



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

«Κατάλυση και Εφαρμογές της»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Καταλυτική Υδρογονόλυση Ανανεώσιμων Λιπαρών
Μεθυλεστέρων Φοινικικού Πυρηνελαίου προς Λιπαρές
Αλκοόλες σε Υδατικό Περιβάλλον**

**ΟΙΚΟΝΟΜΑΚΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2012

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Καταλυτική Υδρογονόλυση Ανανεώσιμων Λιπαρών Μεθυλεστέρων Φοινικικού
Πυρηγελαίου προς Λιπαρές Αλκοόλες σε Υδατικό Περιβάλλον

ΟΙΚΟΝΟΜΑΚΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ

A.M.: 101602

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Γεώργιος Παπαδογιαννάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χριστιάννα Μητσοπούλου, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Γεώργιος Παπαδογιαννάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 8/3/2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτή τη διατριβή μελετούμε την υδρογονόλυση λιπαρών μεθυλεστέρων του φοινικικού πυρηνελαίου προς τις αντίστοιχες λιπαρές αλκοόλες καταλυόμενη από μία νέα τάξη υδατοδιαλυτών καταλυτικών συστημάτων των μετάλλων των κυρίων ομάδων καθώς επίσης και καταλυτικών νανοσωματιδίων των μετάλλων μετάπτωσης σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα. Μελετήθηκε επίσης η ίδια αντίδραση παρουσία καταλυτικών συμπλόκων του ρουθηνίου σε οργανικά μονοφασικά συστήματα. Η δραστηριότητα των υδατοδιαλυτών καταλυτικών συστημάτων μετάλλων της δεύτερης κύριας ομάδας αυξάνεται συναρτήσει της αύξησης του ιοντικού τους χαρακτήρα, δηλαδή από το μαγνήσιο προς το βαρύτερο βάριο. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει το φαινόμενο συνεργισμού που παρατηρήθηκε μεταξύ βαρίου και λανθανιδών όσον αφορά την αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας στην διφασική υδρογονόλυση λιπαρών μεθυλεστέρων προς λιπαρές αλκοόλες σε υδατικό περιβάλλον. Παρουσία μεικτών υδατοδιαλυτών πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων $\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ η μετατροπή του μείγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου ανήλθε στο 76% και η εκλεκτικότητα προς λιπαρές αλκοόλες και κηρώδεις εστέρες προς 84.6% και 11.3%, αντίστοιχα, χωρίς απενεργοποίηση του καταλύτη. Με καταλυτικά συστήματα νανοσωματιδίων του ρουθηνίου σταθεροποιημένα με πολυαιθυλενιμίνη [poly(ethylenimine)] στον υδατικό διαλύτη η μετατροπή των λιπαρών μεθυλεστέρων ήταν 14% και η εκλεκτικότητα προς λιπαρές αλκοόλες 74.4% και κηρώδεις εστέρες 2.5% ενώ ενδιαφέρον παρουσιάζει ο σχηματισμός αλκανίων που λαμβάνονται με εκλεκτικότητα 21.1%. Αντίθετα, στα καταλυτικά οργανικά μονοφασικά συστήματα η μετατροπή των εστέρων ήταν μικρότερη του 2.5%.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: υδρογονόλυση λιπαρών μεθυλεστέρων προς λιπαρές αλκοόλες

ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ: υδρογονόλυση, λιπαροί εστέρες, λιπαρές αλκοόλες, υδατοδιαλυτοί καταλύτες των μετάλλων των κυρίων ομάδων και νανοσωματιδίων μετάλλων μετάπτωσης, υδατικό περιβάλλον

ABSTRACT

In this thesis we study the hydrogenolysis of fatty esters of palm kernel oil to their corresponding fatty alcohols catalyzed by novel water-soluble main group metal catalysts as well as by transition metal nanoparticles in aqueous/organic two-phase systems. Moreover, we study this reaction in the presence of ruthenium catalytic complexes in organic monophasic systems. The activity of water-soluble alkaline earth metal catalytic systems increases with increasing ionic character namely from magnesium to the heavier barium. An highly interesting effect of synergism was observed between barium and lanthanides concerning an increase of catalytic activity in the biphasic hydrogenolysis of fatty methyl esters of palm kernel oil to fatty alcohols in aqueous media. In the presence of water-soluble $\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ mixed catalysts precursors a conversion of methyl esters of palm kernel oil of 76% and selectivity of 84.6% and 11.3% towards fatty alcohols and wax esters, respectively, were achieved without any deactivation of the catalytic system. With ruthenium catalytic nanoparticles stabilized with poly(ethyleneimine) in the aqueous medium a conversion of fatty methyl esters of 14% and selectivity to fatty alcohols of 74.4% and wax esters of 2.5% were obtained, whereas enormous interest possesses the formation of alkanes obtained with a selectivity of 21.1%. In contrast, the conversion of esters was lower, than 2.5% in the catalytic monophasic organic systems.

SUBJECT AREA: hydrogenolysis of fatty esters to fatty alcohols

KEYWORDS: hydrogenolysis, fatty esters, fatty alcohols, water-soluble main group metal catalysts and nanoparticles of transition metals, aqueous medium

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	21
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	22
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	24
2.1 Γενικά για την κατάλυση.....	25
2.2.1 Βασικές έννοιες της κατάλυσης	26
2.2 Διφασικά ομογενή καταλυτικά συστήματα.....	29
2.2.1 Υδατικά / οργανικά διφασικά συστήματα	30
2.3 Υδρογόνωση.....	32
2.4 Φοινικικό πυρηνέλαιο.....	33
2.5 Λιπαρές αλκοόλες	34
2.5.1 Παραγωγή και φυσική αφθονία	35
2.5.2 Εφαρμογές	36
2.6 Υδρογονόλυση διαφόρων τάξεων εστέρων προς αλκοόλες – Γενική επισκόπηση.....	36
2.6.1 Υδρογονόλυση μυρμηκικών εστέρων	38
2.6.1.1 Μυρμηκικός μεθυλεστέρας	38
2.6.1.2 Ανώτεροι μυρμηκικοί εστέρες	39
2.6.2 Υδρογόνωση μονοεστέρων	39
2.6.2.1 Υδρογονόλυση εστέρων	40
2.7 Ομογενής καταλυτική υδρογονόλυση εστέρων προς αλκοόλες	42
2.8 Μέταλλα των κυρίων ομάδων	46
2.6.2 Σύγκριση μετάλλων των κυρίων ομάδων με τα μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης	47
2.8.2 Αντιδράσεις καταλυόμενες από μέταλλα των κυρίων ομάδων που ανήκουν στον s-τομέα.....	47

2.9	Νανοσωματίδια	49
2.9.1	Σύνθεση	50
2.9.2	Δομή.....	50
2.9.3	Σταθεροποιητές.....	52
2.9.4	Αντιδράσεις	53
2.9.5	Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	53
2.10	Αέρια Χρωματογραφία	54
2.10.1	Περιγραφή της διαδικασίας.....	54
2.10.2	Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός	55
2.10.3	Συμπεράσματα	56
2.11	Φυγοκέντρωση	56
2.12	Πράσινη Χημεία	57
3.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	60
3.1	Αντιδραστήρια.....	60
3.2	Ανάλυση προϊόντων υδρογονόλυσης	63
3.2.1	Σύσταση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου	66
3.2.2	Προσδιορισμός g δείγματος/ mol εστέρων	66
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	68
4.1	Κατάλυση με μέταλλα των κυρίων ομάδων.....	68
4.1.1	Επίδραση του μοριακού λόγου υποκαταστάτη/μετάλλου	69
4.1.2	Επίδραση υποκαταστατών	69
4.1.3	Επίδραση συγκέντρωσης ασβεστίου.....	71
4.1.4	Επίδραση του λόγου οργανικής/υδατικής φάσης	72
4.1.5	Επίδραση του μετάλλου κυρίας ομάδας	72
4.1.6	Επίδραση της θερμοκρασίας.....	75
4.1.7	Επίδραση επιφανειοδραστικών και διαιθυλαιθέρα	77

4.1.8	Επίδραση λανθανιδίου	79
4.1.9	Διμεταλλικά συστήματα	79
4.1.10	Μοριακός λόγος Ba/Gd	80
4.1.11	Επίδραση του χρόνου αντίδρασης	81
4.1.12	Προαποτελέσματα	82
4.2	Κατάλυση με νανοσωματίδια	85
4.2.1	Επίδραση του μετάλλου	85
4.2.2	Επίδραση του πολυμερικού σταθεροποιητή	86
4.2.3	Επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης	89
4.2.4	Επίδραση μοριακού λόγου σταθεροποιητή/μετάλλου.....	90
4.2.5	Επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος της αντίδρασης	91
4.2.6	Διμεταλλικά νανοσωματίδια	92
4.2.7	Μοριακός λόγος Ru/Ni.....	94
4.2.8	Τριμεταλλικά νανοσωματίδια	95
4.2.9	Επίδραση της δεκτικής ικανότητας υποκαταστατών του μετάλλου.....	97
4.2.10	Προαποτελέσματα	97
4.2.11	Απομόνωση νανοσωματιδίων	117
4.3	Κατάλυση σε μονοφασικά συστήματα.....	117
4.4	Παρασκευή του υποκαταστάτη τρι (3-πυριδιλο) φωσφίνη	120
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	123
6.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	124
7.	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	127
8.	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	130

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1.1: Ενεργειακό διάγραμμα μιας εξώθερμης αντίδρασης που δείχνει τη χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης E_A της καταλυτικής αντίδρασης σε σύγκριση με την E_A όταν δεν υπάρχει καταλύτης (καθαρά θερμικό σύστημα)	25
Εικόνα 2.1.2: Ένας απλός καταλυτικός κύκλος, όπου C ο καταλύτης, S το υπόστρωμα της αντίδρασης, R ένα αντιδραστήριο, SC και SCR ενδιάμεσες ενώσεις του καταλύτη με τα αντιδρώντα και P το προϊόν της αντίδρασης.....	25
Εικόνα 2.2.1.1: Στην υδροφορμυλίωση του ακρυλικού μεθυλεστέρα το νερό παίζει καθοριστικό ρόλο στη διάσπαση του ετεροκυκλικού δακτυλίου	31
Εικόνα 2.6.1: Κατά την υδρογόνωση εστέρων προς αλκοόλες σπάει ο απλός δεσμός C-O.....	36
Εικόνα 2.6.2: Εάν κατά την υδρογόνωση σπάσει ο δεσμός R'-O τότε αντί αλκοόλες προκύπτουν αλκάνια και οξέα	37
Εικόνα 2.6.1.1.1: Η καρβονυλίωση της μεθανόλης προς μυρμηκικό μεθυλεστέρα	38
Εικόνα 2.6.1.1.2: Σύμφωνα με το μηχανισμό της υδρογονόλυσης του μυρμηκικού μεθυλεστέρα που προτάθηκε αρχικά από τους Sorum και Onsager, αρχικά έχουμε το σχηματισμό ημιακεταλικού ενδιάμεσου, έπειτα την διάσπαση του σε φορμαλδεΰδη και μεθανόλη και τέλος την υδρογόνωση της φορμαλδεΰδης προς μεθανόλη	39
Εικόνα 2.6.2.1: Παρασκευή βουτανόλης από βουτυρικό βουτυλεστέρα.....	40
Εικόνα 2.6.2.1.1: Ετερογενής βιομηχανική καταλυτική υδρογονόλυση λιπαρών εστέρων προς αλκοόλες.....	41
Εικόνα 2.7.1: Ο προτεινόμενος μηχανισμός με τον οποίο παρασκευάστηκε <i>in situ</i> ο ενεργός καταλύτης των Zhang et al.....	45
Εικόνα 2.7.2: Μηχανισμός που προτάθηκε από τους Zhang et al. για την υδρογονόλυση εστέρων προς αλκοόλες, όταν αυτή καταλύεται από το σύστημά τους.....	45
Εικόνα 2.8.1: Τα στοιχεία των κυρίων ομάδων: αριστερά ο s-τομέας, στον οποίο περιλαμβάνεται και το He και δεξιά ο p-τομέας. Τα αλκάλια ($1^{\text{η}}$ ομάδα	

Περιοδικού πίνακα), οι αλκαλικές γαίες (2^η ομάδα Περιοδικού πίνακα) και τα στοιχεία Al, Ga, Ge, In και Sn δίνονται με γκρι χρώμα (συνιστούν τα μέταλλα των κυρίων ομάδων). Τα μεταλλοειδή με άσπρο και τα αλογόνα, το H και το He με σκούρο γκρι 46

Εικόνα 2.9.2.1: "Ηλεκτροστεreoχημική" (ηλεκτρονιακή και στεreoχημική) σταθεροποίηση νανοσωματιδίων μετάλλων μέσω αναγωγής ενός χλωριούχου άλατος του μετάλλου παρουσία τεταρτοταγών αλκυλαμμωνιακών κατιόντων. Τα ανιόντα του αλογόνου προσδίδουν ηλεκτρονιακή σταθερότητα και τα αμμωνιακά κατιόντα στεreoχημική. Ωστόσο, τα ανιόντα συμμετέχουν κι αυτά ως ένα βαθμό στη στεreoχημική σταθεροποίηση, εφόσον βρίσκονται σε άμεση αλληλεπίδραση με τα σωματίδια. Π.χ. για τα IrNPs (νανοσωματίδια ιριδίου) η στεreoχημική σταθερότητα μεταβάλλεται κατά τη σειρά: πολυοξομεθαλικά> κιτρικά> πολυακρυλικά~χλωρίδια 51

Εικόνα 2.9.2.2: Ενδεικτικές μορφολογίες διμεταλλικών νανοσωματιδίων 51

Εικόνα 4.1.2.1: Δομές των υδατοδιαλυτών υποκαταστατών: αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ [ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)], μετά νατρίου άλας του αιθυλενοδιάμινοτετραοξικού οξέος [ethylenediaminetetraacetic acid tetrasodium salt (EDTANa₄)], μετά νατρίου άλας της meso-τετρα(σουλφονοφαινυλο) πορφυρίνης [meso-tetra(sulfonatophenyl)porphine tetrasodium salt (TSTPP)], trans-1,2-διαμινοκυκλοεξανο-N,N,N',N'-τετραοξικό οξύ [trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetracetic acid, (CyDTA)], μετά καλίου άλας του 2,2'-δικυνολινο-4,4'-δικαρβοξυλικού οξέος [2,2'-biquinoline-4,4'-dicarboxylic acid dipotassium salt (BQC)], 2,2'-διπυριδινό-4,4'-δικαρβοξυλικό οξύ [2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid (BPhDCA)], μετά νατρίου άλας της σουλφουρωμένης βαθοφενανθρολίνης [bathophenanthrolinedisulfonic disodium salt (BPhDS)], μετά νατρίου άλας της σουλφορωμένης βαθοκουπροΐνης [bathocuproinedisulfonic acid disodium salt (BCDS)], μετά νατρίου άλας του διαιθυλοτριαμινοπενταοξικού οξέος [diethylenetriaminopentaacetic acid pentasodium salt (DTPANa₅)], μετά νατρίου άλας του νιτριλοτριοξικού οξέος [nitrilotriacetic acid trisodium salt (NTANa₃)], 2,6-πυριδινοδικαρβοξυλικό οξύ [2,6-pyridinedicarboxylic acid (2,6-PyDCA)], 6,6'-διθειοδινικοτινικό οξύ [6,6'-

dithiodinicotinic acid (DThNA)] και 4,4'-διθειοδιβουτυρικό οξύ [4,4'-dithiodibutyric acid (DThBA)] 70

Εικόνα 4.1.7.1: Δομές των επιφανειοδραστικών ουσιών και πολυμερών: δωδεκυλο σουλφονικό νάτριο [dodecyl sodium sulfate, SDS], πολυοξοαιθυλιωμένος (23) λαουρικός αιθέρας [polyoxyethylene (23) lauryl ether, $(C_2H_4O)_{20}C_{18}H_{57}OH$, Brij-35] πολυοξοαιθυλιωμένος (20) στεατικός αιθέρας [polyoxyethylene (20) stearyl ether, $(C_2H_4O)_{23}C_{12}H_{25}OH$, Brij-78], χλωριούχο δεκαεξυλο τριμεθυλο αμμώνιο [hexadecyl(cetyl)trimethyl ammonium chloride, CTAC], χλωριούχο δωδέκυλο τριμεθυλο αμμώνιο [dodecyltrimethylammonium chloride, DTAC], χλωριούχο οκτυλο τριμεθυλο αμμώνιο [octyltrimethylammonium chloride, OTAC], χλωριούχο τετρα-N-βουτυλαμμώνιο $[Bu_4N^+Cl^-]$, πολυ(ακρυλικό οξύ) [poly(acrylic acid), PAA], πολυ(γαλακτικό οξύ) [poly(lactic acid), PLA], πολυαιθυλενογλυκόλη [poly(ethylene glycol), PEG] 77

Εικόνα 4.1.11.1: Χρωματογράφημα του αρχικού μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου(πριν την αντίδραση) στο οποίο έχει προστεθεί εσωτερικό πρότυπο (δεκαεπτανοϊκός μεθυλεστέρας, μπλε χρώμα), όπου διακρίνονται οι λιπαροί μεθυλεστέρες (fatty methyl esters, FME, μαύρο χρώμα) από τους οποίους αποτελείται 82

Εικόνα 4.1.11.2: Χρωματογράφημα του τελικού μίγματος της αντίδρασης (στο οποίο έχει προστεθεί εσωτερικό πρότυπο δεκαεπτανοϊκού μεθυλεστέρα). Διακρίνονται οι μεθυλεστέρες φοινικικού πυρηνελαίου (fatty methyl esters, FME, μαύρο χρώμα), το κύριο προϊόν των λιπαρών αλκοολών (fatty alcohols, FA, πράσινο χρώμα), τα αλκάνια (alkanes, RH, κόκκινο χρώμα), οι κηρωειδείς εστέρες (wax esters, WE, πορτοκαλί χρώμα) και το δωδεκανοϊκό οξύ (acid, Acid, καφέ χρώμα). Το εσωτερικό πρότυπο έχει μπλε βέλος..... 82

Εικόνα 4.2.2.1: Δομές των υδατοδιαλυτών πολυμερικών σταθεροποιητών: πολυ(αιθυλενιμίνη) [poly(ethyleneimine) (PEI)], πολυ(αιθυλενιμίνη) διακλαδισμένη [poly(ethyleneimine) branched (PEIB)], πολυ(ακρυλικό οξύ) [poly(acrylic acid) (PAA)], πολυ(μετά νατρίου άλας του ακρυλικού οξέος) [poly(acrylic acid sodium salt) (PAAS)], πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη) [poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP)], πολυαιθυλενογλυκόλη [polyethylene glycol (PEG)],

πολυπροπυλενογλυκόλη [polypropylene glycol (PPG)], πολυ(βινυλική αλκοόλη) [poly(vinyl alcohol) (PVA)], πολυ(4-βινυλοπυριδίνη) [poly(4-vinylpyridine) (P4VP)], πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) [poly(2-vinylpyridine) (P2VP)], πολυπυρρόλη [polypyrrole (PPy·HX)], πολυ(γαλακτικό οξύ) [poly(lactic acid) (PLA)], πολυ(4-μετά νατρίου άλας του στυρενοσουλφονικού οξέος) [poly(4-styrenesulfonic acid sodium salt) (P4SS)], πολυ(μετά νατρίου άλας του ανεθολσουλφονικού οξέος) [poly(anetholesulfonic acid sodium salt) (PAS)], πολυ(υδροχλωρική αλλυλαμίνη) [poly(allylamine hydrochloride) (PAM·HCl)], πολυ(2-ακρυλαμιδο-2-μεθυλο-1-προπανοσουλφονικό οξύ) [poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAAPSA)], πολυ(ακρυλαμίδιο-co-χλωριούχο διαλλυλοδιμεθυλοαμμώνιο) [poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) (PAADMA)]..... 87

Εικόνα 4.3.1: Οργανικοί υποκαταστάτες: τρις (2-πυριδιλο) φωσφίνη [tris-(2-pyridyl) phosphine, T2PyP], τρις (3-πυριδιλο) φωσφίνη [tris-(3-pyridyl) phosphine, T3PyP], εξασουλφονικός ο-φαινυλεν διφωσφίτης (hexa sulfonate o-phenylen diphosphite, HSPDP), 1,3,5-τριαζα-7-φωσφοαδαμαντάνιο (1.3.5-triaza-7-phosphaadamantane, PTA)..... 118

Εικόνα 4.4.2.1: Η χημική εξίσωση της σύνθεσης της τρι (3-πυριδιλο) φωσφίνης..... 120

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1.1.1: Συνοπτική σύγκριση της ομογενούς με την ετερογενή κατάλυση	26
Πίνακας 2.2.1.1: Πλεονεκτήματα χρήσης νερού στα υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα έναντι των οργανικών διαλυτών, των υπερκρίσιμων ρευστών, των ιοντικών υγρών και των φθοριωμένων συστημάτων	32
Πίνακας 2.4.1: Η σύσταση διαφόρων ελαίων σε λιπαρά οξέα	34
Πίνακας 2.8.1.1: Οι επικρατούσες απόψεις για τα μέταλλα μετάπτωσης και τα μέταλλα των κυρίων ομάδων	46
Πίνακας 3.2.1: Οι συντελεστές απόκρισης (R_f) για τις ενώσεις που υπάρχουν στο τελικό μείγμα της αντίδρασης	64
Πίνακας 3.2.1.1: Σύσταση του μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου	66
Πίνακας 4.1.1.1: Επίδραση του μοριακού λόγου EDTA/Ca στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά σύμπλοκα του Ca σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	69
Πίνακας 4.1.2.1: Επίδραση του υδατοδιαλυτού υποκαταστάτη στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από τα υδατοδιαλυτά πρόδρομα καταλυτικά συστήματα $Ba(OAc)_2$ και $Ba(OAc)_2/Gd(NO_3)_3 \cdot H_2O$ σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	71
Πίνακας 4.1.3.1: Επίδραση της συγκέντρωσης Ca στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες όταν καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά σύμπλοκα του Ca σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.....	72
Πίνακας 4.1.4.1: Επίδραση του λόγου των όγκων οργανικής/υδατικής φάσης στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά πρόδρομα καταλυτικά συστήματα $Ba(OAc)_2$ σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	72

Πίνακας 4.1.5.1: Επίδραση του μετάλλου στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά πρόδρομα καταλυτικά συστήματα των μετάλλων των κυρίων ομάδων και των λανθανιδών σε υδατικά/ οργανικά διφασικά συστήματα	75
Πίνακας 4.1.6.1: Επίδραση της θερμοκρασίας στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από το υδατοδιαλυτό πρόδρομο καταλυτικό σύστημα $Ba(OAc)_2$ σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	76
Πίνακας 4.1.7.1: Επίδραση διαφόρων επιφανειοδραστικών ουσιών, αμφίφιλων, πολυμερών και όγκου οργανικής φάσης στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από το υδατοδιαλυτό πρόδρομο καταλυτικό σύστημα $Ba(OAc)_2$ σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	78
Πίνακας 4.1.8.1: Επίδραση του μετάλλου στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά πρόδρομα καταλυτικά συστήματα λανθανιδίου και λανθανιδών σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	79
Πίνακας 4.1.9.1: Επίδραση του μοριακού λόγου $M1/M2$ στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από μίγματα υδατοδιαλυτών πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων μετάλλων των κυρίων ομάδων σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	80
Πίνακας 4.1.10.1: Επίδραση του μοριακού λόγου Ba/Gd στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από μίγμα υδατοδιαλυτών πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων $Ba(OAc)_2$ και $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	80
Πίνακας 4.1.11.1: Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από το υδατοδιαλυτό πρόδρομο καταλυτικό σύστημα $Ba(OAc)_2$ σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	81
Πίνακας 4.1.11.2: Επίδραση του χρόνου στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από μίγμα υδατοδιαλυτών πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων $Ba(OAc)_2$ και	

Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O με μοριακό λόγο 1/1 σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	81
Πίνακας 4.1.12.1: Υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου (fatty acid methyl esters, FAME) προς αλκοόλες, καταλυόμενη από σύμπλοκα των μετάλλων των κυρίων ομάδων σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα, όπου οι αλκοόλες και τα παραπροϊόντα βρίσκονται σε ίχνη.....	83
Πίνακας 4.2.1.1: Επίδραση της θερμοκρασίας και της φύσης του μετάλλου μετάπτωσης στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από νανοσωματίδια ρουθηνίου και χρυσού σταθεροποιημένα με PEIB σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	86
Πίνακας 4.2.2.1: Επίδραση των διαφόρων υδατοδιαλυτών σταθεροποιητών στην καταλυόμενη από νανοσωματίδια Ru υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	88
Πίνακας 4.2.3.1: Επίδραση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του υδρογόνου στην καταλυόμενη από νανοσωματίδια Ru/PEI υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	90
Πίνακας 4.2.4.1: Επίδραση του μοριακού λόγου PEI/Ru στην καταλυτική υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	91
Πίνακας 4.2.4.2: Επίδραση του μοριακού λόγου PEI/Ru στην καταλυτική υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	91
Πίνακας 4.2.5.1: Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από νανοσωματίδια Ru σταθεροποιημένα με PEI σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	92
Πίνακας 4.2.6.1: Επίδραση του μοριακού λόγου Ru/M στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από	

διμεταλλικά νανοσωματίδια Ru/M σταθεροποιημένα με PEI σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	93
Πίνακας 4.2.6.2: Επίδραση του μοριακού λόγου Ru/M στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από διμεταλλικά νανοσωματίδια Ru/M σταθεροποιημένα με PEI σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	94
Πίνακας 4.2.7.1: Επίδραση του μοριακού λόγου Ru/Ni στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από διμεταλλικά νανοσωματίδια Ru/Ni σταθεροποιημένα με PEI σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	95
Πίνακας 4.2.8.1: Επίδραση του μοριακού λόγου Ru/M ₁ /M ₂ στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από τριμεταλλικά νανοσωματίδια Ru/ M ₁ /M ₂ σταθεροποιημένα με PEI σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα	96
Πίνακας 4.2.9.1: Επίδραση του μετάλλου στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από διμεταλλικά νανοσωματίδια Ru/M σταθεροποιημένα με PEI σε οργανικά/υδατικά διφασικά συστήματα	97
Πίνακας 4.2.10.1: Υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου (fatty acid methyl esters, FAME) προς αλκοόλες καταλυόμενη από νανοσωματίδια μετάλλων μετάπτωσης σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα, όπου οι αλκοόλες και τα παραπροϊόντα βρίσκονται σε ίχνη	98
Πίνακας 4.2.10.2: Υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου (fatty acid methyl esters, FAME) προς τις αντίστοιχες αλκοόλες καταλυόμενη από νανοσωματίδια Ru σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα, όπου η μετατροπή ήταν μικρότερη του 2.5%	104
Πίνακας 4.2.10.3: Υδρογονόλυση μεθυλεστέρων (fatty acid methyl esters, FAME) προς αλκοόλες καταλυόμενη από νανοσωματίδια μετάλλων μετάπτωσης σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα, όπου η μετατροπή ήταν μεγαλύτερη του 2.5%	110

Πίνακας 4.3.1: Υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου (fatty acid methyl esters, FAME) προς αλκοόλες αλκοόλες με σύμπλοκα του ρουθηνίου σε οργανικά μονοφασικά συστήματα, όπου οι αλκοόλες και τα παραπροϊόντα βρίσκονται σε ίχνη	119
Πίνακας 4.3.2: Υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες με σύμπλοκα Ru σε οργανικά μονοφασικά συστήματα με διφασική ανάκτηση του καταλύτη.....	120
Πίνακας 1: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων	124
Πίνακας 2: Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους	126

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τα πειράματα που παρατίθενται στο πειραματικό μέρος της παρούσας διατριβής περατώθηκαν στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Το υπόστρωμα των πειραμάτων, το μείγμα μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου, αποτελεί ευγενική προσφορά της εταιρείας Cognis GmbH, η οποία χρηματοδότησε και αυτή την εργασία. Η εμπορική ονομασία του είναι Edenor PK 12-18®. Το φάσμα P^{31} -NMR, που έγινε για τον προσδιορισμό της καθαρότητας της τρι (3-πυριδιλο) φωσφίνης, πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο της Οργανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, το οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω για την ευγενική εξυπηρέτηση.

Ακόμα, σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον αναπληρωτή καθηγητή Γ. Παπαδογιαννάκη για τη βοήθειά του στη διαξαγωγή των πειραμάτων, την ανάλυση και τον σχολιασμό διαφόρων πειραματικών δεδομένων και τις παρατηρήσεις του πάνω στη δομή και στο περιεχόμενο της εργασίας. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Α. Μπουριάζο για τις χρήσιμες υποδείξεις του σε όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων και την οικογένειά μου για την στήριξή της.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η υδρογονόλυση αλειφατικών ανανεώσιμων λιπαρών εστέρων προς λιπαρές αλκοόλες αποκτά συνεχές ενδιαφέρον, επειδή τα αποθέματα πετρελαίου είναι περιορισμένα. Η επιστημονική κοινότητα κινείται προς αυτή την κατεύθυνση ήδη από το 1930 χωρίς όμως να έχει καταφέρει να βρει κάποια ομογενή καταλυτική διεργασία υδρογονόλυσης πέρα από την ετερογενή διεργασία με καταλυτικά συστήματα $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Να σημειωθεί ότι στο πεδίο της ομογενούς κατάλυσης δεν έχει αναπτυχθεί ακόμα καμία τέτοια αντίδραση που να μπορεί να μεταβεί σε βιομηχανική κλίμακα. Κάποιες προσπάθειες έχουν γίνει μόνο σε μονοφασικά οργανικά συστήματα στην υδρογόνωση ενεργοποιημένων εστέρων. Σε διφασικά υδατικά/οργανικά συστήματα δεν υπάρχει κάποια εργασία.

Από την άλλη, τη δεκαετία που πέρασε και αυτή που διανύουμε τα μέταλλα των κυρίων ομάδων ξεπροβάλλουν ως ομογενείς καταλύτες σε διάφορες αντιδράσεις, όπως πολυμερισμό, υδροαμίνωση, υδροπυριτίωση και υδρογονώσεις ολεφινών. Η ασυναγώνιστα χαμηλή τιμή τους, η υψηλή φυσική αφθονία τους και η μη τοξικότητα που παρουσιάζουν συνιστούν ιδιότητες ιδανικών καταλυτών. Επιπλέον, η υψηλή διαλυτότητα που έχουν στο νερό τα καθιστά κατάλληλα για χρήση σε υδατικά διφασικά συστήματα. Καταλυτικά συστήματα μετάλλων μετάπτωσης, στα οποία δίδεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον κυρίως από την προηγούμενη δεκαετία και έχουν εξαιρετικά ανέλπιστα υψηλή δραστηριότητα, όπως και τα σύμπλοκα των μετάλλων των κυρίων ομάδων, είναι τα νανοσωματίδια. Η φύση αυτών, όμως, δεν είναι καθαρά ομογενής και η τιμή τους είναι κατά πολύ υψηλότερη αυτής των μετάλλων των κυρίων ομάδων.

Λαμβάνοντας, λοιπόν, υπόψη τις μέχρι τώρα ερευνητικές προσπάθειες, η παρούσα εργασία έχει ως στόχο την υδρογονόλυση λιπαρών μεθυλεστέρων προς αλκοόλες, με οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον διεργασίες. Σε αυτά τα πλαίσια θα χρησιμοποιηθούν καταλυτικά συστήματα στοιχείων των κυρίων ομάδων και νανοσωματίδια των μετάλλων μετάπτωσης σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα και σύμπλοκα ρουθηνίου με

υποκαταστάτες φωσφινών και φωσφιτών σε μονοφασικά οργανικά συστήματα.

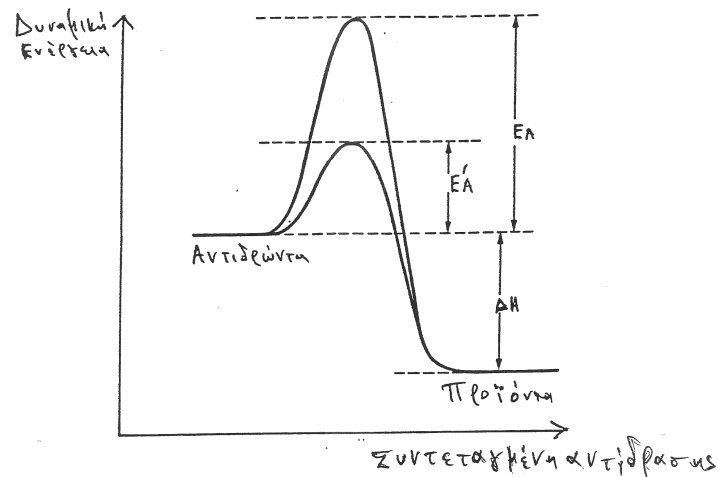
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Γενικά για την κατάλυση

Ο κύριος λόγος που πραγματοποιούμε χημικές αντιδράσεις είναι γιατί μας δίνουν τη δυνατότητα να μετατρέψουμε ουσίες που βρίσκονται σε αφθονία προς χρήσιμα προϊόντα. Όταν αυτό επιτευχθεί με έναν οικονομικό τρόπο η αντίδραση που συντελείται σε βιομηχανική κλίμακα (ή και μία ολόκληρη σειρά από αντιδράσεις μαζί με τις απαραίτητες φυσικές διεργασίες) ονομάζεται χημική διεργασία. Σήμερα, το 80% - 90 % της βιομηχανικής κλίμακας παραγωγής χημικών προϊόντων, φαρμακευτικών υλών και υλικών όπως επίσης το 100% όλων των υγρών καυσίμων συντελείται με καταλυτικές διεργασίες. Σύμφωνα με μία έκθεση του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ) περίπου το 30% - 40% του Ακαθάριστου Εγχώριου Προϊόντος (ΑΕΠ) των ανεπτυγμένων κρατών παράγεται με τη βοήθεια καταλυτικών συστημάτων. Το φάσμα της κατάλυσης είναι ευρύτατο και απλώνεται στον τομέα της ενέργειας, διατροφής, παραγωγής βιομηχανικών χημικών ουσιών μεγάλης κλίμακας, προστιθέμενης αξίας, φαρμακευτικών υλών, εξειδικευμένων χημικών, στα νέα υλικά, την πληροφορική, βιοϊατρική, και βιοτεχνολογία όπως επίσης και στην καταπολέμηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Αποτελεί δε το θεμέλιο λίθο της Πράσινης – Βιώσιμης Χημείας για την πρόληψη – προστασία του περιβάλλοντος [1].

Καταλύτες ονομάζονται τα σώματα που με την παρουσία τους σε μικρή ποσότητα αυξάνουν την ταχύτητα μίας αντίδρασης, ενώ στο τέλος της παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητα, τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά. Οι καταλύτες αυξάνουν την ταχύτητα μίας αντίδρασης γιατί επεμβαίνουν στο μηχανισμό της με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργηθεί μία νέα πορεία, με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Ο καταλύτης δηλαδή μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1.1 [1].



Εικόνα 2.1.1: Ενεργειακό διάγραμμα μιας εξώθερμης αντίδρασης που δείχνει τη χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης E'_A της καταλυτικής αντίδρασης σε σύγκριση με την E_A όταν δεν υπάρχει καταλύτης (καθαρά θερμικό σύστημα).

Σύμφωνα με την επικρατέστερη θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων, η αργή αντίδραση της μορφής: $A + B \rightarrow AB$

παρουσία καταλύτη ακολουθεί ένα άλλο μηχανισμό δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο ο καταλύτης (K) δημιουργεί ένα ενδιάμεσο προϊόν AK, ενώ στο δεύτερο δημιουργείται το τελικό προϊόν AB και ο καταλύτης αναγεννάται. Δηλαδή:

Απουσία καταλύτη: $A + B \rightarrow AB$ (αργή αντίδραση)

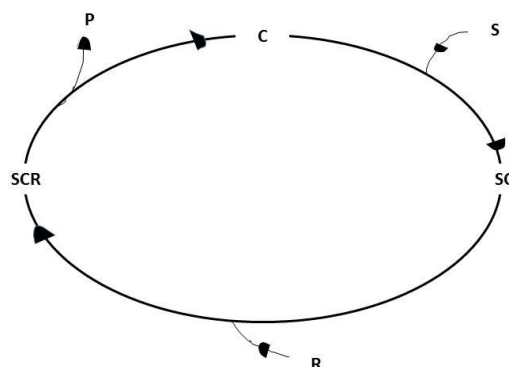
Παρουσία καταλύτη: $A + K \rightarrow AK$ (γρήγορη αντίδραση) 1^ο στάδιο

$AK + B \rightarrow AB + K$ (γρήγορη αντίδραση) 2^ο στάδιο

Συνολική αντίδραση: $A + B \rightarrow AB$

Παρατηρούμε ότι ούτε ο καταλύτης, ούτε το ενδιάμεσο προϊόν AK

εμφανίζονται στη χημική εξίσωση της συνολικής αντίδρασης [1].



Εικόνα 2.1.2: Ένας απλός καταλυτικός κύκλος, όπου C ο καταλύτης, S το υπόστρωμα της αντίδρασης, R ένα αντιδραστήριο, SC και SCR ενδιάμεσες ενώσεις του καταλύτη με τα αντιδρώντα και P το προϊόν της αντίδρασης [1].

2.1.1 Βασικές έννοιες της κατάλυσης

Στην ομογενή κατάλυση το καταλυτικό σύστημα, τα αντιδρώντα (ή ένα από αυτά) και ο διαλύτης (εάν υπάρχει) βρίσκονται σε μία φάση, συνήθως στην υγρή, χωρίς να αποκλείονται περιπτώσεις όπου ένα ή περισσότερα αντιδραστήρια να βρίσκονται στην αέρια φάση (τουλάχιστον όμως ένα βρίσκεται στην κύρια φάση) [1].

Στην ετερογενή κατάλυση έχουμε περισσότερες από μία φάσεις όπου χρησιμοποιούνται συνήθως στερεοί καταλύτες και τα αντιδραστήρια (με τους διαλύτες) βρίσκονται στην υγρή, στην αέρια ή υγρή με αέρια φάση.

Στην ενζυματική κατάλυση τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες μπορεί να είναι σε μία φάση με το διαλύτη και τις αντιδρώσες ουσίες ή και σε διαφορετικές φάσεις, όπως π.χ. ως ακινητοποιημένοι καταλύτες.

Σήμερα, το 80% περίπου της βιομηχανικής κατάλυσης υπολογίζεται ότι συντελείται με ετερογενή και μόνο το 20% με ομογενή καταλυτικά συστήματα. [2]. Τα βασικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ομογενούς και της ετερογενούς κατάλυσης συνοψίζονται στον πίνακα 2.1.1.1.[1,2].

Πίνακας 2.1.1.1: Συνοπτική σύγκριση της ομογενούς με την ετερογενή κατάλυση.

Κριτήρια	Κατάλυση	
	Ομογενής	Ετερογενής
Δραστικότητα	Υψηλή (άτομα μετάλλων προσιτά)	Μεταβλητή (μόνο άτομα επιφάνειας και εσοχών, δεν υπάρχει δυνατότητα τροποποίησης της σφαίρας σύνταξης του μετάλλου)
Εκλεκτικότητα	Υψηλή	Μεταβλητή (συχνά με προβλήματα)
Συνθήκες αντίδρασης	Ήπιες (50 – 200 °C)	Δραστικές (συχνά > 250 °C)
Μελέτη μηχανισμού	Εύκολη διαφόρων τεχνικών προσδιορισμού δομής μορίων	Δύσκολη
Ασύμμετρη σύνθεση (υψηλή περίσσεια εναντιομερούς)	Σχετικά εύκολη	Δύσκολη (συνήθως παίρνουμε ρακεμικό μίγμα)
Προβλήματα διάχυσης	Κανένα	Μπορεί να είναι καθοριστικά
Αντίσταση στα δηλητήρια καταλυτών	Μεγάλη	Μικρή

Αναπαραγωγιμότητα	Εύκολη	Δύσκολη
Ανάκτηση του καταλύτη	Πολύπλοκη	Εύκολη
Τροποποίηση ιδιοτήτων του καταλύτη	Εύκολη	Δύσκολη
Χρόνος ζωής του καταλύτη	Μεταβλητός	Μακρύς

Παρατηρούμε ότι χαρακτηριστικά γνωρίσματα των ομογενών καταλυτικών συστημάτων είναι η υψηλότερη δραστικότητα και εκλεκτικότητα τους υπό ήπιες συνθήκες σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ετερογενή (στην ίδια περιεκτικότητα μετάλλου), επειδή στο ομογενές σύστημα έχουμε τη δυνατότητα της διαμόρφωσης και τροποποίησης της σφαίρας σύνταξης του καταλύτη. Ένας άλλος λόγος που οι ομογενείς καταλύτες έχουν υψηλότερη δραστικότητα είναι ότι όλα τα ενεργά κέντρα του ομογενούς καταλύτη είναι προσιτά και μπορούν να λάβουν μέρος στην κατάλυση ενώ στους ετερογενείς καταλύτες μόνο τα άτομα της επιφάνειας του μετάλλου είναι προσιτά και ο έλεγχος που μπορεί να ασκηθεί στη δομή και τη σύνθεση των ετερογενών καταλυτικών κέντρων είναι πολύ περιορισμένος. Από την άλλη, η τροποποίηση της σφαίρας σύνταξης ενός ομογενούς καταλυτικού συμπλόκου μπορεί να γίνει με ρύθμιση των ηλεκτρονιακών και στερεοχημικών παραμέτρων των υποκαταστατών. Οι πιο γνωστοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανική κατάλυση είναι συστήματα που βασίζονται στο φωσφόρο όπως οι τριτοταγείς φωσφίνες [π.χ. PPh_3 , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_3$, PR_3], χηλικές διφωσφίνες [π.χ. χειρομορφικές διφωσφίνες, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$] και τριτοταγείς φωσφίτες. Η δυνατότητα διαμόρφωσης των στερεοχημικών παραμέτρων των ομογενών καταλυτών έχει πλεονεκτήματα και σε άλλους τομείς, όπως π.χ. της ασύμμετρης σύνθεσης, όπου σημειώνονται υψηλές περίσσειες εναντιομερών (enantiomeric excess, $\%ee = ([R] - [S]) / ([R] + [S]) * 100$, όπου $[R]$ και $[S]$ είναι οι συγκεντρώσεις των αντίστοιχων εναντιομερών). Ωστόσο, η ομογενής κατάλυση παρουσιάζει ένα μεγάλο μειονέκτημα σε σχέση με την ετερογενή: τον πολύπλοκο διαχωρισμό του ομογενούς καταλύτη από τα προϊόντα της αντίδρασης και την ποσοτική ανάκτηση και ανακύκλωσή του σε ενεργό μορφή. Η κατάλυση σε υδατικά/ οργανικά διφασικά συστήματα με χρήση υδατοδιαλυτών καταλυτικών συμπλόκων στοιχείων μετάπτωσης είναι η μόνη μέθοδος ετερογενοποίησης ομογενών καταλυτών (με την έννοια ότι ο φορέας είναι ρευστός) που έχει βρει βιομηχανική εφαρμογή και συνδυάζει τα

προτερήματα της ομογενούς κατάλυσης με το μεγάλο πλεονέκτημα της ετερογενούς κατάλυσης, δηλαδή την εύκολη ανάκτηση και ανακύκλωση του καταλύτη που επιτυγχάνεται στο διφασικό σύστημα με ένα απλό διαχωρισμό των δύο φάσεων. Παράλληλα έχουν αναπτυχθεί και άλλες μέθοδοι, όπως θα δούμε στο σχετικό κεφάλαιο.

