



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

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

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Αλλυλική Αλκυλίωση με Τροποποιημένες Μορφές
του Καταλύτη του Wilkinson**

**ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ Τ. ΙΕΡΩΝΥΜΑΚΗ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ**

ΑΘΗΝΑ

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2012

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Αλλυλική Αλκυλίωση με Τροποποιημένες Μορφές
του Καταλύτη του Wilkinson

ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ Τ. ΙΕΡΩΝΥΜΑΚΗ

A.M.: 291604

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΣΠΥΡΟΣ ΚΟΪΝΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Κ. ΜΕΘΕΝΙΤΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής

Ν. ΨΑΡΟΥΔΑΚΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής

Σ. ΚΟΪΝΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 01/11/2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή εξετάσθηκε η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ (**1**) και $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ (**2**) σε αντιδράσεις αλκυλίωσης αλλυλικών υποστρωμάτων. Το σύμπλοκο (**1**) βρέθηκε ότι καταλύει την αλκυλίωση του οξικού αλλυλεστέρα με μηλονικό διμεθυλεστέρα παρουσία βάσης, NaH , σε θερμοκρασία δωματίου. Για αναλογία αλλυλεστέρα÷πυρηνόφιλου $\approx 1\div 3$ σχηματίζεται με απόδοση 100% το μονο-υποκατεστημένο προϊόν, ενώ για αναλογία αλλυλεστέρα÷πυρηνόφιλου $\approx 1\div 1$ σχηματίζεται σε ποσοστό 100% το δις-υποκατεστημένο προϊόν, προσδίδοντας στο σύμπλοκο (**1**) ενδιαφέρουσα εκλεκτικότητα. Παρόμοια δραστηριότητα παρατηρήθηκε και στις αντίστοιχες αντιδράσεις με μηλονικό διαιθυλεστέρα. Το σύμπλοκο (**2**) βρέθηκε ότι καταλύει την αλκυλίωση του κινναμωμικού αλλυλεστέρα και με μηλονικό διμεθυλεστέρα και με μηλονικό διαιθυλεστέρα παρουσία βάσης, NaH , με εξαιρετικές αποδόσεις.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Ομογενής Κατάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ρόδιο, φωσφίτης, αλλυλική αλκυλίωση

ABSTRACT

In this thesis we explored the catalytic activity of the rhodium complexes $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ (**1**) και $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ (**2**) for alkylation reactions of allylic substrates. Complex (**1**) was found to be an efficient catalyst for the alkylation of allyl acetate with dimethyl malonate in the presence of base, NaH. The reactions outcome was found to depend on the mol ratio of the reactants; for allyl÷nucleophile $\approx$ 1÷3 the monosubstituted product was formed, while for allyl÷nucleophile $\approx$ 1÷1 the disubstituted product was formed. These results give to complex (**1**) an interesting selectivity. Similar results were found when using diethyl malonate as nucleophile. For complex (**2**) it was found that it catalyzes the alkylation of cinammyl acetate with dimethyl and diethyl malonate in the presence of base, NaH, with excellent yields.

SUBJECT AREA: Homogeneous Catalysis

KEYWORDS: rhodium, phosphite, allylic alkylation

Στην αδερφή μου Αθηνά

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή Σπύρου Κοΐνη σε συνεργασία με τον Δρ Ιωάννη Χοινόπουλο.

Η εργασία αυτή αποτελεί μέρος της ερευνητικής προσπάθειας του επίκουρου καθηγητή Σπύρου Κοΐνη τον οποίο και ευχαριστώ που μου εμπιστεύθηκε την ολοκλήρωση του έργου αυτού. Ο κύριος Κοΐνης όλα αυτά τα χρόνια στάθηκε δίπλα μου αρωγός, δάσκαλος, πνευματικός πατέρας, φίλος και για αυτό δεν αρκεί ένα απλό ευχαριστώ. Αποτελεί λαμπρό παράδειγμα όχι μόνο εκπαιδευτικού μα κυρίως ανθρώπου, με τίμησε επιλέγοντας με για την εκπόνηση της διατριβής αυτής. Για όλα αυτά τον ευγνωμονώ.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Ιωάννη Χοινόπουλο που με εμπιστεύθηκε και με δέχθηκε στο εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας, όπου με την καθημερινή του υποστήριξη, τις γνώσεις του και την βοήθειά του κατάφερα να ολοκληρώσω το πόνημα αυτό.

Επίσης ευχαριστώ την κυρία Νικολέτα Ξαμωνάκη υποψήφια διδάκτορα για την βοήθεια της στο εργαστήριο για την φιλία και την υποστήριξη της, καθώς και τα υπόλοιπους μεταπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου.

Ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για τις χρήσιμες και εύστοχες παρατηρήσεις τους

Ευχαριστώ το Διευθυντή του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών "Κατάλυση και εφαρμογές της" Αναπλ. Καθηγητή κ. Γ. Παπαδογιαννάκη, που μού έδωσε την ευκαιρία να συμμετάσχω στο πρόγραμμα σπουδών αυτό.

Πάνω από όλα ευχαριστώ την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την ψυχική και υλική υποστήριξη που μου παρέχουν όλα αυτά τα χρόνια, που ήταν τα μάτια μου όταν δεν έβλεπα και το στήριγμα μου όταν έπεφτα. Διαρκείς εμψυχωτές και πολύτιμοι συνοδοιπόροι στη ζωή μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΡΟΔΙΟ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΣΗ	16
1.1 Το ρόδιο	16
1.2 Κατάλυση	20
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Ο ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΤΟΥ WILKINSON	21
2.1 Σύνθεση και δομή	21
2.2 Καταλυτικές εφαρμογές στην οργανική σύνθεση	21
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΛΛΥΛΙΚΗ ΑΛΚΥΛΙΩΣΗ (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ TSUJI-TROST).....	25
3.1 Αλλυλική αλκυλίωση με καταλύτες Pd	25
3.2 Αλλυλική αλκυλίωση με in situ τροποποιημένους καταλύτες Rh	32
3.2.1 Τροποποιημένοι in situ καταλύτες Rh	33
3.2.2 Άλλοι καταλύτες Rh.....	38
3.2.3 Νεώτερες απόψεις επί του μηχανισμού της αλλυλικής αλκυλίωσης με καταλύτες Rh	39
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΔΟΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΕΝΕΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟΥ WILKINSON ΜΕ ΦΩΣΦΙΤΕΣ	43
4.1 Τα σύμπλοκα $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OZ})_3)_3]$ ($\text{Z}=\text{Ph}, \text{Me}, \text{Et}, ^n\text{Bu}$)	43
4.2 Το σύμπλοκο $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$	49
ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	52
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	53
5.1 Όργανα και συσκευές	53
5.2 Αντιδραστήρια	53
5.2.1 Σύνθεση του συμπλόκου $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-cod})\}_2]$	53
5.2.2 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$	54
5.2.3 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$	54
5.3 Καταλυτικές διεργασίες.....	56

5.3.1 Μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ στην αντίδραση αλκυλίωσης του οξικού αλλυλεστέρα με μηλονικό διμεθυλεστέρα.....	56
5.3.2 Μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ στην αντίδραση αλκυλίωσης του οξικού αλλυλεστέρα με μηλονικό διαιθυλεστέρα	57
5.3.3 Μελέτη της δραστηρότητας του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ στην αντίδραση αποκαρβονυλίωσης της κινναμωμικής αλδεΐδης	61
5.3.4 Μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ στην αντίδραση αλκυλίωσης του οξικού αλλυλεστέρα με μηλονικό διμεθυλεστέρα.....	62
5.3.5 Μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ στην αντίδραση αλκυλίωσης του κινναμωμικού αλλυλεστέρα με μηλονικό διμεθυλεστέρα.....	63
5.3.6 Μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ στην αντίδραση αλκυλίωσης του κινναμωμικού αλλυλεστέρα με μηλονικό διαιθυλεστέρα.....	65
5.3.7 Πειράματα τυφλών διαλυμάτων	66
6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	68
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	71
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	73
ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	80

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Χαρακτηριστικές αντιδράσεις συμπλόκων του Rh (I).....	19
Σχήμα 2: Οι δύο αλλοτροπικές μορφές του καταλύτη του Wilkinson: πορτοκαλί μορφή (επάνω) και κόκκινη μορφή (κάτω).	23
Σχήμα 3: Μηχανισμός αλλυλικής αλκυλίωσης όπως προτάθηκε από τον Tsuji.....	26
Σχήμα 4: Αντίδραση του διμερούς συμπλόκου [$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{)}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$] με το μετά νατρίου άλας του μηλονικού διαιθυλεστέρα.	26
Σχήμα 5: Στοιχειομετρική αλλυλική αλκυλίωση (Trost).	26
Σχήμα 6: Μηχανισμός της αλκυλίωσης αλλυλεστέρων με καταλύτη Pd.....	28
Σχήμα 7: Μηχανισμός 1,4-πυρηνόφιλης προσθήκης σε μονοξείδια 1,3-διενίων με καταλύτη Pd σε ουδέτερες συνθήκες.....	28
Σχήμα 8: Καταλυτική αλλυλίωση του 2-μεθυλ-3-οξο-πεντανοϊκού μεθυλεστέρα.....	29
Σχήμα 9: Ανταγωνιστική καταλυτική αλλυλίωση β-κετοεστέρα	30
Σχήμα 10: Καταλυτική αλκυλίωση του 4-ακετοξυ-2-βουτενυλο μεθυλανθρακικού εστέρα	30
Σχήμα 11: Αντιδράσεις αλλυλικής αλκυλίωσης καταλυόμενες από τον καταλύτη Wilkinson τροποποιημένο με τρι-οργανοφωσφίτες.....	34
Σχήμα 12: Καταλυτική αλλυλική αλκυλίωση άκυκλου ανθρακικού αλλυλεστέρα.....	34
Σχήμα 13: Αλλυλική αλκυλίωση ανθρακικών αλλυλεστέρων παρουσία τροποποιημένου in situ καταλύτη Wilkinson με τριμέθυλο φωσφίτη.	35
Σχήμα 14: Επίδραση στερικού φαινομένου στην καταλυτική αλκυλίωση ανθρακικών αλλυλεστέρων.....	36
Σχήμα 15: Διατήρηση απόλυτης διαμόρφωσης σε καταλυτική αλκυλίωση εναντιομερικά εμπλουτισμένου ανθρακικού αλλυλεστέρα.....	37
Σχήμα 16: Μηχανισμός αλλυλικής αλκυλίωσης, κατά Evans και Nelson	37
Σχήμα 17: Παράδειγμα αλλυλικής αλκυλίωσης καταλυόμενης από το σύστημα $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{P}(\text{OPh})_3$	38

Σχήμα 18: Διατήρηση απόλυτης διαμόρφωσης σε καταλυτική αλκυλίωση εναντιομερικά εμπλουτισμένου ανθρακικού αλλυλεστέρα καταλυόμενη από το σύμπλοκο $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$.	39
Σχήμα 19: Σχηματισμός αλλυλο- και βενζυλο-συνπλόκων του Rh(III).....	40
Σχήμα 20: Σχηματισμός ενώσεων του Rh(III) με αντίδραση με 3-χλωρο-1-βουτένιο και 1-χλωρο-2-βουτένιο.....	41
Σχήμα 21. Μοριακή δομή η^1 -αλλυλοσυνπλόκου του Rh (I).....	42
Σχήμα 22: Μορφές του τροποποιημένου καταλύτη Wilkinson με φωσφίτη $\text{P}(\text{OZ})_3$	43
Σχήμα 23: Φάσματα ^{31}P NMR των συστημάτων $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3] + n\text{P}(\text{OPh})_3$. A: $n=1$; B: $n=2$; C: $n=3$. (επάνω: περιοχή $\text{P}(\text{OPh})_3$; κάτω: περιοχή PPh_3).	44
Σχήμα 24: Αναπαράσταση της μεταβολής των δεσμικών αλληλεπιδράσεων Rh-P(PPh_3) κατά την αντικατάσταση της, <i>trans</i> ως προς το Cl, PPh_3 του καταλύτη του Wilkinson από $\text{P}(\text{OPh})_3$	48
Σχήμα 25: Αλκυλίωση του οξικού αλλυλεστέρα με το μετά νατρίου άλας του διαιθυλεστέρα του μηλονικού οξέος.....	48
Σχήμα 26: Φάσμα ^{31}P NMR του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ σε CDCl_3	50
Σχήμα 27: Μοριακή δομή του συνπλόκου $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$	50

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Οξειδωτικές καταστάσεις του Rh και στερεοχημεία των συμπλόκων του.....	17
Πίνακας 2: Πειραματικά αποτελέσματα δραστηριότητας ανθρακικών αλλυλεστέρων	29
Πίνακας 3: Αντιδράσεις ανθρακικών αλλυλεστέρων και πυρηνόφιλων	31
Πίνακας 4: Σύγκριση τοποεκλεκτικότητας καταλυτών Rh και Pd	33
Πίνακας 5: Μήκη δεσμών [Å] και γωνίες δεσμών [°] των συμπλόκων <i>trans</i> -[RhCl(P(OZ) ₃)(PPh ₃) ₂] και του μητρικού συμπλόκου [RhCl(PPh ₃) ₃]	46
Πίνακας 6: ³¹ P NMR παράμετροι των συμπλόκων με μικτούς υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου <i>trans</i> -[RhCl(P(OZ) ₃)(PPh ₃) ₂] και του μητρικού συμπλόκου [RhCl(PPh ₃) ₃]...	47
Πίνακας 7: Αποτελέσματα υδρογόνωσης υποστρωμάτων με δραστικές ομάδες.....	51
Πίνακας 8: Αποτελέσματα πειραμάτων αλληλικής αλκυλίωσης με πρόδρομο καταλύτη το σύμπλοκο [RhCl(P(OPh) ₃) ₃].....	69
Πίνακας 9: Αποτελέσματα πειραμάτων αλληλικής αλκυλίωσης με πρόδρομο καταλύτη το σύμπλοκο [RhCl(P(O- <i>o</i> -tolyl) ₃) ₃].....	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Το ρόδιο

Το ρόδιο (Rh) ανακαλύφθηκε το 1803 από τον W. H. Wollaston, ο οποίος κατά τη διάλυση μεταλλευμάτων λευκόχρυσου σε βασιλικό νερό παρατήρησε ότι το διάλυμα που απέμενε μετά την απομάκρυνση του παλλαδίου και του λευκόχρυσου είχε έντονα ρόδινο χρώμα. Από το διάλυμα αυτό παρέλαβε το άλας $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, από το οποίο με αναγωγή με υδρογόνο παραλαμβάνεται το καθαρό μεταλλικό Rh. [1,2] Το ρόδιο, με ατομικό αριθμό 45, είναι στοιχείο της 9ης ομάδας (VIII B) και 5ης περιόδου του Περιοδικού Πίνακα και είναι από τα ιδιαίτερος σπάνια πολύτιμα μέταλλα (εμφανίζεται σε συγκέντρωση 0.0001 ppm στο στερεό φλοιό της Γης). Στη φύση υπάρχει αποκλειστικά με τη μορφή του ισοτόπου ^{103}Rh με πυρηνικό spin $I=1/2$, γεγονός που επιτρέπει την μελέτη των ενώσεων του με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Μειονέκτημα αποτελεί η πολύ μικρή δεκτικότητα του ^{103}Rh ($3.12 \cdot 10^{-5}$ ως προς το ^1H). Οι σπουδαιότερες πηγές ροδίου είναι μεταλλεύματα νικελίου-χαλκού τα οποία βρίσκονται κυρίως στην Ν. Αφρική και τον Καναδά. Λόγω των εκτεταμένων εφαρμογών του ροδίου στην κατάλυση (οργανικές βιομηχανικές συνθέσεις και καταλύτες αυτοκινήτων), στα τέλη της δεκαετίας του 1990 η παγκόσμια παραγωγή ροδίου στον δυτικό κόσμο έφτασε τους 14.2 τόνους [3]. Η τιμή πώλησης του ροδίου είναι περίπου 3.000\$/100g (Ιούλιος 2012).

