγνύονται με τον άνθρακα της βάσης του Schiff και της κετο-ομάδας αντίστοιχα. Τα μεθυλενικά πρωτόνια των ατόμων άνθρακα a, b και c εμφανίζουν πολλαπλά σήματα σε $\delta=2.25$, 3.12 και 3.25 ppm αντίστοιχα. Τα φαινολικά πρωτόνια εμφανίζουν πολλαπλά σήματα σε $\delta=6.68$ και 7.3 ppm (CHCCH και CHCOHCH) αντίστοιχα. Το σήμα που εμφανίζεται στο $\delta=4.8$ ppm ως απλή κορυφή αποδίδεται στα μεθυλενικά πρωτόνια που εντοπίζονται ανάμεσα στις ομάδες C=N και C=O ($\text{C=N-CH}_2\text{-C=O}$). Η κορυφή αυτή εμφανίζεται λίγο υψηλά για συντονισμό μεθυλενικών πρωτονίων, αλλά αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι γειτονικοί υποκαταστάτες είναι ομάδες που έλκουν ηλεκτρόνια μέσω συντονισμού, αποπροστατεύοντας έτσι αυτά τα πρωτόνια. Αυτό έχει ως άμεση συνέπεια τη μετατόπιση του σήματος σε μικρότερες τιμές πεδίου, δηλαδή σε μεγαλύτερες τιμές συχνότητας και δ (ppm). Η κορυφή στα 3.5 ppm αποδίδεται στο συντονισμό του πρωτονίου του άνθρακα (C_i). Τέλος το πρωτόνιο της υδροξυλομάδας της φαινόλης παρουσιάζει ένα απλό σήμα στα $\delta=10.46$ ppm. Το σήμα αυτό εμφανίζεται σε τιμές χαμηλού πεδίου, δικαιολογείται όμως από πιθανούς ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου μεταξύ του υδροξυλίου και μορίων διαλύτη [289].

Το $^{13}\text{C-NMR}$ φάσμα του υποκαταστάτη $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$ (L_B) σε DMSO εμφανίζει δύο κορυφές στα 19.49 και 29.42 ppm που αποδίδονται στους άνθρακες των μεθυλομάδων που συνδέονται με τη βάση του Schiff ($\text{CH}_3\text{-C=N}$) και τη κετο-ομάδα ($\text{CH}_3\text{-C=O}$) αντίστοιχα. Οι κορυφές στα 42.97 , 50.92 και 52.63 ppm αποδίδονται στους μεθυλενικούς άνθρακες a, b και c. Η κορυφή στα 89.4 ppm αποδίδεται στον άνθρακα (i) που ενώνεται με το φαινολικό δακτύλιο. Ο άνθρακας (e) που συνδέεται με τις ομάδες C=N και C=O ($\text{C=N-CH}_2\text{-C=O}$) εμφανίζει μια κορυφή στα 95.5 ppm. Οι άνθρακες του φαινολικού δακτυλίου συντονίζονται στα $\delta=115.67$ (C_2, C_4) και 117.54 (C_6) στα $\delta=130.69$ (C_1) και στα 132.48 ppm (C_5). Ο άνθρακας του φαινολικού υδροξυλίου συντονίζεται στα 158.5 ppm (C_3). Τέλος στα 163.35 ppm εμφανίζεται ένα σήμα που αποδίδονται στον άνθρακα του ιμινικού δεσμού C=N και είναι διαγνωστικό του σχηματισμού της βάσης του Schiff. Η κορυφή στα 193.64 ppm αποδίδεται στον άνθρακα του δεσμού (C=O) και υποδεικνύει ότι ο υποκαταστάτης L_B σε διάλυμα DMSO βρίσκεται στην κετο-μορφή.

➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του υποκαταστάτη $C_{23}H_{34}N_4O_3$ (L_B), (σχήμα 2.7), σε $MeOH$, δίνει μια μεγάλη κορυφή στα $m/z=415$ η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη, [$C_{23}H_{34}N_4O_3$ ($MB=414$)] συν ένα πρωτόνιο, ισχυροποιώντας έτσι τον σχηματισμό του. Μια δεύτερη κορυφή που εμφανίζεται σε $m/z=437$, αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη, [$C_{23}H_{34}N_4O_3$ ($MB=414$)], συν ένα νάτριο. Τέλος η τρίτη μικρή κορυφή αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος της ένωσης $C_{16}H_{30}N_4O_2$ με $MB=310$, συν ένα πρωτόνιο. Η ένωση αυτή προέρχεται από τον υποκαταστάτη μας αν απομακρυνθεί ένα θραύσμα μοριακού τύπου C_7H_4O (παράγωγο της αρχικής αλδεύδης).

Πίνακας 2.3. Οι αποδόσεις των κορυφών του MS φάσματος του υποκαταστάτη $C_{23}H_{34}N_4O_3$ (L_B).

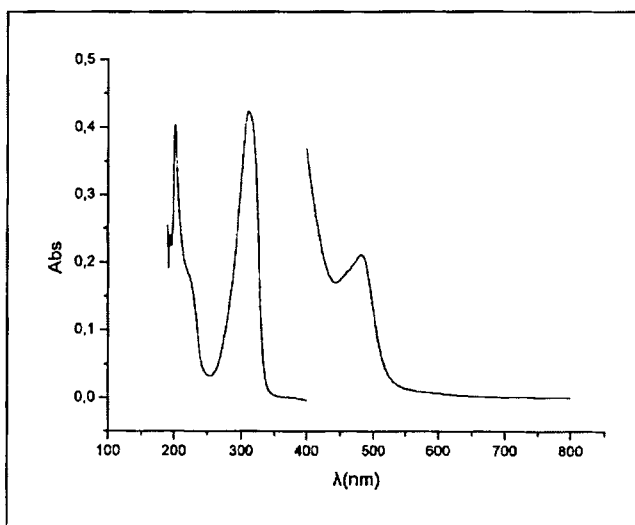


Σχήμα 2.7. Φάσμα MS του υποκαταστάτη $C_{23}H_{34}N_4O_3$ (L_B).

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους

Το φάσμα υπεριώδους του υποκαταστάτη $C_{23}H_{34}N_4O_3$ (L_B) σε μεθανόλη δίνεται στο σχήμα 2.8. Στο φάσμα αυτό μπορούμε εύκολα να εντοπίσουμε την ταινία που οφείλεται σε μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ στα 310 nm ($\epsilon=43000 M^{-1}cm^{-1}$) του μινικού δεσμού. Οι αντίστοιχες $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις δεν είναι ορατές γιατί καλύπτονται από τις πολύ πιο ισχυρές $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις [272,279,289]. Η ταινία στα 224 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon=17100 (M^{-1}cm^{-1})$ αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου.

Στην περιοχή του ορατού στο φάσμα του συμπλόκου παρατηρείται η εμφάνιση απορρόφησης, στα 482 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon=2100 (M^{-1}cm^{-1})$ η οποία αποδίδεται σε ταινία μεταφοράς φορτίου στο μόριο του υποκαταστάτη (charge transfer).



Σχήμα 2.8. Το φάσμα UV-vis του υποκαταστάτη $C_{23}H_{34}N_4O_3$ (L_B).

B. Σύνθεση του συμπλόκου $[Mn_2L_BCl_2]Cl_2 \cdot 6H_2O$

Σε διάλυμα CH_3OH και θερμοκρασία δωματίου διαλύθηκαν και αφέθηκαν να αντιδράσουν ο υποκαταστάτης L_B και $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ σε αναλογία 1:2. Μετά από συμπύκνωση του διαλύματος της αντίδρασης παρατηρείται η εμφάνιση καφέ στερεού το οποίο και απομονώνεται.

Απόδοση: 58%. Σ.Τ: 215-218 °C (αποσύνθεση).

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[Mn_2L_BCl_2]Cl_2 \cdot 6H_2O$

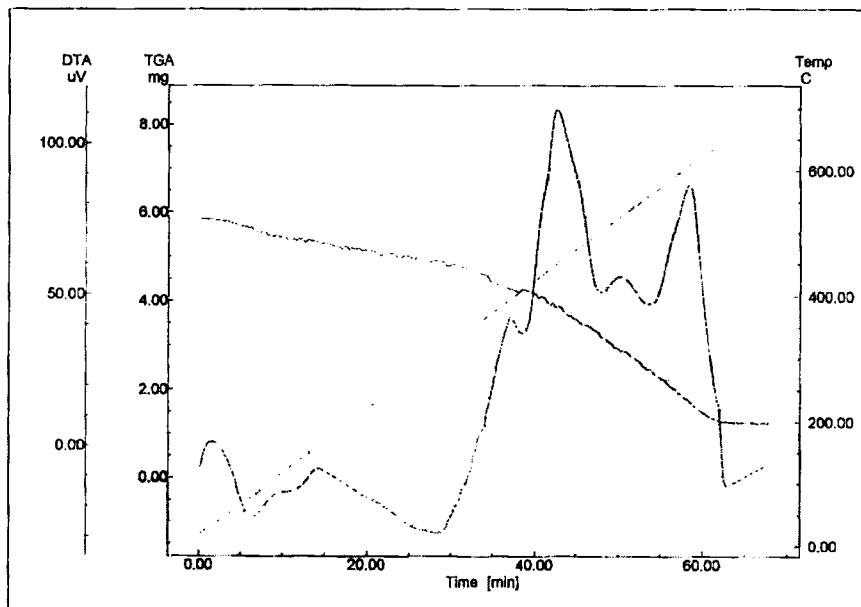
➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 35.9%, H: 5.7%, N: 7.1%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $[Mn_2L_BCl_2]Cl_2 \cdot 6H_2O$ δίνει, C: 35.7%, H: 5.9%, N: 7.2%.

➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του συμπλόκου $[Mn_2L_BCl_2]Cl_2 \cdot 6H_2O$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 2.9.

Στο διάγραμμα TG-DTA του παραπάνω συμπλόκου παρατηρείται η ύπαρξη δύο ενδόθερμων καμπυλών σε θερμοκρασία 95°C και 130°C περίπου που αντιστοιχούν σε συνολική απώλεια βάρους της τάξης του 13.8 %. Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε αποχώρηση έξι πλεγματικών και ενταγμένων μορίων νερού (Θεωρ., 13.9%). Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του συμπλόκου βρίσκονται σε συμφωνία με τη στοιχειακή ανάλυσή του που υποδείκνυε επίσης την ύπαρξη έξι μορίων νερού.



Σχήμα 2.9. Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου $[Mn_2L_BCl_2]Cl_2 \cdot 6H_2O$.

Η θερμική διάσπαση του υποκαταστάτη (L_B) ξεκινά από τους 250°C και συνεχίζεται μέχρι τη θερμοκρασία των 650°C μέσω μιας πολλών σταδίων πορείας που συνοδεύεται από σταδιακή απώλεια βάρους της τάξης συνολικά του 81.8%, (Θεωρ., 83.5%).

➤ Αγωγιμομετρία

Η τιμή Λ_M της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M, στους 20°C σε MeOH είναι $138 (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$ και συμφωνεί με τις αναμενόμενες τιμές για 1:2 ηλεκτρολύτη [273].

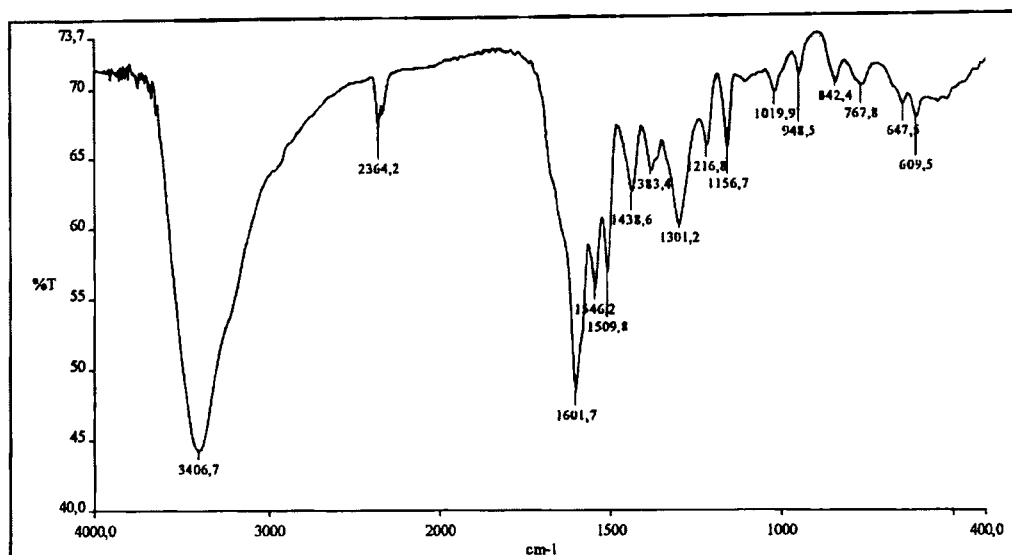
➤ Φασματοσκοπία υπερέθρου

Το φάσμα υπερέθρου του συμπλόκου $[\text{Mn}_2L_B\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, παρουσιάζεται στο σχήμα 2.10 ενώ οι αποδόσεις κάποιων χαρακτηριστικών ταινιών [265, 289-292] δίνονται στον πίνακα 2.4.

Η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού του ελεύθερου υποκαταστάτη (1608 cm^{-1}) μετατοπίζεται προς μικρότερες συχνότητες στο σύμπλοκο και συγκεκριμένα εμφανίζεται στα 1601 cm^{-1} , υποδηλώνοντας ότι τα άτομα μαγγανίου εντάσσονται στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του υποκαταστάτη.

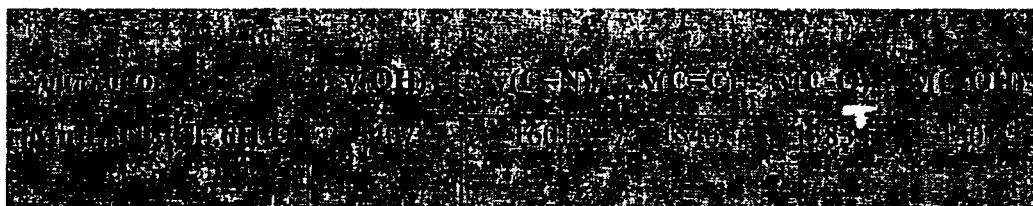
Η κορυφή του υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C-O})$ (1377 cm^{-1}) είναι μετατοπισμένη σε αυτό το σύμπλοκο προς μεγαλύτερες συχνότητες (1383 cm^{-1}) κατά 6 cm^{-1} σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Αυτό δηλώνει αλλαγή περιβάλλοντος των ατόμων οξυγόνου λόγω της προσέγγισης των ιόντων μαγγανίου.

Η κορυφή στα 1546 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις των δεσμών $\text{C}=\text{C}$ του φαινολικού δακτυλίου, ενώ η κορυφή στα 3407 αποδίδεται στη δόνηση τάσης $\nu(\text{OH})$.



Σχήμα 2.10. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

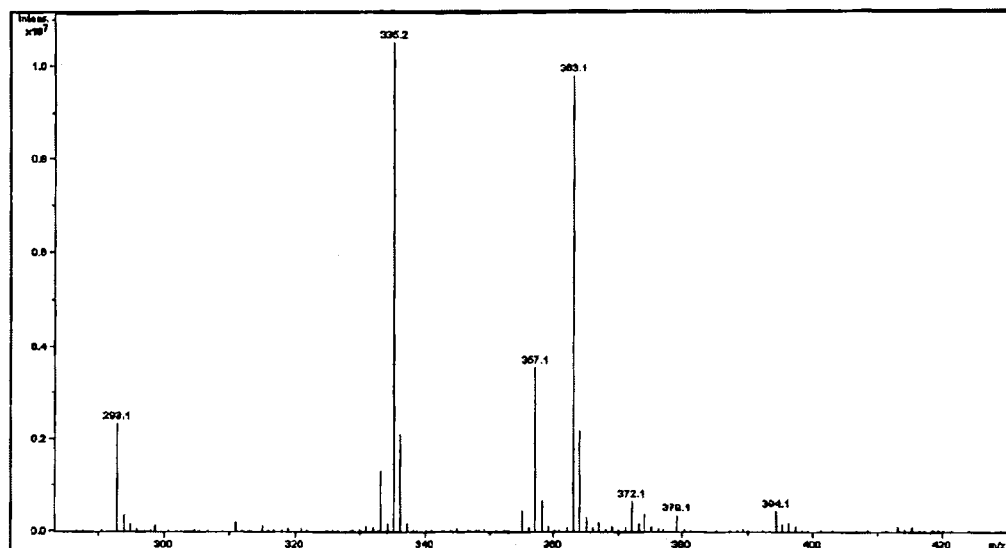
Πίνακας 2.4. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ που φαίνεται στο σχήμα 2.11, ελήφθη στο LC-MS σε MeOH και διαλύτη έλκωσης μεθανόλη. Η κορυφή στα $m/z=293$ αποδίδεται στο σύμπλεγμα $[(\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}) \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]^{2+}$ με $\text{MB}/2=586/2$. Η μεγαλύτερης έντασης κορυφή στα $m/z=335$ αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του συμπλόκου συν δύο πρωτόνια $[(\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4 + 2\text{H})]^{2+}$ με $\text{MB}/2=670/2$ ισχυροποιώντας έτσι τον σχηματισμό του. Η δεύτερη σε ένταση κορυφή που εμφανίζεται σε $m/z=363$, αντιστοιχεί στο σύμπλεγμα $[(\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H})]^{2+}$ με $\text{MB}/2=726/2$. Τέλος η κορυφή στα $m/z=357$, αποδίδεται στο κατιόν $[(\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}) \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}]^{2+}$ με $\text{MB}/2=714/2$. Η πληθώρα των φραγμάτων που εντοπίζονται στο MS φάσμα του συμπλόκου

αποδίδεται στην χρήση του LC-MS και στη διάβαση του συμπλόκου μέσα από τη κολόνα. Αυτό είχε ως άμεσο αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου και την σταδιακή πλήρωση της σφαίρας ένταξης των μεταλλικών ιόντων με μόρια διαλύτη.



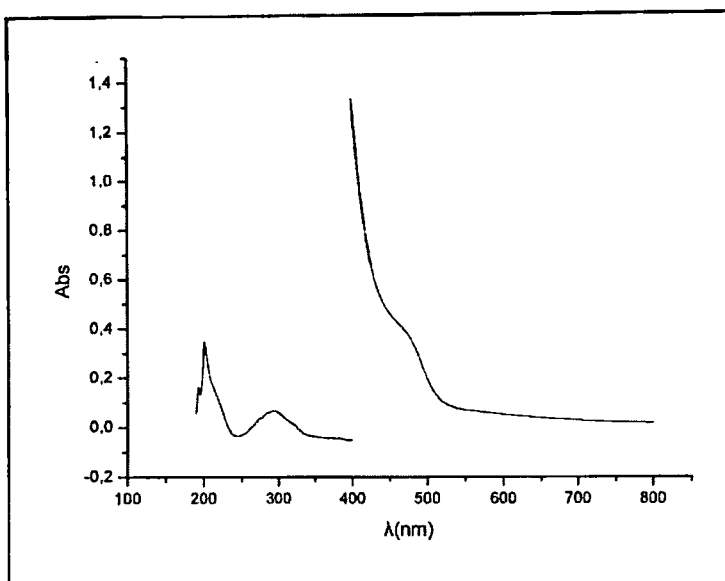
Σχήμα 2.11. Φάσμα ESI-MS του συμπλόκου $[Mn_2L_BCl_2]Cl_2 \cdot 6H_2O$.

Πίνακας 2.5. Οι αποδόσεις των κορυφών του MS φάσματος του συμπλόκου $[Mn_2L_BCl_2]Cl_2$.

m/z	Απόδοση
299	$[Mn_2L_BCl_2]^{2+}$
336	$[Mn_2L_BCl_2]^{2+}$
367	$[Mn_2L_BCl_2]^{2+}$
383	$[Mn_2L_BCl_2]^{2+}$

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του στην περιοχή (190-800nm), και παρουσιάζεται στο σχήμα 2.12.



Σχήμα 2.12. Φάσμα UV-vis του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Στο φάσμα UV του συμπλόκου που ελήφθη σε μεθανολικό διάλυμα παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 310 nm, είναι τώρα μετατοπισμένη σε χαμηλότερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 294 nm, με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon=6600 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$. Παρουσιάζει αισθητή ελάττωση στην έντασή της, υποδηλώνοντας και εδώ το σχηματισμό του συμπλόκου. Η ταινία στα 217 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon=12100 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου. Το σύμπλοκο $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ δίνει μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 474 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon=3100 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ και αποδίδεται σε ταινία μεταφοράς φορτίου του υποκαταστάτη. [143,279,289].

Γ. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ο υποκαταστάτης L_B αντέδρασε με $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ με γραμμομοριακή αναλογία 1:2 σε μίγμα διαλυτών MeOH και EtOH 1:1 κατ' όγκο. Μετά από συμπύκνωση του μίγματος διαλυτών της αντίδρασης παρατηρείται η εμφάνιση καφέ στερεού το οποίο και απομονώνεται.

Απόδοση: 63%. **Σ.Τ:** 208-213 °C (αποσύνθεση).

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[Mn_2L_B(CH_3COO)_4] \cdot H_2O$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

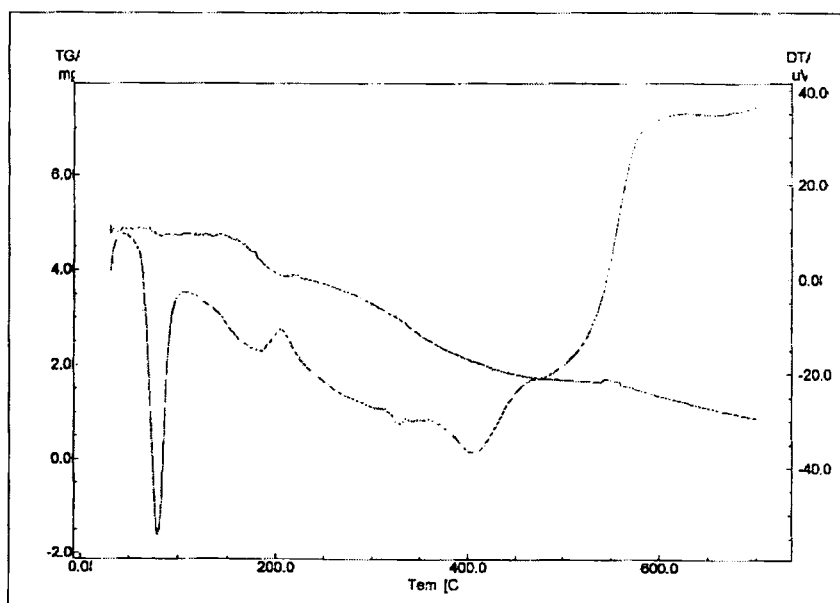
Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 43.66%, H: 5.31%, N: 6.35%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $[Mn_2L_B(CH_3COO)_4] \cdot H_2O$ δίνει, C: 44.07%, H: 5.45%, N: 6.63%.

➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του συμπλόκου $[Mn_2L_B(CH_3COO)_4] \cdot H_2O$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 2.13.

Στο διάγραμμα TG-DTA του παραπάνω συμπλόκου παρατηρείται η ύπαρξη μιας ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 130°C περίπου που αντιστοιχεί σε μικρή απώλεια βάρους της τάξης του 2.2 % (Θεωρ., 2.3 %). Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε αποχώρηση ενός ενταγμένου μορίου νερού. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του συμπλόκου βρίσκονται σε συμφωνία με τη στοιχειακή ανάλυσή του που υποδείκνυε επίσης την ύπαρξη ενός μορίου νερού.

Η αποδόμηση των οργανικών ομάδων του συμπλόκου ξεκινά από τους 205°C, συνεχίζεται μέχρι τη θερμοκρασία των 690°C και συνοδεύεται με απώλεια βάρους της τάξης του 82.2%, (Θεωρ., 83.5%).



Σχήμα 2.13. Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου $[Mn_2L_B(CH_3COO)_4] \cdot H_2O$.

➤ Αγωγιμομετρία

Η τιμή Λ_M της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M, στους 20°C σε MeOH είναι 46 ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) και βρίσκεται σε συμφωνία με τις αναμενόμενες τιμές για μη ηλεκτρολύτη [273].

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το υπέρυθρο φάσμα του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_B(\text{CH}_3\text{COO})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζεται στο σχήμα 2.14, ενώ οι αποδόσεις κάποιων ταινιών [265,289-292,294,295] δίνονται στον πίνακα.2.7.

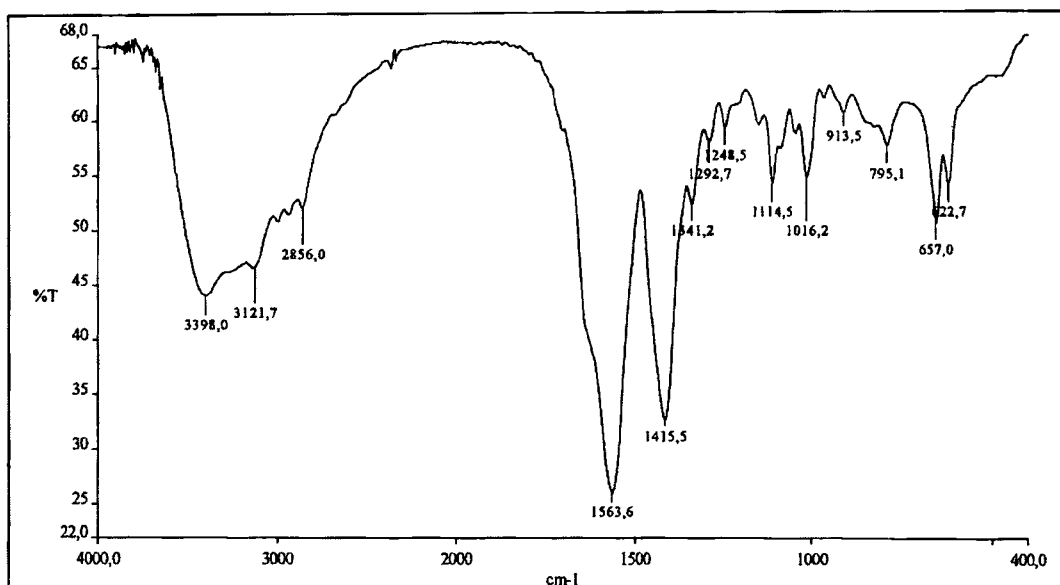
Η κορυφή του υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του μινικού δεσμού, και η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στους 1607 cm^{-1} , στο σύμπλοκο, εμφανίζεται στους 1649 cm^{-1} πράγμα που υποδηλώνει ότι το μαγγάνιο εντάσσεται στα άτομα αζώτου των μινικών δεσμών του υποκαταστάτη.

Η συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ εντοπίζεται στα 1564 cm^{-1} , ενώ η ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1415 cm^{-1} . Η διαφορά συμμετρικής και ασύμμετρης δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας είναι 149 cm^{-1} , τιμή που αποτελεί ένδειξη διδοντικής χηλικής συμπλοκοποίησης της καρβοξυλο-ομάδας.

Οι απορροφήσεις που αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσεων των δεσμών $\nu(\text{C-O})$ και (C-OH) είναι μετατοπισμένες στο σύμπλοκο προς μικρότερες συχνότητες κατά 36 cm^{-1} και 4 cm^{-1} αντίστοιχα υποδεικνύοντας ένταξη του μαγγανίου στα ενολικά άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη. Τέλος η δόνηση τάσης του δεσμού C-H εμφανίζεται στα 2856 cm^{-1} ενώ η κορυφή στα 3398 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης $\nu(\text{OH})$ του συγκρυσταλλωμένου μορίου νερού καθώς και της υδροξυλομάδας του φαινολικού δακτυλίου.

Πίνακας 2.7. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

συμπλόκος	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C-O})$
$[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	3398,0	2856,0	1649,5	1564,1	1415,5	1241,1



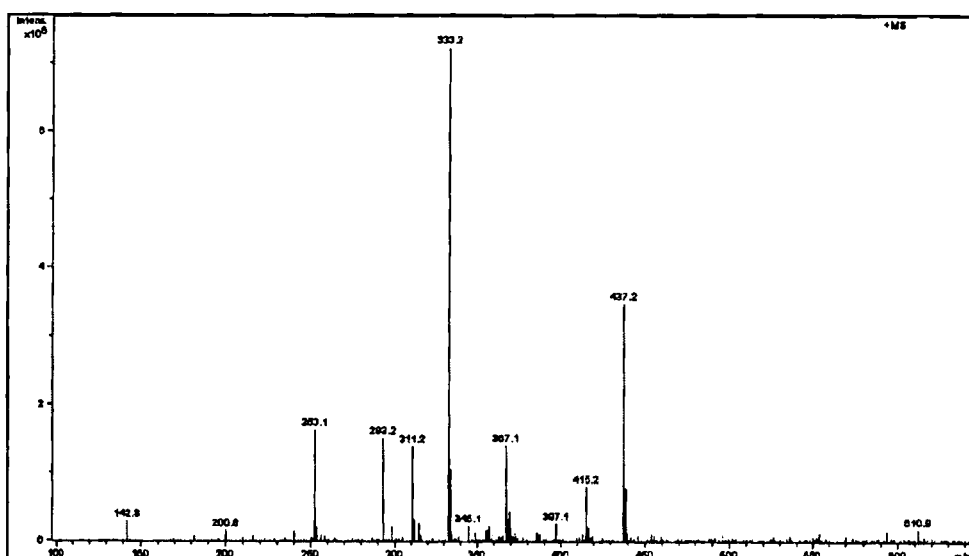
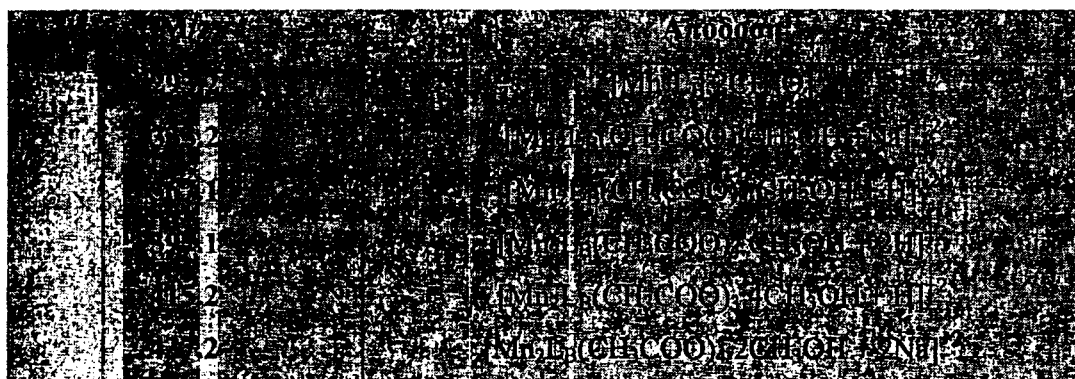
Σχήμα 2.14. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.15, ελήφθη σε LC-MS σε MeOH χρησιμοποιώντας ως διαλύτη έκλουσης μεθανόλη. Η κορυφή στα $m/z=397$ αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του συμπλόκου με ένα μόριο μεθανόλης και δύο πρωτόνια, $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4\cdot\text{CH}_3\text{OH}+2\text{H}]^{2+}$, με $M\text{B}/2=794/2$. Επίσης η κορυφή στα $m/z=437.2$ αποδίδεται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου πάλι με δύο μόρια μεθανόλης και δύο ιόντα Na, $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}+2\text{Na}]^{2+}$. Οι κορυφές στα $m/z=367.1$ και $m/z=415.2$

αποδίδονται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου μείον ένα οξικό ανιόν και με διαφορετικά μόρια μεθανόλης. Αναλυτικά, αποδίδονται στο $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_3\cdot\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}]^{2+}$, με $\text{MB}/2=734/2$ και στο $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_3\cdot 4\text{CH}_3\text{OH}+2\text{H}]^{2+}$, με $\text{MB}/2=830/2$. Η μεγαλύτερης έντασης κορυφή στα $m/z=333$ αποδίδεται στο φράγμα $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}+\text{Na}]^{2+}$ ενώ εκείνη στα $m/z=293$ αποδίδεται στο $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]^{2+}$. Σημειώνεται και εδώ ότι η ύπαρξη των πολλών επιδιαλυτωμένων φραγμάτων στο MS φάσμα του συμπλόκου αποδίδεται στη χρήση του LC-MS και στη διάβαση του συμπλόκου μέσα από την κολόνα.

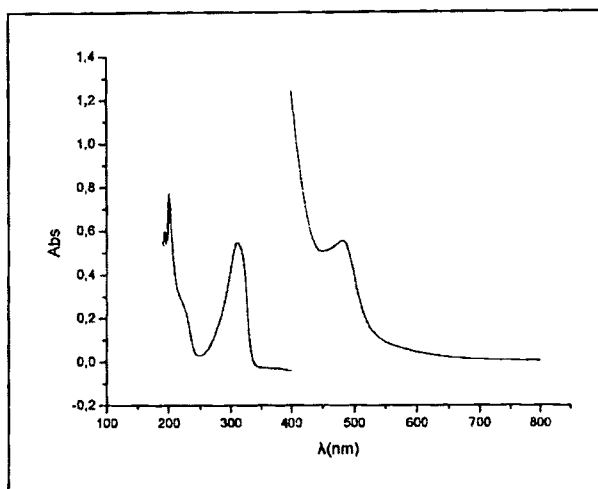
Πίνακας 2.8. Οι αποδόσεις των κορυφών του MS φάσματος του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$.



Σχήμα 2.15. MS φάσμα του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του στην υπεριώδη περιοχή (190-400nm), και παρουσιάζεται στο σχήμα 2.16.



Σχήμα 2.16. Φάσμα UV του συμπλόκου $Mn_2L_B(CH_3COO)_4$.

Στο φάσμα UV του συμπλόκου που ελήφθη σε μεθανολικό διάλυμα παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 310 nm, είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 314 nm, με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 5400 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$. Παρουσιάζει ελάττωση στην έντασή της, υποδηλώνοντας το σχηματισμό συμπλόκου. Η ταινία στα 222 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 26000 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου. Το σύμπλοκο $Mn_2L_B(CH_3COO)_4$ δίνει μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 483 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 5500 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ ίδια με αυτή του υποκαταστάτη [279,289].

Δ. Σύνθεση του συμπλόκου $[Cu_2L_BCl_4]$

Ο υποκαταστάτης L_B αντέδρασε σε διάλυμα MeOH και θερμοκρασία δωματίου με $CuCl_2$ με γραμμομοριακή αναλογία 1:2. Με συμπύκνωση του διαλύτη της αντίδρασης παρατηρείται η εμφάνιση πράσινου στερεού, το οποίο απομονώνεται.

Απόδοση: 58%. Σ.Τ: 158-162 °C (αποσύνθεση).

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[Cu_2 L_B Cl_4]$

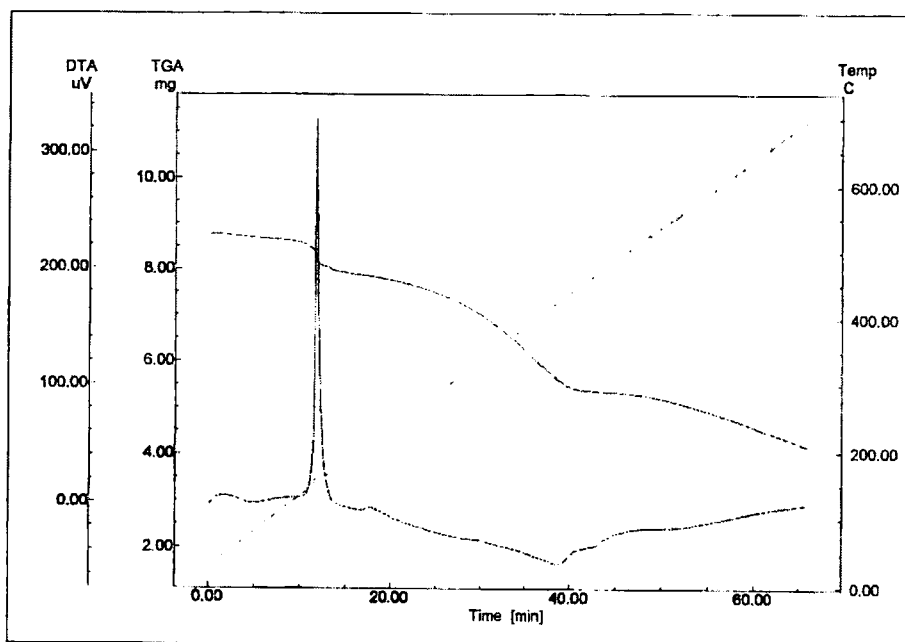
➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 40.28%, H: 4.94%, N: 8.13%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $[Cu_2 L_B Cl_4]$ δίνει, C: 40.40%, H: 4.98%, N: 8.2%.

➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Οι καμπύλες TG-DTA του συμπλόκου ελήφθησαν σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 2.17.

Από το διάγραμμα TG-DTA για το σύμπλοκο $Cu_2 L_B Cl_4$ φαίνεται πως η διάσπαση ξεκινά στους 160°C με αποδόμηση του οργανικού υποκαταστάτη L_B μέχρι της θερμοκρασίας των 700°C και συνοδεύεται με απώλεια βάρους της τάξης του 52.6%, (Θεωρ., 53.6%).



Σχήμα 2.17. Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου $Cu_2 L_B Cl_4$.

➤ Αγωγιμομετρία

Η τιμή Λ_M της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M στους 20°C σε MeOH είναι $46 \text{ (}\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}\text{)}$ και αντιστοιχίζεται με τις αναμενόμενες τιμές για μη ηλεκτρολύτη [273].

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το υπέρυθρο φάσμα του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_B\text{Cl}_4]$ παρουσιάζεται στο σχήμα 2.18, ενώ οι αποδόσεις κάποιων ταινιών [265, 289-292,296,297] δίνονται στον πίνακα.2.9.

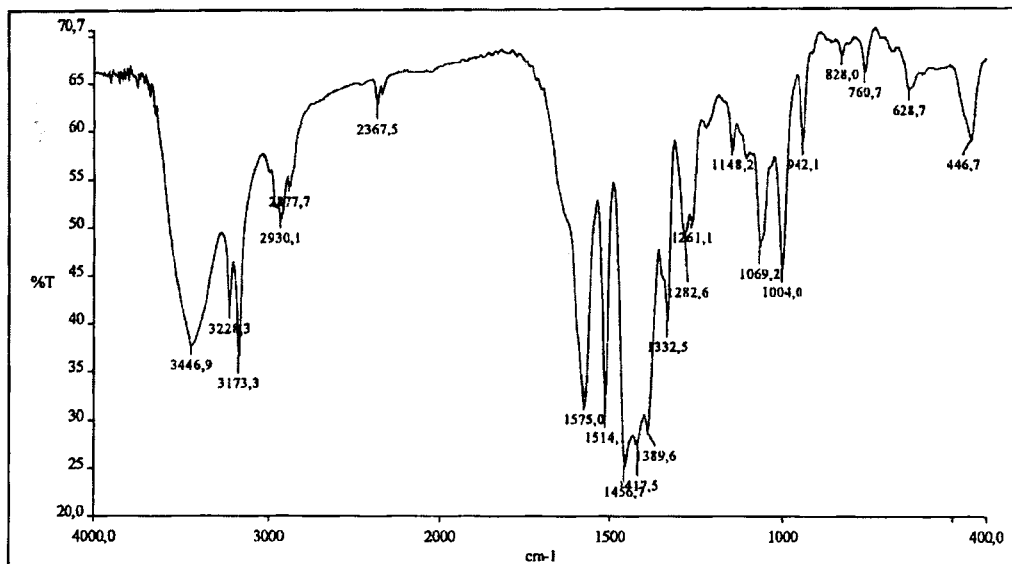
Η κορυφή του ελεύθερου υποκαταστάτη στα 1607 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού εμφανίζει στο σύμπλοκο μια σημαντική μετατόπιση προς μικρότερες συχνότητες και εντοπίζεται στα 1575 cm^{-1} , πράγμα που υποδηλώνει ότι ο χαλκός εντάσσεται ισχυρά στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του υποκαταστάτη.

Η κορυφή του υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C-O})$ (1377 cm^{-1}) είναι μετατοπισμένη σε αυτό το σύμπλοκο προς μικρότερες συχνότητες (1332 cm^{-1}) κατά 45 cm^{-1} σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Η κορυφή του υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C-OH})$ (1297 cm^{-1}) είναι μετατοπισμένη σε αυτό το σύμπλοκο προς μικρότερες συχνότητες επίσης (1283 cm^{-1}) κατά 14 cm^{-1} σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη Αυτό δηλώνει αλλαγή περιβάλλοντος των ατόμων οξυγόνου λόγω της προσέγγισης των ιόντων χαλκού.

Τέλος η κορυφή στα 1514 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις των δεσμών $\text{C}=\text{C}$ του φαινολικού δακτυλίου ενώ η κορυφή στα 3447 αποδίδεται στη δόνηση τάσης $\nu(\text{OH})$. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2930 και 2878 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H .

Πίνακας 2.9. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4$.

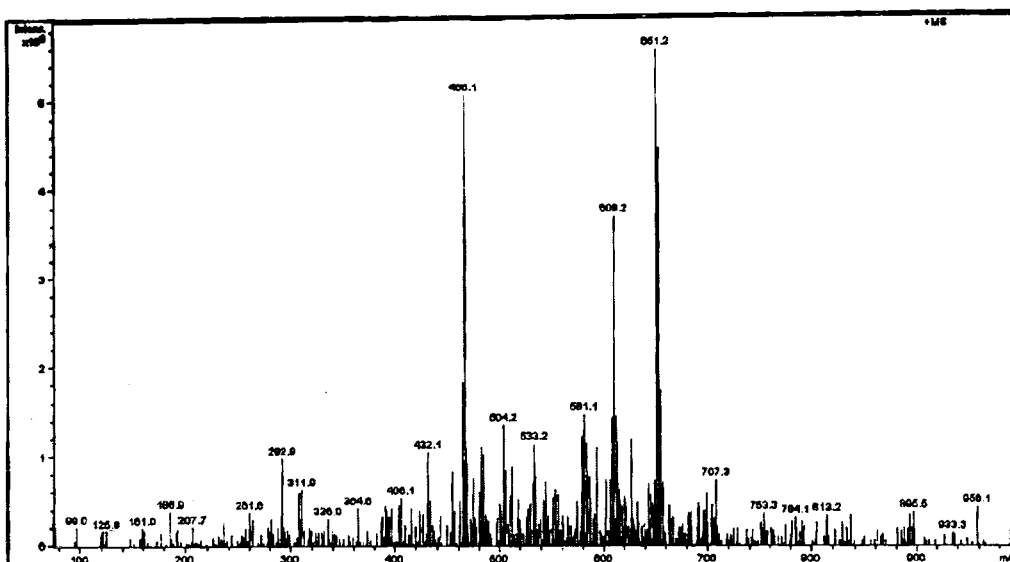
$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\delta(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{OH})$
1651,6	3446,9	2930,1	1514,0	1458,7	1148,2	1004,0



Σχήμα 2.18. Φάσμα IR του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4$.

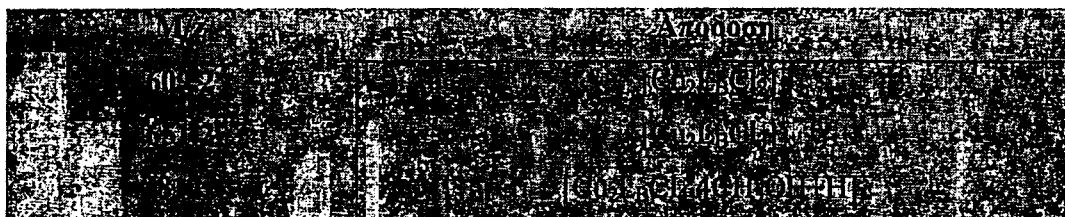
➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4]$ που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.19, ελήφθη σε LC-MS σε MeOH. Η κορυφή στα $m/z=609$ αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του κατιονικού φράγματος, $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_2]^+$ ενώ εκείνη που εμφανίζεται στα $m/z=651$, αποδίδεται στο μονοκατιόν $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_3]^+$, ενισχύοντας την σύνθεση του υπό μελέτη συμπλόκου. Και εδώ παρατηρούμε διάφορα επιδιαλυτωμένα παράγωγα του αρχικού συμπλόκου που δίνουν όμως μικρής έντασης κορυφές όπως για παράδειγμα εκείνη στα $m/z=813.2$, που αποδίδεται στο αρχικό σύμπλοκο συν ένα πρωτόνιο με μόρια μεθανόλης, $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}]^+$.



Σχήμα 2.19. Φάσμα MS του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_B\text{Cl}_4]$.

Πίνακας 2.10. Οι αποδόσεις των κορυφών του MS φάσματος του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_B\text{Cl}_4]$.

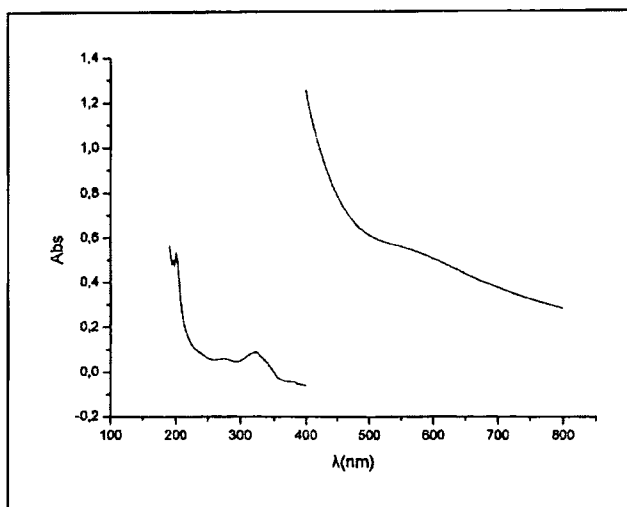


➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του στην υπεριώδη (200-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-800nm), και δίνεται στο σχήμα 2.20.

Στο φάσμα UV του συμπλόκου που ελήφθη σε μεθανολικό διάλυμα παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 310 nm, είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 320nm, με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 8800 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$. Παρουσιάζει ελάττωση στην έντασή της, υποδηλώνοντας το σχηματισμό συμπλόκου.

Η ταινία στα 216 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon=17700$ ($M^{-1}cm^{-1}$) αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου. Το σύμπλοκο $Cu_2L_BCl_4$ δίνει μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 574 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon=540$ ($M^{-1}cm^{-1}$) λόγω του ασθενούς χρώματος του συμπλόκου [266,279, 306].



Σχήμα 2.20. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $Cu_2L_BCl_4$.

➤ Μαγνητικές μετρήσεις

Η τιμή της μαγνητικής ροπής του συμπλόκου $Cu_2L_BCl_4$ μας δίνει πολύτιμες πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή δομή, την οξειδωτική κατάσταση και την ηλεκτρονιακή κατάσταση των d τροχιακών. Η τιμή λοιπόν αυτή βρέθηκε ότι είναι $\mu_{eff}=1.80$ BM ανά άτομο χαλκού, η οποία βρίσκεται κοντά στη τιμή που οφείλεται μόνο στο σπιν, υποδηλώνοντας ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα κέντρα χαλκού δεν αλληλεπιδρούν.

Ε. Σύνθεση του συμπλόκου $[Cu_2L_B(CH_3COO)_4]$

Ο υποκαταστάτης L_B αντέδρασε με $Cu(CH_3COO)_2$ σε μίγμα διαλυτών CH_3OH και $EtOH$ 1:1 κατ' όγκο και γραμμομοριακή αναλογία 1:2. Μετά από συμπύκνωση του μίγματος των διαλυτών της αντίδρασης παρατηρείται η εμφάνιση πράσινου στερεού, το οποίο και απομονώνεται.

Απόδοση: 68%. Σ.Τ: 159-163 °C (αποσύνθεση).

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[Cu_2L_B(CH_3COO)_4]$

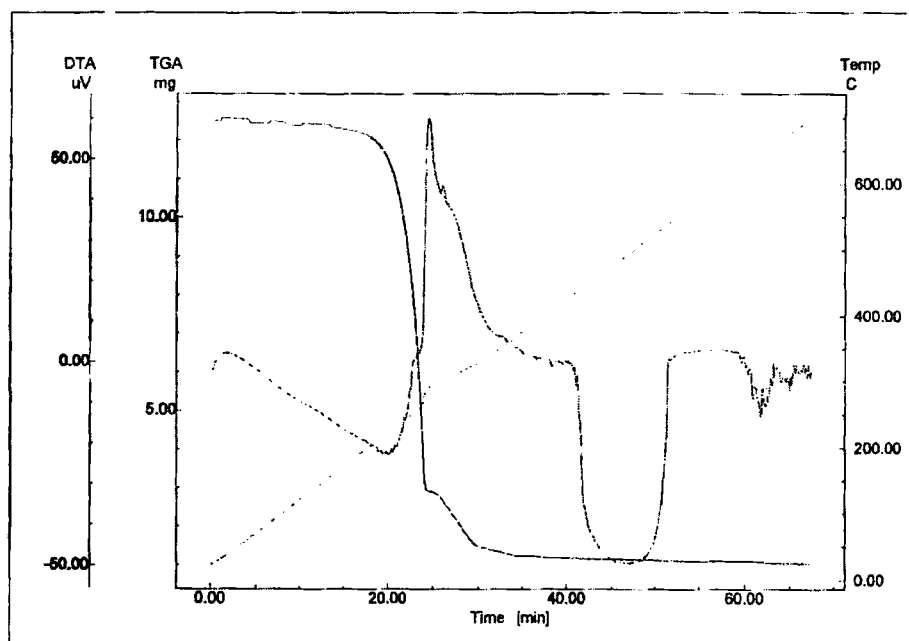
➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 47.50%, H: 5.34%, N: 7.04%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $[Cu_2L_B(CH_3COO)_4]$ δίνει, C: 47.87%, H: 5.9%, N: 7.2 %.

➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Οι καμπύλες TG-DTA του συμπλόκου ελήφθησαν σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 2.21.

Από το διάγραμμα TG-DTA για το σύμπλοκο $Cu_2L_B(CH_3COO)_4$ φαίνεται πως η διάσπαση ξεκινά άνω των 200°C με αποχώρηση των οργανικών ομάδων συμπλόκου μέχρι της θερμοκρασίας των 700°C και συνοδεύεται με απώλεια βάρους της τάξης του 91.8%, (Θεωρ., 89,9%).



Σχήμα 2.21. Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου $Cu_2L_B(CH_3COO)_4$.

➤ Αγωγιμομετρία

Η τιμή Λ_M της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M στους 20°C σε MeOH είναι $22 (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$ και συμφωνεί με τις αναμενόμενες τιμές για μη ηλεκτρολύτη [273].

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το υπέρυθρο φάσμα του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_B(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ παρουσιάζεται στο σχήμα 2.22, ενώ οι αποδόσεις κάποιων ταινιών [265,289-292, 294,296,297] δίνονται στον πίνακα.2.11.

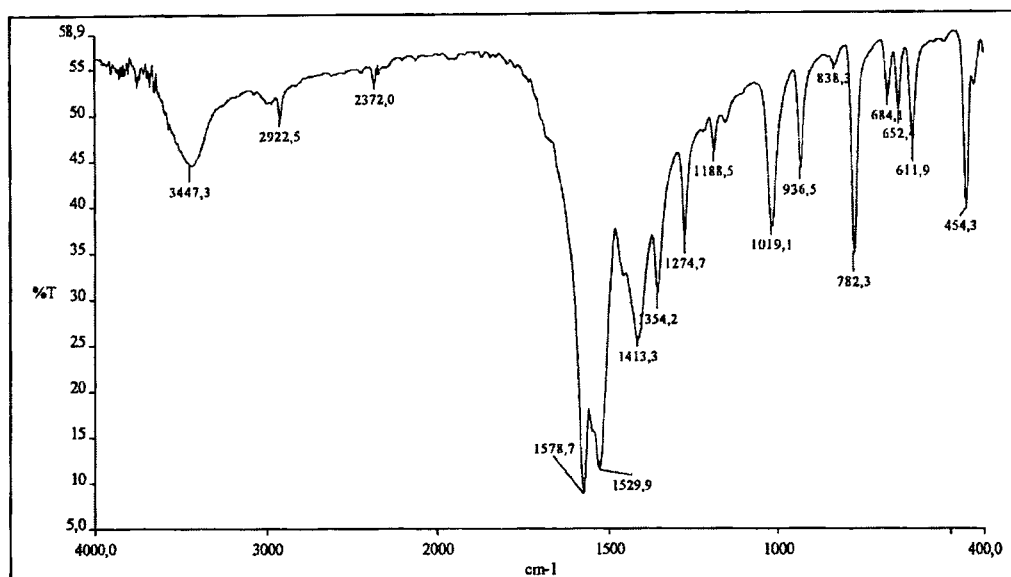
Η κορυφή του υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού και η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 1607 cm^{-1} , στο σύμπλοκο, εμφανίζεται στα 1579 cm^{-1} , πράγμα που υποδηλώνει ότι ο χαλκός εντάσσεται στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του υποκαταστάτη.

Η συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ εντοπίζεται στα 1530 cm^{-1} , ενώ η ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1413 cm^{-1} . Η διαφορά συμμετρικής και ασύμμετρης δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας είναι 117 cm^{-1} τιμή που υποδεικνύει διδοντική χηλική συμπλοκοποίηση της καρβοξυλατο-ομάδας.

Η κορυφή του υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C-O})$ (1377 cm^{-1}) είναι μετατοπισμένη σε αυτό το σύμπλοκο προς μικρότερες συχνότητες κατά 36 cm^{-1} , ενώ η κορυφή στα 1275 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C-OH})$. Αυτό δηλώνει αλλαγή περιβάλλοντος των ατόμων οξυγόνου του υποκαταστάτη λόγω προσέγγισης των ιόντων χαλκού. Τέλος η δόνηση τάσης του δεσμού C-H εμφανίζεται στα 2922 cm^{-1} ενώ η κορυφή στα 3447 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση $\nu(\text{OH})$ της υδροξυλομάδας του φαινολικού δακτυλίου.

Πίνακας 2.11. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

Διάταξη	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{OH})$
cm^{-1}	3447,3	1579,7	1570,5	1413,3	1354,2	1274,7	



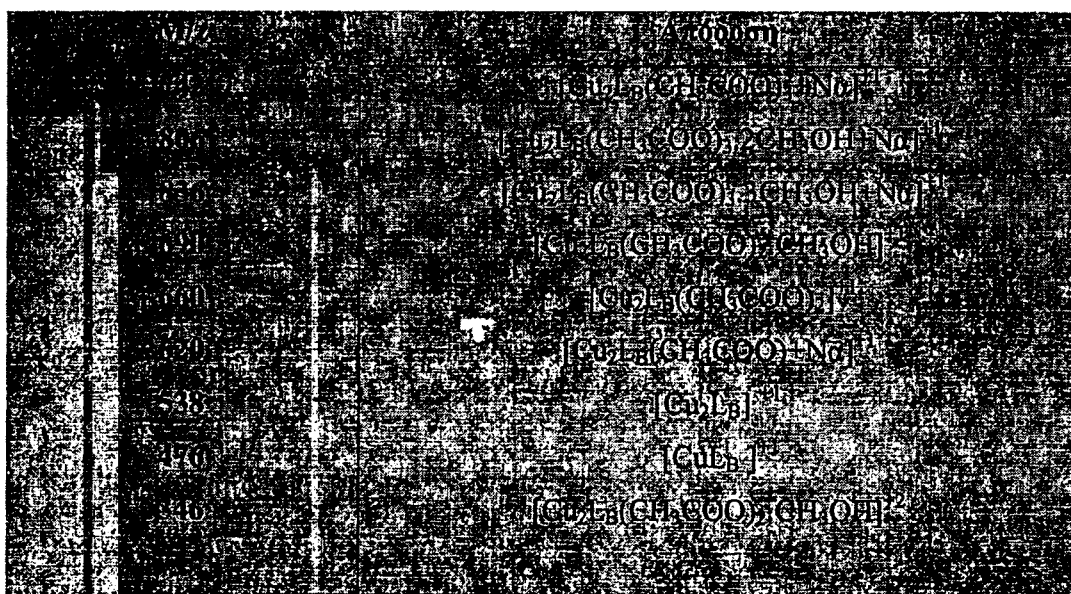
Σχήμα 2.22. Φάσμα IR του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

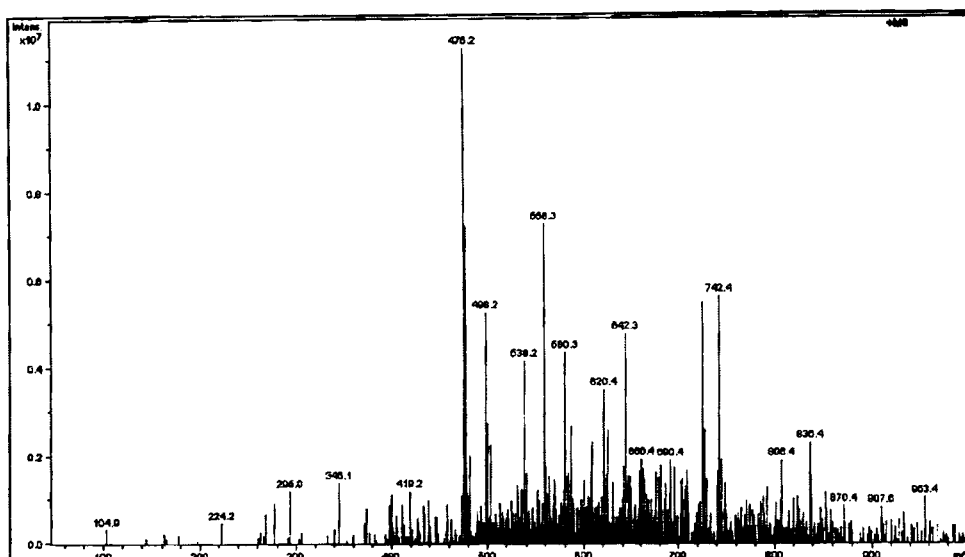
➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.23, ελήφθη σε LC-MS σε MeOH χρησιμοποιώντας ως διαλύτη έκλουσης μεθανόλη. Η κορυφή στα $m/z=742$ αντιστοιχεί στο σύμπλεγμα $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^+$ με ένα άτομο Na. Η κορυφή στα $m/z=806$ αποδίδεται στο σύμπλεγμα $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}]^+$ με δύο μόρια μεθανόλης και ένα άτομο Na, ενώ η κορυφή στα $m/z=836$ αποδίδεται στο ίδιο σύμπλεγμα πάλι με τρία μόρια μεθανόλης και ένα άτομο Na, $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}]^+$. Οι κορυφές στα $m/z=690$ και $m/z=660$ αποδίδονται στο προηγούμενο κατιονικό φράγμα μείον ένα οξικό ανιόν και

με διαφορετικά μόρια μεθανόλης. Αναλυτικά, αποδίδονται στο $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}]^+$, με $\text{MB}=690$ και στο $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$, με $\text{MB}=660$. Η κορυφή στα $m/z=620$ αποδίδεται στο θραύσμα $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})+\text{Na}]^+$. Η μεγαλύτερης έντασης κορυφή στα $m/z=476$ αποδίδεται στο φράγμα $[\text{CuL}_\text{B}]^+$, ενώ εκείνη στα $m/z=538$ αποδίδεται στο $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}]^+$. Τέλος η μικρή κορυφή στα $m/z=346$ αποδίδεται στο $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}]^{+2}$. Σημειώνεται και εδώ ότι η ύπαρξη των πολλών επιδιαλυτωμένων φραγμάτων στο MS φάσμα του συμπλόκου αποδίδεται στη χρήση του LC-MS και στη διάβαση του συμπλόκου μέσα από την κολόνα.

Πίνακας 2.12. Οι αποδόσεις των κορυφών του MS φάσματος του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$.



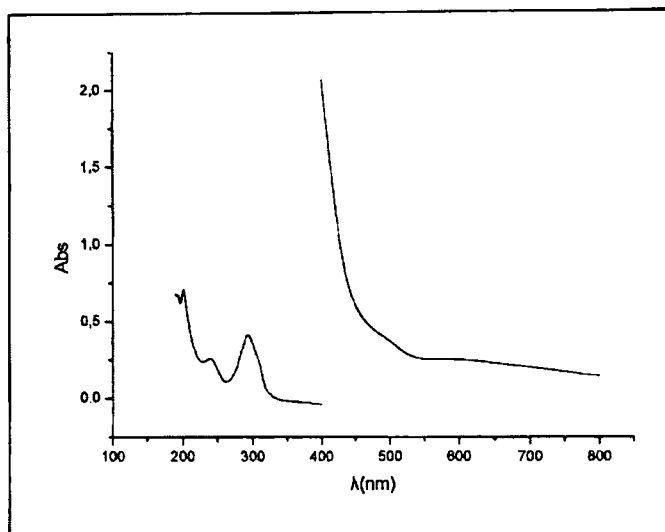


Σχήμα 2.23. Φάσμα MS του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του στην υπεριώδη (200-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-800nm), και παρουσιάζεται στο σχήμα 2.24.

Στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 310 nm, στο σύμπλοκο είναι τώρα μετατοπισμένη σε μικρότερα μήκη κύματος και συγκεκριμένα στα 293nm. Έχει τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 41500 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, παρουσιάζοντας ελάττωση της έντασής της, υποδηλώνοντας έτσι ότι το σύμπλοκο έχει σχηματιστεί. Η ταινία στα 244 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 24500 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου. Το σύμπλοκο $[\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ δίνει μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 629 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 240 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ λόγω του ασθενούς χρώματος του συμπλόκου [279, 306].



Σχήμα 2.24. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

ΣΤ. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4]$

Ο υποκαταστάτης L_B αντέδρασε σε διάλυμα MeOH με FeCl_2 με γραμμομοριακή αναλογία 1:2 σε θερμοκρασία δωματίου και ατμόσφαιρα οξυγόνου (στον αέρα). Με συμπύκνωση του διαλύτη της αντίδρασης παρατηρείται η εμφάνιση καφέ στερεού, το οποίο απομονώνεται.

Απόδοση: 54%. Σ.Τ: 169-172 °C (αποσύνθεση).

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4]$

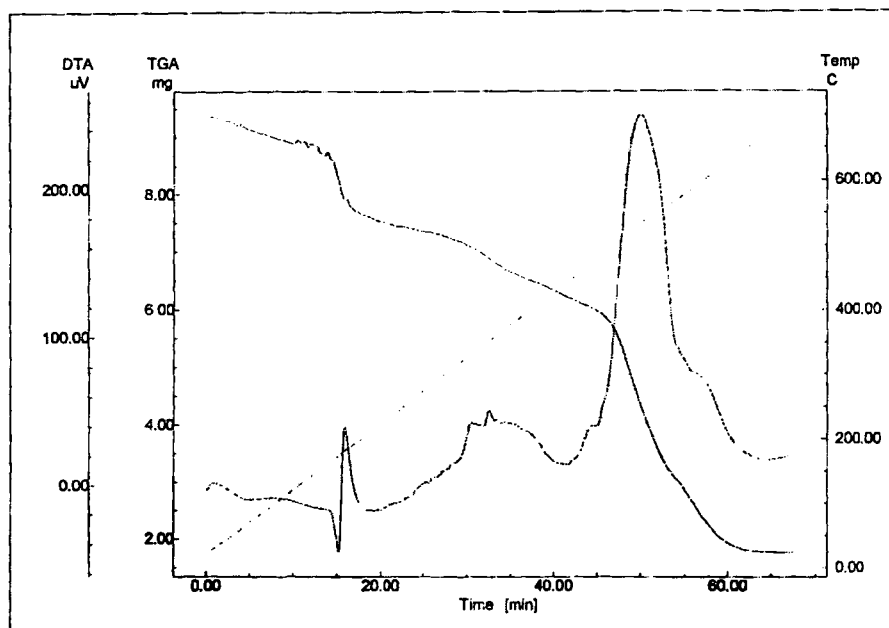
➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 40.98%, H: 5.04%, N: 8.40%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4]$ δίνει, C: 41.3%, H: 5.08%, N: 8.38%.

➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Οι καμπύλες TG-DTA του συμπλόκου ελήφθησαν σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 2.25.

Από το διάγραμμα TG-DTA για το σύμπλοκο $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4$ φαίνεται πως η διάσπαση ξεκινά από τους 260°C και άνω. Η θερμική διάσπαση του συμπλόκου συνοδεύεται από την εμφάνιση μιας ευρείας εξώθερμης καμπύλης με μικρά μέγιστα που συνοδεύεται από την τελική διάσπαση στους 530°C . Η αποδόμηση των οργανικών ομάδων συνεχίζεται μέχρι τη θερμοκρασία των 700°C και συνοδεύεται με απώλεια βάρους της τάξης του 81.2%, (Θεωρ., 83.2%).



Σχήμα 2.25. Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4$.

➤ Αγωγιμομετρία

Η τιμή Λ_M της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M στους 20°C σε MeOH είναι 77 ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) και αντιστοιχίζεται με τις αναμενόμενες τιμές για μη ηλεκτρολύτη [273].

➤ Φασματοσκοπία υπερέυθρου

Το υπερέυθρο φάσμα του συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4]$ παρουσιάζεται στο σχήμα 2.25, ενώ οι αποδόσεις κάποιων ταινιών [265, 289-292] δίνονται στον πίνακα.2.13.

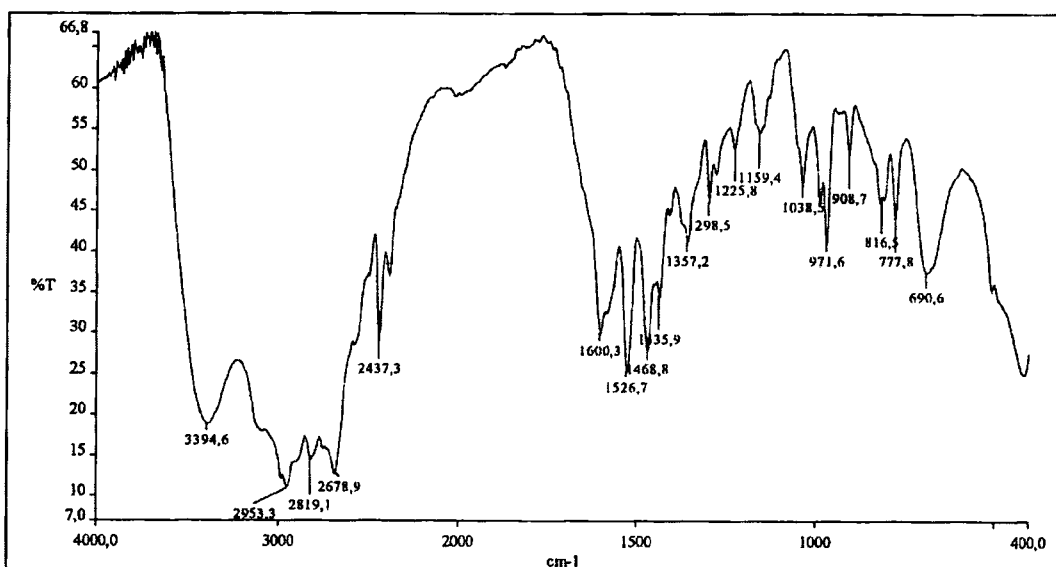
Η κορυφή του ελεύθερου υποκαταστάτη στα 1607 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του μινικού δεσμού, στο σύμπλοκο μετατοπίζεται προς μικρότερες συχνότητες και εντοπίζεται στα 1600 cm^{-1} , πράγμα που υποδηλώνει ότι ο σίδηρος εντάσσεται στα άτομα αζώτου των μινικών δεσμών του υποκαταστάτη.

Η κορυφή του υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C-O})$ (1377 cm^{-1}) είναι μετατοπισμένη σε αυτό το σύμπλοκο προς μικρότερες συχνότητες (1357 cm^{-1}) κατά 20 cm^{-1} σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Αυτό δηλώνει ένταξη των ιόντων σιδήρου στα ενολικά άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη.

Τέλος η κορυφή στα 1526 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις των δεσμών $\text{C}=\text{C}$ του φαινολικού δακτυλίου, ενώ η κορυφή στα 3395 αποδίδεται στη δόνηση τάσης της ομάδας $-\text{OH}$ του φαινολικού δακτυλίου. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2953 και 2819 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H .

Πίνακας 2.13. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_B\text{Cl}_4$.

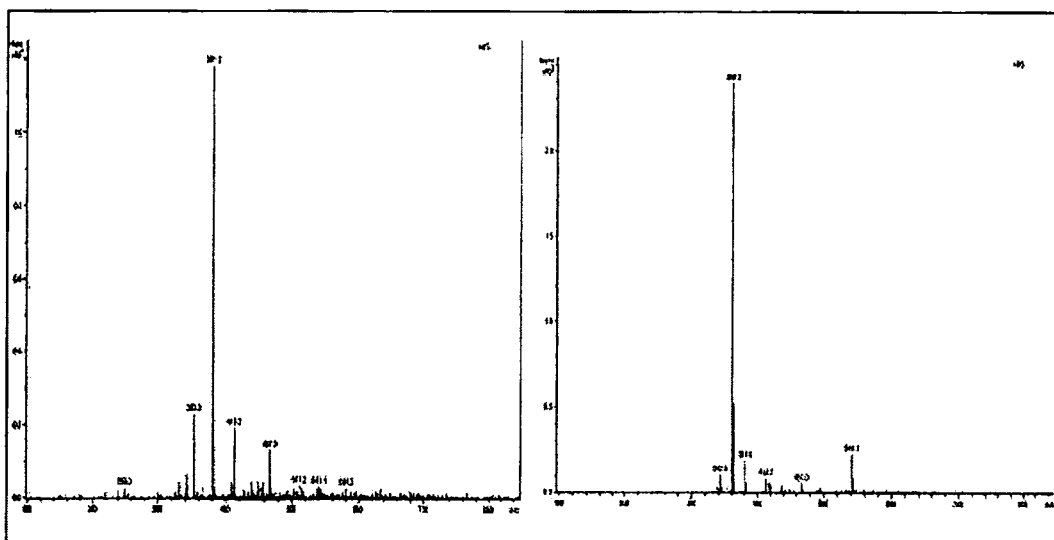
Δομή	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-OH})$
$\text{Fe}_2\text{L}_B\text{Cl}_4$	3395	2953, 2819	1600	1526	1357	1308



Σχήμα 2.25. Φάσμα IR του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_B\text{Cl}_4$.

➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4]$ που φαίνεται στο σχήμα 2.26, ελήφθη στο LC-MS σε MeOH και διαλύτη έλκωσης μεθανόλη. Η κορυφή στα $m/z=381.2$ αποδίδεται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου με τρία μόρια μεθανόλης και δύο πρωτόνια, $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}]^{2+}$ με $\text{MB}/2 = 762/2$. Επίσης η κορυφή στα $m/z=360$ αποδίδεται μοριακό βάρος του συμπλόκου πάλι, με ένα μόριο μεθανόλης και ένα άτομο Na, $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}]^{2+}$ με $\text{MB}/2 = 720/2$. Τέλος η κορυφή στα $m/z=541$, αποδίδεται στο μόνο κατιόν $[\text{FeL}_\text{B}\text{Cl}_2]^+$. Η πληθώρα των φραγμάτων που εντοπίζεται στο MS φάσμα του συμπλόκου αποδίδεται στην χρήση του LC-MS και στη διάβαση του συμπλόκου μέσα από την κολόνα. Αυτό είχε ως άμεσο αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου και την σταδιακή πλήρωση της σφαίρας ένταξης των μεταλλικών ιόντων με μόρια διαλύτη.



Σχήμα 2.26. Φάσμα MS του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4$.

