



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Rh(0) σταθεροποιημένων σε υδατική φάση από τον πολυηλεκτρολύτη Πολυ-N-μεθακρυλοϋλο-L-μεθειονίνη. Εφαρμογή σε διφασική καταλυτική υδρογονωση.

**ΓΕΩΡΓΙΟΣ Π. ΓΑΛΙΖΗΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ Ε.Κ.Π.Α.**

ΑΘΗΝΑ 2021

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Rh(0) σταθεροποιημένων σε υδατική φάση από τον πολυηλεκτρολύτη Πολύ-N-μεθακρυλοϋλο-L-μεθειονίνη. Εφαρμογή σε διφασική καταλυτική υδρογονωση.

ΓΕΩΡΓΙΟΣ Π. ΓΑΛΙΖΗΣ

A.M.: 171602

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Κωνσταντίνος Μεθενίτης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ ΠΑΤΡΙΝΑ, ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΤΜ. ΧΗΜΕΙΑΣ Ε.Κ.Π.Α.

ΨΑΡΟΥΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ, ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΤΜ. ΧΗΜΕΙΑΣ Ε.Κ.Π.Α.

ΜΕΘΕΝΙΤΗΣ ΚΩΝ/ΝΟΣ, ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΜ. ΧΗΜΕΙΑΣ Ε.Κ.Π.Α.

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 26/02/2021

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των κολλοειδών νανοσωματιδίων των μετάλλων μετάπτωσης παρουσιάζουν ιδιαίτερο επιστημονικό και εμπορικό ενδιαφέρον χάρη σε συγκεκριμένες ιδιότητές τους, όπως είναι ο ρόλος που κατέχουν στον τομέα της κατάλυσης. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από το μέγεθος, το εύρος κατανομής και το σχήμα των νανοσωματιδίων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σταθεροποίηση τους μέσω πολυηλεκτρολυτών, ώστε να αποτραπεί η συσσωμάτωσή τους και η χρήση διφασικών συστημάτων, που αντιμετωπίζει τα μειονεκτήματα των ομογενών καταλυτών, με κυριότερο την ανάκτηση και τον διαχωρισμό του καταλύτη. Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα εργασία αφορά στη σύνθεση και το χαρακτηρισμό νανοσωματιδίων του ροδίου σταθεροποιημένων από τον πολυηλεκτρολύτη N-μεθακρυλόυλο-L-μεθειονίνη (PNMMeth). Ως πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκαν τα σύμπλοκα Rh(III) με τον πολυηλεκτρολύτη. Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων Rh(0) έγινε με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR) και μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM). Από τις μεθόδους αυτές προκύπτει ότι ο ενεργός καταλύτης είναι νανοσωματίδια Rh(0) καθώς και ότι ο πολυηλεκτρολύτης παρίσταται σε κάθε στάδιο των πραγματοποιούμενων αντιδράσεων. Τα σταθεροποιημένα νανοσωματίδια του ροδίου σε υδατικό διάλυμα αποδείχτηκαν δραστικοί καταλύτες για την υδρογόνωση κυκλοεξενίου και οκτενίου-1 σε διφασικό σύστημα (νερό/οργανική φάση), σε θερμοκρασία 50°C και πίεση 7 bar, με τιμές των TON (1550) και TOF (1180 h⁻¹). Το καταλυτικό σύστημα παραμένει σταθερό κατά την επαναλαμβανόμενη υδρογόνωση του κυκλοεξενίου. Κατά την υδρογόνωση του 1-οκτενίου παρατηρήθηκε και ισομερίωση, προς εσωτερικά αλκένια.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Κατάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Νανοσωματίδια, ρόδιο(0), διφασική κατάλυση, υδρογόνωση, πολυηλεκτρολύτες.

ABSTRACT

Synthesis and characterization of transition metal nanoparticles appear as highly interesting areas scientifically and commercially, due to certain properties, such as their role in catalysis. These properties depend on the size, the shape and the distribution of nanoparticles. Another important part is supporting nanoparticles by using water soluble polyelectrolytes in order to stabilize them against agglomeration and using biphasic systems so as to minimize the homogeneous catalysts defects, like recovering and recycling of the catalyst. The most serious problem concerning the use of homogeneous catalysts is recovering and recycling the catalyst but the solution comes from supporting nanoparticles on polyelectrolytes. For all of the aforementioned reasons, in this work we focus on the synthesis and characterization of Rh nanoparticles supported on poly-N-methacryloyl-L-methionine (PNMMeth). The precursor used for the synthesis are the complexes of Rh(III)-PNMMeth while characterization took place through UV-Vis and IR spectroscopies, and scanning electron microscopy (SEM). It is proven that the active catalyst is rhodium at its metallic state, Rh(0), and that it stays attached to the support even after the end of the reactions. The stabilized nanoparticles in aqueous solution proved to be active catalysts for the hydrogenation of cyclohexene in a biphasic system (water / organic phase) at temperatures 50°C and H₂ pressure of 7 bar. The values of TON and TOF catalyst were calculated 150 and 1180 h⁻¹. During the hydrogenation of 1-octen isomerisation to internal alkenes is also observed.

SUBJECT AREA: Catalysis

KEYWORDS: Nanoparticles, rhodium(0), hydrogenation, biphasic catalysis, polyelectrolytes.

Ευχαριστίες

Για την διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά το εργαστήριο ανόργανης χημείας του Τμήματος χημείας του Ε.Κ.Π.Α.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ.Μεθενίτη Κωνσταντίνο αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας για τις πολύτιμες συμβουλές του, καθώς και για την υπομονή και εμπιστοσύνη που μου έδειχνε συνεχώς.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την οικογένεια μου για την αγάπη τους και την στήριξή τους σε όλη αυτή την προσπάθεια.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο : Τα νανοσωματίδια.....	14
1.1 Ιδιότητες των νανοσωματιδίων.....	14
1.1.1 Ποσοστό ατόμων επιφάνειας στα νανοσωματίδια.....	14
1.1.2 Μεταβολές στη δομή της επιφάνειας.....	15
1.1.3 Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	16
1.1.4 Οπτικές ιδιότητες.....	16
1.1.5 Μαγνητικές ιδιότητες.....	16
1.1.6 Καταλυτικές ιδιότητες.....	17
1.2 Μεταλλικά νανοσωματίδια.....	17
1.2.1 Μονομεταλλικά νανοσωματίδια.....	17
1.2.2 Διαμεταλλικά νανοσωματίδια.....	18
1.3 Σύνθεση και σταθεροποίηση νανοσωματιδίων.....	18
1.3.2 Σύνθεση.....	18
1.3.3 Σταθεροποίηση.....	20
1.3.4 Πλεονεκτήματα των διαλυτών νανοσωματιδίων ως μεταλλικών καταλυτών ..	22
1.3.5 Μειονεκτήματα των διαλυτών νανοσωματιδίων ως μεταλλικών καταλυτών ...	23
1.4 Πολυηλεκτρολύτες ως φορείς στήριξης των νανοσωματιδίων.....	24
1.4.1 Κριτήρια επιλογής πολυηλεκτρολυτών.....	24
1.5 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο : Τα νανοσωματίδια Rh(0) ως καταλύτες στην υδρογόνωση.....	27
2.1 Υδρογόνωση των ακόρεστων υδρογονανθράκων.....	27
II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο : Όργανα.....	32
3. Όργανα.....	32
3.1 Αυτόκλειστο υψηλής πίεσης.....	32
3.2 Χαρακτηρισμός.....	33
3.2.1 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).....	33
3.2.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR).....	33
3.2.3 Μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM).....	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4° : Σύνθεση και χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίωνRh(0).	34
4.1 Σύνθεση των NMMeth και PNMMeth.	34
4.1.1 Σύνθεση του μονομερούς N-μεθακρυλοϋλ-L-μεθειονίνη (NMMeth).	34
4.1.2 Σύνθεση του πολυμερούς Πολύ-N-μεθακρυλοϋλ-L-μεθειονίνη (PNMMeth)...	36
4.1.3 Σύνθεση νανοσωματιδίων του Rh στηριγμένα σε πολυηλεκτρολύτη.....	38
4.2 Χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων Rh(0).....	39
4.2.1Μεταβολής του pH και του χρώματος των διαλυμάτων κατά τη πορεία της υδρογόνωσης.....	39
4.2.2 Φάσματα υπερύθρου IR.....	39
4.2.2 Μελέτη με σαρωτική ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM).	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5° : Μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας των νανοσωματιδίων Rh(0) σε υδρογνώσεις ακόρεστων υδρογονανθράκων.....	44
5.1 Καταλυτικές υδρογνώσεις ακόρεστων υδρογονανθράκων.....	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6° : Συμπεράσματα.....	50
Βιβλιογραφία.....	51

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Ηλεκτροστατική σταθεροποίηση νανοσωματιδίων	20
Σχήμα 2: Στερική σταθεροποίηση νανοσωματιδίων	21
Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση της νανοπλειάδας Ir(0) ₋₃₀₀ (20±3Å) σταθεροποιημένη από το σύστημα P ₂ W ₁₅ Nb ₃ O ₆₂ ¹⁶⁻ /Bu ₄ N ⁺	22
Σχήμα 4: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από τη χρήση των νανοσωματιδίων ως διαλυτών αναλόγων των ετερογενών καταλυτών	23
Σχήμα 5: Τεχνικές χαρακτηρισμού νανοσωματιδίων, και για ποιο μέρος των σωματιδίων χρησιμοποιούνται	26
Σχήμα 6: Μηχανισμός υδρογόνωσης μέσω οξειδωτικής προσθήκης	27
Σχήμα 7: Στάδια διφασικής υδρογόνωσης του βενζολίου	29
Σχήμα 8: Μονάδα υδρογόνωσης υψηλών πιέσεων	32
Σχήμα 9: Φάσματα IR του μονομερούς NMMet, σε KBr, στην περιοχή 4000-200 cm ⁻¹ . Στο ένθετο σχήμα η απόδοση των απορροφήσεων	35
Σχήμα 10: ¹ HNMR φάσμα του μονομερούς NMMeth, σε D ₂ O. Στο ένθετο σχήμα η απόδοση των κορυφών	35
Σχήμα 11: Δομική μονάδα του πολυηλεκτρολύτη πολύ-N-μεθακρυλόυλο-L-μεθειονίνη.	36
Σχήμα 12: Φάσματα IR του πολυμερούς PNMMet, σε KBr, στην περιοχή 4000-200 cm ⁻¹	37
Σχήμα 13: ¹ HNMR φάσμα του πολυμερούς PNMMeth, σε D ₂ O.	38
Σχήμα 14: Φάσματα IR του συστήματος PNMMeth-Rh και PNMMeth	40
Σχήμα 15: Φωτογραφία SEM του συστήματος PNMMeth – Rh(0)	42
Σχήμα 16: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού και της σταθεροποίησης των νανοσωματιδίων PNMMeth – Rh(0)	43

Σχήμα 17: Κατανάλωση υδρογόνου συναρτήσει του χρόνου για την υδρογόνωση του κυκλοεξενίου.....	45
Σχήμα 18: ¹ H-NMRφάσματα της οργανικής φάσης, σε διάφορες χρονικές στιγμές. Διαλύτης CDCl ₃	46
Σχήμα 19: ¹ H-NMRφάσματα της οργανικής φάσης, σε διάφορες χρονικές στιγμές της υδρογονωσης του οκτενίου-1. Διαλύτης CDCl ₃	48
Σχήμα 20: Προτεινόμενος μηχανισμός υδρογόνωσηςκαι ισομερίωσης του 1- οκτενίου....	49

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Οι μέθοδοι παρασκευής νανοσωματιδίων από «πάνω προς τα κάτω» (top down methods) και από «κάτω προς τα πάνω» (bottom up methods).....	18
Πίνακας 2: Καταλυτική δραστικότητα της κολλοειδούς διασποράς Rh-PVP σε υδρογονώσεις ολεφινών και διενίων.....	29
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικές απορροφήσεις του PNMMeth στο IR.....	37
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικές απορροφήσεις των συστημάτων στο IR	41
Πίνακας 5: Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το καταλυτικό σύστημα PNMMeth-Rh(0).	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο : Τα νανοσωματίδια.

Τα νανοσωματίδια μπορούν γενικά να οριστούν ως αντικείμενα των οποίων οι τρεις διαστάσεις στο χώρο περιορίζονται σε λιγότερο από 100 nm, κατατάσσοντάς τα σε κλίμακα μεγέθους ανάμεσα στη μοριακή κατάσταση και την κατάσταση των ογκωδών υλικών. Τόσο οι φυσικές όσο και οι χημικές τους ιδιότητες διαφέρουν από εκείνες των ογκωδών συσσωματωμάτων των μεταλλικών κέντρων και είναι δυνατό να χαρακτηριστούν ως μία νέα κατάσταση ύλης [1].

Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων (NMNPs), με ελεγχόμενο μέγεθος και σχήμα, επιστημονικό αλλά και τεχνολογικό, αποδίδεται στις μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητές τους και στο ευρύ φάσμα εφαρμογών τους στην κατάλυση, στην φωτοηλεκτρονική, στην ανίχνευση, στην μετατροπή/αποθήκευση της ενέργειας, και στην βιοϊατρική [2-9]. Το μέγεθος και το σχήμα των NMNPs καθορίζει την καταλυτική συμπεριφορά τους δηλαδή τη δραστικότητα, εκλεκτικότητα και ανθεκτικότητα τους, μέσω του αριθμού και της γεωμετρίας των ενεργών κέντρων τους [10-17]. Γενικά, η υψηλή δραστικότητα σχετίζεται με την μεγάλη αναλογία εμβαδού επιφάνειας προς όγκο που οφείλεται στο μικρό μέγεθος των σωματιδίων. Παρόλα αυτά, σε ορισμένες περιπτώσεις, νανοσωματίδια μεγάλου μεγέθους έχουν καλύτερη απόδοση από αντίστοιχα νανοσωματίδια μικρού μεγέθους [18]. Επίσης οι εγγενείς ιδιότητες των περισσότερων νανοϋλικών εξαρτώνται ιδιαίτερα από το μέγεθός τους [19-20]. Συμπερασματικά, η δυνατότητα ελέγχου του μεγέθους και του σχήματος των NMNPs είναι το κλειδί για την επίτευξη της βέλτιστης απόδοσης για την τεχνολογική εφαρμογή.

1.1 Ιδιότητες των νανοσωματιδίων.

1.1.1 Ποσοστό ατόμων επιφάνειας στα νανοσωματίδια.

Όπως αναφέρθηκε, η υψηλή δραστικότητα των νανοσωματιδίων, που τα διαφοροποιεί από τα μεγαλύτερα σωματίδια είναι η αυξημένη αναλογία επιφάνειας προς όγκο. Γενικά, τα νανοσωματίδια έχουν επιφάνεια που κυμαίνεται στην περιοχή 10^2 - $10^3\text{m}^2/\text{g}$.

Όταν αναφερόμαστε σε ένα ομογενές στερεό υλικό συγκεκριμένης μορφής (π.χ. σφαιρικής) και μακροσκοπικών διαστάσεων (μέγεθος μερικών nm), θεωρούμε ότι οι περισσότερες ιδιότητές του σχετίζονται με τη χημική σύσταση και την κρυσταλλική δομή. Σε ένα τέτοιου μεγέθους σωματίδιο τα άτομα της επιφάνειας του αποτελούν ένα αμελητέο ποσοστό του συνολικού αριθμού ατόμων, και άρα δεν παίζουν σχεδόν κανένα ρόλο στην έκφραση των ιδιοτήτων του (με εξαίρεση τη χημική και καταλυτική δραστικότητα ή τις ιδιότητες που σχετίζονται με αλληλεπιδράσεις της επιφάνειας με το περιβάλλον). Σε σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από π.χ. 10 nm όμως, ο αριθμός των ατόμων της επιφάνειας τους δεν είναι πια αμελητέος. Έχει βρεθεί εμπειρικά ότι, ο λόγος των ατόμων της επιφάνειας (N_s) προς τα συνολικά (N_v) είναι αντιστρόφως ανάλογος της ακτίνας R (σε nm) [1]:

$$\frac{N_s}{N_v} = \frac{1}{2R}$$

$$N_{surf}/N \sim 2a/R \quad (1)$$

Για παράδειγμα σε σφαιρικά νανοσωματίδια διαμέτρου 10, 5 ή 2 nm το ποσοστό αυτό ανέρχεται στο 10%, 20% ή 50% αντίστοιχα. Αυτή η ιδιότητα των νανοσωματιδίων είναι ιδιαίτερα κρίσιμη για διάφορες εφαρμογές, όπου η δραστικότητα μιας αντίδρασης είναι ανάλογη με το εμβαδόν της διαθέσιμης επιφάνειας (κατάλυση, μεμβράνες, φίλτρα, ηλεκτρικούς πυκνωτές κ.ά.).

1.1.2 Μεταβολές στη δομή της επιφάνειας

Η σύνθεση της κρυσταλλικής δομής τροποποιείται στην ελεύθερη επιφάνεια των υλικών και ο όγκος της στοιβάδας που βρίσκεται στην επιφάνεια αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα στα υλικά κλίμακας νανομέτρων. Στην περίπτωση αυτή, η επιφανειακή στοιβάδα ορίζεται ως η εξωτερική περιοχή, στην οποία η σύνθεση της κρυσταλλικής δομής διαφέρει από εκείνη του πυρήνα των σωματιδίων. Τα άτομα που βρίσκονται στο εσωτερικό των νανοσωματιδίων περιβάλλονται από συγκεκριμένο αριθμό ατόμων, που ονομάζεται αριθμός σύνταξης ενώ στο επιφανειακό στρώμα ο αριθμός αυτός ελαττώνεται. Έτσι, καθώς τα σωματίδια γίνονται όλο και πιο μικρά, οι φυσικές τους ιδιότητες επικαλύπτονται από τις ιδιότητες των ατόμων της επιφάνειας. Η μείωση του μέσου

αριθμού σύνταξης των επιφανειακών ατόμων οδηγεί σε μικρότερη ολική ενέργεια, η οποία επηρεάζει πολλές φυσικές ιδιότητες (σημεία τήξεως, οπτικές ιδιότητες, μαγνητικές ιδιότητες, ηλεκτρικές ιδιότητες) [19-27] και χημικές ιδιότητες [28-40].

