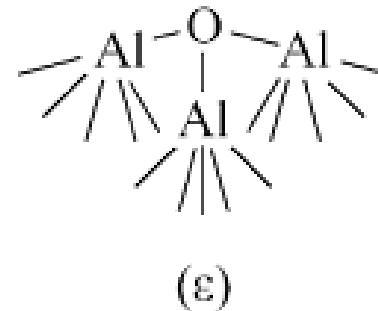
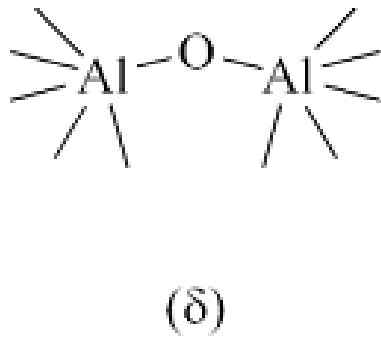
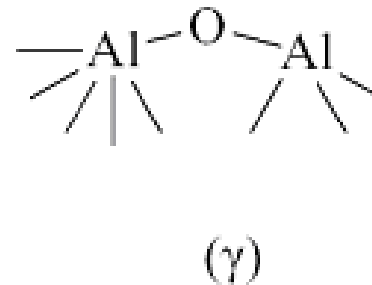
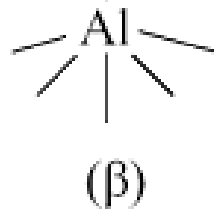
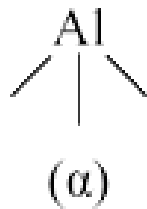


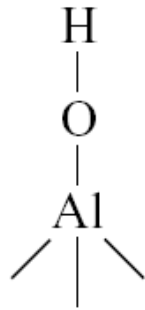
Επιφανειακή οξεοβασική κατάλυση

- Μια μεγάλη κατηγορία στερεών καταλυτών εκδηλώνουν επιφανειακή οξεοβασική συμπεριφορά
 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , MgO , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ζεόλιθοι
- Στην επιφάνεια τέτοιων οξειδίων αναπτύσσονται όξινες και βασικές θέσεις κατά Brønsted και όξινες θέσεις κατά Lewis
- Οι όξινες ή βασικές επιφανειακές θέσεις συνδέονται με ηλεκτρικά φορτισμένες θέσεις που αναπτύσσονται στις επιφάνειες των στερεών.

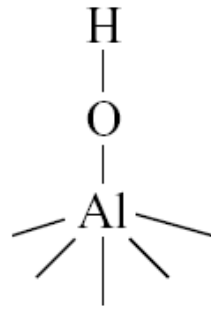
Τύποι επιφανειακών ιόντων οξυγόνων και ιόντων αργιλίου στο οξείδιο του αργιλίου



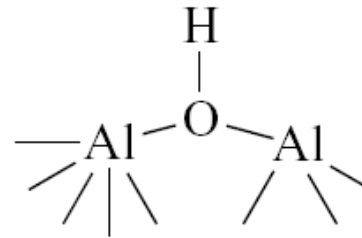
Πέντε τύποι διαφορετικών υδροξυλομάδων που ανιχνεύονται στην επιφάνεια του $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



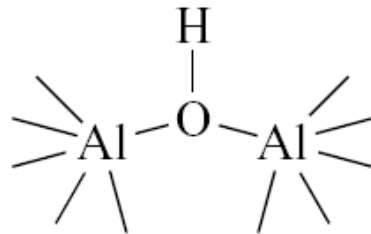
(α)



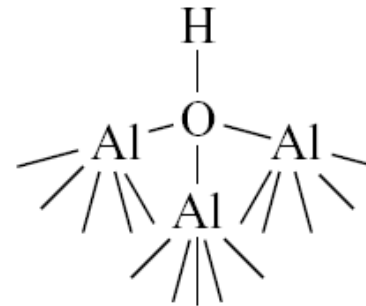
(β)



(γ)



(δ)



(ε)

Διάφοροι τύποι οξεοβασικών θέσεων

- Οι απομένουσες σε μια θερμοκρασία επιφανειακές υδροξυλομάδες λειτουργούν ως όξινες ή και βασικές θέσεις κατά Brønsted.
- Τα οξυγόνα συγκροτούν βασικές θέσεις Brønsted γιατί μπορούν να δεχθούν ένα πρωτόνιο.
- Τα επιφανειακά ιόντα αργιλίου συνιστούν όξινες θέσεις Lewis καθώς μπορούν να δεσμεύσουν βάσεις κατά Lewis, μόρια δηλαδή που περιέχουν άτομα με ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων τα οποία μετακινούνται προς κενά τροχιακά των ιόντων αργιλίου.