Η θεμελιώδης ηλεκτρονική απεικόνιση του ελεύθερου ατόμου Rh είναι $[\text{Kr}]4d^85s^1$ ενώ οι οξειδωτικές καταστάσεις τις οποίες εμφανίζει στις ενώσεις του είναι από (-I) έως (+VI) με συνηθέστερες οξειδωτικές καταστάσεις την (+I) και την (+III), είναι όμως αρκετές οι ενώσεις του ροδίου που το μέταλλο έχει οξειδωτική κατάσταση (+II). Στα σύμπλοκα της μορφής $[\text{Rh}(\text{CO})_3]^{3-}$, τα οποία παρασκευάζονται με αναγωγή με μεταλλικό νάτριο σε υγρή αμμωνία, το μέταλλο συμμετέχει στην «υπερ-ανηγμένη» κατάσταση του (-III) ενώ στα σύμπλοκα $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ με την οξειδωτική κατάσταση (+III). Το ρόδιο αντιδρά αργά, με το οξυγόνο και τα αλογόνα παρουσία φλόγας, αλλά είναι ιδιαίτερος αδρανές στην κατεργασία του με οξέα ακόμα και στο βασιλικό νερό. Διαλυτοποίηση του μετάλλου επιτυγχάνεται με σύντηξη του με NaHSO_4 , μέθοδος που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για τον διαχωρισμό του. [2] Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι οξειδωτικές

καταστάσεις του ροδίου, ο αριθμός σύνταξης του μετάλλου και η στερεοχημεία των συμπλόκων του. Η οξειδωτική κατάσταση (0) και (-I) απαντάται κυρίως στα καρβονύλια και στις μεταλλικές πλειάδες. [4]

Πίνακας 1. Οξειδωτικές καταστάσεις του Rh και στερεοχημεία των συμπλόκων του.

Οξειδωτική Κατάσταση	Αριθμός Σύνταξης	Γεωμετρία	Παραδείγματα
Rh ^{-I}	4	Τετραεδρική	Rh(CO) ₄ ⁻
	4	τετραεδρική με τετραγωνική παραμόρφωση	Rh[P(O ⁱ Pr) ₃] ₄
Rh ⁰			
Rh ^I	3	Επίπεδη	RhCl(PCy ₃) ₂
	4	Τετραεδρική	[Rh(PMe ₃) ₄] ⁺
	5	Τριγωνική διπυραμيدική	HRh(diphos) ₂
Rh ^{II}	4	Τετραγωνική	RhCl ₂ [P(o-MeC ₆ H ₄) ₃] ₂
	5	Δομή οξικού Cu ^{II}	[Rh(OCOR) ₂] ₂
	6	Δομή οξικού Cu ^{II}	[(Ph ₃ P)Rh(OCOMe) ₂] ₂
Rh ^{III}	5	Επίπεδη	RhI ₂ (CH ₃)(PPh ₃) ₂
	6	τετράγωνική Οκταεδρική	[Rh(H ₂ O) ₆] ⁺³
Rh ^{IV}	6	Οκταεδρική	K ₂ RhF ₆
Rh ^V	6	Οκταεδρική	
Rh ^{VI}	6	Οκταεδρική	RhF ₆

Τα σύμπλοκα του Rh (I) έχουν τετραγωνική διαμόρφωση ενώ τα σύμπλοκα του Rh(III) είναι οκταεδρικά με αριθμό σύνταξης 6 όπως το [RhF₆]³⁻.

Το Rh είναι στιλπνό, αργυρόχρωμο μέταλλο με μεγάλη σκληρότητα (6,0 Mohs) και με μικρή ελατότητα. Χρησιμοποιείται για την επιμετάλλωση κοσμημάτων και αντικειμένων αξίας, που έχουν κατασκευαστεί από άλλα ευγενή μέταλλα, καθώς το μεγάλο σημείο

τήξης του ροδίου στους 1964 °C και η μικρή ελατότητα του καθιστά δύσκολη την κατασκευή αντικειμένων αμιγώς από το μέταλλο αυτό. Στο επιστημονικό και ερευνητικό πεδίο οι ενώσεις του ροδίου έχουν πολλές εφαρμογές όπως τα κράματα λευκόχρυσου-ροδίου που χρησιμοποιούνται αντί των καθαρών μετάλλων, λόγω της αυξημένης αντίστασης που παρουσιάζουν στη διάβρωση. Επίσης το ρόδιο με ειδική ηλεκτρική αντίσταση 4.33 μΩm·cm (20°C), εμφανίζει άριστες ηλεκτρικές ιδιότητες και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται στην κατασκευή ηλεκτρικών επαφών ειδικών χρήσεων, όπως στους αναφλεκτήρες (μπουζί) των κινητήρων των αεροπλάνων. Επιπροσθέτως οι ακτίνες X που παράγονται από το μεταλλικό ρόδιο έχουν εφαρμογή στην ιατρική και συγκεκριμένα στην εξέταση μαστογραφίας ενώ χρησιμοποιείται και στην κατασκευή οπτικών οργάνων λόγω της σκληρότητάς του.

Το Rh καταλύει ετερογενώς την αναγωγή των οξειδίων του αζώτου προς μοριακό διάζωτο και διοξυγόνο, σύμφωνα με την αντίδραση:

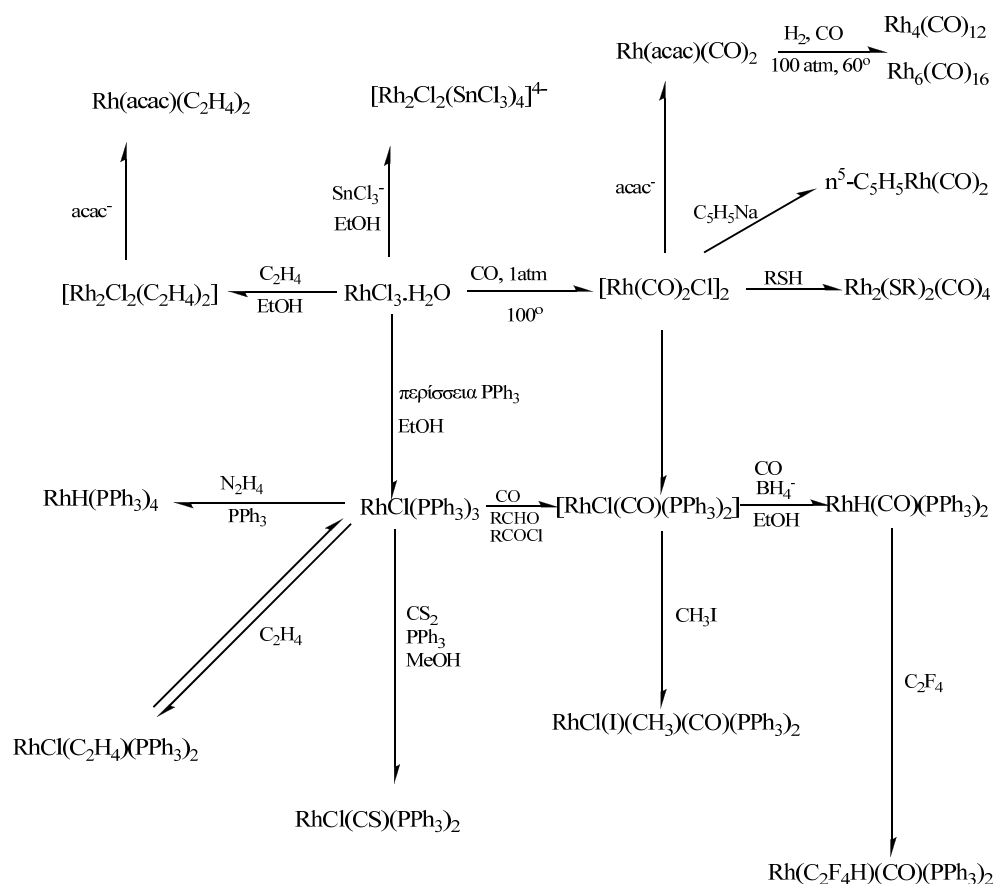


Η αναγωγή αυτή βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία όπου το ρόδιο χρησιμοποιείται για την κατασκευή τριοδικών καταλυτών με σκοπό την μείωση εκπομπών ρύπων των αυτοκινήτων. Το μέταλλο ανακτάται με ανακύκλωση των καταλυτών.

Σύμπλοκα του ροδίου χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για την κατάλυση οργανικών αντιδράσεων όπως στη μέθοδο Monsanto όπου το σύμπλοκο $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ χρησιμοποιείται ως πρόδρομος καταλύτης για την ομογενή καταλυτική καρβονυλίωση της μεθανόλης προς οξικό οξύ. Σύμπλοκα του ροδίου με τριφαινυλοφωσφίνη έχουν μελετηθεί για την καταλυτική τους δραστηριότητα σε διάφορες οργανικές αντιδράσεις. Το σύμπλοκο $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ που συνέθεσε ο Geoffrey Wilkinson και οι συνεργάτες του αποδείχθηκε πως είναι εξαιρετικός καταλύτης για την ομογενή υδρογόνωση ακόρεστων υποστρωμάτων, για την αποκαρβονυλίωση καρβονυλικών ενώσεων και για ένα πλήθος άλλων οργανικών αντιδράσεων. Σε αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης έχουν μελετηθεί σύμπλοκα όπως το $\text{trans-RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ και το $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ και τα αποτελέσματα ήταν πολύ ικανοποιητικά. [5]

Στο **Σχήμα 1** παρουσιάζονται χαρακτηριστικές παρασκευές και αντιδράσεις συμπλόκων του Rh(I) με πρώτη ύλη το "ένυδρο χλωρίδιο του Rh(III)", $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, από το οποίο εύκολα παρασκευάζεται με διαβίβαση κορεσμένου CO στους 100°C το $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$. Το

ίδιο αρχικό σύμπλοκο του Rh(III) εύκολα ανάγεται σε Rh(I) με διάφορους υποκαταστάτες. [4]



Σχήμα 1. Χαρακτηριστικές αντιδράσεις συμπλόκων του Rh (I)

Τις τελευταίες δεκαετίες, το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών έχει στραφεί στην μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας συμπλόκων του Rh (I) με υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου σε πληθώρα οργανικών αντιδράσεων όπως η ομογενής καταλυτική υδρογόνωση ακόρεστων οργανικών ενώσεων, η εναντιοεκλεκτική σύνθεση της μινθόλης και η καταλυτική αλλυλική αλκυλίωση κα πολλές άλλες.

Ακόμα σύμπλοκα του ροδίου μελετώνται για τη βιολογική τους δράση καθώς και για την απόδοσή τους ως χρωστικές σε διατάξεις φωτοβολταϊκών κυψελίδων τύπου Grätzel. Το πεδίο έρευνας των συμπλόκων του ροδίου είναι εκτενές και είναι πολλές οι ερευνητικές ομάδες ανά τον κόσμο που ερευνούν τις πιθανές εφαρμογές τους. [6]

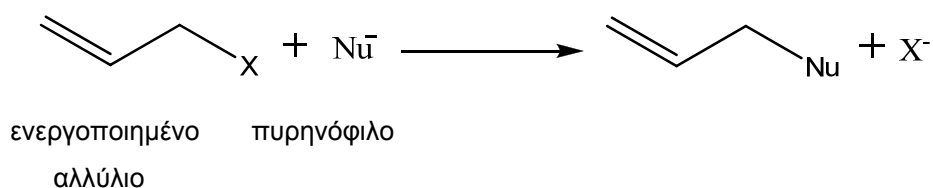
1.2 Κατάλυση

Οι εφαρμογές της κατάλυσης σε αντιδράσεις οργανικών συνθέσεων τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο είναι εκτεταμένες και σημαντικές. Σε αυτές περιλαμβάνονται η καταλυτική υδρογόνωση, οι καταλυτικές αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης και η καταλυτική αλλυλική αλκυλίωση.

Ιστορικά, ως πρώτη καταλυτική αντίδραση θεωρείται η σύνθεση νερού από O_2 και H_2 παρουσία λευκόχρυσου που πραγματοποίησε ο Faraday στις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Το 1902 ο Ostwald χρησιμοποίησε τον όρο καταλύτης για να περιγράψει το αντιδραστήριο που αυξάνει την απόδοση χημικών αντιδράσεων. Με τον όρο καταλύτες ορίζονται χημικά συστήματα τα οποία μπορούν να μεταβάλλουν την ταχύτητα και την απόδοση της αντίδρασης, χωρίς να μεταβάλλουν τη θέση ισορροπίας, μέσω διαφορετικού μηχανισμού με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης κατά Gibbs, και παραμένουν αναλλοίωτα μετά το τέλος της αντίδρασης. [7]

Το 1925 άρχισε να μελετάται η χρήση συμπλόκων ενώσεων μετάλλων ως καταλυτών στην οργανική σύνθεση για την μεταφορά υδρογόνου μεταξύ αλκοολών και καρβονυλικών ενώσεων, με την ανακάλυψη της αντίδρασης Meerwin-Ponndorf-Verley για την αναγωγή κετονών παρουσία καταλύτη αλκοξειδίου του αργιλίου.

Το 1960 ο Henbest χρησιμοποίησε για πρώτη φορά μεταλλικό καταλύτη στοιχείου μετάπτωσης, ένα υδριδο-σύμπλοκο του ιριδίου σε DMSO, για την καταλυτική υδρογόνωση με μεταφορά υδρογόνου.[8] Τις δεκαετίες που ακολούθησαν, οι ερευνητές συνέχισαν την μελέτη συμπλόκων στοιχείων μετάπτωσης με σκοπό την βελτίωση της δραστηριότητας και της εκλεκτικότητας των καταλυτών. Σύμπλοκα του νικελίου, παλλαδίου, ιριδίου, ρουθηνίου και ροδίου έχουν καταγραφεί ως καταλύτες, με διάφορους υποκαταστάτες όπως αμίνες και τριαρυλοφωσφίνες, με ικανοποιητική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα σε μια ποικιλία αντιδράσεων όπως η υδρογόνωση ακόρεστων υδρογονανθράκων, και η μετατόπιση πυρηνόφιλου σε αλλυλικά υποστρώματα. [9]



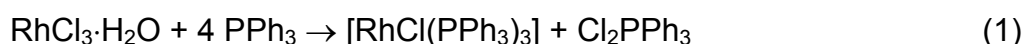
Οι σύμπλοκες ενώσεις του ροδίου είναι εξαιρετικοί καταλύτες για πλήθος χημικών αντιδράσεων, οργανικών και ανόργανων στην ομογενή αλλά και την ετερογενή κατάλυση. Στις περισσότερες από αυτές τις σύμπλοκες ενώσεις το Rh βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση (+I) και προκύπτουν με αναγωγή της ένωσης $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ παρουσία του επιθυμητού υποκαταστάτη χωρίς να είναι απαραίτητη η χρήση αναγωγικού μέσου πέρα του ίδιου του υποκαταστάτη ή του αλκοολικού διαλύτη που χρησιμοποιείται στην αντίδραση. Πολλά είναι τα σύμπλοκα του Rh(I) με υποκαταστάτες διάφορες φωσφίνες. Η πλέον γνωστή σύμπλοκη ένωση του ροδίου (I) με τριφαινυλοφωσφίνη ως υποκαταστάτη, είναι ο καταλύτης του Wilkinson η οποία αποτελεί εξαιρετικό καταλύτη για μεγάλο εύρος οργανικών αντιδράσεων, όπως η ομογενής καταλυτική υδρογόνωση ακόρεστων υποστρωμάτων.[10] Στις μέρες μας πολλοί επιστήμονες μελετούν τροποποιημένες μορφές του καταλύτη του Wilkinson με σκοπό την βελτιστοποίηση των καταλυτικών διεργασιών και την πιθανότητα εφαρμογής και σε άλλα υποστρώματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ο ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΤΟΥ WILKINSON