Τι εννοούμε όμως λέγοντας καταλυτική εκλεκτικότητα και καταλυτική δραστηριότητα; Πώς μπορούμε να ποσοτικοποιήσουμε αυτές τις δύο έννοιες; Ένας καταλύτης μπορεί να αλλάξει την ταχύτητα μίας αντίδρασης που σχηματίζει το προϊόν όπως και τις ταχύτητες των αντιδράσεων που δίνουν τα παραπροϊόντα. Τότε αυτός ο συγκεκριμένος καταλύτης παραμένει εκλεκτικός, όταν αλλάζει τις σχετικές ταχύτητες των αντιδράσεων σύμφωνα με την αναλογία που απαιτείται για σχηματισμό σε υψηλό ποσοστό του επιθυμητού προϊόντος [1]. Ο καλύτερος και απλούστερος τρόπος εκτίμησης της δραστηριότητας ενός καταλύτη σήμερα είναι η έννοια της συχνότητας επανάληψης του καταλυτικού κύκλου TOF (turnover frequency, αριθμός επανάληψης καταλυτικού κύκλου), που χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανική κατάλυση. TOF είναι ο αριθμός που δηλώνει πόσες φορές πραγματοποιείται η συνολική καταλυτική αντίδραση ανά ενεργό κέντρο του καταλύτη στη μονάδα του χρόνου υπό καθορισμένες συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση, συγκέντρωση του καταλύτη, αναλογία αντιδρώντων, ποσοστό μετατροπής, κ.λπ.), δηλαδή:

$$\text{TOF} = \frac{\text{αριθμός μορίων ενός προϊόντος}}{(\text{αριθμός ενεργών κέντρων του καταλύτη}) \cdot (\text{μονάδα χρόνου})}$$

Όσο μεγαλύτερο το TOF τόσο πιο δραστήριος είναι ο καταλύτης. Εάν από τον παρανομαστή αφαιρεθεί η παράμετρος του χρόνου προκύπτει η έννοια του TON (turnover number, αριθμός επανάληψης καταλυτικού κύκλου). Άλλοι, λιγότερο κατάλληλοι, τρόποι για την εκτίμηση της δραστηριότητας είναι η ταχύτητας της αντίδρασης (εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία), η σταθερά ταχύτητας (εξαρτάται όμως από τις συνθήκες της αντίδρασης) και η ενέργεια ενεργοποίησης (που όμως στις καταλυτικές αντιδράσεις είναι η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης, επειδή η συγκέντρωση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη εξαρτάται από τη θερμοκρασία). Στη βιομηχανική κατάλυση χρησιμοποιείται συχνά και η έννοια space-time-yield, που είναι η απόδοση του καταλύτη, και ορίζεται ως η ποσότητα ενός

προϊόντος σε kg, ανά λίτρο καταλύτη ανά ώρα ($\text{kg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Ένας άλλος τρόπος εκτίμησης της δραστικότητας ενός καταλυτικού συστήματος είναι η θερμοκρασία που απαιτείται για να επιτευχθεί μία ορισμένη τιμή μετατροπής του υποστρώματος όπως και το ποσοστό μετατροπής που επιτυγχάνεται σε μία ορισμένη θερμοκρασία κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες.

2.2 Διφασικά ομογενή καταλυτικά συστήματα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι ομογενείς καταλύτες πλεονεκτούν σε αρκετά σημεία έναντι των αντίστοιχων ετερογενών. Παρά αυτά τα πλεονεκτήματα, πολλά ομογενή καταλυτικά συστήματα δεν έχουν βρει βιομηχανική εφαρμογή εξαιτίας της πολύπλοκης ανάκτησης του καταλύτη από το μίγμα της αντίδρασης. Αρκετοί καταλύτες, που θα μπορούσαν να διαχωριστούν με απόσταξη, όταν διαχωρίζονται με αυτή τη μέθοδο διασπώνται. Αυτό συμβαίνει επειδή στην απόσταξη απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες και οι περισσότεροι ομογενείς καταλύτες αποσυντίθενται σε θερμοκρασίες ανώτερες των 150 °C. Ακόμα, ο διαχωρισμός μέσω χρωματογραφίας στήλης ή εκχύλισης του αυτούσιου καταλυτικού συστήματος οδηγεί επίσης σε απώλεια του. Επειδή οι καταλύτες είναι ακριβοί αυτή η απώλειά έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους παραγωγής σε βιομηχανική κλίμακα. Αλλά ακόμα κι όταν γίνεται να αποστάξουμε το πτητικό προϊόν κατευθείαν από τον αντιδραστήρα [υδροφορμυλίωση προπενίου προς βουτανάλη με συστήματα Rh / trpts (tris-*meta*-sulphonatophenylphosphine trisodium salt)] με διοχέτευση αερίου χαμηλής πίεσης παρουσιάζονται πάλι προβλήματα. Επειδή οι καταλύτες έχουν σχεδιαστεί για να λειτουργούν υπό υψηλές συνθήκες πίεσης, υφίστανται διάφορες παράπλευρες αντιδράσεις. Για να ξεπεράσουν το πρόβλημα της ανάκτησης του καταλύτη, οι χημικοί και οι μηχανικοί ερευνούν μία σειρά εναλλακτικών μεθόδων. Οι νέες διεργασίες που μελετώνται μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Στην πρώτη ο καταλύτης δεσμεύεται σε κάποιον διαλυτό ή αδιάλυτο φορέα και ο διαχωρισμός γίνεται μέσω διήθησης. Αυτή η μέθοδος αναφέρεται συνήθως ως ετερογενοποίηση της ομογενούς κατάλυσης. Η άλλη κατηγορία περιλαμβάνει το σχεδιασμό του καταλύτη ώστε να διαλυτοποιείται σε ένα μέσο μαζί με το υπόστρωμα και αργότερα υπό κατάλληλες συνθήκες αυτός να καθίσταται αδιάλυτος. Αυτές οι αντιδράσεις περιλαμβάνουν δύο φάσεις και καλούνται διφασικά συστήματα [3].

2.2.1 Υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα

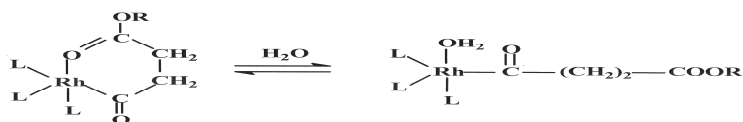
Η ιδέα δύο μη αναμειξιμων υγρών φάσεων προτάθηκε αρχικά από το Manassen το 1972 ο οποίος είπε: «... η χρήση δύο μη αναμειξιμων υγρών φάσεων, όπου η μία θα περιέχει τον καταλύτη και η άλλη το υπόστρωμα, θα πρέπει να ερευνηθεί. Οι δύο φάσεις μπορούν να διαχωριστούν με εύκολο τρόπο και μέσω της γαλακτωματοποίησης μπορεί να επιτευχθεί υψηλή διασπορά...» [4].

Αργότερα μετά την ενδιαφέρουσα ανασκόπηση του Bailar το 1974 [5] με τίτλο «Ετερογενοποιώντας ομογενείς καταλύτες» απέκτησε ακόμα περισσότερο ενδιαφέρον. Τον ίδιο χρόνο ο Kuntz της Rhone-Poulenc παρασκεύασε το μετά νατρίου άλας της τρισουλφουρωμένης τριφαινυλοφωσφίνης (trpts) και υδροφορμυλίωσε το προπένιο χρησιμοποιώντας τον καταλύτη $\text{RhHCO}(\text{trpts})_3$ σε υδατικό/οργανικό διφασικό σύστημα. Έπειτα, ο Cornilis και οι συνεργάτες του στη Ruhrchemie AG (σήμερα ονομάζεται Hoechst AG Werk Ruhrchemie) ανέπτυξε, έπειτα από περαιτέρω βελτιστοποίηση της σύνθεσης και καθαρότητας του trpts , βιομηχανική διεργασία για την υδροφορμυλίωση του προπενίου σε διφασικό σύστημα. Ακόμα, έχουν γίνει προσπάθειες υδροφορμυλίωσης μεσαίου μοριακού βάρους ολεφινών σε υδατικά διφασικά συστήματα και από την Union Carbide με διάφορα διαλυτικά μέσα π.χ. PEG (Polyethyleneglycole, πολυαιθυλενογλυκόλη) ή NMP (N-methyl pyrrolidone, μεθυλο πυρρολιδόνη) αλλά ακόμα βρίσκονται σε ημιπilotική κλίμακα παραγωγής [6]. Η διεργασία των Ruhrchemie και Rhone-Poulenc (RCH/RP) αποτελεί ορόσημο στο πεδίο της οργανομεταλλικής κατάλυσης στο νερό. Αυτό επειδή μέχρι τότε θεωρούνταν ότι κατάλυση στο νερό ήταν αδύνατο να γίνει, εφόσον εκ πρώτης όψεως, η ιδέα να γίνουν οργανομεταλλικές αντιδράσεις στο νερό φαίνεται περίεργη, επειδή αντιβαίνει με το στερεότυπο βάσει του οποίου οι περισσότερες οργανομεταλλικές ενώσεις αντιδρούν εύκολα με ίχνη αέρα και υγρασίας και αποσυντίθενται παρουσία ύδατος.

Ωστόσο υπάρχουν αρκετές καταλυτικές αντιδράσεις όπου το νερό δρα κάθε άλλο παρά εις βάρος της δραστηρότητας του καταλυτικού συστήματος. Πρώτο παράδειγμα μπορεί να θεωρηθεί η βιομηχανική διεργασία των RCH/RP για την υδροφορμυλίωση του προπενίου. Η εκλεκτικότητα σε αλδεΐδες φθάνει το 99% και ο λόγος n/i 95/5. Παράλληλα δεν παρατηρούνται αλκοόλες, βαρέα υπολείμματα (προϊόντα αλδολικής συμπύκνωσης) και μυρμηκικά παράγωγα.

Η έκπλυση του ροδίου είναι ελάχιστη. Ο καταλύτης $\text{RhHCO}(\text{trpts})_3$ που βρίσκεται στην υδατική φάση δεν έρχεται σε επαφή με ουσίες της οργανικής φάσης που μπορούν να τον δηλητηριάσουν. Η παρασκευή και ο χειρισμός του trpts δεν παρουσιάζουν κανένα πρόβλημα. Τα προϊόντα υδρόλυσης που συσσωρεύονται πάνω στον καταλύτη διαχωρίζονται έπειτα από μετάγγιση του υδατικού διαλύματος του σε μία διαχωριστική δεξαμενή, μέσω ενός συνδυασμού μεμβρανών και διαδοχικών εκχυλίσεων.

Άλλο παράδειγμα συνιστά η υδροφορμυλίωση του ακρυλικού μεθυλεστέρα προς την αντίστοιχη α-διακλαδισμένη αλδεύδη. Όταν η αντίδραση γίνει με σύμπλοκα Rh/trpts σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα έχουμε $\text{TOF}=545 \text{ h}^{-1}$, ενώ με τα αντίστοιχα Rh/PPh_3 σε οργανικούς διαλύτες έχουμε $\text{TOF}=225 \text{ h}^{-1}$. Αυτό συμβαίνει επειδή το καθοριστικό στάδιο είναι η διάσπαση του σχηματιζόμενου ενδιάμεσου ετεροκυκλικού δακτυλίου και η οξειδωτική προσθήκη του CO , οι οποίες δεν ευνοούνται στους οργανικούς διαλύτες. Παρουσία όμως ύδατος, το σύστημα σταθεροποιείται μέσω δεσμών υδρογόνου, το νερό συμπλέκεται (ελευθερώνοντας τη θέση σύμπλεξης για το CO) και η θέση ισορροπίας μεταφέρεται προς τα δεξιά (εικόνα 2.2.1.1) [6].



Εικόνα 2.2.1.1: Στην υδροφορμυλίωση του ακρυλικού μεθυλεστέρα το νερό παίζει καθοριστικό ρόλο στη διάσπαση του ετεροκυκλικού δακτυλίου [4].

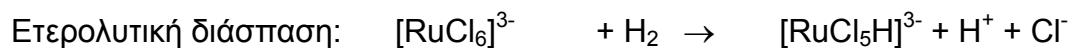
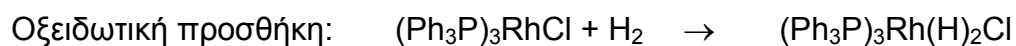
Τέλος, υπάρχει και η καταλυόμενη από Pd καρβονυλίωση των αλκενίων όπου όχι μόνο το νερό αλλά και το χρησιμοποιούμενο trpts υποβοηθούν την αντίδραση. Μία πιθανή εξήγηση για την υψηλή καταλυτική δραστηριότητα του συστήματος Pd/trpts σε σύγκριση με εκείνη του Pd/PPh_3 είναι ότι η χαμηλή βασικότητα του trpts διευκολύνει την πυρηνόφιλη προσβολή του νερού στο άκυλο-σύμπλοκο [6]. Πέρα από την αύξηση της απόδοσης αντιδράσεων που εμπλέκουν ιοντικά ενδιάμεσα ή ρίζες, μέσω σταθεροποίησής των τελευταίων με δεσμούς υδρογόνου, το νερό συγκεντρώνει και μία άλλη σειρά πλεονεκτημάτων (πίνακας 2.2.1.1) [7].

Πίνακας 2.2.1.1: Πλεονεκτήματα χρήσης νερού στα υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα έναντι των οργανικών διαλυτών, των υπερκρίσιμων ρευστών, των ιοντικών υγρών και των φθοριωμένων συστημάτων [7].

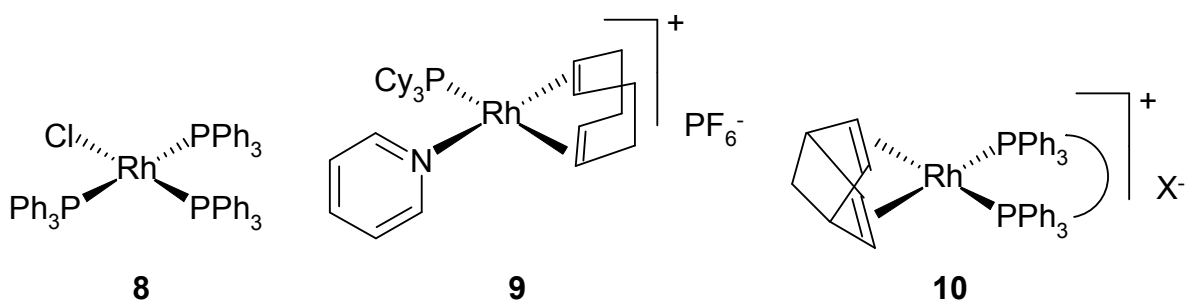
	Πλεονεκτήματα χρήσης νερού στα υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα
1	Πολικό και εύκολα ανακτήσιμο από πολικούς διαλύτες και προϊόντα. Η υψηλή πολικότητά του μπορεί να αυξάνει την καταλυτική δραστηριότητα του συστήματος.
2	Μη αναφλέξιμο, μη τοξικό, φιλικό προς το περιβάλλον
3	Σε αφθονία, χωρίς να χρειάζεται ιδιαίτερη επεξεργασία για να είναι κατάλληλο για χρήση, ώστε να είναι φθηνό.
4	Άοσμο και άχρωμο, ώστε όποια μόλυνση να ανιχνεύεται ευκολότερα (εφόσον δεν προέρχεται από το ίδιο θα προέρχεται από κάποια άλλη ουσία)
5	Σχηματισμός εξαγωνικής δισδιάστατης επιφάνειας και τετραεδρικού τρισδιάστατου μοριακού πλέγματος, τα οποία επηρεάζουν την διαλυτότητα ενώσεων: οι χαστροπικές ενώσεις αυξάνουν την εντροπία μέσω σχάσης δεσμών υδρογόνου.
6	Υψηλή παράμετρος Hildebrand, ως μονάδα διαλυτότητας μη ηλεκτρολυτών σε οργανικούς διαλύτες.
7	Πυκνότητα 1 g/cm^3 , η οποία το διαφοροποιεί από τα οργανικά υποστρώματα (σε αυτή την ιδιότητα στηρίζεται η ανάκτηση του υποστρώματος και του καταλύτη μέσω εκχύλισης και μετάγγισης αντίστοιχα)
8	Υψηλή διηλεκτρική σταθερά.
9	Υψηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλή ειδική θερμοχωρητικότητα και υψηλή ενθαλπία εξαχνώσεως.
10	Χαμηλός δείκτης διάθλασης.
11	Υψηλή διαλυτότητα αερίων σε αυτό, ειδικά του CO_2 .
12	Σχηματισμός υδριτών και επιδιαλυτωμένων σωματιδίων.
13	Διαχέεται εύκολα και έχει μεγάλη τάση σχηματισμού μικυλλίων, ώστε να γίνεται σταθεροποίηση ενώσεων και μέσω προσθέτων.
14	Αμφοτερική συμπεριφορά κατά Bronsted.
15	Επιρεάζει συνήθως ευεργετικά την καταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα.
16	Πολλά στάδια στις κλασσικές διεργασίες καθίστανται περιττά και ο μηχανολογικός εξοπλισμός απλοποιείται, έχοντας ως αποτέλεσμα την σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας και πρώτων υλών. [4]

2.3 Υδρογόνωση

Η ενεργοποίηση του μοριακού υδρογόνου με σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως είναι πολύ γνωστή. Στο μόριο του υδρογόνου, τα δύο άτομα υδρογόνου συνδέονται με ισχυρό ομοιοπολικό δεσμό, που έχει ενέργεια διασπάσεως 103 kcal/mol . Σε αντιδράσεις υδρογόνωσης αλκενίων σε ομοιογενές διάλυμα, το υδρογόνο ενεργοποιείται σύμφωνα με τους επόμενους πιθανούς τρόπους [1]:



Τα οφέλη της ομογενούς υδρογόνωσης είναι κυρίως οι ήπιες συνθήκες αντίδρασης, η υψηλή εκλεκτικότητα και η δυνατότητα κατευθυνόμενης κατάλυσης. Το πρώτο σύμπλοκο που χρησιμοποιήθηκε σαν καταλύτης υδρογόνωσης σε ομοιογενές διάλυμα ήταν ο καταλύτης Wilkinson **8**. Η σειρά αυτών των συμπλόκων καταλύουν την υδρογόνωση των αλκενίων, αλκινίων και άλλων ακόρεστων μορίων στους 25 °C και σε πίεση 1bar. Ο καταλύτης Crabtree **9** και το κατιοντικό σύμπλοκο **10** είναι επίσης ορισμένοι από τους κοινούς καταλύτες υδρογόνωσης.



2.4 Φοινικικό πυρηνέλαιο

Το φοινικικό πυρηνέλαιο είναι ένα βρώσιμο φυτικό έλαιο που προέρχεται από τον πυρήνα του ελαιοφοίνικα *Elaeis guineensis*. Δεν πρέπει να συγχέεται με το φοινικέλαιο που πρόερχεται από τον πολτό του φρούτου του ελαιοφοίνικα. Και τα δύο είναι από τα λίγα έλαια, που περιέχουν υψηλό ποσοστό κορεσμένων φυτικών λιπών. Το φοινικικό πυρηνέλαιο, που είναι ημιστέρεο σε θερμοκρασία δωματίου, έχει μεγαλύτερο ποσοστό κορεσμένων από ότι το κλασσικό φοινικέλαιο [8,9]. Άλλη διαφορά στη σύστασή τους είναι και η υψηλή περιεκτικότητα του πυρηνελαίου σε δωδεκανοϊκό οξύ, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 2.4.1.

Πίνακας 2.4.1: Η σύσταση διαφόρων ελαίων σε λιπαρά οξέα [10].

	Έλαια				
Ονομασία λιπαρού οξέος	Φοινικέλαιο	Φοινικικό πυρηνέλαιο	Καρυδέλαιο	Ηλιέλαιο	Έλαιο της ελαιοκράμβης
Δεκανοϊκό C10	-	0.2	-	-	-
Λαουρικό C12	-	54.5	65.7	-	-
Μυριστικό C14	-	22.8	-	-	-
Παλμιτικό C16:0	42.6	11.0	9.7	6.4	3.5
Παλμιτελαϊκό C16:1	0.3	-	0.1	0.1	-
Στεατικό C18:0	4.4	1.4	3.0	2.9	0.9
Ελαϊκό C18:1	40.5	8.6	6.9	17.7	64.1
Λινελαϊκό C18:2	10.1	1.5	2.2	72.9	22.3
Λοιπά/άγνωστα	1.3	0	-	-	8.2

Το φοινικικό πυρηνέλαιο μαζί με το καρυδέλαιο, εξαιτίας της χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε οξέα με 18 και 16 άτομα άνθρακα, δεν προτιμώνται συνήθως για την παρασκευή βιοντίζελ μέσω μετεστεροποίησης τους. Έτσι, αυτά τα έλαια συνήθως υδρογονώνονται για να παρθούν ως προϊόντα λιπαρές αλκοόλες, που έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών στη βιομηχανία. Αυτές χρησιμοποιούνται κυρίως για την παρασκευή επιφανειοδραστικών ουσιών, οι οποίες συναντώνται ως χημικές ενώσεις, ως απορρυπαντικά, ως πρόσθετα τροφίμων κ.ά.

2.5 Λιπαρές αλκοόλες

Οι λιπαρές αλκοόλες είναι αλειφατικές αλκοόλες που η αλυσίδα τους περιλαμβάνει από 8 έως 22 άτομα άνθρακα. Οι λιπαρές αλκοόλες έχουν συνήθως άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα και μία υδρόξυ ομάδα (-OH) στον τελευταίο άνθρακα. Μερικές είναι ακόρεστες και άλλες διακλαδισμένες. Χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανική χημεία [11,12,13].

2.5.1 Παραγωγή και φυσική αφθονία

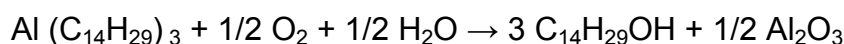
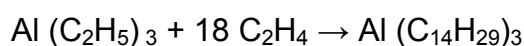
Οι λιπαρές αλκοόλες δεν υπάρχουν σε μεγάλη ποσότητα στη φύση, αλλά ορισμένοι κηροί είναι εστέρες λιπαρών οξέων και λιπαρών αλκοολών (wax esters, κηρώδεις εστέρες). Οι λιπαρές αλκοόλες δεν ήταν διαθέσιμες μέχρι το 1900. Αρχικά παρήχθησαν από την αναγωγή κηρώδων εστέρων με νάτριο μέσω της διεργασίας Bouveault–Blanc. Στη δεκαετία του 1930 η καταλυτική υδρογονόλυση μεταφέρθηκε σε βιομηχανική κλίμακα, για τη μετατροπή εστέρων λιπαρών οξέων, συνήθως ζωικού λίπους, προς αλκοόλες. Μετά τη δεκαετία του 1950, τα πετροχημικά έγιναν μια σημαντική πηγή χημικών προϊόντων, επιτεύχθηκε η αντίδραση της υδροφορμυλίωσης ολεφινών προς αλκοόλες με τη διεργασία της Shell [1] και ο Karl Ziegler ανακάλυψε τον πολυμερισμό του αιθυλενίου. Αυτές οι εξελίξεις άνοιξαν τον δρόμο για την παραγωγή συνθετικών λιπαρών αλκοολών. Οι πηγές λιπαρών αλκοολών δίνονται παρακάτω:

Από φυσικές πηγές

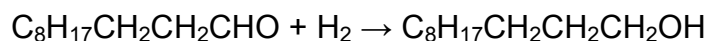
Η συνήθης και ακόμα σημαντική πηγή λιπαρών αλκοολών είναι οι εστέρες των λιπαρών οξέων. Η πρώτη πηγή κηροειδών εστέρων ήταν από φάλαινες. Μια εναλλακτική φυτική πηγή είναι η τζοτζόμπα. Οι τριεστέρες λιπαρών οξέων, γνωστοί ως τριγλυκερίδια, λαμβάνονται από φυτικές και ζωικές πηγές. Αυτοί οι τριεστέρες, υπόκεινται σε μετεστεροποίηση για να δώσουν μεθυλεστέρες, που με τη σειρά τους υδρογονολύονται προς αλκοόλες. Οι ανθρακικές αλυσίδες των εστέρων φυτικής προέλευσης έχουν στα περισσότερα φυτικά έλαια C18 τμήματα ενώ στο φοινικικό πυρηνελαίο και στο καρυδέλαιο κυριαρχεί το λαουρικό σύστημα (C12) των εστέρων, οι οποίοι με υδρογόνωση είναι η κύρια πηγή λιπαρών αλκοολών.

Από πετροχημικά

Λιπαρές αλκοόλες παρασκευάζονται επίσης από πετροχημικά. Στη διεργασία Ziegler, το αιθυλένιο ολιγομερίζεται χρησιμοποιώντας τριαιθυλοαργίλιο και έπειτα οξειδώνεται από τον αέρα. Αυτή η διεργασία δίνει αλκοόλες με άρτιο αριθμό ανθράκων, γνωστές ως αλφόλες:



Εναλλακτικά, το αιθυλένιο μπορεί να ολιγομεριστεί για να δώσει μείγματα αλκενίων, που υδροφορμυλιώνονται με τη διεργασία Shell [1] δίνοντας περιττού αριθμού αλδεΐδες, οι οποίες εν συνεχεία υδρογονώνονται. Για παράδειγμα, από 1-δεκένιο, μέσω υδροφορμυλίωσης παίρνουμε ενδεκανόλη:



Στην διεργασία παραγωγής ανώτερων ολεφινών (Shell higher olefin process, SHOP), η κατανομή του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας στο αρχικό μείγμα των αλκενικών ολιγομερών ρυθμίζεται έτσι ώστε να ταιριάζει καλύτερα με τη ζήτηση της αγοράς. Αυτό γίνεται μέσω μίας ενδιάμεσης αντίδρασης μετάθεσης. Το προκύπτον μίγμα κλασματοποιείται και έπειτα υδροφορμυλιώνεται/υδρογονώνεται.

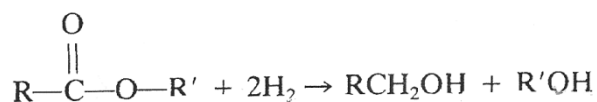
2.5.2 Εφαρμογές

Οι λιπαρές αλκοόλες χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή απορρυπαντικών και επιφανειοδραστικών ουσιών. Π.χ. για την παραγωγή μη ιοντικών επιφανειοδραστικών ουσιών όπως π.χ. $[\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n]$ μετά από τη μετατροπή τους με αιθυλενοξείδιο (ή προπυλενοξείδιο) και επίσης για την παραγωγή ανιοντικών επιφανειοδραστικών ουσιών όπως π.χ. αλκυλοθειικών αλάτων (ROSO_3Na) κατόπιν αντίδρασης των λιπαρών αλκοολών με $\text{SO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$. Είναι επίσης συστατικά καλλυντικών, τροφίμων, καθώς και βιομηχανικών διαλυτών. Εξαιτίας του αμφίφιλου χαρακτήρα τους, οι λιπαρές αλκοόλες συμπεριφέρονται ως μη ιοντικές επιφανειοδραστικές ουσίες. Βρίσκουν εφαρμογές ως γαλακτωματοποιητές και παχυντικά (πρόσθετα που αυξάνουν το ιξώδες) σε καλλυντικά και τρόφιμα.

2.6 Υδρογονόλυση διαφόρων τάξεων εστέρων προς αλκοόλες –

Γενική επισκόπηση

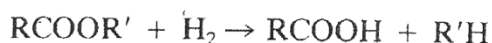
Η υδρογονόλυση εστέρων προς αλκοόλες είναι μία αντίδραση ανάμεσα στους εστέρες και στο υδρογόνο, η οποία οδηγεί στην εκλεκτική διάσπαση του δεσμού που φαίνεται στην εικόνα 2.5.1. παρακάτω [14]:



Εικόνα 2.6.1: Κατά την υδρογονόλυση εστέρων προς αλκοόλες σπάει ο απλός δεσμός C-O.

Επειδή, όπως παρατηρείται και από την ανωτέρω εικόνα, πραγματοποιείται διάσπαση δεσμού και σχηματισμός δύο νέων μορίων κατά την εισαγωγή του διϋδρογόνου αυτή η αντίδραση υδρογόνωσης καλείται υδρογονόλυση. Γενικότερα, για αυτή την αντίδραση προτιμώνται καταλυτικές πορείες, επειδή μέσω συμβατικών πορειών, όπου χρησιμοποιείται στοιχειομετρική ποσότητα υδριδίων (π.χ. LiAlH_4), προκύπτουν πολλά παραπροϊόντα. Μία γνωστή, μεγάλης κλίμακας παραγωγής καταλυτική βιομηχανική διεργασία που βασίζεται σε αυτή την αντίδραση – την παραγωγή λιπαρών αλκοολών από φυσικούς λιπαρούς μεθυλεστέρες – πραγματοποιείται εδώ και 80 χρόνια με καταλύτες τύπου Adkins. Διάφορες άλλες διεργασίες που περιλαμβάνουν την υδρογονόλυση εστέρων έχουν προταθεί για την παραγωγή βασικών χημικών όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη. Επιπλέον, υπάρχει έντονο ενδιαφέρον εδώ και δύο δεκαετίες για την αντικατάσταση της υπάρχουσας, ενεργοβόρας διεργασίας παραγωγής της αιθυλενογλυκόλης και της 1,4 – βουτανοδιόλης με πιο οικονομικές πορείες που θα περιλαμβάνουν την υδρογονόλυση εστέρων. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο δίνονται οι διάφορες καταλυτικές προσπάθειες (κυρίως ετερογενείς) που έχουν γίνει στην υδρογονόλυση διαφόρων εστέρων προς τις αντίστοιχες αλκοόλες και παρατίθενται κάποια στοιχεία για τον εκάστοτε μηχανισμό.

Η αντίδραση των εστέρων με υδρογόνο δίνει διάφορα προϊόντα όπως αλκοόλες [15], οξέα, υδρογονάνθρακες [16-19] και αιθέρες [21]. Η σύσταση των προϊόντων εξαρτάται από τις συνθήκες της αντίδρασης, τη δομή του υποστρώματος και το χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Όταν διασπάται ο δεσμός $\text{C} - \text{O}$ σε ένα εστέρα προκύπτει αλκοόλη. Διαφορετικά, αν σπάσει ο δεσμός $\text{R}' - \text{O}$ προκύπτουν αλκάνια και οξέα.



Εικόνα 2.6.2: Εάν κατά την υδρογόνωση σπάσει ο δεσμός $\text{R}' - \text{O}$ τότε αντί αλκοόλες προκύπτουν αλκάνια και οξέα.

Ο Rylander [21] έχει τονίσει ότι η τελευταία σχάση παρατηρείται όταν η ομάδα R' είναι βενζυλική, βινυλική ή αλλυλική. Όμως, και οι απλοί αλειφατικοί εστέρες μπορούν να μετατραπούν στα αντίστοιχα οξέα και αλκάνια χρησιμοποιώντας ρόδιο. Από την άλλη αν το ρόδιο τροποποιηθεί με κασσίτερο, οι ιδιότητες του καταλύτη αλλάζουν και τα αλκάνια μειώνονται. Τα

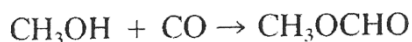
πολύτιμα μέταλλα δεν είναι κατάλληλα για την παραγωγή αλκοολών από εστέρες. Τα καταλυτικά συστήματα για αυτή την αντίδραση είναι πολύ λίγα. Ο Adkins [15] χρησιμοποίησε καταλύτη Ni–Raney για να υδρογονολύσει σε χαμηλή θερμοκρασία εστέρες με αμινομάδες. Το οξείδιο του χρωμίου με τον ψευδάργυρο βρέθηκε ότι έχει χαμηλή δραστηριότητα, αλλά μπορεί να υδρογονολύσει ακόρεστους εστέρες προς ακόρεστες αλκοόλες.

Οι καταλύτες, που επιτρέπουν υψηλή μετατροπή, βασίζονται συνήθως στο χαλκό. Εφόσον το πρώτο παράδειγμα υδρογόνωσης εστέρα προς αλκοόλης είναι η αντίδραση μυρμηκικού μεθυλεστέρα προς μεθανόλη (όπου χρησιμοποιείται ένωση του χαλκού ως καταλύτης) [22], οι καταλύτες του χαλκού έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές περιπτώσεις. Συγκεκριμένα, ο περισσότερο μελετημένος καταλύτης είναι ο χαλκός σε συνδυασμό με το οξείδιο του χρωμίου. Αυτοί οι καταλύτες αρχικά χρησιμοποιήθηκαν από τον Adkins [23] για αλδολική συμπύκνωση. Κατά τη διάρκεια της επόμενης δεκαετίας, εμφανίστηκε μία σειρά αντιδράσεων υδρογονόλυσης εστέρων, κυρίως στο πεδίο της βιομηχανικής παραγωγής λιπαρών αλκοολών, όπου χρησιμοποιούνταν $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [1].

2.6.1 Υδρογονόλυση μυρμηκικών εστέρων

2.6.1.1 Μυρμηκικός μεθυλεστέρας

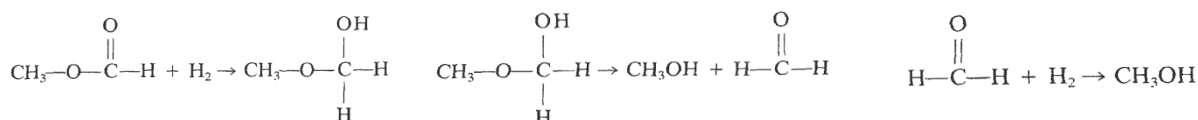
Η υδρογονόλυση του μυρμηκικού μεθυλεστέρα έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον εφόσον αποτελεί εναλλακτική πορεία παρασκευής μεθανόλης. Η συνήθης βιομηχανική παραγωγή μεθανόλης μέσω της υδρογόνωσης CO_2 , που γίνεται υπεράνω καταλυτών Cu/Zn σε 100 bar και 250 °C, θεωρείται πλέον ξεπερασμένη και γίνεται προσπάθεια εύρεσης άλλης μεθόδου. Η ιδέα παρασκευής μεθανόλης από μυρμηκικό μεθυλεστέρα εισήχθει για πρώτη φορά από τον Christiansen το 1919 [22]. Το πρώτο βήμα είναι η καρβονυλίωση της μεθανόλης προς μυρμηκικό μεθυλεστέρα.



Εικόνα 2.6.1.1.1: Η καρβονυλίωση της μεθανόλης προς μυρμηκικό μεθυλεστέρα.

Η αντίδραση γίνεται σε υγρή φάση χρησιμοποιώντας για καταλύτη κάποιο αλκαλιμέταλλο (π.χ. νάτριο) και μεθανόλη. Ο μυρμηκικός μεθυλεστέρας που σχηματίζεται με αυτό τον τρόπο μπορεί έπειτα να διασπαστεί σε δύο moles μεθανόλης. Μεθανόλη παρασκευάζεται και από συνθετικό αέριο, αλλά σε

πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις από ότι με τη συμβατική πορεία υδρογόνωσης CO [24]. Ο μηχανισμός της υδρογονόλυσής του προτάθηκε αρχικά από τους Sorum και Onsager [25]. Αυτοί πρότειναν τον σχηματισμό μίας ενδιάμεσης ημιακετάλης που διασπάται σε φορμαλδεΐδη και μεθανόλη. Η αλδεΐδη μετά ακαριαία υδρογονώνεται προς μεθανόλη.



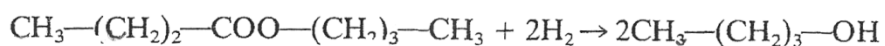
Εικόνα 2.6.1.1.2: Σύμφωνα με το μηχανισμό της υδρογονόλυσής του μυρμηκικού μεθυλεστέρα που προτάθηκε αρχικά από τους Sorum και Onsager, αρχικά έχουμε το σχηματισμό ημιακεταλικού ενδιάμεσου, έπειτα την διάσπαση του σε φορμαλδεΐδη και μεθανόλη και τέλος την υδρογόνωση της φορμαλδεΐδης προς μεθανόλη.

2.6.1.2 Ανώτεροι μυρμηκικοί εστέρες

Ο Christiansen [22] πρότεινε επίσης μία γενική μέθοδο παραγωγής μεθανόλης χρησιμοποιώντας και άλλους μυρμηκικούς εστέρες μέσω καρβονυλίωσης μίας αλκοόλης, που ακολουθείται από υδρογόνωση σε μεθανόλη και την εκάστοτε αλκοόλη, η οποία ανακυκλώνεται. Μια πατέντα [26] αναφέρει ότι η υδρογονόλυση μυρμηκικών βουτυλεστέρων, που προέρχονται από υδροφορμυλίωση, δίνει βουτανόλες και βουτυραλδεΐδες. Η αντίδραση καταλύεται από συστήματα $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$.

2.6.2 Υδρογόνωση μονοεστέρων

Η παρασκευή των αντίστοιχων αλκοολών είναι υψίστης σημασίας, επειδή έχουν πολλές εφαρμογές ως λιπαντικά και επιφανειοδραστικές ουσίες. Το 1973 δημοσιεύτηκαν δύο πατέντες, που ασχολούνταν με την παραγωγή αλκοολών από την υδρογονόλυση εστέρων διαφόρων καρβοξυλικών οξέων. Στην πρώτη, ο Lazier [27] χρησιμοποίησε καταλύτη οξειδίου του χαλκού και οξειδίου του ψευδαργύρου για να πάρει, π.χ. βουτανόλη από βουτυρικό βουτυλεστέρα.



Εικόνα 2.6.2.1: Παρασκευή βουτανόλης από βουτυρικό βουτυλεστέρα.

Υψηλές εκλεκτικότητες σε αλκοόλη επιτεύχθηκαν σε 200°C και 400°C και 250 atm πίεση. Η δεύτερη πατέντα, από το Schmidt [28], αναφερόταν στις ίδιες θερμοκρασίες αλλά υπό ατμοσφαιρική πίεση. Ανάμεσα στους καταλύτες που χρησιμοποιήσε ήταν το νικέλιο, ο χαλκός και το κοβάλτιο, συχνά υποστηριζόμενοι σε ένα λεπτά κατενεμμένο φορέα.

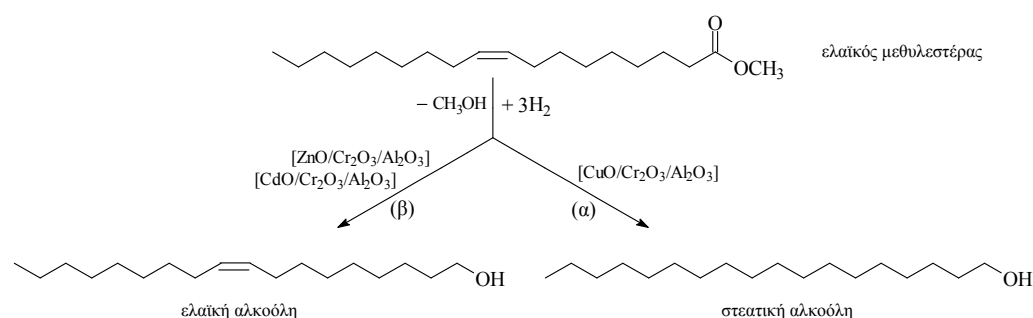
Ένας μηχανισμός για την υδρογονόλυση αυτών των εστέρων προτάθηκε από τους Yan [29] και Evans [30]. Αντίθετα από την αντίδραση των φορμικών εστέρων, στην οποία εμπλέκονται διάφορα φορμικά σωματίδια στην επιφάνεια του καταλύτη, το οξικό παράγωγο προσροφάται ξεχωριστά. Συγκεκριμένα, ισχύει: $\text{RCOOR}' + 2^* \rightarrow \text{RCO}^* + \text{R}'\text{O}^*$

όπου το * υποδηλώνει ένα ενεργό κέντρο της καταλυτικής επιφάνειας. Πειράματα ισοτοπικής επισήμανσης [31] έδειξαν ότι το αλκόξυ τμήμα $\text{R}'\text{O}^*$ αντιδρά γρήγορα για να δώσει ROH , ενώ η ακυλομάδα RCO^* παραμένει προσροφημένη στην επιφάνεια του καταλύτη. Έτσι, η υδρογόνωση του άκυλο τμήματος θεωρείται ότι είναι το καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας της αντίδρασης. Αυτό μπορεί να υδρογονωθεί είτε προς την επιθυμητή αλκοόλη είτε προς την αντίστοιχη αλδεΐδη, η οποία έπειτα είναι εύκολο να υδρογονωθεί προς αλκοόλη.

2.6.2.1 Υδρογονόλυση λιπαρών εστέρων

Η υδρογονόλυση λιπαρών εστέρων προς λιπαρές αλκοόλες υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία είναι μία ετερογενής καταλυτική βιομηχανική διεργασία. Οι λιπαρές αλκοόλες, οι οποίες είναι αλειφατικές αλκοόλες με έξι έως είκοσι δύο άτομα άνθρακα, χρησιμοποιούνται κυρίως ως ενδιάμεσα για την παραγωγή συνθετικών απορρυπαντικών και παραγόντων γαλακτωματοποίησης. Η καταλυτική υδρογονόλυση για την παραγωγή λιπαρών αλκοολών αναπτύχθηκε από τη σημερινή εταιρεία Cognis και χρονολογείται ήδη από τη δεκαετία του 1930, με το όνομα Deutsche Hydrier-Werke. Τα λιπαρά οξέα, οι εστέρες των λιπαρών οξέων και τα τριγλυκερίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η υδρογονόλυση γίνεται χρησιμοποιώντας καταλύτες $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ σε θερμοκρασίες από 200°C έως 300 °C και πιέσεις από 20 MPa έως 30 MPa.

Ακόρεστες αλκοόλες παρασκευάζονται με χρήση ηπιότερων καταλυτών, όπως $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ ή $\text{ZnO/CdO/Cr}_2\text{O}_3$ (εικόνα 2.6.2.1.1.).



Εικόνα 2.6.2.1.1: Ετερογενής βιομηχανική καταλυτική υδρογονόλυση λιπαρών εστέρων προς αλκοόλες.

Η υδρογονόλυση ελεύθερων λιπαρών οξέων συντελείται σε βιομηχανική κλίμακα. Ωστόσο, οι καταλύτες και ο εξοπλισμός πρέπει να είναι ανθεκτικοί στη διάβρωση και την δηλητηρίαση από τα οξέα [32]. Η υδρογονόλυση τριγλυκεριδίων είναι επίσης εφικτή αλλά δεν συντελείται ακόμα βιομηχανικά. Αυτό συμβαίνει επειδή, υπό τις απαιτούμενες συνθήκες, η γλυκερίνη μετατρέπεται σε προπυλενογλυκόλη και προπανόλη, τα οποία δεν θεωρούνται ιδιαίτερα χρήσιμα παραπροϊόντα [33]. Η κύρια πρώτη ύλη για την παρασκευή λιπαρών αλκοολών είναι οι εστέρες των λιπαρών οξέων. Αυτοί οι εστέρες παρασκευάζονται είτε από εστεροποίηση λιπαρών οξέων είτε από μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων χρησιμοποιώντας μεθανόλη. Η υδρογονόλυση των εστέρων των λιπαρών οξέων γίνεται μέσω τριών διαφορετικών βιομηχανικών διεργασιών. Η υδρογονόλυση εναιωρήματος είναι μία συνεχής διεργασία υγρής φάσης όπου ο λόγος υδρογόνου/εστέρας είναι 50 και ο καταλύτης είναι λεπτή σκόνη. Η υδρογονόλυση σε αέρια φάση χρησιμοποιεί σταθερή κλίνη καταλύτη είτε υπό μεγάλη περίσσεια υδρογόνου είτε υπό πίεση υδρογόνου και εσωτερικού, αδρανούς αερίου. Η υδρογονόλυση σε αντιδραστήρα ρευστής κλίνης συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της υγρής και αέριας φάσης και προσφέρει λειτουργία σταθερής κλίνης, χωρίς τον απαραίτητο διαχωρισμό καταλύτη-προϊόντος. Είναι επίσης χρήσιμη όταν οι πρώτες ύλες είναι μη πτητικές. Μέχρι και το 1994 [14] είχε δοθεί ελάχιστη προσοχή στο μηχανισμό της υδρογονόλυσης των λιπαρών εστέρων. Μετά το 2000, που παρατηρείται ζωηρό ενδιαφέρον για την υδρογονόλυση αυτών των υποστρωμάτων προτίνονται αρκετοί μηχανισμοί.

2.7 Ομογενής καταλυτική υδρογονόλυση εστέρων προς αλκοόλες

Η ετερογενής υδρογονόλυση εστέρων προς αλκοόλες με καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης συντελείται, όπως φαίνεται και από το προηγούμενο κεφάλαιο, σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (200-300 °C) και υψηλές πιέσεις υδρογόνου (200-300 atm) [34-48]. Από την άλλη, τα ομογενή συστήματα που θα επέτρεπαν ηπιότερες συνθήκες αντίδρασης είναι σπάνια και αφορούν συνήθως μόνο ενεργοποιημένα υποστρώματα (π.χ. οξαλικός δεμεθυλεστέρας, οξικός διαιθυλαιθέρας, βενζοϊκός μεθυλεστέρας κ.ά.). Επιπλέον, στα ομογενή συστήματα χρησιμοποιούνται συνήθως υψηλές ποσότητες προσθέτων (που δυσχεραίνουν την ανάκτηση του καταλύτη και προκαλούν την δημιουργία παραπροϊόντων), όπως οργανικές βάσεις [49], ανόργανα οξέα [49], άλατα [50,51], ψευδαργυρικές ενώσεις [52] και φθοριωμένοι αλκοολούχοι διαλύτες [46] για να επιτευχθούν υψηλές δραστηριότητες και εκλεκτικότητες [53].

