



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ « ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ »

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νανοσωματιδίων Pd(0)
Σταθεροποιημένων από το Συμπολυμερές Πολυ
(στυρενιο-co-4-βινυλοβενζυλο χλωρίδιο)-N-L αλανίνη.
Μελέτη της Καταλυτικής Ενεργότητας στην Ετερογενή
Υδρογόνωση του Κυκλοεξενίου.**

**ΣΑΝΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ
ΓΕΩΛΟΓΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ « ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ »**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νανοσωματιδίων Pd(0)
Σταθεροποιημένων από το Συμπολυμερές Πολυ
(στυρενιο-co-4-βινυλοβενζυλο χλωρίδιο)-N-L αλανίνη.
Μελέτη της Καταλυτικής Ενεργότητας στην Ετερογενή
Υδρογόνωση του Κυκλοεξενίου.**

**ΣΑΝΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ
ΓΕΩΛΟΓΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2016

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νανοςωματιδίων Pd(0) Σταθεροποιημένων από το Συμπολυμερές Πολυ (στυρενιο-co-4-βινυλοβενζυλο χλωρίδιο)-N-L αλανίνη.

Μελέτη της Καταλυτικής Ενεργότητας στην Ετερογενή Υδρογόνωση του Κυκλοεξενίου.

ΣΑΝΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ

A.M.: 141601

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Κωνσταντίνος Μεθενίτης; Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Μεθενίτης Κωνσταντίνος
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών

Κοΐνης Σπύρος
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών

Παρασκευοπούλου Πατρίνα
Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ: 14/10/2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων των μετάλλων μετάπτωσης παρουσιάζουν ιδιαίτερο επιστημονικό και εμπορικό ενδιαφέρον λόγω του εύρους των εφαρμογών τους (χημικοί αισθητήρες, φωτοηλεκτρονική, κατάλυση κ.ά.). Ιδιαίτερα στον τομέα της κατάλυσης τα ευγενή μέταλλα, ο καταλύτης Raney (Ni) και σταθεροποιημένο Ni ή Cu είναι οι πλέον συνήθεις καταλύτες, επειδή εύκολα και υπό ήπιες συνθήκες μπορούν να ενεργοποιήσουν το διυδρογόνο. Στα καταλυτικά αυτά συστήματα τα μέταλλα παρουσιάζονται με τη μορφή νανοσωματιδίων, μεγιστοποιώντας έτσι τον αριθμό των ατόμων επιφανείας, δηλ. των ενεργών καταλυτικά ατόμων. Για αυτό το λόγο, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σταθεροποίησή τους ώστε να αποτραπεί η συσσωμάτωση και κατά συνέπεια η απενεργοποίησή τους.

Στο πλαίσιο αυτό, στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων του παλλαδίου, Pd(0), σταθεροποιημένων από το συμπολυμερές πολυ-(στυρένιο-co-4 βινυλο-βενζυλο χλωρίδιο -N- L αλανίνη (P(ST-co-4VBCla). Ως πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο Pd(II) με το συμπολυμερές. Για την αναγωγή του Pd(II) χρησιμοποιήθηκε τετραϋδρίδιο του βορίου (NaBH₄) αλλά και αέριο διυδρογόνο (H₂). Ο χαρακτηρισμός έγινε με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR), φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD). Από τις μεθόδους αυτές προκύπτει ότι τα νανοσωματίδια Pd(0) σταθεροποιούνται μόνο παρουσία του συμπολυμερούς. Η περιεκτικότητα του συστήματος συμπολυμερές-Pd(0) είναι 52% σε μεταλλικό παλλάδιο. Τα σταθεροποιημένα νανοσωματίδια του παλλαδίου αποδείχτηκαν δραστικοί καταλύτες για την υδρογόνωση του κυκλοεξενίου. Η καταλυτική ενεργότητα μελετήθηκε σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης, της ποσότητας καταλύτη και ολεφινικού υποστρώματος. Μετρήθηκαν TON από 95 έως 3033 mol υποστρώματος/mol Pd(0) και TOF από 43 έως 1189,7 καταλυτικοί κύκλοι ανά ώρα.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Ετερογενής Κατάλυση.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Ετερογενής κατάλυση, υδρογόνωση, κατάλυση, νανοσωματίδια, παλλάδιο, κυκλοεξένιο.

Abstract

Synthesis and characterization of transition metal nanoparticles appear as highly interesting areas scientifically and commercially, due to its various applications (chemical sensors, photoelectron, catalysis etc.). Specifically, in catalysis, noble metals, Raney (Ni) catalyst and supported Ni or Cu are the most common catalysts used since they are able to activate hydrogen under mild conditions. In these catalyst systems the metals are present as nanoparticles to ensure the number of surface atoms (catalytic activation atoms). For that reason, highly interesting appears as their stabilization in order to prevent from agglomeration and therefore their deactivation.

In this work we focus on the synthesis and characterization of Pd(0) nanoparticles supported on copolymer poly-(styrene-co-4 vinyl benzyl chloride)-N-Lalanine (P(ST-co-4VBCAla)). The precursor used for the synthesis of nanoparticles is the complex Pd(II) with the copolymer. Sodium borohydride (NaBH_4) or hydrogen gas (H_2) was used for Pd reduction. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR), Spectroscopy Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Diffraction (XRD) were used to characterize the Pd(0) nanoparticles. It was proven that Pd(0) nanoparticles are stabilized only in the presence of the copolymer. The content of copolymer–Pd(0) system is 52% in palladium. The stabilized Pd nanoparticles proved to be active catalysts for the hydrogenation of cyclohexene. Catalytic reactivity was studied in different temperature, pressure, catalyst and olefinic substrate quantity. T.O.N. from 95 to 3033 mol sub. / mol Pd(0) and T.O.F. from 43 to 1189,7 catalytic cycles per hour were calculated.

SUBJECT AREA: Heterogeneous catalysis

KEYWORDS: Heterogeneous catalysis, hydrogenation, catalysis, nanoparticles, palladium, cyclohexene

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	8
Abstract.....	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	15
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	19
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	22
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	223
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	24
Νανοσωματίδια	24
1.1 Γενικά για τα Νανοσωματίδια	24
1.2. Εφαρμογές μεταλλικών νανοσωματιδίων	25
1.3. Σύνθεση ακινητοποιημένων νανοσωματιδίων σε πολυμερή υποστρώματα	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	28
Εισαγωγή στην Κατάλυση.....	28
2.1. Καταλυτικές Δράσεις.....	28
2.2. Είδη κατάλυσης κατά Schwartz.....	29
2.3. Μηχανισμός ετερογενούς κατάλυσης – Langmuir - Hinshelwood.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	34
Εφαρμογές Μεταλλικών Νανοσωματιδίων και Κατάλυση	34
3.1 Εισαγωγή.....	34
3.2. Το Παλλάδιο ως Καταλύτης	35
3.3. Νανοσωματίδια Παλλαδίου	36
3.4. Αντιδράσεις καταλυόμενες από παλλάδιο	36
3.5. Υδρογόνωση των ακόρεστων υδρογονανθράκων	38
3.6. Καταλυτική Υδρογόνωση και Νανοσωματίδια Παλλαδίου	42
3.7. Νανοσωματίδια παλλαδίου και το πρόβλημα της απενεργοποίησης του καταλύτη	48

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	50
Χαρακτηρισμός Νανোসωματιδίων	50
4.1 Γενικά.....	50
4.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR).....	51
4.3 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).....	51
4.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	51
4.5 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD).....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	53
Όργανα- Αντιδραστήρια	53
5.1. Όργανα	53
5.1.1. Αυτόκλειστο υψηλών πιέσεων	53
5.1.2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).....	54
5.1.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	54
5.1.4. Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD).....	54
5.1.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR).....	55
5.2. Αντιδραστήρια.....	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	56
Σύνθεση και Χαρακτηρισμός.....	56
6.1. Σύνθεση νανোসωματιδίων του Pd σταθεροποιημένων από το συμπολυμερές P(ST-co-4VBCAla).	56
6.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC).....	56
6.2.1. Σύνθεση	56
6.2.2. Χαρακτηρισμός	57
6.3 Σύζευξη του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC) με το αμινοξύ L-alanine	59
6.3.1. Σύνθεση	59
6.3.2. Χαρακτηρισμός	60
6.4. Σύνθεση νανোসωματιδίων Pd(0) σταθεροποιημένων από το συμπολυμερές P(ST-co-4VBCAla)	61

6.4.1. Σύνθεση	61
6.4.2. Χαρακτηρισμός	62
6.4.2.1. Χαρακτηρισμός με Φάσματα υπερύθρου (IR).	63
6.4.2.2. Χαρακτηρισμός με Μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM)	64
6.4.2.3. Χαρακτηρισμός με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD).....	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	71
Καταλυτική Ενεργότητα.....	71
7.1 Γενικά.....	71
7.2 Μελέτη του καταλυτικού συστήματος με μεταβλητή θερμοκρασία.....	72
7.3 Μελέτη του καταλυτικού συστήματος με μεταβλητή ποσότητα καταλύτη .	77
7.4 Μελέτη του καταλυτικού συστήματος με μεταβλητή πίεση	81
7.5 Μελέτη του καταλυτικού συστήματος με μεταβλητή ποσότητα υποστρώματος.....	85
7.6. Μελέτη της σταθερότητας του καταλύτη.....	89
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	92
Συμπεράσματα.....	92
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	96
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	97
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	100
ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	103

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Γενικό σχήμα της σύνθεσης νανοσωματιδίων προστατευμένων από πολυμερή.

Σχήμα 2: Διαχωρισμός ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης σύμφωνα με τον ορισμό του Schwartz. Στο σχήμα δίνεται έμφαση στο διαχωρισμό ετερογενών και ομογενών ενεργών θέσεων αντίδρασης.

Σχήμα 3: Το παλλάδιο ως καταλύτης σε αντιδράσεις αρυλαλογονιδίων

Σχήμα 4: Επιλεγμένα παραδείγματα καταλυομένων από παλλάδιο αντιδράσεων C-C σύζευξης.

Σχήμα 5: Μηχανισμός υδρογόνωσης μέσω οξειδωτικής προσθήκης

Σχήμα 6: Πορεία σύνθεσης του αδιπικού οξέος.

Σχήμα 7: Στάδια διφασικής υδρογόνωσης του βενζολίου

Σχήμα 8: Τεχνικές χαρακτηρισμού νανοσωματιδίων, και για ποιο μέρος των σωματιδίων χρησιμοποιούνται.

Σχήμα 9: Μονάδα υδρογόνωσης υψηλών πιέσεων.

Σχήμα 10: Η πορεία πολυμερισμού και η δομή του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC)

Σχήμα 11: FTIR φάσμα του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC) στην περιοχή των 4000-200 cm^{-1}

Σχήμα 12 : Φάσμα 1D ^1H NMR του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC)

Σχήμα 13: Η πορεία σύζευξης της L-αλανίνης με το συμπολυμερές P(ST-co-4VBC) και η δομή του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBCAla)

Σχήμα 14: FTIR (α) φάσμα του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBCAla) στην περιοχή των 4000-200 cm^{-1} και (β) φάσματα των συμπολυμερών P(ST-co-4VBC) και P(ST-co-4VBCAla).

Σχήμα 15: Πιθανές δομές των συμπλόκων του Pd(II) με το συμπολυμερές P(ST-co-4VBCAla).

Σχήμα 16: FTIR φάσμα το συστήματος P(S-co-VBCAla)-Pd(II) στην περιοχή των 4000-200 cm^{-1}

Σχήμα 17: FTIR φάσμα του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) στην περιοχή των 4000-200 cm^{-1}

Σχήμα 18: XRD φάσμα του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)–Pd(II). Με κόκκινο παρουσιάζονται οι θεωρητικές τιμές και με μαύρο οι τιμές του P(ST-co-4VBCAla)–Pd(II).

Σχήμα 19: XRD φάσμα του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0). Με κόκκινο παρουσιάζονται οι θεωρητικές τιμές και με μαύρο οι τιμές του P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0).

Σχήμα 20: Διάγραμμα του μεγέθους των νανοσωματιδίων σε συνάρτηση με τον προσανατολισμό τους στον χώρο.

Σχήμα 21: (α) Διάγραμμα κατανάλωσης υδρογόνου σε συνάρτηση με το χρόνο για πέντε υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0) και (β) Διάγραμμα μεταβολής της απόδοσης (%) σε συνάρτηση με τον χρόνο (min).

Σχήμα 22: Φάσματα $1D^1H$ –NMR των υδρογονώσεων του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0) στις θερμοκρασίες (α) 35°C, (β) 40°C, (γ) 50°C, (δ) 60°C και (ε) 70°C.

Σχήμα 23: Τα FTIR φάσματα του κλαταλύτη μετά τις υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Σχήμα 24: (α) Διάγραμμα κατανάλωσης υδρογόνου σε συνάρτηση με το χρόνο για τέσσερις υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου με διαφορετική ποσότητα του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0) και (β) Διάγραμμα μεταβολής της απόδοσης (%) σε συνάρτηση με τον χρόνο (min).

Σχήμα 25: Φάσματα $1D^1H$ - NMR των υδρογονώσεων του κυκλοεξενίου με διαφορετική ποσότητα του συστήματος P(ST-co-4VBCAla) – Pd(0) (α) 10 mg, (β) 20 mg, (γ) 30 mg, και (δ) 40 mg.

Σχήμα 26: Τα FTIR φάσματα μετά τις υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου με διαφορετικές ποσότητες του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0).

Σχήμα 27: (α) Διάγραμμα κατανάλωσης υδρογόνου σε συνάρτηση με το χρόνο για τέσσερις υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου με διαφορετική πίεση H_2 από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0) και (β) Διάγραμμα μεταβολής της απόδοσης (%) σε συνάρτηση με τον χρόνο (min).

Σχήμα 28: Φάσματα $1D^1H$ - NMR των υδρογονώσεων του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0) σε πιέσεις H_2 (α) 4 bar, (β) 5 bar, (γ) 6 bar και (δ) 7 bar.

Σχήμα 29: Φάσματα IR μετά τις υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla) – Pd(0) με διαφορετική πίεση H₂.

Σχήμα 30: (α) Διάγραμμα κατανάλωσης υδρογόνου σε συνάρτηση με το χρόνο για τέσσερις υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου με διαφορετική ποσότητα ολεφινικού υποστρώματος από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0) και **(β)** Διάγραμμα μεταβολής της απόδοσης (%) σε συνάρτηση με τον χρόνο (min)

Σχήμα 31: Φάσματα 1D ¹H- NMR των υδρογονώσεων του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0) σε ποσότητες κυκλοεξενίου (α) 5 mL, (β) 10 mL, (γ) 15 mL και (δ) 20 mL.

Σχήμα 32: Τα FTIR φάσματα μετά τις υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla) – Pd(0) με διαφορετική ποσότητα ολεφινικού υποστρώματος.

Σχήμα 33: Διάγραμμα κατανάλωσης υδρογόνου σε συνάρτηση με το χρόνο για τρεις διαδοχικές υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0).

Σχήμα 34: Φάσματα 1D ¹H- NMR των διαδοχικών υδρογονώσεων του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0) (α) 1^η χρήση, (β) 2^η χρήση και (γ) 3^η χρήση.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: (a, b, c) Εικόνες TEM νανოსωματιδίων silica με μέση εξωτερική διάμετρο (a) 20 nm, (b) 45 nm, (c) 80 nm. (d) Εικόνα SEM η οποία αντιστοιχεί στη (b). Τα ένθετα εικονίδια παρουσιάζουν υψηλή μεγέθυνση του σωματιδίου της silica.

Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση των πέντε σταδίων μίας ετερογενούς καταλυτικής μονομοριακής αντίδρασης στην επιφάνεια ενός στερεού καταλύτη-Μηχανισμός Langmuir – Hinshelwood.

Εικόνα 3: Η εξέλιξη των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των μικρών συστάδων Cu σε συνάρτηση του μεγέθους τους .

Εικόνα 4: Μηχανισμός υδρογόνωσης αλκενίου με υποστηριζόμενους καταλύτες μετάλλων.

Εικόνα 5: Αναπαράσταση ακινητοποίησης νανოსωματιδίων παλλαδίου στην επιφάνεια ενός μοριακού κόσκινου με στρώση ιοντικού υγρού.

Εικόνα 6: Σχηματισμός νανοςωματιδίων Pd σε ταινίες [PdCl_4^{2-} / PEI].

Εικόνα 7: DENs με διαφορετικό πορώδες και μέγεθος.

Εικόνα 8: Αντιδράσεις υδρογόνωσης διαφόρων αλλυλικών αλκοόλων. Η αύξηση του μεγέθους του υποστρώματος μειώνει τη συχνότητα επανάληψη του καταλυτικού κύκλου (TOF).

Εικόνα 9: Εικόνα TEM των νανοςωματιδίων Pd σε μικκύλια (κλίμακα μεγέθους: 3,5 nm) και το καθορισμένο κυβοκταεδρικό μοντέλο συμπλέγματος Pd).

Εικόνα 10: Καταλύτης Pd παραγόμενος με νανοςωματίδια Pd σε μικκύλια συμπολυμερούς πολυ (αιθυλενοξειδίο) -b -πολυ -2- βινυλπυριδίνη (PEO - b- P2VP).

Εικόνα 11: Γενική πορεία αντίδρασης Heck με μικρή συγκέντρωση παλλαδίου (απουσία υποκαταστατών).

Εικόνα 12: Διαθλασίμετρο Bruker D8 ADVANCE

Εικόνα 13: Μορφολογία του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) με χρήση SEM.

Εικόνα 14: Αποτελέσματα ημιποσοτικής μικροανάλυσης με χρήση SEM για την ανάλυση του δείγματος του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0).

Εικόνα 15: Αποτελέσματα ημιποσοτικής μικροανάλυσης με χρήση SEM για την ανάλυση του δείγματος του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0), όπου φαίνονται αναλυτικά οι περιεκτικότητες των στοιχείων που περιέχει. μόνο η μεταλλική περιοχή.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Σύγκριση ομογενών και ετερογενών καταλυτών

Πίνακας 2. Αποτελέσματα υδρογόνωσης χρησιμοποιώντας Pd- PEG2000 ως καταλύτη

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικές ταινίες στο IR φάσμα του P(ST-co-4VBC).

Πίνακας 4. Χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις (ppm) του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC) στο ^1H -NMR φάσμα.

Πίνακας 5α. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla) – Pd(0) σε διαφορετικές θερμοκρασίες στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση..

Πίνακας 5β. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla) – Pd(0) σε διαφορετικές θερμοκρασίες στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών.

Πίνακας 6α. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0) με διαφορετική ποσότητα καταλύτη στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση.

Πίνακας 6β. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0) με διαφορετική ποσότητα καταλύτη στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών.

Πίνακας 7α. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0) με διαφορετική πίεση H_2 στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση.

Πίνακας 7β. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0) με διαφορετική πίεση H_2 στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών.

Πίνακας 8α. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0) με διαφορετική ποσότητα ολεφινικού υποστρώματος στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση.

Πίνακας 8β. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0) με διαφορετική ποσότητα ολεφινικού υποστρώματος στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών.

Πίνακας 9α. Αποτελέσματα των διαδοχικών υδρογονώσεων του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0) στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση.

Πίνακας 9β. Αποτελέσματα των διαδοχικών υδρογονώσεων του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0) στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών, Κατάλυση και Εφαρμογές της. Η εκπόνηση της έγινε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, του Τμήματος Χημείας, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του ΕΚΠΑ, υπό τη συνεχή επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή κ. Κωνσταντίνου Μεθενίτη. Με την ολοκλήρωση της εργασίας οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντά μου, για την ευκαιρία την οποία μου προσέφερε αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα, τη συνεχή καθοδήγηση και τις ουσιαστικές συμβουλές του, καθόλη τη διάρκεια της εργασίας. Οι παροτρύνσεις του και οι γνώσεις που μου μετέδωσε, τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο, έγιναν για μένα ένα πολύ σημαντικό εφόδιο, αλλά και επιπλέον κίνητρο για την ενασχόλησή μου με το θέμα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Κακάλη Γλυκερία και τον υποψήφιο Διδάκτορα Ασπιώτη Κωνσταντίνο, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Τομέας Χημικών Επιστημών για την βοήθεια και τις υπηρεσίες που παρείχαν σχετικά με τη λήψη των φασμάτων XRD, για το πειραματικό μέρος μου.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου από το εργαστήριο, με τους οποίους πέρασα ευχάριστες στιγμές και εύχομαι να συνεχίσουμε να περνάμε εξίσου τέλεια και να μην τους χάσω από τη ζωή μου

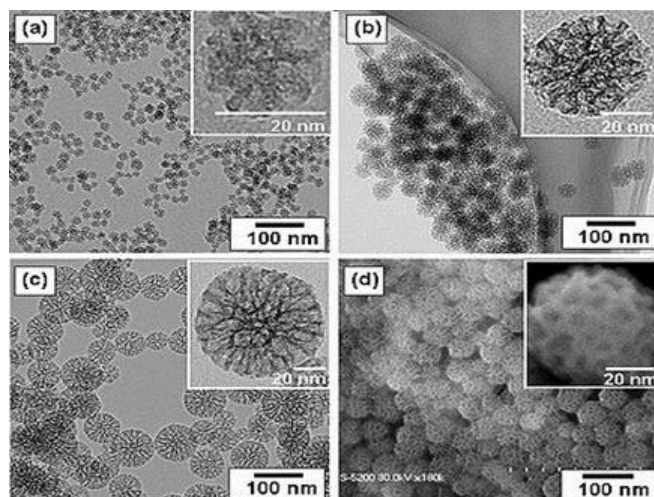
Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, Γεώργιο και Μαρία Σάνη για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια και στην αδερφή μου, Μαρία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Νανοσωματίδια

1.1 Γενικά για τα Νανοσωματίδια

Τα νανοσωματίδια μπορούν γενικά να οριστούν ως σωματίδια των οποίων οι τρεις διαστάσεις στον χώρο περιορίζονται σε λιγότερο από 100 nm, κατατάσσοντας τα σε κλίμακα μεγέθους ανάμεσα στην μοριακή κατάσταση και την κατάσταση των ογκωδών υλικών (Σχήμα 1).[1]



Εικόνα 1.(a, b, c) Εικόνες TEM νανοσωματιδίων silica με μέση εξωτερική διάμετρο (a) 20 nm,(b) 45 nm,(c) 80 nm.(d) Εικόνα SEM η οποία αντιστοιχεί στη (b). Τα ένθετα εικονίδια παρουσιάζουν υψηλή μεγέθυνση του σωματιδίου της silica[1].

Τόσο οι φυσικές όσο και οι χημικές τους ιδιότητες διαφέρουν από εκείνες των ογκωδών συσσωμάτων των μεταλλικών κέντρων [2]. Η μεταβολή στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων σε σχέση με τα ογκώδη μέταλλα ονομάζεται φαινόμενο κβαντικού μεγέθους [3]. 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» [4], αναφέρθηκε στα μεγάλα περιθώρια που αφήνουν οι νόμοι

της φύσης για τον έλεγχο της ύλης σε ατομικό επίπεδο. Σήμερα τα νανোসωματίδια βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς επιστημονικούς κλάδους, όπως στην Χημεία, στην Ιατρική, στην φαρμακευτική και σε άλλες επιστήμες.

Τα νανোসωματίδια πρέπει να έχουν τις εξής ιδιότητες:

1. Συγκεκριμένη κατανομή μεγέθους(1-100 nm), 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 [5].

1.2. Εφαρμογές μεταλλικών νανোসωματιδίων

Στην εποχή μας ο τομέας κύριας εφαρμογής των μεταλλικών νανোসωματιδίων είναι η κατάλυση, αλλά βρίσκουν εφαρμογή και σε άλλα πεδία όπως στην φωτοχημεία, στην νανοηλεκτρονική ή στην οπτική [6]. Ως καταλύτες αυτά τα συστήματα επιδεικνύουν μια μεγάλη δυναμική εξαιτίας του μεγάλου επιφανειακού εμβαδού των σωματιδίων. Δηλαδή, 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 νανোসωματίδια. Χωρίς αμφιβολία πολλές καταλυτικές μετατροπές εφαρμόστηκαν με μικροετερογενής μεταλλικούς καταλύτες. Έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί αρκετές περιπτώσεις μεταλλικών νανোসωματιδίων, όπως για παράδειγμα του Au, Pt, Ag, Ni, Rh, τα οποία έχουν τις εξής εφαρμογές:

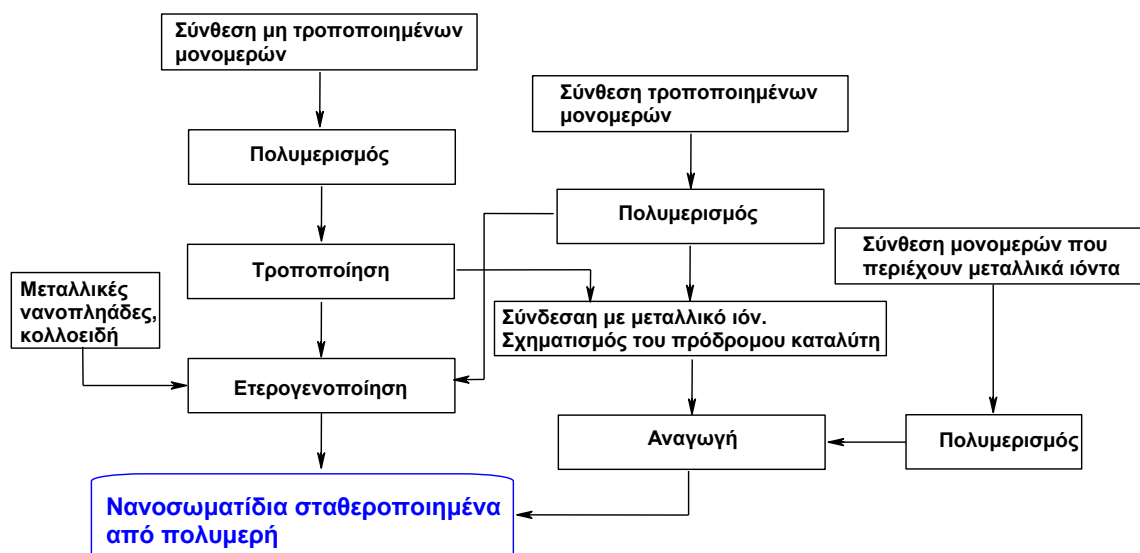
- Τα νανোসωματίδια του Au τα συναντάμε στην βιοιατρική, στην οπτική απεικόνιση και στους καταλύτες των αυτοκινήτων, επειδή έχουν ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες και καταλυτική ενεργότητα, αντίστοιχα [7].
- Τα νανোসωματίδια του Pt απορροφούν εξαιρετικά το υδρογόνο και έτσι χρησιμοποιούνται ως μεμβράνες για τον καθαρισμό του υδρογόνου σε εφαρμογές επεξεργαστών καυσίμων [8].

- 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 [9].
- Τα νανοσωματίδια του Ni βρίσκουν εφαρμογή στις μαγνητικές ηχογραφήσεις και στην κατάλυση [10].
- 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.

1.3. Σύνθεση ακινητοποιημένων νανοσωματιδίων σε πολυμερή υποστρώματα

Η ακινητοποίηση μεταλλικών σωματιδίων 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, όπως σε πολυμερή υποστρώματα, παρουσιάζουν κάποια μειονεκτήματα, όπως την προσρόφηση ιόντων και άλλων σταθεροποιητικών ουσιών στην επιφάνεια, που έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της καταλυτικής τους δραστηριότητας [11].

Τα οργανικά πολυμερή χρησιμοποιούνται πολύ συχνά για τη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων μετάλλων, κυρίως μέσω στερεοχημικής σταθεροποίησης. Ένα γενικό σχήμα που παριστάνει τη σύνθεση νανοσωματιδίων προστατευμένων από πολυμερή [12], δίδεται παρακάτω (Σχήμα 1). Το γενικό σχήμα της σύνθεσης νανοσωματιδίων προστατευμένων από πολυμερή που δόθηκε παραπάνω περιλαμβάνει τις εξής τρεις βαθμίδες, (i) τη σύνθεση του κατάλληλα τροποποιημένου πολυμερούς (ii) το σχηματισμό του πρόδρομου συμπλόκου του μεταλλικού ιόντος με το πολυμερές και (iii) το σχηματισμό νανοσωματιδίων μέσα στο σώμα του πολυμερούς.



Σχήμα 1. Γενικό σχήμα της σύνθεσης νανোসωματιδίων προστατευμένων από πολυμερή [12].

Τα μέταλλα στη μήτρα του πολυμερούς συμπεριφέρονται σαν μια δεύτερη φάση, στην οποία η συγκέντρωσή τους είναι υψηλότερη από εκείνη στη μάζα του διαλύματος [13]. Αν και αναφέρθηκαν πολλά πλεονεκτήματα για την χρήση των συμπλόκων μετάλλου-πολυμερούς σε καταλυτικές αντιδράσεις, δε θα μπορούσαν να μην υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα [14]. Αυτά είναι: (i) Δυσκολίες στη σύνθεση πολυμερών με συγκεκριμένες ιδιότητες. (ii) Σχετικά υψηλές τιμές. (iii) Απουσία πρότυπων μεθόδων σύνθεσης των συμπλόκων για κατάλυση. (iv) Αδυναμία πρόβλεψης της συμπεριφοράς των συμπλόκων στις καθορισμένες αντιδράσεις.

Ο Akashi παρασκεύασε νανোসωματίδια στοιχείων μετάπτωσης δεσμευμένων στο υπόστρωμα δια μέσου πολυμερών ουσιών [15][16]. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μικρόσφαιρες πολυστυρενίου, που είχαν στην επιφάνεια τους το πολυμερές PNIPAAm (Poly(N-isopropylacrylamide)). Η συνθετική διαδικασία περιελάμβανε την αναγωγή του H_2PtCl_6 παρουσία των μικροσφαιρών. Οι Hirai [17][18] και Toshima [18, 19] εμβολίασαν νανোসωματίδια 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 2

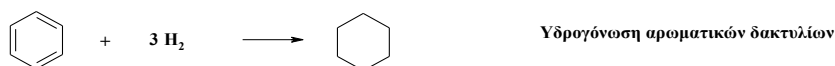
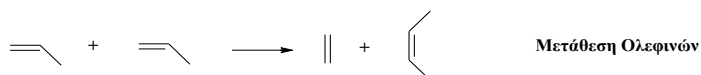
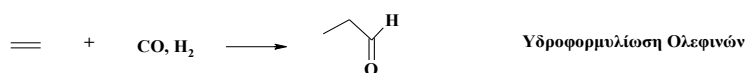
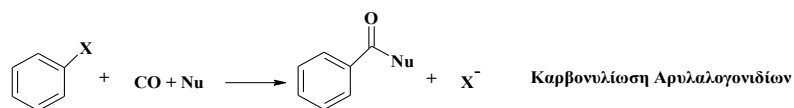
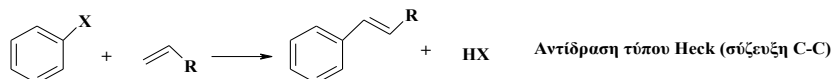
Εισαγωγή στην Κατάλυση

2.1. Καταλυτικές Δράσεις

Καταλύτης είναι η ουσία η οποία αυξάνει την ταχύτητα μιας αντιδράσης και παραμένει αμετάβλητη, τόσο σε ποσότητα όσο και σε χημική σύσταση, μετά την ολοκλήρωση της. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) της αντίδρασης με την παρουσία του καταλύτη.