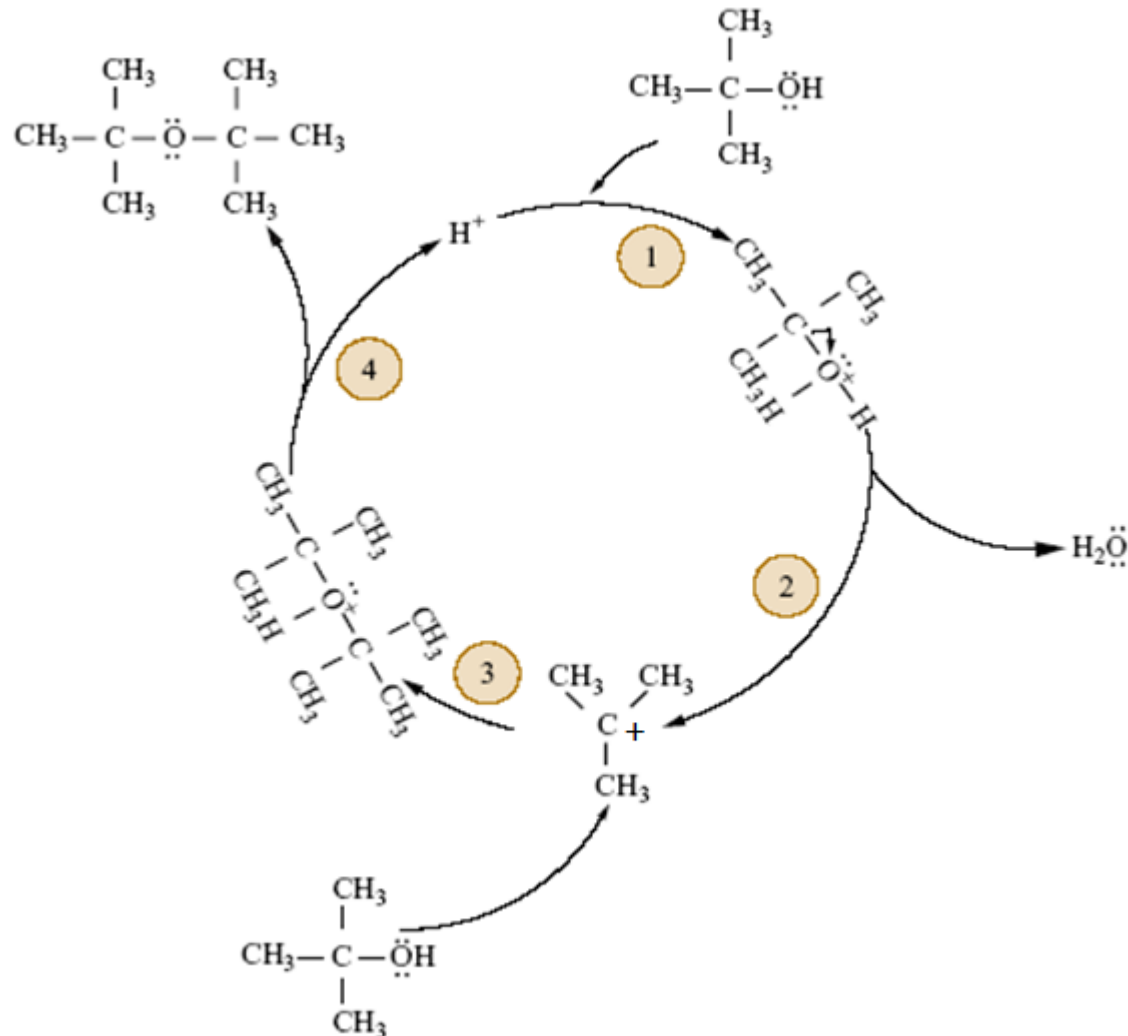
Κατηγορίες οξειδοβασικών αντιδράσεων

- αφυδατώσεις αλκοολών
- ισομερισμοί αλκενίων και αλκανίων
- πυρολύσεις
- πολυμερισμοί
- Ακετυλιώσεις
- Εστεροποιήσεις