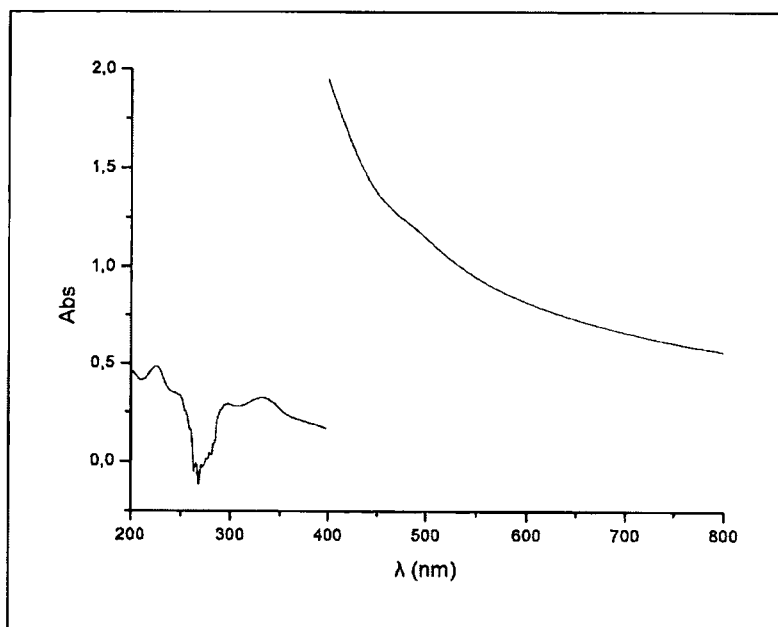
Πίνακας 2.14. Οι αποδόσεις των κορυφών του MS φάσματος του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4$.

m/z	Απόδοση
360	$[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}]^{2+}$
381.2	$[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}]^{2+}$
541	$[\text{FeL}_\text{B}\text{Cl}_2]^+$

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το ηλεκτρονιακό φάσμα του συμπλόκου δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του στην υπεριώδη (200-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-900nm), και φαίνεται στο σχήμα 2.27.

Στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου που ελήφθη σε μεθανολικό διάλυμα παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 310 nm, στο σύμπλοκο είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εμφανίζεται συγκεκριμένα στα 334nm. Έχει τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 3300 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, παρουσιάζοντας αισθητή ελάττωση της έντασής της, υποδηλώνοντας έτσι ότι το σύμπλοκο έχει σχηματιστεί. Επίσης στο φάσμα UV του συμπλόκου φαίνεται τώρα και μια καινούργια ταινία στα 295 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 2900 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, που αντιστοιχεί σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου. Η ταινία στα 228 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 48700 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου. Το σύμπλοκο $\text{Fe}_2\text{L}_B\text{Cl}_4$ δίνει μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 492 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 1200 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ και αποδίδεται σε ταινία μεταφοράς φορτίου του υποκαταστάτη. [279,307].



Σχήμα 2.27. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_B\text{Cl}_4$.

Z. Σύνθεση του συμπλόκου $[Fe_2L_B(CH_3COO)_4]$

Ο L_B αντέδρασε με $Fe(CH_3COO)_2$ με γραμμομοριακή αναλογία 1:2 σε μίγμα διαλυτών CH_3OH και $EtOH$ 1:1 κατ' όγκο και θερμοκρασία δωματίου, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (στον αέρα). Μετά από συμπύκνωση του μίγματος των διαλυτών της αντίδρασης παρατηρείται η εμφάνιση καφέ στερεού, το οποίο και απομονώνεται.

Απόδοση: 51%. **Σ.Τ:** 183-185 °C (αποσύνθεση).

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[Fe_2L_B(CH_3COO)_4] \cdot 3 H_2O$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

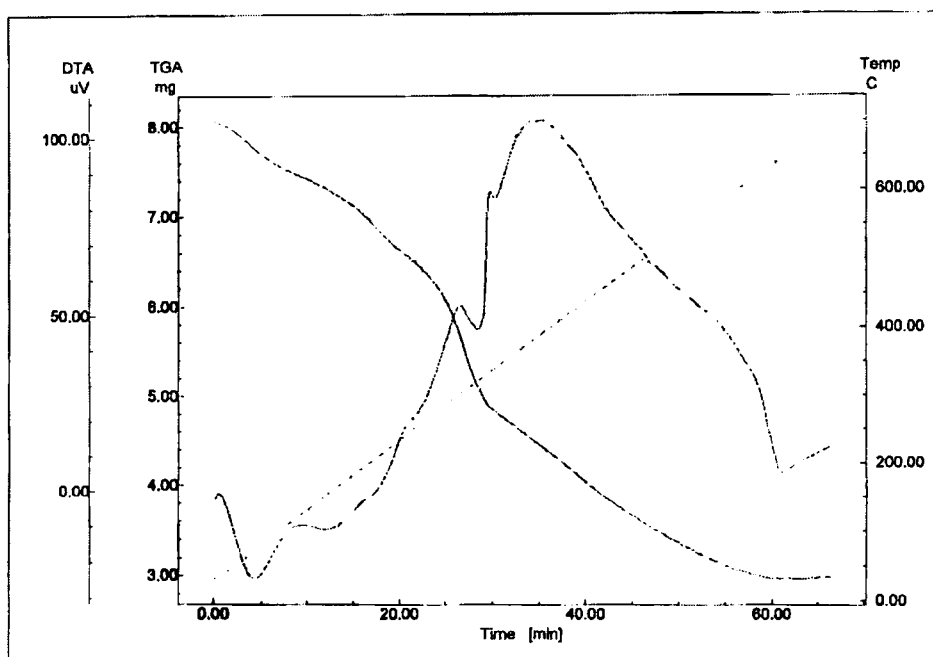
Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 44.9%, H: 6.08%, N: 6.40%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $[Fe_2L_B(CH_3COO)_4] \cdot 3H_2O$ δίνει, C: 45.6%, H: 6.1%, N: 6.86%.

➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Οι καμπύλες TG-DTA του συμπλόκου ελήφθησαν σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 2.28.

Στο διάγραμμα TG-DTA του παραπάνου συμπλόκου παρατηρείται η ύπαρξη μιας ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 125°C περίπου που αντιστοιχεί σε απώλεια βάρους της τάξης του 7 % (Θεωρ., 7.2 %). Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε αποχώρηση τριών ενταγμένων μορίων νερού. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του συμπλόκου βρίσκονται σε συμφωνία με τη στοιχειακή ανάλυσή του που υποδείκνυε επίσης την ύπαρξη τριών μορίων νερού.

Από το διάγραμμα TG-DTA για το σύμπλοκο $Fe_2L_B(CH_3COO)_4 \cdot 3H_2O$ φαίνεται πως η διάσπαση ξεκινά άνω των 225°C με απόσπαση οργανικών ομάδων του συμπλόκου μέχρι της θερμοκρασίας των 700°C παρουσιάζοντας μια εξώθερμη καμπύλη με μέγιστο στους 380°C που συνοδεύεται με συνολική απώλεια βάρους της τάξης του 66%, (Θεωρ., 67.6%).



Σχήμα 2.28. Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

➤ Αγωγιμομετρία

Η τιμή Λ_M της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M στους 20°C σε MeOH είναι $22 (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$ και συμφωνεί με τις αναμενόμενες τιμές για μη ηλεκτρολύτη [273].

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το υπέρυθρο φάσμα του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζεται στο σχήμα 2.29, ενώ οι αποδόσεις κάποιων ταινιών [265, 289-292, 294] δίνονται στον πίνακα.2.15.

Η κορυφή του υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού, και η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 1607cm^{-1} , στο σύμπλοκο, εμφανίζεται στα 1600cm^{-1} , πράγμα που υποδηλώνει ότι ο σίδηρος εντάσσεται στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του υποκαταστάτη.

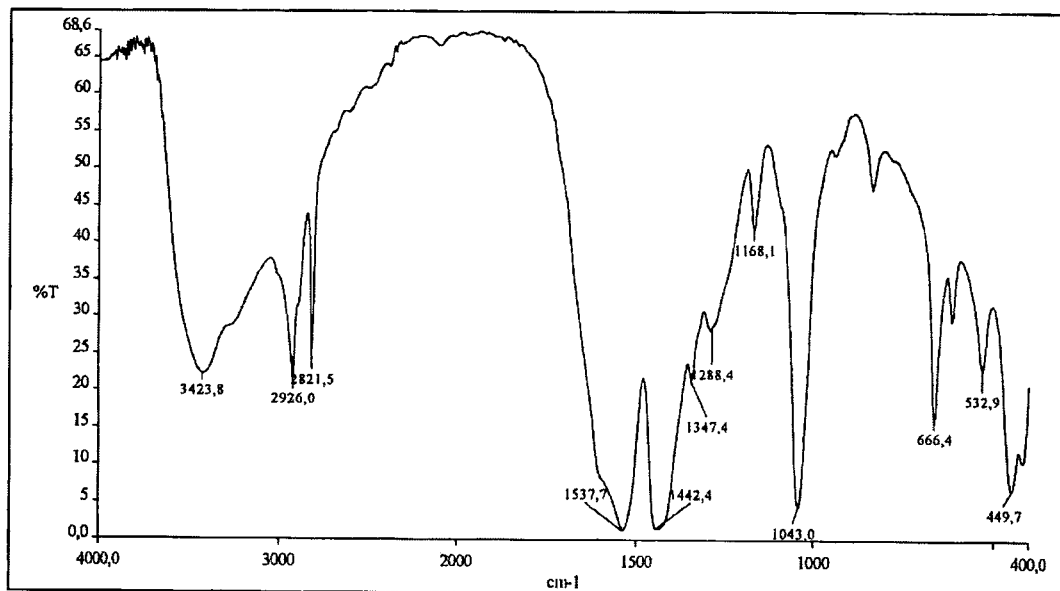
Η συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_\text{sym}(\text{COO}^-)$ εντοπίζεται στα 1538cm^{-1} ενώ η ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών $\nu_\text{as}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1442cm^{-1} . Η διαφορά

συμμετρικής και ασύμμετρης δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας είναι 92 cm^{-1} τιμή που υποδηλώνει διδοντική χηλική συμπλοκοποίηση της καρβοξυλατο-ομάδας.

Η κορυφή του υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C-O})$ (1377 cm^{-1}) είναι μετατοπισμένη στο σύμπλοκο (1347 cm^{-1}) προς μικρότερες συχνότητες κατά 30 cm^{-1} . Αυτό δηλώνει ένταξη των ιόντων σιδήρου στα ενολικά άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη. Τέλος οι δονήσεις τάσης των δεσμών C-H εμφανίζονται στα 2926 και 2821 cm^{-1} , ενώ η κορυφή στα 3424 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση τάσης $\nu(\text{OH})$.

Πίνακας 2.15. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Διάταξη	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	ν_{sym} (COO)	ν_{as} (COO)	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-OH})$
$\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3424	2926 2821	1600	1538	1442	1347	1288



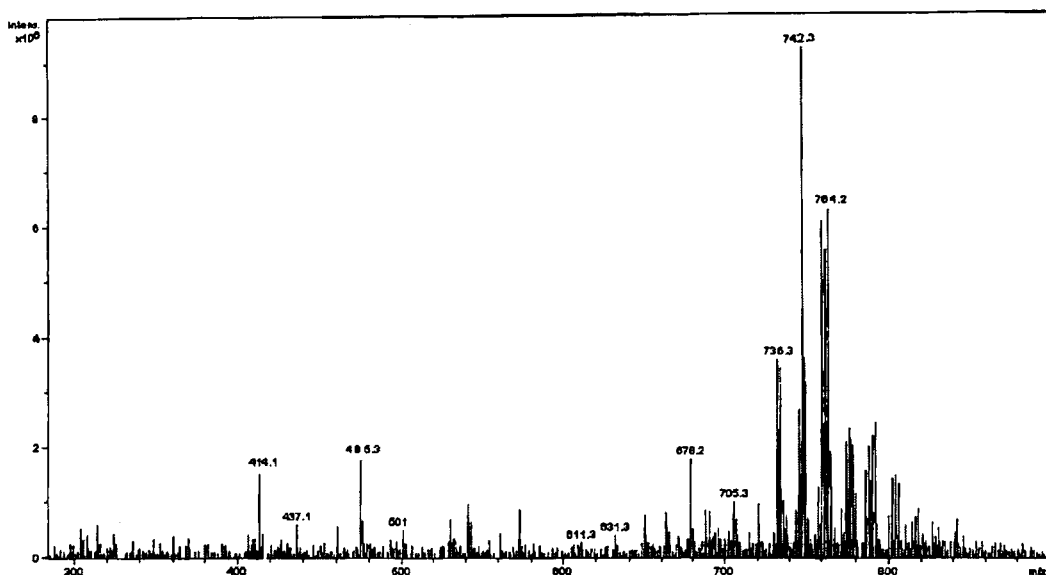
Σχήμα 2.29. Φάσμα IR του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ που φαίνεται στο σχήμα 2.30, ελήφθη σε LC-MS σε MeOH χρησιμοποιώντας ως διαλύτη έκλουσης μεθανόλη. Η κορυφή στα $m/z=414$ αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του συμπλόκου με δύο μόρια μεθανόλης $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]^{+2}$ με $\text{MB}/2=828/2$. Οι κορυφές στα $m/z=742$ και $m/z=764$ αποδίδονται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου μείον ένα οξικό ανιόν και με διαφορετικά μόρια μεθανόλης. Αναλυτικά, αποδίδονται στο $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]^{+1}$, με $\text{MB}=742$ και στο $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]^{+1}$, με $\text{MB}=764$. Η κορυφή στα $m/z=736$ αποδίδεται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου μείον δύο οξικά ανιόντα $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}]^{+}$ με τρία μόρια μεθανόλης. Η κορυφή στα $m/z=485$ αποδίδεται στο μονοκατιόν $[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{OH})]^{+1}$. Σημειώνεται και εδώ ότι η ύπαρξη των πολλών επιδιαλυτωμένων φραγμάτων στο MS φάσμα του συμπλόκου αποδίδεται στη χρήση του LC-MS και στη διάβαση του συμπλόκου μέσα από την κολόνα.

Πίνακας 2.16. Οι αποδόσεις των κορυφών του MS φάσματος του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

m/z	Απόδοση
414	$[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]^{+2}$
485	$[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{OH})]^{+1}$
742	$[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]^{+1}$
764	$[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]^{+1}$
736	$[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}]^{+1}$

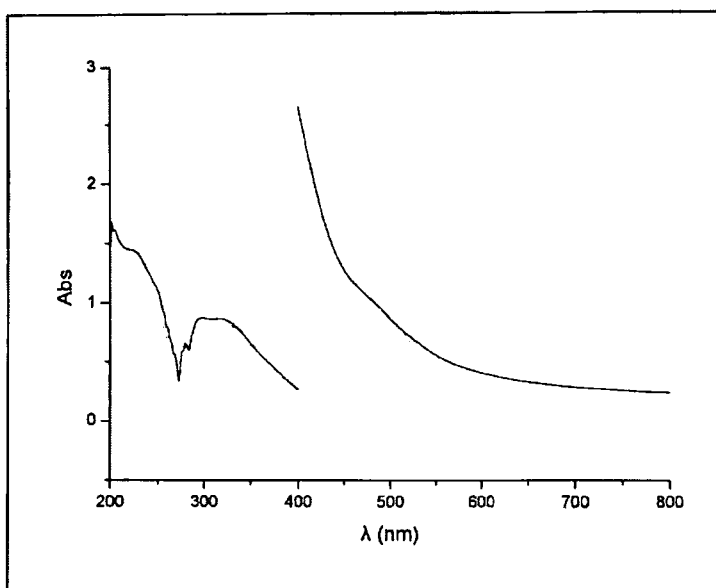


Σχήμα 2.30. Φάσμα MS του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του στην υπεριώδη (200-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-900nm), και φαίνεται στο σχήμα 2.31.

Στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 304 nm, στο σύμπλοκο είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εμφανίζεται συγκεκριμένα στα 330nm. Έχει τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 8300 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, παρουσιάζοντας αισθητή ελάττωση της έντασής της, υποδηλώνοντας έτσι ότι το σύμπλοκο έχει σχηματιστεί. Επίσης στο φάσμα UV του συμπλόκου φαίνεται τώρα και μια καινούργια ταινία στα 295 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 8600 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, που αντιστοιχεί σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου. Η ταινία στα 227 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 14400 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου επίσης. Το σύμπλοκο $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ δίνει μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 486 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 9200 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ και αποδίδεται σε ταινίες μεταφοράς φορτίου του υποκαταστάτη. [279,307].

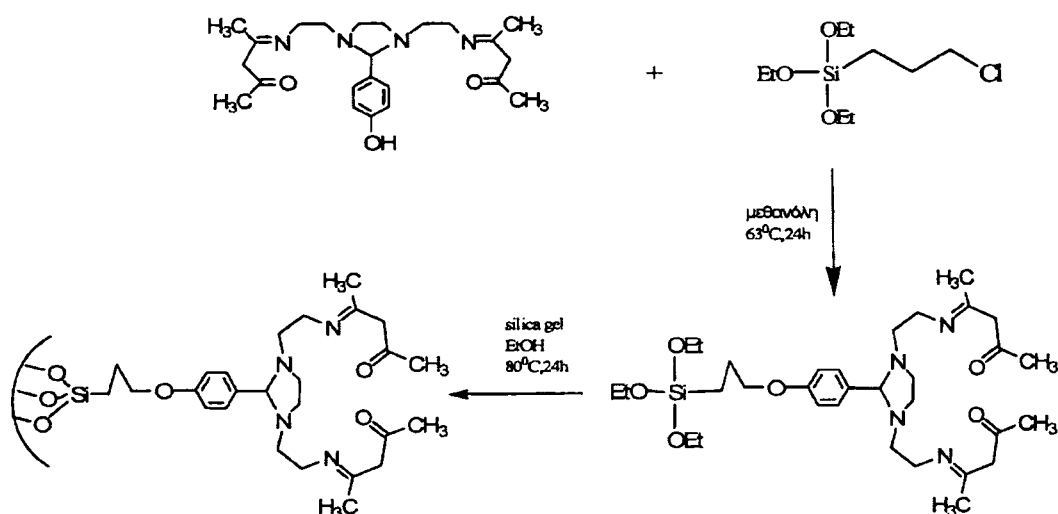


Σχήμα 2.31. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

2.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ και των συμπλόκων αυτού με Mn(II), Cu(II) και Fe(III).

A. Σύνθεση του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$

Το (3-χλωροπροπυλ)τριαίθοξυ-σιλάνιο ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ClSi}$) αντιδρά με τον L_B σε μεθανόλη υπό αναρροή στους 63°C οδηγώντας, μέσω απόσπασης του όξινου φαινολικού πρωτονίου, σε μια νέα πρόδρομη ένωση σιλανίου. Το νέο σιλανο-παράγωγο παρουσία EtOH και silica υδρολύεται και συμπολυμερίζεται με τις επιφανειακές ομάδες της silica ακινητοποιώντας τελικά τον υποκαταστάτη L_B στην επιφάνειά της μέσω ομοιολικού δεσμού. Η πορεία της σύνθεσης του τροποποιημένου αυτού υλικού φαίνεται στο σχήμα 2.32.



Σχήμα 2.32. Πορεία ετερογενοποίησης του οργανικού υποκαταστάτη L_B σε επιφάνεια silica, $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$.

Χαρακτηρισμός του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

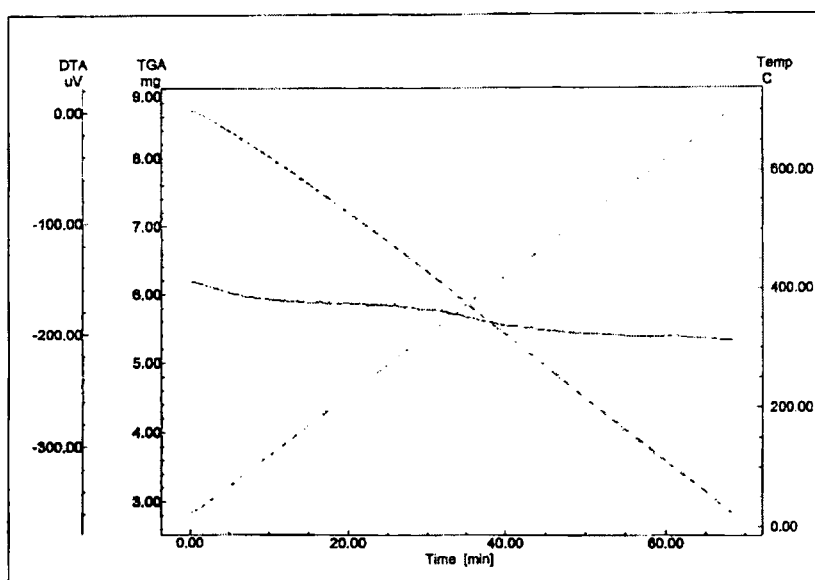
Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 9.2%, H: 1.28% και N: 1.3%, απ' όπου υπολογίστηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του τροποποιημένου υλικού ανέρχεται στα 13.0 %.

➤ Χαρακτηρισμός του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$ με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία από 30-700°C με ροή οξυγόνου, σχήμα 2.33.

Στο διάγραμμα TG-DTA του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{26}H_{39}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$ παρατηρούμε την σταδιακή ελάττωση του βάρους του οργανικού φορτίου που οφείλεται σε αποδόμηση του οργανικού υποκαταστάτη. Η συνολική

απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 13.7 % τιμή που συμφωνεί και με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (13.0%).



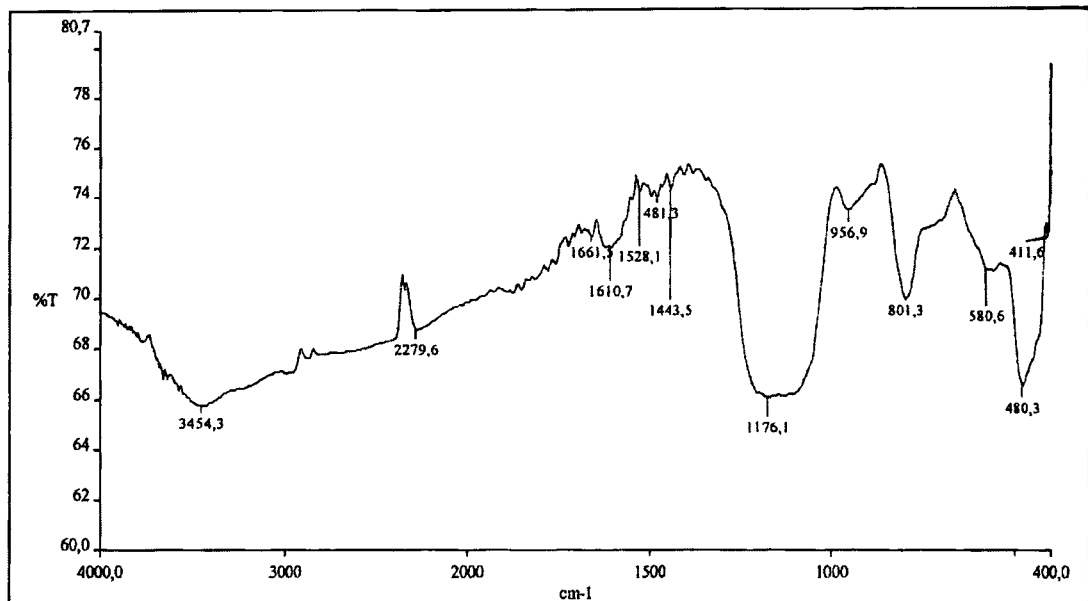
Σχήμα 2.33. Η TG-DTA καμπύλη του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$.

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Ο ακινητοποιημένος υποκαταστάτης που παρασκευάστηκε, παρουσίαζε λεπτεπίλεπτη υφή, προφανώς λόγω ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των τροποποιημένων σωματιδίων. Γι' αυτό το λόγο η λήψη του παρόντος φάσματος υπερύθρου καθώς και των άλλων τροποποιημένων υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο DRIFT-IR (Diffusion Reflectance Infrared Fourier Transform). Στον πίνακα 2.17 δίνονται οι συχνότητες καθώς και οι αποδόσεις μερικών χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη [280-284]. Το φάσμα υπερύθρου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$ ελήφθη στην περιοχή από $4000-370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 2.34.

Πίνακας 2.17. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$.

Διάσταση	$\nu(C=O)$	$\delta(C=N)$	$\nu(C=C)$	$\delta(C-H)$	$\nu(C-O)$	$\nu(Si-O-Si)$
$(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$	1661	1611	1528	1481	1400	1176, 801



Σχήμα 2.34. Φάσμα DRIFT-IR του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B , $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$.

Από το φάσμα υπερέθρου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη μπορούμε να διακρίνουμε τις χαρακτηριστικές δονητικές απορροφήσεις του ανόργανου υλικού υποστήριξης (silica). Έτσι οι δονήσεις στα 1176, 957 και στα 801 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si.

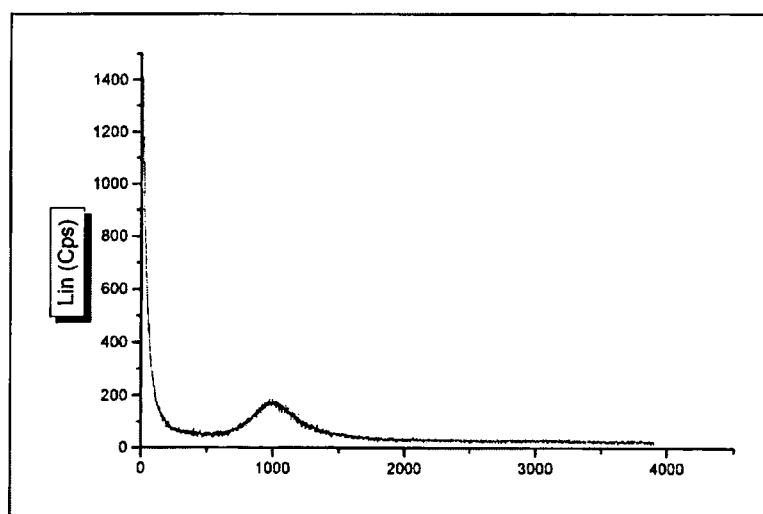
Η κορυφή του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$ που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O εμφανίζεται στα 1661 cm^{-1} , ενώ η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του μινικού δεσμού μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες συχνότητες συγκριτικά με τον μη ακινητοποιημένο υποκαταστάτη

(1607 cm^{-1}) και εντοπίζεται στα 1611 cm^{-1} . Η παρατηρούμενη θετική μετατόπιση αυτής της ταινίας σε σχέση με τον μη-ακινητοποιημένο σε silica υποκαταστάτη προτάθηκε ότι υποδηλώνει αλληλεπίδραση του τελευταίου με το υλικό υποστήριξης [282-284].

Η κορυφή στα 1400 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O, ενώ η κορυφή στα 1481 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού C-H. Τέλος η κορυφή στα 3454 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης της $\nu(\text{OH})$.

➤ Μελέτη με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X (XRD)

Τυπικό φάσμα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) του παρασκευασθέντος τροποποιημένου υλικού, $(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ παρατίθεται στο σχήμα 2.35.



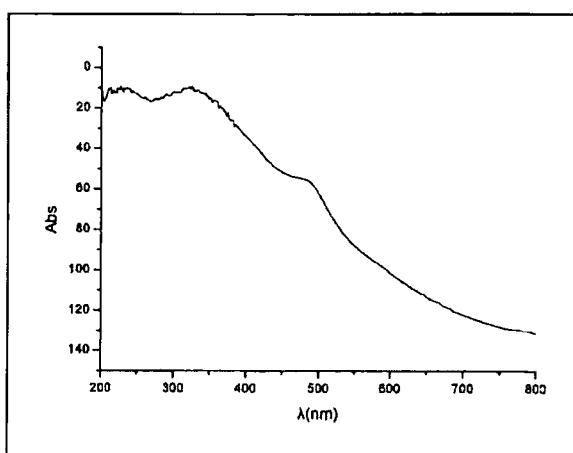
Σχήμα 2.35. Τυπικό φάσμα XRD του παρασκευασθέντος τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$.

Μελετώντας το παραπάνω φάσμα διαπιστώνεται ότι το τροποποιημένο υλικό $(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$, είναι άμορφο, χαρακτηριστικό των πυριτικών υλικών. Ως εκ τούτου ο υποκαταστάτης L_B είναι ακινητοποιημένος ομοιολογικά στο ανόργανο υλικό υποστήριξης (silica) και όχι απλά προσροφημένος, ενισχύοντας τον ισχυρισμό του σχηματισμού δεσμού μεταξύ του υποκαταστάτη και της επιφάνειας της ανόργανης silica.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$ που δίνεται στο σχήμα 2.36, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (diffuse reflectance). Στο φάσμα αυτό μπορούμε να εντοπίσουμε μόνο τις ταινίες που οφείλονται στις μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ του ιμινικού δεσμού στα 325 nm. Η ταινία στα 233 nm αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου. Η απορρόφηση των μεταπτώσεων εμφανίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τις αντίστοιχες του μη-ακινητοποιημένου υποκαταστάτη, φαινόμενο σύνηθες για τροποποιημένα υλικά [281].

Στην περιοχή του ορατού στο φάσμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη παρατηρείται η εμφάνιση μιας απορρόφησης, στα 486 nm η οποία αποδίδεται σε ταινία μεταφοράς φορτίου του υποκαταστάτη και είναι υπεύθυνη για το ασθενές χρώμα του τροποποιημένου υλικού.



Σχήμα 2.36. Φάσμα UV σε στερεή κατάσταση (DRS) του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$.

B. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Mn(II), $[Mn_2Cl_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2]$.

Το τροποποιημένο υλικό $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$ αντιδρά σε διάλυμα MeOH με $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, σε θερμοκρασία δωματίου. Το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση.

Η γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού τμήματος είναι ίση με 2/1.

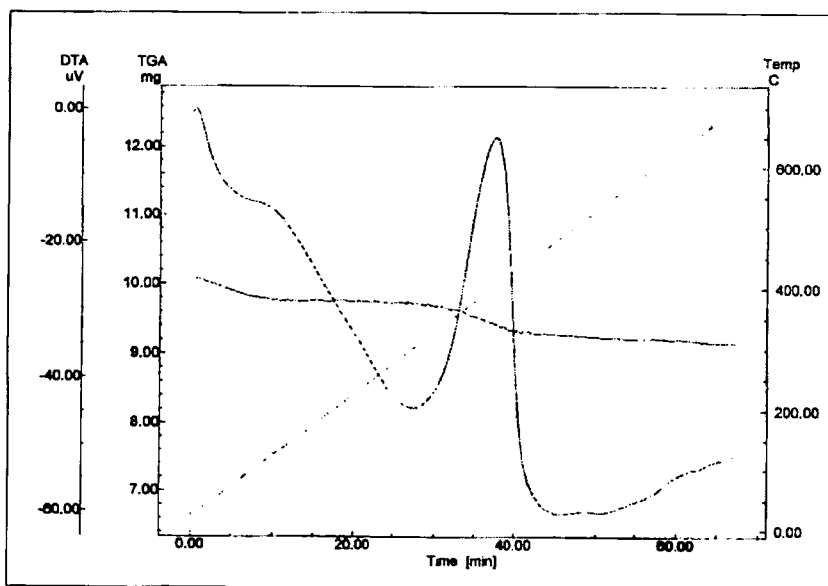
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Mn_2Cl_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2]$.

➤ **Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης**

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 4.35%, H: 0.61% και N: 0.63%, απ' όπου υπολογίσθηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του υποστηριγμένου συμπλόκου ανέρχεται στα 8.9 %.

➤ **Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Mn_2Cl_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2]$ με θερμική ανάλυση**

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του μαγγανίου $[Mn_2Cl_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2]$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 2.38.

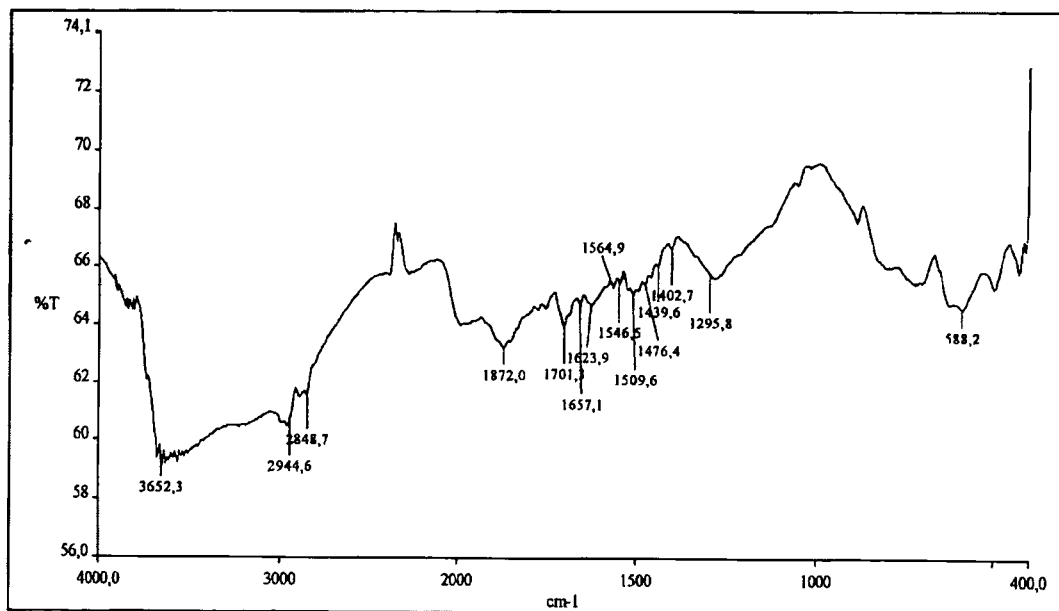


Σχήμα 2.38. Η TG-DTA καμπύλη του υποστηριγμένου συμπλόκου του μαγγανίου $[Mn_2Cl_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2]$.

Στο παραπάνω διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε αρχικά την εμφάνιση μιας ευρείας ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 299⁰C περίπου και στη συνέχεια μιας εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 405⁰C περίπου ακολουθούμενη από την σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματός μας. Αυτό αποδίδεται στην αποδόμηση των οργανικών ομάδων του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη. Η συνολική απώλεια βάρους που αποδίδεται στο οργανικό φορτίο υπολογίζεται ότι αντιστοιχεί σε ποσοστό 9.1% και βρίσκεται σε συμφωνία με εκείνο της στοιχειακής ανάλυσης (8.9%).

➤ Φασματοσκοπία υπερέθρου

Το φάσμα υπερέθρου του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Mn_2Cl_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2]$ ελήφθη στην περιοχή 4000-370 cm^{-1} , και παρουσιάζεται στο σχήμα 2.39. Στο πίνακα 2.18 δίνονται οι συχνότητες κάποιων χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του συμπλόκου $[Mn_2Cl_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2]$ καθώς και οι αποδόσεις τους [280-284].



Σχήμα 2.39. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Mn_2Cl_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2]$.

Πίνακας 2.18. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_3/2)]_n \cdot x\text{SiO}_2$.

Ένωση	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$	Si-O-Si
$[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_3/2)]_n \cdot x\text{SiO}_2$	2945	1701	1657	1403	1250
	2849				800

Από το φάσμα υπερύθρου του υποστηριγμένου συμπλόκου μπορούμε να διακρίνουμε τις χαρακτηριστικές δονητικές απορροφήσεις του ανόργανου υλικού υποστήριξης (silica). Έτσι οι δονήσεις στην περιοχή των 1296 και 800 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si, στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O καθώς και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα.

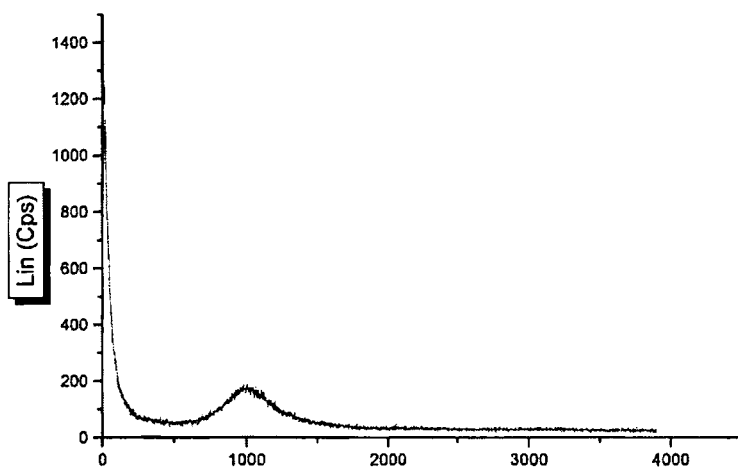
Η κορυφή του ακινητοποιημένου και συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O στο σύμπλοκο του μαγγανίου εμφανίζεται στα 1701 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 41 cm^{-1} σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αλλά μη συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη. Αυτό υποδηλώνει ισχυρή ένταξη του μαγγανίου στα άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη. Η κορυφή του ακινητοποιημένου και μη-συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού (1610 cm^{-1}) στο σύμπλοκο του μαγγανίου είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες κατά 47 cm^{-1} , και εμφανίζεται στα 1657 cm^{-1} . Αυτό υποδηλώνει ισχυρή ένταξη του μαγγανίου και στα άτομα αζώτου του ιμινικού δεσμού του υποκαταστάτη. Η μετατόπισή της προς μεγαλύτερες συχνότητες είναι μάλλον αναμενόμενη καθώς αναφέρεται ότι σε ακινητοποιημένα σύμπλοκα ο δεσμός αυτός μετατοπίζεται γενικά προς μεγαλύτερες συχνότητες [280,281,285].

Η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης $\nu(\text{C-O})$ του υποστηριγμένου συμπλόκου εμφανίζεται μάλλον αμετατόπιστη στα 1403 cm^{-1} συγκρινόμενη με αυτή του ελεύθερου ακινητοποιημένου υποκαταστάτη στα 1400 cm^{-1} περίπου. Η κορυφή στα 1476 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση παραμόρφωσης του

δεσμού C-H, ενώ οι κορυφές στα 2945 και 2849 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H.

➤ Μελέτη με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X (XRD)

Τυπικό φάσμα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) του παρασκευασθέντος υποστηριγμένου συμπλόκου, $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ παρατίθεται στο σχήμα 2.40.



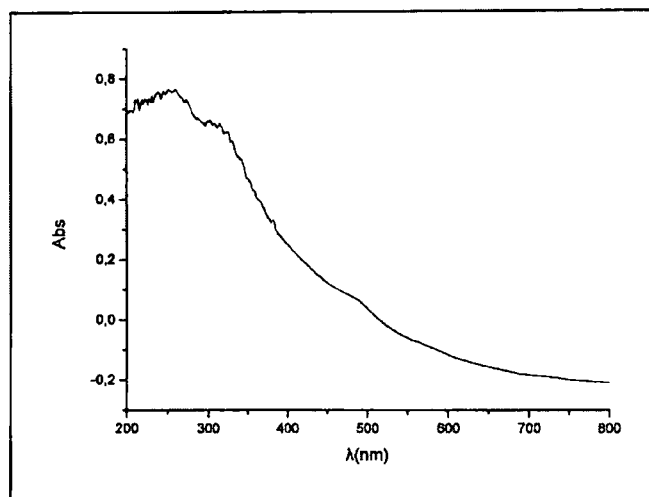
Σχήμα 2.40. Τυπικό φάσμα XRD του παρασκευασθέντος υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$.

Μελετώντας το παραπάνω φάσμα διαπιστώνουμε ότι και το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο του L_B , $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$, είναι άμορφο. Ως εκ τούτου εκτός από τον υποκαταστάτη L_B που είναι ομοιοπολικά ακινητοποιημένος στο ανόργανο υλικό υποστήριξης (silica), και το μέταλλο δεν είναι απλά προσροφημένο στη silica μέσω ίσως ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων αλλά σχημάτισε σύμπλοκο με τον ακινητοποιημένο ήδη υποκαταστάτη. Έτσι λαμβάνουμε την μορφή ενός ενιαίου άμορφου υλικού χωρίς άλλες κορυφές που να αντιστοιχούν σε πιθανή πρόσμιξη με κρυσταλλικά στερεά.

Σημειώνεται εδώ, ότι την ίδια μορφή στο XRD παρουσιάζουν και τα υπόλοιπα υποστηριγμένα σύμπλοκα του L_T αναδεικνύοντας την παρασκευή ομοιογενώς άμορφων υλικών, τα φάσματα των οποίων δεν παραθέτονται για οικονομία χώρου.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ που δίνεται στο σχήμα 2.41, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (DRS).



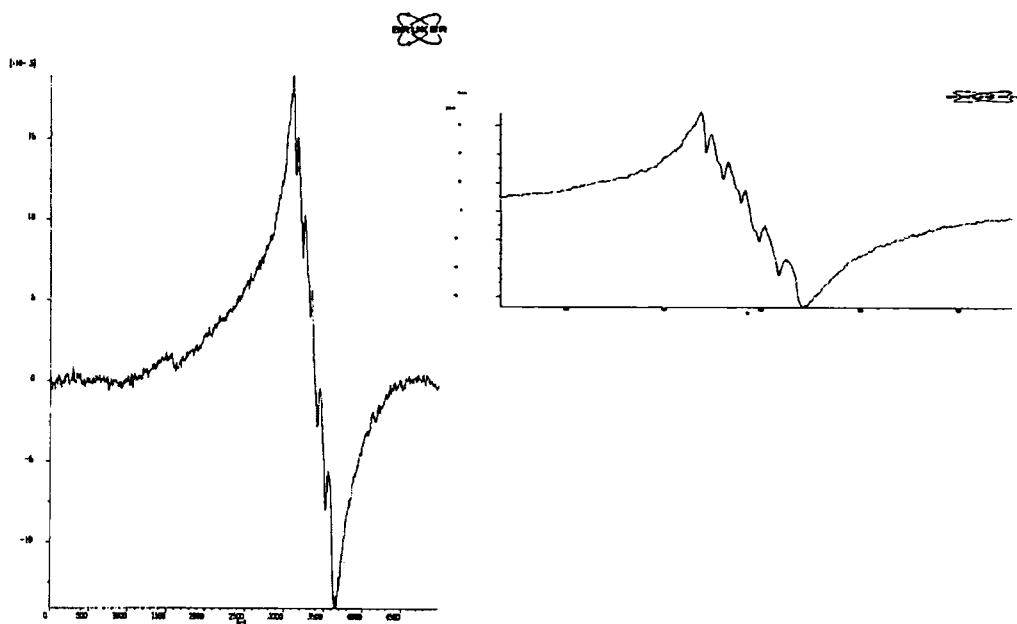
Σχήμα 2.41. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$

Στο φάσμα αυτό παρατηρούμε ότι η ταινία, που στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 323nm και αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις, τώρα μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 327nm. Η ταινία στα 251 nm αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου. Στο φάσμα ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ εμφανίζεται μια ασθενής απορρόφηση στη περιοχή του ορατού στα 490 nm και αποδίδεται σε ταινία μεταφοράς φορτίου του οργανικού υποκαταστάτη.

Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι και στο παρόν υποστηριγμένο σύμπλοκο του μαγγανίου οι απορροφήσεις εντοπίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τις αντίστοιχες απορροφήσεις των μη-υποστηριγμένων μεταλλικών συμπλόκων αλλά και σε σχέση με τον ακινητοποιημένο, μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη [280,281,285].

➤ Μελέτη με φασματοσκοπία EPR

Το EPR φάσμα σκόνης του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ φαίνεται στο σχήμα 2.42. Πρόκειται για ένα τυπικό φάσμα ενός μαγνητικά αραιωμένου Mn^{2+} υποδεικνύοντας ότι τα μεταλλικά κέντρα είναι ομογενώς κατανομημένα πάνω στην επιφάνεια silica. Χαρακτηρίζεται από μια ευρεία παράγωγο σε $g \sim 2$ με υπέρθεση έξι ομάδων υπέρλεπτων γραμμών (βλ. ένθετο) και αποδίδεται σε μονοπυρηνικά ιόντα μαγγανίου με ρομβική συμμετρία [286-288].



Σχήμα 2.42. Φάσμα EPR σε στερεή κατάσταση του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$.

Γ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Mn(II) , $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$.

Ο ακινητοποιημένος υποκαταστάτης $(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ αντιδρά σε διάλυμα MeOH με $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, σε θερμοκρασία δωματίου. Το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση.

Η γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού τμήματος είναι ίση με 2/1.

Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου
 $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$.

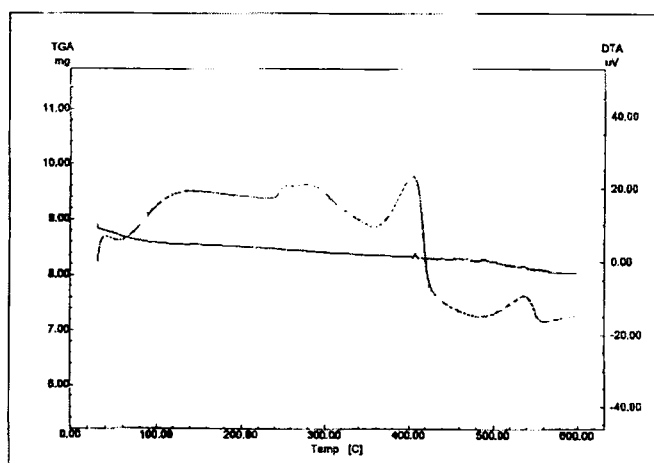
➤ **Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης**

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 6.50%, H: 0.89% και N: 0.76%, απ' όπου υπολογίσθηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του τροποποιημένου υλικού ανέρχεται στα 11.9 %.

➤ **Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου**
 $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$ με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του μαγγανίου $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 2.43.

Στο διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε αρχικά την εμφάνιση μιας ενδόθερμης καμπύλης με δύο μέγιστα σε θερμοκρασία 270°C και 300°C περίπου και στη συνέχεια μια εξώθερμη καμπύλη σε θερμοκρασία 403°C περίπου ακολουθούμενη από την σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματός μας. Αυτό αποδίδεται στην απόσπαση των οργανικών ομάδων του συμπλόκου. Η συνολική απώλεια βάρους υπολογίζεται ότι αντιστοιχεί σε ποσοστό 12.05% και βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με εκείνο της στοιχειακής ανάλυσης (11.9%).



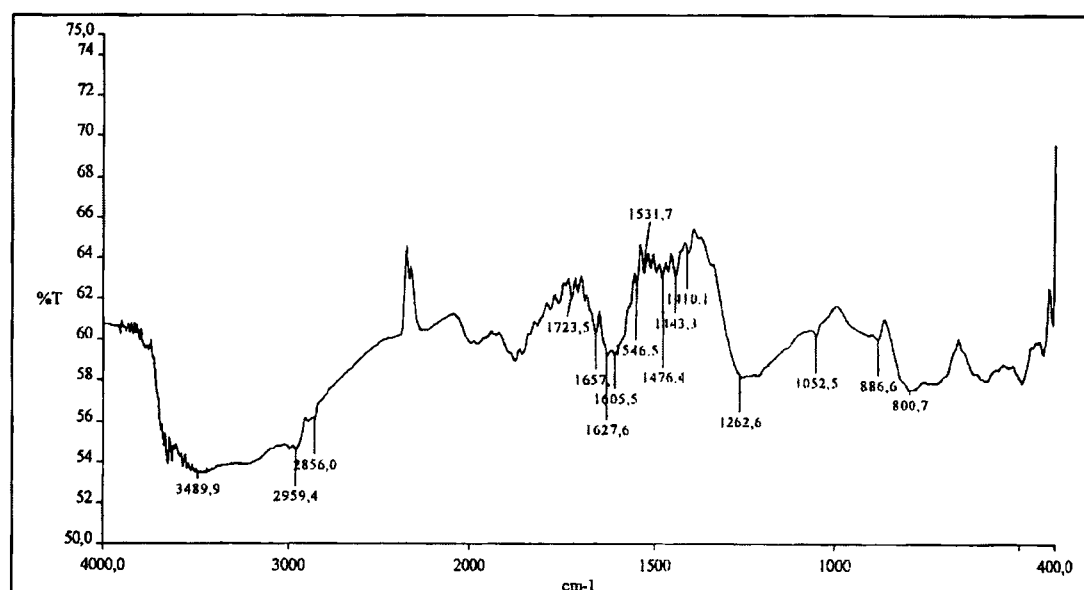
Σχήμα 2.43. Η TG-DTA καμπύλη του υποστηριγμένου συμπλόκου του μαγγανίου $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$.

➤ Φασματοσκοπία υπερόθρου

Το φάσμα υπερόθρου του υποστηριγμένου συμπλόκου $Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$ ελήφθη στην περιοχή $4000-370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 2.44. Στο πίνακα 2.19 δίνονται οι συχνότητες κάποιων χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2]$ καθώς και οι αποδόσεις τους.

Πίνακας 2.19. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2]$.

	$\nu(C-H)$	$\nu(C=O)$	$\nu(C-N)$	$(COO)_2$	$(COO)_2$	$\nu(C-O)$	$Si-O-Si$
$[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2]$	2959	1703	1628	1546	1410	1390	1262
$(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n$							1103
SiO_2							887



Σχήμα 2.44. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2]$

Η κορυφή του υποστηριγμένου συμπλόκου που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O στο σύμπλοκο του μαγγανίου εμφανίζεται στα 1703 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 42 cm^{-1} σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αλλά μη συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη. Αυτό υποδηλώνει ισχυρή ένταξη του μαγγανίου στα άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη. Η κορυφή του υποστηριγμένου συμπλόκου που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού εμφανίζεται στα 1628 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 17 cm^{-1} σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αλλά μη συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη. Η μετατόπισή της προς μεγαλύτερες συχνότητες είναι μάλλον αναμενόμενη καθώς αναφέρεται ότι σε ακινητοποιημένα σύμπλοκα ο δεσμός αυτός μετατοπίζεται γενικά προς μεγαλύτερες συχνότητες [281,285, 289].

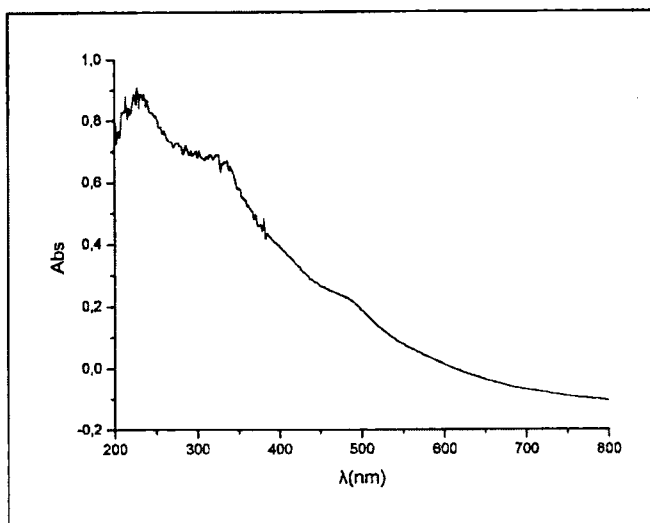
Η συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας του οξικού ανιόντος $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1546 cm^{-1} , ενώ η ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1410 cm^{-1} [16,20]. Η διαφορά συμμετρικής και ασύμμετρης δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας είναι 136 cm^{-1} , τιμή που βρίσκεται σε συμφωνία με τη διδοντική χηλική συμπλοκοποίηση του καρβοξυλικού υποκαταστάτη [294,295].

Η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C-O})$ είναι μετατοπισμένη στο υποστηριγμένο σύμπλοκο προς μικρότερες συχνότητες και εμφανίζεται στα 1390 cm^{-1} , ενώ οι δονήσεις τάσεως του δεσμού C-H εμφανίζονται στα 2959 και 2856 cm^{-1} .

Τέλος οι δονήσεις στα 1262 , 1103 και στα 887 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si, στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2]$ που δίνεται στο σχήμα 2.45, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (DRS).



Σχήμα 2.45. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$.

Στο φάσμα αυτό παρατηρούμε ότι η ταινία, που στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 323nm και αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις, τώρα μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 333nm. Η ταινία στα 231 nm αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου.

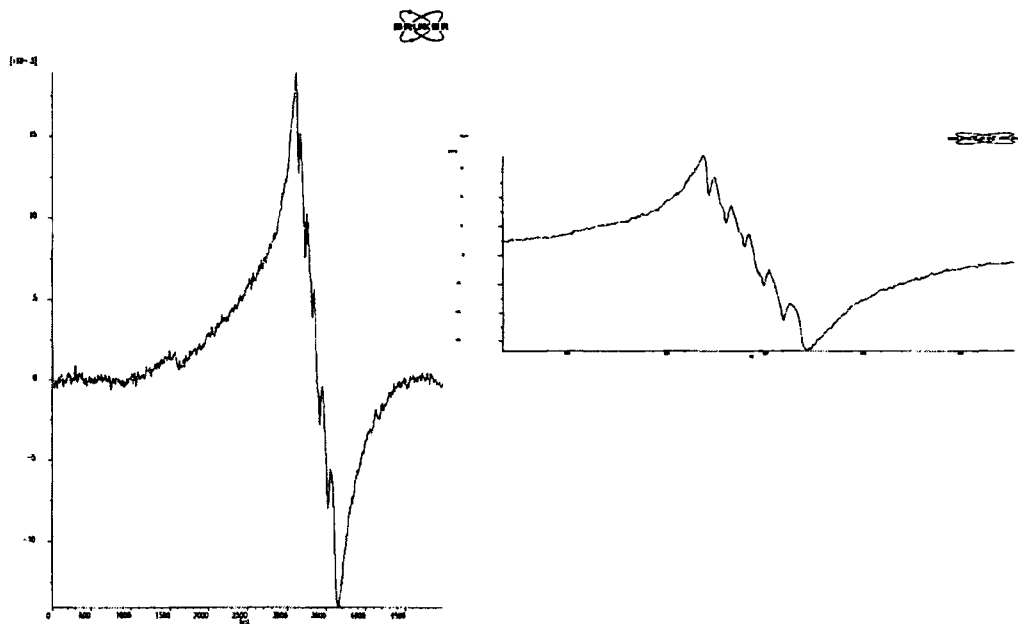
Το υποστηριγμένο σύμπλοκο $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ δίνει μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 489 nm ίδια με αυτή του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη και αποδίδεται σε μεταφορά φορτίου στον υποκαταστάτη.

Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι και στο παρόν ακινητοποιημένο σύμπλοκο με μαγγάνιο οι απορροφήσεις εντοπίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τις αντίστοιχες απορροφήσεις των μη-ακινητοποιημένων μεταλλικών συμπλόκων αλλά και σε σχέση με τον ελεύθερο ακινητοποιημένο υποκαταστάτη [280,281,285].

➤ Μελέτη με φασματοσκοπία EPR

Το EPR φάσμα σκόνης του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ φαίνεται στο σχήμα 2.46. Πρόκειται για ένα τυπικό φάσμα ενός μαγνητικά αραιωμένου Mn^{2+} υποδεικνύοντας ότι τα μεταλλικά

κέντρα είναι ομογενώς κατανεμημένα πάνω στην επιφάνεια silica. Χαρακτηρίζεται από μια ευρεία παράγωγο σε $g \sim 2$ με υπέρθεση έξι ομάδων υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων (βλ. ένθετο) και αποδίδεται σε μονοπυρηνικά ιόντα μαγγανίου με ρομβική συμμετρία [286-288].



Σχήμα 2.46. Φάσμα EPR σε στερεή κατάσταση του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2]$.

Δ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με $Cu(II)$, $[Cu_2Cl_4(C_{32}H_{54}N_4O_3SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2]$

Το τροποποιημένο υλικό $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$ αντιδρά με $CuCl_2$ σε διάλυμα $MeOH$ και θερμοκρασία δωματίου. Το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση.

Η αναλογία μετάλλου/οργανικού υποκαταστάτη είναι ίση με 2/1.

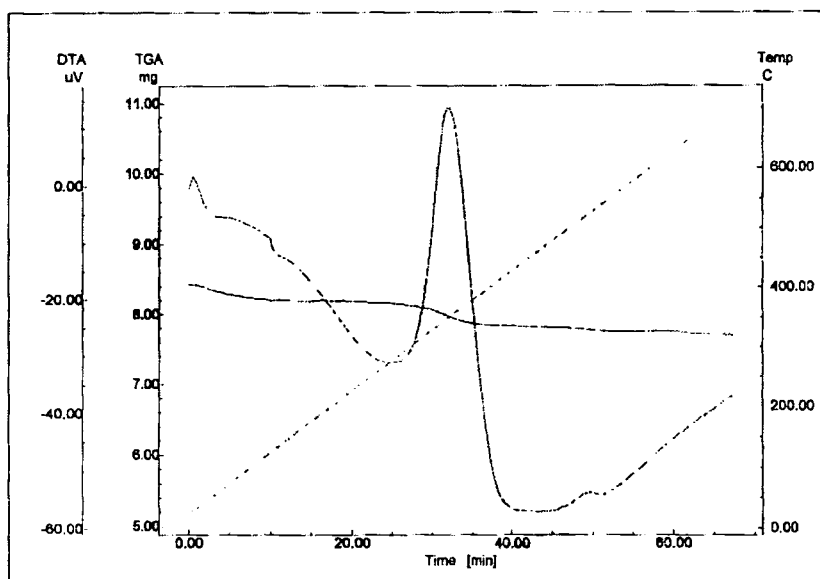
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Cu_2Cl_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n] \cdot xSiO_2$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 4.02%, H: 0.56% και N: 0.59%, απ' όπου υπολογίσθηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του υποστηριγμένου συμπλόκου ανέρχεται στα 8.5 %.

➤ Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Cu_2Cl_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n] \cdot xSiO_2$ με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του χαλκού $[Cu_2Cl_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n] \cdot xSiO_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 2.47.



Σχήμα 2.47. Η TG-DTA καμπύλη του υποστηριγμένου συμπλόκου του χαλκού $[Cu_2Cl_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n] \cdot xSiO_2$.

Στο διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε αρχικά την εμφάνιση μιας ευρείας ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 275°C περίπου και στη συνέχεια μιας ισχυρά εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 350°C περίπου ακολουθούμενη από την

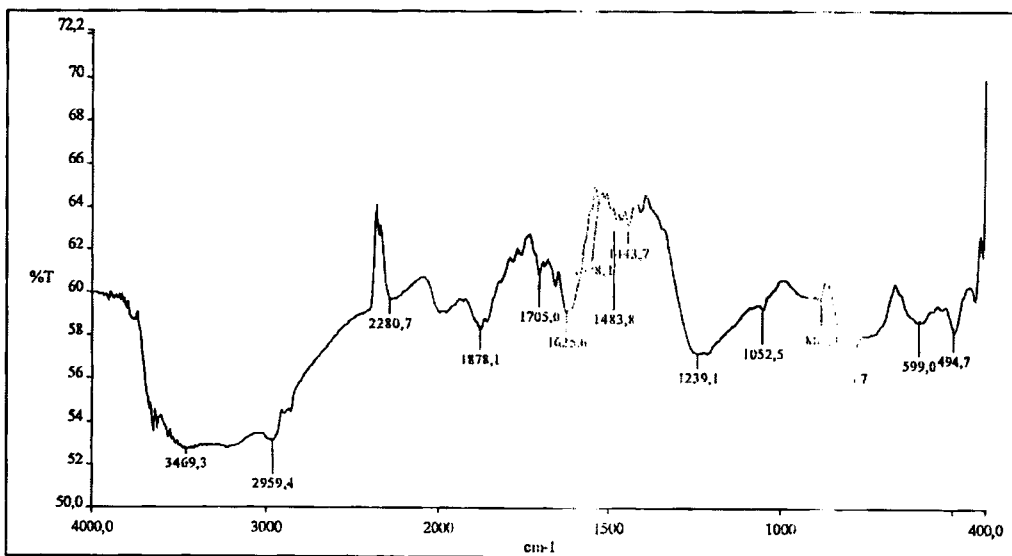
σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείματός μας. Αυτό αποδίδεται στην αποχώρηση των οργανικών ομάδων του υποκαταστάτη που βρίσκονται στην επιφάνεια της σίλικας. Η συνολική απώλεια βάρους ανέρχεται σε ποσοστό 8.63% και βρίσκεται σε συμφωνία με εκείνο που βρέθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση (8.5%).

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Στο πίνακα 2.20 δίνονται οι συχνότητες χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$ καθώς και οι αποδόσεις τους [280,281]. Το φάσμα DRIFT του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$ ελήφθη στην περιοχή $4000\text{-}370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 2.48.

Πίνακας 2.20. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου χαλκού $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$.

Διάσταση	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-C})$	Si-O-Si
$[\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3]$					1239
$[\text{SiO}_{3/2}]_n$	2959	1705	1626	1400	1102
					883



Σχήμα 2.48. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$.

Η κορυφή του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O στο υποστηριγμένο σύμπλοκο του με χαλκό εμφανίζεται στα 1705 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες κατά 44 cm^{-1} . Αυτό υποδεικνύει την ισχυρή ένταξη του χαλκού στα κετο-άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη. Αναφέρεται ότι σε ακινητοποιημένα σύμπλοκα ο δεσμός αυτός συχνά μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες συχνότητες [281,285]. Παράλληλα η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού του ακινητοποιημένου αλλά μη συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη (1610 cm^{-1}) μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες συχνότητες στο υποστηριγμένο σύμπλοκο του χαλκού (1626 cm^{-1}), υποδηλώνοντας και πάλι ότι ο χαλκός εντάσσεται και στα ιμινικά άζωτα του υποκαταστάτη.

Η κορυφή στα 1484 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού C-H ενώ η κορυφή στα 1528 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του διπλού δεσμού C=C. Η απορρόφηση στα 1400 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O, ενώ η κορυφή στα 2959 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις τάσεως των δεσμών C-H.

Τέλος οι δονήσεις στα 1239 , 1102 και στα 883 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα.

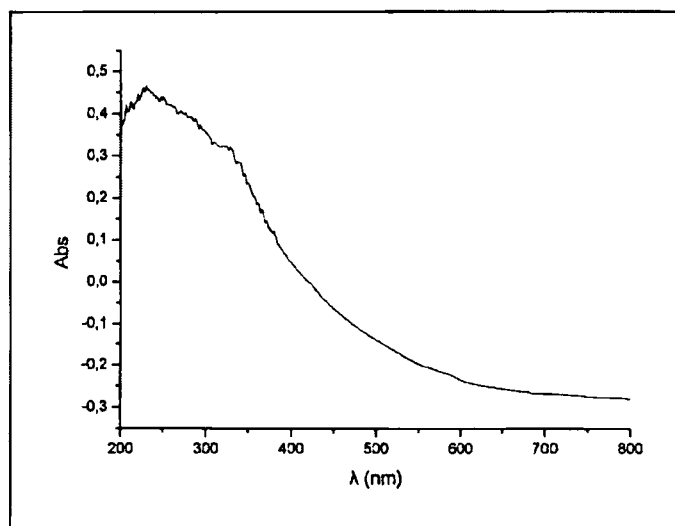
➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$ που δίνεται στο σχήμα 2.49, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (diffuse reflectance).

Στο φάσμα UV-Vis του υποστηριγμένου συμπλόκου παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 325 nm και αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις, είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 333 nm . Η ταινία στα 226 nm αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου [281,285].

Στην περιοχή ορατού του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$, παρατηρούμε την εμφάνιση ασθενούς ταινίας, στα 690 nm , η οποία αποδίδεται στις απλά απαγορευμένες d-d μεταπτώσεις των ιόντων Cu (II) και η οποία ευθύνεται για το ασθενές χρώμα του υλικού ενώ η

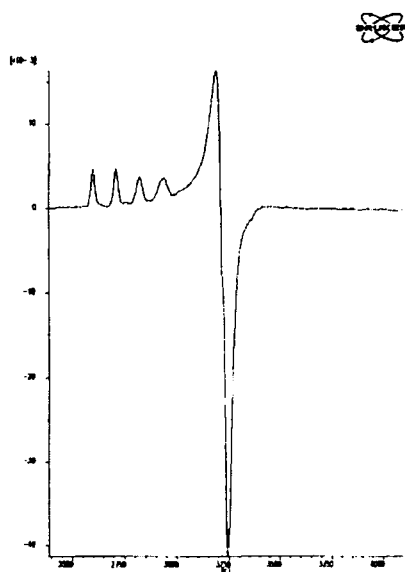
ταινία στα 489 nm αποδίδεται σε μεταφορά φορτίου στον ακινητοποιημένο υποκαταστάτη.



Σχήμα 2.49. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$.

➤ Μελέτη με φασματοσκοπία EPR

Το EPR φάσμα σκόνης του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$ φαίνεται στο σχήμα 2.50. Πρόκειται για ένα τυπικό φάσμα ενός μαγνητικά αραιωμένου Cu^{2+} υποδεικνύοντας ότι τα μεταλλικά κέντρα είναι ομογενώς κατανεμημένα πάνω στην επιφάνεια silica. Είναι τυπικό σήμα EPR Cu^{2+} με αξονική συμμετρία και υπέρλεπτη αλληλεπίδραση 106 Gauss ενδεικτική για μονοπυρηνικά σύμπλοκα χαλκού [217] με πιθανή απόσταση των δύο κέντρων χαλκού περίπου ίση με 8 Å.



Σχήμα 2.50. Φάσμα EPR σε στερεή κατάσταση του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$.

Ε. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Cu(II) , $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$

Το τροποποιημένο υλικό $(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ αντιδρά με $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ σε μεθανολικό διάλυμα και θερμοκρασία δωματίου. Το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση.

Η αναλογία μετάλλου/οργανικού υποκαταστάτη είναι ίση με 2/1.

Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$.

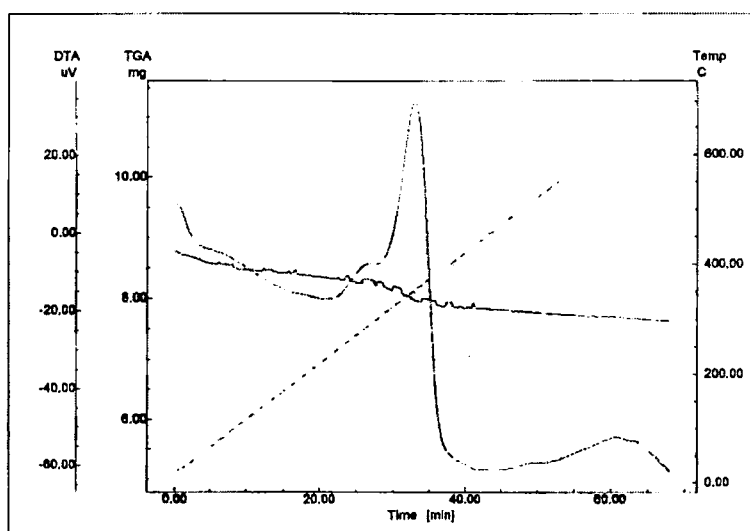
➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 6.62%, H: 0.91% και N: 0.77%, απ' όπου υπολογίσθηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του υποστηριγμένου συμπλόκου ανέρχεται στα 12.5 %.

➤ **Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot x\text{SiO}_2$ με θερμική ανάλυση**

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του χαλκού $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot x\text{SiO}_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 2.51.

Στο διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε την εμφάνιση μιας ισχυρά εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 350°C περίπου που ακολουθείται από σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματος. Αυτό οφείλεται στην αποδόμηση των οργανικών ομάδων του συμπλόκου. Η συνολική απώλεια βάρους ανέρχεται σε ποσοστό 12.9 % και βρίσκεται σε συμφωνία με εκείνο που βρέθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση (12.5%).



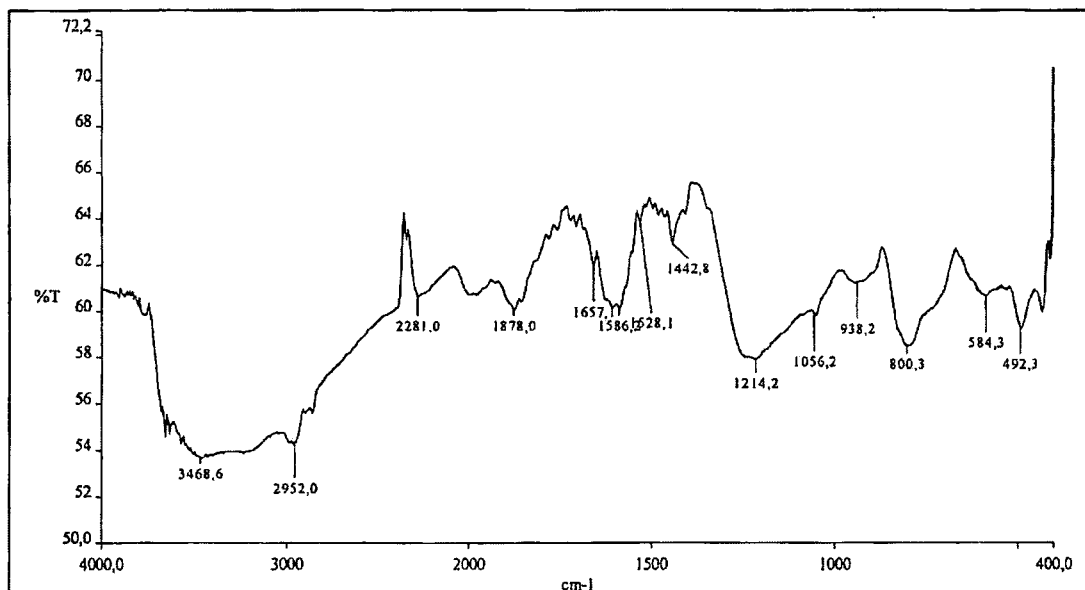
Σχήμα 2.51. Η TG-DTA καμπύλη του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot x\text{SiO}_2$.

➤ **Φασματοσκοπία υπερύθρου**

Στο πίνακα 2.21 δίνονται οι συχνότητες χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot x\text{SiO}_2$ καθώς και οι αποδόσεις τους [280,281,294]. Το φάσμα DRIFT του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot x\text{SiO}_2$ ελήφθη στην περιοχή 4000-370 cm^{-1} , και παρουσιάζεται στο σχήμα 2.52.

Πίνακας 2.21. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$

Ενώση	ν_{sym}		ν_{as}		$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	Si-O-Si
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$(\text{COO})_2$	$(\text{COO})_2$			
$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$							1214
$(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$	1700	1657	1586	1443	1528	1395	1056
							800



Σχήμα 2.52. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$

Η κορυφή του υποστηριγμένου συμπλόκου που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O στο σύμπλοκο του μαγγανίου εμφανίζεται στα 1700 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 39 cm^{-1} σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αλλά μη συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη. Αυτό υποδηλώνει ισχυρή ένταξη του χαλκού στα άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη. Η κορυφή του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού (1611 cm^{-1}) στο σύμπλοκο του χαλκού εμφανίζεται στα 1657 cm^{-1} , πράγμα που υποδηλώνει ότι ο χαλκός εντάσσεται και στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη. Η μετατόπισή της προς μεγαλύτερες συχνότητες είναι μάλλον αναμενόμενη καθώς αναφέρεται ότι σε ακινητοποιημένα

σύμπλοκα ο δεσμός αυτός μετατοπίζεται γενικά προς μεγαλύτερες συχνότητες [281,285].

Η συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας του οξικού ανιόντος ν_{sym} (COO^-) εμφανίζεται στα 1586 cm^{-1} , ενώ η ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ν_{as} (COO^-) εμφανίζεται στα 1443 cm^{-1} . Η διαφορά συμμετρικής και ασύμμετρης δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας είναι 143 cm^{-1} τιμή που υποεικνύει διδοντική χηλική συμπλοκοποίηση του καρβοξυλικού υποκαταστάτη [294].

Η κορυφή στα 1395 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O ενώ η κορυφή στα 1528 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση τάσης του διπλού δεσμού C=C. Τέλος η κορυφή στα 2952 cm^{-1} αποδίδεται σε δόνηση τάσης των δεσμών C-H.

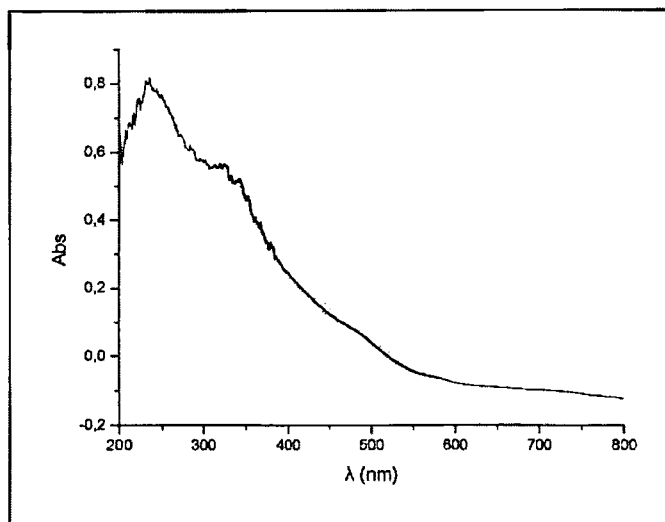
Τέλος οι δονήσεις στα 1214 , 1056 και στα 800 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si, στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$ που δίνεται στο σχήμα 2.53, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (diffuse reflectance).