Οι καταλύτες δρουν υποδεικνύοντας νέο δρόμο για τη χημική αντίδραση, ευνοϊκότερο από ενεργειακής άποψης [20]. Πέρα από την αύξηση της απόδοσης των χημικών διεργασιών, η κατάλυση συμβάλει και στην ανάπτυξη της φιλικής προς το περιβάλλον τεχνολογικής παραγωγής, βοηθώντας στην απομάκρυνση ή τη μετατροπή μη επιθυμητών και τοξικών παραπροϊόντων [21]. Καταλυτικά μπορούν να επιτευχθούν:

- Μετασχηματισμοί που είναι δυνατοί μόνο με χρήση καταλυτών:

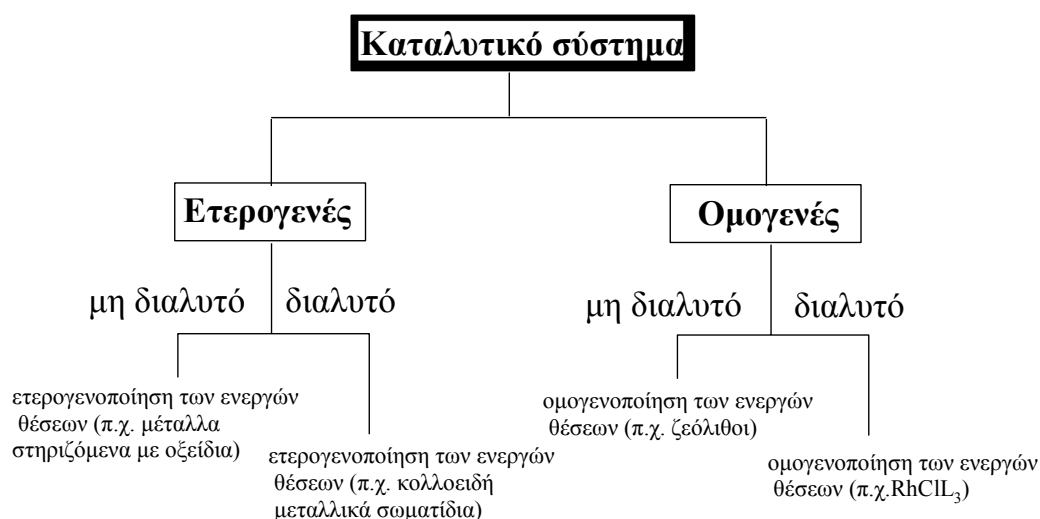


- Εναντιοεκλεκτικότητα και χημικοεκλεκτικότητα (π.χ. υδρογόνωση $\text{C}=\text{C} - \text{C}=\text{O}$ σε $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}=\text{O}$).
- Αντικατάσταση τοξικών ή προβληματικών χημικών αντιδραστηρίων (π.χ. χρήση H_2 , H_2O_2 , O_2 αντί μετάλλων, μεταλλικών υδριδίων και μεταλλικών οξειδίων)
- Συνδιασμός διάφορων μετασχηματισμών σε ένα βήμα :
 - Αναγωγική ακυλίωση αμινών με καρβονυλικές ενώσεις
 - Υδρογόνωση – ακυλίωση νίτρο-αρενίων σε ακύλιοανιλίνες

2.2. Είδη κατάλυσης κατά Schwartz

Η ευρεία χρήση μετάλλων – στοιχείων μετάπτωσης στην κατάλυση είναι δεδομένη εδώ και πολλά χρόνια. Ουσιαστικά η ένωση του μετάλλου που εισάγεται στην αντίδραση δεν είναι ο πραγματικός καταλύτης, αλλά μια πρόδρομη ένωση από την αναγωγή της οποίας σχηματίζεται *in situ* ο καταλύτης. Ο καταλύτης μπορεί να είναι κολλοειδές μέταλλο που σχηματίζεται κατά την αναγωγή είτε μέταλλο στην ογκώδη κατάσταση στη μορφή σκόνης ή λεπτού στρώματος.

Η κατάλυση διακρίνεται σε ομογενή όταν τα αντιδρώντα και ο καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση και σε ετερογενή όταν βρίσκονται σε διαφορετικές. Οι όροι ομογενής και ετερογενής κατάλυση αποδίδονται στον Schwartz αντί των όρων «διαλυτή» και «μη διαλυτή» κατάλυση που επικρατούσαν παλιότερα. Ο ορισμός του Schwartz εξισώνει το είδος του καταλύτη με τις ενεργές καταλυτικές θέσεις που έχει. Έτσι ομογενής καταλύτης χαρακτηρίζεται αυτός που παρουσιάζει μια ομοιογένεια στις ενεργές καταλυτικές θέσεις, ενώ ετερογενής καταλύτης θεωρείται αυτός οι ενεργές καταλυτικές θέσεις του είναι διαφορετικών (ετερογενών) ειδών (Σχήμα 2). Σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό η κατάλυση με νανοσωματίδια μπορεί να θεωρηθεί ως «διαλυτή ετερογενής κατάλυση» [22].



Σχήμα 2. Διαχωρισμός ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης σύμφωνα με τον ορισμό του Schwartz. Στο σχήμα δίνεται έμφαση στο διαχωρισμό ετερογενών και ομογενών ενεργών θέσεων αντίδρασης [22].

Πιο συγκεκριμένα, στην ομογενή κατάλυση ο καταλύτης και τα αντιδρώντα είναι στην ίδια φάση, συνήθως στην υγρή. Στην περίπτωση αυτή οι καταλύτες είναι συνήθως χημικές ενώσεις λίγο πολύ καθορισμένης σύστασης ή ενώσεις συναρμογής, οι οποίες μπορούν να αναμιχθούν με ένα ή περισσότερα αντιδρώντα.

Παραδείγματα ομογενούς κατάλυσης είναι:

- Ο συνδυασμός παλλαδίου και χλωριδίου χαλκού για την οξειδωτική μετατροπή του αιθυλενίου σε ακεταλδεΐδη (μέθοδος Wacker).
- Η χρήση μεταλλοκαρβονυλίων του Ροδίου και του Κοβαλτίου στην υδροφορμυλίωση των ολεφινών
- Τα διαλυτά σε υδρογονάνθρακες άλατα μεταβατικών μετάλλων για την οξείδωση των υδρογονανθράκων στην υγρή φάση
- Με βάση τον ορισμό, μπορούμε να εντάξουμε στην ομογενή κατάλυση και την βιοκατάλυση αν και συνήθως αντιμετωπίζεται σαν ξεχωριστό είδος κατάλυσης.

Πλεονεκτήματα:

- Η δραστική συγκέντρωση του καταλύτη είναι μεγαλύτερη από εκείνη των ετερογενών καταλυτικών δράσεων λόγω καλής επαφής του καταλύτη με τα αντιδρώντα. Αυτό σημαίνει ότι χρησιμοποιούνται πιο ήπιες συνθήκες για να πετύχουμε ίδια ταχύτητα αντίδρασης και έτσι μπορούμε να πετύχουμε μεγαλύτερη εκλεκτικότητα.
- Επειδή έχουμε πληρέστερη γνώση των μηχανισμών της ομογενούς κατάλυσης, είναι συνήθως πιο απλή και γρήγορη εργαστηριακή εφαρμογή ομογενής κατάλυσης και εύρεση τρόπων ετερογένειας σύστηματος για βιομηχανική εφαρμογή του.

Μειονεκτήματα

- Δύσκολος διαχωρισμός πολλές φορές και «ενεργοβόρος», ύπαρξη κινδύνου καταστροφής του καταλύτη κατά τη διαδικασία της παραλαβής του.

Στην ετερογενή κατάλυση η φάση του καταλύτη είναι ξεχωριστή από την φάση των αντιδρώντων. Ο καταλύτης είναι συνήθως στη στερεά φάση ενώ τα αντιδρώντα είναι υγρά ή αέρια. Επειδή στην ετερογενή κατάλυση η

αντίδραση πραγματοποιείται όταν τα αντιδρώντα έρθουν σε επαφή με τον καταλύτη, μερικές φορές το είδος αυτό της κατάλυσης ονομάζεται και κατάλυση επαφής. Στην ετερογενή κατάλυση έχουμε τα παρακάτω φαινόμενα:

- Τα μόρια των αντιδρώντων αντιδρούν με συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας του καταλύτη τα οποία ονομάζονται ενεργά κέντρα.
- Οι δεσμοί στα μόρια των αντιδρώντων εξασθενούν και μερικές φορές σπάνε όταν αυτά αντιδρούν με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Έχουμε δηλαδή το φαινόμενο της Προσρόφησης.
- Τα προσροφημένα μόρια αντιδρούν μεταξύ τους.
- Κατόπιν έχουμε σπάσιμο των δεσμών των προϊόντων με τα ενεργά κέντρα. Το φαινόμενο ονομάζεται Εκρόφηση και τα ενεργά κέντρα είναι διαθέσιμα ξανά.
- Τα προϊόντα διαχέονται από την επιφάνεια του καταλύτη.

Παραδείγματα ετερογενούς κατάλυσης είναι:

- Η οξείδωση της Αμμωνίας σε Νιτρικό οξύ με σύρμα Λευκοχρύσου ή Ροδίου.
- Η υδρογόνωση των εδωδιμων ελαίων με τη χρήση Νικελίου σε διασπορά.
- Η πυρολυτική σχάση (*cracking*) των βαρέων κλασμάτων πετρελαίου με την χρήση άμορφων ή κρυσταλλικών ενώσεων του αργιλίου και πυριτίου (ζεόλιθοι).

Πλεονεκτήματα

- Ευκολότερος διαχωρισμός και ανακύκλωση καταλύτη, πράγμα που κάνει την ετερογενή κατάλυση πιο αποδοτική σε βιομηχανικές εφαρμογές.

Μειονεκτήματα

- Μικρότερη δραστική συγκέντρωση καταλύτη, λόγω του ότι η αντίδραση λαμβάνει μέρος μόνο στα ενεργά κέντρα του καταλύτη με αποτέλεσμα να χρειάζονται σχετικά μεγαλύτερες ποσότητές του σε σχέση με την ομογενή κατάλυση.

Πίνακας 1. Σύγκριση ομογενών και ετερογενών καταλυτών [23].

	Ομογενείς καταλύτες	Ετερογενείς καταλύτες
Δραστικότητα (σε σχέση με το μέταλλο που περιέχεται)	Υψηλή	Ποικιλή
Εκλεκτικότητα	Μεγάλη	Ποικιλή
Διάρκεια ζωής	Ποικιλή	Μεγάλη
Συνθήκες αντίδρασης	Ήπιες	Δραστικές
Ευαισθησία σε δηλητηρίαση	Χαμηλή	Υψηλή
Ανακύκλωση καταλύτη	Ακριβή	Μη απαραίτητη
Προβλήματα διάχυσης	Κανένα	Πιθανόν σημαντικά
Μεταβολή των στερεοχημικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων	Πιθανή	Απίθανη
Κατανόηση μηχανισμού	Σχετικά καλή	Σχετικά ελλιπής

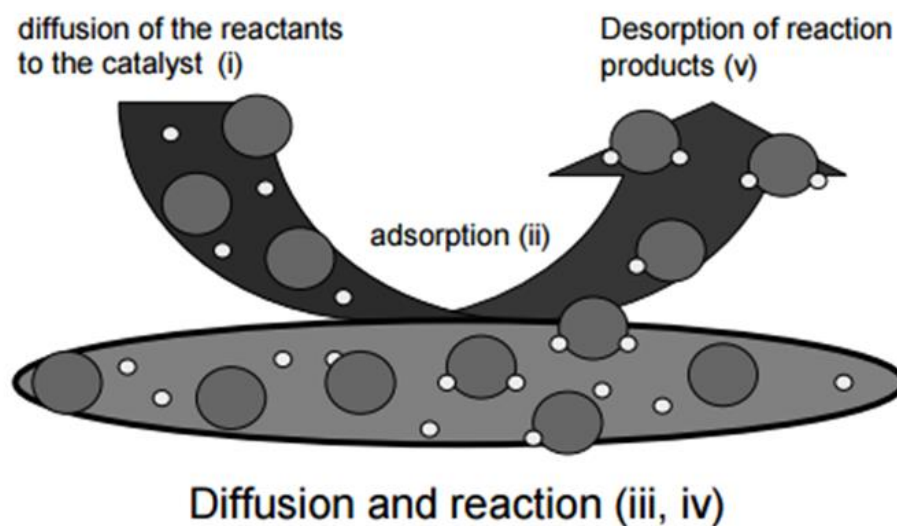
Η εξέταση του καταλύτη και η κατάταξη αυτού ως ομογενούς ή ετερογενούς δεν μπορεί να γίνει σε ένα στάδιο, αλλά αντίθετα ακολουθείται μια μεθοδολογία που περιλαμβάνει μια σειρά πειραματικών διεργασιών (Σχήμα 3). Τα κύρια σημεία που βασίζονται αυτές οι μελέτες είναι: (α) απομόνωση και χαρακτηρισμός του καταλύτη (πρωταρχική μελέτη με TEM), (β) κινητικές μελέτες, (γ) ποσοτικά πειράματα (δηλητηρίαση καταλύτη), και (δ) συσχέτιση όλων των δεδομένων (είναι προφανές πως αυτά πρέπει να συμβαδίζουν απόλυτα για να αποδοθεί σωστά η ταυτότητα του διαλύτη) [24][25]. Για βελτιστοποίηση της δράσης τους οι καταλύτες χρειάζονται διασπορά σε φτηνά συστήματα στήριξης που να παρέχουν την μέγιστη επιφάνεια επαφής.

2.3. Μηχανισμός ετερογενούς κατάλυσης – Langmuir - Hinshelwood

Κατά την διαδικασία της ετερογενούς κατάλυσης, σύμφωνα με το μηχανισμό Langmuir - Hinshelwood (Εικόνα 2) συντελείται σε πέντε στάδια:

1. Διάχυση (*diffusion*) της αντιδρώσας ουσίας στον καταλύτη.
2. Προσρόφηση (*adsorption*) της αντιδρώσας ουσίας σε ένα ενεργό κέντρο της επιφάνειας του καταλύτη.
3. Αντίδραση του προσροφημένου σωματιδίου και μετατροπή στο αντίστοιχο προϊόν στο ενεργό κέντρο.

4. Εκρόφηση (*desorption*) του προϊόντος από το ενεργό κέντρο της επιφάνειας του καταλύτη.
5. Διάχυση του προϊόντος από τον καταλύτη στη ρευστή φάση [26].



Εικόνα 2. Σχηματική αναπαράσταση των πέντε σταδίων μίας ετερογενούς καταλυτικής μονομοριακής αντίδρασης στην επιφάνεια ενός στερεού καταλύτη-Μηχανισμός Langmuir – Hinshelwood [26].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Εφαρμογές Μεταλλικών Νανοσωματιδίων και Κατάλυση

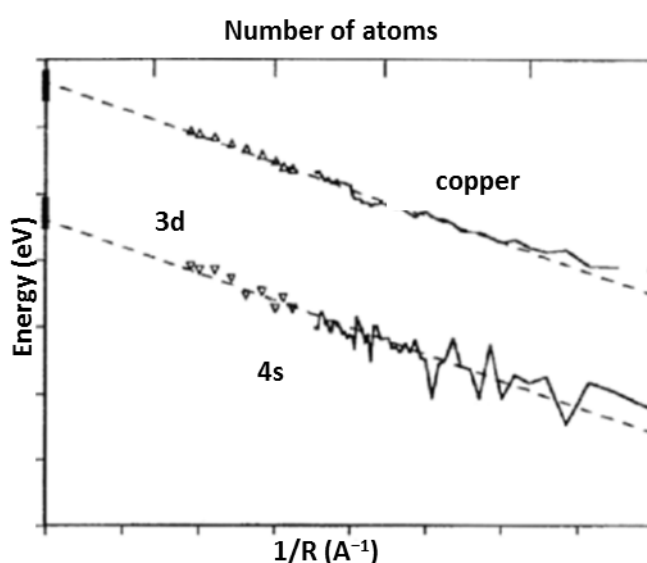
3.1 Εισαγωγή

Σήμερα η βιομηχανική κατάλυση φαίνεται να λαμβάνει χώρα σε μεγάλο ποσοστό σε νανοκλίμακα. Οι περισσότεροι από τους καταλύτες σχηματίζονται από μεταλλικά σωματίδια μεγέθους μερικών νανομέτρων και όλα τα βήματα της στοιχειώδους αντίδρασης συμβαίνουν σε ατομική (ή μοριακή) κλίμακα. Ο όρος κατάλυση στην πραγματικότητα δεν αναφέρεται στο ίδιο το καταλυτικό φαινόμενο, αλλά στις ιδιότητες των καταλυτών, οι οποίες μπορεί να μεταβληθούν σε επίπεδο διαστάσεων νανοκλίμακας, όπως θα αναφέρουμε παρακάτω [27][28,29].

Τα νανοσωματίδια διαθέτουν μοναδικές καταλυτικές ιδιότητες λόγω της μεγάλης τους επιφάνειας και του σημαντικού αριθμού των ατόμων στην επιφάνεια τους, οδηγώντας σε αυξημένη ποσότητα ενεργών θέσεων [31]. Οι καταλυτικές ιδιότητες τους εξαρτώνται από το μέγεθος τους και το περιβάλλον σύνθεσης τους [32]. Επιπλέον, η επιφάνεια των νανοσωματιδίων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην κατάλυση, καθώς είναι υπεύθυνη για την εκλεκτικότητα και τη δραστηρότητά τους. Κατά την τελευταία δεκαετία, μάλιστα, έχει αποδειχθεί ότι η χρήση πολυμερών ως σταθεροποιητές για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων, επιτρέπει μεγαλύτερο έλεγχο των χαρακτηριστικών τους. Η λειτουργική αυτή δράση των πολυμερών παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της κατάστασης της επιφάνειας των νανοσωματιδίων [33][34,35]. Πρόσφατα, έχουν σχηματισθεί καταλυτικά νανοσωματίδια σε διάφορους τύπους νανοδομημένων πολυμερών με σκοπό τη μελέτη τους σε σημαντικές καταλυτικές αντιδράσεις [33,34][35]. Η πλειοψηφία των νανοδομημένων πολυμερών για καταλυτικές εφαρμογές είναι αμφίφιλα συσταδικά συμπολυμερή, τα οποία έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν μικκύλια σε αραιά διαλύματα με εκλεκτικούς διαλύτες [36][37]. Η δυνατότητα τους αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για τη σταθεροποίηση καταλυτικών νανοσωματιδίων στον πυρήνα ενός μικκυλιακού αντιδραστήριου [38][39].

Γενικά, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η πιο σημαντική ιδιότητα των νανοσωματιδίων που επηρεάζει την κατάλυση είναι η ηλεκτρονική τους δομή. Στην Εικόνα 3 φαίνεται η εξέλιξη των δεσμικών ενεργειών των 4s και 3d

ηλεκτρονίων στα ελεύθερα συμπλέγματα Cu ως συνάρτηση του μεγέθους τους (Smalley) [40]. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν σαφώς ότι η ηλεκτρονική δομή μπορεί να αποτελέσει έναν μονοτονικό τρόπο λειτουργίας του μεγέθους. Στην πραγματικότητα, όμως, εξαρτάται από τον ακριβή αριθμό των ατόμων στο σύμπλεγμα. Πράγματι, πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί από διάφορες ομάδες [27][28] απέδειξαν ότι οι χημικές ιδιότητες των μικρών μεταλλικών συμπλεγμάτων, μεταβάλλονται ταυτόχρονα με τον αριθμό των ατόμων των νανοσωματιδίων. Επιπλέον, πειράματα σε επιλεγμένου μεγέθους νανοσωματίδια (ομάδα Heiz) [41][42][43][44], έχουν δείξει ότι η ίδια τάση παρατηρείται και στις συστάδες μικρού μεγέθους.



Εικόνα 3. Η εξέλιξη των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των μικρών συστάδων Cu σε συνάρτηση του μεγέθους τους [40].

3.2. 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, αργυρότεφρο 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 υψηλής περιεκτικότητας σε οκτάνια.

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

- πολλές χαρακτηριστικές ομάδες του υποστρώματος, (π.χ. -C=O , -OH) είναι ανθεκτικές στο παλλάδιο. 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.

3.3. Νανοσωματίδια Παλλαδίου

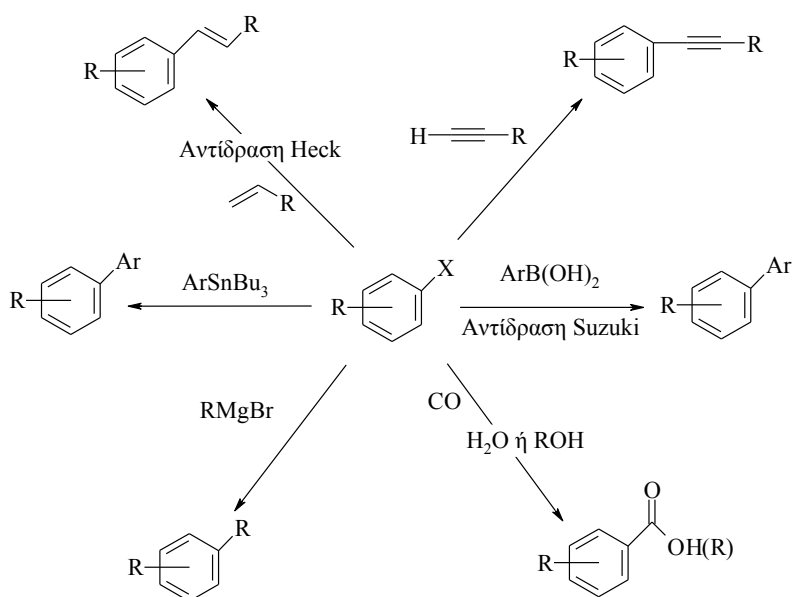
Τα νανοσωματίδια Pd είναι μαύρα και σφαιρικά μεταλλικά σωματίδια υψηλού επιφανειακού εμβαδού. Έχουν διάμετρο 20-100 nm, με ειδικό επιφανειακό εμβαδό στην περιοχή του 1-3 m^2/g . Είναι διαθέσιμα σε καθαρή και σε υπερκαθαρή μορφή. Τα νανοσωματίδια είναι ιδιαιτέρως δραστικά αφού έχουν μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο τους, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε χημικές και φωτοχημικές αντιδράσεις.

3.4. Αντιδράσεις καταλυόμενες από παλλάδιο

Αντιδράσεις καταλυόμενες από παλλάδιο συναντούμε σε πάρα πολλές πορείες οργανικής σύνθεσης. Μεταξύ των διαφόρων αντιδράσεων ιδιαίτερη σπουδαιότητα παρουσιάζουν οι αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης (*cross-coupling reactions*) που αποτελούν μία πολύ καλή μέθοδο για τη δημιουργία δεσμού C - C . Σε γενικές γραμμές η αντίδραση πραγματοποιείται μεταξύ ενός λιγότερο δραστικού ηλεκτρονιόφιλου, όπως τα αρυλαλογονίδια,

και ενός διαφορετικού πυρηνόφιλου άνθρακα με τη βοήθεια καταλύτη παλλαδίου.

Το παλλάδιο χρησιμοποιείται σε περισσότερες από ενενήντα αντιδράσεις, το πλήθος των όποιων δεν έχει ακόμα αξιοποιηθεί εμπορικά (Σχήμα 3). Άρχισε να εισάγεται στην οργανική σύνθεση πριν από 50 χρόνια. Μέχρι τότε ο σχηματισμός C-C επιτυγχάνονταν με στοιχειομετρικές αντιδράσεις μεταξύ πολύ δραστικών πυρηνόφιλων και ηλεκτρονιόφιλων ή με περικυκλικές αντιδράσεις. Πηγή έμπνευσης για τη χρήση παλλαδίου στο σχηματισμό δεσμού C-C αποτέλεσε η καταλυτική οξείδωση με παλλάδιο των ολεφινών προς καρβονυλικές ενώσεις και συγκεκριμένα η σύνθεση της ακεταλδεΐδης από αιθυλένιο (αντίδραση Wacker). Με την πορεία αυτή καταναλώνονταν αρκετές χιλιάδες τόνοι ακεταλδεΐδης κάθε χρόνο, προς σχηματισμό κυρίως οξικού οξέος.

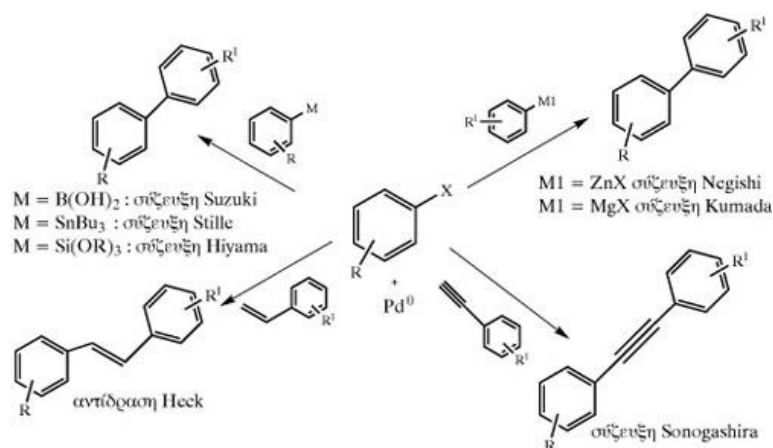


Σχήμα 3. Το παλλάδιο ως καταλύτης σε αντιδράσεις αρυλαλογονιδίων [45].

Ο Richard Heck στα τέλη της δεκαετίας του 1960 ανέπτυξε αρκετές αντιδράσεις σύζευξης αρυλοϋδραργυρικών ενώσεων παρουσία στοιχειομετρικής ή καταλυτικής ποσότητας παλλαδίου. Μερικές από αυτές τις εργασίες δημοσιεύτηκαν το 1968 με μοναδικό συγγραφέα τον Heck. Το 1972 περιέγραψε ένα πρωτόκολλο για τη σύζευξη του ιωδοβενζολίου με το στυρένιο που σήμερα είναι γνωστό ως αντίδραση Heck [45].

Μια πολύ παρόμοια αντίδραση είχε δημοσιευτεί από τον Tsutomu Mizoroki το 1971. Ωστόσο ο Mizoroki δεν μπόρεσε να συνεχίσει την έρευνα

του διότι πέθανε πολύ νέος από καρκίνο. Το πρωτόκολλο σύζευξης αρυλαλογονιδίων με ολεφίνες μπορεί να θεωρηθεί ως ορόσημο για την ανάπτυξη και εφαρμογή της οργανομεταλλικής κατάλυσης στην οργανική χημεία. Έτσι τη δεκαετία του 1970 δημοσιεύτηκαν διάφορες αντιδράσεις σύζευξης καταλυόμενες με παλλάδιο. Στο Σχήμα 4 δίνονται διάφορα επιλεγμένα παραδείγματα αντιδράσεων που καταλύονται από παλλάδιο.



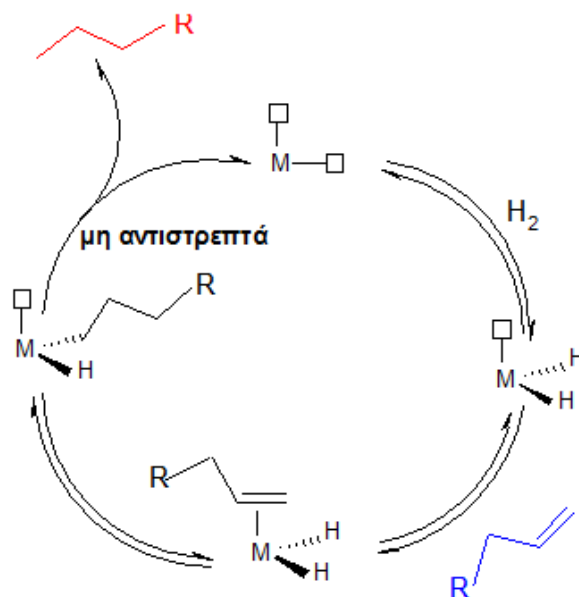
Σχήμα 4. Επιλεγμένα παραδείγματα καταλυομένων από παλλάδιο αντιδράσεων C-C σύζευξης [45]. .

3.5. Υδρογόνωση των ακόρεστων υδρογονανθράκων

Η υδρογόνωση ακόρεστων υδρογονανθράκων έχει διερευνηθεί αναλυτικά τόσο με ομογενή όσο και με ετερογενή καταλυτικά συστήματα. Κατά κανόνα η υδρογόνωση των γραμμικών αλκενίων πραγματοποιείται ευκολότερα από εκείνη των κυκλικών [13], ενώ τα *cis*- αλκάνια ευνοούνται περισσότερο από τα *trans*- αλκάνια [46]. Είναι προφανές ότι αύξηση της υποκατάστασης στο διπλό δεσμό θα συνιστά και μείωση στην ευκολία της υδρογόνωσης. Επιπλέον, λειτουργικές ομάδες που δίνουν συζυγιακά συστήματα ή αυξάνουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα γύρω από το διπλό δεσμό οδηγούν σε γρήγορες αντιδράσεις.

Η ενεργοποίηση του μοριακού υδρογόνου με σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως είναι πολύ γνωστή. Στο μόριο του υδρογόνου, τα δύο άτομα υδρογόνου συνδέονται με ισχυρό ομοιοπολικό δεσμό, που έχει ενέργεια διασπάσεως 103 kcal/mol. Για την καταλυτική υδρογόνωση έχουν προταθεί τρεις τύποι κατάλυσης, οι οποίοι έχουν να κάνουν με τον τρόπο ενεργοποίησης του υδρογόνου. Οι τύποι αυτοί είναι η ομολυτική διάσπαση, η

ετερολυτική διάσπαση και η οξειδωτική προσθήκη [47][48], η οποία αποτελεί τον πλέον αποδεκτό μηχανισμό και παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5. Μηχανισμός υδρογόνωσης μέσω οξειδωτικής προσθήκης [47][48].

Ένας καταλύτης υδρογόνωσης πρέπει να διαθέτει δύο κενές θέσεις σύμπλεξης, εκ των οποίων η μία καταλαμβάνεται από το H₂ με οξειδωτική προσθήκη. Συνεπώς, το μέταλλο θα πρέπει να μπορεί να υπάρξει σε μία σταθερή οξειδωτική κατάσταση δύο μονάδες υψηλότερη από εκείνη που βρίσκεται, ώστε να μπορεί να αυξήσει τον αριθμό σύνταξης κατά δύο και να δεχτεί δύο ηλεκτρόνια. Απαιτείται λοιπόν ένα μέταλλο 16e⁻ ή λιγότερο, ενώ σύμπλοκα 18e⁻ δίνουν την αντίδραση έπειτα από απόσπαση ενός υποκαταστάτη με ζεύγος ηλεκτρονίων.

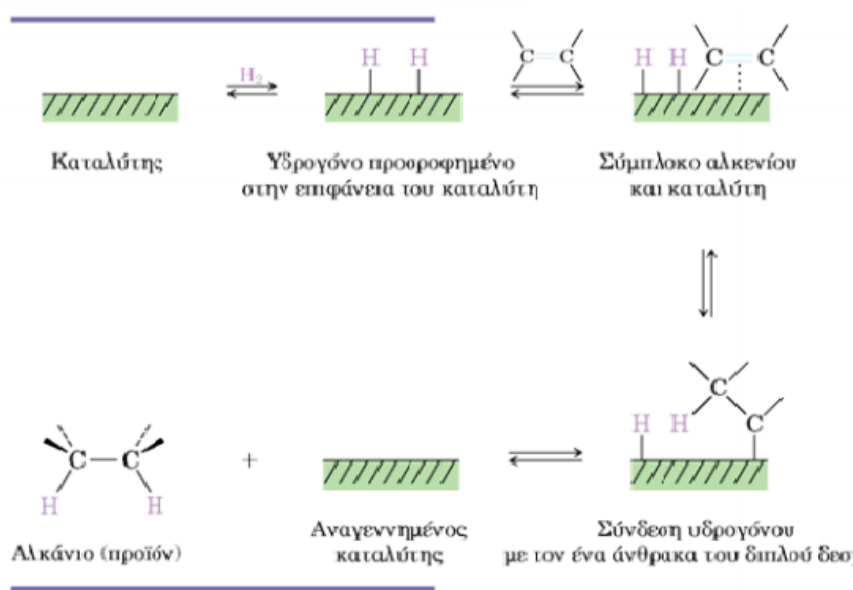
Η οξειδωτική κατάσταση του μεταλλικού κέντρου πρέπει να είναι χαμηλή και με τον τρόπο αυτό να παρέχει ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τα τροχιακά του στα τροχιακά του υδρογόνου, ώστε να προκύψει αποτελεσματική οπισθοσύνδεση (*back-bonding*). Στην περίπτωση αυτή εξασθενεί ο δεσμός H-H και δημιουργείται το διυδρίδιο στο πρώτο στάδιο του μηχανισμού. Στο επόμενο στάδιο, γίνεται προσθήκη του αλκενίου στο δεσμό μετάλλου-υδρογόνου με αποτέλεσμα τον σχηματισμό, με συνεργικό δεσμό, του π συμπλόκου. Ακολουθεί εισαγωγή του αλκενίου στον ίδιο δεσμό με σχηματισμό υδριδο-σ-άλκυλο συμπλόκου, το οποίο υφίσταται γρήγορη αναγωγική απόσπαση με τελικά προϊόντα το αλκάνιο και τον αναγεννημένο

καταλύτη. Το συγκεκριμένο στάδιο είναι και το καθοριστικής σημασίας, καθώς αν το ενδιάμεσο αλκύλιο υποστεί β-απόσπαση γρηγορότερα της αναγωγικής, τότε το προϊόν που προκύπτει είναι ένα προϊόν ισομερείωσης [49].

Τα αλκένια υδρογονώνονται εύκολα προς αλκάνια με υποστηριζόμενους καταλύτες μετάλλων, με την ακόλουθη σειρά δραστηριότητας: $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} \gg \text{Ru}$. Μια επιπλοκή που μπορεί να προκύψει κατά την υδρογόνωση των αλκενίων είναι η ενδομοριακή μετακίνηση του διπλού δεσμού καθώς και η cis-trans ισομερίωση [49].

Η ετερογενής καταλυτική υδρογόνωση των αλκενίων με υποστηριζόμενους καταλύτες μετάλλων ακολουθεί τα εξής βήματα (Εικόνα 4):

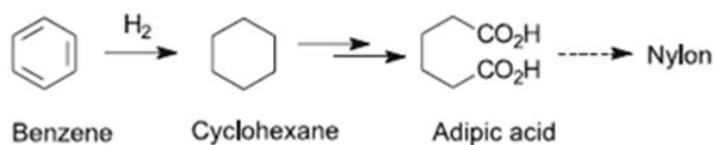
1. Μόρια υδρογόνου αντιδρούν με τα άτομα μετάλλου στην καταλυτική επιφάνεια. Ο σχετικά ισχυρός σ δεσμός υδρογόνου-υδρογόνου σπάει και αντικαθίσταται από δυο ασθενείς δεσμούς μετάλλου – υδρογόνου.
2. Το αλκένιο αντιδρά με τον μεταλλικό καταλύτη. Το π συστατικό του διπλού δεσμού μεταξύ των δυο ατόμων άνθρακα αντικαθίσταται από δυο σχετικά ασθενείς σ δεσμούς άνθρακα-μετάλλου.
3. Ένα άτομο υδρογόνου μεταφέρεται από την καταλυτική επιφάνεια προς τον ένα άνθρακα του διπλού δεσμού.
4. Το δεύτερο άτομο υδρογόνου μεταφέρεται σχηματίζοντας το αλκάνιο. Οι περιοχές πάνω στην καταλυτική επιφάνεια είναι ελεύθερες να δεχτούν νέα μόρια υδρογόνου και αλκενίου.