2.1 Σύνθεση και δομή

Ο καταλύτης του Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ανακαλύφθηκε τυχαία το 1965, [11], με αναγωγή αιθανολικών διαλυμάτων του $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με περίσσεια τριφαινυλοφωσφίνης σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1) και (2):

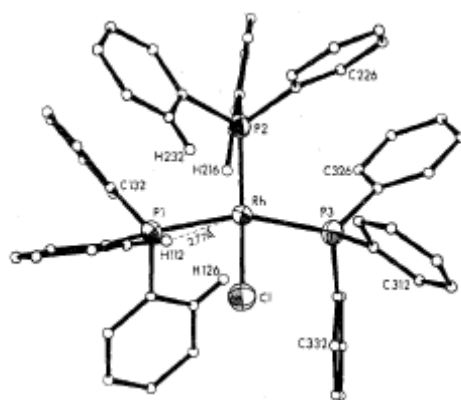
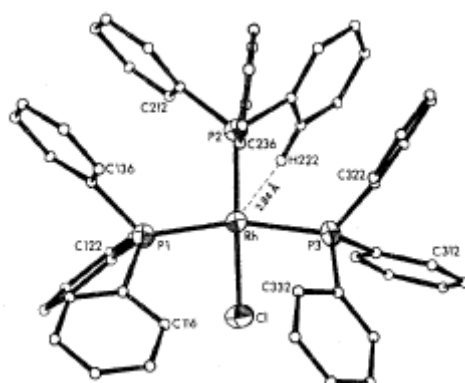


Στην συγκεκριμένη πορεία σύνθεσης του συμπλόκου του ροδίου, το μέταλλο ανάγεται από Rh(III) σε Rh(I) από ένα μέρος της τριφαινυλοφωσφίνης, η οποία μετατρέπεται στο αντίστοιχο φωσφινόξειδιο.[4] Το παραγόμενο σύμπλοκο έχει χρώμα βαθύ κόκκινο και η δομή του είναι τετραγωνική με μικρή τετραεδρική παραμόρφωση, **Σχήμα 2**. Το προϊόν είναι σταθερό στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο σε στερεή μορφή, τα διαλύματα του όμως είναι πολύ ευαίσθητα στην ατμόσφαιρα και το φως. [12]

Όταν η πειραματική πορεία τροποποιηθεί λίγο λαμβάνεται προϊόν χρώματος πορτοκαλί το οποίο έχει τις ίδιες χημικές ιδιότητες με το σκούρο κόκκινο προϊόν. Οι μοριακές δομές των δύο μορφών παρουσιάζονται στο **Σχήμα 2**. Και στις δύο αλλοτροπικές η δομή του συμπλόκου είναι τετραγωνική με μικρή τετραεδρική παραμόρφωση.

2.2 Καταλυτικές εφαρμογές στην οργανική σύνθεση

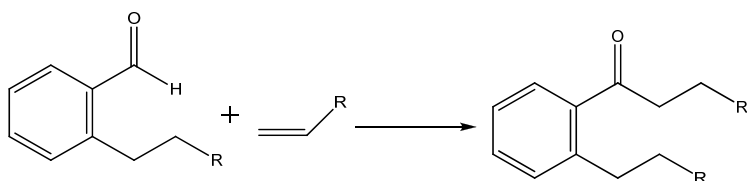
Οι σημαντικότερες στοιχειομετρικές αντιδράσεις της χημείας του συμπλόκου $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ είναι: (α) οι αντιδράσεις αντικατάστασης της, *trans*-ως προς το Cl, PPh_3 με διάφορους υποκαταστάτες (π.χ. CO, CS, C_2H_4 , O_2) και (β) οι αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης (π.χ. H_2 ή CH_3I) προς το σχηματισμό συμπλόκων του Rh(III). Οι αντιδράσεις αυτές εμπλέκονται στην εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα του $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ σε διεργασίες όπως η εκλεκτική ομογενής καταλυτική υδρογόνωση πολύπλοκων οργανικών μορίων, σε μικρές πιέσεις και θερμοκρασίες.



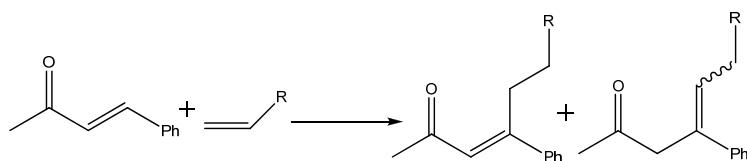
Σχήμα 2. Οι δύο αλλοτροπικές μορφές του καταλύτη του Wilkinson: πορτοκαλί μορφή (επάνω) και κόκκινη μορφή (κάτω).

Ο καταλύτης του Wilkinson έχει εφαρμογή σε πολλές οργανικές αντιδράσεις υδρογόνωσης, υδροφορμυλίωσης και αλκυλίωσης ακόρεστων υποστρωμάτων όπως:

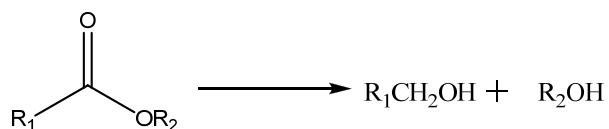
- Η ορθο-αλκυλίωση αρωματικής αλδεΐδης [13]



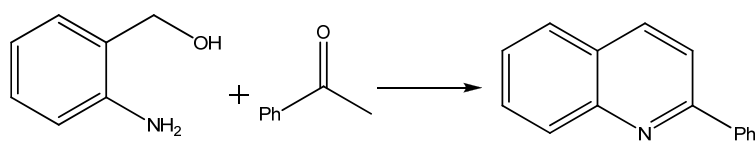
- β-αλκυλίωση [14]



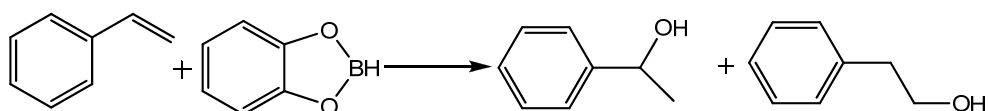
- αναγωγή εστέρων [15]



- οξειδωτική σύζευξη – σχηματισμός δακτυλίου, σύνθεση κινολίνης [16]



- υδροβορίωση αλκενίου [17]



Τις τελευταίες δεκαετίες μεγάλη προσπάθεια στην έρευνα γίνεται στη σύνθεση και εφαρμογή τροποποιημένων μορφών του καταλύτη του Wilkinson με στόχο τη βελτίωση της απόδοσης και την αύξηση της εκλεκτικότητας στις αντιδράσεις που βρίσκει εφαρμογή ο πρόδρομος καταλύτης αλλά και νέες εφαρμογές στην έρευνα και τη βιομηχανία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

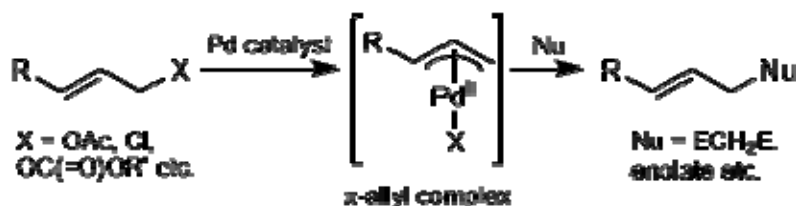
ΑΛΛΥΛΙΚΗ ΑΛΚΥΛΙΩΣΗ (ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ TSUJI-TROST)

3.1 Αλλυλική αλκυλίωση με καταλύτες Pd

Στην οργανική χημεία η αντίδραση σχηματισμού δεσμού άνθρακα – άνθρακα, αποτελεί έναν από τους πρωταρχικούς στόχους, στην σύνθεση οργανικών ενώσεων, και είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο στην επίλυση διαφόρων προβλημάτων. Μια καταλυτική αντίδραση με την οποία επιτυγχάνεται ο σχηματισμός δεσμού άνθρακα – άνθρακα είναι η αντίδραση της αλλυλικής αλκυλίωσης, η οποία πραγματοποιείται με μια μεγάλη ποικιλία αλλυλικών υποστρωμάτων και καρβοπυρηνόφιλων ενώ παράλληλα έχουν μελετηθεί ως καταλύτες πολλές σύμπλοκες ενώσεις μετάλλων όπως Pd, W, Ir, Ni, Ru.

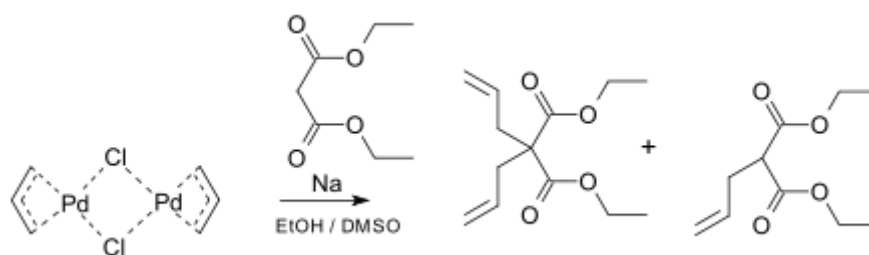
Η αλλυλική αλκυλίωση ή αντίδραση Tsuji–Trost είναι η αντίδραση κατά την οποία πραγματοποιείται πυρηνόφιλη αλλυλική υποκατάσταση με καταλύτες ενώσεις του Pd(0). Στα πυρηνόφιλα που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνονται αλκοόλες, φαινόλες, ενόλες και εναμίνες. Η αποχωρούσα ομάδα είναι συνήθως αλογονίδιο ή οξικό ανιόν.

Ο *in situ* σχηματισμός του πυρηνόφιλου γίνεται από μια πρόδρομη ένωση με επίδραση βάσης. Στο προϊόν της αντίδρασης η αποχωρούσα ομάδα αντικαθίσταται από το πυρηνόφιλο. Η αντίδραση αυτή ονομάστηκε έτσι από τον Jiro Tsuji που ανέφερε πρώτος την μέθοδο το 1965 και από τον Barry Trost, ο οποίος το 1973 εισήγαγε τη χρήση υποκαταστατών φωσφόρου δημιουργώντας μια ασύμμετρη εκδοχή του προϊόντος. [18-20]



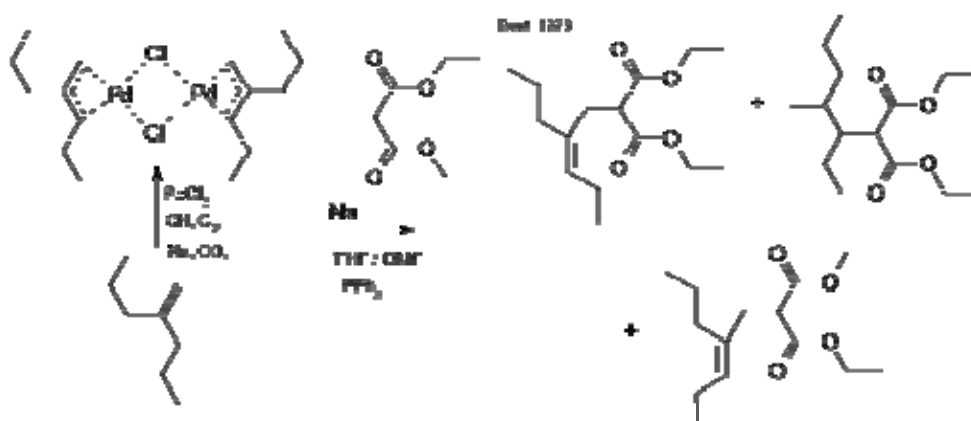
Σχήμα 3. Ο μηχανισμός αλλυλικής αλκυλίωσης όπως προτάθηκε από τον Tsuji.

Ο Tsuji ανέφερε ότι κατά την στοιχειομετρική αντίδραση του διμερούς συμπλόκου αλλυλοπαλλαδίου-χλωριδίου, $[\eta^3-C_3H_5)_2Pd_2Cl_2]$ με το μετά νατρίου άλας του μηλονικού διαιθυλεστέρα, σχηματίζεται μείγμα μονοαλκυλιωμένων και διαλκυλιωμένων προϊόντων. [18]



Σχήμα 4. Αντίδραση του διμερούς συμπλόκου $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ με το μετά νατρίου άλας του μηλονικού διαιθυλεστέρα.

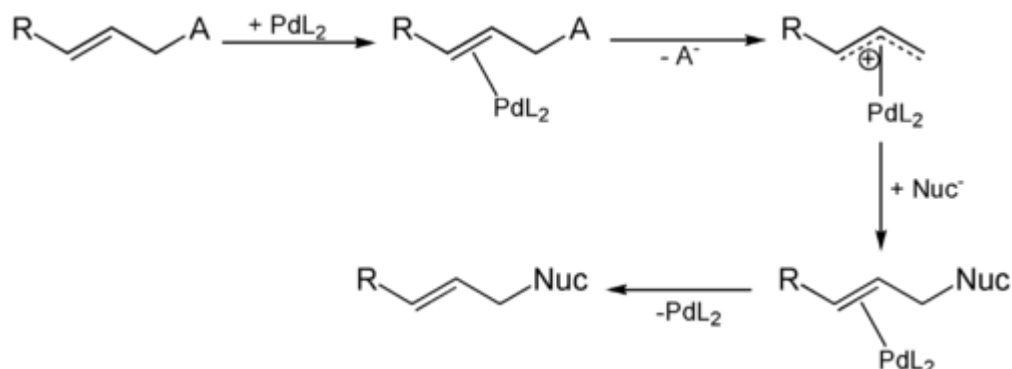
Ο Tsuji βασίσθηκε σε προηγούμενη εργασία του Schmidt (1962), που αφορούσε το σχηματισμό κετονών κατά την αντίδραση του H_2O ως πυρηνόφιλου με σύμπλοκα ολεφίνης-χλωριούχου παλλαδίου.[21] Στη διεργασία που αναφέρθηκε από τον Trost (1973) με διαφορετικό αλκένιο βρέθηκε ότι ήταν απαραίτητη η χρήση τριφαινυλοφωσφίνης.



Σχήμα 5. Στοιχειομετρική αλλυλική αλκυλίωση (Trost)

Το $\text{Pd}(0)$ παράγεται in situ από μια πρόδρομη ένωση $\text{Pd}(\text{II})$, παρουσία υποκαταστάτη φωσφόρου (τριφαινυλοφωσφίνη ή υποκαταστάτης Trost). Το αλκένιο συμπλέκεται με το μέταλλο σχηματίζοντας ένα η^2 π-αλλυλ-σύμπλοκο του $\text{Pd}(0)$. Το επόμενο βήμα είναι μια αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης κατά την οποία η αποχωρούσα ομάδα εκδιώκεται και σχηματίζεται ένα η^3 π-αλλυλ-σύμπλοκο του $\text{Pd}(\text{II})$. Το πυρηνόφιλο προστίθεται στο εγγύτερο ή στο πλέον απομακρυσμένο άτομο ανθρακα της αλλυλικής ομάδας με αποτέλεσμα τον ανασχηματισμό του η^2 π-αλλυλ-συμπλόκου του $\text{Pd}(0)$. Στο τελευταίο

στάδιο η ένωση παλλαδίου αποσπάται από το αλκένιο και ξεκινά ξανά ο καταλυτικός κύκλος. **Σχήμα 6**

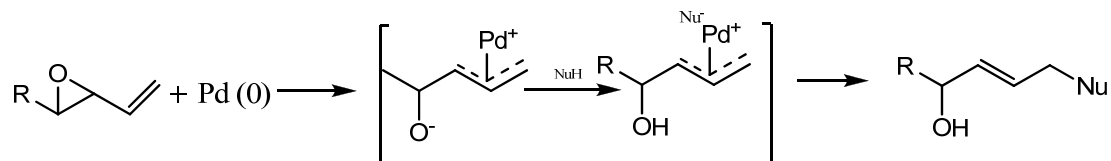


Σχήμα 6: Μηχανισμός της αλκυλίωσης αλλυλεστέρων με καταλύτη Pd.