Στο φάσμα UV-Vis του υποστηριγμένου συμπλόκου παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 323 nm και αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις, είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 330 nm . Η ταινία στα 235 nm αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου.

Στην περιοχή ορατού του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$, παρατηρούμε την εμφάνιση ασθενούς ταινίας, στα 669 nm , η οποία αποδίδεται στις απλά απαγορευμένες d-d μεταπτώσεις των ιόντων Cu (II) και η οποία ευθύνεται για το ασθενές χρώμα του υλικού ενώ η ταινία στα 489 nm αποδίδεται σε μεταφορά φορτίου στον ακινητοποιημένο υποκαταστάτη [281,285].



Σχήμα 2.53. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$.

ΣΤ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Fe(III), $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$

Το τροποποιημένο υλικό $(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ αντιδρά με FeCl_2 σε διάλυμα MeOH , θερμοκρασία δωματίου και ατμόσφαιρα οξυγόνου (δηλ. ανοικτό στον αέρα). Το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση. Η γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού υποκαταστάτη είναι ίση με 2/1.

Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$

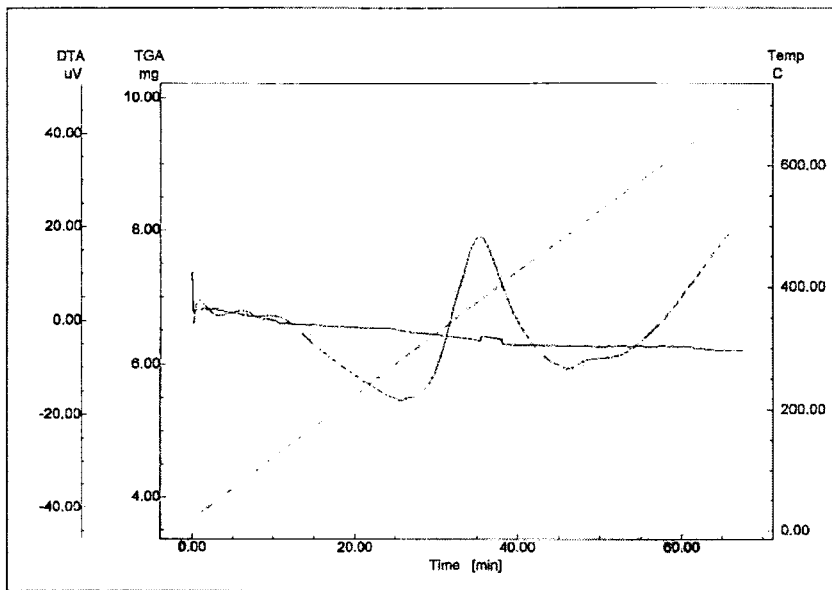
➤ **Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης**

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 3.85%, H: 0.54% και N: 0.56%, απ' όπου υπολογίστηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους του υποστηριγμένου συμπλόκου ανέρχεται στο 8.0 %.

➤ **Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου υποκαταστάτη $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$ με θερμική ανάλυση**

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του σιδήρου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 2.54.

Στο διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε αρχικά την εμφάνιση μιας ευρείας ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 283°C περίπου και στη συνέχεια μιας εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 378°C περίπου ακολουθούμενη από την σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματός μας. Αυτό αποδίδεται στην αποχώρηση των οργανικών ομάδων του υποκαταστάτη που βρίσκονται στην επιφάνεια της σίλικας. Η συνολική απώλεια βάρους ανέρχεται σε ποσοστό 8.12 % και βρίσκεται σε συμφωνία με εκείνο που βρέθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση (8.0%).



Σχήμα 2.54. Η TG-DTA καμπύλη του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$.

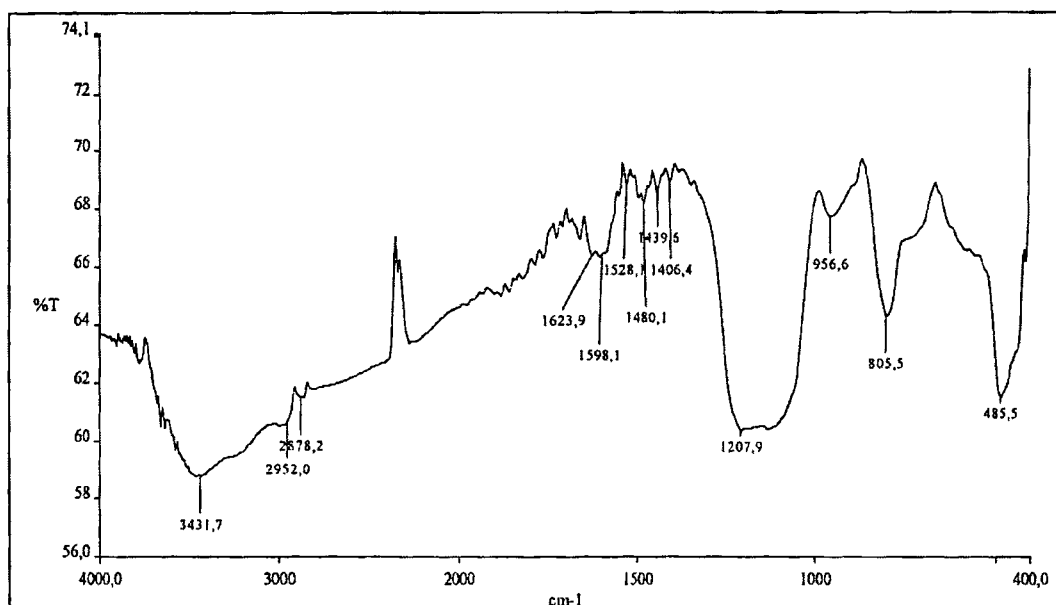
➤ **Φασματοσκοπία υπερέθρου**

Στο πίνακα 2.22 δίνονται οι συχνότητες χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$

καθώς και οι αποδόσεις τους [280,281]. Το φάσμα DRIFT του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot x\text{SiO}_2$ ελήφθη στην περιοχή $4000\text{-}370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 2.55.

Πίνακας 2.22. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου του σιδήρου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot x\text{SiO}_2$.

Ενώση	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	Si-O-Si
$[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot x\text{SiO}_2$	1706	1650	1528	1406	1208
					1102
					805



Σχήμα 2.55. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot x\text{SiO}_2$.

Η κορυφή του ακινητοποιημένου και συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{C}=\text{O}$ στο υποστηριγμένο σύμπλοκό του με σίδηρο εμφανίζεται στα 1706 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 26 cm^{-1} . Αυτό υποδεικνύει την ισχυρή ένταξη του σιδήρου στα κετο-άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη. Αναφέρεται ότι σε ακινητοποιημένα σύμπλοκα ο δεσμός αυτός συχνά μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες συχνότητες [281,285]. Παράλληλα η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης

του ιμινικού δεσμού του ακινητοποιημένου αλλά μη συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη (1610cm^{-1}) μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες συχνότητες στο υποστηριγμένο σύμπλοκο του χαλκού (1650cm^{-1}), υποδηλώνοντας και πάλι ότι ο σίδηρος εντάσσεται και στα ιμινικά άτομα αζώτου του υποκαταστάτη.

Η κορυφή στα 1480cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού C-H, ενώ η κορυφή στα 1528cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του διπλού δεσμού $\nu(\text{C}=\text{C})$. Η απορρόφηση στα 1406cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O, ενώ οι κορυφές στα 2952 και 2878cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσεως των δεσμών C-H.

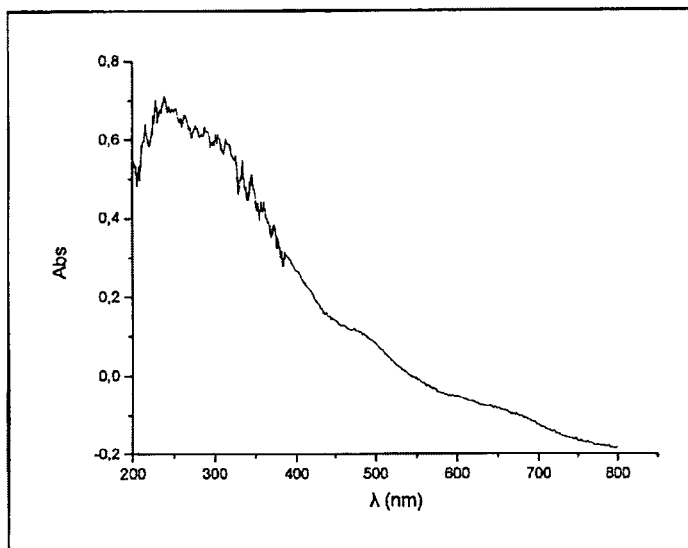
Τέλος οι δονήσεις στα 1208 , 1102 και στα 805cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si, στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot x\text{SiO}_2$ που δίνεται στο σχήμα 2.56, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (diffuse reflectance).

Στο φάσμα UV-Vis του υποστηριγμένου συμπλόκου παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 323nm και αποδίδεται σε $\pi\rightarrow\pi^*$ μεταπτώσεις, είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 326nm . Η ταινία στα 239nm αποδίδεται σε $\pi\rightarrow\pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου.

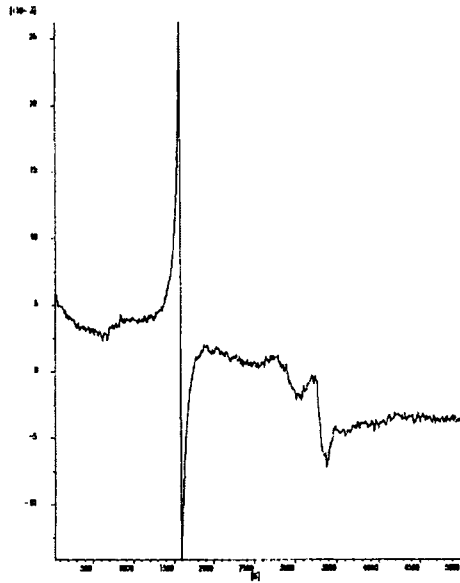
Στην περιοχή ορατού του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot x\text{SiO}_2$, η ταινία στα 489nm αποδίδεται σε μεταφορά φορτίου στον ακινητοποιημένο υποκαταστάτη [279,281].



Σχήμα 2.56. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση(DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$.

➤ Μελέτη με φασματοσκοπία EPR

Το EPR φάσμα σκόνης του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$ φαίνεται στο σχήμα 2.57. Πρόκειται για ένα τυπικό φάσμα ενός μαγνητικά αραιωμένου δείγματος υποδεικνύοντας ότι τα μεταλλικά κέντρα είναι ομογενώς διασκορπισμένα πάνω στην επιφάνεια silica. Χαρακτηρίζεται από μια παράγωγο σε $g \sim 4.3$ και από μια άλλη ασθενέστερη σε $g \sim 9$ που αποδίδονται σε ιόντα σιδήρου υψηλού spin Fe^{+3} ($S=5/2$) συνδεδεμένα με ασθενείς υποκαταστάτες, με ρομβική συμμετρία. Τα ασθενή σήματα σε $g \sim 2.3$, $g \sim 2.0$ και $g \sim 1.9$ είναι ενδεικτικά για ιόντα σιδήρου χαμηλού spin Fe^{+3} ($S=1/2$) συνδεδεμένα με ισχυρούς υποκαταστάτες ή για ιόντα σιδήρου Fe^{2+} ($S=2$)- Fe^{3+} ($S=5/2$) που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους [298,302].



Σχήμα 2.57. Φάσμα EPR σε στερεή κατάσταση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Fe(II), $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$.

Z. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_B με Fe(II), $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$

Το τροποποιημένο υλικό $(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ αντιδρά με $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ σε διάλυμα MeOH, θερμοκρασία δωματίου και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου καθώς αφήνεται να αντιδρά στον αέρα. Το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση.

Η γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού υποκαταστάτη είναι ίση με 2/1.

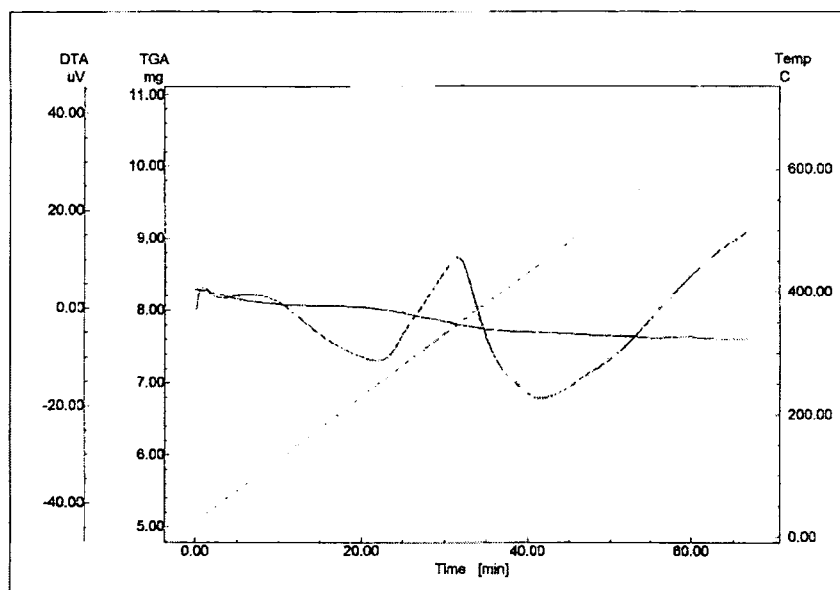
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$.

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 5.63%, H: 0.77% και N: 0.66%, απ' όπου υπολογίσθηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του τροποποιημένου υλικού ανέρχεται στα 10.5%.

➤ **Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$ με θερμική ανάλυση**

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του σιδήρου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 2.58.



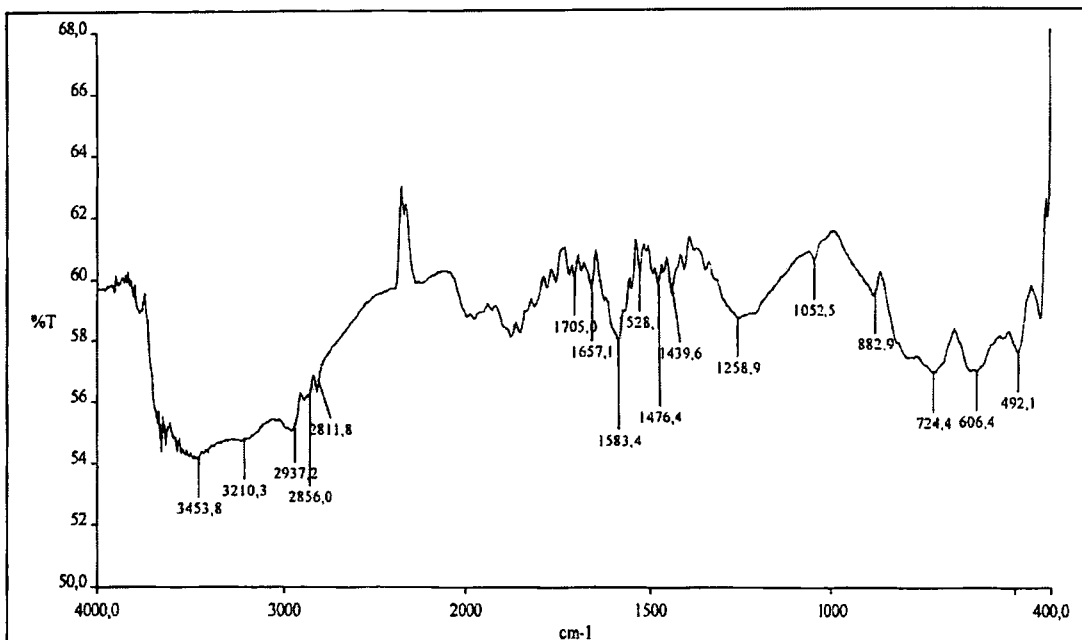
Σχήμα 2.58. Η TG-DTA καμπύλη του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$.

Στο παραπάνω διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε αρχικά την εμφάνιση μιας ευρείας ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 250°C περίπου και στη συνέχεια μιας ισχυρά εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 350°C περίπου ακολουθούμενη από την σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματός μας. Αυτό αποδίδεται στην αποχώρηση των οργανικών ομάδων του συμπλόκου. Η συνολική απώλεια βάρους ανέρχεται σε ποσοστό 10.8% και βρίσκεται σε συμφωνία με εκείνο που βρέθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση (10.5%).

➤ **Φασματοσκοπία υπερύθρου**

Στο πίνακα 2.23 δίνονται οι συχνότητες χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-$

$\text{SiO}_{3/2}]_n \cdot x\text{SiO}_2$ καθώς και οι αποδόσεις τους [280,281,294]. Το φάσμα DRIFT του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$ ελήφθη στην περιοχή $4000\text{-}370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 2.59.



Σχήμα 2.59. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$

Πίνακας 2.23. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$

Ένωση	ν_{sym}		ν_{as}		$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	Si-O-Si
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	(COO^-)	(COO^-)			
$[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$	1705	1657	1583	1476	1528	1400	1258, 1052, 883

Η κορυφή του υποστηριγμένου συμπλόκου που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{C}=\text{O}$ στο σύμπλοκο του μαγγανίου εμφανίζεται στα 1705 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 44 cm^{-1} σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αλλά μη συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη. Αυτό υποδηλώνει ισχυρή ένταξη του σιδήρου στα άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη. Η μετατόπισή

της προς μεγαλύτερες συχνότητες είναι μάλλον αναμενόμενη καθώς αναφέρεται ότι σε ακινητοποιημένα σύμπλοκα ο δεσμός αυτός μετατοπίζεται γενικά προς μεγαλύτερες συχνότητες [281,285].

Η κορυφή του υποστηριγμένου συμπλόκου που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού εμφανίζεται στα 1657 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες κατά 46 cm^{-1} σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη. Η συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας του οξικού ανιόντος $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1583 cm^{-1} , ενώ η ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1440 cm^{-1} . Η διαφορά συμμετρικής και ασύμμετρης δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας είναι 143 cm^{-1} τιμή που βρίσκεται σε συμφωνία με διδοντική χηλική συμπλοκοποίηση του καρβοξυλατο-υποκαταστάτη [294].

Η κορυφή στα 1400 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O, ενώ εκείνη στα 1528 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση τάσης του διπλού δεσμού $\nu(\text{C}=\text{C})$. Οι κορυφές στα 2856 και 2937 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσεως του δεσμού C-H.

Τέλος οι δονήσεις στα 1257 , 1052 και στα 882 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si, στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα.

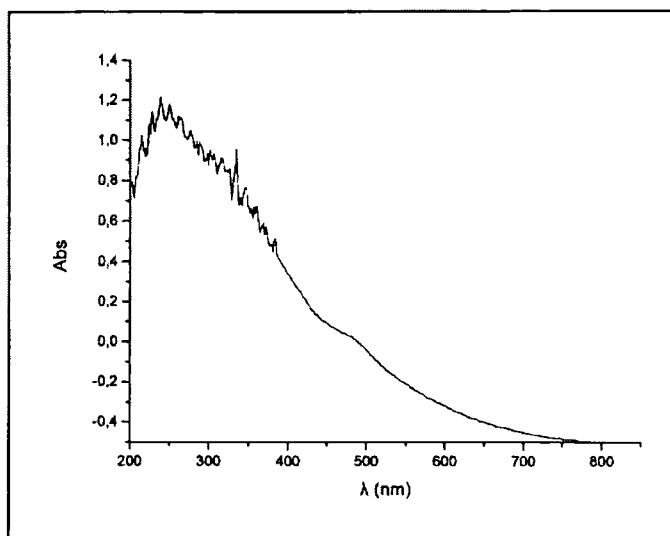
➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$ που δίνεται στο σχήμα 2.60, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (diffuse reflectance).

Στο φάσμα UV-Vis του υποστηριγμένου συμπλόκου παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 323 nm και αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις, είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 334 nm . Η ταινία στα 238 nm αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του φαινολικού δακτυλίου [279-281].

Στην περιοχή ορατού του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$, παρατηρούμε την εμφάνιση ασθενούς ταινίας, στα 488 nm και αποδίδεται σε μεταφορά φορτίου στον ακινητοποιημένο

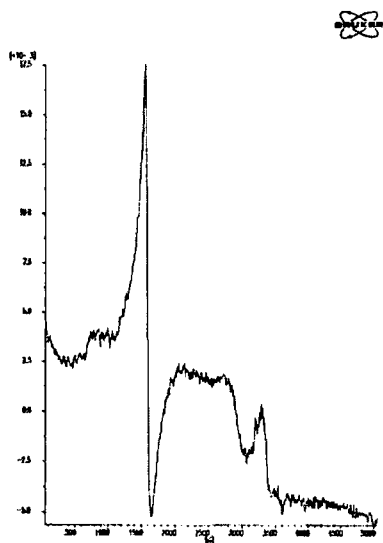
υποκαταστάτη. Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι και στο παρόν ακινητοποιημένο σύμπλοκο με σίδηρο οι απορροφήσεις εντοπίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τις αντίστοιχες απορροφήσεις των μη ακινητοποιημένων μεταλλικών συμπλόκων αλλά και σε σχέση με τον ακινητοποιημένο, μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη L_B .



Σχήμα 2.60. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Fe_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n] \cdot xSiO_2$.

➤ Μελέτη με φασματοσκοπία EPR

Το EPR φάσμα σκόνης του συμπλόκου $[Fe_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n] \cdot xSiO_2$ φαίνεται στο σχήμα 2.61. Πρόκειται για ένα τυπικό φάσμα ενός μαγνητικά αραιωμένου δείγματος υποδεικνύοντας ότι τα μεταλλικά κέντρα είναι ομογενώς διασκορπισμένα πάνω στην επιφάνεια silica. Χαρακτηρίζεται από μια ευρεία παράγωγο σε $g \sim 4.3$ και από μια άλλη ασθενέστερη σε $g \sim 9$ που αποδίδονται σε ιόντα σιδήρου υψηλού spin Fe^{+3} ($S=5/2$) συνδεδεμένα με ασθενείς υποκαταστάτες, με ρομβική συμμετρία. Τα ασθενή σήματα σε $g \sim 2.3$, $g \sim 2.0$ και $g \sim 1.9$ είναι ενδεικτικά για ιόντα σιδήρου χαμηλού spin Fe^{+3} ($S=1/2$) συνδεδεμένα με ισχυρούς υποκαταστάτες ή για ιόντα σιδήρου Fe^{2+} ($S=2$)- Fe^{3+} ($S=5/2$) που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους [298,302].



Σχήμα 2.61. Φάσμα EPR σε στερεή κατάσταση του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$.

3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη L_{Γ} και των μεταλλικών συμπλόκων του.

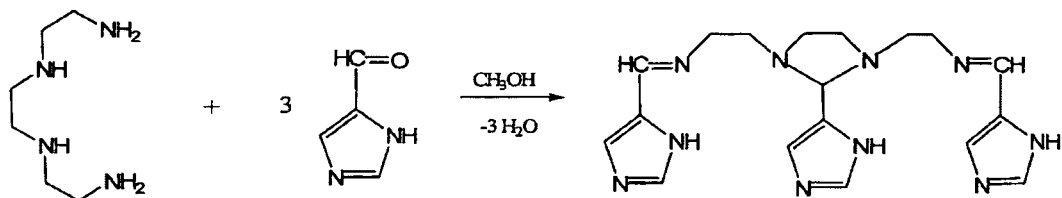
Ακινητοποίηση του ίδιου υποκαταστάτη σε επιφάνεια silica και συμπλοκοποίησή του με μεταλλικά ιόντα.

3.1 Σύνθεση του υποκαταστάτη L_{Γ} και των συμπλόκων του με Mn(II), Cu(II) και Fe(III).

A. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $C_{18}H_{24}N_{10}$ (L_{Γ}).

Αντίδραση συμπύκνωσης σε διάλυμα MeOH, τριαιθυλενοτετραμίνης και 4-μιδαζολικής αλδεϋδης με αναλογία 1:3 σε θερμοκρασία δωματίου, οδηγεί στο σχηματισμό του οργανικού υποκαταστάτη L_{Γ} . Η αντίδραση παρασκευής του φαίνεται στο σχήμα 3.1. Ο αναφερόμενος υποκαταστάτης L_{Γ} χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή και θερμική ανάλυση, φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), υπεριώδους (UV), πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (1H , ^{13}C -NMR) και μάζης (ESI-MS).

Απόδοση : 71%, Σ.Τ.: 72-75°C.



Σχήμα 3.1. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $C_{18}H_{24}N_{10}$ (L_{Γ}).

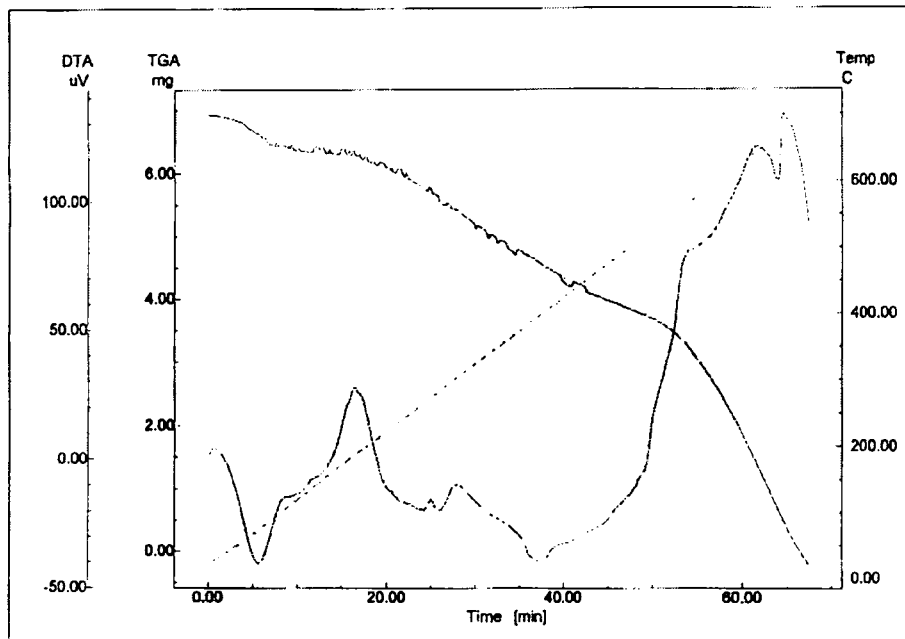
Χαρακτηρισμός του Υποκαταστάτη $C_{18}H_{24}N_{10}$ (L_{Γ}).

➤ Αποτελέσματα Στοιχειακής Ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν, C 55.0%, H 7.1%, N 34.4%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $C_{18}H_{24}N_{10} \cdot CH_3OH$ δίνει, C 55.3%, H 6.8%, N 34.0%.

➤ Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη με θερμική ανάλυση

Το TG-DTA διάγραμμα του υποκαταστάτη, σχήμα 3.1, καταγράφηκε στην περιοχή θερμοκρασιών από 20-700°C με ροή ξηρού αζώτου.



Σχήμα 3.1 TG-DTA διάγραμμα του υποκαταστάτη $C_{18}H_{24}N_{10}$ (Lr)

Στο διάγραμμα TG-DTA του παραπάνω υποκαταστάτη παρατηρείται η ύπαρξη μιας ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία έως και 62°C περίπου που αντιστοιχεί σε μικρή απώλεια βάρους της τάξης του 4.6 % (Θεωρ., 4.5 %). Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε αποχώρηση ενός μορίου μεθανόλης. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του υποκαταστάτη βρίσκονται σε συμφωνία με τη στοιχειακή ανάλυσή του που υποδείκνυε επίσης την ύπαρξη ενός μορίου μεθανόλης.

Στο θερμογράφημα αυτό εμφανίζεται μια ενδόθερμη καμπύλη σε θερμοκρασία 72°C που αντιστοιχεί στο σημείο τήξης του υποκαταστάτη. Από τη θερμοκρασία αυτή και πάνω αρχίζει η θερμική διάσπαση της ουσίας με την εμφάνιση μιας ευρείας εξώθερμης καμπύλης πολλών σταδίων και την σταδιακή ελάττωση του βάρους της λόγω της διάσπασης οργανικών ομάδων.

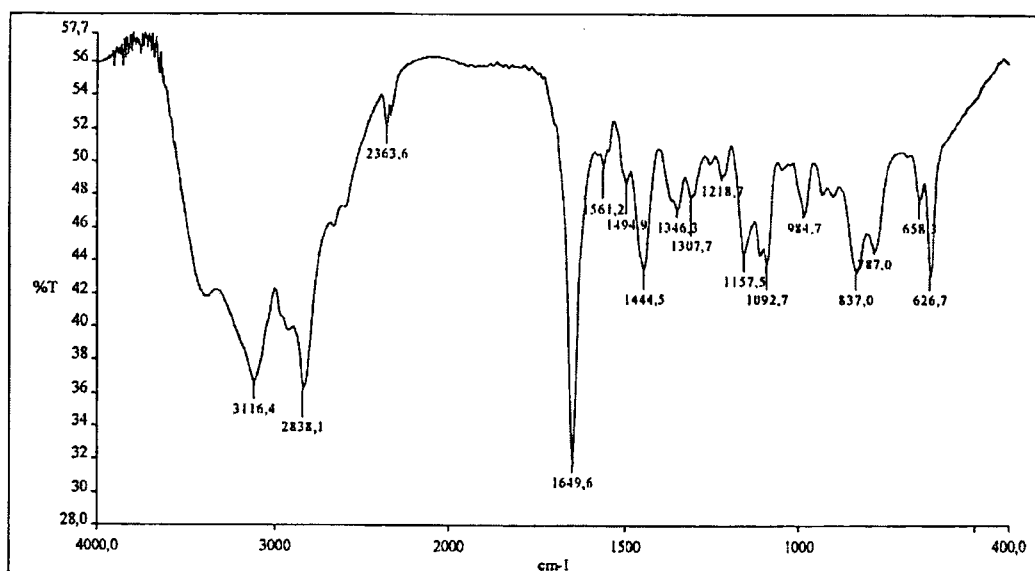
➤ Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη L_Γ παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2. Στον πίνακα 3.1 παραθέτουμε τις συχνότητες κάποιων χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος IR του υποκαταστάτη καθώς και τις αποδόσεις τους. Οι αποδόσεις των κορυφών αυτών στηρίζονται σε βιβλιογραφικά δεδομένα [290,299-301].

Ο σχηματισμός της βάσης του Schiff, υποδεικνύεται από την εμφάνιση μιας κορυφής στα 1650 cm⁻¹ που αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού C=N. Η κορυφή στα 1561 cm⁻¹ αποδίδεται στην δόνηση κάμψης του δεσμού NH, ενώ η δόνηση τάσης του ίδιου δεσμού εμφανίζεται στα 3116 cm⁻¹. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2915 και 2838 cm⁻¹ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H. Η κορυφή στα 1495 cm⁻¹ αποδίδεται στη δόνηση τάσης του διπλού δεσμού C=C ενώ η κορυφή στα 1444 cm⁻¹ αποδίδεται σε σκελετικές δονήσεις των μιδαζολικών δακτυλίων. Τέλος η κορυφή στα 627 cm⁻¹ αποδίδεται στην δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου της ομάδας NH.

Πίνακας 3.1. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του οργανικού υποκαταστάτη C₁₈H₂₄N₁₀ (L_Γ).

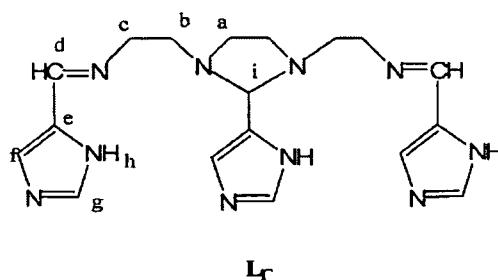
Ενώση	ν(NH)	ν(C-H)	ν(C=N)	δ(NH)	ν(C=C)	δ(NH)
C ₁₈ H ₂₄ N ₁₀	3116	2915, 2838	1650	1561	1495	627



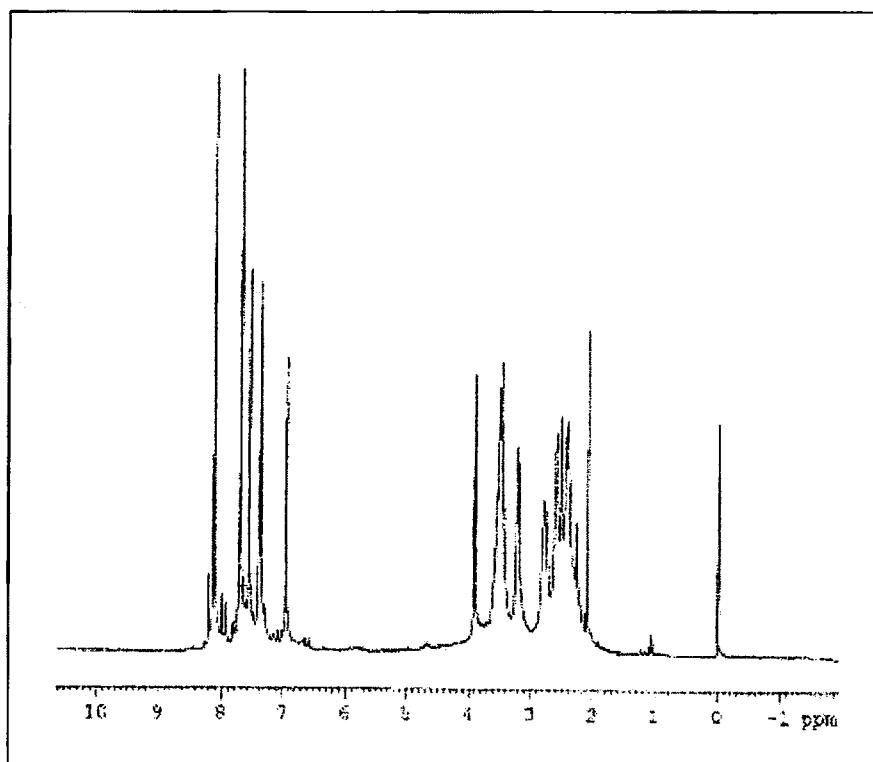
Σχήμα 3.2. Φάσμα IR του οργανικού υποκαταστάτη C₁₈H₂₄N₁₀.

➤ Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

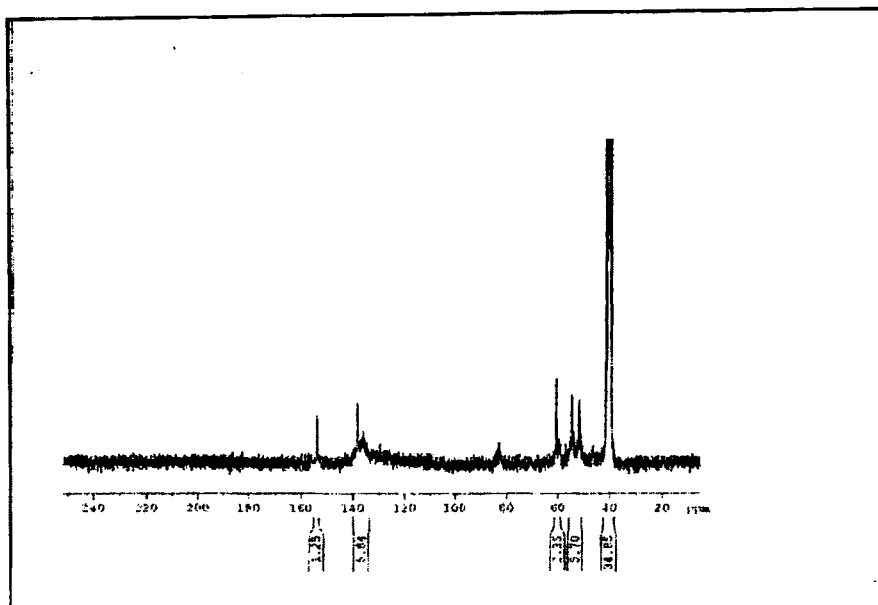
Τα φάσματα ^1H και ^{13}C -NMR του υποκαταστάτη $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$ (L_Γ) ελήφθησαν σε διαλύτη DMSO (σχήματα 3.4 και 3.5) και οι συχνότητες των κορυφών τους μαζί με τις αποδόσεις τους [269,293] δίνονται στον πίνακα 3.2. Για να διευκολυνθεί η ταυτοποίηση και η απόδοση των κορυφών χρησιμοποιήθηκε η αρίθμηση του σχήματος 3.3 που ακολουθεί.



Σχήμα 3.3. Υποκαταστάτης $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$ (L_Γ).



Σχήμα 3.4 Φάσμα ^1H -NMR του οργανικού υποκαταστάτη $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$ (L_Γ).



Σχήμα 3.5. Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του οργανικού υποκαταστάτη $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$ ($\text{L}\Gamma$).

Πίνακας 3.2. Δεδομένα NMR του υποκαταστάτη $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$ ($\text{L}\Gamma$).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) (δ ,ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) (δ ,ppm)	Απόδοση
2.2 (m, 4H, a)	51.6(a)	$\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$
3.2 (m, 4H, b)	54.3 (b)	$\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$
3.48 (m, 4H, c)	60.5 (c)	$\text{HCNCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2$
3.9 (H, i)	82.6 (i)	N-C-N
6.95 (H, f)	130(f)	C=CH-N
7.3 (m, H,g)	136 (g)	N=CH-NH
-	138 (e)	C=C-NH
7.56 (H, h)	-	C-NH-CH
8.13(H, d)	154 (d)	C=N

Το $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του υποκαταστάτη $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$ ($\text{L}\Gamma$) σε DMSO εμφανίζει τα μεθυλενικά πρωτόνια των ατόμων άνθρακα a, b και c ως πολλαπλές κορυφές σε $\delta=2.2$, 3.2 και 3.48 ppm αντίστοιχα. Η κορυφή που εμφανίζεται στα $\delta=3.9$ ppm (N-CH-N) αποδίδεται σε συντονισμό του πρωτονίου του άνθρακα (i). Τα ιμιδαζολικά

πρωτόνια των τριών δακτυλίων εμφανίζονται ισοδύναμα (εκτός από τα g) και δίνουν κορυφές σε $\delta=6.95$, 7.3 και 7.56 ppm (C=CH-N, N=CH-NH και C-NH-CH) αντίστοιχα. Τέλος συντονισμός του πρωτονίου της βάσης του Schiff αποδίδεται στην απλή κορυφή στα 8.13 ppm.

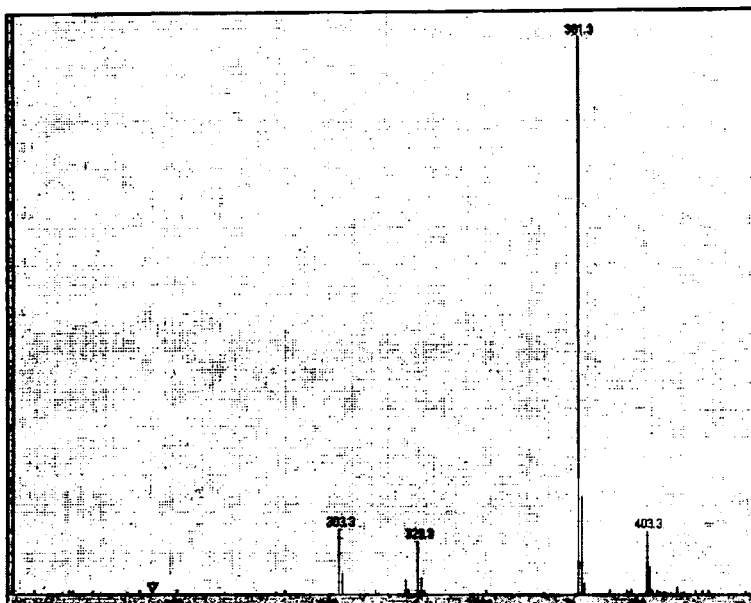
Το ^{13}C -NMR φάσμα του υποκαταστάτη $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$ (L_Γ) σε DMSO εμφανίζει τρεις κορυφές στα 51.6, 54.3 και 60.5 ppm που αποδίδονται στους μεθυλενικούς άνθρακες a, b και c. Η κορυφή στα 82.6 ppm αποδίδεται στον άνθρακα (i). Ο συντονισμός των ανθράκων των ιμιδαζολικών δακτυλίων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

➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του υποκαταστάτη $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$ (L_Γ) ελήφθη στο LC-MS σε MeOH και διαλύτη έλκουσης μεθανόλη και δίνεται στο σχήμα 3.6. Η μεγάλης έντασης κορυφή στα $m/z=381$ αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη, $[\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}]^+$ (MB=380)] συν ένα πρωτόνιο, ισχυροποιώντας έτσι τον σχηματισμό του. Μια δεύτερη κορυφή που εμφανίζεται σε $m/z=403$, αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του υποκαταστάτη, $[\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}]^+$ (MB=403)], συν ένα νάτριο. Η μικρής έντασης κορυφή στα $m/z=303$, αποδίδεται στον υποκαταστάτη μείον ένα μεθυλ-ιμιδαζόλιο $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_8]^+$ (MB=303)].

Πίνακας 3.3. Οι αποδόσεις των κορυφών του MS φάσματος του υποκαταστάτη $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$ (L_Γ).

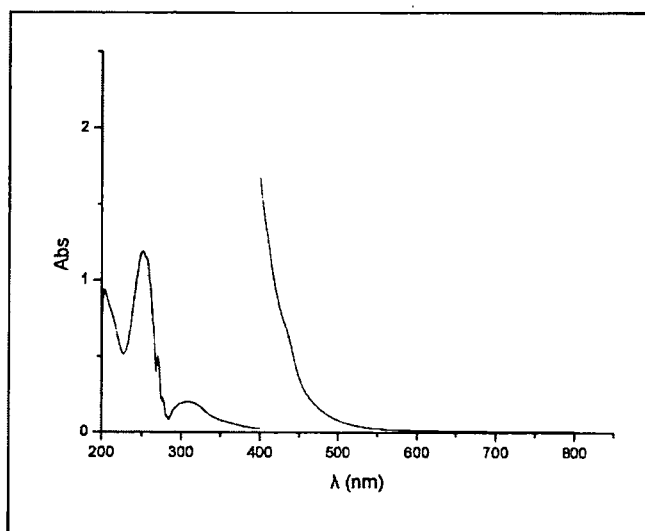
M/z	Απόδοση
381	$(\text{L}_\Gamma + \text{H})^+ / 1$
403	$(\text{L}_\Gamma + \text{Na})^+ / 1$
303	$[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_8]^+$



Σχήμα 3.6. Φάσμα MS του υποκαταστάτη $C_{18}H_{24}N_{10}$ (LΓ).

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους

Το φάσμα υπεριώδους του υποκαταστάτη $C_{18}H_{24}N_{10}$ (LΓ) σε μεθανόλη δίνεται στο σχήμα 3.7. Στο φάσμα αυτό μπορούμε εύκολα να εντοπίσουμε τις ταινίες που οφείλονται σε μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ στα 308 nm ($\epsilon=19900$) του μινικού δεσμού. Η ταινία στα 251 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon=119000$ ($M^{-1}cm^{-1}$) αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμιδαζολικού δακτυλίου [272,279,289].



Σχήμα 3.7. Το φάσμα UV του υποκαταστάτη $C_{18}H_{24}N_{10}$ (LΓ).

Στην περιοχή του ορατού στο φάσμα του υποκαταστάτη παρατηρείται η εμφάνιση μιας ταινίας, στα 437 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon=5900 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ η οποία αποδίδεται σε μεταφορά φορτίου (charge transfer) και είναι πιθανά υπεύθυνη για το χρώμα του υποκαταστάτη.

B. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

Σε διάλυμα CH_3OH και θερμοκρασία δωματίου διαλύθηκαν και αφέθηκαν να αντιδράσουν ο υποκαταστάτης L_Γ και $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ με αναλογία 1:2. Μετά από συμπύκνωση του διαλύματος της αντίδρασης παρατηρείται η εμφάνιση καφέ στερεού το οποίο και απομονώνεται.

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

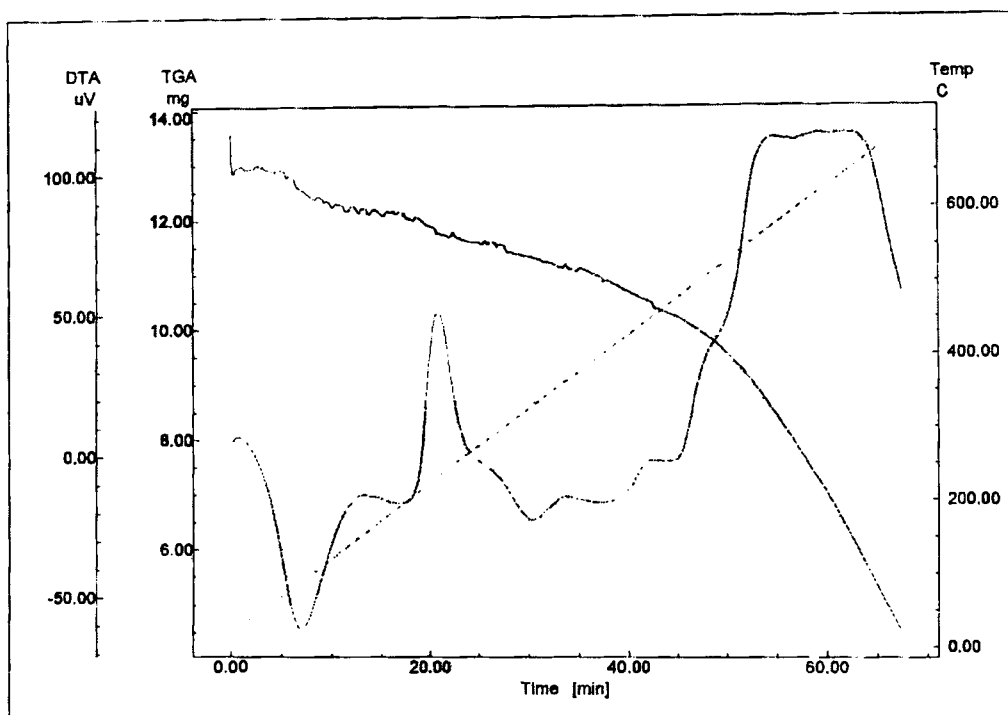
Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 33.5%, H: 4.5%, N: 20.7%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ δίνει, C: 33.2%, H: 4.1%, N: 21.5%.

➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700⁰C με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 3.8.

Στο διάγραμμα TG-DTA του συμπλόκου παρατηρείται η ύπαρξη μιας ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 95⁰C περίπου που αντιστοιχεί σε μικρή απώλεια βάρους της τάξης του 3.2 % (Θεωρ., 3.1 %). Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε αποχώρηση ενός προσροφημένου μορίου νερού. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του συμπλόκου βρίσκονται σε συμφωνία με τη στοιχειακή ανάλυσή του που υποδείκνυε επίσης την ύπαρξη ενός μορίου νερού.

Η απομάκρυνση οργανικών ομάδων από το μόριο του συμπλόκου ξεκινά από τους 200⁰C συνεχίζεται μέχρι τη θερμοκρασία των 500⁰C και συνοδεύεται με απώλεια βάρους της τάξης του 61.5%, (Θεωρ., 61.84%).



Σχήμα 3.8. Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{LrCl}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

➤ Αγωγιμομετρία

Η τιμή Λ_M της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M στους 20°C σε MeOH είναι $124 \text{ (}\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}\text{)}$ και συμφωνεί με τις αναμενόμενες τιμές για 1:2 ηλεκτρολύτη [273].

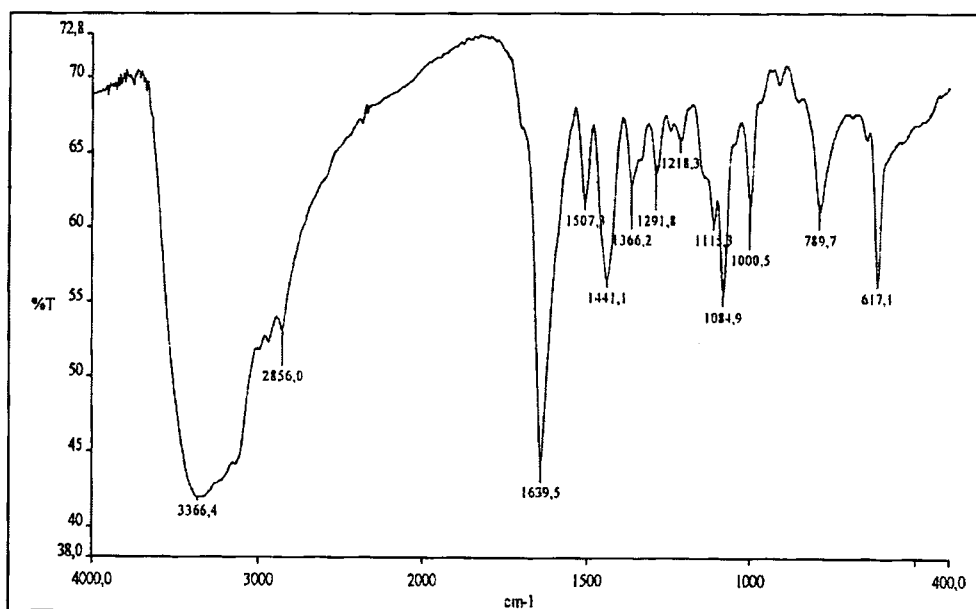
➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το υπέρυθρο φάσμα του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{LrCl}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, παρουσιάζεται στο σχήμα 3.9 ενώ οι αποδόσεις κάποιων χαρακτηριστικών ταινιών [265,290,299-301] δίνονται στον πίνακα 3.4.

Η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του μινικού δεσμού του ελεύθερου υποκαταστάτη (1650 cm^{-1}) μετατοπίζεται προς μικρότερες συχνότητες (1639 cm^{-1}) στο σύμπλοκο, υποδηλώνοντας ότι τα άτομα μαγγανίου εντάσσονται στα άτομα αζώτου των μινικών δεσμών του υποκαταστάτη.

Επίσης στη περιοχή αυτή, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(\text{NH})$ (1561 cm^{-1}), μετατοπίζεται επίσης προς μικρότερες συχνότητες στον

συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη (1507cm^{-1}). Αυτό σημαίνει ότι τα άτομα μαγγανίου εντάσσονται και στους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη. Αυτό ενισχύεται περαιτέρω μελετώντας τη δόνηση τάσης του ίδιου δεσμού $\delta(\text{NH})$ που εμφανίζεται στα 3106cm^{-1} από 3116cm^{-1} στον ελεύθερο υποκαταστάτη, καθώς και την δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου η οποία στο σύμπλοκο εντοπίζονται στα 617cm^{-1} έναντι των 627cm^{-1} στον ελεύθερο υποκαταστάτη. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2937 και 2856cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H. Η κορυφή στα 1441cm^{-1} αποδίδεται σε σκελετικές δονήσεις των ιμιδαζολικών δακτυλίων. Τέλος η κορυφή στα 3366 αποδίδεται στη δόνηση τάσης $\nu(\text{OH})$ του προσροφημένου μορίου νερού.



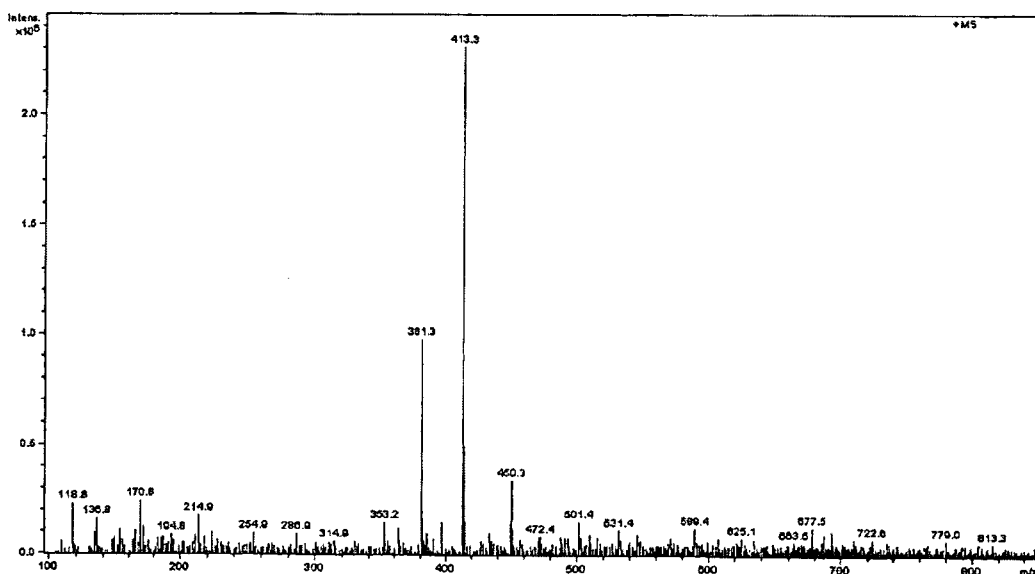
Σχήμα 3.9. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_r\text{Cl}_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Πίνακας 3.4. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_r\text{Cl}_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Συμπλόκο	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{C=C})$	$\delta(\text{NH})$
$[\text{Mn}_2\text{L}_r\text{Cl}_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	3106	2856 2937	1639	1507	1441	617

➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ που φαίνεται στο σχήμα 3.10, ελήφθη στο LC-MS σε MeOH. Η κορυφή στα $m/z=381$ αποδίδεται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου με τέσσερα μόρια μεθανόλης $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}]^{+2}$ με $\text{MB}/2=762/2$. Επίσης η μεγαλύτερης έντασης κορυφή στα $m/z=413$ αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του συμπλόκου συν έξι μόρια μεθανόλης $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}]^{+2}$ με $\text{MB}/2=826/2$ ισχυροποιώντας έτσι τον σχηματισμό του συμπλόκου. Τα επιδιαλυτωμένα φράγματα που εντοπίζονται στο MS φάσμα του συμπλόκου αποδίδονται στην χρήση του LC-MS και στη διάβαση του συμπλόκου μέσα από τη κολόνα χρησιμοποιώντας μεθανόλη ως διαλύτη έκλουσης.



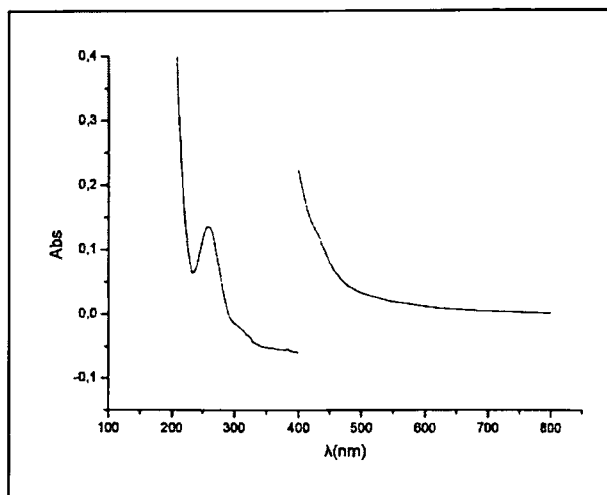
Σχήμα 3.10. Φάσμα MS του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

Πίνακας 3.5. Οι αποδόσεις των κορυφών του MS φάσματος του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

M/z	Απόδοση
413	$[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}]^{+2}$
381	$[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}]^{+2}$

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το ηλεκτρονιακό φάσμα του συμπλόκου σε μεθανόλη μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του στην υπεριώδη περιοχή (190-800nm), και παρουσιάζεται στο σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.11. Φάσμα UV του συμπλόκου $[Mn_2LrCl_2]Cl_2$.

Στο φάσμα UV του συμπλόκου που ελήφθη σε μεθανολικό διάλυμα παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 252 nm, είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 262 nm, με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 13200 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$. Παρουσιάζει αισθητή ελάττωση στην έντασή της, υποδηλώνοντας το σχηματισμό του συμπλόκου. Η ταινία στα 313 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 2500 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του μινικού δεσμού και είναι επίσης μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Το σύμπλοκο $[Mn_2LrCl_2]Cl_2$ δίνει μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 447 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 8500 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ που αποδίδεται σε μεταφορά φορτίου του υποκαταστάτη. Το σύμπλοκο δεν δίνει άλλη ταινία στην περιοχή του ορατού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι είναι διπλά απαγορευμένες οι d-d μεταπτώσεις των ιόντων Mn(II) (d^5 σύστημα). [279].

Γ. Σύνθεση του συμπλόκου $[Mn_2L_{\Gamma}(CH_3COO)_3](CH_3COO).3H_2O$

Ο L_{Γ} αντέδρασε με $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ με γραμμομοριακή αναλογία 1:2 σε μίγμα διαλυτών $MeOH$ και $EtOH$ 1:1 κατ' όγκο. Μετά από συμπύκνωση του μίγματος διαλυτών της αντίδρασης παρατηρείται η εμφάνιση καφέ στερεού το οποίο και απομονώνεται.

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[Mn_2L_{\Gamma}(CH_3COO)_3](CH_3COO).3H_2O$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

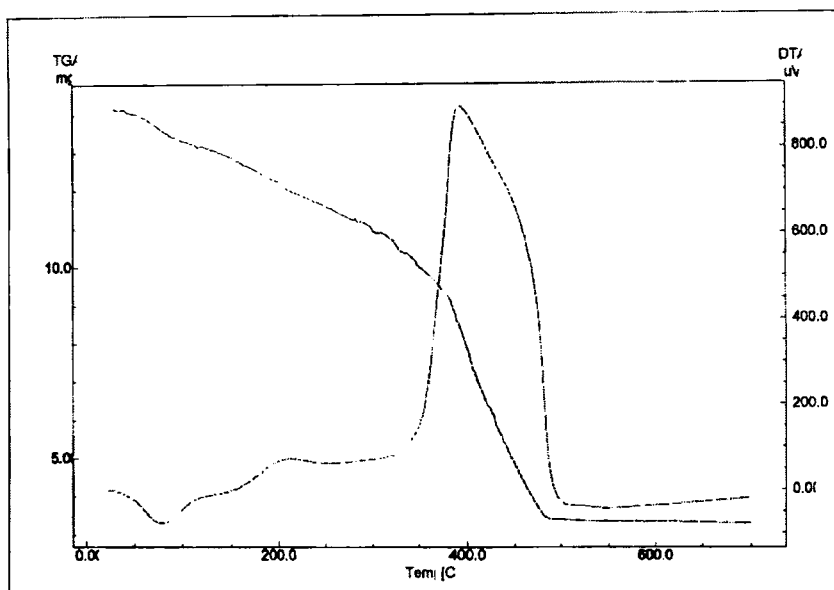
Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 39.47%, H: 4.49%, N: 17.60%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $[Mn_2L_{\Gamma}(CH_3COO)_3](CH_3COO).3H_2O$ δίνει, C: 39.95%, H: 4.6%, N: 17.96%.

➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του συμπλόκου $[Mn_2L_{\Gamma}(CH_3COO)_3](CH_3COO).3H_2O$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700⁰C με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 3.12.

Στο διάγραμμα TG-DTA του παραπάνω συμπλόκου παρατηρείται η ύπαρξη μιας ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 85⁰C περίπου που αντιστοιχεί σε απώλεια βάρους της τάξης του 6.96 % (Θεωρ., 6.90 %). Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε αποχώρηση τριών προσροφημένων μορίων νερού. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του συμπλόκου βρίσκονται σε συμφωνία με τη στοιχειακή ανάλυσή του που υποδείκνυε επίσης την ύπαρξη τριών μορίων νερού.

Η απομάκρυνση οργανικών ομάδων από το σύμπλοκο ξεκινά από τους 200⁰C με την εμφάνιση μιας ευρείας εξώθερμης καμπύλης με μέγιστο σε θερμοκρασία 392⁰C ακολουθούμενη από σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματος μέχρι και τη θερμοκρασία των 550⁰C. Η συνολική απώλεια βάρους είναι της τάξης του 85.3%, (Θεωρ., 85.8%).



Σχήμα 3.12. Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

➤ Αγωγιμομετρία

Η τιμή Λ_M της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M, στους 20°C σε MeOH είναι $95 (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$ και συμφωνεί με τις αναμενόμενες τιμές για ηλεκτρολύτη 1:1 [273].

➤ Φασματοσκοπία υπερόθρου

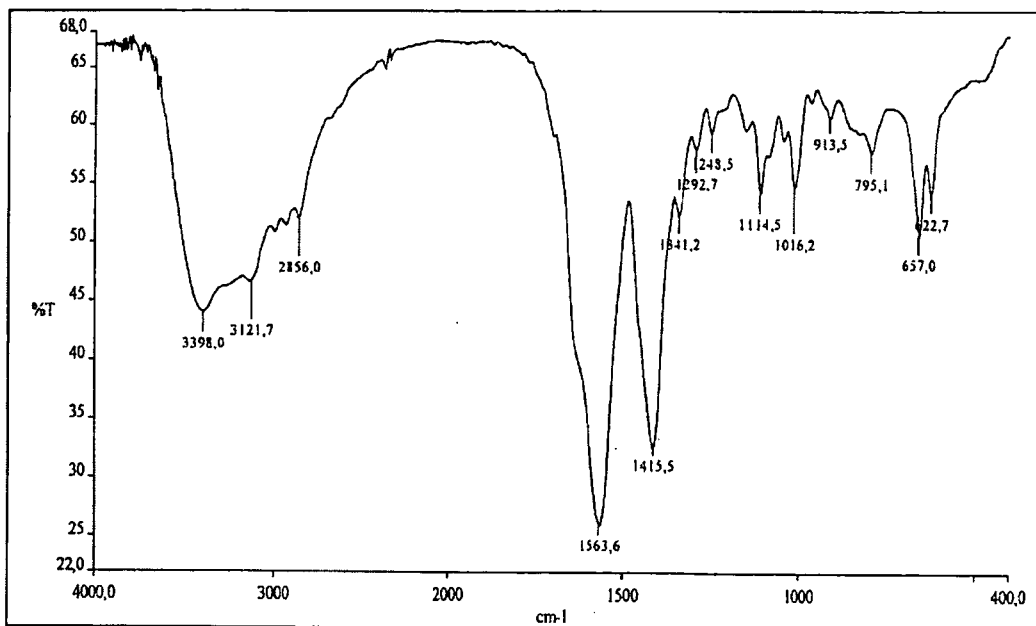
Το υπέρυθρο φάσμα του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζεται στο σχήμα 3.13 ενώ οι αποδόσεις κάποιων χαρακτηριστικών ταινιών [265,290,294,295,299-301] δίνονται στον πίνακα 3.6.

Η κορυφή του υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του μινικού δεσμού, και η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 1650 cm^{-1} , στο σύμπλοκο, εμφανίζεται στα 1639 cm^{-1} , πράγμα που υποδηλώνει ότι το μαγγάνιο εντάσσεται στα άτομα αζώτου των μινικών δεσμών του υποκαταστάτη.

Η συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ εντοπίζεται στα 1564 cm^{-1} , ενώ η ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1415 cm^{-1} . Η διαφορά

συμμετρικής και ασύμμετρης δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας είναι 149 cm^{-1} τιμή που υποδεικνύει διδοντική χηλική συμπλοκοποίηση της καρβοξυλατο-ομάδας [294,295].

Επίσης στη περιοχή αυτή, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(\text{NH})$ (1561 cm^{-1}), επικαλύπτεται από τη συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$. Μελετώντας όμως τη δόνηση τάσης του ίδιου δεσμού $\nu(\text{NH})$ που εμφανίζεται στα 3121 cm^{-1} από 3116 cm^{-1} στον ελεύθερο υποκαταστάτη, καθώς και την δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου η οποία στο σύμπλοκο εντοπίζεται στα 623 cm^{-1} έναντι των 627 cm^{-1} στον ελεύθερο υποκαταστάτη, σημαίνει ότι τα άτομα μαγγάνιου εντάσσονται και με τους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2919 και 2856 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H. Τέλος η κορυφή στα 3398 αποδίδεται στη δόνηση τάσης $\nu(\text{OH})$ των προσροφημένων μορίων νερού.



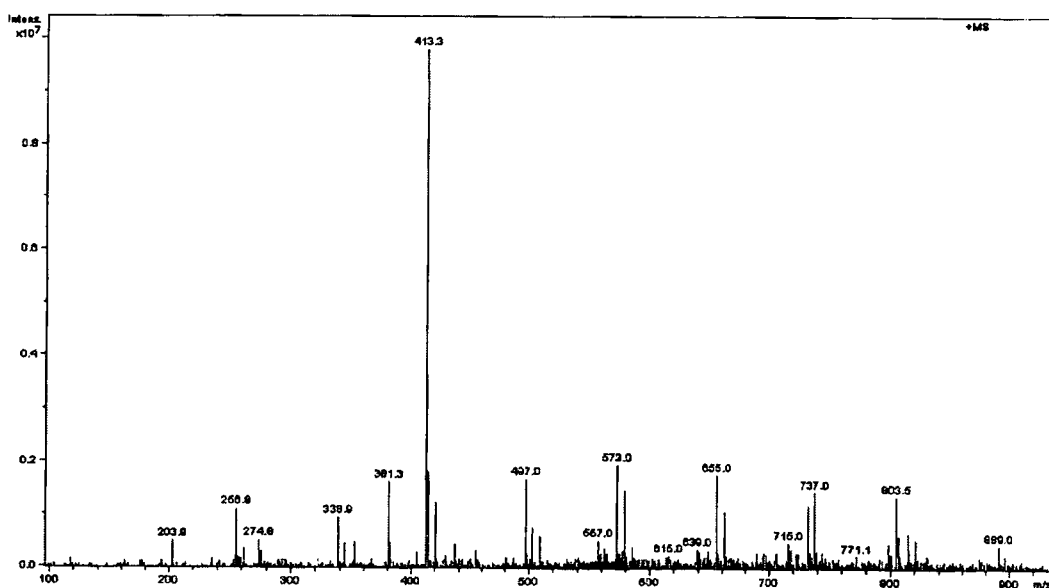
Σχήμα 3.13. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_r(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO}).3\text{H}_2\text{O}$.

Πίνακας 3.6. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_r(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO}).3\text{H}_2\text{O}$.

Συμπλόκο	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\delta(\text{NH})$
$[\text{Mn}_2\text{L}_r(\text{acet})_3](\text{acet}).3\text{H}_2\text{O}$	3122	2856 2919	1639	1563	1415	623

➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ που παρουσιάζεται στο σχήμα 3.14, ελήφθη σε LC-MS σε MeOH χρησιμοποιώντας ως διαλύτη έκλουσης μεθανόλη. Η μεγαλύτερης έντασης κορυφή στα $m/z=413$ αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του συμπλόκου με τρία μόρια μεθανόλης $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}]^{2+}$, με $\text{MB}/2=816/2$. Η κορυφή στα $m/z=381$ αποδίδεται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου μείον ένα οξικό ανιόν και τρία μόρια μεθανόλης. Οι κορυφές στα $m/z=639$ και $m/z=737$ αποδίδονται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου μείον δύο οξικά ανιόντα και με διαφορετικά μόρια μεθανόλης. Αναλυτικά, αποδίδονται στο $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^+$ και στο $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}]^+$. Επίσης η κορυφή στα $m/z=615$ αποδίδεται στο φράγμα $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]^+$, με δύο μόρια μεθανόλης, ενώ η κορυφή στα $m/z=339$ αποδίδεται στο ίδιο φράγμα $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}]^{+2}$, με τέσσερα μόρια μεθανόλης με $\text{MB}/2=678/2$. Η κορυφή στα $m/z=573$ αποδίδεται στο θραύσμα $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})+\text{Na}]^+$ και ένα άτομο Na, με $\text{MB}=573$. Τέλος η κορυφή στα $m/z=275$ αποδίδεται στο θραύσμα $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]^{+2}$, με δύο μόρια μεθανόλης με $\text{MB}/2=550/2$. Σημειώνεται και εδώ ότι η ύπαρξη πολλών επιδιαλυτωμένων φραγμάτων στο MS φάσμα του συμπλόκου αποδίδεται στη χρήση του LC-MS και στη διάβαση του συμπλόκου μέσα από την κολόνα.



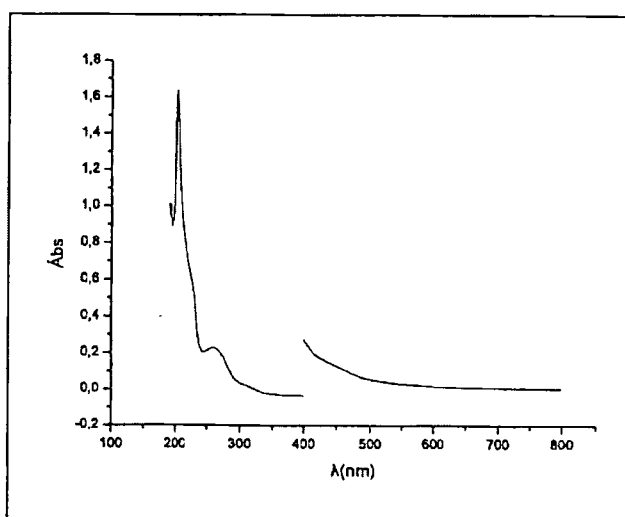
Σχήμα 3.14. Φάσμα MS του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})$.

Πίνακας 3.7. Οι αποδόσεις των κορυφών του MS φάσματος του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})$.

M/z	Απόδοση
413	$[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}]^{2+}$
381	$[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}]^+$
639	$[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^+$
737	$[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}]^+$
615	$[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]^+$
339	$[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}]^{2+}$
573	$[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO}) + \text{Na}]^+$
275	$[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]^{2+}$

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του στην υπεριώδη περιοχή (190-800nm), και παρουσιάζεται στο σχήμα 3.15.



Σχήμα 3.15. Φάσμα UV του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})$.

Στο φάσμα UV του συμπλόκου που ελήφθη σε μεθανολικό διάλυμα παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 252 nm, είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 264 nm, με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 22800 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$. Παρουσιάζει αισθητή ελάττωση στην έντασή της, υποδηλώνοντας το σχηματισμό του συμπλόκου. Η ταινία στα 312 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 1800 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμινικού δεσμού και εμφανίζεται μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Το σύμπλοκο $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})$ δίνει μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 437 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 1500 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ που αποδίδεται σε μεταφορά φορτίου του υποκαταστάτη. Το σύμπλοκο δεν δίνει άλλη ταινία στην περιοχή του ορατού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι είναι διπλά απαγορευμένες οι d-d μεταπτώσεις των ιόντων Mn(II) (d^5 σύστημα). [279].

Δ. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Ο υποκαταστάτης L_Γ αντέδρασε σε διάλυμα MeOH και θερμοκρασία δωματίου με CuCl_2 με γραμμομοριακή αναλογία 1:2. Με συμπύκνωση του διαλύτη της αντίδρασης παρατηρείται η εμφάνιση πράσινου στερεού, το οποίο απομονώνεται.