Εικόνα 4. Μηχανισμός υδρογόνωσης αλκενίου με υποστηριζόμενους καταλύτες μετάλλων.

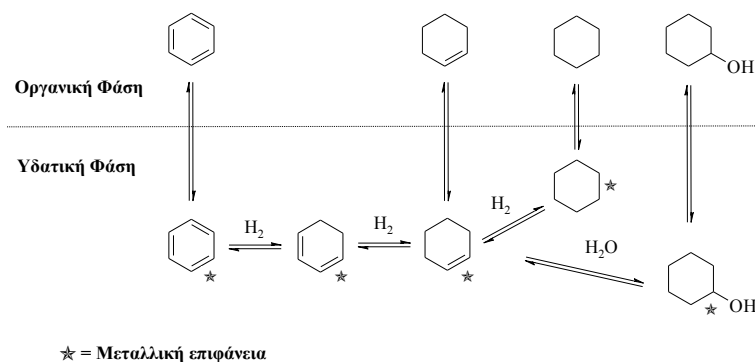
Μία πολύ σημαντική βιομηχανική καταλυτική μετατροπή είναι η πλήρης υδρογόνωση των παραγώγων του βενζολίου και ιδιαίτερα η μετατροπή του βενζολίου σε κυκλοεξάνιο, που αποτελεί ένα ενδιάμεσο-κλειδί στη σύνθεση του αδιπικού οξέος και χρησιμοποιείται στην παρασκευή του Nylon-6,6 (Σχήμα 6). Η συγκεκριμένη αντίδραση θεωρείται έως σήμερα η βασικότερη βιομηχανική αντίδραση υδρογόνωσης μονοκυκλικών αρενίων. Επιπλέον, η αυξημένη βιομηχανική ζήτηση για καύσιμα πετρελαιοκινητήρων χαμηλής αρωματικότητας συμβάλλει στην ανάπτυξη του συγκεκριμένου πεδίου έρευνας.

Ταυτόχρονα μελετάται και η μερική υδρογόνωση των παραγώγων αρενίων προς κυκλοεξένιο και κυκλοεξαδιένιο. Ο εκλεκτικός σχηματισμός του κυκλοεξενίου μάλιστα μπορεί να αποτελέσει ένα ενεργό πεδίο έρευνας στο μέλλον χάρη στις δυνατότητες του ενδιάμεσου στην οργανική σύνθεση. Τέλος, γίνεται διερεύνηση ως προς τις διάφορες εφαρμογές της υδρογόνωσης αρωματικών δακτυλίων σε φυσικά ή και συνθετικά πολυμερή, όπως το πολυστυρένιο και η λιγνίνη.



Σχήμα 6. Πορεία σύνθεσης του αδιπικού οξέος [49].

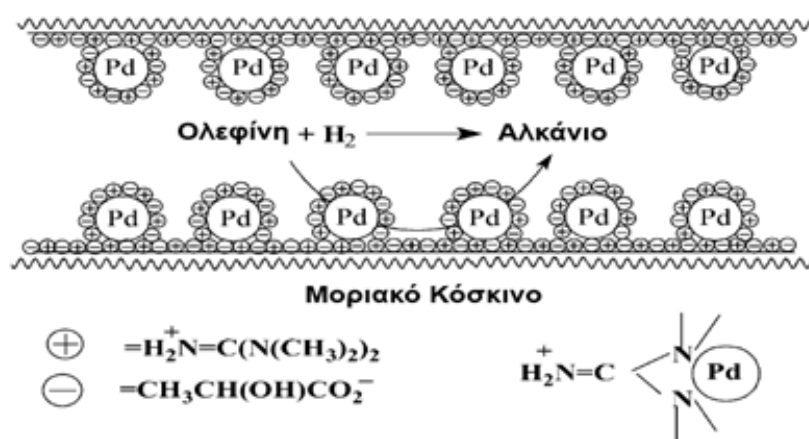
Στο Σχήμα 7 παρουσιάζεται η υδρογόνωση του βενζολίου σε διφασικό σύστημα. Σημαντικό είναι ο ρόλος του περιβάλλοντος γύρω από τα μεταλλικά σωματίδια, καθώς όταν αυτό είναι υδροφιλικό μειώνεται η χημειορόφηση του βενζολίου.



Σχήμα 7. Στάδια διφασικής υδρογόνωσης του βενζολίου [49].

3.6. Καταλυτική Υδρογόνωση και Νανოსωματίδια Παλλαδίου

Νανοςωματίδια Pd [50], ακινητοποιημένα σε μοριακά κόσκινα χρησιμοποιώντας ως ιοντικό υγρό 1,1,3,3-τετραμεθυλο γουανιδίνη (Εικόνα 5), έδειξαν μια αυξημένη δραστητικότητα και αντοχή για την υδρογόνωση κυκλοεξενίου, 1-εξενίου και 1,3 –κυκλοεξαδιενίου, χωρίς την χρήση διαλυτών.



Εικόνα 5. Αναπαράσταση ακινητοποίησης νανοςωματιδίων παλλαδίου στην επιφάνεια ενός μοριακού κόσκινου με στρώση ιοντικού υγρού [50].

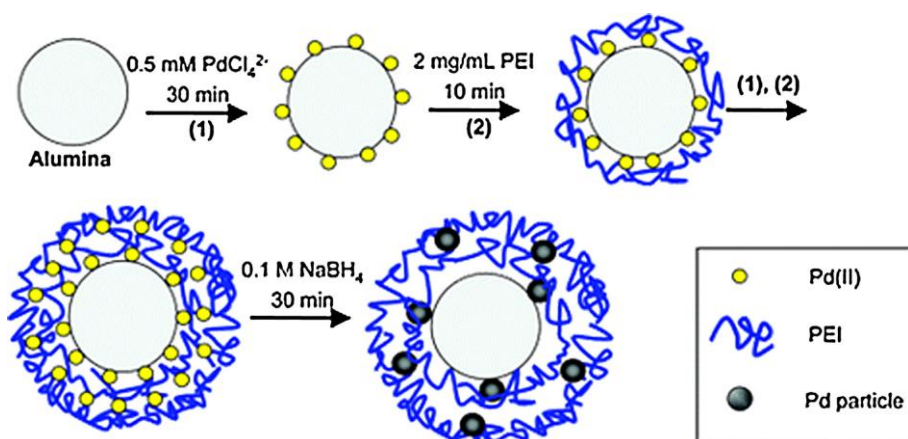
Η υδρογόνωση των ολεφινών από παλλάδιο σταθεροποιημένο από πολυαιθυλενογλυκόλες (PEGs) [51], οι οποίες χρησιμεύουν ως ένα διαλυτό υπόστρωμα πολυμερούς για την πρόληψη της συσσώματωσης και καταβύθισης των σωματιδίων στο διάλυμα, έχει μελετηθεί για διαφορετικά μήκη αλυσίδας της PEG. Η καταλυτική δραστητικότητα εξαρτιόταν από το μέγεθος των σωματιδίων και το μήκος της αλυσίδας, κυρίως λόγω του διάκενου μεταξύ των σωματιδίων του καταλύτη, που επηρεάζουν τη μεταφορά μάζας. Αποτελέσματα για τον καταλύτη Pd- PEG2000 (Πίνακας 2) δείχνουν ότι ο διπλός δεσμός C=C στα υποστρώματα υδρογονώνεται εύκολα στους 70 °C και 1,0 MPa, επειδή το 1 - εξένιο δεν είναι αναμίξιμο με το PEG2000. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ολεφίνη να παρουσιάζει χαμηλότερη μετατροπή και μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης, σε σύγκριση με τα άλλα αναμίξιμα υποστρώματα. Ο καταλύτης αυτός επέτρεψε την εκλεκτική υδρογόνωση του διπλού δεσμού C=C, αλλά όχι του δεσμού C=O.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα υδρογόνωσης χρησιμοποιώντας Pd- PEG2000 ως καταλύτη [51].

Υποστρώματα	R1	R2	Χρόνος Αντίδρασης(min)	Μετατροπή (%)
Cyclohexene	-	--	80	100
1-Hexene	-H	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	165	99
Styrene	-H	-C ₆ H ₅	15	100
Acrylonitrile	-H	-CN	80	>99,5
Acrolein	-H	-CHO	90	>99,5
Acrylic Acid	-H	-COOH	25	>99,5
Methacrylic Acid	-CH ₃	-COOH	90	>99,5
Methyl acrylate	-H	-CO ₂ CH ₃	25	>99,5
Methyl methacrylate	-CH ₃	-CO ₂ CH ₃	120	>99,5

Η επίδραση της μορφολογίας στην καταλυτική δραστηριότητα του Pd μελετήθηκε συγκρίνοντας κυβικά νανοσωματίδια Pd, που έχουν παραχθεί με χημική αναγωγή, με σφαιρικά νανοσωματίδια, που έχουν παραχθεί με αναγωγή ραδιόλυσης [52]. Σε σύγκριση με το συμβατικό Pd, για την υδρογόνωση του οξειδίου του στυρολίου σε φαινυλο-αιθυλο αλκοόλη και της 2-βουτυνο-1,4-διόλης σε 2-βουτένιο-1,4-διόλη, η καταλυτική δραστηριότητα με συστάδες κυβικού Pd φαίνεται να είναι 10-40 φορές υψηλότερη σε σχέση με τα σφαιρικά σωματίδια.

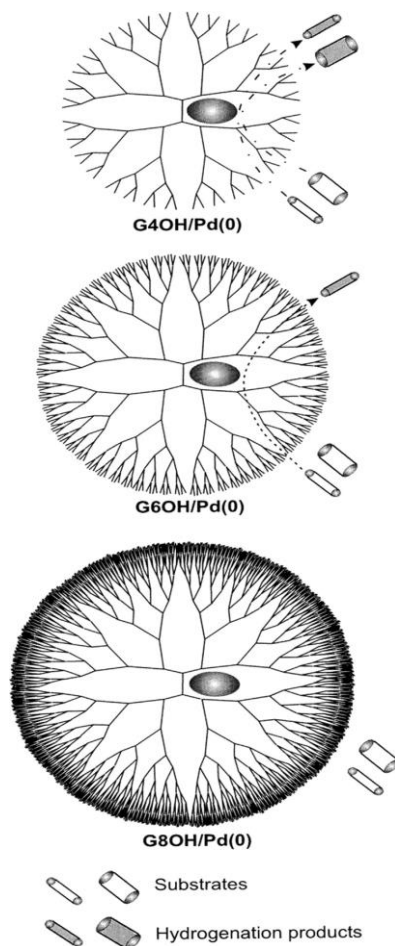
Πολυστρωματικά φιλμ πολυηλεκτρολύτη που περιέχουν νανοσωματίδια Pd συντέθηκαν [53] με την εναλλαγή ενός υποστρώματος PdCl₄²⁻ και διαλύματος πολυαιθυλενιμίνης (PEI) και ακολουθεί η χημική αναγωγή του Pd (II) με NaBH₄ (Εικόνα 6).



Εικόνα 6. Σχηματισμός νανοσωματιδίων Pd σε ταινίες [PdCl₄²⁻ / PEI] [53].

Τα σωματίδια Pd είχαν μέγεθος 1-4 nm σε διάμετρο και διανεμήθηκαν σε όλη την ταινία. Το σύστημα αυτό έδωσε υψηλότερη δραστικότητα ανά g καταλύτη, λόγω της καλύτερης προσβασιμότητας των ενσωματωμένων σωματιδίων στις ταινίες. Μια σειρά από ακόρεστες αλκοόλες υδρογονώθηκαν χρησιμοποιώντας αυτά τα σωματίδια.

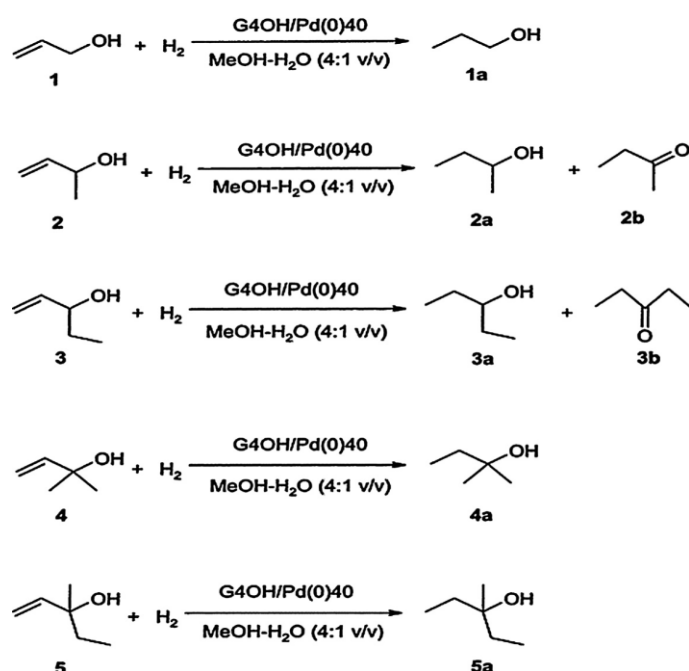
Έγκλειστα νανοσωματίδια Pd σε δενδριμερή (DENS) [54-56] συντέθηκαν επιτυχώς με συμπλοκοποίηση των μεταλλικών ιόντων εντός των δενδριμερών και στη συνέχεια, με τη μείωση των συνθέτων παραπροϊόντων. Ένα τυπικό DEN περιείχε ένα μέσο όρο από 40 άτομα Pd εντός του εσωτερικού των GnOH δενδριμερών (υδροξύλια τέταρτης-(G4OH), έκτης-(G6OH) και όγδοης-(G8OH) γενιάς (πολυαμιδοαμίνης) (PANAM)) (Εκόνα 7).



Εικόνα 7. DENS με διαφορετικό πορώδες και μέγεθος [54-56].

Στην Εικόνα 8 παρουσιάζονται τα ποσοστά υδρογόνωσης για πέντε διαφορετικά υποστρώματα αλλυλικής αλκοόλης, τα οποία δείχνουν τη μείωση της συχνότητας επανάληψης του καταλυτικού κύκλου, TOF (Turn Over

Frequency) (γραμμομόρια προϊόντος ανά moles καταλύτη ανά ώρα), καθώς το μέγεθος του υποστρώματος αυξάνεται.

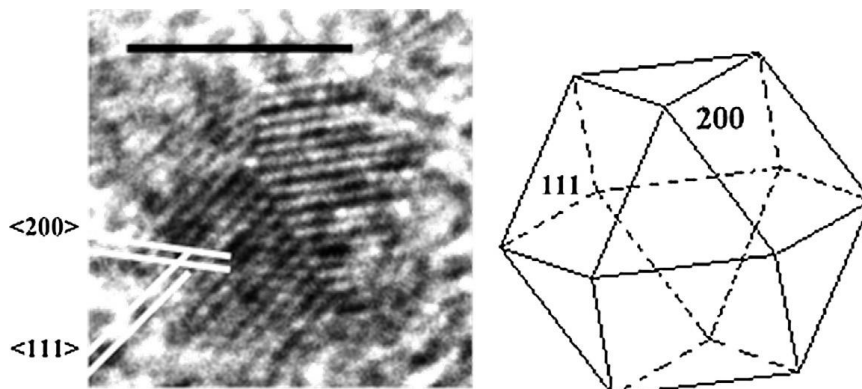


Εικόνα 8. Αντιδράσεις υδρογόνωσης διαφόρων αλλυλικών αλκοόλων. Η αύξηση του μεγέθους του υποστρώματος μειώνει τη συχνότητα επανάληψη του καταλυτικού κύκλου (TOF) [54].

Η υπολογιζόμενη απόσταση ανάμεσα στις δύο ακραίες ομάδες είναι: 8.2 Å για G4OH, 5,4 Å για G6OH, και 3.2 Å για G8OH, το οποίο επιβεβαιώνει ότι το μέγεθος των κόκκων του δένδριμερούς εξαρτάται από τη γενιά πολυαμιδοαμίνης (PANAM). Τα υποστρώματα 1, 4, και 5 απέδωσαν μόνο κορεσμένες αλκυλαλκοόλες, ενώ τα υποστρώματα 2 και 3 περιέχουν και τα δύο ένα α-υδρογόνο, καθώς και μερικά παραπροϊόντα, πιθανόν λόγω της εσωτερικής δομής του δένδριμερούς (Εικόνα 8).

Ο Meric και η ομάδα του [57] συνέθεσαν νανοσωματίδια Pd σε υπερφθοροϋδροκαρβοξυλικά (perfluorohydrocarboxylate) ανιοντικά μικκύλια σε υπερκρίσιμο CO₂. Τα νανοσωματίδια είχαν ένα ομοιόμορφο μέγεθος της τάξης των 3,65 nm με καθορισμένο κυβοκταεδρικό σχήμα (Εικόνα 9) και μελετήθηκαν για την υδρογόνωση της κιτράλης, μιας ένωσης με τρεις διαφορετικές θέσεις υδρογόνωσης (1) ο απομονωμένος διπλός δεσμός στο υδρόφοβο άκρο, (2) ο συζευγμένος διπλός δεσμός στο υδρόφιλο άκρο, και

τέλος (3), η ομάδα του καρβονυλίου στο υδρόφιλο άκρο. Η υδρογόνωση αυτού του διπλού δεσμού μπορεί να επηρεαστεί από τον διαλύτη και τις συνθήκες αντίδρασης.

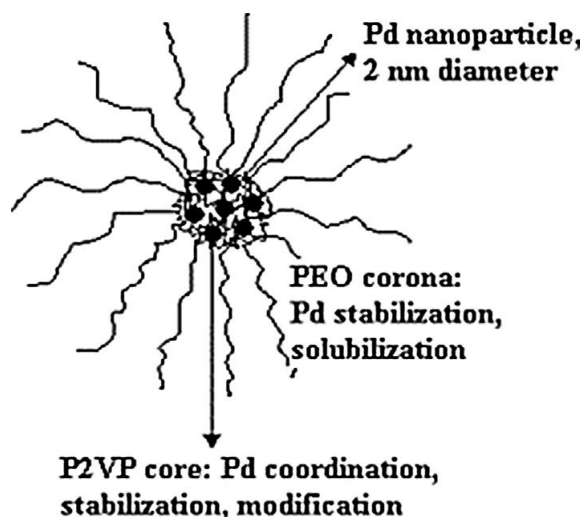


Εικόνα 9. Εικόνα TEM των νανοσωματιδίων Pd σε μικκύλια (κλίμακα μεγέθους: 3,5 nm) και το καθορισμένο κυβοκταεδρικό μοντέλο συμπλέγματος Pd [57].

Μία τροποποιημένη μέθοδος *sol-gel* για την παρασκευή καταλύτη παλλαδίου χωρίς υποκαταστάτη, χρησιμοποιώντας τετρα (αιθυλενογλυκόλη), για τη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων Pd, επιχειρήθηκε με τετρα-(τριφαινυλοφωσφινό) παλλάδιο υπό αναρροή παρουσία τετραμεθύλο-ξυσιλάνιου ή ισοπροπυλοξειδίου του τιτανίου (IV) πριν από την ζελατινοποίηση με νερό [58]. Και οι δύο καταλύτες (τα νανοσωματίδια Pd εγκλωβισμένα σε silica gel και σταθεροποιημένα σε τιτάνια) έδειξαν υψηλή δραστηριότητα κατά την υδρογόνωση διαφόρων αλκενίων και αλκινίων, με την χρήση διαφορετικών διαλυτών, κυρίως το τολουόλιο, THF, αιθανοϊκό οξύ και ακετόνη. Ο καταλύτης στηριζόμενος στην τιτανία έδωσε αποδόσεις >98% σε όλους τους διαλύτες.

Έχει επίσης μελετηθεί η εκλεκτική υδρογόνωση DHL (dehydrolinalool, 3,7-dimethylocta-1,6-dien-3-ol) από νανοσωματίδια Pd, στην οποία ο καταλύτης Pd σχηματίστηκε σε μικκύλια συμπολυμερούς PEO-b-P2VP [59][60] (Εικόνα 10). Η σύνθεση του διαλύτη (αναλογία ισοπροπανόλη: νερό) και το pH του μέσου αντίδρασης μεταβάλλονταν για να μελετηθεί η επίδραση στην εκλεκτικότητα. Με τη μεταβολή της περιεκτικότητας της ισοπροπανόλης, παρατηρήθηκε πως η εκλεκτικότητα παρέμεινε σταθερή, ενώ η δραστηριότητα αυξήθηκε. Ενώ, με τη μεταβολή του pH, αυξήθηκαν τόσο η

δραστικότητα όσο και η εκλεκτικότητα. Αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά του μικκυλίου του PEO-b-P2VP-Pd και ελέγχουν τη διάχυση και την εκρόφηση της λιναλοόλης (προϊόν υδρογόνωσης) εντός των μικκυλίων.



Εικόνα 10. Καταλύτης Pd παραγόμενος με νανοσωματίδια Pd σε μικκύλια συμπολυμερούς πολυ (αιθυλενοξειδίου) -b- πολυ -2- βινυλπυριδίνη (PEO - b- P2VP) [59][60].

Νανοσωματίδια Pd [61][62][63][64], σε διάφορα μεγέθη από 6-16 nm (παραγόμενα μέσω μικρο-γαλακτώματος), μελετήθηκαν για την εκλεκτική υδρογόνωση του 1-εξινίου σε συνθήκες, 303 K και 0,28 MPa H_2 [62]. Μικρά σωματίδια (<11 nm) έτειναν να σχηματίσουν ισομερή, ενώ μεγαλύτερα σωματίδια (>11 nm) ήταν διατεθειμένα να καταλύσουν αντιδράσεις υδρογόνωσης. Η TOF εμφανίστηκε κατά 15 φορές μεγαλύτερη, καθώς η διάμετρος των σωματιδίων αυξήθηκε από 11 σε 14 nm, ενώ με την αύξηση τους να είναι μεγαλύτερη των 14 nm, η TOF προσέγγισε την κατάσταση του *Pd-black*. Παρ'όλα αυτά, το μέγεθος του σωματιδίου δεν επηρέασε την εκλεκτικότητα ως προς το 1-εξένιο (96,5%). Οι επιδράσεις στο μέγεθος αποδίδονται στα ηλεκτρονικά και γεωμετρικά δεδομένα και υποδηλώνουν την ανάγκη μίας μεγάλης ομάδας ατόμων Pd για να σχηματίσουν ένα ενεργό κέντρο για την υδρογόνωση του 1-εξινίου.

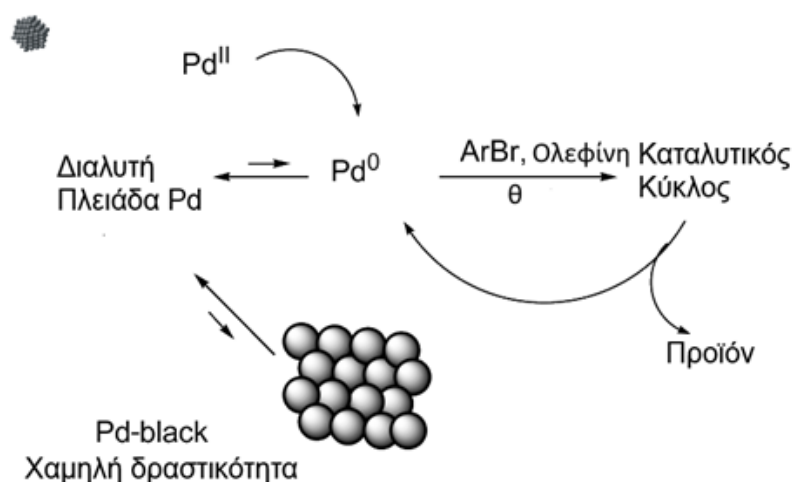
Συνήθως, τα νανοσωματίδια μετάλλων προτιμώνται ως καταλύτες για την υδρογόνωση περισσότερο απ' ό,τι ως μεμονωμένοι κρύσταλλοι. Στους μεμονωμένους κρυστάλλους τα άτομα του υδρογόνου διαχέονται βαθιά στο εσωτερικό τους, το οποίο περιορίζει την προσβασιμότητά τους στα

προσροφημένα αλκένια , ενώ στην περίπτωση των νανοσωματιδίων , τα άτομα υδρογόνου είναι άμεσα διαθέσιμα να συμμετάσχουν στην αντίδραση. Τα νανοσωματίδια, ωστόσο, τείνουν να συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα σωματίδια και, για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές σταθεροποίησης τους. Οι πιο μελετημένοι καταλύτες νανοσωματιδίων είναι τα ευγενή μέταλλα (Ru, Rh, Pd, Pt και Au). Ωστόσο, λόγω του μεγάλου κόστους, τώρα διερευνώνται νανοσωματίδια μετάλλων μετάπτωσης (Co, Ni, και Fe) επειδή μιμούνται την επιφάνεια του μετάλλου (ενεργή δράση και κατάλυση) και εμφανίζουν εκλεκτικότητα και αποτελεσματικότητα. Σε δι- και πολυμεταλλικά νανοσωματίδια, η προσθήκη επιπλέον μετάλλων επιτρέπει τον έλεγχο της δραστηριότητας, της εκλεκτικότητας και της σταθερότητας του καταλύτη σε ορισμένες αντιδράσεις, δεδομένου ότι παρέχουν περισσότερο συντονισιμες μεταβλητές. Τα νανοσωματίδια μετάλλων μετάπτωσης είναι και θα είναι το κύριο ερευνητικό κέντρο στην κατάλυση για τις επόμενες δεκαετίες.

3.7. Νανοσωματίδια παλλαδίου και το πρόβλημα της απενεργοποίησης του καταλύτη

Η απενεργοποίηση του παλλαδίου σε συστήματα χωρίς φωσφίνες γίνεται κυρίως με το σχηματισμό ανενεργού ιζήματος αποτελούμενο από καταβυθισμένα σωματίδια μεταλλικού παλλαδίου γνωστό και ως μαύρο (*Pd-black*). Η κατανόηση αυτού του μηχανισμού απενεργοποίησης απαιτεί βαθιά γνώση των παραγόντων που καθορίζουν τον σχηματισμό και την ανάπτυξη μεταλλικών σωματιδίων καθώς αυτά περνούν από τα στάδια μικρών πλειάδων, σωματιδίων τάξεως μεγέθους νάνο, κρυστάλλων, κ.λ.π. Η χημεία τέτοιων φαινομένων είναι εξαιρετικά πολύπλοκη και επιπρόσθετα δεν είναι ακόμα γνωστά χρήσιμα δεδομένα. Πλειάδες παλλαδίου έχουν εντοπιστεί σε πολλά συστήματα ελεύθερα από υποκαταστάτες, χωρίς όμως να έχει διασαφηνιστεί εάν και κατά πόσο αυτά εμπλέκονται στην κατάλυση. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις Pd δεν παρατηρείται σχηματισμός *Pd-black* [65]. Το παλλάδιο είναι γνωστό πως δεν παρέχει εύκολα σταθερά και αναπαραγόμενα διαλύματα απουσία σταθεροποιητών όπως πολυμερή. Συνεπώς εάν στο αντιδρών μίγμα αρχίσει ο σχηματισμός μεταλλικών σωματιδίων, τότε αυτός συνεχίζεται έως την καταβύθιση άγνωστης μορφολογίας συσσωματωμάτων παλλαδίου.

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 [65]. Ένα γενικό σχήμα, που προτάθηκε για την γενική πορεία αντίδρασης Heck με χαμηλές συγκεντρώσεις Pd απουσία υποκαταστατών, φαίνεται στην Εικόνα 11.



Εικόνα 11. Γενική πορεία αντίδρασης Heck με μικρή συγκέντρωση παλλαδίου (απουσία υποκαταστατών) [65].

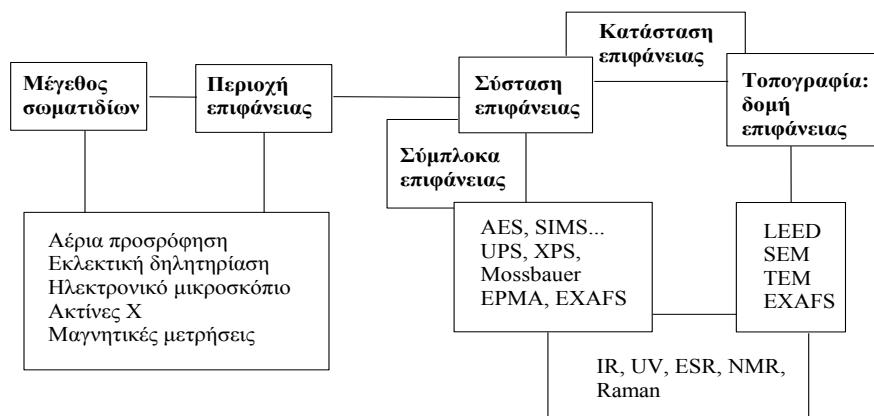
Για να αποφευχθεί η απενεργοποίηση του καταλύτη πρέπει τα νανοσωματίδια να σταθεροποιηθούν κινητικά έναντι της συσσωμάτωσης. π.χ. με την επιφανειακή προσρόφηση σε πολυμερή [22].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Χαρακτηρισμός Νανოსωματιδίων

4.1 Γενικά

Ο χαρακτηρισμός των νανოსωματιδίων έχει σκοπό τον υπολογισμό του μεγέθους και της συνολική τους σύσταση. Η ανίχνευση της σύστασης της επιφάνειας είναι πιθανή αλλά για αυτό το κομμάτι του χαρακτηρισμού απαιτούνται πολύπλοκες διεργασίες. Οι κλασικές μέθοδοι χαρακτηρισμού των νανοπτεριάδων στην επιστήμη και την τεχνολογία, είναι αρκετά δαπανηρές και χρονοβόρες. Από τις σημαντικότερες μεθόδους χαρακτηρισμού [66][67][68] είναι η μικροσκοπία εκπομπής και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (TEM και SEM αντίστοιχα), η περίθλαση λεπτής υφής με ακτίνες Χ διευρυμένης περιοχής (EXAFS), η περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis), η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), ο κυκλικός διχρωϊσμός (CD), η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), η στοιχειακή ανάλυση και η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS). Σε μικρότερο βαθμό χρησιμοποιείται η σαρωτική μικροσκοπία σύραγγος (STM), η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM), η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), η διάχυση του φωτός, η φασματομετρία μαζών όπου η διάκριση των ιοντικών θραυσμάτων βασίζεται στο διαφορετικό «χρόνο πτήσης» (TOF-MS), η μαγνητική επιδεκτικότητα, η χρωματογραφία ηλεκτροφόρησης ή ιοντανταλλαγής και η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικώς συνδεδεμένου πλάσματος (ICP-AEF). Στο Σχήμα 8 συνοψίζονται όλες οι σχετικές τεχνικές καθώς και οι πληροφορίες που μπορούν να αντληθούν από αυτές.



Σχήμα 8. Τεχνικές χαρακτηρισμού νανοςωματιδίων, και για ποιο μέρος των σωματιδίων χρησιμοποιούνται [66, 68].

4.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της επιφάνειας των νανοπλειάδων. Η διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει την απορρόφηση μονοξειδίου του άνθρακα στην επιφάνεια των νανოსωματιδίων. Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ιδανικός υποκαταστάτης για μελέτες IR, καθώς όταν έχει απορροφηθεί ή συμπλεχθεί με την μεταλλική επιφάνεια παρουσιάζει χαρακτηριστικές απορροφήσεις στους 1800–2100 cm⁻¹ [69, 70].

4.3 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο για τον ενδοπυρηνικό χαρακτηρισμό των μεταλλικών ατόμων όσο και για τη μελέτη του περιβάλλοντος (υποκαταστατών κ.λ.π.) των κολλοειδών μεταλλικών σωματιδίων [71].

4.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Συγκεκριμένα, δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας και χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης [72].

4.5 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων Χ είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενεργείας στην επιφάνεια ενός μετάλλου (στόχο) με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων εξωτερικών ενεργειακά στοιβάδων. Η παραπανίσια ενεργεία, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες Χ).

