



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Κατάλυση της αντίδρασης Stille με νανοσωματίδια Pd
σταθεροποιημένα με πολυηλεκτρολύτες
παραγόμενους από αμινοξέα**

**ΣΤΕΦΑΝΟΣ ΚΑΡΑΠΕΤΗΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2014

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Κατάλυση της αντίδρασης Stille με νανοσωματίδια Pd σταθεροποιημένα με πολυηλεκτρολύτες παραγόμενους με αμινοξέα

Στέφανος Καραπέτης

A.M.: 81203

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΣΠΥΡΟΣ ΚΟΪΝΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Σ. ΚΟΪΝΗΣ, Επίκουρος καθηγητής ΕΚΠΑ
2. Κ. ΜΕΘΕΝΙΤΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ
3. Ν. ΨΑΡΟΥΔΑΚΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 15/10/2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων του Pd παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον από την άποψη των εφαρμογών τους στην κατάλυση.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται (α) σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Pd(0) σταθεροποιημένων με τον πολυηλεκτρολύτη πολυ-N-μεθακρυλοϋλο-L-αλανίνη (PNMA), και (β) η πειραματική μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας των νανοσωματιδίων PNMA-Pd(0) σε αντιδράσεις Stille.

Ο πολυηλεκτρολύτης χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπίες IR και ^1H NMR σε όλα τα στάδια σύνθεσής του. Τα νανοσωματίδια PNMA-Pd(0) χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία IR και με μικροσκοπίες TEM και SEM, και, διαπιστώθηκε ότι ο πολυηλεκτρολύτης σταθεροποιεί σε υδατικό διάλυμα νανοσωματίδια Pd(0) μεγέθους 1-5 nm.

Έγιναν πειράματα κατάλυσης της αντίδρασης Stille με πρόδρομο καταλύτη το PNMA-Pd(0), για επτά διαφορετικά αρυλαλογονίδια. Από τα πειράματα προέκυψε ότι τα νανοσωματίδια PNMA-Pd(0) είναι ενεργοί καταλύτες σε διφασικό σύστημα, χωρίς να απαιτείται η παρουσία οργανοφωσφινών, ως βοηθητικών υποκαταστατών. Οι αποδόσεις των αντιδράσεων ήταν καλές έως μέτριες, συγκρίσιμες όμως με αποτελέσματα από την πρόσφατη βιβλιογραφία. Παρατηρήθηκε επίσης ότι η απόδοση των αντιδράσεων εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του χρησιμοποιούμενου αλογονιδίου, με τα ιωδίδια να είναι ενεργότερα από τα βρωμίδια.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Κατάλυση με νανοσωματίδια

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Αντίδραση Stille, κατάλυση, νανοσωματίδια, παλλάδιο.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of novel Pd nanoparticles is of particular interest in the context of their catalytic applications.

In the present dissertation we present (a) the synthesis and characterization of Pd nanoparticles stabilized by the polyelectrolyte poly-N-methacryloyl-L-alanine (PNMA) and (b) the experimental study of the catalytic activity of PNMA-Pd(0) nanoparticles in Stille reactions.

The polyelectrolyte was characterized with IR and ^1H NMR spectroscopic techniques. The nanoparticles PNMA-Pd(0) were characterized with IR spectroscopy and, TEM and SEM microscopies, and, it was found that the polyelectrolyte in aqueous solution stabilizes nanoparticles of Pd(0) with 1-5 nm size.

We have conducted experiments to investigate the activity of PNMA-Pd(0) in the catalysis of Stille reactions, for seven different aryl halides. The experimental output has shown that PNMA-Pd(0) is an active catalyst in biphasic system, in the absence of organophosphines as auxiliary ligands. The yields of the reactions studied were found to be good to moderate. These results are comparable with recent reports appeared in literature. It was also observed that the reaction yield depends strongly on the nature of the aryl halide, the iodides being more reactive as compared with the bromides.

SUBJECT AREA: Nanoparticles for catalysis

KEYWORDS: Stille reaction, Catalysis, nanoparticles, palladium.

Αφιερωμένο σε όσους συνεργάστηκαν μαζί μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή Σπύρου Κοΐνη και του Αναπληρωτή Καθηγητή Κωνσταντίνου Μεθενίτη, τους οποίους ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν, την συνεχή παρακολούθηση του έργου μου, την υπομονή τους και τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Ψαρουδάκη για την βοήθειά του και τις παρατηρήσεις του, ως μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Τέλος ευχαριστώ θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Javad Shamandesh για τη βοήθειά του στα πειράματα σύνθεσης των νανοσωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των καταλυτικών πειραμάτων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	18
1.1 Γενικά	18
1.2 Το Παλλάδιο ως Καταλύτης	19
1.3 Νανοσωματίδια Παλλαδίου	20
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΔΙΑΣΤΑΥΡΩΤΗΣ ΣΥΖΕΥΞΗΣ	21
2.1 Γενικά	21
2.2 Ο μηχανισμός της διασταυρωτής σύζευξης.....	22
2.3 Η αντίδραση Heck	22
2.4 Η αντίδραση Suzuki	23
2.5 Η αντίδραση Negishi	24
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΥΖΕΥΞΗΣ STILLE	26
3.1 Γενικά	26
3.2 Ιστορική ανασκόπηση της αντίδρασης Stille ^[11]	27
3.3 Διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης Stille.....	31
3.3.1 Εισαγωγή.....	31
3.3.2 Αναγωγή Pd(II) σε Pd(0).....	33
3.3.3 Ανοχή σε χαρακτηριστικές ομάδες.....	33
3.3.4 Επίδραση υποκαταστατών	34
3.3.5 Διαμετάλλωση (transmetalation).....	35
3.3.6 «Επίδραση Χαλκού» ("Copper Effect").....	36
3.3.7 Παρατηρήσεις.....	36
3.4 Εφαρμογές της αντίδρασης Stille στην οργανική σύνθεση ^[3]	37
3.4.1 Σύνθεση Ραπαμυκίνης.....	37
3.4.2 Σύνθεση Sanglipherin A	38

3.4.3	Σύνθεση Himastatin	38
3.4.4	Σύνθεση Manzamine A	39
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΚΑΤΑΛΥΣΗ	41
4.1	Είδη κατάλυσης	41
4.2	Είδη κατάλυσης κατά Schwartz	42
4.3	Αποφυγή απενεργοποίησης καταλύτη Παλλαδίου (Pd-black)	43
4.4	Κολλοειδή παλλαδίου σταθεροποιημένα σε πολυμερή	45
4.5	Χρήση πεπτιδίων για αντιδράσεις σύζευξης δεσμών C-C.	47
4.6	Νανομεταλλικά ενσωματωμένα δενδριμερή στην σύζευξη Stille	50
4.7	Νανოსωματίδια Pd σε ιοντικά υγρά.....	53
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	56
5.1	Γενικά	56
5.2	Εφαρμογές μεταλλικών νανοςωματιδίων	57
5.3	Σχηματισμός νανοςωματιδίων Στοιχείων Μετάπτωσης	59
5.3.1	Σταθεροποίηση Νανοςωματιδίων.....	59
5.3.2	Ηλεκτροστατική σταθεροποίηση	60
5.3.3	Στερική σταθεροποίηση	60
5.3.4	Ηλεκτροστερική σταθεροποίηση	62
5.3.5	Σταθεροποίηση νανοςωματιδίων από υποκαταστάτη ή διαλύτη	62
5.4	Σύνθεση Μεταλλικών Νανοςωματιδίων	64
5.4.1	Γενικά	64
5.4.2	Σύνθεση νανοςωματιδίων σε υγρό διάλυμα	64
5.5	Σύνθεση ακινητοποιημένων νανοςωματιδίων σε στερεό φορέα	68
5.5.1	Γενικά	68
5.5.2	Προσρόφηση νανοςωματιδίων σε ανόργανα υποστρώματα	68

5.5.3	Προσρόφηση νανοσωματιδίων σε πολυμερή υποστρώματα.....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ		70
5.6	Γενικά	70
5.7	Εφαρμογή νανοσωματιδίων Pd ως καταλύτη για σύζευξη Suzuki σε υδατικό διάλυμα.....	71
5.8	Ελεγχόμενη σύνθεση νανοσωματιδίων Pd σε υδατικό περιβάλλον και καταλυτική εφαρμογή τους σε αντιδράσεις σύζευξης C-C.	72
5.9	Συνέργεια ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης	73
5.10	Πολυηλεκτρολύτες	75
5.10.1	Ορισμός.....	75
5.10.2	Ταξινόμηση πολυηλεκτρολυτών	75
5.10.3	Ιδιότητες πολυηλεκτρολυτών	76
6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΟΡΓΑΝΑ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....		78
6.1	Οργανολογία	78
6.1.1	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).....	79
6.1.2	Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR).....	79
6.1.3	Μικροσκόπιο εκπομπής ηλεκτρονίων (TEM).....	79
6.1.4	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	79
6.2	Αντιδραστήρια	80
7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ.....		81
7.1	Σύνθεση και χαρακτηρισμός του μονομερούς NMA και του πολυηλεκτρολύτη PNMA.	81
7.1.1	Σύνθεση μονομερούς N-Μεθακρυλοϋλο-L-αλανίνη (NMA).	81
7.1.2	Χαρακτηρισμός του μονομερούς N-Μεθακρυλοϋλο-L- αλανίνη(NMA).82	
7.1.3	Σύνθεση πολυμερούς PNMA.....	84
7.1.4	Χαρακτηρισμός του πολυμερούς N-μεθακρυλοϋλο-L-αλανίνη (NMA). .	85

7.2	Σύνθεση και χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων Pd(0) σταθεροποιημένων από τον πολυηλεκτρολύτη PNMA.....	87
7.2.1	Σύνθεση των νανοσωματιδίων Pd(0).....	87
7.2.2	Χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων Pd(0).....	88
8.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ STILLE ΑΠΟ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ PNMA-Pd(0)	93
8.1	Γενικά	93
8.2	Πειραματική πορεία	94
8.3	Αποτελέσματα και συζήτηση	94
8.4	Τελικό συμπέρασμα Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	
9.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	102
	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	121
10.	Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια	122

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Αύξηση στον αριθμό των δημοσιεύσεων και πατεντών σε "επώνυμες" Pd-καταλυόμενες αντιδράσεις τα τελευταία 20 χρόνια.	18
Σχήμα 2: Κάποιες από τις πιο γνωστές αντιδράσεις διασταυρωτής σύζευξης, καταλυόμενες από παλλάδιο.	21
Σχήμα 3: Ο γενικός μηχανισμός μιας διασταυρωτής σύζευξης για σχηματισμό δεσμού C-C.	22
Σχήμα 4: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Heck.	23
Σχήμα 5: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Suzuki.	24
Σχήμα 6: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Negishi.	25
Σχήμα 7: Δομή οργανοκασιτερικής ένωσης.	26
Σχήμα 8: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Stille.	31
Σχήμα 9: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Stille σύμφωνα με τον Espinet.	32
Σχήμα 10: Στάδιο της ολικής σύνθεσης του (+)-Amphidinolide με αντίδραση σύζευξης Stille.	34
Σχήμα 11: Μηχανισμός του σταδίου διαμετάλλωσης στην αντίδραση Stille.	35
Σχήμα 12: Επίδραση Cu(I) στην ταχύτητα αντίδρασης μιας σύζευξης Stille	36
Σχήμα 13: Σύνθεση Rapamycin με δύο διαφορετικούς τρόπους από τις ερευνητικές ομάδες του Nicolaou (A) και του Smith (B).	37
Σχήμα 14: Χημειοεκλεκτική ένδο- και διαμοριακή σύζευξη Stille στην σύνθεση της Sangiferin A.	38
Σχήμα 15: Σχηματισμός ενός συνδέσμου άρυλ-άρυλ διαμέσω μιας διαμοριακής σύζευξης Stille στην ολική σύνθεση της Himastatin.	39
Σχήμα 16: Χρήση αντίδρασης διαμοριακής σύζευξης Stille για την σύνθεση της Manzamine-A.	40
Σχήμα 17: Ορισμοί ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης σύμφωνα με τον Schwartz. Δίνεται έμφαση στην ομοιογενή ή στην ετερογενή φύση των ενεργών κέντρων του καταλύτη.	42

Σχήμα 18: Σύγκριση μεταξύ εικόνων TEM νανοσωματιδίων Pd, που απομονώθηκαν μετά από αντίδραση Stille σε ιοντικό υγρό $[C_4py][Tf_2N]$ (αριστερά) και $[C_3CNpy]^+[Tf_2N]^-$ (δεξιά), όπου py =πυριδίνη και $Tf_2N = N(SO_2CF_3)_2$. Φαίνεται καθαρά ότι στην περίπτωση του πειράματος που περιγράφεται αριστερά, υπάρχει σχηματισμός Pd-black.....	43
Σχήμα 19: Γενικό σχήμα για την άνευ υποκαταστάτη αντίδραση Heck σε χαμηλές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων καταλύτη παλλαδίου.....	44
Σχήμα 20: Ο καταλύτης PdAS-V μέσω της ομάδας PPh_3 ενώνεται με το Pd, καθώς και με ένα αμφιφιλικό πολυμερές.....	46
Σχήμα 21: (Επάνω) Κλασσική μέθοδος παρασκευής καταλύτη Pd. (Κάτω) Τρόπος παρασκευής καταλύτη παλλαδίου συζευγμένο με αμφιφιλική αλυσίδα πολυμερούς, προτεινόμενη από την ερευνητική ομάδα του Ikegami.(Κάτω Δεξιά) Μοντέλο εργασίας του PdAS-V.....	46
Σχήμα 22: TEM εικόνες των νανοσωματιδίων του Pd, που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τα a) Pd ₄ , b) A ₆ , c) A ₁₁ , d) A _{6,11} πεπτιδία.	48
Σχήμα 23: Χρήση πεπτιδίου ενεργοποιημένων νανοσωματιδίων παλλαδίου για χρήση ως καταλύτη σε αντίδραση Stille.	49
Σχήμα 24: DEMNs (Μεταλλικά νανοσωματίδια ενσωματωμένα σε δένδριμερές).	50
Σχήμα 25: Χρήση DEMNs για αντίδραση σύζευξης Stille. ^[66]	52
Σχήμα 26: Σύνθεση του TMGL ιοντικού υγρού.....	54
Σχήμα 27: Αναπαράσταση ακινητοποίησης νανοσωματιδίων παλλαδίου στην επιφάνεια ενός μοριακού κόσκινου με στρώση ιοντικού υγρού.	54
Σχήμα 28: Χρήση ILs για την παλλάδιο καταλυόμενη αντίδραση Heck.	54
Σχήμα 29: Σύνθεση νίτριλο ενεργοποιημένων ιοντικών υγρών.	55
Σχήμα 30: Σύνθεση συμπλόκων παλλαδίου με ILs.	55
Σχήμα 31:TEM (a, b, c) εικόνες νανοσωματιδίων silica με μέση εξωτερική διάμετρο (a)20nm,(b)45nm,(c)80nm.SEM(d)εικόνα η οποία αντιστοιχεί στο (b). Τα ένθετα εικονίδια είναι υψηλή μεγέθυνση του σωματιδίου της silica.	56

Σχήμα 32: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης μεταλλικών νανοσωματιδίων.....	60
Σχήμα 33: Δομές δυο εκ των ποιο κοινών χρησιμοποιούμενων δενδριμερών. ^[95]	61
Σχήμα 34: Σχηματική αναπαράσταση σταθεροποίησης νανοσωματιδίων Pd με χρήση πολυμερών.....	61
Σχήμα 35: Σύνθεση νανοσωματιδίων Pd σταθεροποιημένων με θειόλες.	62
Σχήμα 36: Σχηματισμός νανοσωματιδίων Pd σταθεροποιημένων με φωσφίνες διαμέσω άμεσης θερμόλυσης ακολουθούμενης από αντίδραση ανταλλαγής υποκαταστατών.....	63
Σχήμα 37: Οιονεί ομογενείς αντιδράσεις σύζευξης C-C με χρήση νανοσωματιδίων Pd σταθεροποιημένων με BINAP.	63
Σχήμα 38: Γενική αναπαράσταση διαδικασίας αναγωγής μεταλλικών αλάτων παρουσία σταθεροποιητικού πολυμερούς.....	65
Σχήμα 39: Αναπαράσταση σχηματισμού μεταλλικών νανοσωματιδίων μέσα σε δομή δενδριμερούς.....	67
Σχήμα 40: Σχηματισμός νανοσωματιδίων σε MPF.	70
Σχήμα 41: Δομές διαφόρων πολυηλεκτρολυτικών πολυμερών.	75
Σχήμα 42: Α) Ένα μη φορτισμένο πολυμερές σε διάταξη τυχαίου σπειράματος (B) Διατομή ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη σε διάλυμα ελεύθερων αλάτων.....	76
Σχήμα 43: Μονάδα υδρογόνωσης υψηλών πιέσεων.	78
Σχήμα 44: Η πειραματική διάταξη, που χρησιμοποιήσαμε για την σύνθεση του NMA.	81
Σχήμα 45: Φάσμα IR του μονομερούς NMA.....	82
Σχήμα 46: ¹ H-NMR φάσμα του μονομερούς NMA (CDCl ₃).	83
Σχήμα 47: Φάσμα IR του PNMA.	85
Σχήμα 48: Φάσμα ¹ H-NMR του PNMA (D ₂ O).....	86
Σχήμα 49: Φάσμα IR του PNMA-Pd(0) στις περιοχές 4000-200 cm ⁻¹ (άνω)	89

Σχήμα 50:Φωτογραφίες SEM του συστήματος PNMA–Pd(0).	90
Σχήμα 51:Φωτογραφίες TEM για το σύστημα PNMA–Pd(0).	91
Σχήμα 52:Ιστόγραμμα κατανομής νανოსωματιδίων PNMA-Pd(0).	91
Σχήμα 53: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{I-C}_6\text{H}_4\text{-H}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-I}$) και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 1) στην περιοχή 6,9-7,9 ppm.	95
Σχήμα 54: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-H}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-I}$) και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 2) στην περιοχή 6,9-7,9 ppm.	96
Σχήμα 55: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-I}$ και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 3) στην περιοχή 6,8-8,0 ppm.	96
Σχήμα 56: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-I}$ και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 3) στην περιοχή 2,20-2,45 ppm.	97
Σχήμα 57: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-I}$ και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 4) στην περιοχή 3,70-4,00 ppm.	97
Σχήμα 58: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-I}$ και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 4) στην περιοχή 6,6-7,0 ppm.	98
Σχήμα 59: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-Br}$ και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 5) στην περιοχή 6,6-7,6 ppm.	98
Σχήμα 60: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{I-C}_6\text{H}_4\text{-I}$ και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 6) στην περιοχή 7,2-7,6 ppm.	99
Σχήμα 61: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{I-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 7) στην περιοχή 6,2-7,7 ppm.	99
Σχήμα 62: Ο μηχανισμός του σταδίου της διαμετάλλωσης.....	100

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Σύνθεση κετονών από RCOCl και $\text{R}'_4\text{Sn}$. ^[18]	29
Πίνακας 2: Πεπτίδια, που χρησιμοποίησαν ο Knecht και οι συνεργάτες του για να αντιδράσουν με παλλάδιο.....	48
Πίνακας 3: Αποδόσεις για την αντίδραση Stille υπολογισμένες με $^1\text{H-NMR}$ και GC-MS. ^[66]	52
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικές ταινίες του φάσματος IR του NMA.	83
Πίνακας 5: Σήματα $^1\text{H NMR}$ φάσματος του NMA.	84
Πίνακας 6: Χαρακτηριστικές ταινίες του φάσματος IR του PNMA.....	86
Πίνακας 7: Σήματα $^1\text{H-NMR}$ φάσματος του PNMA (D_2O).....	87
Πίνακας 8: Τα αλογονίδια που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση Stille	93
Πίνακας 9: Οι αντιδράσεις Stille, που πραγματοποιήσαμε.	95
Πίνακας 10: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίες των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων	121

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

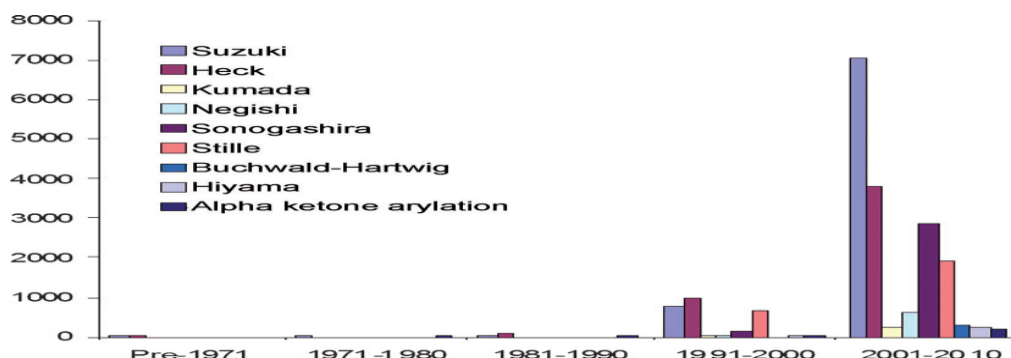
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Οι καταλυτικές εφαρμογές των μετάλλων των στοιχείων μετάπτωσης σε αντιδράσεις σχηματισμού δεσμών άνθρακα-άνθρακα, ξεκινάει στις αρχές του προηγούμενου αιώνα με την χρήση καταλυτών χαλκού και νικελίου, π.χ. αντίδραση Ullmann ^[1]. Η χρήση του παλλαδίου ως καταλύτης ξεκίνησε μετά το μισό του προηγούμενου αιώνα, αλλά μετά το 1990 το ενδιαφέρον για τους καταλύτες αυτούς αυξήθηκε σημαντικά λόγω των ιδιαίτερων πλεονεκτημάτων του, που έχει κατά την χρήση του στις αντιδράσεις διασταυρωτής σύζευξης.

Ενδεικτικό της μεγάλης σημασίας των καταλυόμενων από παλλάδιο αντιδράσεων, είναι το γεγονός ότι το 2010 τρεις διακεκριμένοι χημικοί (R. F. Heck, E. Negishi, A. Suzuki) βραβεύτηκαν με το βραβείο Νόμπελ για τη συνεισφορά τους στις **"Palladium-Catalyzed Cross Couplings In Organic Synthesis"**. Οι αντιδράσεις που είναι σχετικές με το Pd, πήραν τα ονόματα των εφευρετών τους. Σε αυτές συγκαταλέγονται οι αντιδράσεις Suzuki, Heck, Negishi, Stille και άλλες.

Η αντίδραση Suzuki έχει χρησιμοποιηθεί περισσότερο από κάθε άλλη στην οργανική σύνθεση. Όμως, μέσα στις πρώτες θέσεις των περισσότερο χρησιμοποιημένων αντιδράσεων με καταλύτες παλλαδίου είναι και η αντίδραση Stille (Σχήμα 1).^[2]



Σχήμα 1: Αύξηση στον αριθμό των δημοσιεύσεων και πατεντών σε "επώνυμες" Pd-καταλυόμενες αντιδράσεις τα τελευταία 20 χρόνια.

Το βραβείο Nobel απονεμήθηκε, διότι οι αντιδράσεις αυτές έλυσαν σημαντικά συνθετικά προβλήματα στην παρασκευή πολύπλοκων μορίων και το γεγονός αυτό προσέφερε στην ανθρωπότητα την δυνατότητα να παρασκευάσει νέα φάρμακα και επαναστατικά υλικά. Οι πρώτες μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για να ενώσουν τα άτομα άνθρακα μεταξύ τους, βασίζονταν σε τεχνικές που κάνουν τον άνθρακα πιο “δραστικό”. Αυτές ήταν κατάλληλες για την παρασκευή απλών ενώσεων, αλλά κάθε απόπειρα για την παρασκευή πιο σύνθετων ενώσεων κατέληγε στον σχηματισμό και πλήθους ανεπιθύμητων παραπροϊόντων.

Η διασταυρούμενη σύνθεση που καταλύεται από το παλλάδιο έλυσε αυτό το πρόβλημα και αποτελεί πλέον ένα ακριβές και αποτελεσματικό εργαλείο στα χέρια των χημικών.

1.2 Το Παλλάδιο ως Καταλύτης

Το χημικό στοιχείο Παλλάδιο (Palladium) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 46 και σχετική ατομική μάζα 106,42. Ανήκει στην 10^η ομάδα, στην 5^η περίοδο του περιοδικού πίνακα, της 2^{ης} σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Είναι σπάνιο, ασημόγκριζο μέταλλο με έντονη μεταλλική λάμψη, με θερμοκρασία τήξης 1554,9 °C και θερμοκρασία βρασμού 2963°C. Ανακαλύφθηκε από τον Άγγλο χημικό Wollaston στο Λονδίνο το 1803 και πήρε το όνομά του από τον αστεροειδή "Παλλάς" που είχε ανακαλυφθεί δυο χρόνια νωρίτερα.

Η μεγαλύτερη χρήση παλλαδίου σήμερα γίνεται στους καταλύτες των βενζινοκινητήρων των αυτοκινήτων, αλλά χρησιμοποιείται και για διάφορες χημικές αντιδράσεις, όπως η υδρογόνωση, η αφυδρογόνωση και η καταλυτική αναμόρφωση κλασμάτων πετρελαίου κατά την οποία παράγεται βενζίνη πολλών οκτανίων.

Στο ερώτημα όμως τι είναι αυτό που κάνει το παλλάδιο έναν τόσο καλό καταλύτη, και όχι κάποιο άλλο μέταλλο, έχουμε να παρατηρήσουμε ότι:

- Το παλλάδιο είναι ανεκτικό σε πολλές χαρακτηριστικές ομάδες του υποστρώματος, (π.χ. -C=O , -OH). Πολλές αντιδράσεις καταλυόμενες από παλλάδιο γίνονται χωρίς να απαιτείται η προστασία τέτοιων ομάδων.

- Το παλλάδιο σχηματίζει σχετικά ισχυρούς δεσμούς Pd-H και Pd-C και επίσης πολωμένους δεσμούς Pd-X (X=αλογόνο).
- Η αλληλομετατροπή μεταξύ Pd(II) και Pd(0) γίνεται εύκολα μέσω αντιδράσεων οξειδωτικής προσθήκης, διαμετάλλωσης και αναγωγικής απόσπασης.
- Πολλά αντιδραστήρια και καταλύτες του παλλαδίου είναι σταθερά στο οξυγόνο και την υγρασία, σε αντίθεση με αυτά του Ni(0).
- Το κόστος του παλλαδίου είναι πολύ μικρότερο από αυτό των Rh, Pt και Os.
- Το παλλάδιο είναι μάλλον φιλικό προς το περιβάλλον.

1.3 Νανοσωματίδια Παλλαδίου

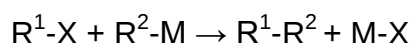
Τα νανοσωματίδια Pd είναι μαύρα και σφαιρικά μεταλλικά σωματίδια υψηλού επιφανειακού εμβαδού. Έχουν διάμετρο 20-100nm, με ειδικό επιφανειακό εμβαδό στην περιοχή του 1-3 m²/g. Είναι διαθέσιμα σε καθαρή και σε υπερκαθαρή μορφή. Τα νανοσωματίδια είναι ιδιαιτέρως δραστικά αφού έχουν μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο τους, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε χημικές και φωτοχημικές αντιδράσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

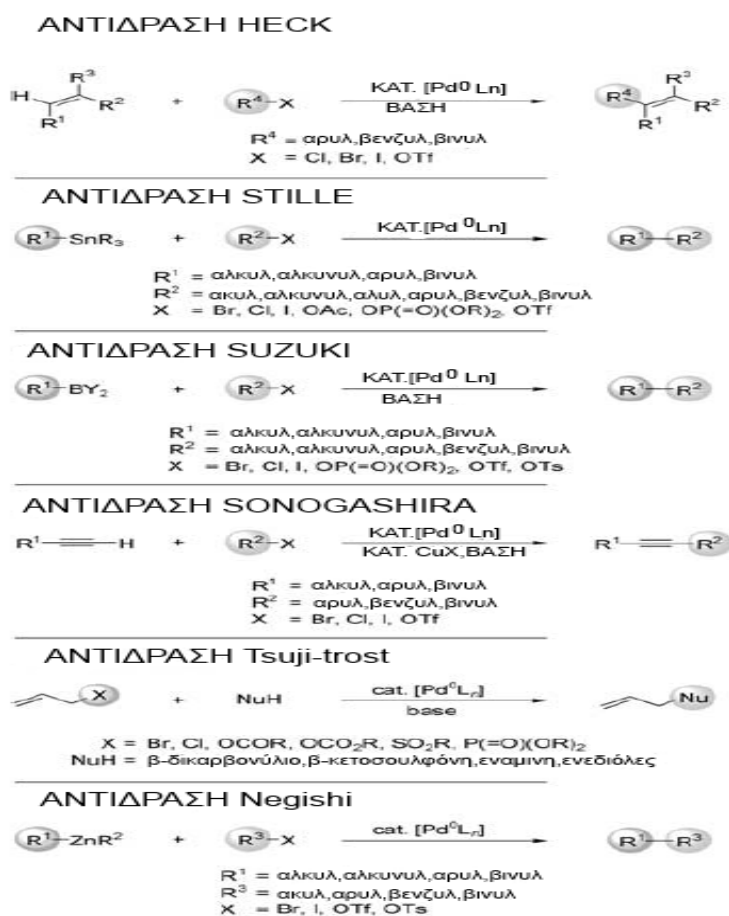
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΔΙΑΣΤΑΥΡΩΤΗΣ ΣΥΖΕΥΞΗΣ

2.1 Γενικά

Από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες αντιδράσεις σχηματισμού δεσμού C-C, παρουσία καταλυτών παλλαδίου, είναι οι αντιδράσεις Heck, Stille, Suzuki, Negishi κ.α. Οι αντιδράσεις αυτές είναι της γενικής μορφής:



όπου R^1 και R^2 = αλκυλ-, αρυλ- ή αλκενυλ-ομάδες, X = αλογόνο και M = μέταλλο. Ο πρόδρομος καταλύτης είναι της γενικής μορφής PdL_n (Σχήμα 2).^[3]

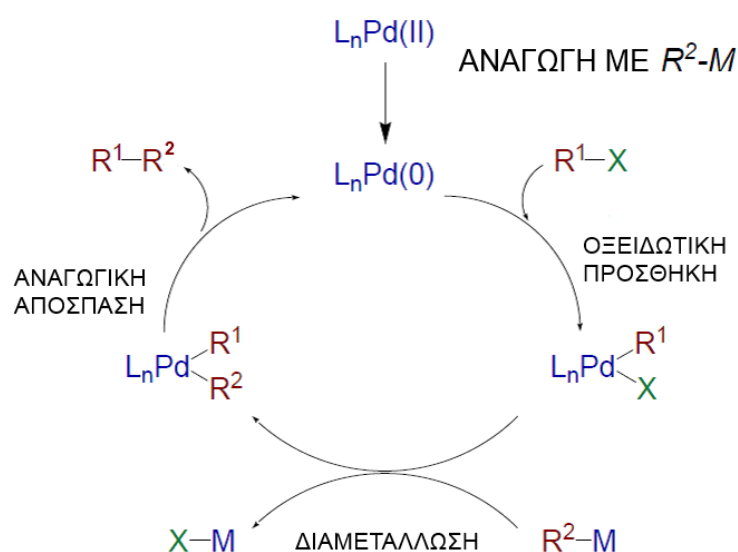


Σχήμα 2: Κάποιες από τις πιο γνωστές αντιδράσεις διασταυρωτής σύζευξης, καταλυόμενες από παλλάδιο.

2.2 Ο μηχανισμός της διασταυρωτής σύζευξης

Η γενική μορφή του μηχανισμού των αντιδράσεων διασταυρωτής σύζευξης, που παρέχεται στο Σχήμα 3, περιλαμβάνει τουλάχιστον τα ακόλουθα τρία κύρια βήματα:

1. Οξειδωτική προσθήκη (oxidative addition).
2. Διαμετάλλωση (transmetalation).
3. Αναγωγική απόσπαση (reductive elimination).^[4]

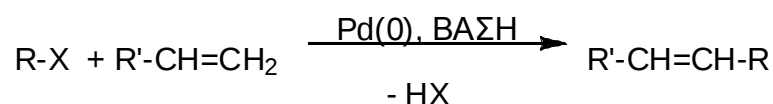


R = Αλκυλ, Βινυλ, Αρυλ

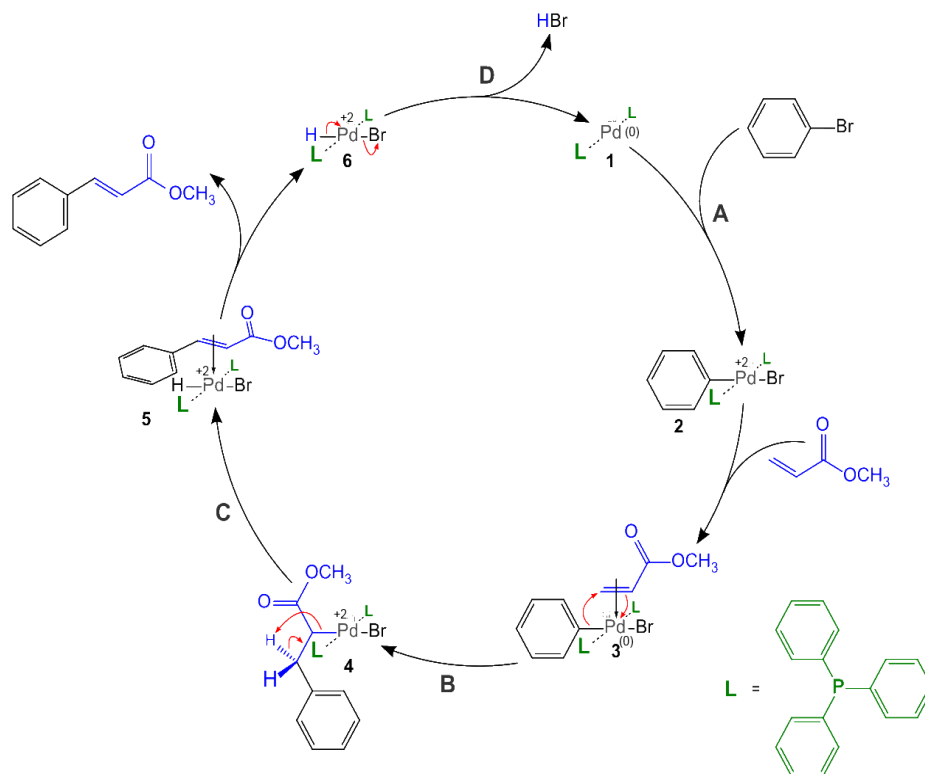
Σχήμα 3: Ο γενικός μηχανισμός μιας διασταυρωτής σύζευξης για σχηματισμό δεσμού C-C.

2.3 Η αντίδραση Heck

Η αντίδραση Heck, είναι της μορφής:



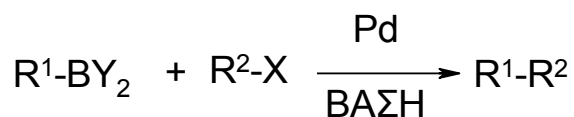
Ως πρόδρομοι καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί το $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, το PdCl_2 ή το $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Ο μηχανισμός της αντίδρασης Heck γίνεται με καταλύτες $\text{Pd}(0)$, που προηγουμένως έχει αναχθεί in situ από μια πρόδρομη ένωση του $\text{Pd}(II)$ (Σχήμα 4).^[5]



Σχήμα 4: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Heck.