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

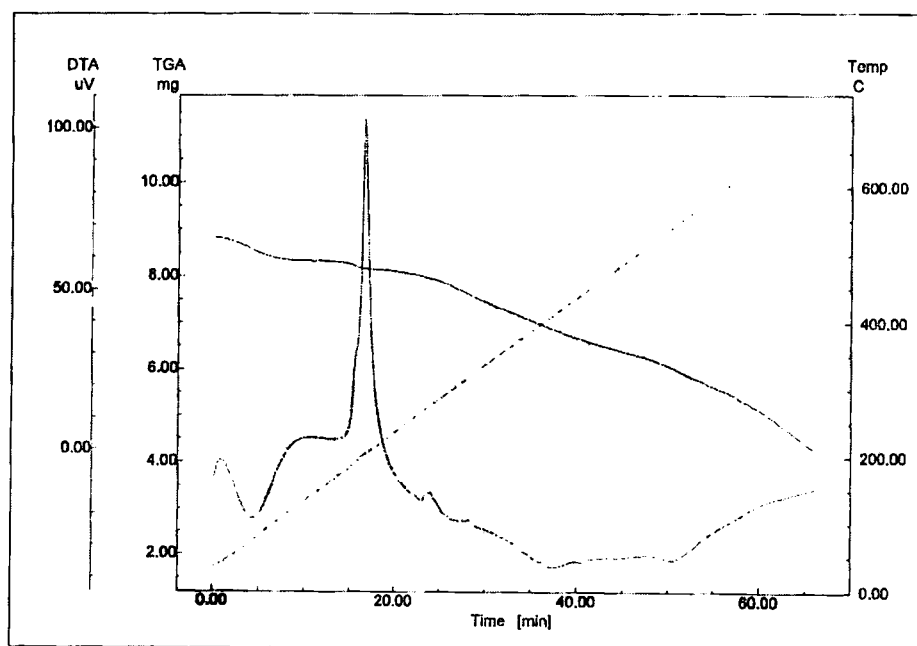
Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 28.98%, H: 4.04%, N: 18.8%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $[\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ δίνει, C: 29.95%, H: 4.4%, N: 19.4%.

➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Οι καμπύλες TG-DTA του συμπλόκου ελήφθησαν σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 3.16.

Στο διάγραμμα TG-DTA του παραπάνω συμπλόκου παρατηρείται η ύπαρξη μιας ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 97⁰C περίπου που αντιστοιχεί σε απώλεια βάρους της τάξης του 9.1 % (Θεωρ., 9.9 %). Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε αποχώρηση τεσσάρων προσροφημένων μορίων νερού. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του συμπλόκου συμφωνούν με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης που υποδείκνυε επίσης την ύπαρξη τεσσάρων μορίων νερού.

Η απομάκρυνση οργανικών ομάδων από το μόριο του υποκαταστάτη C₁₈H₂₄N₁₀ (L_Γ) ξεκινά από τους 185⁰C με την εμφάνιση μιας εξώθερμης καμπύλης με μέγιστο σε θερμοκρασία 205⁰C ακολουθούμενη από την σταδιακή ελάττωση του βάρους του συμπλόκου μέχρι και τη θερμοκρασία των 550⁰C. Η συνολική απώλεια βάρους είναι της τάξης του 78.8%, (Θεωρ., 82.3%).



Σχήμα 3.16. Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου [Cu₂L_ΓCl₄].4H₂O.

➤ Αγωγιμομετρία

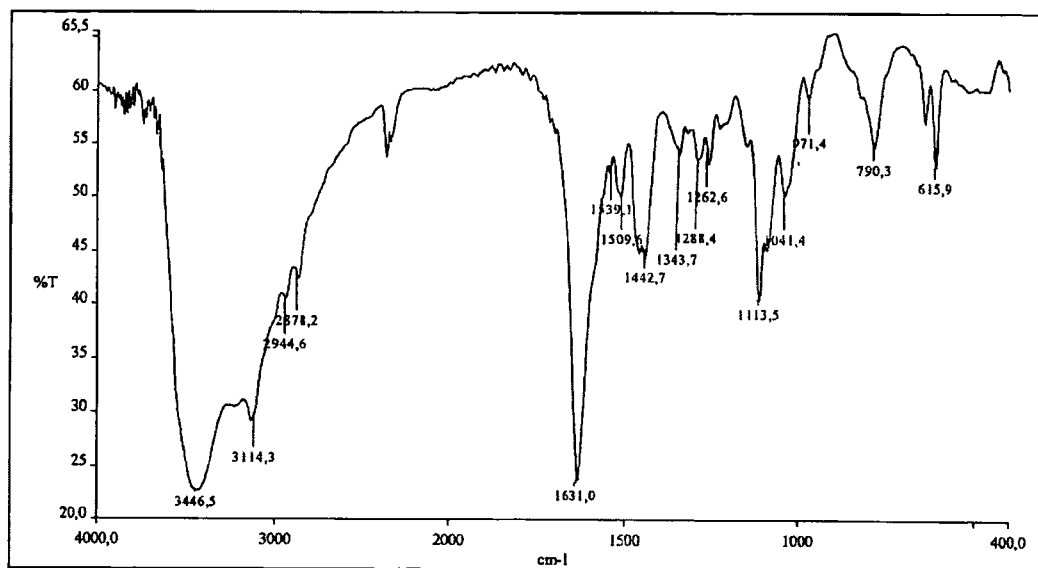
Η τιμή Λ_Μ της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10⁻³ Μ στους 20⁰C σε MeOH είναι 22 (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) και συμφωνεί με τις αναμενόμενες τιμές για μη ηλεκτρολύτη [273].

➤ Φασματοσκοπία υπερόθρου

Το υπέρυθρο φάσμα του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_7\text{Cl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζεται στο σχήμα 3.17, ενώ οι αποδόσεις κάποιων ταινιών $[265,290,296,297,299-301]$ δίνονται στον πίνακα.3.8.

Η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του μινικού δεσμού του ελεύθερου υποκαταστάτη (1649cm^{-1}) μετατοπίζεται προς μικρότερες συχνότητες (1631cm^{-1}) στο σύμπλοκο, υποδηλώνοντας ότι τα άτομα χαλκού εντάσσονται στα άτομα αζώτου των μινικών δεσμών του υποκαταστάτη.

Επίσης στη περιοχή αυτή, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(\text{NH})$ (1561cm^{-1}), μετατοπίζεται επίσης προς μικρότερες συχνότητες στον συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη (1539cm^{-1}). Αυτό σημαίνει ότι τα άτομα χαλκού εντάσσονται και με τους μιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη. Αυτό ενισχύεται περαιτέρω μελετώντας την δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου που στο σύμπλοκο εντοπίζονται στα 616cm^{-1} έναντι των 627cm^{-1} στον ελεύθερο υποκαταστάτη. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2945 και 2878cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H. Η κορυφή στα 1443cm^{-1} αποδίδεται σε σκελετικές δονήσεις των μιδαζολικών δακτυλίων. Τέλος η κορυφή στα 3446 αποδίδεται στη δόνηση τάσης $\nu(\text{OH})$ των προσροφημένων μορίων νερού.



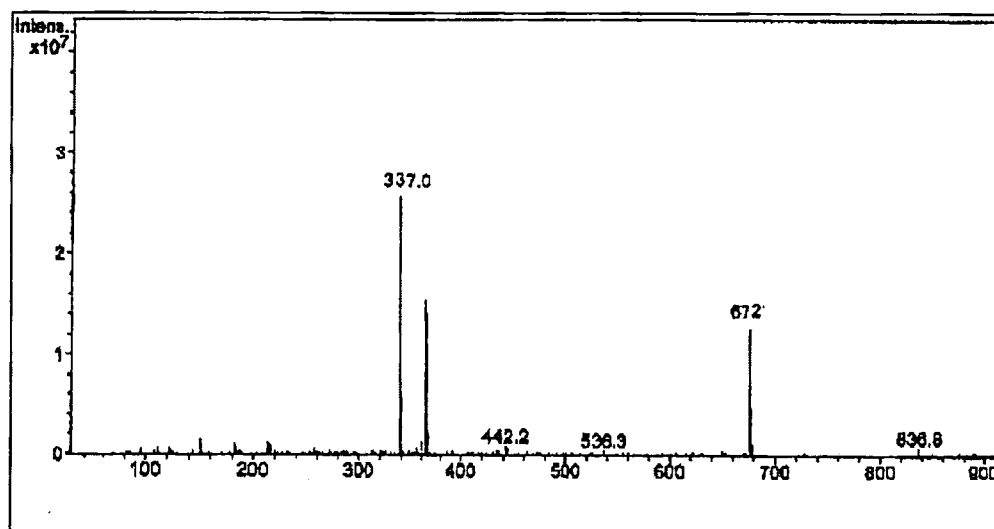
Σχήμα 3.17. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_7\text{Cl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Πίνακας 3.8 Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Συμπλοκο	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\delta(\text{NH})$
$[\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3114	2878 2945	1631	1539	1443	616

➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4]$ που φαίνεται στο σχήμα 3.18, ελήφθη στο LC-MS σε MeOH και διαλύτη έλκωσης μεθανόλη. Η κορυφή στα $m/z=672$ αποδίδεται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου συν ένα άτομο Na $[\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4+\text{Na}]^+$. Επίσης η μεγαλύτερης έντασης κορυφή στα $m/z=337$ αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του συμπλόκου συν ένα άτομο Na και ένα πρωτόνιο $[\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4+\text{Na}+\text{H}]^{+2}$ με $\text{MB}/2=674/2$ ισχυροποιώντας έτσι περαιτέρω τον σχηματισμό του συμπλόκου.



Σχήμα 3.18. Φάσμα MS του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

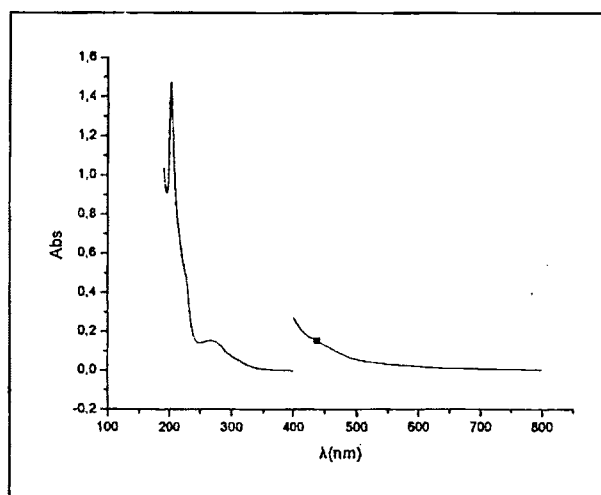
Πίνακας 3.19. Οι αποδόσεις των κορυφών του MS φάσματος του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_r\text{Cl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

M/z	Απόδοση
337	$[\text{Cu}_2\text{L}_r\text{Cl}_4+\text{Na}+\text{H}]^+$
672	$[\text{Cu}_2\text{L}_r\text{Cl}_4+\text{Na}]^+$

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του στην υπεριώδη (200-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-900nm), και φαίνεται στο σχήμα 3.19.

Στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 252 nm, στο σύμπλοκο είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 272nm. Έχει τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 15300 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, παρουσιάζοντας αισθητή μείωση της έντασής της, υποδηλώνοντας έτσι ότι το σύμπλοκο έχει σχηματιστεί. [279].



Σχήμα 3.19. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{L}_r\text{Cl}_4$.

Η ταινία στα 312 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 3300 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμινικού δεσμού και είναι επίσης μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Το σύμπλοκο $\text{Cu}_2\text{L}_r\text{Cl}_4$ δίνει μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 717 nm με τιμή μοριακού συντελεστή

$\epsilon=85$ ($M^{-1}cm^{-1}$) η οποία αποδίδεται σε απαγορευμένες d-d μεταπτώσεις των ιόντων χαλκού, ενώ η ταινία στα 439 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon=1500$ ($M^{-1}cm^{-1}$) αποδίδεται σε μεταφορά φορτίου στον ελεύθερο υποκαταστάτη [279,309].

➤ Μαγνητικές μετρήσεις

Η τιμή της μαγνητικής ροπής του συμπλόκου $Cu_2L_{\Gamma}Cl_4 \cdot 4H_2O$ μας δίνει πολύτιμες πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή δομή, την οξειδωτική κατάσταση και την ηλεκτρονιακή κατάσταση των d τροχιακών. Η τιμή λοιπόν αυτή βρέθηκε ότι είναι $\mu_{eff}=1.87$ BM ανά άτομο χαλκού, η οποία βρίσκεται κοντά στη τιμή που οφείλεται μόνο στο σπιν, υποδηλώνοντας ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα κέντρα χαλκού δεν αλληλεπιδρούν.

Ε. Σύνθεση του συμπλόκου $Cu_2L_{\Gamma}(CH_3COO)_4 \cdot 4H_2O$

Σε μίγμα διαλυτών CH_3OH και $EtOH$ 1:1 κατ' όγκο, ο L_{Γ} αντέδρασε με $Cu(CH_3COO)_2$ με γραμμομοριακή αναλογία 1:2. Μετά από συμπύκνωση του μίγματος των διαλυτών της αντίδρασης παρατηρείται η εμφάνιση πράσινου στερεού, το οποίο και απομονώνεται.

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $Cu_2L_{\Gamma}(CH_3COO)_4 \cdot 4H_2O$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

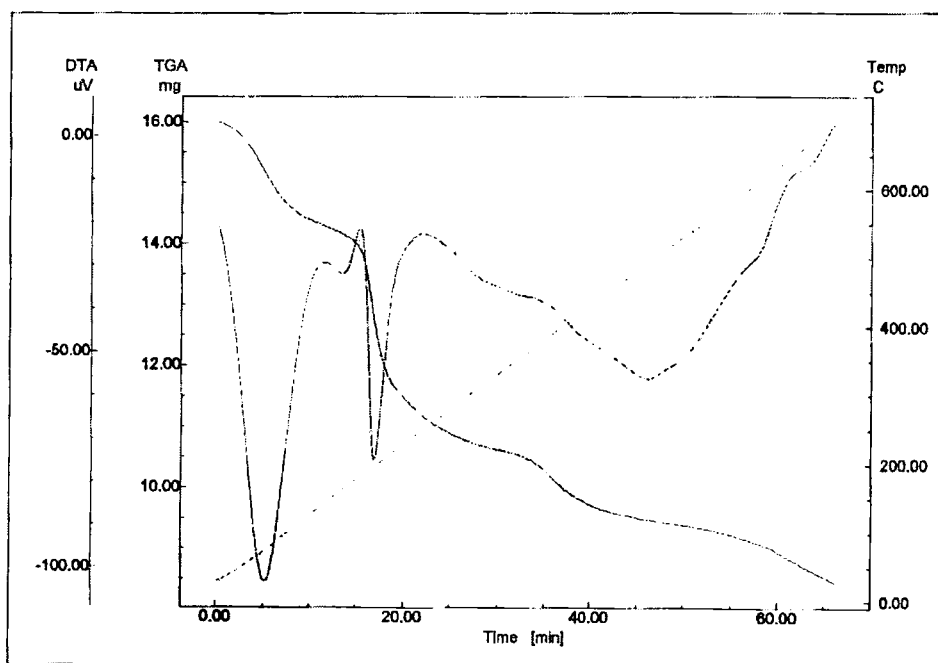
Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 37.98%, H: 4.12%, N: 16.6%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $Cu_2L_{\Gamma}(CH_3COO)_4 \cdot 4H_2O$ δίνει, C: 38.28%, H: 4.42%, N: 17.18%.

➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Οι καμπύλες TG-DTA του συμπλόκου ελήφθησαν σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 3.20.

Στο διάγραμμα TG-DTA του παραπάνω συμπλόκου παρατηρείται η ύπαρξη μιας έντονης ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 85⁰C περίπου που αντιστοιχεί σε απώλεια βάρους της τάξης του 9.5 % (Θεωρ., 9.6 %). Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε αποχώρηση τεσσάρων προσροφημένων μορίων νερού. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του συμπλόκου βρίσκονται σε συμφωνία με τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης που υποδεικνύουν επίσης την ύπαρξη τεσσάρων μορίων νερού.

Η απομάκρυνση οργανικών ομάδων από το σύμπλοκο ξεκινά από τους 175⁰C με την εμφάνιση αρχικά μιας ενδόθερμης καμπύλης με μέγιστο σε θερμοκρασία 195⁰C ακολουθούμενη από μια δεύτερη καμπύλη με μέγιστο στους 492⁰C. Η σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματος φτάνει μέχρι και τη θερμοκρασία των 550⁰C. Η συνολική απώλεια βάρους είναι της τάξης του 62.8%, (Θεωρ., 65.6%).



Σχήμα 3.20. Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

➤ Αγωγιμομετρία

Η τιμή Λ_M της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10⁻³ M στους 20⁰C σε MeOH είναι 14 ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) και συμφωνεί με τις αναμενόμενες τιμές για μη ηλεκτρολύτη [273].

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το υπέρυθρο φάσμα του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{L}_7(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζεται στο σχήμα 3.21, ενώ οι αποδόσεις κάποιων ταινιών [265,290,294-297,299-301] δίνονται στον πίνακα.3.10.

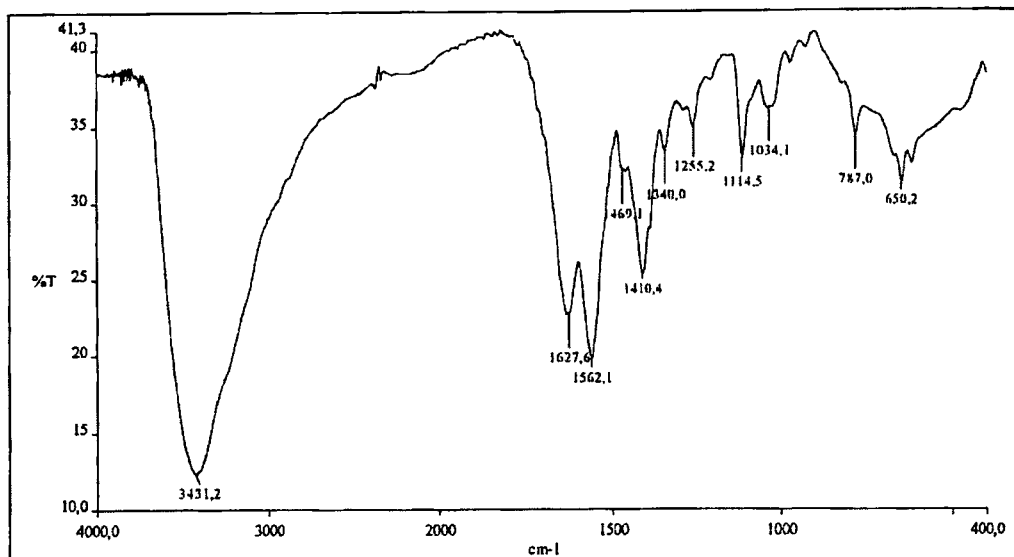
Η κορυφή του υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού, και η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 1650 cm^{-1} , στο σύμπλοκο, εμφανίζεται στα 1628 cm^{-1} γεγονός που υποδηλώνει ότι ο χαλκός εντάσσεται στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του υποκαταστάτη.

Η συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ εντοπίζεται στα 1562 cm^{-1} , ενώ η ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1410 cm^{-1} . Η διαφορά συμμετρικής και ασύμμετρης δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας είναι 152 cm^{-1} υποδεικνύοντας και εδώ διδοντική χηλική συμπλοκοποίηση της καρβοξυλατο-ομάδας [294].

Επίσης στη περιοχή αυτή, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(\text{NH})$ (1561 cm^{-1}), επικαλύπτεται από τη συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$. Μελετώντας όμως τη δόνηση τάσης του ίδιου δεσμού $\nu(\text{NH})$ που εμφανίζεται στα 3125 cm^{-1} από 3116 cm^{-1} στον ελεύθερο υποκαταστάτη καθώς και την δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου η οποία στο σύμπλοκο εντοπίζονται στα 622 cm^{-1} έναντι των 627 cm^{-1} στον ελεύθερο υποκαταστάτη, επισημαίνεται ότι τα άτομα χαλκού εντάσσονται και στους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη. Η κορυφή στα 1469 cm^{-1} αποδίδεται σε σκελετικές δονήσεις των ιμιδαζολικών δακτυλίων. Τέλος η κορυφή στα 3431 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης $\nu(\text{OH})$ των προσροφημένων μορίων νερού.

Πίνακας 3.10. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{L}_7(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Σύμπλοκο	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{NH})$
$\text{Cu}_2\text{L}_7(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3125	1628	1562	1410	1469	622



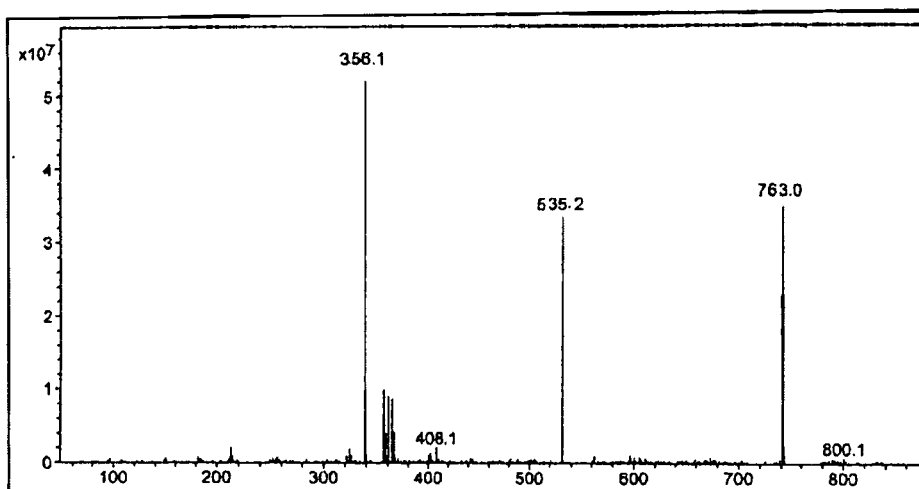
Σχήμα 3.22. Φάσμα IR του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{Lr}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{Lr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ που παρουσιάζεται στο σχήμα 3.22, ελήφθη σε LC-MS σε MeOH. Η μεγαλύτερης έντασης κορυφή στα $m/z=356$ αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του συμπλόκου μείον ένα οξικό ανιόν με ένα μόριο μεθανόλης $[\text{Cu}_2\text{Lr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^{2+}$, με $\text{MB}/2=712/2$. Η κορυφή στα $m/z=763$ αποδίδεται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Lr}(\text{CH}_3\text{COO})_4 + \text{Na}]^+$ και ένα άτομο Na, με $\text{MB}=763$. Τέλος η κορυφή στα $m/z=275$ αποδίδεται στο θραύσμα $[\text{CuLr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}]^+$ με ένα πρωτόνιο και ένα μόριο μεθανόλης με $\text{MB}=535$. Σημειώνεται και εδώ ότι η ύπαρξη των επιδιαλυτωμένων φραγμάτων στο MS φάσμα του συμπλόκου αποδίδεται στη χρήση του LC-MS και στη διάβαση του συμπλόκου μέσα από την κολόνα με διαλύτη έκλουσης μεθανόλη.

Πίνακας 3.11 Οι αποδόσεις των κορυφών του MS φάσματος του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{Lr}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

m/z	Απόδοση
356	$[\text{Cu}_2\text{Lr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^{2+}$
763	$[\text{Cu}_2\text{Lr}(\text{CH}_3\text{COO})_4 + \text{Na}]^+$
535	$[\text{CuLr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}]^+$



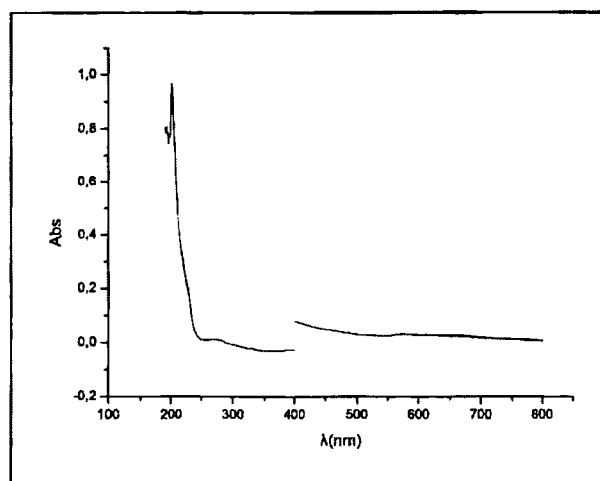
Σχήμα 3.22. Φάσμα MS του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{L}\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου σε μεθανόλη μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του στην υπεριώδη (200-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-900nm), και φαίνεται στο σχήμα 3.23.

Στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 252 nm, στο σύμπλοκο είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εμφανίζεται συγκεκριμένα στα 269nm. Έχει τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 1300 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, παρουσιάζοντας αισθητή μείωση της έντασής της, υποδηλώνοντας έτσι ότι το σύμπλοκο έχει σχηματιστεί. [279].

Η ταινία στα 317 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 1200 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμινικού δεσμού και είναι επίσης μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Το σύμπλοκο $\text{Cu}_2\text{L}\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4$ δίνει μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 526 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 28 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ η οποία αποδίδεται σε απαγορευμένες d-d μεταπτώσεις των ιόντων χαλκού και η οποία ευθύνεται για το ασθενές χρώμα ενώ η ταινία στα 440 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 890 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ και αποδίδεται σε μεταφορά φορτίου στον ελεύθερο υποκαταστάτη [279,309].



Σχήμα 3.23. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

ΣΤ. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2]$

Ο υποκαταστάτης L_Γ αντέδρασε σε διάλυμα MeOH , θερμοκρασία δωματίου και ατμόσφαιρα οξυγόνου (στον αέρα) με FeCl_2 με γραμμομοριακή αναλογία 1:2. Με συμπύκνωση του διαλύτη της αντίδρασης παρατηρήθηκε η εμφάνιση καφέ στερεού, το οποίο απομονώνεται.

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2]$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

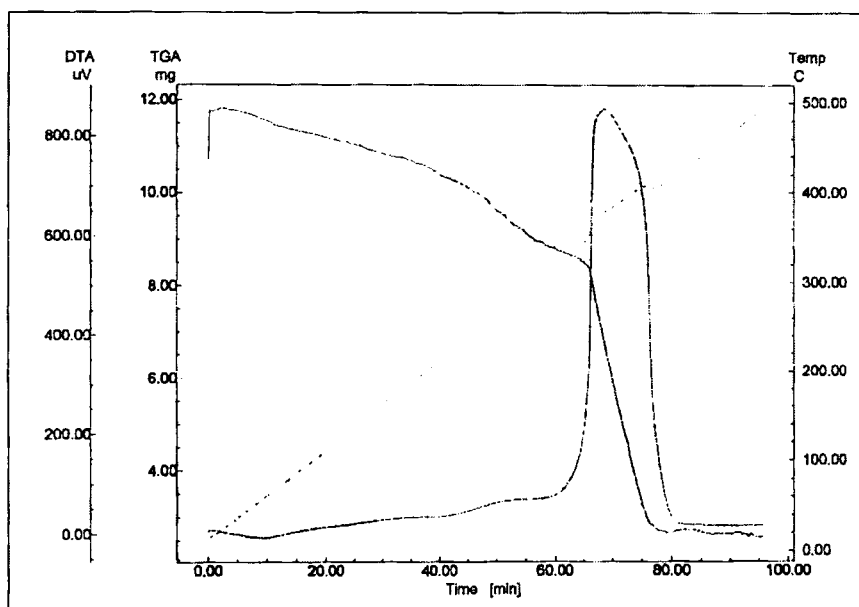
Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 32.56%, H: 3.52%, N: 21.34%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ δίνει, C: 32.35%, H: 3.89%, N: 20.97%.

➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Οι καμπύλες TG-DTA του συμπλόκου ελήφθησαν σε θερμοκρασία 30-700⁰C με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 3.24.

Από το διάγραμμα TG-DTA για το σύμπλοκο $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ φαίνεται πως η διάσπαση ξεκινά άνω των 180⁰C με την εμφάνιση μιας εξώθερμης καμπύλης με

μέγιστο σε θερμοκρασία 375⁰C, συνεχίζεται με αποχώρηση οργανικών ομάδων του συμπλόκου μέχρι της θερμοκρασίας των 700⁰C και συνοδεύεται με συνολική απώλεια βάρους του δείγματος της τάξης του 72.4%, (Θεωρ., 67,9%).



Σχήμα 3.24 Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{LrCl}_4(\text{OH})_2$.

➤ Αγωγιμομετρία

Η τιμή Λ_M της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M, στους 20⁰C σε MeOH είναι 77 ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) και αντιστοιχίζεται με τις αναμενόμενες τιμές για μη ηλεκτρολύτη [273].

➤ Φασματοσκοπία υπερόθρου

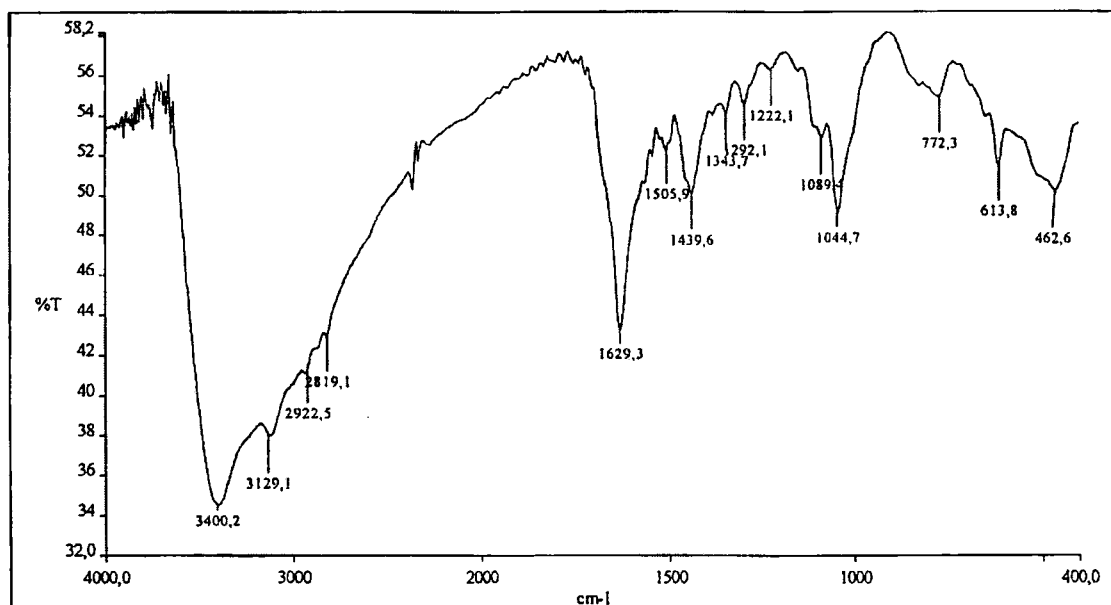
Το υπέρυθρο φάσμα του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{LrCl}_4(\text{OH})_2$ παρουσιάζεται στο σχήμα 3.25, ενώ οι αποδόσεις κάποιων ταινιών [265,290,299-301] δίνονται στον πίνακα 3.12.

Η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού του ελεύθερου υποκαταστάτη (1650cm^{-1}) μετατοπίζεται προς μικρότερες συχνότητες (1629cm^{-1}) στο σύμπλοκο, υποδηλώνοντας ότι τα άτομα σιδήρου εντάσσονται στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του υποκαταστάτη.

Επίσης στη περιοχή αυτή, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού δ(NH) (1561cm^{-1}), μετατοπίζεται επίσης προς μικρότερες συχνότητες στον συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη (1506cm^{-1}). Αυτό σημαίνει ότι τα άτομα σιδήρου εντάσσονται και στους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη. Αυτό ενισχύεται περαιτέρω μελετώντας τη δόνηση τάσης του ίδιου δεσμού ν(NH) που εμφανίζεται στα 3129cm^{-1} από 3116cm^{-1} στον ελεύθερο υποκαταστάτη καθώς και την δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου που στο σύμπλοκο εντοπίζονται στα 614cm^{-1} έναντι των 627cm^{-1} στον ελεύθερο υποκαταστάτη. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2922 και 2819cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H. Η κορυφή στα 1440cm^{-1} αποδίδεται σε σκελετικές δονήσεις των ιμιδαζολικών δακτυλίων. Τέλος η ταινία στα 3400cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις τάσης ν(OH) των ενταγμένων υδροξυλίων.

Πίνακας 3.12. Χαρακτηριστικές αποδόσεις δονήσεων IR του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4$.

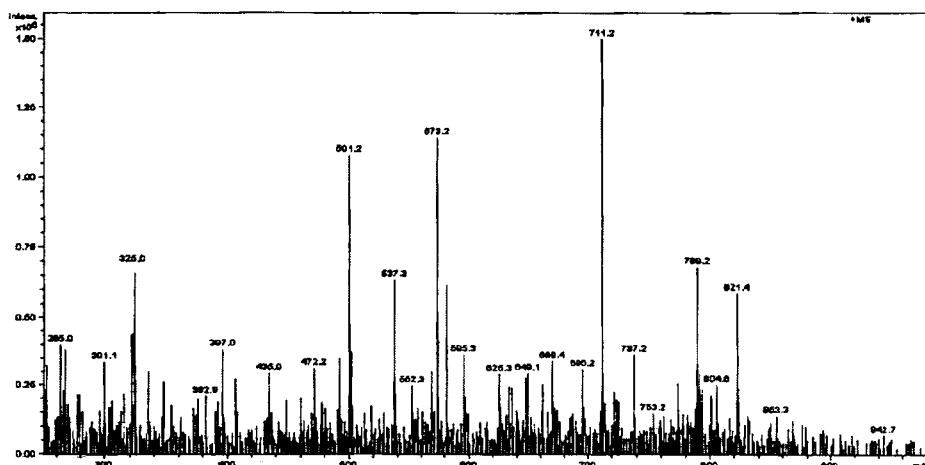
Σύμπλοκο	ν(OH)	ν(NH)	ν(C-H)	ν(C=N)	δ(NH)	ν(C=C)	δ(NH)
$\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2$	3400	3129	2819	1629	1505	1440	614



Σχήμα 3.25. Φάσμα IR του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2$.

➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ που φαίνεται στο σχήμα 3.26, ελήφθη στο LC-MS σε MeOH. Η κορυφή στα $m/z=382$ αποδίδεται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου μείον δύο υδροξύλια με τέσσερα μόρια μεθανόλης, $[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}]^{2+}$ με $\text{MB}/2=764/2$. Επίσης η κορυφή στα $m/z=397$ αποδίδεται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου πάλι, με τέσσερα μόρια μεθανόλης, $[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}]^{2+}$ με $\text{MB}/2=794/2$, ενώ η κορυφή στα $m/z=789$ αποδίδεται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου με τρία μόρια μεθανόλης συν ένα άτομο Na, $[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}]^+$. Οι κορυφές στα $m/z=649$ και $m/z=669$ αποδίδονται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου μείον ένα υδροξύλιο $[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})]^+$ και στο μοριακό βάρος του συμπλόκου με δύο υδροξύλια συν ένα πρωτόνιο $[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2 + \text{H}]^+$. Οι κορυφές στα $m/z=595$ και $m/z=625$ αποδίδονται σε θραύσματα συμπλόκου με μόρια μεθανόλης. Αναλυτικά, αποδίδονται στο $[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^+$ και στο $[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]^+$. Επίσης η κορυφή στα $m/z=537$ αποδίδεται στο φράγμα $[\text{FeL}_\Gamma\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^+$, ενώ η κορυφή στα $m/z=501$ αποδίδεται στο φράγμα $[\text{FeL}_\Gamma\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^+$. Η κορυφή στα $m/z=472$ αποδίδεται στο κατιόν $[\text{FeL}_\Gamma\text{Cl}]^+$ ενώ η κορυφή στα $m/z=435$, αποδίδεται στο $[\text{FeL}_\Gamma]^+$. Η πληθώρα των φραγμάτων που εντοπίζονται στο MS φάσμα του συμπλόκου αποδίδεται στην χρήση του LC-MS και στη διάβαση του συμπλόκου μέσα από τη κολόνα χρησιμοποιώντας μεθανόλη ως διαλύτη έκλουσης. Αυτό είχε ως άμεσο αποτέλεσμα την απομάκρυνση ιόντων χλωρίου και υδροξυλίου και την σταδιακή πλήρωση της σφαίρας ένταξης των μεταλλικών ιόντων με μόρια διαλύτη.



Σχήμα 3.26. Φάσμα MS του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2$.

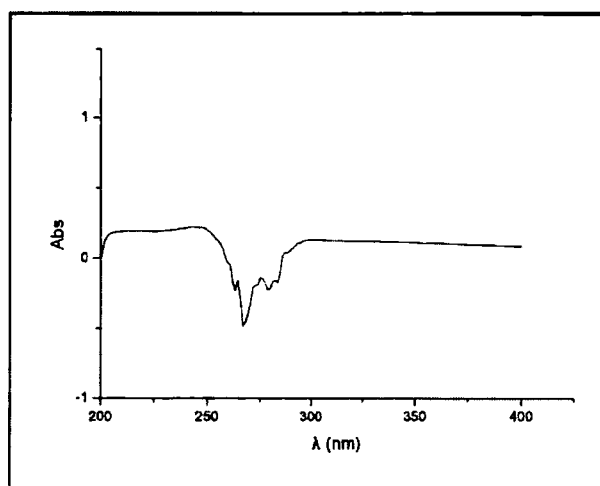
Πίνακας 3.13. Οι αποδόσεις των κορυφών του MS φάσματος του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2$.

M/z	Απόδοση
382	$[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}]^{2+}$
397	$[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}]^{2+}$
789	$[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}]^+$
649	$[\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4(\text{OH})]^-$
669	$[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2 + \text{H}]^+$
595	$[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^+$
625	$[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]^+$
537	$[\text{FeL}_\Gamma\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^+$
501	$[\text{FeL}_\Gamma\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^+$
472	$[\text{FeL}_\Gamma\text{Cl}]^+$
435	$[\text{FeL}_\Gamma]^+$

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του στην υπεριώδη περιοχή (200-400nm) και φαίνεται στο σχήμα 3.27.

Στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 251 nm, στο σύμπλοκο είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και συγκεκριμένα στα 276nm. Έχει τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 14600 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, παρουσιάζοντας αισθητή μείωση της έντασής της, υποδηλώνοντας έτσι ότι το σύμπλοκο έχει σχηματιστεί. [279,308].



Σχήμα 3.27. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4$.

Z. Σύνθεση του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2$

Ο υποκαταστάτης L_Γ αντέδρασε με $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ με γραμμομοριακή αναλογία 1:2 σε μίγμα διαλυτών CH_3OH και EtOH 1:1 κατ' όγκο, θερμοκρασία δωματίου και ατμόσφαιρα οξυγόνου καθώς αφέθηκε υπό ανάδευση στον αέρα. Μετά από συμπύκνωση του μίγματος των διαλυτών της αντίδρασης παρατηρείται η εμφάνιση καφέ στερεού, το οποίο και απομονώνεται.

Χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

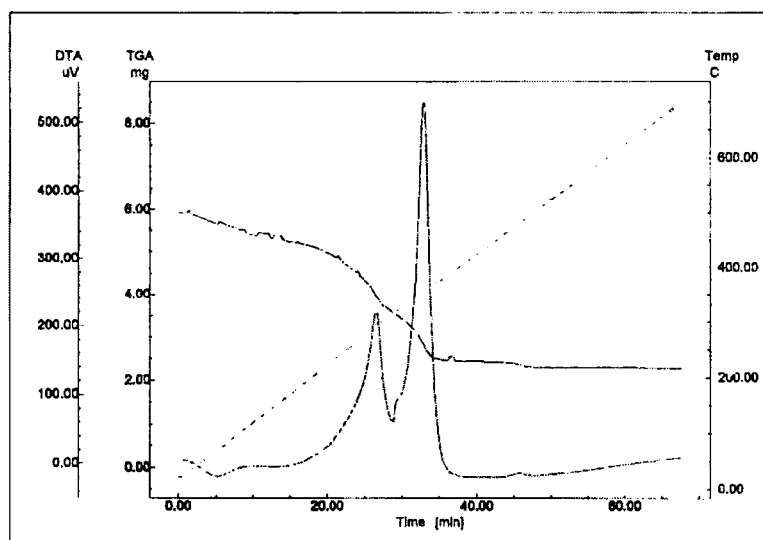
Η στοιχειακή ανάλυση έδωσε, C: 42.28%, H: 5.04%, N: 19.40%. Ο θεωρητικός υπολογισμός για ένωση με μοριακό τύπο $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ δίνει, C: 42.86%, H: 4.95%, N: 19.23%.

➤ Χαρακτηρισμός του συμπλόκου με θερμική ανάλυση

Οι καμπύλες TG-DTA του συμπλόκου ελήφθησαν σε θερμοκρασία 30-700^oC με ροή ξηρού αζώτου, σχήμα 3.28.

Στο διάγραμμα TG-DTA του παραπάνω συμπλόκου παρατηρείται η ύπαρξη μιας μικρής ενδόθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 85⁰C περίπου που αντιστοιχεί σε απώλεια βάρους της τάξης του 4.5 % (Θεωρ., 4.3 %). Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε αποχώρηση δύο προσροφημένων μορίων νερού. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του συμπλόκου βρίσκονται σε συμφωνία με τη στοιχειακή ανάλυσή του που υποδείκνυε επίσης την ύπαρξη δύο μορίων νερού.

Από το διάγραμμα TG-DTA για το σύμπλοκο $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ φαίνεται πως η διάσπαση ξεκινά άνω των 185⁰C με την εμφάνιση μιας εξώθερμης καμπύλης με μέγιστα στους 295⁰C και 365⁰C. Η αποχώρηση των οργανικών ομάδων του συμπλόκου συνεχίζεται μέχρι της θερμοκρασίας των 700⁰C και συνοδεύεται με συνολική απώλεια βάρους της τάξης του 62.6%, (Θεωρ., 64.2%).



Σχήμα 3.28. Το TG-DTA διάγραμμα του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

➤ Αγωγιμομετρία

Η τιμή Λ_M της μοριακής αγωγιμότητας σε διάλυμα συγκέντρωσης 10⁻³ M, στους 20⁰C σε MeOH είναι 26 ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) και συμφωνεί με τις αναμενόμενες τιμές για μη ηλεκτρολύτη [273].

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το υπέρυθρο φάσμα του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

παρουσιάζεται στο σχήμα 3.29, ενώ οι αποδόσεις κάποιων ταινιών [265,290,294299-301] δίνονται στον πίνακα.3.14.

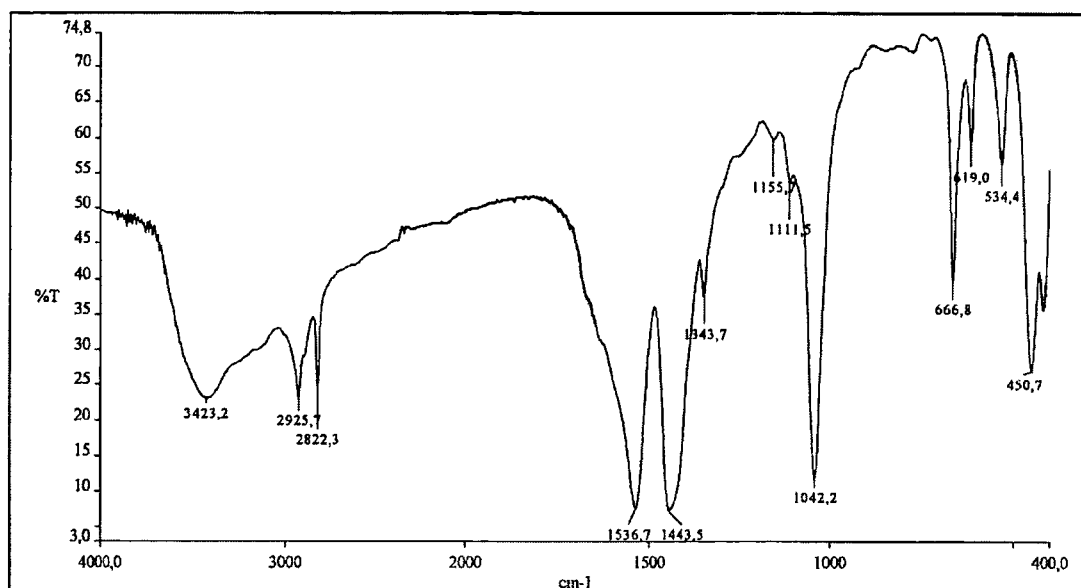
Η κορυφή του υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού, και η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στους 1650 cm^{-1} , στο σύμπλοκο, εμφανίζεται στους 1633 cm^{-1} ως ώμος, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο σίδηρος εντάσσεται στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του υποκαταστάτη.

Η συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ εντοπίζεται στα 1537 cm^{-1} ενώ η ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1443 cm^{-1} . Η διαφορά συμμετρικής και ασύμμετρης δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας είναι 94 cm^{-1} τιμή που αποτελεί ένδειξη διδοντικής χηλικής συμπλοκοποίησης της καρβοξυλατο-ομάδας [294].

Επίσης στη περιοχή αυτή, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(\text{NH})$ (1561 cm^{-1}), επικαλύπτεται από τη συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$. Μελετώντας όμως τη δόνηση τάσης του ίδιου δεσμού $\nu(\text{NH})$ που εμφανίζεται στα 3127 cm^{-1} από 3116 cm^{-1} στον ελεύθερο υποκαταστάτη καθώς και την δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου η οποία στο σύμπλοκο εντοπίζονται στα 619 cm^{-1} έναντι των 627 cm^{-1} στον ελεύθερο υποκαταστάτη, υποδεικνύοντας ότι τα άτομα σιδήρου εντάσσονται και στους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη. Τέλος η κορυφή στα 3423 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης $\nu(\text{OH})$ των υδροξυλίων ενώ οι δονήσεις τάσεως του δεσμού C-H εμφανίζονται στα 2926 και 2822 cm^{-1} .

Πίνακας 3.14. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Σύμπλοκο	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\delta(\text{NH})$
$\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2$	3423	3127	2926 2822	1633	1537	1443	614



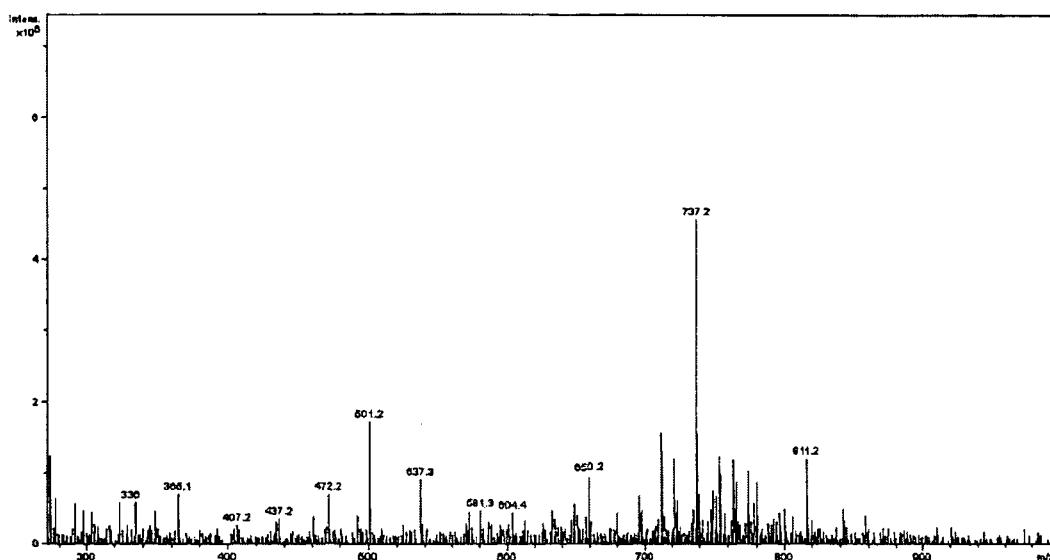
Σχήμα 3.29. Φάσμα IR του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

➤ Φασματοσκοπία μάζης

Το φάσμα μάζης του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2$ που φαίνεται στο σχήμα 3.30, ελήφθη στο LC-MS σε MeOH και με διαλύτη έκλουσης μεθανόλη. Η κορυφή στα $m/z=365$ αποδίδεται μοριακό βάρος του συμπλόκου, $[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2+}$ με $\text{MB}/2=730/2$. Επίσης η κορυφή στα $m/z=811$ αποδίδεται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου, μείον ένα υδροξύλιο και δύο μόρια μεθανόλης $[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^+$, ενώ η κορυφή στα $m/z=737$ αποδίδεται στο μοριακό βάρος του συμπλόκου μείον ένα οξικό ανιόν και ένα μόριο μεθανόλης $[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]^+$. Η κορυφή στα $m/z=650$ αποδίδεται στο φράγμα $[\text{FeL}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}]^+$, με τρία μόρια μεθανόλης. Τα επιδιαλυτωμένα φράγματα που εντοπίζονται στο MS φάσμα του συμπλόκου αποδίδονται στην χρήση του LC-MS και στη διάβαση του συμπλόκου μέσα από τη κολόνα, χρησιμοποιώντας μεθανόλη ως διαλύτη έκλουσης.

Πίνακας 3.15. Οι αποδόσεις των κορυφών του MS φάσματος του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2$.

M/z	Απόδοση
365	$[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{+2}$
811	$[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})\cdot\text{CH}_3\text{OH}]^+$
737	$[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{OH})_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}]^+$
650	$[\text{FeL}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}]^+$



Σχήμα 3.30. Φάσμα MS του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2$.

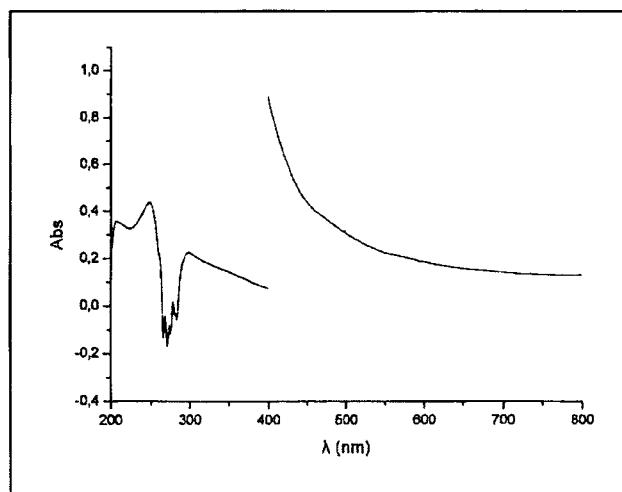
➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του στην υπεριώδη (200-400nm) και στην ορατή περιοχή (400-900nm), και φαίνεται στο σχήμα 3.31.

Στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου παρατηρούμε ότι η ταινία, η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 252 nm, στο σύμπλοκο είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και συγκεκριμένα στα 256 nm. Έχει τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 43300 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, παρουσιάζοντας αισθητή μείωση της έντασής της, υποδηλώνοντας έτσι ότι το σύμπλοκο έχει σχηματιστεί. Η ταινία, η οποία στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 308 nm, στο σύμπλοκο είναι τώρα μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και συγκεκριμένα στα 310nm με

τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 16600 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$.

Στην περιοχή ορατού στο σύμπλοκο παρατηρούμε την εμφάνιση ασθενούς ταινίας, στα 487 nm με τιμή μοριακού συντελεστή $\epsilon = 4600 \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$ και αποδίδεται σε ταινίες μεταφοράς φορτίου του υποκαταστάτη. [279,308].

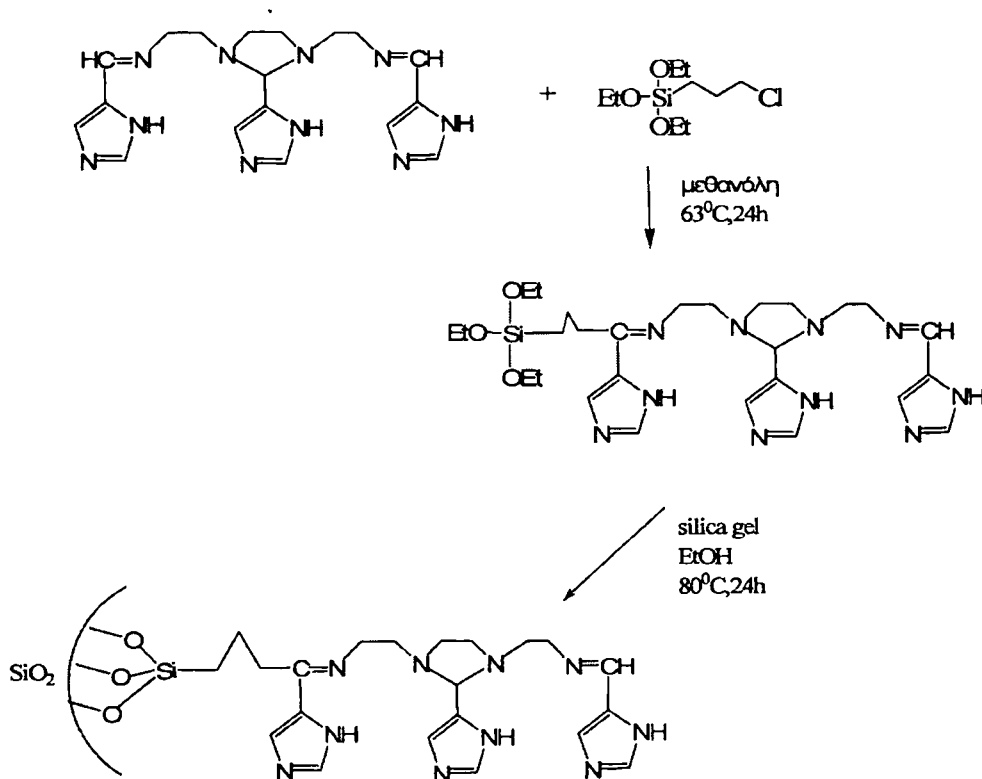


Σχήμα 3.31. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2$.

3.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ και των συμπλόκων αυτού με Mn(II), Cu(II) και Fe(III).

A. Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$

Το (3-χλωροπροπυλ)τριάιθοξυ-σιλάνιο ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ClSi}$) αντιδρά με τον L_Γ σε μεθανόλη υπό αναρροή στους 63°C οδηγώντας, μέσω απόσπασης ενός από τα όξινα πρωτόνια της βάσης του Schiff, σε μια νέα πρόδρομη ένωση σιλανίου. Το νέο σιλανο-παράγωγο παρουσία EtOH και silica υδρολύεται και συμπολυμερίζεται με τις επιφανειακές ομάδες της silica ακινητοποιώντας τελικά τον υποκαταστάτη L_Γ στην επιφάνειά της μέσω ομοιοπολικού δεσμού. Η πορεία της σύνθεσης του τροποποιημένου αυτού υλικού φαίνεται στο σχήμα 3.32 που ακολουθεί.



Σχήμα 3.32. Πορεία ετερογενοποίησης του οργανικού υποκαταστάτη $C_{18}H_{24}N_{10}$ (L_T), σε επιφάνεια silica.

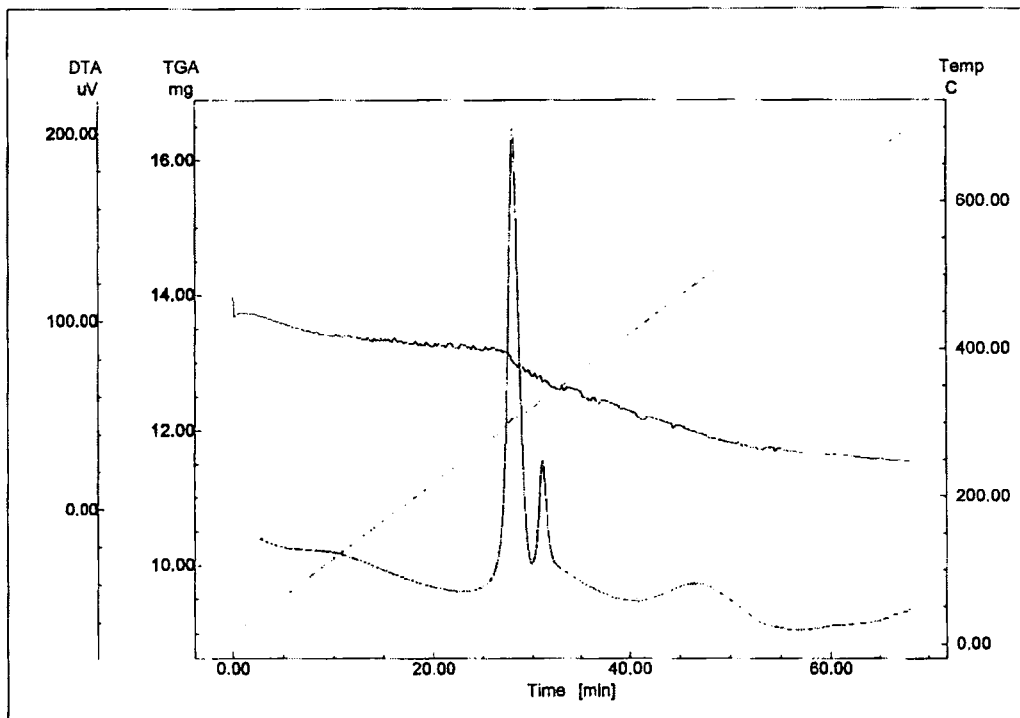
Χαρακτηρισμός του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 9.56%, H: 1.30% και N: 4.13%, απ' όπου υπολογίστηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του τροποποιημένου υλικού ανέρχεται στα 15.0%.

➤ Χαρακτηρισμός του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2$ με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του τροποποιημένου υλικού $(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία από 30-700°C με ροή οξυγόνου, σχήμα 3.33.



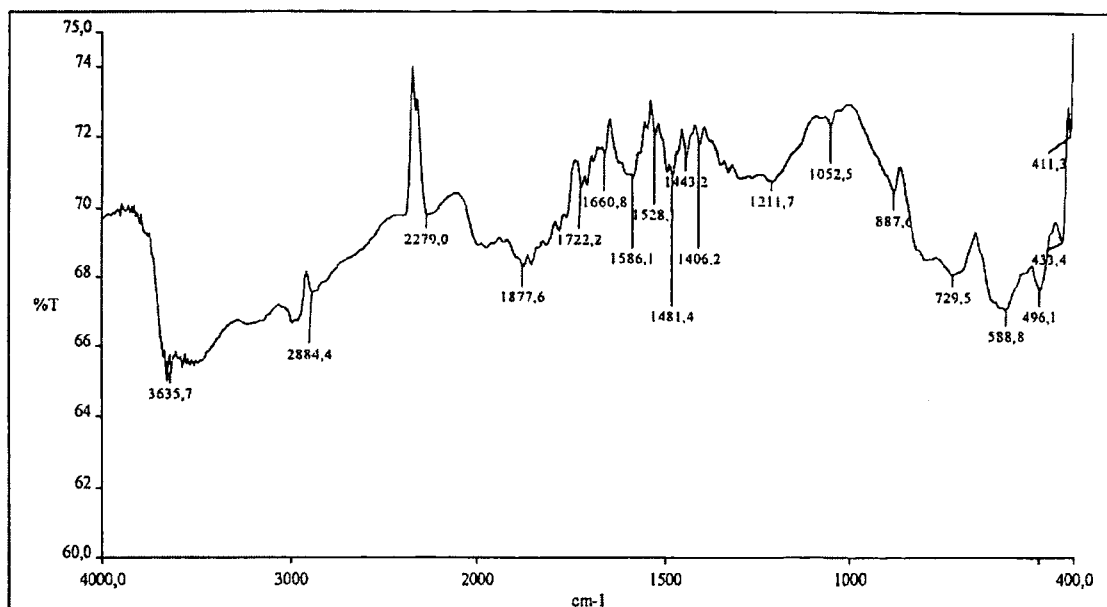
Σχήμα 3.33. Η TG-DTA καμπύλη του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot \gamma SiO_2$.

Στο διάγραμμα TG-DTA του τροποποιημένο υλικού $(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot \gamma SiO_2$ παρατηρούμε την εμφάνιση δύο εξώθερμων καμπυλών σε θερμοκρασίες $305^{\circ}C$ και $330^{\circ}C$ περίπου. Η σταδιακή ελάττωση του βάρους οφείλεται σε αποδόμηση του οργανικού υποκαταστάτη. Η συνολική απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε ποσοστό 15.5% και προσεγγίζει αυτό που βρέθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση.

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το τροποποιημένο υλικό που παρασκευάστηκε, παρουσίαζε λεπτεπίλεπτη υφή, προφανώς λόγω ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των τροποποιημένων σωματιδίων. Γι' αυτό το λόγο η λήψη του παρόντος φάσματος υπερύθρου καθώς και των άλλων υβριδικών οργανικών-ανόργανων υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο DRIFT (Diffusion Reflectance Infrared Fourier Transform). Στον πίνακα 3.16 δίνονται οι συχνότητες καθώς και οι αποδόσεις μερικών χαρακτηριστικών δονήσεων

του φάσματος του τροποποιημένου υλικού [280-284]. Το φάσμα υπερύθρου του τροποποιημένου υλικού $(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2$ ελήφθη στην περιοχή από 4000-370 cm^{-1} , και παρουσιάζεται στο σχήμα 3.34.



Σχήμα 3.34. Φάσμα DRIFT-IR του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2$

Πίνακας 3.16. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2$

Ενώση	$\nu(N-H)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C=N)$	$\delta(NH)$	$\nu(C=C)$	$\delta(NH)$	Si-O-Si
$(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2$	3108	2884	1661	1586	1528	635	1212
		2925	1690		1443		1052
							887

Από το φάσμα υπερύθρου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη μπορούμε να διακρίνουμε τις χαρακτηριστικές δονητικές απορροφήσεις του ανόργανου υλικού υποστήριξης (silica). Έτσι οι δονήσεις στα 1212, 1052 και στα 887 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si.

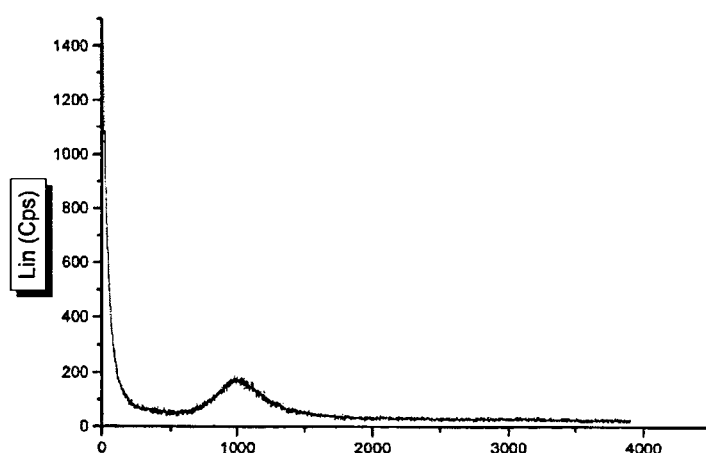
Η κορυφή του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2$

που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του μινικού δεσμού εμφανίζεται στα 1690 cm^{-1} έναντι των 1650 cm^{-1} όπου εμφανίζεται στον μη ακινητοποιημένο υποκαταστάτη. Η παρατηρούμενη θετική μετατόπιση αυτής της ταινίας σε σχέση με τον μη ακινητοποιημένο σε silica υποκαταστάτη προτάθηκε ότι υποδηλώνει αλληλεπίδραση του τελευταίου με το υλικό υποστήριξης [282-284]. Η κορυφή στα 1661 cm^{-1} του υποστηριγμένου συμπλόκου αποδίδεται στον μινικό δεσμό της βάσης του Schiff που συζεύγνται με τη silica υποδεικνύοντας ένα διαφορετικό περιβάλλον από εκείνο του μη συζευγμένου δεσμού.

Η κορυφή στα 1586 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση κάμψης του δεσμού NH έναντι των 1561 cm^{-1} όπου εμφανίζεται στον μη ακινητοποιημένο υποκαταστάτη, ενώ η δόνηση τάσης του ίδιου δεσμού εμφανίζεται στα 3108 cm^{-1} . Τέλος η δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου για την ίδια ομάδα εμφανίζεται στα 635 cm^{-1} . Η κορυφή στα 1528 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C}=\text{C})$, ενώ η κορυφή στα 1443 cm^{-1} αποδίδεται σε σκελετικές δονήσεις των ιμδαζολικών δακτυλίων. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2925 και 2884 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H.

➤ Μελέτη με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X (XRD)

Τυπικό φάσμα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) του παρασκευασθέντος τροποποιημένου υλικού, $(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$ παρατίθεται στο σχήμα 3.35.



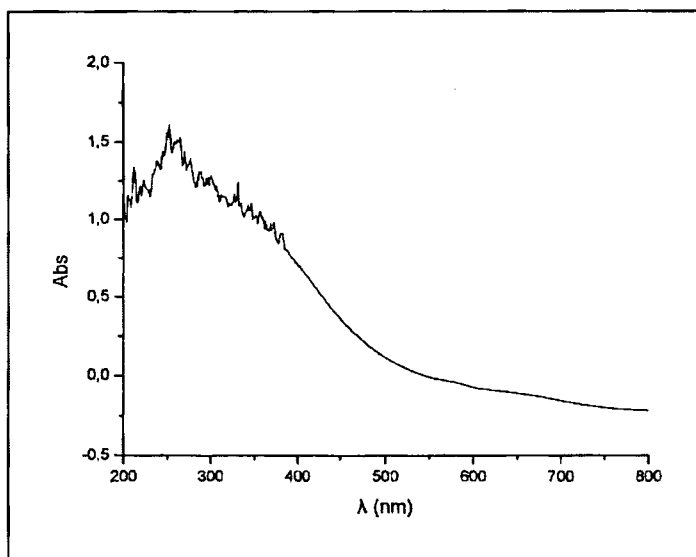
Σχήμα 3.35. Τυπικό φάσμα XRD του παρασκευασθέντος τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$.

Μελετώντας το παραπάνω φάσμα διαπιστώνεται ότι το τροποποιημένο υλικό $(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2$, είναι άμορφο, χαρακτηριστικό των πυριτικών υλικών. Ως εκ τούτου ο υποκαταστάτης L_T είναι ακινητοποιημένος ομοιοπολικά στο ανόργανο υλικό υποστήριξης (silica) και όχι απλά προσροφημένος, ενισχύοντας τον ισχυρισμό του σχηματισμού δεσμού μεταξύ του υποκαταστάτη και της επιφάνειας της ανόργανης silica.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2$ που δίνεται στο σχήμα 3.36, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (diffuse reflectance). Στο φάσμα αυτό μπορούμε να εντοπίσουμε τις ταινίες που οφείλονται στις μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ (261 nm) των ιμιδαζολικών δακτυλίων. Οι ταινίες στα 330 nm και 359 nm αντιστοιχούν σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμινικού δεσμού.

Στην περιοχή του ορατού στο φάσμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη παρατηρείται η εμφάνιση μιας ταινίας, στα 476 nm η οποία αποδίδεται σε ταινία μεταφοράς φορτίου στον υποκαταστάτη και είναι υπεύθυνη για το ασθενές χρώμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη [281]. Γενικά διαπιστώνεται και εδώ ότι όλες οι παραπάνω απορροφήσεις εντοπίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τις αντίστοιχες του μη-ακινητοποιημένου υποκαταστάτη.



Σχήμα 3.36. Φάσμα UV σε στερεή κατάσταση (DRS) του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη $(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2$.

B. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_Γ με Mn(II), [Mn₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n·ySiO₂.

Το τροποποιημένο υλικό (C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n·ySiO₂ αντιδρά σε διάλυμα MeOH και θερμοκρασία δωματίου με MnCl₂·4H₂O. Το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση.

Η γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού τμήματος είναι ίση με 2/1.

Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου [Mn₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n·ySiO₂.

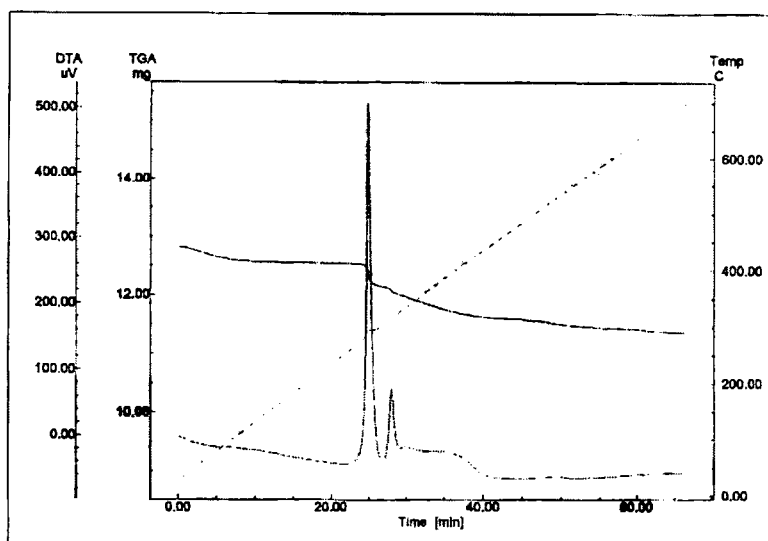
➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 4.77%, H: 0.65% και N: 2.06%, απ' όπου υπολογίστηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του τροποποιημένου υλικού ανέρχεται στα 11.2%.

➤ Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου [Mn₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n·ySiO₂ με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του μαγγανίου [Mn₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n·ySiO₂ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700⁰C με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 3.37.

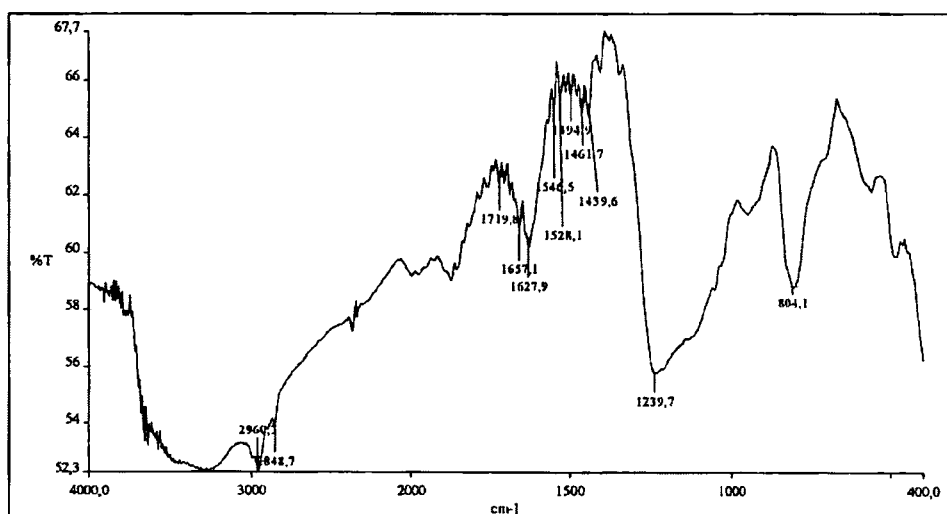
Στο διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε αρχικά την εμφάνιση μιας οξείας εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 292⁰C περίπου και στη συνέχεια μιας δεύτερης εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 316⁰C περίπου ακολουθούμενη από την σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματός μας. Αυτό αποδίδεται στην αποδόμηση των οργανικών ομάδων του υποστηριγμένου συμπλόκου. Η συνολική απώλεια βάρους υπολογίζεται ότι αντιστοιχεί σε ποσοστό 11.3% και βρίσκεται σε συμφωνία με εκείνο της στοιχειακής ανάλυσης (11.2%).



Σχήμα 3.37. Η TG-DTA καμπύλη του υποστηριγμένου συμπλόκου του μαγγανίου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$.

➤ Φασματοσκοπία υπερέθρου

Το φάσμα υπερέθρου του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$ ελήφθη στην περιοχή $4000\text{-}370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 3.38. Στο πίνακα 3.17 δίνονται οι συχνότητες κάποιων χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$ καθώς και οι αποδόσεις τους.



Σχήμα 3.38. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$.

Πίνακας 3.17. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Mn_2Cl_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2$

Εγώση	$\nu(NH)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C=N)$	$\delta(NH)$	$\nu(C=C)$	NH	Si-O-Si
$[Mn_2Cl_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2$	3122	2849	1690	1546	1528	616	1240
		2960	1657		1440		1110
							804

Από το φάσμα υπερύθρου του υποστηριγμένου συμπλόκου μπορούμε να διακρίνουμε τις χαρακτηριστικές δονητικές απορροφήσεις του ανόργανου υλικού υποστήριξης (silica). Έτσι οι δονήσεις στα 1240, 1110 και στα 804 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα.