Τα περιθλασιογράμματα μπορούν να αποτυπωθούν είτε σαν ομόκεντροι κύκλοι σε κατάλληλο φωτογραφικό φιλμ, είτε σαν τρισδιάστατα πλέγματα από

φωτεινά σημεία. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να υπολογισθεί το μέγεθος των κρυσταλλιτών ή των συσσωμάτων, τα οποία αποτελούν κάποιο υλικό. Τόσο το πάχος όσο και η απόσταση των δακτυλίων από το κέντρο, χαρακτηρίζουν το άμορφο υλικό από το οποίο προέρχονται. Έτσι, μετρώντας το πάχος των δακτυλίων, βρίσκουμε το μέγεθος των συσσωματώσεων που αποτελούν το άμορφο υλικό. Οι συσσωματώσεις αυτές βρίσκονται σε μια κατάσταση «τάξεως», τέτοιας που μπορεί να θεωρηθεί «κρυσταλλική κατάσταση» σε εύρος ορισμένων ατόμων. Επιπλέον, η θέση των δακτυλίων βοηθάει στον υπολογισμό της αποστάσεως των γειτονικών ατόμων στο συσσωμάτωμα. Το μέγεθος κρυσταλλίτη L μιας συσσωμάτωσης δίνεται από την εξίσωση Scherrer:

$$L = \frac{0,9\lambda}{\cos\theta (\Delta(2\theta))}$$

όπου,

- λ , το μήκος κύματος,
- 0,9, σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα του κρυστάλλου,
- θ , η γωνία Bragg,
- $\Delta(2\theta)$ σε rad, το γωνιακό πάχος δακτυλίου [72].

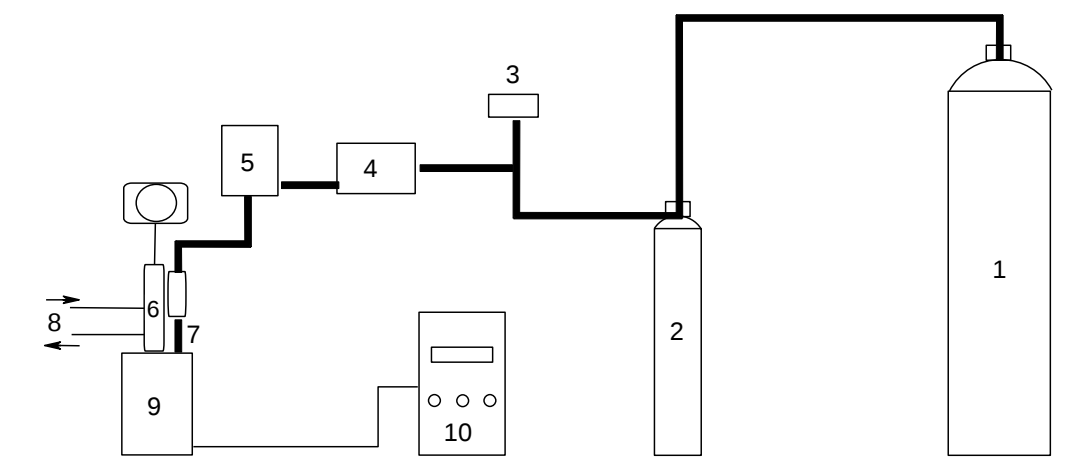
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Όργανα- Αντιδραστήρια

5.1. Όργανα

5.1.1. Αυτόκλειστο υψηλών πιέσεων

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αυτόκλειστο υψηλής πίεσης εφοδιασμένο με τουρμπίνα παροχής αερίου. Ο εξοπλισμός περιελάμβανε αυτόματο έλεγχο της πίεσης και της θερμοκρασίας, η οποία μπορούσε να κρατηθεί σταθερή με απόκλιση ± 1 °C. Πιο συγκεκριμένα, η μονάδα που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.



Σχήμα 9. 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

Για το χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων Pd(0) σταθεροποιημένων από το συμπολυμερές P(ST-co-4VBCAla) χρησιμοποιήθηκαν οι εξής μέθοδοι που αναλύονται στη συνέχεια: φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) και περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD).

5.1.2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Η λήψη των φασμάτων ^1H - NMR έγινε με φασματόμετρο Varian 300 MHz σε θερμοκρασία 298 K. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3), ενώ η ταυτοποίηση των προϊόντων έγινε με τη λήψη φασμάτων των καθαρών ουσιών.

5.1.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Για το χαρακτηρισμό του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) με τη μέθοδο SEM χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο JEOL JSM-5 600 με ανιχνευτή διασποράς ενέργειας με ακτίνες-Χ και JEOL 200 CX τάσης 200 KV και διακριτικής ικανότητας 4.5 A αντίστοιχα. Για τη μικροσκοπική ανάλυση το στερεό μετά την αναγωγή ξηράνθηκε και το μαύρο στερεό υπόλειμμα τοποθετήθηκε σε χάλκινο πλέγμα με επικάλυψη αποτελούμενη από υμένα άνθρακα.

5.1.4. Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Για το χαρακτηρισμό των συστημάτων P(ST-co-4VBCAla)-Pd(II) και P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) με τη μέθοδο XRD χρησιμοποιήθηκε το διαθλασίμετρο Bruker D8 ADVANCE (Εικόνα 12). Η ανάλυση του δείγματος γίνεται με τη μορφή σκόνης και ως κύρια πηγή δέσμης ακτίνων Χ χρησιμοποιείται ένας σωλήνας ακτίνων Χ με άνοδο Cu. Εκπέμπει 8 keV με αντίστοιχο μήκος κύματος 1,54 Å και λειτουργεί σε 40 kV και 40 mA. Ο ανιχνευτής κινείται τόσο γρήγορα όσο η πηγή (θ / θ που έχει οριστεί), ενώ το δείγμα παραμένει ακίνητο. Τα δεδομένα συλλέγονται και αξιολογούνται με λογισμικό v3.1 Diffra.Eva.



Εικόνα 12. Διαθλασίμετρο Bruker D8 ADVANCE.

5.1.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Τα φάσματα υπερύθρου (FT-IR) καταγράφηκαν ως διαπερατότητα συναρτήσει του κυματηριθμού σε φασματοφωτόμετρο IRAffinity-1, SHIMADZU, στην περιοχή των $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ χρησιμοποιώντας δισκία ξηρού KBr (Aldrich, FT-IR καθαρότητας).

5.2. Αντιδραστήρια

Οι ενώσεις και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία είναι :

- Styrene (Aldrich, M.W.: 104,15 g/mol)
- 4- Vinylbenzylchloride (Aldrich, M.W.: 152,62 g/mol, d :1,083 g/ml)
- Chlorobenzene (Aldrich, M.W.: 112,56 g/mol)
- Methanol (EMSUREACS, ISO, Reag. Ph for analysis, M.W.: 32,04 g/mol)
- Tetrahydrofuran (Fisher Chemical, M.W.: 72,11 g/mol)
- Pyridine (CHEM - LAB NV, M.W.: 79,10 g/mol, d: 0,98 g/ml)
- Ethanol (EMSURE ACS, ISO, Reag. absolute for analysis, M.W.: 46,07 g/mol)
- 1,4- Dioxane (CARLO ERBA)
- L-alanine (Merck, M.W.: 89,09 g/mol)
- K_2PdCl_4 (Alfa Aesar, M.W.: 326,42 g/mol)
- Sodium borohydride (NaBH_4) (Aldrich, M.W.: 37,83 g/mol)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός

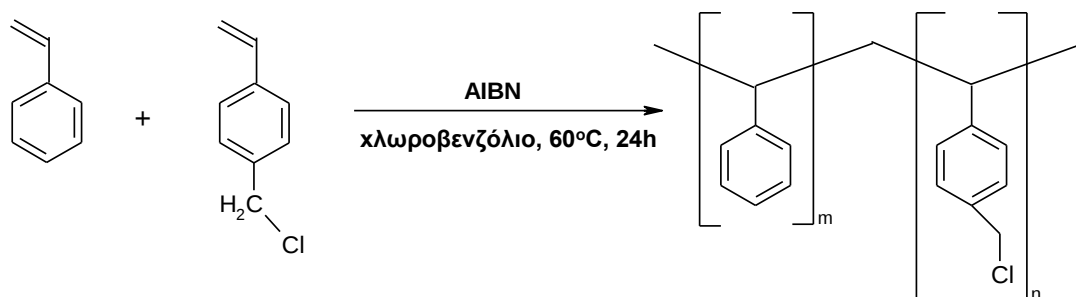
6.1. Σύνθεση νανοσωματιδίων του Pd σταθεροποιημένων από το συμπολυμερές (P(ST-co-4VBCAla).

Ως πρόδρομη ένωση για την παρασκευή των νανοσωματιδίων παλλαδίου χρησιμοποιήθηκε το K_2PdCl_4 , ενώ ως φορέας σταθεροποίησης χρησιμοποιήθηκε το συμπολυμερές πολυ-(στυρένιο-co-4-βινυλοβενζυλο χλωρίδιο) –N-L- αλανίνη.

6.2.Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC) .

6.2.1. Σύνθεση

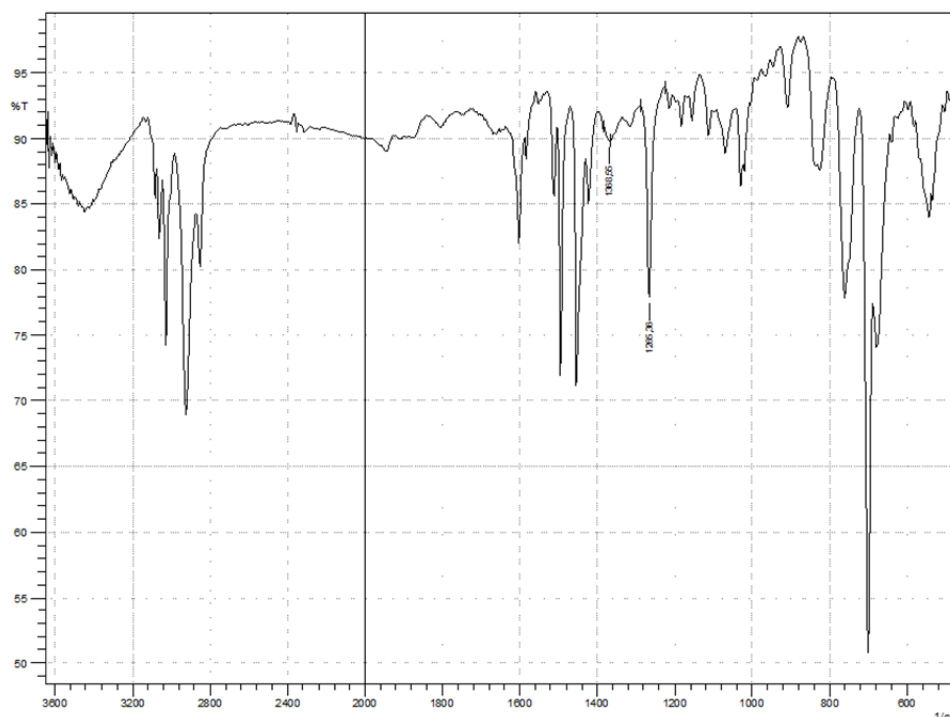
Σε 5 mL χλωροβενζόλιου προστίθενται 4,03 mL (15,0 mmol) στυρενίου και 2,11 mL 4-βινυλοβενζοϋλοχλωριδίου (35,0 mmol) (μοριακή αναλογία 7:3) και 0,041 gr (0,25 mmol) AIBN (άζωτο-2-2-δίζ-ισοβουτυρονιτρίλιο) ως απαρχινή. Ακολουθούν 4 απαερώσεις του διαλύματος με αντίστοιχες διαβιβάσεις αργού και η φιάλη σφραγίζεται ώστε να διατηρηθεί το υψηλό κενό. Ο πολυμερισμός πραγματοποιείται υπό σταθερή ανάδευση (εσωτερικός μαγνητικός αναδευτήρας) και θερμοκρασία 60°C για 24 h. Στη συνέχεια, το συμπολυμερές καταβυθίζεται σε MeOH. Ακολουθεί η διάλυση του σε THF και καταβυθίζεται ξανά σε MeOH. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε δυο φορές και ως τελικό προϊόν προκύπτει ένα λευκό ίζημα (P(ST-co-4VBC)). Το ίζημα αυτό ξηραίνεται υπό κενό και η απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού βρέθηκε ίση με 77%. (Σχήμα 10) [73].



Σχήμα 10. Η πορεία πολυμερισμού και η δομή του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC).

6.2.2. Χαρακτηρισμός

Το συμπολυμερές ταυτοποιήθηκε με χρήση των τεχνικών FTIR (Σχήμα 11) και $^1\text{H-NMR}$ (Σχήμα 12).



Σχήμα 11. FTIR φάσμα του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC) στην περιοχή των $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$

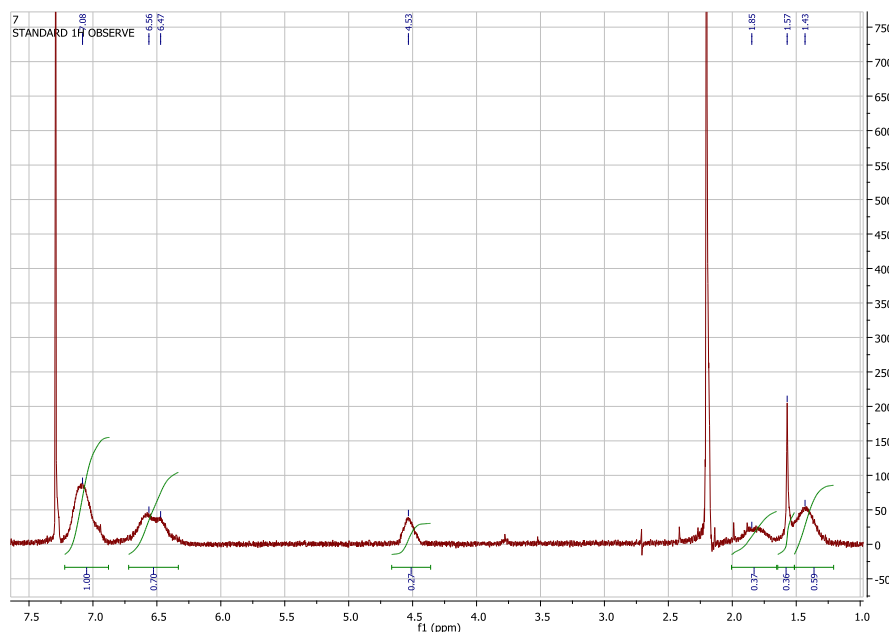
Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος FTIR του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC).

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικές ταινίες στο IR φάσμα του P(ST-co-4VBC).

IR ΦΑΣΜΑ (cm^{-1})	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΤΑΙΝΙΕΣ P(ST-co-4VBC)
3080-3027	Ταινία έκτασης των δεσμών C-H (αρωματικών).
2926-2857	Ταινία έκτασης των δεσμών C-H (αλειφατικών)
1600	Ταινία έκτασης του C=C των αρωματικών δακτυλίων
1400-1500	Ταινίες κάμψης (δ) των ομάδων C-C, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$
1265	Ταινία έκτασης του δεσμού C-Cl

Η πλέον χαρακτηριστική κορυφή είναι στους 1265 cm^{-1} που αποδίδεται στην δόνησης του δεσμού C-Cl και που πιστοποιεί την παρουσία του 4-βυνιλοβενζυλοχλωριδίου [73].

Το φάσμα ^1H -NMR του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC), που παρουσιάζεται στο Σχήμα 11, ελήφθη σε διαλύτη CDCl_3 (7,29 ppm) και στους 25°C .



Σχήμα 12. Φάσμα $1\text{D}^1\text{H}$ NMR του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC).

Στον Πίνακα 4 παρατίθενται οι χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC) (ppm).

Πίνακας 4. Χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις (ppm) του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC) στο ^1H -NMR φάσμα.

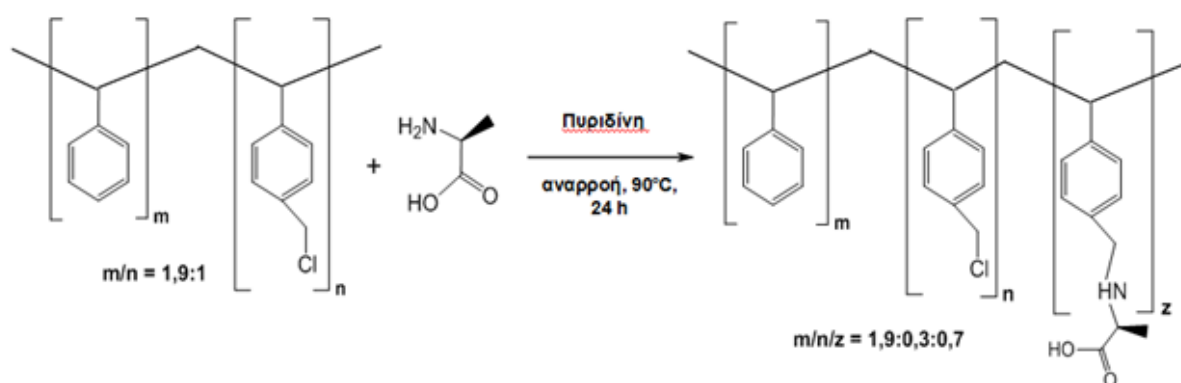
	H (1): 1.66-1.25 (2H) H(2, 2'): 2.03-1.66 (1H) H(8): 4.54 (2H) H(3,3,4,4,5,6,6,7,7): 7.25-6.18 (9H)
--	---

Από τα ολοκληρώματα των κορυφών του ^1H -NMR του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC) υπολογίστηκε η μοριακή αναλογία styrene/VBC (δηλ. ο λόγος m/n) στο συμπολυμερές και βρέθηκε **m/n=1,9:1**.

6.3. Σύζευξη του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC) με το αμινοξύ L-alanine

6.3.1. Σύνθεση

Σε 15 mL μεθανόλης προστίθενται 1,2 g (0,0036 mol) συμπολυμερούς και αναδεύονται σε θερμοκρασία δωματίου για 1 h. Κατόπιν στο μεθανολικό αιώρημα του συμπολυμερούς προστίθενται 25 mL υδατικού διαλύματος που περιέχει 0,4 g L-αλανίνης (0,0045 mol) και 0,363 mL (0,0045 mol) πυριδίνης και το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει υπό ανάδευση για 24 h στους 90°C και υπό αναρροή. Η μοριακή αναλογία των προστιθέμενων αντιδρώντων είναι 1:1,25: 1,25 για Cl: αμινοξύ: βάση. Το προϊόν φυλάσσεται σε σκιερό μέρος για μία εβδομάδα με τακτική ανάδευση. Στο τέλος της περιόδου αυτής το pH του μίγματος μειώθηκε από 7,1 σε 5,1 και διαμορφώθηκαν κόκκοι κίτρινου χρώματος. Η αλλαγή του χρώματος υποδεικνύει τη σύζευξη με το αμινοξύ. Το τελικό προϊόν (P(ST-co-4VBCAla)) διηθείται, καθαρίζεται κατά σειρά με ζεστό νερό και αιθανόλη και τέλος, ξηραίνεται στους 90°C για 24 h (Σχήμα 13). Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με FTIR [74].

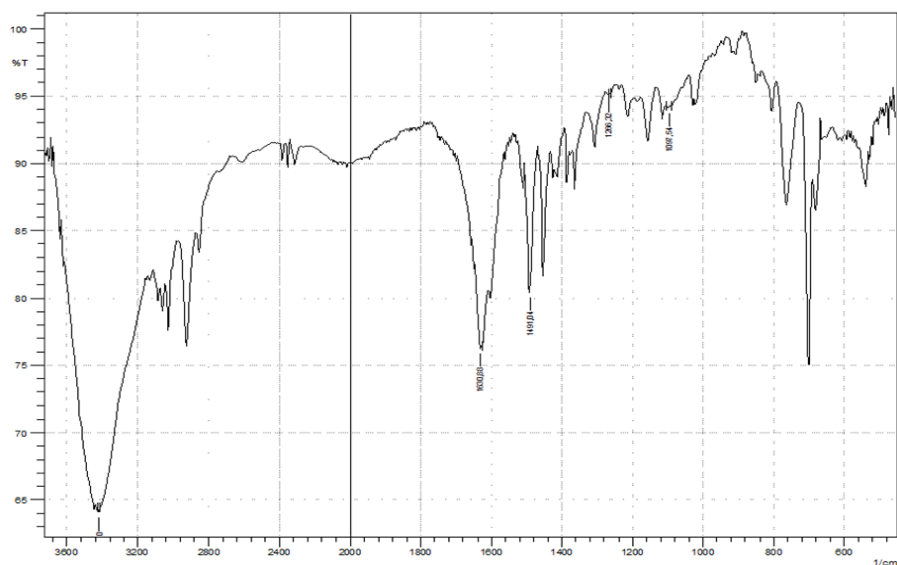


Σχήμα 13. Η πορεία σύζευξης της L-αλανίνης με το συμπολυμερές P(ST-co-4VBC) και η δομή του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBCAla).

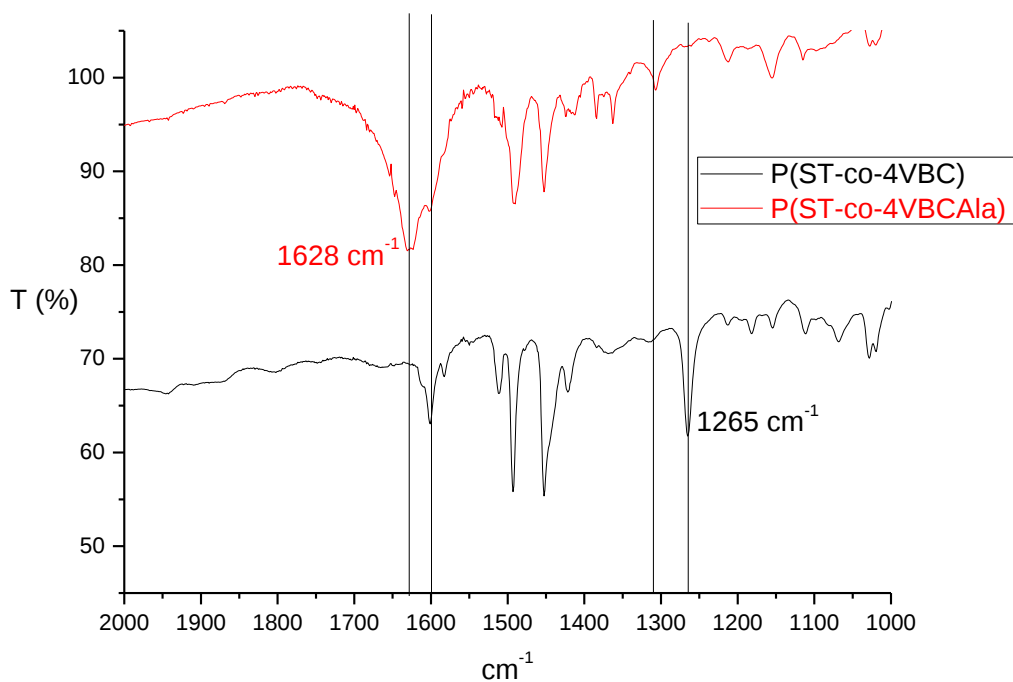
Για την επιβεβαίωση των ομάδων –COOH μετά τη σύζευξη του αμινοξέος στο συμπολυμερές πραγματοποιείται τιτλοδότηση του προϊόντος, από την οποία προκύπτει ότι η αναλογία ST:VBC:VBCAla είναι 1,9:0,3:0,7, που υποδεικνύει ότι η αλληλεπίδραση με το αμινοξύ έχει πραγματοποιηθεί κατά 70% (οι καμπύλες ογκομετρήσεων παρατίθενται στο **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι**).

6.3.2. Χαρακτηρισμός

Το συμπολυμερές P(ST-co-4VBCAla) μελετήθηκε με φάσματα υπέρυθρου FTIR (Σχήμα 14).



(α)



(β)

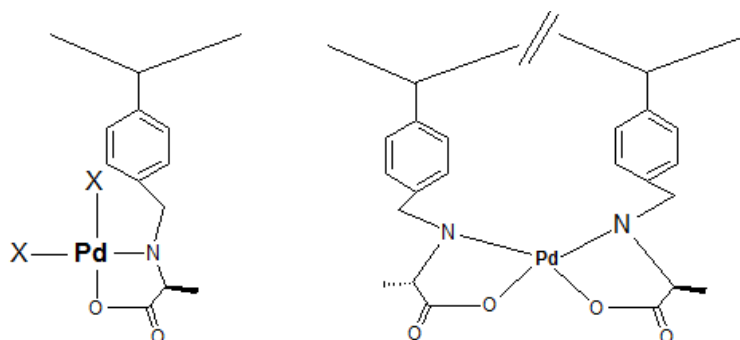
Σχήμα 14. FTIR (α) φάσμα του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBCAla) στην περιοχή των 4000-200 cm^{-1} και (β) φάσματα των συμπολυμερών P(ST-co-4VBC) και P(ST-co-4VBCAla)

Στο FTIR φάσμα του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBCAla) (Σχήμα 14β) φανερώνονται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC), με δύο σημαντικές διαφορές, Συγκεκριμένα, στο FTIR του P(ST-co-4VBCAla) εμφανίζονται οι δονήσεις στους 1628 και 1487 cm^{-1} που αντιστοιχούν στην ασύμμετρη δόνηση των καρβοξυλικών ομάδων του αμινοξέος. Ακόμη, η κορυφή δόνησης του δεσμού C-Cl δεν εμφανίζεται στο FTIR φάσμα μετά τη σύζευξη του αμινοξέος.

6.4. Σύνθεση νανοσωματιδίων Pd(0) σταθεροποιημένων από το συμπολυμερές P(ST-co-4VBCAla)

6.4.1. Σύνθεση

Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων Pd(0) σταθεροποιημένων από το συμπολυμερές P(ST-co-4VBCAla), ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία. 36,9 mg (P(ST-co-4VBCAla) προστίθενται σε 30 mL αιθανόλης και αναδεύονται για 45 min, σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, προστίθεται σε αυτό 20 mL αιθανόλης που περιέχουν 99 mg (25,2 mmol), K_2PdCl_4 . Το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 8 ημέρες. Στο τέλος της περιόδου το χρώμα των κόκκων αλλάζει από κίτρινο σε καφέ, γεγονός που υποδεικνύει την συμπλοκοποίηση με τα ιόντα Pd(II). Οι πιθανές δομές των συμπλόκων που σχηματίζονται παρουσιάζονται στο Σχήμα 15 [74].



Σχήμα 15. Πιθανές δομές των συμπλόκων του Pd(II) με το συμπολυμερές P(ST-co-4VBCAla).

Το στερεό προϊόν παραλαμβάνεται με διήθηση, εκπλένεται διαδοχικά με αιθανόλη→διοξάνιο→μεθανόλη για την απομάκρυνση του K_2PdCl_4 που δεν έχει αντιδράσει και ξηραίνεται. Παρελήφθησαν 88 mg στερεού.

Για την αναγωγή του Pd(II) προς Pd(0) ακολουθούνται δύο διαφορετικοί τρόποι. Αναγωγή από τετραϋδρίδιο του βορίου (NaBH_4) ή αναγωγή από αέριο διυδρογόνο (H_2).

Αναγωγή από τετραϋδρίδιο του βορίου (NaBH_4). 88 mg του στερεού προστίθεται σε 50 mL αιθανόλης και το μίγμα αναδεύεται για 1 h. Στην συνέχεια προστίθεται 131,1 mg τετραϋδρίδιο του βορίου (NaBH_4). Η ανάδευση συνεχίζεται για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου. Η προσθήκη του NaBH_4 γίνεται για την αναγωγή του Pd(II) σε Pd(0). Μετά το τέλος της αντίδρασης προκύπτει ένα μαύρο ίζημα, το οποίο εκπλένεται με νερό για την απομάκρυνση των υδατοδιαλυτών προσμίξεων, και ξηραίνεται στους 90°C για 24 h.

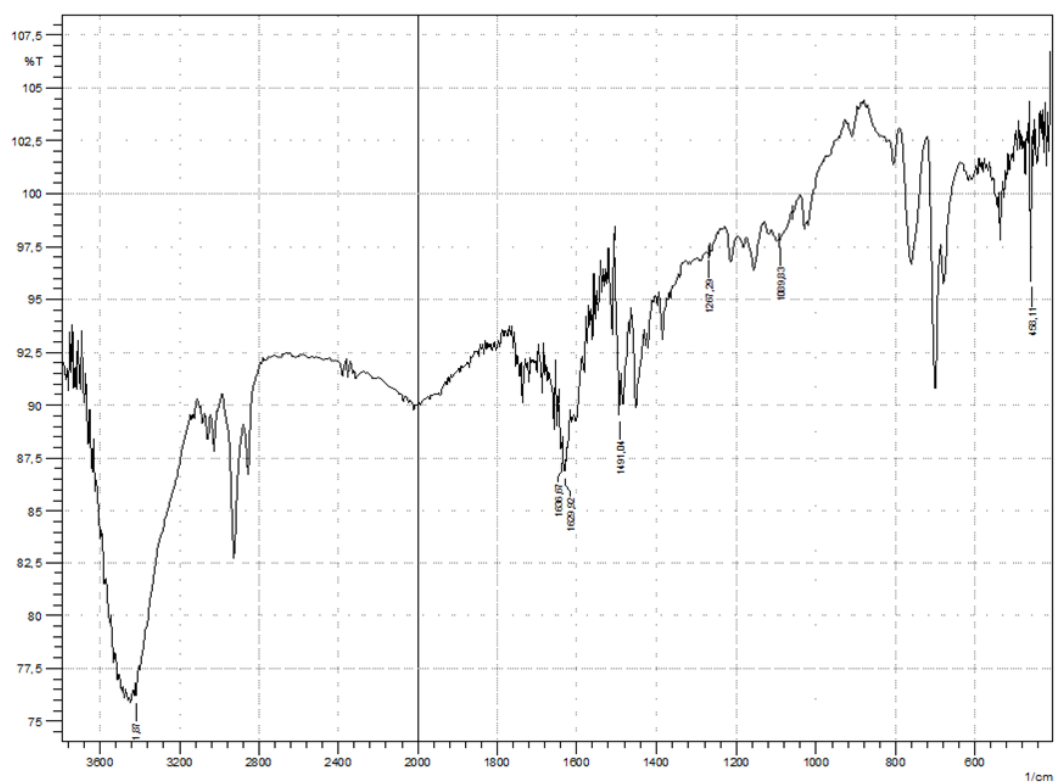
Αναγωγή από αέριο διυδρογόνο (H_2). 88 mg του στερεού προστίθεται σε 50 mL μεθανόλης και το μίγμα μεταφέρεται σε αυτόκλειστο υψηλών πιέσεων. Το μίγμα αφήνεται προς αντίδραση υπό συνεχή ανάδευση, στους 40°C , υπό πίεση 7 bar αερίου H_2 για 4 h. Στη συνέχεια με διήθηση παραλαμβάνεται μαύρο στερεό που ξηραίνεται 90°C για 24 h. Τελικά παραλαμβάνονται 20 mg στερεού.

6.4.2. Χαρακτηρισμός

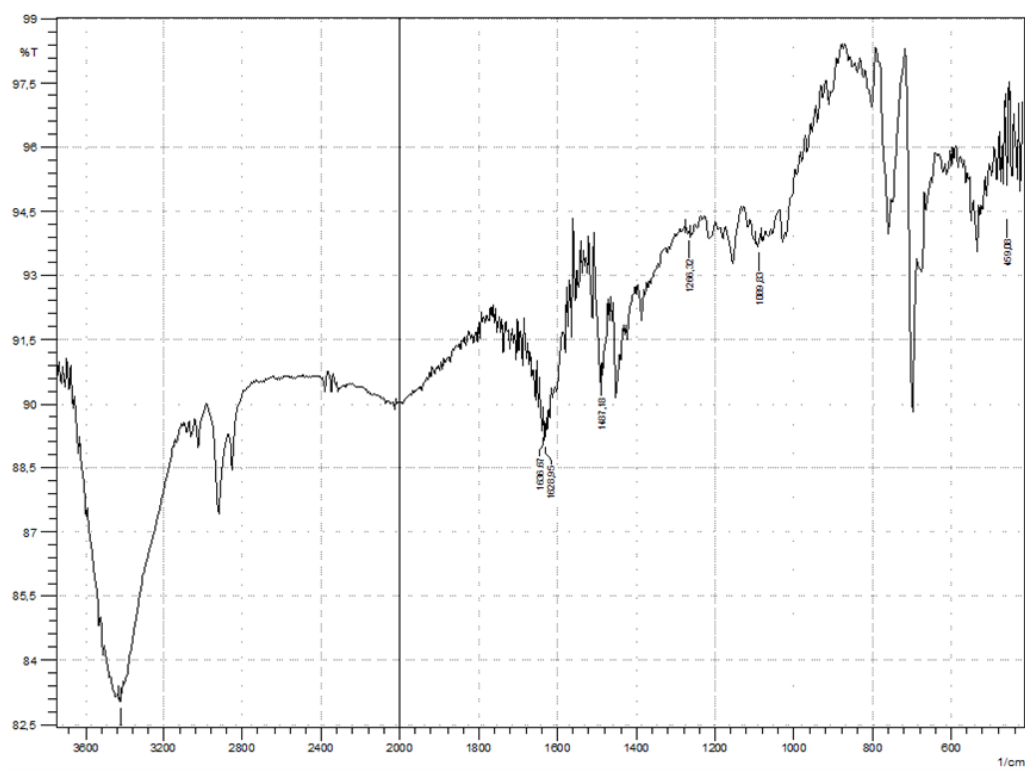
Τα νανოსωματίδια Pd(0) σταθεροποιημένα στο συμπολυμερές poly(ST-co-4 VBCAla) μελετήθηκαν με

- φάσματα υπερύθρου (FTIR),
- μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM)
- περίθλαση Ακτίνων X (XRD).