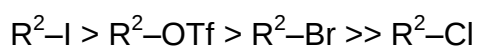
2.4 Η αντίδραση Suzuki

Η χημική εξίσωση της αντίδρασης Suzuki είναι:

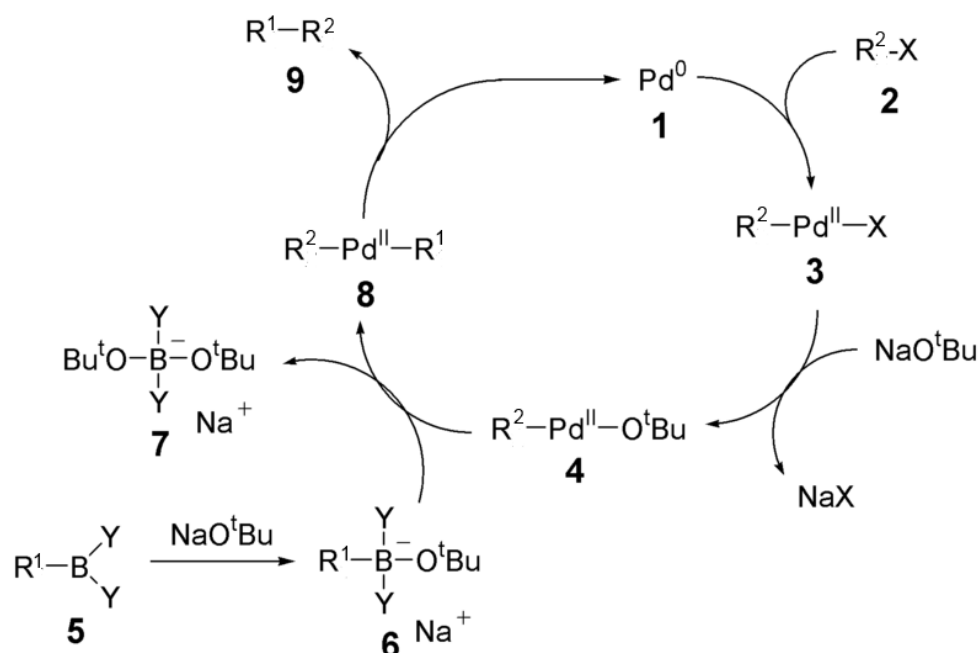


*X= αλογόνο ή τριφλικά

Η σειρά δραστηριότητας είναι:



Ο μηχανισμός της αντίδρασης παρέχεται στο Σχήμα 5.^[6]

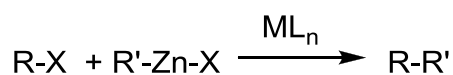


Σχήμα 5: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Suzuki.

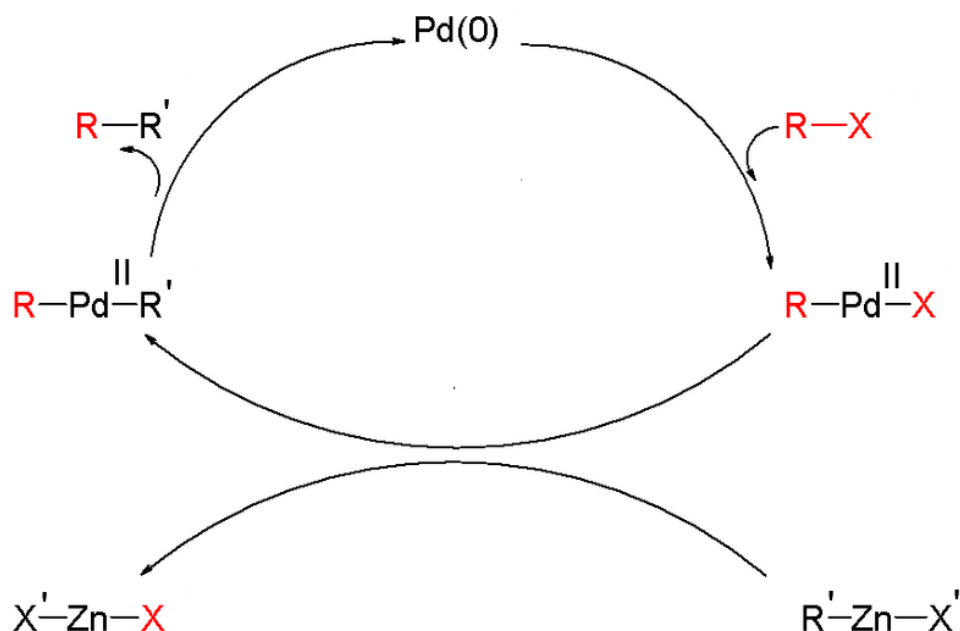
Η αντίδραση Suzuki χρησιμοποιείται τόσο στην έρευνα όσο και σε βιομηχανικές συνθέσεις. Για παράδειγμα έχει χρησιμοποιηθεί στην σύνθεση οργανικών πολυμερών, που εκπέμπουν φως, όταν μια ποσότητα φορτίου διέρχεται μέσα από αυτά, όπως επίσης και για την ανάπτυξη παραλλαγών αντιβιοτικών (π.χ. vancomycin).^[7]

2.5 Η αντίδραση Negishi

Η χημική εξίσωση της αντίδρασης Negishi είναι:



Το M στον καταλύτη είναι Ni ή Pd, το X είναι αλογόνο ή τριφλικό, ενώ το R και R' συνήθως είναι αρυλ- ή αλλυλ-ομάδες. Ο μηχανισμός της αντίδρασης παρέχεται στο Σχήμα 6.^[8]



Σχήμα 6: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Negishi.

Η αντίδραση Negishi έχει βρει πολλές εφαρμογές στην φαρμακευτική χημεία. Για παράδειγμα, το Discodermolide είναι ένα αντικαρκινικό φάρμακο, που βρέθηκε για πρώτη φορά ως φυσικό προϊόν στη θάλασσα της Καραϊβικής και έχει συντεθεί σε εργαστηριακές συνθήκες με την βοήθεια της αντίδρασης Negishi και χρήση Pd(0).^[9] Η αντίδραση παρουσία του Pd ξεκινά γρήγορα, αφού επιταχύνει την αλληλεπίδραση των ατόμων.

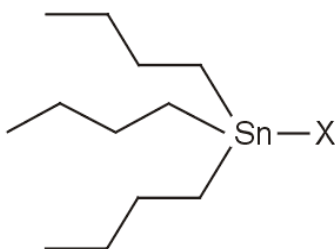
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΥΖΕΥΞΗΣ STILLE

3.1 Γενικά

Η κατάλυση οργανοηλεκτρονιόφιλων ενώσεων με μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης και ειδικά με οργανοκασσιτερικές ενώσεις είναι μια από τις πιο χρήσιμες και αποτελεσματικές αντιδράσεις για τον σχηματισμό ενώσεων C-C. Μια τέτοια αντίδραση είναι και η αντίδραση Stille.

Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις είναι τυπικές οργανομεταλλικές ενώσεις με ομοιοπολικό δεσμό άνθρακα-μετάλλου (Σχήμα 7).



Σχήμα 7: Δομή οργανοκασσιτερικής ένωσης.

Ο κασσίτερος στις ενώσεις του μπορεί να σχηματίζει μέχρι τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς με διάφορες ομάδες. Ο γενικός τύπος των οργανοκασσιτερικών ενώσεων είναι R_nSnX_{4-n} , ($n = 1 - 4$; όπου R = αλκύλιο ή αρύλιο, X = ανιόν, π.χ. αλογονοανιόν, ανιόν οργανικού οξέος, υδροξείδιο).

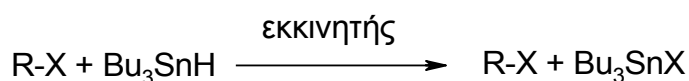
Σε αντίθεση με πολλές οργανομεταλλικές ενώσεις, ο δεσμός Sn-C είναι σταθερός σε υδατικό περιβάλλον, στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο και σε θερμοκρασίες μέχρι τους 200°C. Αντίθετα, η υπεριώδης ακτινοβολία, τα ισχυρά οξέα και τα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια διασπούν ταχύτατα τον δεσμό Sn-C, προκαλώντας σταδιακή αποδόμηση:



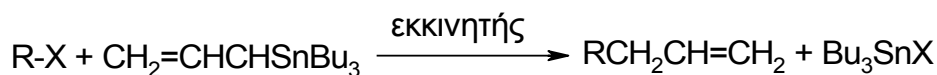
Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των οργανοκασσιτερικών ενώσεων εξαρτώνται από τον αριθμό και το είδος των οργανικών υποκαταστατών R. Η διαλυτότητά τους στο νερό είναι πολύ μικρή και προφανώς μειώνεται όσο αυξάνεται το μέγεθος και ο αριθμός των οργανικών υποκαταστατών R. Ακόμη, η διαλυτότητα επηρεάζεται σε μικρό όμως βαθμό από το ανιόν X και επίσης εξαρτάται από το pH, την παρουσία άλλων αλάτων και τη θερμοκρασία.^[10]

3.2 Ιστορική ανασκόπηση της αντίδρασης Stille ^[11]

Η ιστορία αυτής της αντίδρασης ξεκινάει κάπου στο 1960 όταν αναζωπυρώθηκε το ενδιαφέρον για την αναγωγή των οργανικών αλογονιδίων με χρήση υδριδίου του τριβουτυλοκασσιτέρου.^[12] Η αναγωγή του οργανικού αλογονιδίου με χρήση υδριδίου του τριβουτυλοκασσιτέρου παρέχεται από την παρακάτω αντίδραση.

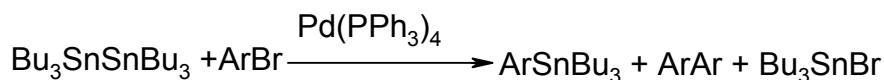


Το 1973, το υδρίδιο του τριβουτυλοκασσιτέρου (Bu_3SnH) αντικαταστήθηκε με αλλυλικό τριβουτυλοκασσίτερο ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SnBu}_3$) από τον Kosugi και διαπιστώθηκε ότι και στις δυο περιπτώσεις, στον μηχανισμό των αντιδράσεων σχηματίστηκαν ελεύθερες αλλυλικές ρίζες.^[13] Η χημική εξίσωση της αλλυλίωσης οργανικών αλογονιδίων με αλλυλτριβουτυλοκασσίτερο φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση

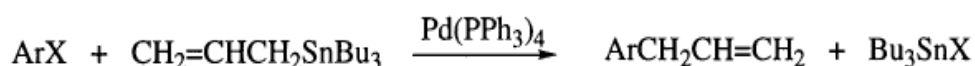
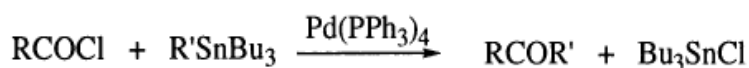
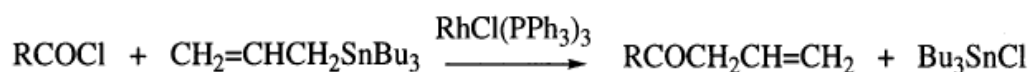


Η πρώτη αντίδραση οργανοκασσιτερικών ενώσεων με χρήση καταλύτη Pd, δημοσιεύθηκε το 1976 από την ομάδα του Eaborn.^[14] Στη συνέχεια, η αντίδραση αυτή έγινε μια γενική μέθοδος για την παρασκευή των οργανοκασσιτερικών ενώσεων.

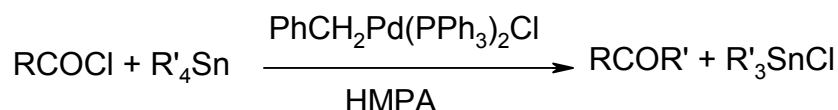
Η πρώτη αντίδραση των οργανοκασσιτερικών ενώσεων με καταλύτη Pd φαίνεται παρακάτω.



Το 1977 δημοσιεύθηκαν τρία άρθρα ^[15-17] στα οποία γινόταν αναφορά στην αντίδραση σχηματισμού ενώσεων με δεσμό C-C με την χρήση οργανοκασσιτερικών ενώσεων παρουσία μετάλλου ως καταλύτη. Οι αντιδράσεις αυτών των οργανοκασσιτερικών ενώσεων με χλωρίδια οξέων ή αρυλαλογονίδια προς σχηματισμό νέων ενώσεων με δεσμό C-C φαίνονται παρακάτω.



Το 1978 η ομάδα του Stille ανέφερε την σύνθεση κετονών χρησιμοποιώντας οργανοκασσιτερικές ενώσεις, παρουσία καταλύτη $\text{PhCH}_2\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}$, σε διαλύτη HMPA.^[18] Η παρασκευή κετόνης με χρήση αντίδρασης Stille έγινε ως εξής:

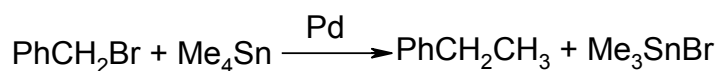


Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι αποδόσεις της αντίδρασης Stille με τη χρήση διαφορετικών αντιδρώντων κάθε φορά.

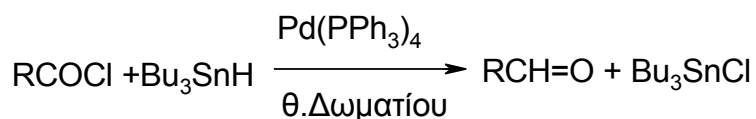
Πίνακας 1: Σύνθεση κετονών από RCOCl και R'₄Sn. [18]

@	R	R'	ΑΠΟΔΟΣΗ
1	Ph	Me	97.5 (89) ^c
2	Ph	Ph	85.7 ^c
3	Me	Ph	76.3
4	Ph	n-Bu	91.3
5	Ph	PhCH ₂	95.0
6	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Ph	84.7
7	4-CNC ₆ H ₄	Me	99.8
8	4-ClC ₆ H ₄	Me	97.6
9	4-BrC ₆ H ₄	Me	67.5 ^d
10	4-NO ₂ C ₆ H ₄	Me	98.7
11	2-NO ₂ C ₆ H ₄	Me	73.3
12	4-CHOC ₆ H ₄	Me	86.0 ^{c,e}
13	2-CH ₃ COOC ₆ H ₄	Me	95.5
14		Me	91.0
15	PhCH ₂ CH ₂ -	Me	99.5
16	CH ₂ =CH-	Me	93.3
17	<i>trans</i> -PhCH=CH-	Me	91.3 ^{c,f}
18	(CH ₃) ₃ C-	Me	82.2

Το 1979 η ίδια ομάδα ανέφερε την σύζευξη οργανοκασσιτερικών ενώσεων με αρυλαλογονίδια και βενζυλοαλογονίδια με τη χρήση καταλύτη παλλαδίου [19]. Η αντίδραση αυτή έγινε ως εξής:

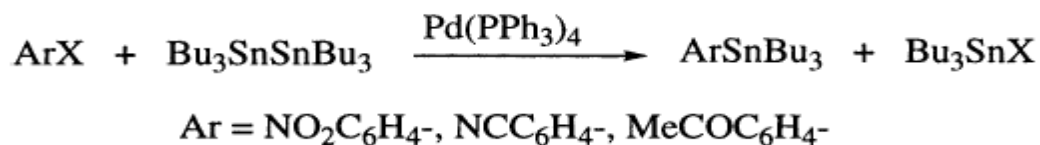


Το 1980 η ομάδα της Beletskaya ανέφερε την σύζευξη αρυλαλογονιδίων με οργανοκασσιτερικές ενώσεις [20]. Την ίδια χρονιά η ομάδα του Guibe ανέφερε την καταλυόμενη αντίδραση των ακυλαλογονιδίων με υδρίδιο του κασσιτέρου με χρήση καταλύτη παλλαδίου.[21] Η χημική εξίσωση αντίδρασης ακυλοαλογονιδίου με υδρίδιο του κασσιτέρου παρουσία παλλαδίου γίνεται ως εξής:

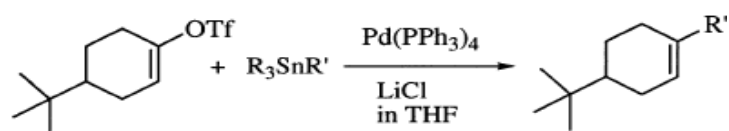


Πολλές ερευνητικές ομάδες παράλληλα με αυτές τις δημοσιεύσεις ασχολήθηκαν με την σύνθεση αρυλοτριβουτυλοκασσιτερικών ενώσεων, που στη

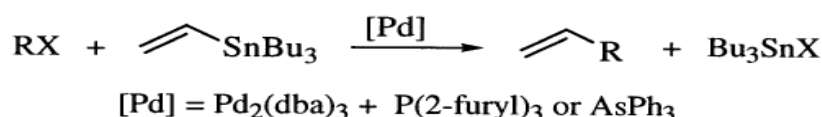
συνέχεια αποδείχθηκαν χρήσιμες για την γενικότερη παρασκευή ενώσεων κασσιτέρου. Μια από αυτές τις αντιδράσεις φαίνεται παρακάτω.



Το 1984 η ομάδα του Stille χρησιμοποίησε βινυλοτριφλικά παράγωγα, αντί για αλογονίδια.^[22] Τα τριφλικά χρησιμοποιούνται ευρέως στην οργανική σύνθεση επειδή είναι καλώς αποχωρούσες ομάδες:



Το 1988 η ομάδα του Farina ανέπτυξε νέους καταλύτες παλλαδίου, με υποκαταστάτες την τρι(2-φουρυλ)φωσφίνη και την τριφαινυλαρσίνη.^[23] Με τη χρήση αυτών των υποκαταστατών οι συνθήκες των καταλυτικών αντιδράσεων είναι πολύ πιο ήπιες, επιτρέποντας έτσι την σύνθεση ασταθών φυσικών προϊόντων. Η χημική εξίσωση της αντίδρασης Stille με χρήση καταλύτη Pd σε υποκαταστάτες P(2-furyl)_3 ή AsPh_3 είναι της μορφής:

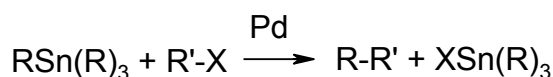


Στις μέρες μας, είναι εκτεταμένη η χρήση οργανοκασσιτερικών ενώσεων σε συνδυασμό με σύμπλοκα του παλλαδίου. Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα των οργανοκασσιτερικών ενώσεων είναι η τοξικότητά τους. Για την αποφυγή αυτού του μειονεκτήματος, έχουν αναπτυχθεί πολλαπλές τεχνικές, π.χ. η χρήση φθοριούχου κασσιτέρου^[24], κασσιτέρου δεσμευμένου σε πολυμερές^[25] και η χρήση μονοοργανοκασσιτερικών ενώσεων.^[26]

3.3 Διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης Stille

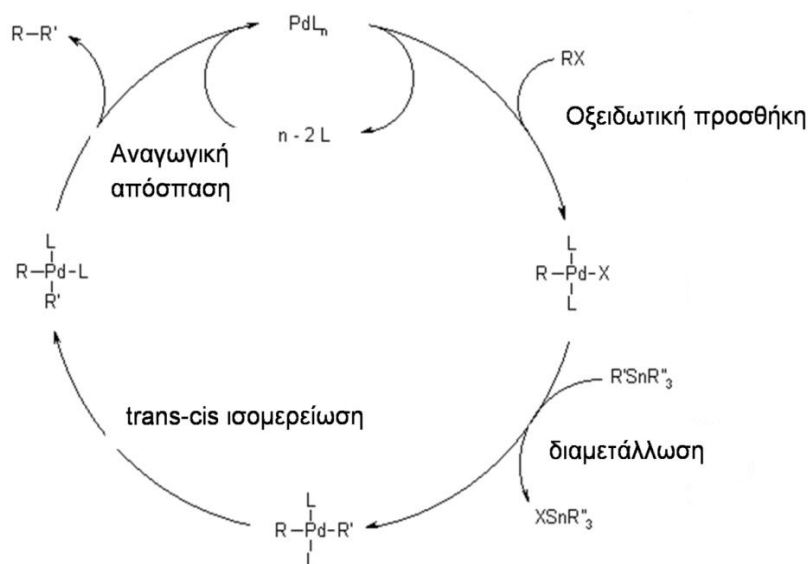
3.3.1 Εισαγωγή

Η αντίδραση Stille είναι μια οργανική αντίδραση στην οποία μια οργανοκασσιτερική ένωση αντιδρά με ένα αλογονίδιο.^[19] Συνήθεις εμπορικά διαθέσιμοι πρόδρομοι καταλύτες είναι οι $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$.



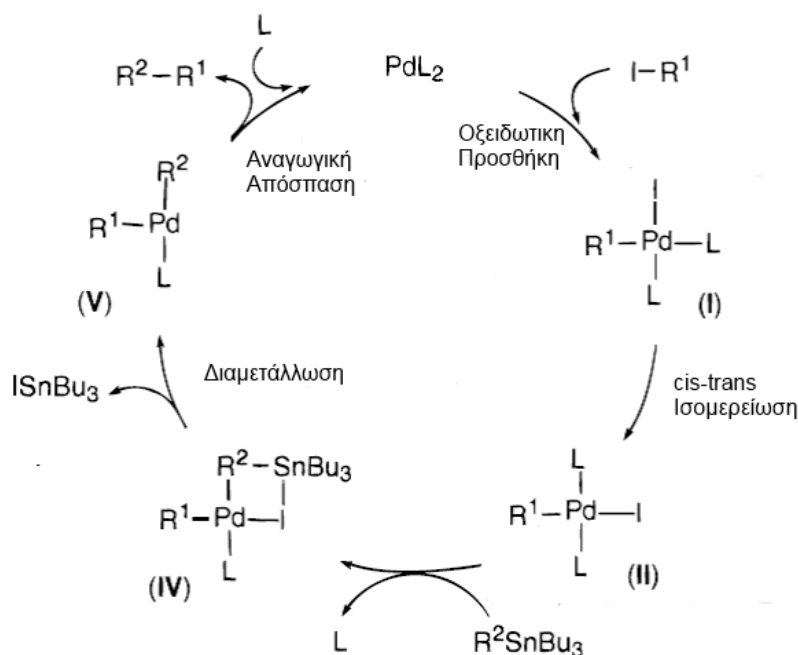
*R,R' = αρυλ, αλκυλ, βινυλ

Στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται ο μηχανισμός αυτής της αντίδρασης.



Σχήμα 8: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Stille.

Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι ο Espinet και οι συνεργάτες του ^[27], θεωρούν ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης αυτής λαμβάνει χώρα σύμφωνα με το Σχήμα 9. Συγκεκριμένα, το στάδιο της ισομερείωσης προηγείται του σταδίου της διαμετάλλωσης, και η ισομερείωση είναι $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$, και όχι το αντίθετο. Επίσης, το στάδιο της ισομερείωσης είναι γρήγορο και η αντίδραση αυτή αυτοκαταλύεται και από τα δύο ισομερή.



Σχήμα 9: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Stille σύμφωνα με τον Espinet.

Η αντίδραση σύζευξης Stille, σε σχέση με τις άλλες οργανοκασσιτερικές αντιδράσεις, είναι στερεοειδική, τοποεκλεκτική και δίνει εξαιρετικές αποδόσεις^[3]. Ένας από τους λόγους που η αντίδραση Stille είναι διαδεδομένη στην νεότερη οργανική σύνθεση, είναι το γεγονός ότι οι αλκυλοκασσιτερικές ενώσεις είναι σχετικά σταθερές στον ατμοσφαιρικό αέρα και την υγρασία, και ότι «ανέχονται» πολλές χαρακτηριστικές ομάδες.

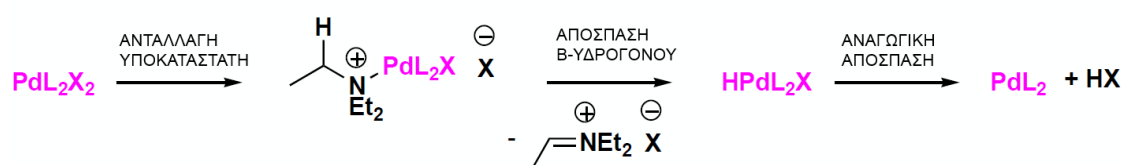
Αυτή η ιδιότητα οφείλεται κυρίως στην χαμηλή πολικότητα του δεσμού Sn-C. Το δεδομένο αυτό ξεχωρίζει την αντίδραση Stille από άλλες αντιδράσεις (π.χ. Kumanda, Negishi), που χρησιμοποιούν περισσότερο πολικά οργανομεταλλικά αντιδραστήρια (π.χ. Grignard, ενώσεις Zn). Η αντίδραση stille μοιάζει περισσότερο με εκείνες τις αντιδράσεις όπου χρησιμοποιούνται ενώσεις B (σύζευξη suzuki) ή ενώσεις Si (σύζευξη Hiyama).

Λόγω όμως της υψηλής τοξικότητας των οργανοκασσιτερικών ενώσεων, συχνά αυτές αντικαθίστανται από οργανοψευδαργυρικές και οργανοβορικές ενώσεις. Επίσης, η χαμηλή πολικότητα του δεσμού Sn-C κάνει τις οργανοκασσιτερικές ενώσεις να έχουν μικρή διαλυτότητα σε ορισμένους διαλύτες. Η αντίδραση Stille επιτρέπει πολλαπλό συνδυασμό αλογονιδίων και οργανοκασσιτερικών ενώσεων.

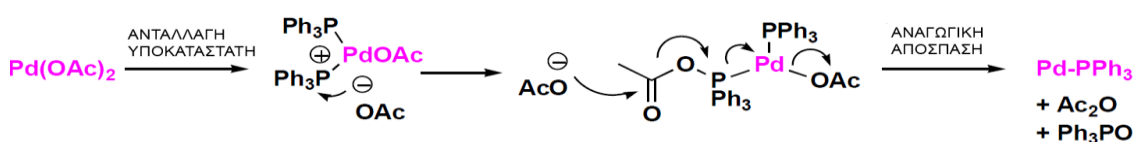
3.3.2 Αναγωγή Pd(II) σε Pd(0)

Ο σχηματισμός του Pd(0) μπορεί να πραγματοποιηθεί *in situ* με αναγωγή μίας πρόδρομης ένωσης του Pd(II), (π.χ. PdCl₂, Pd(OAc)₂ και Na₂[PdCl₄]) και μπορεί να επιτευχθεί με αμίνες, φωσφίνες, αλκένια και οργανομεταλλικές ενώσεις (π.χ. BuLi). Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες μέθοδοι αναγωγής του Pd(II) σε Pd(0) είναι οι ακόλουθες:

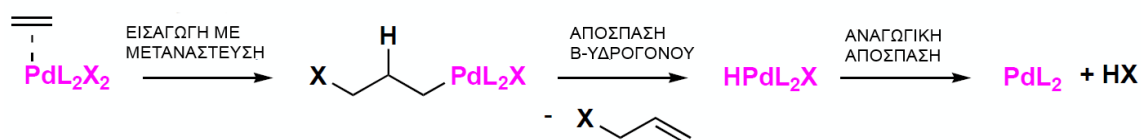
1) Αναγωγή με Et₃N



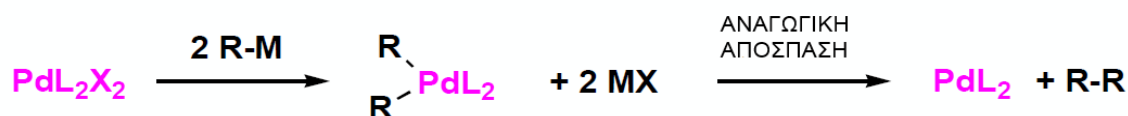
2) Αναγωγή με PPh₃



3) Αναγωγή με αιθυλένιο



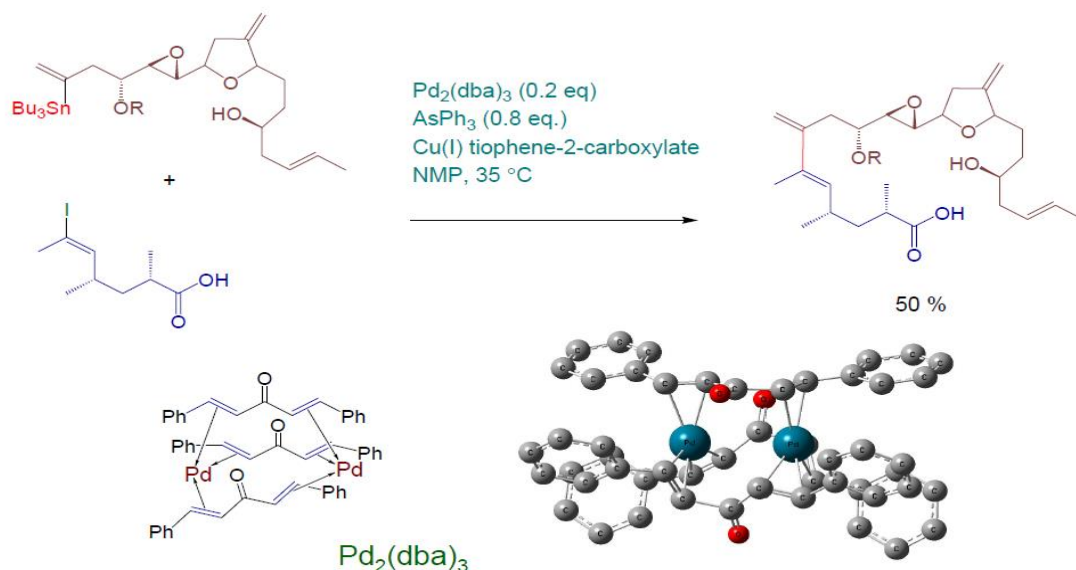
4) Αναγωγή με οργανομεταλλικές ενώσεις



3.3.3 Ανοχή σε χαρακτηριστικές ομάδες

Η επιτυχής διασταυρωτή σύζευξη παρουσία εποξειδίων, υδροξυλομάδων, καρβοξυλομάδων και διπλών δεσμών, δείχνει την ανταγωνιστικότητα και την ανοχή της αντίδρασης Stille σε κάποιες συνήθεις χαρακτηριστικές ομάδες. Αυτό φαίνεται

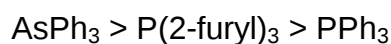
στο Σχήμα 10, όπου έχουμε απομονώσει ένα βήμα της ολικής σύνθεσης του (+)-Amphidinolide.^[28]



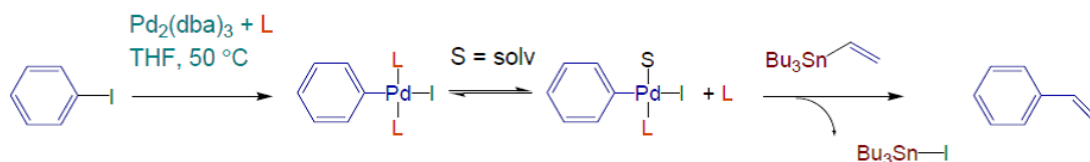
Σχήμα 10: Στάδιο της ολικής σύνθεσης του (+)-Amphidinolide με αντίδραση σύζευξης Stille.

3.3.4 Επίδραση υποκαταστατών

Με χρήση υποκαταστατών του Pd, που είναι πτωχοί σ-δότες, έχει παρατηρηθεί μεγάλη αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης κατά το σχήμα:

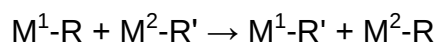


Κινητικές μελέτες υποστηρίζουν έναν μηχανισμό, που περιλαμβάνει ταχεία οξειδωτική προσθήκη ακολουθούμενη από την διαμετάλλωση, στάδιο που καθορίζει και την ταχύτητα και το οποίο μπορεί να περιλαμβάνει ανταλλαγή διαλύτη/υποκαταστάτη. Η διάσταση του L είναι περισσότερο ευνοϊκή για πτωχούς σ-δότες, π.χ. για $\text{L}=\text{AsPh}_3$, όπως φαίνεται στην παρακάτω αλληλουχία αντιδράσεων.^[28]



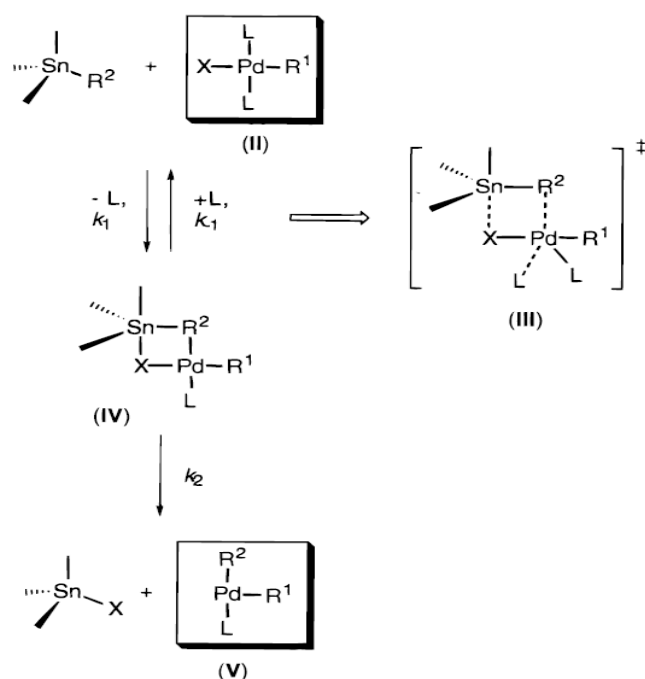
3.3.5 Διαμετάλλωση (transmetalation)

Με τον όρο διαμετάλλωση εννοούμε την μεταφορά ενός υποκαταστάτη από ένα μέταλλο σε ένα άλλο και έχει την γενική μορφή:



Ο μηχανισμός της διαμετάλλωσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες της αντίδρασης. Φαίνεται όμως, ότι στην διασταυρωτή σύζευξη Stille η διαμετάλλωση του Sn/Pd είναι το βραδύ στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης, ενώ τα στάδια της οξειδωτικής προσθήκης και της αναγωγικής απόσπασης είναι γρήγορα. Επομένως, τα δεδομένα αυτά ταιριάζουν στην υπόθεση ότι η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης ως προς το ηλεκτρονιόφιλο και πρώτης τάξης ως προς την οργανομεταλλική ένωση.

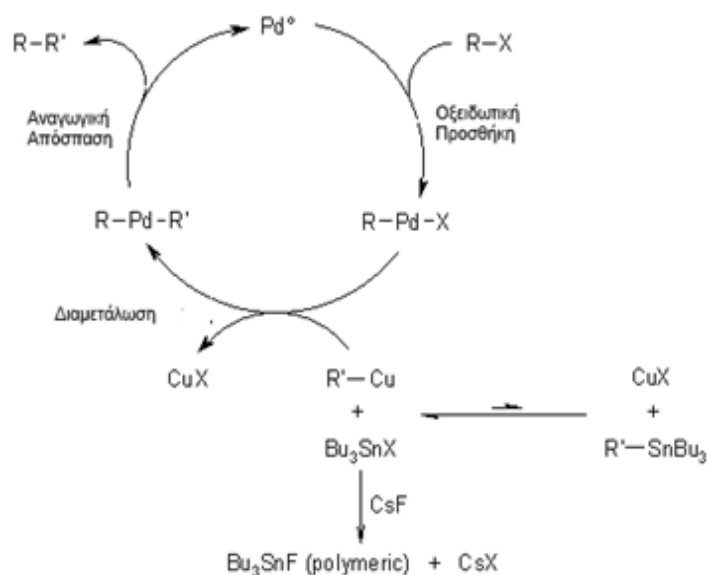
Στο Σχήμα 11 φαίνεται το στάδιο της διαμετάλλωσης, σύμφωνα με έναν μηχανισμό που πρότεινε ο Espinet και οι συνεργάτες του.^[27]



Σχήμα 11: Μηχανισμός του σταδίου διαμετάλλωσης στην αντίδραση Stille.

3.3.6 «Επίδραση Χαλκού» ("Copper Effect")

Ένα αξιοσημείωτο φαινόμενο στην σύζευξη Stille είναι η επίδραση της προσθήκης ενώσεων του Cu(I), οι οποίες επιταχύνουν την καταλυόμενη από PdL_4 σύζευξη με μεγάλη επιτυχία. Η "επίδραση χαλκού" πρωτομελετήθηκε από τους Farina και του Liebeskind^[29] και διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη του Cu(I) μπορεί να αυξήσει την ταχύτητα μιας αντίδρασης σε βαθμό $>10^2$ (Σχήμα 12).^[30]



Σχήμα 12: Επίδραση Cu(I) στην ταχύτητα αντίδρασης μιας σύζευξης Stille .

Επίσης, η αντίδραση μεταξύ ενός αρυλ- ή βινυλ-αλογονιδίου και μιας οργανοκασσιτερικής ένωσης, παρουσία καταλύτη Pd, μερικές φορές παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες οι οποίες ξεπερνιούνται με την προσθήκη Cu(I).^[30]

3.3.7 Παρατηρήσεις

Παραθέσαμε τους μηχανισμούς της αντίδρασης Stille, σύμφωνα με τον Stille και τον Espinet. Παρόλα αυτά, σε πολύ διαφορετικές συνθήκες, όπως με πολύ ογκώδεις ή χηλικούς υποκαταστάτες, ή απουσία αλογονιδίων από το σύστημα, ενδέχεται να ακολουθούνται άλλοι μηχανισμοί, ανταγωνιστικότεροι αυτών που παρουσιάσαμε. Έχει αναφερθεί μια περίπτωση όπου η οργανοκασσιτερική ένωση φαίνεται να αντιδρά άμεσα με το σύμπλοκο του $\text{Pd}(0)$ ^[31], ενώ μπορεί να έχουμε διατήρηση^[32] ή αναστροφή^[33] της διαμόρφωσης του ατόμου του C.