Η κορυφή του ακινητοποιημένου και συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού στο σύμπλοκο του μαγγανίου εμφανίζονται στα 1690 αποδίδεται και αυτή στην cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 39 cm^{-1} σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αλλά μη συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη. Αυτό υποδηλώνει ότι τα άτομα μαγγανίου εντάσσονται στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του υποκαταστάτη. Η μετατόπισή της προς μεγαλύτερες συχνότητες είναι μάλλον αναμενόμενη καθώς αναφέρεται ότι σε ακινητοποιημένα σύμπλοκα ο δεσμός αυτός μετατοπίζεται γενικά προς μεγαλύτερες συχνότητες [280,281,284]. Η κορυφή στα 1657 cm^{-1} του υποστηριγμένου συμπλόκου αποδίδεται στον ιμινικό δεσμό της βάσης του Schiff που συζεύγνυται με τη silica υποδεικνύοντας ένα διαφορετικό περιβάλλον από εκείνο του μη συζευγμένου δεσμού.

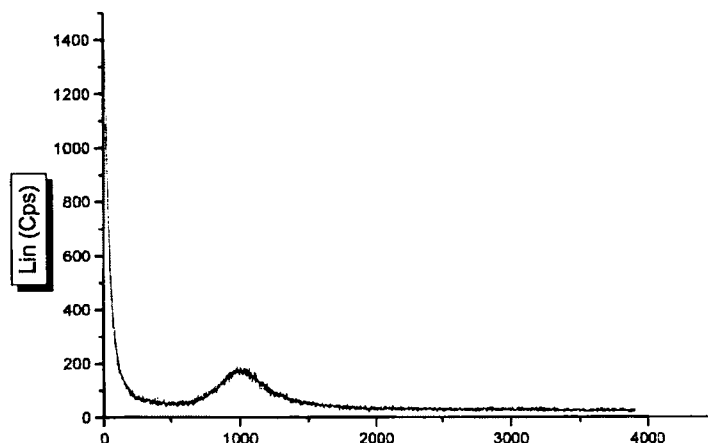
Επίσης στη περιοχή αυτή, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(NH)$ (1586 cm^{-1}) στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη, μετατοπίζεται επίσης προς μικρότερες συχνότητες στον συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη (1546 cm^{-1}). Αυτό σημαίνει ότι τα άτομα μαγγανίου εντάσσονται και με τους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη. Αυτό ενισχύεται περαιτέρω μελετώντας τη δόνηση τάσης του ίδιου δεσμού $\nu(NH)$

που εμφανίζεται στα 3122cm^{-1} από 3108cm^{-1} στον ελεύθερο αλλά ακινητοποιημένο υποκαταστάτη καθώς και την δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου που στο υποστηριγμένο σύμπλοκο εντοπίζονται στα 616cm^{-1} έναντι των 635cm^{-1} στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη.

Η κορυφή στα 1440cm^{-1} αποδίδεται σε σκελετικές δονήσεις των ιμδαζολικών δακτυλίων ενώ οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2960 και 2849cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H.

➤ Μελέτη με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X (XRD)

Τυπικό φάσμα περίθλασης ακτίνων-X (XRD) του υποστηριγμένου συμπλόκου, $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2]$ παρατίθεται στο σχήμα 3.38.



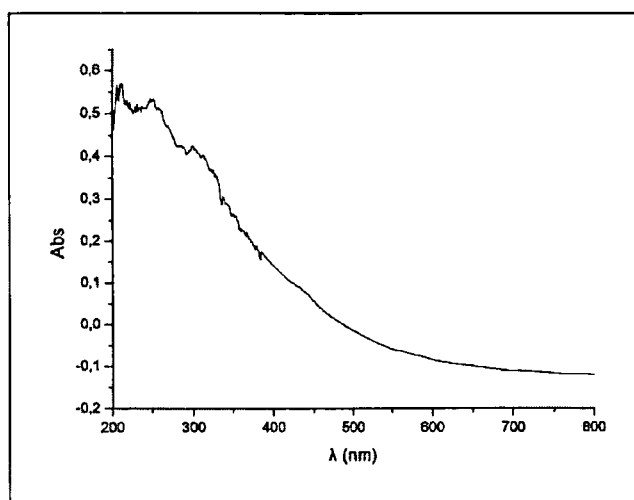
Σχήμα 3.38. Τυπικό φάσμα XRD του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2]$.

Μελετώντας το παραπάνω φάσμα διαπιστώνουμε ότι και το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο του L_{Γ} , $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2]$ είναι άμορφο. Ως εκ τούτου εκτός από τον υποκαταστάτη L_{Γ} που είναι ομοιοπολικά ακινητοποιημένος στο ανόργανο υλικό υποστήριξης (silica), και το μέταλλο δεν είναι απλά προσροφημένο στη silica μέσω ίσως ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων αλλά σχημάτισε σύμπλοκο με τον ακινητοποιημένο ήδη υποκαταστάτη. Έτσι λαμβάνουμε την μορφή ενός ενιαίου άμορφου υλικού χωρίς άλλες κορυφές που να αντιστοιχούν σε πιθανή πρόσμιξη με κρυσταλλικά στερεά.

Σημειώνεται εδώ, ότι την ίδια μορφή στο XRD παρουσιάζουν και τα υπόλοιπα υποστηριγμένα σύμπλοκα του L_{Γ} αναδεικνύοντας την παρασκευή ομοιογενώς άμορφων υλικών, τα φάσματα των οποίων δεν παραθέτονται για οικονομία χώρου.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Mn_2Cl_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2]$ που δίνεται στο σχήμα 3.39, ελήφθη σε στερεή κατάσταση.



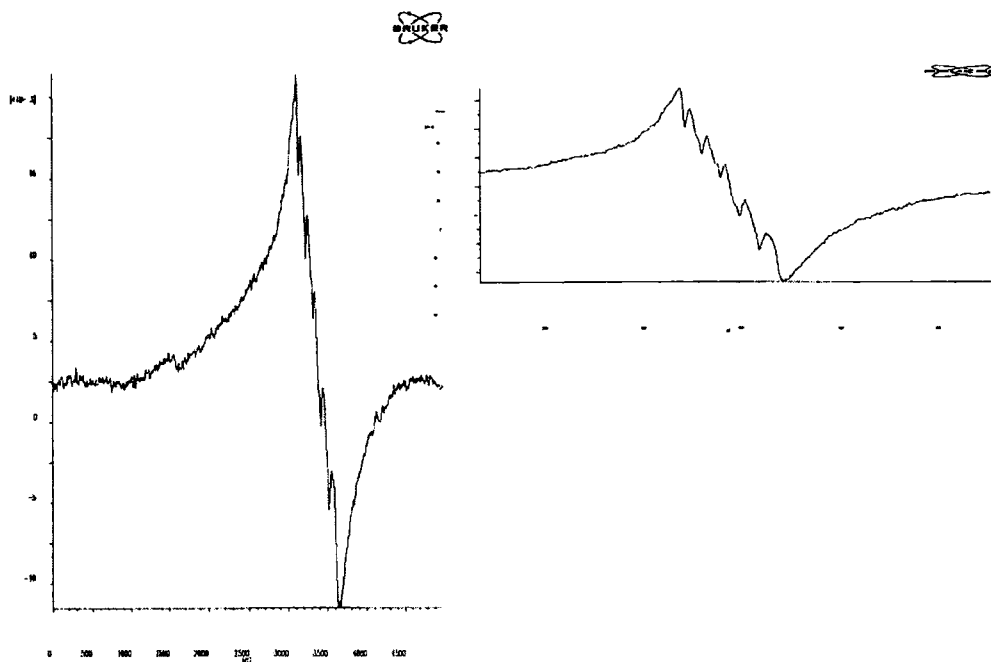
Σχήμα 3.39. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Mn_2Cl_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2]$.

Στο φάσμα αυτό παρατηρούμε ότι η ταινία, που στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 261nm και αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμιδαζολικού δακτυλίου, τώρα μετατοπίζεται σε μικρότερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 252nm. Οι ταινίες στα 303 nm και 328 nm αντιστοιχούν σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμινικού δεσμού μετατοπίζονται σε μικρότερα μήκη κύματος καθώς οι αντίστοιχες μεταπτώσεις στο φάσμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη εμφανίζονται στα 330 και 359 nm [280,281,285].

Στο φάσμα ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Mn_2Cl_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2]$ δίνει μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 440 nm που αποδίδεται όπως και στον ακινητοποιημένο υποκαταστάτη σε ταινία μεταφοράς φορτίου.

➤ Μελέτη με φασματοσκοπία EPR

Το EPR φάσμα σκόνης του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$ φαίνεται στο σχήμα 3.40. Πρόκειται για ένα τυπικό φάσμα ενός μαγνητικά αραιωμένου Mn^{2+} υποδεικνύοντας ότι τα μεταλλικά κέντρα είναι ομογενώς κατανεμημένα πάνω στην επιφάνεια silica. Χαρακτηρίζεται από μια ευρεία παράγωγο σε $g \sim 2$. Οι υπέρλεπτες ισοτροπικές κορυφές του ^{55}Mn ($S=5/2$) είναι ενδεικτικές για ισοτροπικό πεδίο υποκαταστατών μέτριας ισχύος [286-288].



Σχήμα 3.40. Φάσμα EPR σε στερεή κατάσταση του υποστηριγμένου συμπλόκου του $\text{Mn}(\text{II})$, $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$

Γ. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_{Γ} με $\text{Mn}(\text{II})$, $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$.

Το τροποποιημένο υλικό $(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$ αντιδρά σε διάλυμα MeOH και θερμοκρασία δωματίου με $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση.

Η γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού τμήματος είναι ίση με 2/1.

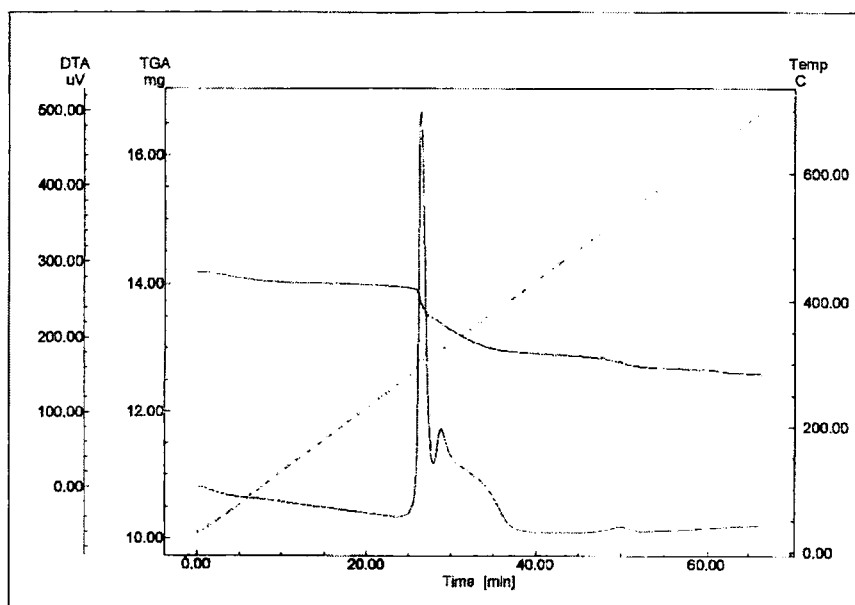
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου
 $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n]_ySiO_2$.

➤ **Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης**

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 6.9%, H: 0.82% και N: 2.32%, απ' όπου υπολογίσθηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του υποστηριγμένου συμπλόκου ανέρχεται στα 13.0%.

➤ **Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου**
 $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n]_ySiO_2$ με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του μαγγανίου $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n]_ySiO_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 3.41.



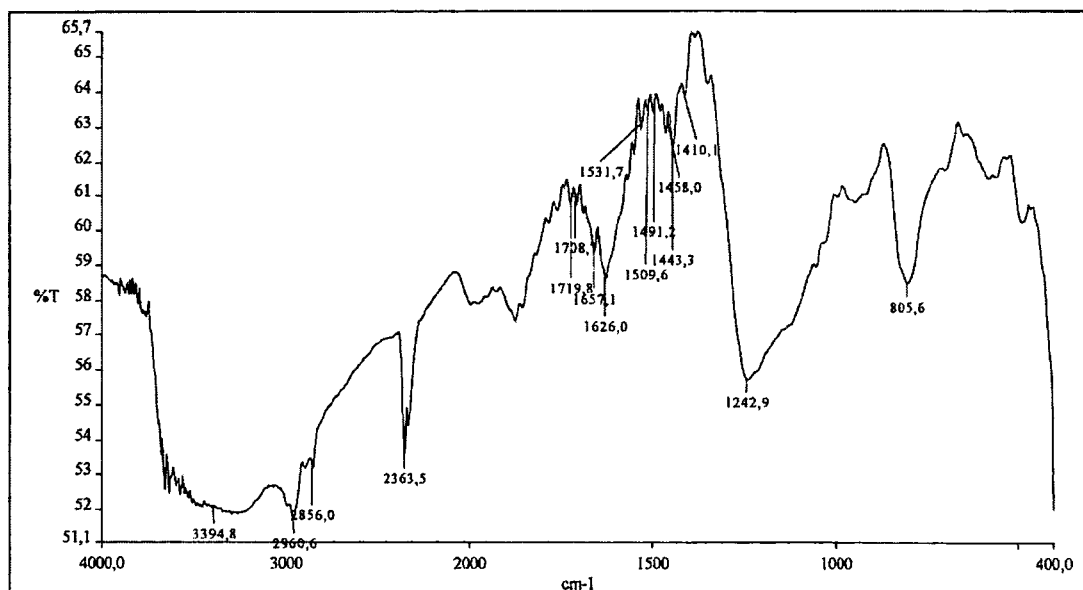
Σχήμα 3.41. Η TG-DTA καμπύλη του υποστηριγμένου συμπλόκου του μαγγανίου $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n]_ySiO_2$

Στο παραπάνω διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε αρχικά την εμφάνιση μιας οξείας εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 308°C περίπου και στη συνέχεια μιας δεύτερης μικρής εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 322°C περίπου

ακολουθούμενη από σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείματός μας. Αυτό αποδίδεται στην αποδόμηση των οργανικών ομάδων του υποστηριγμένου συμπλόκου. Η συνολική απώλεια βάρους υπολογίζεται ότι αντιστοιχεί σε ποσοστό 13.2% που βρίσκεται σε συμφωνία με εκείνο της στοιχειακής ανάλυσης (13.0%).

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Το φάσμα υπερύθρου του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2]$ ελήφθη στην περιοχή $4000\text{-}370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 3.42. Στο πίνακα 3.18 δίνονται οι συχνότητες κάποιων χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2]$ καθώς και οι αποδόσεις τους.



Σχήμα 3.42. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2]$.

Πίνακας 3.18. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2]$.

Ενώση	$\nu(C=C)$	$\nu(C=N)$	$\nu_{sym}(COO^-)$	$\nu_{as}(COO^-)$	$\nu(C=C)$	$\delta(NH)$	Si-O-Si
$[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n \cdot ySiO_2]$	2961	1657	1532	1410	1443	610	1243
	2856	1690					1123
							806

Η κορυφή που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού, και η οποία στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στους 1661 cm^{-1} , στο υποστηριγμένο σύμπλοκο, εμφανίζεται στους 1690 cm^{-1} πράγμα που υποδηλώνει ότι το μαγγάνιο αλληλεπιδρά με τα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του υποκαταστάτη. Η κορυφή στα 1657 cm^{-1} του υποστηριγμένου συμπλόκου αποδίδεται στον ιμινικό δεσμό της βάσης του Schiff που συζεύγνυται με τη silica υποδεικνύοντας ένα διαφορετικό περιβάλλον από εκείνο του μη συζευγμένου δεσμού, καθώς η ακινητοποίηση του υποκαταστάτη έγινε μέσω του όξινου πρωτονίου της βάσης του Schiff [280,281,284].

Η συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{sym}(COO^-)$ εντοπίζεται στα 1532 cm^{-1} ενώ η ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών $\nu_{as}(COO^-)$ εμφανίζεται στα 1410 cm^{-1} . Η διαφορά συμμετρικής και ασύμμετρης δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας είναι 122 cm^{-1} υποδεικνύοντας διδοντική χηλική συμπλοκοποίηση της καρβοξυλατο-ομάδας [294].

Επίσης στη περιοχή αυτή, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(NH)$ (1586 cm^{-1}) του ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη επικαλύπτεται από τη συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{sym}(COO^-)$. Μελετώντας όμως τη δόνηση τάσης του ίδιου δεσμού $\nu(NH)$ που εμφανίζεται στα 3050 cm^{-1} από 3108 cm^{-1} στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη καθώς και την δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου που στο υποστηριγμένο σύμπλοκο εντοπίζονται στα 610 cm^{-1} έναντι των 627 cm^{-1} στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο

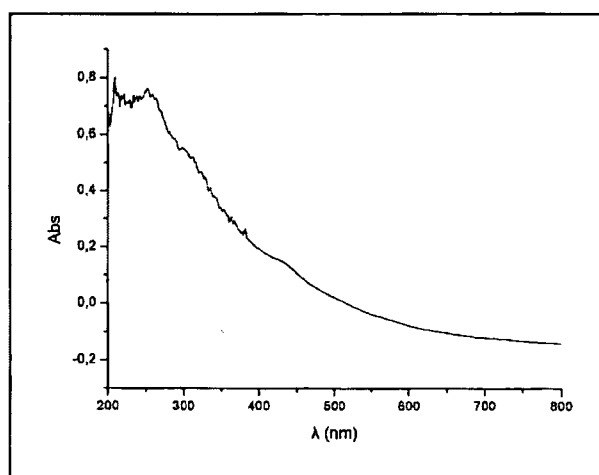
υποκαταστάτη υποδεικνύεται ότι τα άτομα μαγγανίου εντάσσονται και με τους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη.

Η κορυφή στα 1443 cm^{-1} αποδίδεται σε σκελετικές δονήσεις το ιμιδαζολικού δακτυλίου, ενώ η κορυφή στα 1491 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του διπλού δεσμού C=C. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2961 και 2856 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H.

Τέλος οι δονήσεις στα 1243 , 1123 και στα 806 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si, στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2]$ που δίνεται στο σχήμα 3.43, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (DRS).



Σχήμα 3.43. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2]$.

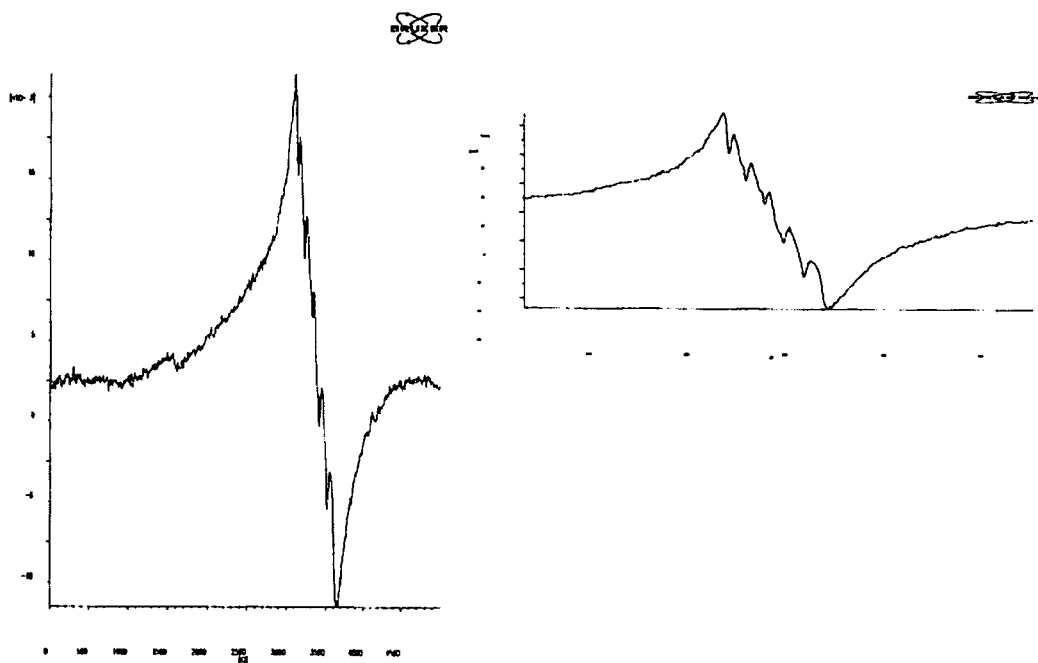
Στο φάσμα αυτό παρατηρούμε ότι η ταινία, που στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 261 nm και αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμιδαζολικού δακτυλίου, τώρα μετατοπίζεται σε μικρότερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 254 nm . Οι ταινίες στα 302 nm και 332 nm αντιστοιχούν σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμινικού δεσμού μετατοπίζονται σε

μικρότερα μήκη κύματος καθώς οι αντίστοιχες μεταπτώσεις στο φάσμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη εμφανίζονται στα 330 και 359 nm [280,281,285].

Στο φάσμα ορατού το υποστηριγμένο σύμπλοκο $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2]$ δίνει μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 430 nm που αποδίδεται όπως και στον ακινητοποιημένο υποκαταστάτη σε ταινία μεταφοράς φορτίου.

> Μελέτη με φασματοσκοπία EPR

Το EPR φάσμα σκόνης του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2]$ φαίνεται στο σχήμα 3.44. Πρόκειται για ένα τυπικό φάσμα ενός μαγνητικά αραιωμένου Mn^{2+} υποδεικνύοντας ότι τα μεταλλικά κέντρα είναι ομογενώς κατανομημένα πάνω στην επιφάνεια silica. Χαρακτηρίζεται από μια ευρεία παράγωγο σε $g \sim 2$ και αποδίδεται σε μονοπυρηνικά ιόντα μαγγανίου με ρομβική συμμετρία [286-288].



Σχήμα 3.44. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Mn(II) με το τροποποιημένο υλικό $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2]$

Δ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_Γ με Cu(II), [Cu₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n].ySiO₂

Ο τροποποιημένος υποκαταστάτης (C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n.ySiO₂ αντιδρά σε διάλυμα MeOH και θερμοκρασία δωματίου με CuCl₂. Το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση.

Η γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού τμήματος είναι ίση με 2/1.

Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου [Cu₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n].ySiO₂

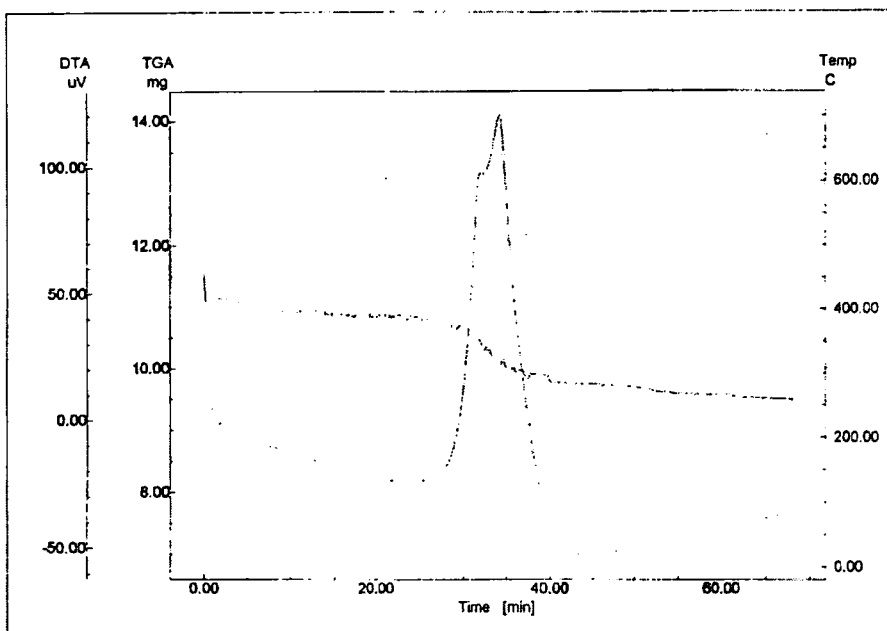
➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 5.67%, H: 0.76% και N: 2.43%, απ' όπου υπολογίσθηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του υποστηριγμένου συμπλόκου ανέρχεται στα 13.5%.

➤ Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου [Cu₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n].ySiO₂ με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του χαλκού [Cu₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n].ySiO₂ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700⁰C με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 3.45.

Στο διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε την εμφάνιση μιας ευρείας εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 350⁰C περίπου που ακολουθείται από σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματος. Αυτό οφείλεται στην αποδόμηση των οργανικών ομάδων του υποστηριγμένου συμπλόκου που βρίσκονται στην επιφάνεια της silica. Η συνολική απώλεια βάρους ανέρχεται σε ποσοστό 13.9 % και βρίσκεται σε συμφωνία με εκείνο της στοιχειακής ανάλυσης (13.5%).



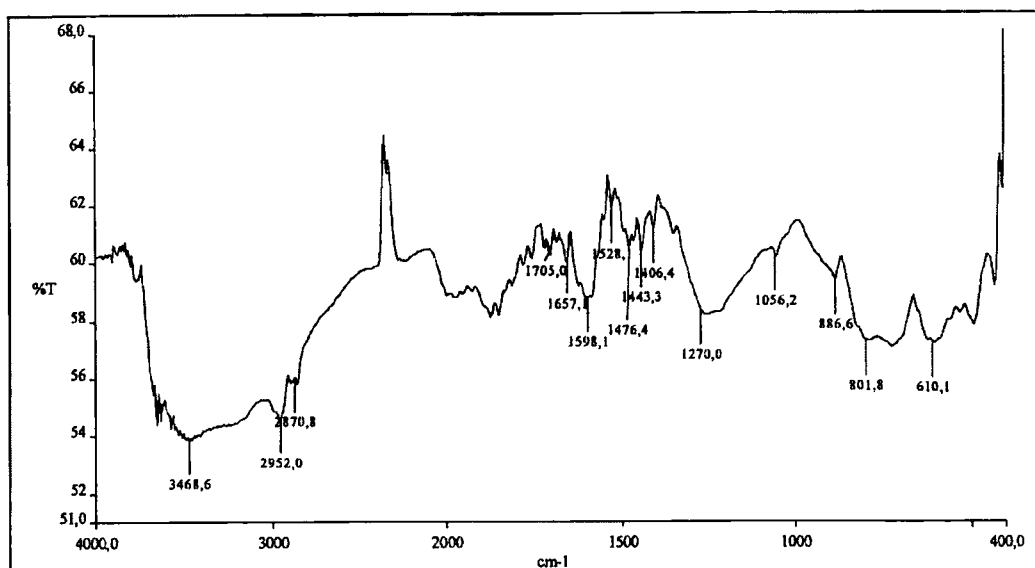
Σχήμα 3.45. Η TG-DTA καμπύλη του υποστηριγμένου συμπλόκου του χαλκού $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$.

➤ Φασματοσκοπία υπερόθρου

Στο πίνακα 3.19 δίνονται οι συχνότητες χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ καθώς και οι αποδόσεις τους [280,281]. Το φάσμα DRIFT του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ ελήφθη στην περιοχή $4000\text{-}370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 3.46.

Πίνακας 3.19. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου χαλκού $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$.

Ενότητα	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{C=C})$	$\delta(\text{NH})$	Si-O-Si
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$	3120	2952	1657	1598	1528	610	4270
		2871	1690		1443		1056
							887



Σχήμα 3.46. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$.

Η κορυφή του ακινητοποιημένου και συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού στο σύμπλοκο του μαγγανίου εμφανίζεται στα 1690 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 39 cm^{-1} σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αλλά μη συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη. Αυτό υποδηλώνει ότι τα άτομα χαλκού εντάσσονται στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του υποκαταστάτη. Η μετατόπισή της προς μεγαλύτερες συχνότητες είναι μάλλον αναμενόμενη καθώς αναφέρεται ότι σε ακινητοποιημένα σύμπλοκα ο δεσμός αυτός μετατοπίζεται γενικά προς μεγαλύτερες συχνότητες $[280,281,284]$. Η κορυφή στα 1657 cm^{-1} του υποστηριγμένου συμπλόκου αποδίδεται στον ιμινικό δεσμό της βάσης του Schiff που συζεύγνυται με τη silica υποδεικνύοντας ένα διαφορετικό περιβάλλον από εκείνο του μη συζευγμένου δεσμού καθώς η ακινητοποίηση του υποκαταστάτη έγινε μέσω ενός από τα όξινα πρωτόνια των δεσμών $\text{C}=\text{N}$.

Επίσης στη περιοχή αυτή, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(\text{NH})$ (1586 cm^{-1}) του ακινητοποιημένου αλλά μη-συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη εμφανίζεται στους 1598 cm^{-1} . Μελετώντας ακόμη τη δόνηση τάσης του ίδιου δεσμού $\nu(\text{NH})$ που εμφανίζεται στα 3120 cm^{-1} από 3108 cm^{-1} στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη καθώς και την δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου που στο υποστηριγμένο σύμπλοκο

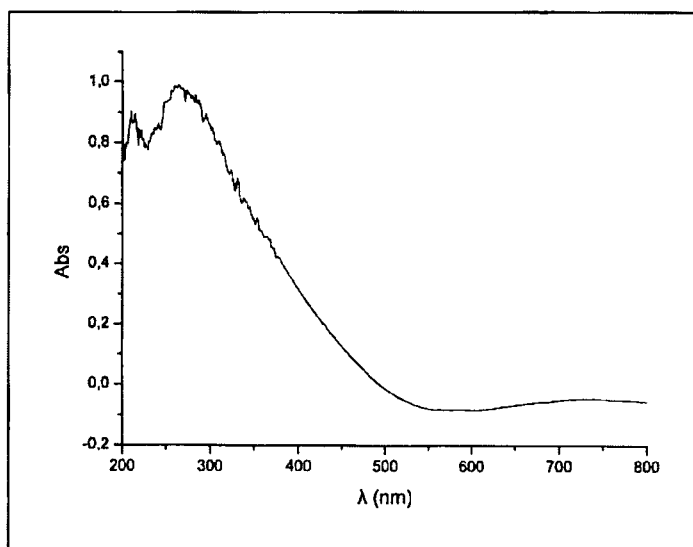
εντοπίζεται στα 610 cm^{-1} έναντι των 627 cm^{-1} στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη, επισημαίνεται ότι τα άτομα χαλκού εντάσσονται και με τους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη.

Η κορυφή στα 1443 cm^{-1} αποδίδεται σε σκελετικές δονήσεις δονήσεις των ιμιδαζολικών δακτυλίων ενώ η κορυφή στα 1528 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού $\nu(\text{C}=\text{C})$. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2952 και 2871 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H.

Τέλος οι δονήσεις στα 1270 , 1056 και στα 887 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si, στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αντίστοιχα.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ που δίνεται στο σχήμα 3.47, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (diffuse reflectance).



Σχήμα 3.47. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$.

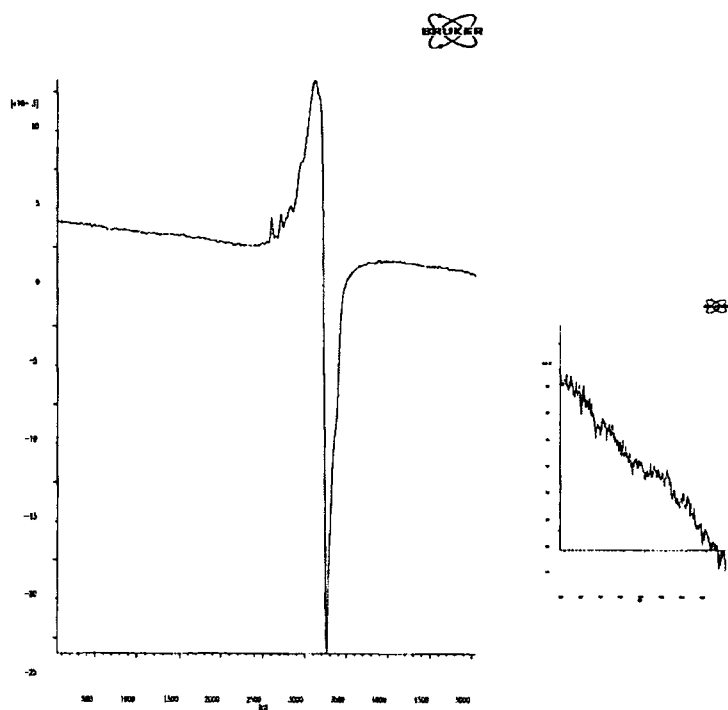
Στο φάσμα αυτό παρατηρούμε ότι η ταινία, που στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 261 nm και αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμιδαζολικού δακτυλίου, τώρα μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα

μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 264 nm. Οι ταινίες στα 310 nm και 332 nm που αντιστοιχούν σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του μινικού δεσμού μετατοπίζονται σε μικρότερα μήκη κύματος καθώς οι αντίστοιχες μεταπτώσεις στο φάσμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη εμφανίζονται στα 330 και 359 nm [280,281,285].

Στο φάσμα ορατού του υποστηριγμένο σύμπλοκο $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ παρουσιάζεται μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 706 nm η οποία αποδίδεται στις απλά απαγορευμένες d-d μεταπτώσεις των ιόντων Cu (II).

➤ Μελέτη με φασματοσκοπία EPR

Το EPR φάσμα σκόνης του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ φαίνεται στο σχήμα 3.48. Πρόκειται για ένα τυπικό φάσμα ενός μαγνητικά αραιωμένου Cu^{2+} υποδεικνύοντας ότι τα κέντρα Cu^{2+} είναι ομογενώς καταναμημένα πάνω στην επιφάνεια silica. Χαρακτηρίζεται από αξονική συμμετρία ενδεικτική για μονοπυρηνικά σύμπλοκα χαλκού [217] με πιθανή απόσταση των δύο κέντρων χαλκού περίπου ίση με 8 Å.



Σχήμα 3.48. Φάσμα EPR σε στερεή κατάσταση του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$.

Ε. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_Γ με Cu(II), [Cu₂(CH₃COO)₄(C₂₇H₄₄N₁₀⁻ SiO_{3/2})_n].ySiO₂

Το τροποποιημένο υλικό (C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n.ySiO₂ αντιδρά με Cu(CH₃COO)₂ σε μεθανολικό διάλυμα και θερμοκρασία δωματίου. Το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση.

Η γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού υποκαταστάτη είναι ίση με 2/1.

Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου [Cu₂(CH₃COO)₄(C₂₇H₄₄N₁₀⁻ SiO_{3/2})_n].ySiO₂.

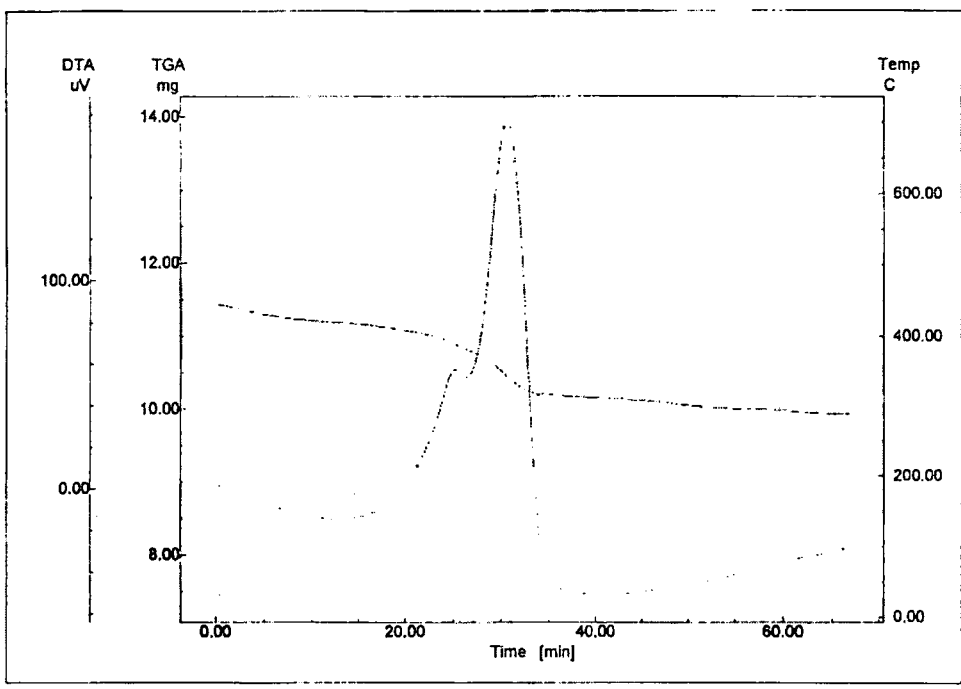
➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 7.76%, H: 0.92 % και N: 2.58%, απ' όπου υπολογίσθηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του υποστηριγμένου συμπλόκου ανέρχεται στα 14.8%.

➤ Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου [Cu₂(CH₃COO)₄(C₂₇H₄₄N₁₀⁻ SiO_{3/2})_n].ySiO₂ με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του χαλκού [Cu₂(CH₃COO)₄(C₂₇H₄₄N₁₀⁻ SiO_{3/2})_n].ySiO₂ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700⁰C με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 3.49.

Στο διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε την εμφάνιση μιας ευρείας εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 345⁰C περίπου που ακολουθείται από σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματος. Αυτό οφείλεται στην αποδόμηση των οργανικών ομάδων του υποστηριγμένου συμπλόκου. Η συνολική απώλεια βάρους ανέρχεται σε ποσοστό 15% και βρίσκεται σε συμφωνία με εκείνο που βρέθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση (14.8%).



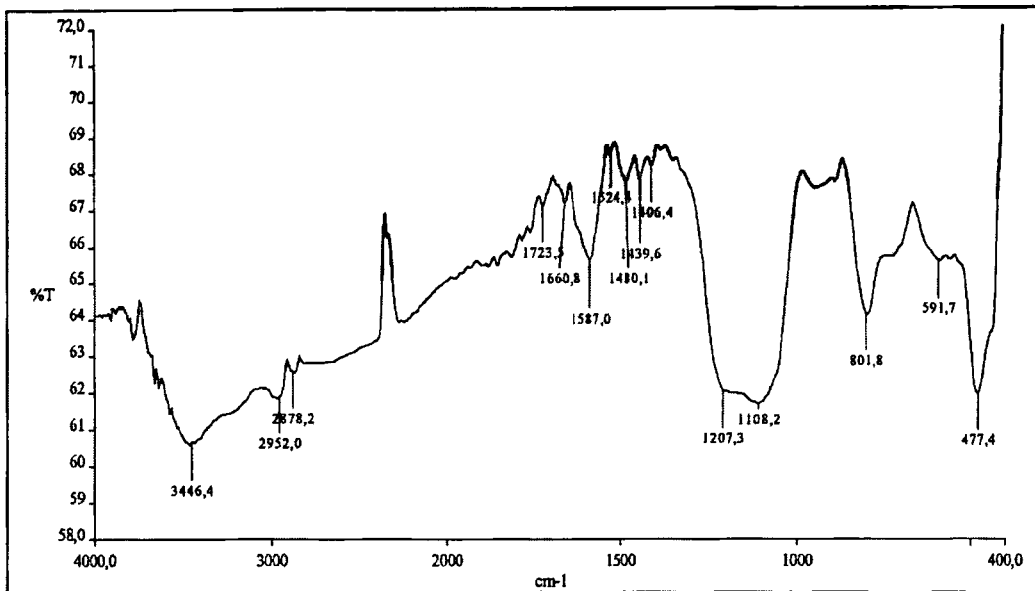
Σχήμα 3.49. Η TG-DTA καμπύλη του υποστηριγμένου συμπλόκου του χαλκού $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$.

➤ Φασματοσκοπία υπερόθρου

Στο πίνακα 3.20 δίνονται οι συχνότητες χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ καθώς και οι αποδόσεις τους [280,281]. Το φάσμα DRIFT του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ ελήφθη στην περιοχή $4000\text{-}370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 3.50.

Πίνακας 3.20. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου του χαλκού $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$

Ενώση	$\nu(\text{NH})$	$\gamma(\text{C-N})$	$\nu(\text{COO})$	$\delta(\text{COO})$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{Si-O-Si})$
$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$	3115	1660	1587	1406	1440	592	1297
		1690			1524		1108
							802



Σχήμα 3.50. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$

Η κορυφή του ακινητοποιημένου και συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού στο σύμπλοκο του μαγγανίου εμφανίζεται στα 1690 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 39 cm^{-1} σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αλλά μη συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη. Αυτό υποδηλώνει ότι τα άτομα χαλκού εντάσσονται στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του υποκαταστάτη. Η μετατόπισή της προς μεγαλύτερες συχνότητες είναι μάλλον αναμενόμενη καθώς αναφέρεται ότι σε ακινητοποιημένα σύμπλοκα ο δεσμός αυτός μετατοπίζεται γενικά προς μεγαλύτερες συχνότητες [280,281,284]. Η κορυφή στα 1657 cm^{-1} του υποστηριγμένου συμπλόκου αποδίδεται στον ιμινικό δεσμό της βάσης του Schiff που συζεύγνυται με τη silica υποδεικνύοντας ένα διαφορετικό περιβάλλον από εκείνο του μη συζευγμένου δεσμού καθώς η ακινητοποίηση του υποκαταστάτη έγινε μέσω ενός από τα όξινα πρωτόνια των δεσμών C=N.

Η συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ εντοπίζεται στα 1587 cm^{-1} ενώ η ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1406 cm^{-1} . Η διαφορά συμμετρικής και ασύμμετρης δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας είναι 181 cm^{-1} υποδεικνύοντας και εδώ διδοντική χηλική συμπλοκοποίηση της καρβοξυλατο-ομάδας [294].

Επίσης στη περιοχή αυτή, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(\text{NH})$ (1586cm^{-1}) του ακινητοποιημένου αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη επικαλύπτεται από τη συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$. Μελετώντας όμως τη δόνηση τάσης του ίδιου δεσμού $\nu(\text{NH})$ που εμφανίζεται στα 3115cm^{-1} από 3108cm^{-1} στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη καθώς και την δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου που στο υποστηριγμένο σύμπλοκο εντοπίζονται στα 592cm^{-1} έναντι των 627cm^{-1} στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη, υποδεικνύει ότι τα άτομα χαλκού εντάσσονται και με τους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη.

Η κορυφή στα 1440cm^{-1} αποδίδεται σε σκελετικές δονήσεις των ιμιδαζολικών δακτυλίων ενώ η κορυφή στα 1524cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του διπλού δεσμού $\text{C}=\text{C}$. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2952 και 2878cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών $\text{C}-\text{H}$ [281,289].

Τέλος οι δονήσεις στα 1207 , 1108 και στα 802cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, στη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{Si}-\text{O}$ και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ αντίστοιχα.

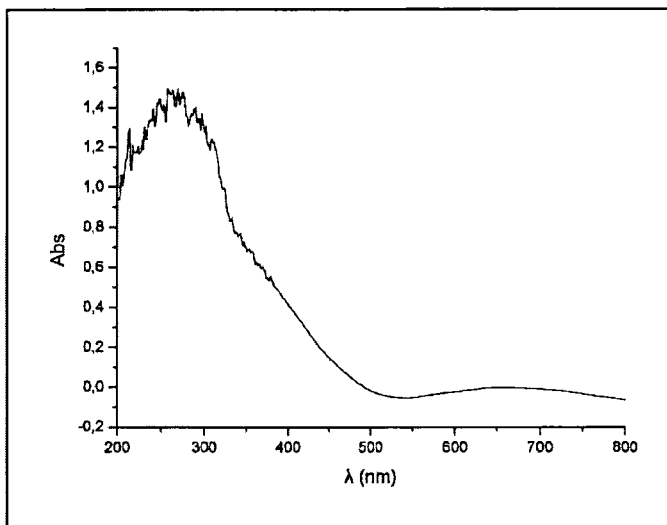
➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ που δίνεται στο σχήμα 3.51, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (diffuse reflectance).

Στο φάσμα αυτό παρατηρούμε ότι η ταινία, που στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 261nm και αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμιδαζολικού δακτυλίου, τώρα μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 265nm . Οι ταινίες στα 312nm και 347nm που αντιστοιχούν σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμινικού δεσμού μετατοπίζονται σε μικρότερα μήκη κύματος καθώς οι αντίστοιχες μεταπτώσεις στο φάσμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη εμφανίζονται στα 330 και 359nm [280,281,285].

Στο φάσμα ορατού του υποστηριγμένου σύμπλοκο $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ φαίνεται μια ασθενή ταινία στη περιοχή του ορατού στα 687nm η οποία αποδίδεται στις απλά απαγορευμένες d-d μεταπτώσεις των ιόντων $\text{Cu}(\text{II})$.

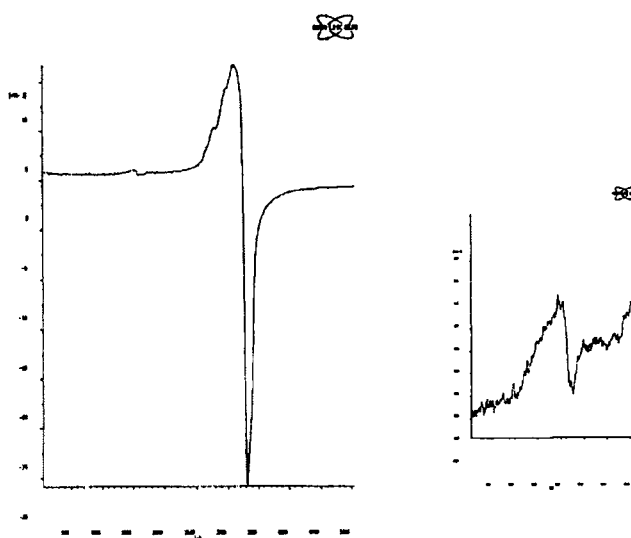
Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι στο παρόν υποστηριγμένο σύμπλοκο του χαλκού οι απορροφήσεις εντοπίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τις αντίστοιχες απορροφήσεις των μη-υποστηριγμένων μεταλλικών συμπλόκων αλλά και σε σχέση με τον ακινητοποιημένο και μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη.



Σχήμα 3.51. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$.

➤ Μελέτη με φασματοσκοπία EPR

Το EPR φάσμα σκόνης του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ φαίνεται στο σχήμα 3.52. Χαρακτηρίζεται από μια ευρεία παράγωγο σε $g \sim 2$ και από μια άλλη ασθενέστερη σε $g \sim 4$. Αυτή η τελευταία απεικονίζει μια ημιαπαγορευμένη μετάβαση $|\Delta m_s| = 2$ [298] και είναι ενδεικτική της ύπαρξης ζευγών αλληλεπιδρούντων κέντρων $\text{Cu}(\text{II})$, με απόσταση μεταξύ των δύο κέντρων χαλκού από 4.5 έως 4.8 Å. Παρόμοια φάσματα με αυτό του $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ έχουν αναφερθεί και για άλλα υποστηριγμένα διπυρηνικά σύμπλοκα χαλκού(II) [167, 303-305]



Σχήμα 3.52. Φάσμα EPR σε στερεή κατάσταση του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$.

ΣΤ. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_Γ με Fe(II) , $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$

Το τροποποιημένο υλικό $(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$ αντιδρά με FeCl_2 σε μεθανολικό διάλυμα, θερμοκρασία δωματίου και ατμόσφαιρα οξυγόνου καθώς αφήνεται υπο ανάδευση στον αέρα. Το υποστηριγμένο μεταλλικό σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση.

Η γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού υποκαταστάτη είναι ίση με 2/1.

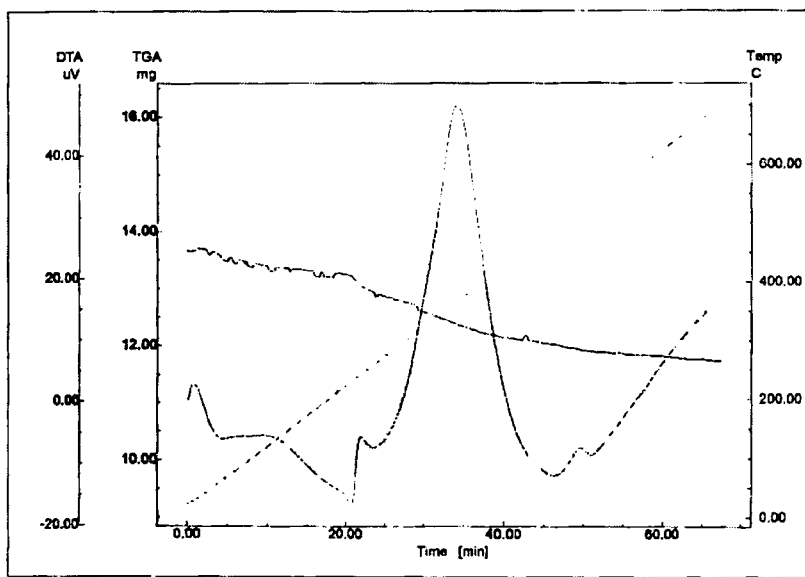
Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$

➤ Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 5.78%, H: 0.99% και N: 2.48%, απ' όπου υπολογίσθηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του υποστηριγμένου συμπλόκου ανέρχεται στα 13.6%.

➤ Χαρακτηρισμός του υλικού $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{SiO}_{3/2})_n]\cdot y\text{SiO}_2$ με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του σιδήρου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{SiO}_{3/2})_n]\cdot y\text{SiO}_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 3.53.



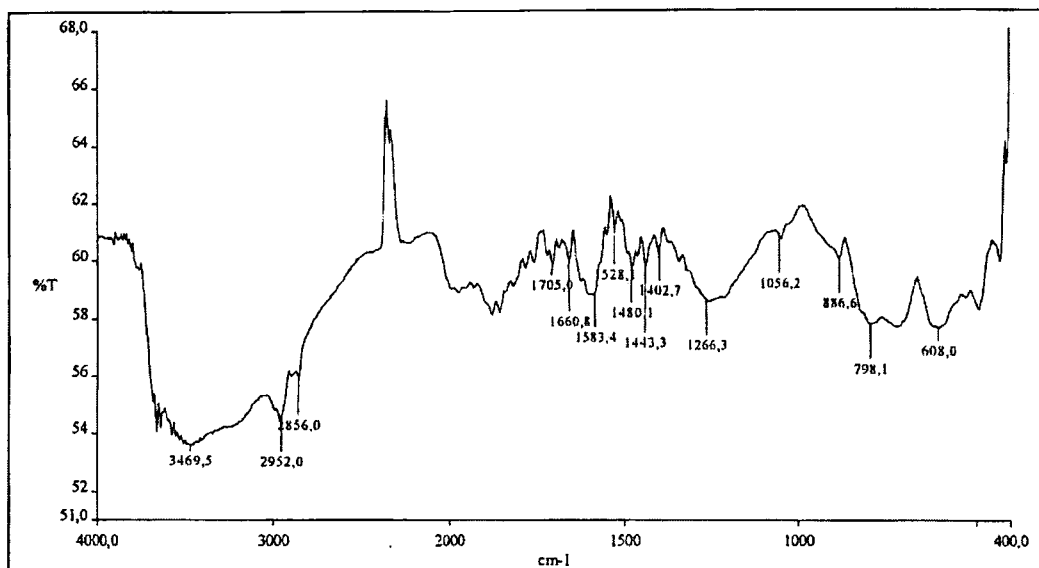
Σχήμα 3.53. Η TG-DTA καμπύλη του υποστηριγμένου συμπλόκου του σιδήρου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{SiO}_{3/2})_n]\cdot y\text{SiO}_2$.

Στο παραπάνω διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε την εμφάνιση μιας ευρείας εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 365°C περίπου που ακολουθείται από σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματος. Αυτό οφείλεται στην αποδόμηση των οργανικών ομάδων του υποκαταστάτη που βρίσκονται στην επιφάνεια της σίλικας. Η συνολική απώλεια βάρους ανέρχεται σε ποσοστό 13.9% και βρίσκεται σε συμφωνία με εκείνο που βρέθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση (13.6%).

➤ Φασματοσκοπία υπεράθρου

Στο πίνακα 3.22 δίνονται οι συχνότητες χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{SiO}_{3/2})_n]\cdot y\text{SiO}_2$ καθώς και οι αποδόσεις τους [280,281]. Το φάσμα DRIFT του υποστηριγμένου συμπλόκου

$[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ ελήφθη στην περιοχή $4000\text{-}370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 3.54.



Σχήμα 3.54. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$.

Πίνακας 3.22. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου του σιδήρου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$.

Ένωση	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{C-C})$	$\delta(\text{NH})$	Si-O-Si
$[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$	3110	2856	1661	1583	1528	608	1266
		2952	1690				1056
							887

Η κορυφή του ακινητοποιημένου και συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού στο σύμπλοκο του σιδήρου εμφανίζεται στα 1690 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 39 cm^{-1} σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αλλά μη συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη. Αυτό υποδηλώνει ότι τα άτομα σιδήρου εντάσσονται στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του υποκαταστάτη. Η

μετατόπισή της προς μεγαλύτερες συχνότητες είναι μάλλον αναμενόμενη καθώς αναφέρεται ότι σε ακινητοποιημένα σύμπλοκα ο δεσμός αυτός μετατοπίζεται γενικά προς μεγαλύτερες συχνότητες [280,281,284]. Η κορυφή στα 1661 cm^{-1} του υποστηριγμένου συμπλόκου αποδίδεται στον ιμινικό δεσμό της βάσης του Schiff που συζεύγνυται με τη silica υποδεικνύοντας ένα διαφορετικό περιβάλλον από εκείνο του μη συζευγμένου δεσμού καθώς η ακινητοποίηση του υποκαταστάτη έγινε μέσω του όξινου πρωτονίου της βάσης του Schiff.

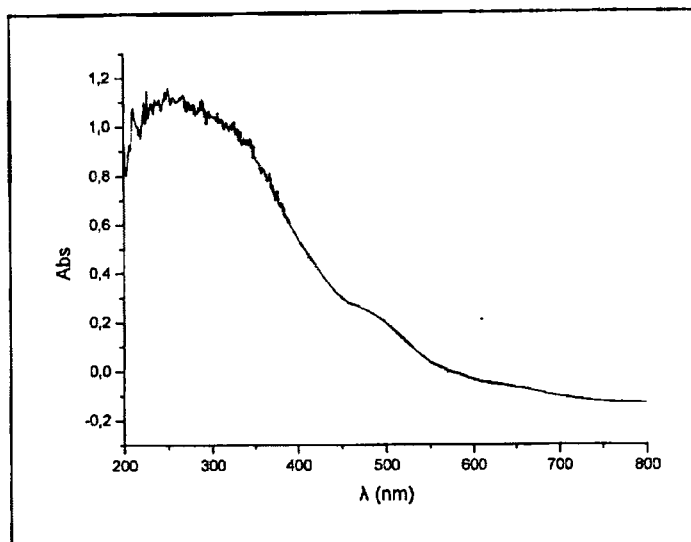
Επίσης στη περιοχή αυτή, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(\text{NH})$ εμφανίζεται στα 1586 cm^{-1} καθώς στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εντοπίζεται στα 1583 cm^{-1} . Μελετώντας ακόμη τη δόνηση τάσης του ίδιου δεσμού $\nu(\text{NH})$ που εμφανίζεται στα 3115 cm^{-1} από 3108 cm^{-1} στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη, καθώς και την δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου που στο υποστηριγμένο σύμπλοκο εντοπίζεται στα 608 cm^{-1} έναντι των 627 cm^{-1} στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη, υποδεικνύεται ότι τα άτομα σιδήρου εντάσσονται και με τους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη.

Η κορυφή στα 1443 cm^{-1} αποδίδεται σε σκελετικές δονήσεις των ιμιδαζολικών δακτυλίων, ενώ η κορυφή στα 1528 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του διπλού δεσμού $\text{C}=\text{C}$. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2952 και 2856 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών $\text{C}-\text{H}$.

Τέλος οι δονήσεις στα 1266 , 1056 και στα 887 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, στη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{Si}-\text{O}$ και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ αντίστοιχα.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του ακινητοποιημένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}-\text{SiO}_{3/2})_n]\cdot y\text{SiO}_2$ που δίνεται στο σχήμα 3.55, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (diffuse reflectance).



Σχήμα 3.55. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$.

Στο φάσμα αυτό παρατηρούμε ότι η ταινία, που στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 261nm και αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμιδαζολικού δακτυλίου, τώρα μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 267 nm. Οι ταινίες στα 326 nm και 345 nm που αντιστοιχούν σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμινικού δεσμού μετατοπίζονται σε μικρότερα μήκη κύματος καθώς οι αντίστοιχες μεταπτώσεις στο φάσμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη εμφανίζονται στα 330 και 359 nm [280,281,285].

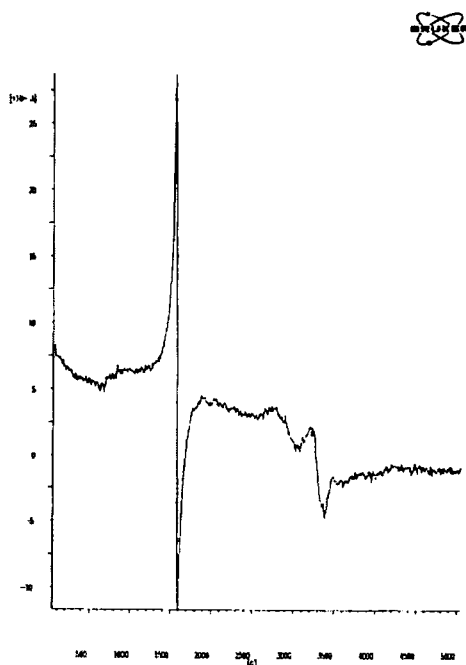
Στην περιοχή ορατού του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$, παρατηρούμε την εμφάνιση μια ασθενούς ταινίας στη περιοχή του ορατού στα 467 nm που αποδίδεται όπως και στον ακινητοποιημένο υποκαταστάτη σε ταινία μεταφοράς φορτίου.

Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι στο παρόν υποστηριγμένο σύμπλοκο του σιδήρου οι απορροφήσεις εντοπίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τις αντίστοιχες απορροφήσεις των μη υποστηριγμένου μεταλλικών συμπλόκων αλλά και σε σχέση με τον ακινητοποιημένο και μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη.

➤ Μελέτη με φασματοσκοπία EPR

Το EPR φάσμα σκόνης του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-}$

$\text{SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$ φαίνεται στο σχήμα 3.56. Πρόκειται για ένα τυπικό φάσμα ενός μαγνητικά αραιωμένου δείγματος υποδεικνύοντας ότι τα μεταλλικά κέντρα είναι ομογενώς διασκορπισμένα πάνω στην επιφάνεια silica. Χαρακτηρίζεται από μια ευρεία παράγωγο σε $g \sim 4.3$ και από μια άλλη ασθενέστερη σε $g \sim 9$ που αποδίδονται σε ιόντα σιδήρου υψηλού spin Fe^{+3} ($S=5/2$) συνδεδεμένα με ασθενείς υποκαταστάτες, με ρομβική συμμετρία. Τα ασθενή σήματα σε $g \sim 2.3$, $g \sim 2.0$ και $g \sim 1.9$ είναι ενδεικτικά για ιόντα σιδήρου χαμηλού spin Fe^{+3} ($S=1/2$) συνδεδεμένα με ισχυρούς υποκαταστάτες ή για ιόντα σιδήρου Fe^{2+} ($S=2$)- Fe^{3+} ($S=5/2$) που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους [298, 302].



Σχήμα 3.56. Φάσμα EPR σε στερεή κατάσταση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Fe(II) , $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$.

Z. Σύνθεση του συμπλόκου του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη L_{Γ} με Fe(II) , $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$

Το τροποποιημένο υλικό $(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$ αντιδρά με $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ σε διάλυμα MeOH , θερμοκρασία δωματίου και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου καθώς αφήνεται να αντιδρά στον αέρα. Το υποστηριγμένο μεταλλικό

σύμπλοκο ανακτάται με διήθηση.

Η γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού υποκαταστάτη είναι ίση με 2/1.

Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου



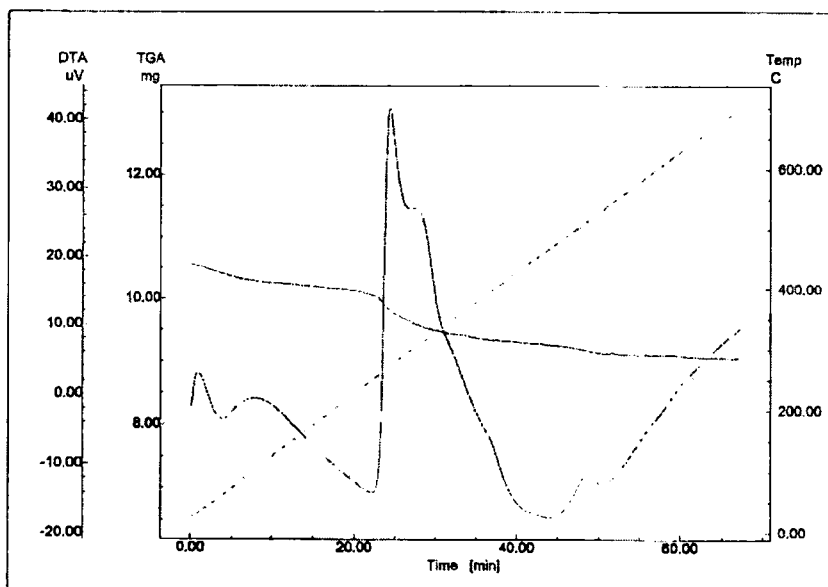
➤ **Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης**

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C: 7.85%, H: 0.93% και N: 2.61%, απ' όπου υπολογίσθηκε ότι το ποσοστό του οργανικού μέρους αυτού του υποστηριγμένου συμπλόκου ανέρχεται στα 14.7%.

➤ **Χαρακτηρισμός του υποστηριγμένου συμπλόκου**

$[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ με θερμική ανάλυση

Η καμπύλη TG-DTA του υποστηριγμένου συμπλόκου του σιδήρου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ ελήφθη σε θερμοκρασία 30-700°C με ροή ξηρού οξυγόνου, σχήμα 3.58.

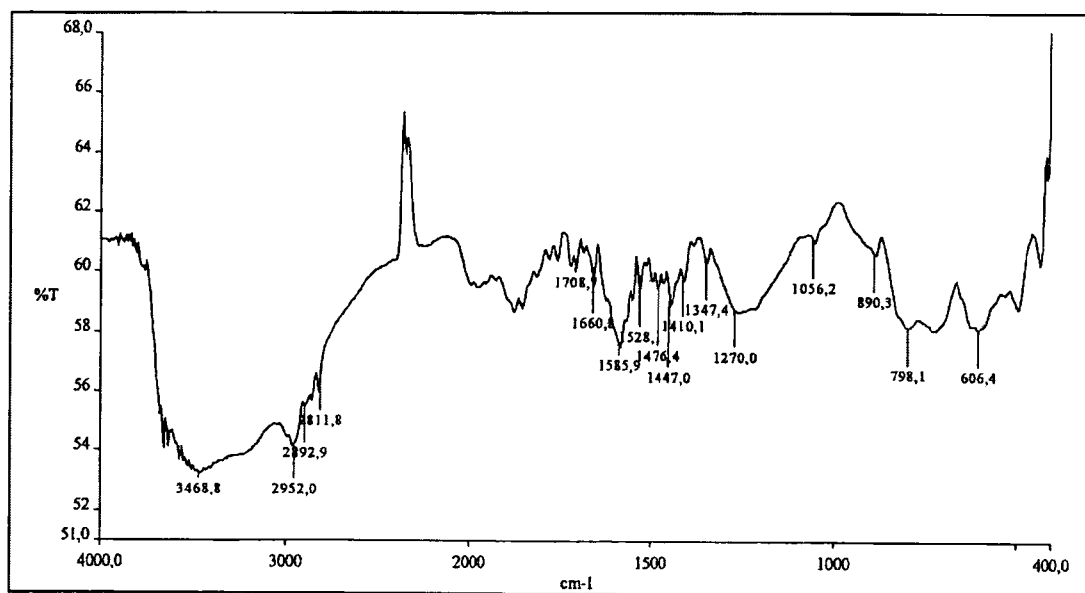


Σχήμα 3.58. Η TG-DTA καμπύλη του υποστηριγμένου συμπλόκου του σιδήρου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$.

Στο παραπάνω διάγραμμα TG-DTA παρατηρούμε την εμφάνιση μιας ευρείας εξώθερμης καμπύλης σε θερμοκρασία 270°C περίπου που ακολουθείται από σταδιακή ελάττωση του βάρους του δείγματος. Αυτό οφείλεται στην αποδόμηση των οργανικών ομάδων του υποκαταστάτη που βρίσκονται στην επιφάνεια της σίλικας. Η συνολική απώλεια βάρους ανέρχεται σε ποσοστό 15.1% και βρίσκεται σε συμφωνία με εκείνο που βρέθηκε από τη στοιχειακή ανάλυση (14.7%).

➤ Φασματοσκοπία υπερύθρου

Στο πίνακα 3.23 δίνονται οι συχνότητες χαρακτηριστικών δονήσεων του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ καθώς και οι αποδόσεις τους [280,281]. Το φάσμα DRIFT του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ ελήφθη στην περιοχή $4000\text{-}370\text{cm}^{-1}$, και παρουσιάζεται στο σχήμα 3.59.



Σχήμα 3.59. Φάσμα DRIFT-IR του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$

Πίνακας 3.23. Αποδόσεις χαρακτηριστικών δονήσεων IR του υποστηριγμένου συμπλόκου σιδήρου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$

Ενώση	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\delta(\text{NH})$	Si-O-Si
$[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$	3132	1690	1586	1410	1528	606	1270
		1661			1447		1056
							890

Η κορυφή του ακινητοποιημένου και συμπλοκοποιημένου υποκαταστάτη που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ιμινικού δεσμού στο σύμπλοκο του σιδήρου εμφανίζεται στα 1690 cm^{-1} και είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες συχνότητες συχνότητες κατά 39 cm^{-1} σε σχέση με τον ακινητοποιημένο αλλά μη συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη. Αυτό υποδηλώνει ότι τα άτομα σιδήρου εντάσσονται στα άτομα αζώτου των ιμινικών δεσμών του υποκαταστάτη. Η μετατόπισή της προς μεγαλύτερες συχνότητες είναι μάλλον αναμενόμενη καθώς αναφέρεται ότι σε ακινητοποιημένα σύμπλοκα ο δεσμός αυτός μετατοπίζεται γενικά προς μεγαλύτερες συχνότητες [280,281,284]. Η κορυφή στα 1661 cm^{-1} του υποστηριγμένου συμπλόκου αποδίδεται στον ιμινικό δεσμό της βάσης του Schiff που συζεύγνυται με τη silica υποδεικνύοντας ένα διαφορετικό περιβάλλον από εκείνο του μη συζευγμένου δεσμού καθώς η ακινητοποίηση του υποκαταστάτη έγινε μέσω του όξινου πρωτονίου της βάσης του Schiff.

Η συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ εντοπίζεται στα 1586 cm^{-1} ενώ η ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ εμφανίζεται στα 1410 cm^{-1} . Η διαφορά συμμετρικής και ασύμμετρης δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας είναι 176 cm^{-1} τιμή που αποτελεί ένδειξη διδοντικής συμπλοκοποίησης της καρβοξυλατο-ομάδας [294].

Επίσης στη περιοχή αυτή, η απορρόφηση που αντιστοιχεί στην δόνηση κάμψης του δεσμού $\delta(\text{NH})$ (1586 cm^{-1}) του ακινητοποιημένου αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη επικαλύπτεται από τη συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας των οξικών ανιόντων $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$. Μελετώντας όμως τη δόνηση τάσης του ίδιου δεσμού $\nu(\text{NH})$ που εμφανίζεται στα 3132 cm^{-1} από 3108 cm^{-1}

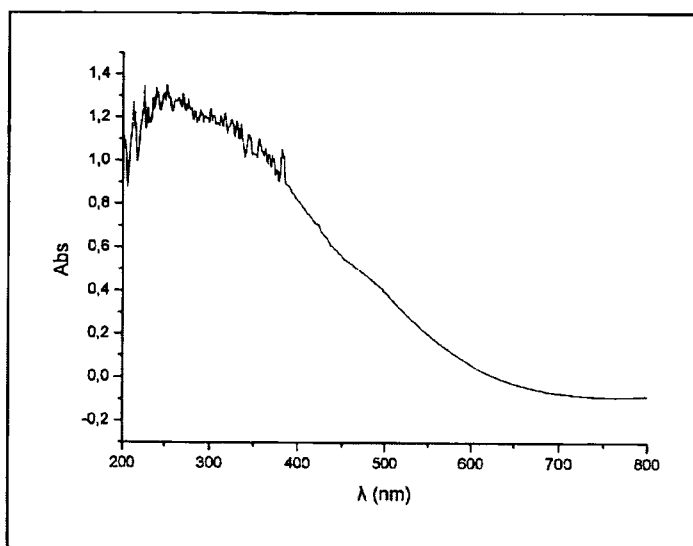
στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη καθώς και την δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου η οποία στο υποστηριγμένο σύμπλοκο εντοπίζεται στα 606 cm^{-1} έναντι των 627 cm^{-1} στον ακινητοποιημένο αλλά μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη, υποδεικνύεται ότι τα άτομα σιδήρου εντάσσονται και με τους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη.

Η κορυφή στα 1447 cm^{-1} αποδίδεται σε σκελετικές δονήσεις των ιμιδαζολικών δακτυλίων, ενώ η κορυφή στα 1528 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του διπλού δεσμού $\text{C}=\text{C}$. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 2952 και 2893 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών $\text{C}-\text{H}$.

Τέλος οι δονήσεις στα 1270 , 1056 και στα 890 cm^{-1} περίπου αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, στη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{Si}-\text{O}$ και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ αντίστοιχα.

➤ Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ που δίνεται στο σχήμα 3.60, ελήφθη σε στερεή κατάσταση (diffuse reflectance).



Σχήμα 3.60. Φάσμα UV-Vis σε στερεή κατάσταση (DRS) του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$.

Στο φάσμα αυτό παρατηρούμε ότι η ταινία, που στον ακινητοποιημένο αλλά

μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη εμφανίζεται στα 261nm και αποδίδεται σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμιδαζολικού δακτυλίου, τώρα μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και εντοπίζεται συγκεκριμένα στα 269 nm. Οι ταινίες στα 311 nm και 338 nm που αντιστοιχούν σε $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις του ιμινικού δεσμού μετατοπίζονται σε μικρότερα μήκη κύματος καθώς οι αντίστοιχες μεταπτώσεις στο φάσμα του ακινητοποιημένου υποκαταστάτη εμφανίζονται στα 330 και 359 nm [280,281,285].

Στην περιοχή ορατού του φάσματος του υποστηριγμένου συμπλόκου $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$, παρατηρούμε την εμφάνιση μιας ασθενούς ταινίας στη περιοχή του ορατού στα 483 nm που αποδίδεται όπως και στον ακινητοποιημένο υποκαταστάτη σε ταινία μεταφοράς φορτίου.

Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι στο παρόν υποστηριγμένο σύμπλοκο του σιδήρου οι απορροφήσεις εντοπίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τις αντίστοιχες απορροφήσεις των μη-υποστηριγμένο μεταλλικών συμπλόκων αλλά και σε σχέση με τον ακινητοποιημένο και μη-συμπλοκοποιημένο υποκαταστάτη.

4. Αξιολόγηση των καταλυτικών ιδιοτήτων των μεταλλικών συμπλόκων.

4.1. Καταλυτική Οξειδωση Αλκενίων από σύμπλοκα Mn(II)

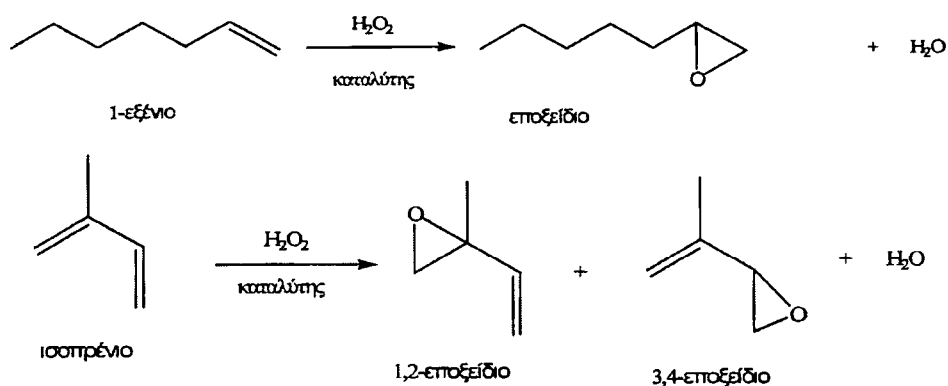
A. Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε ήδη, σύμπλοκα του μαγγανίου είναι ικανά να καταλύουν μεγάλο αριθμό αντιδράσεων οξειδωσης. Οι καταλύτες του μαγγανίου χρησιμοποιούνται κυρίως στην εποξειδωση ολεφινών με υπεροξειδία και άλλα οξειδωτικά.