1.1.3 Ηλεκτρονιακές ιδιότητες

Στα κρυσταλλικά στερεά, τα ηλεκτρόνια σθένους καταλαμβάνουν συνεχείς ενεργειακές ζώνες. Οι ηλεκτρικές, οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες των στερεών αυτών καθορίζονται από τον τρόπο κατάληψης, το πλάτος και τον διαχωρισμό αυτών των ζωνών. Σε αντίθεση με τα μεμονωμένα άτομα ή την φυσική κατάσταση, τις δύο ακραίες περιπτώσεις όπου η ηλεκτρονιακή πυκνότητα της κατάστασης είναι διακριτή, η ηλεκτρονιακή δομή της νανοκατάστασης βρίσκεται κάπου ανάμεσα στις δύο αυτές ακραίες καταστάσεις. Επιπλέον τα πολύ μικρά σωματιδίων (μικρότερα από 10-20 nm) επιδεικνύουν ηλεκτρονιακές πυκνότητες, τυπικές για τα μεμονωμένα άτομα [42].

1.1.4 Οπτικές ιδιότητες

Κολλοειδή διαλύματα που αποτελείται από νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων απορροφούν στην περιοχή του ορατού του φάσματος των ακτινοβολιών, εμφανίζοντας έντονο χρώμα. Το χρώμα αυτό οφείλεται στη διέγερση του επιφανειακού πλάσματος εξαιτίας του εξωτερικού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Μάλιστα το εύρος ζώνης του συντονισμού του επιφανειακού πλάσματος, εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων. Π.χ. νανοσωματίδια Au μεγέθους 30-500 nm χρωματίζουν το μέσο διασποράς τους από μπλε έως κόκκινα, από τα μεγαλύτερα στα μικρότερα αντίστοιχα [42-44] .

1.1.5 Μαγνητικές ιδιότητες

Οι μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων είναι διαφορετικές από εκείνες της ογκώδους κατάστασης. Για παράδειγμα, οι μαγνητικές ιδιότητες μιας τρισδιάστατης πλειάδας Fe ή Co, διαφέρουν σημαντικά από τις ιδιότητες της ογκώδους μεταλλικής κατάστασής τους και εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων, το υλικό μέσα στο οποίο βρίσκονται και το υλικό που τα περιβάλλει [45]. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται πολύ πιο έντονο, όταν τα νανοσωματίδια αποτελούνται συνήθως από λιγότερα από 1000 άτομα, ως αποτέλεσμα του γεγονότος ότι ο μεγάλος αριθμός ατόμων της επιφανείας έχει

μικρότερο αριθμό σύνταξης από τα εσωτερικά άτομα και έτσι να επηρεάζεται η κατανομή της μαγνητικής ροπής [45].

1.1.6 Καταλυτικές ιδιότητες

Μία άλλη ιδιότητα των νανοσωματιδίων που βρίσκει ενδιαφέρουσες εφαρμογές στη χημική βιομηχανία είναι η καταλυτική τους δράση [10-20, 65]. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, όσο μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων τόσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων της επιφάνειας και αυτό καθιστά τα νανοσωματίδια, και ιδιαίτερα τα μεταλλικά, πολύ δραστικούς καταλύτες, αφού τα επιφανειακά άτομα είναι τα ενεργά κέντρα στις καταλυτικές στοιχειώδεις διεργασίες.

1.2 Μεταλλικά νανοσωματίδια

1.2.1 Μονομεταλλικά νανοσωματίδια

Τα πιο εντατικά μελετώμενα νανοσωματίδια των ευγενών μετάλλων και ιδιαίτερα των Au, Pt, Ag, Pd και Rh [65]. Τα νανοσωματίδια του χρυσού εξετάζονται εντατικά τα τελευταία χρόνια επειδή συντίθενται εύκολα από ένα μεγάλο αριθμό τεχνικών, με πιο κοινή μέθοδο την υγρή χημική αντίδραση που περιλαμβάνει την αναγωγή μεταλλικών αλάτων [46-50]. Τα νανοσωματίδια Au και Ag αυτά έχουν ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες και καταλυτική ενεργότητα σε θερμοκρασία δωματίου και γι' αυτό τα συναντάμε στη βιοϊατρική, [46, 51-54]. Τα ενδιαφέρον για τα νανοσωματίδια λευκοχρύσου και παλλαδίου, επικεντρώνεται στην καταλυτική τους δραστηριότητα [55-58]. Τα πρώτα σχηματίζονται με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται και για το χρυσό αλλά και με μεθόδους φωτοκαταλυτικής αναγωγής [55,56]. Ο λευκόχρυσος απορροφά εξαιρετικά το υδρογόνο κι έτσι τα νανοσωματίδιά του χρησιμοποιούνται ως μεμβράνες για τον καθαρισμό του σε εφαρμογές επεξεργαστών καυσίμων ενώ ως καταλύτες σε πολλές βιομηχανικές αντιδράσεις χρησιμοποιούνται διάφορα νανοσωματίδια παλλάδιο [55-57]. Τα νανοσωματίδια ροδίου συμπεριφέρονται ως πολύ δραστικοί και εκλεκτικοί καταλύτες σε υδρογονώσεις ακόρεστων ενώσεων, στη σύνθεση Fischer-Tropsch, σε αντιδράσεις υδρογονόλυσης και στην αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό [59-60].

1.2.2 Διαμεταλλικά νανοσωματίδια

Τα διμεταλλικά νανοσωματίδια που αποτελούνται από δύο διαφορετικά μέταλλα έχουν προσελκύσει μεγαλύτερο ενδιαφέρον απ' ό,τι τα μονομεταλλικά νανοσωματίδια, τόσο από επιστημονική όσο και από τεχνολογική άποψη [61, 62]. Ο συνδυασμός δύο διαφορετικών μετάλλων ενισχύει τις συγκεκριμένες ιδιότητες (ηλεκτρονικές, χημικές, βιολογικές, μηχανικές και θερμικές) λόγω συνεργιστικού αποτελέσματος [61-64].

1.3 Σύνθεση και σταθεροποίηση νανοσωματιδίων

1.3.2 Σύνθεση

Οι μέθοδοι σύνθεσης [66] των νανοσωματιδίων που εφαρμόζονται θα πρέπει να οδηγούν σε νανοσωματίδια με το απαιτούμενο μέγεθος, σύνθεση και σχήμα, διότι αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες τους. Διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: Οι μέθοδοι από «πάνω προς τα κάτω» (top down methods) και οι μέθοδοι από «κάτω προς τα πάνω» (bottom up methods). Η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων είναι η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των νανοσωματιδίων. Η ογκώδης φυσική μεταλλική κατάσταση χρησιμοποιείται ως αρχικό υλικό στις μεθόδους από «πάνω προς τα κάτω» και το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται χρησιμοποιώντας διαφορετικές φυσικές, χημικές και μηχανικές διεργασίες, ενώ τα άτομα ή τα μόρια είναι το αρχικό υλικό στις μεθόδους από «κάτω προς τα πάνω» και το μέγεθος αυξάνει (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Οι μέθοδοι παρασκευής νανοσωματιδίων από «πάνω προς τα κάτω» (top down methods) και από «κάτω προς τα πάνω» (bottom up methods) [66].

Μέθοδοι top down		Μέθοδο bottom up	
Μέθοδος	Παράδειγμα	Μέθοδος	Παράδειγμα
Μηχανική λειοτρίβηση	Άλεση με σφαιρίδια. Μηχανοχημική μέθοδος.	Στερεής κατάστασης	<ul style="list-style-type: none">Μέθοδος φυσικής εναπόθεσης. Στη φυσική εναπόθεση, το υλικό εναποτίθεται σε μια επιφάνεια ως λεπτή μεμβράνη ή ως νανοσωματίδια.

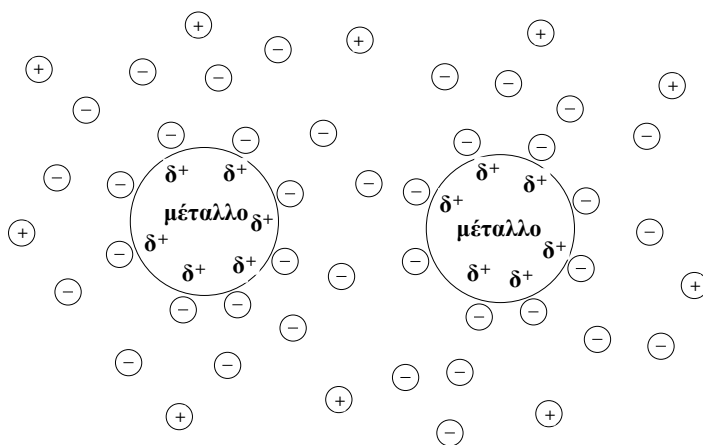
			<ul style="list-style-type: none"> • <u>Μέθοδος Χημικής εναπόθεσης.</u> • Η μέθοδος αυτή αποτελείται από χημικές αντιδράσεις που μετασχηματίζουν τα μόρια των αερίων, αποκαλούμενα πρόδρομα, σε ένα στερεό υλικό υπό μορφή λεπτής ταινίας ή σκόνης, στην επιφάνεια ενός υποστρώματος.
Laser	Χρησιμοποιείται Laser ακτινοβολία για τη μείωση του μέγεθος των σωματιδίων έως το νανο επίπεδο.	Υγρής κατάστασης	<ul style="list-style-type: none"> • Μέθοδος Sol gel. • Χημική αναγωγή. • Υδροθερμική μέθοδος. • Διαλυτοθερμική μέθοδος.
Ψεκασμός	Η μέθοδος ψεκασμού ιόντων περιλαμβάνει εξάτμιση ενός στερεού μέσω ψεκασμού με δέσμη ιόντων αδρανούς αερίου.	Αέριας κατάστασης	<ul style="list-style-type: none"> • • Πυρόλυση Αερολύματος. • Πυρόλυση Laser. • Πυρόλυση φλόγας.
		Βιολογικές Βιομηχανικές Πράσινης σύνθεσης	<ul style="list-style-type: none"> • Σύνθεση νανοσωματιδίων με τη χρήση μυκήτων. • Σύνθεση νανοσωματιδίων με τη χρήση βακτηρίων. • Σύνθεση νανοσωματιδίων με τη χρήση φυτών ή φυτικών προϊόντων.
		Άλλες	<ul style="list-style-type: none"> • Μέθοδος Ηλεκτροαπόθεσης. • Μέθοδος μικροκυμάτων. • Μέθοδος καθίζησης σε υπερκρίσιμο υγρό. • Μέθοδος υπερήχων.

1.3.3 Σταθεροποίηση

Η σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων θεωρείται απαραίτητη, ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωσή τους που οδηγεί στο σχηματισμό της θερμοδυναμικά σταθερότερης ογκώδους μεταλλικής κατάστασης και τελικά στην καταβύθιση [67]. Για την σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι χημικών ενώσεων, όπως φωσφίνες, θειόλες, αμίνες, πολυμερή, πολυοξομεταλλικά ιόντα κ.α. [69]. Η σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων διαχωρίζεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, την ηλεκτροστατική και τη στερεοχημική [68].

(α) Ηλεκτροστατική σταθεροποίηση

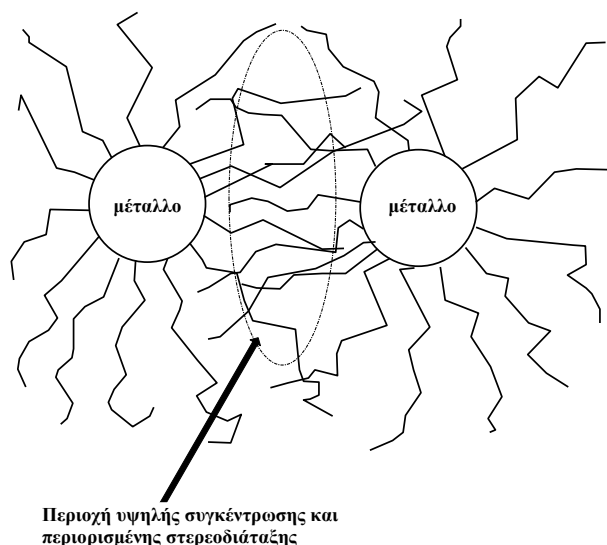
Η ηλεκτροστατική σταθεροποίηση επιτυγχάνεται μέσω της σύνδεσης διαφόρων ανιοντικών ομάδων, όπως τα αλογονίδια, τα καρβοξύλια, ανιοντικοί πολυηλεκτρούτες και τα πολυοξοανιόντα στην επιφάνεια των ατόμων των μεταλλικών σωματιδίων. Το μερικό θετικό φορτίο της επιφάνειας των νανοσωματιδίων είναι το αποτέλεσμα της έλξης των ανιόντων στην ακόρεστη ηλεκτρονιόφιλη επιφάνεια τους [67]. Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός μιας ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, που προκαλεί κουλομβικές απώσεις ανάμεσα στα νανοσωματίδια (Σχ. 1).



Σχήμα 1. Ηλεκτροστατική σταθεροποίηση νανοσωματιδίων

(β) Στερεοχημική σταθεροποίηση

Η στερεοχημική σταθεροποίηση προκύπτει από την παρουσία ογκωδών οργανικών υλικών, που εξαιτίας του μεγέθους τους εμποδίζουν τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων. Στην περίπτωση αυτή τα νανοσωματίδια συμπλέκονται με το σύστημα του στερεοχημικού σταθεροποιητή (Σχ. 2).



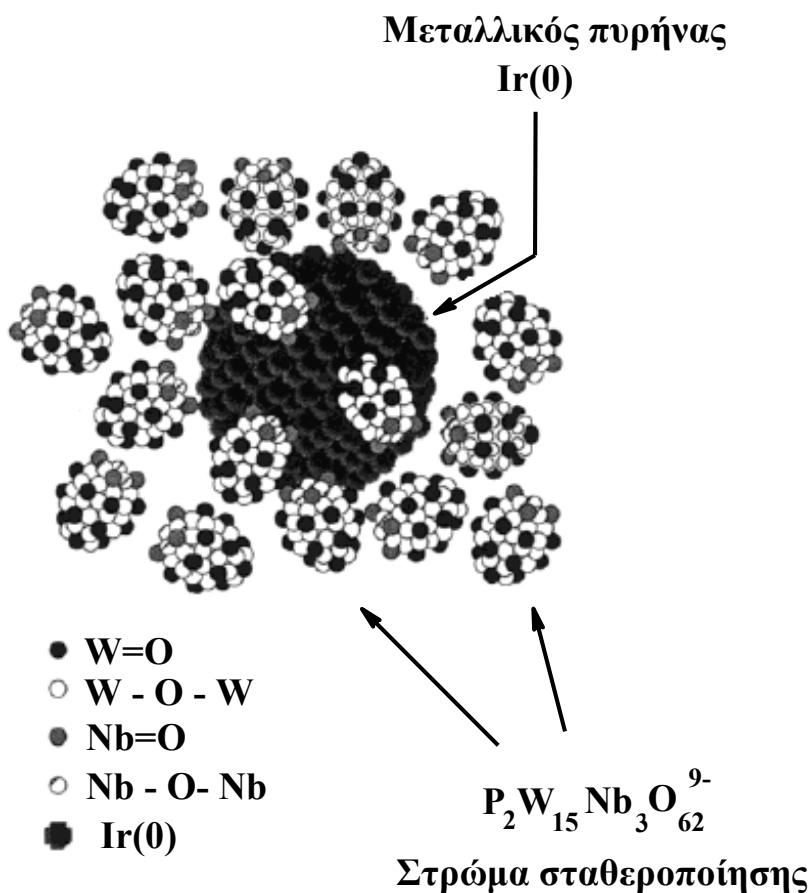
Σχήμα 2. Στερική σταθεροποίηση νανοσωματιδίων

Η πλέον συνήθης μέθοδος στερεοχημικής σταθεροποίησης είναι με πολυμερή. Τα πολυμερή σταθεροποιούν, εν μέρη τουλάχιστον, με σύμπλεξη στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου, αλλά επίσης και με τον χώρο που καταλαμβάνουν γύρω του [68]. Η σταθεροποίηση των μεταλλικών κolloειδών μπορεί να επηρεαστεί από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των μακρομορίων που χρησιμοποιούνται ως προστατευτικό πλέγμα.

(α) Ηλεκτροστερεοχημική σταθεροποίηση

Σε μερικά συστήματα είναι πιθανός ο συνδυασμός στερεοχημικής και ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης [70]. Ουσιαστικά τέτοιου είδους σταθεροποίηση επιτυγχάνεται με ιοντικά επιφανειοδραστικά [71-73]. Οι ενώσεις αυτού του τύπου

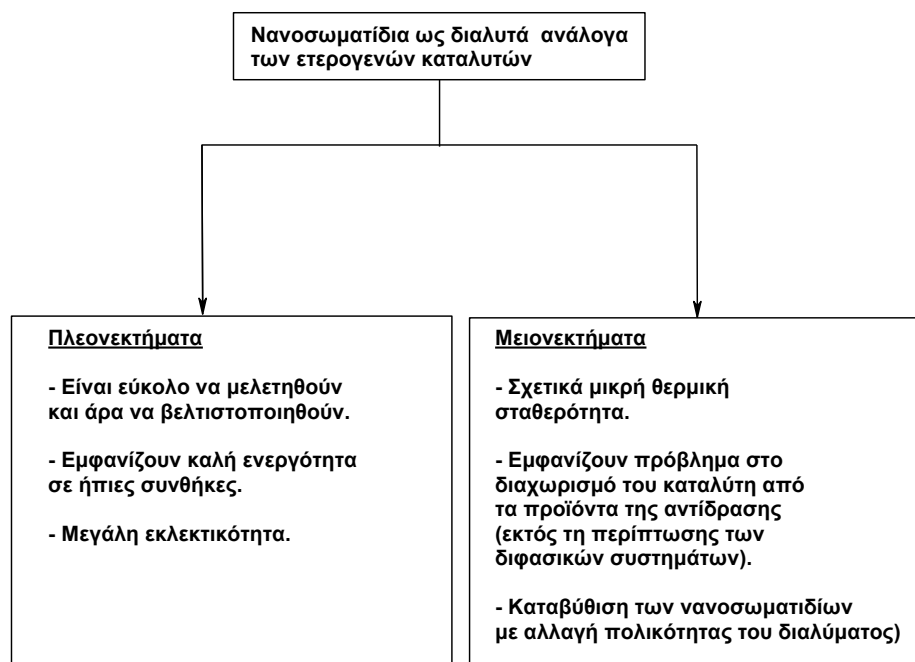
αποτελούνται από ένα πολικό άκρο ικανό να δημιουργήσει τη διπλοστοιβάδα και μια μακριά λιπόφιλη αλυσίδα η οποία επιφέρει τη στερική σταθεροποίηση. Παράδειγμα αυτού του είδους σταθεροποίησης είναι η σταθεροποίηση που επιτυγχάνεται με πολυοξανιόν και τετραβουτυλαμμώνιο για νανοπλειάδεςIr(0) [74, 75] (Σχ. 3). Το ογκώδες πολύ-τετραβουτυλαμμώνιοBu₄N⁺ παρέχει τη στερική σταθεροποίηση, και το υψηλά φορτισμένο πολυοξανιόν P₂W₁₅Nb₃O₆₂¹⁶⁻ την ηλεκτροστατική σταθεροποίηση [75].



Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση της νανοπλειάδας Ir(0)₋₃₀₀ (20±3 Å) σταθεροποιημένη από το σύστημα P₂W₁₅Nb₃O₆₂¹⁶⁻/Bu₄N⁺ [75].

1.3.4 Πλεονεκτήματα των διαλυτών νανοσωματιδίων ως μεταλλικών καταλυτών

Τα νανοσωματίδια ως καταλύτες, σε σύγκριση με τους κλασσικούς ετερογενείς καταλύτες μεταλλικών σωματιδίων, εμφανίζουν πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα, (Σχ. 4).



Σχήμα 4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από τη χρήση των νανοσωματιδίων ως διαλυτών αναλόγων των ετερογενών καταλυτών.

Τα νανοσωματίδια είναι συχνά πιο ενεργά σε ήπιες συνθήκες από τους αντίστοιχους σταθεροποιημένους καταλύτες μεταλλικών σωματιδίων, λόγω του αριθμού και του είδους (βαθμός συντακτικής ακορεστότητας) των ενεργών περιοχών της επιφάνειάς τους που εξαρτάται και από τις συνθήκες υπό τις οποίες παρασκευάζονται οι καταλύτες [76-78]. Απεδείχθει ότι, «η μη κανονικότητα της επιφάνειας απαντάται στις περισσότερες αν όχι σε όλες τις περιπτώσεις, σε κolloειδή μεταλλικά σωματίδια που οι συνθήκες κάτω από τις οποίες συντίθενται δεν οδηγεί σε αναδιάταξη της επιφάνειας που σχηματίζεται με αυτό τον τρόπο» [78]. Επίσης, τα συστήματα κolloειδών νανοσωματιδίων εμφανίζουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε κάποιες αντιδράσεις [79, 80]. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα όλων, όμως, είναι το γεγονός ότι μπορούν να μελετηθούν και επομένως να βελτιστοποιηθούν ευκολότερα. Η κolloειδής τους διασπορά σε ένα διάλυμα επιτρέπει τη χρήση αναλυτικών τεχνικών, όπως HR-NMR, solution-phase IR και ομογενείς κινητικές και μηχανιστικές μελέτες διαλύματος-φάσης. [81,82].

1.3.5 Μειονεκτήματα των διαλυτών νανοσωματιδίων ως μεταλλικών καταλυτών

Το κυριότερο μειονέκτημα των μέχρι τώρα γνωστών καταλυτών που αποτελούνται από νανοσωματίδια, σε σχέση με τα σταθεροποιημένα μεταλλικά σωματίδια, είναι η

μειωμένη σταθερότητά τους έναντι της συσσωμάτωσης. Για το λόγο αυτό σπάνια συναντάμε αναφορές για νανοσωματίδια θερμικώς σταθερά σε διαλύματα με θερμοκρασίες ≥ 100 °C [83-88]. Σε αντίθεση, οι ετερογενείς καταλύτες μεταλλικών σωματιδίων χρησιμοποιούνται συνήθως σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες. Άλλα μειονεκτήματα που εμφανίζουν είναι η δυσκολία πρόσβασης του υποστρώματος στην επιφάνειά τους, λόγω της παρουσίας του σταθεροποιητή ή της δηλητηρίασης από κάποιους σταθεροποιητές, [89-91] ο διαχωρισμός του καταλύτη από τα προϊόντα της αντίδρασης, που αντιμετωπίζεται με τη χρήση διφασικών συστημάτων ή άλλων συστημάτων ακινητοποίησης των διαλυτών καταλυτών [96,97] καθώς και το φαινόμενο έκπλυσης από τον σταθεροποιητή, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιείται αντιδραστήρας ασυνεχούς λειτουργίας [92].

1.4 Πολυηλεκτρολύτες ως φορείς στήριξης των νανοσωματιδίων

Η σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων με πολυμερή σε υδατική φάση, επιτυγχάνεται με τη χρήση πολυηλεκτρολυτών ως φορέων στήριξης τους. Για τη σταθεροποίηση τους χρησιμοποιούνται υδατοδιαλυτά ομοπολυμερή ή/ συμπολυμερή, που διαθέτουν ένα υδρόφοβο σκελετό για αλληλεπίδραση με τη μεταλλική επιφάνεια και υδρόφιλες πλευρικές ομάδες για αλληλεπίδραση με το μέσο διασποράς [93, 94], ανιοντικοί ή κατιοντικοί πολυηλεκτρολύτες που συνδυάζουν στερεοχημική και ηλεκτροστατική σταθεροποίηση του κολλοειδούς και αλληλεπιδρούν πολύ καλά με την πρόδρομη ένωση του μετάλλου[95], αμφίφιλα συγκροτήματα συμπολυμερών[96] που, αν και δεν είναι αρκετά καλοί στερεοχημικοί σταθεροποιητές, ελέγχουν το μέγεθος των σωματιδίων χάρη στην ανάπτυξή τους μέσα στα σχηματιζόμενα μικκύλια, μικρογέλες σε κολλοειδή διασπορά [97].

1.4.1 Κριτήρια επιλογής πολυηλεκτρολυτών

Τα κριτήρια επιλογής των κατάλληλων πολυηλεκτρολυτών [94, 96, 98-105] είναι:

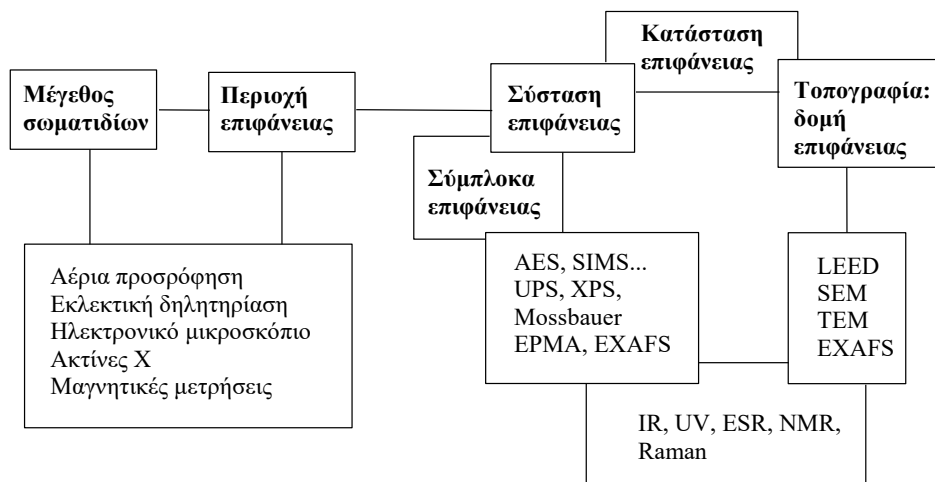
1. Να είναι διαλυτοί στους χρησιμοποιούμενους διαλύτες και θερμικά σταθεροί στις θερμοκρασίες που απαιτούνται για τις καταλυτικές αντιδράσεις

2. Να προστατεύουν ικανοποιητικά τα μεταλλικά κολλοειδή, με κατάλληλη αλληλεπίδραση με την επιφάνεια των μετάλλων καθώς και με το μέταλλο που χρησιμοποιείται ως πρόδρομο, για παράδειγμα με το σύμπλοκο ή το ιοντικό ζεύγος.

Η δραστικότητα και η εκλεκτικότητα των καταλυτών των μετάλλων που στηρίζονται σε πολυμερή επηρεάζονται από τη δράση του περιβάλλοντος του πολυμερούς. Η επιλογή του πολυηλεκτρολύτη είναι δυνατόν να ελέγξει το μέγεθος του νανοσωματιδίου και να οδηγήσει στο σχηματισμό νανοσωματιδίων μικρού μεγέθους με στενή διασπορά.

1.5 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων

Ο χαρακτηρισμός των σταθεροποιημένων νανοσωματιδίων [106] έχει σκοπό τον υπολογισμό του μεγέθους, της συνολική τους σύστασης και της σύστασης της επιφάνειάς τους. Οι σημαντικότερες μέθοδοι χαρακτηρισμού των νανοσωματιδίων είναι η μικροσκοπία εκπομπής και η μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (TEM και SEM αντίστοιχα), η φασματοσκοπία λεπτής υφής με ακτίνες X διευρυμένης περιοχής (EXAFS), η φασματοσκοπία ακτίνων X (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). Χρησιμοποιούνται επίσης 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 επαγωγικός συνδεδεμένου πλάσματος (ICP-AEF). Στο Σχ. 8 συνοψίζονται όλες οι σχετικές τεχνικές καθώς και οι πληροφορίες που μπορούν να αντληθούν από αυτές.



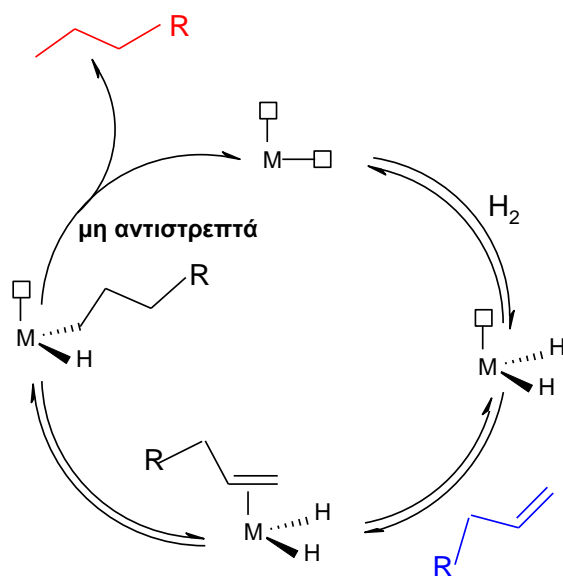
Σχήμα 5. Τεχνικές χαρακτηρισμού νανοσωματιδίων, και για ποιο μέρος των σωματιδίων χρησιμοποιούνται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : Τα νανοσωματίδια Rh(0) ως καταλύτες στην υδρογόνωση

Τα νανοσωματίδια ροδίου διαδραματίζουν έναν κρίσιμο ρόλο σε διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις, όπως στην οξειδωση του CO [107-110], την αναγωγή του NO [111-113], σε υδρογονώσεις[114-118], σε υδροφορμυλίωσεις [119-121] και ηλεκτροοξειδώσεις [122-125].

2.1 Υδρογόνωση των ακόρεστων υδρογονανθράκων

Η υδρογόνωση από καταλύτες της ομάδας του λευκοχρύσου, ακόρεστων υδρογονανθράκων έχει διερευνηθεί αναλυτικά τόσο με ομογενή όσο και με ετερογενή καταλυτικά συστήματα[126]. 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 ομογενής ενεργοποίηση, η ετερολυτική ενεργοποίηση και η οξειδωτική προσθήκη[127,128]. Η οξειδωτική προσθήκη αποτελεί και τον πλέον αποδεκτό μηχανισμό και εξηγείται σχηματικά στο Σχήμα 6.



Σχήμα 6. Μηχανισμός υδρογόνωσης μέσω οξειδωτικής προσθήκης.

Ο καταλύτης υδρογόνωσης πρέπει να διαθέτει δύο κενές θέσεις, εκ των οποίων η μία καταλαμβάνεται από το H_2 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 αλκένιο 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 [129].

Η σειρά δραστηριότητας για την υδρογόνωση των αλκενίων είναι η ακόλουθη: $Pd > Rh > Pt >> Ru$. Είναι επίσης δυνατή μια ενδομοριακή μετακίνηση του διπλού δεσμού καθώς και η cis-trans ισομερίωση [129]. Η τάση των καταλυτών να προωθούν αυτές τις αντιδράσεις ακολουθεί την εξής σειρά: $Pd > Rh > Ru > Pt = Ir$.

Νανοσωματίδια $Rh(0)$ σταθεροποιημένα από πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), πολυ (μεθυλο βινύλιο αιθέρα) (PMVE) ή πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP) με μέση διάμετρο είναι 4 nm, αποδείχθηκαν πολύ αποτελεσματικοί καταλύτες για ολεφινική και διένιο υδρογόνωση υπό ήπιες συνθήκες ($30^\circ C$, $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$) και σε διαλύτη αλκοόλη [130]. Τα τρία συστήματα κολλοειδούς διασποράς $Rh(0)$ -πολυμερές εμφανίζουν την ίδια περίπου δραστηριότητα στην υδρογόνωση των τερματικών ολεφινών, οι διαφορές παρατηρήθηκαν για τις εσωτερικές και κυκλικές ολεφίνες. Τα PVP-σταθεροποιημένα

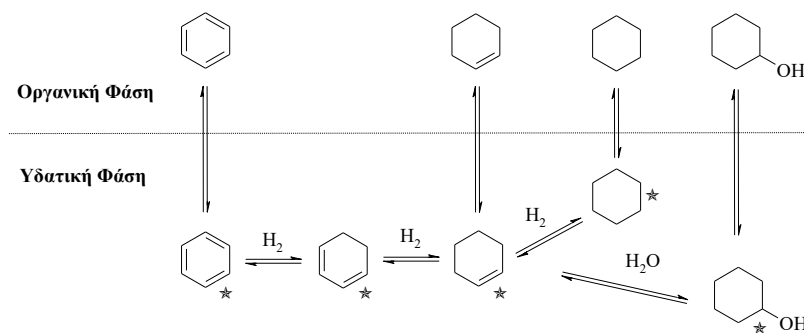
Rh(0) νανοσωματίδια βρέθηκαν πιο σταθερά και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Καταλυτική δραστηριότητα της κολλοειδούς διασποράς Rh-PVP σε υδρογονώσεις ολεφινών και διενίων [130].

Υπόστρωμα	Συχνότητα καταλυτικών κύκλων (H_2 mole/Rhg-atoms ⁻¹)*		
	Rh-PVP (MeOH/H ₂ O)	Rh-PVP (EtOH)	Rh-PVP (MeOH/NaOH)
1-εξένιο	15.8	14.5	16.9
2-εξένιο	4.1	9.5	12.8
κυκλοεξένιο	5.5	10.3	19.2
στυρένιο	1.9	2.5	3.2
κυκλοοκτένιο	0.6	1.1	1.2
1,3-κυκλοοκταδιένιο	3.7	9.8	17.5
1,5-κυκλοοκταδιένιο	2.6	3.7	3.7

*: Συνθήκες υδρογόνωσης: 30 °C, 1 bar/H₂, [Rh]=0.01 mM, [substrate]=25 mM, solvent

Τα διαλυτά νανοσωματίδια των ευγενών μετάλλων λειτουργούν ως σημεία αναφοράς στην καταλυτική υδρογόνωση μονοκυκλικών αρενίων σε ήπιες συνθήκες [131-133]. Σταθεροποιημένα νανοσωματίδια Rh(0) αποδείχθηκαν πολύ καλοί καταλύτες για την υδρογόνωση του βενζολίου [από πολυοξοανιόντα [133-135]. Τα στάδια της διφασικής καταλυτικής υδρογόνωσης που έχουν προταθεί παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.



* = Μεταλλική επιφάνεια

Σχήμα 7. Στάδια διφασικής υδρογόνωσης του βενζολίου

Από τις βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με τις αντιδράσεις υδρογόνωσης αρενίων με καταλύτες διαλυτά νανοσωματίδια προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα [131, 133]:

- Ο πλέον χρησιμοποιούμενος καταλύτης είναι το Rh(0), γεγονός που δεν προκαλεί μεγάλη έκπληξη αφού στις ετερογενείς αντιδράσεις υδρογόνωσης αρενίων το Rh θεωρείται το πιο ενεργό μέταλλο.
- Ο δεύτερος συνηθέστερος καταλύτης είναι τα νανοσωματίδια του Ru, καθώς χρησιμοποιούνται εκτενώς στην ετερογενή κατάλυση του συγκεκριμένου είδους αντιδράσεων.
- Οι κυριότερες πρόδρομες ενώσεις που οδηγούν στον σχηματισμό των νανοσωματιδίων είναι οι $[RhCl(diene)]_2$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ και $RuCl_3 \cdot 3H_2O$.
- Οι πιο διαλυτοί καταλύτες της υδρογόνωσης αρενίων περιέχουν τετραλκυλαμμωνιακά άλατα για τη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων και την αποφυγή της συσσωμάτωσής τους.
- Οι συνθήκες της αντίδρασης είναι ήπιες (θερμοκρασία δωματίου και πίεση 1 atm) και αρκετά συχνά διφασικές (υδατική/οργανική).
- Στις περισσότερες μελέτες ο χαρακτηρισμός του καταλυτικού συστήματος είναι ανεπαρκής έως και ανύπαρκτος.