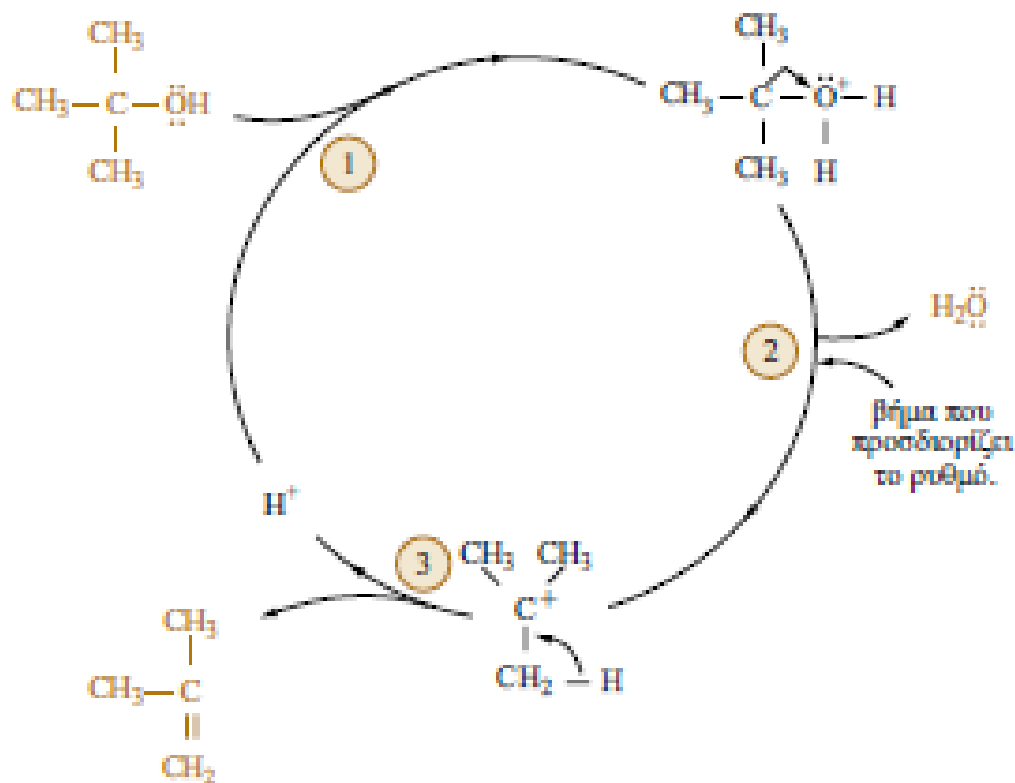
Βασικά βήματα των μηχανισμών

- Μεταφορά πρωτονίων από όξινες επιφανειακές υδροξυλομάδες προς το οργανικό μόριο
- Απόσπαση μορίων H_2O
- Σχηματισμός και οι μετασχηματισμοί καρβενίωντων
- Αποβολή πρωτονίων από πρωτονιωμένο οργανικό μόριο προς βασική θέση Brønsted σε κάποιο στάδιο του καταλυτικού κύκλου
- Μεταφορά υδριδίου
- Μεταφορά πρωτονίου από την ανθρακική αλυσίδα του οργανικού μορίου προς βασική θέση Brønsted για την περίπτωση της βασικής καταλυτικής δράσης