Τα εποξειδία αποτελούν σημαντικά συνθετικά ενδιάμεσα τόσο φυσικών όσο και συνθετικών ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο [117,118]. Η σύνθεση πλέον μεγάλου αριθμού εποξειδίων επιτυγχάνεται χάριν στην αξιοσημείωτη καταλυτική ικανότητα των μετάλλων μετάπτωσης. Η μοναδική ικανότητα των συμπλόκων αυτών να μεταφέρουν μέσα στην σφαίρα ένταξης του μετάλλου τόσο το υπόστρωμα αλκενίου όσο και το οξυγόνο του οξειδωτικού, βοηθάει στην προσθήκη ενός ατόμου οξυγόνου στον διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα του αλκενίου [76].

B. Αποτελέσματα-Συζήτηση

Οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στα καταλυτικά πειράματα οξειδωσης αλκενίων είναι τα σύμπλοκα $[Mn_2L_ACl_2]Cl_2$, $[MnL_BCl_2]Cl_2$, $[MnL_\Gamma Cl_2]Cl_2$, $[Mn_2L_A(CH_3COO)_3](CH_3COO)$, $[Mn_2L_B(CH_3COO)_3](CH_3COO)$, και $[Mn_2L_\Gamma(CH_3COO)_3](CH_3COO)$, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα ομογενούς κατάλυσης καθώς και τα αντίστοιχα ακινητοποιημένα σύμπλοκα $[Mn_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_m].zSiO_2$, $[Mn_2Cl_4(C_{32}H_{55}N_4O_3-SiO_{3/2})_n].xSiO_2$, $[Mn_2Cl_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n].ySiO_2$, $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_m].zSiO_2$, $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{55}N_4O_3-SiO_{3/2})_n].xSiO_2$ και $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n].ySiO_2$ τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως ετερογενείς καταλύτες. Οι αντιδράσεις εποξειδωσης στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν τα παραπάνω σύμπλοκα ως καταλύτες παρουσιάζονται συνοπτικά στο επόμενο σχήμα (σχήμα 4.1).



Σχήμα 4.1. Καταλυτικές αντιδράσεις εποξείδωσης διαφόρων αλκενίων.

α) Επίδραση του μέσου αντίδρασης (διαλύτης)

Για να βρεθεί σε ποιούς διαλύτες οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν εμφανίζουν την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα, πραγματοποιήθηκε μια σειρά καταλυτικών πειραμάτων χρησιμοποιώντας διάφορους διαλύτες σε ποικίλες αναλογίες όπως ακετόνη, μεθανόλη, διχλωρομεθάνιο και ακετονιτρίλιο.

1. Διερεύνηση πειραματικών συνθηκών χρησιμοποιώντας σύμπλοκα του μαγγανίου(II) με τον L_A.

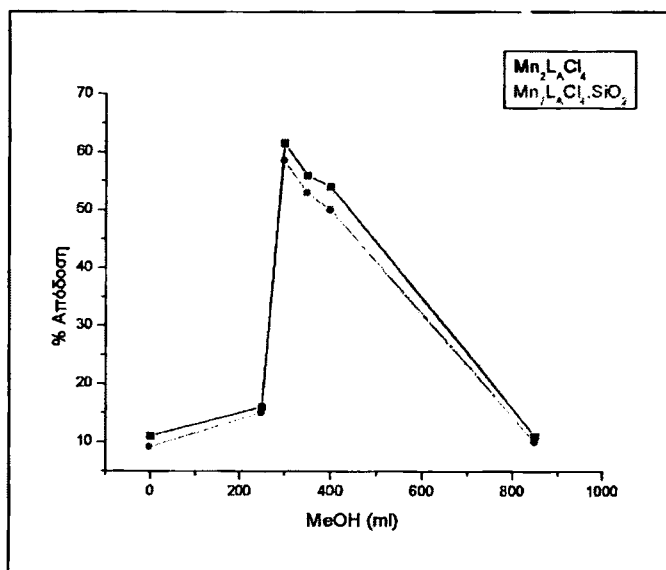
Στην οξείδωση των αλκενίων χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα ένα μίγμα διαλυτών μεθανόλης-ακετόνης. Για να εντοπισθεί λοιπόν η βέλτιστη αναλογία μεθανόλης/ακετόνης πραγματοποιήθηκαν μια σειρά καταλυτικών πειραμάτων, χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα το κυκλοεξένιο όπου μεταβάλλονταν η ποσότητα της προστιθέμενης μεθανόλης διατηρώντας σταθερό το συνολικό όγκο του μίγματος. Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν ο ετερογενοποιημένος καταλύτης [Mn₂Cl₄(C₂₀H₂₃F₁₂N₃O₄-SiO_{3/2})_m].zSiO₂ καθώς και ο αντίστοιχος ομογενής καταλύτης [Mn₂L_ACl₂]Cl₂. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δίνονται στον πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1. Απόδοση οξειδωσης κυκλοεξενίου, σε πειράματα ομογενούς και ετερογενοποιημένης κατάλυσης, για διαφορετικές ποσότητες προστιθέμενης μεθανόλης^α.

Μεθανόλη (μl)	απόδοση(%) ^β	
	[Mn ₂ L _A Cl ₂] ₂	[Mn ₂ Cl ₄ (C ₂₀ H ₂₃ F ₁₂ N ₃ O ₄ - SiO _{3/2})m].zSiO ₂
0	9.09	10.88
250	14.99	16.14
300	58.55	61.52
350	53.06	56.06
400	50.02	54.58
850	9.99	11.22

^α Συνθήκες: κυκλοεξέλιο:H₂O₂:συγκαταλύτης:καταλύτης = 1000:2000:1000:1 σε μίγμα ακετόνης και μεθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου. Η προστιθέμενη ποσότητα MeOH φαίνεται στον πίνακα ενώ σε κάθε περίπτωση ο συνολικός όγκος του μίγματος ήταν σταθερός και ίσος με 850μl. 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 στα προϊόντα εποξειδωσης, μετά από 24 ώρες αντίδρασης.



Σχήμα 4.2. Γραφική αναπαράσταση της απόδοσης της καταλυτικής εποξειδωσης ως προς την ποσότητα της προστιθέμενης μεθανόλης στο μίγμα της αντίδρασης, σε ομογενείς και ετερογενείς αντιδράσεις^α.

^α Συνθήκες: όμοιες με αυτές του Πίνακα 4.1.

2. Διερεύνηση πειραματικών συνθηκών χρησιμοποιώντας σύμπλοκα του μαγγανίου(II) με τον L_Γ.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μια σειρά καταλυτικών πειραμάτων, όπου χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών ακετόνης, μεθανόλης, ακετονιτρίλιου και διχλωρομεθανίου σε διάφορες αναλογίες. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο ομογενής καταλύτης $[Mn_2L_{\Gamma}Cl_2]Cl_2$ και υπόστρωμα το κυκλοοκτένιο. Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν δίνονται στον πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2. Απόδοση οξειδωσης κυκλοοκτενίου, σε πειράματα ομογενούς κατάλυσης, για διαφορετικά μείγματα διαλυτών ^a.

Μίγμα διαλυτών καταλυτικών αντιδράσεων	απόδοση (%) ^b
CH₃COCH₃: CH₃OH: CH₂Cl₂ 200:250: 400 (μl)	7.7
CH₃COCH₃: CH₃OH :CH₂Cl₂ 100: 350: 400 (μl)	10.0
CH₃COCH₃: CH₃OH: CH₃CN 200:250:400 (μl)	39.3
CH₃COCH₃: CH₃OH: CH₃CN 100:350:400 (μl)	45.8

^a Συνθήκες: κυκλοοκτένιο:H₂O₂:συγκαταλύτης:καταλύτης = 1000:2000:1000:1 σε μίγμα ακετόνης μεθανόλης και διχλωρομεθανίου ή ακετόνης μεθανόλης και ακετονιτρίλιου σε θερμοκρασία δωματίου. Ο συνολικός όγκος του μίγματος ήταν σταθερός και ίσος με 850ml. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο.

^b Βασίζεται στα προϊόντα εποξειδωσης, μετά από 24 ώρες αντίδρασης.

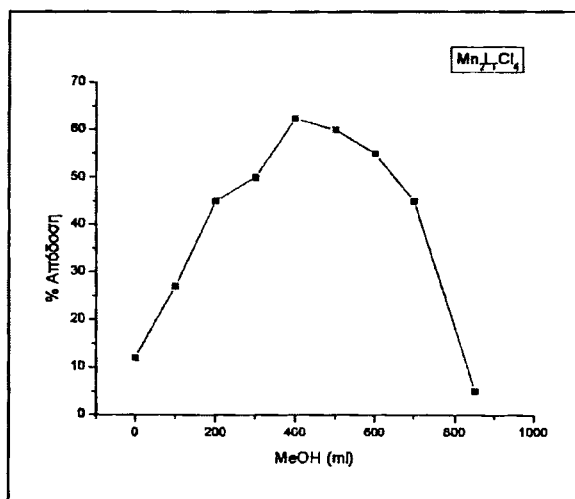
Για να βρεθεί ποιός είναι ο βέλτιστος λόγος μεθανόλης/ακετόνης στην οξειδωση του κυκλοοκτενίου έγινε και μια άλλη σειρά καταλυτικών πειραμάτων, όπου μεταβάλλονταν η ποσότητα της προστιθέμενης μεθανόλης διατηρώντας σταθερό το συνολικό όγκο του μίγματος. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο ομογενής καταλύτης $[Mn_2L_{\Gamma}Cl_2]Cl_2$. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3 που ακολουθεί, καθώς και στο σχήμα 4.3.

Πίνακας 4.3. Απόδοση οξειδωσης κυκλοοκτενίου, σε πειράματα ομογενούς κατάλυσης, για διαφορετικές ποσότητες προστιθέμενης μεθανόλης ^α.

Μεθανόλη (μl)	απόδοση(%) ^β
0	12.4
100	27.2
200	49.2
300	49.6
400	62.4
500	60.2
600	55.7
700	45.7
850	4.8

^α Συνθήκες: κυκλοοκτένιο:H₂O₂:συγκαταλύτης:καταλύτης = 1000:2000:1000:1 σε μίγμα ακετόνης και μεθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου. Η προστιθέμενη ποσότητα MeOH φαίνεται στον πίνακα ενώ σε κάθε περίπτωση ο συνολικός όγκος του μίγματος ήταν σταθερός και ίσος με 850μl. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προ-διορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο.

^β Βασίζεται στα προϊόντα εποξειδωσης, μετά από 24 ώρες αντίδρασης.



Σχήμα 4.3. Γραφική αναπαράσταση της απόδοσης της καταλυτικής εποξειδωσης ως προς την ποσότητα της προστιθέμενης μεθανόλης στο μίγμα της αντίδρασης, σε ομογενείς και ετερογενείς αντιδράσεις ^α.

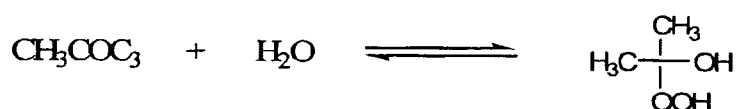
^α Συνθήκες: ίδιες με αυτές του Πίνακα 4.3.

Συμπεράσματα

Η καταλυτική δραστηριότητα του ομογενούς καταλύτη $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ στην εποξειδωση κυκλοκτενίου όταν χρησιμοποιήθηκε μίγμα ακετόνης, μεθανόλης και διγλωρομεθανίου ήταν αρκετά χαμηλή της τάξεως του 10% (πίνακας 4.2). Αντιθέτως η απόδοση αυξάνεται στο 46% περίπου όταν χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες ακετόνη, μεθανόλη και ακετονιτρίλιο σε αναλογία 100:350:400 (πίνακας 4.2). Παρόλο αυτά η καταλυτική δραστηριότητα του ομογενούς καταλύτη $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ήταν υψηλότερη όταν χρησιμοποιήθηκε μίγμα ακετόνης-μεθανόλης μόνο.

Από την επίδραση του πολικού διαλύτη (MeOH) στην απόδοση της καταλυτικής εποξειδωσης (πίνακας 4.1), προκύπτει ότι τόσο ο ετερογενοποιημένος $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_m] \cdot z\text{SiO}_2$ όσο και ο αντίστοιχος ομογενής καταλύτης $[\text{Mn}_2\text{L}_\Lambda\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, εμφανίζουν την μέγιστη δραστηριότητά τους στο ίδιο μίγμα διαλυτών και συγκεκριμένα στο μίγμα ακετόνης:μεθανόλης = 550μl:300μl. Ο ομογενής καταλύτης $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ (πίνακας 4.3), εμφανίζει την μέγιστη δραστηριότητα στο ίδιο μίγμα διαλυτών και σε αναλογία ακετόνης:μεθανόλης = 450μl:400μl, που πρακτικά δεν διαφέρει σημαντικά από την προηγούμενη αναλογία για το σύστημα Mn(II)-L_Λ.

Η ακετόνη γενικά είναι πολύ καλός διαλύτης για καταλυτικές αντιδράσεις με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού. Αυτό οφείλεται στην ικανότητά της να αντιδρά με το υπεροξείδιο του υδρογόνου και να σχηματίζεται το προϊόν 2-υδροξυ-2-υπεροξο παράγωγο του προπανίου (HHPP).



Το τελευταίο λειτουργεί ως «δεξαμενή υπεροξειδίου» ελευθερώνοντάς το βαθμιαία, κατά την πορεία της αντίδρασης, και διατηρώντας έτσι ουσιαστικά σταθερή και χαμηλή την συγκέντρωση του οξειδωτικού [143].

Ωστόσο, εδώ φαίνεται ότι και η παρουσία της μεθανόλης είναι αναγκαία, επιδρώντας πιθανά στην γρήγορη διάχυση του υποστρώματος προς το κέντρο αντίδρασης καθώς και στην καλύτερη απομάκρυνση των σχηματιζόμενων προϊόντων.

Συνοψίζοντας λοιπόν, στα καταλυτικά πειράματα εποξειδωσης, φαίνεται πως τόσο η ακετόνη όσο και η μεθανόλη δρουν συνεργιστικά καθιστώντας την παρουσία τους απαραίτητη.

β) Επίδραση του συγκαταλύτη

Για να βρεθεί η δραστικότητα των συγκαταλυτών σε σχέση με τους καταλύτες μας πραγματοποιήθηκε μια σειρά καταλυτικών πειραμάτων χρησιμοποιώντας διάφορους συγκαταλύτες όπως οξικό αμμώνιο, ιμιδαζόλιο, πυριδίνη, οξαλικό οξύ, μυρμυκικό οξύ, γλωριούχο αμμώνιο, οξικό νάτριο κ.ά. στη εποξείδωση κυκλοοκτενίου. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο ομογενής καταλύτης $[Mn_2L_1Cl_2]Cl_2$. Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν παραθέτονται στον πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4. Εποξείδωση κυκλοοκτενίου, με χρήση διαφόρων συγκαταλυτών^α.

Συγκαταλύτης	απόδοση(%) ^β $[Mn_2L_1Cl_2]Cl_2$
CH₃COONH₄	62.4
ιμιδαζόλιο	-
πυριδίνη	4.0
Οξαλικό οξύ	0.9
HCOOH	2.2
NH ₄ Cl	-
CH ₃ COONa	-
ακετυλοακετόνη	-
NaHCO ₃	9.5
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	0.7
(COONH ₄) ₂ ·H ₂ O	10.8
HCOONH ₄	6.5
NH₄ HCO₃	34.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.8

^α Συνθήκες: κυκλοοκτένιο:H₂O₂:συγκαταλύτης:καταλύτης = 1000:2000:1000:1 σε μίγμα ακετόνης και μεθανόλης 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 στα προϊόντα εποξείδωσης, μετά από 24 ώρες αντίδρασης.

Από τα αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων προκύπτει ότι το καταλυτικό μας σύστημα εμφανίζει την υψηλότερη καταλυτική δραστικότητα όταν χρησιμοποιείται ως συγκαταλύτης το οξικό αμμώνιο. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι σε καταλυτικά περάματα που πραγματοποιήθηκαν απουσία συγκαταλύτη, η απόδοση της καταλυτικής εποξείδωσης όλων των υποστρωμάτων ήταν πρακτικά μηδέν.

Έγινε μια σειρά καταλυτικών πειραμάτων όπου μεταβάλλονταν η ποσότητα του οξικού αμμωνίου, για να καθορισθεί εκείνη η ποσότητα που παρέχει τα βέλτιστα αποτελέσματα. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο ομογενής καταλύτης $[Mn_2L_7Cl_2]Cl_2$ ενώ τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν δίνονται στον πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5. Εποξειδωση κυκλοοκτενίου χρησιμοποιώντας διαφορετικές ποσότητες οξικού αμμωνίου ^α.

CH_3COONH_4 (mgr)	απόδοση (%) ^β
20	12.5
40	40.7
50	56.0
60	58.6
80	59.6
100	62.4
150	60.5
200	53.6

^α Συνθήκες: κυκλοοκτένιο: H_2O_2 :καταλύτης = 1000:2000:1 σε μίγμα ακετόνης και μεθανόλης 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 στα προϊόντα εποξειδωσης, μετά από 24 ώρες αντίδρασης.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι η μέγιστη καταλυτική δραστηριότητα εμφανίζεται όταν χρησιμοποιούνται 1000μμοles οξικού αμμωνίου, ενώ η απόδοση σε εποξείδιο είναι εξίσου υψηλή όταν χρησιμοποιούνται και 800μμοles οξικού αμμωνίου.

Συμπεράσματα

Από τα παραπάνω πειράματα γίνεται φανερό ότι το παρόν καταλυτικό σύστημα εμφανίζει την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα όταν χρησιμοποιείται ως συγκαταλύτης το οξικό αμμώνιο. Παρατηρείται ότι είναι απαραίτητη τόσο η παρουσία

του οξικού ανιόντος όσο και του κατιόντος αμμωνίου, μιας και τα καταλυτικά μας πειράματα έδειξαν ότι τόσο το οξικό νάτριο όσο και το χλωριούχου αμμώνιο δεν είναι σε θέση να δράσουν στην εποξείδωση των αλκενίων. Πιθανός το οξικό αμμώνιο λειτουργεί ως ένα δυαδικό σύστημα οξέος-βάσεως απαραίτητο στις καταλυτικές αντιδράσεις εποξείδωσης συμμετέχοντας στον οξειδοαναγωγικό καταλυτικό κύκλο άλλοτε ως δότης και άλλοτε ως δέκτης πρωτονίων. Η άποψη αυτή ενισχύεται από το ικανοποιητικό αποτέλεσμα εποξείδωσης που παρέχει η χρήση του NH_4HCO_3 ως συγκαταλύτη, μιας και η ανάγκη μιας τέτοιας δυαδικής οξεο-βασικής λειτουργίας θα μπορούσε να υποστηριχθεί και από το NH_4HCO_3 . Από ότι δείχνουν όμως τα καταλυτικά αποτελέσματα, λιγότερο επιτυχώς σε σχέση με το οξικό αμμώνιο.

γ) Καταλυτική δραστηριότητα συμπλόκων Mn(II) με τον υποκαταστάτη L_A .

Στην παράγραφο αυτή αναφέρονται τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν στην καταλυτική οξείδωση των αλκενίων, χρησιμοποιώντας ως καταλύτες το σύμπλοκο $[\text{Mn}_2L_A\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ και $\text{Mn}_2L_A(\text{CH}_3\text{COO})_4$ καθώς και τα αντίστοιχα υποστηριγμένα σύμπλοκα $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_m] \cdot z\text{SiO}_2$ και $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_m] \cdot z\text{SiO}_2$ σε μίγμα μεθανόλης:ακετόνης =300μl:550μl, με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού και σε θερμοκρασία δωματίου. Η απόδοση εποξείδωσης των υποστρωμάτων κυκλοοκτενίου, κυκλοεξενίου, στυρενίου, cis-στυλβενίου, λιμονενίου, ισοπρενίου και 1-εξενίου παρουσιάζονται στον πίνακα 4.6 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.6. Εποξειδωση^a αλκενίων που καταλύεται από ομογενή και ετερογενοποιημένα συστήματα Mn(II)-L_A με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού.

Υπόστρωμα	απόδοση (%) ^β			
	[Mn ₂ L _A Cl ₂]Cl ₂	Mn ₂ L _A Cl ₄ .zSiO ₂	Mn ₂ L _A (CH ₃ COO) ₄	Mn ₂ L _A (CH ₃ COO) ₄ .zSiO ₂
Κυκλοοκτένιο	70.68	72.56	48.6	68.6
Κυκλοεξένιο	56.82	68.19	53.0	63.6
Στυρένιο	47.32	42.52	20.8	22.6
Cis-στιλβένιο	32.00	17.04 ^γ	31.5	46.2 ^δ
Λιμονένιο	40.00	69.19 ^ε	26.4	29.3 ^η
Ισοπρένιο	57.82	59.81 ^ε	19	35.6 ^θ
1-εξένιο	14.03	14.65	8.2	9.7

^a Συνθήκες: υπόστρωμα: H₂O₂:συγκαταλύτης:καταλύτης = 1000:2000:1000:1 σε μίγμα 550ml ακετόνης και 300ml μεθανόλης 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 στα προϊόντα εποξειδωσης, μετά από 24 ώρες αντίδρασης.

^γ Συνολικά, όπου 11.05% για το cis- και 6.99% για το trans-εποξείδιο στιλβενίου (για τον ομογενή καταλύτη είναι αντίστοιχα 20.01% για το cis- και 11.99% για το trans-εποξείδιο στιλβενίου).

^δ Συνολικά, όπου 33.15% για το cis-1,2, 32.10% για το trans-1,2 και 3.06% για το 8,9-εποξείδιο λιμονενίου (για τον ομογενή καταλύτη είναι αντίστοιχα 18.4% για το cis-1,2, 16.9% για το trans- 1,2 και 4.7% για το 8,9-εποξείδιο του λιμονενίου).

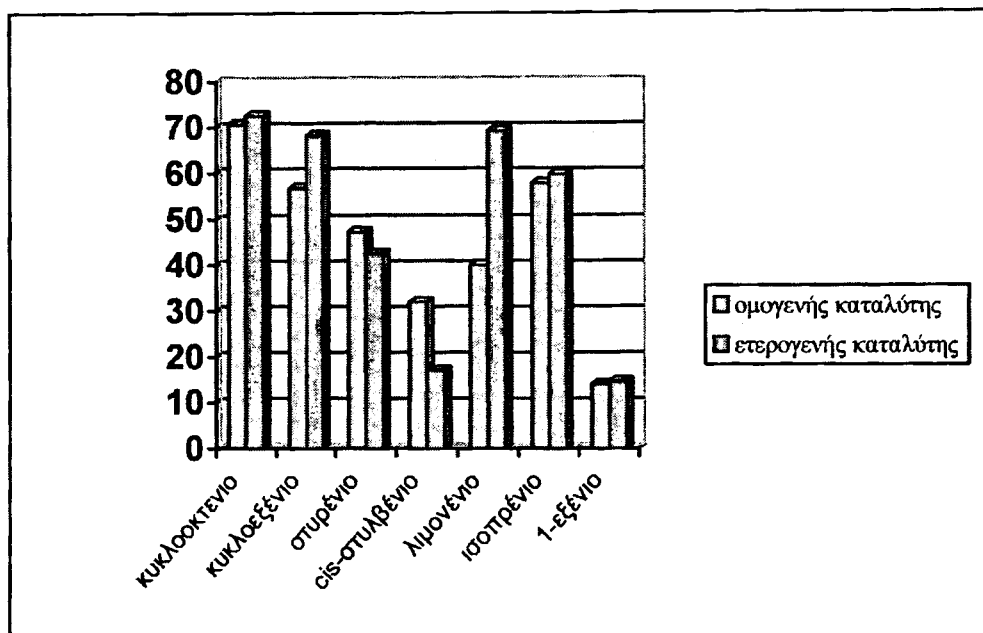
^ε Συνολικά, όπου 45.4% για το 1,2- και 14.41% για το 3,4-εποξείδιο ισοπρενίου (για τον ομογενή καταλύτη είναι 43.23% για το 1,2- και 14.59% για το 3,4-εποξείδιο ισοπρενίου).

^ς Συνολικά, όπου 29.8% για το cis- και 16.4% για το trans-εποξείδιο στιλβενίου (για τον ομογενή καταλύτη είναι αντίστοιχα 20.01% για το cis- και 11.49% για το trans-εποξείδιο στιλβενίου).

^η Συνολικά, όπου 13.8% για το cis-1,2, 13.10% για το trans-1,2 και 2.4% για το 8,9-εποξείδιο λιμονενίου (για τον ομογενή καταλύτη είναι αντίστοιχα 12.6% για το cis-1,2, 11.9% για το trans- 1,2 και 1.9% για το 8,9-εποξείδιο του λιμονενίου).

^θ Συνολικά, όπου 29.1% για το 1,2- και 6.5% για το 3,4-εποξείδιο ισοπρενίου (για τον ομογενή καταλύτη είναι 15.8% για το 1,2- και 3.2% για το 3,4-εποξείδιο ισοπρενίου).

Στα ιστογράμματα που ακολουθούν δίνονται συγκριτικά η απόδοση οξείδωσης των διαφόρων αλκενίων με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού, και καταλύτες το σύμπλοκο $[Mn_2L_ACl_2]Cl_2$ και το ακινητοποιημένο σύμπλοκο $[Mn_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_m].zSiO_2$ (σχήμα 4.4) καθώς και τα σύμπλοκα $Mn_2L_A(CH_3COO)_4$ και $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_m].zSiO_2$ (σχήμα 4.5) σε πειράματα ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης αντίστοιχα.

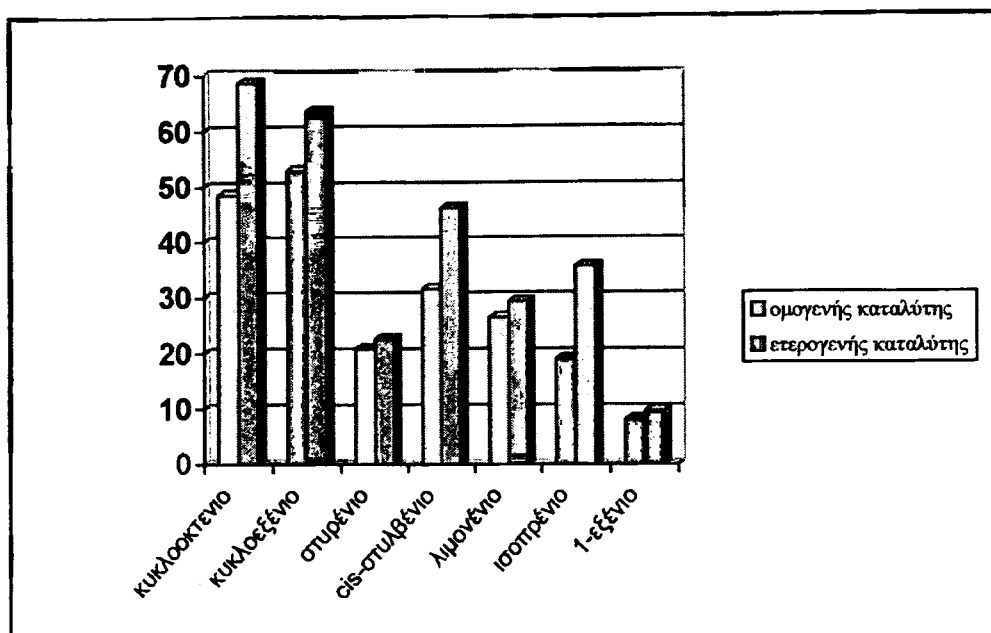


Σχήμα 4.4. Συγκριτικό ιστογράμματα απόδοσης^a της οξείδωσης αλκενίων από τους καταλύτες $[Mn_2L_ACl_2]Cl_2$ και $[Mn_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_m].zSiO_2$ παρουσία H_2O_2 .

^a Συνθήκες: υπόστρωμα: H_2O_2 : δ ηγκαταλύτης: καταλύτης = 1000:2000:1000:1 σε μίγμα 550ml ακετόνης και 300ml μεθανόλης 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.

^b Βασίζεται στα προϊόντα εποξείδωσης, μετά από 24 ώρες αντίδρασης.

Η καταλυτική εποξείδωση των διπλών δεσμών κυκλικών αλκενίων και τερματικών συζευγμένων διενίων παρουσία H_2O_2 παρέχει ικανοποιητικές αποδόσεις όπως φαίνεται από τον πίνακα 4.6 και τα ιστογράμματα 4.4 και 4.5. Σημειώνεται ότι η απόδοση της καταλυτικής οξείδωσης όλων των υποστρωμάτων, απουσία καταλύτη είναι πρακτικά μηδενική (<1%).



Σχήμα 4.5. Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης^a της οξειδωσης αλκενίων από τους καταλύτες $Mn_2L_A(CH_3COO)_4$ και $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_m].zSiO_2$ παρουσία H_2O_2 .

^a Συνθήκες: υπόστρωμα: H_2O_2 :συνκαταλύτης:καταλύτης = 1000:2000:1000:1 σε μίγμα 550μl ακετόνης και 300μl μεθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόλης ως εσωτερικό πρότυπο.

^b Βασίζεται στα προϊόντα εποξειδωσης, μετά από 24 ώρες αντίδρασης.

Ενδεικτικά εδώ μπορούμε να αναφέρουμε την ικανοποιητική απόδοση μετατροπής του κυκλοοκτενίου και κυκλοεξενίου στα εποξείδια τους σε ποσοστό 70.68% και 56.82% αντίστοιχα από τον ομογενή καταλύτη $[Mn_2L_ACl_2]Cl_2$. Η καταλυτική δραστηριότητα του παραπάνω καταλύτη στην εποξειδωση αυτών των υποστρωμάτων, όχι μόνο μεταφέρεται στα ετερογενοποιημένα καταλυτικά συστήματα αλλά αυξάνεται παρέχοντας ποσοστό 72.6% και 68.2% αντίστοιχα. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και για τον ετερογενοποιημένο καταλύτη $[Mn_2L_A(CH_3COO)_4].zSiO_2$ παρέχοντας ποσοστό 68.6% και 63.6% αντίστοιχα.

Πρέπει να τονισθεί επίσης η απόδοση εποξειδωσης του ισοπρενίου τόσο από τον ομογενή όσο και από τον ετερογενοποιημένο καταλύτη $[Mn_2L_ACl_4].zSiO_2$, στα αντίστοιχα εποξείδια του με συνολική απόδοση που αγγίζει το 60%. Αυτή είναι συγκρίσιμη με την απόδοση που προκύπτει χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα

κλασσικά ομογενή πορφυρινικά συστήματα του μαγγανίου με H_2O_2 και PhIO ως οξειδωτικά, καθώς τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν αποδόσεις μεταξύ 40-70% [78]. Αυτό καθιστά πολύ αποτελεσματικό το παρόν καταλυτικό σύστημα (τόσο το ομογενές όσο και το ετερογενοποιημένο), στην οξείδωση ανάλογων ολεφινών. Αντιθέτως ο ομογενής $Mn_2L_A(CH_3COO)_4$ καθώς και ο ετερογενοποιημένος $[Mn_2L_A(CH_3COO)_4].zSiO_2$ καταλύτης εμφανίζουν μειωμένη καταλυτική δραστηριότητα ως προς την οξείδωση του ισοπρενίου. Γενικά η οξείδωση αλκενίων με χαμηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα διπλού δεσμού δεν παρέχει ικανοποιητικές αποδόσεις στα καταλυτικά συστήματα Mn(II) που χρησιμοποιήθηκε ως πηγή μαγγανίου το $Mn(CH_3COO)_2$. Για παράδειγμα, η απόδοση οξείδωσης του στυρενίου είναι χαμηλή (20.8-22.6%) όπως επίσης του ισοπρενίου (19.0-35.6%) και του εξενίου (8.2-9.7%).

Πρέπει να αναφερθεί η εξαιρετική απόδοση μετατροπής του λιμονενίου στα εποξειδία του με συνολική απόδοση 70% σχεδόν από τον ετερογενοποιημένο καταλύτη $[Mn_2L_ACl_4].zSiO_2$, ξεπερνώντας κατά πολύ σε απόδοση ακόμη και τα κλασσικά ομογενή πορφυρινικά συστήματα του μαγγανίου [78]. Το γεγονός όμως ότι δεν παρουσίασε ικανοποιητική εκλεκτικότητα μεταξύ του τερματικού και του περισσότερου υποκατεστημένου διπλού δεσμού (cis-1,2 εποξείδιο του λιμονενίου (33.15%), trans-1,2 εποξείδιο του λιμονενίου (32.1%)), καθιστά το συγκεκριμένο σύστημα, περισσότερο κατάλληλο μάλλον για άμεση διπλή οξείδωση των συζευγμένων διενίων. Η απόδοση των καταλυτικών συστημάτων $Mn_2L_A(CH_3COO)_4$ και $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_m].zSiO_2$ είναι και πάλι μειωμένη, της τάξεως του 30% περίπου.

Γενικά παρατηρούμε ότι τα καταλυτικά συστήματα του Mn(II) που χρησιμοποιήθηκε ως πηγή μαγγανίου το $MnCl_2$, εμφανίζουν υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα που χρησιμοποιήθηκε ως πηγή μαγγανίου το $Mn(CH_3COO)_2$. Αυτό καθιστά πολύ αποτελεσματικό το παρόν καταλυτικό σύστημα (ιδιαίτερα το ετερογενοποιημένο), στην οξείδωση ανάλογων ολεφινών. Σημειώνεται ότι οι αποδόσεις αυτές είναι συγκρίσιμες με την απόδοση που προκύπτει χρησιμοποιώντας ως καταλύτες ετερογενοποιημένα πορφυρινικά συστήματα του μαγγανίου με PhIO ως οξειδωτικό [310], ή ετερογενοποιημένους TACN υποκαταστάτες [251].

δ) Καταλυτική δραστηριότητα συμπλόκων Mn(II) με τον υποκαταστάτη L_B

Στην παράγραφο αυτή αναφέρονται τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν στην καταλυτική οξείδωση των αλκενίων, χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα σύμπλοκα [Mn₂L_BCl₂]Cl₂ και το αντίστοιχο υποστηριγμένο σύμπλοκο [Mn₂Cl₄(C₃₂H₅₅N₄O₃-SiO_{3/2})_n].xSiO₂ καθώς και το Mn₂L_B(CH₃COO)₄ με το αντίστοιχο υποστηριγμένο σύμπλοκο [Mn₂(CH₃COO)₄(C₃₂H₅₅N₄O₃-SiO_{3/2})_n].xSiO₂ σε μίγμα μεθανόλης:ακετόνης = 400μl:450μl, με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού και σε θερμοκρασία δωματίου. Η απόδοση εποξειδωσης των υποστρωμάτων κυκλοοκτενίου, κυκλοεξένιου, στυρενίου, cis-στυλβενίου, λιμονενίου, και 1-εξένιου παρουσιάζονται στον πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7. Εποξειδωση^α αλκενίων που καταλύεται από ομογενή και ετερογενοποιημένα συστήματα Mn(II)-L_B με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού.

Υπόστρωμα	απόδοση(%) ^β			
	[Mn ₂ L _B Cl ₂]Cl ₂	Mn ₂ L _B Cl ₄ .xSiO ₂	Mn ₂ L _B (CH ₃ COO) ₄	Mn ₂ L _B (CH ₃ COO) ₄ .xSiO ₂
Κυκλοοκτένιο	69.9	52.8	46.8	65.0
Κυκλοεξένιο	54.2	52.0	43.0	54.6
Στυρένιο	50.9	48.3	22.8	38.3
Cis-στυλβένιο	35.3	32.5 ^γ	26.8	41.6 ^ε
Λιμονένιο	69.3	50.5 ^δ	26.4	64.3 ^ς
1-εξένιο	10.9	7.9	7.2	11.7

^α Συνθήκες: υπόστρωμα:H₂O₂:συγκαταλύτης:καταλύτης = 1000:2000:1000:1 σε μίγμα 450μl ακετόνης και 400μl μεθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης και βρωμοβρνζολίου ως εσωτερικό πρότυπο.

^β Βασίζεται στα προϊόντα εποξειδωσης, μετά από 24 ώρες αντίδρασης.

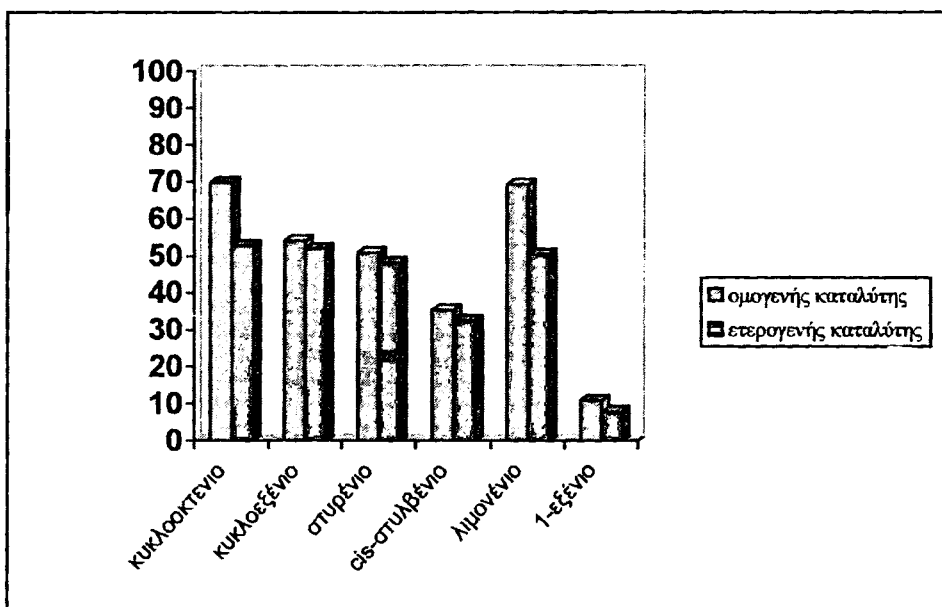
^γ Συνολικά, όπου 20.4% για το cis- και 12.1% για το trans-εποξείδιο στυλβενίου (για τον ομογενή καταλύτη είναι αντίστοιχα 22.61% για το cis- και 12.7% για το trans- εποξείδιο στυλβενίου).

^δ Συνολικά, όπου 26.1% για το cis-1,2, 21.8% για το trans-1,2 και 2.6% για το 8,9-εποξείδιο λιμονενίου (για τον ομογενή καταλύτη είναι αντίστοιχα 35.2% για το cis-1,2, 32.6% για το trans- 1,2 και 1.5% για το 8,9-εποξείδιο του λιμονενίου).

^e Συνολικά, όπου 26.8% για το cis- και 14.8% για το trans-εποξείδιο στυλβενίου (για τον ομογενή καταλύτη είναι αντίστοιχα 16.31% για το cis- και 11.49% για το trans-εποξείδιο στυλβενίου).

^f Συνολικά, όπου 26.7 % για το cis-1,2, 21.6% για το trans-1,2 και 16.0% για το 8,9-εποξείδιο λιμονενίου (για τον ομογενή καταλύτη είναι αντίστοιχα 12.6% για το cis-1,2, 11.9% για το trans-1,2 και 1.9% για το 8,9-εποξείδιο του λιμονενίου).

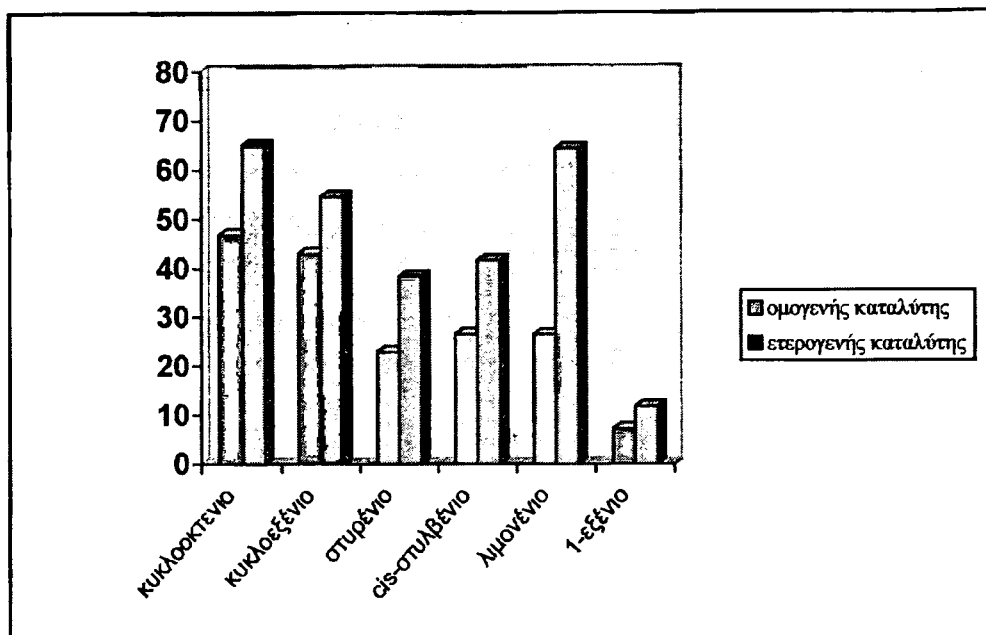
Στα ιστογράμματα που ακολουθούν δίνονται συγκριτικά η απόδοση οξείδωσης των διαφόρων αλκενίων με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού, και καταλύτες το σύμπλοκο $[Mn_2L_BCl_2]Cl_2$ και το ακινητοποιημένο σύμπλοκο $[Mn_2Cl_4(C_{32}H_{55}N_4O_3-SiO_{3/2})_n].xSiO_2$ (σχήμα 4.6) καθώς και τα σύμπλοκα $Mn_2L_B(CH_3COO)_4$ και $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{55}N_4O_3-SiO_{3/2})_m].xSiO_2$ (σχήμα 4.7) σε πειράματα ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης αντίστοιχα.



Σχήμα 4.6. Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης^a της οξείδωσης αλκενίων από τους καταλύτες $[Mn_2L_BCl_2]Cl_2$ και $[Mn_2Cl_4(C_{32}H_{55}N_4O_3-SiO_{3/2})_n].xSiO_2$ παρουσία H_2O_2 .

^a Συνθήκες: υπόστρωμα: H_2O_2 : συγκαταλύτης: καταλύτης = 1000:2000:1000:1 σε μίγμα 450ml ακετόνης και 400ml μεθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης και βρωμοβενζολίου ως εσωτερικό πρότυπο.

^b Βασίζεται στα προϊόντα εποξείδωσης, μετά από 24 ώρες αντίδρασης.



Σχήμα 4.7. Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης^α της οξειδωσης αλκενίων από τους καταλύτες $Mn_2L_B(CH_3COO)_4$ και $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{55}N_4O_3-SiO_{3/2})_n] \cdot xSiO_2$ παρουσία H_2O_2 .

^α Συνθήκες: υπόστρωμα: H_2O_2 :συγκαταλύτης:καταλύτης = 1000:2000:1000:1 σε μίγμα 450μl ακετόνης και 400μl μεθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης και βρωμοβενζολίου ως εσωτερικό πρότυπο.

^β Βασίζεται στα προϊόντα εποξειδωσης, μετά από 24 ώρες αντίδρασης.

Η καταλυτική εποξειδωση των διπλών δεσμών κυκλικών αλκενίων παρουσία H_2O_2 παρέχει ικανοποιητικές αποδόσεις όπως φαίνεται από τον πίνακα 4.7 και τα ιστογράμματα 4.6 και 4.7. Σημειώνεται ότι η απόδοση της καταλυτικής οξειδωσης όλων των υποστρωμάτων, απουσία καταλύτη είναι πρακτικά μηδενική (<1%).

Ενδεικτικά εδώ μπορούμε να αναφέρουμε την ικανοποιητική απόδοση μετατροπής του κυκλοοκτενίου στο εποξειδίό του σε ποσοστό 70% από τον ομογενή καταλύτη $[Mn_2L_BCl_2]Cl_2$.

Συγκρίνοντας την ικανότητα οξειδωσης ομογενών και ετερογενοποιημένων καταλυτών που χρησιμοποίησαν ως πηγή Mn(II) το οξικό μαγγάνιο, διαπιστώνουμε ότι όχι μόνο μεταφέρεται η υψηλή δραστηριότητα των ομογενών στα ετερογενοποιημένα συστήματα αλλά επιπλέον αυξάνεται. Έτσι έχουμε π.χ. εποξειδωση του κυκλοοκτενίου κατά 47% από τον ομογενή καταλύτη έναντι 65% από τον

ετερογενοποιημένο, και εποξείδωση κυκλοεξενίου κατά 43% από τον ομογενή καταλύτη $Mn_2L_B(CH_3COO)_4$ έναντι 54.6% από τον αντίστοιχο ετερογενοποιημένο καταλύτη.

Ικανοποιητική χαρακτηρίζεται και η απόδοση μετατροπής του στυρενίου από τον καταλύτη $[Mn_2L_BCl_2]Cl_2$ στο εποξείδιο του, σε ποσοστό 51%. Το αποτέλεσμα αυτό είναι συγκρίσιμο με την απόδοση που προκύπτει όταν χρησιμοποιήθηκαν ως ομογενείς καταλύτες, τροποποιημένοι υποκαταστάτες του “Jacobsen” με μαγγάνιο και H_2O_2 ως οξειδωτικό, παρουσιάζοντας αποδόσεις της τάξεως του 40-55% [311]. Αντιθέτως οι καταλύτες $Mn_2L_B(CH_3COO)_4$ και $Mn_2L_B(CH_3COO)_4 \cdot xSiO_2$ εμφανίζουν μειωμένη καταλυτική δραστηριότητα, της τάξεως του 22.8 και 38% αντίστοιχα.

Εξαιρετική είναι η απόδοση μετατροπής του λιμονενίου στα εποξείδια του με συνολική απόδοση 69.3% σχεδόν, ξεπερνώντας κατά πολύ σε απόδοση ακόμη και τα κλασσικά ομογενή πορφυρινικά συστήματα του μαγγανίου [78]. Δεν παρουσίασε όμως ικανοποιητική εκλεκτικότητα μεταξύ του τερματικού και του περισσότερου υποκατεστημένου διπλού δεσμού (cis-1,2 εποξείδιο του λιμονενίου (35.2%), trans-1,2 εποξείδιο του λιμονενίου (32.6%)), καθιστώντας το συγκεκριμένο σύστημα, μάλλον περισσότερο κατάλληλο για άμεση διπλή οξείδωση του λιμονενίου. Η υψηλή αυτή καταλυτική δραστηριότητα δεν διατηρήθηκε πλήρως στο ετερογενοποιημένο σύστημα $Mn_2L_BCl_4 \cdot xSiO_2$ παρέχοντας απόδοση 50.5%. Βελτιωμένη καταλυτική ικανότητα παρουσίασε όμως ο ετερογενοποιημένος καταλύτης $Mn_2L_B(CH_3COO)_4 \cdot xSiO_2$ με συνολική απόδοση εποξείδωσης λιμονενίου 64.3%.

Συνολικά παρατηρούμε ότι το ομογενές καταλυτικό σύστημα $[Mn_2L_BCl_2]Cl_2$ εμφανίζει την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα ακόμη και σε σχέση με το αντίστοιχο ετερογενοποιημένο. Αντίθετα στα συστήματα που περιέχουν $Mn(II)-CH_3COO^-$, η καταλυτική δραστηριότητα αυξάνεται στον ετερογενοποιημένο καταλύτη σε σχέση με τον ομογενή.

ε) Καταλυτική δραστηριότητα συμπλόκων $Mn(II)$ με τον υποκαταστάτη L_Γ

Στην παράγραφο αυτή αναφέρονται τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν στην καταλυτική οξείδωση των αλκενίων, χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα σύμπλοκα $[Mn_2L_\Gamma Cl_2]Cl_2$ και $[Mn_2L_\Gamma(CH_3COO)_3](CH_3COO)$ καθώς και τα αντίστοιχα

υποστηριγμένα σύμπλοκα $[Mn_2Cl_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n].ySiO_2$ και $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n].ySiO_2$ σε μίγμα διαλυτών μεθανόλης:ακετόνης = 400μl:450μl με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού και σε θερμοκρασία δωματίου. Η απόδοση εποξειδωσης των υποστρωμάτων κυκλοοκτενίου, κυκλοεξενίου, στυρενίου, cis-στυλβενίου, λιμονενίου, και 1-εξενίου παρουσιάζονται στον πίνακα 4.8 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.8. Εποξειδωση^α αλκενίων που καταλύεται από ομογενή και ετερογενοποιημένα συστήματα Mn(II)-L_Γ με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού.

Υπόστρωμα	απόδοση(%) ^β			
	$[Mn_2L_{\Gamma}Cl_2]Cl_2$	$Mn_2L_{\Gamma}Cl_4.ySiO_2$	$[Mn_2L_{\Gamma}(CH_3COO)_4$	$[Mn_2L_{\Gamma}(CH_3COO)_4.ySiO_2$
Κυκλοοκτένιο	62.4	47.8	70.4	67,5
Κυκλοεξένιο	53.9	41.6	52.1	45.5
Στυρένιο	66.3	37.2	61	38.2
Cis-στυλβένιο	30.2	28.6 ^γ	35.4	35.5 ^ε
Λιμονένιο	53.7	59.1 ^δ	80.4	66.2 ^ς
1-εξένιο	13.5	15.8	14.5	13.6

^α Συνθήκες υπόστρωμα:H₂O₂:συγκαταλύτης:καταλύτης = 1000:2000:1000:1 σε μίγμα 450μl ακετόνης και 400μl μεθανόλης 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 στα προϊόντα εποξειδωσης, μετά από 24 ώρες αντίδρασης.

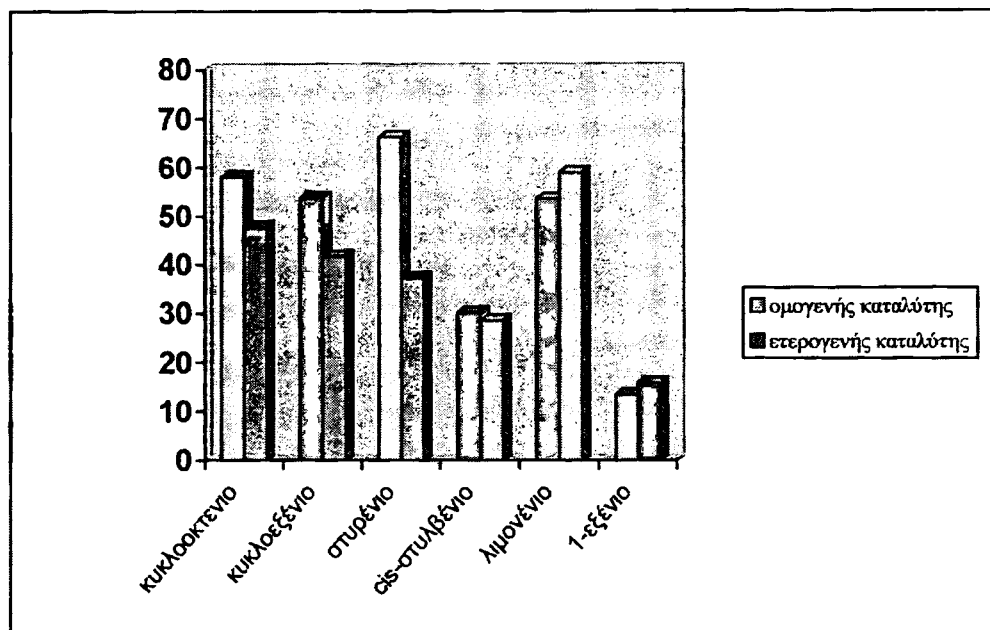
^γ Συνολικά, όπου 18.5% για το cis- και 10.1% για το trans-εποξείδιο στυλβενίου (για τον ομογενή καταλύτη είναι αντίστοιχα 18.6% για το cis- και 11.6% για το trans- εποξείδιο στυλβενίου).

^δ Συνολικά, όπου 30.3% για το cis-1,2, 24.4% για το trans-1,2 και 4.4% για το 8,9-εποξείδιο λιμονενίου (για τον ομογενή καταλύτη είναι αντίστοιχα 27.6% για το cis-1,2, 22.5% για το trans- 1,2 και 3.6% για το 8,9-εποξείδιο του λιμονενίου).

^ε Συνολικά, όπου 19.3% για το cis- και 16.2% για το trans-εποξείδιο στυλβενίου (για τον ομογενή καταλύτη είναι αντίστοιχα 21.8% για το cis- και 13.6% για το trans- εποξείδιο στυλβενίου).

^ς Συνολικά, όπου 36.1% για το cis-1,2, 21.2% για το trans-1,2 και 8.9% για το 8,9-εποξείδιο λιμονενίου (για τον ομογενή καταλύτη είναι αντίστοιχα 38.6% για το cis-1,2, 30.6% για το trans- 1,2 και 11.2% για το 8,9-εποξείδιο του λιμονενίου).

Στα ιστογράμματα που ακολουθούν δίνονται συγκριτικά η απόδοση οξείδωσης των διαφόρων αλκενίων με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού, και καταλύτες το σύμπλοκο $[Mn_2L_TCl_2]Cl_2$ και το υποστηριγμένο σύμπλοκο $[Mn_2Cl_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n].\gamma SiO_2$ (σχήμα 4.8) καθώς και τα σύμπλοκα $Mn_2L_B(CH_3COO)_4$ και $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_m].\gamma SiO_2$ (σχήμα 4.9) σε πειράματα ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης αντίστοιχα.

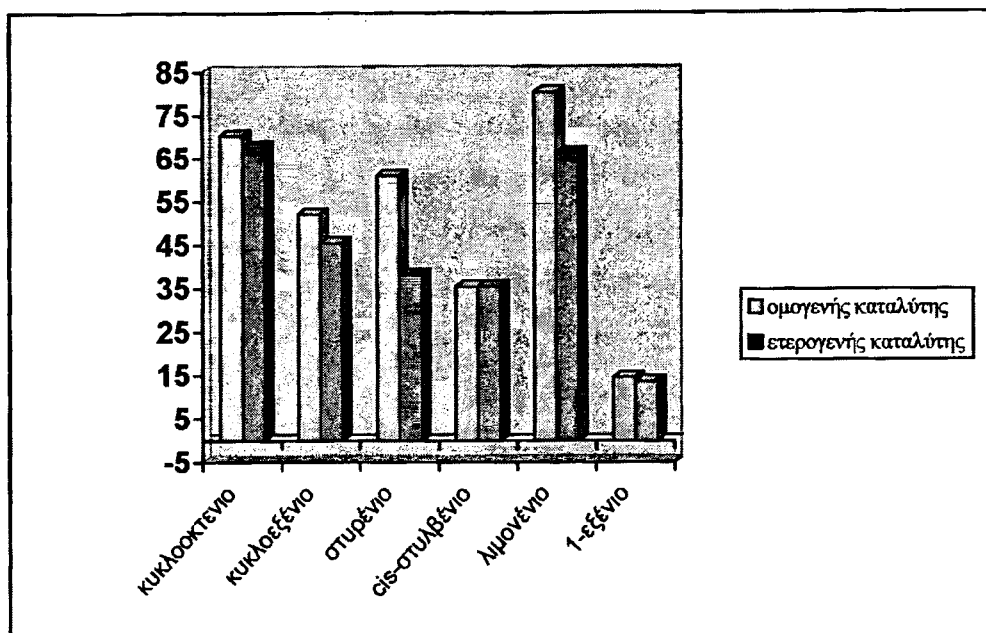


Σχήμα 4.8. Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης^a της οξείδωσης αλκενίων από τους καταλύτες $[Mn_2L_TCl_2]Cl_2$ και $[Mn_2Cl_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n].\gamma SiO_2$ παρουσία H_2O_2 .

^a Συνθήκες: υπόστρωμα: H_2O_2 :συγκαταλύτης:καταλύτης = 1000:2000:1000:1 σε μίγμα 450μl ακετόνης και 400μl μεθανόλης 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 στα προϊόντα εποξείδωσης, μετά από 24 ώρες αντίδρασης.

Η καταλυτική εποξείδωση των διπλών δεσμών κυκλικών αλκενίων και τερματικών διενίων παρουσία H_2O_2 παρέχει ικανοποιητικές αποδόσεις οξείδωσης όπως φαίνεται από τον πίνακα 4.8 και τα ιστογράμματα 4.8 και 4.9. Και εδώ η απόδοση της καταλυτικής εποξείδωσης όλων των υποστρωμάτων, απουσία καταλύτη ήταν πρακτικά μηδενική (<1%).



Σχήμα 4.9. Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης^α της οξειδωσης αλκενίων από τους καταλύτες $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})$ και $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot y\text{SiO}_2$ παρουσία H_2O_2 .

^α Συνθήκες: υπόστρωμα: H_2O_2 :συγκαταλύτης:καταλύτης = 1000:2000:1000:1 σε μίγμα 450ml ακετόνης και 400ml μεθανόλης 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 στα προϊόντα εποξειδωσης, μετά από 24 ώρες αντίδρασης.

Ικανοποιητική χαρακτηρίζεται η απόδοση μετατροπής του κυκλοοκτενίου και κυκλοεξενίου στα εποξείδια τους από τον ομογενή καταλύτη $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ και σε ποσοστό 62.4% και 53.9% αντίστοιχα ενώ η απόδοση μετατροπής από το ομογενές σύστημα $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})$ είναι της τάξεως του 70.4% και 52.1% αντίστοιχα. Τα αντίστοιχα ετερογενοποιημένα συστήματα παρουσίασαν ελαφρώς μειωμένη δραστηριότητα.

Η εποξείδωση του στιυρενίου από τα ομογενή συστήματα του Mn(II)-L Γ είναι πολύ υψηλή, πάνω από 60%, και αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, αν λάβει κανείς υπόψη ότι οι αποδόσεις αυτές είναι υψηλότερες από εκείνες που προκύπτουν όταν χρησιμοποιήθηκαν ως ομογενείς καταλύτες, τροποποιημένοι υποκαταστάτες του “Jacobsen” με μαγγάνιο και H_2O_2 ως οξειδωτικό, καθώς τα συστήματα αυτά

παρουσιάζουν αποδόσεις της τάξεως του 40-55% [312]. Δυστυχώς αυτή η αυξημένη δραστηριότητα δεν μεταφέρεται στα ετερογενοποιημένα συστήματα.

Επίσης πρέπει να αναφερθεί και η πολύ ικανοποιητική απόδοση μετατροπής του λιμονενίου στα εποξειδία του με συνολική απόδοση 80% από τον ομογενή καταλύτη $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})$, ενώ ο αντίστοιχος ομογενής καταλύτης $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ έχει απόδοση 54%. Δεν παρουσιάζουν όμως και πάλι ικανοποιητική εκλεκτικότητα μεταξύ του τερματικού και του περισσότερου υποκατεστημένου διπλού δεσμού (cis-1,2 εποξείδιο του λιμονενίου (27.6%), trans-1,2 εποξείδιο του λιμονενίου (22.5%) για τον $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ και cis-1,2 εποξείδιο του λιμονενίου (38.6%), trans-1,2 εποξείδιο του λιμονενίου (30.6%) για τον $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})$).

Συνολικά παρατηρούμε ότι τα ομογενή συστήματα εμφανίζουν υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα ετερογενοποιημένα συστήματα. Παρόλο αυτά η καταλυτική δραστηριότητα των ετερογενοποιημένων συστημάτων διατηρείται σε καλά επίπεδα. Το γεγονός όμως ότι δεν μεταφέρθηκε η αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα των ομογενών καταλυτών στους ετερογενοποιημένους καταλύτες θα μπορούσε να αποδοθεί στον τρόπο ακινητοποίησης του υποκαταστάτη L_Γ που έγινε μέσω ενός από τους μινικούς δεσμούς της βάσης του Schiff, επηρεάζοντας έτσι δραστικά τη δοτική ικανότητα του συγκεκριμένου ατόμου αζώτου προς τα ιόντα Mn(II) .

στ) Αξιολόγηση των καταλυτικών συστημάτων Mn(II) στην εποξείδωση αλκενίων.

Ανακεφαλαιώνοντας τονίζεται ότι όλα γενικά τα καταλυτικά συστήματα του μαγγανίου(II) που παρασκευάστηκαν εμφανίζουν σχετικά ικανοποιητική καταλυτική δραστηριότητα ως προς την εποξείδωση αλκενίων χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό το H_2O_2 . Για παράδειγμα η απόδοση, σε αντιδράσεις εποξείδωσης, τόσο για το κυκλοοκτένιο όσο και για το λιμονένιο με καταλύτη το σύμπλοκο $\text{Mn}_2\text{L}_\text{A}$ είναι μεγαλύτερη του 70%, ενώ στην περίπτωση του λιμονενίου με καταλύτη το σύμπλοκο $\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma$ η απόδοση πλησιάζει το 81%.

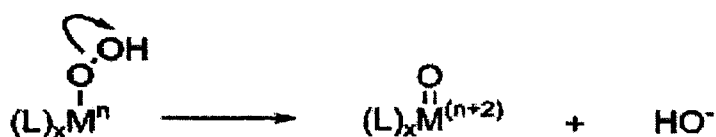
Συγκρίνοντας την ικανότητα οξείδωσης ομογενών και ετερογενοποιημένων καταλυτικών συστημάτων διαπιστώνουμε ότι η ικανοποιητική δραστηριότητα των ομογενών καταλυτικών συστημάτων διατηρείται ή ακόμη και αυξάνεται στα

ετερογενοποιημένα συστήματα $Mn(II)-L_A$ και $Mn(II)-L_B$. Αυτό δεν συμβαίνει στο σύστημα $Mn(II)-L_\Gamma$ και αποδόθηκε στον τρόπο ακινητοποίησης του υποκαταστάτη L_Γ .

Από την άλλη μεριά η χρήση του $MnCl_2$ ως πηγή μαγγανίου έναντι του $Mn(CH_3COO)_2$ αυξάνει την καταλυτική ικανότητα των συστημάτων $Mn-L_A$ και $Mn-L_B$ ενώ αυτό δεν είναι ξεκάθαρο στην περίπτωση του συστήματος $Mn-L_\Gamma$.

Συγκρίνοντας τα καταλυτικά συστήματα $Mn(II)-L_A$ και $Mn(II)-L_B$ αυτά εμφανίζονται περίπου ισοδύναμα χωρίς να εντοπίζονται καθορισμένες τάσεις δραστηριότητας που θα μπορούσαν να αποδοθούν στην διαφορετική δομή των υποκαταστατών και κατ' επέκταση στο διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον των μεταλλικών κέντρων $Mn(II)$. Εν αντιθέσει η σχεδίαση και σύνθεση του υποκαταστάτη L_Γ , φαίνεται ότι είναι μια ενδιαφέρουσα επιλογή.

Τέλος σημειώνουμε ότι τα αποτελέσματά μας φαίνεται να ενισχύουν την άποψη περί μεταφοράς οξυγόνου μέσω ενός μονομερούς οξο-ενδιάμεσου του μαγγανίου προς τον ολεφινικό διπλό δεσμό. Στο σχήμα 4.8 παρατηρείται το οξο-ενδιάμεσο του μαγγανίου που σχηματίζεται μετά από ετερολυτική διάσπαση του δεσμού του H_2O_2 .



Σχήμα 4.10. Ετερολυτική διάσπαση του H_2O_2 με σχηματισμό ενός οξο-ενδιάμεσου του μαγγανίου.

Η υπόθεση αυτή ενισχύεται περισσότερο από τη μελέτη των συμπλόκων μας με φασματοσκοπία EPR όπου διαπιστώνεται ότι οι δραστηριοί ετερογενοποιημένοι καταλύτες εμφανίζονται ως μονοπυρηνικά κέντρα, με τα ιόντα μαγγανίου να έχουν απόσταση μεγαλύτερη από 8\AA .

4.2. Καταλυτική οξείδωση της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης από σύμπλοκα Cu(II).

A. Εισαγωγή

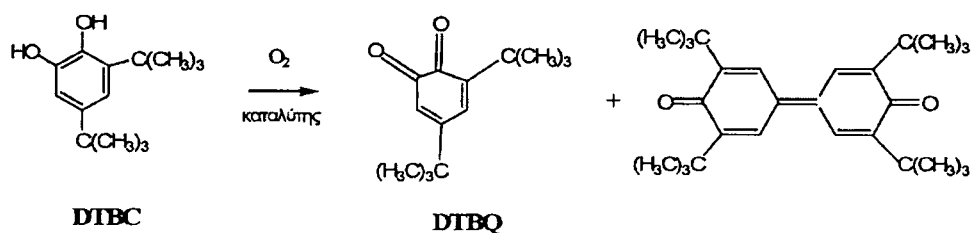
Η οξείδωση των κατεχολών είναι ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον πεδίο της οργανικής χημείας οδηγώντας στην ολοένα και μεγαλύτερη αναζήτηση για νέους και πιο αποδοτικούς καταλύτες για αυτές τις αντιδράσεις.

Εδώ παρουσιάζουμε την καταλυτική ικανότητα των ετερογενοποιημένων και μη συμπλόκων του χαλκού(II) με τις μακρομοριακές βάσεις του Schiff στην οξείδωση της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου.

B. Αποτελέσματα-Συζήτηση

Τα ομογενή όσο και τα ετερογενοποιημένα διπυρηνικά σύμπλοκα του χαλκού(II) που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες στην οξείδωση της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης (DTBC) σε αερόβιες συνθήκες. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός του μίγματος της αντίδρασης έγινε με αέρια χρωματογραφία (GC) καθώς και με χρωματογραφία υψηλής ανάλυσης.

Το κύριο προϊόν οξείδωσης της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης (DTBC) χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα σύμπλοκα $\text{Cu}_2\text{L}_A\text{Cl}_4$, $\text{Cu}_2\text{L}_B\text{Cl}_4$, $\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4$, $\text{Cu}_2\text{L}_B(\text{CH}_3\text{COO})_4$ και $\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4$ καθώς και τα αντίστοιχα υποστηριγμένα σύμπλοκα, $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot z\text{SiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_l \cdot y\text{SiO}_2$, $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ και $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_l \cdot y\text{SiO}_2$ παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου, είναι η 3,5-δι-*t*-βουτυλ-1,2 βενζοκινόνη (DTBQ), ενώ σε κάποιες περιπτώσεις ανιχνεύτηκε και το διμερές του παρακάτω σχήματος.



Σχήμα 4.11. Σχηματική αναπαράσταση της καταλυτικής οξείδωσης της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης (DTBC) παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου ως οξειδωτικού.

Τα αποτελέσματα της οξειδωσης της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης (DTBC) χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα σύμπλοκα $\text{Cu}_2\text{L}_A\text{Cl}_4$, $\text{Cu}_2\text{L}_B\text{Cl}_4$ και $\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4$, καθώς και τα αντίστοιχα υποστηριγμένα σύμπλοκα $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot z\text{SiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ και $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_1 \cdot y\text{SiO}_2$, παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου, φαίνονται στον πίνακα 4.9 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.9. Καταλυτική οξείδωση της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης (DTBC)^a

Καταλύτης	Υπόστρωμα	DTBQ(%)	
	Βάση	24h	48h
$\text{Cu}_2\text{L}_A\text{Cl}_4$	DTBC +10eq. Et3N	9.0	10.0
	DTBC +100eq. Et3N	48.0	51.0
$\text{Cu}_2\text{L}_A\text{Cl}_4 \cdot \text{SiO}_2$	DTBC +10eq. Et3N	9.9	12.1
	DTBC +100eq. Et3N	51.0	57.2
$\text{Cu}_2\text{L}_B\text{Cl}_4$	DTBC +10eq. Et3N	1.7	3.7
	DTBC +100eq. Et3N	37.0	49.9
$\text{Cu}_2\text{L}_B\text{Cl}_4 \cdot \text{SiO}_2$	DTBC +10eq. Et3N	1.5	4.5
	DTBC +100eq. Et3N	38.2	55.5
$\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4$	DTBC +10eq. Et3N	1.6	2.2
	DTBC +100eq. Et3N	44.6	50.1
$\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4 \cdot \text{SiO}_2$	DTBC +10eq. Et3N	3.8	5.7
	DTBC +100eq. Et3N	55.0	57.0

^a Συνθήκες: καταλύτης : κατεχόλη : βάση (τριαιθυλαμίνη) = 1:667:10 ή καταλύτης:κατεχόλη:βάση (τριαιθυλαμίνη) = 1:667:100 σε 2.0 ml 10⁻¹ M μεθανολικού διαλύματος DTBC. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC και HPLC και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός στο GC έγινε με χρήση βρωμοβενζολίου ως εσωτερικού πρότυπου.

Τα αποτελέσματα της οξειδωσης της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης (DTBC) χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα σύμπλοκα $\text{Cu}_2\text{L}_B(\text{CH}_3\text{COO})_4$ και $\text{Cu}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4$ καθώς και τα υποστηριγμένα σύμπλοκα $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$

και $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})\cdot y\text{SiO}_2$ παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου, φαίνονται στον πίνακα 4.10 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.10. Καταλυτική οξείδωση της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης (DTBC)^a

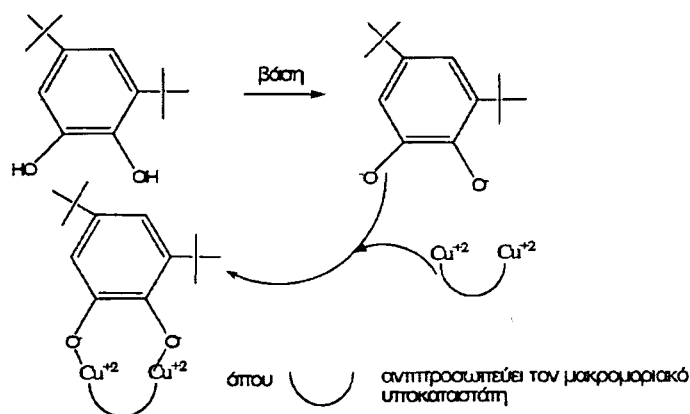
Καταλύτης	Υπόστρωμα βάση	DTBQ(%)	
		24h	48h
$\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$	DTBC +10eq. Et3N	1.1	1.7
	DTBC +100eq. Et3N	38.6	49.6
$\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot \text{SiO}_2$	DTBC +10eq. Et3N	4.9	9.0
	DTBC +100eq. Et3N	67.5	84.0
$\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$	DTBC +10eq. Et3N	2.8	3.2
	DTBC +100eq. Et3N	43.4	45.2
$\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot \text{SiO}_2$	DTBC +10eq. Et3N	10.0	15.0
	DTBC +100eq. Et3N	88.7	98.0

^a Συνθήκες: καταλύτης : κατεχόλη : βάση (τριαθυλαμίνη) = 1:667:10 ή καταλύτης:κατεχόλη:βάση(τριαθυλαμίνη) = 1:667:100 σε 2.0 ml 10⁻¹ M μεθανολικού διαλύματος DTBC. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βρωμοβενζολίου ως εσωτερικού πρότυπου.

Βάση των αποτελεσμάτων των καταλυτικών πειραμάτων που παρατίθενται στους πίνακες 4.9 και 4.10 διαπιστώνεται ότι οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες του χαλκού(II) είναι σε θέση σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό να οξειδώσουν την 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλη (DTBC) παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου, παρέχοντας ως προϊόν την 3,5-δι-*t*-βουτυλ-1,2 βενζοκινόνη (DTBQ).