Ο Trost δημοσίευσε το 1977 την εναντιομερική εκδοχή της αντίδρασης, η οποία ονομάζεται ασύμμετρη αλλυλική αλκυλίωση Trost (ή Trost AAA) και χρησιμοποιείται στις ασύμμετρες συνθέσεις. [22-24]

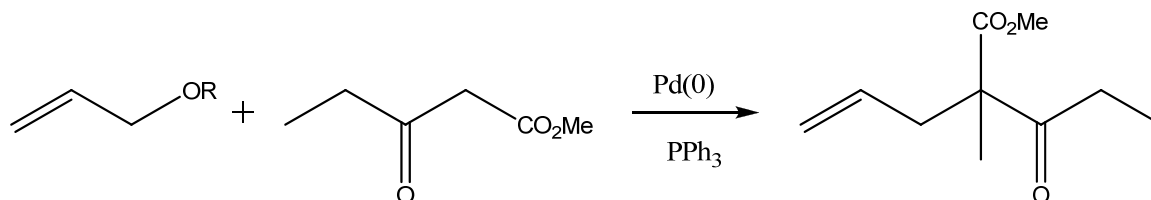
Η αντίδραση αρχικά αναπτύχθηκε με έναν καταλύτη βασισμένο στο παλλάδιο παρουσία του υποκαταστάτη Trost. Το πυρηνόφιλο σε αυτή την αντίδραση μπορεί να είναι φαινόλη, φθαλιμίδιο ή απλά νερό. Ένα παράδειγμα ασύμμετρης αλλυλικής αλκυλίωσης είναι η σύνθεση ενός ενδιάμεσου, στο συνδυασμό της ολικής σύνθεσης της γαλανθαμίνης και της μορφίνης. [25]

Η διεξαγωγή της αντίδρασης σε ουδέτερες συνθήκες, απουσία βάσης, ιδιαίτερα για σύμπλοκα που οι υποκαταστάτες τους περιέχουν ευαίσθητες ομάδες στην παρουσία βάσης, ήταν ο επόμενος στόχος των ερευνητών και το 1982 ο Jiro Tsuji και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν την πρώτη καταλυτική τοποεκλεκτική 1,4-πυρηνόφιλη προσθήκη σε μονοξείδια 1,3-διενίων απουσία βάσης, σε ουδέτερες συνθήκες. [26]



Σχήμα 7: Μηχανισμός 1,4-πυρηνόφιλης προσθήκης σε μονοξείδια 1,3-διενίων με καταλύτη Pd σε ουδέτερες συνθήκες.

Η ιδιαίτερη δραστηριότητα των ανθρακικών αλλυλεστέρων προκύπτει αναμφίβολα από τα πειραματικά αποτελέσματα που παρατίθενται στον **Πίνακα 2** και αναφέρονται στην Pd-καταλυόμενη αλλυλίωση του 2-μεθυλ-3-οξοπεντανοϊκού μεθυλεστέρα, **Σχήμα 8**. [26]



Σχήμα 8: Καταλυτική αλλυλίωση του 2-μεθυλ-3-οξο-πεντανοϊκού μεθυλεστέρα.

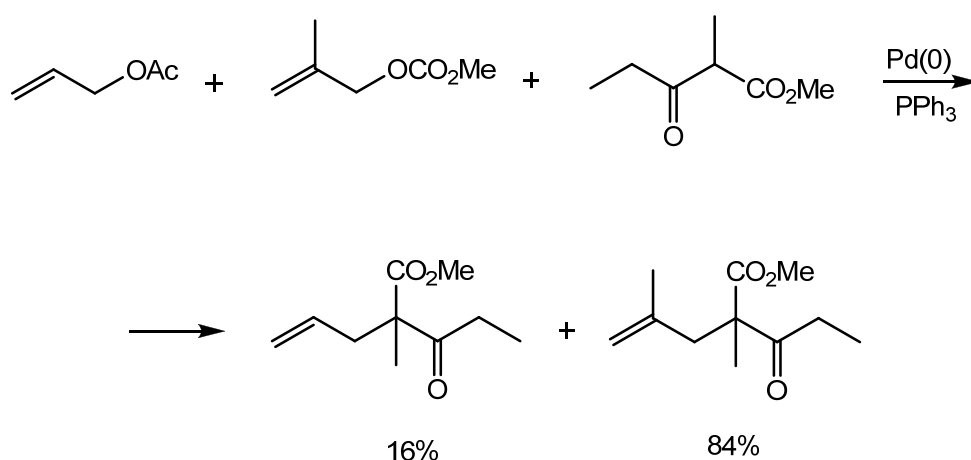
Πίνακας 2: Πειραματικά αποτελέσματα δραστηριότητας ανθρακικών αλλυλεστέρων^[α]

Αλλύλιο	Βάση	Χρόνος	Απόδοση (%)
(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ CO	-	10 min	98
CH ₂ =CHCH ₂ OAc	-	22 h	24
CH ₂ =CHCH ₂ OAc	NaH	30 min	95
CH ₂ =CHCH ₂ OPh	-	19 h	0
CH ₂ =CHCH ₂ OPh ^[β]	-	7.5 h	62
CH ₂ =CHCH ₂ OPh	NaH	4 h	5
CH ₂ =CHCH ₂ OPO(OEt) ₂	-	24 h	6
CH ₂ =CHCH ₂ OPO(OEt) ₂	NaH	1.5 h	96

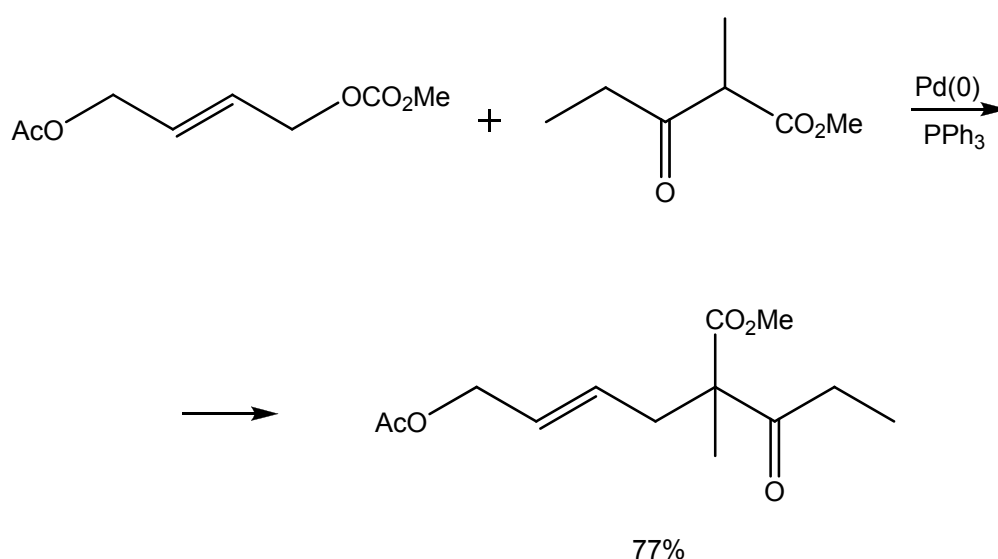
[α] Συνθήκες αντιδράσεων: 1 mmol εστέρα + 2 mmol ανθρακικού αλλυλεστέρα + 0.05 mmol Pd₂(dba)₃·CHCl₃ + 0.2 mmol PPh₃, σε THF, 30°C σε ατμόσφαιρα Ar.

[β] 65 °C.

Περαιτέρω αποδείξεις, για την ιδιαίτερη δραστικότητα των ανθρακικών αλλυλεστέρων, αποκτήθηκαν μελετώντας την δραστικότητα τους επί ανταγωνιστικών αντιδράσεων όπως η αλλυλίωση β-κετοεστέρα με μείγμα αλλυλικού οξικού εστέρα και μεθυλανθρακικού μεθυλ-αλλυλικού εστέρα σε αναλογία 1:1:1, **Σχήμα 9**. Χημειοεκλεκτικότητα παρατηρήθηκε επίσης και στην αντίδραση του 4-ακετοξυ-2-βουτένυλο μεθυλοανθρακικού εστέρα με το ίδιο πυρηνόφιλο, **Σχήμα 10**. Η εξήγηση που δόθηκε είναι ότι λαμβάνει χώρα ισομερείωση του π -αλλυλοσυμπλόκου του Pd προ της πυρηνόφιλης προσβολής.



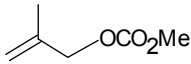
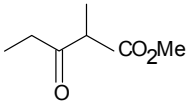
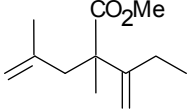
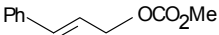
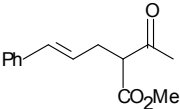
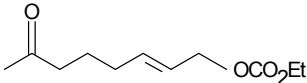
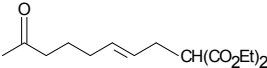
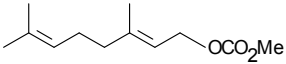
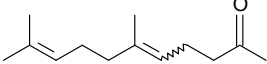
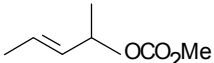
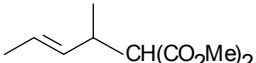
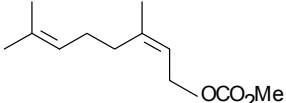
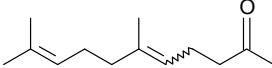
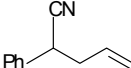
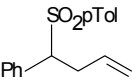
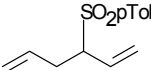
Σχήμα 9: Ανταγωνιστική καταλυτική αλλυλίωση β-κετοεστέρα.



Σχήμα 10: Καταλυτική αλκυλίωση του 4-ακετοξυ-2-βουτένυλο μεθυλανθρακικού εστέρα.

Στον **Πίνακα 3** παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για τις αντιδράσεις διαφόρων αλλυλεστέρων με καρβοπυρηνόφιλα.

Πίνακας 3: Αντιδράσεις ανθρακικών αλλυλεστέρων και πυρηνόφιλων.^[a]

Αλλύλιο	Πυρηνόφιλο	Υπ/της	θ (°C)	t (h)	Προϊόν
		PPh ₃	30	0.2	
	CH ₃ COCH ₂ CO ₂ Me	PPh ₃	25	1	
	CH ₂ (CO ₂ Et) ₂	dppe	30	0.5	
	CH ₃ COCH ₂ CO ₂ Me	dppe	50	3	
	CH ₂ (CO ₂ Me) ₂	PPh ₃	30	3	
	CH ₃ COCH ₂ CO ₂ Me	dppe	50	3	
(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ CO	PhCH ₂ CN	dppe	65	2	
(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ CO	PhCH ₂ SO ₂ pTol	dppe	65	3	
(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ CO	CH ₂ =CHCH ₂ SO ₂ pTol	dppe	65	2	

^[a] Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (2.5 mol%), φωσφίνη (10-20 mol%), σε THF, σε ατμόσφαιρα Ar.

3.2 Αλλυλική αλκυλίωση με *in situ* τροποποιημένους καταλύτες Rh

Το 1984 ο Tsuji και οι συνεργάτες του περιέγραψαν την πρώτη τοποεκλεκτική αντίδραση ανθρακικής αλλυλίωσης με αντιδρώντα καρβοπυρηνόφιλα και ασύμμετρα άκυκλα ανθρακικά αλλύλια σε ουδέτερες συνθήκες. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι ο καταλύτης του Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ δεν παρουσιάζει σχεδόν καθόλου καταλυτική δραστηριότητα (απόδοση 4%), όπως και τα συστήματα $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]/\text{PPh}_3$ (απόδοση 15%) και $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]/\text{dppe}$ (απόδοση 12%). Απεναντίας πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα έδωσαν οι τροποποιημένες *in situ* μορφές του καταλύτη του Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]/\text{P}^n\text{Bu}_3$ (απόδοση 95%) και $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]/\text{P}(\text{OEt})_3$ (απόδοση 90%). Πολύ καλύτερα αποτελέσματα προέκυψαν με χρησιμοποίηση του συστήματος $[\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4]/\text{P}^n\text{Bu}_3$. [27]

Περαιτέρω συγκριτικές μελέτες της καταλυτικής αλλυλικής αλκυλίωσης μεταξύ καταλυτών ροδίου και των ανάλογων καταλυτών παλλαδίου ανέδειξαν την ασυνήθιστη τοποεκλεκτικότητα της αντίδρασης. [28] Πράγματι η αντίδραση με διακλαδισμένους ανθρακικούς αλλυλεστέρες με καταλύτες ροδίου βρέθηκε ότι οδηγεί στο σχηματισμό του αντίστοιχου διακλαδισμένου προϊόντος ενώ για γραμμικούς ανθρακικούς αλλυλεστέρες ευνοείται ο σχηματισμός των αντίστοιχων γραμμικών προϊόντων. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την αντίδραση με καταλύτες παλλαδίου η οποία οδηγεί στο σχηματισμό μίγματος γραμμικών και διακλαδισμένων προϊόντων σε σταθερή αναλογία και απόδοση ανεξάρτητα από το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται, **Πίνακας 4**.

Βάσει αυτών ο Tsuji και οι συνεργάτες πρότειναν ότι η αντίδραση με καταλύτες ροδίου πιθανόν να πραγματοποιείται μέσω ενός ενδιάμεσου σ -αλλυλικού συμπλόκου του ροδίου και όχι μέσω ενός συμπλόκου π -αλλυλοροδίου, παρόλο που και με τους δύο καταλύτες, Rh και Pd, στις αντιδράσεις με γραμμικά υποστρώματα, η αναλογία προϊόντων είναι ταυτόσημη και αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως ένδειξη ύπαρξης παρόμοιου καταλυτικού ενδιάμεσου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων δεν συνηγορούν για το σχηματισμό ενδιάμεσου συμπλόκου π -αλλυλορόδίου καθώς αν γινόταν αυτό θα έπρεπε τα ανθρακικά αλλύλια που μελετηθήκαν να παρουσιάζουν την ίδια εκλεκτικότητα όπως παρατηρείται με τα σύμπλοκα του παλλαδίου. [27]

Πίνακας 4: Σύγκριση τοποεκλεκτικότητας καταλυτών Rh και Pd.

$$\text{b or I} + \text{NuH} \xrightarrow{\text{Rh- or Pd-cat.}} \text{b} + \text{(E)-I} + \text{(Z)-I}$$

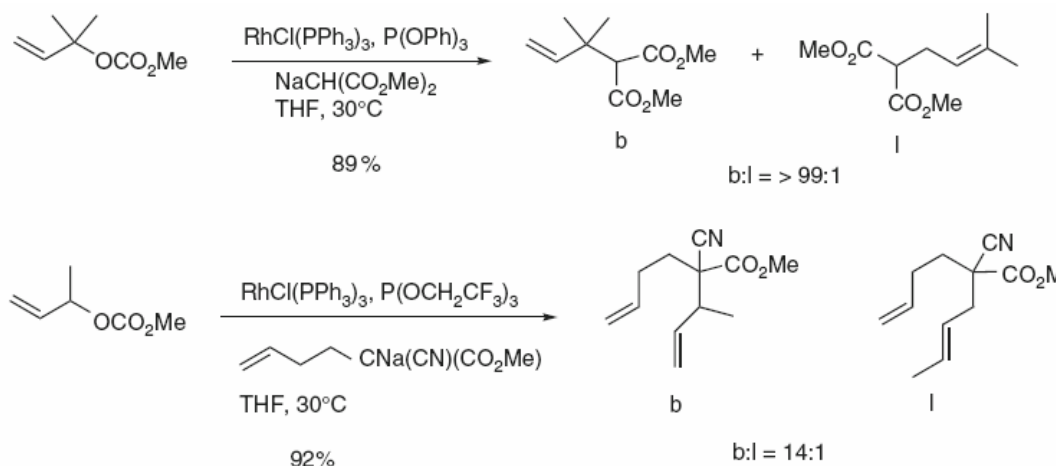
$$\text{NuH} = \text{CH}_3\text{C(=O)CH}_2\text{C(=O)CH}_2\text{OMe}$$

Υπόστρωμα	Καταλύτης	Προϊόντα b ÷ (E)-I ÷ (Z)-I	Απόδοση (%)
b	RhH(PPh ₃) ₄ , P ⁿ Bu ₃	86 ÷ 12 ÷ 2	81
b	Pd ₂ (dba) ₃ , CHCl ₃ , PPh ₃	27 ÷ 65 ÷ 8	89
I	RhH(PPh ₃) ₄ , P ⁿ Bu ₃	28 ÷ 63 ÷ 9	97
I	Pd ₂ (dba) ₃ , CHCl ₃ , PPh ₃	29 ÷ 63 ÷ 8	93

3.2.1 Τροποποιημένοι *in situ* καταλύτες Wilkinson

Το 1998, οι Evans και Nelson έδειξαν πως με τη χρήση καταλύτη Wilkinson τροποποιημένου *in situ* με τρι-οργανοφωσφίτη αυξάνεται η απόδοση της αντίδρασης και βελτιώνεται η τοποεκλεκτικότητα προς όφελος του διακλαδισμένου προϊόντος. [29] Επιπροσθέτως η αντίδραση μπορούσε να πραγματοποιηθεί σε πολύ ηπιότερες συνθήκες, **Σχήμα 11**.