3.4 Εφαρμογές της αντίδρασης Stille στην οργανική σύνθεση ^[3]

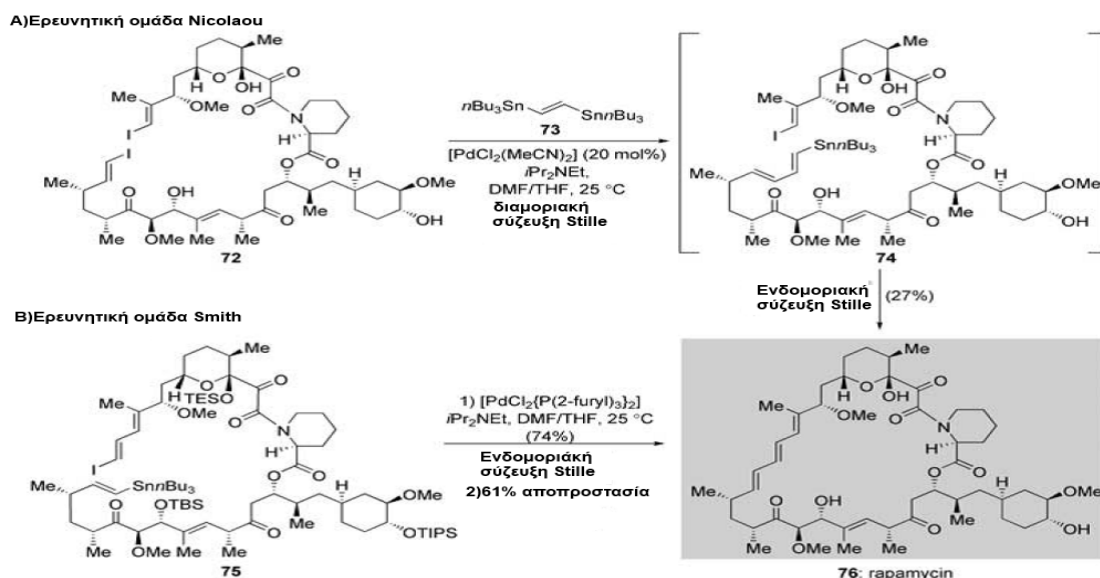
3.4.1 Σύνθεση Ραπαμυκίνης

Η Ραπαμυκίνη είναι ένα φυσικό προϊόν με ισχυρή αντιβιοτική και κυτταροτοξική δράση. Απομονώθηκε από το βακτήριο *Streptomyces hygroscopicus*, που βρέθηκε σε δείγμα εδάφους στα Νησιά του Πάσχα.

Η πρώτη ολική σύνθεση της εναντιομερικής της μορφής, όπως αυτή εμφανίζεται στην φύση, επετεύχθη από την ερευνητική ομάδα του Nicolaou, η οποία αρχικά συνέθεσε την ένωση **72** (Σχήμα 13) και στη συνέχεια η ένωση αυτή αντέδρασε με την οργανοκασσιτερική ένωση $\text{Bu}_3\text{SnCH=CHBu}_3\text{Sn}$ με καταλύτη $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ παρουσία N-N-διισοπροπυλοαιθυλαμίνης ($i\text{Pr}_2\text{NEt}$) σε διαλύτη DMF/THF και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε πρώτη φάση επετεύχθη μια διαμοριακή σύζευξη Stille, ενώ σε δεύτερη φάση μια ενδομοριακή σύζευξη Stille με απόδοση 27%.^[34]

Για την σύνθεση της ίδιας ένωσης η ερευνητική ομάδα του Smith σε κάποιο στάδιο της ολικής σύνθεσης χρησιμοποίησε μια ενδομοριακή σύζευξη Stille παρουσία καταλύτη Pd.^[35]

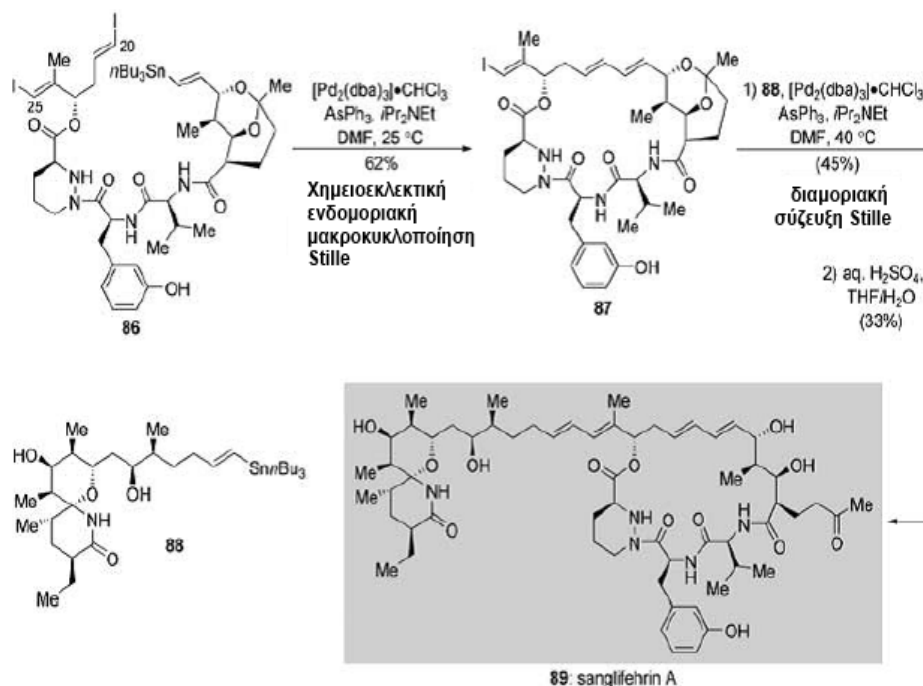
Στο Σχήμα 13 φαίνονται και οι δύο αυτές μέθοδοι σύνθεσης του αντιβιοτικού.



Σχήμα 13: Σύνθεση Rapamycin με δύο διαφορετικούς τρόπους από τις ερευνητικές ομάδες του Nicolaou (A) και του Smith (B).

3.4.2 Σύνθεση Sangliferin A

Η Sangliferin A είναι ένα χρήσιμο φάρμακο, που χρησιμοποιείται ως αναστολέας της απόρριψης του μεταμόσχευμένου οργάνου στο ανθρώπινο σώμα. Η ένωση αυτή συντετέθη εργαστηριακά από την ερευνητική ομάδα του Nicolaou όπως φαίνεται στο Σχήμα 14.^[36]



Σχήμα 14: Χημειοεκλεκτική ένδο- και διαμοριακή σύζευξη Stille στην σύνθεση της Sangliferin A.

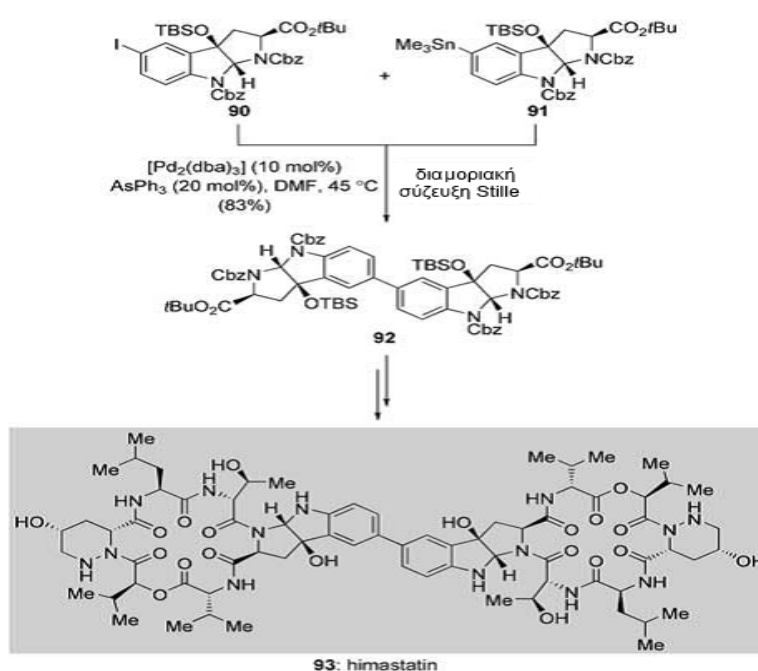
Στα τελευταία στάδια της σύνθεσης, η ένωση **86** (Σχήμα 14) αντιδρά με (15 mol%) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$, (60 mol%) AsPh_3 και $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ σε DMF σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σχηματίζεται η ένωση **87** (Σχήμα 14) χημειοεκλεκτικά με ενδομοριακή μακροκυκλοποίηση Stille, με απόδοση 62%. Στη συνέχεια η ένωση **87** (Σχήμα 14) μέσω διαμοριακής σύζευξης Stille αντιδρά με την ένωση **88** (Σχήμα 14) και παράγει το ζητούμενο φυσικό προϊόν (ένωση **89**).

3.4.3 Σύνθεση Himastatin

Η Himastatin έχει ισχυρές αντιβακτηριδιακές και αντικαρκινικές ιδιότητες. Για τη σύνθεσή της, ο Danishefsky χρησιμοποίησε μια ήπια διαμοριακή σύζευξη Stille

μεταξύ του αρυλοιωδιδίου **90** (Σχήμα 15) και της αρυλοοργανοκασσιτερικής ένωσης **91** (Σχήμα 15), παρουσία των $[Pd_2(dba)_3]$ και $AsPh_3$ σε θερμό DMF στους $45^\circ C$, όπου προκύπτει το ενδιάμεσο **92** (Σχήμα 15) με απόδοση 83%.^[37]

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι, αν και οι άρυλο ιωδιούχες, βρωμιούχες και τριφλικές ενώσεις είναι μακράν οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες ηλεκτρονιόφιλες ενώσεις στην διαμοριακή σύζευξη Stille, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την χρησιμοποίηση αντίστοιχα φθινοτέρων και πιο άμεσα διαθέσιμων (αλλά και πολύ λιγότερο δραστικών), αρυλοχλωριδίων.^[38]



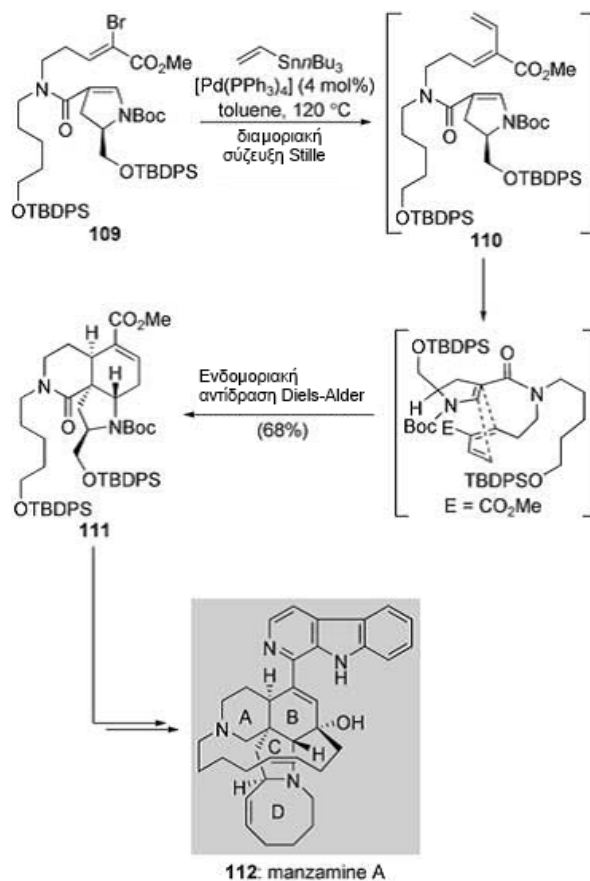
Σχήμα 15: Σχηματισμός ενός συνδέσμου άρυλ-άρυλ διαμέσω μιας διαμοριακής σύζευξης Stille στην ολική σύνθεση της Himastatin.

3.4.4 Σύνθεση Manzamine A

Η Manzamine A είναι μια αλκαλοειδή ένωση, που βρίσκεται σε σφουγγάρια στο βυθό της θάλασσας.

Ο Martin και οι συνεργάτες του συνέθεσαν την ένωση αυτή όπως φαίνεται στο Σχήμα 16. Η ένωση **109** (Σχήμα 16) αντιδρά με την οργανοκασσιτερική ένωση $CH_2=CHSn(n-Bu)_3$ παρουσία καταλύτη $[Pd(PPh_3)_4]$ σε τολουόλιο στους $120^\circ C$.

Σχηματίζεται η ένωση **110** (Σχήμα 16), η οποία στη συνέχεια υφίσταται ενδομοριακή αντίδραση Diels-Alder για να παράγει την ένωση **111** (Σχήμα 16) με απόδοση 68%, ως ένα μοναδικό στερεοϊσομερές, ενώ στη συνέχεια με μια σειρά αντιδράσεων παράγεται η Manzamine A.^[39]



Σχήμα 16: Χρήση αντίδρασης διαμοριακής σύζευξης Stille για την σύνθεση της Manzamine-A.

Αυτές οι περιπτώσεις που αναλύσαμε, καθώς και πολλές άλλες, δείχνουν την μεγάλη σημασία της αντίδρασης Stille στην οργανική σύνθεση. Αναμφίβολα, η αξία αυτής στην χημική βιομηχανία είναι πολύ μεγάλη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΚΑΤΑΛΥΣΗ

4.1 Είδη κατάλυσης

Οι καταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, με κριτήριο την φάση που βρίσκεται ο καταλύτης σε σχέση με τα αντιδρώντα, δηλαδή την ομογενή και την ετερογενή κατάλυση. Στην **ομογενή κατάλυση** ο καταλύτης και τα αντιδρώντα είναι στην ίδια φάση, συνήθως στην υγρή. Παράδειγμα ομογενούς κατάλυσης είναι η χρήση μεταλλοκαρβονυλίων του Rh και του Co στην υδροφορμιλίωση των ολεφινών. Τα πλεονεκτήματα της ομογενούς κατάλυσης είναι:

1. Υπάρχει καλή επαφή του καταλύτη με τα αντιδρώντα, επομένως χρησιμοποιούνται πιο ήπιες συνθήκες για να πετύχουμε ίδια ταχύτητα αντίδρασης με μια ετερογενή κατάλυση.
2. Επειδή έχουμε πληρέστερη γνώση των μηχανισμών της ομογενούς κατάλυσης, είναι συνήθως πιο απλό και γρήγορο να δουλεύουμε με ομογενή κατάλυση σε εργαστηριακό και κατόπιν σε βιομηχανικό επίπεδο.

Κύριο μειονέκτημα της ομογενούς κατάλυσης είναι ότι ο καταλύτης χρειάζεται να διαχωριστεί από τα προϊόντα μετά το τέλος της αντίδρασης. Ο διαχωρισμός αυτός πολλές φορές είναι δύσκολος και ενεργοβόρος και υπάρχει κίνδυνος μείωσης ή απώλειας της καταλυτικής ενεργότητας του καταλύτη κατά την διαδικασία της παραλαβής του.

Στην **ετερογενή κατάλυση** η φάση του καταλύτη είναι διαφορετική από αυτή των αντιδρώντων. Ο καταλύτης είναι συνήθως στην στερεά φάση, ενώ τα αντιδρώντα είναι υγρά ή αέρια. Στην ετερογενή κατάλυση τα μόρια των αντιδρώντων αντιδρούν με συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας του καταλύτη τα οποία ονομάζονται **ενεργά κέντρα**. Κάποιες φορές όμως τα μόρια των αντιδρώντων προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη, με αποτέλεσμα οι δεσμοί μεταξύ των μορίων των αντιδρώντων να εξασθενούν και να αυξάνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων στο χώρο, γύρω από την επιφάνεια του καταλύτη. Τα προσροφημένα

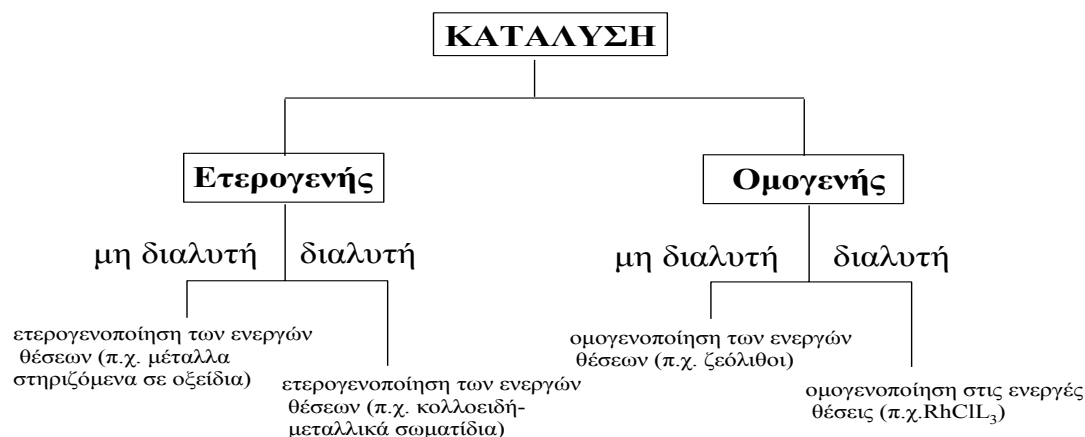
μόρια αντιδρούν μεταξύ τους και εκροφούνται από την επιφάνεια του διαλύτη με αποτέλεσμα τα ενεργά κέντρα να είναι διαθέσιμα ξανά.

Βασικό πλεονέκτημα της ετερογενούς κατάλυσης είναι ότι ο διαχωρισμός και η ανακύκλωση του καταλύτη είναι ευκολότερος, πράγμα που κάνει την ετερογενή κατάλυση πιο αποδοτική σε βιομηχανικές εφαρμογές. Κύριο μειονέκτημά της όμως είναι η σχετικά μικρή δραστική συγκέντρωση του καταλύτη, επειδή η αντίδραση λαμβάνει μέρος μόνο σε ένα τμήμα αυτού, δηλαδή στα ενεργά κέντρα.

4.2 Είδη κατάλυσης κατά Schwartz

Οι κλασσικοί ορισμοί της «ομογενούς» και «ετερογενούς» κατάλυσης στην ουσία ταυτίζονται με τους όρους «διαλυτή» και «μη διαλυτή» κατάλυση. Οι ορισμοί αυτοί όμως δεν αναφέρονται στην ομοιογένεια ή στην ετερογένεια των ενεργών κέντρων του καταλύτη. Ο Schwartz δίνει μια άλλη προσέγγιση στο θέμα, αφού εξισώνει το είδος του καταλύτη με τις ενεργές καταλυτικές θέσεις.^[40]

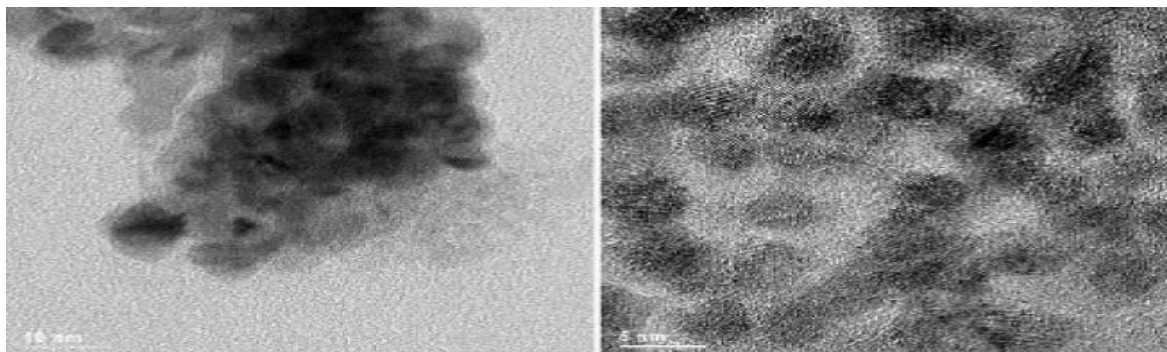
Σε αυτή την προσέγγιση ο ομογενής καταλύτης παρουσιάζει μια ομοιογένεια στις ενεργές καταλυτικές θέσεις του, ενώ ο ετερογενής καταλύτης έχει ένα πλήθος διαφορετικών ετερογενών ενεργών κέντρων (Σχήμα 17).



Σχήμα 17: Ορισμοί ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης σύμφωνα με τον Schwartz. Δίνεται έμφαση στην ομοιογενή ή στην ετερογενή φύση των ενεργών κέντρων του καταλύτη.

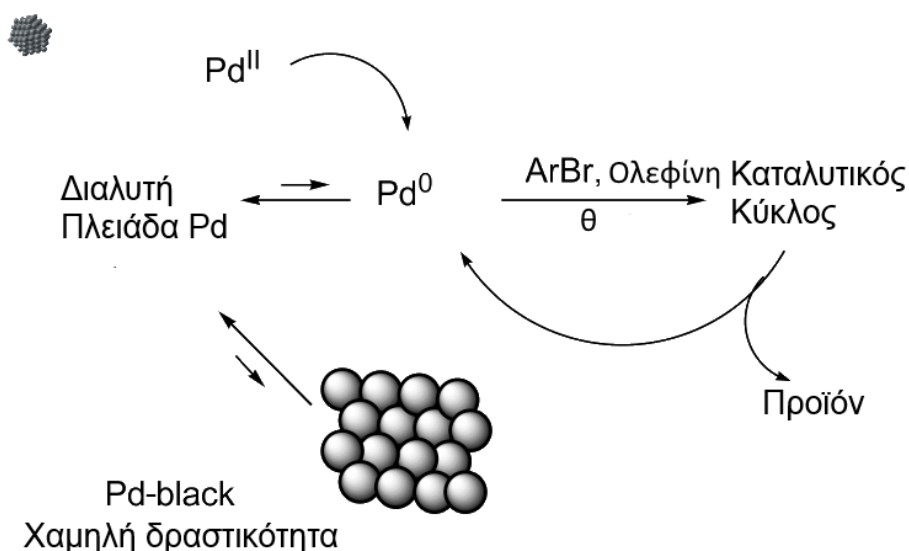
4.3 Αποφυγή απενεργοποίησης καταλύτη Παλλαδίου (Pd-black)

Στα ομογενή καταλυτικά συστήματα γενικότερα υπάρχει το μειονέκτημα της καταβύθισης με αποτέλεσμα την μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας. Όταν χρησιμοποιείται το Pd (διαλυτά νανοσωματίδια Pd) ως καταλύτης αυτή η μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας είναι γνωστή ως φαινόμενο Pd-black (Σχήμα 18).



Σχήμα 18: Σύγκριση μεταξύ εικόνων TEM νανοσωματιδίων Pd, που απομονώθηκαν μετά από αντίδραση Stille σε ιοντικό υγρό $[C_4py][Tf_2N]$ (αριστερά) και $[C_3CNpy]^+[Tf_2N]^-$ (δεξιά), όπου py =πυριδίνη και $Tf_2N = N(SO_2CF_3)_2$. Φαίνεται καθαρά ότι στην περίπτωση του πειράματος που περιγράφεται αριστερά, υπάρχει σχηματισμός Pd-black.

Η μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας σε αυτό το φαινόμενο φαίνεται ότι ακολουθεί ένα εξαιρετικά πολύπλοκο μηχανισμό, που είναι ακόμα υπό διερεύνηση. Οι Reetz και De Vries ανακαλύψαν ότι για την αντίδραση Heck παρουσία καταλύτη Pd, αν ο καταλύτης είναι σε χαμηλές συγκεντρώσεις εμποδίζει το σχηματισμό του Pd-black και διατηρεί όλο το μέταλλο διαθέσιμο για την κατάλυση.^[42] Ένα γενικό σχήμα, που προτάθηκε για την γενική πορεία αντίδρασης Heck με χαμηλές συγκεντρώσεις Pd απουσία υποκαταστατών, φαίνεται στο Σχήμα 19.



Σχήμα 19: Γενικό σχήμα για την άνευ υποκαταστάτη αντίδραση Heck σε χαμηλές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων καταλύτη παλλαδίου.

Για να αποφευχθεί η απενεργοποίηση του καταλύτη πρέπει τα κολλοειδή να σταθεροποιηθούν κινητικά έναντι της συσσωμάτωσης. Για να επιτευχθεί μια τέτοια σταθεροποίηση λοιπόν, πρέπει να υπάρχει η «**σταθεροποίηση φορτίου**» (π.χ. με την προσρόφηση ιόντων όπως αμμωνιακών αλάτων ^[42]) ή «**στερική σταθεροποίηση**» (π.χ. με την επιφανειακή προσρόφηση σε πολυμερή ^[43]) ή «**ηλεκτροστερική σταθεροποίηση**», που είναι ο συνδυασμός των δύο προηγούμενων.

Οι ενώσεις, που έχουν μια πολική κεφαλή ικανή να δημιουργήσει μια διπλή ηλεκτρική στοιβάδα και μια λιπόφιλη πλευρική αλυσίδα η οποία παρέχει στερική απώθηση, π.χ. το ζεύγος $(\text{Bu}_4\text{N}^+)/(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}^{9-})$ ^[44], συνήθως είναι τα ιόντα ή τα πολυμερή, που μπορούν να σταθεροποιούν κινητικά τα κολλοειδή εμποδίζοντας έτσι, ηλεκτροστατικά ή στερικά αντίστοιχα, την περαιτέρω συσσωμάτωση των σωματιδίων.

Τα διαλύματα που το μέταλλο είναι δεσμευμένο από πολυμερές είναι σταθερά γιατί εμποδίζεται η καταβύθιση τους. Το κόστος όμως αυτής της δέσμευσης είναι η μειωμένη καταλυτική δραστηριότητα του μετάλλου. Το πολυμερές πρέπει να είναι πολικό ή ιοντικό, έτσι ώστε να «τραβήξει» το ελεύθερο άλας, το οποίο προσκολλάται στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου.

Παράδειγμα χρήσης αμμωνιακών αλάτων για την σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων παλλαδίου, είναι αυτό του Reetz, όπου χρησιμοποιούνται τα άλατα $[(C_8H_{17})_4N]Br$ και $[(C_4H_9)_4N]Br$ για την σταθεροποίηση πλειάδων Pd και Pd/Ni, που συμμετέχουν στις αντιδράσεις Suzuki και Heck.^[45]

Παράδειγμα χρήσης πολυμερούς για την σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων Pd είναι αυτό που έκαναν οι Thompson και Pathak όπου χρησιμοποίησαν νανόσφαιρες πολυβινυλοπυριδίνης για την σταθεροποίηση του μετάλλου ^[46] ή αυτό της ομάδας του Antonietti, όπου χρησιμοποίησε συμπολυμερές πολυστυρενίου-πολυ(4-βινυλοπυριδίνης).^[47]

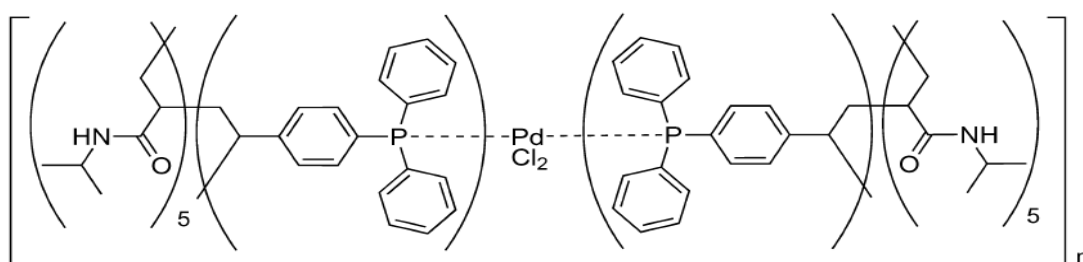
4.4 Κολλοειδή παλλαδίου σταθεροποιημένα σε πολυμερή

Η χρήση κολλοειδών ευγενών μετάλλων σταθεροποιημένων πάνω σε συνθετικά πολυμερή, και οι καταλυτικές τους ιδιότητες πρωτοαναφέρθηκαν από τους Rampino και Nord το 1941.^[48] Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν μία χαρακτηριστικά υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο και συνεπώς μεγάλα τμήματα των ατόμων του μετάλλου τα οποία εκτίθενται στις επιφάνειες είναι διαθέσιμα στα προς κατάλυση.

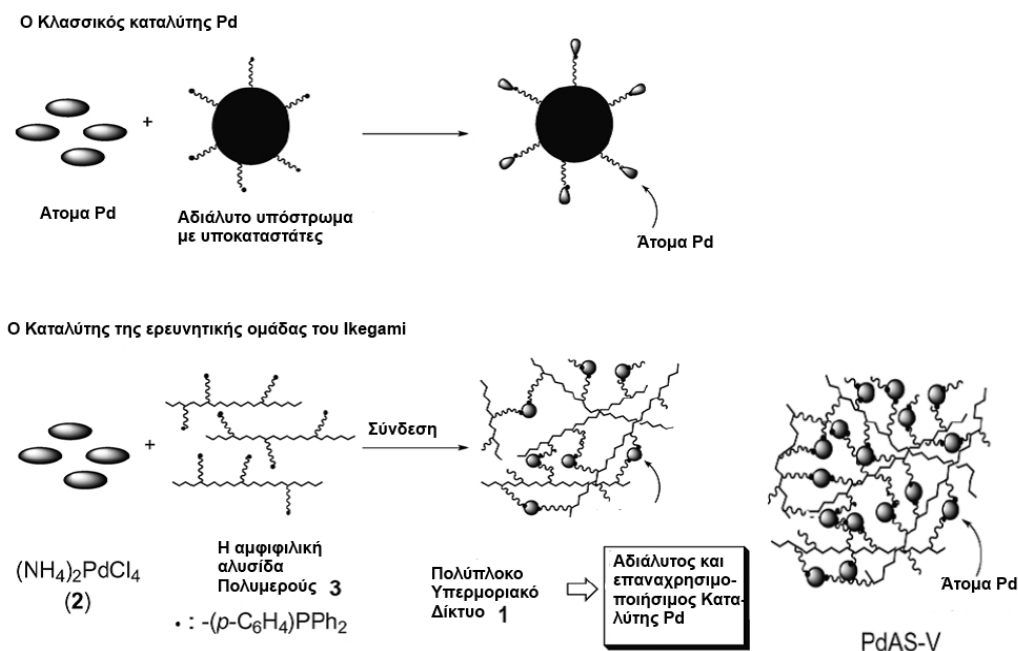
Τα τελευταία χρόνια, κολλοειδή νανοσωματίδια Pd όπου το μέγεθος τους είναι 2-8nm, αποτελούν αντικείμενο μελέτης λόγω της καταλυτικής τους δράσης σε αντιδράσεις σχηματισμού δεσμών C-C.^[49] Αντιδράσεις με χρήση νανοσωματιδίων Pd για τον σχηματισμό δεσμού C-C χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον στην οργανική σύνθεση, λόγω της αξιοσημείωτης χημειο-, τοπο- και στερεο- εκλεκτικότητας τους. Οι αντιδράσεις αυτές απαιτούν ήπιες συνθήκες και έχουν υψηλές αποδόσεις.

Εντούτοις, υπάρχει μια σειρά από μειονεκτήματα, όπως το σχετικά υψηλό κόστος των ενώσεων του Pd και η δυσκολία στην απομάκρυνση των παραπροϊόντων στην ομογενή κατάλυση, που συχνά περιπλέκει την εργασία για την απομόνωση του επιθυμητού προϊόντος.^[50-51] Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι ετερογενείς συγκαταλύτες, όπως ο C/γραφίτης ^[52] ή η Si/alumina ^[53] ή συστήματα πολυμερών ^[54], τα οποία έχουν αναπτυχθεί τις τελευταίες τρεις δεκαετίες με ποικίλο βαθμό επιτυχίας.

Έχουν αναφερθεί αρκετές περιπτώσεις όπου τα σωματίδια του παλλαδίου δεσμεύονται μέσω φωσφινών (π.χ. PPh_3) σε πολυμερή. Η ερευνητική ομάδα του Ikegami συνέθεσε την ένωση PdAS-V (Σχήμα 20), η οποία μέσω δικτύου αμφιφιλικών πολυμερών ενώνεται με το Pd (Σχήμα 21). Ο καταλύτης στερεάς φάσης PdAS-V χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση Heck. Η απόδοση για την ετερογενή αυτή αντίδραση Heck ήταν υψηλή, ενώ το PdAS-V έδειξε καλή σταθερότητα τόσο σε διαλύτη τολουόλιο, όσο και σε νερό.



Σχήμα 20: Ο καταλύτης PdAS-V μέσω της ομάδας PPh_3 ενώνεται με το Pd, καθώς και με ένα αμφιφιλικό πολυμερές.



Σχήμα 21: (Επάνω) Κλασσική μέθοδος παρασκευής καταλύτη Pd. (Κάτω) Τρόπος παρασκευής καταλύτη παλλαδίου συζευγμένο με αμφιφιλική αλυσίδα πολυμερούς, προτεινόμενη από την ερευνητική ομάδα του Ikegami. (Κάτω Δεξιά) Μοντέλο εργασίας του PdAS-V.

Το παραπάνω αποτελεί παράδειγμα της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης καταλύτη Pd στερεάς φάσης. Συγκρίνοντας τον ομογενή με τον ετερογενή καταλύτη Pd παρατηρούμε ότι παρόλο που ο ομογενής καταλύτης χρησιμοποιείται ευρέως στην οργανική σύνθεση, έχει το μειονέκτημα ότι η τέλεια απομάκρυνση του ακριβού Pd από ένα μίγμα αντιδράσεων είναι μια ενοχλητική και δύσκολη εργασία, η οποία πολλές φορές οδηγεί και σε μόλυνση του προϊόντος.

Η ανάκτηση όμως ενός ετερογενούς καταλύτη είναι μια εύκολη υπόθεση, που πραγματοποιείται με ένα απλό φιλτράρισμα και έχει παρατηρηθεί ότι η καταλυτική του ενεργότητα είναι γενικά χαμηλότερη από την αντίστοιχη του ομοιογενούς. Η ανάπτυξη επαναχρησιμοποιούμενου καταλύτη Pd σταθερής φάσης είναι ένα πολύ σπουδαίο αντικείμενο με πρόσφατες εφαρμογές στην οργανική χημεία ^[56] και στην βιομηχανική διεργασία.^[57]

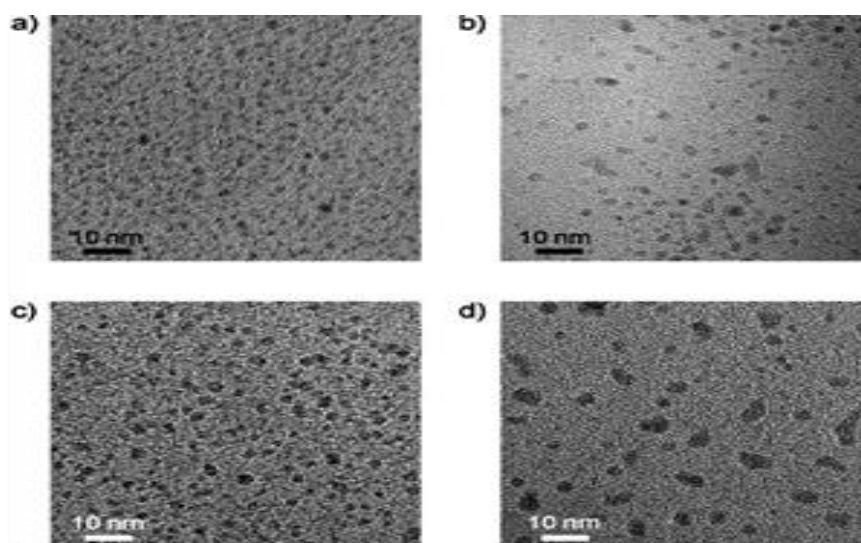
4.5 Χρήση πεπτιδίων για αντιδράσεις σύζευξης δεσμών C-C.

Οι κλασσικοί ομογενείς και ετερογενείς καταλύτες, που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα παράγουν τοξικά απόβλητα, τα οποία χρήζουν ειδικής μεταχείρισης. Πολλές φορές απαιτείται για την ενεργοποίηση της αντίδρασης μεγάλο ποσό θερμότητας. Τα δύο αυτά μειονεκτήματα προκαλούν περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Επομένως μία προφανής λύση των προβλημάτων, που προκαλούν οι καταλύτες, είναι ένα υδατικό σύστημα, που η αντίδραση λαμβάνει μέρος σε θερμοκρασία δωματίου και χαμηλές συγκεντρώσεις καταλύτη.

Ένα πεδίο, που θα μπορούσε να βρει εφαρμογή η «πράσινη» κατάλυση, είναι οι αντιδράσεις σχηματισμού δεσμών C-C. Τέτοιες αντιδράσεις έχουν αναπτυχθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια, όπως οι αντιδράσεις Stille, Suzuki και Heck, που χρησιμοποιούν καταλύτες παλλαδίου, παρόμοιας μορφολογίας. Αυτού του είδους οι αντιδράσεις περιέχουν καταλύτη Pd(0) ή Pd(II), που ανάγεται *in situ*. Οι αντιδράσεις αυτές όμως απαιτούν σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (70-100°C) και οργανικούς διαλύτες (π.χ. τολουόλιο).