Σημειώνεται ότι το ποσοστό σχηματισμού της DTBQ φαίνεται να σχετίζεται με την ποσότητα της προστιθέμενης βάσης. Έτσι αυξανόμενης γενικά της ποσότητας της βάσης, αυξάνεται η συνολική απόδοση σε DTBQ. Έχει προταθεί ότι η καταλυτική οξείδωση υποκατεστημένων κατεχολών από σύμπλοκα χαλκού(II) βαίνει μέσω σχηματισμού ενός συμπλόκου μεταξύ του διπυρηνικού κέντρου των δύο ατόμων χαλκού και της κατεχόλης δρώντας σαν μια πρόδρομη ένωση της αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίων [167,313-316]. Τα αποτελέσματα φαίνεται να ενισχύουν αυτή

τη άποψη καθώς η προστιθέμενη βάση θα πρέπει να επιταχύνει την απόσταση πρωτονίων από τις -OH ομάδες της κατεχόλης και να ευνοεί έτσι περαιτέρω το σχηματισμό ενός τέτοιου συμπλόκου [167,313]. Στο σχήμα 4.12 φαίνεται το πιθανό ενδιάμεσο σύμπλοκο του διπυρηνικού κέντρου χαλκού-κατεχόλης.



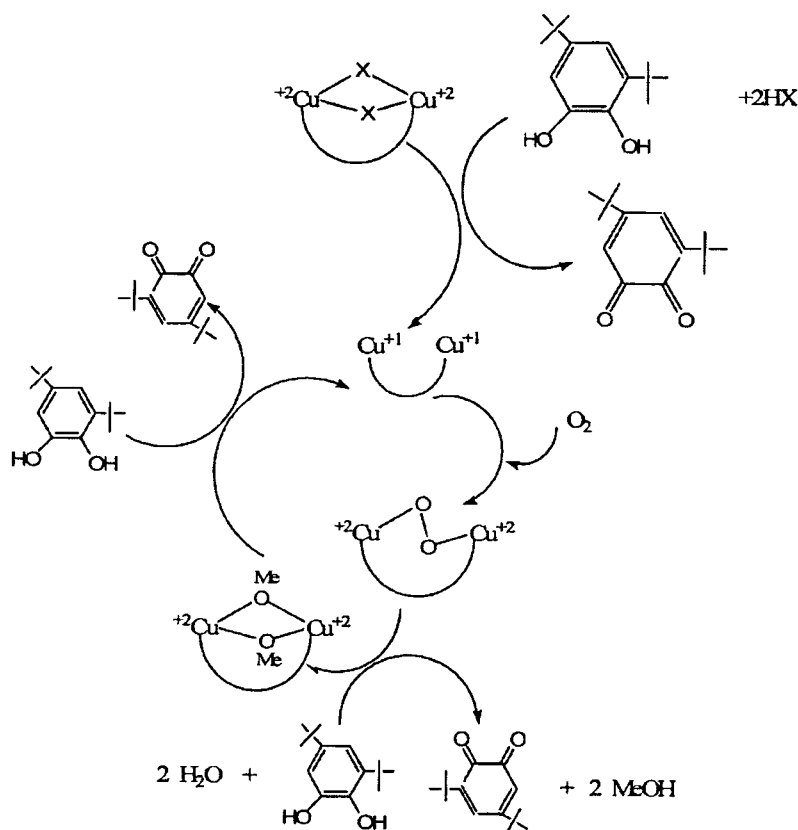
Σχήμα 4.12. Πιθανό ενδιάμεσο σύμπλοκο του διπυρηνικού κέντρου χαλκού-κατεχόλης.

Η καταλυτική δραστηριότητα των ομογενών χλωριούχων καταλυτών χαλκού $\text{Cu}_2\text{L}_\text{A}\text{Cl}_4$, $\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4$ και $\text{Cu}_2\text{L}_\text{Γ}\text{Cl}_4$ είναι ικανοποιητική συγκρινόμενη με αντίστοιχα ομογενή συστήματα [167,217]. Συγκρίνοντας την ικανότητα οξειδωσης ομογενών και ετερογενοποιημένων χλωριούχων καταλυτών χαλκού διαπιστώνουμε ότι όχι μόνο μεταφέρεται η υψηλή δραστηριότητα στα ετερογενοποιημένα συστήματα αλλά επιπλέον αυξάνεται ελαφρώς παρουσιάζοντας απόδοση της DTBC π.χ. κατά 51% από τον ομογενή καταλύτη $\text{Cu}_2\text{L}_\text{A}\text{Cl}_4$ έναντι 57% από τον αντίστοιχο ετερογενοποιημένο $\text{Cu}_2\text{L}_\text{A}\text{Cl}_4 \cdot \text{SiO}_2$. Πιθανές αλληλεπιδράσεις του υλικού υποστήριξης με το κατεχολικό υπόστρωμα σταθεροποιώντας το ενδιάμεσο σύμπλοκο διπυρηνικού κέντρου χαλκού-κατεχόλης θα μπορούσαν να είναι υπεύθυνες για την παρατηρούμενη αυξημένη δραστηριότητα των ετερογενοποιημένων συστημάτων.

Τέλος αξιολογώντας την ικανότητα οξειδωσης των ομογενών καταλυτών $\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{acet})_4$ και $\text{Cu}_2\text{L}_\text{Γ}(\text{acet})_4$ και των ετερογενοποιημένων καταλυτών $\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{acet})_4 \cdot \text{SiO}_2$ και $\text{Cu}_2\text{L}_\text{Γ}(\text{acet})_4 \cdot \text{SiO}_2$ διαπιστώνουμε ότι η καταλυτική δραστηριότητα είναι ιδιαίτερα υψηλή κυρίως στα ετερογενοποιημένα συστήματα παρουσιάζοντας απόδοση της DTBQ π.χ. κατά 84% από τον ετερογενοποιημένο καταλύτη $\text{Cu}_2\text{L}_\text{B}(\text{acet})_4 \cdot \text{SiO}_2$ και κατά 98% από τον ετερογενοποιημένο καταλύτη $\text{Cu}_2\text{L}_\text{Γ}(\text{acet})_4 \cdot \text{SiO}_2$. Στα καταλυτικά συστήματα των οξικών χαλκών τα ιόντα χαλκού

γεφυρώνονται μέσω μιας καρβοξυλατο-γέφυρας με συνέπεια τα κέντρα χαλκού να πλησιάζουν αρκετά μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει ότι έτσι σταθεροποιείται πιο εύκολα το ενδιάμεσο σύμπλοκο διπυρηνικού κέντρου χαλκού-κατεχόλης. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται ακόμη περισσότερο από τη μελέτη των συμπλόκων αυτών με φασματοσκοπία EPR, όπου τα δραστικά ετερογενοποιημένα σύμπλοκα χαλκού εμφανίζονται ως διπυρηνικά, με τα ιόντα χαλκού να έχουν απόσταση μικρότερη από 4.5Å. Λαμβάνοντας υπόψη την ιοντική ακτίνα του χαλκού, αυτή η απόσταση Cu-Cu είναι συγκρίσιμη με την απόσταση O-C-C-O στο μόριο της DTBC, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται έτσι η διδοντική προσέγγιση και ένταξη της DTBC στα δύο κέντρα χαλκού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα παραπάνω ετερογενοποιημένα καταλυτικά συστήματα χαλκού να εμφανίζουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα [313].

Στηριζόμενοι στα αποτελέσματα μας και σε βιβλιογραφικά δεδομένα [167], προτείνεται ένας πιθανός καταλυτικός κύκλος για την οξείδωση της DTBC ο οποίος παρουσιάζεται στο σχήμα 4.13 που ακολουθεί.



Σχήμα 4.13. Καταλυτικός κύκλος για την οξείδωση της DTBC από διπυρηνικά σύμπλοκα χαλκού(II) παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου.

Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, αρχικά σχηματίζεται ένα διπυρηνικό σύμπλοκο χαλκού, ακολουθεί πιθανή παραγωγή ενός μ-υπεροξο-ενδιάμεσου με περαιτέρω σχηματισμό ενός διπυρηνικού συμπλόκου χαλκού(II) με πιθανά γεφυρωμένες μεθοξυ-ομάδες με τα μεταλλικά κέντρα του χαλκού. Κατά την διάρκεια του καταλυτικού αυτού κύκλου η DTBC μετατρέπεται σε DTBQ.

4.3. Καταλυτική οξείδωση αλκανίων και αλκενίων από σύμπλοκα Fe(III).

A. Εισαγωγή

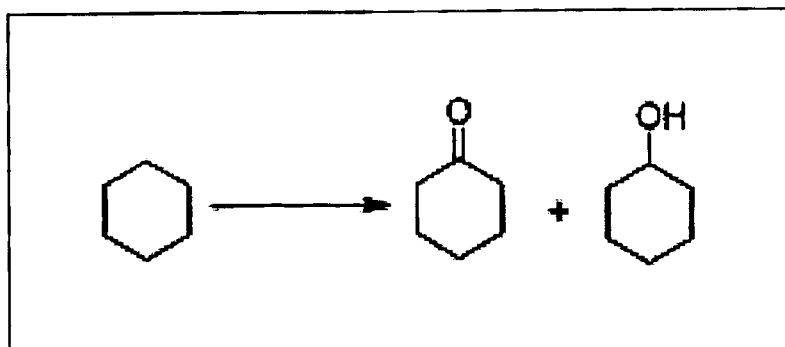
Η καταλυτική οξείδωση υδρογονανθράκων χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικά υπεροξείδιο του υδρογόνου ή μοριακό οξυγόνο είναι ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον πεδίο της οργανικής χημείας. Οι καταλύτες του σιδήρου θεωρούνται από τους καλύτερα υποσχόμενους καταλύτες οξείδωσης μιας και ο μεταλλικός σίδηρος είναι από τα πιο φτηνά μέταλλα καθώς και λιγότερο επικίνδυνος συγκρινόμενος με άλλα μέταλλα μετάπτωσης

Εδώ παρουσιάζουμε την καταλυτική ικανότητα των υποστηριγμένων και μη συμπλόκων του σιδήρου(III) με τις μακρομοριακές βάσεις του Schiff στην οξείδωση αλκανίων και αλκενίων χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό υπεροξείδιο του υδρογόνου.

B. Αποτελέσματα-Συζήτηση

1) Οξείδωση αλκανίων

Τα υποστηριγμένα και μη διπυρηνικά σύμπλοκα του σιδήρου(III) που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες στην οξείδωση αλκανίων. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε κυρίως κυκλοεξάνιο. Η καταλυτική αντίδραση οξείδωσης του κυκλοεξανίου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4.14. Καταλυτική αντίδραση οξείδωσης του κυκλοεξανίου.

Για να βρεθεί ποιά είναι η βέλτιστη αναλογία ανάμεσα στο υπόστρωμα και το οξειδωτικό πραγματοποιήθηκε μια σειρά καταλυτικών πειραμάτων όπου μεταβάλλονταν ο λόγος του υποστρώματος ως προς το οξειδωτικό. Ως καταλύτες για την οξείδωση του κυκλοεξανίου χρησιμοποιήθηκαν τα σύμπλοκα $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4$, $\text{Fe}_2\text{L}_\text{Γ}\text{Cl}_4(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ και $\text{Fe}_2\text{L}_\text{Γ}(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2$ καθώς και τα υποστηριγμένα σύμπλοκα $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{32}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_1 \cdot y\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ και $\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_1 \cdot y\text{SiO}_2$.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών ακετονιτριλίου:νερού σε αναλογία 9:1 με λόγο, H_2O_2 : υπόστρωμα: καταλύτη ίσο με 20:3000:1, σε σταθερό όγκο διαλύματος ακετονιτριλίου και νερού. Τα αποτελέσματα της οξείδωσης του κυκλοεξανίου χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα προαναφερθέντα σύμπλοκα σιδήρου παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου φαίνονται στον πίνακα 4.11 της επόμενης σελίδας.

Η καταλυτική οξείδωση του κυκλοεξανίου σε κυκλοεξανόλη και κυκλοεξανόνη παρουσία H_2O_2 από τα σύμπλοκα του σιδήρου(III) παρέχει χαμηλές αποδόσεις όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.11. Καταλυτική οξείδωση του κυκλοεξανίου από σύμπλοκα Fe(III)^a

Καταλύτης	Κυκλοεξανόνη	απόδοση (%)	
		Κυκλοεξανόλη	Συνολικά
$2L_BCl_4$	2.6	1.5	4.1
$Fe_2L_ACl_B \cdot SiO_2$	2.9	2.1	5.0
$Fe_2L_B(CH_3COO)_4$	2.7	1.7	4.4
$Fe_2L_B(CH_3COO)_4 \cdot SiO_2$	1.9	1.5	3.4
$Fe_2L_\Gamma Cl_4(OH)_2$	3.6	2.2	5.8
$Fe_2L_\Gamma Cl_4 \cdot SiO_2$	3.8	3.7	7.5
$Fe_2L_\Gamma(CH_3COO)_4(OH)_2$	3.4	2.9	6.3
$Fe_2L_\Gamma(CH_3COO)_4 \cdot SiO_2$	3.5	3.1	6.7

^a Συνθήκες: καταλύτης : κυκλοεξάνιο : H_2O_2 = 1:3000:20 σε μίγμα 900μl ακετονιτριλίου και 100 μl νερού σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικού πρότυπου.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε μια σειρά καταλυτικών πειραμάτων σε ακετονιτρίλιο μόνο όπου το μίγμα των αντιδρώντων είχε σταθερό λόγο, H_2O_2 : υπόστρωμα: καταλύτη ίσο με 1000:2000:1. Οι αποδόσεις οξείδωσης των παραπάνω καταλυτικών πειραμάτων ήταν χαμηλές, κάτω του 3%.

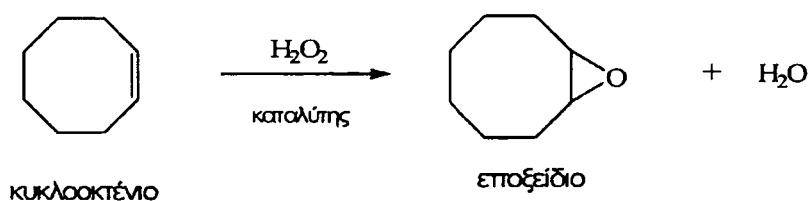
Τέλος πραγματοποιήθηκε μια νέα σειρά καταλυτικών πειραμάτων σε μίγμα ακετόνης:μεθανόλης ίσο με 450:400 παρουσία συγκαταλύτη (οξικό αμμώνιο) με λόγο, H_2O_2 : υπόστρωμα: συγκαταλύτη: καταλύτη ίση με 100:1000:600:1. Η απόδοση οξείδωσης του κυκλοεξανίου και στις παραπάνω συνθήκες ήταν χαμηλή, κάτω του 2%.

Τέλος σε καταλυτικά πειράματα οξείδωσης αλκανίων χρησιμοποιώντας ως υποστρώματα n-εξάνιο, χλωροβενζόλιο, βρωμοβενζόλιο, βενζόλιο και τολουόλιο παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικό, σε διάλυμα ακετονιτριλίου

(ImI), με αναλογία, H₂O₂: υπόστρωμα: καταλύτη ίση με 1000:2000:1. Οι αποδόσεις οξείδωσης ήταν και πάλι χαμηλές, της τάξεως του 2%.

2) Οξείδωση Αλκενίων

Η καταλυτική αντίδραση εποξείδωσης κατά την οποία χρησιμοποιήθηκαν τα σύμπλοκα σιδήρου(III) φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4.15. Καταλυτική αντίδραση εποξείδωσης του κυκλοοκτενίου.

Για να βρεθεί ποιά είναι η βέλτιστη αναλογία ανάμεσα στο υπόστρωμα και το H₂O₂ έγινε σειρά καταλυτικών πειραμάτων όπου μεταβάλλονταν ο λόγος του κυκλοοκτενίου ως προς το οξειδωτικό. Ως καταλύτες για την οξείδωση του υποστρώματος χρησιμοποιήθηκαν τα σύμπλοκα Fe₂L_BCl₄, Fe₂L_ΓCl₄(OH)₂, Fe₂L_B(CH₃COO)₄ και Fe₂L_Γ(CH₃COO)₄(OH)₂, καθώς και τα υποστηριγμένα σύμπλοκα Fe₂Cl₄(C₃₂H₅₅N₄O₃-SiO_{3/2})_n].xSiO₂, Fe₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})₁].ySiO₂, Fe₂(CH₃COO)₄(C₃₂H₅₄N₄O₃-SiO_{3/2})_n].xSiO₂ και Fe₂(CH₃COO)₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})₁].ySiO₂.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών ακετονιτριλίου:διχλωρομεθανίου σε αναλογία 1:1 με λόγο, H₂O₂: υπόστρωμα: καταλύτη ίσο με 40:800:1. Τα αποτελέσματα της οξείδωσης του κυκλοοκτενίου χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα παρασκευασθέντα σύμπλοκα σιδήρου(III) παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου φαίνονται στον πίνακα 4.12 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.12. Καταλυτική οξείδωση του κυκλοοκτενίου από σύμπλοκα Fe(III)^a

Καταλύτης	Εποξειδίο Απόδοση(%)
$\text{Fe}_2\text{L}_B\text{Cl}_4$	5.6
$\text{Fe}_2\text{L}_B\text{Cl}_4 \cdot \text{SiO}_2$	6.9
$\text{Fe}_2\text{L}_B(\text{CH}_3\text{COO})_4$	4.7
$\text{Fe}_2\text{L}_B(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot \text{SiO}_2$	4.9
$\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4(\text{OH})_2$	6.6
$\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_4 \cdot \text{SiO}_2$	6.8
$\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2$	5.4
$\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot \text{SiO}_2$	5.5

^a Συνθήκες: καταλύτης : κυκλοοκτένιο : H_2O_2 = 1:800:40 σε μίγμα 500ml ακετονιτριλίου και 500ml διχλωρομεθανίου, σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικού πρότυπου.

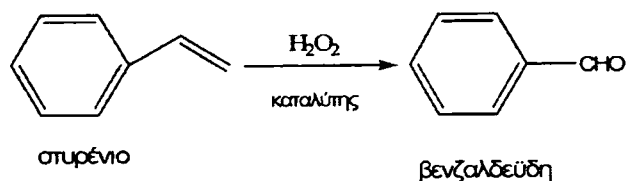
Η καταλυτική οξείδωση του κυκλοοκτενίου στο αντίστοιχο εποξειδίο παρουσία H_2O_2 από τα σύμπλοκα του σιδήρου(III) παρέχει χαμηλές αποδόσεις όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα από 4.7- 7.0%.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε μια σειρά καταλυτικών πειραμάτων σε διαλύτη ακετονιτρίλιο με λόγο, H_2O_2 : υπόστρωμα: καταλύτη ίσο με 100:100:1. Τα καταλυτικά συστήματα του σιδήρου παρείχαν και εδώ χαμηλές αποδόσεις οξείδωσης της τάξεως του 4%.

Τέλος πραγματοποιήθηκε μια σειρά καταλυτικών πειραμάτων σε μίγμα ακετόνης:μεθανόλης ίσο με 450:400 παρουσία συγκαταλύτη (οξικού αμμωνίου) όπου ο λόγος, H_2O_2 : υπόστρωμα: συγκαταλύτη: καταλύτη ήταν ίσος με 2000:1000:600:1. Οι καταλύτες σιδήρου εμφανίζουν και εδώ χαμηλές αποδόσεις οξείδωσης κάτω του 2%.

Εκτός από το κυκλοοκτένιο πραγματοποιήθηκε σειρά καταλυτικών πειραμάτων οξείδωσης χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα το στυρένιο (σχήμα 4.14) σε μίγμα

ακετονιτριλίου:μεθανόλης με αναλογία 1:1 και λόγο, H₂O₂: υπόστρωμα: καταλύτης ίσο με 200:100:1.



Σχήμα 4.15. Καταλυτική αντίδραση οξείδωσης του στυρενίου σε βενζαλδεΐδη.

Τα αποτελέσματα της οξείδωσης του στυρενίου χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα σύμπλοκα Fe₂L_BCl₄, Fe₂L_ΓCl₄(OH)₂, Fe₂L_B(CH₃COO)₄ και Fe₂L_Γ(CH₃COO)₄(OH)₂ καθώς και τα υποστηριγμένα σύμπλοκα Fe₂Cl₄(C₃₂H₅₅N₄O₃-SiO_{3/2})_n·xSiO₂, Fe₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_i·ySiO₂, Fe₂(CH₃COO)₄(C₃₂H₅₄N₄O₃-SiO_{3/2})_n·xSiO₂ και Fe₂(CH₃COO)₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_i·ySiO₂ παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου δίνονται στον πίνακα 4.13 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.13. Καταλυτική οξείδωση του στυρενίου από σύμπλοκα Fe(III)^a

Καταλύτης	Βενζαλδεΐδη(%)
Fe ₂ L _B Cl ₄	24.0
Fe ₂ L _B Cl ₄ ·SiO ₂	12.4
Fe ₂ L _B (CH ₃ COO) ₄	26.2
Fe ₂ L _B (CH ₃ COO) ₄ ·SiO ₂	11.7
Fe ₂ L _Γ Cl ₄ (OH) ₂	52.0
Fe ₂ L _Γ Cl ₄ ·SiO ₂	21.5
Fe ₂ L _Γ (CH ₃ COO) ₄ (OH) ₂	85.1
Fe ₂ L _Γ (CH ₃ COO) ₄ ·SiO ₂	60.3

^a Συνθήκες: καταλύτης : στυρένιο : H₂O₂ = 1:100:200 σε 500μl ακετονιτριλίου και 500μl μεθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικού πρότυπου.

Η καταλυτική οξείδωση του στυρενίου σε βενζαλδεΐδη παρουσία H_2O_2 από τα παρασκευασθέντα σύμπλοκα σιδήρου(III) παρέχει ικανοποιητικές αποδόσεις οξείδωσης όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα. Αναφέρεται η ικανοποιητική απόδοση μετατροπής του στυρενίου σε βενζαλδεΐδη σε ποσοστό 85.1% και 52% από τους ομογενείς καταλύτες $Fe_2L_Γ(CH_3COO)_4(OH)_2$ και $Fe_2L_ΓCl_4(OH)_2$ αντίστοιχα. Αυτό καθιστά πολύ αποτελεσματικά τα παραπάνω καταλυτικά συστήματα στην οξείδωση του στυρενίου. Συγκρίνοντας την ικανότητα οξείδωσης ομογενών και ετερογενοποιημένων καταλυτών διαπιστώνουμε ότι η δραστηριότητα των ομογενών καταλυτικών συστημάτων δεν μεταφέρεται πλήρως στα ετερογενοποιημένα συστήματα. Έτσι ενδεικτικά αναφέρεται ότι η απόδοση οξείδωσης του στυρενίου είναι 85% από τον ομογενή καταλύτη $Fe_2L_Γ(CH_3COO)_4(OH)_2$ έναντι 60% από τον αντίστοιχο ετερογενοποιημένο καταλύτη.

Ανακεφαλαιώνοντας τονίζεται ότι γενικά όλα τα καταλυτικά συστήματα του σιδήρου εμφανίζουν χαμηλή καταλυτική δραστηριότητα ως προς την οξείδωση αλκανίων και αλκενίων χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό το H_2O_2 εκτός από την καταλυτική οξείδωση του στυρενίου. Συγκρίνοντας τα παρόντα συστήματα του σιδήρου με ανάλογα μη-αιμικά συστήματα [179,183,186,188] διαπιστώνεται ότι αυτά δεν είναι σε θέση να καταλύουν ικανοποιητικά την οξείδωση αλκανίων και αλκενίων, με εξαίρεση εκείνη του στυρενίου που μετατρέπεται σε ικανοποιητικό βαθμό σε βενζαλδεΐδη.

4.4. Καταλυτική διάσπαση χλωροφαινολών από σύμπλοκα Fe(III).

A. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει γνωστό, τόσο στους ειδικούς επιστήμονες, όσο και στους απλούς ανθρώπους, το γεγονός ότι η ποιότητα του περιβάλλοντος συνεχώς επιδεινώνεται με συνέπειες που δε μπορούν ακόμα να εκτιμηθούν. Η αλόγιστη και ταχεία εξάντληση των πολύτιμων αλλά περιορισμένων πρώτων υλών, η συνεχής επιβάρυνση του πλανήτη με βλαβερές ουσίες και η αδιαφορία στην αναγνώριση των ορίων των δυνατοτήτων που έχει ο πλανήτης Γη, οδηγούν συχνά σε διαταραχές των ισορροπιών που διέπουν τα οικοσυστήματα. Η ισορροπία που έχει αποκατασταθεί

στους βιοχημικούς κύκλους και στα οικοσυστήματα, είναι δυνατόν να διαταραχθεί από την εισαγωγή ανεπιθύμητων στοιχείων.

Η παρουσία ρύπων σε συγκεντρώσεις που προκαλούν αρνητικές επιδράσεις στην υγεία και στα οικοσυστήματα, καθιστώντας το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις του, αποτελεί ρύπανση για το περιβάλλον.

Οι χλωροφαινόλες αντιπροσωπεύουν μια σημαντική τάξη περιβαλλοντικών ρυπαντών νερού με επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στον ίδιο τον άνθρωπο. Είναι μια κατηγορία ενώσεων που χρησιμοποιούνται είτε ως απολυμαντικά, μυκητοκτόνα για παράδειγμα στην επεξεργασία ξύλου, είτε ως ενδιάμεσες ενώσεις παραγωγής και αποικοδόμησης φυτοφαρμάκων [317]. Είναι ιδιαίτερα τοξικές και ανθεκτικές και έτσι ταξινομούνται από την US EPA ανάμεσα στους ρύπους πρώτης προτεραιότητας [318]. Για το λόγο αυτό, πρέπει να αναπτυχθούν μέθοδοι που να επιτυγχάνουν διάσπαση των χλωροφαινολών πριν απελευθερωθούν στο περιβάλλον. Αυτό συνιστά μια πρόκληση για τη χημεία, όταν απόβλητα όπως οι πολυχλωριωμένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, είναι ανθεκτικοί στο περιβάλλον εξαιτίας της αντίστασής τους στην οξείδωση σε αερόβιες συνθήκες. Έτσι η μέθοδος της καταλυτικής διάσπασης είναι από τις πιο αποτελεσματικές για την διάσπαση τους και τη μετατροπή τους σε προϊόντα.

Η καταλυτική διάσπαση των χλωροφαινολών χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό υπεροξείδιο του υδρογόνου ή ακόμη και πιο ισχυρά οξειδωτικά όπως το KHSO_5 είναι μέγιστης σημασίας οδηγώντας στην ολοένα και μεγαλύτερη αναζήτηση για νέους και πιο αποδοτικούς καταλύτες για αυτές τις αντιδράσεις [321].

Όπως είναι γνωστό και από την βιβλιογραφία, η διάσπαση των χλωροφαινολών επιτυγχάνεται από μεταλλοπορφυρίνες και μεταλλοφθαλοκυανίνης (FePcS). Το βήμα κλειδί της καταλυτικής διάσπασης των χλωροφαινολών από $\text{FePcS}/\text{H}_2\text{O}_2$ είναι ο σχηματισμός ενός ενεργού μεταλλο-υπεροξο-ενδιάμεσου, PcSFeOOH [322,323].

Εκτός από την παραπάνω καταλυτική πορεία, μία σημαντική μέθοδος οξείδωσης των χλωροφαινολών, είναι αυτή μέσω της αντίδρασης **Fenton**. Στις αντιδράσεις Fenton, το H_2O_2 αντιδρά με το Fe^{2+} παρουσία ή απουσία φωτός προς την παραγωγή ελευθέρων ριζών υδροξυλίου $\text{OH}\cdot$. Τα διάφορα ενδιάμεσα ή τελικά προϊόντα που δημιουργούνται μπορεί να επηρεάσουν την επανενεργοποίηση του σιδήρου και έτσι τον ρυθμό της αντίδρασης. Μπορούν δηλαδή να επιταχύνουν την αναγωγή του Fe^{3+} σε Fe^{2+} ή εν δυνάμει να απενεργοποιούν τα ιόντα σιδήρου

χλωροφαινόλων και συγκεκριμένα της πενταχλωροφαινόλης (PCP) παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού κάτω από διάφορες συνθήκες

Αρχικά πραγματοποιήθηκε σειρά καταλυτικών πειραμάτων σε 1ml μεθανόλης όπου ο λόγος, H₂O₂:PCP:καταλύτη ήταν ίσος με 675:135:5. Τα αποτελέσματα της καταλυτικής διάσπασης της PCP χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα σύμπλοκα Fe₂L_BCl₄, Fe₂L_ΓCl₄(OH)₂, Fe₂L_B(CH₃COO)₄ και Fe₂L_Γ(CH₃COO)₄(OH)₂ παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου φαίνονται στον πίνακα 4.14 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.14. Καταλυτική διάσπαση της PCP^a

Καταλύτης	Διάσπαση PCP(%)	
	2ώρες	4ώρες
Fe ₂ L _B Cl ₄	35.9	39.7
Fe ₂ L _B (CH ₃ COO) ₄	20.2	45.4
Fe ₂ L _Γ Cl ₄ (OH) ₂ ,	28.6	37.2
Fe ₂ L _Γ (CH ₃ COO) ₄ (OH) ₂	20.4	49.6

^a Συνθήκες: καταλύτης : PCP : H₂O₂ = 5:135:675 σε 1000μl μεθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με GC και σύγκριση με πρότυπα δείγματα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόλης ως εσωτερικού πρότυπου.

Η καταλυτική διάσπαση της PCP παρουσία H₂O₂ παρέχει ικανοποιητικές αποδόσεις όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα. Ενδεικτικά αναφέρεται η διάσπαση της PCP μετά από τέσσερις ώρες, σε ποσοστό 50% από τον καταλύτη Fe₂L_Γ(CH₃COO)₄(OH)₂ και σε ποσοστό 45% για τον καταλύτη Fe₂L_B(CH₃COO)₄. Ικανοποιητικά επίσης είναι και τα ποσοστά διάσπασης της PCP σε ποσοστό 37% από τον καταλύτη Fe₂L_ΓCl₄(OH)₂ και 40% από τον καταλύτη Fe₂L_BCl₄.

Ακολούθησαν πειράματα καταλυτικής διάσπασης της PCP, χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικά H₂O₂ και KHSO₅ σε διάλυμα 1ml μεθανόλης με λόγο, οξειδωτικό:PCP:καταλύτη ίσο με 675:50:1. Τα αποτελέσματα της καταλυτικής διάσπασης της PCP χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα σύμπλοκα, Fe₂L_B(CH₃COO)₄,

$\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4\cdot\text{SiO}_2$ και $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4\cdot\text{SiO}_2$ φαίνονται στον πίνακα 4.15 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.15. Καταλυτική διάσπαση της PCP

Καταλύτης	Διάσπαση PCP(%)	
	2 ώρες	4 ώρες
$\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$	20 ^α	30 ^α
$\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4\cdot\text{SiO}_2$	6 ^α	8 ^α
$\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4$	2 ^β	5 ^β
$\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_4\cdot\text{SiO}_2$	8 ^β	9 ^β
$\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4$	16 ^α	17 ^α
$\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4\cdot\text{SiO}_2$	12 ^α	15 ^α
$\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4$	24 ^β	33 ^β
$\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4\cdot\text{SiO}_2$	18 ^β	20 ^β

^α Συνθήκες: κατάλυσης : PCP : H_2O_2 = 1:50:675 σε 1000μl μεθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με HPLC και σύγκριση με πρότυπα δείγματα.

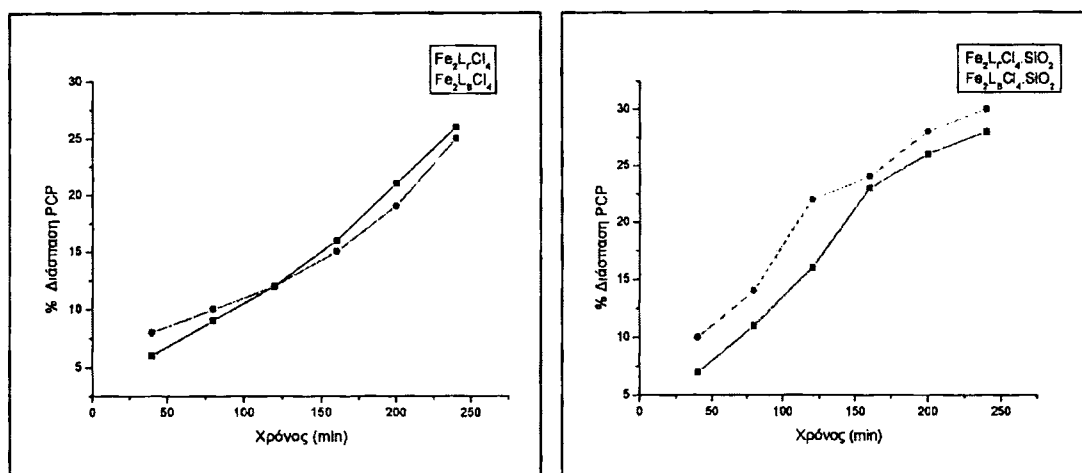
^β Συνθήκες: κατάλυσης : PCP : KHSO_5 = 1:50:675 σε 1000μl μεθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με HPLC και σύγκριση με πρότυπα δείγματα.

Η καταλυτική διάσπαση της PCP παρουσία H_2O_2 και KHSO_5 ως οξειδωτικά και αναλογία οξειδωτικό:PCP:καταλύτη=675:50:1 παρέχει μέτριες αποδόσεις όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα. Ικανοποιητική εμφανίζεται κυρίως η καταλυτική δραστηριότητα του ομογενούς καταλύτη $\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2$, παρέχοντας ένα ποσοστό διάσπασης της PCP ίσο με 33%. Τέλος δεν διαπιστώνεται ότι διαφοροποιείται αισθητά η διάσπαση της PCP χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό το KHSO_5 έναντι του H_2O_2 .

Στο τελευταίο μέρος παρουσιάζεται η κινητική μελέτη της καταλυτικής διάσπασης της PCP, στις ίδιες συνθήκες. Τα αποτελέσματα της καταλυτικής διάσπασης της PCP χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα σύμπλοκα, $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4$, $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4\cdot\text{SiO}_2$ και $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4\cdot\text{SiO}_2$ παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου φαίνονται στον πίνακα 4.16 που ακολουθεί καθώς και στα διαγράμματα του σχήματος 4.18.

Πίνακας 4.16. Καταλυτική διάσπαση της PCP^a

Χρόνος (min)	Διάσπαση PCP(%)			
	Fe ₂ L _B Cl ₄	Fe ₂ L _B Cl ₄ .SiO ₂	Fe ₂ L _Γ Cl ₄	Fe ₂ L _Γ Cl ₄ .SiO ₂
40	8	10	6	7
80	10	14	9	11
120	12	22	12	16
160	15	24	16	23
200	19	28	21	26
240	25	30	26	28



Σχήμα 4.18. Κινητική μελέτη συναρτήσει του χρόνου της καταλυτικής διάσπασης της PCP, χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τους Fe₂L_BCl₄, Fe₂L_ΓCl₄(OH)₂, Fe₂L_BCl₄.SiO₂ και Fe₂L_ΓCl₄.SiO₂.

^a Συνθήκες: καταλήτης : PCP : H₂O₂ = 1:50:675 σε 1000μl μεθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με HPLC και σύγκριση με πρότυπα δείγματα.

Η κινητική μελέτη επιβεβαιώνει περαιτέρω τις ιδιότητες των συμπλόκων Fe(III) στην καταλυτική διάσπαση της PCP με H₂O₂. Ενδεικτικά αναφέρεται η διάσπαση της PCP μετά από 4 ώρες κατά ποσοστό 25% και 26% από τους ομογενείς καταλύτες

$\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4$ και $\text{Fe}_2\text{L}_\text{Γ}\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ ενώ τα αντίστοιχα ετερογενοποιημένα συστήματα φτάνουν το 30% και 28% αντίστοιχα.

Σημειώνεται ότι το ποσοστό διάσπασης της πενταχλωροφαινόλης μετά από 4 ώρες από τους καταλύτες $\text{Fe}_2\text{L}_\text{B}\text{Cl}_4$ και $\text{Fe}_2\text{L}_\text{Γ}\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ βελτιώνεται και ανέρχεται στο 40% και το 37% αντίστοιχα όταν χρησιμοποιείται ο λόγος καταλύτη : H_2O_2 :PCP ίσος με 1:135:675. Τέλος συγκρίνοντας την ικανότητα διάσπασης ομογενών και ετερογενοποιημένων καταλυτών, διαπιστώνεται ότι τα ετερογενοποιημένα συστήματα παρουσιάζουν αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα στην διάσπαση της PCP σε σχέση με τα αντίστοιχα ομογενή συστήματα του Fe(III).

Γ. Αξιολόγηση των καταλυτικών συστημάτων Fe(III) στην οξειδωτική διάσπαση της PCP.

Η απόδοση διάσπασης της PCP από τα παρόντα συστήματα, αν και μέτρια, είναι συγκρίσιμη με τα ποσοστά διάσπασης της PCP που προκύπτουν χρησιμοποιώντας ως καταλύτες φθαλοκυανίνες σιδήρου με H_2O_2 ως οξειδωτικό [319,320]. Αυτό καθιστά ικανοποιητικά τα παρασκευασθέντα συστήματα, στην καταλυτική διάσπαση της πενταχλωροφαινόλης.

Ανακεφαλαιώνοντας τονίζεται ότι όλα γενικά τα καταλυτικά συστήματα του σιδήρου εμφανίζουν μέτρια ως ικανοποιητική καταλυτική δραστηριότητα ως προς την διάσπαση της πενταχλωροφαινόλης χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό το H_2O_2 και KHSO_5 . Συγκρίνοντας την ικανότητα οξείδωσης ομογενών και ετερογενοποιημένων καταλυτών διαπιστώνουμε ότι η παρατηρηθείσα δραστηριότητα των ομογενών καταλυτικών συστημάτων διατηρείται ή ακόμη και αυξάνεται στα ετερογενοποιημένα συστήματα. Επιπλέον σημειώνεται ότι αυτές οι καταλυτικές αποδόσεις επιτεύχθηκαν με χρήση H_2O_2 , που είναι ένα οξειδωτικό φθηνό, φιλικό προς το περιβάλλον παρέχοντας ως μοναδικό παραπροϊόν νερό.

Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Όργανα, μέθοδοι αναλύσεων και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν.

α) Αντιδραστήρια

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

β) Τεχνικές

Τα σημεία τήξεως ελήφθησαν σε συσκευή Stuart Scientific (BIBBY) SMP1. Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας των συμπλόκων στην στερεά κατάσταση και σε θερμοκρασία δωματίου, πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο Evans σε ζυγό μαγνητικής επιδεκτικότητας Johnson Matthey. Ως μαγνητοχημικό πρότυπο χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο $[\text{HgCo}(\text{SCN})_4]n$. Για δεδομένο παραμαγνητικό σύμπλοκο, από την πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας ανά γραμμάριο του συμπλόκου, χ_g , υπολογίστηκε η γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα χ_M από την εξίσωση: $\chi_M = \chi_g \cdot MB$ όπου MB= μοριακό ή τυπικό βάρος του συμπλόκου. Η τιμή της χ_M διορθώθηκε για να ληφθεί υπ' όψη η διαμαγνητική συνεισφορά των άλλων ατόμων ή ιόντων, εκτός του μεταλλοϊόντος, και των δεσμών που υπάρχουν στο σύμπλοκο. Οι διορθώσεις έγιναν με την χρησιμοποίηση των σταθερών Pascal. Ο υπολογισμός της ενεργούς μαγνητικής ροπής, μ_{eff} , ανά μεταλλοϊόν σε BM έγινε από την εξίσωση $\mu_{\text{eff}} = 2,48(\chi'_M \cdot T)^{1/2}$, όπου χ'_M η διορθωμένη τιμή της χ_M και T η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin.

Οι στοιχειακές αναλύσεις, (C, N, H), πραγματοποιήθηκαν στο στοιχειακό αναλυτή CARLO ERBA EA 1108 CHNS-O του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, ενώ οι αναλύσεις των μεταλλικών ιόντων έγιναν ογκομετρικά με πρότυπο διάλυμα Titriplex.

Τα IR φάσματα ελήφθησαν σε Perkin Elmer GX FT IR φασματοφωτόμετρο με τη μορφή δισκίων KBr, (4000-400 cm^{-1}). Επίσης τα φάσματα DRIFT-IR των υλικών ελήφθησαν στο ίδιο φασματοφωτόμετρο.

Τα ηλεκτρονικά φάσματα των ενώσεων ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο Jasco V200 με διαλύτη MeOH και οι τιμές του γραμμομοριακού συντελεστή απόσβεσης, ϵ , για τα μέγιστα απορρόφησης, υπολογίστηκαν με εφαρμογή της εξίσωσης Lambert-Beer. 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 Lambda.

Τα φάσματα NMR ελήφθησαν σε δευτεριωμένους διαλύτες και τα φάσματα EPR καταγράφηκαν σε θερμοκρασία υγρού ηλίου, σε φασματογράφο Bruker AMX 250 MHz X-band της Bruker εφοδιασμένο με ένα κρυοστάτη του Οίκου Oxford Instruments.

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

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

Οι καταλυτικές μελέτες των αντιδράσεων οξειδωσης 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. Η καταλυτική μελέτη των αντιδράσεων οξειδωσης της 3,5-δι-*t*-βούτυλ-κατεχόλης έγινε σε αέριο χρωματογράφο GC-17A του οίκου SHIMADZU. Τέλος οι καταλυτικές μελέτες διάσπασης της πενταχλωροφαινόλης πραγματοποιήθηκαν τόσο σε αέριο χρωματογράφο GC-17A του οίκου SHIMADZU με τα προϊόντα της αντίδρασης να ανιχνεύονται από φασματογράφο μάζας MS-QP500 επίσης του οίκου SHIMADZU όσο και με υγρή χρωματογραφία υψηλής ανάλυσης (HPLC) Dionex, εφοδιασμένη με στήλη C18, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη έκλουσης μίγμα μεθανόλης/νερού 30/70κ.ο., σε $T=24^\circ\text{C}$ και ροή 0.6 ml min^{-1} . Η ανίχνευση της PCP έγινε στα 210 και 315nm.

2. Σύνθεση των υποκαταστατών και των συμπλόκων τους με μαγγάνιο (II), χαλκό(II) και σίδηρο(III). Ακίνητοποίηση των ίδιων υποκαταστατών και συμπλοκοποίησή τους με μαγγάνιο(II), χαλκό(II) και σίδηρο(III).

2.1. Σύνθεση του υποκαταστάτη L_A και των συμπλόκων του με Mn(II) και Cu(II).

A. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $C_{14}H_{13}F_{12}N_3O_2$ (L_A)

Σε 6 ml CH_3CN διαλύθηκαν 4 mmol (566μl) 1,1,1,6,6,6-εξαφθορο-πενταδι-2,5-όνης. Στη συνέχεια προστέθηκαν 2 mmol (217μl) διαιθυλενοντριαμίνης αργά και υπό συνεχή ανάδευση. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ακολούθησε συμπύκνωση του κίτρινου διαλύματος μέχρι ξηρού και το ελαιώδες προϊόν στερεοποιήθηκε με κατεργασία του με πετρελαϊκό αιθέρα. Το στερεό προϊόν απομονώθηκε με διήθηση και πλύθηκε με πετρελαϊκό αιθέρα (2x3 ml). Το υποκίτρινο στερεό προϊόν τέλος ξηράθηκε υπό κενό. Ο αναφερόμενος υποκαταστάτης είναι σταθερός σε φυσιολογικές συνθήκες, διαλυτός σε αλκοόλες, χλωροφόρμιο, ακετονιτρίλιο, διχλωρομεθάνιο και αδιάλυτος σε αιθέρες. Απόδοση: 53%, Σ.Τ.: 131-133⁰C.



B. Σύνθεση του συμπλόκου $[Mn_2L_ACl_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$

Σε 10 ml CH_3CN διαλύθηκαν 0.53 g L_A (1.10 mmoles). Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 0.30 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (2.20 mmoles) διαλυμένα σε 10 ml MeOH και το προκύπτον διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες περίπου. Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται η εμφάνιση καφέ στερεού το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το τελικό προϊόν ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 50%. **Σ.Τ:** 215-218 °C (αποσύνθεση).

Γ. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Mn}_2\text{L}_A(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO})$

Σε 10 ml EtOH διαλύθηκαν 1.10 mmoles L_A . Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 2.20 mmoles $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ διαλυμένα σε 10 ml EtOH και το προκύπτον διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες περίπου. Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται η εμφάνιση καφέ στερεού το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το τελικό προϊόν ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 63%. **Σ.Τ:** 215-218 °C (αποσύνθεση).

Δ. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Cu}_2\text{L}_A\text{Cl}_4]$

Σε 5 ml CH_3CN διαλύθηκαν 0.053 g L_A (0.110 mmoles). Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 0.030 g CuCl_2 (0.220 mmoles) διαλυμένα σε 5 ml MeOH και το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 3 ώρες περίπου. Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται η εμφάνιση πράσινου στερεού, το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το προϊόν ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

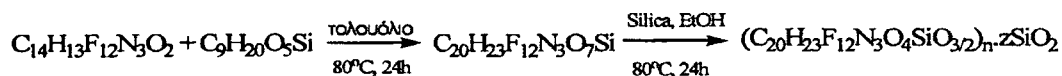
Απόδοση: 55%. **Σ.Τ:** 173-175 °C (αποσύνθεση).

2.2. Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot z\text{SiO}_2$ και των υποστηριγμένων συμπλόκων αυτού με $\text{Mn}(\text{II})$ και $\text{Cu}(\text{II})$.

A. Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot z\text{SiO}_2$

Σε 50 ml τολουολίου διαλύονται 1mmol (0.483mg) L_A . Στη συνέχεια, προστίθεται αργά 1mmol (221μl) της ένωσης (3-γλυκιδυλοξυλπροπυλ)τριμεθοξυσιλάνιο ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$) και το μίγμα αφήνεται υπό

συνεχή ανάδευση στους 80⁰ C για 24 ώρες. Έπειτα, ακολουθεί προσθήκη στο μίγμα της αντίδρασης 5 ml EtOH και 1.5g silica. Το προκύπτον αιώρημα αφήνεται υπό ανάδευση στους 80⁰ C για ακόμη 24 ώρες. Τέλος το υλικό συλλέγεται με διήθηση και εκπλένεται καλά με MeOH, EtOH και διαιθυλαιθέρα. Το τροποποιημένο υλικό ξηραίνεται για 3h ώρες υπό κενό στους 60⁰ C.



B. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Mn(II), $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$.

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 250mg του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot z\text{SiO}_2$. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 6.53 mg $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από τη στοιχειακή και θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica υπάρχει περίπου 10% κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλένεται πολύ καλά με MeOH, με EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του μαγγανίου που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του μαγγανίου πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού τμήματος ίση με 2/1.

Γ. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Mn(II), $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n] \cdot z\text{SiO}_2$.

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 250mg του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot z\text{SiO}_2$. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 6.53 mg $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από τη στοιχειακή και θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica

υπάρχει περίπου 10% κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλύνεται πολύ καλά με MeOH, με EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του μαγγανίου που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του μαγγανίου πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού τμήματος ίση με 2/1.

Δ. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Cu(II), $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot z\text{SiO}_2$

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 250mg του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_n\cdot z\text{SiO}_2$. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 4.43 mg CuCl_2 και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από την στοιχειακή και τη θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica υπάρχει περίπου 10% κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλύνεται με MeOH, EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του χαλκού που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα [1]. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του χαλκού πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικό τμήμα ίση με 2/1.

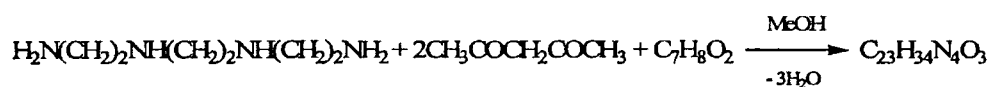
3.1 Σύνθεση του υποκαταστάτη L_B και των συμπλόκων του με Mn(II), Cu(II) και Fe(III).

A. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$ (L_B).

Σε 100ml MeOH διαλύθηκαν 95.6 mmol (9,86ml) ακετυλοακετόνης. Στην συνέχεια στο προκύπτον διάλυμα στους 0°C, προστέθηκαν διάλυμα 50ml MeOH με διαλυμένα 47.8mmol (7.128ml) τριαιθυλενοτετραμίνης, αργά και υπό συνεχή ανάδευση. Το προκύπτον κίτρινο διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 15 min στους 0°C. Στην συνέχεια

προστέθηκαν 47.8 mmol (5.84gr) 4-σαλικυλικής αλδεΐδης, σε 50ml MeOH αργά και υπό συνεχή ανάδευση. Το τελικό κίτρινο διάλυμα αρχικά αφέθηκε υπό ανάδευση για 15 min στους 0°C και τέλος για 23 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (30°C). Στη συνέχεια ακολούθησε συμπύκνωση του κίτρινου διαλύματος σχεδόν μέχρι ξηρού και το ελαιώδες προϊόν που προκύπτει στερεοποιείται μετά από κατεργασία του με εξάνιο και νερό. Έτσι απομονώνεται τελικά ένα κίτρινο-πορτοκαλί στερεό προϊόν, το οποίο ξηραίνεται υπό κενό. Ο αναφερόμενος υποκαταστάτης L_B είναι σταθερός σε φυσιολογικές συνθήκες διαλυτός σε αλκοόλες, ακετόνη και διμεθυλοσουλφοξείδιο.

Απόδοση : 78%, Σ.Τ.: $85-87^{\circ}\text{C}$.



Β. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Mn}_2L_B\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Σε 10 ml CH_3OH διαλύθηκαν 1.10 mmoles L_B . Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 2.20 mmoles $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ διαλυμένα σε 10 ml MeOH και το προκύπτον καφέ διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται η εμφάνιση καφέ στερεού το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το τελικό προϊόν πλένεται καλά με εξάνιο και ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 58%. Σ.Τ: $215-218^{\circ}\text{C}$ (αποσύνθεση).

Γ. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Mn}_2L_B(\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Σε 10 ml MeOH διαλύθηκαν 1.10 mmoles L_B . Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 2.20 mmoles $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ διαλυμένα σε 10 ml EtOH και το προκύπτον διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες περίπου. Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται ο σχηματισμός καφέ στερεού το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το τελικό προϊόν ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 63%. Σ.Τ: $208-213^{\circ}\text{C}$ (αποσύνθεση).

Δ. Σύνθεση του συμπλόκου [Cu₂L_BCl₄]

Σε 5 ml CH₃OH διαλύθηκαν 1.10 mmoles L_B. Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 2.20 mmoles CuCl₂ διαλυμένα σε 5 ml MeOH και το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 3 ώρες περίπου. Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται η εμφάνιση πράσινου στερεού, το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το προϊόν ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 58%. **Σ.Τ:** 158-162 °C (αποσύνθεση).

Ε. Σύνθεση του συμπλόκου [Cu₂L_B(CH₃COO)₄]

Σε 5 ml CH₃OH διαλύθηκαν 1.10 mmoles L_B. Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 2.20 mmoles Cu(CH₃COO)₂ διαλυμένα σε 10 ml EtOH και το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 3 ώρες περίπου. Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται η εμφάνιση πράσινου στερεού, το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το προϊόν ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 65%. **Σ.Τ:** 199-204 °C (αποσύνθεση).

ΣΤ. Σύνθεση του συμπλόκου [Fe₂L_BCl₄]

Σε 5 ml CH₃OH διαλύθηκαν 1.10 mmoles L_B. Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 2.20 mmoles FeCl₂ διαλυμένα σε 5 ml MeOH και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες περίπου για πλήρη οξείδωση του Fe²⁺ σε Fe³⁺. Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται η εμφάνιση πράσινου στερεού, το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το προϊόν ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 54%. **Σ.Τ:** 169-172 °C (αποσύνθεση).

Z. Σύνθεση του συμπλόκου [Fe₂L_B(CH₃COO)₄]

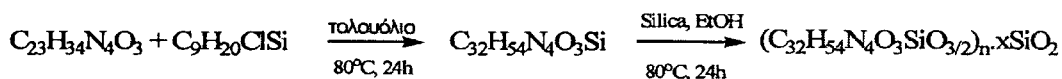
Σε 5 ml CH₃OH διαλύθηκαν 1.10 mmoles L_B. Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 2.20 mmoles Fe(CH₃COO)₂ διαλυμένα σε 15 ml EtOH και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες περίπου για πλήρη οξείδωση του Fe²⁺ σε Fe³⁺. Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται η εμφάνιση πράσινου στερεού, το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το προϊόν ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 51%. Σ.Τ: 183-185 °C (αποσύνθεση).

3.2. Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού (C₃₂H₅₄N₄O₃-SiO_{3/2})_n·xSiO₂ και των υποστηριγμένων συμπλόκων αυτού με Mn(II), Cu(II) και Fe(III).

A. Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού (C₃₂H₅₄N₄O₃-SiO_{3/2})_n·xSiO₂

Σε 50 ml μεθανόλης διαλύονται 2mmol L_B. Στη συνέχεια, προστίθεται αργά 1.7 mmol της ένωσης (3-χλωροπροπυλ)τρι-αιθοξυ-σιλάνιο (C₉H₂₀ClSi) και το μίγμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση στους 63⁰ C για 24 ώρες κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου. Έπειτα, ακολουθεί προσθήκη στο μίγμα της αντίδρασης 5 ml EtOH και 3g silica. Το προκύπτον αιώρημα αφήνεται υπό ανάδευση στους 63⁰ C για ακόμη 24 ώρες. Τέλος το υλικό συλλέγεται με διήθηση και εκπλένεται καλά με MeOH, EtOH και διαιθυλαιθέρα. Το τροποποιημένο υλικό ξηραίνεται για 3h ώρες υπό κενό στους 60⁰ C.



B. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Mn(II), [Mn₂Cl₄(C₃₂H₅₄N₄O₃-SiO_{3/2})_n·xSiO₂ .

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 500mg του τροποποιημένου υλικού $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 62.2 mg $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από τη στοιχειακή και θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica υπάρχει περίπου 13% κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλύνεται πολύ καλά με MeOH, με EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του μαγγανίου που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του μαγγανίου πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού τμήματος ίση με 2/1.

Γ. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Mn(II), $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$.

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 500mg του τροποποιημένου υλικού $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 77 mg $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από τη στοιχειακή και θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica υπάρχει περίπου 13% κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλύνεται πολύ καλά με MeOH, με EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του μαγγανίου που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του μαγγανίου πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού τμήματος ίση με 2/1.

Δ. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Cu(II), $[Cu_2Cl_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n] \cdot xSiO_2$

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 250mg του τροποποιημένου υλικού $(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 21.2 mg

CuCl₂ και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από την στοιχειακή και τη θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica υπάρχει περίπου 13% κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλύνεται με MeOH, EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του χαλκού που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του χαλκού πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικό τμήμα ίση με 2/1.

Ε. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Cu(II), [Cu₂(CH₃COO)₄(C₃₂H₅₄N₄O₃- SiO_{3/2})_n].xSiO₂

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 250mg του τροποποιημένου υλικού (C₃₂H₅₄N₄O₃- SiO_{3/2})_n.xSiO₂. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 28.5 mg Cu(CH₃COO)₂ και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από την στοιχειακή και τη θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica υπάρχει περίπου 13% κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλύνεται με MeOH, EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του χαλκού που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα [1]. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του χαλκού πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικό τμήμα ίση με 2/1.

ΣΤ. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Fe(III), [Fe₂Cl₄(C₃₂H₅₄N₄O₃- SiO_{3/2})_n].xSiO₂

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 250mg του τροποποιημένου υλικού (C₃₂H₅₄N₄O₃- SiO_{3/2})_n.xSiO₂. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 19.9 mg FeCl₂ και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση στον αέρα 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από την στοιχειακή και τη θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica υπάρχει

περίπου 13% κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλύνεται με MeOH, EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του χαλκού που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του σιδήρου πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικό τμήμα ίση με 2/1.

Z. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Fe(III), $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n] \cdot x\text{SiO}_2$

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 250mg του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 27.3 mg (0.033 mmol) $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση στον αέρα 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από την στοιχειακή και τη θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica υπάρχει περίπου 13% κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλύνεται με MeOH, EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του χαλκού που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του σιδήρου πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικό τμήμα ίση με 2/1.

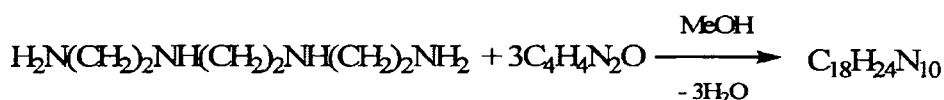
4.1 Σύνθεση του υποκαταστάτη L_{Γ} και των συμπλόκων του με Mn(II), Cu(II) και Fe(III).

A. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$ (L_{Γ}).

Σε 100ml MeOH διαλύθηκαν 50 mmol 4-ιμιδαζολικής αλδεϋδης. Στην συνέχεια στο προκύπτον διάλυμα στους 0°C, προστέθηκαν 50ml διαλύματος MeOH που περιέχουν 25 mmol τριαιθυλενοτετραμίνης, αργά και υπό συνεχή ανάδευση. Το προκύπτον κίτρινο διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 15 min στους 0°C. Στην

συνέχεια προστέθηκαν άλλα 25 mmol 4-ιμιδαζολικής αλδεϋδης σε 50ml MeOH με διαλυμένα, αργά και υπό συνεχή ανάδευση. Το τελικό κίτρινο διάλυμα αρχικά αφέθηκε υπό ανάδευση για 15 min στους 0°C και τέλος για 23 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (30°C). Στη συνέχεια ακολούθησε συμπύκνωση του κίτρινου διαλύματος σχεδόν μέχρι ξηρού και το ελαιώδες προϊόν που προκύπτει στερεοποιείται μετά από κατεργασία του με εξάνιο και ακετόνη. Έτσι απομονώνεται τελικά ένα κίτρινο στερεό προϊόν, το οποίο ξηραίνεται υπό κενό.

Απόδοση : 81%, **Σ.Τ.:** 72-77°C.



Β. Σύνθεση του συμπλόκου [Mn₂L_ΓCl₂]Cl₂·4H₂O

Σε 10 ml CH₃OH διαλύθηκαν 1.10 mmoles L_Γ. Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 2.20 mmoles MnCl₂·4H₂O διαλυμένα σε 10 ml MeOH και το προκύπτον καφέ διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται η εμφάνιση καφέ στερεού το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το τελικό προϊόν πλένεται καλά με εξάνιο και ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 56%. **Σ.Τ:** 2-205 °C (αποσύνθεση).

Γ. Σύνθεση του συμπλόκου [Mn₂L_Γ(CH₃COO)₂](CH₃COO)₂·4H₂O

Σε 10 ml MeOH διαλύθηκαν 1.0 mmoles L_Γ. Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 2.0 mmoles Mn(CH₃COO)₂·4H₂O διαλυμένα σε 10 ml EtOH και το προκύπτον διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται η εμφάνιση καφέ στερεού το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το τελικό προϊόν ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 66%. **Σ.Τ:** 179-182 °C (αποσύνθεση).

Δ. Σύνθεση του συμπλόκου $[Cu_2L_{\Gamma}Cl_4]$

Σε 5 ml CH_3OH διαλύθηκαν 1.0 mmoles L_{Γ} . Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 2.0 mmoles $CuCl_2$ διαλυμένα σε 5 ml $MeOH$ και το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 3 ώρες περίπου. Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται η εμφάνιση πράσινου στερεού, το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το προϊόν ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 73%. **Σ.Τ:** 142-146⁰C.

Ε. Σύνθεση του συμπλόκου $Cu_2L_{\Gamma}(CH_3COO)_4 \cdot 4H_2O$

Σε 5 ml CH_3OH διαλύθηκαν 1.0 mmoles L_{Γ} . Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 2. 0 mmoles $Cu(CH_3COO)_2$ διαλυμένα σε 10 ml $EtOH$ και το διάλυμα αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 3 ώρες περίπου.. Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται η εμφάνιση πράσινου στερεού, το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το προϊόν ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 61%. **Σ.Τ:** 133-137⁰C.

ΣΤ. Σύνθεση του συμπλόκου $[Fe_2L_{\Gamma}Cl_4]$

Σε 5 ml CH_3OH διαλύθηκαν 1.0 mmoles L_{Γ} . Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 2.0 mmoles $FeCl_2$ διαλυμένα σε 5 ml $MeOH$ και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες περίπου για πλήρη οξείδωση του Fe^{2+} σε Fe^{3+} . Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται η εμφάνιση καφέ στερεού, το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το προϊόν ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 54%. **Σ.Τ:** 179-182⁰C (αποσύνθεση).

Z. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Fe}_2\text{L}_\Gamma(\text{CH}_3\text{COO})_4]$

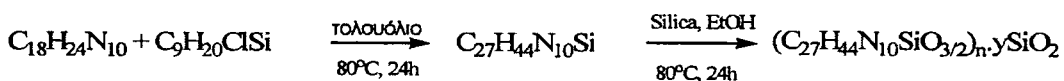
Σε 5 ml CH_3OH διαλύθηκαν 1.0 mmoles L_Γ . Στη συνέχεια στο παραπάνω διάλυμα προστίθενται 2.0 mmoles $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ διαλυμένα σε 15 ml EtOH και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες περίπου για πλήρη οξείδωση του Fe^{2+} σε Fe^{3+} . Τέλος το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι μικρού όγκου και παρατηρείται η εμφάνιση καφέ στερεού, το οποίο και συλλέγεται με διήθηση. Το προϊόν ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 58%. Σ.Τ: 134-136 °C.

4.2. Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}-\text{SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$ και των υποστηριγμένων συμπλόκων αυτού με $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ και $\text{Fe}(\text{III})$.

A. Σύνθεση του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_3-\text{SiO}_{3/2})_n \cdot x\text{SiO}_2$

Σε 50 ml μεθανόλης διαλύονται 2mmol L_Γ . Στη συνέχεια, προστίθεται αργά 1.7 mmol της ένωσης (3-χλωροπροπυλ)τριμεθοξυσιλάνιο ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ClSi}$) και το μίγμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση στους 63° C για 24 ώρες, κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου. Έπειτα, ακολουθεί προσθήκη στο μίγμα της αντίδρασης 5 ml EtOH και 3g silica. Το προκύπτον αιώρημα αφήνεται υπό ανάδευση στους 63° C για ακόμη 24 ώρες. Τέλος το υλικό συλλέγεται με διήθηση και εκπλένεται καλά με MeOH , EtOH και διαιθυλαιθέρα. Το τροποποιημένο υλικό ξηραίνεται για 3h ώρες υπό κενό στους 60° C.



B. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Mn(II), $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$.

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 500mg του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 79 mg $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από τη στοιχειακή και θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica υπάρχει περίπου 15.5% κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλύνεται πολύ καλά με MeOH, με EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του μαγγανίου που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα [1]. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του μαγγανίου πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού τμήματος ίση με 2/1.

Γ. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Mn(II), $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$.

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 500mg του τροποποιημένου υλικού $(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n \cdot y\text{SiO}_2$. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 98 mg $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από τη στοιχειακή και θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica υπάρχει περίπου 15.5% κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλύνεται πολύ καλά με MeOH, με EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του μαγγανίου που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του μαγγανίου πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικού τμήματος ίση με 2/1.

Δ. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Cu(II), [Cu₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀⁻ SiO_{3/2})_n].ySiO₂

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 250mg του τροποποιημένου υλικού (C₂₇H₄₄N₁₀SiO_{3/2})_n·ySiO₂. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 27 mg CuCl₂ και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από την στοιχειακή και τη θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica υπάρχει περίπου 15.5% κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλύνεται με MeOH, EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του χαλκού που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του χαλκού πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικό τμήμα ίση με 2/1.

Ε. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Cu(II), [Cu₂(CH₃COO)₄(C₂₇H₄₄N₁₀⁻ SiO_{3/2})_n].ySiO₂

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 250mg του τροποποιημένου υλικού (C₂₇H₄₄N₁₀⁻ SiO_{3/2})_n·ySiO₂. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 36.3 mg Cu(CH₃COO)₂ και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από την στοιχειακή και τη θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica υπάρχει περίπου 15.5 % κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλύνεται με MeOH, EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του χαλκού που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του χαλκού πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικό τμήμα ίση με 2/1.

ΣΤ. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Fe(III), [Fe₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀SiO_{3/2})_n].ySiO₂

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 250mg του τροποποιημένου υλικού (C₂₇H₄₄N₁₀SiO_{3/2})_n.ySiO₂. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 25.4 mg FeCl₂ και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση στον αέρα 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από την στοιχειακή και τη θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica υπάρχει περίπου 15% κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλύνεται με MeOH, EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του χαλκού που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του χαλκού πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικό τμήμα ίση με 2/1.

Ζ. Σύνθεση του υποστηριγμένου συμπλόκου του Fe(III), [Fe₂(CH₃COO)₄(C₂₇H₄₄N₁₀SiO_{3/2})_n].ySiO₂

Σε 20 ml MeOH προσθέτονται 250mg του τροποποιημένου υλικού (C₂₇H₄₄N₁₀SiO_{3/2})_n.ySiO₂. Στη συνέχεια στο αιώρημα αυτό προστίθενται 34.8 mg Fe(CH₃COO)₂ και το μίγμα αυτό αφήνεται για ανάδευση στον αέρα 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Υπενθυμίζουμε ότι από την στοιχειακή και τη θερμική ανάλυση του παραπάνω ακινητοποιημένου υποκαταστάτη βρήκαμε ότι πάνω στη silica υπάρχει περίπου 15% κ.β. οργανικό φορτίο. Συνεχίζοντας αναφέρουμε ότι το υλικό που ανακτάται με διήθηση εκπλύνεται με MeOH, EtOH και διαιθυλαιθέρα.

Το ποσοστό του χαλκού που δεν συμπλοκοποιήθηκε υπολογίστηκε με ογκομέτρηση στο διήθημα. Υπολογίστηκε έτσι ότι όλη η ποσότητα του χαλκού πρακτικά συμπλοκοποιήθηκε. Δηλαδή προκύπτει γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/οργανικό τμήμα ίση με 2/1.

5. Κατάλυση

5.1 Καταλυτική οξείδωση αλκενίων από σύμπλοκα Mn(II).

Οι καταλύτες του μαγγανίου χρησιμοποιήθηκαν στην εποξείδωση αλκενίων. Το οξειδωτικό που χρησιμοποιήθηκε στις αντιδράσεις οξείδωσης είναι το H_2O_2 . Η καταλυτική μελέτη οξείδωσης των παραπάνω υποστρωμάτων έγινε μέσα σε γυάλινο αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης (batch reactors). Σε κάθε αντιδραστήρα τοποθετήθηκε μίγμα διαλυτών, ακετόνης – μεθανόλης σε σταθερό όγκο διαλύματος 850μl και (200μl) H_2O_2 (30% κ.β. σε υδατικό διάλυμα). Το παραπάνω μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 30 min. Ακολούθησε η προσθήκη του υποστρώματος, πρότυπης ουσίας (116μl ακετοφαινόνης ή 105μl βρωμοβενζολίου ως εσωτερικά πρότυπα), προζυγισμένη ποσότητα συγκαταλύτη, CH_3COONH_4 (100mgr) και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη, ώστε το μίγμα των αντιδρώντων να έχει σταθερό λόγο, υπόστρωμα: H_2O_2 : συγκαταλύτης: καταλύτη ίσο με 1000:2000:1000:1μmoles.

Τα αντιδρώντα αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό συνεχή ανάδευση, για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το πέρας της αντίδρασης το μίγμα αφέθηκε να ηρεμήσει για δέκα λεπτά (στην περίπτωση της ετερογενούς κατάλυσης καθιζάνει έτσι ο στερεός καταλύτης). Στην συνέχεια προσδιορίστηκε ποιοτικά το μίγμα των προϊόντων με αέρια χρωματογραφία (GC-MS). Ο ποιοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε με βάση πρότυπα δείγματα εποξειδίων καθορίζοντας έτσι τον ακριβή χρόνο κατακράτησής τους.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε βάσει συγκριτικών πειραμάτων μεταξύ συγκεκριμένων ποσοτήτων από τα πρότυπα δείγματα εποξειδίων και από τις ενώσεις αναφοράς. Τα πειράματα αυτά οδήγησαν στην εύρεση συντελεστών μετατροπής της φαινόμενης απόδοσης των εποξειδίων (όπως προκύπτει από την επιφάνεια των αντίστοιχων καμπυλών τους στο χρωματογράφημα) προς την πραγματική (σε σχέση με τις εσωτερικές ενώσεις αναφοράς).

Οι συντελεστές οι οποίοι προέκυψαν από αυτά τα συγκριτικά πειράματα μεταξύ ποσοτήτων από τα πρότυπα δείγματα εποξειδίων και από τις ενώσεις αναφοράς δίνονται παρακάτω:

	Συντελεστής
Εποξειδίο-κυκλοοκτενίου / ακετοφαινόνη	1.09
Εποξειδίο-κυκλοεξενίου / ακετοφαινόνη	0.70
Εποξειδίο-στυρενίου / βρωμοβενζολίου	1.25
Εποξειδίο-λιμονενίου / ακετοφαινόνη	1.47
1,2-εποξειδίο-ισοπρενίου / ακετοφαινόνη	0.43
Εποξειδίο-cis-στιλβενίου / ακετοφαινόνη	1.05
Εποξειδίο-1-εξενίου / ακετοφαινόνη	0.95

Βάση των συντελεστών αυτών έγιναν οι αντίστοιχες μετατροπές των αποδόσεων κατά περίπτωση.

Οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στα καταλυτικά πειράματα οξείδωσης αλκενίων είναι τα σύμπλοκα $[Mn_2L_ACl_2]Cl_2$, $[MnL_BCl_2]Cl_2$, $[MnL_ΓCl_2]Cl_2$, $[Mn_2L_A(CH_3COO)_3](CH_3COO)$, $[Mn_2L_B(CH_3COO)_3](CH_3COO)$, και $[Mn_2L_Γ(CH_3COO)_3](CH_3COO)$, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα ομογενούς κατάλυσης καθώς και τα αντίστοιχα υποστηριγμένα σύμπλοκα $[Mn_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_m].zSiO_2$, $[Mn_2Cl_4(C_{32}H_{55}N_4O_3-SiO_{3/2})_n].xSiO_2$, $[Mn_2Cl_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n].ySiO_2$, $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_m].zSiO_2$, $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{55}N_4O_3-SiO_{3/2})_n].xSiO_2$ και $[Mn_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n].ySiO_2$ τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως ετερογενείς καταλύτες.

α) Επίδραση του μέσου αντίδρασης (διαλύτης)

Για να βρούμε σε ποιους διαλύτες οι καταλύτες μας εμφανίζουν την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα πραγματοποιήθηκε μια σειρά από καταλυτικά πειράματα χρησιμοποιώντας διάφορους διαλύτες όπως ακετόνη, μεθανόλη, διγλωρομεθάνιο και ακετονιτρίλιο. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε αρχικά μίγμα διαλυτών μεθανόλης-ακετόνης, χρησιμοποιώντας ως υποστρώματα κυκλοεξένιο και κυκλοοκτένιο, όπου μεταβάλλονταν η ποσότητα της προστιθέμενης μεθανόλης. Το μίγμα των αντιδρώντων είχε σταθερό λόγο, υπόστρωμα: H_2O_2 : συγκαταλύτης: καταλύτη ίσο με 1000:2000:1000:1 $\mu moles$ και ο όγκος του διαλύματος ήταν σταθερός και ίσος με 850 μl . Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν τα ομογενή συστήματα $[Mn_2L_ACl_2]Cl_2$ και $[Mn_2L_ΓCl_2]Cl_2$ καθώς και τα αντίστοιχα ετερογενοποιημένα $[Mn_2Cl_4(C_{20}H_{23}F_{12}N_3O_4-SiO_{3/2})_m].zSiO_2$ και $[Mn_2Cl_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_n].ySiO_2$.

Ακόμη πραγματοποιήθηκε μια σειρά από καταλυτικά πειράματα χρησιμοποιώντας ως διαλύτες ακετόνη, μεθανόλη, διχλωρομεθάνιο και ακετονιτρίλιο σε διάφορες αναλογίες. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε κυκλοοκτένιο, το μίγμα των αντιδρώντων είχε σταθερό λόγο, υπόστρωμα: H_2O_2 : συγκαταλύτη: καταλύτη ίσο με 1000:2000:1000:1 μmoles και ο όγκος του διαλύματος ήταν σταθερός και ίσος με 850μl. Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν ο ομογενής καταλύτης $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ καθώς και ο αντίστοιχος ετερογενοποιημένος $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{-SiO}_{3/2})_n]\cdot y\text{SiO}_2$.