6.4.2.1. Χαρακτηρισμός με Φάσματα υπέρυθρου (IR).



Σχήμα 16. FTIR φάσμα του συστήματος P(ST- co -4VBCA)1a -Pd(II) στην περιοχή των 4000-200 cm⁻¹.

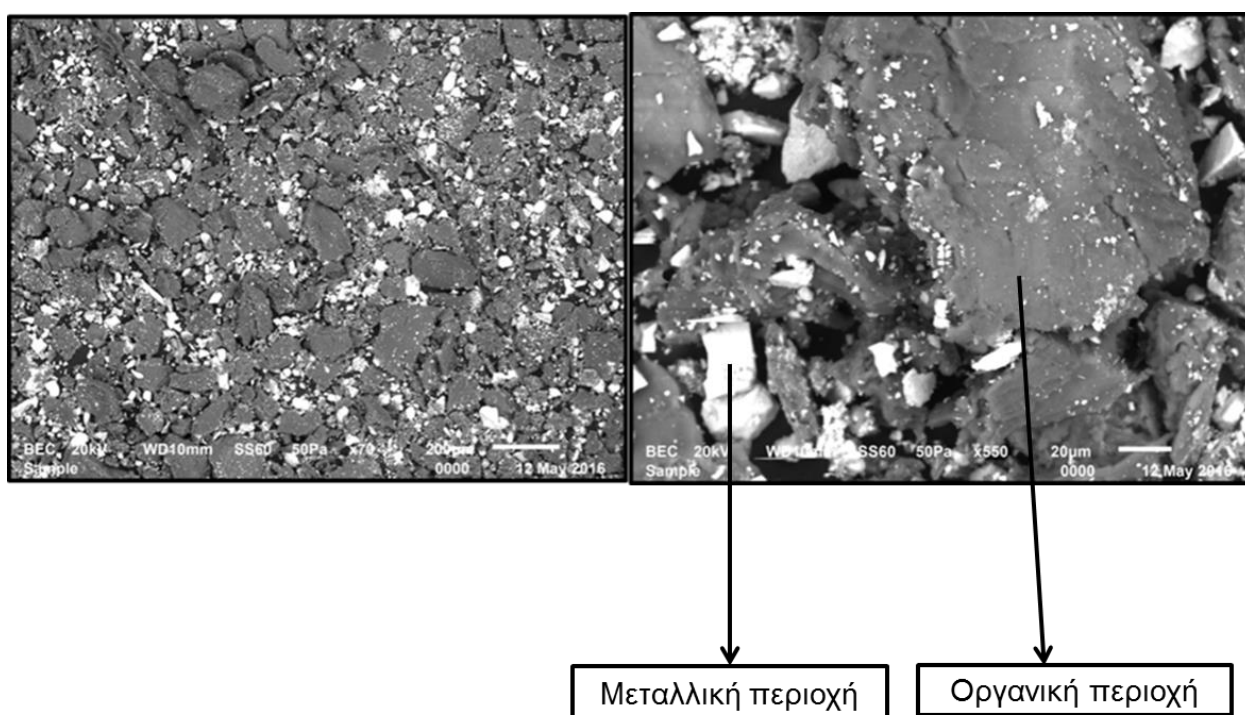


Σχήμα 17. FTIR φάσμα του συστήματος P(ST- co - 4VBCA)1a -Pd(0) στην περιοχή των 4000-200cm⁻¹.

Στο FTIR φάσμα του συστήματος P(ST-co-4VBCAla) -Pd(0) (Σχήμα 17) φανερώνονται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBCAla), με τη μόνη διαφορά ότι εμφανίζονται κορυφές στους $440\text{-}460\text{ cm}^{-1}$, που αντιστοιχούν σε χαμηλής τάσης δόνησης των δεσμών Pd-N και Pd-C.

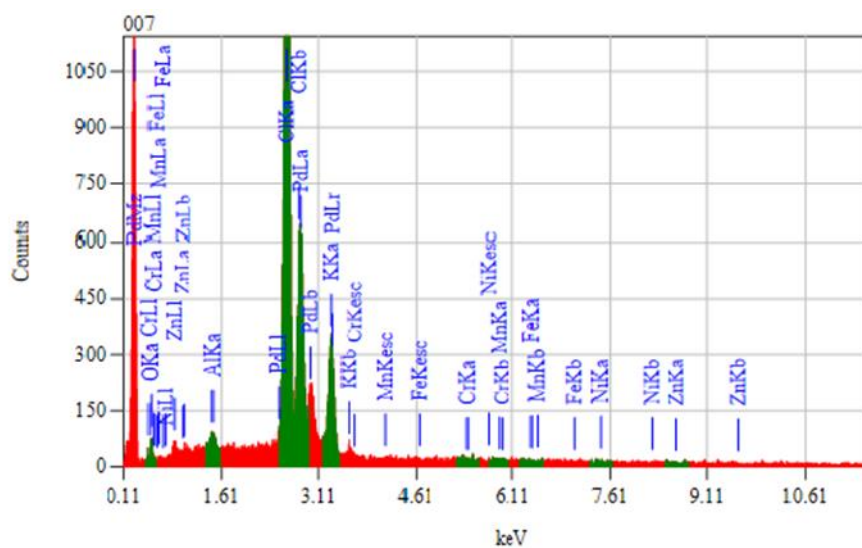
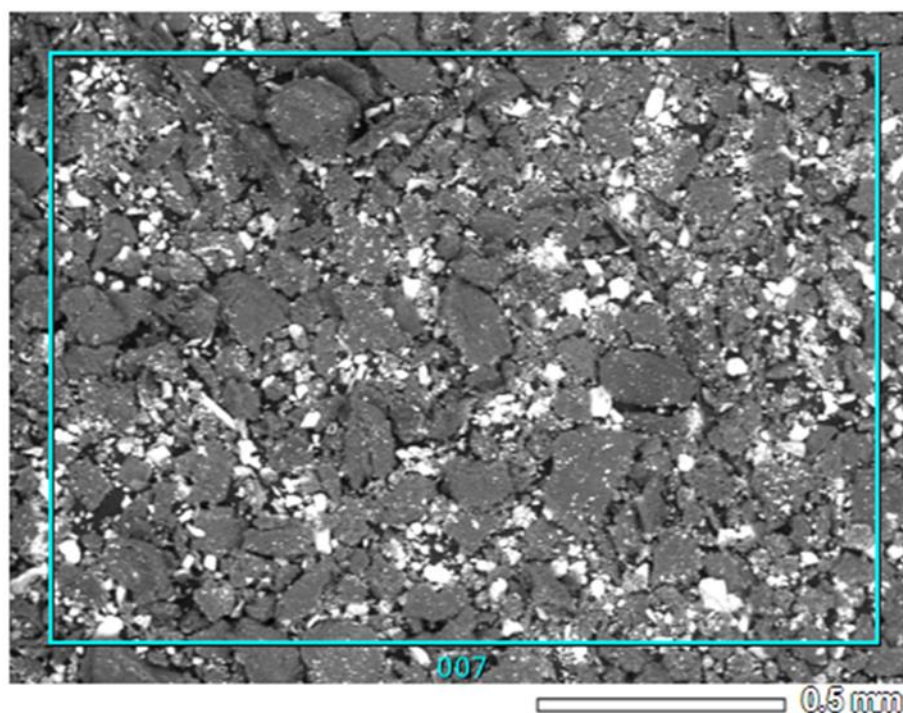
6.4.2.2. Χαρακτηρισμός με Μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM)

Για τη λήψη φωτογραφιών SEM το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) μετά την αναγωγή από τετραϋδρίδιο του βορίου. Οι φωτογραφίες που λήφθηκαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 13.



Εικόνα 13. Μορφολογία του συστήματος P(ST-co-4VBCAla) – Pd(0) με χρήση SEM.

Από την ανάλυση των φωτογραφιών SEM του στερεού παρατηρούνται δύο φάσεις, η οργανική (σκούρα περιοχή) και η μεταλλική (λευκή περιοχή) (Εικόνα 13), η πιστοποίηση των οποίων έγινε με στοιχειακή ανάλυση (Εικόνες 14-15). Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι το σύστημα P(ST-co-4VBCAla) παρίσταται καθ' όλη τη διάρκεια των αντιδράσεων και σταθεροποιεί τα νανοσωματίδια. Ακόμη, προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του συστήματος σε μεταλλικό Pd είναι 52%.

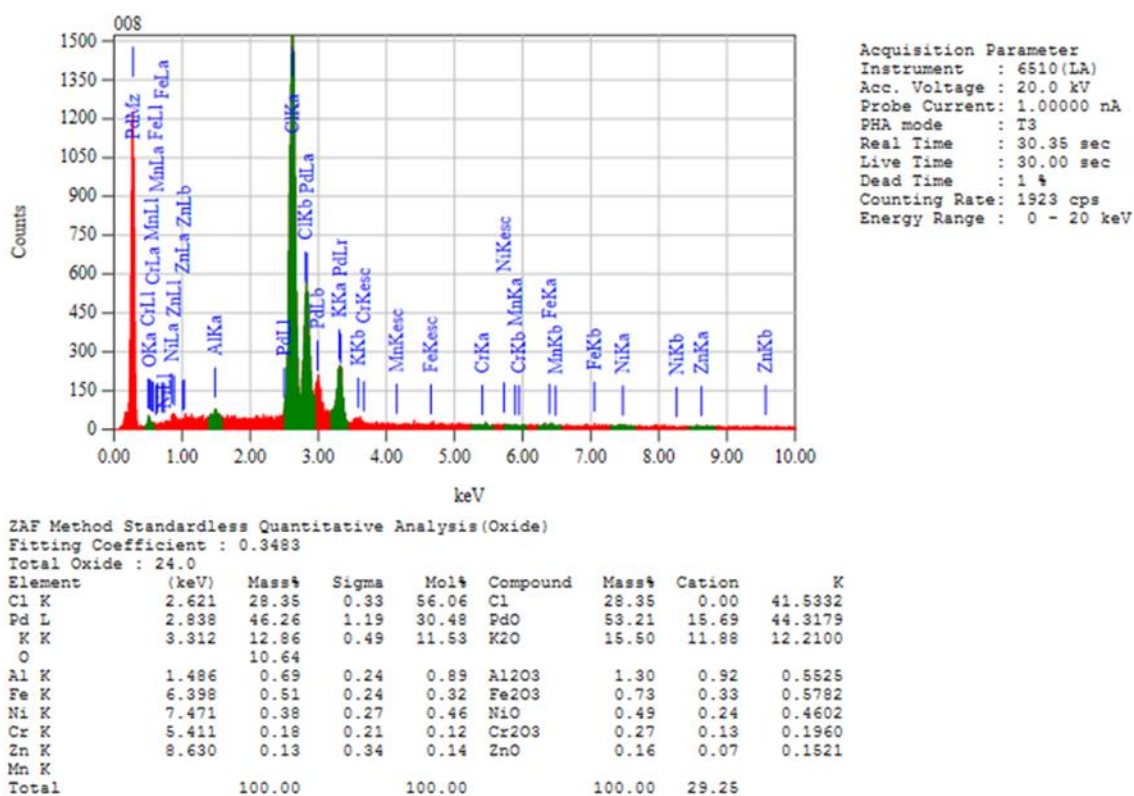
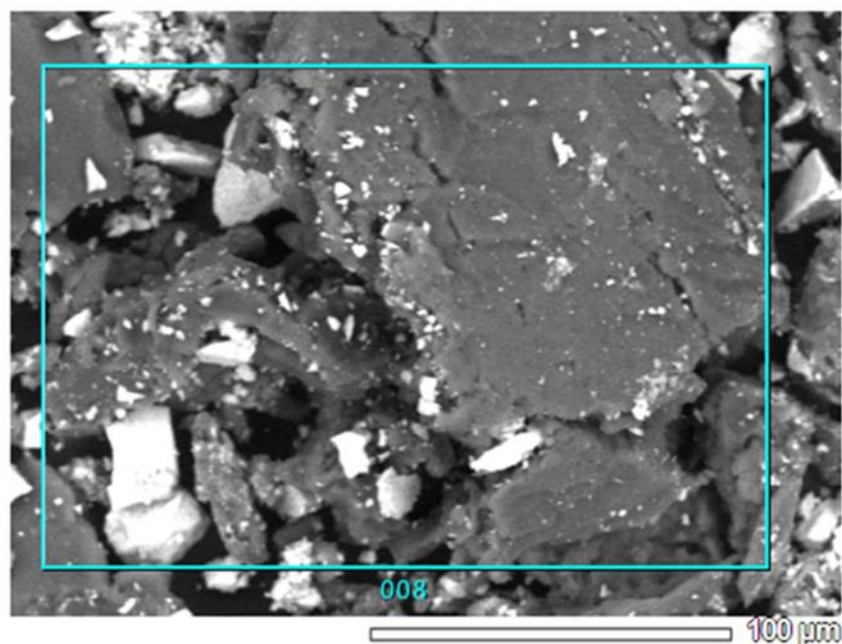


Acquisition Parameter
 Instrument : 4510(LA)
 Acc. Voltage : 20.0 kV
 Probe Current: 1.00000 nA
 PHA mode : T3
 Real Time : 30.41 sec
 Live Time : 30.00 sec
 Dead Time : 1 %
 Counting Rate: 2181 cps
 Energy Range : 0 - 20 keV

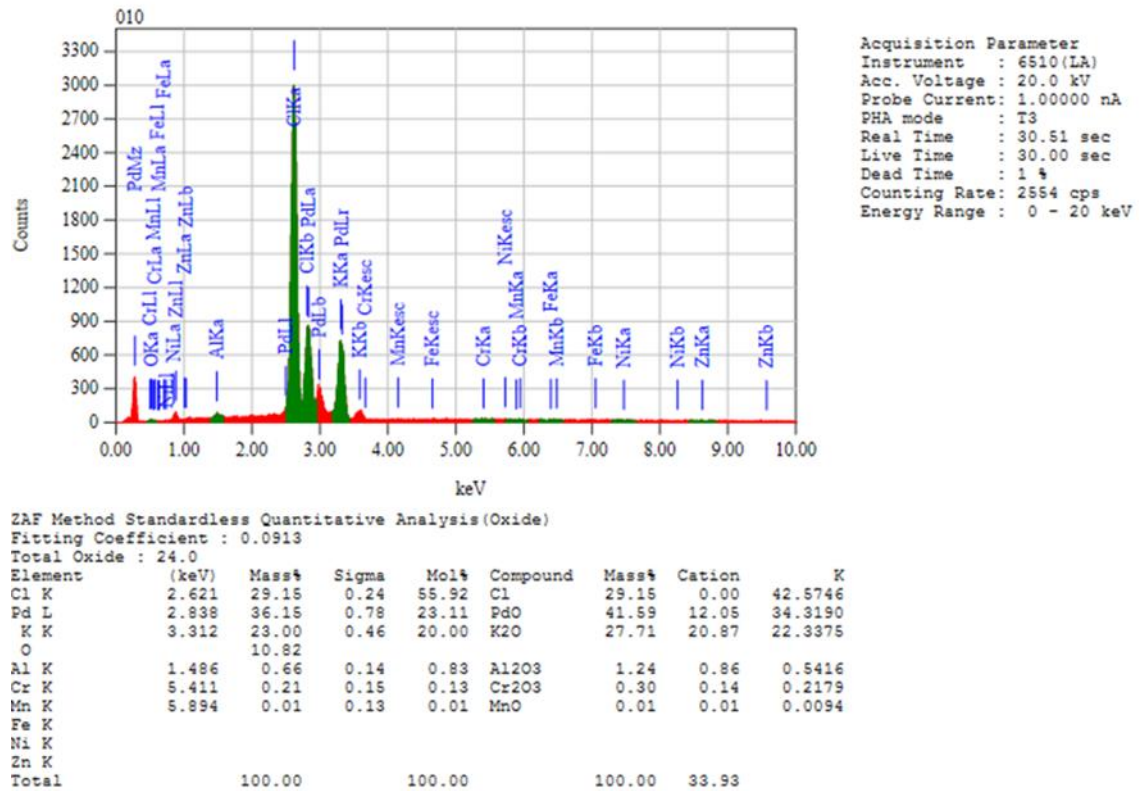
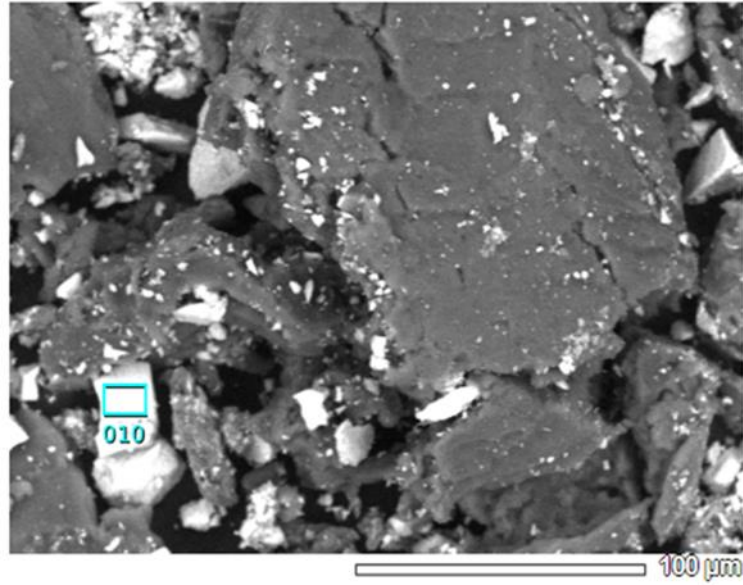
ZAF Method Standardless Quantitative Analysis(Oxide)
 Fitting Coefficient : 0.2976

Total Oxide : 24.0

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Mol%	Compound	Mass%	Cation	K
Cl K	2.621	27.32	0.29	54.53	Cl	27.32	0.00	40.3070
Pd L*	2.838	45.27	1.06	30.10	PdO	52.08	14.92	43.9344
K K*	3.312	15.01	0.48	13.58	K2O	18.08	13.46	14.4356
O		10.95						
Al K	1.486	1.06	0.23	1.39	Al2O3	2.00	1.38	0.8646
Ni K	7.471	0.25	0.22	0.30	NiO	0.31	0.15	0.2968
Fe K	6.398	0.13	0.18	0.08	Fe2O3	0.18	0.08	0.1442
Mn K	5.894	0.02	0.17	0.02	MnO	0.02	0.01	0.0174
Cr K								
Zn K								
Total		100.00		100.00		100.00	30.00	



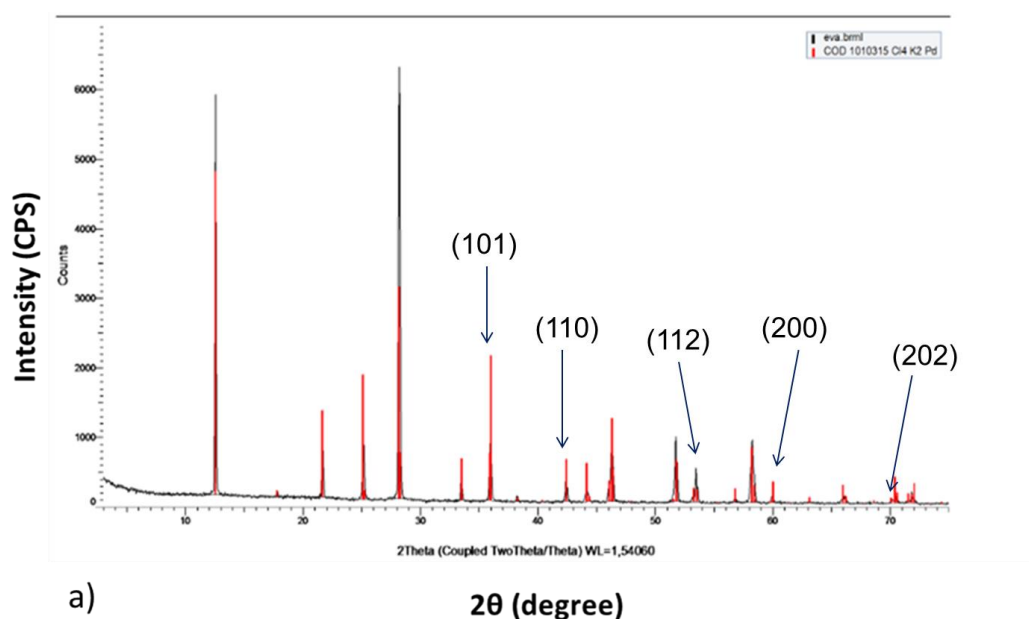
Εικόνα 14. Αποτελέσματα ημιποσοτικής μικροανάλυσης με χρήση SEM για την ανάλυση του δείγματος P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0)



Εικόνα 15. Αποτελέσματα ημιποσοτικής μικροανάλυσης με χρήση SEM για την ανάλυση του δείγματος P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0), όπου φαίνονται αναλυτικά οι περιεκτικότητες των στοιχείων που περιέχει. μόνο η μεταλλική περιοχή.

6.4.2.3. Χαρακτηρισμός με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

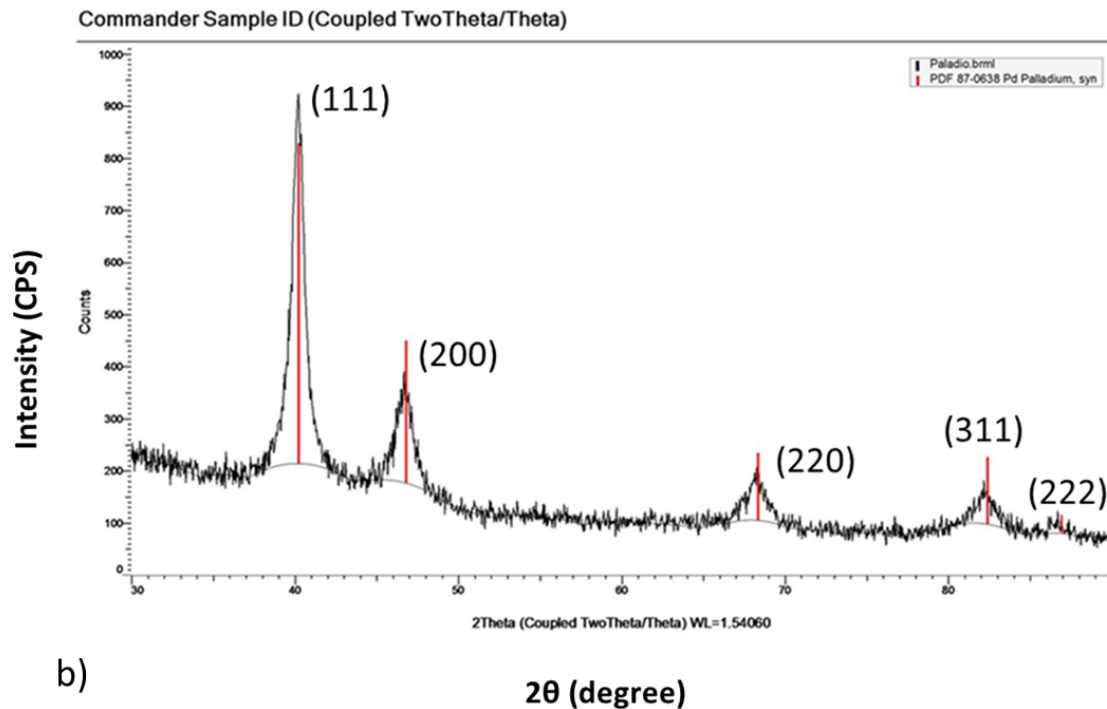
Με τη βοήθεια της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων Χ είναι δυνατόν όχι μόνο να ταυτοποιήσουμε μια στερεή ένωση αλλά και στην περίπτωση σχηματισμού νανοσωματιδίων να υπολογιστεί το μέγεθος τους. Στο Σχήμα 18 παρουσιάζεται το XRD φάσμα του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)-Pd(II). Το στερεό του οποίου ελήφθησαν τα XRD φάσματα είναι το προϊόν της σύνθεσης του συμπλόκου του Pd(II), όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 6.4.1.



Σχήμα 18. XRD φάσμα του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)-Pd(II). Με κόκκινο παρουσιάζονται οι θεωρητικές τιμές και με μαύρο οι τιμές του P(ST-co-4VBCAla)-Pd(II).

Στο φάσμα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του Pd(II) (2θ). Οι κορυφές αυτές βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τη βάση δεδομένων RRUFF, COD 1010315 Cl₄ K₂ Pd ($2\theta^\circ$) [<http://rruff.info>]

Στο Σχήμα 19 παρουσιάζεται το XRD φάσμα του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0). Το στερεό του οποίου ελήφθησαν τα XRD φάσματα είναι το προϊόν της αναγωγής από αέριο διυδρογόνο (H₂), όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 6.4.1.



Σχήμα 19. XRD φάσμα του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0). Με κόκκινο παρουσιάζονται οι θεωρητικές τιμές και με μαύρο οι τιμές του P(ST-co-4VBCAla)–Pd(0).

Στο φάσμα εμφανίζονται οι πέντε χαρακτηριστικές κορυφές του Pd(0) (2θ) σε μοίρες: 40,16, 46,7, 68,3, 82,1 και 86,64. Οι κορυφές αυτές βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τη βάση δεδομένων RRUFF, PDF 87-0638 Pd [<http://rruff.info>] καθώς και βιβλιογραφικά δεδομένα [75][76].

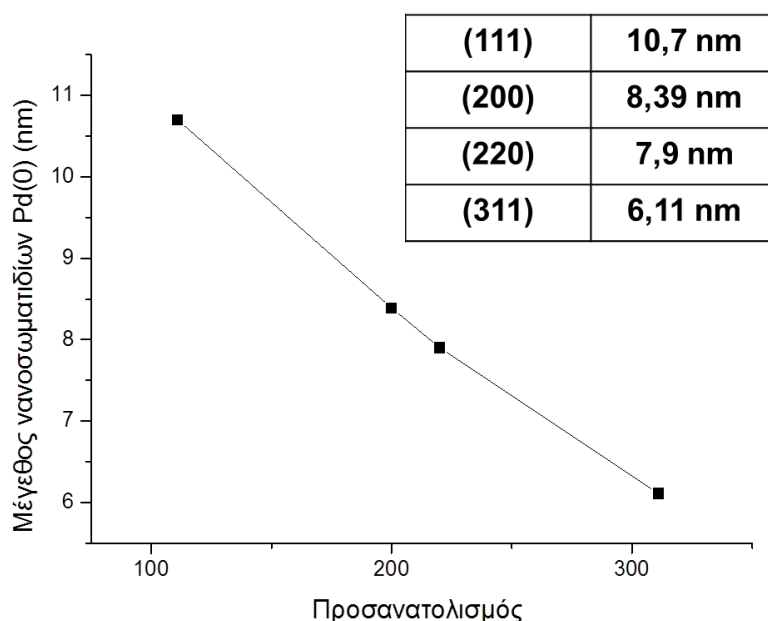
Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν την παρουσία Pd(0), όπως παρατηρήθηκε στις φωτογραφίες SEM. Το μέγεθος των σωματιδίων Pd(0), θεωρώντας ότι αυτά είναι σφαιρικά, είναι δυνατόν να εκτιμηθεί με βάση την εξίσωση Scherrer.

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} = \frac{0,89 \times 0,1542 \text{ nm}}{0,01746 * 0,78 * \cos\left(\frac{40,199}{2}\right)} = 10,7 \text{ nm}$$

Όπου D η διάμετρος των νανოსωματιδίων, λ το μήκος κύματος των ακτίνων X, 2θ η γωνία Bragg σε μοίρες, B το ημιέυρος της κορυφής για την γωνία 2θ σε rad (FWHM) και K σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα του κρυστάλλου και ίση με 0,89 για σφαιρικό σχήμα (shapfactor). Από την

παραπάνω σχέση και μέτρηση στη γωνία Bragg (2θ) $40,16^\circ$, η διάμετρος των νανοσωματιδίων βρέθηκε ίση με **10,7 nm**.

Από εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer σε όλες τις κορυφές (2θ) του φάσματος του Σχήματος 19, προκύπτει ότι το μέγεθος των νανοσωματιδίων κυμαίνεται από τα 6,11 έως τα 10,7 nm, με την μεγαλύτερη τιμή μεγέθους (10,7 nm) σε γωνία Bragg $40,16^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στην κορυφή με προσανατολισμό (111). Στη συνέχεια το μέγεθος μειώνεται σταδιακά για τις τέσσερις πρώτες κορυφές με προσανατολισμούς (111) (200) (220) (311) όπως φαίνεται και από το διάγραμμα μεγέθους-προσανατολισμού (Σχήμα 20). Στην τελευταία κορυφή σε γωνία Bragg $86,64^\circ$, με προσανατολισμό (222) το μέγεθος των νανοσωματιδίων φαίνεται να είναι παρόμοιο με την πρώτη κορυφή (12,9 nm). Η τιμή αυτή δεν πρέπει να θεωρηθεί ασφαλής διότι έχει μικρή ένταση και μεγάλο ποσοστό θορύβου βάσης. Μια τέτοια σχέση μεγέθους προσανατολισμού υπονοεί, ότι τα νανοσωματίδια είναι μη σφαιρικά σε σχήμα (ανισότροπα) [76].



Σχήμα 20. Διάγραμμα του μεγέθους των νανοσωματιδίων σε συνάρτηση με τον προσανατολισμό τους στον χώρο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Καταλυτική Ενεργότητα

7.1 Γενικά

Η καταλυτική ενεργότητα των νανοσωματιδίων Pd(0) σταθεροποιημένων απότο συμπολυμερές P(ST-co-4VBCAla) εξετάστηκε σε υδρογονώσεις κυκλοεξενίου. Η πορεία της αντίδρασης καταγράφεται μέσω της κατανάλωσης υδρογόνου. Για τη μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας του συστήματος πραγματοποιήθηκαν σειρές υδρογόνωσης με διαφορετικές παραμέτρους κάθε φορά. Οι παράμετροι που μεταβλήθηκαν είναι η θερμοκρασία, η πίεση, η ποσότητα του καταλύτη και η ποσότητα του ολεφινικού υποστρώματος. Για τη μελέτη της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε ως ολεφινικό υπόστρωμα το κυκλοεξένιο.

Μετά το τέλος της αντίδρασης παρατίθενται:

- τα αντίστοιχα διαγράμματα κατανάλωσης υδρογόνου σε συνάρτηση με το χρόνο για κάθε παράμετρο που μελετάται,
- τα φάσματα NMR του υποστρώματος, ώστε να ταυτοποιηθεί η μετατροπή του κυκλοεξενίου,
- τα φάσματα IR του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) και οι
- δύο πίνακες κάθε φορά, όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μελέτες υδρογόνωσης για κάθε παράμετρο. Ο ένας αναφέρεται στον χρόνο όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση και ο άλλος στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών.

Για την αντίδραση της υδρογόνωσης κάθε φορά ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Μια ορισμένη ποσότητα P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) αναδεύεται με 50mL μεθανόλη για 30 min σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστίθεται σε αυτό ποσότητα του ακόρεστου υδρογονάνθρακα (κυκλοεξενίου) για τη μελέτη της αντίδρασης. Το αυτόκλειστο σφραγίζεται και εισάγεται αέριο H₂ και θερμαίνεται έως την επιθυμητή πίεση και θερμοκρασία. Η αντίδραση γίνεται έως τη σταθεροποίηση της πίεσης του υδρογόνου. Στη συνέχεια προσδιορίζονται ποιοτικά και ποσοτικά τα προϊόντα της αντίδρασης με φασματοσκοπία NMR, για να διαπιστώσουμε τη μετατροπή του ολεφινικού υποστρώματος, ενώ το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) μετά την

αντίδραση μελετάται με φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR), για να διαπιστώσουμε αν διατηρείται η σύστασή του μετά την υδρογόνωση. Η πορεία αυτή πραγματοποιείται για όλες τις αντιδράσεις υδρογόνωσης που παρουσιάζονται στη παρούσα εργασία.