Ο Knecht και οι συνεργάτες του συνέθεσαν βιομιμικά καταλύτες Pd ενεργοποιημένους πάνω σε πεπτίδια, που χρησιμοποιήθηκαν στην αντίδραση

Stille.^[58-59] Η σύνθεση των καταλυτών διεξάχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, με διαλύτη νερό και μετρήθηκαν οι αποδόσεις των προϊόντων μετά από 24 ώρες, όπου οι συγκεντρώσεις του καταλύτη ήταν μικρότερες από 0.0005 mol%. Συγκεκριμένα, συνέθεσαν τέσσερα πεπτίδια (Pd4, A6, A11, A6,11) καθένα από τα οποία είχε μια αλληλουχία 12 αμινοξέων. Το μέγεθος των ενεργοποιημένων με πεπτίδιο νανοσωματιδίων παλλαδίου ήταν από 1,9 nm έως 3,7nm (Πίνακας 2). Τα μεγέθη των νανοσωματιδίων μετρήθηκαν με τη μικροσκοπική τεχνική TEM (Σχήμα 22).

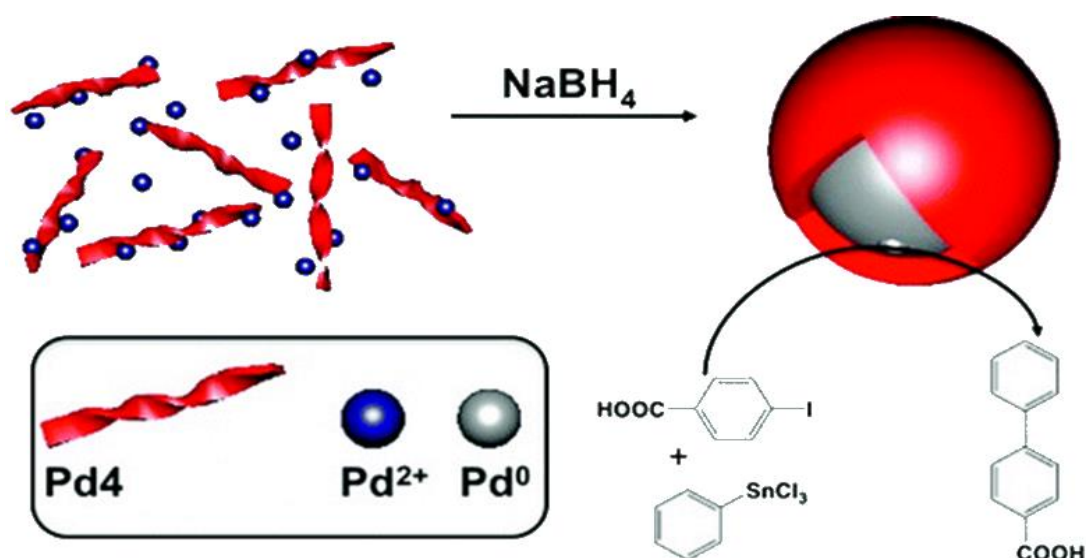


Σχήμα 22: TEM εικόνες των νανοσωματιδίων του Pd, που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τα a) Pd4, b) A6, c) A11, d) A6,11 πεπτίδια.

Πίνακας 2: Πεπτίδια, που χρησιμοποίησαν ο Knecht και οι συνεργάτες του για να αντιδράσουν με παλλάδιο.

Πεπτίδιο	Αλληλουχία Αμινοξέων	Μέγεθος Νανοσωματιδίων (nm)
Pd4	TSNAVHPTLRHL	1.9±0.3
A6	TSNAVAPTLRHL	2.2±0.4
A11	TSNAVHPTLRAL	2.4±0.5
A6,11	TSNAVAPTLRAL	3.7±0.9

Στο Σχήμα 23 παρουσιάζεται η ένωση των πεπτιδίων με το Pd, που έχει ως αποτέλεσμα την σύνθεση του καταλύτη, που χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση Stille. Για την αναγωγή του Pd(II) σε Pd(0) χρησιμοποιήθηκε το NaBH₄.^[58]



Σχήμα 23: Χρήση πεπτιδίου ενεργοποιημένων νανοσωματιδίων παλλαδίου για χρήση ως καταλύτη σε αντίδραση Stille.

Στην εργασία αυτή έγινε επιλεκτική αντικατάσταση υπολειμμάτων ιστιδίνης(H) με αλανίνη(A). Συγκεκριμένα στο πεπτίδιο A6 έγινε αντικατάσταση της H από A στη θέση 6 της αλληλουχίας. Στο A11 πεπτίδιο έγινε αντικατάσταση της H από A στη θέση 11, ενώ στο πεπτίδιο A6,11, έγινε αντικατάσταση στις θέσεις 6 και 11. Επομένως, οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι, αναμφίβολα η ιστιδίνη συμβάλλει στην αύξηση μεγέθους του νανοσωματιδίου.

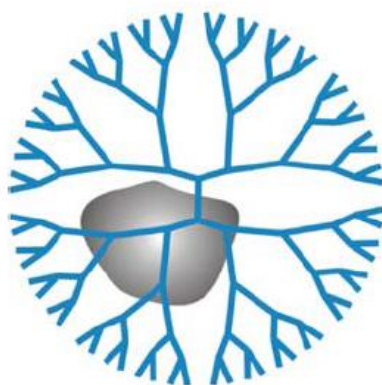
Έτσι, νανοσωματίδια στατιστικά ισοδύναμου μεγέθους παρασκευάστηκαν παρόλη την αντικατάσταση ενός ή περισσότερων αμινοξέων, γεγονός που σημαίνει ότι τα πεπτίδια είναι δεσμευμένα στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων με διαφορετικούς προσανατολισμούς.

4.6 Νανομεταλλικά ενσωματωμένα δενδριμερή στην σύζευξη Stille

Τα δενδριμερή (dendrimers) είναι τρισδιάστατα πολυμερή, τα οποία συνετέθησαν για πρώτη φορά το 1978 από τον Buchleier.^[60] Από τότε υπήρξε αυξημένο ενδιαφέρον για την σύνθεση και την ανάπτυξη νέων δενδριμερών, τα οποία έχουν βρει μεγάλη εφαρμογή στην κατάλυση ^[61], στην μεταφορά φαρμάκων ^[62] και στην μοριακή αναγνώριση.^[63]

Μεταξύ των εν δυνάμει εφαρμογών τους είναι και η κατάλυση, που επειδή είναι σχετικά εύκολο να μεταβληθεί η δομή τους, το μέγεθος και η διαμόρφωση των καταλυτικά ενεργών θέσεων ^[61] έχει γίνει πρωτεύων θέμα έρευνας. Τα δενδριμερή μπορούν να συνδυάσουν τα πλεονεκτήματα της ετερογενούς και ομοιογενούς κατάλυσης ^[64] άρα αποτελούν μια επαναστατική μέθοδο στην κατάλυση.

Τα νανοσωματίδια μετάλλων (π.χ. Pd) ενσωματώνονται μέσα σε ένα δενδριμερές (DEMNs=Dendrimers Encapsulated Metal Nanoparticles), όπως φαίνεται στο Σχήμα 24. ^[65]



Σχήμα 24: DEMNs (Μεταλλικά νανοσωματίδια ενσωματωμένα σε δενδριμερές).

Δυο από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα δενδριμερή είναι η πολυ(αμιδοαμίνη) (PAMAM) και η πολυ-προπυλεν-ιμίνη (PPI). Η ερευνητική ομάδα του Crooks χρησιμοποίησε νανοσωματίδια Pd ενσωματωμένα μέσα σε δενδριμερές PAMAM ως καταλύτη για σύζευξη Stille μεταξύ αρυλαλογονιδίων και οργανοκασσιτερικών ενώσεων.^[66] Διαλύτης ήταν το νερό και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε

θερμοκρασία δωματίου. Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Τα DEMNs μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αντιδράσεις σύζευξης προς σχηματισμό δεσμών C-C, όπως τις αντιδράσεις Heck^[67], Suzuki^[68] και Stille.
2. Τα DEMNs καταλύουν την αντίδραση Stille κάτω από ήπιες συνθήκες και σε διαλύτη νερό, κάτι το οποίο μειώνει την πιθανότητα σχηματισμού παραπροϊόντων.
3. Η αντίδραση πραγματοποιείται με πολύ καλή απόδοση, στις περισσότερες εκ των περιπτώσεων.

Κάποιες από τις ιδιαίτερες ιδιότητες των DEMNs, είναι ότι:

1. Η διαλυτότητα ελέγχεται ανάλογα με την χημική σύνθεση της επιφάνειας του δενδριμερούς. Με αυτό τον τρόπο οι αντιδράσεις μπορεί να πραγματοποιηθούν σε πράσινους διαλύτες, π.χ. το νερό και το υπερκρίσιμο CO₂.^[65]
2. Τα σωματίδια είναι ενσωματωμένα μέσα στα δενδριμερή και δεν απαιτούνται πρόσθετοι υποκαταστάτες για σταθεροποίηση.^[65]
3. Το μικρό τους μέγεθος σημαίνει ότι έχουν υψηλή αναλογία επιφανειακού εμβαδού προς όγκο με αποτέλεσμα αντιδράσεις υψηλών αποδόσεων.

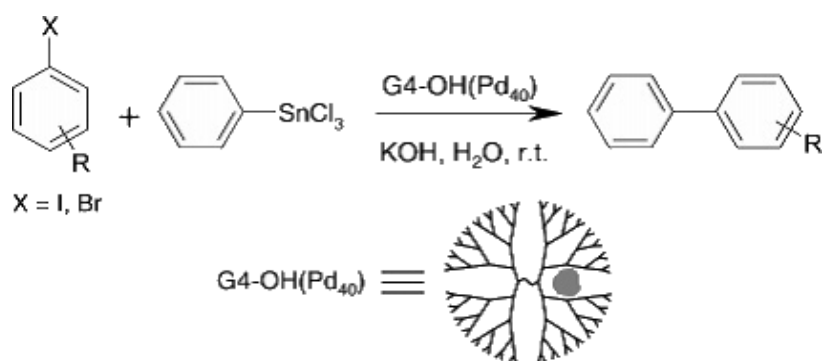
Γενικά οι κλασσικές συνθήκες για την επίτευξη της αντίδρασης Stille είναι:

- Χρήση αντιδράσεων υψηλών θερμοκρασιών (70°-120°C).
- Οργανικοί διαλύτες (π.χ. τολουόλιο).
- Ένα Pd(0) σύμπλοκο ή ένα Pd(II) άλας το οποίο ανάγεται in situ σε Pd(0) και ένας υποκαταστάτης φωσφίνης για την σταθεροποίηση του Pd(0) συμπλόκου.

Όμως μέσω των DEMNs έχει πραγματοποιηθεί αντίδραση Stille ταυτόχρονα σε υδατικό διάλυμα και σε θερμοκρασία δωματίου.^[66] Αυτό είναι πολύ σημαντικό, δεδομένου ότι έχουν αναφερθεί κάποιες περιπτώσεις αντίδρασης Stille σε υδατικό διάλυμα^[69] ή σε θερμοκρασία δωματίου.^[70] Η ταυτόχρονη συνύπαρξη αυτών των δύο παραμέτρων είναι μια πρόκληση.

Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το δενδριμερές (G4-OH(Pd²⁺)₄₀), όπου παρουσία NaBH₄ ανάχθηκε σε (G4-OH(Pd₄₀)). Οι συνθήκες του πειράματος ήταν

$\theta=23^{\circ}\text{C}$, διαλύτης νερό και χρήση μικρής ποσότητας καταλύτη Pd. Η πραγματοποιηθείσα αντίδραση παρουσιάζεται στο Σχήμα 25 ενώ ο Πίνακας 3 δείχνει τις αποδόσεις των αντιδράσεων, που μελετήθηκαν.



Σχήμα 25: Χρήση DEMNs για αντίδραση σύζευξης Stille.^[66]

Πίνακας 3: Αποδόσεις για την αντίδραση Stille υπολογισμένες με $^1\text{H-NMR}$ και GC-MS.^[66]

@	Ar-X	ΑΠΟΔΟΣΗ ΜΕ NMR (%)	ΑΠΟΔΟΣΗ ΜΕ GC-MS (%)	@	Ar-X	ΑΠΟΔΟΣΗ ΜΕ NMR (%)	ΑΠΟΔΟΣΗ ΜΕ GC-MS (%)
1		100	100	7		80	73 (26) ^a
2		100	100	8		75	77 (21) ^a
3		10	14	9		71	69 (10) ^a
4		0 ^b	0 ^b	10		100	100
5		100	100	11		79	76 (5) ^a
6		0	0				

4.7 Νανοσωματίδια Pd σε ιοντικά υγρά.

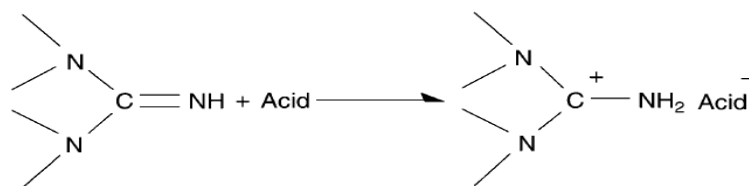
Γενικά, ένα ιοντικό υγρό (IL=Ionic Liquid) αποτελείται μόνο από ιόντα. Εντούτοις, για να επιτευχθεί η διάκριση από τον κλασσικό ορισμό του «τήγματος άλατος», πρέπει να τονιστεί ότι ένα τήγμα άλατος αναφέρεται σε ενώσεις με υψηλό σημείο τήξης και ιξώδες, ενώ το IL είναι ένα τήγμα άλατος σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100°C), που έχει σχετικά χαμηλό ιξώδες.

Η ανάπτυξη των ιοντικών υγρών ξεκινάει από το 1914, όπου έγινε προσπάθεια για την σύνθεση του νιτρικού αιθυλαμμωνίου ^[71], αλλά η πρώτη φορά που τα ιοντικά υγρά παίρνουν μέρος ως καταλύτες στην οργανική σύνθεση εμφανίστηκε στα τέλη του 1980, όπου όξινα ιοντικά υγρά με χλωροαργιλικά ιόντα επέδρασαν καταλυτικά σε αντίδραση Friedel-Crafts.^[72]

Τα ιοντικά υγρά είναι ελκυστικοί και περιβαλλοντολογικά αποδεκτοί διαλύτες που έχουν πολύ χαμηλή τάση ατμών και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αντικατάσταση πτητικών οργανικών διαλυτών.^[73] Είναι καλοί διαλύτες για ένα ευρύ φάσμα ανόργανων, οργανικών και πολυμερικών μορίων, και έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως διαλύτες σε αρκετές αντιδράσεις.^[73-74]

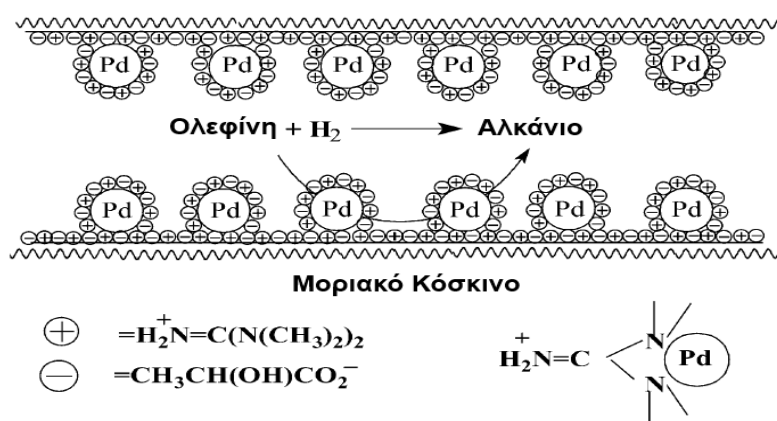
Γενικά, τα σωματίδια Pd συνδεδεμένα με ιοντικά υγρά έχουν ευρεία χρήση στη σύνθεση λόγω της απομόνωσης των υψηλά τοξικών διαλυτών, της ευκολίας τους στην χρήση και της βέλτιστης δυνατότητας ανακύκλωσης τους.^[75] Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι τα ιοντικά υγρά επηρεάζουν την φύση των καταλυτικά ενεργών θέσεων ^[76] Κάποια παραδείγματα χρήσης ILs προς σχηματισμό δεσμών C-C περιγράφονται παρακάτω.

Η ομάδα του Han διεξήγαγε την καταλυτική αντίδραση υδρογόνωσης ολεφινών προς αλκάνια όπου μια λεπτή στρώση του IL είναι συνδεδεμένη με την επιφάνεια ενός μοριακού κόσκινου και τα σωματίδια του Pd δεν έρχονται σε άμεση επαφή με το μοριακό κόσκινο. Όμως, μπορούν ακόμα να αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια τους (Σχήμα 26).^[77]



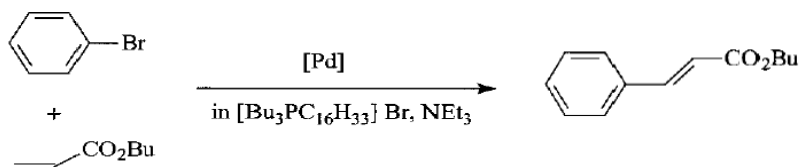
Σχήμα 26: Σύνθεση του TMGL ιοντικού υγρού.

Τα IL αλληλεπιδρούν εντόνως τόσο με τα νανοσωματίδια Pd όσο και με τα μοριακά κόσκινα (Σχήμα 27).^[77] Επομένως, τα ILs, τα νανοσωματίδια Pd και τα μοριακά κόσκινα, επιδεικνύουν μια αξιοσημείωτη συνεργιστική αλληλεπίδραση.



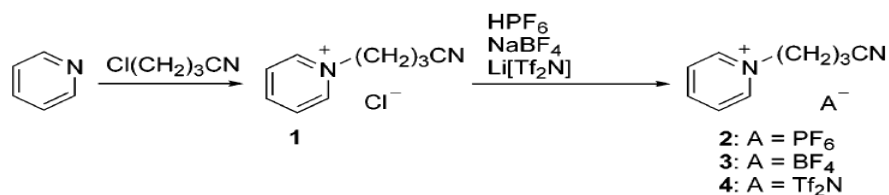
Σχήμα 27: Αναπαράσταση ακινητοποίησης νανοσωματιδίων παλλαδίου στην επιφάνεια ενός μοριακού κόσκινου με στρώση ιοντικού υγρού.

Η ερευνητική ομάδα του Kaufmann περιέγραψε για πρώτη φορά το 1996 την χρήση ILs για την καταλυόμενη με Pd αντίδραση Heck. Χρησιμοποίησε τηγμένα τετρααλκυλο-αμμωνιακά και φωσφωνικά άλατα βρωμιδίων (Σχήμα 28).^[78]



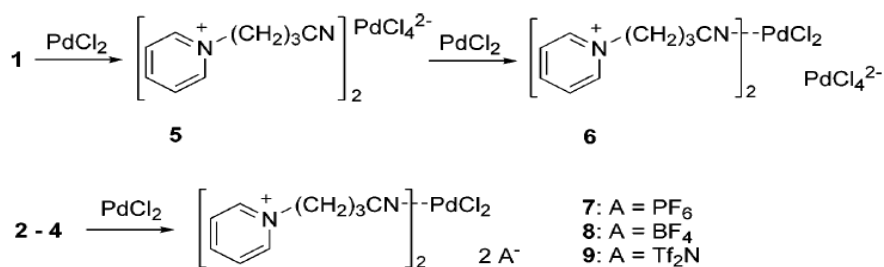
Σχήμα 28: Χρήση ILs για την παλλάδιο καταλυόμενη αντίδραση Heck.

Η ερευνητική ομάδα του Dyson ασχολήθηκε με την καταλυτική δράση συμπλόκων Pd ακινητοποιημένων σε νίτριλο ενεργοποιημένα IL και εξέτασε την δράση τους στις αντιδράσεις σύζευξης Suzuki και Stille. Συγκεκριμένα, συνέθεσε μια σειρά από νίτριλο ενεργοποιημένα υγρά βασισμένα στο N-βουτυλονίτριλο-πυριδινικό κατιόν $[C_3CNpy]^+$. Η γενική συνθετική διαδρομή, που οδηγεί στον σχηματισμό αυτών των IL φαίνεται στο (Σχήμα 29).^[42]



Σχήμα 29: Σύνθεση νίτριλο ενεργοποιημένων ιοντικών υγρών.

Στη συνέχεια, τα ιοντικά υγρά ενώνονται με το μέταλλο του Pd (Σχήμα 30).



Σχήμα 30: Σύνθεση συμπλόκων παλλαδίου με ILs.

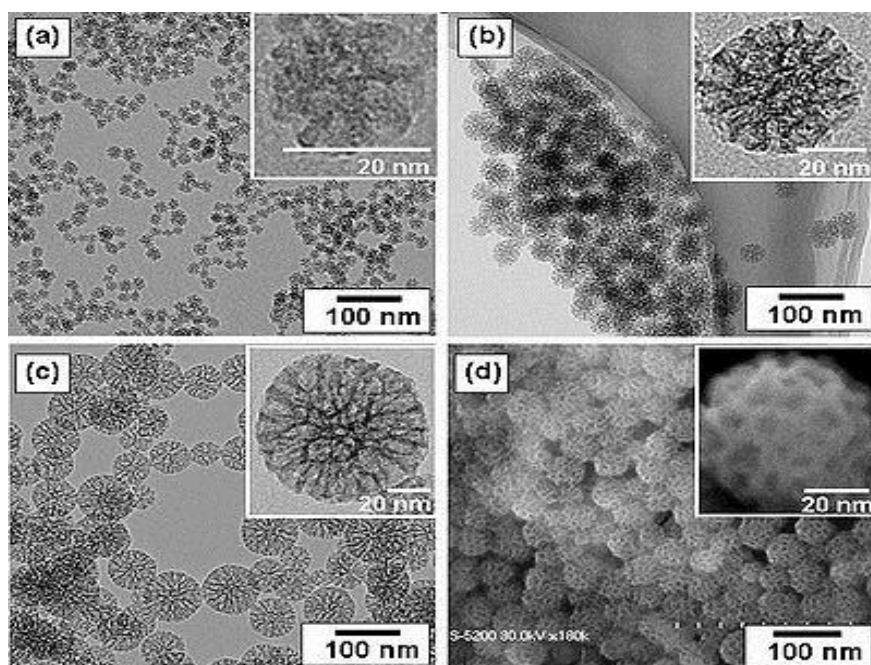
Το 2005, η ερευνητική ομάδα του Calo πραγματοποίησε διασταυρωτές συζεύξεις Suzuki και Stille αρυλοβρωμιδίων και χλωριδίων, παρουσία καταλύτη Pd σε τεταρτοταγή διαλύτη αμμωνιακού άλατος, κάτω από ήπιες συνθήκες και με ανακύκλωση του καταλύτη.^[79]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

5.1 Γενικά

Τα νανοσωματίδια μπορούν γενικά να οριστούν ως αντικείμενα των οποίων οι τρεις διαστάσεις στον χώρο περιορίζονται σε λιγότερο από 100nm, κατατάσσοντας τα σε κλίμακα μεγέθους ανάμεσα στην μοριακή κατάσταση και την κατάσταση των ογκωδών υλικών (Σχήμα 31).^[80]



Σχήμα 31:TEM (a, b, c) εικόνες νανοσωματιδίων silica με μέση εξωτερική διάμετρο (a)20nm,(b)45nm,(c)80nm.SEM(d)εικόνα η οποία αντιστοιχεί στο (b). Τα ένθετα εικονίδια είναι υψηλή μεγέθυνση του σωματιδίου της silica.

Τόσο οι φυσικές όσο και οι χημικές τους ιδιότητες διαφέρουν από εκείνες των ογκωδών συσσωμάτων των μεταλλικών κέντρων.^[81] Η μεταβολή στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων σε σχέση με τα ογκώδη μέταλλα ονομάζεται φαινόμενο κβαντικού μεγέθους.^[82]

Τα νανοσωματίδια των μετάλλων είναι εκείνα που συγκεντρώνουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον και συναντώνται ήδη από τον μεσαίωνα. Πιο συγκεκριμένα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων έχουν βρεθεί σε βιτρό εκκλησιών εκείνης της περιόδου.

Ο όρος νανοεπιστήμη αναφέρεται σε επιστήμες οι οποίες μελετούν φαινόμενα στην κλίμακα αυτή. Αν και το πεδίο της νανοτεχνολογίας δεν είναι πολλές δεκαετίες που έχει αρχίσει να αναπτύσσεται ουσιαστικά, οι δυνατότητες του είχαν αρχίσει να γίνονται εμφανής από το 1959, που ο φυσικός Richard Feynman, σε μια διάλεξη με θέμα **"There is Plenty of Room at the Bottom"** ^[83], αναφέρθηκε στα μεγάλα περιθώρια που αφήνουν οι νόμοι της φύσης για τον έλεγχο της ύλης σε ατομικό επίπεδο. Σήμερα τα νανοσωματίδια βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς επιστημονικούς κλάδους, όπως στην Χημεία, στην Ιατρική, στην φαρμακευτική και σε άλλες επιστήμες.

Τα νανοσωματίδια πρέπει να έχουν τις εξής ιδιότητες:

1. Συγκεκριμένη κατανομή μεγέθους(1-100nm), αφού καθώς μειώνεται το μέγεθος τους μεταβάλλονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες.
2. Καλώς καθορισμένη σύσταση επιφάνειας, αφού η αύξηση του εμβαδού επιφανείας οδηγεί εξίσου σε μια αύξηση της ικανότητας αντίδρασης με άλλα υλικά.
3. Αναπαραγώγιμη σύνθεση.
4. Μπορούν να απομονωθούν και να επαναδιαλυθούν.^[84]

5.2 Εφαρμογές μεταλλικών νανοσωματιδίων

Στην εποχή μας ο τομέας κύριας εφαρμογής των μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι η κατάλυση, αλλά βρίσκουν εφαρμογή και σε άλλα πεδία όπως στην φωτοχημεία, στην νανοηλεκτρονική ή στην οπτική.^[85]

Ως καταλύτες αυτά τα συστήματα επιδεικνύουν μια μεγάλη δυναμική εξαιτίας του μεγάλου επιφανειακού εμβαδού των σωματιδίων. Επομένως, ένας μεγάλος

αριθμός ατόμων παραμένει στην επιφάνεια και έτσι είναι διαθέσιμος για χημικές αντιδράσεις.

Στην πραγματικότητα αυτοί οι καταλύτες είναι μικροετερογενή συστήματα που φέρουν μεταλλικά νανοσωματίδια. Χωρίς αμφιβολία πολλές καταλυτικές μετατροπές εφαρμόστηκαν με μικροετερογενούς μεταλλικούς καταλύτες. Έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί αρκετές περιπτώσεις μεταλλικών νανοσωματιδίων, όπως για παράδειγμα του Au, Pt, Ag, Ni, Rh, τα οποία έχουν τις εξής εφαρμογές:

- Τα νανοσωματίδια του Au τα συναντάμε στην βιοιατρική, στην οπτική απεικόνιση και στους καταλύτες των αυτοκινήτων, επειδή έχουν ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες και καταλυτική ενεργότητα, αντίστοιχα.^[86]
- Τα νανοσωματίδια του Pt απορροφούν εξαιρετικά το υδρογόνο και έτσι χρησιμοποιούνται ως μεμβράνες για τον καθαρισμό του υδρογόνου σε εφαρμογές επεξεργαστών καυσίμων.^[87]
- Τα νανοσωματίδια του Ag παρασκευάζονται με αναγωγή μεταλλικών αλάτων σε υδατικά διαλύματα και βρίσκουν εφαρμογή σε αντιμικροβιακές δραστηριότητες με σκοπό την βελτίωση του καθαρισμού του νερού σε συστήματα φιλτραρίσματος.^[88]
- Τα νανοσωματίδια του Ni βρίσκουν εφαρμογή στις μαγνητικές ηχογραφήσεις και στην κατάλυση.^[89]
- Τα νανοσωματίδια του Rh εμφανίζουν πολυάριθμες εφαρμογές σε διάφορες διεργασίες με σημαντικότερη αυτών την κατάλυση. Πιο συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια αυτά συμπεριφέρονται ως πολύ δραστικοί και εκλεκτικοί καταλύτες σε υδρογονώσεις ακόρεστων ενώσεων, στη σύνθεση Fischer-Tropsch, σε αντιδράσεις υδρογονόλυσης και στην αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό.

5.3 Σχηματισμός νανοσωματιδίων Στοιχείων Μετάπτωσης

5.3.1 Σταθεροποίηση Νανοσωματιδίων

Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων είναι το μικρό τους μέγεθος, που τα κάνει δραστικά ως προς την συσσωμάτωση τους προς ογκωδέστερα μόρια. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτή η συσσωμάτωση οδηγεί σε απώλεια των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων τους, π.χ. κατά την διάρκεια της κατάλυσης, η σύμπτυξη των νανοσωματιδίων που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, οδηγεί σε σημαντική μείωση της δραστικότητας τους.

Η σταθεροποίηση των μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι μεγάλης σημασίας και πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη κατά την διάρκεια της σύνθεσης τους. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες σχετικά με το θέμα αυτό.^{[43] [84] [90]}

Σε κοντινές ενδοσωματιδιακές αποστάσεις, οι δυνάμεις Van der Waals ελκύουν δύο μεταλλικά σωματίδια μεταξύ τους. Αυτές οι δυνάμεις είναι αντιστρόφως ανάλογες της έκτης δύναμης της απόστασης μεταξύ των επιφανειών τους και έτσι στην απουσία απωστικών δυνάμεων αντίθετων των δυνάμεων Van der Waals, τα μεταλλικά νανοσωματίδια θα συσσωματωθούν.

Συνεπώς, η χρήση ενός σταθεροποιητικού παράγοντα, που να είναι σε θέση να αναπτύξει μια απωστική δύναμη η οποία εναντιώνεται στις δυνάμεις Van der Waals, είναι απαραίτητη για την δημιουργία σταθερών νανοσωματιδίων μέσα σε ένα διάλυμα.^[91]

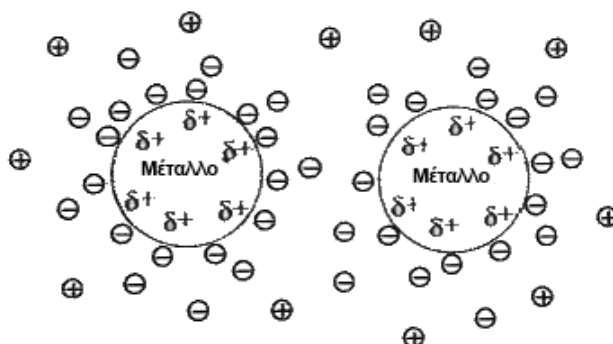
Η σταθεροποίηση των νανοπλειάδων συνήθως εξηγείται με βάση δύο από τις επόμενες γενικές κατηγορίες:

1. Σταθεροποίηση φορτίου.
2. Στερική σταθεροποίηση.

Στις επόμενες ενότητες θα περιγράψουμε κάποιες από αυτές τις μεθόδους.

5.3.2 Ηλεκτροστατική σταθεροποίηση

Ιοντικές ενώσεις, όπως για παράδειγμα τα αλογονίδια, ενώσεις που περιέχουν καρβοξυλομάδα ή πολυκαρβοξυλοενώσεις οι οποίες κατά βάση παρέχουν υδατικά διαλύματα, μπορούν να σταθεροποιηθούν μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Η προσρόφηση τέτοιων ενώσεων και των σχετικών τους αντισταθμιστικών ιόντων στην μεταλλική επιφάνεια, θα δημιουργήσει μια ηλεκτρική διπλή στοιβάδα γύρω από τα σωματίδια (Σχήμα 32).^[44]

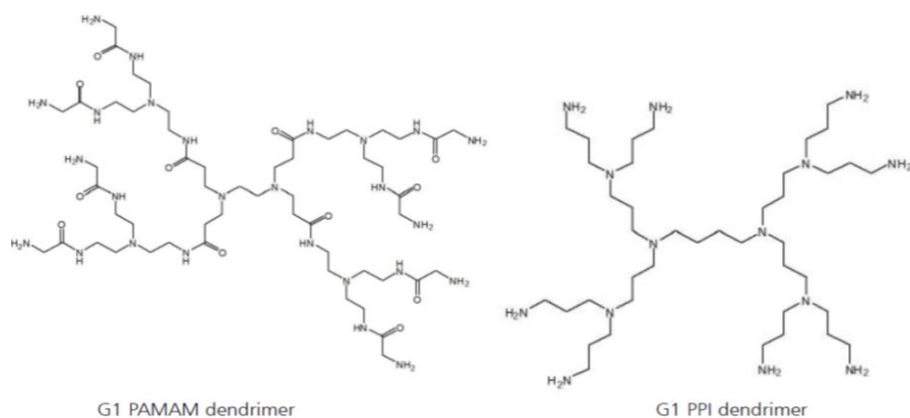


Σχήμα 32: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης μεταλλικών νανοσωματιδίων.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία απωστικών δυνάμεων σύμφωνα με τον νόμο του Coulomb. Εάν το ηλεκτρικό δυναμικό, που διαμορφώνεται στην διπλή στοιβάδα είναι μεγάλο, τότε οι ηλεκτροστατικές απώσεις θα εμποδίσουν τη συσσωμάτωση νανοσωματιδίων.^{[43] [84] [92-93]}

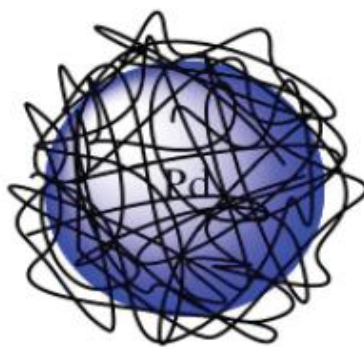
5.3.3 Στεरिकή σταθεροποίηση

Ένας άλλος τρόπος με τον οποίο μπορούμε να εμποδίσουμε την συσσωμάτωση των μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι με την χρήση πολυμερών, ολιγομερών^[92], ή δενδριμερών^[94] (Σχήμα 33).^[95]



Σχήμα 33: Δομές δυο εκ των πιο κοινών χρησιμοποιούμενων δενδριμερών.

Η προσρόφηση τέτοιων μορίων στις επιφάνειες των νανοσωματιδίων, θα προσδώσει μία προστατευτική στοιβάδα (Σχήμα 34).



Σχήμα 34: Σχηματική αναπαράσταση σταθεροποίησης νανοσωματιδίων Pd με χρήση πολυμερών.

Ο τρόπος με τον οποίο αυτά τα μεγάλα μόρια θα εμποδίσουν συσσωμάτωση, μπορεί να εξηγηθεί αναπαριστώντας το πλησίασμα των δύο μεταλλικών κολλοειδών (Σχήμα 32). Στην περιοχή μεταξύ των δύο σωματιδίων η κίνηση των προσροφημένων μακρομορίων μειώνεται, πράγμα το οποίο προκαλεί μείωση της εντροπίας και επομένως αύξηση της ελεύθερης ενέργειας.

Σε αντίθεση με την ηλεκτροστατική σταθεροποίηση, η οποία κυρίως εφαρμόζεται σε υδατικά διαλύματα, η στερική σταθεροποίηση μπορεί να

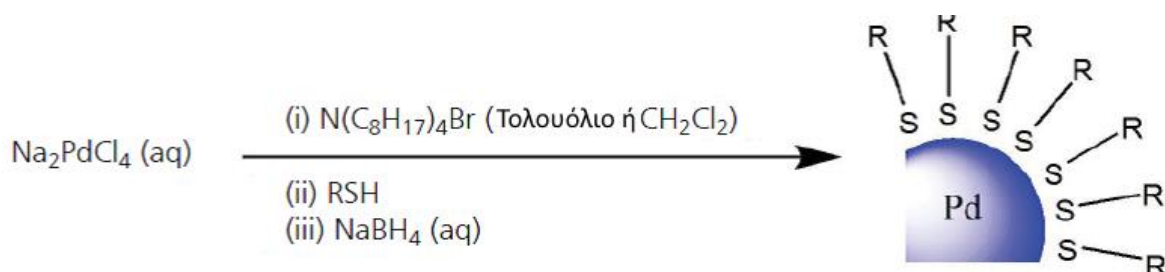
χρησιμοποιηθεί τόσο στην οργανική όσο και στην υδατική φάση ωστόσο το μήκος ή η φύση των προσροφημένων μακρομορίων επηρεάζει το πάχος της προστατευτικής στοιβάδος και έτσι μπορεί να διαμορφώσει την σταθερότητα των κολλοειδών μεταλλικών σωματιδίων.