Οι λόγοι που αυτή η αντίδραση είναι τόσο δύσκολο να μεταβεί από την ετερογενή στην ομογενή κατάλυση είναι κυρίως τρείς:

1) Η απόδοση σε αλκοόλες και η ποσότητα του υποστρώματος που θα αντιδράσει εξαρτώνται σαφώς από την ποσότητα που υδρογόνου που έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα και βρίσκεται μέσα στο αυτόκλειστο. Όπως φαίνεται και από την ετερογενή κατάλυση, αλλά και από τις προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι τώρα στην ομογενή, για να γίνει αυτή η αντίδραση απαιτούνται υψηλές πιέσεις υδρογόνου (20-100 mmol H₂/mol εστέρα), ανακύκλωση του αερίου και υψηλή ποσότητα καταλύτη. Οι υψηλές πιέσεις είναι απαραίτητες για να υπάρχει αρκετή ποσότητα υδρογόνου, εξαιτίας της χαμηλής διαλυτότητας αυτού του αερίου στο υπόστρωμα και η υψηλή ποσότητα καταλύτη είναι αναγκαία εξαιτίας των προβλημάτων μεταφοράς του αερίου στην επιφάνειά του. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να επιλυθεί με την προσθήκη ενός υπερκρίσιμου ρευστού. Ο ρόλος αυτού είναι να φέρει το αέριο και το υπόστρωμα σε μία ομογενή φάση, όπου οι αλληλεπιδράσεις θα αυξηθούν και τα προβλήματα μεταφοράς μάζας θα μειωθούν. Ως αποτέλεσμα η απόδοση του όποιου καταλυτικού συστήματος να αυξάνεται. Ωστόσο, τα υπερκρίσιμα ρευστά είναι αρκετά ακριβοί διαλύτες και χρειάζονται ιδιαίτερη υποδομή. Η χρήση του προπανίου ως υπερκρίσιμου διαλύτη στην

υδρογονόλυση μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων έχει μελετηθεί από τους Van den Hark [54-56], Macher et al [57], Anderson et al [58] και Peters et al [59].

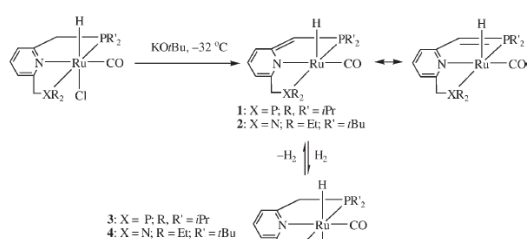
2) Οι εστερες μπορούν να δώσουν μία σειρά προϊόντων αφού υδρογονολυθούν. Από αυτούς μπορεί να προκύψει οξύ, αλκάνια, αλκοόλες και κηρώδεις εστέρες. Τα παραπροϊόντα αυξάνονται όταν ο εστέρας είναι ακόρεστος (π.χ. ελαϊκός). Αυτό το πρόβλημα στην εκλεκτικότητα προκαλεί ακόμα δύο προβλήματα: α) την απώλεια υποστρώματος με τη μορφή αλκανίων (αποκαρβοξυλιωμένο οξύ) ή υδρογόνωση αλκοόλης τα οποία δεν μπορούν να υδρογονωθούν για να δώσουν το επιθυμητό προϊόν και β) την άσκοπη κατανάλωση υδρογόνου. Αυτός ο λόγος είναι ίσως ο λιγότερο σημαντικός επειδή μέσω κατάλληλης ρύθμισης της σφαίρας σύνταξης του καταλύτη και των συνθηκών της αντίδρασης επιτυγχάνεται σχετικά εύκολα η μέγιστη εκλεκτικότητα που μπορεί να παρουσιάσει ο καταλύτης.

3) Τέλος, οι εστέρες σε αντίθεση με τις κετόνες και τις αλδεΐδες είναι συστήματα εξαιρετικά σταθερά. Η εκτίμηση θερμοδυναμικών δεδομένων συναφών αντιδράσεων υδρογονόλυσης (π.χ. μυρμηκικός μεθυλεστέρας, οξικός αιθυλεστέρας) δίνουν $\Delta H^\circ/\Delta S^\circ$ (θερμοκρασία διάσπασης του υποστρώματος)=200–400 K. Έτσι, η υδρογόνωση ευνοείται σε θερμοκρασίες κοντά σε αυτή ή λίγο υψηλότερες. Έτσι, η αντίδραση έχει υψηλό ενεργιακό φράγμα και δεν ευνοείται κινητικά. Ακόμα, σε υψηλές θερμοκρασίες, η εντροπία της αντίδρασης αλλάζει και η αντίδραση ευνοείται ακόμα λιγότερο (κυριαρχούν προϊόντα διάσπασης) [59].

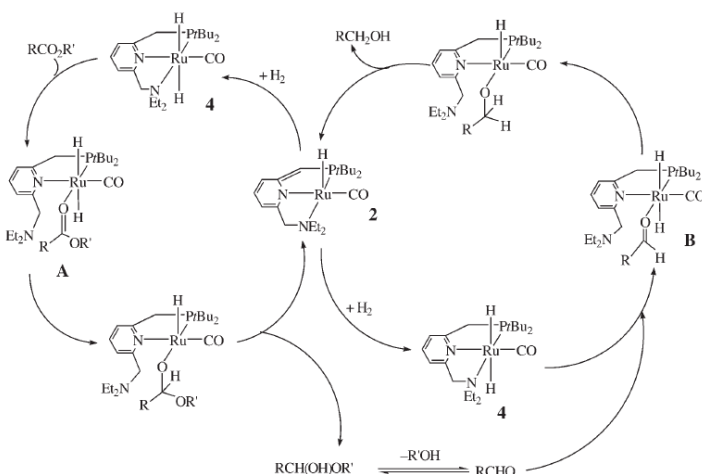
Η αναγωγή εστέρων προς αλκοόλες με χρήση στοιχειομετρικών ποσοτήτων LiBH_4 και LiAlH_4 ήταν ήδη γνωστή από το 1949 [60]. Το 1980 αναπτύσσεται από τους Grey et al το καταλυτικό σύστημα $\text{K}_2[(\text{PPh}_3)_3(\text{PPh}_2)\text{Ru}_2\text{H}_4](\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3)_2$ για την υδρογονόλυση ενεργοποιημένων φθοριωμένων εστέρων και οξικού αιθυλεστέρα που υδρογονώθηκε προς αιθανόλη μόνο κατά 8% και αρωματικών εστέρων που δεν υδρογονολύθηκαν και γίνονται προσπάθειες από τους Matteoli et al. [61,62]. Το 1982, οι Herbert et al. [63] μελετούν την επίδραση του κατιόντος και του διαλύτη (πρωτικός, μη πρωτικός) στην αναγωγή εστέρων προς αλκοόλες παρουσία υδριδίων του βορίου. Το 1984, οι Matteoli et al. [50α] μελετούν την υδρογονόλυση εστέρων δικαρβοξυλικών οξέων. Το 1986, η ίδια ομάδα χρησιμοποιώντας υδροξυλιωμένους διαλύτες, όπως η μεθανόλη, και

$\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{PBU}_3)_2$ ως πρόδρομο καταλυτικό σύστημα παίρνουν αιθυλενογλυκόλη από οξαλικό διμεθυλεστέρα σε υψηλές αποδόσεις [50β]. Το 1988, οι ίδιοι [50γ] υδρογονόλησαν οξαλικό διμεθυλεστέρα προς γλυκολικό μεθυλεστέρα παρουσία του ίδιου συστήματος, ώστε το προϊόν να ανάγεται σταδιακά προς αιθυλενογλυκόλη. Η αναγωγή προς γλυκόλη ευνοούνταν από υψηλές πιέσεις υδρογόνου και την προεργασία του καταλύτη με υδροξυλιωμένα αντιδραστήρια, όπως γλυκολικό μεθυλεστέρα ή και αιθυλενογλυκόλη. Ο καταλύτης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης απενεργοποιούνταν [50γ]. Το 1995, η ομάδα αυτή συνέχισε τις μελέτες της στην υδρογονόλυση εστέρων [50δ]. Το 1997 και το 1998, οι Teunissen και Elsevier υδρογονόλησαν οξαλικό διμεθυλεστέρα προς αιθυλενογλυκόλη παρουσία συμπλόκου του ρουθηνίου, με πρόδρομο καταλυτικό σύστημα το $\text{Ru}(\text{acac})_3$ [64]. Η χρήση φωσφινών ως υποκαταστάτες έπαιξε σημαντικό ρόλο στην επίτευξη δραστηριοτήτων. Η σειρά είχε ως εξής: $\text{PCy}_3 < \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2 < \text{PPh}_3 < \text{PhP}[(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]_2 < [\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]_2 < \text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$. Έπειτα, βελτίωσαν τη δραστηριότητα χρησιμοποιώντας φθοριωμένες αλκοόλες όπως 1,1,1,3,3,3-εξάφθορο-2-προπανόλη ως διαλύτη και περίσσεια τριαιθυλάμινης [64α], επειδή όπως παρουσιάζεται από τους Grey et al. [61] η μετεστεροποίηση με το υπόστρωμα δίνει εστέρες που περιέχουν ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων στο καρβονύλιο και ενεργοποιούν το υπόστρωμα, ώστε να διευκολύνουν την υδρογονόλυση. Το 2000, οι Nomura et al. [65] υδρογονόλησαν φαινυλοξικό μεθυλεστέρα προς 2-φαινυλοιθανόλη υπό χαμηλές πιέσεις υδρογόνου (<10 atm) χρησιμοποιώντας σύμπλοκα του ρουθηνίου με φωσφίνες $[\text{Ru}(\text{acac})_3, \text{P}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3]$ παρουσία Zn και βρήκαν ότι η ποσότητα του Zn και της φωσφίνης παίζει σημαντικό ρόλο στην υδρογόνωση του υποστρώματος υπό ήπιες συνθήκες. Το 2002, η ίδια ομάδα πρόσθεσε στους παράγοντες που επιρέαζαν την αντίδραση το χρόνο, την θερμοκρασία της αντίδρασης, την συγκέντρωση του υποστρώματος και το χρησιμοποιούμενο διαλύτη και συμπέραναν ό,τι ο τρόπος που σχηματίζονται τα υδρίδια του ρουθηνίου επηρεάζει την αντίδραση [52]. Το 2003, οι Elsevier et al. [59] υδρογονόλησαν το οξικό διμεθυλεστέρα προς αιθυλενογλυκόλη με σύμπλοκο του ρουθηνίου που παρασκευάστηκε in situ από το σύμπλοκο $\text{Ru}(\text{acac})_3$ και τον υποκαταστάτη $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$. Με αυτό τον καταλύτη είχαν πλήρη και εκλεκτική μετατροπή σε 16 h, μοριακό λόγο

[υπόστρωμα]/[Ru]=500, P=80-100 bar και T=120 °C. Αυτός ο καταλύτης ήταν ο πιο δραστήσιμος μέχρι τότε για αυτό το υπόστρωμα. Δοκίμασαν διάφορους μονοσχιδείς, δισχιδείς και τρισχιδείς υποκαταστάτες P και N, πολλοί από τους οποίους δεν είχαν δραστηριότητα. Τέλος, βρήκαν ότι χρησιμοποιώντας τον υποκαταστάτη PhP(C₂H₄PPh₂)₂ επιτυγχάνονταν υψηλή εκλεκτικότητα προς το προϊόν της ημι-υδρογονόλυσης του γλυκολικού μεθυλεστέρα. Το 2004, οι Boechat et al. [66] υδρογονόλησαν διάφορους αρωματικούς εστέρες προς τις αντίστοιχες αλκοόλες χρησιμοποιώντας ένα σύστημα NaBH₄ και μεθανόλης. Η αναγωγή ολοκληρωνόταν μετά από 2-4 h θέρμανσης κατ'αντιροή του μίγματος της αντίδρασης στους 70 °C σε THF. Οι αλκοόλες απομονώνονταν αφού απομακρύνονταν με νερό τα όποια υδατοδιαλυτά υπολείμματα. Το 2006, οι Zhang et al. [53] υδρογονόλησαν μη ενεργοποιημένους εστέρες, όπως βουτυρικό αιθυλαιθέρα, σε σχετικά ήπιες συνθήκες και χωρίς πρόσθετα με μεγάλη επιτυχία (π.χ. βουτυρικό αιθυλαιθέρα). Το καταλυτικά ενεργό σωματίδιο ήταν υδριδο-σύμπλοκο του ρουθηνίου βασισμένο στο χηλικό PNN υποκαταστάτη 2-(δι-τριτοταγή-βουτυλοφωσφινομεθυλο)-6-(διαιθυλοαμινομεθυλο) πυριδίνη. Ο υποκαταστάτης όμως που χρησιμοποιήθηκε ήταν PNP (όπως φαίνεται στο σχήμα 7.1) και είχε πολύ υψηλότερη δραστηριότητα από τον αντίστοιχο PNN υποκαταστάτη. Ο μηχανισμός που προτάθηκε δίνεται στην εικόνα 2.7.2. [53].



Εικόνα 2.7.1: Ο προτεινόμενος μηχανισμός με τον οποίο παρασκευάστηκε in situ ο ενεργός καταλύτης των Zhang et al. [53].



Εικόνα 2.7.2: Μηχανισμός που προτάθηκε από τους Zhang et al. για την υδρογονόλυση εστέρων προς αλκοόλες, όταν αυτή καταλύεται από το σύστημά τους [53].

Το 2007, οι Saudan et al. [67] υδρογονόλησαν ενεργοποιημένους και μη ενεργοποιημένους εστέρες με NN, NP και PP υποκαταστάτες. Τα καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν με δισχιδείς υποκαταστάτες NP σε αιθερικούς διαλύτες, όπως το THF. Σε διαλύτες, όμως, όπως η μεθανόλη δεν παρατηρούνταν καμία δραστηριότητα. Θεωρείται ότι αυτό ίσως οφείλεται σε απενεργοποίηση του μετάλλου μέσω σύμπλεξής του. Ας σημειωθεί ότι ο βενζοϊκός μεθυλεστέρας υδρογονώθηκε με $\text{TOF}=1980 \text{ h}^{-1}$, ο οκτανοϊκός μεθυλεστέρας με $\text{TOF}=752 \text{ h}^{-1}$ και ο ενδεκενοϊκός μεθυλεστέρας με $\text{TOF}=627 \text{ h}^{-1}$. Ακόμα, προτείνουν ότι η ενεργοποίηση του διυδρογόνου γίνεται με πόλωση του μορίου και ετερολυτική διάσπασή του στο ρουθίνιο και το άζωτο. Το ίδιο έτος οι Clarke et al. [48] απομόνωσαν και χαρακτήρισαν μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ ένα νέο σύμπλοκο του ρουθινίου με τρισχιδή αμίνη, η οποία είχε πάνω και ομάδες φωσφόρου. Αυτό βρέθηκε να καταλύει την υδρογονόλυση διαφόρων τάξεων ενώσεων, όπως αλδεϋδών, κετονών και ενεργοποιημένων εστέρων. Το 2011, οι Daset et al. [68] υδρογονόλησαν διαφόρους ενεργοποιημένους εστέρες, όπως φαινυλοξικό μεθυλεστέρα με πρόδρομο καταλυτικό σύστημα $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ σε THF παρουσία διαφόρων σιλανίων. Ας σημειωθεί ότι όλες οι ανωτέρω προσπάθειες έχουν γίνει μόνο σε οργανικούς διαλύτες. Η μόνη από τις εργασίες που αναφέρει ότι η πολικότητα του διαλύτη ευνοεί την υδρογονόλυση εστέρων προς αλκοόλες είναι αυτή των Saudan et al. [67]. Ωστόσο, αυτή η ομάδα δεν χρησιμοποίησε νερό ως διαλύτη, πράγμα που γίνεται σε αυτή την εργασία.

2.8 Μέταλλα των κυρίων ομάδων

Στοιχεία κυρίων ομάδων ονομάζονται εκείνα που ανήκουν στους s-και p-τομείς του Περιοδικού Πίνακα [69-71].

1											18
H											He
2		13		14	15	16	17				
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba										

Εικόνα 2.8.1: Τα στοιχεία των κυρίων ομάδων: αριστερά ο s-τομέας, στον οποίο περιλαμβάνεται και το He και δεξιά ο p-τομέας. Τα αλκάλια (1^η ομάδα Περιοδικού πίνακα), οι αλκαλικές γαίες (2^η ομάδα Περιοδικού πίνακα) και τα στοιχεία Al, Ga, Ge, In και Sn δίνονται με γκρι χρώμα (συνιστούν τα μέταλλα των κυρίων ομάδων). Τα μεταλλοειδή με άσπρο και τα αλογόνα, το H και το He με σκούρο γκρι.

2.8.1 Σύγκριση μετάλλων των κυρίων ομάδων με τα μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης

Η χημεία των μετάλλων των στοιχείων των κυρίων ομάδων θεωρείται φτωχότερη έναντι αυτής των στοιχείων μετάπτωσης. Οι επικρατούσες αντιλήψεις για τις δύο κατηγορίες συνοψίζονται στον πίνακα 2.7.1. [72].

Πίνακας 2.8.1.1: Οι επικρατούσες απόψεις για τα μέταλλα μετάπτωσης και τα μέταλλα των κυρίων ομάδων.

Ενώσεις στοιχείων μετάπτωσης	Ενώσεις στοιχείων κυρίων ομάδων
Συνήθως έχουν μερικώς κατειλημένα d τροχιακά σθένους, τα οποία είναι παραπλήσιας ενέργειας.	Τα s ή p τροχιακά σθένους, που είναι είτε πλήρως κατειλημένα είτε κενά, έχουν πολύ μεγάλη διαφορά ενέργειας.
Συχνά έγχρωμες, ως συνέπεια των μικρών ενεργειών διάσχισης τροχιακών.	Συνήθως είναι άχρωμες.
Συχνά αλληλεπιδρούν με μικρά μόρια, όπως το CO, το C ₂ H ₄ και το H ₂ .	Εν γένει δεν αλληλεπιδρούν ισχυρά με μικρά μόρια.
Συχνά είναι παραμαγνητικές.	Συνήθως είναι διαμαγνητικές.
Τα ηλεκτρόνια σθένους δεν θεωρούνται υποκαταστάτες.	Έχουν ενεργά στερεοχημικά ζεύγη ηλεκτρονίων, που συγκροτούν τη βάση της θεωρίας VSEPR.
Η αντισηδηρομαγνητική σύζευξη δεν είναι συνήθης.	Η αντιφερρομαγνητική σύζευξη σε σταθερές ενώσεις δεν είναι συνήθης.

Όλες οι ανωτέρω τάσεις, για πολλές από τις οποίες μπορούν να βρεθούν εξαιρέσεις, καθιστούσαν τη χημεία των κυρίων ομάδων σχετικά φτωχή. Ωστόσο, πολλά σύμπλοκα στοιχείων των κυρίων ομάδων που έχουν απομονωθεί πρόσφατα έχουν δείξει να παρουσιάζουν συμπεριφορά όμοια με αυτή εκείνων των μετάλλων μετάπτωσης. Η ενεργοποίηση μικρών μορίων, όπως το διϋδρογόνο, τις καθιστά εξαιρετικά ενδιαφέρουσες ως καταλύτες, εφόσον μέχρι τώρα αυτό γινόταν μόνο με καταλύτες μετάλλων των κυρίων ομάδων. Ακόμα τα στοιχεία αυτά πλεονεκτούν και σε άλλα σημεία: είναι πολύ φθηνά, βρίσκονται σε μεγάλη φυσική αφθονία και δεν είναι ιδιαίτερα τοξικά (π.χ. το Ca είναι απαραίτητο στους οργανισμούς). Μερικές από τις αντιδράσεις που έχουν καταλυθεί από ελαφρύτερα μέταλλα των κυρίων ομάδων παρουσιάζονται στην επόμενη παράγραφο.

2.8.2 Αντιδράσεις καταλυόμενες από μέταλλα των κυρίων ομάδων που ανήκουν στον s-τομέα

Εν αντιθέση με τα στοιχεία μετάπτωσης, για τα μέταλλα των κυρίων ομάδων υπάρχουν μόνο λίγες αναφορές για καταλυτικές υδρογονώσεις και όλες αφορούν συνήθεις οργανικούς διαλύτες. Ήδη από το 1998, οι Gorth et al. [73]

αναφέρουν την κυκλοποίηση της καρβανιλίνης μέσω ύδροξυ-συμπλόκων του βαρίου και οι Yamada et al. ασύμμετρες αντιδράσεις αλδολών [74]. Το 2006, οι Buch et al. [75] παρουσιάζουν την υδροπυριτίωση αλκενίων με καταλύτες ελαφρύτερων μετάλλων κυρίων ομάδων και προτείνουν σχετικό μηχανισμό. Το 2008, οι Spielman et al. [76] περιγράφουν την ομογενή υδρογόνωση ενεργοποιημένων αλκενίων όπως του 1,1,-διφαινυλοαιθυλένιο και του μυρσενίου καταλυόμενη από σύμπλοκα του ασβεστίου, του στρόντιου και του βαρίου με δισχιδή αμίνη σε οργανικούς διαλύτες, όπως το βενζόλιο και THF. Έμφαση δίνεται στην επίδραση που έχει η πολικότητα του διαλυτικού μέσου στο στάδιο της μετάθεσης σ-δεσμού και στο ότι οι πολικές συνθήκες επιταχύνουν γενικότερα την υδρογόνωση. Ωστόσο, αν κανείς λάμβανε υπόψη μόνο την ανωτέρω εργασία θα συμπέρανε ότι τα μέταλλα των κυρίων ομάδων μπορούν να βρουν εφαρμογή μόνο στην υδρογόνωση συζυγιακών διενίων. Το 2009, ο Westerhausen [77] κάνει αναφορά σε πρόσφατα επιτεύγματα της οργανομεταλλικής χημείας του ασβεστίου, όπως πολυμερισμό, υδροαμίνωση, υδροφωσφίνωση, υδροπυριτίωση και αντιδράσεις τύπου Tishchenko σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες. Το ίδιο έτος ο Smith [78] κάνει αναφορά σε ενώσεις οι οποίες περιέχουν δύο ή περισσότερα άτομα κεσίου, ασβεστίου ή μαγνησίου. Την ίδια χρονιά οι Mandal et al. [79], αναφέρουν την ύπαρξη συμπλόκων όπου μέταλλα κυρίων ομάδων είναι ενωμένα μεταξύ τους με γέφυρες οξυγόνου και παρουσιάζουν καταλυτική δραστηριότητα στον πολυμερισμό στυρενίου. Το 2010, οι Barrett et al. [80] ανασκόπησαν το πεδίο της ομογενούς υδρογόνωσης, υδροαμίνωσης, υδροπυριτίωσης και υδροφωσφίνωσης αλκενίων, αλκυνίων, διενίων, καρβοϊμιδίων, ισοκυανικών εστέρων και κετονών όταν αυτές καταλύονται από σύμπλοκα μετάλλων των κυρίων ομάδων όπως ασβέστιο, στρόντιο και βάριο σε συμβατικά οργανικά μέσα. Ακόμα, σε αυτή την εργασία παρουσιάζεται η άποψη ότι αυτοί η καταλύτες δρουν, όπως οι τρισθενείς λανθανίδες, μέσω μετάθεσης του σ δεσμού. Το ίδιο έτος ο Harder [81] γράφει ένα άρθρο ανασκόπησης για τις καταλυτικές εφαρμογές του ασβεστίου. Αξιοσημείωτες είναι οι ομοιότητες που επισημαίνει ανάμεσα στα μέταλλα των κυρίων ομάδων και τις λανθανίδες, όπως π.χ. το ότι η χημεία του ασβεστίου μοιάζει με αυτή του υπερβίου. Το 2010 στην ομάδα μας στο ΕΚΠΑ [82] έγινε η ανάπτυξη υδατοδιαλυτών καταλυτικών συστημάτων των μετάλλων των κυρίων ομάδων τα οποία είναι

δραστικά συστήματα στην διφασική υδρογόνωση ακόρεστων ενώσεων, όπως πολυακόρεστοι λιπαροί εστέρες, αλδεΐδες και αρωματικές ενώσεις. Η καταλυτική δραστικότητα ήταν πολύ υψηλή ($\text{TOF} > 63000 \text{ h}^{-1}$). Οι Xu et al. [83] παρουσιάζουν σύμπλοκα του μαγνησίου και του ασβεστίου με τρισχιδείς υποκαταστάτες αζώτου ως καταλύτες σε αντιδράσεις πολυμερισμού. Οι Zeng et al. [84] μελετούν το μηχανισμό της υδρογόνωσης συζυγιακών διενίων με σύμπλοκα του ασβεστίου και αμινών σε οργανικούς διαλύτες. Επίσης, είναι αξιοσημείωτο ότι ο Power δημοσίευσε στο Nature [72] ένα άρθρο ανασκόπησης όπου παρουσιάζει τις ομοιότητες που έχουν τα μέταλλα των κυρίων ομάδων ως καταλύτες και τα συγκρίνει με τα μέταλλα των μετάλλων μετάπτωσης. Το 2011, οι Torvisco et al. [85] γράφουν ένα άρθρο ανασκόπησης για τα επιτεύγματα στη χημεία του αζώτου με αλκάλια και ο Wixeytal [86] αναφέρεται στην ανακατανομή των υποκαταστατών στα σύμπλοκα των αλκαλικών γαιών και μελετά σύμπλοκα του ασβεστίου ως καταλύτες υδροαμίνωσης και κυκλοποίησης. Τέλος, οι Kobayashi et al. [87] παρουσιάζουν μία σειρά χειραλικών υποκαταστατών των ασβεστίου, στροντίου και βαρίου, που καταλύουν μία σειρά ασύμμετρων αντιδράσεων.

2.9 Νανοσωματίδια

Η κατάλυση μπορεί να θεωρηθεί ως ένα από τα κύρια πεδία της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας [88,89], ενώ μπορούν να βρεθούν αρκετές αντιστοιχίες ανάμεσα στην ενζυματική και την ετερογενή κατάλυση. Ωστόσο, βασική διαφορά αυτών των δύο συνιστά η εκλεκτικότητα και η αναπαραγωγικότητα των αποτελεσμάτων. Από την άλλη, στην ομογενή κατάλυση μέσω συμπλόκων μετάπτωσης δεν παρουσιάζονται αυτά τα προβλήματα. Σε αυτή επιτυγχάνονται υψηλές εκλεκτικότητες (π.χ. αντιδράσεις σύζευξης C-C και μετάθεσης), εύκολη ανάκτηση του καταλύτη και δυνατότητα τροποποίησής του. Ακόμα, πολλοί σημαντικοί ομογενείς καταλύτες χρησιμοποιούνται βιομηχανικά σε διφασικά συστήματα. Η γέφυρα ανάμεσα στις δύο αυτές πλευρές θεωρείται ότι είναι τα νανοσωματίδια (NPs, μερικές φορές καλούνται τεράστιες πλειάδες, πλειάδες ή κolloειδή) των οποίων η δραστικότητα είναι πολύ υψηλή υπό ήπιες συνθήκες εξαιτίας της μεγάλης τους επιφάνειας [88]. Η ανάκτησή τους επιτυγχάνεται συνήθως μέσω ακινητοποίησής τους σε ανόργανους ή οργανικούς πολυμερικούς φορείς.

Πολλοί, λοιπόν, δικαιολογημένα τα θεωρούν ως το όριο ανάμεσα στην ομογενή και την ετερογενή κατάλυση.

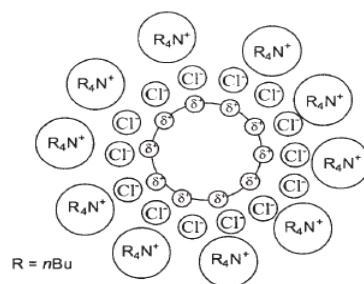
2.9.1 Σύνθεση

Συνήθως τα νανοσωματίδια συντίθενται μέσω αντίδρασης κάποιων πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων. Αυτά περιλαμβάνουν ένα άλας μετάλλου, ένα μοριακό σταθεροποιητή και ένα αναγωγικό μέσο (κάποιο αέριο, π.χ. CO ή H₂ ή κάποιο υδρίδιο, π.χ. NaBH₄). Οι κυριότεροι τρόποι σύνθεσης καταλυτικά ενεργών νανοσωματιδίων είναι οι εξής:

- Διαβροχή, εμποτισμός [90]
- Συγκαταβύθιση, συγκατακάθυση [90,91]
- Επικάθιση, καταβύθιση [92]
- Χρήση γελών (gel) [90,93]
- Οργανομεταλλική απόθεση αέριας φάσης [94]
- Χρήση υπερήχων [95]
- Σχηματισμός μικρογαλακτωμάτων [96]
- Ακτινοβόλιση με laser (φωτοχημικά) [97]
- Ηλεκτροχημικά [98] και
- Cross- linking (σχηματισμός πλεγμάτων) [99]

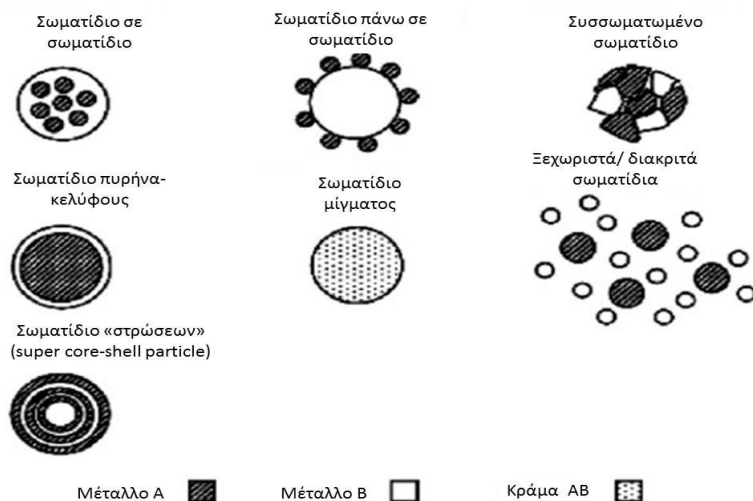
2.9.2 Δομή

Ως νανοσωματίδια ορίζονται τα διακριτά αιωρήματα ή στερεά σωματίδια μεγέθους 1 - 1000 nm[100]. Όπως προαναφέρθηκε θεωρούνται το όριο ανάμεσα στην ομογενή και την ετερογενή κατάλυση και συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα και των δύο. Ωστόσο, δεν είναι ούτε σύμπλοκα ούτε μέταλλα ή οξείδια μετάλλων επί φορέων. Η σταθεροποίησή τους μπορεί να γίνει μέσω ηλεκτροστατικών, στερεοχημικών ή ηλεκτροστερεοχημικών (συνδυασμός στερεοχημικών και ηλεκτροστατικών) παραγόντων ή με τη χρήση υποκαταστατών. Η κλασσική δομή ενός νανοσωματιδίου που σταθεροποιείται μέσω ηλεκτροστερεοχημικών παραγόντων -συνηθέστερη περίπτωση- δίδεται στην εικόνα 2.9.2.1. [101-104].



Εικόνα 2.9.2.1: "Ηλεκτροστεreoχημική" (ηλεκτρονιακή και στεreoχημική) σταθεροποίηση νανοσωματιδίων μετάλλων μέσω αναγωγής ενός χλωριούχου άλατος του μετάλλου παρουσία τεταρτοταγών αλκυλαμμωνιακών κατιόντων. Τα ανιόντα του αλογόνου προσδίδουν ηλεκτρονιακή σταθερότητα και τα αμμωνιακά κατιόντα στεreoχημική. Ωστόσο, τα ανιόντα συμμετέχουν κι αυτά ως ένα βαθμό στη στεreoχημική σταθεροποίηση, εφόσον βρίσκονται σε άμμεση αλληλεπίδραση με τα σωματίδια. Π.χ. για τα IrNPs (νανοσωματίδια ιριδίου) η στεreoχημική σταθερότητα μεταβάλλεται κατά τη σειρά: πολυοξομεθαλικά > κιτρικά > πολυακρυλικά~χλωρίδια [88]

Μία άλλη πολύ σημαντική, πρωτοπόρα ιδέα ήρθε τη δεκαετία του 70' με τη χρήση δύο διαφορετικών μετάλλων, όπως Au και Pd, στο ίδιο σωματίδιο [86]. Η κατανομή των μετάλλων μέσα στο σωματίδιο διαφοροποιείται από τον τρόπο σύνθεσης. Οι συνηθέστερες κατανομές παρατίθενται στην εικόνα 2.9.2.2.



Εικόνα 2.9.2.2: Ενδεικτικές μορφολογίες διμεταλλικών νανοσωματιδίων [88]

Την προηγούμενη δεκαετία εμφανίστηκαν και τριμεταλλικά νανοσωματίδια, όπου οι μορφολογίες που παρατηρούνται είναι ανάλογες αυτές των διμεταλλικών. Αξιοσημείωτο είναι ότι σε πολλές περιπτώσεις τα τριμεταλλικά συστήματα ήταν πολύ πιο δραστικά από τα αντίστοιχα διμεταλλικά ή

μονομεταλλικά [107-110]. Επιτυχείς προσπάθειες έχουν γίνει και για τη σύνθεση τετραμεταλλικών νανოსωματιδίων, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή ως καταλύτες αντιδράσεων σύζευξης [111].

2.9.3 Σταθεροποιητές

Όπως προαναφέρθηκε για να λυθεί το πρόβλημα της ανάκτησης των νανოსωματιδίων ως καταλύτες υπάρχει μία σειρά υλικών με τα οποία ακινητοποιούνται ή σταθεροποιούνται σε διαλύματα τα νανοςωματίδια [88-111]. Μερικοί από τους βασικότερους φορείς παρουσιάζονται παρακάτω:

- Πολυμερή: Προσδίδουν στερεοχημική σταθερότητα και λειτουργούν κι ως υποκαταστάτες. Π.χ. πολυαιθυλενογλυκόλη, πολυπυρρόλη, πολυαιθυλενοδιαμίνη
- Δενδριμερή: Είναι μακρομόρια, όπως τα πολυμερή, αλλά αντίθετα από αυτά είναι πολύ καλώς χαρακτηρισμένα. Πήραν το όνομά τους από το σχήμα τους. Τα σωματίδια εγκλωβίζονται στο κέντρο τους ή συγκρατούνται στην επιφάνειά τους.
- Υποκαταστάτες: Είναι μία μέθοδος που επιτρέπει την εύκολη τροποποίηση των ιδιοτήτων του καταλύτη. Παράδειγμα συνιστούν τα σιλάνια.
- Σταθεροποίηση χωρίς υποκαταστάτες: Εδώ υπάρχει ένα άλας μετάλλου, μία βάση και ένας διαλύτης, αλλά όχι κάποια φωσφίνη ή κάποιος άλλος υποκαταστάτης.
- Μικύλλια, γαλακτώματα και επιφανειοδραστικές ουσίες: Στο διάλυμα του σωματιδίου υπάρχει και κάποια επιφανειοδραστική ουσία.
- Ιοντικά υγρά: Το υποκαταεστημένο κατιόν του ιμιδαζολίου είναι τόσο ογκώδες ώστε να ευνοεί την ηλεκτροστερεοχημική σταθεροποίηση των σωματιδίων και επιρεάζει το μέγεθος και τη διαλυτότητα τους.
- Οξειδία: Πραγματοποιείται απόθεση των σωματιδίων πάνω σε υλικά όπως η αλούμινα, οι ζεόλιθοι και άλλα.
- Άνθρακας: Τέτοια σωματίδια μπορούν να βρεθούν έτοιμα στο εμπόριο ως ξεχωριστές ενώσεις (π.χ. Pd/C) ή να προκύψουν από ανάμειξη του άνθρακα μέσα στο διάλυμα του πρόδρομου συστήματος.

2.9.4 Αντιδράσεις

Εξαιτίας της εύκολης σύνθεσής τους, της δυνατότητας ρύθμισης των ιδιοτήτων τους και όλων των άλλων πλεονεκτημάτων που συγκεντρώνουν τα νανοσωματίδια ως καταλύτες έχουν βρει πληθώρα καταλυτικών εφαρμογών [88,111]. Μερικές από τις αντιδράσεις που καταλύουν δίδονται παρακάτω.

- Υδρογονώσεις: απλές ολεφίνες και διένια, αλκύνια, CO_2 , δακτύλιοι αρενίων, ακρολεΐνη, μεθακρυλικά παράγωγα, αλλυλικές αλκοόλες, N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο, αιθυλοπυρουβικά παράγωγα, κιτράλη, στυρένιο, trans-στυλβένιο, διάνοιξη εποξειδίων, δεϋδρολιναλόλη, κττρονέλλα, 9-δεκαν-1-όλη, λειτουργικές και πολικές ολεφίνες, αρωματικές νιτροενώσεις, κετόνες, βενζονιτρίλιο, κινναμωμική αλδεΐδη και ασύμμετρη υδρογόνωση
- Αμινώσεις
- Καρβονυλίωσεις: μεθανόλη, αρυλαλογονίδια
- Αντιδράσεις οξείδωσης: CO , διϋδρογόνο, αρωματικές αμίνες, 1-φαινυλοαιθανόλη, ηλεκτροοξείδωση μεθανόλης, κυκλοοκτάνιο, κυκλοεξάνιο, εποξείδωση αιθυλενίου και προπενίου, γλυκόζη, διόλες, γλυκερόλη, αιθυλενογλυκόλη, οξαλικά παράγωγα
- Αντιδράσεις σύζευξης: αφυδραλογόνωση αρυλαλογονιδίων, υδροσιλιλίωση, σύζευξη σιλανίων, κυκλοπροσθήκη, υδροκαρβοξυλίωση ολεφινών, αμίνωση αρυλαλογονιδίων και σουλφουρωμένων παραγώγων, σύζευξη Heck ($\text{Ar} + \text{ολεφίνη} \rightarrow \text{αρυλολεφίνη}$), σύζευξη Suzuki ($\text{ArX} + \text{Ar}'\text{B}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ar-Ar}'$), σύζευξη Sonogashira ($\text{ArX} + \text{αλκύνιο} \rightarrow \text{αρυλαλκύνιο}$), σύζευξη Stille ($\text{ArX} + \text{Bu}_3\text{SnR} \rightarrow \text{Ar-R}$), σύζευξη Negishi ($\text{ArCl} + \text{RZnX} \rightarrow \text{Ar-R}$) και σύζευξη Kumada ($\text{ArCl} + \text{RMgX} \rightarrow \text{Ar-R}$).
- Διάφορες αντιδράσεις: αλλυλική αλκυλίωση, αντίδραση Mannich, αντίδραση Pauson-Khand, υδρογονοεπεξεργασία υδρογονανθράκων, οξείδωση αλκανίων, αρενίων και αλκοολών και αναμόρφωση μεθανόλης

2.9.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

Η ταυτοποίηση των νανοσωματιδίων γίνεται εν αρχή με φυγοκέντρηση (δημιουργία ιζήματος) και ο προσδιορισμός της διαμέτρου τους με δυναμική

σκέδαση φωτός. Για την ταυτοποίηση τριμεταλλικών ή διμεταλλικών νανοσωματιδίων χρησιμοποιείται και η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis spectroscopy) [89]. Άλλες τεχνικές που επιτρέπουν την διερεύνηση έκπλυσης ή όχι του μετάλλου από το φορέα προς το διάλυμα είναι η ηλεκτρονιακή μικροσκοπία μεταφοράς (transmission electron microscopy, TEM), η ενεργειακή σκέδαση ακτίνων X (Energy dispersion X-ray analysis, EDX) και η περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction) [88,89]. Για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα παίρνονται δείγματα πριν και μετά την καταλυτική αντίδραση. Μερικές φορές γίνονται και πειράματα με φωσφίνες ή κάποια παρεμφερή πολυμερή, για να μελετηθεί η επίδρασή τους στη δραστηριότητα των ελεύθρων σωματιδίων που βρίσκονται στο διάλυμα. Η περιεκτικότητα του μετάλλου στο διάλυμα μπορεί επίσης να βρεθεί μέσω πλάσματος με επαγωγική σύζευξη έπειτα από διήθηση του θερμού ή ψυχρού μίγματος της αντίδρασης. Τέλος, άλλος τρόπος είναι και η σύγκριση των αποτελεσμάτων που εξάγονται με αυτά που υπάρχουν στη βιβλιογραφία για αντίστοιχους ομογενείς και ετερογενείς καταλύτες [88, 107-111].

2.10 Αέρια Χρωματογραφία

Με τον όρο αέρια χρωματογραφία χαρακτηρίζεται η κατηγορία των μεθόδων χρωματογραφίας, όπου η κινητή φάση είναι αέριο και η στατική είτε στερεό (αέρια-στερεά χρωματογραφία) είτε υγρό (αέρια-υγρή χρωματογραφία) επί αδρανούς φορέα. Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη γνωστή τεχνική στην ανάλυση μιγμάτων οργανικών ενώσεων. Έχει χρησιμοποιηθεί για διαχωρισμό, ταυτοποίηση και ανάλυση όλων σχεδόν των αερίων και πτητικών υγρών μιγμάτων σε δείγματα αέρα, φαρμάκων, βενζίνης κ.α. Η γρήγορη ανάπτυξη της αεριοχρωματογραφίας, από τη στιγμή της εμφάνισής της στις αρχές της δεκαετίας του '50, δείχνει ότι είναι σχετικά απλή τεχνική και χαμηλού κόστους [112, 113].

2.10.1 Περιγραφή της διαδικασίας

Το φέρον αέριο (συνήθως N_2 , He, H_2 , Ar) από τη φιάλη υψηλής πίεσης, μέσα από ρυθμιστές παροχής, οδηγείται στη στήλη. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος στην κορυφή της στήλης. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Τα κλάσματα στη συνέχεια ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται από

καταγραφικό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, στη συνέχεια υπάρχει μια διάταξη, όπου συλλέγονται τα διάφορα κλάσματα και ένα ροόμετρο για τον έλεγχο της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται.

Η καρδιά του χρωματογράφου είναι η στήλη. Υπάρχουν δύο είδη στηλών οι πληρωμένες στήλες και οι τριχοειδείς. Η στήλη αποτελείται από έναν επιμήκη σωλήνα, συνήθως με τη μορφή σπειράματος ή U, ώστε να καταλαμβάνει κατά το δυνατόν μικρότερο χώρο, από ανοξειδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, ύαλο ή πλαστικό, μήκους 1-2 m για της πληρωμένες στήλες, μέχρις αρκετών εκατοντάδων μέτρων για τις τριχοειδείς, εσωτερικής διαμέτρου της τάξεως των mm στις αναλυτικές στήλες, πολλών δεκάδων cm στις παρασκευαστικές στήλες.

Το δείγμα, συνήθως όγκου 1μL εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης με μια μικροσύριγγα, διαμέσου μιας ελαστικής πλακέτας ή διαφράγματος. Η ταχύτητα και η ικανότητα του διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Για αυτό το λόγο η στήλη βρίσκεται σε φούρνο, του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται αυστηρά. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης και έκλουσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου. Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης. Τα σήματα ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα.

2.10.2 Ποιοτικός και ποσοστικός προσδιορισμός

Η ανάλυση ουσιών με αέρια χρωματογραφία συνιστά μία ευρέως διαδεδομένη μέθοδο ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού. Μεταξύ των εφαρμογών της είναι ο προσδιορισμός φαρμάκων και περιβαλλοντικών πρόσμειξεων. Με την αέρια χρωματογραφία μπορούμε να διαχωρίσουμε όλα τα στοιχεία σε ένα δείγμα, να τα ταυτοποιήσουμε και να βρούμε την περιεκτικότητα έκαστου σε αυτό.

Αρχικά, ο αναλυτής εισάγει το δείγμα στη θύρα εισαγωγής της συσκευής. Έπειτα, το δείγμα εξατμίζεται, διαχωρίζεται και αναλύεται στα επιμέρους στοιχεία του (αυτή η διαδικασία γίνεται μέσω της στήλης, του ανιχνευτή και του καταγραφέα αντίστοιχα). Κάθε συστατικό συνήθως δίνει μία κορυφή φάσματος που καταγράφεται (τα δεδομένα περνούν σε ηλεκτρονικό

υπολογιστή, ο οποίος μέσω κατάλληλων προγραμμάτων τα επεξεργάζεται και τα παρουσιάζει στην οθόνη του ως χρωματογράφημα) .

Ο χρόνος που μεσολαβεί ανάμεσα στην έγχυση και την έκλουση (έξοδος της ένωσης από τη στήλη) ονομάζεται "χρόνος κατακράτησης". Επειδή ο χρόνος κατακράτησης διαφέρει από ένωση σε ένωση μπορεί να βοηθήσει στην ταυτοποίησή τους (ποιοτικός προσδιορισμός). Ακόμα, το μέγεθος των κορυφών είναι ανάλογο με την ποσότητα των αντίστοιχων ουσιών, ώστε να καθίσταται δυνατός ο ποσοτικός προσδιορισμός τους. Ο ποσοτικός προσδιορισμός βασίζεται στη μέτρηση του εμβαδού της κορυφής. Αυτό μετράται από τη γραμμή βάσης μέχρι το ανώτατο σημείο της κορυφής.