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

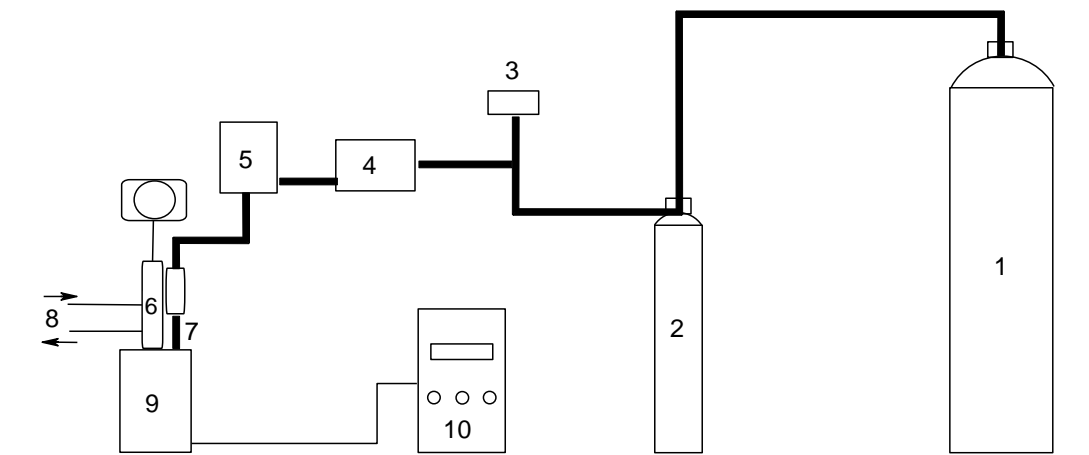
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : Όργανα.

3. Όργανα.

3.1 Αυτόκλειστο υψηλής πίεσης

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 $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Πιο συγκεκριμένα, η μονάδα που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στο Σχ. 8.



Σχήμα 8. 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.

3.2 Χαρακτηρισμός

Για το χαρακτηρισμό του καταλύτη χρησιμοποιήθηκαν οι εξής μέθοδοι που θα αναλυθούν λεπτομερέστερα στη συνέχεια: Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-VIS), φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR) και μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM).

3.2.1 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Η λήψη των φασμάτων NMR της οργανικής φάσης των διαλυμάτων που προέκυψαν μετά τις αντιδράσεις υδρογόνωσης και υδροφορμυλίωσης έγινε με φασματόμετρο Varian 300 MHz. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε CDCl_3 ενώ η ταυτοποίηση των προϊόντων έγινε με τη λήψη φασμάτων των καθαρών ουσιών.

3.2.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

Τα φάσματα IR ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο FT-IR Affinity-1, Shimadzu. Χρησιμοποιήθηκαν δισκία από KBr, ύστερα από εφαρμογή πίεσης 10 τόνων.

3.2.3 Μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM)

Για το χαρακτηρισμό του καταλύτη με τις μεθόδους SEM και TEM χρησιμοποιήθηκαν μικροσκόπια JEOLJSM-5 600 με ανιχνευτή διασποράς ενέργειας με ακτίνες-X. Για τη μικροσκοπική ανάλυση το διάλυμα μετά την αναγωγή ξηράνθηκε και το μαύρο στερεό υπόλειμμα τοποθετήθηκε σε χάλκινο πλέγμα με επικάλυψη αποτελούμενη από υμένα άνθρακα.

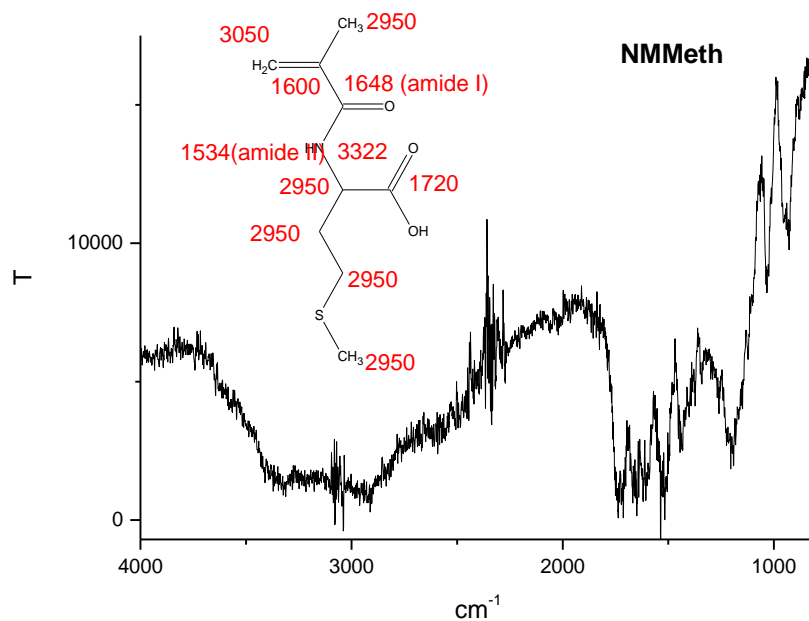
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : Σύνθεση και χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίωνRh(0).

Το $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ χρησιμοποιήθηκε ως πηγή των νανοσωματιδίων Rh(0) και ο πολυηλεκτρολύτης πολύ-N-μεθακρυλοϋλο-L-μεθειονίνη (PNMMeth) ως φορέας σταθεροποίησής τους σε υδατικά διαλύματα. Η παρασκευή του πολυμερούς έγινε με βάση την πορεία που περιγράφεται στην ενώ στη συνέχεια περιγράφεται και η σύνθεση των νανοσωματιδίων. Για τους διάφορους χαρακτηρισμούς χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές NMR, IR, SEM.

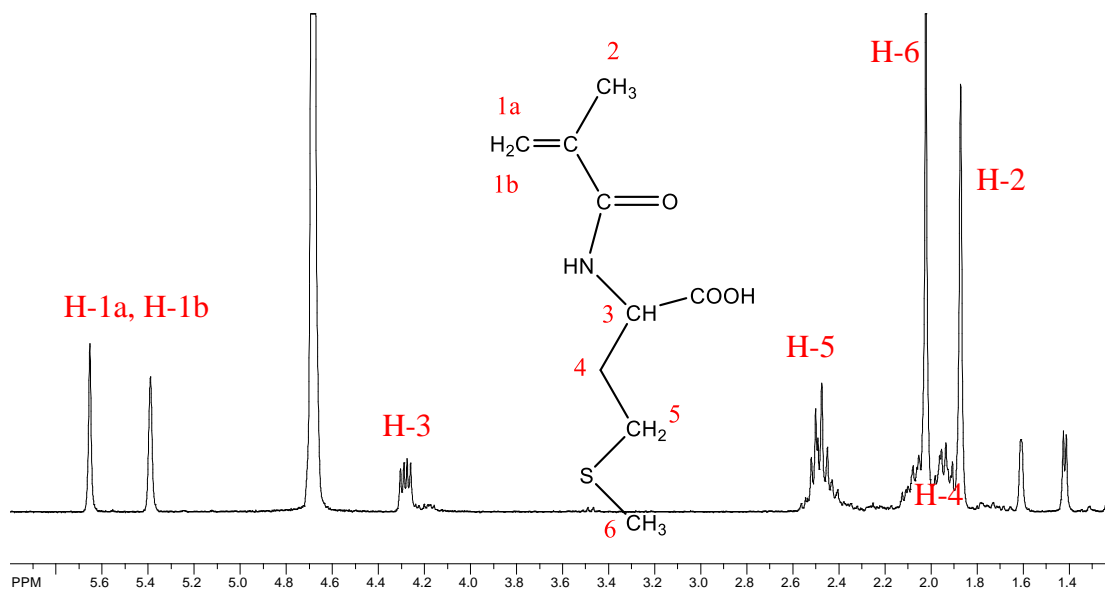
4.1 Σύνθεση των NMMeth και PNMMeth.

4.1.1 Σύνθεση του μονομερούς N-μεθακρυλοϋλο-L-μεθειονίνη (NMMeth).

7,5 g L-μεθειονίνης (0,05mol) διαλύονται σε 25 mL διαλύματος NaOH 2M και το διάλυμα ψύχεται στους 2 °C. Ακολουθεί ταυτόχρονη προσθήκη στάγδην και υπό ισχυρή μηχανική ανάδευση 5,4 mL (0,05mol) χλωριδίου του μεθακρυλικού οξέος (97%) και 25ml υδατικού διαλύματος NaOH (0.1 mol). Η προσθήκη διαρκεί μία ώρα και η αντίδραση συνεχίζεται για ακόμη μια ώρα. Μετά το πέρας της αντίδρασης το pH ρυθμίζεται με HCl 5 M στο ~1.5, οπότε παρατηρήθηκε σχηματισμός κολλώδους ιζήματος διαλυτού σε οξικό αιθυλεστέρα. Ακολουθεί εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα (πέντε κλάσματα των 50 mL, συνολικά 250 ml) και ξήρανση της οργανικής στοιβάδας με Na_2SO_4 για 24 ώρες. Το μονομερές καταβυθίζεται με συμπύκνωση και η ταυτοποίηση του προϊόντος γίνεται με IR (Σχήμα 9) και $^1\text{H-NMR}$ (Σχήμα 10). Η απόδοση της αντίδρασης βρέθηκε 66 % (7,11 g). Το NMMeth διαλύεται σε αιθανόλη, μεθανόλη, THF, DMSO, πολύ λίγο στο διοξάνιο και αδιάλυτο στο νερό.



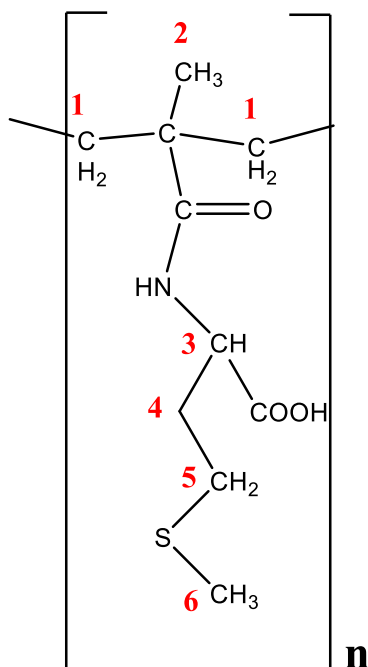
Σχήμα 9. Φάσματα IR του μονομερούς NMMeth, σε KBr, στην περιοχή 4000-200 cm^{-1} . Στο ένθετο σχήμα η απόδοση των απορροφήσεων.



Σχήμα 10. ^1H NMR φάσμα του μονομερούς NMMeth, σε D_2O . Στο ένθετο σχήμα η απόδοση των κορυφών.

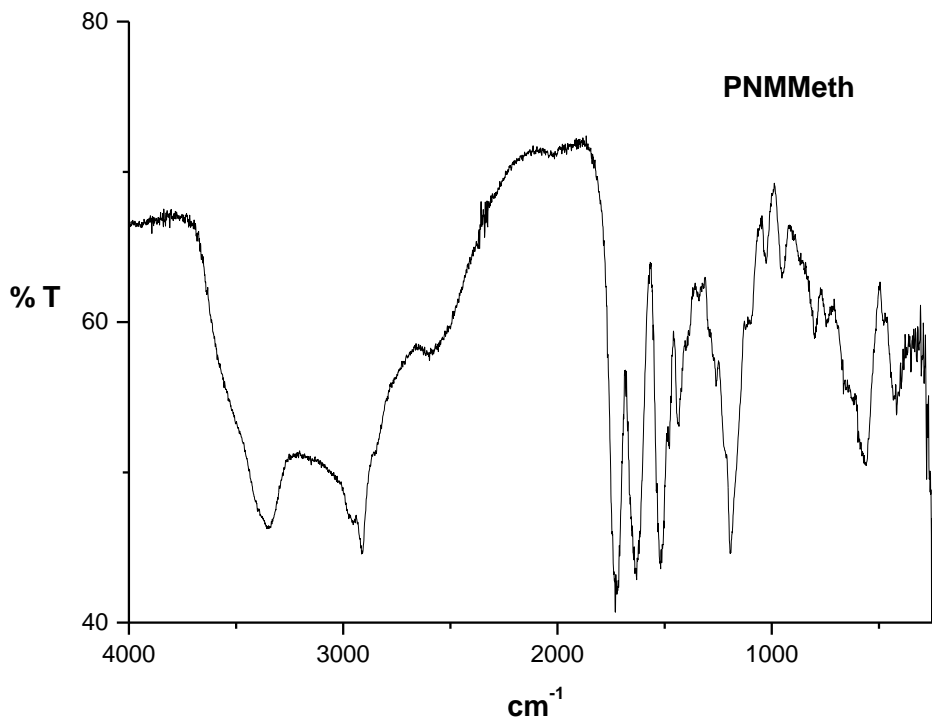
4.1.2 Σύνθεση του πολυμερούς Πολύ-N-μεθακρυλοϋλ-L-μεθειονίνη (PNMMeth).

4g μονομερούς διαλύονται σε 25 mL DMSO (το αντιδραστήριο είναι καθαρό από ρίζες καθώς έχει περάσει από στήλη αλουμίνας) και προστίθενται 25 mg AIBN (άζωτο-2-2-δίζ-ισοβουτυρονιτρίλιο), ως απαρχιντής. Ακολουθούν 3 απαιρώσεις και η αντίδραση γίνεται υπό σταθερή ανάδευση και θερμοκρασία 65 °C για 8 ώρες. Το λευκό ίζημα που καταβυθίζεται παραλαμβάνεται με διήθηση, εκπλένεται με τον διαλύτη και νερό και τοποθετείται σε ημιπερατή μεμβράνη (Servaniskinganalysis tubing 20/32) από την οποία απομακρύνονται μικρού μοριακού βάρους μόρια (μοριακό βάρος <8.000-10.000). Ο διαλύτης απομακρύνεται με λυοφιλίωση και το προϊόν ταυτοποιείται με IR (Σχήμα..) και ¹H-NMR (Σχήμα 11). Η απόδοση της αντίδρασης βρέθηκε 75 %. Το PNMMeth διαλύεται σε αιθανόλη, μεθανόλη, THF, DMSO, πολύ λίγο στο διοξάνιο. Επειδή με την μη ιοντισμένη μορφή του ο πολυηλεκτρολύτης δεν είναι απευθείας διαλυτός στο νερό, για την παρασκευή των διαλυμάτων του ακολουθείται η εξής διαδικασία: Διαλύεται πρώτα σε διάλυμα NaOH και κατόπιν κατεργάζεται με ιοντοανταλλακτική ρητίνη (Amberlite IR 120 σε όξινη μορφή). Με τον τρόπο αυτόν παρασκευάζονται υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης μέχρι 3,2 10⁻³ M.



Σχήμα 11. Δομική μονάδα του πολυηλεκτρολύτη πολύ-N-μεθακρυλόλο-L-μεθειονίνη.

Στα Σχήματα 12 και 13 που ακολουθούν παρουσιάζονται το φάσμα IR του PNMMeth δισκίων KBr και το $^1\text{H-NMR}$ σε διαλύτη D_2O .



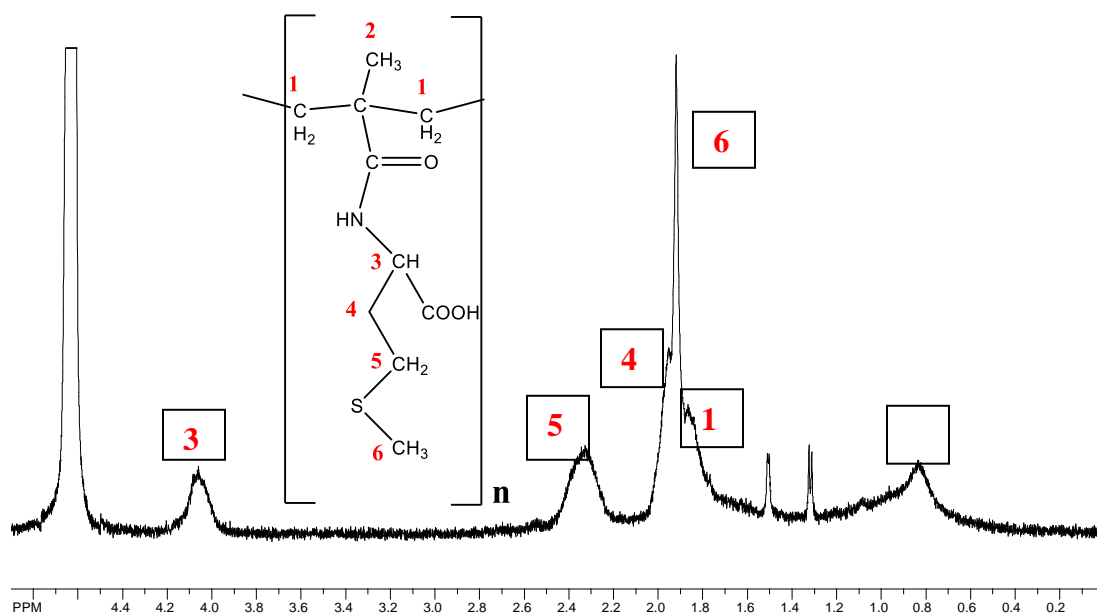
Σχήμα 12. Φάσματα IR του πολυμερούς PNMMeth, σε KBr, στην περιοχή $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$.

Στον Πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κυριότερες απορροφήσεις του IR φάσματος.

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικές απορροφήσεις του PNMMeth στο IR.

	-COOH	-NHCO-
PNMMeth	1732 cm^{-1} (stC=O).	1641 cm^{-1} (stC=OamideI), 1516 cm^{-1} (δ NH και N-C=OamideII)
	-NH- 3352 cm^{-1} (stN-H, δευτεροταγής)	C-H $2957\text{-}2914\text{ cm}^{-1}$ (stC-H, αλιφατικά).

Το $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του PNMMeth σε D_2O καθώς και απόδοση των κορυφών παρουσιάζονται στο Σχήμα.



Σχήμα 13. $^1\text{HNMR}$ φάσμα του πολυμερούς PNMMeth, σε D_2O .