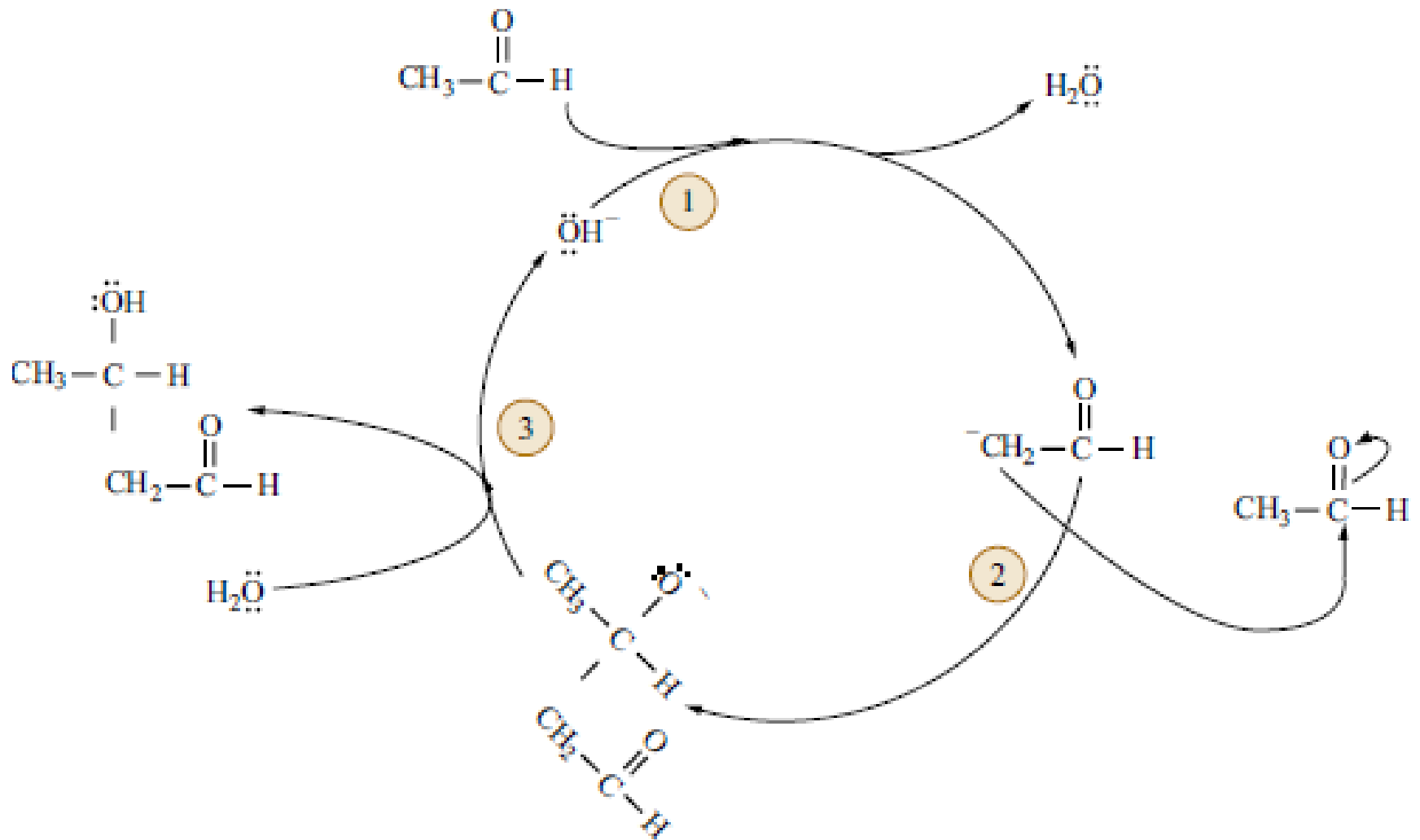
Κατάλυση σε διαλύματα οξέων και βάσεων



Κατάλυση σε διαλύματα οξέων και βάσεων



Κατάλυση με βάσεις



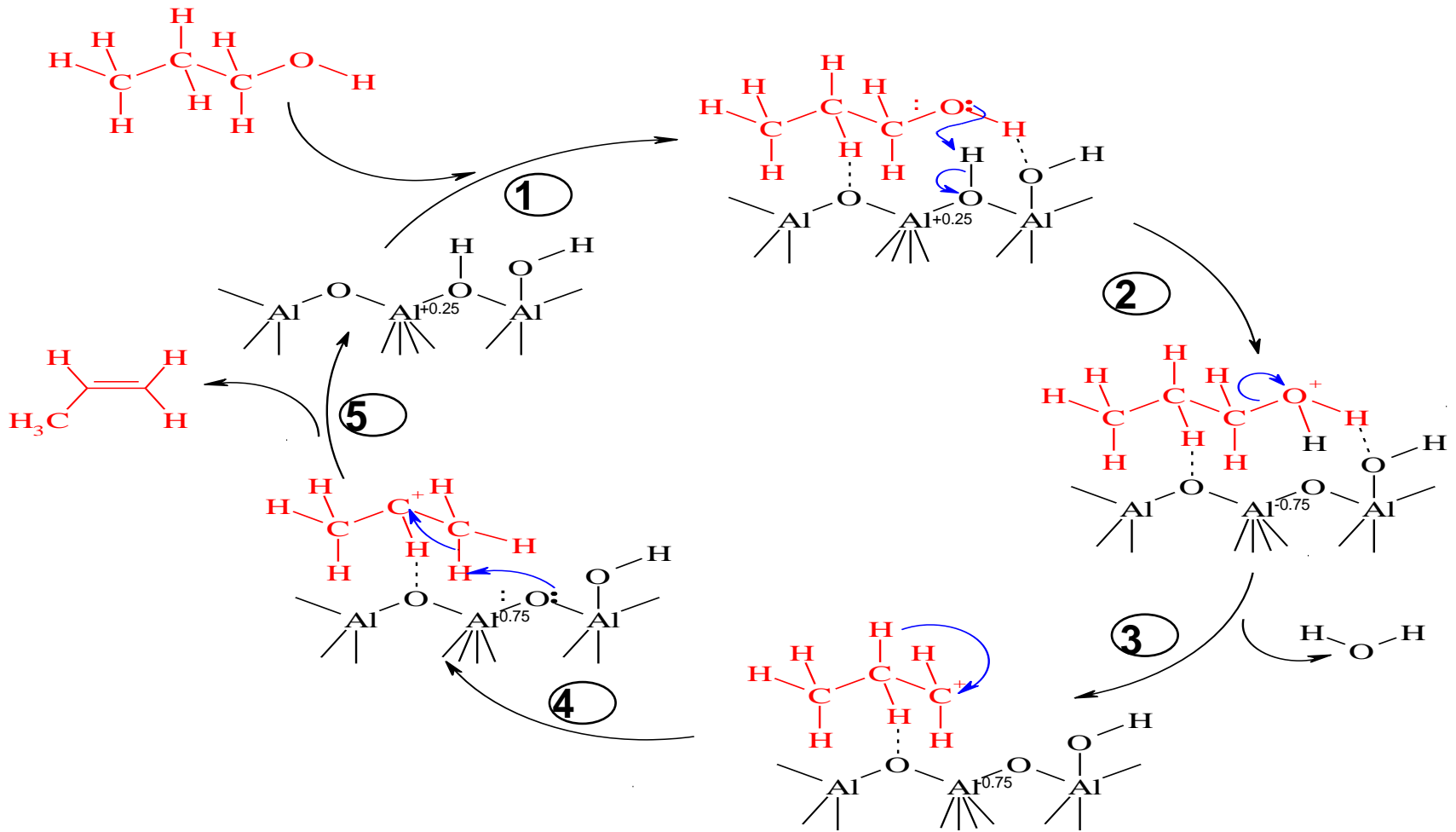
Αφυδάτωση αλκολών προς αλκένια.

- Πειραματικές παρατηρήσεις:
- Το μπλοκάρισμα των επιφανειακών ιόντων αργιλίου με εκλεκτική προσρόφηση κάποιας αμίνης δεν επηρεάζει την καταλυτική δραστηριότητα.
- Αυτό υποδεικνύει ότι οι όξινες θέσεις Lewis δεν συμμετέχουν στον καταλυτικό κύκλο.
- Όταν η επιφάνεια του $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι πλήρως υδροξυλιωμένη, δεν είναι καταλυτικώς δραστική.
- Αυτό δείχνει ότι στο μηχανισμό συμμετέχουν και επιφανειακά οξυγόνα που συγκροτούν βασικές θέσεις Brønsted
- Καθώς αυξάνεται η επιφανειακή οξύτητα κατά Brønsted, αυξάνεται συνήθως και η καταλυτική δραστηριότητα.
- Αυτό δείχνει τη συμμετοχή των όξινων επιφανειακών υδροξυλομάδων στην καταλυτική αφυδάτωση.
- Τέλος, πιστοποιήθηκε ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα αλκοολικά υδροξύλια από τη μία πλευρά και στα επιφανειακά υδροξύλια και/η στα επιφανειακά οξυγόνα από την άλλη. (π.χ. Al-O-H, Al-O-).