Τι προκαλεί όμως τη διαφοροποίηση των χρόνων κατακράτησης; Κάθε ένωση έχει διαφορετικά φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά. Π.χ. αν το μόριο έχει χαμηλό μοριακό βάρος μπορεί να περνά πιο γρήγορα από τη στήλη κι άρα έχει μικρότερο χρόνο έκλουσης (π.χ. αλκάνια). Επίσης, καθοριστικό ρόλο έχει και το σχήμα του μορίου. Π.χ. αν αυτό μπορεί να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου με το μέσο πλήρωσης της στήλης ή να αλληλεπιδράσει με αυτό με όποιο άλλο χημικό ή φυσικό τρόπο. Το χρόνο κατακράτησης μίας ουσίας επηρεάζει σαφώς και το δείγμα (π.χ. αν είναι όξινο).

2.10.3 Συμπέρασμα

Όπως διαφαίνεται από τα παραπάνω, η αέρια χρωματογραφία (είτε μόνη της είτε σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές) συνιστά ένα εξαιρετο εργαλείο ποσοτικού και ποιοτικού προσδιορισμού διαφόρων ουσιών.

2.11 Φυγοκέντρηση

Η φυγοκέντρηση είναι μία διαδικασία διαχωρισμού μιγμάτων κατά την οποία γίνεται χρήση της φυγοκέντρου δυνάμεως. Χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό στερεών από υγρά (υποκατάσταση της διήθησης), στοιβάδων υγρών που δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους, για την καταστροφή γαλακτωμάτων, και κάτω από μεγάλες ταχύτητες (υπερφυγοκέντρηση) για το διαχωρισμό μακρομορίων και τον προσδιορισμό της μοριακής τους μάζας. Βρίσκει εφαρμογές τόσο σε βιοχημικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο [114].

Οι φυγοκεντρικοί διαχωριστήρες μπορεί να είναι τόσο κλειστού όσο και ανοιχτού τύπου. Οι πρώτοι κλείνουν στεγανά από επάνω με κάποιο κάλυμμα (συναντώνται σε εργαστήρια), ενώ οι δεύτεροι συνιστούν μηχανήματα βιομηχανιών (λειτουργία συνεχούς ροής). Παράδειγμα κλειστού τύπου

φυγόκεντρου αποτελεί η επιτραπέζια φυγόκεντρος. Αυτή χρησιμοποιείται όταν ο διαχωρισμός αναμένεται να είναι εύκολος και αναπτύσσει ταχύτητες μέχρι 3.000 rpm ενώ λειτουργεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παράδειγμα εφαρμογής ανοιχτού τύπου βρίσκουμε στην βιομηχανική παρασκευή του άπαχου γάλακτος. Εκεί το γάλα θερμοκρασίας 50 °C τροφοδοτείται από την κορυφή μίας φυγόκεντρου (κορυφολόγος) που περιστρέφεται με επιτάχυνση 4000 g ή 100 στροφές/s και εξέρχεται από μία βαλβίδα ως υπερκείμενο υγρό (το ίζημα είναι η κρέμα γάλακτος). Σε περίπτωση που ο διαχωρισμός αφορά σωματίδια μικρής διαμέτρου (της κλίμακας των nm, νανοσωματίδια) χρησιμοποιείται φυγόκεντρος δαπέδου υψηλής ταχύτητας (high speed centrifuge) και μεταλλική κεφαλή. Αυτές αναπτύσσουν ταχύτητες μέχρι και 25000 rpm (rotation per minute) και είναι εφοδιασμένες με συστήματα ψύξης. Σε περίπτωση δυσκολότερου διαχωρισμού χρησιμοποιούνται υπερφυγόκεντροι (ultracentrifuge) [115].

2.12 Πράσινη χημεία

Το 1991 ο P. T. Anastas εισήγαγε τον όρο Πράσινη Χημεία. Πράσινη Χημεία είναι η χρησιμοποίηση ενός συνόλου αρχών με την εφαρμογή των οποίων μειώνεται ή εξαλείφεται η χρήση ή η δημιουργία επικίνδυνων ουσιών στις διεργασίες σχεδιασμού, παραγωγής και εφαρμογής των χημικών προϊόντων.

Βιωσιμότητα ή αειφορία είναι η φροντίδα και το καθήκον μας για ασφαλές μέλλον των απογόνων μας, των μελλοντικών γενεών και της ίδιας της γης [1].

Η Χημεία ως κεντρική και δημιουργική επιστήμη που συνδέεται με την ζωή του ανθρώπου και του πλανήτη γη έχει προσφέρει, άμεσα ή έμμεσα, στα περισσότερα τεχνολογικά επιτεύγματα (αντιβιοτικά, εμβόλια, εξειδικευμένα φάρμακα, λιπάσματα, γεωργικά φάρμακα, πλαστικά, πολυμερή, διάφορα συνθετικά υλικά, τα προηγμένα ηλεκτρονικά, καύσιμα, καθαρισμός του νερού κ.ά) που έχουν διαμορφώσει την σημερινή ποιότητα ζωής του ανθρώπου.

Παρά τα οφέλη της κοινωνίας από τα επιτεύγματα της χημείας και της τεχνολογίας είναι γεγονός, που συνδέεται άμεσα με την αλόγιστη ανάπτυξη, ότι η βιομηχανική παραγωγή των αγαθών, οι διεργασίες που χρησιμοποιήθηκαν, η χρήση των αγαθών και η διάθεση ορισμένων χημικών ουσιών είχαν σαν αποτέλεσμα σημαντική και μετρίσιμη αρνητική επίδραση στην υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον.

Τα προβλήματα αυτά μπορούν τώρα να λυθούν με την **Πράσινη και Βιώσιμη Χημεία**, μία νέα φιλοσοφία που καλύπτει όλους τους τομείς της επιστήμης της Χημείας.

Στόχοι της Πράσινης Χημείας: είναι η μείωση επικίνδυνων ουσιών που σχετίζονται με προϊόντα και διεργασίες που είναι απαραίτητα όχι μόνο για την διατήρηση της Ποιότητας Ζωής που έχει πετύχει η κοινωνία μέσω της Χημείας αλλά και η περαιτέρω προώθηση τα τεχνολογικών επιτευγμάτων της Χημείας κατά τρόπο βιώσιμο.

Η επίτευξη των στόχων της Πράσινης Χημείας βασίζεται στις 12 παρακάτω αρχές:

Πρόληψη: Είναι προτιμότερο να προλαμβάνουμε τα απόβλητα από το να κατεργαζόμαστε ή να καθαρίζουμε τα απόβλητα αφού σχηματιστούν.

Οικονομία Ατόμων: Οι μέθοδοι σύνθεσης πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε όλα τα άτομα των αντιδρώντων ή όσον το δυνατόν περισσότερα να συμμετέχουν στο τελικό προϊόν.

Λιγότερο επικίνδυνες χημικές συνθέσεις: Σχεδιασμός συνθετικών μεθόδων ώστε να χρησιμοποιούν και να δημιουργούν ουσίες που έχουν ελάχιστη ή καθόλου τοξικότητα στον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων: Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να είναι αποτελεσματικά για τον σκοπό που σχεδιάστηκαν με ελαχιστοποίηση της τοξικότητάς των.

Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά μέσα: Η χρήση διαλυτών να αποφεύγεται ή όπου χρησιμοποιούνται να είναι αβλαβείς.

Σχεδιασμός για ενεργειακή αποτελεσματικότητα: Μείωση της απαιτούμενης ενέργειας στις διάφορες χημικές διεργασίες και όπου είναι δυνατόν συνθέσεις να γίνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση.

Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών: Οι πρώτες ύλες πρέπει να είναι ανανεώσιμες.

Μείωση ενδιάμεσων παραγώγων: Μη απαραίτητα παράγωγά όπως προστατευτικές ομάδες, προστασία αποπροστασία, προσωρινές τροποποιήσεις φυσικών και/ή χημικών διεργασιών πρέπει να ελαχιστοποιηθούν ή να αποφεύγονται διότι τα στάδια αυτά απαιτούν επιπλέον αντιδραστήρια και δημιουργούν απόβλητα.

Κατάλυση: Καταλυτικά αντιδραστήρια, κατά το δυνατόν εκλεκτικά, υπερέχουν των αντιδραστηρίων που επιβάλλει η στοιχειομετρία της αντίδρασης.

Σχεδιασμός αποικοδομήσιμων προϊόντων: Προϊόντα που αποικοδομούνται στο περιβάλλον προς μη τοξικά προϊόντα και δεν διατηρούνται ανέπαφα για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Ανάλυση πραγματικού χρόνου για πρόληψη της ρύπανσης: Ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης πραγματικού χρόνου που θα επιτρέπουν τον έλεγχο των διεργασιών όσον αφορά το σχηματισμό επικίνδυνων ουσιών

Ασφαλέστερη χημεία για την πρόληψη ατυχημάτων: Οι χρησιμοποιούμενες και παραγόμενες ουσίες σε μία χημική διεργασία πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε να υπάρχει ελάχιστη πιθανότητα χημικών ατυχημάτων συμπεριλαμβανομένων των εκπομπών, των εκρήξεων και της ανάφλεξης.

Η Πράσινη Χημεία εργάζεται προς τη βιώσιμη ανάπτυξη α) Δημιουργώντας χημικά προϊόντα που δεν βλάπτουν είτε την υγεία του ανθρώπου είτε το περιβάλλον β) Χρησιμοποιώντας βιομηχανικές διεργασίες που μειώνουν ή εξαλείφουν επικίνδυνα χημικά και γ) Σχεδιάζοντας διεργασίες που ελαχιστοποιούν την παραγωγή αποβλήτων και την χρήση ενέργειας. Όλα αυτά σημαίνουν ότι η Πράσινη Χημεία προλαμβάνει τη ρύπανση πριν να συμβεί, εξοικονομεί χρήματα στην βιομηχανία διότι χρησιμοποιεί λιγότερη ενέργεια, λιγότερα και ασφαλέστερα χημικά με αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους για τον έλεγχο της ρύπανσης και διάθεσης των αποβλήτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Αντιδραστήρια

- **Άλατα μετάλλων μετάπτωσης:**

(α) Χλωρίδια: $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Lot: 7651*, Alfa Aesar/ 99.9%, Lot: B09W040, Alfa Aesar / 100%, Alrich), AuCl_3 (64.4% Au, Alfa Aesar), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar), ZnCl_2 (97%, Alfa Aesar), MoCl_5 (99%, Alfa Aesar), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, Alfa Aesar), CuCl (98%, Ferak), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Pt 40%, Merck), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, Alfa Aesar), TaCl_5 (99.8%, Alfa Aesar), WCl_6 (99%, Alfa Aesar), HfCl_4 (98%, Alfa Aesar), PdCl_2 (60% Pd, Fluka), ZrCl_4 (99.5%, Alfa Aesar), $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (54.5%, Acros Organics), $\text{CoCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (95%, Acros Organics), $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (42% Rh, Alfa Aesar), NbCl_5 (99%, Alfa Aesar), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar), VCl_2 (85%, Aldrich), $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%, Alfa Aesar), $\text{YCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (100%, Alfa Aesar)

(β) Οξικά: $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (100%, Aldrich), $\text{Fe}(\text{AcO})_2$ (95%, Aldrich), $\text{Ag}(\text{AcO})$ (99%, Alfa Aesar), $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ (47.2% Pd, Alfa Aesar), $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar), $\text{Au}(\text{OAc})_3$ (99.9%, Alfa Aesar)

(γ) Άλλα: $\text{RuO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (100%, Alfa Aesar), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99%, Merck), $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (97%, Alfa Aesar), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, Alfa Aesar)

- **Άλατα στοιχείων κυρίων ομάδων:**

(α) Χλωρίδια: NaCl (100%, Carlo Erba), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100%, Merck), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, SDS), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma-Aldrich), $\text{SnCl}_4 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar)

(β) Οξικά: $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ (99%, Alfa Aesar), $\text{Sr}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (100%, Aldrich), $\text{K}(\text{OAc})$ (99%, Alfa Aesar), $\text{Li}(\text{OAc}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, Alfa Aesar), $\text{Ca}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%, Alfa Aesar), $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (100%, SDS), $\text{Rb}(\text{OAc})$ (99.8 %, Alfa Aesar), $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (100%, Alfa Aesar), $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ (100%, Alfa Aesar)

(γ) Άλλα: NaBH_4 (100%, Merck), NaOH (99%, Merk), Cs_2CO_3 (99%, Alfa Aesar), $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OAc})$ (19% Al, Aldrich), NaSO_2 (99.9%, SDS)

- **Άλατα λανθανιδίων:**

(α) Χλωρίδια: $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%, Alfa Aesar), $\text{SmCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), $\text{YbCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), $\text{NdCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), $\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), $\text{ErCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), $\text{DyCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100%, Alfa Aesar),

(α) Άλλα: $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Acros Organics)

- **Επιφανειοδραστικές:**

(α) Κατιοντικές: DTAC (97%, Alfa Aesar), OTAC (97%, Fluka), CTAC (99%, Acros Organics)

(β) Ανιοντικές: SDS (99%, Acros Organics)

(γ) Μη ιοντικές: Brij-35 (100%, Acros Organics), Brij-78 (100%, Acros Organics)

- **Αμφίφιλα:**

NBu_4Cl (99%, Fluka), NMe_4Cl (97%, Alfa Aesar)

- **Πολυμερή:**

PEI, $M_w=1300$ (50% υδατικό διάλυμα, Aldrich), PEI, $M_w=2000$ (50% υδατικό διάλυμα, Aldrich), PEI, $M_w=25000$ (99%, Alfa Aesar), PEI, $M_n=750000$ (50% υδατικό διάλυμα, Aldrich), PEI, $M_w=800000$ (50% υδατικό διάλυμα, Aldrich), PEIB, $M_w=600$ (99%, Alfa Aesar), PEIB, $M_w=1200$ (99%, Alfa Aesar), PEIB, $M_w=1800$ (99%, Alfa Aesar), PEIB, $M_w=10000$ (99%, Alfa Aesar), PEIB, $M_w=70000$ (30% υδατικό διάλυμα, Alfa Aesar), PEIB, $M_w=50000-100000$ (30% υδατικό διάλυμα, Aldrich), PEIBE, $M_w=70000$ (37,5% υδατικό διάλυμα, Aldrich), PAA, $M_w=1800$ (100%, Aldrich), PAA, $M_w=100000$ (35% υδατικό διάλυμα, Aldrich), PAA, $M_w=240000$ (25% υδατικό διάλυμα, Alfa Aesar), PAA, $M_v=1250000$ (100%, Aldrich), PAAS, $M_w=2100$ (100%, Aldrich), PAAS, $M_w=5100$ (100%, Aldrich), PVP, $M_w=8000$ (100%, Alfa Aesar), PVP, $M_w=58000$ (100%, Alfa Aesar), PVP, $M_w=1300000$ (100%, Alfa Aesar), PEG, $M_w=200$ (100 %, Alfa Aesar), PEG, $M_w=400$ (100%, Alfa Aesar), PEG, $M_w=1000$ (100%, Serva), PEG, $M_w=1550$ (100%, Serva), PEG, $M_w=1900$ (100%, Alfa Aesar), PEG, $M_w=2000$ (100%, Alfa Aesar), PEG, $M_w=4000$ (100%, Serva), PEG, $M_w=8000$ (100%, Alfa Aesar), PEG, $M_w=10000$ (100%, Alfa Aesar), PEG, $M_w=12000$ (100%, Alfa Aesar), PEG, $M_w=20000$ (100%, Alfa Aesar), P4VP, $M_w=60000$ (100 %, Aldrich), P4VP, $M_w=160000$ (100 %, Aldrich),

Aldrich), P4VP, 2% cross-linked (100%, Alfa Aesar), P2VP (100%, Fluka), $M_w=159000$, PPG, $M_n=1000$ (Alfa Aesar), PPG, $M_n=4000$ (Alfa Aesar), PVA, $M_w=21000$ (100% Alfa Aesar), PVA, $M_w=92500$ (100%, 98%-99% υδρολυμένη, Alfa Aesar), PPyHX (5 % υδατικό δ/μα, Aldrich), PLA, $M_w=60000$ (100%, Aldrich), P4SS, $M_w=200000$ (30 % υδατικό δ/μα, Aldrich), P4SS, $M_w=1000000$ (25 % υδατικό δ/μα, Aldrich), PAS (100 %, Aldrich), PAM·HCl (100%, Alfa Aesar), $M_w=60000$, PAADMA, $M_v=17000$ (10 % υδατικό δ/μα, Aldrich), PAAPSA, $M_w=2000000$ (15 % υδατικό δ/μα, Aldrich), β-ένυδρη κυκλοδεξτρίνη (100%, Alfa Aesar), Sephadex G-25 (100%, Sigma)

- **Υποκαταστάτες:**

(α) Αμίνες: Py (98%, Alfa Aesar), BPhDS (100%, Acros Organics), EDTA (99%, Sigma), $\text{EDTANa}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar), DTPANa_5 (40% υδατικό διάλυμα, Fluka), TSTPP (95%, Alfa Aesar), CyDTA (99%, Fluka), BQC (99%, Aldrich), BPyDCA (98%, Alfa Aesar), BSDS (97%, Alfa Aesar), NTANa_3 (98%, Alfa Aesar), 2,6-PyDCA (99%, Acros Organics)

(β) Φωσφίνες: PTA (97%, Aldrich), T2PyP (100%), T3PyP (45%, παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη σύνθεση που παρατίθεται στην παρούσα εργασία)

(γ) Φωσφίτες: HSDDP (80.64%)

(δ) S-S υποκαταστάτες: DThBA (95%, Aldrich), DThNA (85%, Aldrich)

- **Διαλύτες:**

Et_2O (100%, Sds), MeOH (99.9%, Merck), THF (100%, SDS)

- **Μη κατηγοριοποιημένες ενώσεις:**

p-tolSO₃H (p- τολουολοσουλφονικό οξύ, 98%, Alfa Aesar)

- **Αντιδραστήρια για τη σύνθεση της τρι (3-πυριδιλο) φωσφίνης**

Mg (ρινίσματα, Aldrich), THF (100%, SDS), C₂H₄Br (1,2-διβρωμοαιθάνιο, 99%, Alfa Aesar), C₅H₄NBr (3-βρωμοπυριδίνη, 98%, Alfa Aesar), I₂ (99%, Alfa Aesar), PCl₃ (99%, Merck), C₂H₁₁N (διαιθυλαμίνη, 99%, Merck), Ar (αέριο, Air Liquide)

- **Υπόστρωμα:** Edenor Pk 12-18 (Cognis GmbH)

- **Αέρια:** H₂ (Air Liquide), CO (Air Liquide), Ar (Air Liquide)

3.2 Ανάλυση προϊόντων υδρογονόλυσης

Η ανάλυση των προϊόντων που προέκυψαν από το μείγμα της αντίδρασης της υδρογονόλυσης πραγματοποιήθηκε με αέρια χρωματογραφία. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο GC-14B της SHIMANZU και το λογισμικό με το οποίο έγινε η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων ήταν το ClassVP Chromatography Data System 4.3. Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις ήταν η HP-Innowax (30 m * 0.251 mm * 0.50 μ m) της Agilent Technologies. Η θερμοκρασία του εγχυτήρα και του ανιχνευτή (ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας) ήταν και για τους δύο 240 °C. Μετά την εισαγωγή του δείγματος κρατήθηκαν ισόθερμοι. Η αρχική θερμοκρασία της στήλης ήταν 60 °C για 4 mi. Μετά ο ρυθμός με τον οποίο ανέβαινε η θερμοκρασία της μέχρι τους 240 °C ήταν 6 °C/min. Η πίεση του φέροντος αερίου αζώτου ήταν 235 kPa. Επειδή από την ποσοτική ανάλυση του μείγματος της αντίδρασης μπορούμε να υπολογίσουμε μετατροπές και δραστηριότητες, αλλά και επειδή για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρειάζεται να γνωρίζουμε την ποσότητα g μείγματος/ mol εστέρα (C=O) στο μίγμα των μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου που έχουμε (Edenor® ME PK 12-18 F, Cognis) θα πρέπει να καθοριστούν οι συντελεστές απόκρισης των ενώσεων που υπάρχουν στο τελικό μείγμα. Αυτές είναι οι εξής (ταυτοποιήθηκαν με τη χρωματογραφική μέθοδο του εμπλουτισμού, δηλαδή στο μείγμα προστέθηκε ποσότητα γνωστής ουσίας και αυξήθηκε στο χρωματογράφημα το εμβαδόν κάποιας κορυφής που ήδη υπήρχε): ενδεκάνιο, δωδεκάνιο, δεκατριάνιο, δεκατετράνιο, δεκαπεντάνιο, δεκαεξάνιο, δεκαεπτάνιο, δεκαοκτάνιο, δεκανοϊκός μεθυλεστέρας εστέρας, δωδεκανοϊκός (λαουρικός) μεθυλεστέρας, δεκατετρανοϊκός (μυριστικός) μεθυλεστέρας, δεκαεξανοϊκός (παλμιτικός) μεθυλεστέρας, δεκαοκτανοϊκός (στεατικός) μεθυλεστέρας, δεκαοκτενοϊκός (ελαϊκός) μεθυλεστέρας, δεκαοκ-διεν-οϊκός (λινελαϊκός) μεθυλεστέρας, δεκανόλη, δωδεκανόλη (λαουρική αλκοόλη), δεκατετρανόλη (μυριστική αλκοόλη), δεκαεξανόλη (παλμιτική αλκοόλη), δεκαοκτανόλη (στεατική αλκοόλη), δωδεκανοϊκό οξύ και κηρώδεις εστέρες. Επειδή, οι τελευταίοι συνιστούσαν παραπροϊόν σε ιχνοποσότητες δεν ήταν δυνατή η ποσοτική απομόνωσή τους και ο προσδιορισμός των συντελεστών έγινε μόνο θεωρητικά και μόνο για τους δύο κυριότερους. Αυτό πραγματοποιήθηκε με την επιλογή ως εσωτερικού προτύπου του δεκαεπτανοϊκού μεθυλεστέρα.

Στη συνέχεια φτιάχνονται μίγματα του προτύπου και των παραπάνω ενώσεων ζυγίζοντας περίπου τις ίδιες ποσότητες και μετά τα δείγματα χρωματογραφούνται. Τα εμβαδά των δύο κορυφών που αντιστοιχούν στις ενώσεις ολοκληρώνονται, μετρώνται με τη βοήθεια του λογισμικού και ακολούθως υπολογίζεται ο παράγοντας απόκρισης, R_{f_x} , για την άγνωστη ένωση με την παρακάτω σχέση:

$$R_{f_x} = R_{f_s} * (A_x * W_s) / (A_s * W_x)$$

Όπου:

R_{f_x} είναι ο παράγοντας απόκρισης της άγνωστης ουσίας

R_{f_s} είναι ο παράγοντας απόκρισης της προτύπου ένωσης, που είναι 1.00

A_s , A_x είναι το εμβαδό της προτύπου και της άγνωστης ένωσης, αντίστοιχα

W_s , W_x είναι το βάρος της προτύπου και της άγνωστης ένωσης, αντίστοιχα

Ο συντελεστής απόκρισης κάθε ένωσης προσδιορίστηκε με τη μέθοδο που περιγράφηκε ανωτέρω μέχρι να δοθεί επαναληψιμότητα πρώτου δεκαδικού. Για το λαουρικό μεθυλεστέρα και το δωδεκανοϊκό οξύ υπήρξαν περισσότεροι προσδιορισμοί επειδή δεν υπήρχε επαναληψιμότητα, ενώ για τους κηρώδεις εστέρες ο προσδιορισμός ήταν θεωρητικός. Οι τιμές που βρέθηκαν παρατίθενται στον πίνακα 3.2.1.

Πίνακας 3.2.1: Οι συντελεστές απόκρισης (R_f) για τις ενώσεις που υπάρχουν στο τελικό μείγμα της αντίδρασης.

Ένωση ¹	Rf1	Rf2	Rf3	Rf4	Rf5	Rf6	Rf7	M.O. RfX ³
C11 RH ²	0.31	0.32	-	-	-	-	-	0.31
C12 RH	0.21	0.23	-	-	-	-	-	0.22
C13 RH	0.28	0.27	-	-	-	-	-	0.28
C14 RH	0.19	0.14	-	-	-	-	-	0.17
C15 RH	0.16	0.17	-	-	-	-	-	0.17
C16 RH	0.24	0.24	-	-	-	-	-	0.24
C17 RH	0.20	0.20	-	-	-	-	-	0.20
C18 RH	0.42	0.45	-	-	-	-	-	0.43
C10 FME	0.35	0.38	-	-	-	-	-	0.37
C12 FME	0.44	0.36	0.44	0.36	0.45	0.76	0.36	0.45
C14 FME	0.61	0.61	-	-	-	-	-	0.61
C16 FME	0.70	0.73	-	-	-	-	-	0.71
C18:0 FME	0.63	0.63	-	-	-	-	-	0.63
C18:1 FME	0.57	0.59	-	-	-	-	-	0.58
C18:2 FME	0.74	0.75	-	-	-	-	-	0.74
C10 FA	0.39	0.38	-	-	-	-	-	0.38
C12 FA	0.50	0.51	-	-	-	-	-	0.51
C14 FA	0.53	0.51	-	-	-	-	-	0.52
C16 FA	0.57	0.57	-	-	-	-	-	0.57

C18 FA	0.60	0.62	-	-	-	-	-	0.61
C12 Acid ⁴	2.75	2.04	3.34	3.00	2.64	-	-	2.75
WE ⁵	-	-	-	-	-	-	-	0.45
In.St., C17 FME	-	-	-	-	-	-	-	1.00

1. Η προέλευση και οι καθαρότητες των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στον προσδιορισμό δίνονται παρακάτω: C11 RH² (99%, Alfa Aesar), C12 RH (99%, Alfa Aesar), C13 RH (98%, Alfa Aesar), C14 RH (99%, Aldrich), C15 RH (99%, Alfa Aesar), C16 RH (99%, Merck), C17 RH (99%, Alfa Aesar), C18 RH (99%, Aldrich), C10 FME (99%, Alfa Aesar), C12 FME (99%, Alfa Aesar), C14 FME (96%, Alfa Aesar), C16 FME (99%, Alfa Aesar), C18:0 FME (99%, Sigma), C18:1 FME (99%, Aldrich), C18:2 FE (99%, Aldrich), C10 FA (Alfa Aesar), C12 FA (100%, Merck), C14 FA (Merck), C16 FA (99%, Sigma-Aldrich), C18 FA (99%, Aldrich), C12 Acid⁴ (98%, Alfa Aesar), C17 FME (99.5%, Fluka).

2. Οι συντομεύσεις RH, FME, FA και Acid αντιστοιχούν στα αρχικά των αντίστοιχων ενώσεων, δηλαδή: RH σύμφωνα με το μοριακό τύπο των αλκανίων, FME για Fatty Methyl Ester (Λιπαρός Μεθυλεστέρας), FA για Fatty Alcohol (Λιπαρή Αλκοόλη), Acid για Acid (Οξύ) και WE για Wax Ester (Κηρώδης Εστέρας). Η συντόμευση In.St. αναφέρεται στο εσωτερικό πρότυπο (Internal Standard).

3. Ο μέσος όρος προέκυψε λαμβάνοντας υπ' όψη όσα περισσότερα δεκαδικά γινόνταν από τις επιμέρους τιμές.

4. Εξαιτίας του δύσκολου διαχωρισμού του οξέος από τη στήλη (μικρή και πάρα πολύ πολική ένωση) η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων ήταν δύσκολη. Έτσι, ο προσδιορισμός του μέσου όρου του συντελεστή έγινε αφού προσδιορίστηκε η τιμή τέσσερις φορές μόνο, χωρίς επαναληψιμότητα πρώτου δεκαδικού.

5. Ο συντελεστής αυτός προσδιορίστηκε θεωρητικά μέσω της εξίσωσης Ongkiehong. Προσδιορίστηκε μόνο για των δωδεκανοϊκό δωδεκυλεστέρα και θεωρήθηκε ίδιο για όλους τους κηρώδεις εστέρες.

Για τους κηρώδεις εστέρες ο συντελεστής απόκρισης προσδιορίστηκε βάσει της εξίσωσης Ongkiehong, από την οποία παίρνουμε μία θεωρητική τιμή:

$$f_i = (M.B. \text{ένωσης}) / [(\text{συντελεστής}) * (\text{άτομα C ένωσης})]$$

Συγκεκριμένα:

Στον αριθμητή όπως φαίνεται και από τον τύπο είναι το μοριακό βάρος της ένωσης που προσδιορίζεται ο συντελεστής. Στον παρανομαστή είναι τα άτομα C της ένωσης, χωρίς να συμπεριλαμβάνονται αυτά τη χαρακτηριστικής ομάδας και ένας συντελεστής. Ο συντελεστής είναι μηδέν και αυξάνεται κατά 1 για κάθε ένα άτομο C της κύριας αλυσίδας και 0.5 για κάθε άτομο C της χαρακτηριστικής ομάδας.

Αρχικά έγιναν οι θεωρητικοί υπολογισμοί για τη λαουρική αλκοόλη και το λαουρικό μεθυλεστέρα. Οι τιμές που βρέθηκαν ήταν αντίστοιχα 1.553 και 1.348. Έπειτα, λαμβάνοντας υπ' όψη τις πειραματικές τιμές υπολογίστηκαν συντελεστές διόρθωσης διαιρώντας την πειραματική με τη θεωρητική τιμή. Για τον εστέρα ήταν 0.289 και την αλκοόλη 0.378. Ο μέσος όρος τους ήταν

0.3335 ή στρογγυλοποιώντας 0.33. Στη συνέχεια υπολογίστηκε για τον δωδεκανοϊκό δωδεκυλεστέρα ο αντίστοιχος θεωρητικός συντελεστής (1.363) και πολλαπλασιάστηκε με τον συντελεστή διόρθωσης (0.33), για να δώσουν τον συντελεστή απόκρισης που χρησιμοποιήθηκε για τους κηρώδεις εστέρες.

3.2.1 Σύσταση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου

Γνωρίζοντας τους συντελεστές απόκρισης κάθε συστατικού του φοινικικού πυρηνελαίου ήταν πλέον δυνατό να προσδιοριστεί και η σύστασή του. Παρασκευάστηκε δείγμα ελαίου δεδομένου βάρους (30.7 mg) στο οποίο είχε προστεθεί ορισμένη ποσότητα εσωτερικού προτύπου (1.59 mg) και αναλύθηκε. Αρχικά, από τον παρακάτω τύπο προσδιορίστηκε η % περιεκτικότητα κατά βάρος της κάθε ένωσης στο δείγμα:

$$\text{Ένωση } i \text{ (\%wt)} = (W_{st} \cdot A_i \cdot R_{fi} \cdot 100) / (W \cdot A_{st})$$

Όπου:

W_{st} είναι το βάρος του εσωτερικού προτύπου

A_i είναι το εμβαδό της εκάστοτε ένωσης i

R_{fi} είναι ο συντελεστής απόκρισης της ένωσης i

W είναι το βάρος του δείγματος (πριν την προσθήκη εσωτερικού προτύπου)

A_{st} είναι το εμβαδό της κορυφής του εσωτερικού προτύπου

Έπειτα, προσδιορίστηκε η ποσοστιαία περιεκτικότητα των διαφόρων συστατικών όπως φαίνεται στον πίνακα 3.2.1.1.

Πίνακας 3.2.1.1: Σύσταση του μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου.

	83.86 ¹	100 %
C10 FME	0.20	0.2 %
C12 FME	45.63	54.5 %
C14 FME	19.15	22.8 %
C16 FME	9.26	11.0 %
C18:0 FME	1.20	1.4 %
C18:1 FME	7.19	8.6 %
C18:2 FME	1.28	1.5 %

1.Είναι το άθροισμα των επιμέρους κατά βάρος περιεκτικότητων

3.2.2 Προσδιορισμός g δείγματος/ mol εστέρα

Η ποσότητα αυτή συνιστά το άθροισμα των γινομένων που προκύπτουν αν πολλαπλασιάσουμε το μοριακό βάρος του εκάστοτε εστέρα με την

ποσοστιαία περιεκτικότητα του στο μείγμα (δίνεται με τρία δεκαδικά) και είναι ίση με 236.305 g δείγματος/ 1 mmol εστέρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Κατάλυση με μέταλλα των κυρίων ομάδων

Το 2010, όπως προαναφέρθηκε η ομάδα μας [82] ανέπτυξε τη C=C υδρογόνωση με υδατοδιαλυτούς καταλύτες των μετάλλων των κυρίων ομάδων όπως π.χ. του ασβεστίου, μαγνησίου, βαρίου κ.ά. των πολυακόρεστων μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων, αλδεϋδών και βενζολίου σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα. Τα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνταν από ένα οξικό ή χλωριούχο άλας ενός από τα ανωτέρω μέταλλα και από έναν υποκαταστάτη αμίνης. Στην εργασία χρησιμοποιήθηκαν αρκετά παραδείγματα αρωματικών, σουλφουρωμένων και καρβοξυλιωμένων αμινών, διαμινών και τριαμινών. Τα καταλυτικά σύμπλοκα Ca/EDTA στο υδατικό περιβάλλον παρουσιάζουν πολύ υψηλές καταλυτικές δραστηρότητες ($\text{TOF} > 63000 \text{ h}^{-1}$) στην υδρογόνωση διπλών δεσμών μεθυλεστέρων ηλιελαίου σε σχετικά ήπιες συνθήκες (120°C και 50 bar H_2) εντός 10 λεπτών. Αυτή η εργασία είναι η πρώτη στο πεδίο της ομογενούς

κατάλυσης με υδατοδιαλυτά σύμπλοκα μετάλλων των κυρίων ομάδων σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα. Το σύστημα που αναπτύχθηκε πέρα από μη τοξικό (το ασβέστιο είναι απαραίτητο για τους οργανισμούς) είναι και εξαιρετικά οικονομικό. Μία γρήγορη ματιά στις τιμές διαφόρων ενώσεων μετάλλων μετάπτωσης και σε αυτή του οξικού ή χλωριούχου ασβεστίου αρκεί για να μας πείσει. Με βάση αυτή την εργασία αναπτύχθηκε και μελετήθηκε ένα υδατοδιαλυτό καταλυτικό σύστημα μετάλλων των κυρίων ομάδων για την υδρογονόλυση λιπαρών εστέρων προς λιπαρές αλκοόλες σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για όλα τα πειράματα ήταν η εξής: σε ένα μικρό ποτήρι ζέσεως ζυγίζονται η ποσότητα της ένωσης, της επιφανειοδραστικής ουσίας και του υποκαταστάτη, όπου υπάρχουν. Έπειτα, προστίθεται σε αυτά νερό και το διάλυμα αναδεύεται για 5 min σε μαγνητικό αναδευτήρα. Σε περίπτωση που μετά το πέρας αυτού του χρόνου το διάλυμα δεν είναι διαυγές η ανάδευση συνεχίζεται για άλλα 5 min. Έπειτα, προστίθενται οι μεθυλεστέρες του φοινικικού πυρηνελαίου (αυτούσιοι η διαλυτοποιημένοι σε Et_2O) στον αντιδραστήρα. Το αυτόκλειστο συναρμολογείται και πραγματοποιούνται τρεις εκπλύσεις με αέριο υδρογόνο. Ακολούθως παρέχεται υδρογόνο, του οποίου η πίεση με την αύξηση της θερμοκρασίας, εξαιτίας διαστολής του αερίου, έφτασε τα 100 bar στους 140 °C.

4.1.1 Επίδραση του μοριακού λόγου υποκαταστάτη/μετάλλου

Γνωρίζοντας ότι το καταλυτικό σύστημα Ca/EDTA έχει δραστηριότητα στη $\text{C}=\text{C}$ υδρογόνωση, χρησιμοποιήθηκε κι εδώ ο υποκαταστάτης του EDTA. Δεν επιλέχθηκε το μετά νατρίου άλας του επειδή διαλυόμενο στο νερό δίνει υψηλό pH πράγμα που ευνοεί τη δημιουργία κηρωδών εστέρων. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν ήταν οι βέλτιστες των νανοσωματιδίων (αν και αυτά τα πειράματα παρουσιάζονται μετά από τα μέταλλα των κυρίων ομάδων χρονικά προηγήθηκαν αυτών). Από τον πίνακα 4.1.1.1. βλέπουμε ότι μειώνοντας το μοριακό λόγο υποκαταστάτη/μετάλλου η δραστηριότητα αυξάνεται. Αυτό ίσως οφείλεται σε ανακατανομή του υποκαταστάτη, σύμπλεξή του με το μέταλλο και έμμεση δηλητηρίασή του από αυτόν.

Πίνακας 4.1.1.1: Επίδραση του μοριακού λόγου EDTA/Ca στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά σύμπλοκα του Ca σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^a

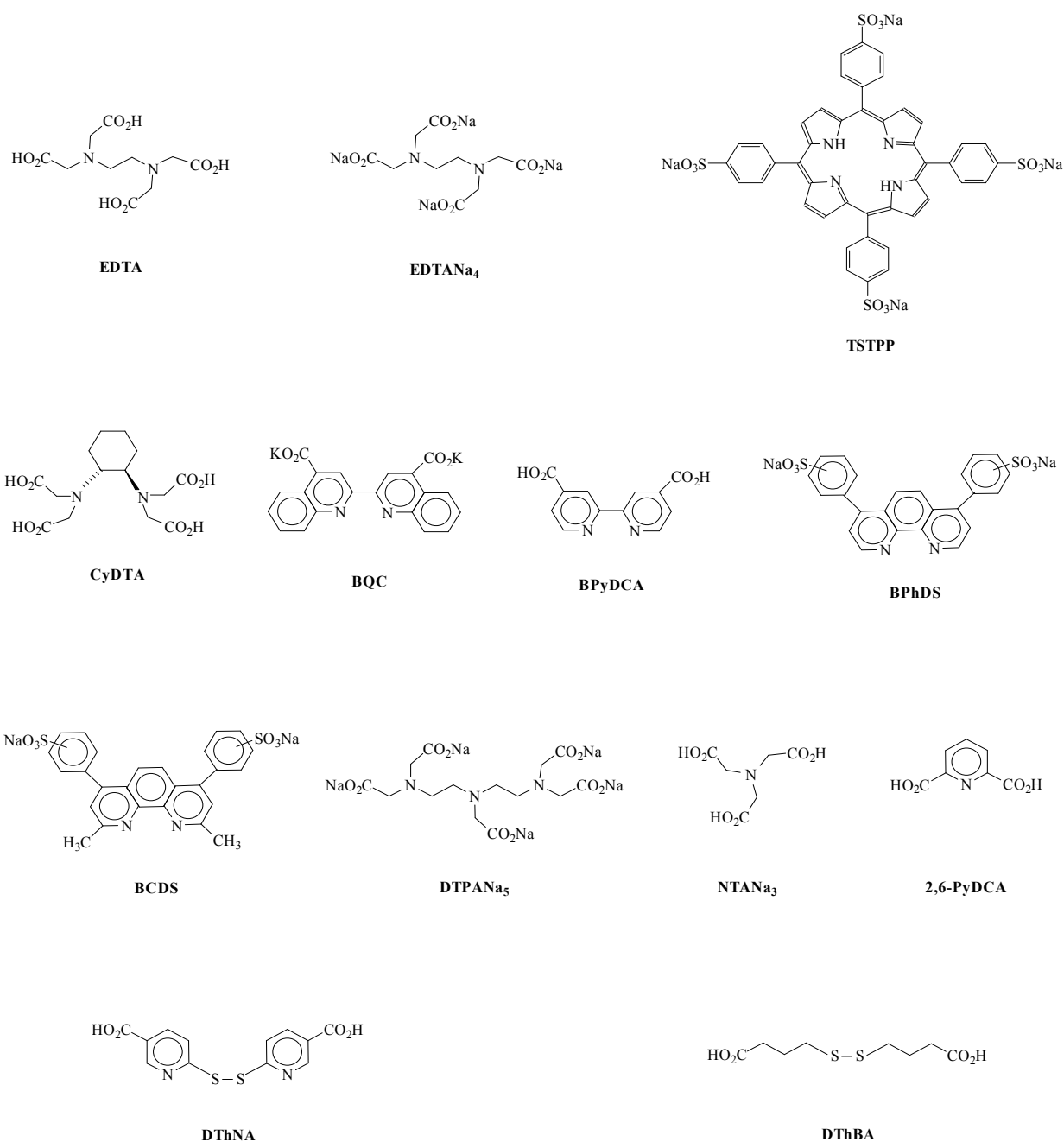
^α Συνθήκες αντίδρασης: T = 140°. P_{H2} = 100 bar. t = 1 h. 3.52 mg (0.02 mmol) Ca(OAc)₂·H₂O. 15 ml απιοντισμένο νερό. pH = 2.20-6.50. 70.9 mg (0.3 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Ca = 15. 52.78 mg (0.2 mmol) DTAC. Μοριακός λόγος DTAC/Ca = 10. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/DTAC = 1.5. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^β Τα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

4.1.2 Επίδραση υποκαταστατών

Τέλος, δοκιμάστηκε και η σειρά των υποκαταστατών που δίνεται στην παρακάτω εικόνα και η μετατροπή που προέκυψε ήταν χαμηλότερη από αυτή του πειράματος 1/1. Αυτό ίσως οφείλεται σε απενεργοποίηση του καταλύτη μέσω σύμπλεξής του είτε με το άζωτο (αμίνες) είτε με το θείο (θειοενώσεις).

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	EDTA/ Ca	Μετ. (%)	Αλκ. ^β (%)	ΚΕ ^β (%)	Αλ ^β (%)	Οξύ ^β (%)
1/1	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	0	11	68.3	0.8	29.3	1.6
1/2	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O/EDTA	2	5	78.9	2.1	15.2	3.8
1/3	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O/EDTA	4	4	82.3	2.7	13.1	1.9
1/4	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O/EDTA	8	4	74.3	3.0	8.6	14.1
1/6	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O/EDTA	16	3	68.0	2.9	21.5	7.6



Εικόνα 4.1.2.1: Δομές των υδατοδιαλυτών υποκαταστατών: αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ [ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)], μετά νατρίου άλας του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος [ethylenediaminetetraacetic acid tetrasodium salt (EDTANa₄)], μετά νατρίου άλας της meso-τετρα(σουλφονοφαινυλο) πορφυρίνης [meso-tetra(sulfonatophenyl)porphine tetrasodium salt (TSTPP)], trans-1,2-διαμινοκυκλοεξανο- N,N,N',N'-τετραοξικό οξύ [trans-1,2-diaminocyclohexane- N,N,N',N'-tetracetic acid, (CyDTA)], μετά καλίου άλας του 2,2'-δίκυνολινο-4,4'-δικαρβοξυλικού οξέος [2,2'-biquinoline-4,4'-dicarboxylic acid dipotassium salt (BQC)], 2,2'-διπυριδινο-4,4'-δικαρβοξυλικό οξύ [2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid (BPhDCA)], μετά νατρίου άλας της σουλφουρωμένης βαθοφενανθρολίνης [bathophenanthrolinedisulfonic disodium salt (BPhDS)], μετά νατρίου άλας της σουλφωρωμένης βαθοκουπρούνης [bathocuproinedisulfonic acid disodium salt (BCDS)], μετά νατρίου άλας του διαιθυλοτριάμινοπενταοξικού οξέος [diethylenetriaminopentaaetic acid pentasodium salt (DTPANa₅)], μετά νατρίου άλας του νιτριλοτριοξικού οξέος [nitrilotriacetic acid trisodium salt (NTANa₃)], 2,6-πυριδινοδிகαρβοξυλικό οξύ [2,6-pyridinedicarboxylic acid (2,6-PyDCA)],

6,6'-διθειοδινικотινικό οξύ [6,6' dithiodinicotinic acid (DThNA)] και 4,4'-διθειοδιβουτυρικό οξύ [4,4'-dithiodibutyric acid (DThBA)].