4.1.3 Σύνθεση νανοσωματιδίων του Rh στηριγμένα σε πολυηλεκτρολύτη

Τα σύμπλοκα του Rh(III) με τον πολυηλεκτρολύτη χαρακτηρίζονται ως πρόδρομοι καταλύτες και παρασκευάζονται ως εξής. 0.0065 g ($2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) διαλύονται σε υδατικό διάλυμα του πολυηλεκτρολύτη PNMMeth κατάλληλης συγκέντρωσης ώστε να προκύψουν διαλύματα τελικού όγκου 50 ml σε διάφορες αναλογίες $R = \text{πολυμερές} / \text{Rh(III)}$, και $[\text{Rh(III)}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Το pH ρυθμίζεται σε τιμή κοντά στο 8 με μικρή ποσότητα NaOH και το διάλυμα αφήνεται για σταθεροποίηση για περισσότερο από 12 h (το τελικό pH είναι 6,1-7,5 ανάλογα με το λόγο R) και μεταφέρεται στο αυτόκλειστο υψηλών πιέσεων. Στη συνέχεια το αυτόκλειστο θερμαίνεται στους 50°C και ρυθμίζεται η πίεση H_2 στα 7 bar. Οι συνθήκες της αντίδρασης παραμένουν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, η οποία ξεκινά με την έναρξη της ανάδευσης. Μετά το τέλος της αντίδρασης, το αυτόκλειστο επανέρχεται σε θερμοκρασία δωματίου, εκτονώνεται το υδρογόνο και το μίγμα της αντίδρασης απομακρύνεται για περαιτέρω επεξεργασία.

4.2 Χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων Rh(0).

4.2.1 Μεταβολής του pH και του χρώματος των διαλυμάτων κατά τη πορεία της υδρογόνωσης

Οι πρώτες ενδείξεις σχηματισμού νανοσωματιδίων Rh(0) είναι η μεταβολή του χρώματος του διαλύματος PNMMeth-Rh(III), από πορτοκαλί που ήταν αρχικά σε σκούρο γκρι μετά την κατεργασία με H₂ καθώς και η παρατηρούμενη πτώση του pH του διαλύματος (από αρχικό pH≈6,5 σε τελικό pH≈4).

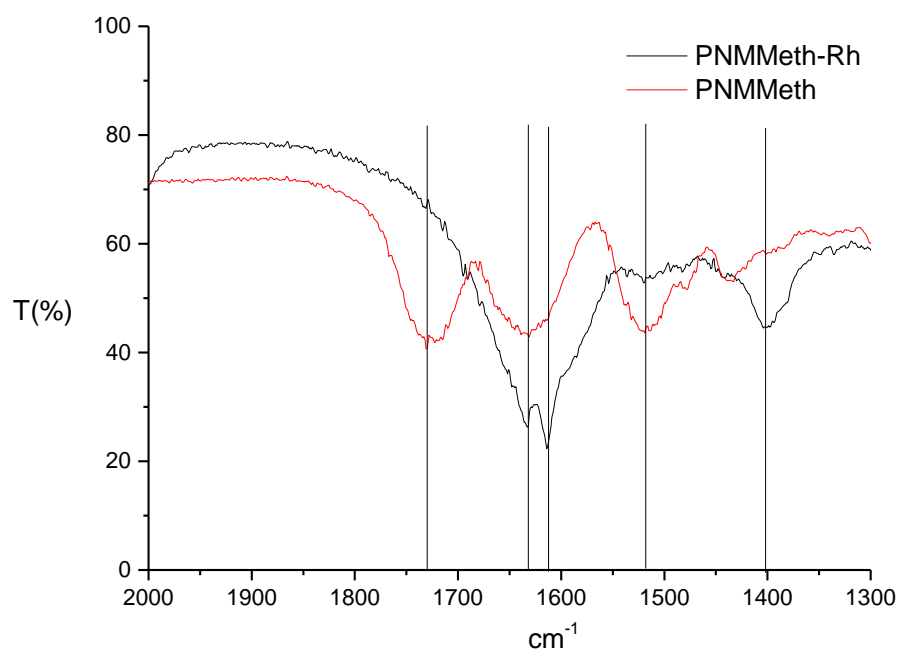
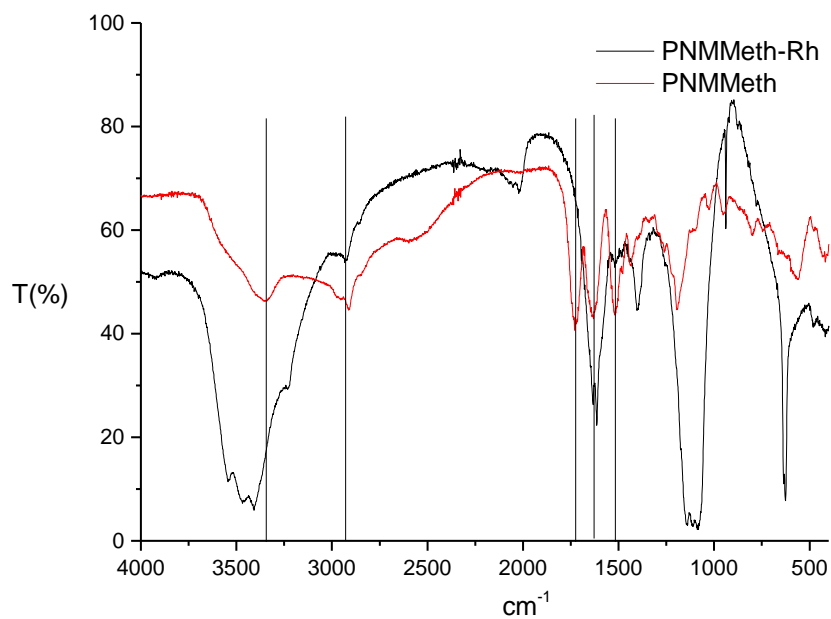
Η πτώση στην τιμή του pH μπορεί να εξηγηθεί θεωρώντας πως ο σχηματισμός νανοσωματιδίων Rh(0) ακολουθεί την αντίδραση:



Γενικά η πτώση στη τιμή του pH και η μεταβολή στο χρώμα των διαλυμάτων μπορούν να βεβαιώσουν το σχηματισμό νανοσωματιδίων Rh(0) [137, 138].

4.2.2 Φάσματα υπερύθρου IR

Για τη λήψη φασμάτων IR ο καταλύτης παρελήφθη σε στερεή κατάσταση με εξάτμιση του διαλύτη, διαδοχικές εκπλύσεις με καθαρό νερό και ξήρανση. Στο παρακάτω Σχήμα 14 δίδονται τα σχετικά φάσματα IR, δισκίων KBR, του συστήματος PNMMeth-Rh, και προς σύγκριση του πολυηλεκτρολύτη PNMMeth, για τις περιοχές 4.000-200 και 2.000 –1.500 cm⁻¹.



Σχήμα 14. Φάσματα IR του συστήματος PNMMeth-Rh και PNMMeth.

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των συστημάτων PNMMeth και PNMMeth-Rh.

Πίνακας 4. Χαρακτηριστικές απορροφήσεις των συστημάτων στο IR.

	-NH-	C-H	-COOH	-COOH	-NHCO-
PNMMeth	3352 cm ⁻¹ (stN-H, δευτεροταγής)	2957-2914 cm ⁻¹ (stC-H, αλιφατικά).	1732 cm ⁻¹ (stC=O).	-	1634cm ⁻¹ (stC =OamideI), 1516 cm ⁻¹ (δ NH και N- C=OamideII)
PNMMeth-Rh		2957-2914 cm ⁻¹ (stC-H, αλιφατικά).	-	1612 cm ⁻¹ 1405 cm ⁻¹	1633cm ⁻¹ (stC =OamideI), 1515cm ⁻¹ (δ NH και N- C=OamideII)

Από τη μελέτη των IRφασμάτων και των αποδόσεων των απορροφήσεων διαπιστώνονται τα εξής:

α) Από τα φάσματα των καταλυτών σε στερεή κατάσταση επιβεβαιώνεται η συμμετοχής του πολυμερούς στη σταθεροποίηση των σωματιδίων Rh(0).

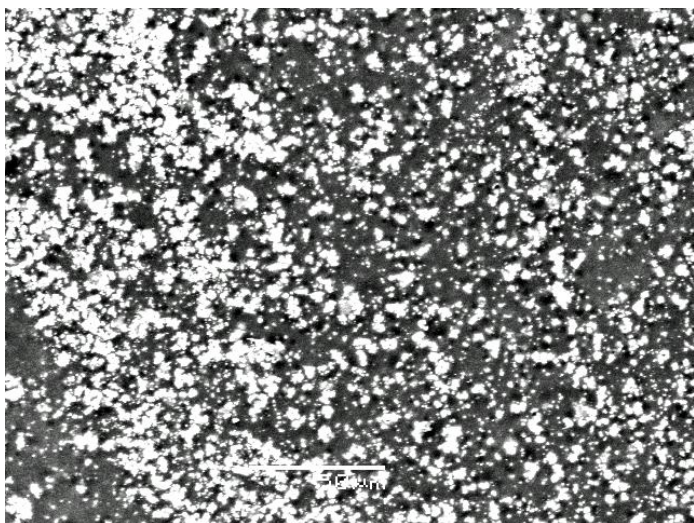
β) Συγκρίνοντας τα φάσματα των συστημάτων PNMMeth και PNMMeth-Rh, φαίνεται πως οι απορροφήσεις που οφείλονται στην αμιδομάδα παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες. Συμπεραίνεται ότι οι αμιδομάδες του πολυηλεκτρολύτη δεν πρέπει να συμμετέχουν στην σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων.

γ) Στο σύστημα PNMMeth εμφανίζεται η καρβοξυλομάδα με την μη ιοντισμένη μορφή(-COOH, 1732 cm⁻¹, (st C=O)). Αντίθετα στο σύστημα PNMMeth-Rh εμφανίζεται η ιοντισμένη μορφή της (-COO⁻, 1615 και 1405 cm⁻¹ η ασύμμετρη και συμμετρική δόνηση τάσης αντίστοιχα. Σε ανάλογα συστήματα [137-144]όπου μεταλλικά νανοσωματίδια (Au, Ag, Fe, Cu, Pt) σταθεροποιούνται με καρβοξυλικά οξέα (όπως π.χ. επτανικό οξύ, οκτανικό οξύ, δεκανικό οξύ, παλμιτικό και στεατικό οξύ κ.ά.), πολυακρυλικό οξύ (PAA), πολυβυνιλοπυριδίνη (PVA), δενδρομερή πολυαμιδοαμίνες, βρέθηκε ότι όταν η

καρβοξυλομάδα συνδέεται με την επιφάνεια των μεταλλικών νανοσωματιδίων με την ιοντισμένη μορφή, τότε οι δονήσεις τάσεως της καρβοξυλομάδας εμφανίζονται η μεν ασύμμετρη δόνηση στα $1550\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ και η συμμετρική δόνηση στα 1440 cm^{-1} . Μάλιστα όταν εμφανίζεται μόνο η συμμετρική δόνηση τάσεως τότε τα δύο οξυγόνα της καρβοξυλομάδας είναι συμμετρικά συνδεδεμένα με την επιφάνεια του μεταλλικού σωματιδίου, αντίθετα η εμφάνιση τόσο της συμμετρικής όσο και της ασύμμετρης δόνησης σημαίνει ότι ένα μέρος των καρβοξυλίων συνδέονται υπό γωνία με την επιφάνεια του σωματιδίου[142].

4.2.2 Μελέτη με σαρωτική ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM).

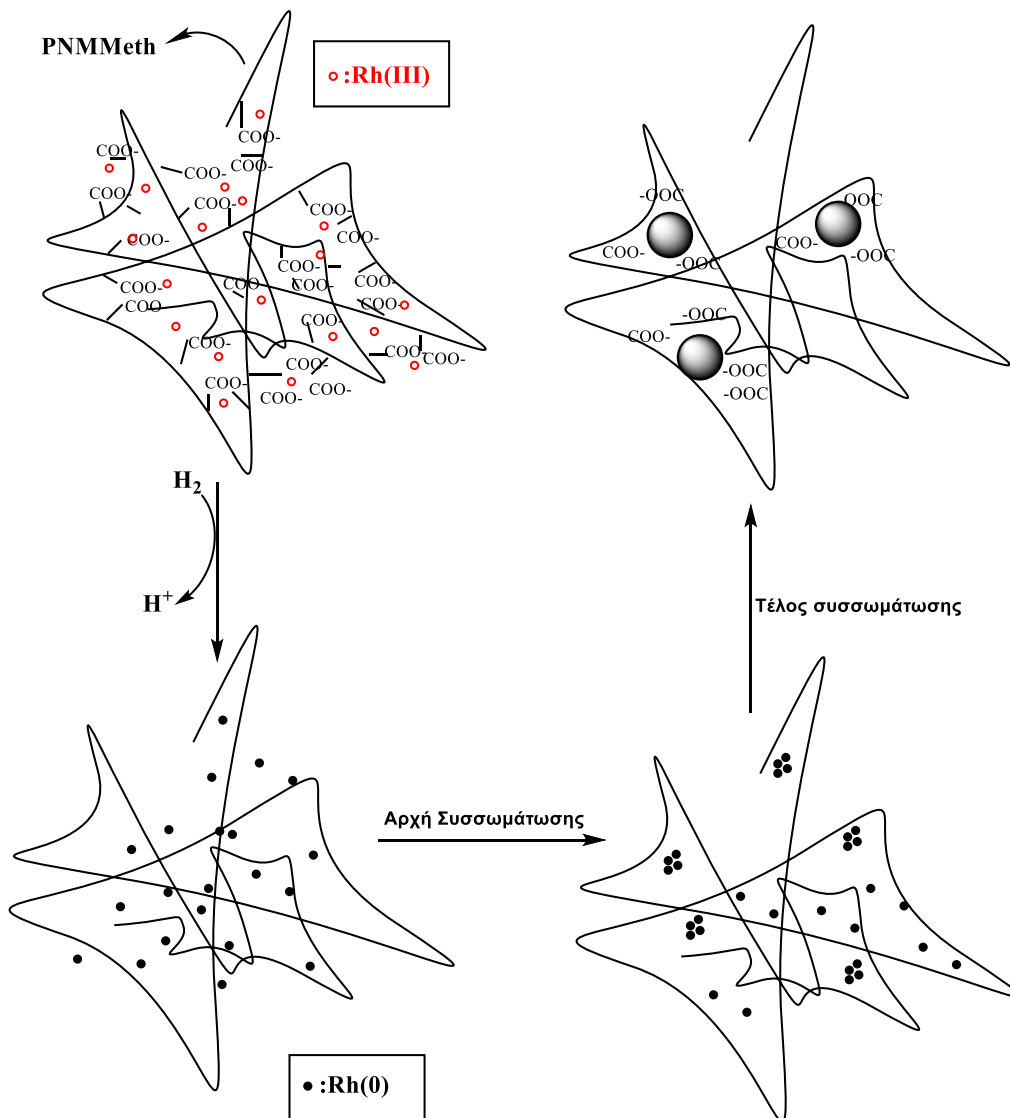
Για τη λήψη φωτογραφιών SEM ο καταλύτης παρελήφθη σε στερεή μορφή. Αυτό γίνεται με εξάτμιση του διαλύτη (νερό) και παραλαβή του στερεού υπολείμματος. Ακολούθησε προσθήκη νερού και το αδιάλυτο στερεό διαχωρίζεται με φυγοκέντριση (10 min 5.000 στροφές/ λεπτό). Το υπερκείμενο διαυγές υγρό αποχύνεται και ακολουθούν διαδοχικές εκπλύσεις με νερό, φυγοκεντρήσεις και αποχύσεις ώστε να απομακρυνθούν ιόντα όπως Na^+ , Cl^- , και K^+ . Το τελικό ίζημα ξηραίνεται υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου για ~24 ώρες. Οι φωτογραφίες που λήφθηκαν για τα συστήματα λευκόχρυσου δίδονται στο Σχήμα 15.



Elmt	Element	Atomic %	Atomic %
		%	%
O		25.21	72.03
Na		4.54	9.02
Si		0.14	0.22
S		0.03*	0.04* * = <2 Sigma
Cl		0.54	0.70
Rh		40.49	17.99
Total		70.94	100.00

Σχήμα 15. Φωτογραφία SEM του συστήματος PNMMeth – Rh(0)

Σε όλες τις φωτογραφίες SEM από το στερεό που λαμβάνεται παρατηρούνται τρεις διαφορετικές περιοχές. Η λευκή, η γκρι και η μαύρη. Σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση, η λευκή περιοχή απεικονίζει τα σωματίδια του Rh(0), η γκρι το NaCl που σχηματίζεται και η μαύρη τον πολυηλεκτρολύτη. Είναι προφανές ότι τα νανοσωματίδια του ροδίου είναι ιδιαίτερα διασκορπισμένα πάνω στον πολυηλεκτρολύτη και δεν σχηματίζουν συσσωματώματα (Σχήμα 16).

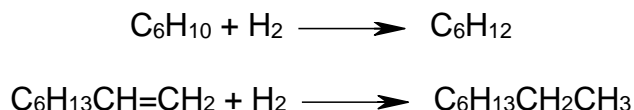


Σχήμα 16. Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού και της σταθεροποίησης των νανοσωματιδίων PNMMeth – Rh(0)

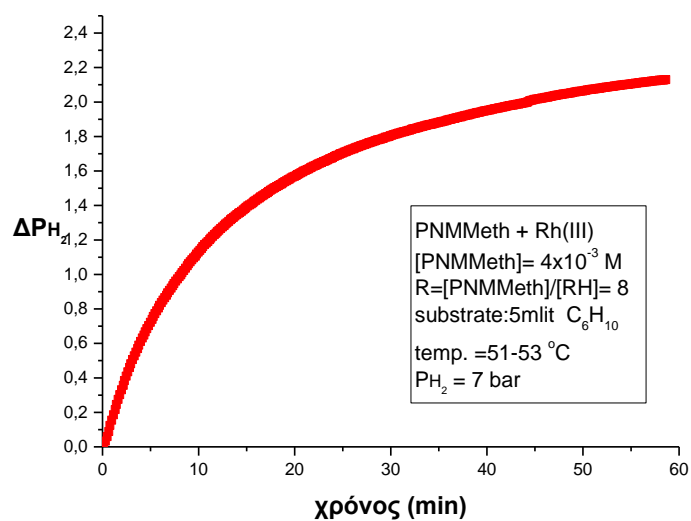
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5° : Μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας των νανοσωματιδίων Rh(0) σε υδρογονώσεις ακόρεστων υδρογονανθράκων.