5.3.4 Ηλεκτροστερική σταθεροποίηση

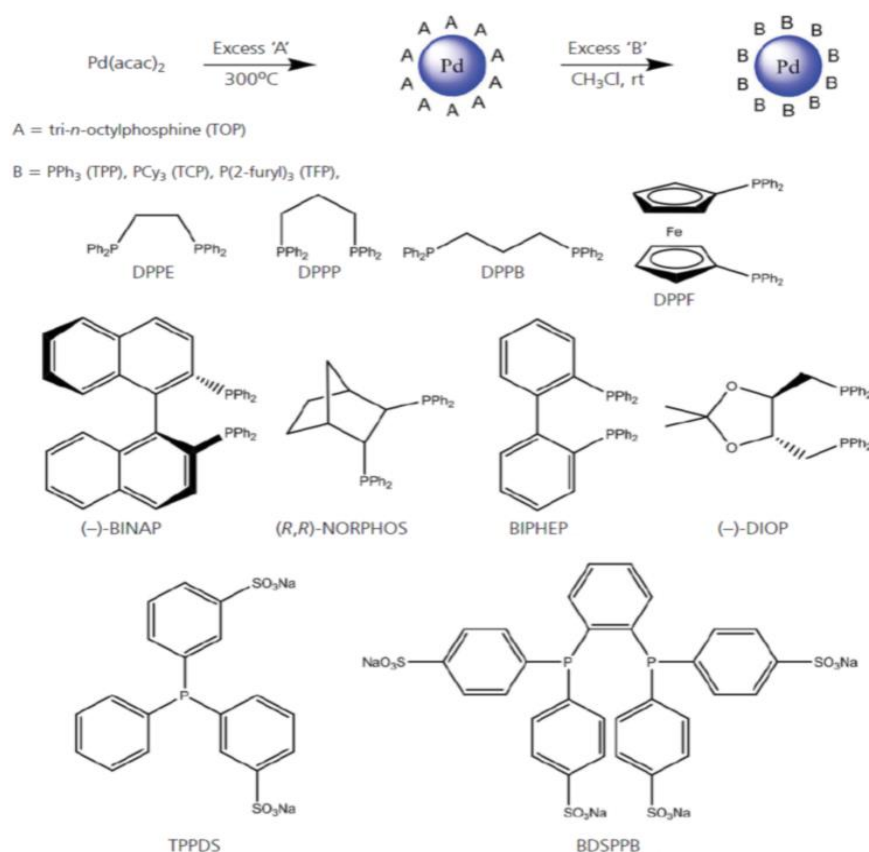
Η ηλεκτροστατική και η στερική σταθεροποίηση μπορούν να συνδυαστούν για την διατήρηση σταθερών νανοσωματιδίων σε ένα διάλυμα.^{[43],[96]} Τέτοιου είδους σταθεροποίηση επιτυγχάνεται με χρήση ιοντικών επιφανειοδραστικών ουσιών. Οι ενώσεις αυτές περιέχουν μία πολική ομάδα ικανή να παράγει μια ηλεκτρική διπλή στοιβάδα, και μια λιπόφιλη αλυσίδα για την δημιουργία στερικών απώσεων. Για παράδειγμα, μια τέτοιου είδους ηλεκτροστερική σταθεροποίηση μπορεί να επιτευχθεί από το ζεύγος (Bu₄N⁺)/πολυοξοανιόν (P₂W₁₅Nb₃O₆₂⁹⁻). Το τετραβούτυλοαμμωνιακό κατιόν παρέχει την στερική σταθεροποίηση, ενώ το υψηλά φορτισμένο πολυοξοανιόν παρέχει την ηλεκτροστατική σταθεροποίηση ενάντια στην συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων του διαλύματος.^[97-98]

5.3.5 Σταθεροποίηση νανοσωματιδίων από υποκαταστάτη ή διαλύτη

Σταθεροποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων μπορεί να επιτευχθεί με την παρουσία υποκαταστατών όπως θειόλες^[98-99] (Σχήμα 35), αμίνες^[100], το μονοξείδιο του άνθρακα^[101] ή φωσφίνες^[102] (Σχήμα 36).

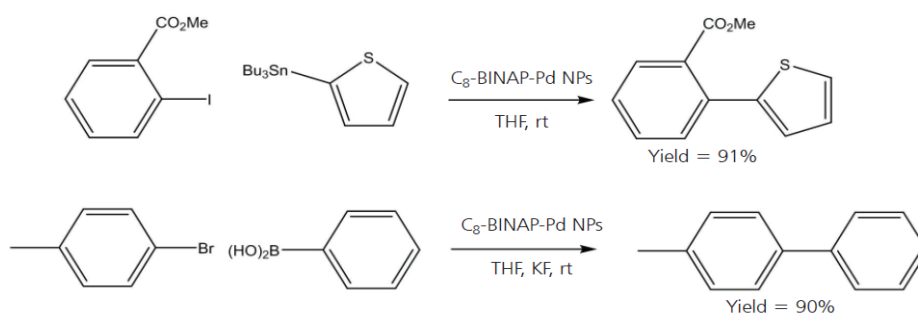


Σχήμα 35: Σύνθεση νανοσωματιδίων Pd σταθεροποιημένων με θειόλες.



Σχήμα 36: Σχηματισμός νανοσωματιδίων Pd σταθεροποιημένων με φωσφίνες διαμέσω άμεσης θερμόλυσης ακολουθούμενης από αντίδραση ανταλλαγής υποκαταστατών.

Παράδειγμα νανοσωματιδίων Pd σταθεροποιημένα σε BINAP για την πραγματοποίηση οιονεί ομογενών αντιδράσεων σύζευξης C-C χρησιμοποίησε η ερευνητική ομάδα του Tatum (Σχήμα 37).^[105]



Σχήμα 37: Οιονεί ομογενείς αντιδράσεις σύζευξης C-C με χρήση νανοσωματιδίων Pd σταθεροποιημένων με BINAP.

Επίσης, η ομάδα του Schmid συνέθεσε κολλοειδή μεταλλικά νανοσωματίδια των Au, Pt, Pd και Ni, τα οποία σταθεροποιήθηκαν με χρήση φωσφινών.^[101] Επιπλέον, έχει αναφερθεί η χρήση ενός σταθερού και ανακυκλώσιμου καταλύτη, που περιέχει θείο σε μία αντίδραση σύζευξης Suzuki μεταξύ αλογονοαρενίων και φαινυλοβορονικού οξέος^[106] και η σταθεροποίηση νανοσωματιδίων Ti^[107-108] και Ru^[109] σε THF ή θειοαιθέρες χωρίς την προσθήκη στερικών ή ηλεκτροστατικών σταθεροποιητών.

5.4 Σύνθεση Μεταλλικών Νανοσωματιδίων

5.4.1 Γενικά

Διασπορά μεταλλικών νανοσωματιδίων μπορεί να προκύψει με δύο κύριες μεθόδους:

- α) Μηχανική υποδιαίρεση μεταλλικών συσσωμάτων (φυσική μέθοδος)
- β) Πυρήνωση και ανάπτυξη μεταλλικών ατόμων (χημική μέθοδος)

Τα νανοσωματίδια που παρασκευάζονται με φυσικές μεθόδους παρουσιάζουν μεγάλο εύρος στην κατανομή μεγέθους. Επιπλέον, τα σωματίδια είναι τυπικά μεγαλύτερα (μεγαλύτερα των 10nm), δεν είναι αναπαραγώγιμα ως προς το μέγεθος και παρουσιάζουν χαμηλή καταλυτική δραστηριότητα.^[110]

Χημικές μέθοδοι, όπως η αναγωγή αλάτων στοιχείων μετάπτωσης, είναι οι πιο κατάλληλοι τρόποι για τον έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων. Στις μέρες μας οι κύριοι στόχοι που τίθενται στη σύνθεση των νανοσωματιδίων είναι η ανάπτυξη της σύνθεσης των αναπαραγώγιμων νανοσωματιδίων.^[111]

5.4.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων σε υγρό διάλυμα

Η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων μπορεί να επιτευχθεί με ποικίλους τρόπους, που οδηγούν σε διαφορετική διασπορά μεγέθους νανοσωματιδίων. Εντούτοις, όποια και αν είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται, ένας σταθεροποιητικός

παράγοντας είναι πάντα απαραίτητος για να εμποδίσει την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων σε μεγαλύτερα μεγέθη.

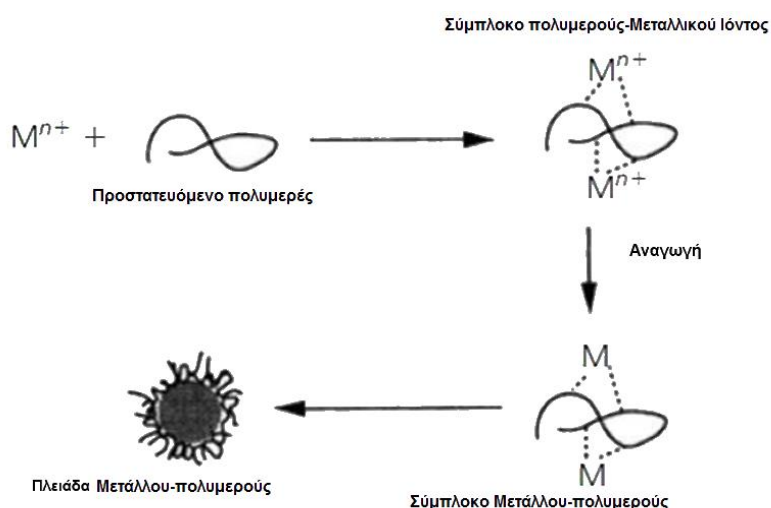
Οι γενικές συνθετικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων, είναι:

1. Η Χημική αναγωγή των μεταλλικών αλάτων.

Η αναγωγή αλάτων των στοιχείων μετάπτωσης σε διάλυμα είναι η πλέον διαδεδομένη μέθοδος σύνθεσης των νανοσωματιδίων. Για την παραγωγή νανοσωματιδίων έχει χρησιμοποιηθεί μια μεγάλη ποικιλία αναγωγικών παραγόντων, όπως π.χ. υδρογόνο ή μονοξειδίο του άνθρακα ^[113], υδρίδια ^[114] ή άλατα σαν το κιτρικό νάτριο ^[115] ή ακόμα και διαλύτες που μπορούν να οξειδωθούν, όπως οι αλκοόλες. ^[116-117]

Το υδρογόνο όμως είναι ένας από τους περισσότερο χρησιμοποιούμενους αναγωγικούς παράγοντες. Υδατικά κολλοειδή διαλύματα των Au, Ag, Ir, Pt, Pd, Rh, Ru, σταθεροποιημένα με PVA ή PVP έχουν παρασκευαστεί με αναγωγή από υδρογόνο, από τα αντίστοιχα χλωρικά άλατα. ^{[43], [97], [112], [117], [120-122]}

Στο Σχήμα 38 φαίνεται η γενική αναπαράσταση της διαδικασίας αναγωγής μεταλλικών αλάτων παρουσία σταθεροποιητικού πολυμερούς. ^[112]



Σχήμα 38: Γενική αναπαράσταση διαδικασίας αναγωγής μεταλλικών αλάτων παρουσία σταθεροποιητικού πολυμερούς.

2. Θερμική, φωτοχημική ή ηχοχημική αποσύνθεση.

Με την μέθοδο της θερμόλυσης πολλές οργανομεταλλικές ενώσεις έχουν δώσει ενώσεις με μέταλλο σε οξειδωτική κατάσταση μηδέν. Η σύνθεση οργανικών διαλυμάτων Pd, Pt με θερμόλυση των πρόδρομων ενώσεων όπως του οξικού Pd^[123] ή αλογονιδίων του Pt^[124] αντίστοιχα, έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Αυτές οι συνθέσεις πραγματοποιήθηκαν χωρίς την παρουσία σταθεροποιητικών παραγόντων, και ως εκ τούτου η κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων, που προέκυψε, ήταν ευρεία, και το μέγεθος τους πολύ μεγάλο.

Η φωτοχημική σύνθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων μπορεί να επιτευχθεί με τους εξής δύο τρόπους:

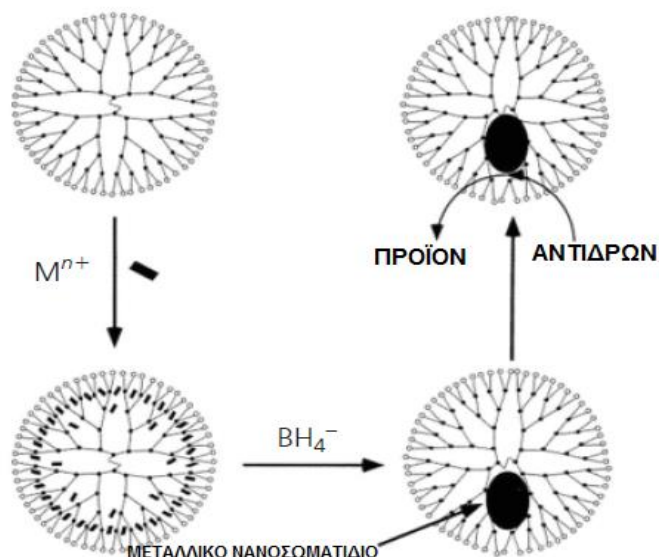
- I. Με αναγωγή μεταλλικών αλάτων από αναγωγικά μέσα που παράγονται ραδιολυτικά.
- II. Με αποσύνθεση οργανομεταλλικών ενώσεων με ραδιόλυση.

Σκοπός των δύο αυτών συνθετικών διαδικασιών είναι η αναγωγή του μετάλλου σε αριθμό οξείδωσης ίσον με μηδέν, κάτω από συνθήκες, που θα αποτρέπουν την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων.

Τα τελευταία χρόνια ένα μεγάλο εύρος νανοσωματιδίων στοιχείων μετάπτωσης, π.χ. Au, Ir, Pt, Pd, Cu έχουν παρασκευαστεί φωτολυτικά.^[124-127] Η φωτόλυση μεταλλικών αλάτων είναι ένας εποικοδομητικός τρόπος παρασκευής μεταλλικών νανοσωματιδίων. Έτσι στην ακτινοβολήση UV-VIS των αλάτων του Au^[129], Ag^[130], Pt^[131] σε μικρογαλακτώματα παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών ή πολυμερών, προέκυψαν μεταλλικά νανοσωματίδια.

Ο Toshima και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν κολλοειδή Pt^[131-132] και Pd^[132] παρουσία μικυλίων και γαλακτοματοποιητών με φωτόλυση και αναγωγή με υδρογόνο. Οι Mayer και Esumi ανέφεραν την φωτολυτική σύνθεση νανοσωματιδίων Au σταθεροποιημένων με πολυηλεκτρολύτες^{[114], [133]} ή δένδριμερή (PAMAM).^[134] Η ομάδα του Süsslick παρασκεύασε νανοσωματίδια Fe με αναγωγή μεταλλικών αλάτων^[135] και του Gedanken ανέφερε την παρασκευή νανοσωματιδίων Ni^[136], Cu^[137], Pd.^[138]

Στο Σχήμα 39 αναπαριστάνεται ο σχηματισμός μεταλλικών νανοσωματιδίων με τη βοήθεια δένδριμερούς.



Σχήμα 39: Αναπαράσταση σχηματισμού μεταλλικών νανοσωματιδίων μέσα σε δομή δένδριμερούς.

3. Αναγωγή υποκαταστάτη και αντικατάσταση από οργανομεταλλικές ενώσεις.

Κολλοειδή μεταλλικά νανοσωματίδια μπορούν να προκύψουν με αναγωγή ή αντικατάσταση υποκαταστατών οργανομεταλλικών συμπλόκων. Με αυτή την μέθοδο ο Bradley και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν νανοσωματίδια Pd και Pt σταθεροποιημένα με PVP.^{[140], [141]}

4. Σύνθεση με συμπύκνωση μεταλλικού ατμού.

Παρόλο, που η τεχνική αυτή είναι γνωστή από τις αρχές του περασμένου αιώνα εντούτοις μελετήθηκε διεξοδικά την δεκαετία του 1970. Στην μέθοδο αυτή πτητικά μέταλλα εξατμίζονται υπό χαμηλή πίεση και στη συνέχεια ακολουθεί συμπύκνωση των ατμών αυτών (σε χαμηλή θερμοκρασία) με ατμούς οργανικών διαλυτών. Με θέρμανση του ψυχρού μίγματος μετάλλου-οργανικής ένωσης προκύπτει κολλοειδής διασπορά του μετάλλου. Με τη μέθοδο αυτή ο Klabundeh και

οι συνεργάτες του παρασκεύασαν συσσωματώματα Au και Pd με συμπύκνωση των μεταλλικών ατμών σε ακετόνη.^[142]

5. Ηλεκτροχημική αναγωγή.

Η ομάδα του Reetz ανέπτυξε μια ηλεκτροχημική μέθοδο για την παρασκευή νανοσωματιδίων στοιχείων μετάπτωσης, που ως πηγή μετάλλου χρησιμοποιείται μια θυσιαζόμενη άνοδος. Η άνοδος οξειδώνεται παρουσία τεταρτοταγών αμμωνιακών αλάτων, τα οποία δρουν ως ηλεκτρολύτες και ως σταθεροποιητικοί παράγοντες ταυτόχρονα. Στη συνέχεια, τα ιόντα ανάγονται στην κάθοδο σχηματίζοντας έτσι μεταλλικά νανοσωματίδια. Με τον τρόπο αυτό παρασκεύασαν νανοσωματίδια Pd διαφορετικών μεγεθών σε διαλύτη ακετονιτρίλιο/THF.^[142]

5.5 Σύνθεση ακινητοποιημένων νανοσωματιδίων σε στερεό φορέα

5.5.1 Γενικά

Η εφαρμογή υγρών εναιωρημάτων μεταλλικών σωματιδίων στην κατάλυση περιορίζεται από το γεγονός ότι ο διαχωρισμός του καταλύτη από τα προϊόντα, και η ανακύκλωση του δεν είναι μία εύκολη υπόθεση. Η ακινητοποίηση τέτοιων υλικών σε στερεούς φορείς είναι μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική πορεία σύνθεσης, αφού ο καταλύτης μπορεί να ανακυκλωθεί με μια απλή διήθηση.

Εντούτοις, τα νανοσωματίδια που είναι δεσμευμένα σε κάποιον φορέα (ανόργανα ή πολυμερή υποστρώματα) παρουσιάζουν κάποια μειονεκτήματα, όπως την προσρόφηση αλάτων και άλλων σταθεροποιητικών ουσιών στην επιφάνεια, που έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της καταλυτικής τους δραστηριότητας.^[143]

5.5.2 Προσρόφηση νανοσωματιδίων σε ανόργανα υποστρώματα

Τα περισσότερο διαδεδομένα υποστρώματα, που έχουν αναφερθεί για την προσρόφηση κολλοειδών νανοσωματιδίων είναι ανόργανες στερεές ενώσεις, όπως ο ενεργός άνθρακας, η silica, η alumina ή διάφορα οξείδια (TiO_2 , MgO). Γενικά, η προσρόφηση γίνεται στα εξής στάδια:

1. Παρασκευή σταθεροποιημένου διαλύματος νανοσωματιδίου του μετάλλου με αναγωγή διαλύματος του μετάλλου παρουσία σταθεροποιητών.
2. Εμποτισμός νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα.
3. Έκπλυση του στερεού που αποκτήθηκε.

Κύριο πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι ότι το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι σε γενικές γραμμές ανεξάρτητο από το υπόστρωμα, πράγμα το οποίο δεν συμβαίνει στην περίπτωση της ετερογενούς κατάλυσης, όπου η αναγωγή πραγματοποιείται μετά τον εμποτισμό της μεταλλικής πρόδρομης ένωσης.

Χαρακτηριστικές περιπτώσεις σύνθεσης νανοσωματιδίων πάνω σε ανόργανα υποστρώματα είναι οι εξής:

1. Η ομάδα του Reetz εναπόθεσε νανοσωματίδια μετάλλων πάνω σε ενεργό άνθρακα ^[145-146], όπως επίσης ακινητοποίησε κολλοειδή Pd πάνω σε αλούμινα.^[147]
2. Η ομάδα του Liu ανέφερε την ακινητοποίηση κολλοειδών νανοσωματιδίων του Pd, Pt, Rh σταθεροποιημένων από PVP ή PVA πάνω σε silica.^[148-149]
3. Η ομάδα του Dekany ανέφερε την παρασκευή νανοσωματιδίων Pd μέσω αναγωγής οξικού Pd σε αιθανόλη στην στοιβάδα προσρόφησης μεσοπορωδών υποστρωμάτων silica.^[150]

5.5.3 Προσρόφηση νανοσωματιδίων σε πολυμερή υποστρώματα

Ο Akashi παρασκεύασε νανοσωματίδια στοιχείων μετάπτωσης δεσμευμένων στο υπόστρωμα διαμέσω πολυμερών ουσιών.^[150-152] Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μικρόσφαιρες πολυστυρενίου, που είχαν στην επιφάνεια τους το πολυμερές PNIPAAm. Η συνθετική διαδικασία περιελάμβανε την αναγωγή του H_2PtCl_6 παρουσία των μικροσφαιρών. Ο Hirai ^[154-155] και ο Toshima ^[155-156] εμβολίασαν νανοσωματίδια Pt και Rh πάνω σε gel πολυακρυλαμιδίου. Η ακινητοποίηση σε υπόστρωμα έγινε με την αντίδραση του μεθυλεστέρα που βρίσκεται πάνω στο προστατευτικό στρώμα (πολυμερές), με την ομάδα της αμίνης του gel.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

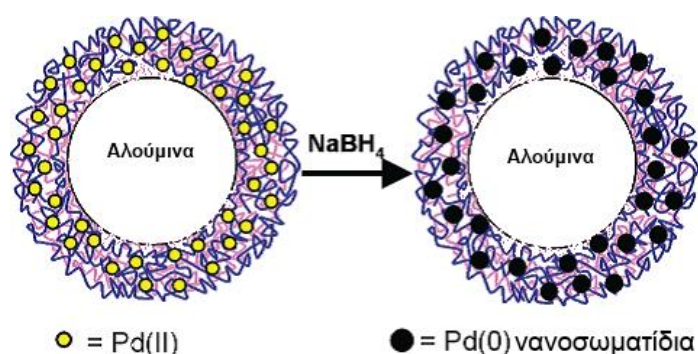
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

6.1 Γενικά

Μεταλλικά νανοςωματίδια χρησιμοποιούνται ευρέως στην κατάλυση λόγω της υψηλής αναλογίας επιφανειακού εμβαδού προς όγκο. Η συσσωμάτωση όμως των γυμνών νανοςωματιδίων πολλές φορές εμποδίζει το επιθυμητό αποτέλεσμα και για να αποφευχθούν τέτοιου είδους προβλήματα, τα νανοςωματίδια σταθεροποιούνται πάνω σε στερεά υποστρώματα (π.χ. άνθρακας, μεταλλικά οξείδια, ζεόλιθοι) ή παρουσία κατάλληλων υποκαταστατών (π.χ. πολυμερείς ενώσεις ^[157-158]), δενδριμερή ^[139] και υγρών κρυστάλλων. ^[159]

Για την εναπόθεση μεταλλικών νανοςωματιδίων χρησιμοποιούνται τα πολυστρωματικά πολυηλεκτρολυτικά φιλμ (MPF). ^[159-161] Προσεκτική επιλογή των συστατικών του πολυηλεκτρολύτη μπορεί να οδηγήσει σε κατάλληλη ενσωμάτωση νανοςωματιδίων σε MPF.

Η ομάδα του Bruening παρασκεύασε ένα πολυηλεκτρολυτικό στρώμα με προσρόφηση πολυακρυλικού οξέος (PAA) και πολυαιθυλενιμίνη-Pd(II) (PEI-Pd(II)) πάνω σε σωματίδια αλούμινας διαμέτρου 150nm ^[163], που με αναγωγή του Pd(II) από NaBH₄ παρήγαγε νανοςωματίδια Pd ενσωματωμένα σε MPF (Σχήμα 40). ^[163]



Σχήμα 40: Σχηματισμός νανοςωματιδίων σε MPF.

Τα σωματίδια της αλούμινας είναι αρκετά μικρά έτσι ώστε να μπορούν να διασκορπιστούν στο διάλυμα με γρήγορη ανάδευση, αλλά και αρκετά μεγάλα για να είναι εύκολη η ανάκτηση τους μέσω μιας απλής διήθησης. Αυτά τα MPF χρησιμοποιήθηκαν για εκλεκτική υδρογόνωση ακόρεστων αλκοολών σε διάλυμα μεθανόλη-νερό (4:1v/v). Το υπόστρωμα του πολυηλεκτρολύτη σταθεροποίησε τα σωματίδια και επέδειξε εκλεκτικότητα μειώνοντας σημαντικά την ανεπιθύμητη ισομερείωση.

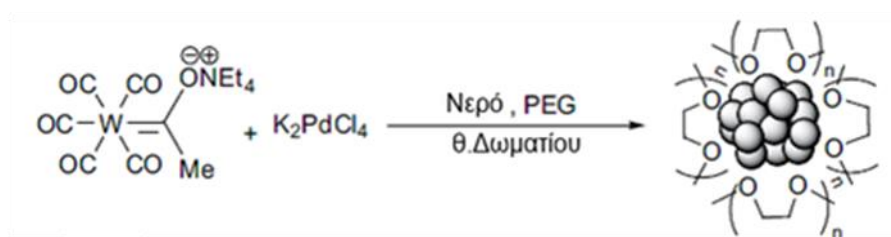
6.2 Εφαρμογή νανοσωματιδίων Pd ως καταλύτη για σύζευξη Suzuki σε υδατικό διάλυμα.

Πολλά ομογενή καταλυτικά συστήματα του παλλαδίου με φωσφίνες ^[163], N-ετεροκυκλικά καρβένια (NHC) ^[164] και παλλαδοκυκλικά σύμπλοκα ^[165], έχουν χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις σύζευξης C-C. Παρόλα αυτά, υψηλή τροφοδότηση με καταλύτη και μόλυνση του προϊόντος με ίχνη βαρέων μετάλλων οδηγεί σε σωρεία προβλημάτων. Εάν λάβουμε υπόψη μας όμως τους όλο και αυξανόμενους περιβαλλοντολογικούς περιορισμούς, η ανάπτυξη νέων στρατηγικών για τον σχεδιασμό συστημάτων με βελτιωμένα χαρακτηριστικά ανάκτησης και ανακύκλωσης των καταλυτών, θεωρείται επιβεβλημένη.^[167]

Κύριος στόχος αυτών των προσπαθειών είναι η μείωση της δαπάνης σε ενέργεια και χρόνο, που απαιτείται για την πραγματοποίηση αυτών των χημικών μετατροπών και διαχωρισμών. Ειδικότερα υπάρχει ενδιαφέρον για την παραγωγή ανακυκλώσιμων μεταλλικών καταλυτών σε υδατικά μέσα. Το νερό είναι ασφαλές, άφθονο, μη τοξικό και όχι ακριβό. Επίσης, το νερό έχει ένα επιπρόσθετο πλεονέκτημα ότι οργανικά προϊόντα είναι ελάχιστα διαλυτά σε αυτό και έτσι μπορούν εύκολα να διαχωριστούν από το μίγμα της αντίδρασης.

6.3 Ελεγχόμενη σύνθεση νανοσωματιδίων Pd σε υδατικό περιβάλλον και καταλυτική εφαρμογή τους σε αντιδράσεις σύζευξης C-C.

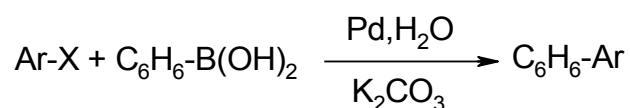
Η ερευνητική ομάδα του Sarkar συνέθεσε καταλυτικώς ενεργά νανοσωματίδια Pd σε διαλύτη H₂O με αναγωγή του Pd(II), όπου η πολυαιθυνευγλυκόλη (PEG) χρησιμοποιήθηκε ως σταθεροποιητής, όπως φαίνεται στη παρακάτω αντίδραση.^[168]



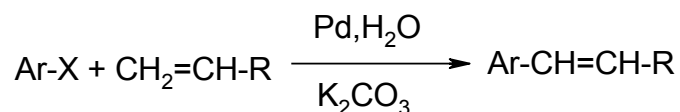
Τα μόρια του PEG «αγκαλιάζουν» τα νανοσωματίδια και προσδίδουν σταθερότητα λόγω του ότι εμποδίζουν την συσσώματωση των νανοσωματιδίων. Ακόμα, αφήνουν αρκετή επιφάνεια διαθέσιμη στα νανοσωματίδια για καταλυτική δράση. Η μέθοδος αυτή συγκριτικά με άλλες, έχει το πλεονέκτημα της γρήγορης παραγωγής και σταθεροποίησης νανοσωματιδίων Pd σε H₂O με ένα φθινό και εύκολα διαθέσιμο PEG σταθεροποιητή.

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων, που παράγονται, μπορεί να ελεγχθεί από την συγκέντρωση του PEG στο H₂O. Το μέγεθος μειώνεται με αύξηση της αναλογίας PEG÷Pd. Αυτό το υδατικό σύστημα νανοσωματιδίων Pd είναι ένας εξαιρετικά αποτελεσματικός καταλύτης για αντιδράσεις Suzuki, Heck, Sonogashira και την Stille. Αναλυτικότερα, χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια Pd στις παρακάτω περιπτώσεις:

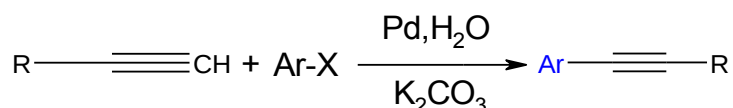
1. Για την κατάλυση αντίδρασης σύζευξης Suzuki μεταξύ αρυλαλογονιδίου και φαινυλ-βορονικού οξέος.



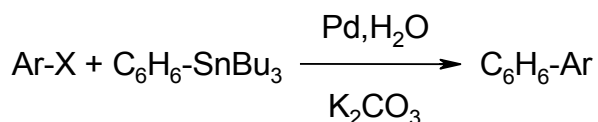
2. Για τον καταλύτη στην αντίδραση σύζευξης Heck, μεταξύ αρυλαλογονιδίου και αλκενίου.



3. Για την αντίδραση σύζευξης Sonogashira μεταξύ αρυλαλογονιδίου και αλκυνίου.



4. Για την αντίδραση σύζευξης Stille μεταξύ αρυλ-αλογονιδίου και φαινυλ-τριβουτυλ-στανανίου.



6.4 Συνέργεια ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης

Η Χημεία υδατοδιαλυτών υποκαταστατών και των μεταλλικών συμπλόκων τους, αναπτύσσεται ραγδαία τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Ενδεικτικό της ανάπτυξης αυτής είναι η ετήσια παραγωγή 300.000 τόνων βουτανάλης μέσω εφαρμογής υδατοδιαλυτών συμπλόκων του Rh με TPPTS, από την εταιρεία Hoechst στην Γερμανία.^[168]

Το πλεονέκτημα των υδατοδιαλυτών καταλυτών είναι ότι συνδυάζει τα δύο είδη κατάλυσης κι έτσι αποφεύγονται κάποια μειονεκτήματα που εμφανίζονται ενίοτε σε συγκεκριμένα είδη κατάλυσης. Ένα βασικό μειονέκτημα, π.χ της ομογενούς κατάλυσης είναι ο διαχωρισμός του προϊόντος από τον καταλύτη, που απαιτεί θερμικές επεξεργασίες, π.χ. απόσταξη, αποσύνθεση κ.τ.λ., που συνήθως οδηγούν σε θερμική πίεση πάνω στον καταλύτη με αποτέλεσμα την πρόκληση αποσυνθετικών αντιδράσεων και την απενεργοποίηση του. Έτσι, η διαδικασία

θερμικού διαχωρισμού σπάνια δίνει ποσοτική ανάκτηση του καταλύτη προκαλώντας μείωση της παραγωγικότητας λόγω της απώλειας του μετάλλου.

Μία τεχνική που επιλύει μερικώς αυτό το μειονέκτημα είναι η σταθεροποίηση του καταλύτη σε στερεό υπόστρωμα, χωρίς όμως να έχει θεαματικά αποτελέσματα, διότι η συνεχή απώλεια του μετάλλου, καθώς και οι χαμηλές ταχύτητες δεν δίνουν την καλύτερη λύση.

Έτσι, ο διαχωρισμός του προϊόντος γίνεται πιο απλός σε σύστημα δύο φάσεων, παρουσία υδατοδιαλυτού καταλύτη. Ο υδρόφιλος καταλύτης, ο οποίος είναι αδιάλυτος στην φάση του οργανικού διαλύτη, προκαλεί την καταλυτική αντίδραση (π.χ. σύζευξη C-C) στην υδατική φάση ή στην μεσοεπιφάνεια, και απομακρύνεται έτσι το επιθυμητό προϊόν στο τέλος της αντίδρασης μέσω ενός απλού διαχωρισμού φάσεων.

Με αυτό τον τρόπο αποφεύγονται θερμικές διεργασίες διαχωρισμού οι οποίες ενδεχομένως να ήταν καταστροφικές για την ζωή του καταλύτη. Η ταχύτητα της αντίδρασης σε ένα τέτοιο σύστημα εξαρτάται ισχυρά από την πολικότητα των αντιδρώντων σωμάτων.^[169]

Έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία αρκετές περιπτώσεις εφαρμογής ενός τέτοιου συστήματος δύο φάσεων με υδατοδιαλυτό καταλύτη για σύζευξη C-C, π.χ. η εταιρεία Kuraray στην Ιαπωνία, χρησιμοποιεί ένα σύστημα δύο φάσεων με ένα καταλύτη Pd/tprms για τον διμερισμό του 1,3- βουταδιενίου.^[169]

Η ερευνητική ομάδα του Casalnuovo πραγματοποίησε μια σειρά πειραμάτων σύζευξης δεσμών C-C, όπου τα υδρόφοβα ή υδρόφιλα, αρυλ- και ετερο-αλογονίδια υπέστησαν αντιδράσεις σύζευξης με αρυλ- ή βινυλ-βορονικά οξέα, αλκύνια ή αλκένια, παρουσία του υδατοδιαλυτού συμπλόκου $\text{Pd}(\text{PPh}_2(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}))$.^[170]

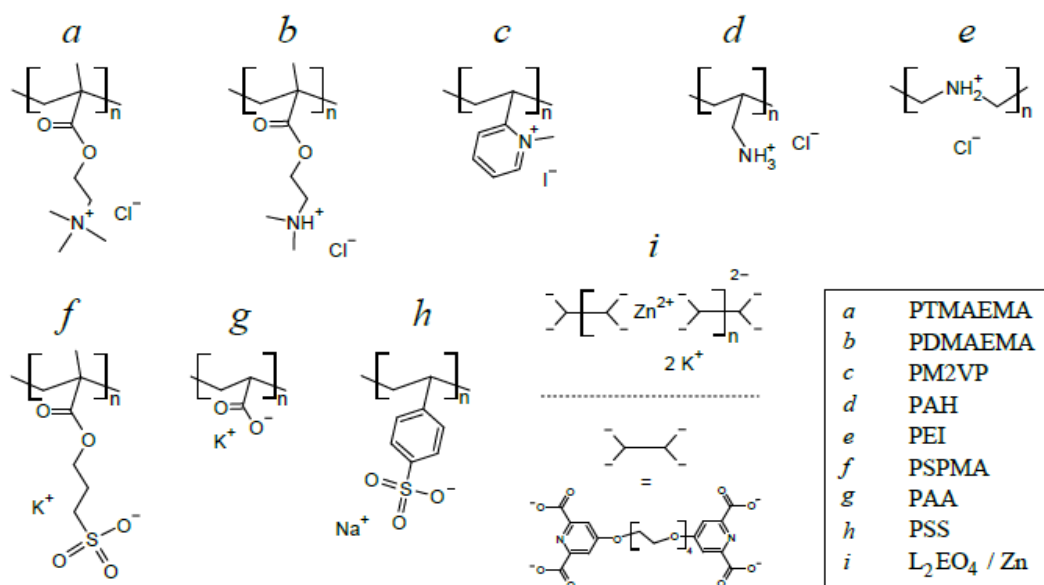
6.5 Πολυηλεκτρολύτες

6.5.1 Ορισμός

Οι πολυηλεκτρολύτες είναι πολυμερή, που φέρουν ομάδες που μπορούν να ιοντιστούν. Το φορτίο αυτών των ομάδων εξαρτάται από το pH του διαλύματος και τη σταθερά ιοντισμού K_a ή K_b . Οι πολυηλεκτρολύτες βρίσκουν σειρά εφαρμογών στη βιομηχανία, όπως στην βιομηχανία φαρμάκων και καλλυντικών, στην τεχνολογία τροφίμων, στον καθαρισμό του νερού.^[171-172]

6.5.2 Ταξινόμηση πολυηλεκτρολυτών

Οι πολυηλεκτρολύτες διακρίνονται σε συνθετικούς ή φυσικούς. Παραδείγματα φυσικών πολυηλεκτρολυτών είναι τα πολυπεπτίδια, οι πρωτεΐνες, τα νουκλεϊνικά οξέα και οι πολυσακχαρίτες. Παραδείγματα συνθετικών πολυηλεκτρολυτών παρουσιάζονται στο (Σχήμα 41).^[173]



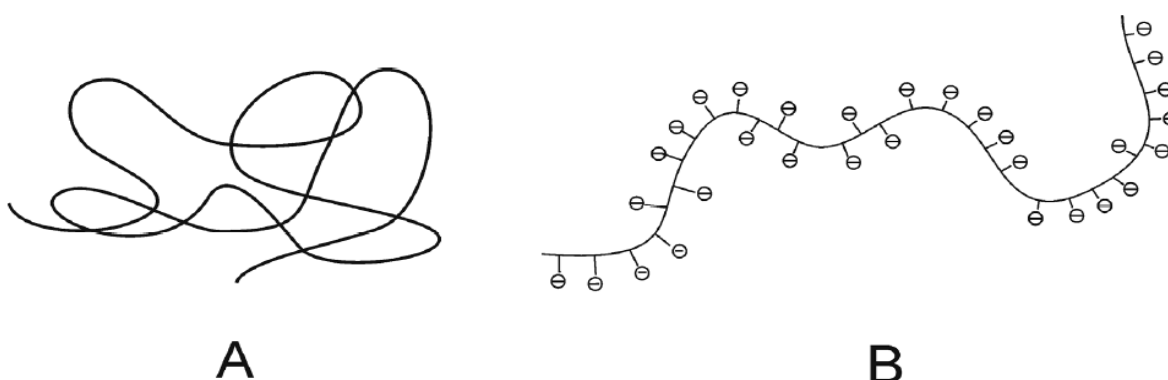
Σχήμα 41: Δομές διαφόρων πολυηλεκτρολυτικών πολυμερών.