Πίνακας 4.1.2.1: Επίδραση του υδατοδιαλυτού υποκαταστάτη στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από τα υδατοδιαλυτά πρόδρομα καταλυτικά συστήματα $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ και $\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ σε υδαυδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^α

^αΣυνθήκες αντίδρασης: T = 140 °C. P_{H2} = 100 bar. t = 24 h. Δείγματα 2/1 - 2/14: 5.11 mg (0.02 mmol) $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ και 0.04 mmol υποκαταστάτη. Μοριακός λόγος υποκαταστάτη/Ba = 2, εκτός του δείγμα 2/4: 1.28 mg (0.005 mmol) $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ και 12.4 mg (0.01 mmol) TSTPP. Μοριακός

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	Μετ (%)	Αλκ ^β (%)	ΚΕ ^β (%)	Αλ ^β (%)	Οξύ ^β (%)
2/1	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$	29	85.0	2.8	11.6	0.6
2/2	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{EDTA}$	13	68.1	15.2	14.3	2.4
2/2	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{EDTANa}_4$	16	89.1	2.9	7.6	0.4
2/4	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{TSTPP}$	26	84.5	1.9	11.3	2.3
2/5	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{CyDTA}$	11	87.3	4.7	7.5	0.5
2/6	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{BQC}$	7	86.3	6.2	7.5	0.0
2/7	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{BPyDCA}$	7	79.3	17.3	2.6	0.8
2/8	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{BPhDS}$	14	82.2	12.0	4.8	1.0
2/9	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{BCDS}$	1	51.4	26.1	1.8	20.7
2/10	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{DTPANa}_5$	15	81.6	10.6	4.6	3.2
2/11	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{NTANa}_3$	1	43.1	23.1	2.3	31.5
2/12	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/2,6\text{-PyDCA}$	1	60.8	25.5	0.0	13.7
2/13	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{DThNA}$	3	25.3	66.1	4.1	4.5
2/14	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{DThBA}$	4	37.3	11.8	44.8	6.0
2/15 ^γ	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	48	65.5	27.4	6.1	1.0
2/16	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EDTA}$	15	74.5	9.0	12.4	4.1
2/17 ^γ	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{BPhDS}$	27	66.7	23.5	7.0	2.8

λόγος TSTPP/Ba = 2. Δείγματα 2/15 - 2/17: 2.55 mg (0.01 mmol) $\text{Ba}(\text{OAc})_2$, 4.51 mg (0.01 mmol) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (μοριακός λόγος $\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 1) και 0.04 mmol υποκαταστάτη. Μοριακός λόγος υποκαταστάτη/μετάλλων = 2. 15 ml απιοντισμένο νερό. pH = 4.71 – 9.54. Δείγματα 2/1 – 2/17: 70.9 mg (0.3 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου, εκτός του δείγμα 2/4: 17.7 mg (0.075 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου, διαλυτοποιημένο σε 5 ml Et₂O. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/μετάλλου (ων) = 15. Ταχύτητα ανάδευσης: 820 rpm.

^βΤα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

^γΕλαφρώς θολή οργανική φάση: ένδειξη για αντίδραση πολυμερισμού ανάμεσα στα υπολείμματα του ελαϊκού μεθυλεστέρα.

4.1.3 Επίδραση συγκέντρωσης ασβεστίου

Εφόσον, κατέσται σαφές ότι μείωση του υποκαταστάτη ευνοεί την αντίδραση μελετήθηκε και η επίδραση της συγκέντρωσης του ασβεστίου. Η βέλτιστη μετατροπή ελήφθηκε για 54 ppm Ca.

Πίνακας 4.1.3.1: Επίδραση της συγκέντρωσης Ca στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά σύμπλοκα του Ca σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^α

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	[Ca] (ppm)	FAME/ Ca	Μετ (%)	Αλκ ^β (%)	ΚΕ ^β (%)	Αλ ^β (%)	Οξύ ^β (%)
3/1	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	540	1.5	7	76.7	0.3	20.9	2.1
3/2	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	54	15	11	68.3	0.8	29.3	1.6
3/3	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	27	30	9	78.3	1.4	16.6	3.7

^αΣυνθήκες αντίδρασης: T = 140°C. P_{H2} = 100 bar. t = 1 h. Δείγμα 3/1: 1.76 mg (0.01 mmol) Ca(OAc)₂·H₂O, δείγμα 3/2: 3.52 mg (0.02 mmol) Ca(OAc)₂·H₂O, δείγμα 3/3: 35.2 mg (0.2 mmol) Ca(OAc)₂·H₂O. pH = 6.52-7.53. 15 ml απιοντισμένο νερό. 52.78 mg (0.2 mmol) DTAC. 70.9mg (0.3 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Ca = 15. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^βΤα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

4.1.4 Επίδραση του λόγου οργανικής/υδατικής φάσης

Ο λόγος υδατικής/οργανικής φάσης είναι μία παράμετρος που παίζει καθοριστικό ρόλο στην κατάλυση σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα. Έτσι, κρίθηκε αναγκαίο να βρεθεί ο βέλτιστος λόγος. Σύμφωνα με τα πειράματα που έγιναν αυτός ήταν 3.

Πίνακας 4.1.4.1: Επίδραση του λόγου των όγκων οργανικής/υδατικής φάσης στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά πλάσματα καταλυτικά συστήματα Ba(OAc)₂ σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^α

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	H ₂ O (ml)	Et ₂ O (ml)	H ₂ O/ Et ₂ O	Μετ ^β (%)	Αλκ ^β (%)	ΚΕ ^β (%)	Αλ ^β (%)	Οξύ ^β (%)
4/1	Ba(OAc) ₂	8	5	1.6	5	73.3	0.4	24.4	1.9
4/2	Ba(OAc) ₂	15	5	3	6	72.9	1.0	24.5	1.6
4/3	Ba(OAc) ₂	30	5	6	2	52.3	2.9	44.2	1.6

^αΣυνθήκες αντίδρασης: T = 140°C. P_{H2} = 100 bar. t = 1 h. 5.11 mg (0.02 mmol) Ba(OAc)₂. 15 ml απιοντισμένο νερό. pH = 6.08-7.52; 70.9 mg (0.3 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Ba = 15. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^βΤα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

4.1.5 Επίδραση του μετάλλου κυρίας ομάδας

Αφού βρέθηκε ότι το ασβέστιο απουσία υποκαταστάτη έχει αυξημένη δραστηριότητα θεωρήθηκε αναγκαία η μελέτη της συμπεριφοράς και των

υπολοίπων στοιχείων των αλκαλικών γαιών, των αλκαλίων και μίας λανθανίδης. Οι αλκαλικές γαίες και τα αλκάλια μελετούνται για να δούμε την γενικότερη τάση που υπάρχει σε αυτές τις ομάδες. Οι λανθανίδες παρουσιάζουν ομοιότητες στην καταλυτική τους συμπεριφορά με τις βαρύτερες αλκαλικές γαίες. Οι λανθανίδες της πρώτης σειράς (ο συνηθέστερος αριθμός οξείδωσης είναι +3) έχουν όμοιες ιοντικές ακτίνες με τις αλκαλικές γαίες. Συγκεκριμένα, εξαιτίας της λανθανιδικής συστολής τα δεξιότερα στοιχεία της π.χ. Yb^{2+} έχουν σχεδόν ίδιες ακτίνες με τις ελαφρύτερες αλκαλικές γαίες π.χ. Ca^{2+} . Η ίδια σχέση υπάρχει ανάμεσα στα ζεύγη $\text{Eu}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ και $\text{Sm}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ [81].

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για όλα τα πειράματα είναι όμοια με αυτή που παρατίθενται στις προηγούμενες παραγράφους. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.1.5.1., οι αλκαλικές γαίες αποτελούν τη δραστικότερη τάξη ενώσεων, έπειτα, ακολουθεί το γαδολίνιο, τα αλκάλια και τέλος τα βαρύτερα μέταλλα των κυρίων ομάδων (Al, Sn). Αυτή η σειρά μπορεί να εξηγηθεί αν λάβουμε υπόψη τις διαφορές και τις ομοιότητες που υπάρχουν ανάμεσα στις τάξεις αυτών των ενώσεων. Οι λόγοι για τους οποίους θεωρείται το ασβέστιο, και γενικότερα οι αλκαλικές γαίες, κατάλληλες για αντιδράσεις υδρογόνωσης αναφέρθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο. Το γαδολίνιο, που έχει παρόμοιο μέγεθος και ιδιότητες με αυτές, έχει εφάμιλλη με αυτές δραστικότητα. Από την άλλη, τα αλκάλια, που έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τις αλκαλικές γαίες, παρουσιάζουν μικρότερη δραστικότητα. Τα πρώτα έχουν μικρότερες ενέργειες ιοντισμού, ενώ οι ηλεκτραρνητικότητες είναι μικρότερες από αυτές των δευτέρων. Ακόμα, τα αλκάλια για το σχηματισμό του μεταλλικού δεσμού διαθέτουν ένα ηλεκτρόνιο ανά άτομο, με συνέπεια ο δεσμός να είναι ασθενέστερος από αυτόν των αλκαλικών γαιών και οι ενώσεις ασταθέστερες. Τέλος, διαφορές υπάρχουν και ανάμεσα στα κατιόντα των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών. Τα κατιόντα των αλκαλίων είναι πολύ ασθενή οξέα κατά Lewis με συνέπεια να έχουν μικρή τάση σχηματισμού συμπλόκων. Αντίθετα, τα κατιόντα των αλκαλικών γαιών είναι ισχυρότερα οξέα κατά Lewis και σχηματίζουν πιο εύκολα σύμπλοκα, ιδίως χηλικά. Τέλος, τη χαμηλότερη δραστικότητα έχουν τα βαρύτερα μέταλλα των κυρίων ομάδων. Αυτό ίσως οφείλεται στο ό,τι έχουν τελείως διαφορετική χημεία από

τα ελαφρύτερα ανάλογά τους, εξαιτίας της ύπαρξης ημικατειλλημένων p τροχιακών σθένους.

Η δραστηριότητα των υδατοδιαλυτών καταλυτικών συστημάτων των μετάλλων της δεύτερης κύριας ομάδας αυξάνεται συναρτήσει της αύξησης του ιοντικού τους χαρακτήρα, δηλαδή από το μαγνήσιο στο βάριο. Τέλος, παρατηρείται και ότι η αλλαγή του αντισταθμιστικού ανιόντος επηρεάζει τη δραστηριότητα. Η δραστηριότητα αυξάνει με τη σειρά: $\text{Cl}^- > \text{AcO}^- > \text{OH}^-$. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι ανιόντα που πιθανόν δεν ανταγωνίζονται τη σύμπλεξη του H_2O (ως υποκαταστάτη) στο μέταλλο αυξάνουν τη μετατροπή. Για το ζεύγος $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ υψηλότερη δραστηριότητα έχει η χλωριούχα ένωση, όπου ίσως το AcO^- δεν ανταγωνίζεται το H_2O . Για το $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OAc}) / \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ υψηλότερη δραστηριότητα έχει πάλι το χλωρίδιο μάλλον για τον ίδιο λόγο. Ας σημειωθεί, ότι όταν το $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OAc})$ διαλύεται στο νερό σχηματίζονται διάφορα είδη ύδροξυ-συμπλόκων τα οποία δεν είναι όλα καταλυτικά ενεργά. Επιπλέον, η δραστηριότητα των ενεργών κέντρων πιθανόν να μειώνεται εξαιτίας της παρουσίας και του βορικού οξέος, που υπάρχει στην ένωση ως σταθεροποιητής. Παρομοίως, το βορικό οξύ και τα παράγωγά του με καταλυτικά συστήματα νανοσωματιδίων δεν ευνοούν την καταλυτική υδρογόνωση εστέρων προς αλκοόλες. Τέλος, στο ζεύγος $\text{Ca}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ υψηλότερη δραστηριότητα έχει πάλι η χλωριούχος ένωση.

Πίνακας 4.1.5.1: Επίδραση του μετάλλου στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες καταλυόμενη από υδατοδιαλυτά πρόδρομα καταλυτικά συστήματα των μετάλλων των κυρίων ομάδων και των λανθανιδών σε υδατικά/ οργανικά διφασικά συστήματα.^α

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα ^β	Μετ (%)	Αλκ ^γ (%)	ΚΕ ^γ (%)	Αλ ^γ (%)	Οξύ ^γ (%)
5/1	Ba(OAc) ₂	17	56.8	0.2	41.8	1.2
5/2	Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	15	72.9	0.4	26.1	0.6
5/3	Sr(OAc) ₂ ·H ₂ O	15	66.6	0.6	30.0	2.8
5/4	K(OAc)	14	64.7	2.0	25.4	7.9
5/5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	13	73.5	1.0	22.4	3.1
5/6	CaCl ₂ ·2H ₂ O	12	76.5	1.5	20.3	1.7
5/7	Li(OAc)·2H ₂ O	11	69.4	0.6	28.5	1.5
5/8	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	11	68.3	0.8	29.3	1.6
5/9	NaOAc·3H ₂ O	11	62.8	0.7	33.4	3.1
5/10	Cs ₂ CO ₃	10	86.4	0.7	12.1	0.3
5/11	AlCl ₃ ·6H ₂ O	10	68.9	1.6	25.4	4.1
5/12	Rb(OAc)	9	76.3	0.3	23.1	0.3
5/13	Mg(OAc) ₂ ·4H ₂ O	9	75.6	0.7	21.4	2.3
5/14	CeCl ₃ ·7H ₂ O	8	72.5	1.1	25.3	1.1
5/15	Al(OH) ₃ (OAc) ₃	6	68.5	1.2	28.2	2.1
5/16	SnCl ₄ ·2.1H ₂ O	5	71.4	2.5	22.3	3.8

^αΣυνθήκες αντίδρασης: T = 140°C. P_{H₂} = 100 bar. t = 1 h. (0.02 mmol) πρόδρομο καταλυτικού συστήματος. 15 ml απιοντισμένου νερού. pH = 3.50 – 10.00. 70.9 mg (0.3 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων του φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Μετάλλου = 15. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^βΣτο αρχικό διάλυμα του καταλύτη προστέθηκαν 52.75 mg (0.2 mmol) DTAC. Μοριακός λόγος DTAC/Μετάλλου = 10. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/DTAC = 1.

^γΤα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

^δ19% Al. Περιέχει βορικό οξύ ως σταθεροποιητή.

4.1.6 Επίδραση της θερμοκρασίας

Αφού βρέθηκε και επικυρώθηκε ό,τι το Ba(OAc)₂ έδινε το πιο δραστικό καταλυτικό σύστημα κρίθηκε αναγκαίο να βρεθούν οι συνθήκες στις οποίες έδινε τη βέλτιστη μετατροπή. Βλέποντας, ότι η φύση της αντίδρασης διαφοροποιούνταν αρκετά από τις C=C ως προς το μέταλλο, την έλλειψη υποκαταστάτη, αλλά και τις υψηλές πιέσεις υδρογόνου δοκιμάστηκαν διάφορες θερμοκρασίες στην υψηλότερη πίεση των 100 bar. Η πίεση επιλέχθηκε με βάση τη βιβλιογραφία, λόγω του προβλήματος διαλυτότητας του υδρογόνου στην οργανική φάση των εστέρων, τη φύση της αντίδρασης

επειδή οι υδρογονώσεις είναι πρώτης τάξεως αντιδράσεις ως προς τη μερική πίεση του υδρογόνου και τα πειραματικά δεδομένα στα πειράματα με νανοσωματίδια και με σύμπλοκα του ρουθηνίου σε μονοφασικά συστήματα οι υψηλότερες πιέσεις ευνοούσαν την αύξηση της μετατροπής.

Η μόνη διαφορά είναι ότι στις σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες ο μοριακός λόγος υποστρώματος/μεταλλικού κέντρου αυξήθηκε από 10 σε 15, χωρίς κάποια μη αναμενόμενη μεταβολή στη δραστηριότητα. Δηλαδή, περισσότερη ποσότητα υποστρώματος δεν ευνοεί την αντίδραση.

Η αύξηση της θερμοκρασίας έγινε σταδιακά, αυξάνοντάς την σε κάθε πείραμα κατά 20 °C. Στους 100 °C η μετατροπή είναι μόνο 3% με εκλεκτικότητα σε αλκοόλες 86.2%, ώστε η απόδοση σε αλκοόλες να είναι 2.6% (πίνακας 4.1.6.1.). Αξιοσημείωτη ήταν η αυξημένη εκλεκτικότητα σε οξέα (4.9%) που οφείλεται στην υδρόλυση των εστέρων. Στους 120 °C η μετατροπή αυξάνεται στο 7% και η εκλεκτικότητα παραμένει σχετικά στα ίδια επίπεδα, ώστε η απόδοση σε αλκοόλες να είναι 5.9%, διπλάσια από ότι στους 100 °C. Στους 140 °C η μετατροπή ήταν 10% και η εκλεκτικότητα 65.9%, ώστε να προκύπτει απόδοση 6.6.%. Στους 160 °C η απόδοση πέφτει στο 6.1%, επειδή αρχίζουν να ευνοούνται παράπλευρες αντιδράσεις αποκαρβοξυλίωσης και αυξάνεται η εκλεκτικότητα σε αλκάνια. Στους 180 °C και στους 200 °C η απόδοση ήταν αντίστοιχα 4.9% και 4.5% για τον ίδιο λόγο. Με βάση τα ανωτέρω αποτελέσματα ως βέλτιστη θερμοκρασία κρίθηκε αυτή των 140 °C.

Πίνακας 4.1.6.1: Επίδραση της θερμοκρασίας στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από το υδατοδιαλυτό πρόδρομο καταλυτικό σύστημα $Ba(OAc)_2$ σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^a

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα ^β	T (°C)	Μετ (%)	Αλκ ^γ (%)	ΚΕ ^γ (%)	Αλ ^γ (%)	Οξύ ^γ (%)
6/1	$Ba(OAc)_2$ ^δ	100	3	86.2	2.1	9.8	4.9
6/2	$Ba(OAc)_2$ ^δ	120	7	83.7	0.9	12.9	2.5
6/3	$Ba(OAc)_2$	140	10	65.9	0.4	32.4	1.3
6/4	$Ba(OAc)_2$	160	10	61.1	1.8	34.5	2.6
6/5	$Ba(OAc)_2$	180	11	44.8	1.1	51.5	2.7
6/6	$Ba(OAc)_2$	200	18	25.3	1.2	72.6	0.9

^a Συνθήκες αντίδρασης: P=100 bar. t = 1 h. 5.11 mg (0.02 mmol) $Ba(OAc)_2$. 15 ml απιοντισμένου νερού. pH = 5.50-7.00. 47.2 mg (0.2 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Ba = 10. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

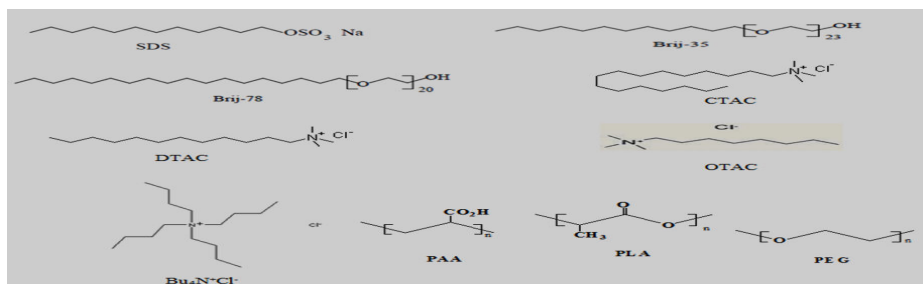
^βΣτο αρχικό διάλυμα του καταλύτη προστέθηκαν 52.75 mg (0.2 mmol) DTAC. Μοριακός λόγος DTAC/Ba=10. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/DTAC = 1.

^γΤα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

^δ70.9 mg (0.3 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Ba = 15.

4.1.7 Επίδραση επιφανειοδραστικών ουσιών και διαιθυλαιθέρα

Αφού βρέθηκε ότι με προσθήκη επιφανειοδραστικής ουσίας η δραστηριότητα αυξάνεται δοκιμάστηκε μία σειρά ανιοντικών, κατιοντικών και μη ιοντικών επιφανειοδραστικών. Οι δομές και τα ονόματα αυτών δίνονται στην εικόνα 4.1.7.1.



Εικόνα 4.1.7.1: Δομές των επιφανειοδραστικών ουσιών και πολυμερών:
 δωδεκυλο σουλφονικό νάτριο [sodium dodecyl sulfate, SDS],
 πολυοξαιθυλιωμένος (23) λαυρικός αιθέρας [polyoxyethylene (23) lauryl ether, (C₂H₄O)₂₀C₁₈H₅₇OH, Brij-35], πολυοξαιθυλιωμένος στεατικός αιθέρας [polyoxyethylene (20) stearyl ether, (C₂H₄O)₂₃C₁₂H₂₅OH, Brij-78], χλωριούχο δεκαεξυλο τριμεθυλοαμμώνιο [hexadecyl(cetyl)trimethylammonium chloride, CTAC], χλωριούχο δωδεκυλοτριμεθυλοαμμώνιο [dodecyltrimethylammonium chloride, DTAC], χλωριούχο οκτυλοτριμεθυλοαμμώνιο [octyltrimethylammonium chloride, OTAC], χλωριούχο τετρα-N-βουτυλαμμώνιο [Bu₄N⁺Cl⁻], πολυ(ακρυλικό οξύ) [poly(acrylic acid), PAA], πολυ(γαλακτικό οξύ) [poly(lactic acid), PLA], πολυαιθυλενογλυκόλη [poly(ethylene glycol), PEG].

Από τον πίνακα 4.1.7.1. παρατηρείται ότι προσθήκη περισσότερου αιθέρα δεν ευνοεί την αντίδραση, ενώ απουσία αιθέρα η απόδοση σε αλκοόλες δεν μεταβάλλεται σχεδόν καθόλου. Ας σημειωθεί ότι ο αιθέρας προστίθεται για μείωση της διασποράς του υποστρώματος στο αυτόκλειστο. Για τις επιφανειοδραστικές ουσίες η πιθανή δραστηριότητα αυξάνεται ως εξής: ανιοντικές > κατιοντικές > μη ιοντικές, επειδή στις μη ιοντικές και ανιοντικές ουσίες υπήρχε έκπλυση δωδεκανόλης από την επιφανειοδραστική ουσία στο διάλυμα της αντίδρασης. Αυτό γίνεται εξαιρετικά εμφανές στο πείραμα 7/4 του πίνακα 4.1.7.1. όπου η μεγάλη μετατροπή οφείλεται σε ένα μεγάλο σήμα μόνο της δωδεκανόλης στο χρωματογράφημα. Σε περίπτωση που αυτό το

ποσοστό οφειλόταν σε δραστικότητα θα ήταν μεγάλα και τα σήματα των υπολοίπων αλκοολών.

Πίνακας 4.1.7.1: Επίδραση διαφόρων επιφανειοδραστικών ουσιών, αμφίφιλων, πολυμερών και όγκου οργανικής φάσης στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από το υδατοδιαλυτό πρόδρομο καταλυτικό σύστημα $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^α

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	Et_2O (ml)	Μετ (%)	Αλκ ^γ (%)	ΚΕ ^γ (%)	Αλ ^γ (%)	Οξύ ^γ (%)
7/1	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$	5	6	72.9	1.0	24.5	1.6
7/2 ^β	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$	-	6	71.6	1.6	22.9	3.9
7/3 ^δ	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$	15	1	62.3	0.5	34.1	3.0
7/4 ^{δ, ε, στ}	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / SDS	15	35	97.3	0.0	2.7	0.0
7/5 ^{β, ε}	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / SDS	5	9	80.1	1.5	14.0	4.4
7/6 ^ε	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / Brij-35	5	7	63.6	5.7	7.3	23.3
7/7	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / SDS	5	6	77.6	0.5	20.5	1.4
7/8 ^β	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / SDS	5	6	76.9	1.9	17.2	4.0
7/9	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / CTAC	5	5	85.7	0.8	12.9	0.6
7/10	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / DTAC	5	5	77.6	0.6	18.8	3.0
7/11	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / OTAC	5	5	77.3	2.6	15.8	4.3
7/12	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$	5	5	75.3	5.6	16.0	3.1
7/13	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / Brij-78	5	5	63.2	5.6	2.9	28.3
7/14	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / PAA, Mw=1800	5	4	79.3	1.1	18.0	1.6
7/15	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / PEG, Mw=2000	5	4	76.3	0.6	20.3	2.8
7/16	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / PEG, Mw=10000	5	4	73.8	3.0	14.9	8.3
7/17	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / PLA, Mw=60000	5	4	70.8	3.7	15.9	9.6
7/18	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$ / PEG, Mw=400	5	4	69.6	4.7	15.5	10.2

^α Συνθήκες αντίδρασης: T = 140°C. P_{H₂} = 100 bar. t = 1 h. 5.11 mg (0.02 mmol) $\text{Ba}(\text{OAc})_2$. 0.2 mmol επιφανειοδραστικής ουσίας. 15 ml απιοντισμένο νερό. pH = 4.00-7.50. 70.9 mg (0.3 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων του φοινικικού πυρηνελαίου/Ba = 15. Μοριακός λόγος επιφανειοδραστικής ουσίας/ Ba=10. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/ επιφανειοδραστικής ουσίας=1. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^β Στο διάλυμα του καταλύτη προστεθήκαν 30 ml H₂O.

^γ Τα ποσοστά δείχνουν εκλεκτικότητες.

^δ t=2 h.

^ε Η υψηλή μετατροπή οφείλεται σε εκχύλιση ποσότητας λαουρικής αλκοόλης που σχηματίστηκε ως σχεδόν μοναδική αλκοόλη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

^{στ} pH = 1.47.

4.1.8 Επίδραση λανθανιδών

Αφού παρατηρήθηκε ότι αμέσως μετά τις αλκαλικές γαίες, και συγκεκριμένα το βάριο, υψηλότερη δραστηριότητα είχε το γαδολίνιο, κρίθηκε αναγκαίο να δοκιμαστούν και κάποιες άλλες λανθανίδες. Στον πίνακα 4.1.8.1. φαίνεται ότι με αντικατάσταση της αλκαλικής γαίας από λανθανίδιο η δραστηριότητα μειώνεται. Ας σημειωθεί ότι η επιφανειοδραστική ουσία αφαιρέθηκε, ώστε η όποια δραστηριότητα να μην οφείλεται δυνητικά σε έκπλυση αλκοολών.

Πίνακας 4.1.8.1: Επίδραση του μετάλλου στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, όταν αυτή καταλύεται από υδατοδιαλυτά πρόδρομα καταλυτικά συστήματα λανθανιδίου και λανθανιδών σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^α

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	Μετ (%)	Αλκ ^β (%)	ΚΕ ^β (%)	Αλ ^β (%)	Οξύ ^β (%)
8/1	LaCl ₃ ·7H ₂ O ^γ	6	73.8	0.7	24.6	0.9
8/2	SmCl ₃ ·H ₂ O	5	77.4	0.5	19.8	2.3
8/3	YbCl ₃ ·H ₂ O	4	62.6	0.6	34.0	2.8
8/4	NdCl ₃ ·H ₂ O	3	56.0	0.9	42.0	1.1
8/5	EuCl ₃ ·H ₂ O	3	55.7	1.4	38.1	4.8
8/6	ErCl ₃ ·H ₂ O	3	49.0	1.1	47.0	3.0
8/7	DyCl ₃ ·H ₂ O	3	47.3	1.2	47.7	3.8
8/8	LuCl ₃ ·6H ₂ O	3	43.2	2.2	48.7	5.9
8/9	GdCl ₃ ·6H ₂ O	2	48.1	0.7	48.9	2.3
8/10	TbCl ₃ ·6H ₂ O	2	45.9	1.5	48.1	4.5

^α Συνθήκες αντίδρασης: T = 140°C. P_{H₂} = 100 bar. t = 1 h. (0.02 mmol) πρόδρομο καταλυτικού συστήματος. 15 ml απιοντισμένο νερό. pH = 2.50-5.50. 70.9 mg (0.3 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου, το οποίο διαλύεται σε 5 ml Et₂O. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Μετάλλου = 15. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^βΤα ποσοστά αντιστοιχούν σε εκλεκτικότητες.

^γΤυπικά το λανθάνιο δεν ανήκει στις λανθανίδες επειδή δεν έχει f τροχιακά.

4.1.9 Διμεταλλικά συστήματα

Με σκοπό τον προσδιορισμό φαινομένου συνεργισμού μεταξύ αλκαλικών γαιών και λανθανιδών ή αλκαλικών γαιών μεταξύ τους πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων με μεικτά καταλυτικά συστήματα (πίνακας 4.1.9.1.).

Πίνακας 4.1.9.1: Επίδραση του μοριακού λόγου M1/M2 στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από μίγματα υδατοδιαλυτών πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων μετάλλων των κυρίων ομάδων σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^α

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	Μετ (%)	Αλκ ^β (%)	ΚΕ ^β (%)	Αλ ^β (%)	Οξύ ^β (%)
9/1	Ba(OAc) ₂ / Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	7	81.7	0.4	15.4	2.5
9/2	Ba(OAc) ₂ / Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	3	60.5	0.3	37.1	2.1
9/3	Ba(OAc) ₂ / Sr(OAc) ₂ ·H ₂ O	3	58.8	0.7	39.1	1.4
9/4	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O/ Sr(OAc) ₂ ·H ₂ O	2	63.5	1.7	30.0	4.8

^αΣυνθήκες αντίδρασης: T=140 °C. P_{H2} = 100 bar. t = 1 h. 0.01 mmol M1 πρόδρομου καταλυτικού συστήματος μετάλλου των κυρίων ομάδων. 0.01 mmol M2 πρόδρομου καταλυτικού συστήματος μετάλλου των κυρίων ομάδων. 15 ml απιοντισμένο απεσταγμένο νερό. pH = 5.50-6.50. 70.9 mg (0.3 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων του φοινικικού πυρηνελαίου, το οποίο διαλύθηκε σε 5 ml Et₂O. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Μετάλλου(ων) = 15. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^βΤα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

4.1.10 Μοριακός λόγος Ba/Gd

Για τον καλύτερο συνδυασμό Ba(OAc)₂/ Gd(NO₃)₃·6H₂O έγινε και μία σειρά πειραμάτων όπου μεταβάλλονταν ο μοριακός λόγος Ba/ Gd. Τα βέλτιστα αποτελέσματα ήταν για τον λόγο 1/1, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.1.10.1.

Πίνακας 4.1.10.1: Επίδραση του μοριακού λόγου Ba/Gd στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από μίγμα υδατοδιαλυτών πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων Ba(OAc)₂ και Gd(NO₃)₃·6H₂O σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^α

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	Ba/Gd	Μετ (%)	Αλκ ^β (%)	ΚΕ ^β (%)	Αλ ^β (%)	Οξύ ^β (%)
10/1	Ba(OAc) ₂	-	6	72.9	1.0	24.5	1.6
10/2	Ba(OAc) ₂ / Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	3/1	5	76.9	1.0	18.8	3.3
10/3	Ba(OAc) ₂ / Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1/1	7	81.8	0.4	15.3	2.5
10/4	Ba(OAc) ₂ / Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1/3	5	82.5	0.9	13.6	3.0

^αΣυνθήκες αντίδρασης: T= 140 °C. P_{H2} = 100 bar. t = 1 h. Δείγμα 10/1: 5.11 mg (0.02 mmol) Ba(OAc)₂. Δείγμα 10/2: 3.83 mg (0.015 mmol) Ba(OAc)₂ και 2.26 mg (0.005 mmol) Gd(NO₃)₃·6H₂O. Δείγμα 10/3: 2.55 mg (0.01 mmol) Ba(OAc)₂ και 4.51 mg (0.01 mmol) Gd(NO₃)₃·6H₂O. Δείγμα 10/4: 1.28 mg (0.005 mmol) Ba(OAc)₂ και 6.77 mg (0.015 mmol) Gd(NO₃)₃·6H₂O. 15 ml απιοντισμένο απεσταγμένο νερό. pH = 4.50-6.00. 70.9 mg (0.3 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου, το οποίο διαλύθηκε σε 5 ml Et₂O. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Μετάλλου(ων) = 15. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^βΤα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

4.1.11 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης

Τέλος, έγινε μία σειρά πειραμάτων όπου μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου για συστήματα $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ και $\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Παρατηρείται ότι ο καταλύτης δεν απενεργοποιείται όταν η αντίδραση διαρκεί έως και δύο ημέρες. Αντίθετα, η δραστηριότητα αυξάνεται. Τα αποτελέσματα δίνονται στους πίνακες 4.1.11.1 και 4.1.11.2.

Πίνακας 4.1.11.1: Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από το υδατοδιαλυτό πρόδρομο καταλυτικό σύστημα $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^a

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	t (h)	Μετ (%)	Αλκ ^β (%)	ΚΕ ^β (%)	Αλ ^β (%)	Οξύ ^β (%)
11/1	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$	1	6	72.9	1.0	24.5	1.6
11/2	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$	4	10	94.0	0.4	4.5	1.1
11/3	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$	18	25	88.8	1.6	9.3	0.3
11/4	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$	24	29	85.0	2.8	11.6	0.6
11/5	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$	48	54	76.1	19.4	4.2	0.3

^aΣυνθήκες αντίδρασης: T=140 °C. P_{H2} = 100 bar. 5.11 mg (0.02 mmol) $\text{Ba}(\text{OAc})_2$. 15 ml απιοντισμένο απεσταγμένο νερό; pH=5.54-6.98. 70.9 mg (0.3 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου, το οποίο διαλύθηκε σε 5 ml Et₂O. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Μετάλλου = 15. Ταχύτητα ανάδευσης: 820 rpm.

^βΤα ποσοστά αντιστοιχούν σε εκλεκτικότητες.

Πίνακας 4.1.11.2: Επίδραση του χρόνου στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από μίγμα υδατοδιαλυτών πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ και $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με μοριακό λόγο 1/1 σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^a

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	t (h)	Μετ (%)	Αλκ ^β (%)	ΚΕ ^β (%)	Αλ ^β (%)	Οξύ ^β (%)
12/1 ^γ	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	4	83.6	0.7	13.6	2.1
12/2	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4	10	82.0	0.3	16.0	1.7
12/3 ^δ	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18	41	70.6	13.5	15.0	0.9
12/4 ^δ	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24	48	65.5	27.4	6.1	1.0
12/5 ^δ	$\text{Ba}(\text{OAc})_2/\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	48	76	84.6	11.3	3.8	0.3

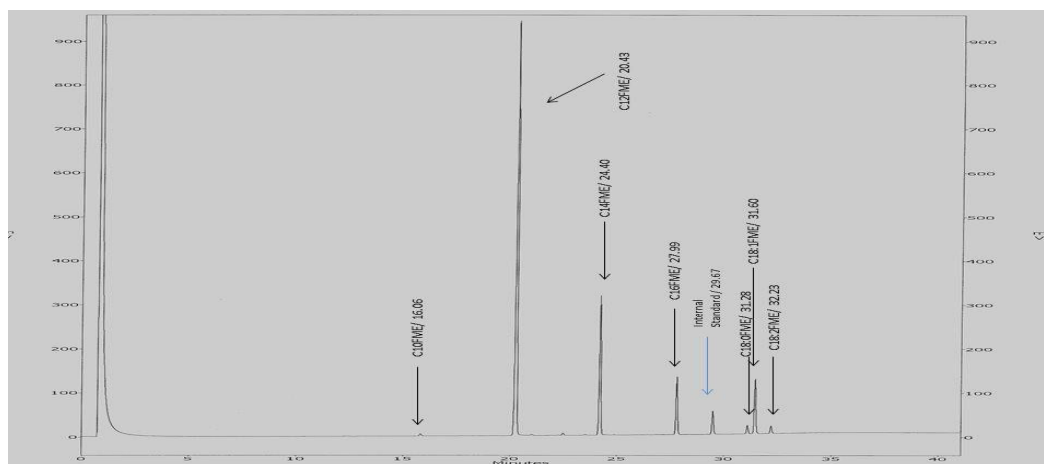
^aΣυνθήκες αντίδρασης: T=140 °C. P_{H2} = 100 bar. 2.55 mg (0.01 mmol) $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ και 4.51 mg (0.01 mmol) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 15 ml απιοντισμένο απεσταγμένο νερό. pH =4.03-7.75. 70.9 mg (0.3 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου, το οποίο διαλύεται σε 5 ml Et₂O. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Μετάλλων = 15. Ταχύτητα ανάδευσης: 820 rpm.

^βΤα ποσοστά αντιστοιχούν σε εκλεκτικότητες.

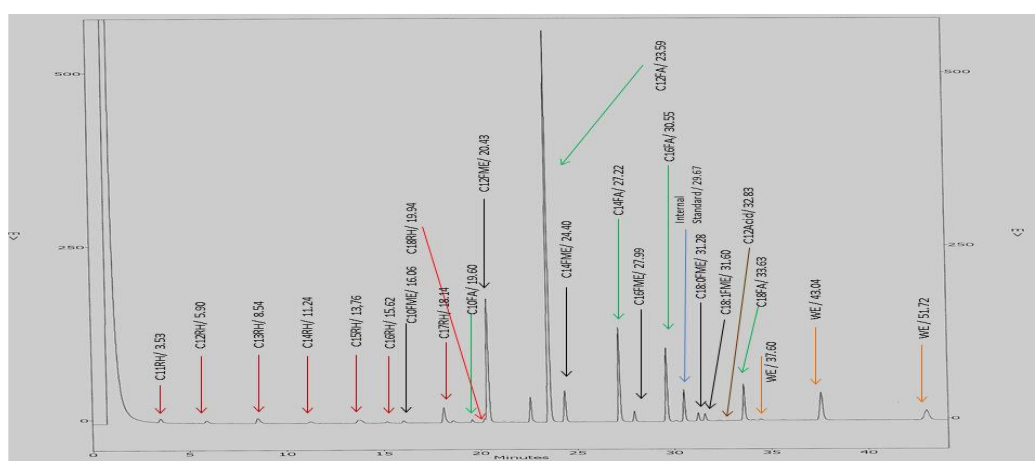
^γΠρίν από αυτό το πείραμα, προηγήθηκαν πέντε πειράματα με το ίδιο μίγμα πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων στο ίδιο αυτόκλειστο.

^δΕλαφρώς θολή οργανική φάση: ένδειξη για αντίδραση πολυμερισμού ανάμεσα στα υπολείμματα του ελαϊκού μεθυλεστέρα.

Εδώ αξίζει να παρατεθεί το χρωματογράφημα του υποστρώματος και του πειράματος 12/5, όπου φαίνεται ο κυρίαρχη κορυφή που αρχικά ήταν ο λαουρικός μεθυλεστέρας να έχει γίνει η λαουρική αλκοόλη.



Εικόνα 4.1.11.1: Χρωματογράφημα του αρχικού μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου (πριν την αντίδραση) στο οποίο έχει προστεθεί εσωτερικό πρότυπο (δεκαεπτανοϊκός μεθυλεστέρας, μπλε χρώμα), όπου διακρίνονται οι λιπαροί μεθυλεστέρες (fatty methyl esters, FME, μαύρο χρώμα) από τους οποίους αποτελείται.



Εικόνα 4.1.11.2: Χρωματογράφημα του τελικού μίγματος της αντίδρασης (στο οποίο έχει προστεθεί εσωτερικό πρότυπο δεκαεπτανοϊκού μεθυλεστέρα). Διακρίνονται οι μεθυλεστέρες φοινικικού πυρηνελαίου (fatty methyl esters, FME, μαύρο χρώμα), το κύριο προϊόν των λιπαρών αλκοολών (fatty alcohols, FA, πράσινο χρώμα), τα αλκάνια (alkanes, RH, κόκκινο χρώμα), οι κηρώδεις εστέρες (wax esters, WE, πορτοκαλί χρώμα) και το δωδεκανοϊκό οξύ (acid, Acid, καφέ χρώμα). Το εσωτερικό πρότυπο έχει μπλε βέλος.

4.1.12 Προαποτελέσματα

Παρακάτω δίνονται σε ένα πίνακα όλα τα πειράματα που είχαν προηγηθεί στα οποία οι αλκοόλες ήταν σε ίχνη. Αυτά συνέστησαν τη πειραματική βάση των προαναφερόμενων πειραμάτων.

Πίνακας 4.1.12.1: Υδρογόνωση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου (fatty acid methyl esters, FAME) προς αλκοόλες, καταλυόμενη από σύμπλοκα των μετάλλων των κυρίων ομάδων σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα, όπου οι αλκοόλες και τα παραπροϊόντα βρίσκονται σε ίχνη.

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	Υποκαταστάτης (Υ)	FAME/M	Υ/M	Πρόσθετο (Π)	Π/M	Νερό (ml)	Οργανικός διαλύτης (ml)	pH	T (°C)	P _{H₂} (bar)	t (h)
13/1	LiOAc·2H ₂ O	EDTA	5	1	-	-	15	-	3.39	120	40	1
13/2	LiOAc·2H ₂ O	EDTA	5	1	B(OH) ₃	1	15	-	3.22	120	40	1
13/3	LiOAc·2H ₂ O	EDTA	5	0.2	-	-	15	-	5.17	120	40	1
13/4	LiOAc·2H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	1.69α	120	40	1
13/5	Mg(OAc) ₂ ·4H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	-	120	40	1
13/6	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	7.06	120	40	1
13/7	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	6.98	80	40	1
13/8	Ba(OAc) ₂	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	7.93	120	40	1
13/9	Na(OAc)·3H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	8.32	120	40	1
13/10	Sr(OAc) ₂	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	7.33	120	40	1
13/11	K(OAc)	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	9.11	120	40	1
13/12	Rb(OAc)	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	9.95	120	40	1
13/13	Cs ₂ CO ₃	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	10.15	120	40	1
13/14	Bi(OAc)	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	7.90	120	40	1
13/15	SnCl ₂ ·2H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	7.16	120	40	1
13/16	AlOH(OAc) ₂ ·H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	5.72	120	40	1
13/17	CeCl ₃ ·7H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	5.16	120	40	1
13/18	Na(OAc)·3H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	9.58	120	40	2
13/19	LiOAc·2H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	9.27	120	40	2
13/20	LiOAc·2H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	2	-	-	15	-	10.07	120	40	2
13/21	LiOAc·2H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	8	-	-	15	-	10.23	120	40	2
13/22	LiOAc·2H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	16	-	-	15	-	10.11	120	40	2

13/23	AlOH(OAc) ₂ ·H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	1	-	-	15	-	7.95	120	40	2
13/24	LiOAc·2H ₂ O	EDTA	5	8	-	-	15	-	2.54	120	40	2
13/25	LiOAc·2H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	32	-	-	15	-	10.56	120	40	2
13/26	LiOAc·2H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	8	-	-	15	-	10.31	120	20	2
13/27	LiOAc·2H ₂ O	EDTANa ₄ ·H ₂ O	5	8	-	-	15	-	-	120	80	2
13/28	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	EDTA	10	1	-	-	-	20 ml MeOH	-	120	50	1
13/29	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	T2PyP	50	1	-	-	-	15 ml THF	-	120	50	1
13/30	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	T2PyP	50	2	-	-	-	15 ml THF	-	120	50	1
13/31	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	EDTA	2	2	-	-	-	15 ml THF	-	120	50	1
13/32	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	EDTA	2	2	-	-	-	15 ml Et ₂ O	-	120	50	1

^aΜετά την προσθήκη 20% H₂SO₄.

4.2 Κατάλυση με νανοσωματίδια

Όπως αναφέρεται και στο θεωρητικό μέρος τα νανοσωματίδια καταλύουν ένα ευρύ φάσμα αντιδράσεων. Έτσι, στην παρούσα εργασία επιχειρείται η σύνθεσή τους με σκοπό τη χρήση τους ως καταλύτες υδρογονόλυσης εστέρων προς αλκοόλες.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για όλα τα πειράματα ήταν η εξής: σε ένα μικρό ποτήρι ζέσεως ζυγίζονται η ποσότητα του πρόδρομου καταλύτη και του πολυμερούς. Έπειτα, προστίθεται σε αυτά 15 ml νερό και το διάλυμα αναδεύεται για 5 min σε μαγνητικό αναδευτήρα. Σε περίπτωση που μετά το πέρας αυτού του χρόνου το διάλυμα δεν είναι διαυγές η ανάδευση συνεχίζεται για άλλα 5 min. Έπειτα, το διάλυμα εκτίθεται σε λουτρό υπερήχων [μοντέλο: XB3 (ultrasonic bath), εταιρεία: Grant] για 30 min. Εν συνεχεία, προστίθεται το μείγμα μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου στον αντιδραστήρα. Το αυτόκλειστο συναρμολογείται και πραγματοποιούνται τρεις εκπλύσεις με αέριο υδρογόνο. Ακολούθως παρέχεται υδρογόνο του οποίου η πίεση με την αύξηση της θερμοκρασίας, εξαιτίας διαστολής του αερίου, έφτασε τα 100 bar στους 140 °C.

4.2.1 Επίδραση του μετάλλου

Νανοσωματίδια σχηματίζουν όλα τα μέταλλα μετάπτωσης, άλλα πιο εύκολα κι άλλα πιο δύσκολα. Π.χ. μέταλλα όπως ο χρυσός και ο άργυρος σχηματίζουν πιο εύκολα σωματίδια από ότι το ρουθίνιο, το αργίλιο κ.ά. Έτσι, θεωρήθηκε σκόπιμο να γίνει μελέτη κατά ποσο αυτή η ευκολία σχηματισμού σωματιδίων μπορεί να επιρεάσει την καταλυόμενη αντίδραση. Παράλληλα, αυτή η μελέτη καθίσταται αναγκαία και από το γεγονός ότι στον πίνακα 4.2.1.1 βλέπουμε κάποια πειράματα του χρυσού να έχουν υψηλές δραστηκότητες, οι οποίες δεν επικυρώθηκαν και αυτό ίσως οφείλεται στην επίτευξη μικρότερου μεγέθους σωματιδίων που δεν μπόρεσε να σχηματισθεί στο επαναληπτικό πείραμα. Οι διάφορες μεταλλικές ενώσεις δοκιμάστηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες, για να επικυρωθεί η όποια τάση έχουν. Οι συνθήκες στις οποίες συντελέστηκαν τα πειράματα επιλέχθηκαν βάσει των πειραμάτων που παρατίθενται στην παράγραφο των προαποτελεσμάτων. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.2.1.1. το ρουθίνιο υπερτερεί έναντι του χρυσού σε όλες τις θερμοκρασίες. Αυτό ήταν κάτι αναμενόμενο και αποδεικνύει ότι η ευκολία αναγωγής του μετάλλου δεν παίζει κάποιο ρόλο στην δραστηκότητα.