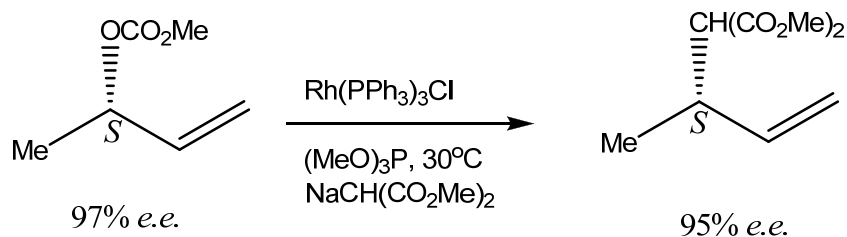
Τροποποίηση του καταλύτη Wilkinson με τρι-φαίνυλο και τρι-ισοπρόπυλο φωσφίτη επέφερε μικρή βελτίωση, ενώ πολύ καλύτερο αποτέλεσμα (40 ÷ 1) επέφερε η τροποποίηση με τριμεθυλο φωσφίτη και θερμοκρασία αντίδρασης τους 60° C. [31] Μειώνοντας την θερμοκρασία της αντίδρασης στους 30° C επετεύχθη ακόμα μεγαλύτερη βελτίωση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης με αναλογία ισομερών (83 ÷ 1).



Σχήμα 11: Αντιδράσεις αλλυλικής αλκυλίωσης καταλυόμενες από τον καταλύτη Wilkinson τροποποιημένο με τρι-οργανοφωσφίτες.

Τα αποτελέσματα αυτά εξηγήθηκαν λόγω του ισχυρού π -δεκτικού χαρακτήρα του υποκαταστάτη ο οποίος πιθανόν προωθεί την αλλυλική υποκατάσταση τύπου S_N1 ευνοώντας το σχηματισμό του διακλαδισμένου προϊόντος αυξάνοντας την ηλεκτρονιόφιλη φύση του ενδιάμεσου συμπλόκου του αλλυλο-ροδίου. Η αντίδραση με τριτοταγή αλλυλικά υποστρώματα παρουσία P(OPh)_3 επέδειξε την μεγαλύτερη τοποεκλεκτικότητα, ενώ ο καλύτερος υποκαταστάτης για δευτεροταγείς αλλυλικούς ανθρακικούς εστέρες είναι ο $\text{P(OCH}_2\text{CF}_3)_3$. Για τα τριτοταγή ανθρακικά αλλύλια βελτιωμένη εκλεκτικότητα επιτυγχάνεται με τροποποίηση του καταλύτη του Wilkinson με τριφαινυλοφωσφίτη από όταν η τροποποίηση γίνεται με τριμεθυλοφωσφίτη.[32]

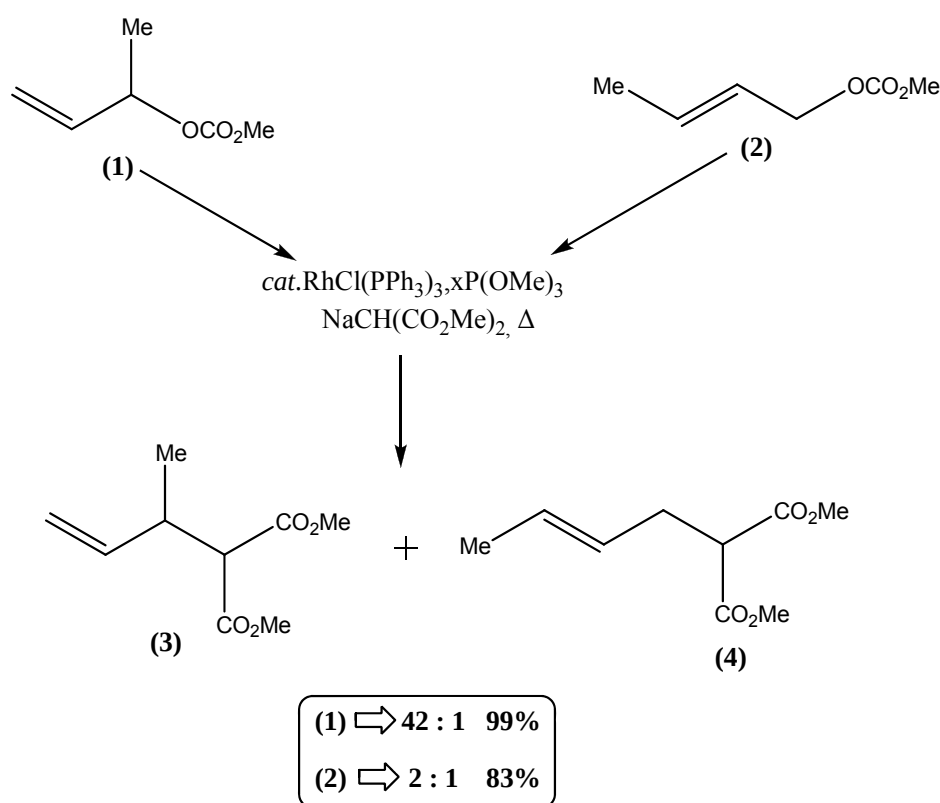
Με τη χρησιμοποίηση του εναντιομερικώς εμπλουτισμένου ανθρακικού αλλυλεστέρα επετεύχθη σχεδόν πλήρης διατήρηση της απόλυτης διαμόρφωσης, **Σχήμα 12**. Αυτή είναι η πρώτη περίπτωση Rh-καταλυόμενης ασύμμετρης αλλυλικής αλκυλίωσης.



Σχήμα 12: Καταλυτική αλλυλική αλκυλίωση άκυκλου ανθρακικού αλλυλεστέρα.

Βάσει αυτού υποστήριξαν το σχηματισμό ενυλ-συμπλόκων του ροδίου στον μηχανισμό της αντίδρασης.[30] Με τον όρο ενυλ-σύμπλοκα περιγράφονται τα σύμπλοκα που περιλαμβάνουν ξεχωριστές σ - και π - αλληλεπιδράσεις μετάλλου- άνθρακα του ίδιου υποκαταστάτη. Σε τέτοια σύμπλοκα η περιστροφή γύρω από τον σ -δεσμό παρεμποδίζεται από την σύνταξη του διπλού δεσμού προς το ρόδιο.

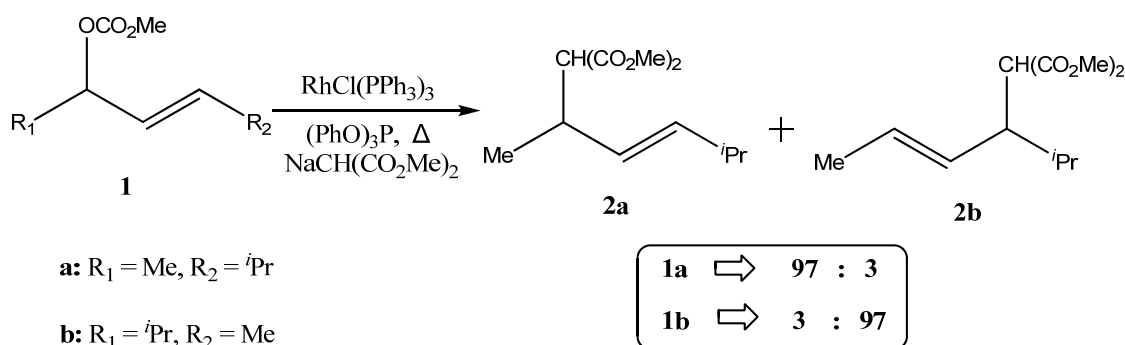
Αντίδραση του δευτεροταγούς ανθρακικού αλλυλεστέρα **(1)** του **Σχήματος 13** με ενολικό μετά νατρίου άλας του διμεθυλεστέρα του μηλονικού οξέος παρουσία τροποποιημένου καταλύτη Wilkinson με τριμέθυλο φωσφίτη οδηγεί στην παραγωγή μίγματος των προϊόντων **(3)** και **(4)** με απόδοση 99% και αναλογία 42÷1 ευνοώντας το σχηματισμό του **(3)**. Στις ίδιες συνθήκες αντίδρασης από τον πρωτοταγή ανθρακικό αλλυλεστέρα **(2)** παραλαμβάνεται μίγμα των δύο προϊόντων με απόδοση 83% ευνοώντας και πάλι το **(3)** σε εμφανώς μειωμένη αναλογία 2÷1.[30]



Σχήμα 13: Αλλυλική αλκυλίωση ανθρακικών αλλυλεστέρων παρουσία τροποποιημένου *in situ* καταλύτη Wilkinson με τριμέθυλο φωσφίτη.

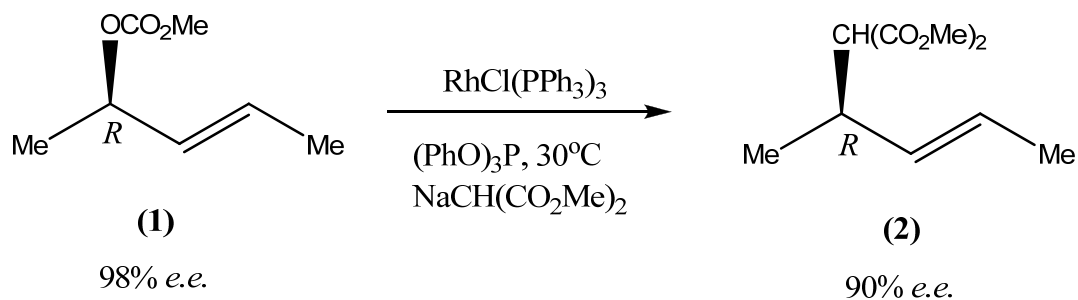
Κατά τους Evans και Nelson η πορεία της αντίδρασης υποδηλώνει πως είτε οι δύο πορείες των ισομερών δεν λαμβάνουν χώρα μέσω του ίδιου π - αλλυλικού ενδιαμέσου είτε πως στο αρχικά σχηματιζόμενο σ - σύμπλοκο η σ - π - σ αλλυλική ισομερίωση είναι σημαντικά βραδύτερη κινητικά από την αλλυλική αλκυλίωση η οποία και πραγματοποιείται.

Ακόμη μελετήθηκε το φαινόμενο στερικής παρεμπόδισης των υποκατεστημένων αλκυλίων και στα δύο άκρα του ανθρακικού αλλυλεστέρα και ο βαθμός υποκατάστασης (πρωτοταγής/δευτεροταγής) του ενδιαμέσου συμπλόκου του ροδίου. Εναλλάσσοντας δύο διαφορετικά αλκύλια (Me, i Pr) στα άκρα του αλλυλεστέρα παρατήρησαν ότι διατηρείται η υψηλή εκλεκτικότητα, αναστρέφεται όμως η αναλογία στο μίγμα των προϊόντων όπως φαίνεται στο **Σχήμα 14**.



Σχήμα 14: Επίδραση στερικού φαινομένου στην καταλυτική αλκυλίωση ανθρακικών αλλυλεστέρων.

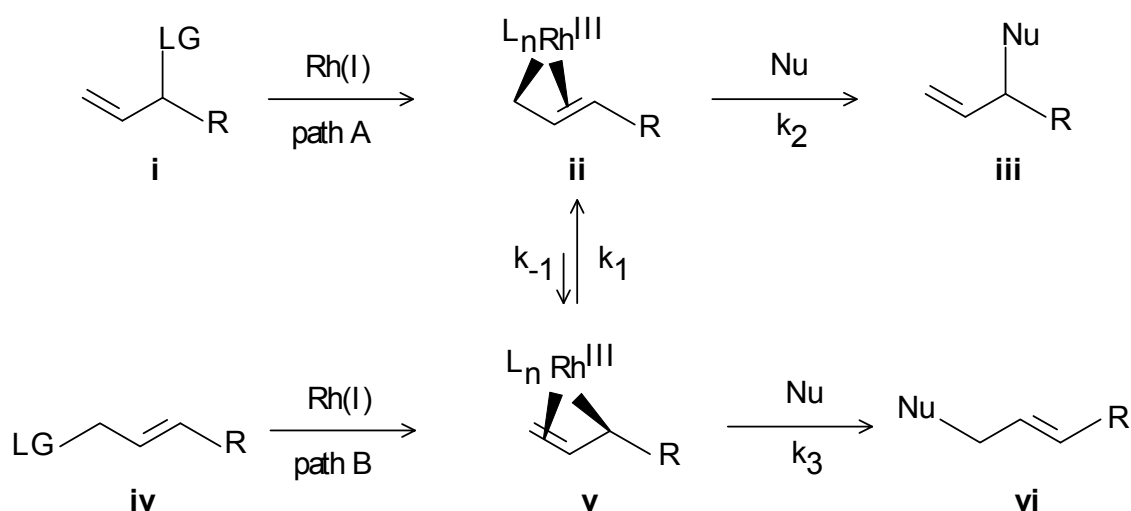
Εάν η πορεία της αντίδρασης περιλάμβανε το σχηματισμό π -αλλυλο συμπλόκου τότε και στις δύο περιπτώσεις ανθρακικού αλλυλεστέρα του **Σχήματος 14** το προϊόν που θα σχηματιζόταν θα ήταν το **2a**. Είναι προφανές πως το ενδιάμεσο σύμπλοκο του ροδίου, που σχηματίζεται στην πραγματικότητα, επιδεικνύει ανοχή ως προς ένα στερεοχημικά παρεμπόδισμένο περιβάλλον, το οποίο επηρεάζει την ταχύτητα ισομερείωσης της αντίδρασης αλλά διατηρεί την υψηλή της απόδοση. Ένα ακόμα πείραμα των Evans και Nelson παρουσιάζεται στο **Σχήμα 15** όπου το εναντιομερικώς εμπλουτισμένο ανθρακικό αλλύλιο (**1**) αντιδρά στις ίδιες συνθήκες για να σχηματιστεί το προϊόν (**2**) το οποίο διατηρεί σχεδόν απόλυτα την ίδια στερεοχημική διαμόρφωση.



Σχήμα 15: Διατήρηση απόλυτης διαμόρφωσης σε καταλυτική αλκυλίωση εναντιομερικά εμπλουτισμένου ανθρακικού αλλυλεστέρα.