Ανάλογα με το φορτίο τους διακρίνονται σε κατιοντικούς [*a-e*], ανιοντικούς [*f-i*] ή αμφολυτικούς πολυηλεκτρολύτες. Επίσης, εάν η σταθερά ιοντισμού K_a ή K_b είναι τόσο μεγάλη ώστε οι ομάδες του πολυηλεκτρολύτη είναι στην ουσία πάντα στην ιοντισμένη μορφή σε υδατικά διαλύματα τότε οι πολυηλεκτρολύτες ονομάζονται

ισχυροί, π.χ. PSS και PTMAEMA. Σε αντίθετη περίπτωση οι πολυηλεκτρολύτες ονομάζονται **ασθενείς**, π.χ. η χυτοσίνη και το υαλουρανικό οξύ Το DNA και το RNA είναι ισχυροί φυσικοί πολυηλεκτρολύτες.

6.5.3 Ιδιότητες πολυηλεκτρολυτών

Στα διαλύματα, οι πολυηλεκτρολύτες επιδεικνύουν ενδιαφέρουσα συμπεριφορά αντίθετη από εκείνη των ηλεκτρικά ουδέτερων (αφόρτιστων) πολυμερών. Η διαμόρφωση ενός πολυηλεκτρολύτη μπορεί να εξαρτάται από τον βαθμό ιονισμού του. Ένα μη φορτισμένο γραμμικό πολυμερές συχνά βρίσκεται σε διάταξη «τυχαίου σπειράματος» (Σχήμα 42 (A)). Τα φορτία σε μία αλυσίδα γραμμικού πολυηλεκτρολύτη απωθούν το ένα το άλλο, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας διάταξης «όμοιας με άκαμπτης ράβδου» (Σχήμα 42 (B)).^[174]



Σχήμα 42: Α) Ένα μη φορτισμένο πολυμερές σε διάταξη τυχαίου σπειράματος (Β) Διατομή ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη σε διάλυμα ελεύθερων αλάτων

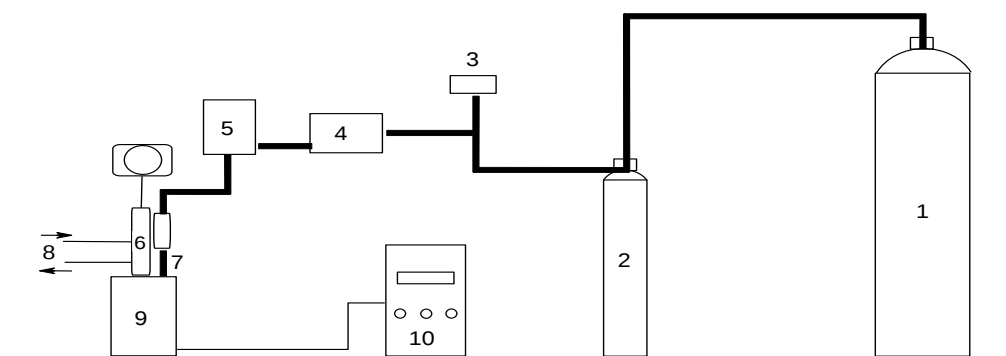
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΟΡΓΑΝΑ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

7.1 Οργανολογία

Τα πειράματα παρασκευής του καταλύτη, που χρησιμοποιήσαμε, πραγματοποιήθηκαν σε αυτόκλειστο υψηλής πίεσης εφοδιασμένο με φιάλη παροχής αερίου. Ο εξοπλισμός περιελάμβανε αυτόματο έλεγχο της πίεσης και της θερμοκρασίας, η οποία μπορούσε να κρατηθεί σταθερή με απόκλιση $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Πιο συγκεκριμένα, η μονάδα που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 43.



Σχήμα 43: Μονάδα υδρογόνωσης υψηλών πιέσεων.

Όπου:

1. φιάλη υψηλής πίεσης (200 bar) εφοδιασμένη με μειωτήρα υψηλής πίεσης και βαλβίδα αντεπιστροφής
2. φιάλη αερίου χαμηλής πίεσης (10 bar).
3. ψηφιακό μανόμετρο που επιτρέπει τη μέτρηση της πίεσης του αερίου στη φιάλη χαμηλής πίεσης κατά τη διάρκεια του πειράματος.
4. ηλεκτροβαλβίδα
5. ρυθμιστής πίεσης του αερίου στο αυτόκλειστο που επιτρέπει τη μέτρηση της πίεσης του αερίου στο αυτόκλειστο κατά τη διάρκεια του πειράματος.
6. μηχανικός αναδευτήρας.
7. είσοδος αερίου στο αυτόκλειστο.

8. υδρορροή που διατηρεί τη θερμοκρασία του αναδευτήρα σταθερή
9. αντιδραστήρας υψηλών πιέσεων.
10. μονάδα τροφοδοσίας που ρυθμίζει τη θερμοκρασία και την ανάδευση.

7.1.1 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Η μέτρηση των φασμάτων NMR έγινε με φασματόμετρο Varian Unity Plus 300.

7.1.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR)

Η μέτρηση των φασμάτων IR έγινε σε φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer 883 και για την παρασκευή δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε άνυδρο KBr (IR grade).

7.1.3 Μικροσκόπιο εκπομπής ηλεκτρονίων (TEM)

Οι φωτογραφίες TEM ελήφθησαν με μικροσκόπιο εκπομπής ηλεκτρονίων JEOL 200CX τάσης 200KV και διακριτικής ικανότητας 4,5 Å.

7.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο–Scanning Electron Microscope (SEM): JEOL JSM-5600.

7.2 Αντιδραστήρια

L-Αλανίνη	Merck
Χλωρίδιο του μεθακρυλικού οξέος	Alfa Aesar
Τριχλωριούχος φαινυλοκασσίτερος	Alfa Aesar
Ανθρακικό κάλιο	Carlo Erba
Ιωδοβενζόλιο	Alfa Aesar
Βρωμοβενζόλιο	Alfa Aesar
4-Ιωδοανιλίνη	Alfa Aesar
1,4 διωδοβενζόλιο	Alfa Aesar
4-Ιωδοανισόλη	Fluka
4-Ιωδοτολουόλιο	Fluka

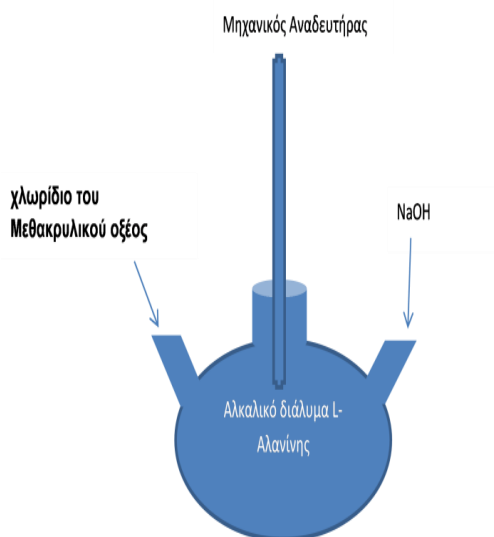
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ

8.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του μονομερούς NMA και του πολυηλεκτρολύτη PNMA.

8.1.1 Σύνθεση μονομερούς N-Μεθακρυλοϋλο-L-αλανίνη (NMA).

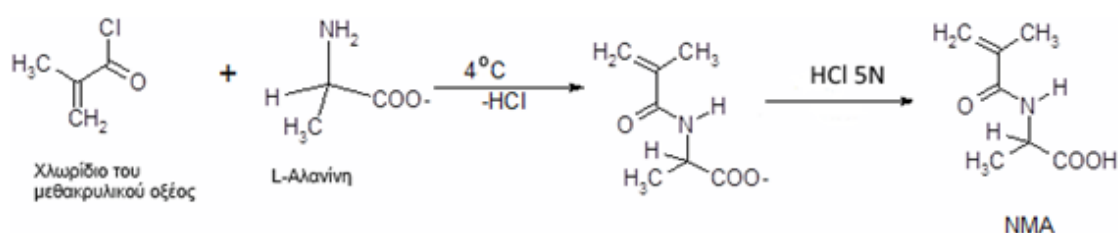
Η πειραματική διάταξη, που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση του μονομερούς NMA παρουσιάζεται στο (Σχήμα 44).



Σχήμα 44: Η πειραματική διάταξη, που χρησιμοποιήσαμε για την σύνθεση του NMA.

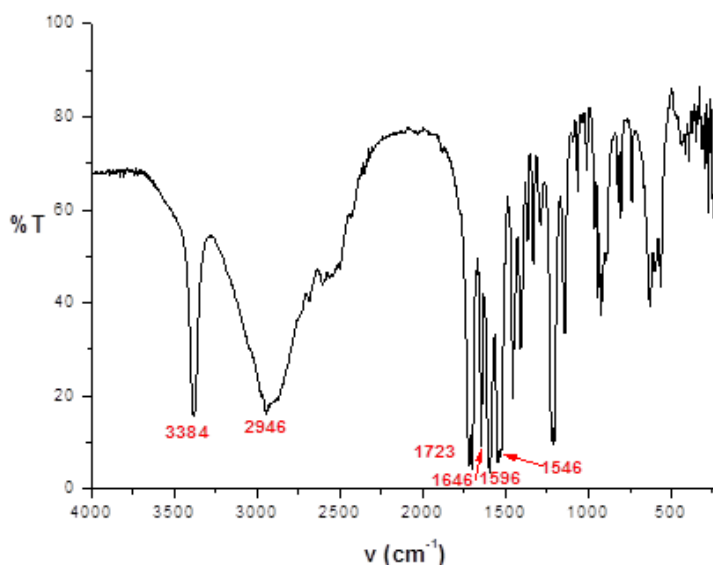
Σε 25,0 mL διαλύματος NaOH 4 M (0,1 mol NaOH) προστίθενται 8,90 g (0,100 mol) L-αλανίνης και το όλο σύστημα μεταφέρεται σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη (Σχήμα 45), η οποία και τοποθετείται σε παγόλουτρο θερμοκρασίας περίπου 4°C. Στην φιάλη τοποθετείται μηχανικός αναδευτήρας και δύο προχοΐδες, εκ των οποίων η μία περιέχει 25,0 mL διαλύματος NaOH 4 M (0,1 mol NaOH), ενώ η άλλη περιέχει 9,63 mL (0,100 mol) χλωριδίου του μεθακρυλικού οξέος. Η προσθήκη γίνεται στάγδην και ταυτόχρονα και διαρκεί περίπου μια ώρα. Μετά το πέρας της προσθήκης των δύο αυτών διαλυμάτων, η αντίδραση συνεχίζεται για ακόμα μια ώρα υπό ανάδευση και στη συνέχεια ρυθμίζεται το pH σε περίπου 1,50 με προσθήκη HCl 5,00 M. Ακολουθεί

εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα (5 φορές από 50,0 mL) και η οργανική στοιβάδα ξηραίνεται με MgSO_4 για 24 ώρες. Μετά το τέλος της ξήρανσης ακολουθεί διήθηση υπό κενό με χωνί Buchner για την απομάκρυνση του ξηραντικού και το διήθημα μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και συμπυκνώνεται σε περιστροφικό συμπυκνωτή μέχρι την εμφάνιση κρυστάλλων. Στη συνέχεια το συμπυκνωμένο διάλυμα ψύχεται στους -20°C για μια ώρα και το NMA καταβυθίζεται, διηθείται και ξηραίνεται υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου. Παρακάτω παρουσιάζεται σχηματικά η πορεία της σύνθεσης.



8.1.2 Χαρακτηρισμός του μονομερούς N-Μεθακρυλόυλο-L- αλανίνη(NMA).

Το NMA χαρακτηρίσθηκε με φασματοσκοπία IR και ^1H NMR. Τα φάσματα βρίσκονται σε συμφωνία με τα δημοσιευμένα στη βιβλιογραφία.^[175] Στο Σχήμα 45 παρουσιάζεται το φάσμα IR του NMA και στον Πίνακα 4 η απόδοση των ταινιών.

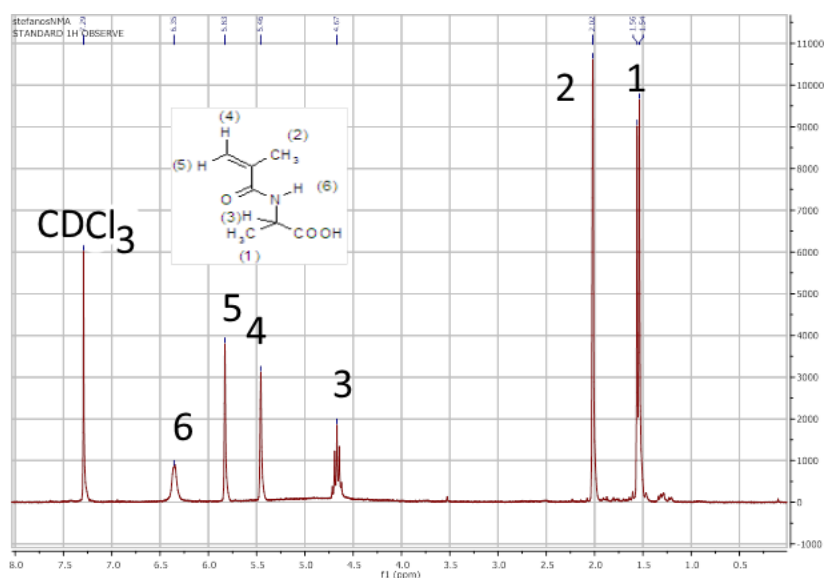


Σχήμα 45:Φάσμα IR του μονομερούς NMA

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικές ταινίες του φάσματος IR του NMA.

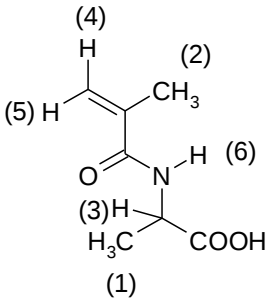
3384 cm ⁻¹	Ταινία έκτασης των δεσμών N-H.
2946 cm ⁻¹	Ταινία έκτασης των δεσμών C-H (αλειφατικών)
1723 cm ⁻¹	Ταινία έκτασης του C=O του μη ιοντισμένου καρβοξυλίου (s)
1646 cm ⁻¹	Ταινία έκτασης του C=O του δευτεροταγούς αμιδίου (amide I)
1596cm ⁻¹	Ταινία έκτασης του δεσμού C=C (s)
1546 cm ⁻¹	Ταινία κάμψης του δεσμού N-H του δευτεροταγούς αμιδίου (δ ή Amide II).

Το Σχήμα 46 παρουσιάζει το φάσμα ¹H NMR του NMA και ο πίνακας 5 την απόδοση των σημάτων.

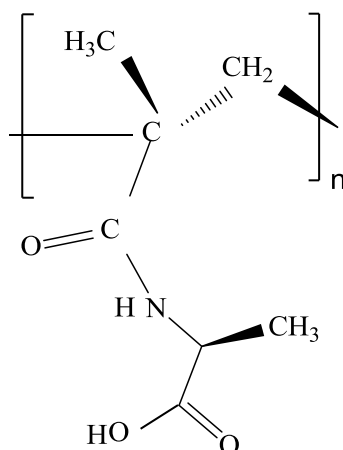


Σχήμα 46: ¹H-NMR φάσμα του μονομερούς NMA (CDCl₃).

Πίνακας 5: Σήματα ^1H NMR φάσματος του NMA.

	H	δ (ppm)	Πολλαπλότητα	Αριθμός πρωτονίων
	1	1,56	d	3
	2	2,02	s	3
	3	4,67	q	1
	4	5,49	s	1
	5	5,85	s	1
	6	6,38	broad	1

8.1.3 Σύνθεση πολυμερούς PNMA

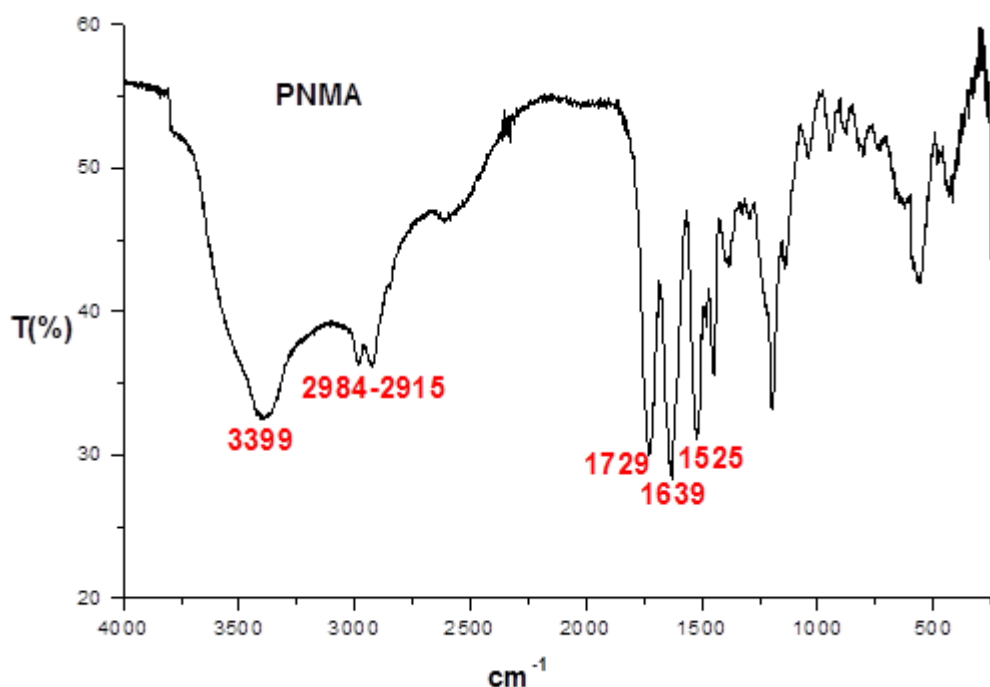


Σε σφαιρική φιάλη των 25 mL, εισάγονται 12,5 mL διοξανίου, 2,00g μονομερούς NMA και 12,5 mg AIBN (αζω-2-2-δις-ισοβουτυρονιτρίλιο) και το μίγμα το απαερώνεται με τρεις κύκλους Freeze-rump-thaw. Η φιάλη σφραγίζεται, ώστε να διατηρηθεί το υψηλό κενό και η αντίδραση σύνθεσης του πρόδρομου πολυμερούς πραγματοποιείται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 60°C για 24 ώρες. Το πρόδρομο πολυμερές, που έχει τη μορφή λευκού ιζήματος παραλαμβάνεται σε με χρήση νερού και τοποθετείται σε ημιπερατή μεμβράνη (Serva visking analysis tubing 20/32). Με

διαπίδυση, έναντι νερού, απομακρύνονται το μονομερές που δεν έχει αντιδράσει, το διοξάνιο καθώς και κλάσματα πολυμερούς με μοριακό βάρος < 12.000. Το υδατικό διάλυμα ψύχεται και στερεοποιείται στους -25 °C και ο διαλύτης (νερό) απομακρύνεται με λυοφιλίωση (4 ημέρες). Το πολυμερές ταυτοποιείται με $^1\text{H-NMR}$ και IR. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 80%.

8.1.4 Χαρακτηρισμός του πολυμερούς N-μεθακρυλοϋλο-L-αλανίνη (NMA).

Στο Σχήμα 47 παρουσιάζεται το φάσμα IR του πολυμερούς PNMA.



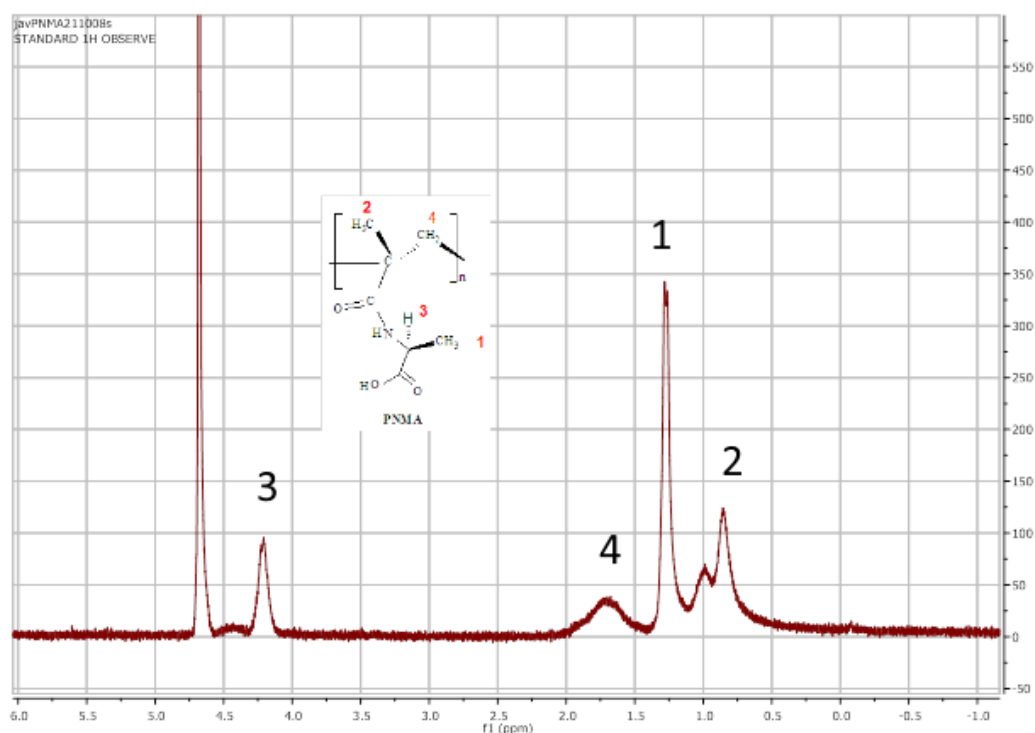
Σχήμα 47:Φάσμα IR του PNMA.

Στον πίνακα 6 παρατίθενται οι πιο χαρακτηριστικές ταινίες του PNMA. Συναντώνται οι χαρακτηριστικές ταινίες ενός δευτεροταγούς αμιδίου και καρβοξυλικού οξέος. Είναι χαρακτηριστική η απουσία της ταινίας έκτασης του δεσμού C=C (s, 1596 cm⁻¹).

Πίνακας 6:Χαρακτηριστικές ταινίες του φάσματος IR του PNMA.

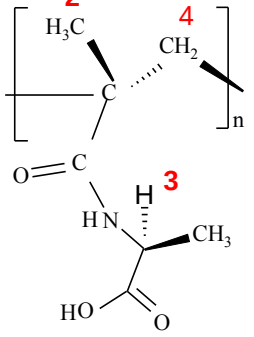
3399 cm^{-1}	Ταινία έκτασης των δεσμών N-H.
2984-2915 cm^{-1}	Ταινία έκτασης των δεσμών C-H (αλειφατικών)
1729 cm^{-1}	Ταινία έκτασης του C=O του μη ιοντισμένου καρβοξυλίου (s)
1639 cm^{-1}	Ταινία έκτασης του C=O του δευτεροταγούς αμιδίου (amide I)
1525 cm^{-1}	Ταινία κάμψης του δεσμού N-H του δευτεροταγούς αμιδίου (δ ή amide II).

Στο Σχήμα 48 που ακολουθεί παρουσιάζεται το ^1H -NMR φάσμα του πολυμερούς PNMA, σε διαλύτη D_2O και σε pH διαλύσεως (≈ 3).



Σχήμα 48:Φάσμα ^1H -NMR του PNMA (D_2O).

Πίνακας 7: Σήματα ^1H -NMR φάσματος του PNMA (D_2O).

	H	δ (ppm)	Πολλαπλότητα	Αριθμός πρωτονίων
	1	1,28, 1,27	d	3
	2	0,87-1,00	ευρεία	3
	3	4,67	q	1
	4	2,00-1,45	ευρεία	1

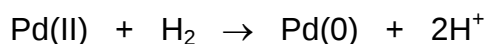
8.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων Pd(0) σταθεροποιημένων από τον πολυηλεκτρολύτη PNMA.

8.2.1 Σύνθεση των νανοσωματιδίων Pd(0)

Σε ογκομετρική φιάλη των 50,0 mL εισάγονται 0,0163g ($6,50 \cdot 10^{-5}$ mol) $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και 0,0314g PNMA και γίνεται αραίωση με νερό μέχρι τη χαραγή ρυθμίζοντας το pH σε τιμή $9 \pm 0,5$ με χρήση NaOH. Το διάλυμα αναδεύεται για 12h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το προκύπτον μίγμα μεταφέρεται στο αυτόκλειστο, αφού προηγουμένως το pH του ρυθμιστεί σε τιμή $10 \pm 0,5$ με χρήση NaOH. Το αυτόκλειστο σφραγίζεται και εισάγεται υδρογόνο υπό σταθερή $P(\text{H}_2) = 7$ bar. Το μίγμα αναδεύεται στους 50°C , μέχρι μη περαιτέρω κατανάλωσης H_2 (2 έως 3 ώρες). Οι συνθήκες της αντίδρασης παραμένουν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, η οποία ξεκινά με την έναρξη της ανάδευσης. Μετά το τέλος της αντίδρασης, το αυτόκλειστο επαναφέρεται σε θερμοκρασία δωματίου, εκτονώνεται το υδρογόνο και παραλαμβάνεται το μίγμα της αντίδρασης, το οποίο χρησιμοποιείται περαιτέρω.

Μετά το τέλος της αντίδρασης δεν παρατηρήθηκε καταβύθιση ιζήματος, παρατηρήθηκε όμως αλλαγή του χρώματος του διαλύματος, το οποίο από κίτρινο μετατράπηκε σε μαύρο καθώς και πτώση της τιμής του pH του, από 10,5 σε 6-7.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι το σκουρόχρωμο διάλυμα παραμένει διαυγές. Η μεταβολή του χρώματος του διαλύματος και η μείωση της τιμής του pH, είναι ισχυρές ενδείξεις ότι ανάγεται το μέταλλο από Pd(II) σε Pd(0) σύμφωνα με την αντίδραση:

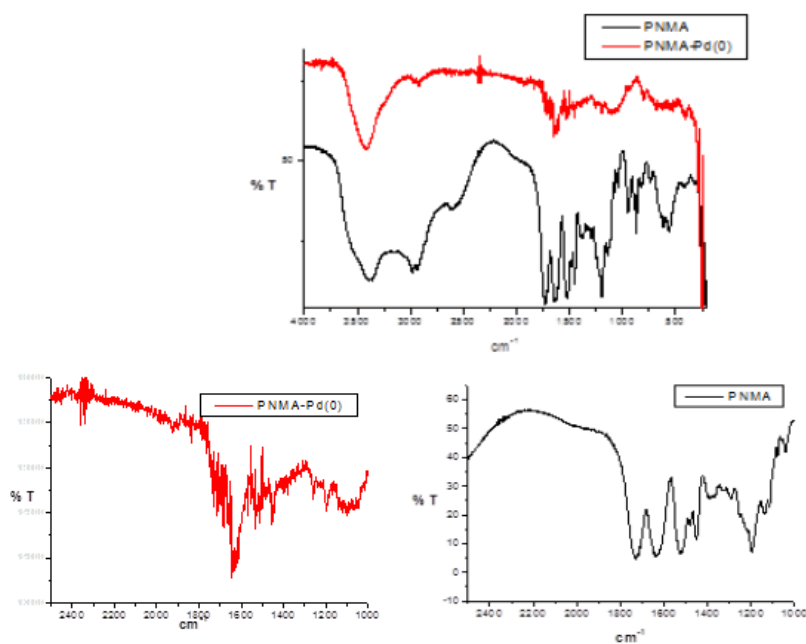


8.2.2 Χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων Pd(0)

Η φύση των νανοσωματιδίων Pd(0) μελετήθηκε με φασματοσκοπία IR, με μικροσκοπία εκπομπής ηλεκτρονίων (TEM) και μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM). Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων επιβεβαιώνεται η ύπαρξη τόσο νανοσωματιδίων Pd(0) όσο και του πολυηλεκτρολύτη PNMA.

Τα φάσματα IR ελήφθησαν σε στερεή μορφή. Στη στερεή μορφή τα νανοσωματίδια Pd(0) παρελήφθησαν ως ακολούθως: τα υδατικά διαλύματα μετά την πλήρη αναγωγή του Pd(II) σε Pd(0), διηθήθηκαν, οξυνίσθηκαν μέχρι pH=1 και κατόπιν φυγοκεντρήθηκαν για 10min στις 6.000 rpm. Μετά τη φυγοκέντρωση παρατηρήθηκε συσώρευση μαύρου-καφέ ιζήματος στον πυθμένα του δοχείου φυγοκέντρωσης ενώ το υπερκείμενο υγρό ήταν διαυγές και άχρωμο. Ακολούθησε απόχυση του υπερκειμένου υγρού και διαδοχικές εκπλύσεις με νερό, φυγοκεντρήσεις και αποχύσεις ώστε τελικά να ληφθεί όσο το δυνατό πιο καθαρό ίζημα απαλλαγμένο από ιόντα όπως Na⁺, και Cl⁻ K⁺. Τελικά παρελήφθη ίζημα, στο οποίο ξηράνθηκε υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου και μετρήθηκε το φάσμα IR του ξηρού ιζήματος.

Στο Σχήμα 49 παρουσιάζονται το IR φάσμα του στερεού που παρελήφθη όπως περιγράφηκε προηγουμένως καθώς και το αντίστοιχο του PNMA.



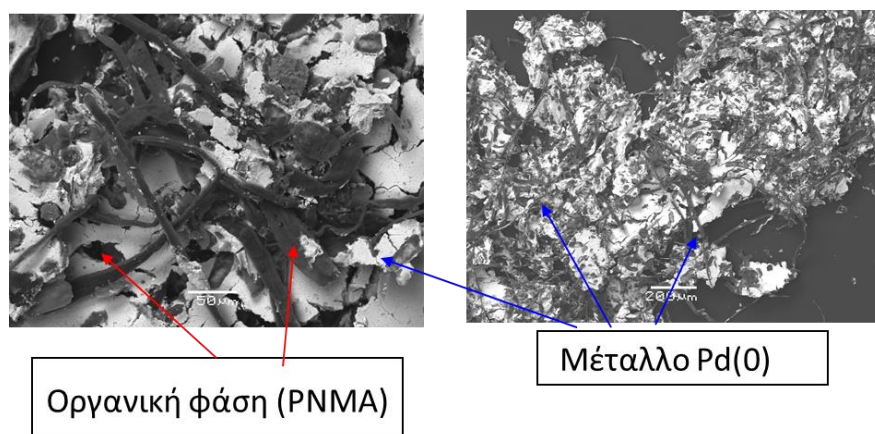
Σχήμα 49: Φάσμα IR του PNMA-Pd(0) στις περιοχές 4000-200 cm^{-1} (άνω) και 2500-1000 cm^{-1} (κάτω).

Και στις δύο περιπτώσεις, εμφανίζονται όλες οι αναμενόμενες απορροφήσεις του PNMA που οφείλονται στις χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχει. Η περιοχή 2000-1000 cm^{-1} παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης των πολυμερών με τα σωματίδια Pd(0). Συγκρίνοντας τα IR φάσματα του πολυμερούς με το αντίστοιχο των νανοσωματιδίων PNMA-Pd(0) παρατηρείται ότι η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσεως του C=O της καρβοξυλομάδας έχει μειωθεί κατά πολύ, ενώ εμφανίζεται μια νέα κορυφή στα 1580 cm^{-1} , που επικαλύπτεται με την ισχυρή απορρόφηση στα 1640 cm^{-1} . Οι παρατηρήσεις αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι καρβοξυλομάδες βρίσκονται με την ιοντισμένη τους μορφή. Αντίθετα οι απορροφήσεις που οφείλονται στην αμιδοομάδα (amide I και amide II) παραμένουν αμετάβλητες. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι το πολυμερές πρέπει να συνδέεται με τα σωματίδια του Pd(0) μέσω των καρβοξυλομάδων, ενώ οι αμιδικές ομάδες δεν φαίνεται να συμμετέχουν, τουλάχιστον άμεσα.

Σε ανάλογα συστήματα ^[176-182], όπου μεταλλικά νανοσωματίδια (Au, Ag, Fe, Cu, Pt) σταθεροποιούνται με καρβοξυλικά οξέα (π.χ. επτανικό οξύ, οκτανικό οξύ,

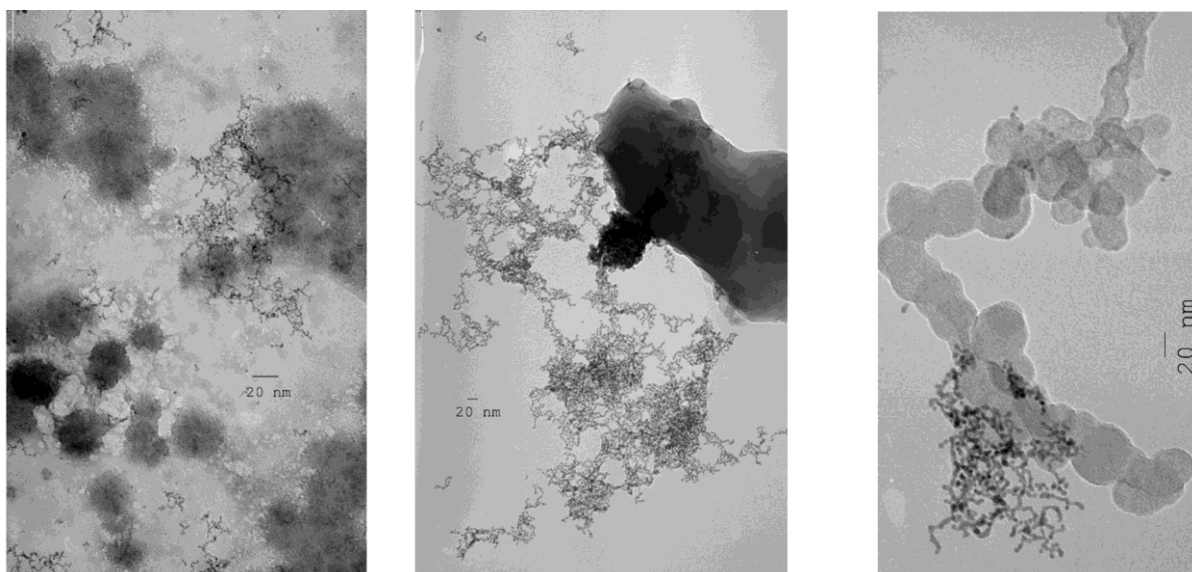
δεκανικό οξύ, παλμιτικό και στεατικό οξύ κ.ά.), πολυακρυλικό οξύ (PAA), πολυβινυλοπυριδίνη (PVA), δένδρομερή πολυαμιδοαμίνες, βρέθηκε ότι όταν η καρβοξυλομάδα συνδέεται με την επιφάνεια των μεταλλικών νανοσωματιδίων με την ιοντισμένη μορφή, τότε οι δονήσεις τάσεως της καρβοξυλομάδας εμφανίζονται η μεν ασύμμετρη δόνηση στα $1550\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ και η συμμετρική δόνηση στα 1440 cm^{-1} . Μάλιστα όταν εμφανίζεται μόνο η συμμετρική δόνηση τάσεως τότε τα δύο οξυγόνα της καρβοξυλομάδας είναι συμμετρικά συνδεδεμένα με την επιφάνεια του μεταλλικού σωματιδίου, ενώ αντίθετα η εμφάνιση τόσο της συμμετρικής όσο και της ασύμμετρης δόνησης σημαίνει ότι ένα μέρος των καρβοξυλίων συνδέονται υπό γωνία με την επιφάνεια του σωματιδίου.^[177]

Η πιστοποίηση πως το πολυμερές αποτελεί «κομμάτι» του καταλύτη έγινε με μικροσκοπία SEM. Στο Σχήμα 50 παρουσιάζονται φωτογραφίες που λήφθηκαν από στερεό που καταβυθίζεται όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Η σκούρα περιοχή είναι του πολυμερούς (PNMA) και η λευκή περιοχή παλλαδίου.