Πίνακας 4.2.1.1: Επίδραση της θερμοκρασίας και της φύσης του μεταάλλου μετάπτωσης στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από νανοσωματίδια ρουθηνίου και χρυσού σταθεροποιημένα με PEIB σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^α

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	T (°C)	Μετ (%)	Αλκ ^Υ (%)	ΚΕ ^Υ (%)	Αλ ^Υ (%)	Οξύ ^Υ (%)
1/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEIB, Mw=75000	100	4	78.0	2.3	16.1	3.6
1/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEIB, Mw=75000	120	4	75.9	11.2	10.4	2.5
1/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEIB, Mw=75000	140	12	61.2	4.2	34.0	0.6
1/4	AuCl ₃ /PEIB, Mw=75000	100	4	65.3	24.8	9.9	0.0
1/5	AuCl ₃ /PEIB, Mw=75000	120	7	83.9	0.9	12.6	2.5
1/6	AuCl ₃ /PEIB, Mw=75000	140	7	66.1	1.6	30.2	2.1

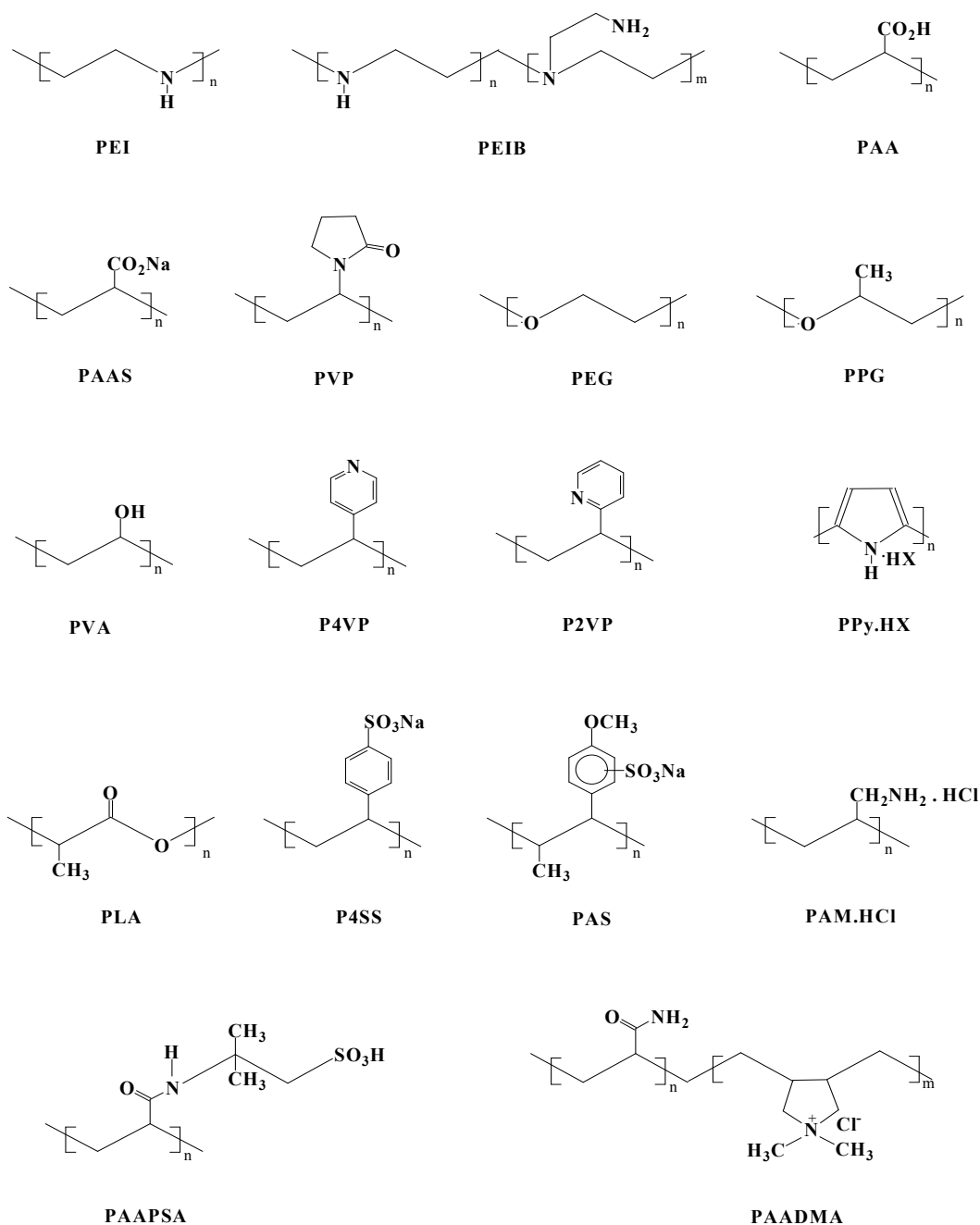
^αΣυνθήκες αντίδρασης: P_{H2} = 100 bar. t = 2 h. 2.62 mg (0.01 mmol) RuCl₃·3H₂O. 3.03 mg (0.01 mmol) AuCl₃·3H₂O. 57.3 mg υδατικού διαλύματος 30 wt% PEIB, Mw=75000. Μοριακός λόγος PEIB/Μετάλλου = 10. 15 ml απιοντισμένου νερού. pH = 7.50 – 8.50. 23.6 mg (0.1 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Μετάλλου = 10. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^βRuCl₃·3H₂O, Alfa Aesar, Lot: 7651*.

^ΥΤα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

4.2.2 Επίδραση του πολυμερικού σταθεροποιητή

Το καταλυτικό σύστημα που παρουσιάζεται εδώ δεν επηρεάζεται μόνο από το πρόδρομο μεταλλικό σύμπλοκο, αλλά και από το πολυμερές που σταθεροποιεί τα σχηματιζόμενα νανοσωματίδια. Έτσι, κρίθηκε αναγκαίο να δοκιμαστεί μία σειρά πολυμερών. Οι δομές αυτών δίνονται στην εικόνα 4.2.2.1.



Εικόνα 4.2.2.1: Δομές των υδατοδιαλυτών πολυμερικών σταθεροποιητών: πολυ(αιθυλενιμίνη) [poly(ethyleneimine) (PEI)], πολυ(αιθυλενιμίνη) διακλαδισμένη [poly(ethyleneimine) branched (PEIB)], πολυ(ακρυλικό οξύ) [poly(acrylic acid) (PAA)], πολυ(μετά νατρίου άλας του ακρυλικού οξέος) [poly(acrylic acid sodium salt) (PAAS)], πολύ(N-βινυλοπυρρολιδόνη) [poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP)], πολυαιθυλενογλυκόλη [polyethylene glycol (PEG)], πολυπροπυλενογλυκόλη [polypropylene glycol (PPG)], πολυ(βινυλική αλκοόλη) [poly(vinyl alcohol) (PVA)], πολυ(4-βινυλοπυριδίνη) [poly(4-vinylpyridine) (P4VP)], πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) [poly(2-vinylpyridine) (P2VP)], πολυπυρρόλη [polypyrrole (PPy·HX)], πολυ(γαλακτικό οξύ) [poly(lactic acid) (PLA)], πολυ(4-μετά νατρίου άλας του στυρενοσουλφονικού οξέος) [poly(4-styrenesulfonic acid sodium salt) (P4SS)], πολυ(μετά νατρίου άλας του ανεθολσουλφονικού οξέος) [poly(anetholesulfonic acid sodium salt) (PAS)], πολυ(υδροχλωρική αλλυλαμίνη) [poly(allylamine hydrochloride) (PAM·HCl)], πολυ(2-ακρυλάμιδο-2-μεθυλο-1-προπανοσουλφονικό οξύ) [poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)

(PAAPSA)], πολυ(ακρυλαμίδιο- co- χλωριούχο διαλλυλοδιμεθυλοαμμώνιο) [poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) (PAADMA)].

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.2.2.1. οι καλύτερες δραστηριότητες επιτεύχθηκαν με πολυαιθυλενιμίνες. Το βέλτιστο αποτέλεσμα πάρθηκε με την PEI, $M_w=2000$ η οποία είναι ένα γραμμικό πολυμερές μικρού μοριακού βάρους. Αν και οι αντίστοιχες διακλαδισμένες πολυαιθυλενιμίνες είχαν εξίσου καλά αποτελέσματα δεν έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα. Ίσως, αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη ευελιξία των πολυμερών, στην μικρότερη δηλαδή στερεοχημική παρεμπόδιση, και στο ότι το μικρότερο μέγεθος πολυμερούς υποβοηθά μεγαλύτερη διασπορά του καταλύτη και μικρότερο μέγεθος σωματιδίων.

Πίνακας 4.2.2.1: Επίδραση των διαφόρων υδατοδιαλυτών σταθεροποιητών στην καταλυόμενη από νανοσωματίδια Ru υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^a

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα ^β	Μετ (%)	Αλκ ^γ (%)	ΚΕ ^γ (%)	Αλ ^γ (%)	Οξύ ^γ (%)
2/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, $M_w=1300$	10	64.6	1.9	28.1	5.4
2/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, $M_w=2000$	14	74.4	2.5	21.1	2.0
2/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, $M_w=25000$	11	60.6	3.5	34.5	1.4
2/4	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, $M_n=750000$	13	61.0	3.3	13.7	22.0
2/5	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, $M_w=800000$	10	67.3	4.1	25.3	3.3
2/6	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEIB, $M_w=600$	12	67.2	2.8	28.3	1.7
2/7	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEIB, $M_w=1200$	14	66.8	3.4	27.2	2.6
2/8	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEIB, $M_w=1800$	10	69.3	6.0	16.6	8.1
2/9	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEIB, $M_w=10000$	11	63.1	7.2	23.0	6.7
2/10	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEIB, $M_w=70000$	10	66.7	3.4	24.5	5.4
2/11	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEIB, $M_w=75000$	12	61.2	4.2	34.0	0.6
2/12 ^δ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEIBE, $M_w=75000$	8	72.2	3.1	22.3	2.4
2/13	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAA, $MW=1800$	6	63.6	5.9	27.5	3.0
2/14	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAA, $MW=100000$	5	61.3	4.7	32.4	1.6
2/15	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAA, $MW=240000$	7	65.1	4.1	30.0	0.8
2/16	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAA, $MV=1250000$	6	65.5	8.4	24.8	1.3
2/17	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAAS, $M_w=2100$	4	64.9	3.7	30.7	0.7
2/18	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAAS, $M_w=5100$	4	65.2	5.4	25.5	3.9
2/19	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PVP, $M_w=8000$	7	64.3	8.2	26.5	1.0
2/20	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PVP, $M_w=58000$	7	43.4	2.7	53.2	0.7
2/21	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PVP, $M_w=1300000$	7	30.7	0.0	69.3	0.0
2/22	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG, $M_w=200$	4	55.4	3.6	39.9	1.1
2/23	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG, $M_w=400$	6	49.8	6.1	40.2	3.9
2/24	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG, $M_w=1000$	9	38.0	0.8	59.6	1.6
2/25	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG, $M_w=1550$	16	22.4	0.7	75.1	1.8
2/26	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG, $M_w=1900$	31	18.1	0.2	81.5	0.1
2/27	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG, $M_w=2000$	28	18.6	0.4	79.7	1.3
2/28	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG, $M_w=4000$	17	19.9	0.4	78.7	1.0

2/29	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG,Mw=8000	31	16.5	0.6	82.6	0.3
2/30	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG,Mw=10000	34	18.0	0.5	81.1	0.4
2/31	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG,Mw=12000	28	18.1	0.6	79.9	1.4
2/32	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEG,Mw=20000	17	27.3	0.7	70.5	1.5
2/33	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP,Mw=60000	23	20.1	0.5	74.8	4.6
2/34	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP,Mw=160000	13	30.8	0.8	63.5	4.9
2/35	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4VP,2% cross-linked (με σταυροδεσμούς)	11	34.0	1.3	55.6	9.1
2/36	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P2VP,Mw=159000	9	32.8	1.1	58.8	7.3
2/37	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PPG,Mn=1000	9	36.7	0.9	58.4	4.0
2/38	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PPG,Mn=4000	7	42.2	1.5	52.3	4.0
2/39	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PVA,Mw= 21000	7	35.4	1.6	57.9	5.1
2/40	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PVA,Mw= 92500	10	45.2	1.0	46.3	7.5
2/41	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PPy.HX	9	41.5	1.0	53.1	4.4
2/42	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PLA,Mw=60000	13	24.7	0.9	72.1	2.3
2/43	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4SS,Mw=1000000	9	39.7	0.8	55.4	4.1
2/44	RuCl ₃ ·3H ₂ O/P4SS,Mw=200000	12	24.8	0.0	71.0	4.2
2/45	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAS	6	33.1	1.9	61.0	4.0
2/46	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAM.HCl,Mw=60000	13	34.9	0.6	62.1	2.4
2/47	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAAPSA,Mw=2000000	7	37.8	1.7	59.0	1.5
2/48 ^ε	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PAADMA,Mv=17000	8	35.1	1.2	59.8	3.9

^α Συνθήκες αντίδρασης: T = 140°C. P_{H₂} = 100 bar. t = 2 h, εκτός τα δείγματα: 2/38 – 1248, t = 1 h. 2.62 mg (0.01 mmol) RuCl₃·3H₂O. (0,1 mmol) σταθεροποιητή (μοριακός λόγος σταθεροποιητή/Ru = 10). 15 ml απεσταγμένο απιοντισμένο νερό. pH = 2.40 – 8.93. 23.6 mg (0.1 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Ru = 10. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^β RuCl₃·3H₂O, Alfa Aesar, Lot: 7651*.

^γ Τα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

^δ Ο σταθεροποιητής PEIBE ήταν πολυαιθυλενιμίνη, 80% αιθοξυεπιλωμένη, Mw= 70000.

^ε Ακρυλαμίδιο = 55 wt%.

4.2.3 Επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης

Μετά την εύρεση του καλύτερου πρόδρομου καταλυτικού συστήματος θεωρήθηκε σκόπιμο να ελεγχθούν οι βέλτιστες συνθήκες για αυτό. Όπως ήταν αναμενόμενο η αντίδραση ως υδρογόνωση είναι πρώτης τάξεως ως προς τη μερική πίεση του υδρογόνου, ώστε η βέλτιστη πίεση να είναι και η υψηλότερη δυνατή, δηλαδή 95-100 bar. Η δραστηρότητα αυξανόταν συναρτήσει της θερμοκρασίας αλλά η βέλτιστη απόδοση σε αλκοόλες παρατηρήθηκε στους 140 °C. Τα ακριβή αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 4.2.3.1.

Πίνακας 4.2.3.1: Επίδραση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του υδρογόνου στην καταλυόμενη από νανοσωματίδια Ru/PEI υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^a

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα ^b	T (°C)	P _{H₂} (bar)	ΜεΤ (%)	Αλκ ^γ (%)	ΚΕ ^γ (%)	Αλ ^γ (%)	Οξύ ^γ (%)
3/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	80	95	7	74.3	1.8	21.2	2.7
3/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	100	95	9	78.6	2.0	13.7	5.7
3/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	120	95	7	66.6	2.3	26.0	5.1
3/4	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	140	95	14	47.8	1.4	47.8	3.0
3/5	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	160	95	19	34.0	1.1	60.7	4.2
3/6	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	180	95	20	24.6	1.6	69.6	4.2
3/7	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	140	50	12	42.0	1.8	49.4	6.8
3/8	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	140	20	5	29.6	3.1	63.3	4.0

^a Συνθήκες αντίδρασης: t = 2 h. 2.62 mg (0.01 mmol) RuCl₃·3H₂O. 6.5 mg (0,15 mmol) PEI, Mw = 2000. Μοριακός λόγος PEI/Ru = 15. 15 ml απιοντισμένου νερού. pH = 8.50 – 10.50. 23.6 mg (0.1 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Ru = 10. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^b RuCl₃·3H₂O, Alfa Aesar, Lot: 76762.

^γ Τα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

4.2.4 Επίδραση μοριακού λόγου σταθεροποιητή/μετάλλου

Αφού προσδιορίστηκαν και οι βέλτιστες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας μελετήθηκε η επίδραση που είχε ο μοριακός λόγος σταθεροποιητή/μετάλλου. Αυτή η μελέτη δεν έγινε μόνο για το RuCl₃·3H₂O, αλλά έγινε και για το RuO₂·3H₂O. Μελετήθηκαν και τα δύο συστήματα για να δούμε κατά πόσο επιρεάζει η διαλυτότητα του πρόδρομου μεταλλικού συμπλόκου στο νερό. Σχετικά με το πρώτο σύστημα βλέπουμε από τον πίνακα 4.2.4.1. ότι ο βέλτιστος λόγος είναι το 10. Για μοριακούς λόγους μικρότερους από αυτούς το ο καταλύτης παρουσιάζει έντονη διάσπαση και δεν είναι δυνατή η ανάκτησή του, ενώ σε μεγαλύτερους λόγους μειώνεται η δραστηριότητα. Για το δεύτερο σύστημα βλέπουμε να έχουμε επικύρωση του αποτελέσματος. Σχετικά με την ευκολία διαλυτοποίησης των δύο ενώσεων: το χλωρίδιο του ρουθηνίου που είναι πιο ευδιάλυτο στο νερό δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Το τελευταίο βέβαια συμπέρασμα οφείλεται βέβαια και στο ότι στην περίπτωση του οξειδίου του ρουθηνίου η συγκέντρωση των χλωριδίων στο διάλυμα της αντίδρασης είναι μικρότερη και τα χλωρίδια σταθεροποιούν τα νανοσωματίδια ως αντισταθμιστικά ανιόντα.

Πίνακας 4.2.4.1: Επίδραση του μοριακού λόγου PEI/Ru στην καταλυτική υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^α

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα ^β	PEI/Ru	ΜεΤ (%)	Αλκ ^γ (%)	ΚΕ ^γ (%)	Αλ ^γ (%)	Οξύ ^γ (%)
4/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	0	19	29.8	1.6	29.8	0.0
4/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	1	27	24.4	0.0	65.8	9.8
4/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	2	23	29.1	0.8	70.1	0.0
4/4	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	5	22	22.8	0.4	74.6	2.2
4/5 ^δ	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	10	17	40.8	1.0	53.5	4.7
4/6	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	15	14	47.8	1.4	47.8	3.0
4/7	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	20	12	57.9	1.1	37.4	3.6
4/8	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	40	9	65.1	1.8	4.3	28.8
4/9	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	80	9	71.2	1.3	1.9	25.6

^α Συνθήκες αντίδρασης: T = 140°C. P_{H₂} = 95 bar. t = 2 h. 2.62 mg (0.01 mmol) RuCl₃·3H₂O. 4.3 mg (0.1 mmol) PEI, Mw=2000. Μοριακός λόγος PEI/Ru=10. 15 ml απεσταγμένου νερού. pH = 2.50 – 11.50. 23.6 mg (0.1 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Ru = 10. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^β RuCl₃·3H₂O, Alfa Aesar, Lot: 76762.

^γ Τα ποσοστά αφορούν εκλεκτικότητες.

^δ Σε μοριακούς λόγους PEI/Ru ≥ 10 ο καταλύτης ήταν σταθερός και παρέμεινε στην υδατική φάση

Πίνακας 4.2.4.2: Επίδραση του μοριακού λόγου PEI/Ru στην καταλυτική υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^α

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	PEI/Ru	ΜεΤ (%)	Αλκ ^β (%)	ΚΕ ^β (%)	Αλ ^β (%)	Οξύ ^β (%)
5/1	RuO ₂ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	5	3	73.4	3.2	16.5	6.9
5/2	RuO ₂ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	10	9	67.6	4.4	23.6	4.4
5/3	RuO ₂ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	20	6	41.2	3.0	51.7	4.1
5/4	RuO ₂ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	40	4	65.1	4.9	13.0	16.9

^α Συνθήκες αντίδρασης: T = 140°C. P_{H₂} = 100 bar. t = 1 h. 1.87 mg (0.01 mmol) RuO₂·3H₂O. 4.3 mg PEI, Mw=2000. Μοριακός λόγος PEI/Ru=10. 15 ml απιοντισμένο απιοντισμένο νερό. pH = 9.00 – 11.50. 23.6 mg (0.1 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Ru = 10. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^β Τα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

4.2.5 Επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος της αντίδρασης

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο η συγκέντρωση των χλωριδίων στο διάλυμα της αντίδρασης παίζει ιδιαίτερο ρόλο. Αυτό συμβαίνει επειδή τα χλωρίδια, όπως και όποιο άλλο ανιόν, σταθεροποιούν τα θετικά φορτισμένα νανοσωματίδια ηλεκτρονικά. Έτσι, θεωρήθηκε σκόπιμο να γίνει

μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος του διαλύματος της αντίδρασης με προσθήκη NaCl. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη επιπλέον ποσότητας χλωριδίων δεν ευνοεί την αντίδραση.

Πίνακας 4.2.5.1: Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από νανοσωματίδια Ru σταθεροποιημένα με PEI σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^a

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα ^β	NaCl /Ru	Μετ (%)	Αλκ ^γ (%)	ΚΕ ^γ (%)	Αλ ^γ (%)	Οξύ ^γ (%)
6/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	0	11	50.7	1.8	43.1	4.4
6/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	10	10	65.2	2.2	31.0	1.6
6/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	20	9	68.3	2.1	27.5	2.1

^a Συνθήκες αντίδρασης: T = 140°C. P_{H₂} = 100 bar. t = 1 h. 2.62 mg (0.01 mmol) RuCl₃·3H₂O. 4.3 mg (0.1 mmol) PEI, Mw=2000. Μοριακός λόγος PEI/Ru=10. 15 ml απιοντισμένου νερού. pH = 8.50-9.50. 23.6 mg (0.1 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Ru = 10. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^β RuCl₃·3H₂O, Aldrich, Lot: 03629JD-036.

^γ Τα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

4.2.6 Διμεταλλικά νανοσωματίδια

Όπως γίνεται φανερό και από τα προαποτελέσματα αν στο μίγμα της αντίδρασης προστεθεί κάποια ποσότητα άλλου μετάλλου, όπως π.χ. του νικελίου, τότε η δραστηριότητα αυξάνεται. Αυτό συνάγει με την υπάρχουσα άποψη που συναντάται στη βιβλιογραφία κι υποστηρίζει ότι με την προσθήκη δεύτερου μετάλλου η καταλυτική δραστηριότητα κάποιων νανοσωματιδίων αυξάνεται κατά πολύ σε ορισμένες αντιδράσεις. Έτσι, έγιναν κάποια πειράματα όπου πλέον έχουν διμεταλλικά νανοσωματίδια. Εξαιτίας, φαινομένων προσρόφησης του δευτέρου μετάλλου στην επιφάνεια του πρώτου, συνδυασμοί δεν έγιναν μόνο για το RuCl₃·3H₂O, αλλά και για το RuO₂·3H₂O. Το τελευταίο δεν έδειξε καλύτερα αποτελέσματα από το πρώτο. Αυτό μάλλον οφείλεται στη μειωμένη διαλυτότητα που έχει το οξείδιο στο νερό. Να σημειωθεί ότι στο δεύτερο πίνακα δεν επικυρώνεται η σειρά που έχουμε στον πρώτο. Αυτό δεν οφείλεται μόνο στην διαφορετική φύση του μεταλλικού συμπλόκου του ρουθηνίου αλλά και στην ημιτερογενή φύση των σωματιδίων, που δυσχεραίνει την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 4.2.6.1: Επίδραση του μοριακού λόγου Ru/M στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες καταλυόμενη από διμεταλλικά νανοσωματίδια Ru/M σταθεροποιημένα με PEI σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^α

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημαβ	Μετ (%)	Αλκ ^γ (%)	ΚΕ ^γ (%)	Αλ ^γ (%)	Οξύ ^γ (%)
8/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	11	50.7	1.8	43.1	4.4
8/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O/NiCl ₂ ·6H ₂ O/PEI, Mw=2000	13	55.3	1.6	34.1	9.0
8/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O/ZnCl ₂ /PEI, Mw=2000	13	52.7	5.5	38.4	3.4
8/4	RuCl ₃ ·3H ₂ O/Co(AcO) ₂ ·4H ₂ O/PEI, Mw=2000	12	67.6	1.6	20.9	9.9
8/5	RuCl ₃ ·3H ₂ O/Fe(AcO) ₂ /PEI, Mw=2000	11	68.8	2.1	27.7	1.4
8/6	RuCl ₃ ·3H ₂ O/MoCl ₅ /PEI, Mw=2000	10	71.8	1.1	25.3	1.8
8/7	RuCl ₃ ·3H ₂ O/MnCl ₂ ·4H ₂ O/PEI, Mw=2000	9	72.1	2.3	18.5	7.1
8/8	RuCl ₃ ·3H ₂ O/CuCl/PEI, Mw=2000	9	64.4	3.0	26.5	6.1
8/9	RuCl ₃ ·3H ₂ O/AlCl ₃ ·6H ₂ O/PEI, Mw=2000	8	74.8	1.4	22.6	1.2
8/10	RuCl ₃ ·3H ₂ O/H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O/PEI, Mw=2000	8	63.2	2.1	31.3	3.4
8/11	RuCl ₃ ·3H ₂ O/CuCl ₂ ·2H ₂ O/PEI, Mw=2000	8	56.3	1.0	39.1	3.6
8/12	RuCl ₃ ·3H ₂ O/VCl ₂ /PEI, Mw=2000	7	62.4	1.6	33.3	2.7
8/13	RuCl ₃ ·3H ₂ O/AuCl ₃ /PEI, Mw=2000	7	61.3	1.1	32.9	4.7
8/14	RuCl ₃ ·3H ₂ O/TaCl ₅ /PEI, Mw=2000	5	82.4	1.3	16.3	0.0
8/15	RuCl ₃ ·3H ₂ O/Ag(AcO)/PEI, Mw=2000	4	72.6	3.9	19.7	3.8
8/16	RuCl ₃ ·3H ₂ O/WCl ₆ /PEI, Mw=2000	4	72.0	3.3	22.2	2.5
8/17	RuCl ₃ ·3H ₂ O/IrCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	4	62.8	2.5	34.7	0.0
8/18	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PdCl ₂ /PEI, Mw=2000	4	36.6	1.6	54.7	7.1
8/19	RuCl ₃ ·3H ₂ O/HfCl ₄ /PEI, Mw=2000	2	81.1	4.0	7.7	7.2
8/20	RuCl ₃ ·3H ₂ O/ZrCl ₄ /PEI, Mw=2000	2	52.4	13.3	5.4	28.9
8/21	RuCl ₃ ·3H ₂ O/CoCl ₆ ·6H ₂ O/PEI, Mw=2000	2	36.8	17.8	1.2	44.2
8/22	RuCl ₃ ·3H ₂ O/RhCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	1	62.2	31.1	6.7	0.0
8/23	RuCl ₃ ·3H ₂ O/SnCl ₂ ·2H ₂ O/PEI, Mw=2000	1	39.7	19.7	5.0	34.6
8/24	RuCl ₃ ·3H ₂ O/NbCl ₅ /PEI, Mw=2000	1	39.7	15.1	2.7	42.5

^α Συνθήκες αντίδρασης: T=140 °C. P_{H₂} = 100 bar. t = 1 h. Δείγμα 8/1: 2.62 mg (0.01 mmol) RuCl₃·3H₂O. Δείγματα 8/2 – 8/24: 1.31 mg (0.005 mmol) RuCl₃·3H₂O και (0.005 mmol) πρόδρομο καταλυτικού συστήματος στοιχείου μετάπτωσης. 4.3 mg (0.1 mmol) PEI, Mw = 2000. Μοριακός λόγος PEI / Μετάλλου (ων) = 10. 15 ml απιοντισμένου νερού. pH = 3.50 – 9.50. 23.6 mg (0.1 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Μετάλλου (ων) = 10. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm

^β RuCl₃·3H₂O, Aldrich, Lot: 03629JD-036.

^γ Τα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

Πίνακας 4.2.6.2: Επίδραση του μοριακού λόγου Ru/M στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες καταλυόμενη από διμεταλλικά νανοσωματίδια Ru/M σταθεροποιημένα με PEI σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^a

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	Μετ (%)	Αλκ ^β (%)	ΚΕ ^β (%)	Αλ ^β (%)	Οξύ ^β (%)
9/1	RuO ₂ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	9	67.6	4.4	23.6	4.4
9/2	RuO ₂ ·3H ₂ O/MnCl ₂ ·4H ₂ O /PEI, Mw=2000	8	74.0	1.9	21.0	3.1
9/3	RuO ₂ ·3H ₂ O/AlCl ₃ ·6H ₂ O /PEI, Mw=2000	5	72.3	2.5	17.1	8.1
9/4	RuO ₂ ·3H ₂ O/NiCl ₂ ·6H ₂ O /PEI, Mw=2000	5	72.2	1.6	23.2	3.0
9/5	RuO ₂ ·3H ₂ O/Co(AcO) ₂ ·4H ₂ O /PEI, Mw=2000	5	71.8	1.6	23.3	3.3
9/6	RuO ₂ ·3H ₂ O/H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O /PEI, Mw=2000	5	68.9	2.7	22.9	5.5
9/7	RuO ₂ ·3H ₂ O/MoCl ₅ /PEI, Mw=2000	5	68.4	3.0	19.8	8.7
9/8	RuO ₂ ·3H ₂ O/Fe(AcO) ₂ /PEI, Mw=2000	4	67.2	3.5	18.9	10.4
9/9	RuO ₂ ·3H ₂ O/ZnCl ₂ /PEI, Mw=2000	4	62.7	2.1	19.7	15.5

^a Συνθήκες αντίδρασης: T = 140°C. P_{H₂} = 100 bar. t = 1 h. Δείγμα 9/1: 1.87 mg (0.01 mmol) RuO₂·3H₂O. Δείγματα 9/2 – 9/9: 0.93 mg (0.005 mmol) RuCl₃·3H₂O και (0.005 mmol) πρόδρομου καταλυτικού συστήματος στοιχείου μετάπτωσης. 4.3 mg (0.1 mmol) PEI, Mw=2000. Μοριακός λόγος PEI/ Μετάλλου (ων) = 10. 15 ml απιοντισμένου νερού. pH = 8.50-10.00. 23.6 mg (0.1 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Μετάλλου (ων) = 10. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^β Τα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητα.

4.2.7 Μοριακός λόγος Ru/Ni

Επειδή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων των προαποτελεσμάτων φάνηκε ότι υπάρχει κάποιος συνεργισμός ανάμεσα στο ρουθίνιο και το νικέλιο, θεωρήθηκε αναγκαίο να μελετηθεί ο μοριακός λόγος αυτών των μετάλλων στο μίγμα της αντίδρασης. Μετά από μία σειρά πειραμάτων έγινε φανερό ότι με την προσθήκη νικελίου με μοριακό λόγο Ru/Ni=1/4 η μετατροπή γίνεται 13% από 11% με σκέτο Ru και η εκλεκτικότητα σε αλκοόλες αυξάνεται από 50.7% με Ru σε 62.6% με Ru/Ni=1/4. Ωστόσο, η επιλογή αυτού του πειράματος ως βέλτιστο θα οδηγούσε σε σφάλμα. Αυτό επειδή, αυξάνοντας την περιεκτικότητα του νικελίου στο διάλυμα θα αλλάζαμε πρακτικά το μέταλλο που καταλύει την αντίδραση. Εκτός αυτού, η εκλεκτικότητα είναι ένας αριθμός που μεταβάλλεται με την ποιότητα της ολοκλήρωσης των σημάτων. Με αυτό εννοείται ότι σε περίπτωση π.χ. που δεν έχουν αρκετά ικανοποιητική ολοκλήρωση τα σήματα του οξέος ή των κηρωδών εστέρων (βρίσκονται σε

μικρές ποσότητες και δεν ολοκληρώνονται σωστά) δίνουν μικρότερο εμβαδόν και άρα παίρνουμε μικρότερη ποσότητα από την αναμενομένη τιμή στους υπολογισμούς. Κατά συνέπεια, μειώνεται η εκλεκτικότητα αυτών των προϊόντων και αυξάνεται αυτή των αλκοολών. Άρα, υπάρχει περίπτωση η εκλεκτικότητα να είναι και μικρότερη από αυτή που δίνεται στο πείραμα 10/4 ή έστω να την πλησιάζει αρκετά. Για όλους τους ανωτέρους λόγους ως βέλτιστο αποτέλεσμα πάρθηκε το πείραμα με A/A 7/4, για το οποίο ήταν ο μοριακός λόγος Ni/Ru=1/1.

Πίνακας 4.2.7.1: Επίδραση του μοριακού λόγου Ru/Ni στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από διμεταλλικά νανοσωματίδια Ru/Ni σταθεροποιημένα με PEI σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^α

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα ^β	Ru /Ni	Μετ (%)	Αλκ ^γ (%)	ΚΕ ^γ (%)	Αλ ^γ (%)	Οξύ ^γ (%)
7/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O/PEI, Mw=2000	1/0	11	50.7	1.8	43.1	4.4
7/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O/ NiCl ₂ ·6H ₂ O /PEI, Mw=2000	4/1	12	58.6	1.9	37.2	2.3
7/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O/ NiCl ₂ ·6H ₂ O /PEI, Mw=2000	2/1	12	58.1	1.3	36.2	4.4
7/4	RuCl ₃ ·3H ₂ O/ NiCl ₂ ·6H ₂ O /PEI, Mw=2000	1/1	13	55.3	1.6	34.1	9.0
7/5	RuCl ₃ ·3H ₂ O/ NiCl ₂ ·6H ₂ O /PEI, Mw=2000	1/2	12	63.8	0.7	32.5	3.0
7/6	RuCl ₃ ·3H ₂ O/ NiCl ₂ ·6H ₂ O /PEI, Mw=2000	1/4	13	62.6	1.3	32.9	3.2
7/7	NiCl ₂ ·6H ₂ O/PEI, Mw=2000	0/1	9	63.4	1.4	33.2	2.0

^αΣυνθήκες αντίδρασης: T = 140°C. P_{H₂} = 100 bar. t = 1 h. Δείγμα 7/1: 2.62 mg (0.01 mmol) RuCl₃·3H₂O, δείγμα 7/2: 2.10 mg (0.008 mmol) RuCl₃·3H₂O και 0.47 mg (0.002 mmol) NiCl₂·6H₂O, δείγμα 7/3: 1.74 mg (0.0066 mmol) RuCl₃·3H₂O και 0.79 mg (0.0033 mmol) NiCl₂·6H₂O, δείγμα 7/4: 1.31 mg (0.005 mmol) RuCl₃·3H₂O και 1.18 mg (0.005 mmol) NiCl₂·6H₂O, δείγμα 7/5: 0.87 mg (0.0033 mmol) RuCl₃·3H₂O και 1.58 mg (0.0066 mmol) NiCl₂·6H₂O, δείγμα 7/6: 0.52 mg (0.002 mmol) RuCl₃·3H₂O και 1.88 mg (0.008 mmol) NiCl₂·6H₂O, δείγμα 7/7: 2.37 mg (0.01 mmol) NiCl₂·6H₂O. 4.3 mg (0.1 mmol) PEI, Mw=2000. Μοριακός λόγος PEI/ Μετάλλου (ων) = 10; 15 ml απιοντισμένου νερού. pH = 6.50 – 9.50. 23.6 mg (0.1 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Μετάλλου (ων) = 10. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^βRuCl₃·3H₂O, Aldrich, Lot: 03629JD-036

^γΤα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες

4.2.8 Τριμεταλλικά νανοσωματίδια

Μετά την αύξηση της δραστηριότητας που παρατηρήθηκε με την προσθήκη δεύτερου μεταλλικού συμπλόκου στο πρόδρομο καταλυτικό σύστημα και το σχηματισμό διμεταλλικών νανοσωματιδίων, έγινε προσπάθεια σύνθεσης και τριμεταλλικών. Αυτή η μελέτη δεν ήταν μόνο αναγκαία εξαιτίας του

αποτελέσματος, αλλά και εξαιτίας τις γενικότερης τάσης που υπάρχει στη βιβλιογραφία. Πολλές ομάδες είναι αυτές οι οποίες έχουν παρατηρήσει κατακόρυφη αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας των διμεταλλικών σωματιδίων με τα οποία δουλεύουν, όταν στο διάλυμα της αντίδρασης προσθέσουν και ένα τρίτο μέταλλο. Ωστόσο, στην υδρογονόλυση εστέρων προς αλκοόλες δεν παρατηρήθηκε κάποια μεταβολή. Αντίθετα, σημειώνεται μείωση, όπως φαίνεται και στον πίνακα 4.2.8.1. Να σημειωθεί ότι έγιναν οι συνδυασμοί που αφορούν τα αμέσως επτά μέταλλα που είχαν χαμηλότερη δραστηριότητα από το νικέλιο.

Πίνακας 4.2.8.1: Επίδραση του μοριακού λόγου Ru/M₁/M₂ στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες καταλυόμενη από τριμεταλλικά νανοσωματίδια Ru/M₁/M₂ σταθεροποιημένα με PEI σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.^α

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα ^β	Μετ (%)	Αλκ ^γ (%)	ΚΕ ^γ (%)	Αλ ^γ (%)	Οξύ ^γ (%)
10/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O/NiCl ₂ ·6H ₂ O /PEI, Mw=2000	13	55.3	1.6	34.1	9.0
10/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O/NiCl ₂ ·6H ₂ O/ZnCl ₂ /PEI, Mw=2000	4	78.1	2.7	15.2	4.0
10/5	RuCl ₃ ·3H ₂ O/ NiCl ₂ ·6H ₂ O/MoCl ₅ /PEI, Mw=2000	4	76.1	13.7	1.3	8.9
10/7	RuCl ₃ ·3H ₂ O/ NiCl ₂ ·6H ₂ O/CuCl /PEI, Mw=2000	4	75.8	8.3	12.9	3.0
10/4	RuCl ₃ ·3H ₂ O/NiCl ₂ ·6H ₂ O/Fe(AcO) ₂ /PEI, Mw=2000	4	68.2	4.5	16.9	10.4
10/8	RuCl ₃ ·3H ₂ O/NiCl ₂ ·6H ₂ O/AlCl ₃ ·6H ₂ O /PEI, Mw=2000	3	74.1	4.7	10.6	10.6
10/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O/NiCl ₂ ·6H ₂ O /Co(AcO) ₂ ·4H ₂ O/PEI, Mw=2000	3	72.9	4.2	14.7	8.2
10/6	RuCl ₃ ·3H ₂ O/NiCl ₂ ·6H ₂ O/MnCl ₂ ·4H ₂ O /PEI, Mw=2000	2	74.5	3.5	12.2	9.8

^α Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂} = 100 bar. t = 1 h. Δείγμα 10/1: 1.31 mg (0.005 mmol) RuCl₃·3H₂O και 1.18 mg (0.005 mmol) NiCl₂·6H₂O. Δείγματα 10/2 – 10/7: 0.87 mg (0.0033 mmol) RuCl₃·3H₂O, 0.78 mg (0.0033 mmol) NiCl₂·6H₂O και (0.0033 mmol) πρόδρομο καταλυτικού συστήματος στοιχείου μετάπτωσης. 4.3 mg (0.1 mmol) PEI, Mw = 2000. Μοριακός λόγος PEI/Μετάλλου (ων) = 10. 15 ml απιοντισμένου νερού. pH = 6.50 – 8.00. 23.6 mg (0.1 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικού πυρηνελαίου/Μετάλλου (ων) = 10. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^β RuCl₃·3H₂O, Aldrich, Lot: 03629JD-036.

^γ Τα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες.

4.2.9 Επίδραση της δεκτικής ικανότητας υποκαταστατών του μετάλλου

Για να μελετήσουμε την παράμετρο της ηλεκτρονικής πυκνότητας του μετάλλου καθώς και την επίδραση που έχει αυτή στη μετατροπή των εστέρων έγινε προεργασία διαφόρων μετάλλων και του καλύτερου συνδυασμού

διμεταλλικών σωματιδίων με μοξείδιο του άνθρακα (CO). Παρατηρήθηκε ότι η πρόσδεση έστω και ενός μορίου CO μειώνει κατά πολύ τη δραστηριότητα. Αυτό μάλλον οφείλεται σε πιθανή απενεργοποίηση του καταλύτη μέσω σύμπλεξης του π-δέκτη CO.

Πίνακας 4.2.9.1: Επίδραση του μετάλλου στην υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες, καταλυόμενη από διμεταλλικά νανοσωματίδια Ru/M σταθεροποιημένα με PEI σε οργανικά/υδατικά διφασικά συστήματα.^α

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	Προετοιμασία του καταλύτη			P _{H₂} (bar)	Μετατροπή (mol %)			
		T (°C)	P _{CO} (bar)	t (min)		Αλκ. ^β	Κ.Ε. ^β	Αλ. ^β	Οξύ ^β
11/1	PdCl ₂ /PEI, Mw=2000	50	20	30	95	2			
						34.0	11.1	18.2	36.7
11/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O /PEI, Mw=2000	50	20	30	90	2			
						33.4	7.6	38.6	20.4
11/3	Au(OAc) ₃ /PEI, Mw=2000	50	20	30	95	2			
						32.1	14.4	0.8	52.7
11/4	RuCl ₃ ·3H ₂ O /NiCl ₂ ·6H ₂ O /PEI, Mw=2000	50	20	30	90	1			
						44.1	15.3	0.9	39.7
11/5	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O /PEI, Mw=2000	50	20	30	100	1			
						27.4	14.0	0.7	57.9
11/6	RuCl ₃ ·3H ₂ O /PEI, Mw=2000	RT	20	20	10	1			
						25.1	3.7	20.0	51.2

^αΣυνθήκες αντίδρασης: T=140 °C. t = 1 h; (0.01 mmol) μετάλλου. 4.3 mg (0.1 mmol) PEI, Mw = 2000. Μοριακός λόγος PEI / Μετάλλου (ων) = 10; 20 ml απιοντισμένου νερού. Εκτός το δείγμα 11/1: 15 ml. pH = 7.00-7.50. 23.6 mg (0.1 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Μετάλλου (ων) = 10. Ταχύτητα ανάδευσης: 740 rpm.

^βΤα ποσοστά αναφέρονται σε εκλεκτικότητες

4.2.10. Προαποτελέσματα

Παρακάτω δίνονται όσα πειράματα συνιστούν την πειραματική βάση των προαναφερόμενων πειραμάτων. Στον πίνακα 4.2.11.1 δίνονται πειράματα όπου οι αλκοόλες βρίσκονται σε ίχνη. Στον πίνακα 4.2.11.2. είναι όλα τα πειράματα για τα οποία η μετατροπή ήταν μικρότερη του 2.5%. Τέλος, στον πίνακα 4.2.11.3 δίνονται διάφορα πειράματα που έχουν δραστηριότητες μεγαλύτερες του 2.5% αλλά για διάφορους λόγους δεν υπάρχουν στους ανωτέρω πίνακες.

Πίνακας 4.2.10.1: Υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου (fatty acid methyl esters. FAME) προς αλκοόλες καταλυόμενη από νανοσωματίδια μετάλλων μετάπτωσης σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα, όπου οι αλκοόλες και τα παραπροϊόντα βρίσκονται σε ίχνη.