Το γεγονός ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα με διατήρηση της στερεοχημείας της, υποδεικνύει το σχηματισμό σ -ενδιάμεσου συμπλόκου ροδίου καθώς και ότι ακολουθείται πορεία που περιλαμβάνει δύο αναστροφές με το εναντιομερές του προϊόντος (2) να σχηματίζεται σε πολύ χαμηλό ποσοστό 4%.

Εκτίμηση των πειραματικών αυτών αποτελεσμάτων οδηγεί στον μηχανισμό που παρουσιάζεται στο **Σχήμα 16**. [30]

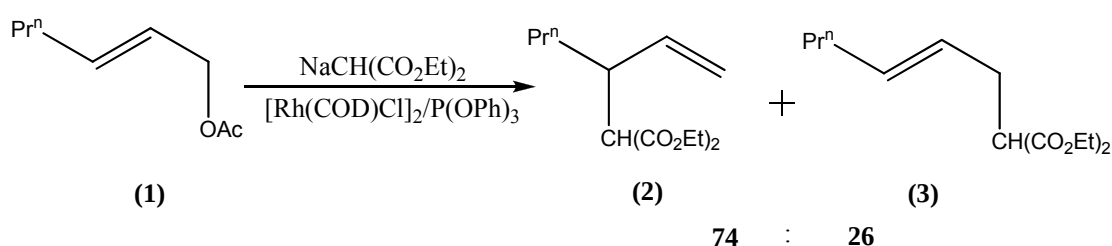


Σχήμα 16: Μηχανισμός αλλυλικής αλκυλίωσης, κατά Evans και Nelson.

Στην πορεία A, το δευτεροταγές αλλυλικό σύστημα (i) υφίσταται, παρουσία πυρηνόφιλου, ταχεία $\text{S}_{\text{N}}2$ αντικατάσταση σχηματίζοντας το προϊόν (iii) και όχι το (vi) καθώς η πυρηνόφιλη αντικατάσταση λαμβάνει χώρα ταχύτερα από την ισομερείωση ($k_2 > k_1$) που θα οδηγούσε στο προϊόν (vi). Με τη διατήρηση της στερεοχημείας εξηγείται ο σχηματισμός των ενυλ-συμπλόκων. Στην πορεία B, το πρωτοταγές αλλυλικό σύστημα

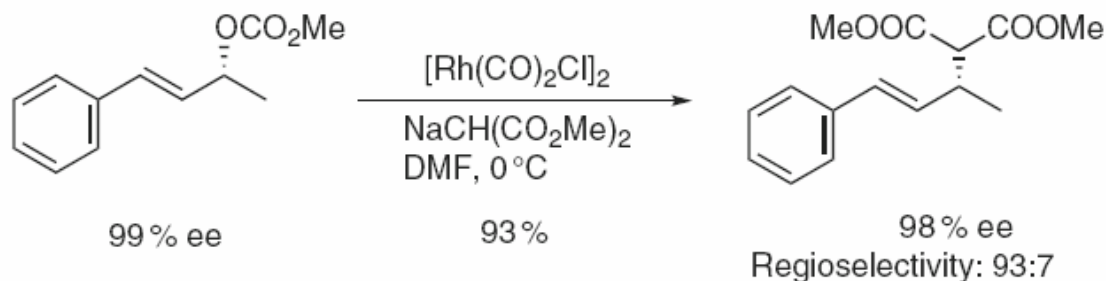
3.2.2 Άλλοι καταλύτες Rh

Στην ίδια μελέτη εξετάσθηκε η επίδραση της αναλογίας μετάλλου÷υποκαταστάτη στο ποσοστό της καταλυτικής μετατροπής. Η αναλογία μετάλλου÷υποκαταστάτη 1÷1 έδωσε ποσοστό μετατροπής μόνο 20% χωρίς εκλεκτικότητα στον σχηματισμό των προϊόντων, ενώ οι αναλογίες 1÷2 και 1÷3 έδωσαν αυξημένο ποσοστό μετατροπής, 90%.



Πρόσφατα ο Martin και οι συνεργάτες του ανέφεραν τη χρήση του συμπλόκου $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ως καταλύτη. [33] Σε αυτές τις συνθήκες, το προϊόν που σχηματίζεται από την πυρηνόφιλη υποκατάσταση του ατόμου του άνθρακα που είναι ενωμένο με την

ανθρακική ομάδα, σχηματίζεται σε καλή έως άριστη απόδοση και εξαιρετική τοποεκλεκτικότητα. Ακόμα, η αντίδραση με εναντιοεμπλουτισμένους ανθρακικούς αλλυλεστέρες αποδείχθηκε να πραγματοποιείται με καθαρή διατήρηση στερεοχημείας.



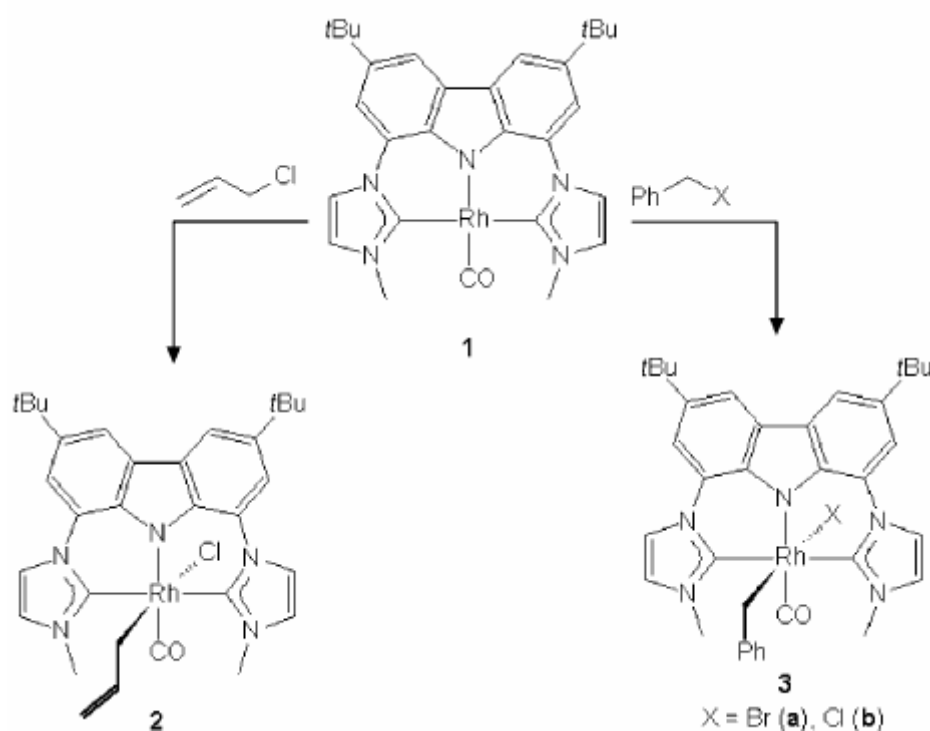
Σχήμα 18: Διατήρηση απόλυτης διαμόρφωσης σε καταλυτική αλκυλίωση εναντιομερικά εμπλουτισμένου ανθρακικού αλλυλεστέρα με πρόδρομο καταλύτη το σύμπλοκο $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$.

Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τον μηχανισμό για τις καταλυτικές αντιδράσεις αλλυλικής αλκυλίωσης που πρότειναν οι Evans και Nelson [30].

3.2.3 Νεώτερες απόψεις επί του μηχανισμού της αλλυλικής αλκυλίωσης με καταλύτες Rh

Η τοποεκλεκτικότητα της καταλυτικής αλλυλικής αλκυλίωσης εξαρτάται τόσο από το μέταλλο όσο και από τους υποκαταστάτες του. Μετά την οξειδωτική προσθήκη του αλλυλ-θραύσματος στον καταλύτη, ιδιαίτερα στα καταλυτικά σωματίδια του παλλαδίου, το ενεργό ένδιάμεσο σύμπλοκο θεωρείται ένα η^3 -αλλυλ-θραύσμα το οποίο υπόκειται σε η^3 - η^1 - η^3 αντιδράσεις μετάθεσης.[34] Στην περίπτωση αλλυλικής αλκυλίωσης με καταλύτη ροδίου, κύριο ισομερές αποτελεί το προϊόν της *ipso*-υποκατάστασης. Μία πιθανή εξήγηση για τη μεταφορά της τοποεκλεκτικότητας και της εναντιοεκλεκτικότητας, είναι ο σχηματισμός ενός σ -αλλυλ ενδιάμεσου με ασθενή π -σύνταξη. Μείωση της εναντιοεκλεκτικότητας παρατηρείται στην η^1 -σύνταξη στην οποία είναι δυνατή η περιστροφή του δεσμού Rh-C ενώ η μείωση στην τοποεκλεκτικότητα οφείλεται στην σ - π -σ ισομερείωση. [35] Παρόλα αυτά ο χαρακτηρισμός της δομής ενός $\text{Rh}(\eta^1\text{-allyl})$ συμπλόκου δεν είχε δημοσιευθεί μέχρι το 2008 όπου ο D.Kunz και οι συνεργάτες του το κατάφεραν. Η επιστημονική ομάδα του Kunz είχε αναφέρει ένα ισχυρά πυρηνόφιλο

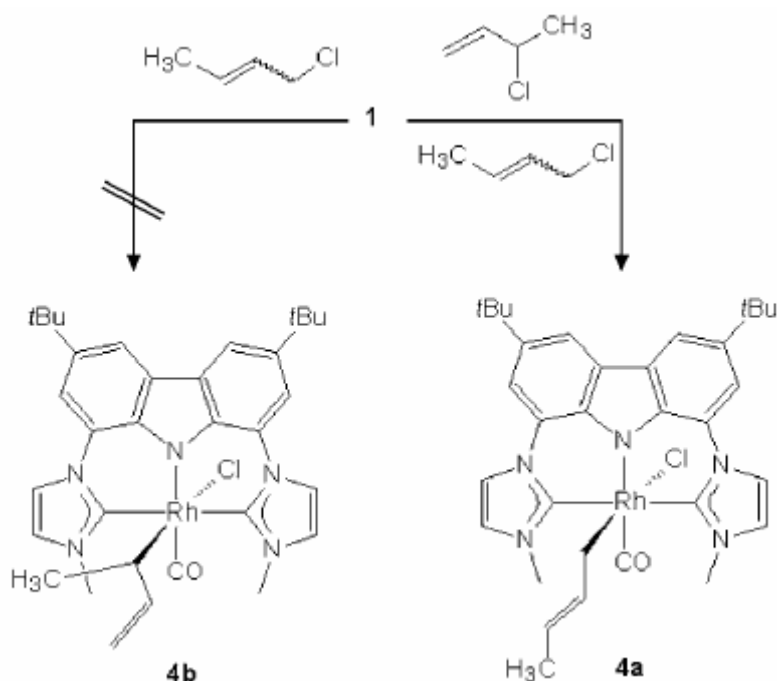
καρβονυλικό σύμπλοκο του Rh(I) **1** το οποίο φέρει υποκαταστάτη βασισμένο σε καρβαζόλιο (bimca) το οποίο περιέχει ετεροκυκλικά τμήματα καρβενίων με άζωτο. [36] Ο υποκαταστάτης (bimca) είναι ισχυρός δότης ηλεκτρονίων συνεπώς η οξειδωτική προσθήκη (με μηχανισμό S_N2) του μεθυλοϊωδιδίου γίνεται πολύ γρήγορα. Ακόμα μελέτησαν την δραστηριότητα του συμπλόκου και με αλλυλοαλογονίδια. Το σύμπλοκο **1** αντιδρά με αλλυλοχλωρίδιο ή βενζυλοβρωμίδιο σε 30 min, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προς το αντίστοιχο άλλυλο σύμπλοκο του Rh(III) **2** και βενζυλο-σύμπλοκο **3a**, Σχήμα 19.



Σχήμα 19: Σχηματισμός αλλυλο- και βενζυλο-συμπλόκων του Rh(III).

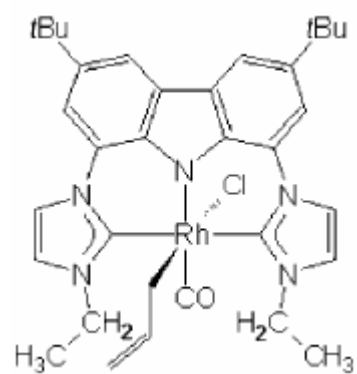
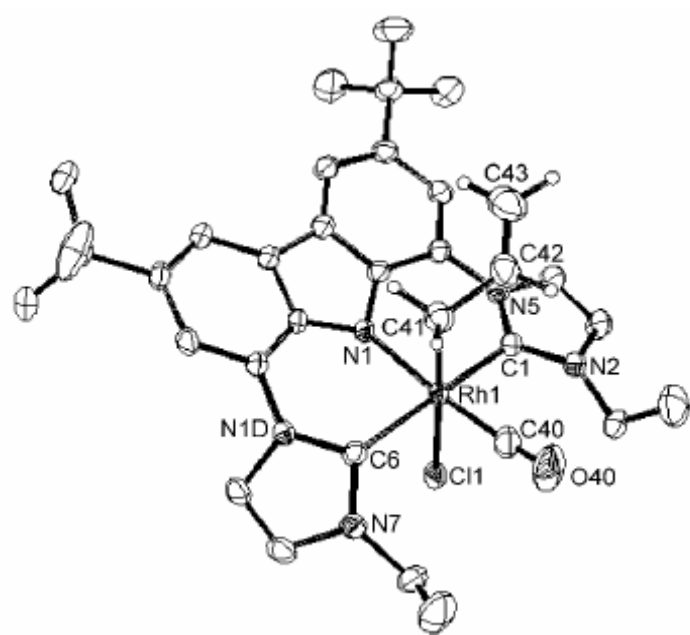
Η αντίδραση με το βενζυλοχλωρίδιο είναι αρκετά βραδύτερη, προτείνοντας έτσι διαφορετικό S_N2 μηχανισμό για κάθε προσθήκη, S_N2' για την προσθήκη αλλυλοαλογονιδίων και S_N2 για την προσθήκη βενζυλοαλογονιδίων. Η ανάλυση της δομής του συμπλόκου **2** με ακτίνες X επιβεβαιώνει αυτή τη σπάνια μορφή σύνταξης του αλλυλο υποκαταστάτη και αποτελεί την πρώτη μοριακή δομή ενός Rh η^1 - αλλυλο συμπλόκου. [37] Η ποιότητα της ανάλυσης ήταν χαμηλή και δεν κατέσκει δυνατός ο υπολογισμός των μηκών των δεσμών του συμπλόκου. Θερμαίνοντας το σύμπλοκο **2** στους 75°C για 5h ούτε το CO απομακρύνθηκε για το σχηματισμό ενός η^3 -αλλυλο

συμπλόκου ούτε προστέθηκε CO στο σ -δεσμό αλλυλο-Rh. Λόγω της ιδιαίτερης η^1 -διάταξης του συμπλόκου, αναμενόταν πως η αντίδραση του με το 3-χλωρο-1-βουτένιο, θα σχηματίσει μόνο το η^1 -αλλυλο σύμπλοκο **4a** με εσωτερικό διπλό δεσμό, ενώ με το 1-χλώρο-2-βουτένιο το σχηματισμό του **4b** συμπλόκου όπου ο διπλός δεσμός του η^1 -αλλυλο υποκαταστάτη βρίσκεται σε τερματική θέση.



Σχήμα 20: Σχηματισμός ενώσεων του Rh(III) με αντίδραση με 3-χλωρο-1-βουτένιο και 1-χλώρο-2-βουτένιο.