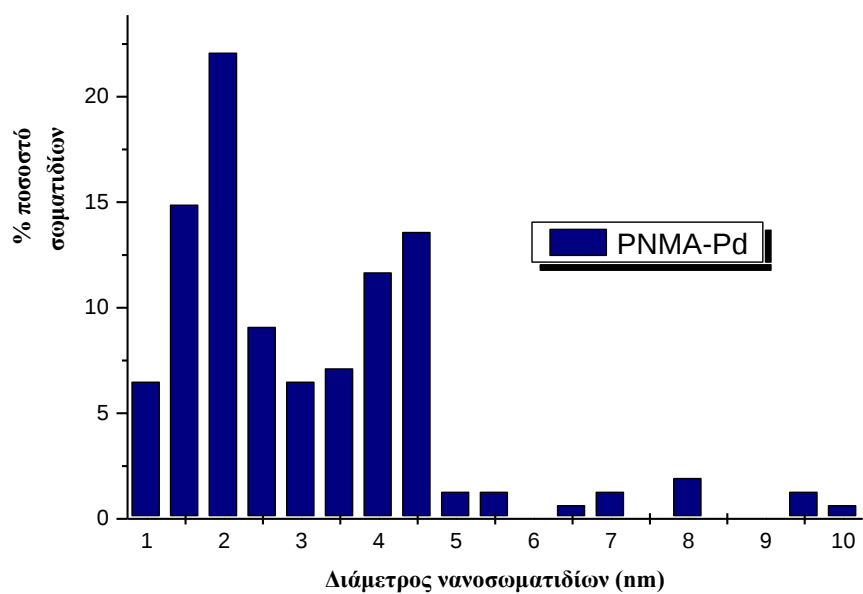
Σχήμα 50: Φωτογραφίες SEM του συστήματος PNMA–Pd(0).

Το μέγεθος των μεταλλικών σωματιδίων Pd(0), προσδιορίστηκε με μικροσκοπία εκπομπής ηλεκτρονίων (TEM). Στο Σχήμα 51 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες TEM που λήφθηκαν, ανά σύστημα. Στις φωτογραφίες αυτές εκτός από τα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι εμφανής και η παρουσία του πολυμερούς.



Σχήμα 51: Φωτογραφίες TEM για το σύστημα PNMA-Pd(0).

Η κατανομή του μεγέθους των νανοσωματιδίων, όπως προέκυψε από τη μελέτη των φωτογραφιών TEM, παρουσιάζεται στο Σχήμα 52.



Σχήμα 52: Ιστόγραμμα κατανομής νανοσωματιδίων PNMA-Pd(0).

Παρατηρείται ότι ο μεγαλύτερος αριθμός σωματιδίων έχει διάμετρο μεταξύ 1 και 5 nm, ενώ το ποσοστό σωματιδίων με μεγαλύτερη διάμετρο είναι ελάχιστο. Επίσης, παρατηρούνται δύο μέγιστα στην κατανομή, στα 2 nm και στα 4,5 nm. Δηλαδή δεν υπάρχει μονοδιασπορά αλλά συναντώνται δύο ειδών, ως προς το μέγεθος, σωματίδια.

Ο αριθμός των ατόμων του παλλαδίου στα νανοσωματίδια είναι δυνατόν να υπολογιστεί βάσει της εξίσωσης:

$$N = \frac{(N_o \cdot \rho \cdot V)}{A_r}$$

όπου: N, ο αριθμός των ατόμων παλλαδίου. N_o , ο αριθμός Avogadro: $6,022 \times 10^{23}$. ρ , η πυκνότητα του παλλαδίου : $12,02 \text{ g/cm}^3$. V , ο όγκος του νανοσωματιδίου του παλλαδίου : $\frac{4}{3}\pi(D/2)^3$, D η διάμετρος του νανοσωματιδίου. A_r , η σχετική ατομική μάζα του παλλαδίου : 106,42.

Συνοψίζοντας τα μέχρι τώρα αποτελέσματα από τη μελέτη για το χαρακτηρισμό του καταλύτη καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

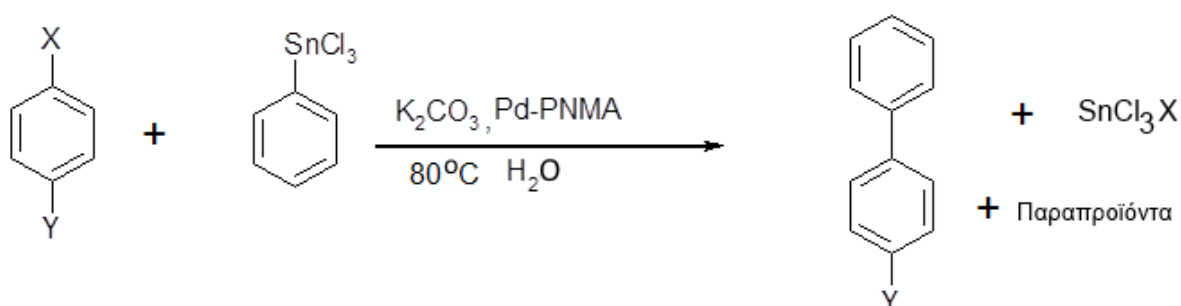
- Τα σύμπλοκα του πολυμερούς με το Pd(II) είναι οι πρόδρομοι καταλύτες, που με αναγωγή από αέριο H_2 δίδουν τον καταλύτη.
- Τα σωματίδια του Pd(0) χαρακτηρίζονται ως νανοσωματίδια αφού το μέσο μέγεθός τους είναι $< 100 \text{ nm}$.
- Τα νανοσωματίδια Pd(0) δεν καταβυθίζονται με τη μορφή συσσωματωμάτων, λόγω της παρουσίας του πολυμερούς.
- Κατεργασία με αέριο H_2 υδατικών διαλυμάτων του άλατος K_2PdCl_4 οδήγησε αμέσως σε καταβύθιση συσσωματωμάτων Pd(0) και καταλυτική απενεργοποίηση του συστήματος.
- Επομένως τα πολυμερή όχι μόνο σταθεροποιούν τα νανοσωματίδια Pd(0) στο υδατικό διάλυμα, αλλά και εμποδίζουν το σχηματισμό μεγάλου μεγέθους σωματιδίων Pd(0), που θα είχε ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του καταλύτη. Άλλωστε η παρουσία του πολυμερούς αποδείχθηκε από τα IR φάσματα και τις φωτογραφίες TEM και SEM του καταλύτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ STILLE ΑΠΟ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ PNMA-Pd(0)

9.1 Γενικά

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η καταλυτική δραστηριότητα των νανოსωματιδίων PNMA-Pd(0) σε αντιδράσεις Stille, της μορφής:



Για το σκοπό αυτό έγιναν πειράματα με επτά διαφορετικά αλογονίδια, μεταξύ των οποίων και ένα διαλογονίδιο. Στον Πίνακα 8 παρέχονται οι τύποι των αλογονιδίων που μελετήθηκαν.

Πίνακας 8: Τα αλογονίδια που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση Stille

	Αλογονίδιο X-C ₆ H ₄ -Y						
	1	2	3	4	5	6	7
Y	H	H	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃ O	I	NH ₂
X	I	Br	I	I	Br	I	I

Δεδομένου ότι τα αντιδρώντα (X-C₆H₄-Y + C₆H₅SnCl₃) καθώς και το αναμενόμενο προϊόν είναι αδιάλυτα στην υδατική φάση όπου βρίσκονται τα

νανοσωματίδια PNMA-Pd(0), η πραγματοποίηση της καταλυτικής αντίδρασης μπορεί να γίνει μόνο στη διεπιφάνεια των μη αναμειγνυόμενων φάσεων.

9.2 Πειραματική πορεία

Σε σφαιρική φιάλη των 25 mL εισάγονται 0,246 mL (1,50 mmol) PhSnCl₃, 1,00 mmol Y-Ph-X και 0,4830 g (1,75 mmol) K₂CO₃. Στη συνέχεια εισάγονται 2,0 mL διαλύματος Pd-PNMA και 8,0 mL H₂O. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση για 12h στους 80°C. Στη συνέχεια μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη που περιέχει 10 mL υδατικού διαλύματος NaCl 5 % w/v και γίνεται εκχύλιση με διαιθυλαιθέρα (3×15 mL).

Συλλέγεται η οργανική φάση και ξηραίνεται με προσθήκη άνυδρου στερεού Na₂SO₄. Η ξήρανση διαρκεί 12 h υπό συνεχή ανάδευση και στη συνέχεια απομακρύνεται το στερεό με διήθηση υπό κενό. Το αιθερικό διήθημα παραλαμβάνεται και συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού σε γραμμή κενού και το υπόλειμμα διαλύεται σε 1mL CDCl₃.

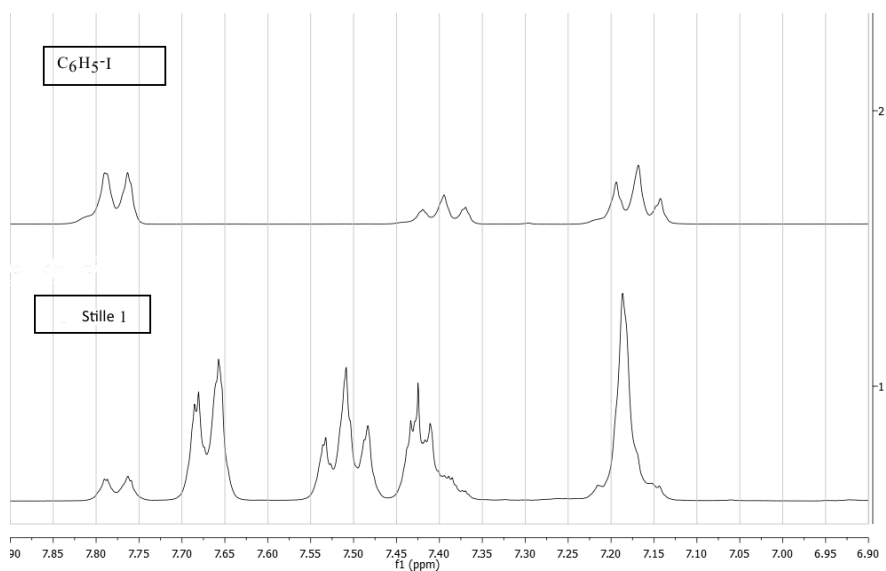
9.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Η εκτίμηση της απόδοσης της κάθε αντίδρασης γίνεται με μέτρηση του φάσματος ¹H-NMR (CDCl₃) του τελικού διαλύματος, (Σχήματα 53-61) και τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.

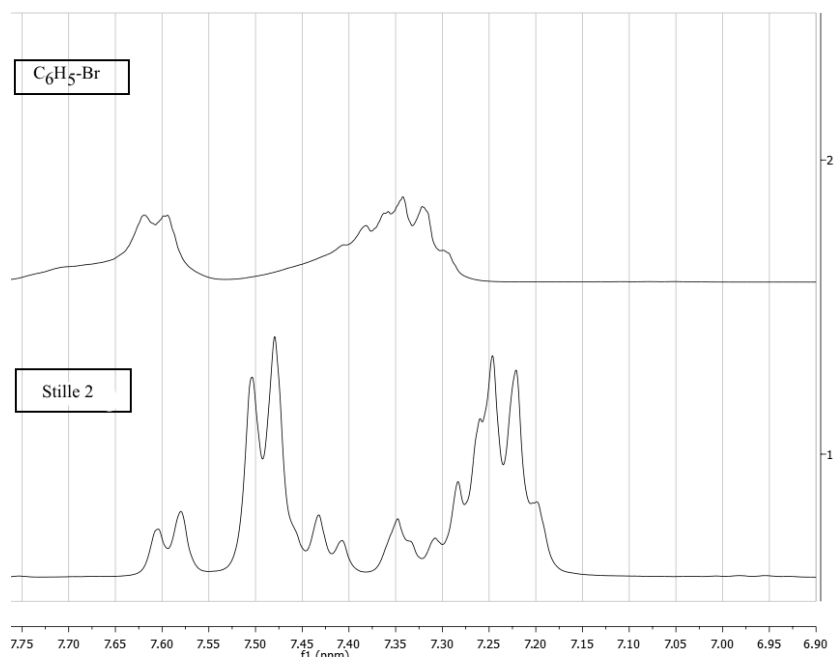
Πίνακας 9: Οι αντιδράσεις Stille, που πραγματοποιήσαμε.

@	X-Ph-Y	Διαλύτης	Προϊόν	Απόδ.*
1	I-C ₆ H ₄ - H	H ₂ O	Ph-Ph	48%
2	Br -C ₆ H ₄ - H	H ₂ O	Ph-Ph	11%
3	I-C ₆ H ₄ - CH₃	H ₂ O+κυκλοεξάνιο**	CH ₃ -Ph-Ph	23%
4	I-C ₆ H ₄ - OCH₃	H ₂ O+κυκλοεξάνιο**	CH ₃ O-Ph-Ph	24%
5	Br -C ₆ H ₄ - OCH₃	H ₂ O+κυκλοεξάνιο**	CH ₃ O-Ph-Ph	9%
6	I-C ₆ H ₄ - I	H ₂ O+κυκλοεξάνιο**	Ph-Ph-Ph	20%
7	I-C ₆ H ₄ - NH₂	H ₂ O+κυκλοεξάνιο**	H ₂ N-Ph-Ph	11%

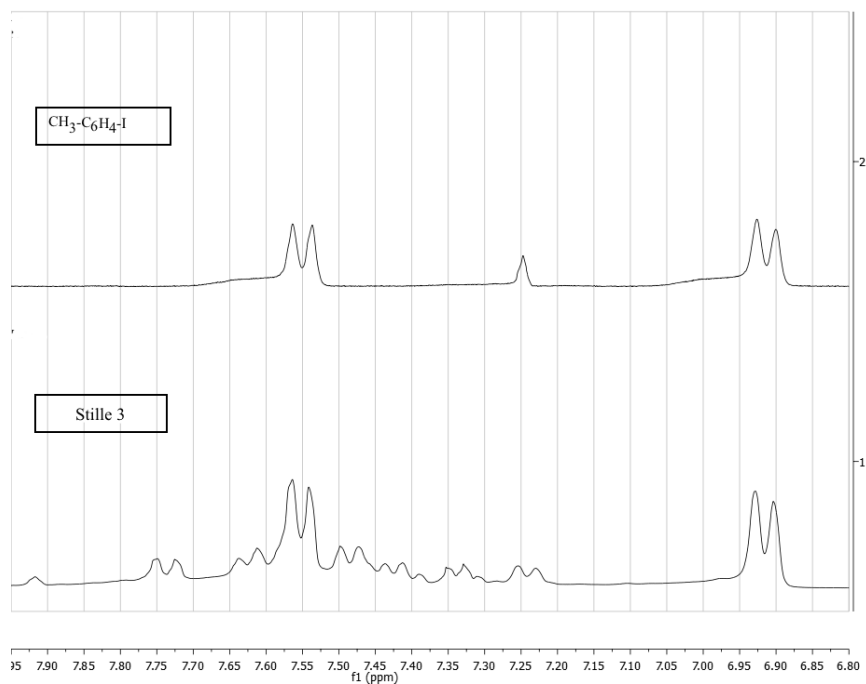
*απόδοση σε κύριο προϊόν βάσει ¹H NMR, **κυκλοεξάνιο=5mL



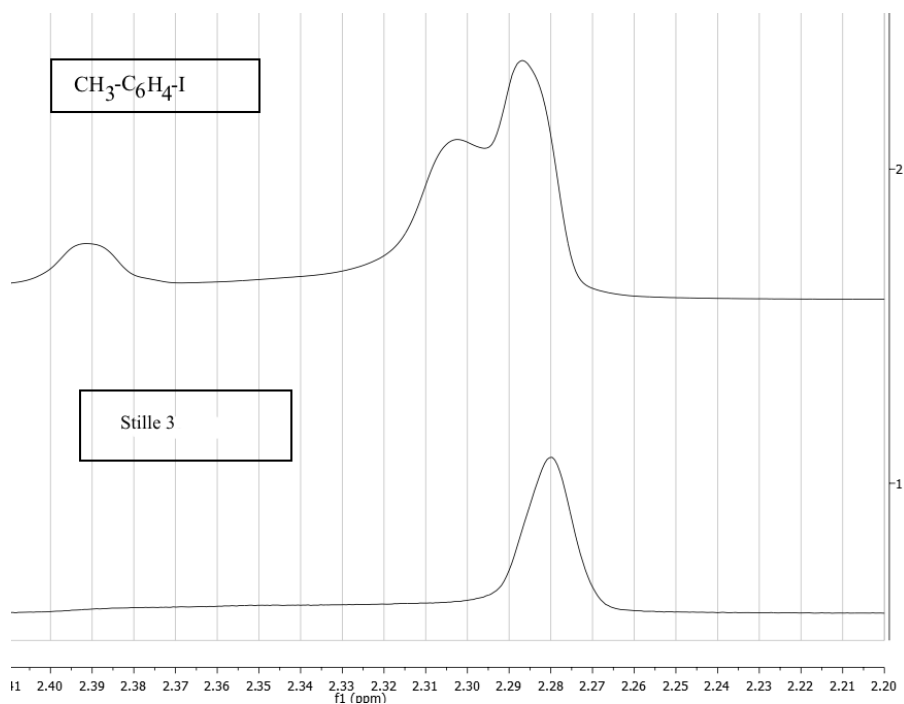
Σχήμα 53: Φάσματα ¹H-NMR (CDCl₃) του αλογονιδίου I-C₆H₄-H (C₆H₅-I) και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 1) στην περιοχή 6,9-7,9 ppm.



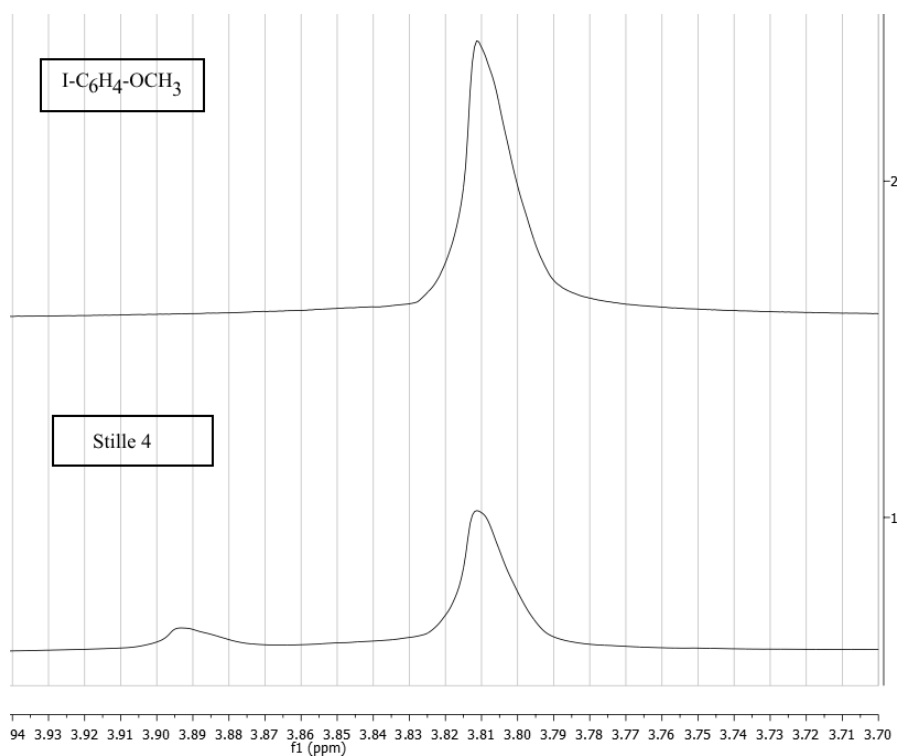
Σχήμα 54: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-H}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-I}$) και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 2) στην περιοχή 6,9-7,9 ppm.



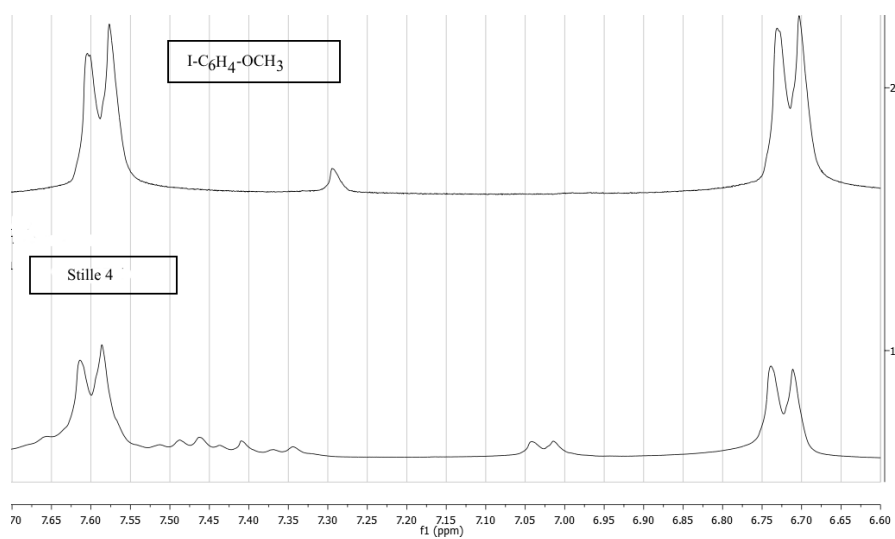
Σχήμα 55: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-I}$ και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 3) στην περιοχή 6,8-8,0 ppm.



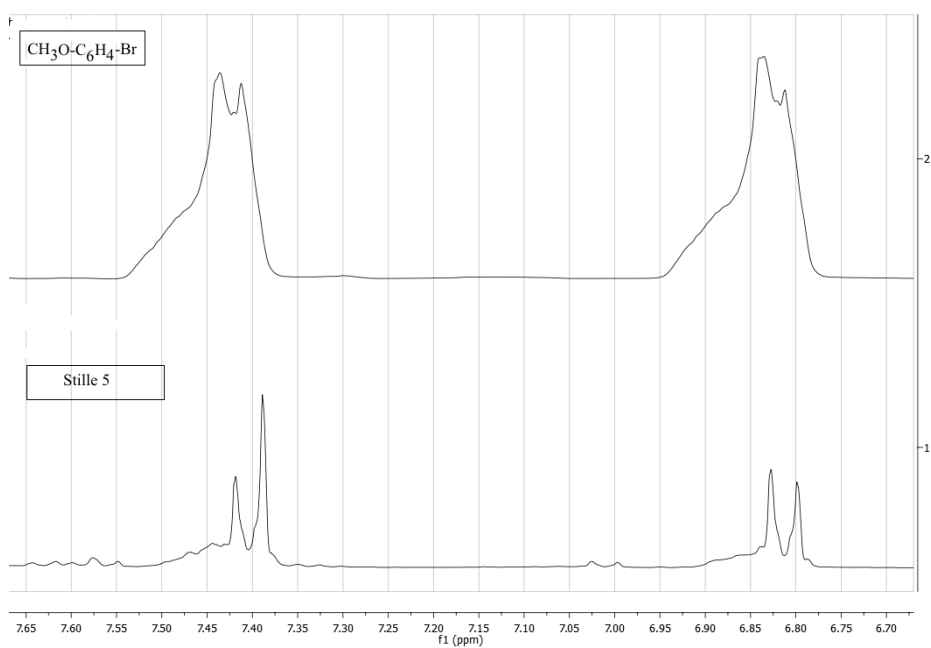
Σχήμα 56: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-I}$ και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 3) στην περιοχή 2,20-2,45 ppm.



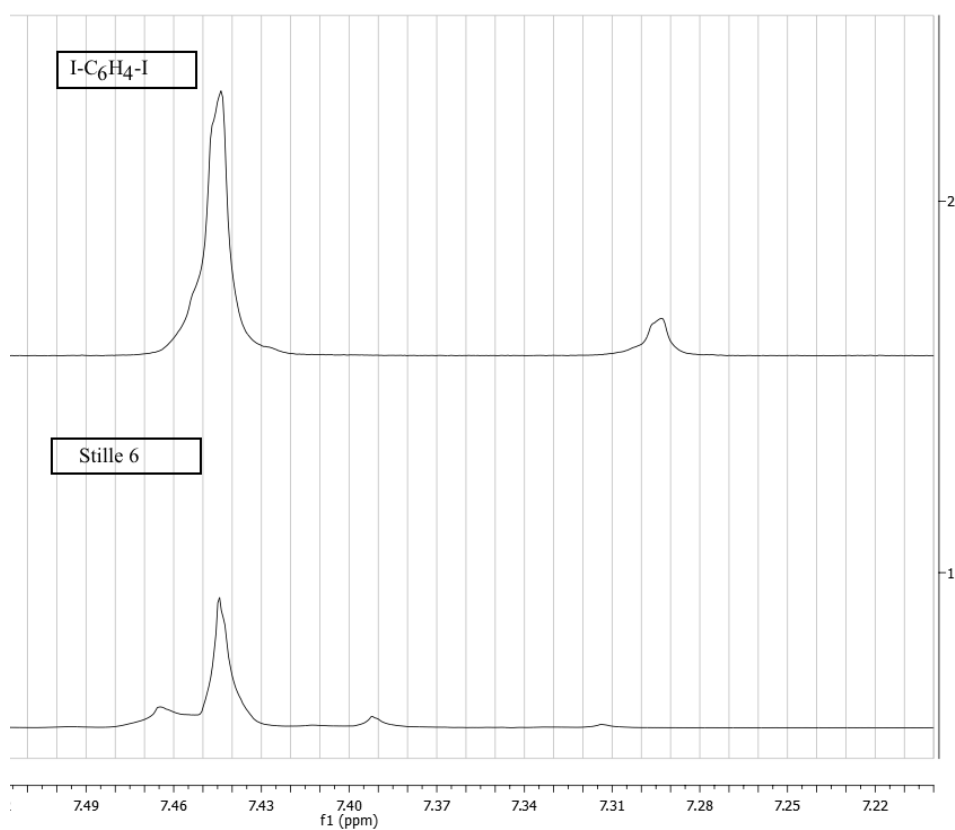
Σχήμα 57: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-I}$ και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 4) στην περιοχή 3,70-4,00 ppm.



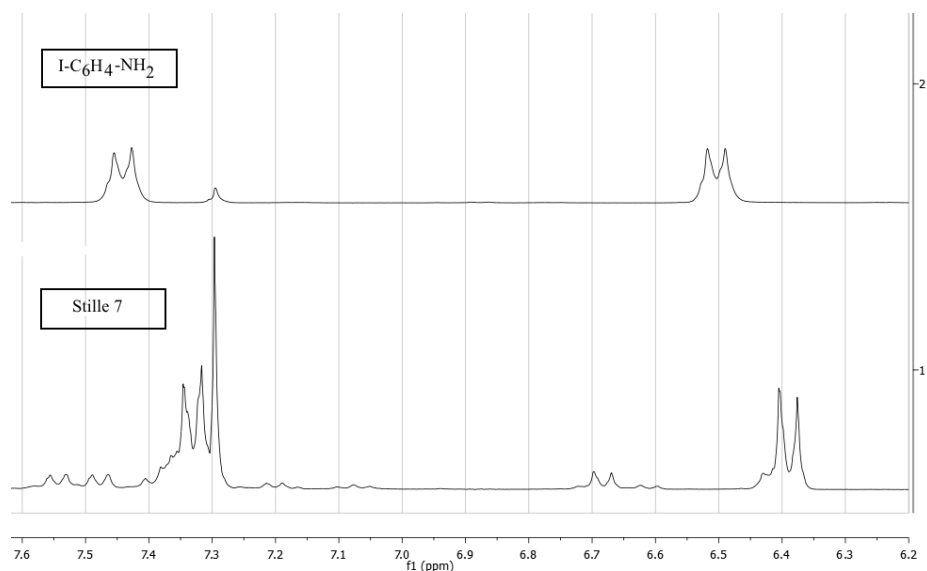
Σχήμα 58: Φάσματα ¹H-NMR (CDCl₃) του αλογονιδίου CH₃O-C₆H₄-I και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 4) στην περιοχή 6,6-7,0 ppm.



Σχήμα 59: Φάσματα ¹H-NMR (CDCl₃) του αλογονιδίου CH₃O-C₆H₄-Br και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 5) στην περιοχή 6,6-7,6 ppm.



Σχήμα 60: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{I-C}_6\text{H}_4\text{-I}$ και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 6) στην περιοχή 7,2-7,6 ppm.

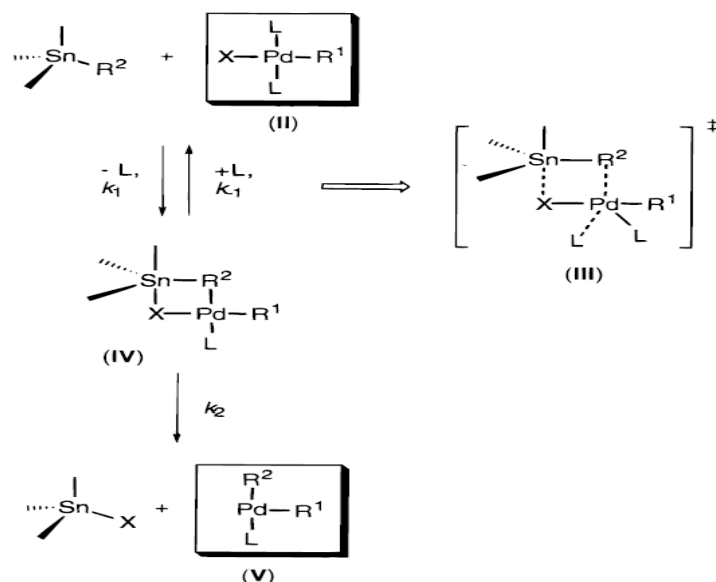


Σχήμα 61: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του αλογονιδίου $\text{I-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ και των προϊόντων της αντίδρασης Stille (Stille 7) στην περιοχή 6,2-7,7 ppm.

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων προκύπτουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

- Γενικώς παρατηρήθηκαν μέτριες % αποδόσεις, συγκρίσιμες όμως με πρόσφατα δημοσιευμένα αποτελέσματα^[183]. Πιθανές εξηγήσεις μπορεί να είναι: (α) το γεγονός ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων και (β) ότι ταυτοχρόνως πραγματοποιούνται παράλληλες αντιδράσεις ομοσύζευξης.
- Οι αποδόσεις στις περιπτώσεις των ιωδο-παραγώγων είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με αυτές των βρωμο-παραγώγων.

Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί βάσει του δεδομένου ότι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης είναι η διαμετάλλωση (Σχήμα 62).



Σχήμα 62: Ο μηχανισμός του σταδίου της διαμετάλλωσης.

Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης καθορίζεται από την ενέργεια διάσπασης του δεσμού Pd-X (X=Br ή I). Το ιώδιο έχει μεγαλύτερο μέγεθος από το Br, και ο δεσμός Pd-Br θέλει μεγαλύτερη ενέργεια να διασπαστεί, άρα η ταχύτητα του IV→V μειώνεται, οπότε στις αντιδράσεις Stille, των βρωμιδίων αναμένεται να έχουν μικρότερη απόδοση από αυτές των ιωδιδίων.

- Η ύπαρξη άλλου υποκαταστάτη σε *para*-θέση ως προς το αλογόνο έχει ως αποτέλεσμα μειωμένη απόδοση, διότι οι υποκαταστάτες στις *para*-θέσεις επηρεάζουν την ενέργεια διάστασης, αφού ενεργοποιούν τον δακτύλιο^[184].

Οι υποκαταστάτες των αλογονιδίων **3-7** είναι ενεργοποιητές, δηλαδή προσφέρουν e^- στον δακτύλιο, σταθεροποιώντας τον μέσω του φαινομένου του συντονισμού. Έτσι σταθεροποιείται το ενδιάμεσο προϊόν IV και αυξάνεται η ενέργεια διάστασης, μειώνοντας την απόδοση σε σχέση με τα μονοϋποκατεστημένα αλογονίδια **1** και **2**.

9.4 Συμπεράσματα

Η ολοένα και αυξανόμενη χρήση του Pd στις αντιδράσεις διασταυρωτής σύζευξης οφείλεται στο γεγονός ότι το Pd έχει υψηλή κατανομή επιφάνειας προς όγκο και ενώ παρουσιάζεται το μειονέκτημα της συσσωμάτωσης, λόγω της σταθεροποίησης των νανοσωματιδίων Pd(0) με τη χρήση του πολυμερούς PNMA στην εργασία μας αλλά και με άλλες μεθόδους σταθεροποίησης, μπορεί να γίνει εύχρηστο σαν καταλύτης.

Στην εργασία αυτή η αναγωγή του Pd(II) έγινε με χρήση του μη τοξικού αερίου H_2 , εν αντιθέσει με τα ευρέως χρησιμοποιούμενα δραστικά αναγωγικά (PPh_3 , Et_3N). Τα περισσότερα δραστικά αναγωγικά είναι τοξικά και μη φιλικά προς το περιβάλλον.

Τα σταθεροποιημένα νανοσωματίδια Pd(0)-PNMA αποδείχθηκαν ενεργά για την κατάλυση της αντίδρασης σύζευξης Stille σε διφασικό σύστημα χωρίς να απαιτείται η χρήση υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου.

Το γεγονός ότι το H_2O είναι ένας πολύ καλός διαλύτης για τα σταθεροποιημένα νανοσωματίδια Pd, αλλά όχι όμως και για τα αρωματικά αλογονίδια και τα προϊόντα της αντίδρασης σύζευξης, επιτρέπει τον εύκολο διαχωρισμό των προϊόντων από το μίγμα της αντίδρασης και την ανάκτηση του καταλύτη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ullmann, F.; Bielecki, J., Ueber Synthesen in der Biphenylreihe, *Ber. D. Deutsch. Chem. Ges.*, **1901**, 34, 2174-2185.
2. Carin, C.C.J.S.; Kitching, M.O.; Colacot, T.J.; Snieckus, V., Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 5062-5085
3. Nicolaou, K.C.; Bulger, P.G.; Sarlah, D., Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Total Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4442-4489.
4. Kurti, L.; Czako, B., Strategic Applications of Named Reactions in: Organic Synthesis, *Elsevier, Burlington*, **2005**.
5. Heck, R.F.; Nolley, J.P., Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl Benzyl, and Styryl Halides, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 2320-2322.
6. Miyaura, N.; Kinji, Y.; Suzuki, A., A new Stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl Halides, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 20, 3437-3440
7. Leerman, T.; Broutin, T.E.; Leroux, F.R.; Colobert, F., Construction of the biaryl-part of vancomycin aglycon via atropo-diastereoselective Suzuki–Miyaura coupling, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 4095-4102
8. King, A.O.; Okukado, N.; Negishi, E., Highly General stereo-, regio-and chemo-selective Synthesis of terminal and internal copnjugated Enzyne by the Pd-catalyzed Reaction of AlkynylZinc Reagents with Alkenyl Halides, *J.C.S Chem. Commun.*, **1977**, 19, 683-684
9. SmithIII, A.B.; Qiu, Y.; Jones, D.R.; Kobayashi, K., Total Synthesis of (-)-Discodermolide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12011-12012.