7.2 Μελέτη του καταλυτικού συστήματος με μεταβλητή θερμοκρασία

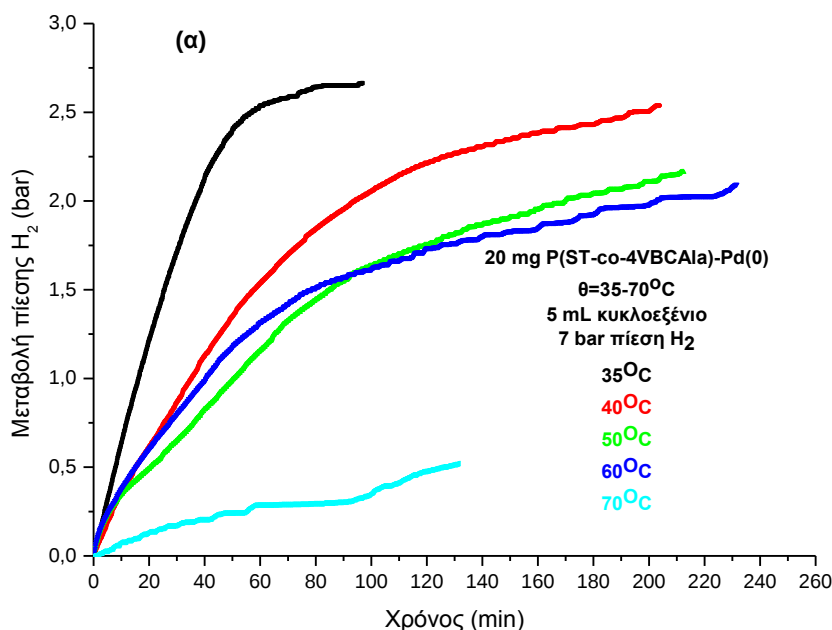
Για τη μελέτη του καταλυτικού συστήματος με μεταβλητή θερμοκρασία πραγματοποιήθηκε μια σειρά από υδρογονώσεις με σταθερή ποσότητα καταλύτη, ποσότητα ολεφινικού υποστρώματος και πίεσης. Η αντίδραση γίνεται έως τη σταθεροποίηση της πίεσης του υδρογόνου. Συγκεκριμένα, οι σταθερές ποσότητες είναι:

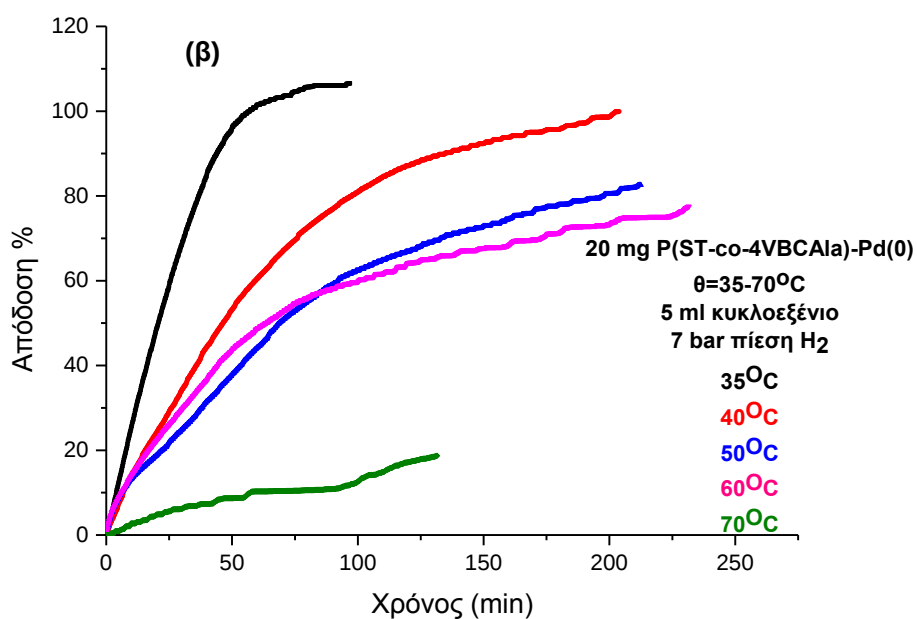
20 mg καταλύτη, 5mL κυκλοεξένιο, πίεση H_2 7 bar

Οι θερμοκρασίες που μελετήθηκε η μετατροπή του υποστρώματος είναι:

35 °C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C

Στο Σχήμα 21 παρουσιάζονται οι υδρογονώσεις κυκλοεξένιου από το σύστημα $P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0)$ σε διαφορετικές θερμοκρασίες και στους Πίνακες 5α και 5β παρουσιάζονται οι αποδόσεις, τα TON και TOF στον χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης και σε χρονική διάρκεια των 50 λεπτών αντίστοιχα.





Σχήμα 21.(α) Διάγραμμα κατανάλωσης υδρογόνου σε συνάρτηση με το χρόνο για πέντε υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla) – Pd(0) και **(β)** Διάγραμμα μεταβολής της απόδοσης (%) σε συνάρτηση με τον χρόνο (min)

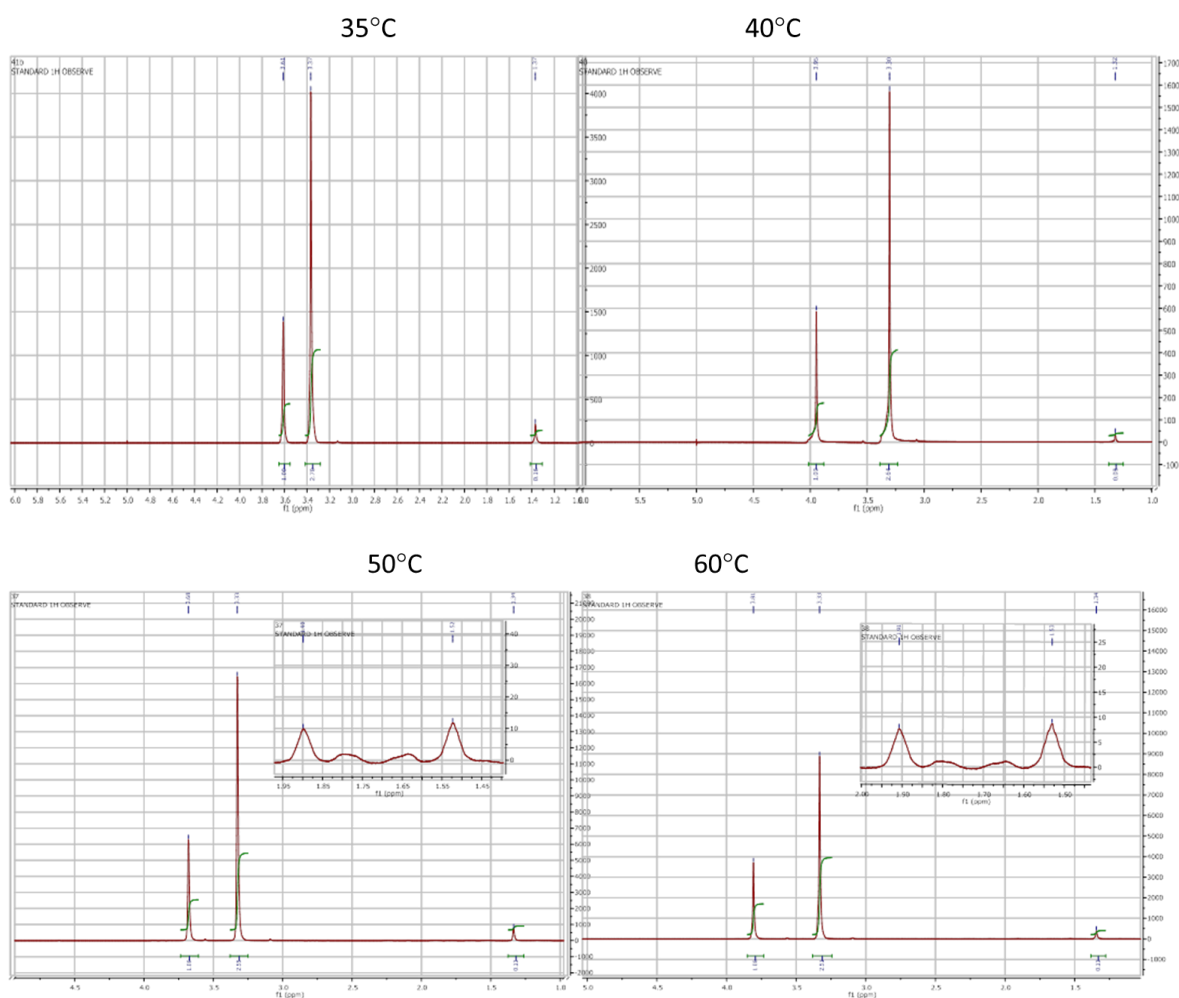
Πίνακας 5α. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla) – Pd(0) σε διαφορετικές θερμοκρασίες στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση.

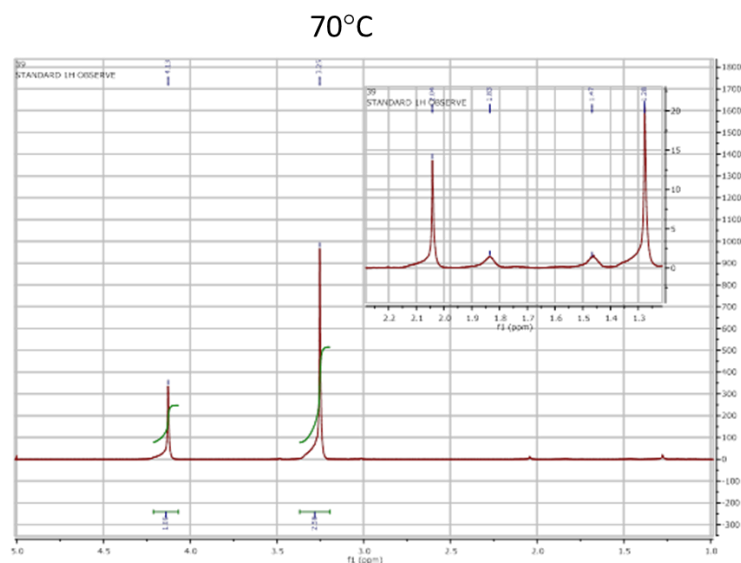
Θερμοκρασία (°C)	Απόδοση %	T.O.N.	T.O.F. (T.O.N./h)	Χρόνος ολοκλήρωσης αντίδρασης (λεπτά)
35	98,57	494	569,8	52,04
40	93,06	467	194,6	143,96
50	75,67	379	146,9	154,74
60	71,92	361	123,4	175,49
70	18,98	95	43	132,55

Πίνακας 5β. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla) – Pd(0) σε διαφορετικές θερμοκρασίες στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών.

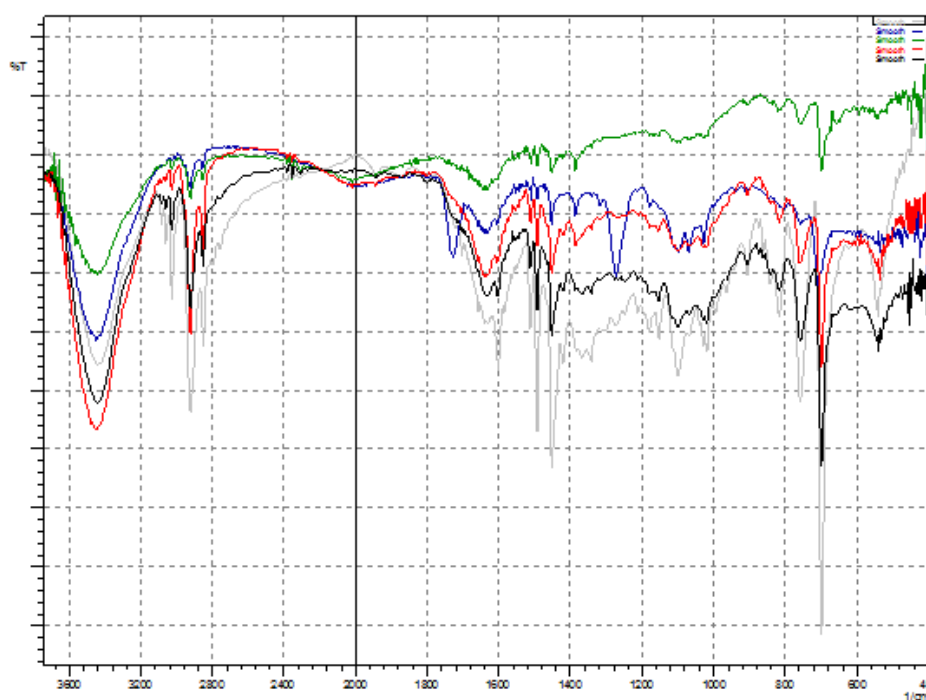
Θερμοκρασία (°C)	Απόδοση %	T.O.N.	T.O.F. (T.O.N./h)
35	99	502	602,6
40	55,92	280	336,1
50	40,2	202	242,5
60	46,33	232	278,5
70	10,82	54	64,8

Στο Σχήμα 22 παρουσιάζονται τα φάσματα ^1H -NMR της υγρής φάσης της κατάλυσης και στο Σχήμα 23 τα FTIR φάσματα του καταλύτη μετά το τέλος της αντίδρασης.





Σχήμα 22. Φάσματα $1D^1H$ -NMR των υδρογνώσεων του κυκλοεξενίου από το σύστημα $P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0)$ στις θερμοκρασίες (α) $35^\circ C$, (β) $40^\circ C$, (γ) $50^\circ C$, (δ) $60^\circ C$ και (ε) $70^\circ C$.



Σχήμα 23. Τα FTIR φάσματα του καταλύτη μετά τις υδρογνώσεις του κυκλοεξενίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Είναι φανερό, από το Σχήμα 21 και τον πίνακα 5α, ότι το σύστημα $P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0)$ είναι ένας δραστήσιος καταλύτης για την υδρογόνωση του κυκλοεξενίου. Η υδρογόνωση οδηγεί σε ένα μόνο προϊόν το κυκλοεξάνιο, με αποδόσεις μετατροπής από 18,98 έως 98,57 %. Επίσης, από το Σχήμα 23 φαίνεται να διατηρείται η σύσταση του συστήματος $P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0)$ μετά την ολοκλήρωση των υδρογνώσεων.

Ο καταλύτης φαίνεται να είναι δραστικότερος σε χαμηλές θερμοκρασίες, (συγκεκριμένα στους 35°C και 40°C), με μεγάλη απόδοση και με πλήρη μετατροπή του υποστρώματος. Αντίθετα, όσο η θερμοκρασία αυξάνεται (50°C, 60°C και 70°C) η απόδοση του καταλύτη μειώνεται σημαντικά και παραμένει μη μετατροπέν υπόστρωμα κυκλοεξενίου. Για να ερμηνευθεί αυτή η συμπεριφορά του καταλυτικού συστήματος θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι διάφοροι παράγοντες που την επηρεάζουν:

1. Τόσο ο διαλύτης (μεθανόλη) όσο και τα κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο, λόγω των χαμηλών σημείων ζέσης, εμφανίζουν σημαντική τάση ατμών σε θερμοκρασίες άνω των 50°C. Το γεγονός αυτό, και επειδή η αντίδραση πραγματοποιείται σε ολική πίεση 7 bar, επηρεάζει τη μερική πίεση του H₂ στο αέριο πάνω από την υγρή φάση. Όμως, όσο μικρότερη η μερική πίεση του H₂ τόσο η ταχύτητα της αντίδρασης (παράγραφος 7.4). Η διαλυτότητα, όμως, του αερίου H₂ στον διαλύτη είναι ανάλογη της μερικής πίεσης του H₂ και αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας.

2. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες συμβαίνει συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων Pd(0) προς μεγαλύτερα νανοσωματίδια με αποτέλεσμα τη μείωση της ενεργού επιφανείας των νανοσωματιδίων. Επιπλέον είναι δυνατόν να έχουμε και σχηματισμό μεγάλων ανενεργών σωματιδίων Pd(0).

Χρειάζονται επιπλέον μελέτες για να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στην καταλυτική ενεργότητα του συστήματος μας.

Συγκρίνοντας τις τιμές T.O.N και T.O.F. η σειρά δραστικότητας είναι:

- στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση

$$T.O.N.=T.O.F.: 35^{\circ}\text{C} > 40^{\circ}\text{C} > 50^{\circ}\text{C} > 60^{\circ}\text{C} > 70^{\circ}\text{C}$$

- στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών

$$T.O.N.=T.O.F.: 35^{\circ}\text{C} > 40^{\circ}\text{C} > 60^{\circ}\text{C} > 50^{\circ}\text{C} > 70^{\circ}\text{C}$$

7.3 Μελέτη του καταλυτικού συστήματος με μεταβλητή ποσότητα καταλύτη

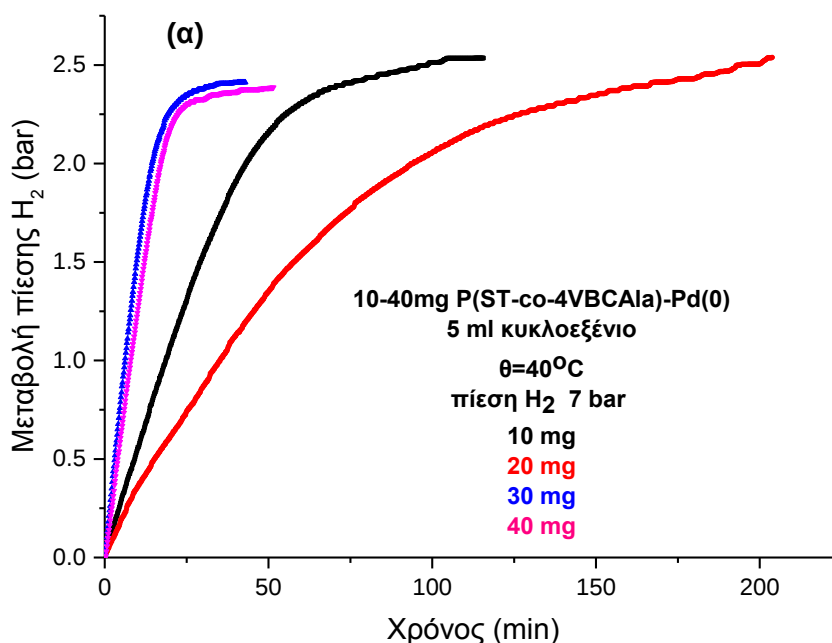
Για τη μελέτη του καταλυτικού συστήματος με μεταβλητή ποσότητα καταλύτη πραγματοποιήθηκε μια σειρά από υδρογονώσεις με σταθερή θερμοκρασία, ποσότητα ολεφινικού υποστρώματος και πίεσης. Η αντίδραση γίνεται έως τη σταθεροποίηση στους πίεσης του υδρογόνου. Συγκεκριμένα, οι σταθερές ποσότητες είναι:

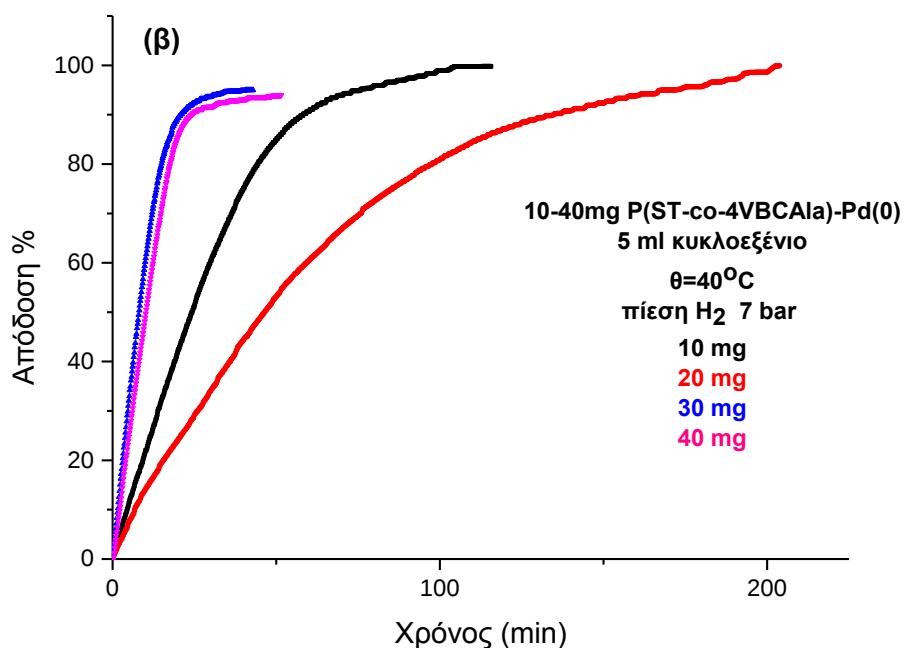
θερμοκρασία στους 40°C, 5mL κυκλοεξένιο, πίεση H₂ 7 bar

Οι ποσότητες καταλύτη όπου μελετήθηκε η μετατροπή του υποστρώματος είναι:

10 mg, 20 mg, 30 mg, 40 mg

Στο Σχήμα 24 παρουσιάζονται οι υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) με διαφορετική ποσότητα καταλύτη. Στους Πίνακες 6α και 6β παρουσιάζονται οι αποδόσεις, τα TON και TOF στον χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης και σε χρονική διάρκεια των 50 λεπτών, αντίστοιχα.





Σχήμα 24.(α) Διάγραμμα κατανάλωσης υδρογόνου σε συνάρτηση με το χρόνο για τέσσερις υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου με διαφορετική ποσότητα καταλύτη από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) και **(β)** Διάγραμμα μεταβολής της απόδοσης (%) σε συνάρτηση με τον χρόνο (min).

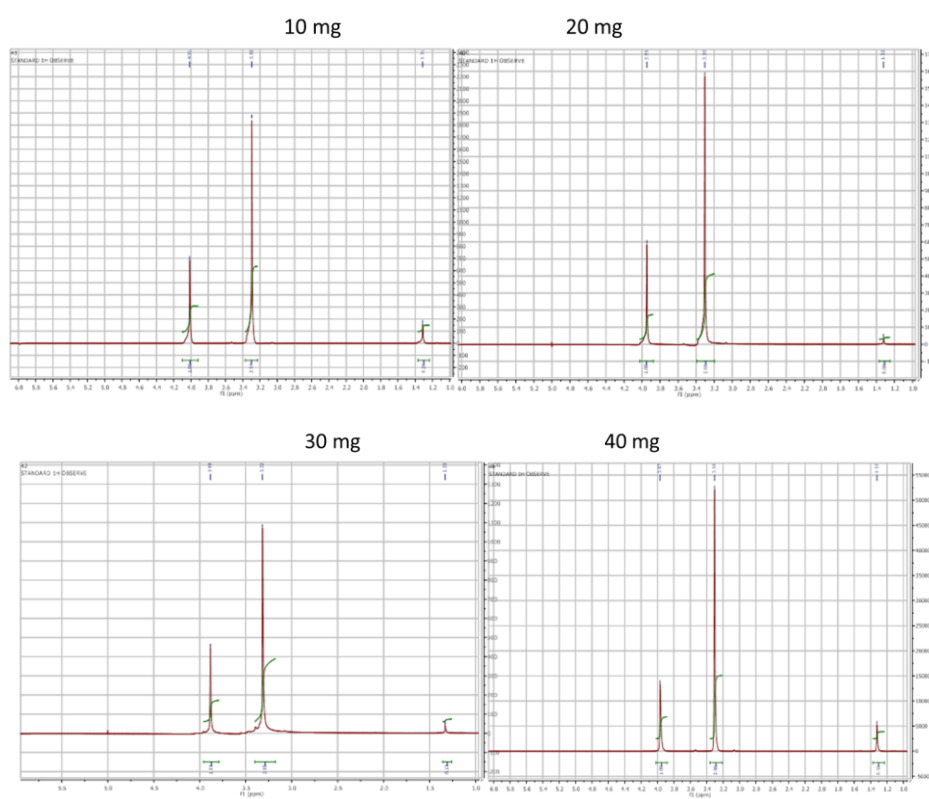
Πίνακας 6α. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) με διαφορετική ποσότητα καταλύτη στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση.

Ποσότητα καταλύτη (mg)	Απόδοση %	T.O.N.	T.O.F. (T.O.N./h)	Χρόνος ολοκλήρωσης αντίδρασης (λεπτά)
10	99	994	843,8	70,66
20	99	496	236,2	126
30	93	312	677,5	27,63
40	93	234	508,1	27,63

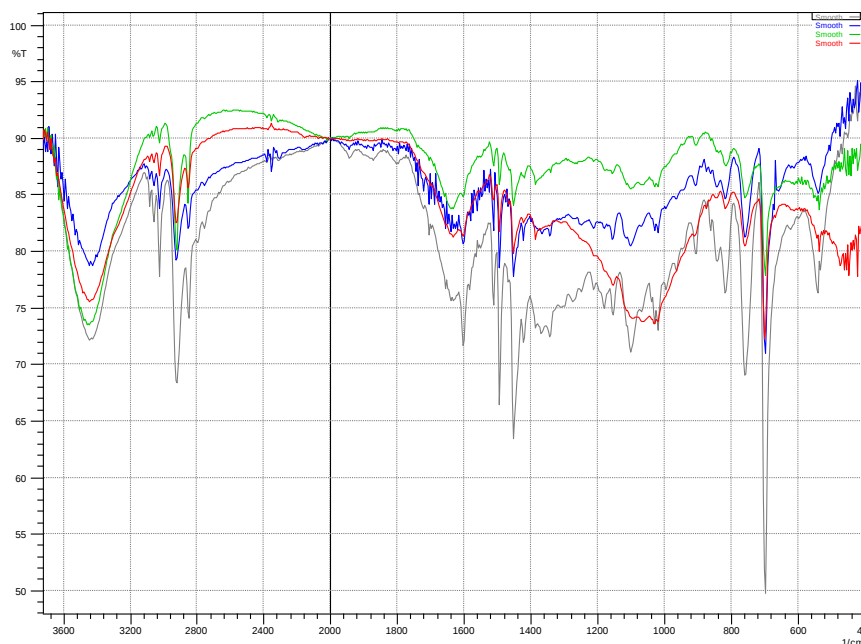
Πίνακας 6β. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0) με διαφορετική ποσότητα καταλύτη στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών.

Ποσότητα καταλύτη (mg)	Απόδοση %	T.O.N.	T.O.F. (T.O.N./h)
10	88,78	891	1069,6
20	56,73	285	342,1
30	96,94	325	390,2
40	96,94	244	292,9

Στο Σχήμα 25 παρουσιάζονται τα φάσματα ^1H -NMR της υγρής φάσης της κατάλυσης και στο Σχήμα 26 τα FTIR φάσματα του καταλύτη μετά το τέλος της αντίδρασης.



Σχήμα 25. Φάσματα $1\text{D}^1\text{H}$ - NMR των υδρογονώσεων του κυκλοεξενίου με διαφορετική ποσότητα του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0) (α)10 mg, (β) 20 mg, (γ) 30 mg, και (δ) 40 mg.



Σχήμα26. Τα FTIR φάσματα μετά τις υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου με διαφορετικές ποσότητες του συστήματος P(ST-co-4VBCAla) – Pd(0).

Όπως είναι φανερό, από το Σχήμα 24 και τον πίνακα 6α το σύστημα αυτό είναι δραστικός καταλύτης για την υδρογόνωση του κυκλοεξενίου. Η υδρογόνωση οδηγεί σε ένα μόνο προϊόν το κυκλοεξάνιο, με αποδόσεις μετατροπής από 93-99%. Επίσης, από το Σχήμα 26 φαίνεται να διατηρείται η σύσταση του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) μετά την ολοκλήρωση των υδρογονώσεων.

Η αντίδραση της υδρογόνωσης φαίνεται να παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση με τις μικρότερες ποσότητες καταλύτη (10 και 20 mg), ενώ σε ποσότητες 30 και 40 mg μειώνεται σε απόδοση 93%, παραμένοντας όμως σε υψηλά επίπεδα. Σε όλες τις αντιδράσεις η μετατροπή του υποστρώματος φαίνεται να είναι πλήρης. Συγκρίνοντας τις τιμές T.O.N και T.O.F. η σειρά δραστηριότητας είναι:

- στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση.

T.O.N.: 10 mg > 20 mg > 30 mg > 40 mg

T.O.F.: 10 mg > 30 mg > 40 mg > 20 mg

- στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών

$$\text{T.O.N.}=\text{T.O.F.: } 10 \text{ mg} > 30 \text{ mg} > 20 \text{ mg} > 40 \text{ mg}$$

7.4 Μελέτη του καταλυτικού συστήματος με μεταβλητή πίεση

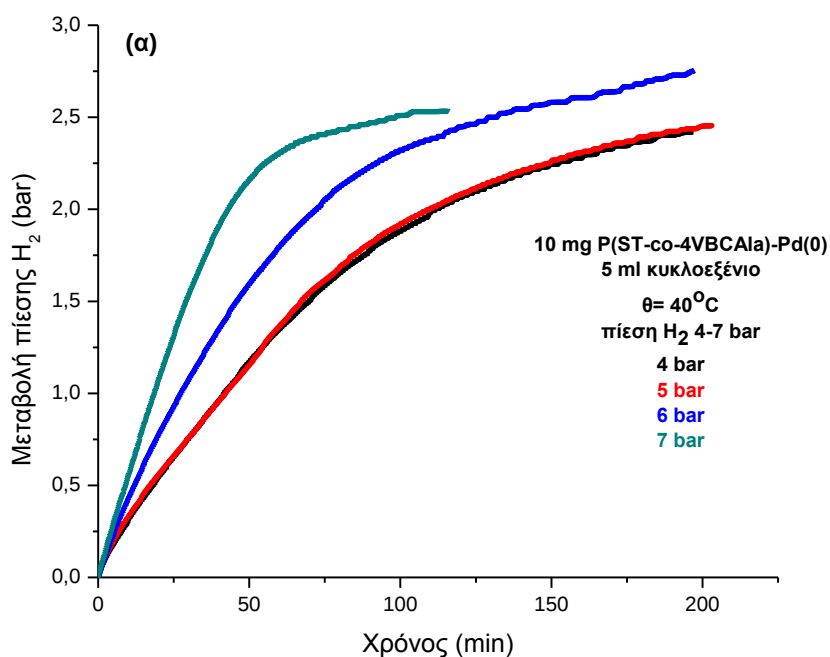
Για τη μελέτη του καταλυτικού συστήματος με μεταβλητή πίεση πραγματοποιήθηκε μια σειρά από υδρογονώσεις με σταθερή θερμοκρασία, ποσότητα ολεφινικού υποστρώματος και ποσότητα καταλύτη. Η αντίδραση γίνεται έως τη σταθεροποίηση της πίεσης του υδρογόνου. Συγκεκριμένα, οι σταθερές ποσότητες είναι:

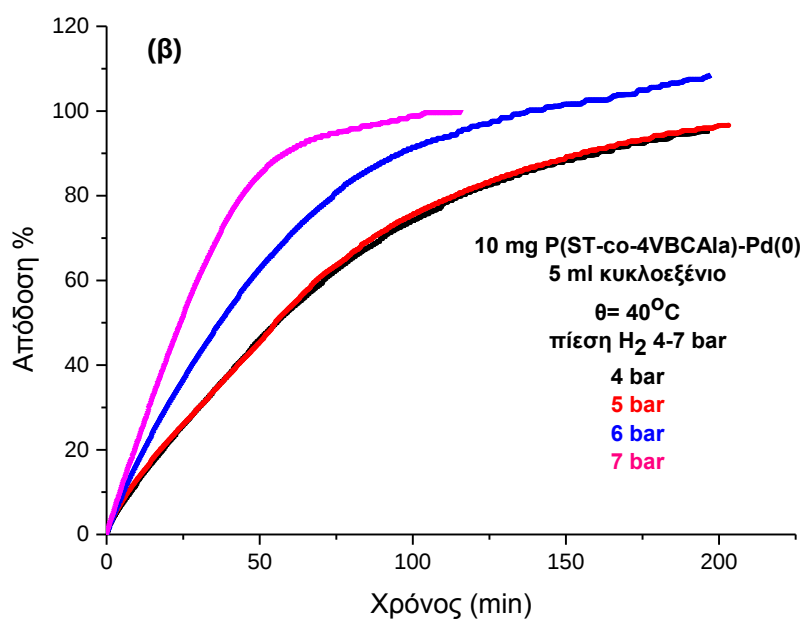
θερμοκρασία στους 40°C, 5mL κυκλοεξένιο, 10 mg καταλύτη

Οι πιέσεις H₂, στις οποίες μελετήθηκε η μετατροπή του υποστρώματος από τον καταλύτη είναι:

4 bar, 5 bar, 6 bar, 7 bar

Στο Σχήμα 27 παρουσιάζονται οι υδρογονώσεις κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) με διαφορετική πίεση H₂. Στους Πίνακες 7α και 7β παρουσιάζονται οι αποδόσεις, τα TON και TOF στον χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης και σε χρονική διάρκεια των 50 λεπτών αντίστοιχα.





Σχήμα 27. (α) Διάγραμμα κατανάλωσης υδρογόνου σε συνάρτηση με το χρόνο για τέσσερις υδρογονώσεις του κυκλοεξένιου με διαφορετική πίεση H_2 από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) και **(β)** Διάγραμμα μεταβολής της απόδοσης (%) σε συνάρτηση με τον χρόνο (min).