Μηχανισμός αφυδάτωσης της αιθανόλης

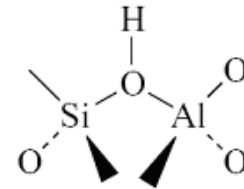
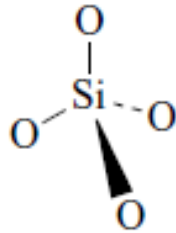
- Ταυτόχρονος οξεοβασικός μηχανισμός:
- Η αιθανόλη προσροφάται αρχικώς σε μια θέση που αποτελείται από ένα επιφανειακό υδροξύλιο και ένα επιφανειακό οξυγόνο κάνοντας με αυτά δύο δεσμούς υδρογόνου.
- Στον πρώτο το υδρογόνο παρέχεται από το επιφανειακό υδροξύλιο, ενώ στον δεύτερο από το β-άτομο άνθρακα.
- Μέσω του πρώτου δεσμού πρωτονιώνεται το αλκοολικό υδροξύλιο.
- Η πρωτονίωση αυτή διευκολύνει την απόσπαση H_2O .
- Ταυτόχρονα αποσπάται πρωτόνιο από το β-άτομο άνθρακα προς το επιφανειακό οξυγόνο.
- Έτσι σχηματίζεται ο δ.δ. και εκροφάται το αιθυλένιο.

Μηχανισμός αφυδάτωσης της αιθανόλης

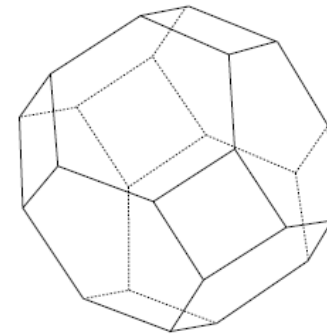
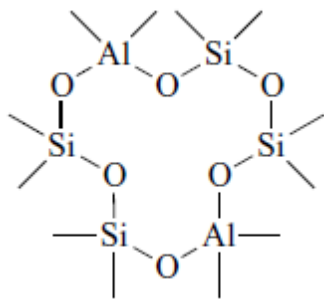


Η δομή της δραστηκής θέσης στους ζεολίθους

- Η πιο σημαντική κατηγορία οξεοβασικών καταλυτών είναι οι ζεολίθοι.
- Συγκροτούνται από συνδεδεμένα τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 μέσω ιόντων οξυγόνου.
- Το οξυγόνο που τα συνδέει είναι πρωτονιωμένο σχηματίζοντας μια εξαιρετικώς ισχυρή όξινη θέση Brønsted.
- Σε αυτήν ακριβώς οφείλονται οι καταλυτικές ιδιότητες των ζεολίθων σε αντιδράσεις οξέος-βάσεως που ξεκινάνε με πρωτονίωση κεκορεσμένων υδρογονανθράκων.

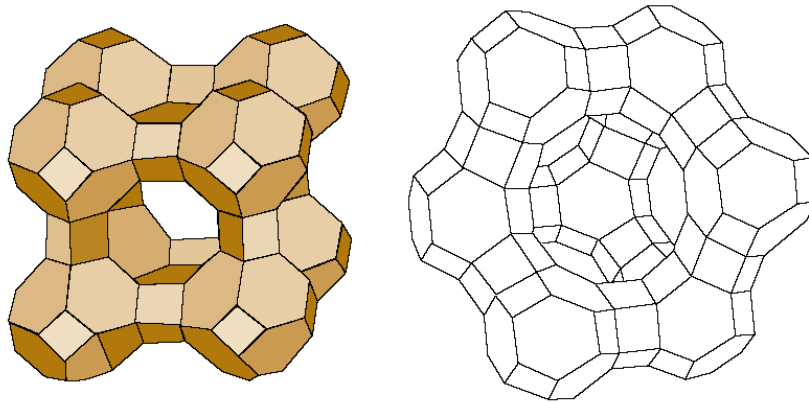


Η μικροπορώδης δομή των ζεολίθων: Σχηματισμός



Η μικροπορώδης δομή των ζεολίθων

- τα τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 διατάσσονται στο χώρο κατά τρόπο που να δημιουργούνται ανοικτές δομές με πόρους από 5-15Å.



Μορφοεκλεκτικότητα.

- εκλεκτικότητα αντιδρώντος
- εκλεκτικότητα προϊόντος
- εκλεκτικότητα παρεμποδιζόμενης μεταβατικής κατάστασης.