Τα αποτελέσματα, στην καταλυτική αλλυλική αλκυλίωση με καταλύτη ροδίου, έδειξαν πως η η^1 -αλλυλο σε η^1 -αλλυλο ισομερείωση δεν είναι αναγκαστικό να πραγματοποιείται μέσω ενός η^3 -αλλυλο ενδιάμεσου συμπλόκου. Εναλλακτικά ακολουθείται μία ενδομοριακή πορεία μεταφοράς μετάλλου μηχανισμού S_N2' [38] εάν το ενδιάμεσο σύμπλοκο περιέχει ένα αλλυλικό διπλό δεσμό σε τερματική θέση. Η ανακάλυψη αυτή έχει σοβαρές επιπτώσεις στην καταλυτική αλλυλική αλκυλίωση με καταλύτη ροδίου, καθώς η ισομερείωση μπορεί να πραγματοποιηθεί ταχύτερα από την οξειδωτική προσθήκη του αλλυλικού υποστρώματος. Ορισμένοι ελεύθεροι καταλύτες θα μπορούσαν να προάγουν την ισομερείωση μέσω μίας S_N2' αντίδρασης, με συνέπεια η ισομερείωση να εξαρτάται από την συγκέντρωση του καταλύτη.



Σχήμα 21. Μοριακή δομή η^1 -αλλυλοσυμπλόκου του Rh. [39]

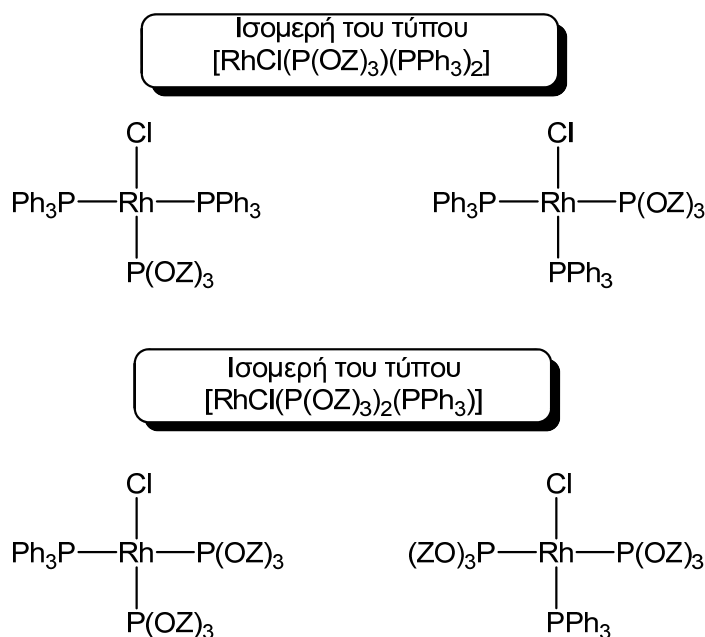
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΔΟΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΕΝΕΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟΥ WILKINSON ΜΕ ΦΩΣΦΙΤΕΣ

4.1 Τα σύμπλοκα *trans*-[RhCl(P(OZ)₃)(PPh₃)₂] (Z=Ph,Me,Et,ⁿBu)

Αν και η επίδραση του φωσφίτη, στις περιπτώσεις των *in situ* τροποποιήσεων του καταλύτη του Wilkinson, έχει μελετηθεί από την άποψη της καταλυτικής δραστηριότητας [30,40] ο πραγματικός ρόλος του φωσφίτη παραμένει άγνωστος, αφού τίποτα δεν είναι γνωστό για τη φύση των πρόδρομων καταλυτών και των ενδιάμεσων καταλυτικώς ενεργών συμπλόκων. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο λόγος [RhCl(PPh₃)₃]/φωσφίτη που χρησιμοποιήθηκε για την *in situ* τροποποίηση του καταλύτη του Wilkinson ήταν στην περιοχή 1÷3 με 1÷4. Είναι πολύ πιθανόν μεταξύ των πρόδρομων καταλυτών να περιλαμβάνονται και σύμπλοκα με μικτούς υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου, PPh₃ και φωσφίτης.

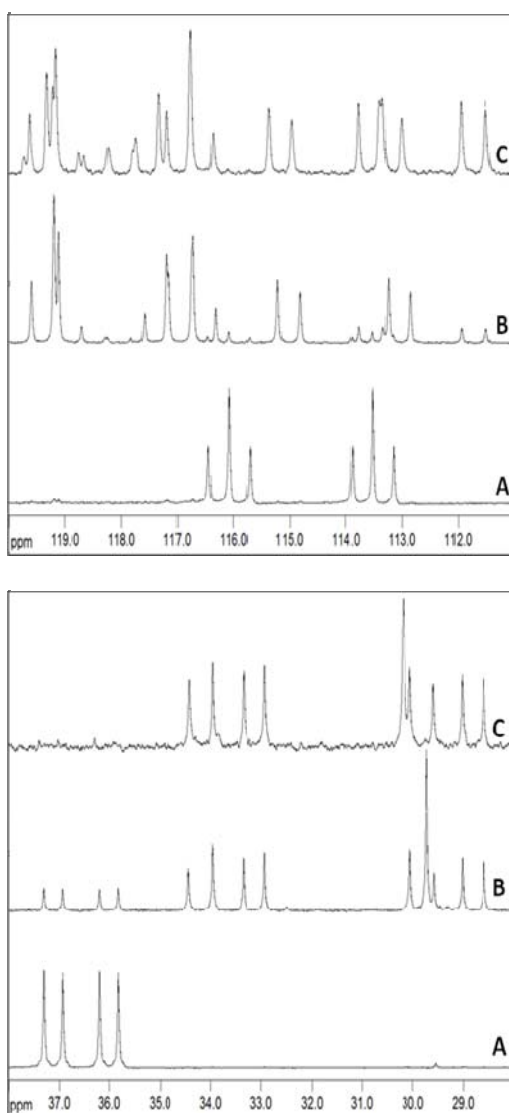
Οι τροποποιημένες μορφές του καταλύτη του Wilkinson που περιέχουν PPh₃ και P(OZ)₃ είναι οι τέσσερις που εικονίζονται στο **Σχήμα 22**.



Σχήμα 22: Μορφές του τροποποιημένου καταλύτη Wilkinson με φωσφίτη (P(OZ)₃).

Ο Χοινόπουλος και οι συνεργάτες του πρώτοι συνέθεσαν και χαρακτήρισαν δομικά σύμπλοκα του τύπου $trans-[RhCl(P(OZ)_3)(PPh_3)_2]$ ($Z=Ph, Me, Et, ^iPr$). [41-45]

Κατ'αρχήν μελέτη του συστήματος $[RhCl(PPh_3)_3] + nP(OPh)_3$ με φασματοσκοπία ^{31}P NMR **Σχήμα 23**, έδειξε ότι για την περίπτωση όπου $n=1$ σχηματίζεται ποσοτικά το σύμπλοκο $trans-[RhCl(P(OPh)_3)(PPh_3)_2]$ ενώ για $n=2$ και 3 προκύπτουν συστήματα με πολλά συστατικά τα οποία περιέχουν σύμπλοκα με μικτούς υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου PPh_3 και $P(OPh)_3$.



Σχήμα 23: Φάσματα ^{31}P NMR των συστημάτων $[RhCl(PPh_3)_3] + nP(OPh)_3$. A: $n=1$; B: $n=2$; C: $n=3$. (επάνω: περιοχή $P(OPh)_3$; κάτω: περιοχή PPh_3).

Οι μέθοδοι παρασκευής των συμπλόκων αυτών συνίστανται (α) στην αντίδραση στοιχειομετρικών ποσοτήτων του καταλύτη του Wilkinson και του φωσφίτη και (β) στην αντίδραση στοιχειομετρικών ποσοτήτων του διμεταλλικού συμπλόκου $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ με PPh_3 και φωσφίτη, Εξισ. (3,4).



Τα προϊόντα των αντιδράσεων αυτών σχηματίζονται ποσοτικά όπως προέκυψε από την μέτρηση των φασμάτων ^{31}P NMR των μιγμάτων των αντιδράσεων.

Στους **Πίνακες 5** και **6** παρουσιάζονται τα δομικά και ^{31}P NMR φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των συμπλόκων $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OZ})_3)(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{Z}=\text{Ph}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^n$). Οι παρατηρούμενες μεταβολές των $r(\text{Rh}-\text{Cl})$, $r(\text{Rh}-\text{P}_{\text{PPh}_3})$, $\delta(\text{P}_{\text{PPh}_3})$ και $^1J(\text{Rh}-\text{P}_{\text{PPh}_3})$ είναι αποτέλεσμα της αντικατάστασης της PPh_3 (υποκαταστάτης φωσφόρου τάξης II, σ-δότης) του $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ από $\text{P}(\text{OZ})_3$ (υποκαταστάτης φωσφόρου τάξης III, σ-δότης/π-δέκτης).

Από την συγκριτική εξέταση των μηκών δεσμών των $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OZ})_3)(\text{PPh}_3)_2]$ ως προς το $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (Πίνακας 5) προκύπτει ότι τα μήκη των δεσμών $\text{Rh}-\text{Cl}$ και $\text{Rh}-\text{P}_{\text{PPh}_3}$ είναι περίπου ίσα ή λίγο μικρότερα, ενώ τα μήκη των δεσμών $\text{Rh}-\text{P}_{\text{P}(\text{OZ})_3}$ είναι σαφώς μικρότερα του μήκους του (αντίστοιχου) δεσμού $\text{Rh}-\text{P}_{\text{PPh}_3}$ του $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Συνεπώς από τις δομές των συμπλόκων στη στερεά κατάσταση προκύπτει ότι επέρχεται μία οριακή ενίσχυση των δεσμικών αλληλεπιδράσεων $\text{Rh}-\text{Cl}$ και $\text{Rh}-\text{P}_{\text{PPh}_3}$.

Πίνακας 5
Μήκη δεσμών [Å] και γωνίες δεσμών [°] των συμπλόκων
***trans*-[RhCl(P(OZ)₃)(PPh₃)₂] και του μητρικού συμπλόκου [RhCl(PPh₃)₃]**

Ένωση	<i>r</i> (Rh-Cl)/Å	<i>r</i> (Rh-P _{PPh₃})/Å	<i>r</i> (Rh-P _{P(OZ)₃})/Å
[RhCl(P(OPh) ₃)(PPh ₃) ₂]	2.3841	2.3220 2.3236	2.1454
[RhCl(P(OMe) ₃)(PPh ₃) ₂]	2.4059	2.3107 2.3126	2.1419
[RhCl(P(OEt) ₃)(PPh ₃) ₂]	2.3735	2.3161 2.3194	2.1661
[RhCl(P(OBu ⁿ) ₃)(PPh ₃) ₂]	2.3891	2.3315 2.3323	2.1560
(orange) [RhCl(PPh ₃) ₃]	2.416	2.307 2.341	2.228*
(red) [RhCl(PPh ₃) ₃]	2.398	2.324 2.344	2.214*

* PPh₃ *trans* ως προς το Cl

Από την εξέταση των ³¹P NMR φασματοσκοπικών δεδομένων των συμπλεγμένων (αμοιβαίως *trans*) PPh₃, των *trans*-[RhCl(P(OZ)₃)(PPh₃)₂] ως προς το [RhCl(PPh₃)₃] (Πίνακας 6) προέκυψε ότι: (α) οι χημικές μετατοπίσεις δ(P_{PPh₃}), είναι μετατοπισμένες προς μεγαλύτερες συχνότητες (downfield) και (β) οι σταθερές spin-spin σύζευξης ¹J(Rh-P_{PPh₃}) έχουν μικρότερες τιμές.

Σύμφωνα με τους Alyea και Song [45] η μετατόπιση των χημικών μετατοπίσεων δ(P_{PPh₃}) προς μεγαλύτερες συχνότητες αποδίδεται σε ενίσχυση των δεσμικών αλληλεπιδράσεων Rh-PPh₃.

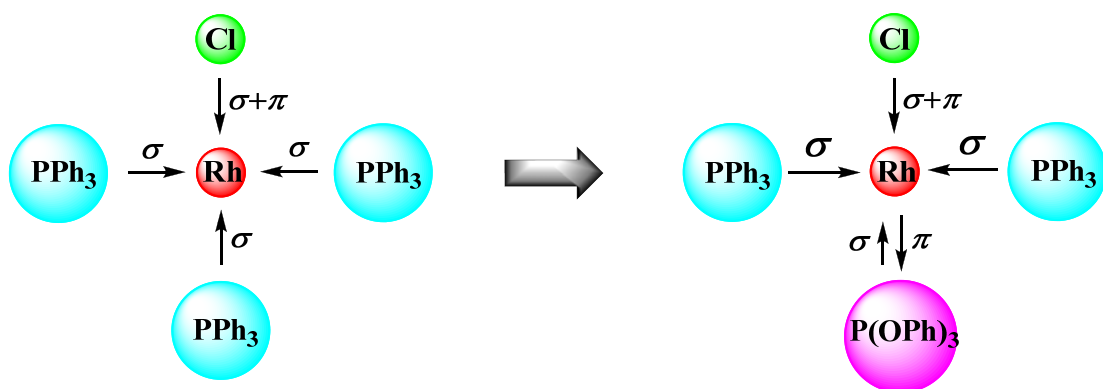
Πίνακας 6

³¹P NMR παράμετροι των συμπλόκων με μικτούς υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου *trans*-[RhCl(P(OZ)₃)(PPh₃)₂] και του μητρικού συμπλόκου [RhCl(PPh₃)₃]

Ένωση	δ(P)/ppm PPh ₃	δ(P)/ppm P(OZ) ₃	¹ J(Rh-P)/Hz Rh-PPh ₃	¹ J(Rh-P)/Hz Rh-P(OZ) ₃	² J(P-P)/Hz PPh ₃ -P(OZ) ₃
[RhCl(P(OPh) ₃)(PPh ₃) ₂]	36.57	114.81	134.4	310.8	44.6
[RhCl(P(OMe) ₃)(PPh ₃) ₂]	36.71	140.48	138.0	282.3	46.4
[RhCl(P(OEt) ₃)(PPh ₃) ₂]	37.22	135.75	139.9	278.0	45.7
[RhCl(P(OBu ⁿ) ₃)(PPh ₃) ₂]	37.14	135.67	140.3	277.2	45.7
[RhCl(PPh ₃) ₃]	31.07 <i>dd</i>		143.7		36.9
	48.05 <i>dt</i>		192.1		

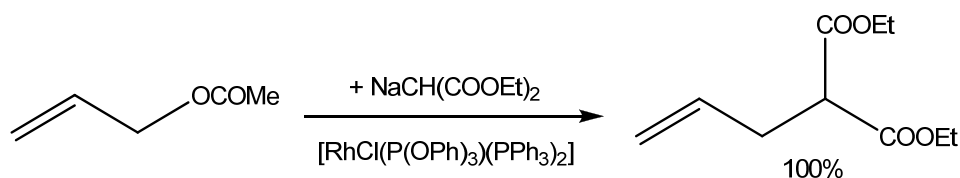
Θεωρητικοί υπολογισμοί DFT (B3LYP/SVP) για το σύμπλοκο *trans*-[RhCl(P(OPh)₃)(PPh₃)₂] έδειξαν ότι το μέσο μήκος των δεσμών Rh-P(PPh₃) για τα τροποποιημένα σύμπλοκα είναι μικρότερα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα του καταλύτη του Wilkinson. Επί πλέον η ενέργεια διάσπασης του δεσμού Rh-P(PPh₃) που υπολογίσθηκε για το σύμπλοκο *trans*-[RhCl(P(OPh)₃)(PPh₃)₂] βρέθηκε 26.2 kcal/mol περίπου διπλάσια από την αντίστοιχη για τον καταλύτη του Wilkinson, 13.9 kcal/mol [46].