5.1 Καταλυτικές υδρογονώσεις ακόρεστων υδρογονανθράκων

Η καταλυτική δραστηριότητα των νανοσωματιδίων Rh(0) σταθεροποιημένων από τον πολυηλεκτρολύτη PNMMeth εξετάστηκε σε καταλυτικές υδρογονώσεις ακόρεστων υδρογονανθράκων. Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε διφασικό σύστημα όπου στην υδατική φάση εντοπίζεται ο πρόδρομος καταλύτης (σύμπλοκα Rh(III) με τον πολυηλεκτρολύτη PNMMeth) και στην οργανική φάση το οργανικό υπόστρωμα. Ο όγκος της υδατικής φάσης είναι 50 ml, η [Rh(III)] = 10^{-3} M και η [πολυμερούς] = 3 ή $8 \cdot 10^{-3}$ M. Η ποσότητα των υποστρωμάτων είναι 5 ml. Η πίεση του υδρογόνου διατηρείται σταθερή και ίση με 7 bar και η θερμοκρασία $50 \pm 1^\circ\text{C}$. Η πορεία της αντίδρασης καταγράφεται μέσω της κατανάλωσης υδρογόνου. Στη συνέχεια απομακρύνεται η υδατική φάση και με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ προσδιορίζονται ποιοτικά και ποσοτικά τα προϊόντα της αντίδρασης. Αναλυτικότερα, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα συμπεριλαμβανομένου και του κυκλοεξενίου είναι οι εξής:



Στα Σχήματα 16-18 και στον Πίνακα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μελέτες υδρογόνωσης για καθένα από τα υποστρώματα που εξετάστηκαν.



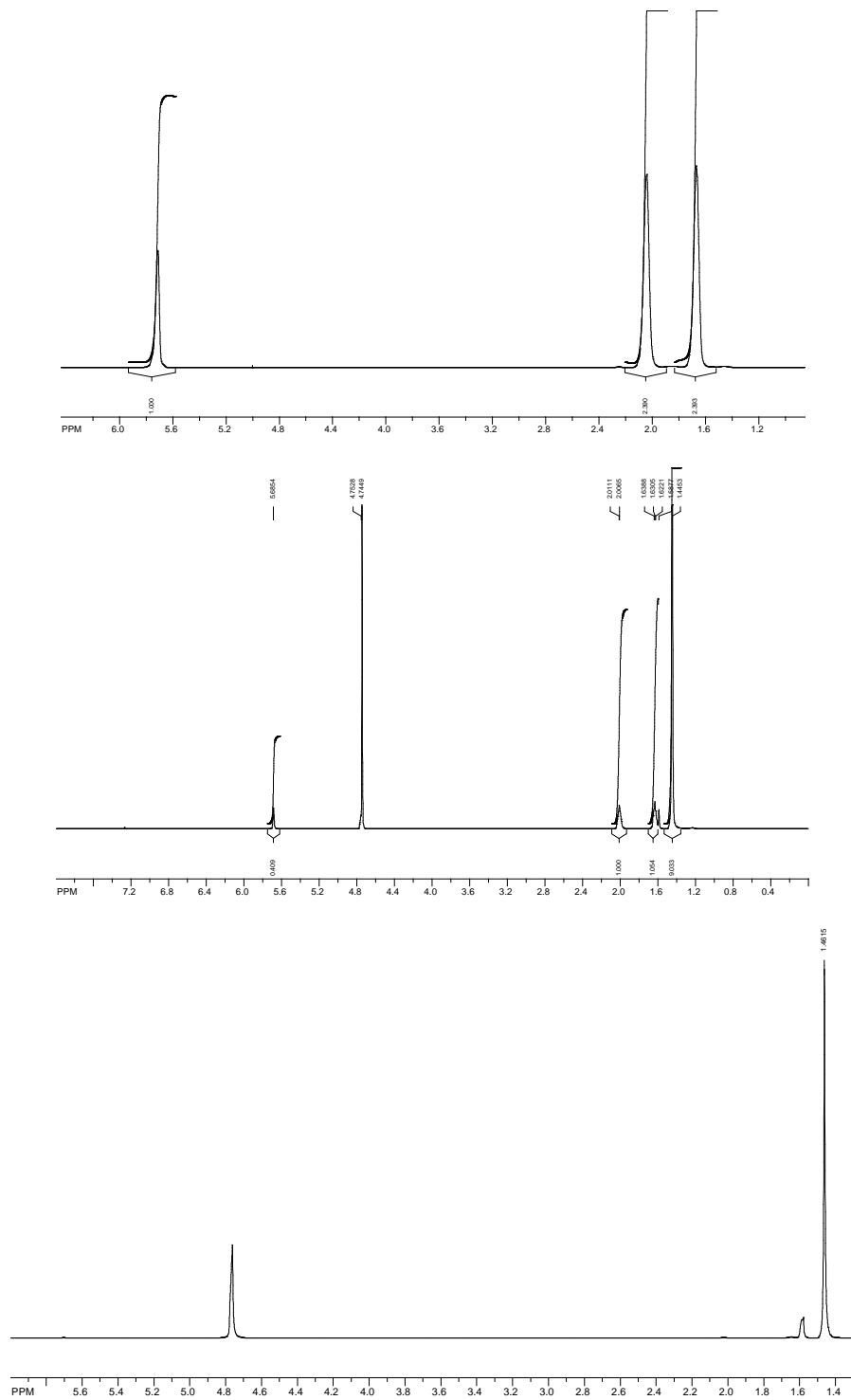
Σχήμα 17. Κατανάλωση υδρογόνου συναρτήσει του χρόνου για την υδρογόνωση του κυκλοεξενίου.

Πίνακας 5. Αποτελέσματα υδρογόνωσης του κυκλοεξενίου από το καταλυτικό σύστημα PNMMeth-Rh(0).

Καταλυτικό σύστημα	Απόδοση (%)	TO.N.	TO.F. (TON./h)
PNMMeth-Rh(0)	93	1554	1184

TO.N = (mol H₂)/mol Rh(0), TO.F. = (mol H₂)/mol Rh(0)/h, mol Rh(0) = mol Rh(III)

Είναι φανερό, από το Σχήμα 16 και τον Πίνακα 5, ότι το σύστημα PNMMeth-Rh(0) είναι δραστικός καταλύτης για την υδρογόνωση του κυκλοεξενίου. Η υδρογόνωση οδηγεί σε ένα μόνο προϊόν το κυκλοεξάνιο, όπως φαίνεται και από την μελέτη της οργανικής φάσης με φασματοσκοπία ¹H-NMR (Σχήμα 17)

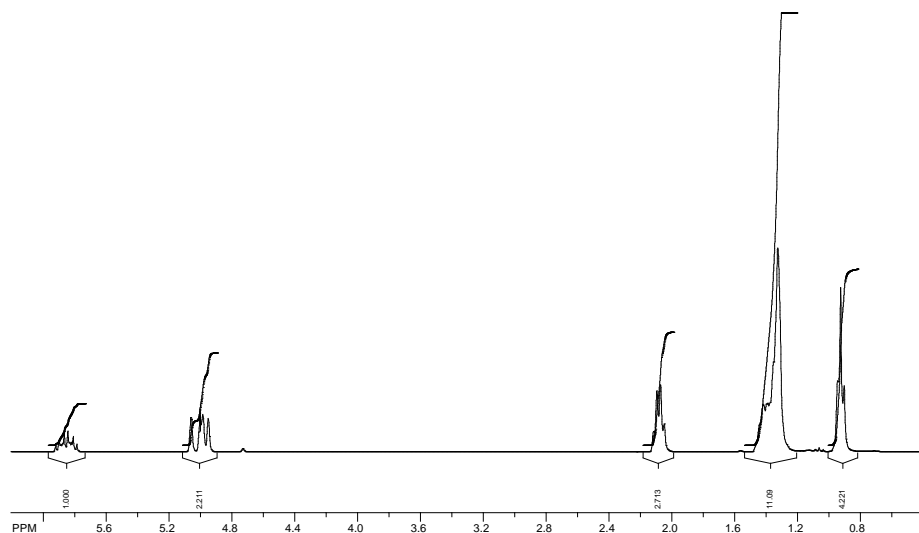


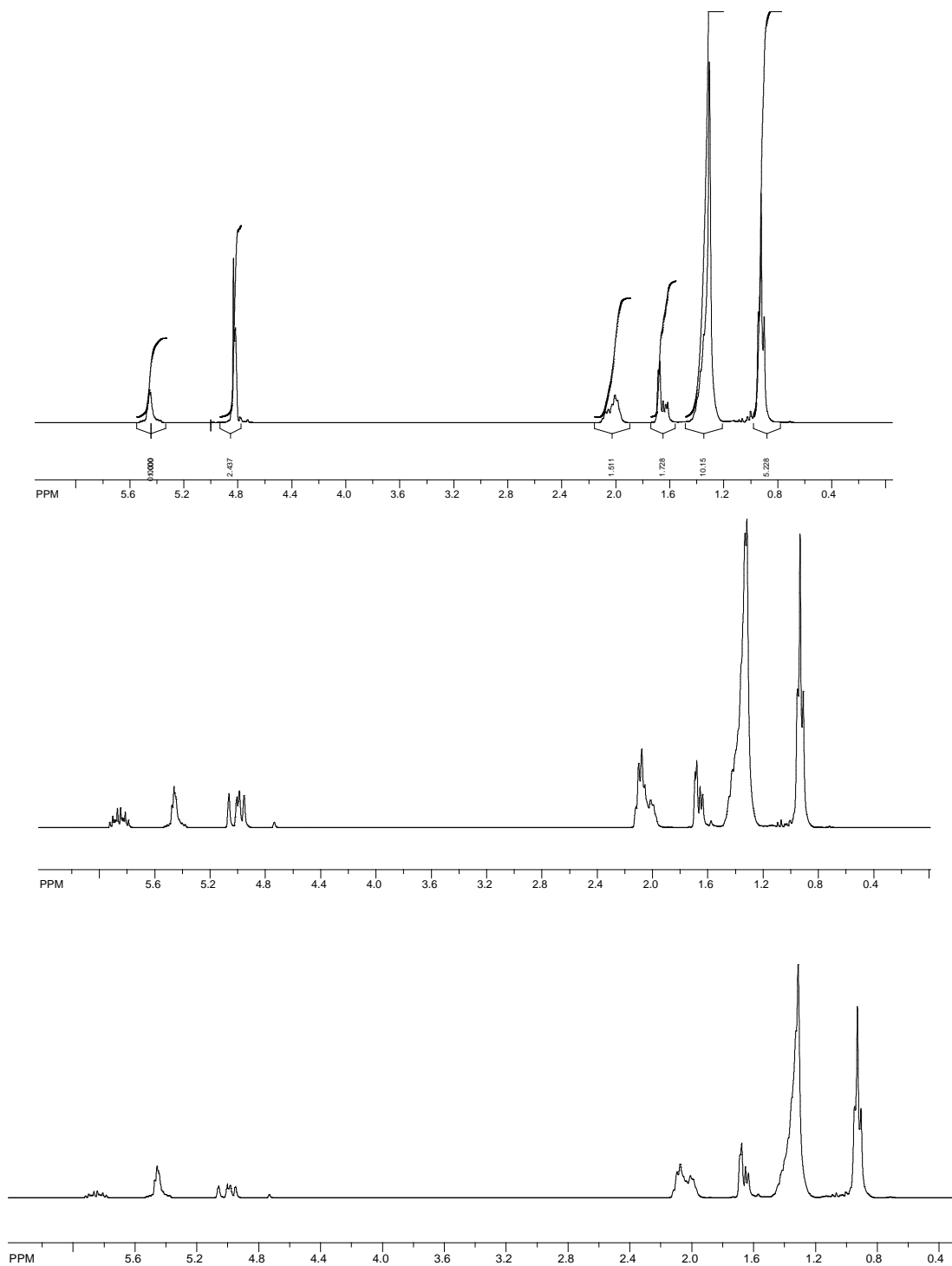
Σχήμα 18. $^1\text{H-NMR}$ φάσματα της οργανικής φάσης, σε διάφορες χρονικές στιγμές. Διαλύτης CDCl_3 .

Όμοια εξετάστηκε και η καταλυτική υδρογόνωση του 1-οκτενίου. Σε αντίθεση με το κυκλοεξάνιο, το 1-οκτένιο, ως υπόστρωμα, κατά την πορεία της υδρογόνωσης εκτός από οκτάνιο είναι δυνατόν να ισομεριωθεί μετατοπίζοντας τον διπλό δεσμό. Αναμένονται λοιπόν τα παρακάτω προϊόντα:



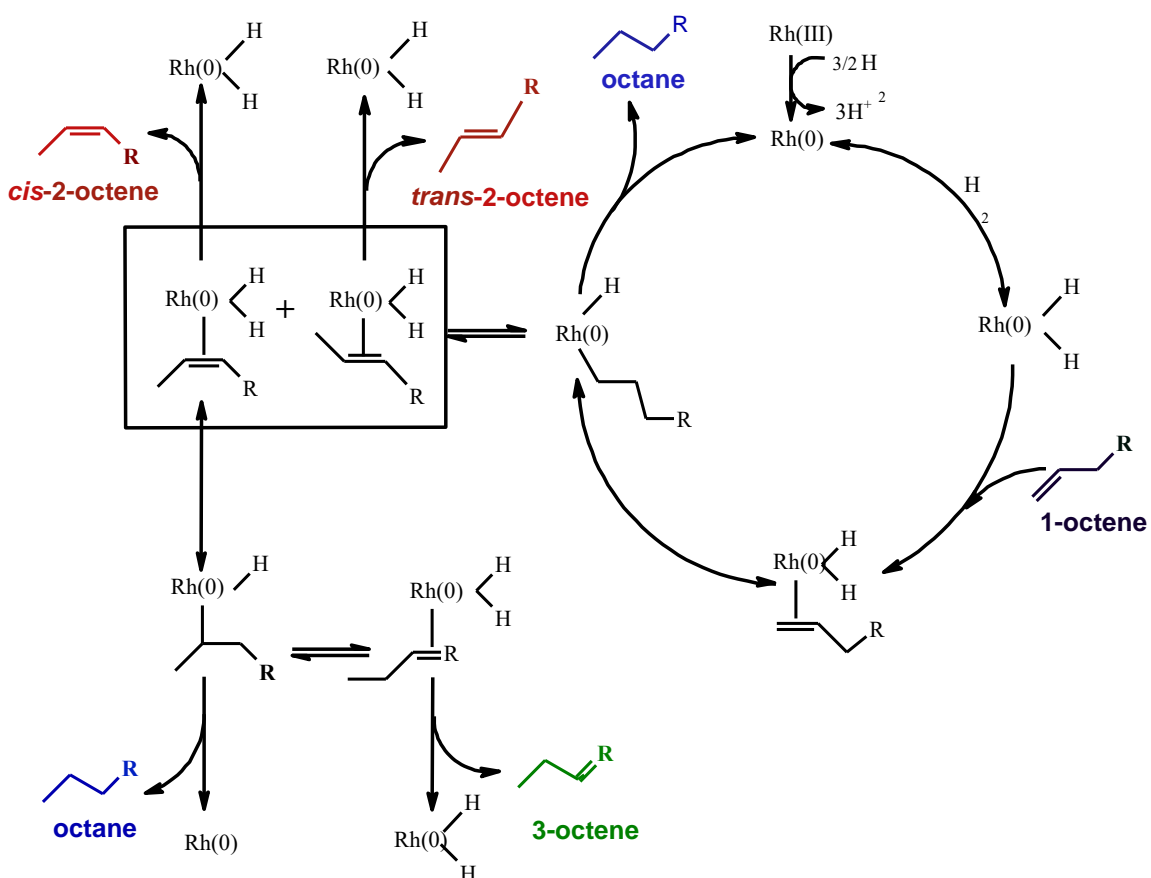
Για το λόγο αυτό διερευνήθηκε η αντίδραση ισομερίωσής του. Μελετήθηκε η παράπλευρη αντίδραση της ισομερίωσης του διπλού δεσμού του 1-οκτενίου. Κατά την πορεία της αντίδρασης λήφθηκαν δείγματα από την οργανική φάση για διάφορα χρονικά διαστήματα. Τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ σε διάφορα χρονικά διαστήματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 18, από τα οποία προκύπτει η παρουσία των παραπάνω ενώσεων (1) έως (4)





Σχήμα 19. $^1\text{H-NMR}$ φάσματα της οργανικής φάσης, σε διάφορες χρονικές στιγμές της υδρογονώσης του οκτενίου-1. Διαλύτης CDCl_3 .

Εκτός λοιπόν από την υδρογόνωση του διπλού δεσμού, παρατηρείται και η ισομερίωση ως παράπλευρη αντίδραση. Από τα εσωτερικά οκτένια σχηματίζονται τα *cis* και *trans* 2-οκτένιο και το 3-οκτένιο, ενώ δεν εμφανίζεται καθόλου 4-οκτένιο. Τα προϊόντα που προκύπτουν από την ισομερίωση του διπλού δεσμού υδρογονώνονται προς οκτάνιο πιο αργά λόγω αυξημένης στερεοχημικής παρεμπόδισης, ενώ το *trans* ισομερές του 2-οκτενίου επικρατεί σε σχέση με το *cis* καθώς είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερό [146]. Όλες οι παραπάνω παρατηρήσεις οδηγούν στην παραδοχή του μηχανισμού (Σχήμα 19), όπου φαίνεται ο κυρίως καταλυτικός κύκλος (υδρογόνωση σε οκτάνιο) και όλες οι παράπλευρες αντιδράσεις ισομερίωσης του διπλού δεσμού και υδρογόνωσης σε οκτάνιο.