Α/Α	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα	Σταθεροποιητής (Σ)	FAME /M	Σ/M	Προεργασία καταλύτη			Πρόσθ. (Π)	Π/M	Νερό (ml)	Οργανικός διαλύτης (ml)	pH	Τ (°C)	P _{H2} (bar)	t (h)
					T (°C)	t (min)	P _{H2} (bar)								
12/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O	Brij-35	50	2	-			-	-	15	-	-	120	50	1
12/2	PdCl ₂	Brij-35	50	2	-			-	-	15	-	-	120	50	1
12/3	Pd(O ₂ CCF ₃) ₂	DTAC	50	30	-			-	-	15	-	-	120	50	1
12/4 ^{α1}	Pd(O ₂ CCF ₃) ₂	DTAC	50	2	60	10	50	NaBH ₄	2.5	30	-	-	120	50	1
12/5 ^β	Pd(O₂CCF₃)₂¹	Brij-35	5	0.135	-			NaBH ₄	2.5	15	-	-	23	50	1
12/6 ^γ	Pd(O ₂ CCF ₃) ₂	Brij-35	50	0.135	-			NaBH ₄	2.5	15	-	-	120	50	1
12/7 ^β	RuCl ₃ ·3H ₂ O	Brij-35	50	0.13	-			NaBH ₄	0.25	15	-	-	120	50	1
12/8 ^β	RuCl ₃ ·3H ₂ O	Brij-35	50	2	-			NaBH ₄	0.25	15	-	-	120	50	1
12/9 ^β	RuCl₃·3H₂O	Brij-35	50	0.27	-			NaBH ₄	0.25	15	-	-	130	50	1/2
12/10 ^γ	RuCl₃·3H₂O	Brij-35	50	0.27	-			NaBH ₄	0.25	15	-	7.27	150	50	1/2
12/11 ^β	RuCl₃·3H₂O	Brij-35	50	0.13	-			NaBH ₄	0.25	15	-	8.92	100	50	1
12/12 ^β	RuCl₃·3H₂O	Brij-35	25	0.04	-			NaBH ₄	0.12	15	-	8.08	120	50	1
								Pd(O ₂ CCF ₃) ₂	1						
12/13 ^β	RhCl₃·3H₂O	Brij-35	50	0.13	-			NaBH ₄	0.25	15	-	9.02	120	50	1
12/14 ^β	RuCl ₃ ·3H ₂ O	DTAC	50	2	-			NaBH ₄	0.25	15	-	6.28	120	50	1
12/15 ^β	RuCl ₃ ·3H ₂ O	SDS	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	-	8.61	120	50	1

12/16 ^β	RuCl ₃ ·3H ₂ O	DTAC	50	2	-			NaBH ₄	0.25	15	-	6.28	80	50	1
12/17 ^β	RuCl ₃ ·3H ₂ O	DTAC	50	6	-			NaBH ₄	0.25	15	-	8.62	120	50	1
12/18 ^β	RuCl ₃ ·3H ₂ O	DTAC	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	-	8.23	120	50	1
12/19 ^β	RuCl₃·3H₂O	DTAC	50	0.5	-			NaBH ₄	0.25	15	-	8.62	120	50	1
12/20 ^β	RuCl ₃ ·3H ₂ O	NBu ₄ Cl	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	-	9.63	120	50	1/2
12/21 ^β	RuCl ₃ ·3H ₂ O	NBu ₄ Cl	50	2	-			NaBH ₄	0.25	15	-	4.23	120	50	1
12/22 ^β	RuCl ₃ ·3H ₂ O	NBu ₄ Cl	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	-	7.62	120	50	1
12/23 ^β	RuCl ₃ ·3H ₂ O	NBu ₄ Cl	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	5 ml Et ₂ O	9.06	120	50	1
12/24 ^β	RuCl ₃ ·3H ₂ O	NBu ₄ Cl	50	1	-			-	-	15	-	3.99	120	50	1
12/25 ^β	RuCl₃·3H₂O	NMe₄Cl	50	1	-			-	-	15	-	9.27	120	50	1
12/26 ^β	RuCl₃·3H₂O	OTAC	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	5 ml Et ₂ O	8.55	120	40	1
12/27 ^β	RuCl₃·3H₂O	CTAC	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	5 ml Et ₂ O	3.51	120	40	1
12/28 ^β	RuCl₃·3H₂O	NBu₄Cl	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	-	8.96	120	20	1
12/29 ^β	RuCl₃·3H₂O	NBu₄Cl	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	-	9.21	100	50	1
12/30 ^β	Fe(OAc) ₂	NBu ₄ Cl	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	-	9.72	120	50	1
12/31 ^β	RuCl₃·3H₂O	NBu₄Cl	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	-	7.74	120	50	1
								tppts	1						
12/32 ^{β, δ}	RuCl₃·3H₂O	NBu₄Cl	50	1	-			NaBH ₄	0.5	15	-	9.88	120	50	1
								tppts	1						
12/33 ^{β, δ}	Au(OAc)₃	NBu₄Cl	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	-	9.48	120	50	1
12/34 ^β	Mo(OAc) ₄	NBu ₄ Cl	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	-	8.76	120	50	1
12/35 ^β	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	NBu ₄ Cl	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	-	8.82	120	50	1
12/36 ^β	CuSO₄·5H₂O	NBu₄Cl	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	-	8.67	120	50	1
12/37 ^β	RhCl ₃ ·3H ₂ O	NBu ₄ Cl	50	1	-			NaBH ₄	0.25	15	-	-	120	50	1
12/38 ^ε	RuCl ₃ ·3H ₂ O	NBu ₄ Cl	50	3	RT	10	30	-	-	15	-	2.96	120	50	1
12/39 ^ε	RuCl ₃ ·3H ₂ O	Brij-35	50	2	RT	10	30	-	-	15	-	-	120	50	1

12/40 ^ε	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG, Mw=400	50	2	RT	10	30	-	-	15	-	-	120	50	1
12/41	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG, Mw=400	50	2	-			-	-	15	-	2.92	120	50	1
12/42 ^{OT}	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVA, Mw=1460000	50	2	-			-	-	25	-	3.48	120	50	1
12/43 ^{ε1}	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG, Mw=400	50	200	-			-	-	15	-	2.77	120	50	1
12/44	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG, Mw=400	50	200	RT	20	30	-	-	15	-	2.89	120	50	1
12/45	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG, Mw=400	50	50	RT	10	30	-	-	15	-	2.94	120	50	1
12/46	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG, Mw=400	50	10	RT	10	30	-	-	15	-	3.14	120	50	1
12/47	RuCl₃·3H₂O	PEG, Mw=400	50	10	-			NaBH ₄	0.25	15	-	9.52	120	50	1/2
12/48	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG, Mw=400	50	5	RT	20	30	-	-	15	-	2.87	120	50	1
12/49	RuO ₂ ·3H ₂ O	PEG, Mw=400	50	5	-			-	-	15	-	7.56	120	50	1
12/50	RuO ₂ ·3H ₂ O	PEG, Mw=400	50	10	12 0	60	30	-	-	20	10 ml Et ₂ O	7.16	120	50	1
12/51	RuO ₂ ·3H ₂ O	PEG, Mw=400	50	50	12 0	12 0	30	-	-	20	-	5.25	120	50	1
12/52	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG, Mw=1550	50	10	RT	10	30	-	-	15	-	2.98	120	50	1
12/53	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG, Mw=4000	50	10	RT	20	30	-	-	15	-	3.03	120	50	1
12/54	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG, Mw=4000	50	10	-			-	-	15	-	2.90	120	50	1
12/55	Ru(acac) ₃	PEG, Mw=4000	500	10	-			-	-	15	-	-	120	50	1
12/56	Ru(acac)₃	PEG, Mw=4000	500	10	RT	10	30	-	-	15	-	7.04	120	50	1
12/57	[Pd(OAc) ₂] ₃	PEG, Mw=4000	50	10	-			-	-	15	-	4.51	120	50	1
12/58	RhCl ₃ ·3H ₂ O	PEG, Mw=4000	50	10	-			-	-	15	-	2.89	120	50	1
12/59	PdCl ₂	PEG, Mw=4000	50	10	-			-	-	15	-	3.16	120	50	1
12/60	CuSO ₄ ·5H ₂ O	PEG, Mw=4000	50	10	-			-	-	15	-	3.46	120	50	1
12/61	Pd(O ₂ CCF ₃) ₂	PEG, Mw=4000	50	10	-			-	-	15	-	3.23	120	50	1

12/62	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	PEG,Mw=4000	50	10	-			-	-	15	-	3.12	120	50	1
12/63	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	PEG,Mw=4000	50	10	-			-	-	15	-	8.84	120	50	1
12/64	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG,Mw=4000	50	10	RT	10	30	BPhDS	1	15	-	3.01	120	50	1
12/65	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG,Mw=4000	50	10	-			Brij-35	0.2	15	-	2.89	120	50	1
12/66	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG,Mw=4000	50	10	-			PdCl ₂	1	15	-	2.68	120	50	1
12/67	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG,Mw=4000	50	10	-			Brij-35	0.2	15	-	2.89	120	50	1
								NBu ₄ Cl	1						
12/68	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG,Mw=4000	25	5	-			PdCl ₂	1	15	-	2.85	120	50	1
								Brij-35	0.2						
12/69	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG,Mw=4000	25	5	-			CuSO ₄ ·5H ₂ O	1	15	-	2.82	120	50	1
12/70	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG,Mw=4000	50	10	-			PVA, Mw=146000	10	15	-	2.89	120	50	1
12/71	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG,Mw=200	50	10	-			-	-	15	-	2.71	120	50	1
12/72	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG,Mw=20000	50	10	-			-	-	15	-	2.80	120	50	1/2
12/73	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG,Mw=8000	25	10	-			-	-	15	-	2.88	120	50	1
12/74	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG,Mw=4000	25	10	-			-	-	15	-	2.98	120	50	1
12/75	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP,Mw=8000	25	10	-			-	-	15	-	2.76	120	50	1
12/76	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=13000000	25	10	-			-	-	15	-	2.80	120	50	1
12/77	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP,Mw=58000	25	10	-			-	-	15	-	2.92	120	50	1
12/78	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVA,MW=21000	25	10	-			-	-	15	-	2.90	120	50	1
12/79	RuCl ₃ ·3H ₂ O	Sephadex G-25	25	10	-			-	-	15	-	2.85	120	50	1
12/80	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVA,MW=92500	25	10	-			-	-	15	-	3.70	120	50	1
12/81	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVA,MW=92500	25	20	-			-	-	15	-	3.03	120	50	1

12/82	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PVP, Mw=13000000	25	20	-	-	-	15	-	2.98	120	50	1
12/83 ^ζ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PVP, Mw=13000000	25	10	-	-	-	15	-	2.80	120	50	1
12/84 ^η	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PVP, Mw=13000000	100	20	-	-	-	15	-	2.89	120	50	1
12/85	$\text{Ag}(\text{OAc})$	PVP, Mw=13000000	25	10	-	-	-	15	-	4.84	120	50	1
12/86	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PVP, Mw=13000000	25	10	-	-	-	8	-	2.76	120	50	1
12/87	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PEG, Mw=200	10	341	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	-	-	-	140	100	1
12/88	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PVP, Mw=13000000	25	10	-	-	-	60	-	2.76	120	60	1
12/89	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PEG, Mw=1900	25	10	-	-	-	15	-	3.01	120	50	2
12/90	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PEG, Mw=2000	25	10	-	-	-	15	-	3.06	120	50	2
12/91	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PEG, Mw=4000	25	10	-	-	-	15	-	3.14	120	50	2
12/92	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PVP, Mw=13000000	25	10	-	-	-	70	-	3.57	120	50	1
12/93	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PVP, Mw=13000000	25	10	-	-	-	15	-	3.01	120	50	1
12/94	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PVP, Mw=13000000	25	5	-	-	-	15	-	3.06	120	50	1
12/95	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PVP, Mw=13000000	25	5	-	-	-	15	-	3.12	160	50	1
12/96	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PVP, Mw=13000000	25	5	-	NaOH	3	15	-	9.42	160	50	1
12/97	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PVP,	25	10	-	-	-	15	-	3.21	180	50	1

		Mw=13000000											
12/98	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PVP, Mw=13000000	25	10	-	-	-	15	-	3.13	80	50	1

^aΣτο υδατικό διάλυμα του DTAC (15 ml) προστέθηκε το NaBH_4 . Μετά, αυτό το διάλυμα προστέθηκε στο υδατικό διάλυμα του $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (5 ml) το οποίο έγινε απ'ευθείας μαύρο. Γενικά, αυτό το αναγωγικό προστέθηκε στο διάλυμα του καταλύτη με αυτό τον τρόπο.

^β το πρόδρομο καταλυτικό σύστημα διαλύθηκε σε 5 ml απιοντισμένου απεσταγμένου νερού και ο σταθεροποιητής σε 10 ml

^γΗ υδατική φάση του καταλύτη του προηγούμενου πειράματος ανακυκλώθηκε και επαναχρησιμοποιήθηκε.

^δΤο tppts προστέθηκε μετά το σχηματισμό των νανοσωματιδίων

^εΤο πρόδρομο καταλυτικό σύστημα και ο σταθεροποιητής δαιλύθηκαν μαζί σε 15 ml απιοντισμένου απεσταγμένου νερού

^{ε1}Όλα τα πειράματα που ακολουθούν έγιναν όπως αυτό το πείραμα.

^{στ} Η PVA διαλύθηκε σε 20 ml ζεστού απιοντισμένου απεσταγμένου νερού (80-82 °C) και το $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε 5 ml

^ζΤαχύτητα ανάδευσης:690 rpm

^η Ταχύτητα ανάδευσης:620 rpm

^ιΤα πρόδρομα καταλυτικά συστήματα και οι υποκαταστάτες που είναι υπογραμμισμένο⁹ ήταν σταθεροί μετά το πέρας της αντίδρασης.

Πίνακας 4.2.10.2: Υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου (fatty acid methyl esters, FAME) προς τις αντίστοιχες αλκοόλες καταλυόμενη από νανοσωματίδια Ru σε υδατικά/οργανικά διαφασικά συστήματα, όπου η μετατροπή ήταν μικρότερη του 2.5%.^a

A/A	Πρόδρομο καταλυτικό σύστημα ^a	Υποκαταστάτης (Υ)	FAME/M	Y/M	Προεργασία καταλύτη			Πρόσθ.	Π/M	[Ru] (ppm)	pH	T (°C)	P _{H2} (bar)	t (h)
					T (°C)	t (min)	P _{H2} (bar)							
13/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	25	10	-			-	-	68	3.01	80	50	2
13/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	25	10	80	60	-	-	68	68	2.92	80	50	2
					80	60	30							
13/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEG, Mw=4000	25	10	80	60	-	-	68	68	3.04	80	50	2
					80	60	30							
13/4	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	25	10	80	60	-	-	68	68	3.22	140	50	2
					80	60	30							
13/5	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	25	10	80	60	-	-	68	68	3.05	120	50	2
					80	60	30							
13/6	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	25	10	80	60	-	-	68	68	3.27	100	50	2
					80	60	30							
13/7	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	25	10	80	60	-	-	68	68	3.23	160	50	2
					80	60	30							
13/8	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	25	10	80	60	-	-	68	68	3.14	60	50	2
					80	60	30							
13/9	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	25	10	80	60	-	-	68	68	2.38	140	20	2
					80	60	30							
13/10	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	50	10	80	60	-	-	68	68	3.43	140	80	2
					80	60	30							
13/11	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP,	50	10	80	60	-	3 ml	68	68	3.14	140	80	2

		Mw=1300000			80	60	30	MeOH						
13/12	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	100	10	80	60	-	-	8	68	2.92	140	80	2
					80	60	30							
13/13	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	200	10	80	60	-	-	68	68	3.05	140	80	2
					80	60	30							
13/14	RuCl₃·3H₂O^{OT}	PVP, Mw=1300000	50	10	-			-	-	68	3.05	140	80	2
13/15	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	50	10	-			-	-	68	3.05	140	80	4
13/16	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	50	10	-			-	-	68	2.88	140	80	3
13/17	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	50	10	-			-	-	68	3.08	140	80	1
13/18	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	50	10	-			β-ένυδρη κυκλοδεξτ ρίνη	10	68	2.91	140	80	1
13/19	RuCl₃·3H₂O	P4VP,2% cross-linked	50	10	-			-	-	68	3.12	140	80	1
13/20	RuCl ₃ ·3H ₂ O	P4VP,2% cross-linked	50	10	-			p-tolSO ₃ H ·3H ₂ O	10	68	2.56	140	80	1
13/21	RuCl ₃ ·3H ₂ O	P4VP,2% cross-linked	50	10	-			3 ml MeOH	-	68	2.86	140	80	1
13/22	RuCl ₃ ·3H ₂ O	P4VP, 2% cross-linked	50	10	-			15 ml MeOH	-	68	3.62	140	80	1
					-			5 ml H ₂ O						
13/23	RuCl ₃ ·3H ₂ O	DTAC	50	10	-			β-ένυδρη κυκλοδεξτ ρίνη	10	68	3.63	140	80	1
13/24	MgCl ₂ ·6H ₂ O	PVP, Mw=1300000	50	10	-			-	-	68	5.67	140	80	1

13/25	CaCl ₂ ·2H ₂ O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	-	-	68	6.82	140	80	1
13/26	Ba(OAc) ₂	PVP, Mw=1300000	50	10	-	-	-	68	6.81	140	80	1
13/27	AlCl ₃ ·6H ₂ O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	-	-	68	2.46	140	80	1
13/28	IrCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	-	-	68	2.86	140	80	1
13/29	Fe(OAc) ₂	PVP, Mw=1300000	50	10	-	-	-	68	5.37	140	80	1
13/30	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	-	-	68	4.72	140	80	1
13/31	ZnCl ₂	PVP, Mw=1300000	50	10	-	-	-	68	5.68	140	80	1
13/32	Na ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	-	-	68	3.01	140	80	1
13/33	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	Na ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	1	68	2.21	140	80	1
13/34	Au(OAc)₃	PVP, Mw=1300000	50	10	-	-	-	68	4.42	140	80	1
13/35	RhCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	-	-	68	2.68	140	80	1
13/36	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	-	-	68	4.86	140	80	1
13/37 ^β	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	NaBH ₄	20	68	9.56	140	80	1
13/38 ^β ₁	Fe(OAc) ₂	PVP, Mw=1300000	50	10	-	NaBH ₄	20	68	-	140	80	1
13/39 ^β	Bi(OAc) ₃	PVP, Mw=1300000	50	10	-	NaBH ₄	20	68	-	140	80	1

13/40 ^β	SnCl ₂	PVP, Mw=1300000	50	10	-	NaBH ₄	20	68	8.92	140	80	1
13/41	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	NaCl	100	68	3.12	140	80	1
13/42	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	KI	100	68	2.96	140	80	1
13/43	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	NaI	100	68	2.94	140	80	1
13/44	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	Na ₂ HPO ₄ · 7H ₂ O	100	68	8.28	140	80	1
13/45 ^γ	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	1% NaOH	-	68	8.76	140	80	1
13/46	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=1300000	50	10	-	2% HCl	-	68	1.59	140	80	1
13/47	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	100	10	-	-	-	68	2.92	140	95	1
13/48	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	25	10	-	-	-	68	2.59	140	100	1
13/49	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	25	10	-	PEG, MW=4000	10	68	2.68	140	100	1
13/50	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	10	10	5 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	68	3.02	140	100	1
13/51	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	5	10	-	-	-	68	3.21	140	100	1
13/52	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	5	10	-	-	-	136	2.86	140	100	2
13/53	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	5	10	-	-	-	272	2.94	140	100	2
13/54	RuCl₃·3H₂O	PVP, Mw=1300000	5	10	-	-	-	34	3.26	140	100	2

13/55	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PVP, Mw=1300000	5	10	-	-	-	544	2.12	140	100	2
13/56	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PAA, Mw=1250000	5	10	-	-	-	68	2.72	140	100	2
13/57 ^δ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PAA, Mw=100000	5	10	-	-	-	68	3.19	140	100	2
13/58	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PAA, Mw=1800	5	20	-	-	-	68	2.82	140	100	2
13/59	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PAA, Mw=1800	5	15	-	-	-	68	3.20	140	100	2
13/60	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PAA, Mw=1800	5	5	-	-	-	68	2.91	140	100	2
13/61	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	P4VP, Mw=160000	5	10	-	-	-	68	4.16	140	100	2
13/62 ^δ	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PAMHCl, Mw=60000	5	10	-	-	-	68	4.40	140	100	2
13/63	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PPG, Mw=1000	5	10	-	-	-	68	4.13	140	100	2
13/64	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PEIMB, Mw=75000	5	10	-	-	-	68	9.53	140	100	5
13/65	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PEIMB, Mw=75000	5	5	-	-	-	68	6.09	140	100	2
13/66	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PEIM, Mw=800000	5	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	68	9.08	140	100	2
13/67	AuCl_3	PEIMB, Mw=75000	10	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	68	7.76	80	100	2
13/68 ^{ε, ζ}	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PVP, Mw=1300000	5	10	-	-	-	34	3.66	100	140	2
13/69	VCl_2	PEIMB, Mw=75000	10	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	68	8.00	100	100	2

^αΤο πρόδρομο καταλυτικό σύστημα και το πολυμερές διαλύθηκαν μαζί στην εκάστοτε ποσότητα απιοντισμένου απεσταγμένου νερού που αναφέρεται. Όποιο αναγωγικό προστέθηκε στο διάλυμά τους μετά την συμπλοκοποίησή τους.

^βΤο υδατικό διάλυμα PVP/NaBH₄ (10 ml) προστέθηκε στο υδατικό διάλυμα του Co(OAc)₂·4H₂O, το οποίο έγινε απ'ευθείας μαύρο.

^{β1}Δεν παρατηρήθηκε αναγωγή του Fe.

^γΜετά τη διαλυτοποίηση του PVP (Ph=2.96), προστέθηκε υδατικό διάλυμα 1% NaOH μέχρι το pH να γίνει 9.12

^δΓια τα PAA και PAMHCl το χρώμα της υδατικής φάσης ήταν κίτρινο. Σε όλα τα άλλα τα πειράματα ήταν σκούρο καφέ για την PVP και την PEIMB και μαύρο για την PEG.

^εΌταν το πείραμα επαναλήφθηκε παρατηρήθηκε μετατροπή μεγαλύτερη του 2.5%

^{στ}Τα πρόδρομα καταλυτικά συστήματα και οι σταθεροποιητές που είναι τονισμένα ήτνα σταθερά μετά το πέρας της αντίδρασης.

^ζ30 ml H₂O

Πίνακας 4.2.10.3: Υδρογονόλυση μεθυλεστέρων (fatty acid methyl esters, FAME) προς αλκοόλες καταλύομενη από νανοσωματίδια μετάλλων μετάπτωσης σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα, όπου η μετατροπή ήταν μεγαλύτερη του 2.5%.

A/A	Μέταλλο	Υποκαταστάτης (Υ)	FAME/M	Υ/M	Προεργασία καταλύτη	Πρόσθ. (Π)	Π/M	pH	T (°C)	P _{H2} (bar)	t (h)	Μετατροπή			
												Εκλεκτικότητα			
												Αλκ.	Κ.Ε.	Αλκά.	Οξύ
14/1 ^α	AuCl ₃	PEIMB, Mw=75000	10	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	8.16	140	100	2	21			
												48.5	0.4	51.1	0.0
14/2	NiCl ₂ ·2H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	5	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	7.72	140	100	2	17			
												52.1	0.0	47.9	0.0
14/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	5	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	9.06	140	100	2	17			
												46.6	0.0	53.4	0.0
14/4 ^β	AuCl ₃	PEIMB, Mw=75000	5	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	7.82	140	100	2	17			
												44.2	3.8	52.0	0.0
14/5	AuCl ₃	PEIMB, Mw=75000	5	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	8.83	120	100	2	16			
												77.5	1.6	20.9	0.0
14/6 ^α	AuCl ₃	PEIMB, Mw=75000	10	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	7.82	160	100	2	16			
												44.7	0.0	55.3	0.0
14/7	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PLA, Mw=60000	5	10	-	-	-	2.83	140	100	2	15			
												58.2	1.0	40.8	0.0
14/8	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	5	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	8.99	140	100	2	15			
												53.9	0.0	46.1	0.0
14/9	VCl ₂	PEIMB,	5	10	30 min σε	-	-	9.14	140	100	2	15			

		Mw=75000			λουτρό υπερήχων							49.2	0.0	50.8	0.0
14/10	RhCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	5	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	7.48	140	100	2	15			
												37.9	0.0	62.1	0.0
14/11	AuCl ₃	PEIMB, MW=75000	5	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	7.51	140	100	2	14			
												59.5	0.0	40.5	0.0
14/12	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PAA, Mw=1800	5	10	-	-	-	3.00	140	100	20	13			
												90.3	1.3	8.4	0.0
14/13 ^y	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIM, Mw=2000	5	5	30 min σε λουτρό υπερήχων	NiCl ₂ · 2H ₂ O	1	9.70	140	100	1	13			
						NaBH ₄	1.2					63.8	2.3	29.2	4.7
14/14	IrCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	5	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	8.24	140	100	2	13			
												60.3	1.2	38.5	0.0
14/15	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIM, Mw=2000	10	12	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	9.43	140	100	2	13			
												48.2	0.3	51.5	0.0
14/16	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	5	10	-	-	-	9.84	160	100	2	13			
												44.4	3.4	52.2	0.0
14/17	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	5	10	-	-	-	5.83	140	100	2	12			
												71.2	7.4	21.4	0.0
14/18	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=800000	5	10	-	-	-	7.42	140	100	2	12			
												58.5	0.0	41.5	0.0
14/19	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=800000	5	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	9.36	140	100	2	12			
												53.7	0.0	46.3	0.0
14/20	CuCl ₂ ·2H ₂ O	PEIMB,	10	10	30 min σε	-	-	8.41	140	100	2	12			

		Mw=75000			λουτρό υπερήχων							49.5	0.0	50.5	0.0
14/21	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	5	20	-	-	-	9.35	140	100	2	11			
												75.7	3.7	20.6	0.0
14/22	RuO ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	5	10	-	-	-	9.74	140	100	2	11			
												71.2	0.0	28.8	0.0
14/23 ^δ	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIM, Mw=2000	5	5	30 min σε λουτρό υπερήχων	NiCl ₂ ·2H ₂ O	1	9.52	140	100	1	11			
						NaBH ₄	1.2					66.2	2.0	28.6	3.2
14/24	PdCl ₂	PEIMB, Mw=75000	5	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	9.96	140	100	2	11			
												62.0	0.0	38.0	0.0
14/25	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PLA, Mw=60000	5	20	-	-	-	3.02	140	100	2	11			
												40.2	2.7	57.0	0.0
14/26	AuCl ₃	PEIMB, Mw=75000	10	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	8.32	120	100	2	10			
												82.4	4.5	13.1	0.0
14/27	RuCl ₃ ·3H ₂ O	P4VP, Mw=60000	5	10	-	-	-	4.30	140	100	2	10			
												56.0	3.9	40.1	0.0
14/28	NiCl ₂ ·2H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	10	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	7.69	120	100	2	9			
												84.3	0.0	15.7	0.0
14/29	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PPG, Mw=4000	5	10	-	-	-	3.45	140	100	2	9			
												76.7	5.6	17.7	0.0
14/30	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	5	5	-	-	-	8.88	140	100	2	9			
												63.6	1.9	34.5	0.0
14/31 ^ε	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIM, Mw=2000	5	5	30 min σε λουτρό υπερήχων	NiCl ₂ ·2H ₂ O	1	8.24	140	100	1	9			
						NaBH ₄	1.2					60.6	2.8	26.4	10.2

14/32 ^β	CuCl ₂ ·2H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	10	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	10.0 5	140	100	2	9					
												57.8	0.0	42.2	0.0		
14/33 _{στ}	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=13000000	5	10	-	2 % NaOH	-	9.91	140	100	2	8					
												80.4	0.0	19.6	0.0		
14/34	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	5	10	-	-	-	7.20	120	100	2	8					
												72.6	0.0	27.4	0.0		
14/35	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMBE, Mw=70000	5	10	-	-	-	9.14	140	100	2	8					
												69.2	4.3	26.5	0.0		
14/36	RuCl ₃ ·3H ₂ O	Py	10	60	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	10.2 4	140	100	1	8					
												43.6	1.2	20.6	34.7		
14/37	RuCl ₃ ·3H ₂ O	P4SSNa, Mw=1000000	5	10	-			3.48	140	100	2	8					
												46.4	5.2	48.4	0.0		
14/38	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PAA,Mw=1800	5	10	-	-	-	3.25	120	100	20	7					
												92.3	0.7	7.0	0.0		
14/39	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PPG,Mw=1000	5	10	-	-	-	4.13	140	100	2	7					
												58.2	0.0	41.8	0.0		
14/40	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=13000000	25	10	80	60	-	-	-	3.62	140	80	2	7			
					80	60	1							53.2	20.0	26.8	0.0
14/41	RuCl ₃ ·3H ₂ O	P4SSNa, Mw=200000	5	10	-	-	-	3.48	140	100	2	7					
												50.1	0.0	49.9	0.0		
14/42	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PAA, Mw=100000	5	10	-	-	-	3.19	140	100	2	7					
												35.6	13.8	50.6	0.0		
14/43	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PP	5	10	-	-	-	4.54	140	100	2	6					
												88.4	0.0	1.5	10.1		
14/44	NiCl ₂ ·2H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	10	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	7.33	100	100	2	6					
												88.2	0.0	11.8	0.0		

14/45 ^ζ	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIM, Mw=2000	5	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	NiCl ₂ · 2H ₂ O	1	9.60	120	100	1	6			
						NaBH ₄	1.2					79.9	1.5	11.9	6.7
14/46	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIM, Mw=2000	10	80	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	10.2 1	140	100	2	6			
												75.5	0.0	24.5	0.0
14/47	RuCl ₃ ·3H ₂ O	NMP	5	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	4.43	140	100	2	6			
												71.2	3.3	25.5	0.0
14/48	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PAA,Mw=1800	5	10	-	-	-	2.10	120	100	2	6			
												69.1	2.7	28.2	0.0
14/49	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=25000	5	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	8.40	140	100	2	6			
												69.4	0.0	30.6	0.0
14/50	AuCl ₃	PEIM, Mw=25000	10	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	7.62	140	100	2	6			
												65.4	0.0	34.6	0.0
14/51	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PAAS, Mw=2100	5	10	-	-	-	7.04	140	100	2	6			
												50.5	15.1	34.4	0.0
14/52	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PAA, Mw=1800	5	10	-	P4VP, Mw=60000	10	3.62	140	100	2	6			
												45.6	1.8	52.6	0.0
14/53	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PAA, Mw=240000	5	10	-	-	-	5.43	140	100	2	6			
												44.4	1.7	53.9	0.0
14/54 ^α	AuCl ₃	PEIMB, Mw=75000	10	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	7.79	100	100	2	5			
												81.9	3.1	15.0	0.0
14/55 ^η	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PVP, Mw=13000000	5	10	-	-	-	3.43	140	100	2	5			
												76.8	5.2	18.1	0.0
14/56	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIM,	10	8	30 min σε	-	-	9.16	140	100	2	5			

		Mw=2000			λουτρό υπερήχων							75.3	4.1	20.6	0.0
14/57	RuCl ₃ ·3H ₂ O	Py	10	10	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	8.66	140	100	1	5			
												66.5	2.9	24.8	5.8
14/58 ^δ	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PAA, Mw=1800	10	10	-			3.28	140	100	2	5			
												64.9	0.0	35.1	0.0
14/59	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	5	10	-	-	-	8.88	140	100	1	5			
												64.1	5.1	30.8	0.0
14/60	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIM, Mw=2000	10	160	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	10.2 9	140	100	2	5			
												63.6	18.8	17.6	0.0
14/61	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PAA, Mw=1800	5	5	-	-	-	2.91	140	100	2	.5			
												57.5	5.4	37.1	0.0
14/62	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PAA, Mw=1800	5	5	-	P4VP, MW=60000	5	3.62	140	100	2	5			
												57.3	3.1	39.6	0.0
14/63	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PLA, Mw=60000	5	10	-	-	-	2.96	120	100	2	5			
												57.1	2.2	40.7	0.0
14/64	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	5	10	-	-	-	7.20	120	100	2	4			
												77.5	2.1	20.4	0.0
14/65	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIM, Mw=2000	10	320	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	10.9 2	140	100	2	4			
												73.9	4.8	21.3	0.0
14/66	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PAA, Mw=1800	5	10	-	-	-	2.83	140	100	2	4			
												71.9	0.0	28.1	0.0
14/67	RuCl ₃ ·3H ₂ O	P2VP, Mw=159000	5	10	-	-	-	5.02	140	100	2	4			
												67.1	0.0	32.9	0.0
14/68 ^θ	RuCl₃·3H₂O	PAAS,	5	10	-	-	-	7.05	140	100	2	4			

		Mw=5100										63.6	0.0	36.4	0.0
14/69	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIMB, Mw=75000	5	40	-	-	-	9.83	140	100	2	4			
												54.5	6.9	38.6	0.0
14/70	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PEIM, Mw=2000	10	800	30 min σε λουτρό υπερήχων	-	-	11.5 6	140	100	2	4			
												42.0	0.0	58.0	0.0

^αΌταν αυτά τα πειράματα επαναλήφθηκαν οι μετατροπή ήταν πολύ μεγαλύτερη από αυτή που δίνεται στον πίνακα.

^βΤο Edenor είχε περαστεί υπεράνω αλούμινας

^γΈγινε φυγοκέντρηση του διαλύματος για διαχωρισμό των σωματιδίων. Έκπλυση των σωματιδίων με νερό κι επαναφυγοκέντρηση τους άλλες δύο φορές. Μετά προστίθενται τα 15 ml νερού όπου έχει προστεθεί το πολυμερές για την αντίδραση.

^δ1.31 mg (0.005 mmol) RuCl₃·3H₂O, 1.18 mg (0.005) mmol NiCl₂·2H₂O και 2.4 mg(0.006 mmol) NaBH₄ διαλύθηκαν σε 8 ml απιοντισμένου απεσταγμένου νερού. 4.3 mg (0.1 mmol) PEI,Mw=2000 διαλύθηκαν σε 7 ml απιοντισμένου απεσταγμένου νερού. Το υδατικό διάλυμα του πολυμερούς προστέθηκε στο υδατικό διάλυμα του καταλύτη.

^εΈγινε όπως το πείραμα 13 αλλά το πολυμερές προστέθηκε αρχικά στο διάλυμα του καταλύτη.

^{στ} Πριν την προσθήκη του 2% NaOH το διάλυμά ήταν μαύρο/ βαθύ καφέ. Μετά την προσθήκη 8 σταόνων 2% NaOH το διάλυμα έγινε βαθύ πράσινο.

^ζΈγινε όπως το πείραμα 13, εκτός του ό,τι διαλύθηκαν 8.6 mg (0.2 mmol) PEI,Mw=2000.

^η30 ml H₂O

^θ Κατά την εκχύλιση παρατηρήθηκε μεσεπιφάνεια και η υδατική φάση ήταν κίτρινη, όπως σε όλα τα πειράματα με PAA και PAAS.

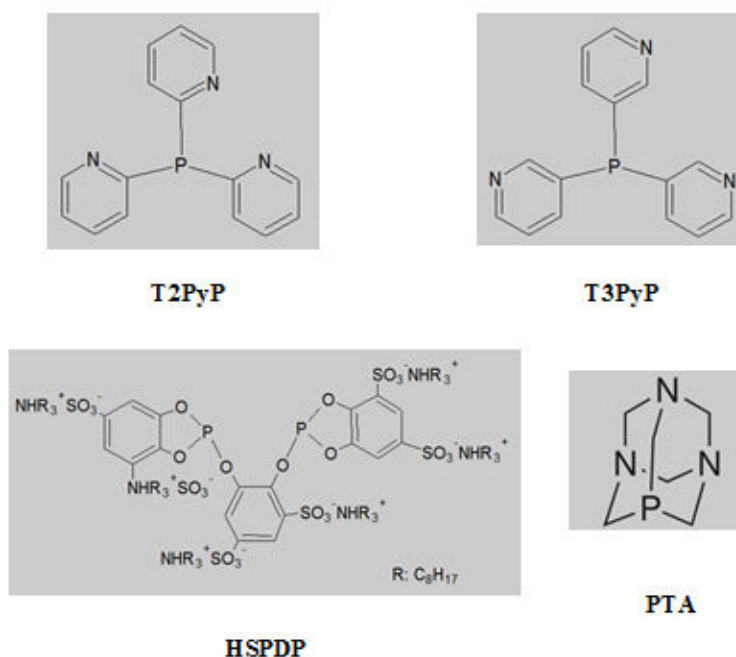
4.2.12 Απομόνωση νανοσωματιδίων

Αρχικά, σε 10 ml απιοντισμένο νερό διαλυτοποιήθηκαν 1.31 mg (0.005 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [μαγνητική ανάδευση για 5 min και 1.18 mg (0.005 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (μαγνητική ανάδευση για 5 min). Σε άλλα 20 ml απιοντισμένου νερού διαλυτοποιήθηκαν 4.3 mg PEI, $M_w=2000$ (8.6 mg 50% υδατικού διαλύματος). Αφού το πολυμερές διαλυτοποιήθηκε προστέθηκαν στο διάλυμά του 2.4 mg (0.006 mmol) NaBH_4 . Τα δύο διαλύματα αναδεύτηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα για 10 min, ώστε να δώσουν ένα σκούρο καφέ-μαύρο διάλυμα. Εν συνεχεία, το τελικό διάλυμα τοποθετήθηκε σε σωλήνες φυγοκέντρωσης των 50 ml και φυγοκεντρήθηκε για 10 min με ταχύτητα περίπου 7500 rpm (μοντέλο: RC2-R, εταιρεία: Sorvall Superspeed). Όταν το δείγμα βγήκε από τη φυγόκεντρο τα νανοσωματίδια είχαν σχηματίσει μαύρο ίζημα στον πυθμένα του σωλήνα. Με προσεκτική απόχυση του υπερκείμενου νερού ήταν δυνατή η απομόνωση τους. Σχηματισμός σωματιδίων μπορεί να γίνει κι αν το NaBH_4 προστεθεί εξ αρχής στο διάλυμα των χλωριδίων. Όμως, σε αυτή την περίπτωση το διάλυμα του πολυμερούς προστίθεται πριν γίνει η αναγωγή των μετάλλων και 1-2 sec μετά την προσθήκη του αναγωγικού. Τέλος, τα σωματίδια που απομονώθηκαν και τις δύο φορές χρησιμοποιήθηκαν ως στερεοί καταλύτες (βρισκόμενα στο νερό επαναδιαλυτοποιούνταν) στην αντίδραση. Η σύνθεση του καταλύτη μέσω φυγοκέντρωσης δεν αύξησε καθόλου τη μετατροπή της αντίδρασης η οποία παρέμεινε στο 13%. Εφόσον, δεν υπήρξε αύξηση της μετατροπής ακολουθήθηκε απλά συμπλοκοποίηση των πρόδρομων καταλυτικών συστημάτων με το πολυμερές για περίπου 5 min και in situ αναγωγή του συστήματος με H_2 .

4.3 Κατάλυση σε μονοφασικά συστήματα

Εκτός από τις προσπάθειες υδρογονόλυσης λιπαρών μεθυλεστέρων προς τις αντίστοιχες λιπαρές αλκοόλες σε οργανικά/υδατικά διφασικά συστήματα, έγιναν και κάποιες σε μονοφασικά. Ο καταλύτης δημιουργούνταν in situ μεσά σε αυτόκλειστο 100 ml. Οι ενώσεις από τις οποίες παρασκευάστηκε ήταν κάποιο σύμπλοκο του ρουθηνίου, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Ru}(\text{acac})_3$, και κάποιος PP (δισχιδής φωσφίτης) ή PN υποκαταστάτης [φωσφίνη: τρι (2-πιριδιλο) φωσφίνη, τρι (3-πιριδιλο) φωσφίνη], 1.3.5-τριαζα-7-φωσφοαδαμαντάνιο]. Οι

δομές των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν παρατίθενται στην εικόνα 4.3.1.



Εικόνα 4.3.1: Οργανικοί υποκαταστάτες: τρι (2-πυριδιλο) φωσφίνη [tris (2-pyridyl) phosphine, T2PyP], τρι (3-πυριδιλο) φωσφίνη [tris (3-pyridyl) phosphine, T3PyP], εξασουλφονικός ο-φαινυλεν διφωσφίτης (hexa sulfonate o-phenylen diphosphite, HSPDP), 1,3,5-τριαζα-7-φωσφοαδαμαντάνιο (1.3.5-triaza-7-phosphaadamantane, PTA)

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για όλα τα πειράματα ήταν η εξής: σε ένα μικρό ποτήρι ζέσεως ζυγίζονται η ποσότητα της ένωσης και του υποκαταστάτη. Έπειτα, προστίθεται σε αυτά ο διαλύτης και το διάλυμα αναδεύεται για 5 min σε μαγνητικό αναδευτήρα. Σε περίπτωση που μετά το πέρας αυτού του χρόνου το διάλυμα δεν είναι διαυγές η ανάδευση συνεχίζεται για άλλα 5 min. Έπειτα, προστίθενται το μίγμα μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου στον αντιδραστήρα χωρητικότητας. Το αυτόκλειστο συναρμολογείται και πραγματοποιούνται τρεις εκπλύσεις με αέριο υδρογόνο. Ακολούθως παρέχεται αέριο υδρογόνο του οποίου η πίεση με την αύξηση της θερμοκρασίας, εξαιτίας διαστολής του αερίου, έφτασε τα 100 bar στους 140 °C.

Τα πειράματα που έγιναν παρατίθενται στον πίνακα 4.3.1. και 4.3.2. Ήδη, από τον πρώτο πίνακα βλέπουμε ότι έχουμε να κάνουμε με ένα ελάχιστα δραστικό καταλυτικό σύστημα. Δεν βλέπουμε κάποιο φαινόμενο για τους PN.

Επίσης, ιδιαίτερη επίδραση δεν έχει ούτε η αλλαγή στην πολικότητα του διαλύτη, η αύξηση ή μείωση στην ποσότητα του υποστρώματος, η αύξηση του χρόνου της αντίδρασης από 1 h σε 2 h και η αύξηση της P_{H_2} μέχρι και 60 bar. Στο δεύτερο πίνακα, λαμβάνοντας υπόψη το ότι οι υδρογονώσεις είναι γενικά αντιδρασεις πρώτης τάξης ως προς τη μερική πίεση του διϋδρογόνου (P_{H_2}) έγινε σχεδόν διπλασιασμός αυτής, ώστε να φτάσει στα 100 bar. Η δραστηριότητα παρέμεινε σε επίπεδα <2.5%, δηλαδή πολύ μικρή σε σύγκριση με αυτά που συναντώνται στα διφασικά συστήματα. Με το PTA [116] η δραστηριότητα ήταν πολύ μικρή, ενώ με τις φωσφίνες αυξήθηκε κατά 1% σε κάποιες περιπτώσεις. Γενικά, μπορούμε για τις φωσφίνες να βγει το συμπέρασμα ότι η δραστηριότητα ευνοείται σε μικρότερος μοριακούς λόγους μετάλλου/ υποκαταστάτη.

Πίνακας 4.3.1: Υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου (fatty acid methyl esters, FAME) προς αλκοόλες με σύμπλοκα του ρουθηνίου σε οργανικά μονοφασικά συστήματα, όπου οι αλκοόλες και τα παραπροϊόντα βρίσκονται σε ίχνη.^a

A/A	Μέταλλο	Υποκαταστάτης (Y)	FAME /Ru	Ru/ Y	Οργανικός διαλύτης (ml)	T (°C)	P_{H_2} (bar)	t (h)
1/1	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$	HSPDP	5	2	15 MeOH	120	60	1
1/2	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$	HSPDP	5	1	20 MeOH	100	60	1
1/3	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$	HSPDP	5	1	20 MeOH	80	60	1
1/4	$Ru(acac)_3$	HSPDP	5	1	20 MeOH	80	60	1
1/5	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$	HSPDP	5	1	20 MeOH	120	40	1
1/6	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$	HSPDP	5	2	20 MeOH	120	40	1
1/7	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$	HSPDP	5	4	20 MeOH	120	40	1
1/8	$Ru(acac)_3$	T2PyP	20	1	15 MeOH	120	40	1
1/9	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$	T2PyP	20	1	15 MeOH	120	20	1
1/10	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$	T2PyP	20	2	15 MeOH	120	20	1
1/11	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$	T2PyP	20	2	15 THF	120	20	1
1/12	$Ru(acac)_3$	T2PyP	20	2	15 THF	120	20	1
1/13	$Ru(acac)_3$	T2PyP	20	1	15 THF	120	20	1
1/14	$Ru(acac)_3$	T2PyP	50	1	15 THF	120	50	1
1/15	$Ru(acac)_3$	T2PyP	50	2	15 THF	120	50	1
1/16	$Ru(acac)_3$	T2PyP	50	3	15 THF	120	50	1
1/17	$Ru(acac)_3$	T2PyP	50	3	15 THF	100	50	1
1/18	$Ru(acac)_3$	T2PyP	50	3	15 THF	140	50	2
1/19	$Ru(acac)_3$	T2PyP	50	3	15 Et ₂ O	140	50	2

^a1.31 mg (0.005 mmol) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$. 1.99 mg (0.005 mmol) $Ru(acac)_3$

Πίνακας 4.3.2. Υδρογονόλυση μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου προς αλκοόλες με σύμπλοκα του ρουθενίου σε οργανικά μονοφασικά συστήματα με διφασική ανάκτηση του καταλύτη.^α

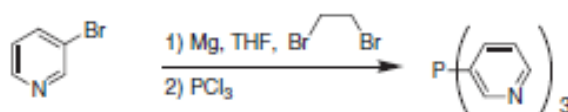
A/A	Μέταλλο	Υποκατασ τάτης (Y)	Ru/ Y	Μετ (%)	Αλκ ^Υ (%)	ΚΕ ^Υ (%)	Αλ ^Υ (%)	Οξύ ^Υ (%)
2/1	RuCl ₃ ·3H ₂ O	T2PyP	2	2	27.9	11.8	0.4	59.9
2/2	RuCl ₃ ·3H ₂ O	T2PyP	4	0	-	-	-	-
2/3	RuCl ₃ ·3H ₂ O	T3PyP	2	1	22.0	21.1	1.5	55.4
2/4	RuCl ₃ ·3H ₂ O	T3PyP	4	2	18.1	11.1	0.7	70.1
2/5	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PTA	2	1	42.5	16.0	2.3	39.1
2/6 ^β	RuCl ₃ ·3H ₂ O	PTA	4	1	55.0	16.3	2.3	26.6

^αΣυνθήκες αντίδρασης: T = 140°C. P_{H₂} = 100 bar. t = 2 h. 2.62 mg (0.01 mmol) RuCl₃·3H₂O. Δείγμα 2/1: 5.3 mg (0.02 mmol) T₂PyP, δείγμα 2/2: 10.6 mg (0.04 mmol), δείγμα 2/3: 5.3 mg (0.02 mmol) T₃PyP, δείγμα 2/4: 10.6 mg (0.04 mmol) T₃PyP, δείγμα 2/5: 3.14 mg (0.02 mmol) PTA, δείγμα 2/6: (0.04 mmol) 6.28 mg PTA. 15 ml ξηρή MeOH (υπεράνω ζεολίθων). pH=4.85-7.56. 23.2 mg (0.1 mmol) μίγματος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου. Μοριακός λόγος μεθυλεστέρων φοινικικού πυρηνελαίου/Μετάλλου= 10. Ταχύτητα ανάδευσης: 820 rpm.