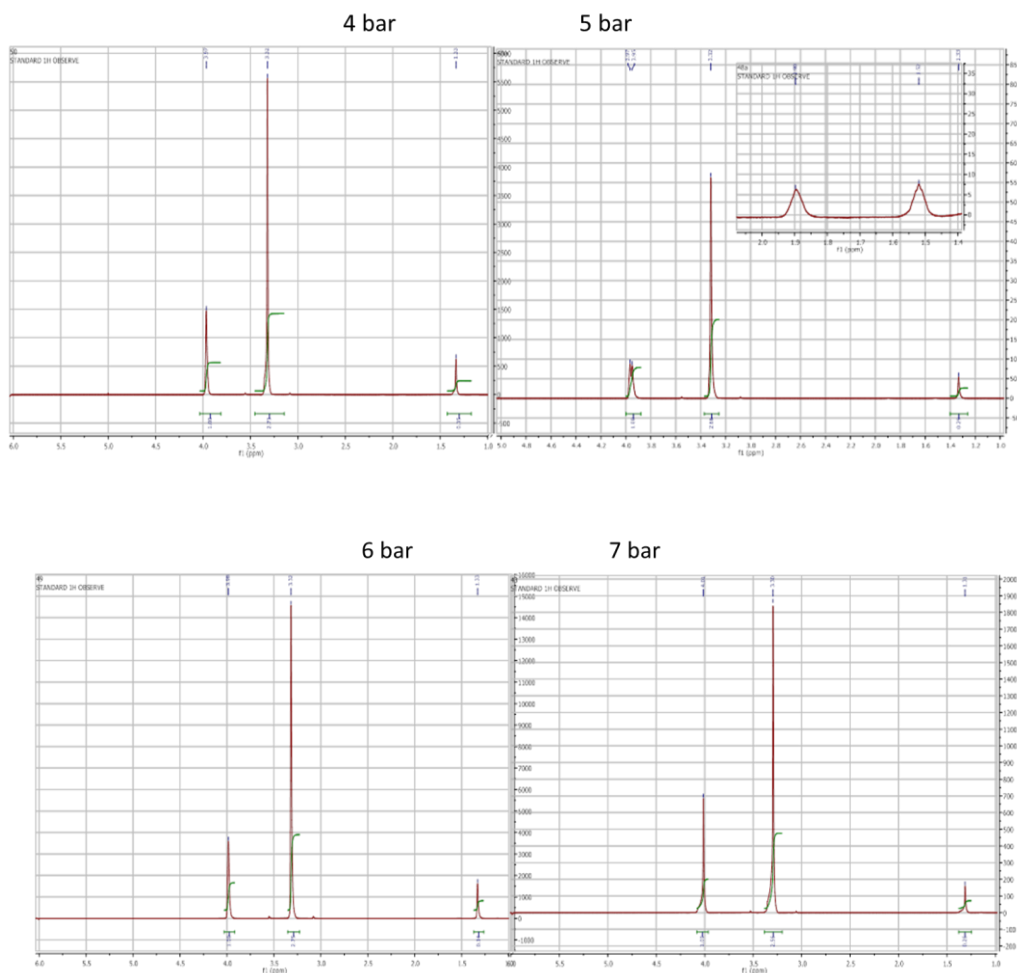
Πίνακας 7α. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξένιου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) με διαφορετική πίεση H_2 στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση.

Πίεση H_2 (bar)	Απόδοση %	T.O.N.	T.O.F. (T.O.F./h)	Χρόνος ολοκλήρωσης αντίδρασης (λεπτά)
4	92,24	926	349,9	158,74
5	95,92	963	329,8	175,34
6	99	994	455,1	131,02
7	99	994	843,8	70,66

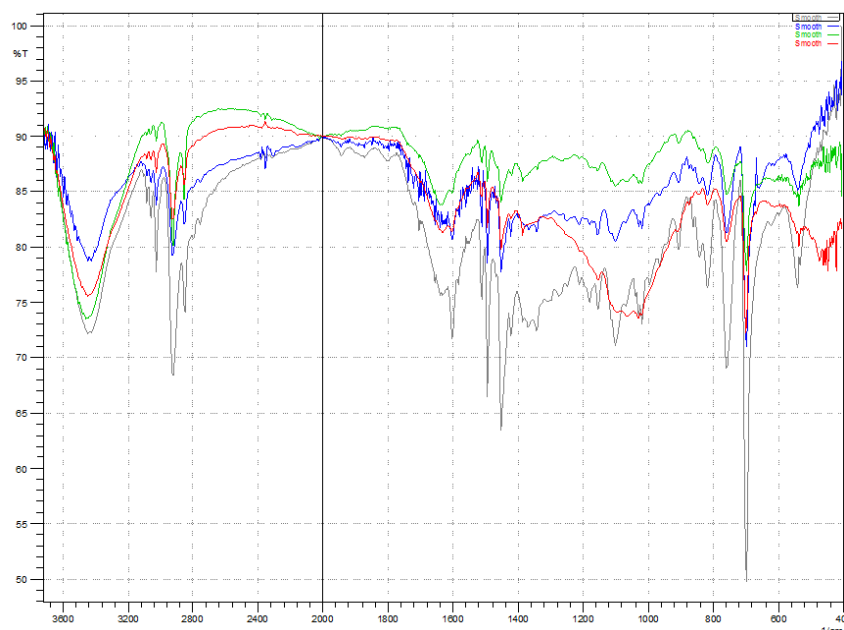
Πίνακας 7β. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0) με διαφορετική πίεση H₂ στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών.

Πίεση H ₂ (bar)	Απόδοση %	T.O.N.	T.O.F. (T.O.N./h)
4	48,98	492	590,6
5	48,98	492	590,6
6	64,69	650	780,3
7	88,37	887	1064,8

Στο Σχήμα 28 παρουσιάζονται τα φάσματα ¹H-NMR της υγρής φάσης της κατάλυσης και στο Σχήμα 29 τα FTIR φάσματα του καταλύτη μετά το τέλος της αντίδρασης.



Σχήμα 28. Φάσματα 1D¹H- NMR των υδρογονώσεων του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0) σε πιέσεις H₂ (α) 4 bar, (β) 5 bar, (γ) 6 bar και (δ) 7 bar.



Σχήμα 29. Τα FTIR φάσματα μετά τις υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla) – Pd(0) με διαφορετική πίεση H₂.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 27 και τον πίνακα 7α το σύστημα αυτό είναι δραστικός καταλύτης για την υδρογόνωση του κυκλοεξενίου. Η υδρογόνωση οδηγεί σε ένα μόνο προϊόν το κυκλοεξάνιο, με αποδόσεις μετατροπής από 92,24-99%. Επίσης, από το Σχήμα 29 φαίνεται να διατηρείται η σύσταση του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) μετά την ολοκλήρωση των υδρογονώσεων.

Το σύστημα παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση σε πιέσεις H₂ 6 και 7 bar, με μεγαλύτερη τιμή T.O.N., αντίστοιχα. Στα 4 και 5 bar πίεση H₂ τόσο η απόδοση όσο και η τιμή T.O.N. μειώνεται σε μικρό ποσοστό, παραμένοντας σχετικά σε υψηλά επίπεδα. Η μετατροπή του υποστρώματος φαίνεται να είναι πλήρης σε όλες τις αντιδράσεις εκτός από την υδρογόνωση στα 5 bar πίεσης H₂. Συγκρίνοντας τις τιμές T.O.N και T.O.F. η σειρά δραστηριότητας είναι:

- στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση

T.O.N.: 7=6 bar > 5 bar > 4 bar

T.O.F.: 7 bar > 6 bar > 4 bar > 5 bar

- στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών

T.O.N.=T.O.F.: 7 bar > 6 bar > 4-5 bar

7.5 Μελέτη του καταλυτικού συστήματος με μεταβλητή ποσότητα υποστρώματος

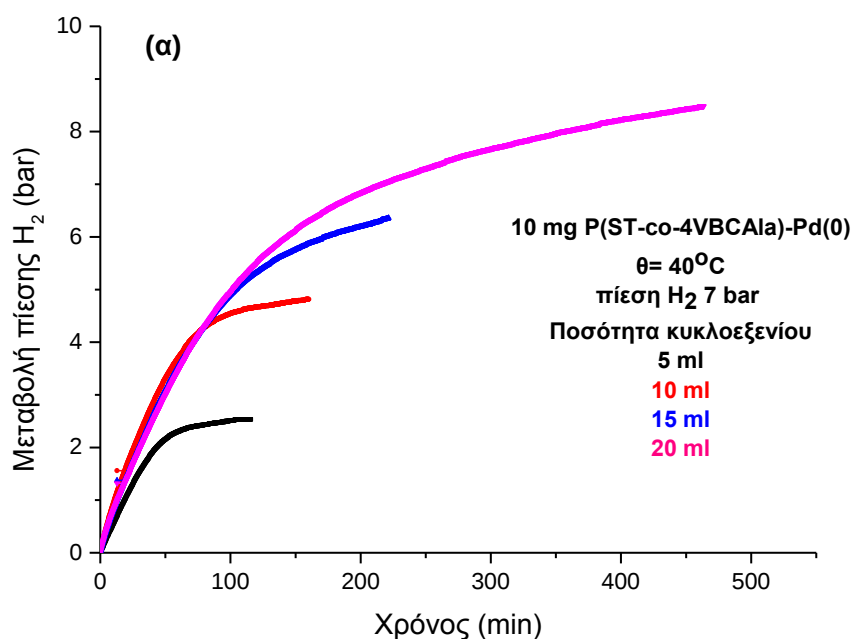
Για τη μελέτη του καταλυτικού συστήματος με μεταβλητή ποσότητα ολεφινικού υποστρώματος πραγματοποιήθηκε μια σειρά από υδρογονώσεις με σταθερή θερμοκρασία, σταθερή πίεση και ποσότητα καταλύτη. Η αντίδραση γίνεται έως τη σταθεροποίηση της πίεσης του υδρογόνου. Συγκεκριμένα, οι σταθερές ποσότητες είναι:

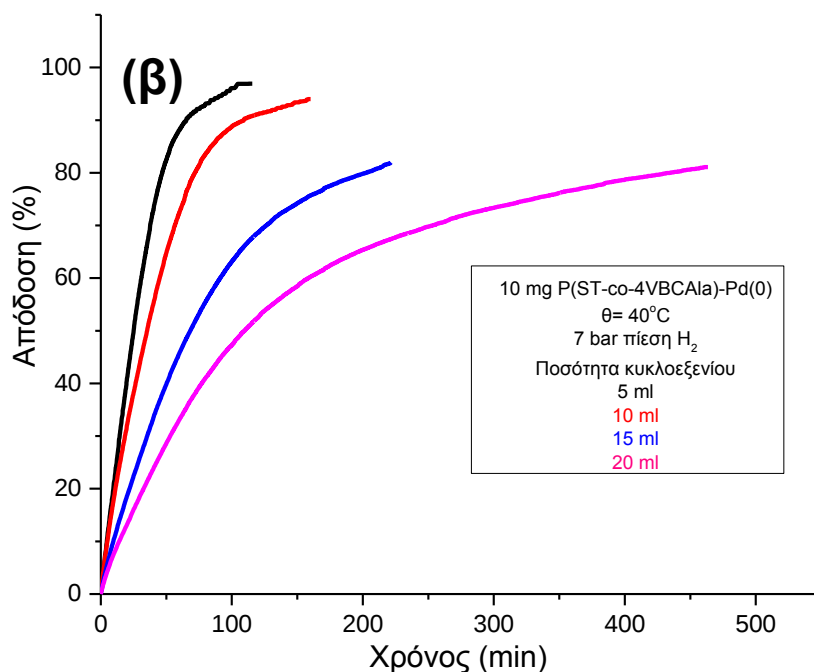
θερμοκρασία στους 40°C, πίεση H₂ 7 bar, 10 mg καταλύτη

Οι ποσότητες ολεφινικού υποστρώματος, στις οποίες μελετήθηκε η μετατροπή του από τον καταλύτη είναι:

5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL

Στο Σχήμα 30 παρουσιάζονται οι υδρογονώσεις κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) με διαφορετική ποσότητα υποστρώματος. Στους Πίνακες 8α και 8β παρουσιάζονται οι αποδόσεις, τα TON και TOF στον χρόνο ολοκλήρωσης της αντίδρασης και σε χρονική διάρκεια των 50 λεπτών αντίστοιχα.





Σχήμα 30. (α) Διάγραμμα κατανάλωσης υδρογόνου σε συνάρτηση με το χρόνο για τέσσερις υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου με διαφορετική ποσότητα ολεφινικού υποστρώματος από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) και (β) Διάγραμμα μεταβολής της απόδοσης (%) σε συνάρτηση με τον χρόνο (min).

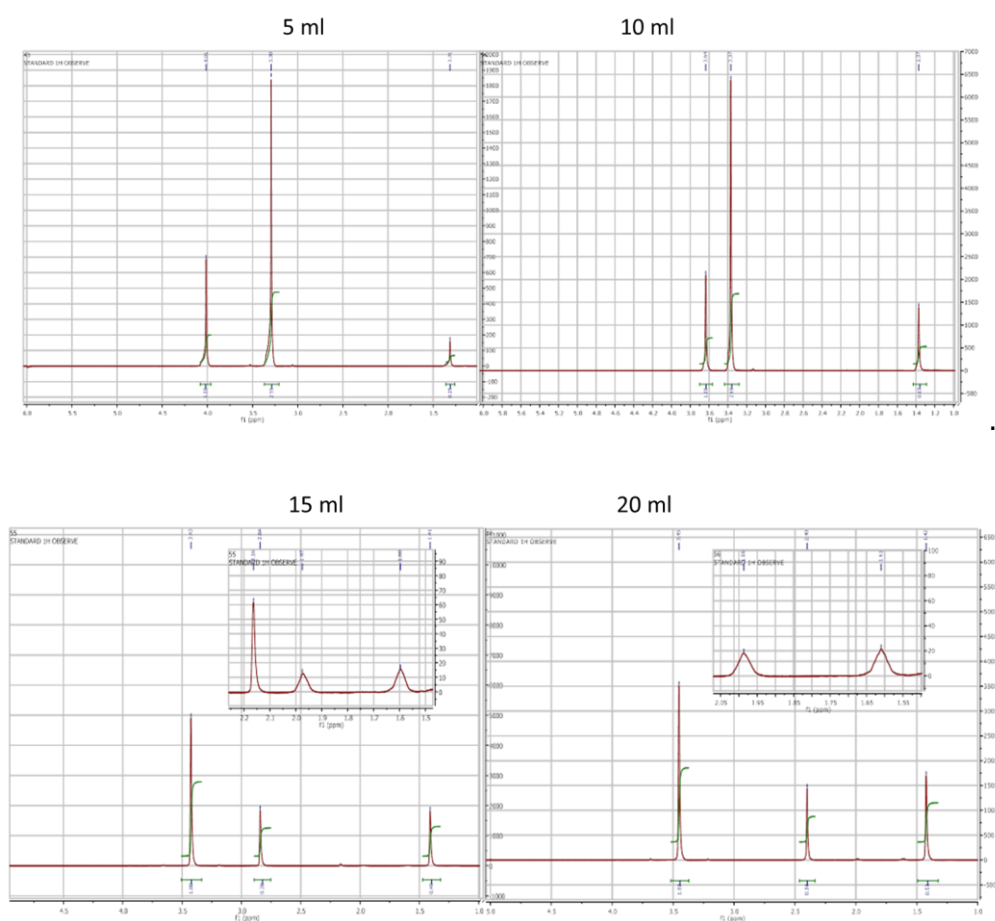
Πίνακας 8α. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) με διαφορετική ποσότητα ολεφινικού υποστρώματος στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση.

Ποσότητα κυκλοεξενίου (mL)	Απόδοση %	T.O.N.	T.O.F. (T.O.N./h)	Χρόνος ολοκλήρωσης αντίδρασης (λεπτά)
5	99	994	843,8	70,66
10	86,57	1756	1189,7	88,55
15	77,28	2344	837,4	167,95
20	75,13	3033	554,3	328,3

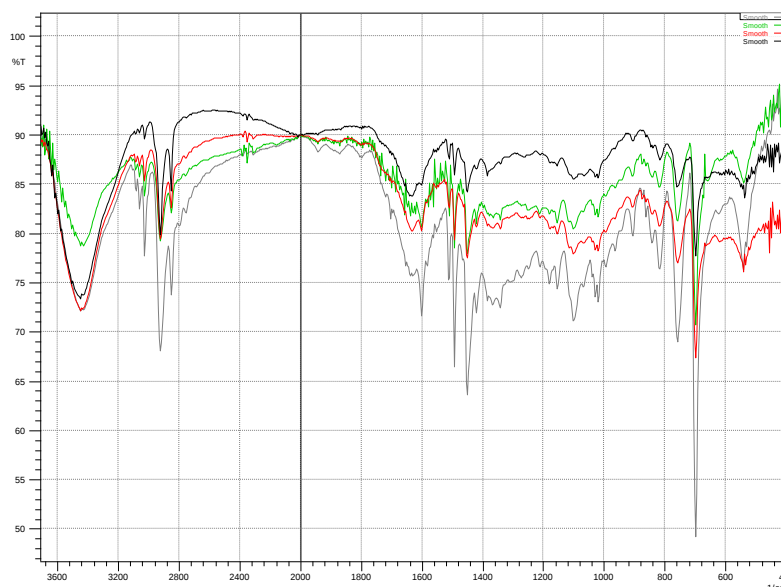
Πίνακας 8β. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0) με διαφορετική ποσότητα ολεφινικού υποστρώματος στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών

Ποσότητα κυκλοεξενίου (mL)	Απόδοση %	T.O.N.	T.O.F. (T.O.N./h)
5	93,47	939	1127,3
10	70,3	1426	1711,9
15	42,84	1299	1559,4
20	31,88	1287	1545

Στο Σχήμα 31 παρουσιάζονται τα φάσματα ^1H -NMR της υγρής φάσης της κατάλυσης και στο Σχήμα 32 τα FTIR φάσματα του καταλύτη μετά το τέλος της αντίδρασης.



Σχήμα 31. Φάσματα $1\text{D}^1\text{H}$ - NMR των υδρογονώσεων του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0) σε ποσότητες κυκλοεξενίου (α) 5 mL, (β) 10 mL, (γ) 15 mL και (δ) 20 mL.



Σχήμα 32. Τα FTIR φάσματα μετά τις υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla) – Pd(0) με διαφορετική ποσότητα ολεφινικού υποστρώματος.

Από το Σχήμα 30 και τον πίνακα 8α είναι φανερό ότι το σύστημα αυτό παραμένει δραστήσιος καταλύτης για την υδρογόνωση του κυκλοεξενίου. Η υδρογόνωση οδηγεί σε ένα μόνο προϊόν το κυκλοεξάνιο, με αποδόσεις μετατροπής από 75,13-99%. Επίσης, από το Σχήμα 32 φαίνεται να διατηρείται η σύσταση του συστήματος P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) μετά την ολοκλήρωση των υδρογονώσεων.

Το σύστημα παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση στη μικρότερη ποσότητα υποστρώματος (5 mL κυκλοεξένιο), ενώ σε μεγαλύτερη ποσότητα υποστρώματος (20 mL) εμφανίζει τη μικρότερη απόδοση αλλά, με μεγαλύτερη τιμή T.O.N.. Το υπόστρωμα μετατρέπεται πλήρως στις δύο πρώτες υδρογονώσεις (5 - 10 mL κυκλοεξενίου), ενώ σε ποσότητες 15 και 20 mL κυκλοεξενίου, ένα μέρος δεν έχει μετατραπεί σε κυκλοεξάνιο. Συγκρίνοντας τις τιμές T.O.N και T.O.F. η σειρά δραστηκότητας είναι:”

- στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση.

T.O.N.: 20 ml > 15 ml > 10 ml > 5 ml

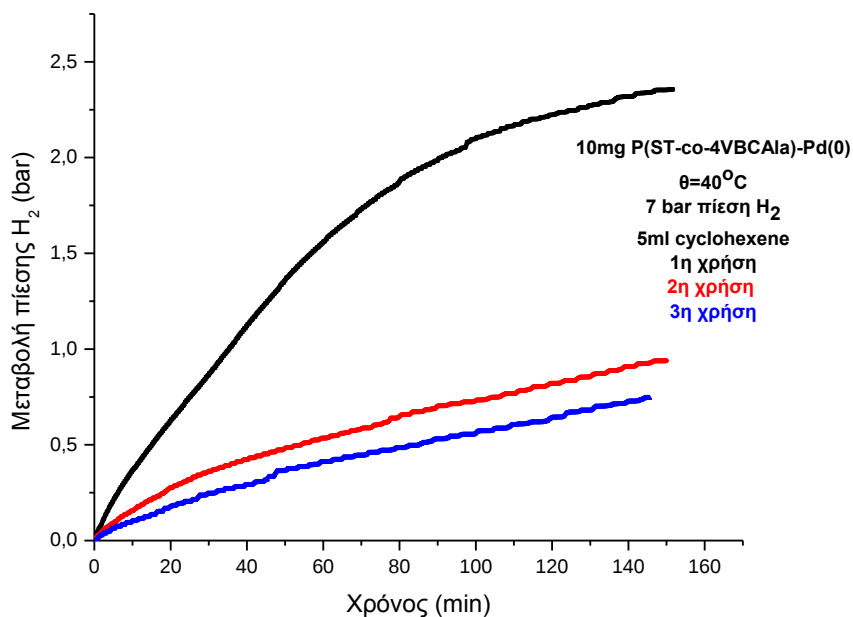
T.O.F.: 10 ml > 5 ml > 15 ml > 20 ml

➤ στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών

T.O.N.=T.O.F.: 10 ml > 15 ml > 20 ml > 5 ml

7.6. Μελέτη της σταθερότητας του καταλύτη

Ο πλέον προφανής τρόπος εξέτασης της σταθερότητας του καταλύτη είναι η επαναχρησιμοποίηση του και η σύγκριση της δραστηρότητας που παρουσιάζει κάθε φορά. Στην παρούσα εργασία ως αντίδραση αναφοράς χρησιμοποιήθηκε η υδρογόνωση του κυκλοεξενίου. Η αντίδραση γίνεται έως τη σταθεροποίηση της πίεσης του υδρογόνου και πραγματοποιείται στους 40°C, πίεση 7 bar, ποσότητα καταλύτη 10 mg και ποσότητα ολεφινικού υποστρώματος 5mL. Στο Σχήμα 33 παρουσιάζονται οι διαδοχικές υδρογονώσεις κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0).



Σχήμα 33. Διάγραμμα κατανάλωσης υδρογόνου σε συνάρτηση με το χρόνο για τρεις διαδοχικές υδρογονώσεις του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0).

Πίνακας 9α. Αποτελέσματα των διαδοχικών υδρογονώσεων του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0) στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση.

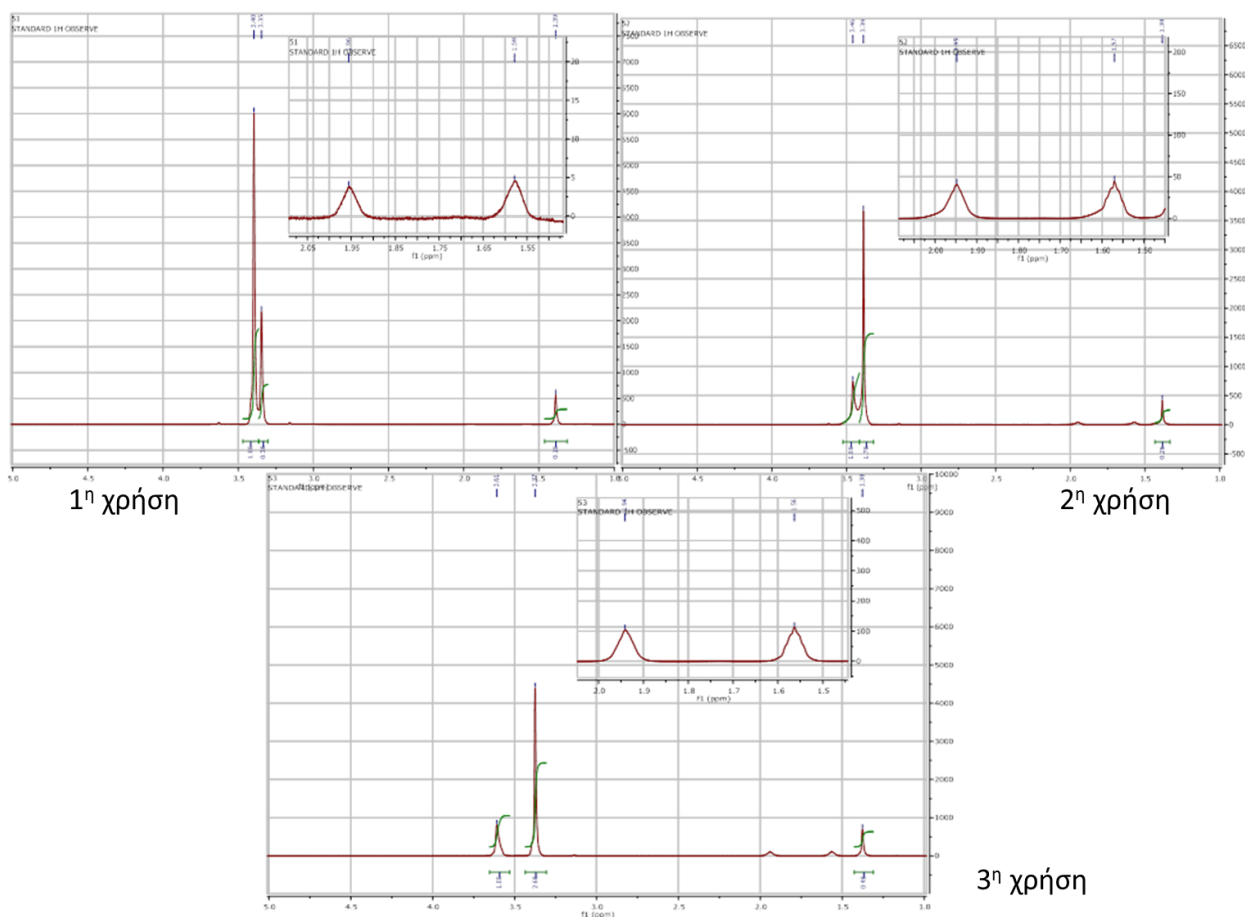
Σειρά αντίδρασης	Απόδοση %	T.O.N.	T.O.F. (T.O.N./h)	Χρόνος ολοκλήρωσης αντίδρασης (λεπτά)
1 ^η χρήση	91,43	918	416,5	132,26
2 ^η χρήση	39,39	396	159,2	149,23
3 ^η χρήση	31,63	318	131,6	144,93

Πίνακας 9β. Αποτελέσματα των διαδοχικών υδρογονώσεων του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0) στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών.

Σειρά αντίδρασης	Απόδοση %	T.O.N.	T.O.F. (T.O.N./h)
1 ^η χρήση	56,33	566	679,5
2 ^η χρήση	20,82	209	250,9
3 ^η χρήση	16,53	166	199,3

Στο Σχήμα 34 παρουσιάζονται τα φάσματα ¹H-NMR της υγρής φάσης της κατάλυσης.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 33 το σύστημα παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση κατά την πρώτη χρήση του στα 99%, ενώ κατά τη δεύτερη χρήση εμφανίζει απόδοση 39%, παρουσιάζοντας μία μείωση σε ποσοστό περίπου 40%. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται κατά την τρίτη χρήση, όπου η απόδοση μειώνεται σε ποσοστό περίπου 10%. Με ανάλογο τρόπο μειώνεται και η τιμή T.O.N. του συστήματος.



Σχήμα 34. Φάσματα 1D ¹H- NMR των διαδοχικών υδρογονώσεων του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)– Pd(0) (α) 1^η χρήση, (β) 2^η χρήση και (γ) 3^η χρήση.

Σε όλες τις αντιδράσεις φαίνεται το υπόστρωμα να μην έχει μετατραπεί πλήρως σε κυκλοεξάνιο. Συγκρίνοντας τις τιμές T.O.N και T.O.F. η σειρά δραστηριότητας είναι:

- στον χρόνο, όπου ολοκληρώνεται η αντίδραση

$$\text{T.O.N.}=\text{T.O.F.: } 1^{\text{η}} \text{ χρήση} > 2^{\text{η}} \text{ χρήση} > 3^{\text{η}} \text{ χρήση}$$

- στο χρονικό διάστημα των 50 λεπτών

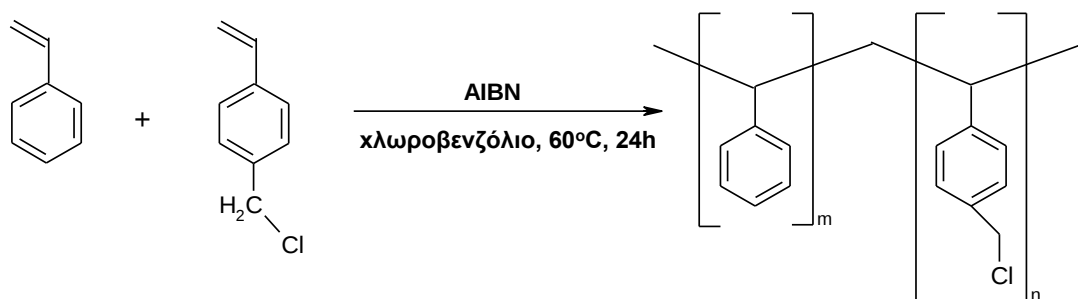
$$\text{T.O.N.}=\text{T.O.F.: } 1^{\text{η}} \text{ χρήση} > 2^{\text{η}} \text{ χρήση} > 3^{\text{η}} \text{ χρήση}$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Συμπεράσματα

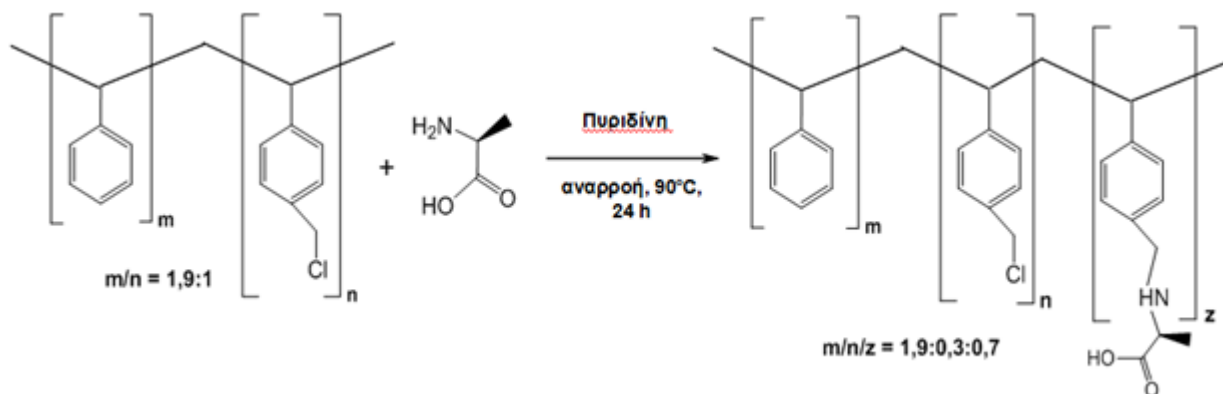
Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων του παλλαδίου Pd(0), σταθεροποιημένων από το συμπολυμερές πολυ-(στυρένιο-co-4 βινυλοβενζυλοχλωρίδιο)-N- L αλανίνη (P(ST-co-4VBCAla).

Σε πρώτο στάδιο έγινε η σύνθεση του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBC) με απόδοση 77%, όπως περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα.



Το συμπολυμερές ταυτοποιήθηκε με χρήση IR και NMR. Από τα φάσματα NMR υπολογίστηκε ο λόγος Στυρένιο:Βινυλοβενζυλοχλωρίδιο= 1,9:1, δηλ m=0,67 n=0,33.

Σε δεύτερο στάδιο έγινε η σύζευξη του P(ST-co-4VBC) με L- αλανίνη προς P(ST-co-4VBCAla), όπως περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα:



Το P(ST-co-4VBCAla) ταυτοποιήθηκε με χρήση IR. Από την τιτλοδότηση με NaOH υπολογίστηκε ο λόγος Στυρένιο: Βυνιλοβενζυλοχλωρίδιο: L-Αλανίνη= 1,9:0,3:0,7.

Ως πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο Pd(II) με το P(ST-co-4VBCAla). Για την αναγωγή του Pd(II) χρησιμοποιήθηκε τετραϋδρίδιο του βορίου (NaBH₄) αλλά και αέριο διυδρογόνο (H₂). Ο χαρακτηρισμός έγινε με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR), φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD). Από τις μεθόδους αυτές προκύπτει ότι τα νανোসωματίδια Pd(0) σταθεροποιούνται μόνο παρουσία του συμπολυμερούς. Η περιεκτικότητα του συστήματος συμπολυμερές-Pd(0) είναι 52% σε μεταλλικό παλλάδιο και το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι 10,7 nm.

Τα σταθεροποιημένα νανোসωματίδια του παλλαδίου που χρησιμοποιήθηκαν αποδείχτηκαν δραστικοί καταλύτες για την υδρογόνωση του κυκλοεξενίου. Η καταλυτική ενεργότητα μελετήθηκε σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης, της ποσότητας καταλύτη και ολεφινικού υποστρώματος. Τα αποτελέσματα που βρέθηκαν για κάθε παράμετρο που μελετήθηκε είναι:

- Για διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας μετρήθηκαν αποδόσεις 18,98-98,57%, T.O.N. από 95 έως 494 mol υποστρώματος/mol Pd(0) και T.O.F. από 43 έως 569,8 καταλυτικοί κύκλοι ανά ώρα.
- Για διαφορετικές συνθήκες πίεσης H₂ μετρήθηκαν αποδόσεις 92,24-99%, T.O.N. από 926 έως 994 mol υποστρώματος/mol Pd(0) και T.O.F. από 329,8 έως 843,8 καταλυτικοί κύκλοι ανά ώρα.
- Για διαφορετικές ποσότητες καταλύτη μετρήθηκαν αποδόσεις 93-99%, T.O.N. από 234 έως 994 mol υποστρώματος/mol Pd(0) και T.O.F. από 236,2 έως 843,8 καταλυτικοί κύκλοι ανά ώρα.
- Για διαφορετικές ποσότητες ολεφινικού υποστρώματος μετρήθηκαν αποδόσεις 75,13-99%, T.O.N. από 994 έως 3033 mol

υποστρώματος/mol Pd(0) και T.O.F. από 554,3 έως 1189,7 καταλυτικοί κύκλοι ανά ώρα.