Σχήμα 20. Προτεινόμενος μηχανισμός υδρογόνωσης και ισομερίωσης του 1-οκτενίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6° : Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία έγινε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων ροδίου που βρίσκονται σε λεπτή διασπορά, σε υδατικό περιβάλλον, προστατευμένα από τον πολυηλεκτρολύτη φορέα του αμινοξέως L-μεθειονίνη (PNMMeth). Το σύστημα PNMMeth-Rh(0) χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης υδρογόνωσης κυκλοεξενίου και οκτενίου-1. Από διάφορες τεχνικές και πειράματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Τα σύμπλοκα του Rh(III) με τον πολυηλεκτρολύτη PNMMeth είναι πρόδρομος καταλύτης.
- Από τη μελέτη της μεταβολής του pH κατά την κατεργασία με αέριο διυδρογόνο διαπιστώνεται αναγωγή του Rh(III).
- Από τη μελέτη με IR και SEM φασματοσκοπία προέκυψε ότι ο πολυηλεκτρολύτης PNMMeth σταθεροποιεί τα νανοσωματίδια με ηλεκτροστατική σταθεροποίηση συνδεδεμένα με την επιφάνεια των σωματιδίων μέσω των ιοντισμένων καρβοξυλομάδων που περιέχουν. Τελικά τα νανοσωματίδια λόγω του μεγάλου φορτίου του πολυμερούς δεν καταβυθίζονται.
- Οι μελέτες συνεχούς επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη σε αντιδράσεις υδρογόνωσης έδειξαν ότι ο καταλύτης παραμένει σταθερά συνδεδεμένος με τα πολυμερή και δε συσσωματώνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μη μειώνεται η ενεργότητά του.

Το σύστημα PNMMeth-Rh(0) αποδείχτηκε ότι είναι δραστικός καταλύτης για την υδρογόνωση κυκλοεξενίου, εμφανίζοντας $TON=1550$ και $TOF=1184$ (h^{-1}). Για τον εύκολο διαχωρισμό των προϊόντων της αντίδρασης το καταλυτικό σύστημα ήταν διφασικό, όπου στην υδατική φάση περιέχεται ο καταλύτης και η οργανική είναι το υπόστρωμα.

Κατά την υδρογόνωση του 1-οκτενίου παρατηρήθηκε συγχρόνως και η αντίδραση ισομερίωσης του απ'όπου προκύπτουν τα ισομερή, 2-οκτένιο και 3-οκτένιο, αν και το τελευταίο εμφανίζεται σε μικρή αναλογία.

Βιβλιογραφία

1. C. Henry, *Size Effects on Structure and Morphology of Free or Supported Nanoparticles*, in *Nanomaterials and Nanochemistry*. Eds C. Brechignac, P. Houdy, M. Lahmani. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007. Part I, Chapt. 1.
2. Linlin Xu, , Danye Liu, Dong Chen, Hui Liu, Jun Yang. *Size and shape controlled synthesis of rhodium nanoparticles*. *Heliyon* 2019. **5**, Article No e 01165. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.
3. Niu, G. Xu, *Crystallographic control of noble metal nanocrystals*, *Nano Today*, 2011. **6**: p. 265-285.
4. J.W. Hong, S.U. Lee, Y.W. Lee, S.W. Han, *Hexoctahedral Au nanocrystals with high-index facets and their optical and surface-enhanced Raman scattering properties*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012. **134**: p. 4565-4568.
5. K. Zhou, Y. Li, *Catalysis based on nanocrystals with well-defined facets*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012. **51**: p. 602-613.
6. J. Wu, H. Yang, *Platinum-based oxygen reduction electrocatalysts*, *Acc. Chem. Res.* 2013. **46**: p. 1848-1857.
7. S. Xie, S.-I. Choi, X. Xia, Y. Xia, *Catalysis on faceted noble-metal nanocrystals: both shape and size matter*, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2013. **2**: p. 142-150.
8. W. Zang, G. Li, L. Wang, X. Zhang, *Catalytic hydrogenation by noble-metal nanocrystals with well-defined facets: a review*, *Catal. Sci. Technol.*, 2015. **5**: p. 2532-2553.
9. J.L. Elechiguerra, J.L. Burt, J.R. Morones, A. Camacho-Bragado, X. Gao, H.H. Lara, M.J. Yacaman, *Interaction of silver nanoparticles with HIV-1*, *J. Nanobiotechnol.*, 2005. **3**: p. 6-15.
10. B.T. Sneed, C.H. Kuo, C.N. Brodsky, C.K. Tsung, *Iodide-mediated control of rhodium epitaxial growth on well-defined noble metal nanocrystals: synthesis,*

- characterization, and structure-dependent catalytic properties*, J. Am. Chem. Soc., 2012. **134**: p. 18417-18426.
11. K.D. Gilroy, A. Ruditskiy, H.C. Peng, D. Qin, Y. Xia, *Bimetallic nanocrystals: syntheses, properties, and applications*, Chem. Rev., 2016. **116**: p. 10414-10472.
 12. C. Wang, H. Daimon, T. Onodera, T. Koda, S. Sun, *A general approach to the size- and shape-controlled synthesis of platinum nanoparticles and their catalytic reduction of oxygen*, Angew. Chem. Int. Ed., 2008. **47**: p. 3588-3591.
 13. G. Kyriakou, S.K. Beaumont, S.M. Humphrey, C. Antonetti, R.M. Lambert. *Sonogashira coupling catalyzed by gold nanoparticles: does homogeneous or heterogeneous catalysis dominate?* ChemCatChem, 2010. **2**: p. 1444-1449.
 14. C. Campbell, S. Parker, D. Starr., *The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering*, Science, 2002. **298**: p. 811-814.
 15. J. Zhang, H. Yang, J. Fang, S. Zou, *Synthesis and oxygen reduction activity of shape-controlled Pt₃Ni nanopolyhedra*, Nano Lett., 2010. **10**: p. 638-644.
 16. I. Lee, F. Delbecq, R. Morales, M.A. Albitar, F. Zaera, *Tuning selectivity in catalysis by controlling particle shape*, Nat. Mater., 2009. **8**: p. 132-138.
 17. C.-K. Tsung, J.N. Kuhn, W. Huang, C. Aliaga, L.-I. Hung, G.A. Somorjai, P. Yang, *Sub-10 nm platinum nanocrystals with size and shape control: catalytic study for ethylene and pyrrole hydrogenation*, J. Am. Chem. Soc., 2009. **131**: p. 5816-5822.
 18. S.H. Joo, J.Y. Park, J.R. Renzas, D.R. Butcher, W. Huang, G.A. Somorjai. *Size effect of ruthenium nanoparticles in catalytic carbon monoxide oxidation*, Nano Lett., 2010. **10**: p. 2709-2713.
 19. K. Dick, T. Dhanasekaran, Z. Zhang, D. Meisel, *Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles*, J. Am. Chem. Soc. 2002. **124**: p. 2312-2317
 20. K. F. Peters, J. B. Cohen, Y.-W. Chung, *Melting of Pb nanocrystals*, Physical Review B, 1998. **57**: p. 13430-13438

21. N. Zettsu, J.M. McLellan, B. Wiley, Y. Yin, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Synthesis, stability, and surface plasmonic properties of rhodium multipods, and their use as substrates for surface-enhanced Raman scattering*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006. **45**: p. 1288-1292.
22. J. Zhang, H. Yang, J. Fang, S. Zou, *Synthesis and oxygen reduction activity of shape-controlled Pt₃Ni nanopolyhedra*, *Nano Lett.*, 2010. **10**: p. 638-644.
23. Ali Tufani, Anjum, Qureshi Javed, H. Niazi. *Iron oxide nanoparticles based magnetic luminescent quantum dots (MQDs) synthesis and biomedical/biological applications: A review*. *Materials Science and Engineering: C.*, 2021. **118**: p. 111545.
24. Hongqiang Wang, Honghong Rao, Minyue Luo, Xin Xue, *Zhonghua Xue*, Xiaoquan Lu, *Noble metal nanoparticles growth-based colorimetric strategies: From monochrometric to multichrometric sensors*. *Coordination Chemistry Reviews*. 2019. **398**: p. 113003.
25. Mahdis Sadat Tabatabaei, Rafiq Islam, Marya Ahmed. *Applications of gold nanoparticles in ELISA, PCR, and immuno-PCR assays: A review*. *Analytica Chimica Acta* (in press) <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.08.030>.
26. Kebede K. Kefeni, Titus A.M. Msagati, Bhekhe B. Mamba. *Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device*. *Materials Science and Engineering B*, 2017. **215**: p. 37–55.
27. B. Poornaprakash, U. Chalapathi, Mirgender Kumar, S.V. Prabhakar Vattikuti, Beerelli Rajitha, P.T. Poojitha, Si-Hyun Park. *Tailoring the optical and magnetic properties of ZnS nanoparticles via 3d and 4f elements co-doping*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021. **121**: p. 105395.
28. A. Viola, J. Peron, M. Giraud, L. Sicard, A. Chevillot-Biraud, P. Decorse, S. Nowak, P. Beaunier, P. Lang, J.-Y. Piquemal *On the importance of the crystalline surface structure on the catalytic activity and stability of tailored unsupported cobalt nanoparticles for the solvent-free acceptor-less alcohol dehydrogenation* / *Journal of Colloid and Interface Science* 2020. **573**: p. 165–175.

29. G.A. Somorjai, D.W. Blakely, *Mechanism of catalysis of hydrocarbon reactions by platinum surfaces*, Nature, 1975. **258**: p. 580-583.
30. N. Tian, Z. Zhou, S. Sun, Y. Ding, Z. Wang, *Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity*, Science, 2007. **316**: p. 732-735.
31. A.J. Bicchi, R.E. Schaak, *The solvent matters: kinetic versus thermodynamic shape control in the polyol synthesis of rhodium nanoparticles*, ACS Nano, 2011. **5**: p. 8089-8099.
32. I. Lee, F. Delbecq, R. Morales, M.A. Albiter, F. Zaera, *Tuning selectivity in catalysis by controlling particle shape*, Nat. Mater., 2009. **8**: p. 132-138.
33. M.E. Grass, Y. Zhang, D.R. Butcher, J.Y. Park, Y. Li, H. Bluhm, K.M. Bratlie, T. Zhang, G.A. Somorjai, *A reactive oxide overlayer on rhodium nanoparticles during CO oxidation and its size dependence studied by in situ ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy*, Angew. Chem. Int. Ed., 2008. **47**: p. 8893-8896.
34. R. Wang, H. He, J. Wang, L. Liu, H. Dai, *Shape-regulation: an effective way to control CO oxidation activity over noble metal catalysts*, Catal. Today, 2013. **201**: p. 68-78.
35. X.-Y. Quek, Y. Guan, E.J.M. Hensen, *Structure sensitivity in the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons over Rh nanoparticles*, Catal. Today, 2012. **183**: p. 72-78.
36. M.J. Jacinto, P.K. Kiyohara, S.H. Masunaga, R.F. Jardim, L.M. Rossi, *Recoverable rhodium nanoparticles: synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions*, Appl. Catal. A Gen., 2008. **338**: p. 52-57.
37. T.-J. Yoon, J.I. Kim, J.-K. Lee, *Rh-based olefin hydroformylation catalysts and the change of their catalytic activity depending on the size of immobilizing supporters*, Inorg. Chim. Acta, 2003. **345**: p. 228-234.
38. C. Hou, G. Zhao, Y. Ji, Z. Niu, D. Wang, Y. Li, *Hydroformylation of alkenes over rhodium supported on the metal-organic framework ZIF-8*, Nano Res., 2014. **7**: p. 1364-1369.
39. Y. Zhang, M. Janyasupab, C.-W. Liu, X. Li, J. Xu, C.-C. Liu, *Three dimensional PtRh alloy porous nanostructures: tuning the atomic composition and controlling the morphology for the application of direct methanol fuel cells*, Adv. Funct. Mater., 2012. **22**: p. 3570-3575.

40. Y. Suo, I.M. Hsing, *Highly active rhodium/carbon nanocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium*, J. Power Sources, 2011. **196**: p. 7945-7950.
41. K. Dick, T. Dhanasekaran, Z. Zhang, D. Meisel, *Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles* *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**: p. 2312.
42. P. Moriarty. *Nanostructured Materials. Reports on Progress in Physics* , 2001. **64**: p. 297-381.
43. W. A. De Heer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*, Reviews of Modern Physics, 1993. **65**: p. 611.
44. L. M. Liz-Marzan, *Nanometals: Formation and color*, Materials Today, 2004. **7.2**: p. 26
45. J. Bansmann, A. Kleibert, *Magnetism of mass-filtered nanoparticles on ferromagnetic supports*, Applied Physics A, 2005. **80**: p. 957.
46. Asiya SI, K. Pal, S. Kralj, G.S. El-Sayyad, F.G. de Souza, T. Narayanan., *Sustainable preparation of gold nanoparticles via green chemistry approach for biogenic applications*, Materials Today Chemistry, 2020. **17**: p.100327.
47. G.M. Asnag, A.H. Oraby, A.M. Abdelghany, *Green synthesis of gold nanoparticles and its effect on the optical, thermal and electrical properties of carboxymethyl cellulose*, Comp. Part B: Eng., 2019. **172**: p. 436–446.
48. Z. Babaei, B. Rezaei, M.K. Pisheh, F. Afshar-Taromi, *In situ synthesis of gold/silver nanoparticles and polyaniline as buffer layer in polymer solar cells*, Mater. Chem. Phys., 2020. **248**: p. 122879.
49. B. Thomas, B.S. Mary Vithiya, T. Augustine Arul Prasad, *Antioxidant and photocatalytic activity of aqueous leaf extract mediated green synthesis of silver nanoparticles using passiflora edulis f.flavicarpa*, Mater. Today: Proc., 2019. **14**: p. 239-247.
50. S. Panigrahi, S. Kundu, S. K. Ghosh, S. Nath, T. Pal, *General method of synthesis for metal nanoparticles*, Journal of Nanoparticle Research, 2004. **6**: p. 411-414.

51. S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji, *Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy*, RSC Adv., 2014. **4**: p. 3974-3983.
52. A.K. Mittal, D. Tripathy, A. Choudhary, P.K. Aili, A. Chatterjee, I.P. Singh, U.C. Banerjee, *Bio-synthesis of silver nanoparticles using *Potentilla fulgens* Wall. ex Hook. and its therapeutic evaluation as anticancer and antimicrobial agent*, Mater. Sci. Eng. C, 2015. **53**: p. 120-127.
53. E.E. Elemike, D.C. Onwudiwe, N. Nundkumar, M. Singh, O. Iyekowa, *Green synthesis of Ag, Au and Ag-Au bimetallic nanoparticles using *Stigmaphyllon ovatum* leaf extract and their in vitro anticancer potential*, Mater. Lett., 2019. **243**: p. 148–152.
54. Egorova, E.M., Revina, A.A., *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.
55. S. Zeng, L. Gao, *Synthesis and characterization of Pt, Au or Pd clusters deposited titania-modified mesoporous silicate MCM-41*, Materials Chemistry and Physics, 2002. **78**: p. 512-517.
56. S. Pathak, M. T. Greci, R. C. Kwong, K. Mercado, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, M. E. Thompson, *Synthesis and applications of palladium-coated poly (vinylpyridine) nanospheres*, Chemistry of Materials, 2000. **12**: p. 1985-1989.
57. Isabelle Favier, Daniel Pla, Montserrat Gomez. *Palladium Nanoparticles in Polyols: Synthesis, Catalytic Couplings, and Hydrogenations* Chem. Rev., 2020. **120**: p. 1146–1183.
58. Reetz, M. T.; Lohmer, G. *Propylene Carbonate Stabilized Nanostructured Palladium Clusters as Catalysts in Heck Reactions*, Chem. Commun. 1996. p. 1921–1922
59. W. Alsalahi, A.M. Trzeciak. *Rhodium-catalyzed hydroformylation under green conditions: Aqueous/organic biphasic, “on water”, solventless and Rh nanoparticle based systems*, Coordination Chemistry Reviews, 2021. **430**: p. 213732
60. Fujitsuka , Shuto Oshima , Yusei Matsumura , Teruoki Tago. *Synthesis of Rh nanoparticles encapsulated in ZSM-5 and its application for methanol to olefin over acid sites with simultaneous production of hydrogen over Rh Hiroyasu*, Catalysis Today, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.007>.

61. Gaurav Sharma, Amit Kumar, Shweta Sharma, Mu. Naushad, Ram Prakash Dwivedi, Zeid A. AlOthman, Genene Tessema Mola. *Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review*, Journal of King Saud University – Science, 2019. **31**: p. 257–269.
62. Toshima, N., Yonieawa, T. *Bimetallic nanoparticles:- noval materials for physical and chemical applications*. New J. Chem. 1998. **11**: p. 1179–1201.
63. Fenglin Liao, Tsz Woon Benedict Lo, Shik Chi Edman Tsang. *Recent Developments in Palladium-Based Bimetallic Catalysts*, ChemCatChem 2015. **7**: p. 1998 – 2014.
64. Patra, S., Yang, H. *Synthesis of trimetallic Au@Pb@Pt core-shell nanoparticles and their electrocatalytic activity toward formic acid and methanol*, Bull. Korean Chem. Soc. 200930. p. 1485–1488.
65. Didier Astruc, *Transition-metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State-of-the Art*. In Nanoparticles and Catalysis, Ed. D. Astruc. Edition WILEY-VCH Verlag GmbH&Co.KG&A, Wethetm. 2008. **1**: Chapter 1, p: 1-48.
66. Prasad Govindrao Jamkhande, Namrata W. Ghule, Abdul Haque Bamer, Mohan G. Kalaskar. *Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications*, Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2019. **53**: p. 101174.
67. M. Bowker, L. J. Bowker, R. A. Bennett, P. Stone, A. Ramirez-Cuesta, *In consideration of precursor states, spillover and Boudart's 'collection zone' and of their role in catalytic processes*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000. **163**: p. 221-232.
68. Lisa Starkey Ott 1, Richard G. Finke. *Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: A critical review of ranking methods and putative stabilizers*. Coordination Chemistry Reviews, 2007. **251**: p. 1075–1100.
69. Victor M. Chernyshev, Oleg V. Khazipov, Dmitry B. Ereminb, Ekaterina A. Denisova, Valentine P. Ananikov. *Formation and stabilization of nanosized Pd particles in catalytic systems: Ionic nitrogen compounds as catalytic promoters and stabilizers of nanoparticles*. Coordination Chemistry Reviews, 2021. **437**: p. 213860.