^βP_{H₂} = 90 bar

^ΥΟι στήλες αναφέρονται στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης για κάθε τάξη ενώσεων.

4.4 Παρασκευή του υποκαταστάτη τρι (3-πυριδιλο) φωσφίνης



Εικόνα 3.6.1: Η χημική εξίσωση της σύνθεσης της τρι (3-πυριδιλο) φωσφίνης.

Σε ενεργοποιημένα ρινίσματα Mg (7.0 g, 287.9 mmol) που βρίσκονταν σε ξηρό THF (200 ml), προστέθηκε στάγδιν 1,2,-διβρωμοαιθάνιο (2.0 ml, 23.0 mmol)^{1,2} [117,118]. Έπειτα, προστέθηκε η 3-βρωμοπυριδίνη (10 ml, 101 mmol) έτσι ώστε ο ρυθμός βρασμού κατ'αντιροή να παραμένει σταθερός. Επειδή, η αντίδραση δεν ξεκίνησε αμέσως καθώς προστίθονταν εν μέρει οι βρωμιούχες ενώσεις προστέθηκε σταδιακά λίγο I₂ ενώ παράλληλα το μίγμα θερμαινόταν με θερμό υδρόλουτρο (40 °C). Το μίγμα που προέκυψε, μετά την αντίδραση του Mg με την βρωμοπυριδίνη, θερμάνθηκε κατ'αντιροή για 30 min και έπειτα προστέθηκαν 100 ml ξηρού THF. Το μίγμα της αντίδρασης προστέθηκε σιγά μέσω χωνιού σε διάλυμα PCl₃ (2.2 ml, 24.9 mmol) σε 50 ml ξηρού THF στους -78 °C (η θερμοκρασία επιτεύχθηκε με μίγμα ισοπροπανόλης-υγρού αζώτου). Αφού ολοκληρώθηκε η προσθήκη, το μίγμα αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Η αντίδραση

διακόπηκε με την προσθήκη 5 ml απιοντισμένου νερού και όλα τα πτητικά εξατμίστηκαν (σ.ζ. THF = 66 °C) (η εξατμίστηξη έγινε μέχρι το ήμισυ με απλό κενό και έπειτα με αντλία κενού) για να δώσουν ένα πορτοκαλί παχύρευστο υπόλειμμα. Στο υπόλειμμα προστέθηκαν 150 ml διαιθυλαμίνης³ και το εναιώρημα αναδεύτηκε για 5 min. Στο σκούρο κίτρινο διάλυμα προστέθηκε επιπλέον 1 ml απιοντισμένου νερού και έπειτα το εναιώρημα διηθήθηκε και εκπλύθηκε με διαιθυλαμίνη (3 x 50 ml). Όλα τα οργανικά τμήματα και το νερό συλλέχθηκαν και ο διαλύτης μαζί με το νερό εξατμίστηκαν υπό κενό (σ.ζ. διαιθυλαμίνης = 55.5 °C) (με τη χρήση αντλίας). Το τελικό προϊόν (πορτοκαλί ημίρευστο στερεό) αποθηκεύτηκε σε μία εντελώς στεγνή και απαερωμένη τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 ml, που είχε εκπλυθεί με αργό. Η μάζα του τελικού προϊόντος ήταν 3.73 g και η επί τις εκατό απόδοση της αντίδρασης (προκύπτει από τη διαίρεση των mmol ουσίας που παρασκευάστηκαν προς την θεωρητικά αναμενόμενη ποσότητα, εδώ οι τιμές ήταν αντίστοιχα 0.014 mol και $0.101/3=0.034$ mol, και πολλαπλασιασμό του δεκαδικού αριθμού με το 100) 42%. Η ανάλυση του προϊόντος έγινε με τη βοήθεια ³¹P-NMR με εσωτερικό πρότυπο φωσφορικού οξέος και έδειξε ότι το τελικό προϊόν περιείχε 45% T3PyP [δ T3PyP = -23.5 ppm (CDCl₃)] και 55 % προσμείξεις διαφόρων οξειδίων της φωσφίνης [δ οξειδίων = 29.9 ppm, 28.6 ppm και 22.7 ppm (CDCl₃)].

Παρατηρήσεις

1. Όλες οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν απαερώθηκαν και οι όποιες αντιδράσεις έγιναν σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (Ar). Σημαντικό είναι όλες οι συσκευές και τα όργανα να είναι απολύτως ξηρά.
2. Εάν υπάρχει υγρασία στα ρινίσματα ή στο διαλύτη τότε η αντίδραση Grignard ξεκινάει εξαιρετικά δύσκολα. Ανάλογα την ποσότητα μπορεί να μην ξεκινήσει και καθόλου. Για αυτό το λόγο τα ρινίσματα θερμάνθηκαν αρκετά υπό κενό μαζί με τη σφαιρική φιάλη (ώστε να φύγουν τα όποια ίχνη υγρασίας) που τα περιείχε και το THF ξηράνθηκε υπεράνω ενεργοποιημένων ζεολίθων (θέρμανση τους σε φούρνο και φύσημα με αέρα).
3. Εξαιτίας της ισχυρής σύμπλεξης του προϊόντος με το Mg ως άλας είναι δύσκολο να ανακτηθεί σε μεγάλη ποσότητα. Η διαιθυλαμίνη

προστίθεται για να γίνει εκχύλιση στερεού-υγρού. Δηλαδή, η αμίνη μπορεί να ανταγωνιστεί το προϊόν μας στη σφαίρα σύνταξης του Mg ελευθερώνοντας έτσι το επιθυμητό προϊόν. Η διαλυτότητα των αλάτων του Mg είναι αμελητέα στην αμίνη και έτσι συλλέγονται μόνο τα οργανικά τμήματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα υδατοδιαλυτά καταλυτικά συστήματα των μετάλλων των κυρίων ομάδων, όπως π.χ. το βάριο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες στην υδρογονόλυση λιπαρών εστέρων προς λιπαρές αλκοόλες σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα. Καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν από συνδυασμούς τους με λανθανίδες, όπως π.χ. γαδολίνιο, απουσία υποκαταστατών, όπως π.χ. αμίνες, θειοενώσεις και παρουσία ποσότητας διαιθυλαιθέρα. Αξιοσημείωτο είναι το ότι η παρουσία νερού δείχνει όχι μόνο να ευνοεί την αντίδραση, αλλά να είναι και απαραίτητη. Τέλος, οι ανωτέρω καταλύτες δεν απενεργοποιούνται για χρόνο αντίδρασης μέχρι και 2 ημέρες.
- Τα νανοσωματίδια ρουθηνίου σταθεροποιημένα στον υδατικό διαλύτη με πολυμερή γραμμικής πολυαιθυλενιμίνης μικρού μοριακού βάρους παρουσιάζουν δραστικότητα στην υδρογονόλυση λιπαρών εστέρων προς λιπαρές αλκοόλες σε υδατικά/οργανικά διφασικά συστήματα.
- Σε μονοφασικά οργανικά συστήματα δεν ήταν δυνατή η αποτελεσματική υδρογονόλυση λιπαρών εστέρων προς λιπαρές αλκοόλες με σύμπλοκα ρουθηνίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 1: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Ethylenediaminetetraacetic Acid	Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ
Space-Time-Yield	Η Απόδοση του Καταλύτη
Turnover Number	Αριθμός επανάληψης του καταλυτικού κύκλου
Gel	Γέλη
trans-1,2-Diamonocyclohexane-N,N,N',N'-Tetracetic Acid	trans-1,2-Διαμινοκυκλοεξανο-N,N,N',N'-Τετραοξικό Οξύ
Shell Higher Olefin Proces	Διεργασία Παραγωγής Ανώτερων Ολεφινών
4,4;-Dithiodibutyric Acid	4,4'-Διθειοδιβουτυρικό Οξύ
6,6;-Dithiodinicotinic Acid	6,6'-Διθειοδινικotinικό Οξύ
2,2-Bipyridine-4,4-Dicarboxylic Acid	2,2'-Διπυριδινό-4,4'-Δικαρβοξυλικό Οξύ
Sodium Dodecyl Sulfate	Δωδεκυλο Σουλφονικό Νάτριο
Energy Dispersion X-ray Analysis	Ενεργειακή Σκέδαση Ακτίνων Χ
Hexa sulfonate o-phenylen diphosphite	Εξασουλφονικός ο-φαινυλεν διφωσφίτης
Copper Chromite	Ετερογενής καταλύτης όπου χρησιμοποιείται οξείδιο του χρωμίου σε συνδυασμό με χαλκό
Transmission Electron Microscopy	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Μεταφοράς
Wax Ester	Κηρώδης Εστέρας
Fatty Methyl Ester	Λιπαρός Μεθυλεστέρας
Fatty Alcohol	Λιπαρή Αλκοόλη
Fatty acid methyl esters	Μεθυλεστέρες των Λιπαρών Οξέων
Cross linked	Με σταυροδεσμούς
2,2'-Biquinoline-4,4'-Dicarboxylic Acid Dipotassium Salt	Μετά Καλίου Άλας του 2,2'-Δικυνολινό-4,4'-Δικαρβοξυλικού Οξέος
Bathocuproinedisulfonic Acid Disodium Salt	Μετά Νατρίου Άλας της Σουλφορωμένης Βαθοκουπροΐνης
Bathophenanthrolinedisulfonic Disodium Salt	Μετά Νατρίου Άλας της Σουλφουρωμένης Βαθοφενανθρολίνης
meso-Tetra(sulfonatophenyl) Porphine Tetrasodium Salt	Μετά Νατρίου Άλας της meso-Τετρα (σουλφονοφίνυλο) Πορφυρίνης
tris-meta-Sulphonatophosphine Trisodium Salt	Μετά Νατρίου Άλας της Τρισουλφουρωμένης Τριφαινυλοφωσφίνης
Ethylenediaminetetraacetic Acid Tetrasodium Salt	Μετά Νατρίου Άλας του Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού Οξέος

Diethylenetriaminepentaacetic Acid Pentasodium Salt	Μετά Νατρίου Άλας του Διαιθυλοτριάμινοπενταοξικού Οξέος
Nitrilotriacetic Acid Trisodium Salt	Μετά Νατρίου Άλας του Νιτριλοτριοξικού Οξέος
Acid	Οξύ
X-ray Diffraction	Περίθλαση Ακτίνων Χ
Enantiomeric Excess	Περίσσεια εναντιομερών
Poly(ethyleneimine)	Πολυ(αιθυλενιμίνη)
Poly(ethyleneimine) branched	Πολυ(αιθυλενιμίνη) διακλαδισμένη
Poly (ethylene glycol)	Πολυαιθυλενογλυκόλη
Poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride)	Πολυ(ακρυλαμίδιο- co- χλωριούχο διαλλυλοδιμεθυλοαμμώνιο)
Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)	Πολυ(2-ακρυλάμιδο-2-μεθυλο-1-προπανοσουλφονικό οξύ)
Poly(acrylic acid),	Πολυ(ακρυλικό οξύ)
Poly(vinyl alcohol)	Πολυ(βινυλική αλκοόλη)
Poly(2-vinylpyridine)	Πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)
Poly(4-vinylpyridine)	Πολυ(4-βινυλοπυριδίνη)
Poly(N-vinylpyrrolidone)	Πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη)
Poly(lactic acid)	Πολυ(γαλακτικό οξύ)
Poly(acrylic acid sodium salt)	Πολυ(μετά νατρίου άλας του ακρυλικού οξέος)
Poly(anetholesulfonic acid sodium salt)	Πολυ(μετά νατρίου άλας του ανεθολσουλφονικού οξέος)
Poly(4-styrenesulfonic acid sodium salt)	Πολυ(4-μετά νατρίου άλας του στυρενοσουλφονικού οξέος)
Polyoxyethylene Lauryl Ether	Πολυοξοαιθυλιωμένος Λαουρικός Αιθέρας
Polyoxyethylene Stearyl Ether	Πολυοξοαιθυλιωμένος Στεατικός Αιθέρας
Polypropylene glycol	Πολυπροπυλενογλυκόλη
Polypyrrole	Πολυπυρρόλη
Poly(allylamine hydrochloride)	Πολυ(υδροχλωρική αλλυλαμίνη)
2,6-Pyridinedicarboxylic Acid	2,6-Πυριδινοδικαρβοξυλικό Οξύ
UV-vis spectroscopy	Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού
Turnover Frequency	Συχνότητα Επανάληψης του Καταλυτικού Κύκλου
Cross-linking	Σχηματισμός Πλεγμάτων
Super core shell particle	Σωματίδιο Στρώσεων
1,3,5-Triaza-7-Phosphaadamantane	1,3,5-Τριαζα-7-Φωσφοαδαμαντάνιο
Tris-(2-pyridyl) Phosphine	Τρις-(2-πυριδιλο) Φωσφίνη
Tris-(3-pyridyl) Phosphine	Τρις-(3-πυριδιλο) Φωσφίνη
Ultracentrifuge	Υπερφυγόκεντροι
UV-vis spectroscopy	Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού
High Speed Centrifuge	Φυγόκεντρος Δαπέδου Υψηλής Ταχύτητας
Hexadecyl (Cetyl) Trimethyl Ammonium	Χλωριούχο Δεκαεξυλο Τριμεθυλο

Chloride	Αμμώνιο
Dodecyl Trimethyl Ammonium Chloride	Χλωριούχο Δωδεκυλο Τριμεθυλο Αμμώνιο
Octyl Trimethyl Ammonium Chloride	Χλωριούχο Όκτυλο Τριμεθυλο Αμμώνιο

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Πίνακας 2: Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους.

Ac	Acetic
Acac	Acetyl Acetate
Ar	Aryl
BCDS	Bathocuproinedisulfonic Acid Disodium Salt
BPhDS	Bathophenanthrolinedisulfonic Disodium Salt
BPyDCA	2,2-Bipyridine-4,4-Dicarboxylic Acid
BQC	2,2'-Biquinoline-4,4'-Dicarboxylic Acid Dipotassium Salt
Brij-35	Polyoxyethylene (23) Lauryl Ether
Brij-78	Polyoxyethylene (20) Stearyl Ether
Bu	Butyl
CTAC	Hexadecyl (Cetyl) Trimethyl Ammonium Chloride
CyDTA	trans-1,2-Diamonocyclohexane- N,N,N',N'- Tetracetic Acid
DTAC	Dodecyl Trimethyl Ammonium Chloride
DThBA	4,4'-Dithiodibutyric Acid
DThNA	6,6'-Dithiodinicotinic Acid
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic Acid
EDTANa ₄	Ethylenediaminetetraacetic Acid Tetrasodium Salt
EDX	Energy Dispersion X-ray Analysis
Ee	Enantiomeric Excess
Et	Ethyl
FA	Fatty Alcohol
FME	Fatty Methyl Ester
HSPDP	Hexa Sulfonate o-Phenylen Diphosphite
InSt	Internal Standard
M	Metal
M	meta
Me	Methyl
NMP	N-Methyl Pyrrolidone
NPs	Nanoparticles

NTANa ₃	Nitrilotriacetic Acid Trisodium Salt
OTAC	Octyl Trimethyl Ammonium Chloride
p	para
PAA	Poly(acrylic acid),
PAADMA	Poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride)
PAAPSA	Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)
PAAS	Poly(acrylic acid sodium salt)
PAM·HCl	Poly(allylamine hydrochloride)
PAS	Poly(anetholesulfonic acid sodium salt)
PEG	Poly (ethylene glycol)
PEI	Poly(ethyleneimine)
PEIB	Poly(ethyleneimine) branched
PEIBE	Poly(ethyleneimine) branched ethoxylated
Ph	Phenyl
PLA	Poly(lactic acid)
PPG	Polypropylene glycol
PPy·HX	Polypyrrole
P4SS	Poly(4-styrenesulfonic acid sodium salt)
PVA	Poly(vinyl alcohol)
PVP	Poly(N-vinylpyrrolidone)
P2VP	Poly(2-vinylpyridine)
P4VP	Poly(4-vinylpyridine)
PTA	1,3,5-Triaza-7-Phosphaadamantane
Py	Pyrrole
2,6-PyDCA	2,6-Pyridinedicarboxylic Acid
R	Alkyl
Rf	Συντελεστές Απόκρισης
RH	Alkane
Rpm	Rotation Per Minute
SDS	Dodecyl Sodium Sulfate
SHOP	Shell Higher Olefin Process
TEM	Transmission Electron Microscopy
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turn Over Frequency
Tol	Tolyl
TON	Turnover Number
Tppts	tris-meta-Sulphonatophenylphenylphosphine Trisodium Salt
T2PyP	Tris-(2-pyridyl) Phosphine
T3PyP	Tris-(3-pyridyl) Phosphine
TSTPP	meso-Tetra(sulfonatophenyl) Porphine Tetrasodium Salt
ΑΕΠ	Ακαθάριστο Εγχώριο Προϊόν

Αλ	Αλκάνια
Αλκ	Αλκοόλες
ΚΕ	Κηρώδεις Εστέρες
Μετ	Μετατροπή
ΟΟΣΑ	Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης
Π	Πρόσθετο
Σ	Σταθεροποιητής
Υ	Υποκαταστάτης

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Γ. Κ. Παπαδογιαννάκης, Σημειώσεις Χημικών Βιομηχανικών Διεργασιών (Unit Processes), Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2008, σελ. 1-155.
2. J.A. Widegren and R.G. Finke, A Review of the Problem of Distinguishing True Homogeneous Catalysis from Soluble or Other Metal-Particle Heterogeneous Catalysis under Reducing Conditions, *J. Mol. Cat. A Chem.*, vol. 198, 2003, pp. 317-341.
3. J. Cole – Hamilton, Homogeneous Catalysis-New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling, *Science*, vol. 299, 2003, pp. 1702-1706.
4. J. Manassen, F. Basolo and R. L. Burwell, ed., *Catalysis Progress in Research*, London, 1973, p. 183.
5. J. C. Bailar, "Heterogenizing" Homogeneous Catalysts, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 10, 1974, pp. 17-36.
6. G. Papadogiannakis and R. A. Sheldon, Catalytic Conversions in Water. An Environmentally Benign Concept for Heterogenization of Homogeneous Catalysis, *Catalysis*, vol. 13, 1997, pp. 114 – 193.
7. B. Cornilis and W. A. Herrman, 2nd ed., *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, 2004, pp. 10-11.
8. S. Kok, M. Ong-Abdullah, G. Chenglian and P. Namasivayam, Comparison of Nutrient Composition in Kernel of Tenera and Clonal Materials of Oil Palm (*Elaeis guineensis*), *Food Chemistry*, vol. 129, 2011, pp. 1343–1347.
9. K. Sundram, R. Sambanthamurthi and Y. A. Tan, Palm Fruit Chemistry and Nutrition, *Asia Pacific J Clin Nutr*, vol. 12, no 3, 2003. pp. 355-362.
10. A. Demirbaş, Biodiesel Fuels from Vegetable Oils via Catalytic and Non-catalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and Other Methods: A Survey, *Energ. Convers. and Manage.*, vol. 44, 2003, pp. 2093-2109.

11. E. F. Hill, G. R. Wilson, and E. C. Steinle, Production, Properties, and Uses of Fatty Alcohols, *Ind. Eng. Chem.*, vol 46, 1954, pp. 1917-1921.
12. R. A. Peters, Natural Alcohol Production and Use, *INFORM*, vol. 7, 1996, pp. 502-504.
13. L.G. Rovetto, S.B. Bottini, E.A. Brignole and C. J. Peters, Supercritical Hydrogenolysis of Fatty Acid Methyl Esters: Phase Equilibrium Measurements on Selected Binary and Ternary Systems, *J. Supercrit. Fluids*, vol. 35, 2005, pp. 182-196.
14. T. Turek and D. L. Trimm, The Catalytic Hydrogenolysis of Esters to Alcohols, *Catal. Rev.Sci. Eng.*, vol. 36, no. 4, 1994, pp. 645-683.
15. H. Adkins, Catalytic Hydrogenation of Esters to Alcohols, *Org. Reactions*, vol. 8, 1984, pp. 1-27.
16. P. E. Peterson and C. Casey, Solvents of Low Nucleophilicity. V. Platinum-Catalyzed Hydrogenation of Ketones, Tertiary Alcohols and Esters, and Tosylates in Acidic Solvents Including Trifluoroacetic Acid, *J. Org. Chem.*, vol. 29, 1964, pp. 2625-2329.
17. M. Zdrazil, A Kinetics of Aliphatic Esters on Rhodium, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, vol. 39, 1974, pp. 1488-1493.
18. M. Zdrazil, Structure-Reactivity Dependence in Hydrogenolysis of Esters on Rhodium, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, vol. 39, 1974, pp. 3515-3521.
19. P. G. Kieboom, J. F. de Kreuk and A. van Bakkum, Substituent Effects in the Hydrogenolysis of Benzyl Alcohol Derivatives over Palladium, *J. Catal.*, vol. 20, 1971, pp. 58-66.
20. J. D. Chanley and T. Mazzetti, The Hydrogenation of Dihydrolanosteryl and Dihydroagnotosteryl Acetates, *J. Org. Chem.*, vol. 29, 1964, pp. 228-229.
21. N. Rylander, ed., *Hydrogenation Methods*, Academic Press, London, 1985, p. 80.
22. J. A. Christiansen, *Method of Producing Methyl Alcohol from Alkyl Formates*, US Patent 1,302,011, 29.4.1919, to Christiansen Jens Anton, pp. 1.

23. H. Adkins, M. E. Kinsey and K. Folkers, Condensation Reactions of Acetaldehyde over Certain Oxide Catalysts at Pressures from 1 to 500 Atmospheres of Hydrogen, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 22, 1930, pp. 1046-1048.
24. J. S. Lee, J. C. Kim and Y. G. Kim, Methyl Formate as a New Building Block in C1 Chemistry, *Appl. Catal.*, vol. 57, 1990, pp. 1-30.
25. P. A. Sørum and O. T. Onsager, Hydrogenolysis of Methyl Formate to Methanol, *Int. Congr. Catal.*, vol. 8, 1984, pp. 233-244.
26. H. Baltz, R. Daute, S. Poredda, H. Raue, R. Schmuck, K. A. Alekseeva, M. P. Vysotzkii, N. Y. Gordina, L. S. Kusmina and G. P. Prokopenko, *Catalytic Cracking of Formic Acid Esters Mixed with Alcohols*, Ger. (East) Patent 122,180, 20.9.1937, to Daicel Chem, p. 1.
27. W. A. Lazier, *Process for Producing Alcohols from Esters of Nonaromatic Carboxylic Acids*, US Patent 2,079,414, 4.5.1937, to E.I. du Pont de Nemour and Company, Wilmington, Del., a Corporation of Delaware, p. 1.
28. O. Schmidt, *Hydrogenation of Esters of Aliphatic Carboxylic Acids*, US Patent 2,093,159, 14.9.1937, to I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, p. 1.
29. T. Y. Yan, L. F. Albright and L. C. Case, Hydrogenolysis of Esters, Particularly Perfluorinated Ones, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 4, 1965, p. 101.
30. J. W. Evans, M. S. Wainwright, N. W. Cant and D. L. Trimm, Structural and Reactivity Effects in the Copper-Catalyzed Hydrogenolysis of Aliphatic Esters, *J. Catal.*, vol. 88, 1984, pp. 203-213.
31. A. K. Agarwal, N. W. Cant, M. S. Wainwright and D. L. Trimm, Catalytic Hydrogenolysis of Esters: a Comparative Study of the Reactions of Simple Formates and Acetates over Copper on Silica, *J. Mol. Catal.*, vol. 43, 1987, p. 79-92.
32. T. Voeste and H. Buchhold, Production of Fatty Alcohols from Fatty Acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 61, 1984, pp. 350-352.

33. K. Noweck, H. Ridder and W. Gerhartz, 5th ed., *Fatty alcohols, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim A-10, 1987, pp. 277-295.
34. H. Adkins and K. Folkers, The Catalytic Hydrogenation of Esters to Alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, 1931, pp. 1095-1097.
35. K. De Oliveira, Y. Pouilloux and J. Barrault, Selective Hydrogenation of Methyl Oleate into Unsaturated Alcohols in the Presence of Cobalt-Tin Supported over Zinc Oxide Catalysts, *J. Cat.*, vol. 204, 2001, pp. 230-237.
36. Y. Pouilloux, F. Autin, C. Guimon and J. Barrault, Hydrogenation of Fatty Esters over Ruthenium-Tin Catalysts; Characterization and Identification of Active Centers, *J. Catal.*, vol. 176, 1998, pp. 215-224.
37. Y. Pouilloux, A. Piccirilli and J. Barrault, Selective Hydrogenation into Oleyl Alcohol of Methyl Oleate in the Presence of Ru-Sn/Al₂O₃ Catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 108, 1995, pp. 161-166.
38. M. Consonni, D. Jokic, D. Murzin and R. Touroude, in "5th Int. Symp. Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals", France, 30.8.1999-3.9.1999.
39. P. S. Wehner, B. L. Gustafson and G. C. Tustin, XPS Study of the Reduction and Reoxidation of ZnO-Supported Palladium, *J. Catal.*, vol. 88, 1984, pp. 246-248.
40. A. Aboulayt, A. Chambellan, M. Martin, J. Saussey, F. Mauge, J. C. Lavalley, C. Mercier and R. Jacquot, Study of the Hydrogenation of Methyl Benzoate to Benzaldehyde on Various Metal Oxides, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 121, 1993, p. 165.
41. A. Primo, P. Concepcion and A. Corma, Synergy Between the Metal Nanoparticles and the Support for the Hydrogenation of Functionalized Carboxylic Acids to Diols on Ru/TiO₂, *Chem. Commun.*, vol. 47, 2011, pp. 3613-3615.
42. J. McAlees and R. McCrindle, Catalytic Hydrogenations of Cyclic Imides and Amides, *J. Chem. Soc. C: Dalton Trans.*, 1969, pp. 2425-2435.

43. H. Adkins and H. R. Bilica, The Preparation of Raney Nickel Catalysts and their Use under Conditions Comparable with Those for Platinum and Palladium Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 70, 1948, pp. 695-698.
44. E. Bowden and H. Adkins, Hydrogenation of Optically Active Compounds over Nickel and Copper Chromium Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 56, 1934, pp. 689.
45. J. M. Grosselin, C. Mercier, G. Allmang and F. Grass, Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes in Aqueous Organic Two-Phase Solvent Systems Using Ruthenium or Rhodium Complexes of Sulfonated Phosphines, *Organometallics*, vol. 10, 1991, pp. 2126-2133.
46. F. Joó, J. Kovács, A. Bényei and Á. Kathó, Solution pH: A Selectivity Switch in Aqueous Organometallic Catalysis-Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes Catalyzed by Sulfonatophenylphosphane-Ru Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 37, 1998, pp. 969-970.
47. Boardman, M. J. Hanton, H. van Rensburg and R. P. Tooze, A Tripodal Sulfur Ligand for the Selective Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Dimethyl Oxalate, *Chem. Commun.*, 2006, pp. 2289-2291.
48. M. L. Clarke, M. B. Díaz-Valenzuela and A. M. Z. Slawin, Hydrogenation of Aldehydes, Esters, Imines, and Ketones Catalyzed by a Ruthenium Complex of a Chiral Tridentate Ligand, *Organometallics*, vol. 26, 2006, pp. 16-19.
49. H. T. Teunissen and C. J. Elsevier, Homogeneous Ruthenium Catalyzed Hydrogenation of Esters to Alcohols, *Chem. Commun.*, 1998, p. 1367.
50. (α) U. Matteoli, M. Bianchi, G. Menchi, P. Frediani and F. Piacenti, Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Dicarboxylic Acid Esters, *J. Mol. Catal.*, vol. 22, 1984, pp. 353-362, (β) U. Matteoli, G. Menchi, M. Bianchi, P. Frediani and F. Piacenti, Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Dicarboxylic Acid Ester II, *J. Organomet. Chem.*, vol. 299, 1986, pp. 233-238, (γ) U. Matteoli, G. Menchi, M. Bianchi,

- P. Frediani and F. Piacenti, Homogeneous Catalytic Hydrogenation of the Esters of Bicarboxylic Acids, Part III: Ethylene Glycol from Dimethyl Oxalate, *J.Mol. Catal.*, vol. 44, 1988, p. 347 (δ) U. Matteoli, G. Menchi, M. Bianchi, P. Frediani and F. Piacenti, Structure and Catalytic Activity of Phosphine-Substituted Ruthenium Carbonyl Carboxylates, *J. Organomet. Chem.*, vol. 498, 1995, pp. 177-186.
51. (α) Y. Hara, H. Inagaki, S. Nishimura and K.Wada, Selective Hydrogenation of Cyclic Ester to α,ω-Diol Catalyzed by Cationic Ruthenium Complexes with Trialkylphosphine Ligands, *Chem. Lett.*, 1992, pp. 1983, (β) H. T. Teunissen and C. J. Elsevier, Ruthenium Catalysed Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethyleneglycol, *Chem. Commun.*, 1997, pp. 667-668.
 52. K. Nomura, H. Ogura and Y. Imanishi, Ruthenium Catalyzed Hydrogenation of Methyl Phenylacetate under Low Hydrogen Pressure, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 178, 2002, p. 105.
 53. J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David and D. Milstein, Efficient Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Esters to Alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, 2006, pp. 1113-1115.
 54. S. van der Hark, M. Härröd and P. Møller, Hydrogenation of Fatty Acid Methyl Esters to Fatty Alcohols at Supercritical Conditions, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 76, 1999, pp. 1363-1370.
 55. S. van der Hark and M. Härröd, Hydrogenation of Oleochemicals at Supercritical Single-Phase Conditions: Influence of Hydrogen and Substrate Concentrations on the Process, *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 210, 2001, pp. 207-215.
 56. S. van der Hark and M. Härröd, Fixed-Bed Hydrogenation at Supercritical Conditions to Form Fatty Alcohols: the Dramatic Effects Caused by Phase Transitions in the Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, 2001, pp. 5052-5057.
 57. M. B. Macher, J. Högberg, P. Møller and M. Härröd, Partial Hydrogenation of Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Propane, *Fett/Lipid*, vol. 101, 1999, pp. 301-305.

58. M. B. O. Andersson, J. W. King and L. G. Blomberg, Synthesis of Fatty Alcohol Mixtures from Oleochemicals in Supercritical Fluids, *Green Chem.*, vol. 2, 2000, pp. 230-234.
59. M. C. van Engelen, H. T. Teunissen, J. G. de Vries and C. J. Elsevier, Suitable Ligands for Homogeneous Ruthenium-Catalyzed Hydrogenolysis of Esters, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, vol. 206, 2003, pp. 185-192.
60. F. Nystrom, S. Chaikin and W. G.W. Brown., Lithium Borohydride as a Reducing Agent, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 71, 1949, pp. 3245-3246.
61. R. A. Grey, G. P. Pez, A. Wallo and J. Corsi, Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Carboxylic Acid Esters to Alcohols, *Chem. Commun.*, 1980, p. 783.
62. U. Matteoli, G. Menchi, M. Bianchi, P. Frediani, F. Piacenti and F. Francalanci, Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Free Carboxylic Acids in the Presence of Cluster Ruthenium Carbonyl Hydrides, *J. Organomet. Chem.*, vol. 188, 1980, pp. 109-119.
63. B. Herbert, S. Narasimhan and Y. M. Choi, Selective reductions. 30. Effect of cation and solvent on the reactivity of saline borohydrides for reduction of carboxylic esters. Improved procedures for the conversion of esters to alcohols by metal borohydrides, *J. Org. Chem.*, vol. 47, 1982, pp. 4702-4708.
64. (α) H. T. Teunissen and C. J. Elsevier, Ruthenium Catalysed Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethyleneglycol, *Chem. Commun.*, 1997, p. 667, (β) H. T. Teunissen and C. J. Elsevier, Homogeneous Ruthenium Catalyzed Hydrogenation of Esters to Alcohols, *Chem. Commun.*, 1998, p. 1367.
65. K. Nomura, H. Ogura and Y. Imanishi, Direct Synthesis of 2-Phenylethanol by Hydrogenation of Methyl Phenylacetate Using Homogeneous Ruthenium-Posphine Catalysis under Low Hydrogen Pressure, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 166, 2001, pp. 345-349.
66. N. Boechat, J. C. S. da Costa, J. de Souza Mendonça, P. S. M. de Oliveira and M. V. N. de Souza, A Simple Reduction of Methyl

- Aromatic Esters to Alcohols Using Sodium Borohydride–Methanol System, *Tetrahedron Lett.*, vol. 45, 2004, pp. 6021–6022.
67. L. A. Saudan, C. M. Saudan, C. Debieux and P. Wyss, Dihydrogen Reduction of Carboxylic Esters to Alcohols under the Catalysis of Homogeneous Ruthenium Complexes: High Efficiency and Unprecedented Chemoselectivity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, 2007, pp. 7473–7476.
 68. S. Das, K. Möller, K. Junge and M. Beller, Zinc-Catalyzed Chemoselective Reduction of Esters to Alcohols, *Chem. Eur. J.*, vol. 17, 2011, pp. 7414 – 7417.
 69. (α) Σ. Λιοδάκης, Δ. Γάκης, Δ. Θεωδορόπουλος και Π. Θεωδορόπουλος, *Χημεία, γ' λυκείου θετικής κατεύθυνσης*, ΟΑΕΔ, Αθήνα, 2005, σελ. 17, (β) σελ. 27.
 70. F. Shriver and P. W. Atkins, 3rd ed., *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press (α) p. 286, (β) p. 314.
 71. Δ. Κατάκης, Κ. Μεθενίτης, Χ. Μητσοπούλου και Γ. Πνευματικάκης, *Ανόργανη Χημεία, Τα στοιχεία*, Εκδόσεις Παπαζήση, σελ. 241.
 72. P. P. Power, Main-Group Elements as Transition Metals, *Nature*, vol. 463, 14.01.2010, pp. 171–177.
 73. Y. D. Gong, H. Y. Sohn and M. J. Kurth, Microwave-Mediated Intramolecular Carbanilide Cyclization to Hydantoins Employing Barium Hydroxide Catalysis, *J. Organomet. Chem.*, vol. 63, 1998, pp. 4854–4856.
 74. Y. M. A. Yamada and M. Shibasaki, Direct Catalytic Asymmetric Aldol Reactions Promoted by a Novel Barium Complex, *Tetrahedron Lett.*, vol. 39, 1998, pp. 5561–5564.
 75. Buch, J. Brettar and S. Harder, Hydrosilylation of Alkenes with Early Main-Group Metal Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, 2006, pp. 2741 –2745.
 76. J. Spielman, F. Buch and S. Harder, Early Main-Group Metal Catalysts for the Hydrogenation of Alkenes with H₂, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, 2008, pp. 9434–9438.

77. M. Westerhausen, Recent Developments in the Organic Chemistry of Calcium - An Element with Unlimited Possibilities in Organometallic Chemistry?, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 635, 2009, pp. 13-32.
78. J. D. Smith, Organometallic Compounds of the Heavier s-Block Elements—What Next?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, 2009, pp. 6597 – 6599.
79. S. K. Mandal and H. W. Roesky, Assembling Heterometals through Oxygen: An Efficient Way To Design Homogeneous Catalysts, *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, 2009, pp. 248-259.
80. A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill and P. A. Procopiou, Heterofunctionalization Catalysis with Complexes of Calcium, Strontium and Barium, *Proc. R. Soc. A*, vol. 466, 2010, pp. 927-963.
81. S. Harder, From Limestone to Catalysis: Application of Calcium Compounds as Homogeneous Catalysts, *Chem. Rev.*, vol. 110, 2010, pp. 3852–3876.
82. G. Papadogiannakis and A. Bouriazos, *Process for the Homogeneous Hydrogenation of (Poly)unsaturated Hydrocarbons*, EP 10008054.8, 02.08.2010, to Cognis IP Management GmbH and National & Kapodistrian University of Athens, pp. 1-37.
83. X. Xu, Y. Chen, G. Zou, Z. Ma and G. Li, Magnesium, Zinc, and Calcium Complexes Based on Tridentate Nitrogen Ligands: Syntheses, Structures, and Catalytic Activities to the Ring Opening Polymerization of rac-Lactide, *J. Organomet. Chem.*, vol. 695, 2010, pp. 1155–1162.
84. G. Zeng and S. Li, Mechanistic Insight on the Hydrogenation of Conjugated Alkenes with H₂ Catalyzed by Early Main-Group Metal Catalysts, *Inorg. Chem.*, vol. 49, 2010, pp. 3361-3369.
85. A. Torvisco, A. Y. O' Brien and K. Ruhlandt-Senge, Advances in Alkaline Earth-Nitrogen Chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 255, 2011, pp. 1268–1292.

86. J. S. Wixey and B. D. Ward, Chiral Calcium Catalysts for Asymmetric Hydroamination/Cyclisation, *Chem. Commun.*, vol. 47, 2011, pp. 5449–5451.
87. S. Kobayashi and Y. Yamashita, Alkaline Earth Metal Catalysts for Asymmetric Reactions, *Acc. Chem. Res.*, vol. 44, no. 1, 2011, pp. 58-71.
88. D. Astruc, F. Lu and J. R. Aranzaes, Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, 2005, pp. 7852 – 7872.
89. J. Grunes, J. Zhu and G. A. Somorjai, Catalysis and Nanoscience, *Chem. Commun.*, 2003, p. 2257.
90. X. D. Mu, D. G. Evans and Y. Kou, A General Method for Preparation of PVP-Stabilized Noble Metal Nanoparticles in Room Temperature Ionic Liquids, *Catal. Lett.*, vol. 97, 2004, pp. 151-154.
91. P. Claus, A. Brückner, C. Mohr and H. Hofmeister, Supported Gold Nanoparticles from Quantum Dot to Mesoscopic Size Scale: Effect of Electronic and Structural Properties on Catalytic Hydrogenation of Conjugated Functional Groups, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, 2000, pp. 11430-11439.
92. A.I. Kozlov, A. P. Kozlova, K. Asakura, Y. Matsui, T. Kogure, T. Shido and Y. Iwazawa, Supported Gold Catalysts Prepared from a Gold Phosphine Precursor and As-Precipitated Metal-Hydroxide Precursors: Effect of Preparation Conditions on the Catalytic Performance, *J. Catal.*, vol. 196, 2000, pp. 56-65.
93. A. Martino, S. A. Yamanaka, J. S. Kawola and D. A. Ly, *Chem. Mater.*, vol. 9, 1997, pp. 423.
94. U. A. Paulus, U. Endruschat, G. J. Feldmeyer, T. J. Schmidt, H. BKnemann and J. J. Behm, New Pt Ru Alloy Colloids as Precursors for Fuel Cell Catalysts, *J. Catal.*, vol. 195, 2000, pp. 383-393.
95. Y. Mizukoshi, R. Oshima, Y. Mizukoshi and Y. Nagata, Preparation of Platinum Nanoparticles by Sonochemical Reduction of the Pt(II) Ion, *Langmuir*, vol. 15, 1999, pp. 2733-2737.

96. S. Papp and I. Dekany, Structural Properties of Palladium Nanoparticles Embedded in Inverse Microemulsions, *Colloid. Polym. Sci.*, vol. 279 (2001) pp. 449-458.
97. B. Hwang, Y. S. Fu, Y. L. Lu, S. W. Jang, P. T. Chou, C. R. Wang and S. J. Yu, Synthesis, Characterization, and Highly Efficient Catalytic Reactivity of Suspended Palladium Nanoparticles, *J. Catal.*, vol. 195, 2000, pp. 336-341.
98. K. T. Wu, Y. D. Yao, C. R. C. Wang, P. F. Chen and E. T. Yeh, Magnetic Field Induced Optical Transmission Study in an Iron Nanoparticle Ferrofluid, *J. Appl. Phys.*, vol. 85, 1999, pp. 5959-5961.
99. R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubink, W. Mahoney, R. G. Osifchin and R. Reifenberger, Self-Assembly of a Two-Dimensional Superlattice of Molecularly Linked Metal Clusters, *Science*, vol. 273, 1996, p. 1690.
100. V. J. Mohanraj and Y. Chen, Nanoparticles – A Review, *Trop. J. Pharm. Res.*, vol. 5, no. 1, 2006, pp. 561-573.
101. R. G. Finke, D. L. Feldheim and C. A. Foss Jr., ed., *Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterization and Applications*, Marcel Dekker, New York, 2002, chapt. 2, p. 17.
102. M. C. Daniel and D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.*, vol. 104, 2004, pp. 293-346.
103. N. Toshima and T. Yonezawa, Bimetallic Nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications, *New J. Chem.*, vol. 22, 1998, pp. 1179-1201.
104. Roucoux, J. Schulz and H. Patin, Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?, *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 10, 2002, pp. 3757–3778.
105. J. H. Sinfelt, Catalysis by Alloys and Bimetallic Clusters, *Acc. Chem. Res.*, vol. 10, 1977, p. 15.
106. J. H. He, I. Ichinose, T. Kunitake, A. Nakao, Y. Shiraishi and N. Toshima, Facile Fabrication of Ag–Pd Bimetallic Nanoparticles in

- Ultrathin TiO₂-Gel Films: Nanoparticle Morphology and Catalytic Activity, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, 2003, pp. 11034-11040.
107. L. Wang and Y. Yamauchi, Strategic Synthesis of Trimetallic Au@Pd@Pt Core-Shell Nanoparticles from Poly(vinylpyrrolidone)-Based Aqueous Solution toward Highly Active Electrocatalysts, *Chem. Mater.*, vol. 23, 2011, pp. 2457-2465.
 108. P. Venkatesan and J. Santhanalakshmi, Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Trimetallic Nanoparticles in the Suzuki C-C Coupling Reaction, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 367, 2010, pp. 99-106.
 109. N. Toshima, R. Ito, T. Matsushita and Y. Shiraishi, Trimetallic Nanoparticles Having a Au-Core Structure, *Catal. Today*, vol. 122, 2007, pp. 239-244.
 110. H. Zhang and N. Toshima, Preparation of Novel Au/Pt/Ag Trimetallic Nanoparticles and Their High Catalytic Activity for Aerobic Glucose Oxidation, *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 400, 2011, pp. 9-13
 111. R. Narayanan, Recent Advances in Noble Metal Nanocatalysts for Suzuki and Heck Cross-Coupling Reactions, *Molecules*, vol. 15, 2010, pp. 2124-2138
 112. Skoog, F. L. Holler and T. A. Nieman, *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*, Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2007, σελ.816-840
 113. Π. Σίσκου και Ε. Πιπεράκη, *Εργαστηριακές Ασκήσεις Ενόργανης Ανάλυσης II*, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αθηνών-Τμήμα Χημείας, 2007, σελ. 10.
 114. Κ. Μπιλιαδέρης, Α. Μιχαηλίδου και Ε. Κατσανίδης, *Διαφάνειες μαθήματος Ανάλυση Τροφίμων*, 526Υ, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
 115. A. Koolman, ed., *Color Atlas of Biochemistry*, chapt. 2, chapt. 3.
 116. G. R. Eastman, P. A. Cameron, R. P. Tooze, K. J. Cavell, P. G. Edwards and D. L. Coleman, Phospha-Adamantane(s) Catalytic System, US Patent 7/371/705 B2, 13.5.2008, to Lucite International UK Limited, pp. 1-24

117. R. J. Bowen, A. C. Garner, S. J. Berners-Price, I. D. Jenkins and R. E. Sue, Convenient Synthetic Routes to Bidentate and Monodentate 2-, 3- and 4-Pyridyl Phosphines: Potentially Useful Ligands for Water-Soluble Complex Catalysts, *J. Organomet. Chem.*, vol. 554, 1998, pp. 181-184.
118. M. Kluwer, I. Ahmad and J. N. H. Reek, Improved Synthesis of Monodentate and Bidentate 2- and 3-Pyridylphosphines, *Tetrahedron Lett.*, vol. 48, 2007, pp. 2999-3001.