β) Επίδραση του συγκαταλύτη

Για να βρούμε σε ποιους συγκαταλύτες οι καταλύτες μας εμφανίζουν την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα πραγματοποιήσαμε σειρά από καταλυτικά πειράματα χρησιμοποιώντας ως συγκαταλύτες οξικό αμμώνιο, ιμιδαζόλιο, πυριδίνη, οξαλικό οξύ, μυρμυκικό οξύ, χλωριούχο αμμώνιο, οξικό νάτριο, ακετυλοακετόνη, NaHCO_3 , Na_2CO_3 , $(\text{COONH}_4)_2$, HCOONH_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και NH_4HCO_3 . Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε κυκλοοκτένιο σε μίγμα διαλυτών μεθανόλης-ακετόνης με αναλογία ίση με 450:400, το μίγμα των αντιδρώντων είχε σταθερό λόγο, υπόστρωμα: H_2O_2 : συγκαταλύτη: καταλύτη ίσο με 1000:2000:1000:1 μmoles και ο όγκος του διαλύματος ήταν σταθερός και ίσος με 850μl. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο ομογενής καταλύτης $[\text{Mn}_2\text{L}_\Gamma\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

Ακόμη πραγματοποιήθηκε μια σειρά από καταλυτικά πειράματα χρησιμοποιώντας ως συγκαταλύτη οξικό αμμώνιο, ως συγκαταλύτης στην οξειδωση του κυκλοοκτενίου, όπου μεταβάλλονταν η ποσότητα του οξικού αμμωνίου. Το μίγμα των αντιδρώντων είχε σταθερό λόγο, υπόστρωμα: H_2O_2 : καταλύτη ίσο με 1000:2000:1 μmoles σε μίγμα διαλυτών μεθανόλης-ακετόνης με αναλογία 450:400, διατηρώντας τον όγκο του διαλύματος σταθερό και ίσο με 850μl.

γ) Καταλυτική δραστηριότητα συμπλόκων Mn(II) του υποκαταστάτη L_A , ομογενή και ετερογενοποιημένα.

Τα σύμπλοκα μαγγανίου με τον υποκαταστάτη L_A , $[\text{Mn}_2\text{L}_A\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $\text{Mn}_2\text{L}_A(\text{CH}_3\text{COO})_4$, $[\text{Mn}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_m]\cdot z\text{SiO}_2$ και $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{-SiO}_{3/2})_m]\cdot z\text{SiO}_2$ χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες

στην εποξείδωση αλκενίων. Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν κυκλοοκτένιο (130μl), κυκλοεξένιο (101μl), στυρένιου(115μl), cis-στυλβένιου(178μl), λιμονένιο(162μl), ισοπρένιο(100μl) και 1-εξένιο(125μl). Ως συγκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε το οξικό αμμώνιο(100mgr) και οξειδωτικό το H₂O₂ (200μl) σε θερμοκρασία δωματίου. Το μίγμα των αντιδρώντων είχε σταθερό λόγο, υπόστρωμα: H₂O₂: συγκαταλύτη:καταλύτη ίσο με 1000:2000:1000:1 μmoles σε μίγμα διαλυτών μεθανόλης-ακετόνης με αναλογία 300:550, διατηρώντας τον όγκο του διαλύματος σταθερό και ίσο με 850μl.

δ) Καταλυτική δραστηριότητα συμπλόκων Mn(II) του υποκαταστάτη L_B, ομογενή και ετερογενοποιημένα.

Τα σύμπλοκα μαγγανίου με τον υποκαταστάτη L_B, [Mn₂L_BCl₂]Cl₂, Mn₂L_B(CH₃COO)₄, [Mn₂Cl₄(C₃₂H₅₅N₄O₃-SiO_{3/2})_n].xSiO₂ και [Mn₂(CH₃COO)₄(C₃₂H₅₅N₄O₃-SiO_{3/2})_n].xSiO₂ χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες στην εποξείδωση αλκενίων. Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν κυκλοοκτένιο (130μl), κυκλοεξένιο (101μl), στυρένιου(115μl), cis-στυλβένιου(178μl), λιμονένιο(162μl) και 1-εξένιο(125μl). Ως συγκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε το οξικό αμμώνιο (100mgr) και οξειδωτικό το H₂O₂ (200μl) σε θερμοκρασία δωματίου. Το μίγμα των αντιδρώντων είχε σταθερό λόγο, υπόστρωμα: H₂O₂: συγκαταλύτη:καταλύτη ίσο με 1000:2000:1000:1μmoles σε μίγμα διαλυτών μεθανόλης-ακετόνης με αναλογία 400:450, διατηρώντας τον όγκο του διαλύματος σταθερό και ίσο με 850μl.

ε) Καταλυτική δραστηριότητα συμπλόκων Mn(II) του υποκαταστάτη L_Γ, ομογενή και ετερογενοποιημένα.

Τα σύμπλοκα μαγγανίου με τον υποκαταστάτη L_Γ, [Mn₂L_BCl₂]Cl₂, [Mn₂L_Γ(CH₃COO)₃](CH₃COO), [Mn₂Cl₄(C₃₂H₅₅N₄O₃-SiO_{3/2})_n].xSiO₂ και [Mn₂(CH₃COO)₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})_n].ySiO₂ χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες στην εποξείδωση αλκενίων. Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν κυκλοοκτένιο (130μl), κυκλοεξένιο (101μl), στυρένιου(115μl), cis-στυλβένιου(178μl), λιμονένιο(162μl) και 1-εξένιο(125μl). Ως συγκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε το οξικό αμμώνιο (100mgr) και οξειδωτικό το H₂O₂ (200μl) σε θερμοκρασία δωματίου. Το μίγμα των

αντιδρώντων είχε σταθερό λόγο, υπόστρωμα: H_2O_2 : συγκαταλύτη:καταλύτη ίσο με 1000:2000:1000:1 μ moles σε μίγμα διαλυτών μεθανόλης-ακετόνης με αναλογία 400:450, διατηρώντας τον όγκο του διαλύματος σταθερό και ίσο με 850ml.

5.2. Καταλυτική οξείδωση της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης από σύμπλοκα Cu(II).

Τα ομογενή όσο και τα ετερογενοποιημένα διπυρηνικά σύμπλοκα του χαλκού(II) που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες στην οξείδωση της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης (DTBC) σε αερόβιες συνθήκες έχοντας ως κύριο προϊόν οξείδωσης την 3,5-δι-*t*-βουτυλ-1,2 βενζοκινόνη (DTBQ). Ο ποιοτικός προσδιορισμός του μίγματος της αντίδρασης έγινε με αέρια χρωματογραφία (GC). Ο ποιοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε με βάση πρότυπα δείγματα καθορίζοντας έτσι τον ακριβή χρόνο κατακράτησής τους. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε βάσει συγκριτικών πειραμάτων μεταξύ συγκεκριμένων ποσοτήτων από τα πρότυπα δείγματα και από την ένωση αναφοράς.

Ένα τυπικό καταλυτικό πείραμα περιελάμβανε την προσθήκη του καταλύτη (0.3ml: ενός 10^{-3} M μεθανολικού διαλύματος ή την αντίστοιχη ποσότητα mg των υποστηριγμένων καταλυτών), ποσότητα τριαιθυλαμίνης (30ml ή 300 ml ενός 10^{-1} M μεθανολικού διαλύματος) και πρότυπη ουσία (βρωμοβενζόλιο) σε 2.0 ml 10^{-1} M μεθανολικού διαλύματος DTBC. Η αναλογία του διπυρηνικού συμπλόκου ως προς την κατεχόλη και την βάση είναι α) 1:667:10 και β) 1:667:100 μ moles.

Τα αντιδρώντα αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό συνεχή ανάδευση, για 24 και 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το πέρας της αντίδρασης το μίγμα αφέθηκε να ηρεμήσει για δέκα λεπτά (στην περίπτωση της ετερογενούς κατάλυσης καθιζάνει έτσι ο στερεός καταλύτης). Στην συνέχεια προσδιορίστηκε ποιοτικά το μίγμα των προϊόντων με αέρια χρωματογραφία (GC). Ο ποιοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε με βάση πρότυπα δείγματα καθορίζοντας έτσι τον ακριβή χρόνο κατακράτησής τους. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε βάσει συγκριτικών πειραμάτων μεταξύ συγκεκριμένων ποσοτήτων από τα πρότυπα δείγματα και από την ένωση αναφοράς.

5.3. Καταλυτική οξείδωση αλκανίων και αλκενίων από σύμπλοκα Fe(III).

5.3.1 Οξείδωση Αλκανίων

Τα ομογενή όσο και τα ετερογενοποιημένα διπυρηνικά σύμπλοκα του σιδήρου(III) που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες στην οξείδωση αλκανίων. Το οξειδωτικό που χρησιμοποιήθηκε στις αντιδράσεις οξείδωσης ήταν το H_2O_2 . Ο ποιοτικός προσδιορισμός των προϊόντων του μίγματος της αντίδρασης έγινε με αέρια χρωματογραφία (GC-MS). Ο ποιοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε με βάση πρότυπα δείγματα πιθανών προϊόντων καθορίζοντας έτσι τον ακριβή χρόνο κατακράτησής τους. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε με βάση συγκριτικών πειραμάτων μεταξύ συγκεκριμένων ποσοτήτων από πρότυπα δείγματα πιθανών προϊόντων και από τις ενώσεις αναφοράς. Τα πειράματα αυτά οδήγησαν στην εύρεση συντελεστών μετατροπής της φαινόμενης απόδοσης των πιθανών προϊόντων (όπως προκύπτει από την επιφάνεια των αντιστοιχών καμπυλών τους στο χρωματογράφημα) προς την πραγματική (σε σχέση με τις εσωτερικές ανώσεις αναφοράς).

Η καταλυτική μελέτη οξείδωσης των αλκανίων έγινε μέσα σε γυάλινο αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης (batch reactors). Σε κάθε αντιδραστήρα τοποθετήθηκε μίγμα διαλυτών, συνολικού όγκου 1.0 ml και H_2O_2 (30% κ.β. σε υδατικό διάλυμα). Ακολούθησε προσθήκη του υποστρώματος, πρότυπης ουσίας ως εσωτερικό πρότυπο και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη. Τα αντιδρώντα αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό συνεχή ανάδευση, για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος ο ποιοτικός προσδιορισμός των προϊόντων του μίγματος της αντίδρασης έγινε με αέρια χρωματογραφία (GC-MS). Ως καταλύτες για την οξείδωση των αλκανίων χρησιμοποιήθηκαν τα σύμπλοκα $Fe_2L_BCl_4$, $Fe_2L_\Gamma Cl_4$, $Fe_2L_B(CH_3COO)_4$ και $Fe_2L_\Gamma(CH_3COO)_4$ καθώς και τα ετερογενοποιημένα σύμπλοκα $Fe_2Cl_4(C_{32}H_{55}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$, $Fe_2Cl_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_1 \cdot ySiO_2$, $Fe_2(CH_3COO)_4(C_{32}H_{54}N_4O_3-SiO_{3/2})_n \cdot xSiO_2$ και $Fe_2(CH_3COO)_4(C_{27}H_{44}N_{10}-SiO_{3/2})_1 \cdot ySiO_2$.

Για να βρούμε ποια είναι η βέλτιστη αναλογία ανάμεσα στο υπόστρωμα και το H_2O_2 στην οξείδωση του κυκλοεξανίου έγινε σειρά καταλυτικών πειραμάτων όπου μεταβάλλονταν ο λόγος του κυκλοεξανίου ως προς το οξειδωτικό.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών ακετονιτριλίου:νερού σε αναλογία 9:1 σε σταθερό όγκο διαλύματος 1ml. Ακολούθησε η προσθήκη κυκλοεξανίου (316μl), πρότυπης ουσίας ως εσωτερικό πρότυπο (ακετοφαινόνη, 2,32μl), 2 μl H₂O₂ και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη ώστε το μίγμα των αντιδρώντων να έχει σταθερό λόγο, H₂O₂: υπόστρωμα: καταλύτη ίσο με 20:3000:1 μmoles.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε σειρά καταλυτικών πειραμάτων σε διαλύτη ακετονιτρίλιο σε σταθερό όγκο διαλύματος 1ml. Ακολούθησε η προσθήκη κυκλοεξανίου (105μl), πρότυπης ουσίας ως εσωτερικό πρότυπο (ακετοφαινόνη, 116μl) 200 μl H₂O₂ και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη ώστε το μίγμα των αντιδρώντων να έχει σταθερό λόγο, H₂O₂: υπόστρωμα: καταλύτη ίσο με 2000:1000:1 μmoles.

Τέλος πραγματοποιήθηκε σειρά καταλυτικών πειραμάτων σε μίγμα διαλυτών ακετόνης:μεθανόλης ίση με 450μl:400μl σε σταθερό όγκο διαλύματος 0.85ml. Ακολούθησε η προσθήκη κυκλοεξανίου (105μl), πρότυπης ουσίας ως εσωτερικό πρότυπο (ακετοφαινόνη, 116μl), 200μl H₂O₂, 60mgf οξικού αμμωνίου ως συγκαταλύτη και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη ώστε το μίγμα των αντιδρώντων να έχει σταθερό λόγο, H₂O₂: υπόστρωμα: συγκαταλύτης: καταλύτης ίσο με 2000:1000:600:1 μmoles.

Ακολούθησαν καταλυτικά πειράματα με άλλα υποστρώματα. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε σειρά καταλυτικών πειραμάτων χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα το n-εξάνιο σε διαλύτη ακετονιτρίλιο σε σταθερό όγκο διαλύματος 1ml. Ακολούθησε η προσθήκη n-εξανίου (130.6μl), πρότυπης ουσίας ως εσωτερικό πρότυπο (ακετοφαινόνη, 116μl), 200 μl H₂O₂ και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη ώστε το μίγμα των αντιδρώντων να έχει σταθερό λόγο, H₂O₂: υπόστρωμα: καταλύτη ίσο με 2000:1000:1.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε νέα σειρά καταλυτικών πειραμάτων σε διαλύτη ακετονιτρίλιο σε σταθερό όγκο διαλύματος 1ml. Ακολούθησε η προσθήκη χλωροβενζολίου (305μl), πρότυπης ουσίας ως εσωτερικό πρότυπο (ακετοφαινόνη 2.32μl), H₂O₂ 2μl και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη ώστε το μίγμα των αντιδρώντων να έχει σταθερό λόγο, H₂O₂: υπόστρωμα: καταλύτη ίσο με 20:3000:1 μmoles. Στις ίδιες συνθήκες πραγματοποιήθηκαν και τα καταλυτικά πειράματα με υπόστρωμα το τολουόλιο (319 μl) και το βρωμοβενζόλιο (316.3 μl).

Τέλος πραγματοποιήθηκε και μια σειρά καταλυτικών πειραμάτων χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα το βενζόλιο σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (1ml). Ακολούθησε η προσθήκη βενζολίου (266.3μl), πρότυπης ουσίας ως εσωτερικό

πρότυπο (ακετοφαινόνη 11.6μl), 100μl H₂O₂ και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη ώστε το μίγμα των αντιδρώντων να έχει σταθερό λόγο, H₂O₂: υπόστρωμα: καταλύτη ίσο με 100:3000:1 μmoles.

5.3.2 Οξείδωση Αλκενίων

Τα ομογενή όσο και τα ετερογενοποιημένα διπυρηνικά σύμπλοκα του σιδήρου(III) που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες και στην οξείδωση αλκενίων. Το οξειδωτικό που χρησιμοποιήθηκε στις αντιδράσεις οξείδωσης ήταν πάλι το H₂O₂ και ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων του μίγματος της αντίδρασης έγινε με αέρια χρωματογραφία (GC-MS) όπως και με τα καταλυτικά πειράματα οξείδωσης αλκενίων.

Η καταλυτική μελέτη οξείδωσης των αλκενίων έγινε μέσα σε γυάλινο αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης (batch reactors). Σε κάθε αντιδραστήρα τοποθετήθηκε μίγμα διαλυτών, συνολικού όγκου 1.0 ml και H₂O₂ (30% κ.β. σε υδατικό διάλυμα). Ακολούθησε η προσθήκη του υποστρώματος, πρότυπης ουσίας (ακετοφαινόνη ως εσωτερικό πρότυπο) και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη. Τα αντιδρώντα αφέθηκαν να αντιδράσουν υπό συνεχή ανάδευση, για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Ως καταλύτες για την οξείδωση των αλκενίων χρησιμοποιήθηκαν τα σύμπλοκα Fe₂L_BCl₄, Fe₂L_ΓCl₄, Fe₂L_B(CH₃COO)₄ και Fe₂L_Γ(CH₃COO)₄ καθώς και τα ετερογενοποιημένα σύμπλοκα Fe₂Cl₄(C₃₂H₅₅N₄O₃-SiO_{3/2})_n].xSiO₂, Fe₂Cl₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})₁].ySiO₂, Fe₂(CH₃COO)₄(C₃₂H₅₄N₄O₃-SiO_{3/2})_n].xSiO₂ και Fe₂(CH₃COO)₄(C₂₇H₄₄N₁₀-SiO_{3/2})₁].ySiO₂.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα το κυκλοοκτένιο. Για να βρούμε ποια είναι η βέλτιστη αναλογία ανάμεσα στο υπόστρωμα και το H₂O₂ στην οξείδωση του κυκλοοκτενίου έγινε μια σειρά καταλυτικών πειραμάτων όπου μεταβάλλονταν ο λόγος του κυκλοοκτενίου ως προς το οξειδωτικό.

Έτσι χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών ακετονιτριλίου:διχλωρομεθανίου σε αναλογία 1:1 σε σταθερό όγκο διαλύματος 1ml. Ακολούθησε η προσθήκη κυκλοοκτενίου (208.4μl), πρότυπης ουσίας ως εσωτερικό πρότυπο (ακετοφαινόνη 9.28μl) 8μl H₂O₂ και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη ώστε το μίγμα των αντιδρώντων να έχει σταθερό λόγο, H₂O₂: υπόστρωμα: καταλύτη ίσο με 40:800:1 μmoles.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε σειρά καταλυτικών πειραμάτων σε διαλύτη ακετονιτρίλιο σε σταθερό όγκο διαλύματος 1ml. Ακολούθησε η προσθήκη κυκλοοκτενίου (26μl), πρότυπης ουσίας ως εσωτερικό πρότυπο (ακετοφαινόνη 23.2μl), 20μl H₂O₂ και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη ώστε το μίγμα των αντιδρώντων να έχει σταθερό λόγο, H₂O₂: υπόστρωμα: καταλύτη ίσο με 100:100:1 μmoles.

Τέλος πραγματοποιήθηκε σειρά καταλυτικών πειραμάτων σε μίγμα διαλυτών ακετόνης:μεθανόλης ίση με 450μl:400μl σε σταθερό όγκο διαλύματος 0.85ml. Ακολούθησε η προσθήκη κυκλοοκτενίου (130μl), πρότυπης ουσίας ως εσωτερικό πρότυπο (ακετοφαινόνη, 116μl), 200μl H₂O₂, 60mgr οξικού αμμωνίου ως συγκαταλύτη και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη ώστε το μίγμα των αντιδρώντων να έχει σταθερό λόγο, H₂O₂: υπόστρωμα: συγκαταλύτης: καταλύτης ίσο με 2000:1000:600:1 μmoles.

Ακολούθησαν καταλυτικά πειράματα χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα το στυρένιο. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε σειρά καταλυτικών πειραμάτων σε μίγμα διαλυτών ακετονιτρίλιου:μεθανόλης σε αναλογία 1:1 σε σταθερό όγκο διαλύματος 1ml. Ακολούθησε η προσθήκη στυρενίου (11,5μl), πρότυπης ουσίας ως εσωτερικό πρότυπο (βρωμοβενζόλιο, 21μl), 20 μl H₂O₂ και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη ώστε το μίγμα των αντιδρώντων να έχει σταθερό λόγο, H₂O₂: υπόστρωμα: καταλύτη ίσο με 200:100:1 μmoles.

5.4. Καταλυτική διάσπαση γλωροφαινολών από σύμπλοκα Fe(III).

Τα ομογενή όσο και τα ετερογενοποιημένα διπυρηνικά σύμπλοκα του σιδήρου(III) που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν στην καταλυτική διάσπαση της πενταχλωροφαινόλης χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό υπεροξείδιο του υδρογόνου και KHSO₅. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων του μίγματος της αντίδρασης έγινε με αέρια χρωματογραφία (GC-MS) καθώς και με υγρή χρωματογραφία υψηλής ανάλυσης HPLC (εφοδιασμένο με στήλη C18, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη έκλουσης μίγμα μεθανόλης/νερού 30/70κ.ο., σε θερμοκρασία δωματίου και ροή 0.6ml min⁻¹. Η ανίχνευση της PCP έγινε στα 210 και 315nm.

Η καταλυτική μελέτη διάσπασης της PCP έγινε μέσα σε γυάλινο αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης (batch reactors). Σε κάθε αντιδραστήρα διαλύθηκε αρχικά η PCP σε διαλύτη μεθανόλη. Ακολούθησε η προσθήκη πρότυπης ουσίας (ακετοφαινόνη), H_2O_2 (30% κ.β. σε υδατικό διάλυμα) και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη. Τα αντιδρώντα αφήθηκαν να αντιδράσουν υπό συνεχή ανάδευση, σε θερμοκρασία δωματίου για τέσσερις ώρες.

Για να βρούμε ποια είναι η βέλτιστη αναλογία ανάμεσα στην PCP και το οξειδωτικό στην καταλυτική διάσπαση της PCP έγινε σειρά καταλυτικών πειραμάτων όπου μεταβάλλονταν ο λόγος της PCP ως προς το οξειδωτικό.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε σειρά καταλυτικών πειραμάτων σε διαλύτη μεθανόλη (1ml) με προσθήκη PCP (36mg), πρότυπης ουσίας ως εσωτερικό πρότυπο (ακετοφαινόνη, 15.7μl), 67.5 μl H_2O_2 και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη ώστε το μίγμα αντιδρώντων να έχει σταθερό λόγο, H_2O_2 :PCP:καταλύτη ίσο με 675:135:5 μmoles. Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν τα σύμπλοκα $Fe_2L_BCl_4$, $Fe_2L_\Gamma Cl_4$, $Fe_2L_B(CH_3COO)_4$ και $Fe_2L_\Gamma(CH_3COO)_4$.

Ακολούθησαν πειράματα καταλυτικής διάσπασης της PCP, χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικά H_2O_2 και $KHSO_5$ σε διάλυμα μεθανόλης. Έτσι σε διαλύτη μεθανόλη προστέθηκαν PCP (13mg), 67.5 μl H_2O_2 ή $KHSO_5$ (21μl), και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη ώστε το μίγμα αντιδρώντων να έχει σταθερό λόγο, H_2O_2 :PCP:καταλύτη ίσο με 675:50:1 μmoles. Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν τα σύμπλοκα $Fe_2L_BCl_4$, $Fe_2L_\Gamma Cl_4$, $Fe_2L_B(CH_3COO)_4$, $Fe_2L_\Gamma(CH_3COO)_4$, και $Fe_2L_BCl_4 \cdot SiO_2$, $Fe_2L_\Gamma Cl_4 \cdot SiO_2$, $Fe_2L_B(CH_3COO)_4 \cdot SiO_2$ και $Fe_2L_\Gamma(CH_3COO)_4 \cdot SiO_2$. Το μίγμα της αντίδρασης προσδιορίστηκε ποιοτικά και ποσοτικά με γρήγη χρωματογραφία υψηλής ανάλυσης (HPLC). Για τα σύμπλοκα $Fe_2L_BCl_4$, $Fe_2L_\Gamma Cl_4$, $Fe_2L_BCl_4 \cdot SiO_2$ και $Fe_2L_\Gamma Cl_4 \cdot SiO_2$ πραγματοποιήθηκε και κινητική μελέτη (καταγραφή αποτελεσμάτων ανα 40min).

Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] E.C. Theil and H.H. Thorp, *Current Opinion in Chemical Biology*, 9, 2005, 95-96.
- [2] W.F.J.Beyer, I.Fridovich, *J.Biol. Chem.*, 24, 1985, 6460.
- [3] A. Hartzfeld, S.M.Raper, *J.Biochem.*, 153, 1976, 469.
- [4] C.Cooksey, P.Garratt, E.Land, S.Pavel, C.Ramsden, P.Riley, N.Smit, *J. Biol. Chem.*, 272, 1997, 26226.
- [5] K.A.Magnys, H.Ton-That, J.E.Carpenter, *Chem.Rev.*, 94, 1994, 727
- [6] D.D.LeCloux, A.M.Barrios, T.J.Mizoguchi, S.L.Lippard, *J.Am.Chem.Soc.*, 120, 1998, 9001.
- [7] P.Nordlund, B.M.Sjoberg, H.Eklund, *Nature*, 34, 1990, 593.
- [8] A.C.Rosenzweig, C.A.Frederick, S.J.Lippard, P.Nordlund, *Nature*, 366, 1993, 537.
- [9] V.L.Pecoraro, “*Manganese Redox Complexes*”, 1992.
- [10] G.C.Dismukes, *Chem. Rev.*, 96, 1996, 2909.
- [11] Y.Kono, I.Fridovich, *J.Biol.Chem.*, 258, 1983, 6015.
- [12] V.V.Barynin, A.A.Vagin, V.R.Melik-Adamyanyan, A.I.Grebenko, S.V.Khangulov, A.N.Popov, M.E.Andrianova, B.K.Vainshtein, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 288, 1986, 877.
- [13] G.S.Allgood, J.J.Perry, *J.Bacteriol.*, 168, 1986, 563.
- [14] V.Robbe-Saule, C.Coynault, M.Ibanez-Ruiz, D.Hermant, *F.Novel, Mol. Microbiol.*, 39, 2001, 15335.
- [15] T.Amo, H.Atomi, T.Imanaka, *J.Bacteriol.*, 184, 2002, 3305.
- [16] V.V.Barynin and A.I.Grebenko, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 286, 1986, 461.
- [17] V.V.Barynin, et al. *J. Inorg. Biochem.*, 67, 1997, 196.
- [18] Z.F.Kanyo, L.R.Scolnick, D.E.Ash, D.W.Christianson, *Nature*, 383, 1996, 554.
- [19] S.V.Khangulov et al. *Biochemistry*, 34, 1995, 2015.
- [20] J.H. Penner-Hahn, in “*Manganese Redox Enzymes*” (ed.) V.L.Pecoraro, VCH Publishers, Inc., New York, 1992, pp.29-45.
- [21] T.C.Brunold, D.R.Gamelin T.L.Stemmler, S.K.Mandal, W.H.Armstrong, J.E.Penner-Hahn, E.I.Solomon, *J.Am.Chem.Soc.*, 120, 1998, 8724.
- [22] W.H.Armstrong, P.C.Harrington, R.G.Wilkins, *J. Inorg. Biochem.*, 18, 1983, 83.
- [23] V.L.Pecoraro, M.J.Baldwin, A.Gelasco, *Chem. Rev.*, 94, 1994, 807.
- [24] K.Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 1989, 1153.

- [25] P.J.Pessiki and G.C.Dismukes, *J.Am.Chem.Soc.*, 116, 1994, 898.
- [26] P.J.Pessiki, S.V.Khangulov, D.M.Do, G.C.Dismukes, *J.Am.Chem.Soc.*, 116, 1994, 891.
- [27] A.Gelasco, M.L.Kirk, J.W.Kampf, V.L.Pecoraro, *Inorg. Chem.*, 36, 1997, 1829.
- [28] U.Bossek, M.Saher, T.Weyhermuller, K.Wieghardt, *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 1780.
- [29] M.U.Triller, W.Hsieh, V.L.Pecoraro, A.Rompel, B.Krebs, *Inorg. Chem.*, 41, 2002, 5544.
- [30] M.J.Baldwin, J.W.Kampf, V.L.Pecoraro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1741.
- [31] E.Larson, V.L.Pecoraro, *J.Am.Chem.Soc.*, 113, 1991, 3810.
- [32] E.I.Solomon, in *"Metal Ions in Biology"*, Vol.3; T.G.Spiro, Ed.; Willey-Interscience, New York, 1981.
- [33] D.A.Robb, in *"Copper Proteins and Copper Enzymes"*, Vol.2, R.Lontie, Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1994.
- [34] H.S.Mason, W.B.Fowlks, E.W.Peterson, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 1955, 2914.
- [35] J.N.Rodriguez-Lopez, J.Tudela, R.Varon, F.Garcia-Carmona, F.Carcia-Canovas, *J.Am.Chem.Soc.*, 267, 1992, 3801.
- [36] E.I.Solomon, U.M.Sundaram, T.E.Machonkin, *Chem. Rev.*, 96, 1996, 2563.
- [37] W.Brackman, E.Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 74, 1955, 937.
- [38] L.Casella, E.Monzani, *Inorg. Chem.*, 35, 1996, 7516
- [39] M.Maumy, P.M.Capdevielle, *Mol. Cat. A: Chemical* 1996, 113, 159.
- [40] A.Volbeda, W.G.J.Hol, *J.Mol.Biol.* 209, 1989, 249.
- [41] K.A.Mangus, et al. *Proteins : Struct., Funct., Genet.*, 19, 1994, 302-309.
- [42] N.Kitajima, K.Fujisawa, Y.Moro-oka, K.Toriumi, *J.Am.Chem.Soc.*, 111, 1989, 8975.
- [43] N.Kitajima, K.Fujisawa, C.Fujimoto, Y.Moro-oka, K.Toriumi, A.Nakamura, *J.Am.Chem.Soc.*, 114, 1992, 1277.
- [44] N.Kitajima, Y.Moro-oka, *Chem. Rev.*, 94, 1994, 737.
- [45] S.Mahapatra, J.A.Halfen, W.B.Tolman, *J.Am.Chem.Soc.*, 118, 1996, 11575.
- [46] J.B.Vincent, G.L.Oliver-Lilley, B.A.Averill, *Chem. Commun.*, 90, 1990, 1447.
- [47] L.Que, A.E.Prue, *In Progress in Inorganic Chemistry: Bioinorganic Chemistry*, 38, 1990, 105.
- [48] R.E.Stenkamp, *Chem. Rev.*, 94, 1994, 715.

- [49] T.C.Brunold, E.I.Solomon, *J.Am.Chem.Soc.*, 121, 1999, 8288.
- [50] J.Stubbe, *J.Biol. Chem.*, 265, 1990, 5329.
- [51] H. Dalton, D.D.S. Smith and S.J. Pilkington, *FEMS Microbiology Reviews*, 87, 1990, 201.
- [52] L.Shu, J.C.Nesheim, K.Kauffmann, E.Munck, J.D.Lipscomb, L.Que, *Science*, 275, 1997, 515.
- [53] K.Kim, S.J.Lippard, *J.Am.Chem.Soc.*, 121, 1999, 8288.
- [54] T.Ookubo, H.Sugimoto, T.Nagayama, H.Masuda, T.Sato, K.Tanaka, Y.Maeda, H.Okawa, Y.Hayashi, A.Uehara, M.Suzuki, *J.Am.Chem.Soc.*, 118, 1996, 701.
- [55] Y.Dong, S.Yan, V.G.Young, L.Que, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, 1996, 618.
- [56] Y.Dong, Y.Zang, L.Shu, E.C.Wilkinson, L.Que, K.Kauffmann, E.Munck, *J.Am.Chem.Soc.*, 119, 1997, 12683.
- [57] L.Que, Y.Dong, *Acc. Chem. Res.*, 29, 1997, 190.
- [58] S.Herold, S.J.Lippard, *J.Am.Chem.Soc.*, 119, 1997, 145.
- [59] Z.Hu and S.M.Gorun, in "*Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition metal Complexes*", (ed.) B.Meunier, Imperial College Press, London, 2000, pp.269.
- [60] D. Lee, S. J. Lippard, *Inorganica Chimica Acta*, 341, 2002, 1.
- [61] I.I.Moiseev, *J. Mol. Catal.A*: 127, 1997, 1.
- [62] R.A.Sheldon, in R.Ugo (Ed), *Aspects of Homogenous Catalysis*, vol 4, Reidel, Dordrecht, 1981, 1.
- [63] V.Conte, F.Di Furia, G.Modena, in: W.And (Ed), *Organic Peroxides*, J. Wiley and Sons, Chichester, N.Y. 1992, 559.
- [64] J. P. Kehrer, *Toxicology*, 149, 200, 43.
- [65] D.T.Sawyer, *Oxygen Chemistry*, Oxford University Press, N.Y., Oxford, 1991.
- [66] D.H.R.Barton, *J. Molec. Catal. A*: 117, 1997, 3.
- [67] N.M.Emanuel, E.T.Denisov, Z.K.Maizus, *Liquid-phase Oxidation of Hydrocarbons*, N.Y. Plenum Press, 1967.
- [68] R.A.Sheldon, J.K.Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Acad. Press, N.Y. 1981, 9.
- [69] G.Franz, R.A.Sheldon, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A 18, 1991, 261.
- [70] G.A.Olah, A.Molnar, *Hydrocarbon Chemistry*, J. Wiley and Sons, N.Y. Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1995.

- [71] R.A.Sheldon, *Chemtech*, 21, 1991, 566.
- [72] R.A.Sheldon, *Curr. Chem.*, 164, 1993, 21.
- [73] J.H.Clark and Duncan J.Macquarrie, *Chem. Commun.*, 1998, 853.
- [74] E.Angeletti, C.Canepa, G.Martinetti, P.Venturello, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 1989, 105.
- [75] E.Angeletti, C.Canepa, G.Martinetti, P.Venturello, *Tetrahedrom Lett.*, 1988, 2261.
- [76] T.Punniyamurthy, S.Velusamy, J.Iqbal, *Chem. Rev.*, 105, 2005, 2329.
- [77] J.-P.Renaud, P.Battioni, J.-F. Bartoli, D. Mansuy, *J. Chem.Soc., Chem. Commun.*, 1985, 888.
- [78] P. Battioni, J.-P. Renaud, J.F. Bartoli, M. Reina-Artiles, M.Fort, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1988, 8462.
- [79] R. Irlé, Y. Ito, T. Katsuki, *Synlett*, 1991, 265.
- [80] P.L. Anelli, S. Banfi, F. Legramandi, F. Montanari, G. Pozzi, S. Quici, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1993, 1345.
- [81] S. Banfi, F. Montanari, G. Pozzi, S. Quici, *Tetrahedron*, 50, 1994, 9025.
- [82] A. Berkessel, M. Frauenkron, A. Schwenkreis, A. Steinmetz, *J. Mol. Catal. A.*, 117, 1997, 339.
- [83] D.E. De Vos, T. Bein, *Chem. Commun.*, 1996, 917.
- [84] D.E. De Vos, J.L. Meinershagen, T. Bein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 35, 1996, 2211.
- [85] D.E. De Vos, T. Bein, *J. Organometal. Chem.* 520, 1996, 195.
- [86] Y.V. Subba Rao, D.E. De Vos, T. Bein, P.A. Jacobs, *Chem.Commun.*, 1997, 355.
- [87] C. Bolm, D. Kadereit, M. Valacchi, *Synlett* 1997, 687.
- [88] T. Linker, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 36, 1997, 2060.
- [89] N.S. Finney, P.J. Pospisil, S. Chang, M. Palucki, R.G. Konsler, K.B. Hansen, E.N. Jacobsen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36, 1997, 1720.
- [90] S.B. Ogunwumi, T. Bein, *Chem. Commun.*, 1997, 901.
- [91] P.-P. Knops-Gerrits, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, *J. Mol. Catal.A.* 117, 1997, 57.
- [92] J.-M. Vincent, A. Rabion, V.K. Yachandra, R.H. Fish, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 36, 1997, 2346.
- [93] M. Palucki, N.S. Finney, P.J. Pospisil, M.L. Güler, T. Ishida, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1998, 948.

- [94] D.E. De Vos, S. De Wildeman, B.F. Sels, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, **1999**, 980.
- [95] T. Matsushita, D.T. Sawyer, A. Sobkowiak, *J. Mol. Catal. A.*, **137**, **1999**, 127.
- [96] R.-M. Wang, C.-J. Hao, Y.-P. Wang, S.-B. Li, *J. Mol. Catal. A.*, **147**, **1999**, 173.
- [97] J.K. Koek, E.W.M.J. Kohlen, S.W. Russell, L. van der Wolf, P.F. Ter Steeg, J.C. Hellemons, *Inorg. Chim. Acta*, **295**, **1999**, 189.
- [98] J. Brinksma, R. Hage, J. Kerschner, B.L. Feringa, *Chem. Commun.*, **2000**, 537.
- [99] R.-M. Wang, H.-X. Feng, Y.-F. He, C.-G. Xia, J.-S. Suo, Y.-P. Wang, *J. Mol. Catal. A*, **151**, **2000**, 253.
- [100] P. Battioni, J.-P. Renaud, J.F. Bartoli, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 341.
- [101] K. Hamachi, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **37**, **1996**, 4979.
- [102] R. Jin, C.S. Cho, L.H. Jiang, S.C. Shim, *J. Mol. Catal. A*, **116**, **1997**, 343.
- [103] E. Baclocchi, T. Boschi, L. Cassioli, C. Galh, A. Lapi, P. Tagliatesta, *Tetrahedron Lett.* **38**, **1997**, 7283.
- [104] L. Cammarota, S. Campestrini, M. Carrieri, F. Di Furia, P. Ghiotti, *J. Mol. Catal. A*, **137**, **1999**, 155.
- [105] F. Pazaneh, M. Majidian, M. Ghandi, *J. Mol. Catal. A*, **148**, **1999**, 227.
- [106] R. Song, A. Sorokin, J. Bernadou, B. Meunier, *J. Org. Chem.* **62**, **1997**, 673.
- [107] M. Hirano, S. Yakabe, H. Monobe, T. Morimoto, *Can. J. Chem.* **75**, **1997**, 1905.
- [108] R.R.L. Martins, M.G.P. Neves, A.J.D. Silvestre, A.M.S. Silva, J.A.S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A*, **137**, **1999**, 41.
- [109] C. Zondervan, R. Hage, B.L. Feringa, *Chem. Commun.*, **1997**, 419.
- [110] R. Ruiz, A. Aukauloo, Y. Journaux, I. Fernández, J.R. Pedro, A.L. Roselló, B. Cervera, B. I. Castro, M.C. Muñoz, *Chem. Commun.*, **1998**, 989.
- [111] A. Berkessel, C.A. Sklorz, *Tetrahedron Lett.* **40**, **1999**, 7965.
- [112] E. Gallo, E. Solari, N. Re, C. Floriani, A. Chiese-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **35**, **1996**, 1981.
- [113] P. Borah, P. Chowdhury, *J. Chem Res. (S)*, **1996**, 502.
- [114] T. Punniyamurthy, A. Miyafuji, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.*, **39**, **1998**, 8295.
- [115] W. Adam, R.T. Fell, V.R. Stegmann, C.R. Saha-Möller, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, **1998**, 708.
- [116] B.G. Hazra, M.D. Chordia, S. Basu, B.B. Bahule, V.S. Pore, D. Naskar, *J. Chem Res. (S)*, **1998**, 8.

- [117] K.A.Jorgensen, *Chem. Rev.*, 89, 1989, 431.
- [118] T.Mukaiyama, T.Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 1995, 17.
- [119] S.B.Lane and K.Burgess, *Chem. Rev.*, 103, 2002, 2457.
- [120] P.L.Anelli, S.Banfi, F.Montanari, S. Quici, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 779.
- [121] S.Banfi, A.Maiocchi, F.Montanari, S. Quici, *Gazz. Chim. Ital.* 120, 1990, 123.
- [122] S.Banfi, F.Legramandi, F.Montanari, G.Pozzi, S.Quici, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1285.
- [123] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, and E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, 2801.
- [124] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, and L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1991, 7063.
- [125] A.Berkessel, M.Frauenkron, T.Schwenkreis, A.Steinmetz, G.Baum, D.Fenske, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 113, 1996, 321.
- [126] T.Schwenkreis, A.Berkessel, *Tetrahedron Lett.* 34, 1993, 4785.
- [127] T.Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* 140, 1995, 189.
- [128] R.Irie, N.Hosoya, T. Katsuki, *Synlett*, 1994, 255
- [129] P. Pietikainen, *Tetrahedron* 54, 1998, 4319
- [130] R.Krishnan, S. Vancheesan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 157, 2000, 15.
- [131] R.Hage, J. E. Iburg, J.Kerschner, J.H.Koek, E.L.M.Lempers, R.J.Martens, U. S.Rachera, S.W.Russell, T.Swarthoff, M.R.P. Van Vliet, J.B.Warnaar, L.V.Wolf, B.Krijnen, *Nature*, 369, 1994, 637.
- [132] V. C. Quee-Smith, L.DelPizzo, S. H.Jureller, J.L.Kerschner, R.Hage, *Inorg. Chem.*, 35, 1996, 6461.
- [133] D. E. D.Vos, B. F.Sels, M.Reynaers, Y. V. S. Rao, A.P.Jacobs, *Tetrahedron Lett.* 39, 1998, 3221.
- [134] L.Que, W.B. Tolman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 41, 2002, 1114.
- [135] K.Chen, L. Que, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 38, 1999, 2227.
- [136] B.P.Murch, F. C.Bradley, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 1986, 5027.
- [137] R.E.Norman, S.Yan, L.Que, G. Backes, J.Ling, J.Sanders-Loehr, J.H.Zhang, C. J O'Connor, *J. Am. Chem.Soc.* 112, 1990, 1554.
- [138] Y.Mekmouche, S.Me'nage, C.Toia-Duboc, M.Frontecave, J.-B. Galey, C. Lebrun, J. Pe'caut, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 40, 2001, 949.
- [139] J. M.Rowland, M.Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* 40, 2001, 2810.

- [140] J.W.de Boer, J.Briskma, W.R.Browne, A.Meetsma, P.L.Alsters, R.Hage, B.L.Feringa, *J. Am. Chem.Soc.* 127, 2005, 7990.
- [141] A. Martinez, C. Hemmert, B. Meunier, *J. of Catal.*, 234, 2005, 250.
- [142] A. Murphy, G. Dubois, T.D.F. Stack, *J. Am. Chem.Soc.* 125, 2003, 5250.
- [143] M. Louloudi, C. Kolokytha, N. Hadjiliadis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 180, 2002, 19.
- [144] T.Yamada, K.Imagawa, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, 1992, 2109.
- [145] P.Brougham, M. S.Cooper, D. ACummerson, H.Heaney, N. Thompson, *Synthesis*, 1987, 1015.
- [146] R.Belal, B. Meunier, *J. Mol. Catal.*, 44, 1988, 187.
- [147] N.Kitajima, N.Tamura, H.Amagai, H.Fukui, Y.Moro-oka, Y.Mizutani, T.Kitagawa, R.Mathur, K.Heerwegh, C.A.Rced, C. R.Randall, L. Que, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1994, 9071.
- [148] P.Bhyrappa, J.K.Young, J. S.Moore, K.S.Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 1996, 5708.
- [149] K.Imagawa, T.Nagata, T.Yamada, T. Mukaiyama, *Chem.Lett.* 1994, 527.
- [150] T.Yamada, K.Imagawa, T.Nagata, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 67, 1994, 2248.
- [151] T.Yamada, K.Imagawa, T.Nagata, T. Mukaiyama, *Chem.Lett.* 1992, 2231.
- [152] G.Pozzi, F.Cinato, F.Montanari, S. Quici, *Chem. Commun.* 1998, 877.
- [153] S.Bhattacharjee, J. A.Anderson, *Chem. Commun.* 2004, 554.
- [154] B.Rhodes, S.Rowling, P.Tidswell, S.Woodward, S. M. Brown, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 116, 1997, 375.
- [155] M.R. Malachowski, H.B. Huynh, L.J. Tomlinson, R.S. Kelly, J.W. Furbee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 31.
- [156] M. Louloudi, Y. Deligiannakis, N. Hadjiliadis, *Inorg. Chem.*, 37, 1998, 6847.
- [157] T.N.Sorrell, V.A.Vankai, M.L.Garity, *Inorg. Chem.*, 30, 1991, 210.
- [158] T.N. Sorrell, W.E. Allen, P.S. White, *Inorg. Chem.*, 34, 1995, 952.
- [159] F. Zippel, F. Ahlers, R. Werner, W. Haase, H.-F. Nolting, B.Krebs, *Inorg. Chem.* 35, 1996, 3409.
- [160] J. Reim, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1997, 3793.
- [161] E.Monzani, L.Quinti, A.Perotti, L.Casella, M.Gullotti, L.Randaccio, S.Geremia, G. Nardin, P. Faleschini, G. Tabbi, *Inorg. Chem.*, 37, 1998, 553.

- [162] E. Monzani, G. Battaini, A. Perotti, L. Casella, M. Gullotti, L. Santagostini, G. Nardin, L. Randaccio, S. Geremia, P. Zanello, Opromolla, *Inorg. Chem.*, **38**, **1999**, 5359.
- [163] L. Casella, M. Gullotti, R. Radaelli, P. Di Gennaro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1611.
- [164] Y. Tachi, K. Aita, S. Teramae, F. Tani, Y. Naruta, S. Fukuzumi, and S. Itoh, *Inorganic Chemistry*, **43**, **2004**, 4558.
- [165] N. Kitajima, T. Koda, S. Hashimoto, T. Kitagawa, Y. Morooka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 151.
- [166] N. Kitajima, T. Koda, Y. Iwata, Y. Morooka, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, **1990**, 8833.
- [167] M. Louloudi, K. Mitopoulou, E. Evaggelou, Y. Deligiannakis, N. Hadjiliadis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **198**, **2003**, 231.
- [168] J. T. Groves, T. E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, **1983**, 5786.
- [169] S. Takagi, E. Takahashi, T. Miyamoto, Y. Sasaki, *Chem. Lett.*, **1986**, 1275.
- [170] R. Nagata, I. Saito, *Synlett.*, **1990**, 291.
- [171] M. Kaku, M. Otsuka, M. Ohno, *Chem. Lett.*, **1989**, 611.
- [172] S. Ito, K. Inoue, M. Mastumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, **1982**, 6450.
- [173] L. Weber, R. Hommel, J. Behling, G. Haufe, H. Henning, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, **1994**, 2400.
- [174] T. G. Traylor, C. Kim, J. L. Richards, F. Xu, C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, **117**, 3468.
- [175] W. Nam, H. J. Lee, S.-Y. Gh, C. Kim, H. G. Jang, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, **80**, 219.
- [176] T. Takai, E. Hata, T. Yamada, T. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, **1991**, 2513.
- [177] P. Mastrorilli, C. F. Nobile, *Tetrahedron Lett.*, **35**, **1994**, 4193.
- [178] R. Ruiz, M. Triannidis, A. Aukauloo, B. Cervera, I. Castro, M. Munoz, *Chem. Commun.*, **1997**, 2283.
- [179] Chen, K.; Costas, M.; Kim, J.; Tipton, A. K.; Que, L. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, **2002**, 3026.
- [180] A. Bassan, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, **2002**, 11056.
- [181] M. Costas, A. K. Tipton, K. Chen, D.-H. Jo, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, **2001**, 6722.

- [182] K. Chen, L. Que, *J. Chem. Commun.* **1999**, 1375.
- [183] P. D. Oldenburg, A. A. Shteinman, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, **2005**, 15672.
- [184] M. C. White, A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, **2001**, 7194.
- [185] Edit Y. Tshuva, Dongwhan Lee, Weiming Bu, and Stephen J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, **2002**, 2416.
- [186] S. Tanase, C. Foltz, R. de Gelder, R. Hage, E. Bouwman, J. Reedijk, *J. Molec. Catal. A*: **225**, **2005**, 161.
- [187] V. Balland, D. Mathieu, N. Pons-Y-Moll, J. F. Bartoli, F. Banse, P. Battioni, J. J. Girerd, D. Mansuy, *J. Molec. Catal. A*: **215**, **2004**, 81.
- [188] M. Klopstra, G. Roelfes, R. Hage, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 846.
- [189] G. Dubois, A. Murphy, T. D. Stack, *Org. Lett.*, **5**, **2003**, 2469.
- [190] P. T. Anastas, L. B. Bartlett, M. M. Kirshhoff, T. C. Williamson, *Catal. Today*, **55**, **2000**, 11
- [191] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: New York, **1998**.
- [192] W. F. Holderich, F. Kollmer, *Pure Appl. Chem.*, **72** (7), **2000**, 1273.
- [193] J. N. Armor, *Appl. Catal. A-Gen.* **181**, **1999**, 153.
- [194] K. Tanabe, W. F. Holderich, *Appl. Catal. A-Gen.* **181**, **1999**, 399.
- [195] J. H. Clark, P. M. Price, K. Martin, D. J. Macquarrie, T. W. Bastock, *J. Chem Res.-S*, **1997**, 430.
- [196] W. F. Holderich, J. Roseler, G. Heitmann, A. T. Libens, *Catal. Today*, **37**, **1997**, 353.
- [197] C. Perego, P. Villa, *Catal. Today*, **34**, **1997**, 3054.
- [198] E. B. M. Doesburg, K. P. D. Jong, J. H. Hooff, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **123**, **1999**, 433.
- [199] A. Choplin, F. Quignard, *Coordin. Chem. Rev.*, **178-180**, **1998**, 1679.
- [200] P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 101.
- [201] I. Halash and I. Sebastian, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, **1972**, 453.
- [202] Ch. Vartzouma, M. Louloudi, I. S. Butler, N. Hadjiliadis, *Chem. Commun.*, **2002**, 522.
- [203] Ch. Vartzouma, M. Louloudi, M. Prodromidis, N. Hadjiliadis, *Materials Science and Engineering*, **24**, **2004**, 473.

- [204] J. H. Clark and D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.* **1998**, 853.
- [205] S.P.Watton, C.M.Taylor, G.M.Kloster, S.C.Bowman, *Prog. In Inorg. Chem.*, **51**, **2003**, 333.
- [206] K.Kimura, T.Sunagawa, S.Yajima, S.Maiyake, M.Yokoyama, *Anal. Chem.*, **70**, **1998**, 4309.
- [207] Y.Barness, O.Gershevitz, M.Sekar, C.Sukenik, *Langmuir*, **16**, **2000**, 247.
- [208] B.R.Bodsgard, J.N.Burstyn, *Chem. Commun.*, **2001**, 647.
- [209] D.Deschler, P.Kleinschmit, P.Panster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, **1986**, 236.
- [210] A.Adima, J.J.E.Moreau, M.Wong Chi Man, *J.Mater. Chem.*, **7**, **1997**, 2331.
- [211] W.Urbaniak, U.Schubert, *Liebigs Ann. Chem.*, **1991**, 1221.
- [212] A.Cauvel, G.Renard, D.Brunel, *J. Org. Chem.*, **62**, **1997**, 749.
- [213] C.Chuit, R.J.P.Corriu, G.Dubois, C.Reye, *Chem. Commun.*, **1999**, 723.
- [214] J.R.Hardee, S.E.Tunney, J.Frye, J.K.Stille, *J.Poly. Sci.*, **28**, **1990**, 3669.
- [215] D.J.Brondani, R.J.P.Corriu, S.E.Ayoubi, J.J.E.Moreau, M.W.C.Man, *J. Organomet. Chem.*, **C1**, **1996**, 451.
- [216] A.Kraus, M.Scheider, A.Gugel, K.Mullen, *J. Mater. Chem.*, **7**, **1997**, 763.
- [217] M.Louloudi, Y.Deligiannakis, N.Hadjiliadis, *Inorg. Chem.*, **37**, **1998**, 6847.
- [218] M.Louloudi, Y.Deligiannakis, N.Hadjiliadis, *J. Inorg. Biochem.*, **79**, **2000**, 93.
- [219] J. J. Kirkland and J. J. DeStefano, *J. Chromatogr. Sci.* **8**, **1970**, 309.
- [220] R. P. W. Scott, *Silica Gel and Bonded Phases-Their Production, Properties and Use in HPLC*, Wiley, New York, **1993**.
- [221] D. C. Locke, J. T. Schmerund and B. Banner, *Anal. Chem.*, **44**, **1972**, 90.
- [222] J. J. Kirkland, *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, **1971**, 206.
- [223] J. H. Clark and C. Williamson, *J. Mater. Chem.*, **3**, **1993**, 575.
- [224] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.*, **18**, **1988**, 259.
- [225] M. A. Marshall and H. A. Mottola, *Anal. Chem.*, **55**, **1983**, 2089.
- [226] A. Butterworth, J. H. Clark, P. H. Waltson and S. J. Barlow, *Chem. Commun.*, **1996**, 1859.
- [227] P. Tundo and P. Venturello, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, **1979**, 6606.
- [228] P. Hernan, C. del Pino and E. RuizÈHitzky, *Chem. Mater.*, **4**, **1993**, 49.
- [229] X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu and K. M. Kemner, *Science*, **276**, **1997**, 923.

- [230] D.Brunel, A.Cauvel, F. Di Renzo, F. Fajula, B.Fubini, B. Onida, E. Garrone, *New J. Chem.*, 24, 2000, 807.
- [231] E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, 2nd Edn., Plenum Press, New York, 1991.
- [232] L. Mercier and T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, 9, 1997, 500.
- [233] W. M. Van Rhiyn, D. E. De Vos, B. F. Sels, W. D. Bossaert and P. A. Jacobs, *Chem. Commun.*, 1998, 317.
- [234] M.H.Valkenberg, W.F.Holderich, *Catalysis Review*, 44(2), 2002, 321.
- [235] E.Linder, A.Jager, .Auer, W.Wielandt, P.Wegner, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 129, 1998, 91.
- [236] R.A.Sheldon, I.W.C.E.Arends, H.E.B.Lempers, *Catal. Today*, 41, 1998, 387.
- [237] C.E.Fowler, S.L.Burkett, S.Mann, *Chem. Commun.*, 1997, 1769.
- [238] D.J.Macquarrie, D.B.Jackson, J.E.G.Mdoe, J.H.Clark, *New J. Chem.*, 23, 1999, 539.
- [239] J.S.Rafelt, J.H.Clark, *Catal. Today*, 57, 2000, 33.
- [240] R.A.Sheldon, M. Wallau, I.W.C.E.Arends, U.Schuchardt, *Acc. Chem. Res.*, 31,1998, 485.
- [241] D.Pini, A.Mandoli, S.Orlandi, P.Salvadori, *Tetrahedron Asymmetry*, 10, 1999, 3883.
- [242] G.J.Kim, D.W.Park, J.M.Ha, *J. Chem. Eng.*, 17, 2000, 337.
- [243] G.J.Kim, J.H.Shin, *Tetrahedron Lett.*, 40, 1999, 6827.
- [244] P.Sutra, D.Brunel, *Chem. Commun.*, 1996, 2485.
- [245] S.Lau, V.Caps, K.Yeung, K.Wong, S.C.Tsang, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 32, 1999, 279.
- [246] X.Zhou, X.Yu, J.Huang, S.Li, C.M.Che, *Chem. Commun.*, 1999, 1789.
- [247] M.A.Martinez-Lorente, P.Battioni, W.Kleemiss, J.F.Bartoli, D.Mansuy, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 113, 1996, 343.
- [248] K.J.Ciuffi, H.C.Sacco, J.C.Biazzotto, E.A.Vidoto, O.R.Nascimento, O.A.Serra, Y.Iamamoto, *J.Non-Cryst. Solids*, 273, 2000, 100.
- [249] H.C.Sacco, K.J.Ciuffi, J.C.Biazzotto, M.R.Zuccki, C.A.P.Leite, O.R.Nascimento, , G.A.Serra, Y.Iamamoto, *J.Non-Cryst. Solids*, 273, 2000, 150.
- [250] Y.V.S.Rao, D.E.De Vos, T.Bein, P.A.Jacobs, *Chem. Commun.*, 1997, 355.
- [251] D.E.De Vos, S.Wildeman, B.F.Sels, P.J.Grobet, P.A.Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 38, 1999, 980.

- [252] D.E.De Vos, T.Bein, *Chem. Commun.*, 7, 1996, 917.
- [253] B.F.Sels, A.L.Villa, D.Hoegaerts, D.E.De Vos, P.A.Jacobs, *Top. Catal.*, 13, 2000, 223.
- [254] D.Brunel, P.Sutra, P.Fajula, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 129, 2000, 773.
- [255] B. Bahramian, V.Mirkhani, M.Moghadam, S.Tangestaninejad, *App. Catal. A.*, 301, 2006, 169.
- [256] S.A.Patel, S.Sinha, A.N.Mishra, B.V.Kamath, R.N.Ram, *J. Molec. Catal. A.*, 192, 2003, 53.
- [257] A.R.Silva, K. Wilson, J.H.Clark, C.Freire, *Micr. Mesop. Mater.*, 2006, 128.
- [258] M.Louloudi, K.Mitopoulou, E.Evaggelou, Y.Deligiannakis, N.Hadjiliadis, *J. Molec. Catal. A.*, 192, 2003, 231.
- [250] C.H.Lee, S.T.Wong, T.S.Lin, C.Y.Mou, *J.Phys. Chem. B.*, 109, 2005, 775.
- [260] C.Gilmartin, J.R.Lindsay-Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 1995, 243.
- [261] P.R.Cooke, J.R.Lindsay-Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1, 1994, 1913.
- [262] P.Battioni, E.Cardin, M.Louloudi, B.Schollhorn, G.A.Sryoulias, D.Mansuy and T.G.Traylor, *Chem. Commun.*, 1996, 2037.
- [263] C.Piovezan, K.A.D.F.de Castro, S.M.Drechsel, S.Nakagaki, *Applied Catalysis, A: General*, 293, 2005, 97.
- [264] W.A.Carvalho, M.Wallau, U.Schuchardt, *J. Molec. Catal. A.*, 144, 1999, 91.
- [265] K.Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra Of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Edition, Wiley-Interscience, N.Y., 1986.
- [266] D.M.Boghaei, S. Mohebi, *J. Molec. Catal. A*: 179, 2002, 41-51.
- [267] P.Guerriero, U. Casellato, S. Tamburini, P.A. Vigato, *Inorg. Chim. Acta*, 129, 1987, 127-138.
- [268] N. Chantarasiri, T. Tuntulani, P. Tongraung, R. Seangprasertkit-Magee, W. Wannarong, *Europ. Polym. J.*, 36, 2000, 695-702.
- [269] R.T. Morrison, R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, 7, 1971, 81-122.
- [270] S.P.Singh, J.K.Kapoor, D.Kumar, M.D.Theadgill, *J.Fluorine Chem.*, 83, 1997, 73.
- [271] V.I.Saloutin, Y.V.Burgart, G.G.Kuzueva, C.O.Kappe, O.N.Chupakhim, *J.Fluorine Chem.*, 103, 2000, 17.
- [272] D.H. Williams and I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 4th Edition, Mc Gray-Hill, 1989.
- [273] W.K. Geary, *Coordination Chemistry*, 7, 1971, 81-122.

- [274] D.M. Boghaei, M. Lashanizadegan, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 30 (7), 2000, 1393-1404.
- [275] G. Brewer, P. Kamaras, L. May, S. Prytkov, M. Rapta, *Inorg. Chim. Acta*, 279, 1998, 111.
- [276] B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1968, 627.
- [277] D.M. Boghaei, S.J.S. Sabouchel, S. Rayati, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 30 (8), 2000, 1535-1545.
- [278] M. Beretta, E. Bouwman, L. Casella, B. Douziech, W.L. Driessen, L. Gutierrez-Soto, E. Monzani, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, 310, 2000, 41-50.
- [279] A.B.P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", 2th Edition, Elsevier.
- [280] A.Syamal, M.M. Singh, D. Kumar, *React. And Funct. Polym.*, 39, 1999, 27-35.
- [281] R. Ferreira, M. Silva, C. Feire, B. De Castro, J. L. Figueiredo, *Microp. And Meso.Materials*, 38, 2000, 391-401.
- [282] I.C. Chisem, J. Rafelt, M.T. Shief, J. Chisem, J.H. Clark, R. Jachuck, D. Macquarrie, C. Ramshav, K. Scott, *Chem. Commun.*, 1998, 1949.
- [283] P.M. van Berkel, W.L. Driessen, G.J.A.A. Kodhaas, J. Reedijk, D.C. Sherrington, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 147.
- [284] Y.V.S. Rao, D.E. De Vos, T. Bein, P.A. Jacobs, *Chem. Commun.*, 1997, 355.
- [285] Y. Chen, D.E. Chu, B.D. Mekinney, L.J. Willis, S.C. Cummings, *Inorg. Chem.*, 20, 1981, 1885.
- [286] R.B. Birdy, M. Goodgame, *Inorg. Chem.*, 18, 1979, 472.
- [287] C.J. Jacobsen, E. Pedersen, J. Villadsem, H. Weihe, *Inorg. Chem.*, 32, 1993, 1216.
- [288] S.T. Warzeska, F. Miccioche, M.C. Mimmi, E. Bouwman, H. Kooijman, A.L. Spek, J. Reedijk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, 3507.
- [289] U. Mukhopadhyay, L.R. Falvello, D. Ray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 2823.
- [290] D.A. Buckingham and D. Jones, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, 1387.
- [291] N. Nakamoto and A.E. Martell, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, 588.
- [292] M. Mikani, I. Nakagawa and T. Shimanouchi, *Spectrochim Acta*, 23A, 1967, 1037.
- [293] W.W. Paudler, *Nuclear Magnetic Resonance, General Concepts and Applications*, Wiley Interscience, 1987.
- [294] K. Itoh and H.J. Bernstein, *Con. J. Chem.*, 34, 1956, 170.
- [295] S. Pal, J.W. Gohdes, W. C.A. Wilisch, W.H. Armstrong, *Inorg. Chem.*, 31, 1992, 713.

- [296] I. Anastasopoulou, N. Hadjiliadis, "Φασματοχημικές, Φασματοσκοπικές και Βιοχημικές Μέθοδοι στην Ανόργανη Χημεία", Ioannina, 1999.
- [297] N. Hadjiliadis, *Βοήθημα Μαθήματος Ανόργανης Χημείας III*, 1988.
- [298] A. Bencini, D. Gatteschi, in *EPR of Exchange Coupled System*, 1990 Springer Verlag, Berlin.
- [299] D.M.L. Goodgame, M. Goodgame, P.J. Hayward, G.W. Rayner-Canham, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, 2447.
- [300] C.E. Taylor, A.E. Underhill, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 368.
- [301] B. Cornilsen and K. Nakamoto, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1974, 2467.
- [302] A. Abragam, B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Oxford Univ. Press, 1970.
- [303] C. F. Martens, A.P. Schenning, M.C. Feiters, J. Heck, P.T. Beurskens, E. Steinwender, R.J. Nolte, *Inorg. Chem.*, 32, 1993, 3029.
- [304] K. Klein, R.J. Gebbink, C.F. Martens, P.J. Keins, R.J. Jansen, H. Nolting, V.A. Sole, M.C. Feiters, K.D. Karlin, R.J. Nolte, *Inorg. Chem.*, 38, 1999, 5755.
- [305] C. Lee, S. Wong, T. Lin, C. Mou, *J. Phys. Chem.*, 109, 2005, 775.
- [306] A.R. Amundsen, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1977, 6730.
- [307] S.A. Koch, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1982, 5255.
- [308] E.W. Ainscough, A.M. Brodie, J.E. Plowman, K.L. Brown, A.W. Addison, A.R. Gainsford, *Inorg. Chem.*, 19, 1980, 3655.
- [309] E. Bernaducci, W.F. Schwindinger, J.L. Hugley, K. Krogh-Jespersen, H.J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1981, 1686.
- [310] E. Brule, Y.R. de Miguel, *Tetrahedron Letters*, 43, 2002, 8555.
- [311] A. Martinez, C. Hemmet, C. Loup, G. Barre, B. Meunier, *L. Org. Chem.*, 71, 2006, 1449.
- [312] A. Martinez, C. Hemmet, C. Loup, G. Barre, B. Meunier, *L. Org. Chem.*, 71, 2006, 1449.
- [313] D. Zois, Ch. Vartzouma, Y. Deligiannakis, N. Hadjiliadis, L. Casella, M. Louloudi, *J. Mol. Catal.*, 2006, submitted.
- [314] T.R. Demmin, M.D. Swerdloff, M.M. Rojic, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1981, 5795.
- [315] J. Balla, T. Kiss, R.F. Jameson, *Inorg. Chem.*, 31, 1992, 58.
- [316] D.A. Rockliffe, A.E. Martell, *J. Mol. Catal., A*, 106, 1996, 211.
- [317] S. Ramamoorthy, *Chlorinated Organic Compounds in the Environment*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.

- [318] L.H.Keith, W.A.Telliard, Priority pollutants: a prospective view. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 1979, 416.
- [319] M.Sanchez, N.Chap, J-B.Cazaux, B.Meunier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 1775.
- [320] M.Sanchez, A.Hadasch, R.Fell, B.Meunier, *Journal of Catalysis*, 202, 2001, 177.
- [321] S.S.Gupta, M.Stadler, C.A.Noser, A.Ghosh, B.Steinhoff, D.Lenoir, C.P.Horwitz, R-W. Schramm, T.J.Collins, *Science*, 296, 2002, 326.
- [322] M.Sanchez, N.Chap, J-B.Cazaux, B.Meunier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 1775.
- [323] M.Sanchez, A.Hadasch, R.Fell, B.Meunier, *Journal of Catalysis*, 202, 2001, 177.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αρχικά επιχειρείται μια ευρεία ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας για μη-αιμικά συστήματα μαγγανίου όπως η Mn-καταλάση, χαλκού, όπως η τυροσινάση και η αιμοκανίνη και σιδήρου, όπως η αιμερυθρίνη, η ριβονουκλεοτιδική αναγωγή και η μονοξυγενάση του μεθανίου. Συγκεκριμένα γίνεται εκτενή αναφορά στις δομές των ενεργών κέντρων των ενζύμων και τους προτεινόμενους μηχανισμούς της ενζυμικής κατάλυσης. Η ανασκόπηση συνεχίζεται με εκτενή αναφορά σε ομογενή καταλυτικά συστήματα Mn, Cu και Fe. Ακολουθεί μια ευρεία ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας για ετερογενοποιημένα συστήματα. Συγκεκριμένα αναφέρονται τα γενικά χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτουν τα υλικά υποστήριξης, οι τρόποι ετερογενοποίησης των ομογενών καταλυτών καθώς και οι διάφορες πορείες ακινητοποίησης μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης ενός οργανικού μορίου στην επιφάνεια της silica. Τέλος γίνεται αναφορά σε ετερογενοποιημένα καταλυτικά συστήματα Mn, Cu και Fe.

Εν συνεχεία παραθέτονται και αναλύονται τα πειραματικά δεδομένα. Συντέθηκαν τρεις νέες μακρομοριακές βάσεις του Schiff, οι υποκαταστάτες L_A, L_B και L_Γ. Έπειτα παρασκευάστηκαν τα αντίστοιχα σύμπλοκα τους με Mn(II), Cu(II) και Fe(III) χρησιμοποιώντας MnCl₂ και Mn(CH₃COO)₂, CuCl₂ και Cu(CH₃COO)₂ καθώς και FeCl₂ και Fe(CH₃COO)₂ ως πηγή των μεταλλοϊόντων. Στηριζόμενοι σε φασματοσκοπικές τεχνικές προτείνεται η δέσμευση δύο μετάλλων ανά μόριο υποκαταστάτη που εντάσσονται μέσω των καρβονυλικών οξυγόνων και των ιμινικών αζώτων των βάσεων του Schiff, καθώς και των ιμιδαζολικών δακτυλίων στην περίπτωση του L_Γ. Επίσης οι παραπάνω υποκαταστάτες ακινητοποιήθηκαν σε επιφάνεια silica μέσω σχηματισμού ομοιοπολικού δεσμού παρέχοντας έτσι τους αντίστοιχους ακινητοποιημένους υποκαταστάτες. Στην συνέχεια παρασκευάστηκαν τα σύμπλοκα των ακινητοποιημένων υποκαταστατών με Mn(II), Cu(II) και Fe(III). Στηριζόμενοι επίσης σε φασματοσκοπικές τεχνικές προτείνεται ότι και τα υποστηριγμένα μεταλλικά σύμπλοκα είναι διπυρηνικά και ότι τα μέταλλα εντάσσονται μέσω των ιδίων ετεροατόμων όπως και στα μη-υποστηριγμένα συστήματα.

Τα ακινητοποιημένα και μη σύμπλοκα του μαγγανίου χρησιμοποιήθηκαν ως ετερογενοποιημένοι και ομογενείς καταλύτες αντίστοιχα στην εποξείδωση αλκενίων χρησιμοποιώντας H₂O₂ ως οξειδωτικό. Αξιολογώντας την καταλυτική ικανότητα

οξειδωσης ομογενών και ετερογενοποιημένων καταλυτών διαπιστώνουμε ότι παρουσιάζουν αυξημένες καταλυτικές δραστηριότητες και ότι σε πολλές περιπτώσεις τα ετερογενοποιημένα συστήματα δίνουν υψηλότερες αποδόσεις από τα αντίστοιχα ομογενή συστήματα.

Τα ακινητοποιημένα και μη σύμπλοκα του χαλκού χρησιμοποιήθηκαν ως ετερογενοποιημένοι και ομογενείς καταλύτες αντίστοιχα στην οξείδωση της της 3,5-δι-*t*-βουτυλ-κατεχόλης παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Διαπιστώνουμε ότι τα ετερογενοποιημένα συστήματα παρουσιάζουν την ίδια ή και μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα έναντι των αντίστοιχων ομογενών που φτάνει το 100% περίπου.

Τέλος τα ομογενή και ετερογενοποιημένα σύμπλοκα του σιδήρου(III) χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες στην οξείδωση αλκανίων και αλκενίων καθώς και στην καταλυτική διάσπαση της PCP χρησιμοποιώντας κυρίως H₂O₂ ως οξειδωτικό. Η καταλυτική δραστηριότητά τους ως προς την οξείδωση αλκανίων και αλκενίων ήταν μειωμένη. Αντιθέτως η καταλυτική διάσπαση της PCP ήταν ικανοποιητική.

Τέλος, παραθέτονται τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την μελέτη αυτή καθώς και οι βιβλιογραφικές παραπομπές.

SUMMARY

We firstly present, a broad review based on international literature of non-heme metalloproteins as manganese-catalase, tyrosinase and hemocyanine, haemerythrin, ribonucleotide reductase and methane monooxygenase. As far as non-heme metalloproteins is concerned, we the active center of these enzymes and the catalytic mechanisms proposed. We continue with a review on Mn, Cu and Fe homogeneous catalysts. Further on we present a broad review on hybrid organic-inorganic catalysts. We present details on the main features that the supported catalysts should have, the procedures to heterogenise the homogeneous catalysts, and the approaches to form covalent attachment on the silica surface. We complete the introduction reviewing the heterogenised catalysts.

Furthermore we present, analyse and discuss the experimental data. Firstly, three macromolecular Schiff bases were synthesized, L_A , L_B and L_C . The next step was the synthesis of their corresponding complexes with Mn(II), Cu(II) and Fe(III), using $MnCl_2$ and $Mn(CH_3COO)_2$, $CuCl_2$ and $Cu(CH_3COO)_2$ as well as $FeCl_2$ and $Fe(CH_3COO)_2$ as metal sources. Based on spectroscopic techniques we concluded that two metal ions were binded per each ligand molecule, to the carbonylic oxygen atom and to the nitrogen atoms of the Schiff bases. Also, these ligands were immobilized on silica surface, using the grafting method. After this, we synthesized their corresponding binuclear complexes with Mn(II), Cu(II) and Fe(III).

The immobilized and non immobilized complexes of the ligands with Mn(II) were used as heterogenized and homogeneous catalysts respectively, in the epoxidation of alkenes using H_2O_2 as oxidant. By comparison, the catalytic effectiveness of the heterogenized systems was found to be higher than those of the homogeneous.

The immobilized and non immobilized complexes of the ligands with Cu(II) were used as heterogenized and homogeneous catalysts respectively, in the oxidation of 3,5-di-tert-butylcatechol in the presence of air oxygen. The catalytic effectiveness the heterogenized systems was found to be the same or even higher than those of the homogeneous.

Finally the immobilized and non immobilized complexes of the ligands with Fe(III) were used as heterogenized and homogeneous catalysts respectively, in the oxidation of alkanes and alkenes, as well as catalysts for PCP degradation. The