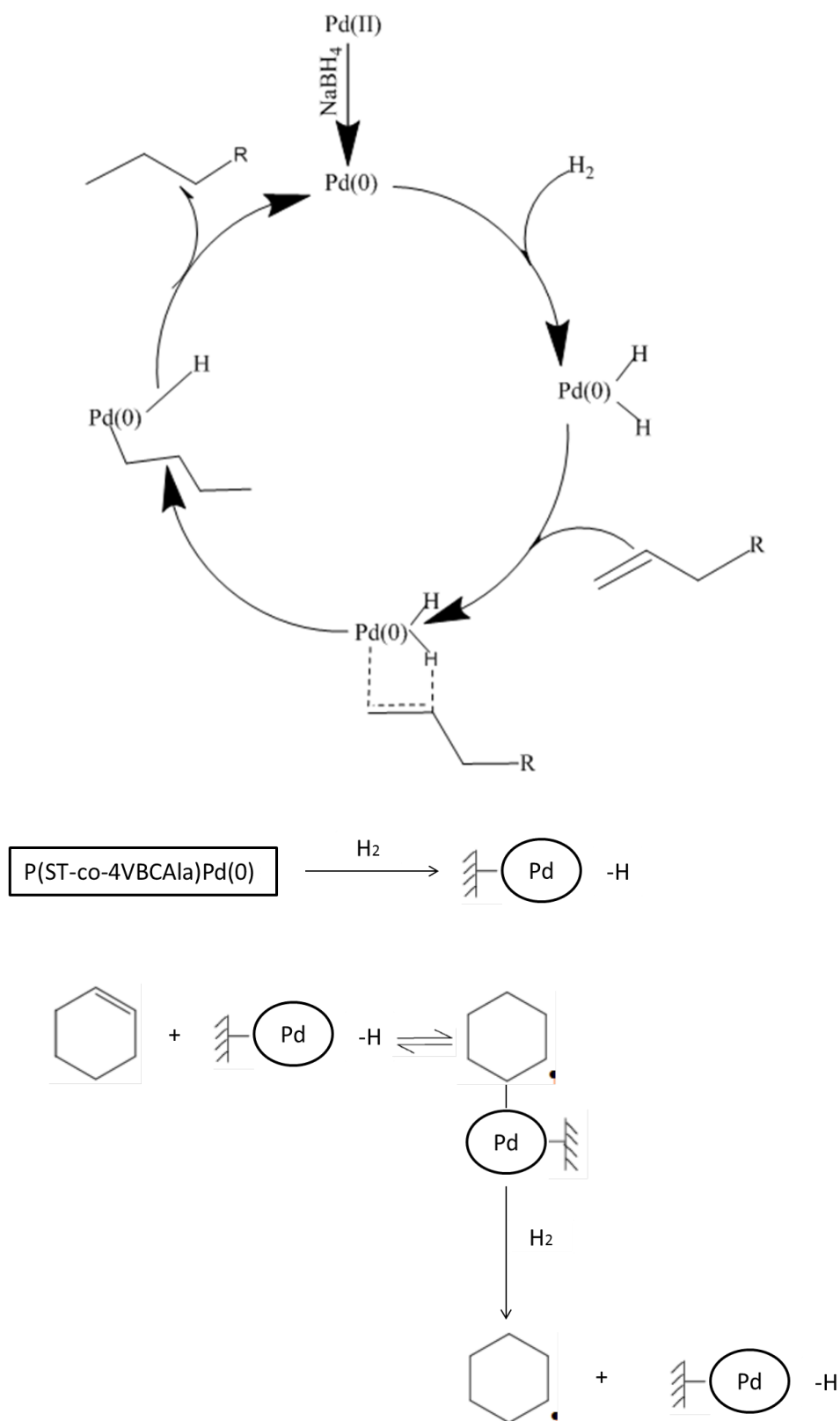
Η σειρά δραστηριότητας για κάθε παράμετρο που μελετήθηκε παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Παράμετρος	T.O.N.	T.O.F.
Θερμοκρασία (°C)	35 > 40 > 50 > 60 > 70	35 > 40 > 50 > 60 > 70
Πίεσης H ₂ (bar)	7-6 > 5 > 4	7 > 6 > 5 > 4
Ποσότητα καταλύτη (mg)	10 > 20 > 30 > 40	10 > 30 > 40 > 20
Ποσότητα κυκλοεξενίου (mL)	20 > 15 > 10 > 5	10 > 5 > 15 > 20

Η μελέτη της σταθερότητας του καταλύτη, πραγματοποιήθηκε με την επαναχρησιμοποίηση του και σύγκριση της δραστηριότητας που παρουσιάζει σε τρεις διαδοχικές αντιδράσεις υδρογόνωσης. Οι συνθήκες αντιδράσης παρέμειναν ίδιες για κάθε φορά. Ο καταλύτης είναι δραστικότερος κυρίως κατά την πρώτη χρήση του, ενώ μετά αρχίζει να μειώνεται σημαντικά. Μετρήθηκαν, κατά σειρά χρήσης, αποδόσεις 91,43-39,39-31,63%, T.O.N. 918-396-318 mol υποστρώματος/mol Pd(0) και T.O.F. 416,5-159,2-131,6 καταλυτικοί κύκλοι ανά ώρα.

Τέλος, ένας προτεινόμενος μηχανισμός όπου φαίνεται ο κυρίως καταλυτικός κύκλος για την υδρογόνωση του κυκλοεξενίου από το σύστημα P(ST-co-4VBCAla)-Pd(0) παρουσιάζεται στα παρακάτω σχήματα. Η υδρογόνωση του κυκλοεξενίου φαίνεται να ακολουθεί το μηχανισμό εισαγωγής με υδριδική πορεία. Ο κύκλος ξεκινά με την αναγωγή του Pd(II) σε Pd(0) υπό την παρουσία NaBH₄. Στη συνέχεια μόρια υδρογόνου αντιδρούν με τα άτομα του Pd(0) στην καταλυτική επιφάνεια. Το υπόστρωμα αντιδρά με τον μεταλλικό καταλύτη. Το π συστατικό του διπλού δεσμού μεταξύ των δυο ατόμων άνθρακα αντικαθίσταται από δυο σχετικά ασθενείς σ δεσμούς άνθρακα-μετάλλου. Ένα άτομο υδρογόνου μεταφέρεται από την καταλυτική επιφάνεια προς τον ένα άνθρακα του διπλού δεσμού. Το δεύτερο άτομο

υδρογόνου μεταφέρεται σχηματίζοντας το αλκάνιο με ταυτόχρονη αναγέννηση του καταλύτη. Τα ενεργά μεταλλικά κέντρα στην καταλυτική επιφάνεια είναι ελεύθερα να δεχτούν νέα μόρια υδρογόνου και κυκλοεξενίου.



ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

cracking	Καταλυτική διάσπαση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου
diffusion	Διάχυση
adsorption	Προσρόφηση
desorption	Εκρόφηση
cross-coupling reactions	Αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης
back-bonding	Οπισθοσύνδεση
Pd-black	Σχηματισμός ανενεργού ιζήματος αποτελούμενο από καταβυθισμένα σωματίδια μεταλλικού παλλαδίου σε συστήματα χωρίς φωσφίνες (απενεργοποίηση του παλλαδίου)

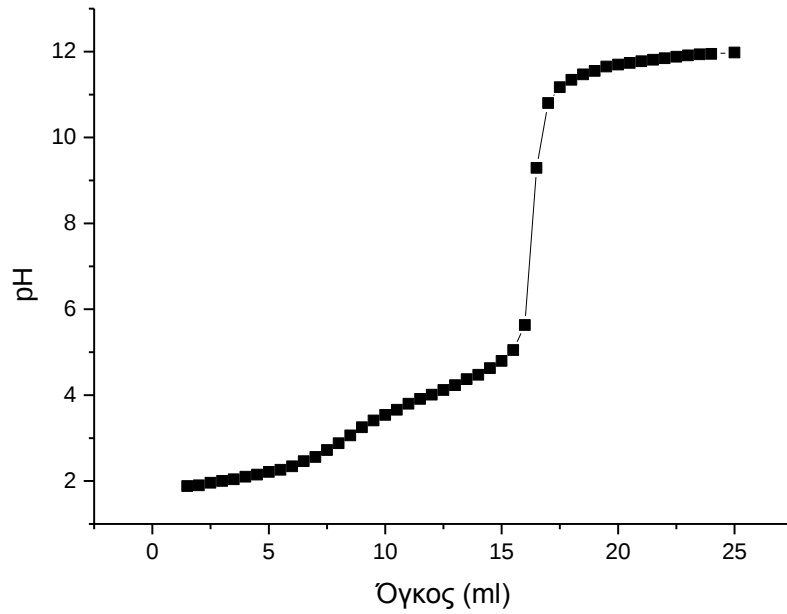
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Συντομογραφίες		
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
IR	Infrared spectroscopy	Φασματοσκοπία υπερύθρου
SEM	Scanning Electron Microscopy	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης
XRD	X-ray Diffraction	Περίθλαση Ακτίνων Χ
TEM	Transmission electron microscopy	Ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης
UV-Vis	Ultraviolet–visible spectroscopy	Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους
CD	Circular dichroism	Κυκλικός διχρωϊσμός
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς
STM	Scanning tunneling microscope	Σαρωτική μικροσκοπία σύραγγος
AFM	Atomic-force microscopy	Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων
HPLC	High-performance liquid chromatography	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης
TOF - MS	Time-of-Flight Mass Spectrometry	Φασματομετρία μάζας
ICP-AEF	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy	Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικώς συνδεδεμένου πλάσματος
$1D^1H$ NMR	1 Dimension Proton Nuclear Magnetic Resonance	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού μίας διάστασης
1H	Hydrogen	Υδρογόνο
T.O.N.	Turnover Number	Αριθμός επανάληψης καταλυτικού κύκλου
T.O.F.	Turnover Frequency	Συχνότητα επανάληψης καταλυτικού κύκλου
Pd	Palladium	Παλλάδιο
Ir	Iridium	Ιρίδιο
Pt	Platinum	Λευκόχρυσος
Cu	Cuprum	Χαλκός
cat	catalyst	καταλύτης
PEO - b- P2VP	poly(Poly(ethylene oxide -b-2-vinylpyridine)	πολυ (αιθυλενοξειδίο) -b -πολυ -2-βινυλοπυριδίνη
Bu_4N^+	Tetra-n-butylammonium	πολυ-τετραβουτυλοαμμώνιο
PVP	Poly (vinyl pyrrolidone)	πολυ βινυλοπιρρολιδόνη
PVA	Poly(vinyl acetate)	Πολυοξικός

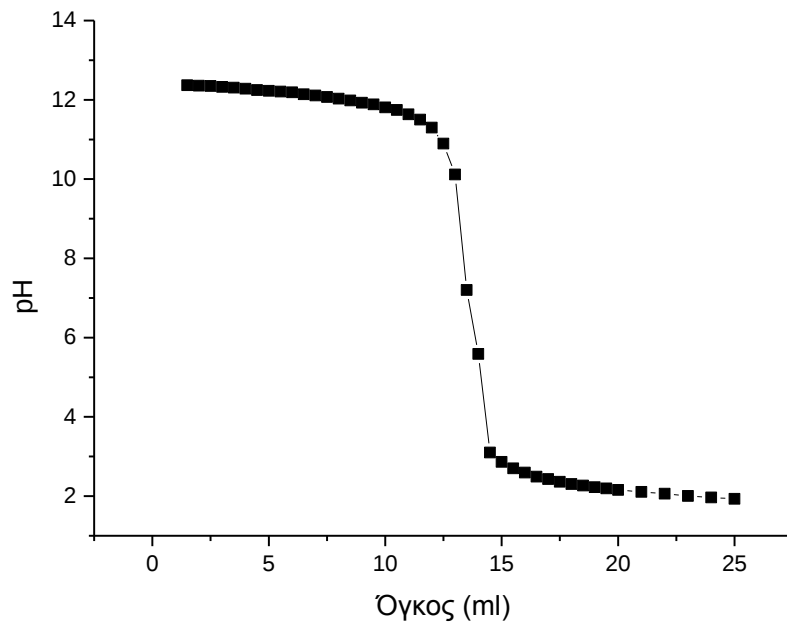
		βινυλεστέρας
PNIPAAm	Poly(N-isopropylacrylamide)	Πολυ N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο
L-Dopa	L-3,4-dihydroxyphenylalanine	(S)-2-Αμινο-3-(3,4-διυδροξυφαινυλο)προπανοϊκό οξύ
TPPTS	Tris(3-sulphophenyl)phosphine trisodium salt	Τρι (3 - σουλφοφαινυλο) φωσφίνο τριθειικό άλας
PEG	Polyethylene glycol	πολυαιθυλενογλυκόλη
PANAM	Polyamidoamine	πολυαμιδοαμίνη
DHL	DeHydroLinalool	Διυδρο λιναλοόλη
DEN	Dendrimer	Δενδριμερές
P(ST-co-4VBC)-	Poly(styrene- co – 4 vinylbenzyl chloride)	πολυ-(στυρένιο-co-4 βινυλοβενζυλο χλωρίδιο)-
P(ST-co-4VBCAla)	Poly(styrene- co – 4 vinylbenzyl chloride)-N-L-alanine	πολυ-(στυρένιο-co-4 βινυλοβενζυλοχλωρίδιο)-N-L-αλανίνη
P(ST-co-4VBCAla) – Pd(0)	Poly(styrene- co – 4 vinylbenzyl chloride)-N-L-alanine – Palladium(0)	πολυ-(στυρένιο-co-4 βινυλοβενζυλο χλωρίδιο)-N-L-αλανίνη – παλλάδιο(0)
AIBN	Azobisisobutyronitrile	άζωτο-2-2-δίζ-ισοβουτυρονιτρίλιο
NaBH ₄	Sodium borohydride	τετραϋδρίδιο του βορίου
CDCl ₃	chloroform	χλωροφόρμιο
THF	TetraHydroFuran	Τετραϋδροφουράνιο
MeOH	Methanol	Μεθανόλη
Ea	Activation Energy	Ενέργεια Ενεργοποίησης
nm	nanometer	Μονάδα μέτρησης μήκους(10 ⁹ m)
°C	Celsius	Βαθμοί Κελσίου
Å	Ångström	Μονάδα μέτρησης ατομικών πυρήνων, οπτικών φασμάτων και χημικών δεσμών
MPa	Mega Pascal	Μονάδα μέτρησηςπίεσης (10 ⁶ Pa)
MHz	Mega Hertz	Μονάδα μέτρησης συχνότητας (10 ⁶ Hz)
mg	milligramm	Μονάδα μέτρησης μάζας (10 ³ g).
min	minute	Λεπτό
h	hour	ώρα
ml	millilitre	Μονάδα μέτρησης του όγκου (10 ⁻³ L)
M	Molarity	Μονάδα μέτρησης

mol	mole	συγκέντρωσης Μονάδα μέτρησης ποσότητας ύλης (γραμμομόριο)
K	Kelvin	Μονάδα μέτρησης θερμοκρασίας
bar	bar	Μονάδα μέτρησης πίεσης (1bar = 10 ⁵ Pascal.)
ppm	Parts per million	Μονάδα μέτρησης συχνότητας
eV	electronvolt	Μονάδα μέτρησης ενέργειας (1 eV = 1.602 176 53 (14) × 10 ⁻¹⁹ J)

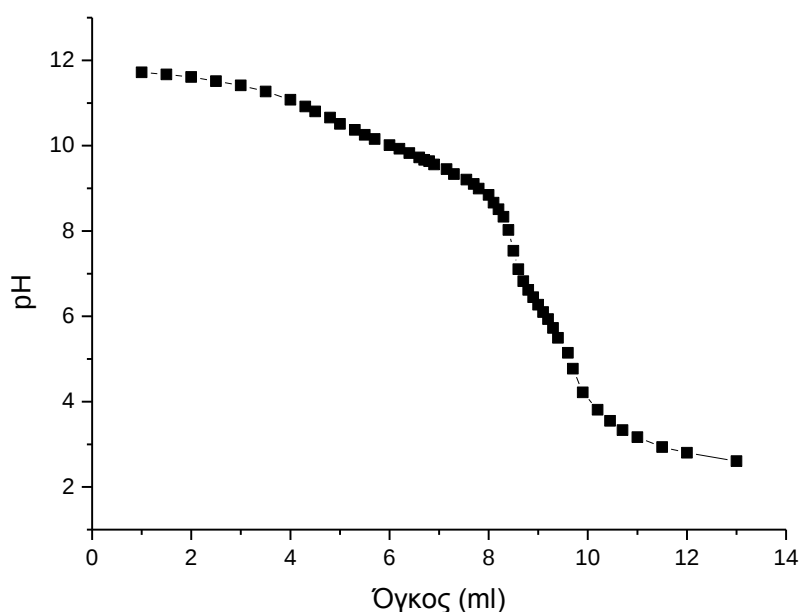
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι



Καμπύλη ογκομέτρησης NaOH



Καμπύλη ογκομέτρησης HCl



Καμπύλη ογκομέτρησης του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBCAla)

Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τις τιτλοδοτήσεις είναι:

1. Υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,85 mL HCl (0,1 N)
2. Υδατικό διάλυμα που περιέχει 4,8 g NaOH (1 N)
3. Υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,63 g οξαλικού οξέος

Για την τιτλοδότηση του NaOH, παρασκευάστηκε ένα αραιωμένο διάλυμα NaOH 1/10 (1 N) και πραγματοποιήθηκε σε 15 mL οξαλικού οξέος. Η συγκέντρωση του NaOH βρέθηκε 0,086 M.

Για την τιτλοδότηση του HCl, χρησιμοποιήθηκαν 15 mL HCl (0,1 N) και πραγματοποιήθηκε σε NaOH. Η συγκέντρωση του HCl βρέθηκε 0,096 M.

Για την τιτλοδότηση του συμπολυμερούς P(ST-co-4VBCAla) ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

0,25 g P(ST-co-4VBCAla) προστίθενται σε διάλυμα από 30 mL απιοντισμένο νερό και 15 NaOH (1/10). Το μίγμα θερμαίνεται υπό αναρροή στους 95°C για 24 ώρες. Στη συνέχεια, παραλαμβάνεται το στερεό με διήθηση και το διάλυμα χρησιμοποιείται για τιτλοδότηση.

Η τιτλοδότηση του P(ST-co-4VBCAla) πραγματοποιήθηκε με διάλυμα HCl (0,1 N), όπου προκύπτει ότι η συγκέντρωση του HCl είναι 0,15 M.

Από τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων υπολογίσθηκε ότι στα 0,25 g P(ST-co-4VBCAla) τα 0,095 g ($4,63 \cdot 10^{-4}$ mmol) αντιστοιχούν στο σύστημα 4VBC-Ala και τα 0,155 g στο σύστημα P(ST-co-4VBC) (ST: $12,24 \cdot 10^{-4}$ mmol και 4VBC: $1,81 \cdot 10^{-4}$ mmol). Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η αναλογία ST: 4VBC: 4VBCAla είναι 1,9: 0,3: 0,7.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Nandiyanto, A.B.D., et al., *Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **120**(3): p. 447-453.
2. Koetz J., K.S., *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, in *Springer Laboratory*. 2005. p. 47-91.
3. Shiraishi, Y., et al., *Effect of quantity of polymer on catalysis and superstructure size of polymer-protected Pt nanoclusters*. Inorganica Chimica Acta, 2000. **300-302**(Complete): p. 964-969.
4. Susan E. Cozzens, J.W., *Nanotechnology and the Challenges of Equity, Equality and Development*. Imaging the future of Nanotechnology, ed. Feynman. 2010.
5. Finke, R.G., *Transition-Metal Nanocluster Stabilization Fundamental Studies: Hydrogen Phosphate as a Simple, Effective, Readily Available, Robust, and Previously Unappreciated Stabilizer for Well-Formed, Isolable, and Redissolvable Ir(0) and Other Transition-Metal Nanoclusters*. 2002. **2**: p. 17-54.
6. Lewis, L.N., *Chemical catalysis by colloids and clusters*. Chemical Reviews, 1993. **93**(8): p. 2693-2730.
7. Kityk, I.V., et al., *Nonlinear optical properties of Au nanoparticles on indium–tin oxide substrate*. Nanotechnology, 2005. **16**(9): p. 1687.
8. Zheng, S. and L. Gao, *Synthesis and characterization of Pt, Au or Pd clusters deposited titania-modified mesoporous silicate MCM-41*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **78**(2): p. 512-517.
9. Egorova, E.M. and A.A. Revina, *Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quercetin*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. **168**(1): p. 87-96.
10. Ermakova, M.A., et al., *XRD studies of evolution of catalytic nickel nanoparticles during synthesis of filamentous carbon from methane*. Catalysis Letters, 1999. **62**(2): p. 93-97.

11. Reetz, M.T. and W. Helbig, *Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters*. Journal of the American Chemical Society, 1994. **116**(16): p. 7401-7402.
12. Weisberg, A.M., *Rhodium plating*. Metal Finishing, 1999. **97**(1): p. 296.
13. Wang, Y.-P. and D.C. Neckers, *Polyamide-anchored palladium(0): Catalysts for the hydrogenation of olefins and nitro compounds*. Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents, 1985. **3**(3): p. 191-198.
14. Zharmagambetova, A., S. Mukhamedzhanova, and B. Dusenbina, *Catalytic hydrogenation over platinum complexes with poly(vinylpyridine)s*. Reactive Polymers, 1994. **24**(1): p. 21-25.
15. Suzuki, K., et al., *Poly(N-isopropylacrylamide)-grafted silica as a support of platinum colloids: Preparation method, characterization, and catalytic properties in hydrogenation*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **77**(12): p. 2678-2684.
16. Chen, C.-W. and M.-Q. Chen, *In situ synthesis and the catalytic properties of platinum colloids on polystyrene microspheres with surface-grafted poly(N-isopropylacrylamide)[double dagger]*. Chemical Communications, 1998. (7): p. 831-832.
17. Hidefumi, H., O. Michitaka, and K. Makoto, *Preparation of Highly Active Hydrogenation Catalyst by Immobilization of Polymer-Protected Colloidal Rhodium Particles*. Chemistry Letters, 1987. **16**(1): p. 149-152.
18. OHTAKI, et al., *Covelent immobilization of ultrafine platinum particles onto crosslinked polymer support and their application to catalysis*. Tokyo, JAPON: Chemical Society of Japan. 1990. **63**. p.8.
19. Toshima, N., M. Ohtaki, and T. Teranishi, *Substrate selectivity by the polymer support in hydrogenation over crosslinked polymer-immobilized metal catalysts*. ReactivePolymers, 1991. **15**: p. 135-145.
20. Χατζηλιάδης, Ν.Δ., *Αρχές Χημείας*. Μακεδονικές Εκδόσεις. 1998.
21. Blaser, H.-U. and M. Studer, *The role of catalysis for the clean production of fine chemicals*. Applied Catalysis A: General, 1999. **189**(2): p. 191-204.

22. Aiken, J.D., Y. Lin, and R.G. Finke, *A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and (n-C₄H₉)₄N⁺ stabilized Ir(0)~300 nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts'*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1996. **114**(1): p. 29-51.
23. J.A. Moulijn, P.W.N.M.v.L., R.A. van Santen *Catalysis An Intergrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*. Amsterdam: Elsevier. 1993. **79**
24. Thomas, J.M., *Heterogeneous catalysis: Enigmas, illusions, challenges, realities, and emergent strategies of design*. The Journal of Chemical Physics, 2008. **128**(18): p. 182502.
25. Thomas, J.M. and R. Raja, *Exploiting Nanospace for Asymmetric Catalysis: Confinement of Immobilized, Single-Site Chiral Catalysts Enhances Enantioselectivity*. Accounts of Chemical Research, 2008. **41**(6): p. 708-720.
26. Le Bourlot, J., et al., *Surface chemistry in the interstellar medium**. A&A, 2012. **541**: p. A76.
27. Whetten, R.L., et al., *Correspondence between Electron Binding Energy and Chemisorption Reactivity of Iron Clusters*. Physical Review Letters, 1985. **54**(14): p. 1494-1497.
28. Hintz, P.A. and K.M. Ervin, *Chemisorption and oxidation reactions of nickel group cluster anions with N₂, O₂, CO₂, and N₂O*. The Journal of Chemical Physics, 1995. **103**(18): p. 7897-7906.
29. Nikodem Tomczak, K.E.J.G., *Scanning Probe Microscopy*. Transition from atomic to molecular adsorption of oxygen on tungsten monomer anion. 1998. **109**.
30. A. Wieckowski , E.R.S., C. G. Vayenas *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*. 2003: p. 970.
31. Schmid, G., *Nanoparticles: From Theory to Application* 2004: p. 434.
32. Somorjai, G.A., et al., *Clusters, surfaces, and catalysis*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. **103**(28): p. 10577-10583.
33. Astruc, D., F. Lu, and J.R. Aranzaes, *Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous*

- Catalysis*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(48): p. 7852-7872.
34. C. Mueller , M.G.N., D. Vogt *Polymeric Chiral Catalyst Design and Chiral Polymer Synthesis*, Eur. J. Inorg. Chem. 2005. **20**.
 35. Bronstein, L.M., *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Stevenson Ranch. 2004, **7**.
 36. F. S. Bates , G.H.F., *Developments in Block Copolymer Science and Technology*. 1999. **52**.
 37. Förster, S. and M. Antonietti, *Amphiphilic Block Copolymers in Structure-Controlled Nanomaterial Hybrids*. Advanced Materials, 1998. **10**(3): p. 195-217.
 38. M. V. Seregina , L.M.B., O. A. Platonova , D. M. Chernyshov , P. M. Valetsky , J. Hartmann , E. Wenz , M. Antonietti *Metal-Polymer Nanocomposites*. Chem. Mater. 1997. **9**.
 39. Klingelhöfer, S., et al., *Preparation of Palladium Colloids in Block Copolymer Micelles and Their Use for the Catalysis of the Heck Reaction*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(42): p. 10116-10120.
 40. Taylor KJ, P.-H.C., Cheshnovsky O, Smalley RE, *Molecular Heterogeneous Catalysis: A Conceptual and Computational Approach*. J. Chem. Phys. 1992. **96**.
 41. Sanchez, A., et al., *When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts*. The Journal of Physical Chemistry A, 1999. **103**(48): p. 9573-9578.
 42. Heiz U, S.A., Abbet S, *Synthesis of monodispersed model catalysts using softlanding cluster deposition*. J. Am. Chem. Soc. 1999: **121**
 43. Abbet, S., et al., *Acetylene Cyclotrimerization on Supported Size-Selected Pdn Clusters ($1 \leq n \leq 30$): One Atom Is Enough!* Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(14): p. 3453-3457.
 44. Wörz, A.S., et al., *Cluster Size-Dependent Mechanisms of the CO + NO Reaction on Small Pdn ($n \leq 30$) Clusters on Oxide Surfaces*.

- Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(26): p. 7964-7970.
45. Heck, R.F. and J.P. Nolley, *Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides*. The Journal of Organic Chemistry, 1972. **37**(14): p. 2320-2322.
 46. Paul, N.R., *Catalytic Hydrogenations Over Platinum Metals.*, New York: Acad. Press. 1967.
 47. Stern, E.W., *Catalysis Reviews*. 1967. **1**.
 48. Πνευματικάκης, Γ., *Μαθήματα Χημείας Στοιχείων Μεταπτώσεως*. Αθήνα: ΟΕΔΒ. 1989.
 49. B. Cornils, W.A.H., *Applied Homogeneous Catalysis With Organometallic Compounds*. Weinheim: VCH. 1996. **2**.
 50. Huang, J., et al., *Pd Nanoparticles Immobilized on Molecular Sieves by Ionic Liquids: Heterogeneous Catalysts for Solvent-Free Hydrogenation*. Angewandte Chemie, 2004. **116**(11): p. 1421-1423.
 51. Ma, X., et al., *Palladium nanoparticles in polyethylene glycols: Efficient and recyclable catalyst system for hydrogenation of olefins*. Catalysis Communications, 2008. **9**(1): p. 70-74.
 52. Telkar, M.M., et al., *Shape-controlled preparation and catalytic activity of metal nanoparticles for hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol and styrene oxide*. Applied Catalysis A: General, 2004. **273**(1-2): p. 11-19.
 53. Kidambi, S. and M.L. Bruening, *Multilayered Polyelectrolyte Films Containing Palladium Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Application in Selective Hydrogenation*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(2): p. 301-307.
 54. Niu, Y., L.K. Yeung, and R.M. Crooks, *Size-Selective Hydrogenation of Olefins by Dendrimer-Encapsulated Palladium Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(28): p. 6840-6846.
 55. Scott, R.W.J., O.M. Wilson, and R.M. Crooks, *Synthesis, Characterization, and Applications of Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(2): p. 692-704.

56. Wilson, O.M., et al., *Effect of Pd Nanoparticle Size on the Catalytic Hydrogenation of Allyl Alcohol*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(14): p. 4510-4511.
57. Meric, P., K.M.K. Yu, and S.C. Tsang, *Micelle-Hosted Palladium Nanoparticles Catalyze Citral Molecule Hydrogenation in Supercritical Carbon Dioxide*. Langmuir, 2004. **20**(20): p. 8537-8545.
58. Kim, N., et al., *One-pot synthesis of recyclable palladium catalysts for hydrogenations and carbon-carbon coupling reactions*. Tetrahedron Letters, 2004. **45**(38): p. 7057-7059.
59. Semagina, N., et al., *Palladium nanoparticles stabilized in block-copolymer micelles for highly selective 2-butyne-1,4-diol partial hydrogenation*. Applied Catalysis A: General, 2005. **280**(2): p. 141-147.
60. Semagina, N.V., et al., *Selective dehydrolinalool hydrogenation with poly(ethylene oxide)-block-poly-2-vinylpyridine micelles filled with Pd nanoparticles*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **208**(1-2): p. 273-284.
61. Semagina, N., A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, *Monodispersed Pd-nanoparticles on carbon fiber fabrics as structured catalyst for selective hydrogenation*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(18-20): p. 5344-5348.
62. Semagina, N., A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, *Palladium Nanoparticle Size Effect in 1-Hexyne Selective Hydrogenation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(37): p. 13933-13937.
63. Ruta, M., N. Semagina, and L. Kiwi-Minsker, *Monodispersed Pd Nanoparticles for Acetylene Selective Hydrogenation: Particle Size and Support Effects*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(35): p. 13635-13641.
64. Semagina, N., et al., *Synthesis of monodispersed palladium nanoparticles to study structure sensitivity of solvent-free selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyne-2-ol*. Journal of Catalysis, 2007. **246**(2): p. 308-314.
65. Reetz, M.T. and J.G. de Vries, *Ligand-free Heck reactions using low Pd-loading*. Chemical Communications, 2004. (14): p. 1559-1563.

66. Arcoleo, V. and V.T. Liveri, *AFM investigation of gold nanoparticles synthesized in water/AOT/n-heptane microemulsions*. Chemical Physics Letters, 1996. **258**(1): p. 223-227.
67. Liang, et al., *Au-Mediated Growth of Wurtzite ZnS Nanobelts, Nanosheets, and Nanorods via Thermal Evaporation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(28): p. 9728-9733.
68. Somorjai, G.A., *New model catalysts (platinum nanoparticles) and new techniques (SFG and STM) for studies of reaction intermediates and surface restructuring at high pressures during catalytic reactions*. Applied Surface Science, 1997. **121**: p. 1-19.
69. Park, S., et al., *Transition Metal-Coated Nanoparticle Films: Vibrational Characterization with Surface-Enhanced Raman Scattering*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(11): p. 2428-2429.
70. Kim, H.S., et al., *Adsorption Characteristics of 1,4-Phenylene Diisocyanide on Gold Nanoparticles: Infrared and Raman Spectroscopy Study*. Langmuir, 2003. **19**(17): p. 6701-6710.
71. Pellechia, P.J., et al., *Platinum Ion Uptake by Dendrimers: An NMR and AFM Study*. Inorganic Chemistry, 2004. **43**(4): p. 1421-1428.
72. Skoog, H., Nilman, *Principles of Instrumental Analysis*. Harcourt College Publishers. 1998. **1**.
73. Youn-Sik Lee, Y.-S.B., *Poly(styrene-co-4-vinylbenzyl chloride) Conjugated with 3-(Dimethylamino)phenol: Synthesis and Antibacterial Activity*. Bull. Korean Chem. Soc. , 2002. **23**: p. 1833-1835.
74. Valodkar, V.B., et al., *A study of synthesis, characterization and catalytic hydrogenation by polymer anchored Pd(II)-amino acid complexes*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003. **202**(1–2): p. 47-64.
75. Ganji, S., et al., *Highly efficient and expeditious PdO/SBA-15 catalysts for allylic oxidation of cyclohexene to cyclohexenone*. Catalysis Science & Technology, 2013. **3**(2): p. 409-414.

76. Navaladian, S., et al., *A Rapid Synthesis of Oriented Palladium Nanoparticles by UV Irradiation*. Nanoscale Research Letters, 2009. 4(2): p. 181-186.