10. Antizar-Ladislao, B., Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT) contaminated marine environment. A review, *Environmental International*, **2008**, 34, 292-308
11. Kosugi, M.; Fugami, K., A historical note of the Stille Reaction, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653, 50-53.
12. Kuivila, H.G., Reactions of Organotin Hydrides with Organic Compounds. *Advances in Organometallic Chemistry*. New York: Academic Press, **1964**, 1, 47-87.
13. Kosugi, M.; Kurino, K.; Takayama, K.; Migita, T., The reaction of organic Halides and allyltrimethyltin, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 56, C11-C13
14. Azarian, D.; Dua, S.; Eaborn, C.; Walton, D.R.M., Reactions of Organic Halides with R_3MMR_3 compounds ($M=Si, Ge, Sn$) in the presence of Tetrakis(Triarylphosphine) Palladium, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 117, C55-C57
15. Kosugi, M.; Shimizu, Y.; Migita, T., Reaction of Allyltin compounds II Facile Preparation of Allylketones via Allyltins, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 129, C36-C38
16. Kosugi, M.; Sasazawa, K.; Shimizu, Y.; Migita, T., Alkylation arylation and vinylation of acyl chlorides by means of organotin compounds in the presence of catalytic amounts of tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0), *Chem. Lett.*, **1977**, 6, 301-302.
17. Kosugi, M.; Shimizu, Y.; Migita, T., Reactions of Allyltin compounds III. Allylation of aromatic halides with allyltributyltin in the presence of tetrakis(triphenylphosphine) Palladium(0), *Chem. Lett.*, **1977**, 6, 1423-1424
18. Milstein, D.; Stille, J.K., A General, Selective, and Facile Method for Ketone Synthesis from Acid Chlorides and Organotin Compounds Catalyzed by Palladium, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3636-3638
19. Milstein, D.; Stille, J.K., Palladium-Catalyzed Coupling of Tetraorganotin Compounds with Aryl and Benzyl Halides. Synthetic Utility and Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 4992-4998

20. Bumagin, N.A.; Gulevich, Y.N.; Beletskaya, I.P., Synthesis of Hexalkyl(aryl)distannanes and their reaction with organic Halides under conditions of Catalysis by Palladium complexes, *Lomonosov Moscow State University*, **1980**, 5, 1137-1142.
21. Guibe, F.; Four, F.P.; Riviere, H., Palladium-catalysed Reaction of Tributyltin Hydride with Acyl Chlorides. A Selective Route to Aldehydes, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1981**, 46, 432-433.
22. Crisp, G.T.; William, J.S.; Stille, J.K., Palladium-Catalyzed Carbonylative Coupling of Vinyl Triflates with Organostannanes. A Total Synthesis of $(\pm) \Delta^{9(12)}$ Capnellene., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7500-7506
23. Farina, V.; Baker, S.R.; Benigni, D.A.; Sapino, S.A., Palladium-Catalyzed coupling between cephalosporin derivatives and unsaturated stannanes: a new ligand for Palladium Chemistry, *Tetrahedron Lett*, **1988**, 29, 5739-5742
24. Curran, D.P.; Hoshino, M., Stille Couplings with Fluorous Tin Reactants: Attractive Features for Preparative Organic Synthesis and Liquid-Phase Combinatorial, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 6480-6481.
25. Nicolaou, K.C.; Winssinger, N.; Pastor, J.; Murphy, F., Solid-Phase Synthesis of Macrocyclic Systems by a Cyclorelease Strategy: Application of the Stille Coupling to a Synthesis of (S)-Zearalenone, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2534-2537.
26. Fouquet, E.; Pereyre, M.; Rodriguez, A.L., New Monoorganostannanes as Efficient Reagents for Palladium-Catalyzed Coupling Reactions, *J. Org. Chem.*, **1998**, 62, 5242-5243
27. Casado, A.L.; Espinet, P., Mechanism of the Stille Reaction. The Transmetalation Step. Coupling of R^1I and R_2SnBu_3 Catalyzed by $trans-[PdR^1IL_2]$ ($R^1=C_6Cl_2F_3$; $R^2=Vinyl, 4-Methoxyphenyl$; $L=AsPh_3$), *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8978-8985.

28. Williams, D.R.; Meyer, K.G., Total Synthesis of (+)-Amphidinolide , *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 765–766.
29. Farina, V.; Kapadia, S.; Krishnan, B.; Wang, C.; Liebeskind, L.S., On the Nature of the “Copper Effect” in the Stille Cross-Coupling, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 5905-5911.
30. Mee, S.P.H.; Lee, V.; Baldwin, J.E., Stille Coupling Made Easier—The Synergic Effect of Copper (I) Salts and the Fluoride Ion, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1132-1136
31. Shirakawa, E.; Yoshida, H.; Hiyama, T., On the catalytic cycle of the Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkynylstannane with Aryl Iodide, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 5177-5180.
32. Ye, J.; Bhatt, R.K.; Falck, J.R., Stereospecific Palladium/Copper Cocatalyzed Cross-Coupling of α -Alkoxy- and α -Aminostannanes with Acyl Chlorides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 1-5.
33. Labadie, J.W.; Stille, J.K., Stereochemistry of Transmetalation in the Palladium-Catalyzed Coupling of Acid Chlorides and Organotin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 669-670
34. Nicolaou, K.C.; Chakraborty, T.K.; Piscopio, A.D.; Minowa, N.; Bertinato, P., Total Synthesis of Rapamycin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4419-4420.
35. Smith III, A.B.; Condon, S.M.; McCauley, J.A.; Leazer, J.L.; Leahy, J.W.; Maleczka, R.E., Total Synthesis of Rapamycin and Demethoxyrapamycin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5407-5408.
36. Nicolaou, K.C.; Xu, J.; Murphy, F.; Barluenga, S.; Baudoin, O.; Wei, H.X.; Gray, D.L.F.; Ohshima, T., Total Synthesis of Sanglifehrin A, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2447-2451.
37. Kamenecka, T.M.; Danishefsky, S.J., Studies in the Total Synthesis of Himastatin: A Revision of the Stereochemical Assignment, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2993-2995.

38. Littke, A.F.; Fu, G.C., Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Chlorides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4176- 4211
39. Humphrey, J.M.; Liao, Y.; Ali, A.; Rein, T.; Wong, Y.L.; Chen, H.J.; Courtney, A.K.; Martin, S.F.; Enantioselective Total Syntheses of Manzamine A and Related Alkaloids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8584-8592.
40. Schwartz, J., Alkane Activation by Oxide-Bound Organorhodium Complexes, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, *18*, 302-308.
41. Zhao, D.; Fei, Z.; Geldbach, T.J.; Scopelliti, R.; Dyson, P.J., Nitrile-Functionalized Pyridinium Ionic Liquids: Synthesis, Characterization, and Their Application in Carbon-Carbon Coupling Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15876-15882.
42. Reetz, T.M.; De Vries, J.G., Ligand-free Heck reactions using low Pd-loading, *Chem. Commun.*, **2004**, 1559-1563.
43. Aiken III, J.D.; Lin, Y.; Finke, R.G., A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ stabilized $\text{Ir}(0)$ ~ 300 nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts', *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, *114*, 29-51.
44. Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H., Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3757-3778.
45. Reetz, M.T.; Breinbauer, R.; Wanninger, K., Suzuki and Heck reactions catalyzed by preformed Palladium Clusters and Palladium/Nickel bimetallic Clusters, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 4499-4502.
46. Pathak, S.; Greci, M.T.; Kwong, R.C.; Mercado, K.; Prakash, G.K.S.; Olah, G.A.; Thompson, M.E., Synthesis and applications of Palladium-Coated Poly(vinylpyridine) Nanospheres, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1985-1989.
47. Klingelhofer, S.; Heitz, W.; Greiner, A.; Oestreich, S.; Forster, S.; Antonietti, M., Preparation of Palladium Colloids in Block Copolymer Micelles and Their Use for the Catalysis of the Heck Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10116-10120.

48. Rampino, L.D.; Nord, F.F., Preparation of Palladium and Platinum Synthetic High Polymer Catalysts and the Relationship between Particle Size and Rate of Hydrogenation, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 2745-2749.
49. Belier, M.; Fischer, H.; Kihlwein, K.; Reisinger, C.P.; Herrmann, W.A., First Palladium-Catalyzed Heck Reactions with efficient colloidal catalyst systems, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 520, 257-259.
50. Wolfe, J.P.; Singer, R.A.; Yang, B.H.; Buchwald, S.L., Highly Active Palladium Catalysts for Suzuki Coupling Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9550-9561.
51. Littke, F.A.; Fu, G.C., A Convenient and General Method for Pd-Catalyzed Suzuki Cross-Couplings of Aryl Chlorides and Arylboronic Acids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 3387-3388.
52. Gobolos, S.; First, E.T.; Margitfalvi, J.L.; Hayes, K.S., Asymmetric synthesis of (S)-alkylamines via reductive *transamination of ketones over carbon-supported palladium catalysts*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 146, 129–138.
53. Augustine, R.L.; O’Leary, S.T., Heterogeneous catalysis in organic chemistry Part 8 The use of supported palladium catalysts for the Heck arylation, *J. Mol. Catal.*, **1992**, 72, 229-242.
54. Zhang, T.Y.; Allen, M.J., An easily prepared. Air and moisture Stable, Resin-bound Palladium Catalyst for Suzuki Cross-coupling reactions, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 5813-5816.
55. Yamada, Y.M.A.; Takeda, K.; Takahashi, H.; Ikegami, S., Assembled catalyst of palladium and non-cross-linked amphiphilic polymer ligand for the efficient heterogeneous Heck reaction, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 4097–4105.
56. De Miguel, Y.R.; Brulé, E.; Margue, R.G., Supported catalysts and their applications in synthetic organic. chemistry, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2001**, 1, 3085–3094.
57. Tundo, P.; Anastas, P.; Black, D.S.C.; Breen, J.; Collins, T.; Memoli, S.; Miyamoto, J.; Polyakoff, M.; Tumas, W., Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1207–1228.

58. Pacardo, D.B.; Sethi, M.; Jones, S.E.; Naik, S.R.; Knecht, M.R., Biomimetic Synthesis of Pd Nanocatalysts for the Stille Coupling Reaction, *ACS Nano*, **2009**, *3*, 1288–1296.
59. Coppage, R.; Slocik, J.M.; Sethi, M.; Pacardo, D.B.; Naik, R.R.; Knecht, M.R., Elucidation of Peptide Effects that Control the Activity of Nanoparticles, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **2010**, *49*, 3767–3770.
60. Buhleier, E.; Wehner, W.; Vogtle, F., "Cascade"- and "Nonskid-Chain-like" Syntheses of Molecular Cavity Topologies, *Synthesis-Thieme*, **1978**, *2*, 155-158.
61. Astruc D.; Chardac F., Dendritic Catalysts and Dendrimers in Catalysis, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2991-3023.
62. Patri, A.K.; Majoros, I.J.; Baker, J.R., Dendritic polymer macromolecular carriers for drug delivery, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2002**, *6*, 466-471.
63. Jean, F., Dendrimers and supramolecular chemistry, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2002**, *99*, 4782–4787.
64. Van Heerbeek, R.; Kamer, P.C.J.; Van Leeuwen, P.W.N.M.; Reek, J.N.H., Dendrimers as Support for Recoverable Catalysts and Reagents, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3717-3756.
65. Niu, Y.; Crooks, R.M., Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles and their applications to catalysis, *C.R. Chimie*, 2003, *6*, 1049–1059.
66. Garcia-Martinez, J.C.; Lezutekong, R.; Crooks, R.M., Dendrimer-Encapsulated Pd Nanoparticles as Aqueous Room-Temperature Catalysts for the Stille Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5097-5103.
67. Yeung, L.K.; Crooks, R.M., Heck Heterocoupling within a Dendritic Nanoreactor, *Nano Lett.*, **2000**, *1*, 14-17.
68. Pittelkow, M.; Moth-Poulsen, K.; Boas, U.; Christensen, J.B., Poly(amidoamine)-Dendrimer-Stabilized Pd(0) Nanoparticles as a Catalyst for the Suzuki Reaction, *Langmuir*, **2003**, *19*, 7682-7684.

69. Rai, R.; Aubrecht, K.B.; Collum, D.B., Palladium-Catalyzed Stille Couplings of Aryl-, Vinyl-, and Alkyltrichlorostannanes in Aqueous Solution, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 3111-3114.
70. Kang, S.K.; Lee, Y.T.; Lee, S.H., Stereospecific Stille-Coupling Reaction of (Z)-1,2- Bis(trimethylstannyl)ethenes with Hypervalent Iodonium Salts, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 3573-3576.
71. Sugden, S.; Wilkins, H., CLXVI1.-The Parachor and Chemical Constitution. Part XII. Fused Metals and salts, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 9, 1291-1298.
72. Boon, J.A.; Levisky, J.A.; Pflug, J.L.; Wilkes, J.S., Friedel-Crafts Reactions in Ambient-Temperature Molten Salts, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 480-483.
73. Wasserscheid, P.; Keim, W., Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metals Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3772-3779.
74. Fischer, T.; Sethi, A.; Welton, T.; Woolf, J., Diels-Alder Reactions in Room-Temperature Ionic Liquids, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 793-796.
75. Tzschucke, C.C.; Markert, C.; Bannwarth, W.; Roller, S.; Hebel, A.; Haag, R., Modern Separation Techniques for the Efficient Workup in Organic Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3964- 4000.
76. Dupont, J.; Spencer, J., On the Noninnocent Nature of 1,3-Dialkylimidazolium Ionic Liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5296-5297.
77. Huang, J.; Jiang, T.; Gao, H.; Han, B.; Liu, Z.; Wu, W.; Chang, Y.; Zhao, G., Pd Nanoparticles Immobilized on Molecular Sieves by Ionic Liquids: Heterogeneous Catalysts for Solvent-Free Hydrogenation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1397-1399.
78. Kaufmann, D.E.; Nouroozian, M.; Henze, H., Molten Salts as an Efficient Medium for Palladium Catalyzed C-C coupling Reaction, *Synlett-Thieme*, **1996**, 11, 1091-1092.
79. Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Montigelli, F., Pd Nanoparticles as Efficient Catalysts for Suzuki and Stille Coupling Reactions of Aryl Halides in Ionic Liquids, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 6040-6044.

80. Nadiyanto, A.B.D.; Kim, S.G.; Iskandar, F.; Okuyama, K., Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometere-size controllable pores and outer diameters, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, *120*, 447-453
81. Koetz, J.; Kosmella, S., Polyelectrolytes and Nanoparticles, *Springer Laboratory*, **2005**, 47-91
82. Shiraishi, Y.; Nakayama, M.; Takagi, E.; Tominaga, T., Effect of quantity of polymer on catalysis and superstructure size of polymer-protected Pt nanoclusters, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *300-2*, 964–969.
83. Feynmann, R.P., Plenty of Room at the Bottom, *talk to the American Physical Society in Pasadena*, December **1959**
84. Finke, R.G., In Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, New York, Marcel Dekker-Transiton metal-Nanoclusters, **2002**, *2*, 17-54.
85. Lewis, L.N., Chemical Catalysis by Colloids and Clusters, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 2693-2730.
86. Kityk, I.V.; Ebothe, J.; Fuks-Janczarek, I.; Umar, A.A; Kobayashi, K.; Moyama, K.; Sahraoui, B., Nonlinear optical properties of Au nanoparticles on indium–tin oxide substrate, *Nanotechnology*, **2005**, *16*, 1687–1692.
87. Zheng, S.; Gao, L., Synthesis and characterization of Pt, Au or Pd clusters deposited titania-modified mesoporous silicate MCM-41, *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, *78*, 512-517.
88. Egorova, E.M; Revina, A.A., Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quercetin, *Colloids Surf., A*, **2000**, *168*, 87-96.
89. Ermakova, M.A.; Ermakov, D.Y.; Plyasova, L.M.; Kuvshinov, G.G., XRD studies of evolution of catalytic nickel nanoparticles during synthesis of filamentous carbon from methane, *Catal. Lett.*, **1999**, *62*, 93-97.
90. Ozkar, S.; Finke, R.G., Nanocluster Formation and Stabilization Fundamental Studies: Ranking Commonly Employed Anionic Stabilizers via the Development, Then Application, of Five Comparative Criteria, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *24*, 5796-5810

91. Overbeek, Goodwin., In Colloidal Dispersions. London: Royal Society of Chemistry, **1981**, 1-23.
92. Hunter, R.J., In Foundations of Colloid Science, New York: Oxford University, **1987**, 1, 316.
93. Labib, M.E., The Origin of the Surface Charge on Particles Suspended in Organic Liquids, *Colloids and Surfaces*, **1988**, 29, 293-304.
94. Napper, D.H., In *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. London: Academic Press, **1983**.
95. Cookson, J., The Preparation of Palladium Nanoparticles, *Platinum Metals Rev.*, **2011**, 56, 83-98.
96. Lin, Y.; Finke, R.G., Novel Polyoxoanion- and Bu_4N^+ -Stabilized, Isolable, and Redissolvable, 20-30-A $\text{Ir}_{300-900}$ Nanoclusters: The Kinetically Controlled Synthesis, Characterization, and Mechanism of Formation of Organic Solvent-Soluble, Reproducible Size, and Reproducible Catalytic Activity Metal Nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 8335-8353.
97. Wolfe, J.P.; Singer, R.A.; Yang, B.H.; Buchwald, S.L., Highly Active Palladium Catalysts for Suzuki Coupling Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9550-9561.
98. Dassenoy, F.; Philippot, K.; Eyl, T.O.; Amiens, C.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Casanove, M.J.; Chaudret, B., Platinum nanoparticles stabilized by CO and octanethiol ligands or polymers: FT-IR, NMR, HREM and WAXS studies, *New J. Chem.*, **1998**, 22, 703-712.
99. Chen, S.; Kimura, K., Synthesis of Thiolate-Stabilized Platinum Nanoparticles in Protolytic Solvents as Isolable Colloids, *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 5397-5403.
100. Schmid, G.; Emde, S.; Maihack, V.; Meyer-Zaika, W.; Peschel, S., Synthesis and catalytic properties of large ligand stabilized palladium clusters, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 107, 95-104.
101. Schmid, R.; Pfeila, R.; Boesea, R.; Bandermann, F., $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$ –ein Goldcluster ungewöhnlicher Größe, *Chem. Ber., Wiley.*, **1981**, 114, 3634- 3642.

102. Rodriguez, A.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Casanove, M.J., Synthesis and Isolation of Cuboctahedral and Icosahedral Platinum Nanoparticles. Ligand-Dependent Structures, *J. S.Chem.Mater.*, **1996**, 8, 1978-1986.
103. Chen, S; Huang, K.; Stearns, J.A., Alkanethiolate-Protected Palladium Nanoparticles, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 540–547.
104. Son, S.U.K.; Jang, Y.; Yoon, K.Y.; Kang, E.; Hyeon, T., Facile Synthesis of Various Phosphine-Stabilized Monodisperse Palladium Nanoparticles through the Understanding of Coordination Chemistry of the Nanoparticles, *Nano Lett.*, **2004**, 4, 1147–1151.
105. Tatum, R.; Akitab, T.;Fujihara, H., Synthesis of small palladium nanoparticles stabilized by bisphosphine BINAP bearing an alkyl chain and their palladium nanoparticlecatalyzed carbon–carbon coupling reactions under room-temperature, *Chem. Commun.*, **2006**, 31, 3349-3351
106. Lu, F.; Ruiz, J.; Astruc, D., Palladium–dodecanethiolate nanoparticles as stable and recyclable catalysts for the Suzuki–Miyaura reaction of aryl halides under ambient conditions, *Tetrahedron Letters*, **2004**, 45, 9443-9445.
107. Franke, R.; Rothe, J.; Pollmann, J.; Hormes, J.; Bolnnemann, H., A Study of the Electronic and Geometric Structure of Colloidal $\text{Ti}^0.0.5$ THF, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12090-12097.
108. Bonnernann, H.; Korall, B., Ether-Soluble Ti^0 and $\text{Bis}(\eta^6\text{-arene})$ titanium(o) Complexes from the Reduction of TiCl_4 with Triethylhydroborate, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1490-1492.
109. Vidoni, O.; Philippot, K.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Balmes, O.; Malm, J.O.; Bovin, J.O.; Senocq, F.; Casanove, M.A., Novel, Spongelike Ruthenium Particles of Controllable Size Stabilized Only by Organic Solvents, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3736-3738.
110. Willner, I.; Mandler, D., Characterization of Pd-P-Cyclodextrin Colloids as Catalysts in the Photosensitized Reduction of Bicarbonate to Formate, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 11, 1330-1336.

111. Liakakos, N.; Cormary, B.; Li, X.; Lecante, P.; Respaud, M.; Maron, L.; Falqui, A.; Genovese, A.; Vendier, L.; Koinis, S.; Chaudret, B.; Soulantica, K.. The big impact of a small detail: Cobalt nanocrystal polymorphism as a result of precursor addition rate during stock solution preparation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 17922-17931.
112. Toshima, N.; Yonezawa, T., Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications, *New J. Chem.*, **1998**, *22*, 1179-1201.
113. Kopple, K.; Meyerstein, D.; Meisei, D., Mechanism of the Catalytic Hydrogen Production by Gold Sols. H/D Isotope Effect Studies, *J. Phys. Chem.*, **1980**, *84*, 870-875.
114. Mayer, A.B.R.; Mark, J.E., Colloidal Gold Nanoprticles protected by water-soluble homopolymers and random Copolymers, *Eur. Polym. J.*, **1998**, *34*, 103-108.
115. Turkevich, J.; Stevenson, P.C.; Hillier, J., A study of the nucleation and Growth processes in the synthesis of Colloidal Gold, *Discuss. Faraday Soc.*, **1951**, *11*, 55-75.
116. Mayer, A.B.R.; Mark, J.E., Comparisons between Cationic Polyelectrolytes and Nonionic Polymers for the Protection of Palladium and Platinum Nanocatalysts, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1997**, *35*, 3151–3160.
117. Youk, J.H.; Locklin, J.; Xia, C.; Park, K.M.Y.; Advincula, R., Preparation of Gold Nanoparticles from a Polyelectrolyte Complex Solution of Terthiophene Amphiphiles, *Langmuir*, **2001**, *17*, 4681-4683.
118. Tan, C.K.; Newberry, V.; Webb, T.R.; McAuliffe, C.A., Water photolysis. Part 2. An investigation of the relative advantages of various components of the sensitiser–electron relay–metal colloid system for the photoproduction of hydrogen from water, and the use of these systems in the photohydrogenation of unsaturated organic substrates, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 1299-1303.
119. Boytonett, .M.; Kizling, J.; Touroude, R.; Maire, G.; Stenius, P., Monodispersed colloidal Metal particles from Non-Aqueous Solutions Catalytic Behaviour for

- the Hydrogenation of But-1-ene of Platinum Particles in solution, *Applied Catalysis.*, **1986**, 20, 163-167.
120. Watzky, M.A.; Finke, R.G., Transition Metal Nanocluster Formation Kinetic and Mechanistic Studies. A New Mechanism When Hydrogen Is the Reductant: Slow, Continuous Nucleation and Fast Autocatalytic Surface Growth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10382-10400.
 121. Lin, Y.; Finke, R.G., A More General Approach to Distinguishing "Homogeneous" from "Heterogeneous" Catalysis: Discovery of Polyoxoanion- and Bu_4N^+ -Stabilized, Isolable and Redissolvable, High-Reactivity $\text{Ir}_{190-450}$ Nanocluster Catalysts, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4891-4910.
 122. Yu, W.; Liu, H., Quantity Synthesis of Nanosized Metal Clusters, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1205-1207.
 123. Tano, T.; Esumi, K.; Meguro, K., Preparation of Organopalladium Sols by Thermal Decomposition of Palladium Acetate, *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 133, 530-533.
 124. Esumi, K.; Sadakane, O.; Torigoe, K.; Meguro, K., Preparation of platinum particles by thermal decomposition of platinum complex in organic solvent, *Colloids Surf.*, **1992**, 62, 255-257.
 125. Henglein, A.; Tausch-treml, R., Optical Absorption and Catalytic Activity of Subcolloidal and Colloidal Silver in Aqueous Solution: A Pulse Radiolysis Study, *J. Colloid Interface Sci.*, **1980**, 80, 84-93.
 126. Mosseri, S.; Henglein, A.; Janata, E., Reduction of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ in Aqueous Solution. Formation of Nonmetallic Clusters and Colloidal Gold, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 6791-6795.
 127. Mills, G.; Henglein, A., Radiation chemical formation of colloidal iridium and mechanism of catalysed Hydrogen formation by radicals, *Radiat. Phys. Chem.*, **1985**, 26, 385-390.
 128. Delcourt, M.O.; Belloni, J.; Marignier, J.L.; Mor, C.; Colliex, C., Metal Microaggregates prepared by radiolytic reduction in Liquids, *Radiat. Phys. Chem.*, **1984**, 23, 485-487.

129. Torigoe, K.; Esumi, K., Preparation of Colloidal Gold by Photoreduction of AuCl_4^- -Cationic Surfactant Complexes, *Langmuir*, **1992**, 8, 59-63.
130. Yonezawa, Y.; Sato, T.; Kuroda, S.; Kuge, K.I., Photochemical formation of colloidal silver: peptizing action of acetone ketyl radical, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, 87, 1905-1910.
131. Toshima N.;Takahasi T.;Hirai H., Colloidal platinum catalysts prepared by hydrogen- and photo- reduction in the presence of surfacant, *Chem. Lett.*, **1986**, 35-38.
132. Toshima, N.; Takahasi, T.; Hirai, H., Colloidal platinum protected by polymerized micelle. Preparation and application to catalysis for photochemical hydrogen generation from water, *Chem. Lett*, **1985**, 1245-1248.
133. Mayer, A.B.R.; Markm J.E., Transition metal nanoparticles protected by amphiphilic block copolymers as tailored catalyst systems, *Colloid Polym. Sci.*, Springer, **1997**, 275, 333.
134. Esumi, K.; Suzuki, A.; Aihara, N.; Usui, K.; Torigoe K., Preparation of Gold Colloids with UV Irradiation Using Dendrimers as Stabilizer, *Langmuir*, **1998**, 14, 3157-3159.
135. Suslick, K.S; Choe, S.B.; Cichowlas, A.A.; Grinstaff, M.W., Sonochemical synthesis of amorphous iron, *Nature*, **1991**, 353, 414-416.
136. Koltypin, Y.; Katabi, G.; Cao, X.; Prozorov, R.; Gedanken, A., Sonochemical preparation of amorphous nickel, *J. Non-Cryst. Sol.*, **1996**, 201, 159-162.
137. Dhas, N.A.; Raj, C.P.; Gedanken, A., Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1446-1452.
138. Dhas, N.A.; Cohen, H.; Gedanken, A., In Situ Preparation of Amorphous Carbon-Activated Palladium Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, 101, 6834-6838.
139. Crooks, R.M.; Zhao, M; Sun, L.; Chechik, V.; Young, L.K., Dendrimer Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 181-190.

140. Bradley, J.S; Hill, E.W.; Behal, S.; Klein, C., Preparation and Characterization of Organosols of Monodispersed Nanoscale Palladium. Particle Size Effects in the Binding Geometry of Adsorbed Carbon Monoxide, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 1234-1239.
141. De Caro, D.; Bradley, J.S., Investigation of the surface structure of colloidal platinum by infrared spectroscopy of adsorbed CO, *New J. Chem.*, **1998**, 22, 1267-1273.
142. Lin, S.T.; Franklin, M.T.; Klabundeh K.J., Nonaqueous Colloidal Gold. Clustering of Metal Atoms in Organic Media. 12, *Langmuir*, **1986**, 2, 259-260.
143. Reetz, M.T.; Helbig, W., Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7401–7402.
144. Aiken III, J.D.; Finke, R.G., A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis *J. mol. catal. A Chem.*, **1999**, 145, 1-44.
145. Reetz, M.T.; Quaiser, S.A., A New Method for the Preparation of Nanostructured Metal Clusters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 2240-2241.
146. Reetz, M.T.; Winter, M.; Tesche, B., Self-assembly of tetraalkylammonium salt-stabilized giant palladium clusters on surfaces, *Chem. Commun.*, **1997**, 2, 147-148.
147. Reetz, M.T.; Quaiser, S.A; Breinbauer, R.; Tesche, B., A New Strategy in Heterogeneous Catalysis: The Design of Cortex Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 34, 2728–2730.
148. Wang, Y.; Liu, H.; Huang, Y., Immobilization of Polymer-Stabilized Noble Metal Colloids and Their Catalytic Properties for Hydrogenation of Olefins, *Polymer. Adv. Tech.*, **1996**, 7, 634–638.
149. Wang, Q.; Liu, H.; Wang, H., Immobilization of Polymer-protected Metal Colloid Catalysts by the Formation of Polymer Hydrogen Bond Complexes, *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, 190, 380-386.
150. Szűcs, A.; Berger, F.; Dékány, I., Preparation and structural properties of Pd nanoparticles in layered silicate, *Colloids Surf., A*, **2000**, 174, 387-402.

151. Suzuki, K.; Yumura, T.; Mizuguchi, M.; Tanaka, Y.; Chen, C.W.; Akashi, M., Poly(N-isopropylacrylamide)-Grafted Silica as a Support of Platinum Colloids: Preparation Method, Characterization, and Catalytic Properties in Hydrogenation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 77, 2678–2684.
152. Chen, C.W.; Chen, M.Q; Akashi, M.; Serizawa, T., In situ synthesis and the catalytic properties of platinum colloids on polystyrene microspheres with surface-grafted poly (N-isopropylacrylamide), *Chem. Commun.*, **1998**, 7, 831-832.
153. Chen, C.W.; Serizawa, T; Akashi, M., Preparation of Platinum Colloids on Polystyrene Nanospheres and Their Catalytic Properties in Hydrogenation, *Chem. Mater.*, **1999**, 1, 1381–1389.
154. Hirai, H.; Ohtaki, M.; Komiyama, M., Preparation of Highly active Hydrogenation Catalyst by immobilization of polymer-protected colloidal Rhodium particles, *Chem. Lett.*, **1987**, 16, 149-152.
155. Ohtaki, M; Toshima, N.; Komiyama M.; Hirai, H., Covalent immobilization of Ultrafine Platinum Particles onto crosslinked polymer support and their application to catalysis, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 1433-1440.
156. Toshima, T.; Ohtaki, M.; Teranishi, T., Substrate selectivity by the polymer support in hydrogenation over crosslinked polymer-immobilized metal catalysts, *React. Pol.*, **1991**, 15, 135-145.
157. Bönemann, H.; Richards, R.M., Nanoscopic Metal Particles 2 Synthetic Methods and Potential Applications, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2455-2480.
158. Li, Y.; El-Sayed, M.A., The Effect of Stabilizers on the Catalytic Activity and Stability of Pd Colloidal Nanoparticles in the Suzuki Reactions in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 8938-8943.
159. Ding, J.H.; Gin, D.I., Catalytic Pd Nanoparticles Synthesized Using a Lyotropic Liquid Crystal Polymer Template, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 22-24.
160. Iler, R.K., Multilayers of colloidal particles, *J. Colloid Interface Sci.*, **1966**, 21, 569-594.

161. Wang, T.C.; Rubner, M.F.; Cohen, R.E., Polyelectrolyte Multilayer Nanoreactors for Preparing Silver Nanoparticle Composites: Controlling Metal Concentration and Nanoparticle Size, *Langmuir*, **2002**, *18*, 3370-3375.
162. Fojas, A.M.; Murphy, E.; Stroeve, P., Layer-by-Layer Polymeric Supramolecular Structures Containing Nickel Hydroxide Nanoparticles and Microcrystallites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, *41*, 2662-2667.
163. Kidambi, S.; Dai, J.; Li, J.; Bruening, M.L., Selective Hydrogenation by Pd Nanoparticles Embedded in Polyelectrolyte Multilayers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2658-2659.
164. Littke, F.A.; Fu, G.C., Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Chlorides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4176-4211.
165. Kantchev, E.A.B.; O' Brien, C.J.; Organ, M.J., Palladium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions—A Synthetic Chemists Perspective, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2768-2813.
166. Botella, L.; Najera, C., A Convenient Oxime-Carbapalladacycle-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling of Aryl Chlorides in Water, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 179–181.
167. Leadbeater, N.E.; Marco, M., Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3217–3274.
168. Sawoo, S.; Srimani, D.; Dutta, P.; Lahiri, R.; Sarkar, A., Size controlled synthesis of Pd nanoparticles in water and their catalytic application in C–C coupling reactions, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 4367-4374.
169. Herrmann, W.A.; Kohlpaintner, C.W., Water-Soluble Ligands, Metal Complexes, and Catalysts: Synergism of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1524-1544.
170. Casalnuovo, A.L.; Calabrese, J.C., Palladium-Catalyzed Alkylations in Aqueous Media, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4324-4330.
171. Spruijt, E., Strength, structure and stability of polyelectrolyte complex coacervates, Ph.D. Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, **2012**,

172. Khondee, S., Polyelectrolyte-based Nanoparticles for Gene and Protein Delivery. *Degree program in Pharmaceutical Chemistry and the Graduate Faculty of the University of Kansas*, **2011**.
173. Vermonden, T.; Van der Gucht, J; De Waard, P.; Marcelis, T.M.A.; Besseling, N.A.M.; Sudhölter, E.J.R.; Fleer, G.J.; Stuart, M.A.C., Water-Soluble Reversible Coordination Polymers: Chains and Rings, *Macromolecules*, **2003**, 36, 7035–7044.
174. Tsai, P.K.; Volkin, D.B; Dabora, M.J.; Thompson, K.C.; Bruner, M.W.; Gress J.O; Matuszewska, B.; Keogan, M.; Bondi, J.V.; Middaugh, C.R., Formulation design of acidic fibroblast growth factor, *Pharmaceutical Research*, **1993**,10, 649-659.
175. Μεθενίτης, K., France. Universite de Sciences et Technologies de Lille I: Διδακτορική διατριβή, **1985**.
176. Papp, S.; Szucs, A.; Dekany, I., Preparation of Pd⁰ nanoparticles stabilized by polymers and layered silicate, *Appl. Clay Sci.*, **2001**, 19, 155-172.
177. Esumi, K.; Hosoya, T.; Suzuki, A.; Torigoe, K., Spontaneous Formation of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution of Sugar-Persubstituted Poly(amidoamine)dendrimers, *Langmuir*, **2000**, 16, 2978-2980.
178. Esumi, K.; Suzuki, A.; Yamahira, A.; Torigoe, K., Role of Poly(amidoamine) Dendrimers for Preparing Nanoparticles of Gold, Platinum, and Silver, *Langmuir*, **2000**, 16, 2604-2608
179. Tao, Y-T., Structural Comparison of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanoic Acids on the Surfaces of Silver, Copper, and Aluminum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4350-4358
180. Sastry, M.; Kumar, A.; Mukhertjee, P., Phase transfer of aqueous colloidal gold particles into organic solutions containing fatty amine molecules, *Colloids Surf., A* **2001**, 181, 255-259
181. Kataby, G.; Cojocar, M.; Prozorov, R.; Gedanken, A., Coating Carboxylic Acids on Amorphous Iron Nanoparticles, *Langmuir*, **1999**, 15, 1703-1708

182. Hao, E.; Lian, T., Build up of Polymer/Au Nanoparticle Multilayer Thin Films Based on Hydrogen Bonding, *Chem. matt.*, **2000**, 12, 3392-3396
183. Coccia, F.; Tonucci, L.; D'allessandro, N.; D'ambrosio, P.; Bressan, M., Palladium nanoparticles, stabilized by lignin, as catalyst for cross-coupling reactions in water, *Inorg. Chim. Acta.*, **2013**, 399, 12-18.
184. Mc Murry, J., Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, **2012**.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 10: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Alumina	Οξειδίο του αργιλίου
Copper effect	Επίδραση Χαλκού
Dendrimers	Δενδριμερή
Drierite	Διένυδρο Θειϊκό Ασβέστιο
In situ	Επί τόπου, στο μίγμα αντίδρασης
Oxidative addition	Οξειδωτική προσθήκη
Palladium	Παλλάδιο
Reductive elimination	Αναγωγική απόσπαση
Silica	Διοξείδιο του πυριτίου
Specific Surface Area	Ειδικό επιφανειακό εμβαδό
Transmetallation	Διαμετάλλωση
Toluene	Τολουόλιο

Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια

Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

AIBN	azobisisobutyronitrile
BINAP	2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
DBA	dibenzylideneacetone
DEMNs	Dendrimers Encapsulated Metal Nanoparticles
DMF	dimethylformamide
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectroscopy
HMPA	hexamethylphosphoramide
IL	Ionic Liquid
IR	Infrared Radiation
MPF	Multilayer Polyelectrolyte Films
MHz	megahertz
NMP	N-methylpyrrolidone
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NHC	N-heterocyclic carbene
PAMAM	polyamidoamine
PAA	polyacrylic acid
PAH	polyallylamine Hydrochloride
PDMAEMA	poly dimethylamino ethyl methacrylate
PEI	polyethylenimine
PEG	Polyethylene glycol
PM2VP	poly(N-methyl-2-vinylpyridinium)-b-poly(ethylene oxide)
PNIPAAm	poly(N-isopropylacrylamide)
PNMA	poly (N-methacryloyl-L-alanine)
PPI	peptidylprolyl isomerase
PSS	poly(styrene sulfonate)
PSPMA	poly(3-sulpho propyl methyl acetate)
PTMAEMA	poly(2-(trimethylamino)ethyl methacrylate)
PVA	polyvinyl alcohol

PVP	polyvinylpyrrolidone
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscopy
TPPMS	Triphenylphosphine mono-sulfonate
THF	tetrahydrofuran
TMGL	tetramethylguanidium lactate
THeptAB	tetra-n-heptylammonium bromide
TPPTS	tris(3-sulfophenyl)phosphine
UV-VIS	Ultra Violet-Visible Spectroscopy