70. J. D. Aiken III, R. G. Finke, *A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999. **145**: p. 1-44.
71. Y. Berkovich, N. Garti, *Catalytic colloidal Pd dispersions in water-organic solutions of quaternary ammonium salt*, Colloids and Surfaces, 1997. **128**: p. 91-99.
72. H. Bonnemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants Preparation and use as catalyst precursors*,. Journal of Organometallic Chemistry, 1996. **520**: p. 143-162.
73. V. Mévellec, C. Mattioda, J. Schulz, Jean-Paul Rolland, A. Roucoux, *Enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate in biphasic liquid-liquid media by reusable surfactant-stabilized aqueous suspensions of platinum nanoparticles*, Journal of Catalysis, 2004. **225**: p. 1-6.
74. Lin, R. G. Finke. *A More General Approach to Distinguishing "Homogeneous" from "Heterogeneous" Catalysis: Discovery of Polyoxoanion- and Bu₄N⁺-Stabilized, Isolable and Redissolvable, High-Reactivity Ir. approx. 190-450*, Nanocluster Catalysts. Inorganic Chemistry, 1994. **33**: p.4891-4910.
75. Y. Lin, R. G. Finke. *Novel Polyoxoanion- and Bu₄N⁺-Stabilized, Isolable, and Redissolvable, 20-30-ANG. Ir₃₀₀₋₉₀₀ Nanoclusters: The Kinetically Controlled Synthesis, Characterization, and Mechanism of Formation of Organic Solvent-Soluble, Reproducible Size, and Reproducible Catalytic Activity Metal Nanoclusters*, Journal of the American Chemical Society, 1994. **116**: p.8335-8353.
76. Fache, S. Lehuède, M. Lemaire. *A catalytic stereo- and chemo-selective method for the reduction of substituted aromatics*, Tetrahedron Letters, 1995. **36**: p. 885-888.
77. P. Drognat Landré, D. Richard, M. Draye, P. Gallezot, M. Lemaire. *Colloidal Rhodium: A New Catalytic System for the Reduction of Dibenzo-18-crown-6 Ether*, Journal of Catalysis, 1994. **147**: 214-222.
78. D. De Caro, J.S. Bradley, *Investigation of the surface structure of colloidal platinum by infrared spectroscopy of adsorbed CO*. New Journal of Chemistry, 1998. **22**: p. 1267-1273.

79. G. Schmid, *Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state*, Chemical Reviews, 1992. **92**: p. 1709-1727.
80. G. Schmid, in *Nanoscale Materials in Chem.*, K. J. Blabunde (Ed.), Wiley-VCH, New York, 2001.
81. J. P. Yesinowski. *High-resolution NMR spectroscopy of solids and surface-adsorbed species in colloidal suspension: phosphorus-31 NMR spectra of hydroxyapatite and diphosphonates*. Journal of the American Chemical Society, 1981. **103**: p. 6266-6267.
82. D. De Caro, J. S. Bradley. *Surface Chemistry of Colloidal Platinum: Vibrational Coupling in the Infrared Spectrum of CO Adsorbed on Colloidal Platinum in Liquid Dispersion*, Langmuir. 1998. **14**: p. 245-247.
83. J. P. Wilcoxon, R. L. Williamson, R. Baughman, *Optical properties of gold colloids formed in inverse micelles*, Journal of Chemical Physics, 1993. **98**: p. 9933.
84. M. T. Reetz, R. Breinbauer, P. Wedemann, P. Binger, *Nanostructured nickel-clusters as catalysts in [3+2]-cycloaddition reactions*, Tetrahedron, 1998. **54**: p. 1233-1240.
85. M. T. Reetz, E. Westermann, *Phosphane-free palladium-catalyzed coupling reactions: the decisive role of Pd nanoparticles*, Angewandte Chemie International Edition, 2000. **39**: p. 165.
86. J. Le Bars, U. Specht, J. S. Bradley, D.G. Blackmond, *A catalytic probe of the surface of colloidal palladium particles using Heck coupling reactions*, Langmuir, 1999. **15**: p. 7621-7625.
87. S. Klingelhöfer, W. Heitz, A. Greiner, S. Oestreich, S. Förster, M. Antonietti, *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**: p. 10116-10120.
88. M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Suzuki and Heck reactions catalyzed by preformed palladium clusters and palladiumnickel bimetallic clusters*, Tetrahedron Letters, 1996. **37**: p. 4499-4502.
89. A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Monolayer-Protected Cluster Molecules*, Accounts of Chemical Research, 2000. **33**: p. 27-36.
90. A. C. Templeton, M. J. Hostetler, E. K. Warmoth, S. Chen, C. M. Hartshorn, V. J. Krishnamurthy, M. D. E. Forbes, R. W. Murray, *Gateway Reactions to Diverse*,

- Polyfunctional Monolayer-Protected Gold Clusters*, Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**: p 4845-4849.
91. H. Li, Y.-Y. Luk, M. Mrksich, *Catalytic asymmetric dihydroxylation by gold colloids functionalized with self-assembled monolayers*, Langmuir, 1999. **15**: p. 4957-4959.
 92. J. D. Aiken lii, R. G. Finke, *Polyoxoanion- and Tetrabutylammonium-Stabilized Rh(0)*n* Nanoclusters: Unprecedented Nanocluster Catalytic Lifetime in Solution*, Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**: p. 8803-8810.
 93. Yan Lu, Matthias Ballauff. *Spherical polyelectrolyte brushes as nanoreactors for the generation of metallic and oxidic nanoparticles: Synthesis and application in catalysis*. Progress in Polymer Science 2016. **59**: p. 86-104.
 94. J. Koetz, S. Kosmella, *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007. Chapt. **3, 4**.
 95. M. M. Miranda, G. Sbrana. *SERS-activation of smooth surfaces by doping with silver nanoparticles*. Journal of Molecular Structure, 2001. **565**: p. 159-163.
 96. V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt*, Science, 2001. **291**: p. 2115-2117.
 97. Robina Begum, Ghazia Ahmad, Jawayria Najeeb, Weitai Wu, Ahmad Irfan, Muhammad Azam, Jan Nisar, Zahoor H. Farooqi. *Stabilization of silver nanoparticles in crosslinked polymer colloids through chelation for catalytic degradation of p-nitroaniline in aqueous medium*, Chemical Physics Letters 2021. **763**: p. 138263.
 98. A. C. Wu, T. F. Jim, Z. Gan, Y. Zhao, S. Wang, *A heterogeneous catalytic kinetics for enzymatic biodegradation of poly(ϵ -caprolactone) nanoparticles in aqueous solution*, Polymer, 2000. **41**: p. 3593-3597.
 99. M. Bowker, L. J. Bowker, R. A. Bennett, P. Stone, A. Ramirez-Cuesta, *In consideration of precursor states, spillover and Boudart's 'collection zone' and of their role in catalytic processes*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000. **163**: p. 221-232.
 100. E. Hao, T. Lian, *Buildup of Polymer/Au Nanoparticle Multilayer Thin Films Based on Hydrogen Bonding*, Chemistry of Materials, 2000. **12**: p. 3392-3396.
 101. A. Miyazaki, Y. Nakano, *Morphology of Platinum Nanoparticles Protected by Poly(N-isopropylacrylamide)*, Langmuir, 2000. **16**: p. 7109-7111.

- 102.** A. S. Sussha, F. Caruso, *Formation of luminescent spherical core-shell particles by the consecutive adsorption of polyelectrolyte and CdTe(S) nanocrystals on latex colloids*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. **163**: p. 39-44.
- 103.** P. Wentworth Jr., K. D. Janda, *Liquid-phase chemistry: recent advances in soluble polymer-supported catalysts, reagents and synthesis*, Chemical Communications 1999. p. 1917-1924
- 104.** K. Tsutsumi, Y. Funaki, Y. Hirokawa, T. Hashimoto, *Selective Incorporation of Palladium Nanoparticles into Microphase-Separated Domains of Poly(2-vinylpyridine)-block-polyisoprene*, Langmuir, 1999. **15**: p. 5200-5203.
- 105.** A. Biffis, A. A. D' Archivio, K. Jerabek, G. Schmid, B. Corain, *The Generation of Size-Controlled Palladium Nanoclusters Inside Gel-Type Functional Resins: Arguments and Preliminary Results*, Advanced Materials, 2000. **12**: p. 1909-1912.
- 106.** J. D. Aiken III, R. G. Finke, *A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999. **145**: p. 1-44.
- 107.** M.E. Grass, Y. Zhang, D.R. Butcher, J.Y. Park, Y. Li, H. Bluhm, K.M. Bratlie, T. Zhang, G.A. Somorjai, *A reactive oxide overlayer on rhodium nanoparticles during CO oxidation and its size dependence studied by in situ ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy*, Angew. Chem. Int. Ed., 2008. **47**: p. 8893-8896.
- 108.** J. Gustafson, R. Westerström, A. Mikkelsen, X. Torrelles, O. Balmes, N. Bovet, J.N. Andersen, C.J. Baddeley, E. Lundgren, *Sensitivity of catalysis to surface structure: the example of CO oxidation on Rh under realistic conditions*, Phys. Rev. B, 2008. **78**: p. 045423.
- 109.** R. Wang, H. He, J. Wang, L. Liu, H. Dai, *Shape-regulation: an effective way to control CO oxidation activity over noble metal catalysts*, Catal. Today, 2013. **201**: p. 68-78.
- 110.** Y. Zhang, M.E. Grass, W. Huang, G.A. Somorjai, *Seedless polyol synthesis and CO oxidation activity of monodisperse (111)- and (100)-oriented rhodium nanocrystals in sub-10 nm sizes*, Langmuir, 2010. **26**: p. 16463-16468.

111. H.S. Gandhi, G.W. Graham, R.W. McCabe, *Automotive exhaust catalysis*, J. Catal., 2003. **216**: p. 433-442.
112. J.R. Renzas, Y. Zhang, W. Huang, G.A. Somorjai, *Rhodium nanoparticle shape dependence in the reduction of NO by CO*, Catal. Lett., 2009. **132**: p. 317-322.
113. J.H. Holles, M.A. Switzer, R.J. Davis, *Influence of ceria and lanthana promoters on the kinetics of NO and N₂O reduction by CO over alumina supported palladium and rhodium*, J. Catal., 2000. **190**: p. 247-260.
114. Y. Yuan, N. Yan, P.J. Dyson, *Advances in the rational design of rhodium nanoparticle catalysts: control via manipulation of the nanoparticle core and stabilizer*, ACS Catal., 2012. **2**: p. 1057-1069.
115. D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts*, Appl. Catal. B Environ., 2003. **43**: p. 345-354.
116. X.-Y. Quek, Y. Guan, E.J.M. Hensen, *Structure sensitivity in the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons over Rh nanoparticles*, Catal. Today, 2012. **183**: p. 72-78.
117. M.J. Jacinto, P.K. Kiyohara, S.H. Masunaga, R.F. Jardim, L.M. Rossi, *Recoverable rhodium nanoparticles: synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions*, Appl. Catal. A Gen., 2008. **338**: p. 52-57.
118. V. Cimpeanu, M. Kocevar, V.I. Parvulescu, W. Leitner, *Preparation of rhodium nanoparticles in carbon dioxide induced ionic liquids and their application to selective hydrogenation*, Angew. Chem. Int. Ed., 2009. **48**: p. 1085-1088.
119. S.M. McClure, M.J. Lundwall, D.W. Goodman, *Planar oxide supported rhodium nanoparticles as model catalysts*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2011. **108**: p. 931-936.
120. T.-J. Yoon, J.I. Kim, J.-K. Lee, *Rh-based olefin hydroformylation catalysts and the change of their catalytic activity depending on the size of immobilizing supporters*, Inorg. Chim. Acta, 2003. **354**: p. 228-234.
121. C. Hou, G. Zhao, Y. Ji, Z. Niu, D. Wang, Y. Li, *Hydroformylation of alkenes over rhodium supported on the metal-organic framework ZIF-8*, Nano Res., 2014. **7**: p. 1364-1369.

122. Y. Zhang, M. Janyasupab, C.-W. Liu, X. Li, J. Xu, C.-C. Liu, *Three dimensional PtRh alloy porous nanostructures: tuning the atomic composition and controlling the morphology for the application of direct methanol fuel cells*, *Adv. Funct. Mater.*, 2012. **22**: p. 3570-3575.
123. B.R. Sathe, B.K. Balan, V.K. Pillai, *Enhanced electrocatalytic performance of interconnected Rh nano-chains towards formic acid oxidation*, *Energy Environ. Sci.*, 2011. **4**: p. 1029-1036.
124. Y. Suo, I.M. Hsing, *Highly active rhodium/carbon nanocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium*, *J. Power Sources*, 2011. **196**: p. 7945-7950.
125. B.R. Sathe, D.B. Shinde, V.K. Pillai, *Preparation and characterization of rhodium nanostructures through the evolution of microgalvanic cells and their enhanced electrocatalytic activity for formaldehyde oxidation*, *J. Phys. Chem. C*, 2009. **113**: p. 9616-9622.
126. Paul, N. Rylander, *Catalytic Hydrogenations Over Platinum Metals*, Academic Press, New York, 1967.
127. E. W. Stern, *Reactions of Unsaturated Ligands in Pd(II) Complexes*, *Catalysis Reviews*, 1968. **1**: p. 73-152.
128. Γ. Πνευματικάκης, *Μαθήματα Χημείας Στοιχείων Μεταπτώσεως*, ΟΕΔΒ, Αθήνα, 1989.
129. Κ. Μερτής, *Σημειώσεις Μαθήματος Οργανομεταλλική Χημεία*. Αθήνα, Ε.Κ.Π.Α.
130. H. Hirai, *Preparation of Colloidal Transition Metals in Polymers by Reduction with Alcohols or Ethers*, *J. Macromol. Sci. A: Chem.*, 1979. **13**: p. 633.
131. Roucoux A., *Stabilized Noble Metal Nanoparticles: An Unavoidable Family of Catalysts for Arene Derivative Hydrogenation*. In: Copéret C., Chaudret B. (eds) *Surface and Interfacial Organometallic Chemistry and Catalysis*, Topics in Organometallic Chemistry, 16. Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/b138080>.
132. D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr, (Eds.), *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, Marcel Dekker, New York, 2002. **2**: p. 17-54.
133. J.A. Widegren, R. G. Finke, *A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis*

- under reducing conditions*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003. **198**: p.317-341.
- 134.** Serdar Akbayrak. *Rhodium(0) nanoparticles supported on ceria as catalysts in hydrogenation of neat benzene at room temperature*. Journal of Colloid and Interface Science, 2018. **530**: p. 459–464.
- 135.** Ya Dong Lu, Yan Hua Wang, Zi Lin Jin., *Rh nanoparticles stabilized by PEG-substituted triphenyl-phosphine: A highly active and recyclable catalyst for aqueous biphasic hydrogenation of benzene*, Chinese Chemical Letters, 2010. **21**: p. 1067-1070.
- 136.** Costas Methenitis Georges Pneumatikakis Marinos Pitsikalis Joëlle Morcellet Michel Morcellet. *Polymers with amino acids in their side chain: Conformation of poly(N-methacryloyl-L-methionine)*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry . **33**: Issue 13 p. 2233-2239.
- 137.** Arnim Henglein, Michael Giersig, *Reduction of Pt(II) by H₂: Effects of Citrate and NaOH and Reaction Mechanism* J. Phys. Chem. B, 2000. **104**: p. 6767-6772.
- 138.** A. Henglein, B. G. Ershovj, M. Malow, *Absorption Spectrum and Some Chemical Reactions of Colloidal Platinum in Aqueous Solution*, Journal of Physical Chemistry 1995. **99**: p. 14129-14136.
- 139.** K. Esumi, T. Hosomya, A. Suzuki, K. Torigoe, *Spontaneous Formation of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution of Sugar-Persubstituted Poly(amidoamine)dendrimers*. Langmuir, 2000. **16**: p. 2978.
- 140.** E. Hao, T. Lian. *Buildup of Polymer/Au Nanoparticle Multilayer Thin Films Based on Hydrogen Bonding*, Chemistry of Materials 2000. **12**: p. 3392-3396.
- 141.** Szilvia Papp, Anna Szucs, Imre Dekany, *Preparation of Pd0 nanoparticles stabilized by polymers and layered silicate*. Applied Clay Science, 2001. **19**: p. 155-172.
- 142.** Tao, Y-T., *Structural comparison of self-assembled monolayers of n-alkanoic acids on the surfaces of silver, copper, and aluminum* J. Am.Chem.Soc. 1993. **115**: p. 4350.
- 143.** M.Sastry, A.Kumar, P.Mukherjee, *Phase transfer of aqueous colloidal gold particles into organic solutions containing fatty amine molecules*. Col.and Surf. A: Physicoch. and Eng. Asp.s, 2001. **181**:p. 255-259.

144. G.Kataby, M.Cojocar, R.Prozorov, A.Gedanken, *Coating Carboxylic Acids on Amorphous Iron Nanoparticles*. Langmuir, 1999. **15**: p. 1703-1708.
145. K. Esumi, A. Suzuki, A. Yamahira, K. Torigoe, *Role of Poly(amidoamine) Dendrimers for Preparing Nanoparticles of Gold, Platinum, and Silver* Langmuir, 2000. **16**: p. 2604-2608.
146. H.A.Smits, A.Stankiewicz, W.Ch.Glasz, T.Fogl, L.A.Moulijn, *Selective three-phase hydrogenation of unsaturated hydrocarbons in a monolithic reactor*. Chem. Eng.Sci., 1996. **51**: p. 3019-3025