Βάσει των παραπάνω ευρημάτων ο Χοινόπουλος και οι συνεργάτες του πρότειναν ότι στο σύμπλοκο *trans*-[RhCl(P(OPh)₃)(PPh₃)₂] η μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από το Rh προς τον P(OPh)₃ μέσω *π*-δεσμικών αλληλεπιδράσεων (οπισθοσύνδεση) μαζί με την ελαττωμένη *σ*-δοτική ικανότητα του P(OPh)₃ σε σύγκριση με την PPh₃, αντισταθμίζεται από την ενίσχυση των συνολικών δεσμικών αλληλεπιδράσεων Rh-P(PPh₃). Η μεταβολή αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως λεπτή ρύθμιση (fine tuning) των δεσμικών αλληλεπιδράσεων των δεσμών Rh-P(PPh₃) προς την κατεύθυνση της ενίσχυσής τους, **Σχήμα 24**.



Σχήμα 24: Αναπαράσταση της μεταβολής των δεσμικών αλληλεπιδράσεων Rh-P(PPh₃) κατά την αντικατάσταση της, *trans* ως προς το Cl, PPh₃ του καταλύτη του Wilkinson από P(OPh)₃.

Περαιτέρω το σύμπλοκο *trans*-[RhCl(P(OPh)₃)(PPh₃)₂] βρέθηκε ότι είναι το πρώτο δομικά χαρακτηρισμένο σύμπλοκο του Rh με μικτούς υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου, το οποίο καταλύει αντίδραση αλλυλικής αλκυλίωσης. Η αλκυλίωση του οξικού αλλυλεστέρα με το μετά νατρίου άλας του διαιθυλεστέρα του μηλονικού οξέος καταλύεται από το *trans*-[RhCl(P(OPh)₃)(PPh₃)₂] σε θερμοκρασία δωματίου, **Σχήμα 25**.



Σχήμα 25: Αλκυλίωση του οξικού αλλυλεστέρα με το μετά νατρίου άλας του διαιθυλεστέρα του μηλονικού οξέος.

4.2 Το σύμπλοκο $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ [42]

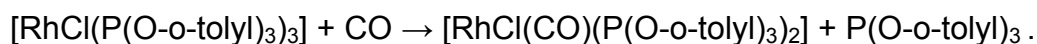
Το σύμπλοκο $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ παρασκευάσθηκε και χαρακτηρίσθηκε από τον Χοινόπουλο και τους συνεργάτες του στο Εργαστήριο Ανοργάνου Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

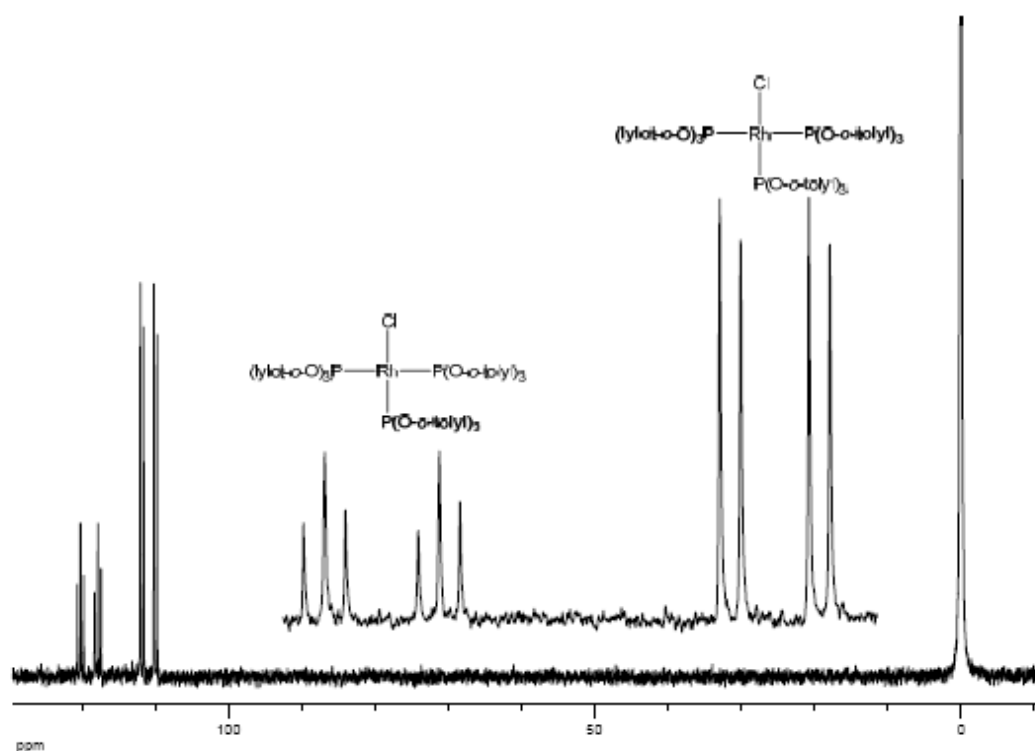
Το στερεό $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ είναι σταθερό υπό κενό ή σε περιβάλλον αδρανούς αερίου. Λόγω του ότι αποσυντίθεται βραδύτατα, η ζύγιση του μπορεί να γίνει ταχέως σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το διάλυμα του αποσυντίθεται μόνο παρουσία οξυγόνου. Αποξυγονωμένα διαλύματα του συμπλόκου διατηρούνται σταθερά στην ατμόσφαιρα, όταν σε αυτά είναι διαλυμένη μικρή ποσότητα ελεύθερου υποκαταστάτη η διάσταση του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ ξεκινά αφού πρώτα οξειδωθεί όλη η ποσότητα του ελεύθερου υποκαταστάτη. Το σύμπλοκο αυτό σχηματίζει διαλύματα κίτρινου χρώματος σε διάφορους διαλύτες όπως διχλωρομεθάνιο, χλωροφόρμιο, ακετόνη, ακετονιτρίλιο, όμως δεν διαλύεται σε εξάνιο.

Στο φάσμα ^{31}P NMR παρατηρούνται μόνο οι αναμενόμενες κορυφές. Δηλαδή, μία διπλή τριπλών (dt) οφειλόμενη στον πυρήνα PX του τρι-ορθο-τολυλοφωσφίτη που βρίσκεται σε θέση *trans* προς το χλώριο και μία διπλή διπλών (dd) οφειλόμενη στους ισοδύναμους πυρήνες PA των δύο τρι-ορθο-τολυλοφωσφιτών, **Σχήμα 26**.

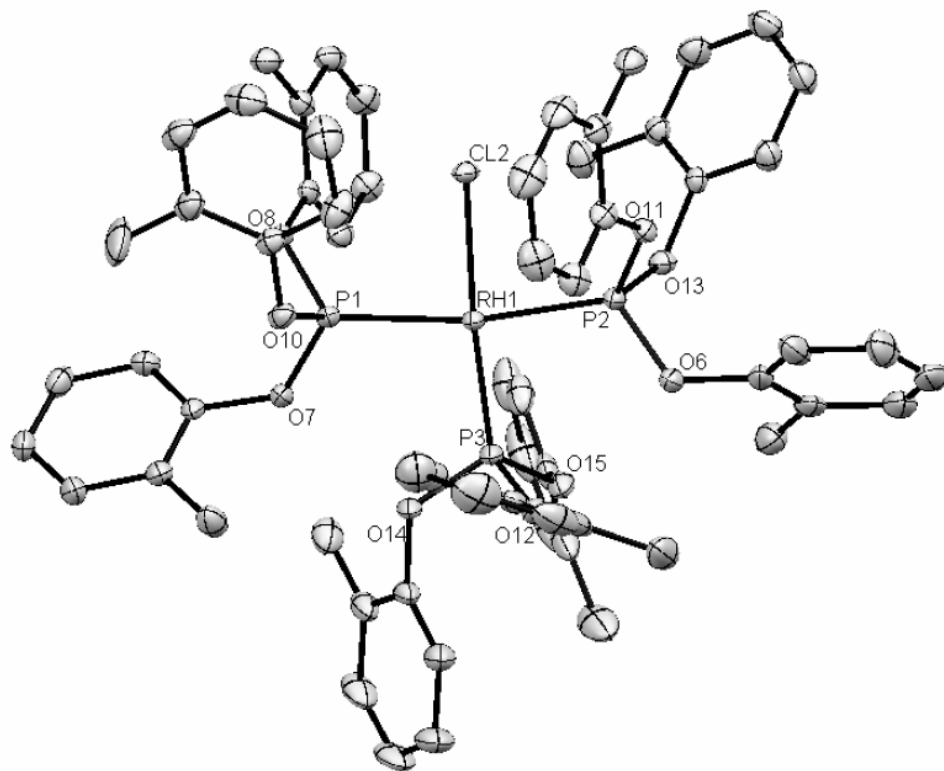
Το σύμπλοκο $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ χαρακτηρίσθηκε στη στερεή κατάσταση με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Η μοριακή δομή του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ παρέχεται στο **σχήμα 27**.

Το σύμπλοκο $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ αντιδρά με μονοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση :





Σχήμα 26: Φάσμα ^{31}P NMR του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ σε CDCl_3 .

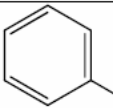
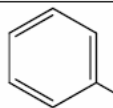
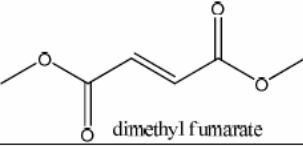
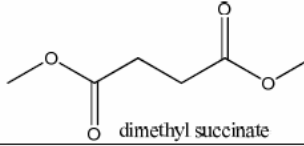
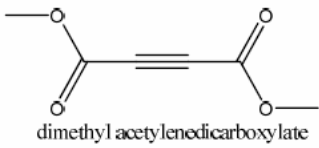
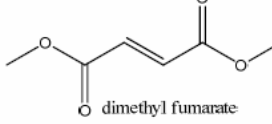
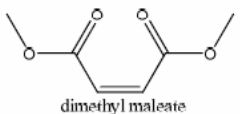
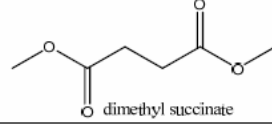


Σχήμα 27: Μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$.

Κατά την αντίδραση του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ με αέριο μονοξείδιο του άνθρακα αντικαθίσταται ο υποκαταστάτης που βρίσκεται σε θέση trans προς το χλώριο και παράγεται το $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_2]$. Η αντίδραση είναι πλήρης και ταχύτατη. Με απομάκρυνση του αερίου μονοξειδίου του άνθρακα από το διάλυμα της αντίδρασης δεν επανασηματίζεται το $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$. Δηλαδή, η αντίδραση υπό αυτές τις συνθήκες δεν είναι αντιστρεπτή. Όμως, κατά την παραμονή στερεού $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_2]$ με $\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3$ σε φιάλη υπό κενό, παράγεται $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$, καθιστώντας την αντίδραση αντιστρεπτή υπό αυτές τις συνθήκες.

Το $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ καταλύει την υδρογόνωση ακόρεστων υποστρωμάτων παρουσία δραστικών ομάδων. Μερικά παραδείγματα της καταλυτικής αυτής υδρογόνωσης παρουσιάζονται στον **πίνακα 7**. Επίσης καταλύει την υδροφορμυλίωση ακραίων γραμμικών αλκενίων καθώς και τον πολυμερισμό του 1,3-κυκλοεξαδιενίου μέσω 1,2- και 1,4-προσθήκης.

Πίνακας 7
Αποτελέσματα υδρογόνωσης υποστρωμάτων με δραστικές ομάδες

Ένωση	αναλογία υποστρώματος - καταλύτη	t / h	Προϊόντα	απόδοση / %	
 cinnamaldehyde	50	20	 3-phenylpropanal	3,3	
 dimethyl fumarate	50	24	 dimethyl succinate	9,7	
 dimethyl acetylenedicarboxylate	100	24	 dimethyl fumarate	0	78,3
			 dimethyl maleate	58,1	
			 dimethyl succinate	20,2	

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η *in situ* τροποποίηση του καταλύτη του Wilkinson με φωσφίτες αποτελεί μία ευρέως χρησιμοποιούμενη διεργασία για τη δημιουργία ενεργών καταλυτών για αντιδράσεις αλληλικής αλκυλίωσης. Τα καταλυτικά αυτά συστήματα είναι εν γένει μίγματα συμπλόκων της μορφής $[\text{RhCl}(\text{φωσφίτης})_n(\text{PPh}_3)_{3-n}]$ ($n=1,2,3$).

Στο εργαστήριό μας υπάρχει από αρκετά χρόνια ενδιαφέρον για τη σύνθεση τροποποιημένων μορφών του καταλύτη του Wilkinson. [41-44] Ήδη έχει βρεθεί (Χοινόπουλος, Κοϊνης κ.α.) ότι τα σύμπλοκα *trans*- $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OZ})_3)(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{Z}=\text{Ph}$, $i\text{Pr}$) αποτελούν εξαιρετικούς πρόδρομους καταλύτες για αντιδράσεις αλληλικής αλκυλίωσης.

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η διερεύνηση της καταλυτικής δραστηριότητας σε αντιδράσεις αλληλικής αλκυλίωσης, των συμπλόκων $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OZ})_3)_3]$ ($\text{Z}=\text{Ph}$, *o*-tolyl), τα οποία αποτελούν την ακραία μορφή τροποποίησης του καταλύτη του Wilkinson με φωσφίτες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Όργανα και συσκευές

Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν υπό αδρανείς συνθήκες, σε ατμόσφαιρα Ar 99.99% καθαρού το οποίο διαβιβάστηκε από στήλη χλωριούχου ασβεστίου για απομάκρυνση υγρασίας που πιθανόν να υπήρχε. Τα σκεύη και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν τύπου Schlenk. Η διάταξη γραμμής κενού λειτουργεί με πιέσεις της τάξεως 10^{-3} - 10^{-4} atm.

Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR (^1H -NMR και ^{31}P -NMR) μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Varian 300 MHz Unity Plus με συχνότητα λειτουργίας για το ^1H τα 299,948 MHz σε θερμοκρασία 298K και 121,442 MHz για τον ^{31}P στην ίδια θερμοκρασία. Τα φάσματα ^{31}P -NMR βαθμονομήθηκαν με χρήση προτύπου H_3PO_4 , 85%. Ως μέσο διάλυσης χρησιμοποιήθηκε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο 99.8% (GmbH).

5.2 Αντιδραστήρια

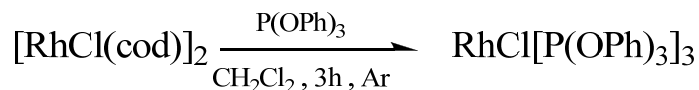
Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικού βαθμού καθαρότητας (Aldrich, Fluka, Merck) και πριν από κάθε αντίδραση ξηράνθηκαν και απαερώθηκαν με διαβίβαση αργού τουλάχιστον για 15 λεπτά. Τα αρχικά αντιδραστήρια για τις συνθέσεις των συμπλόκων του Rh(I) και των υποκαταστατών αγοράστηκαν από εταιρίες (Aldrich, Fluka) και ήταν αναλυτικά καθαρά. Το αργό που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Messer καθαρότητας 99.99%.

5.2.1 Σύνθεση του συμπλόκου $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-cod})\}_2]$ [47]

Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 20 mL μίγματος EtOH/ H_2O (5÷1 v/v) και 2g (7,60 mmol) $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Προστέθηκαν 3 mL 1,5-κυκλοοκταδιενίου (cod) και το μίγμα θερμάνθηκε με κάθετο ψυκτήρα (επαναροή) για 18 h υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια το μίγμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το κίτρινο στερεό που καταβυθίστηκε παραλήφθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε επί του ηθμού αρχικά με εξάνιο και στη συνέχεια με μίγμα MeOH/ H_2O (1÷5 v/v) μέχρι τα εκπλύματα να δώσουν

αντίδραση αρνητική σε ανίχνευση Cl^- . Η ξήρανση του στερεού έγινε αρχικά επί του ηθμού και στη συνέχεια υπό κενό υπεράνω CaCl_2 . Απόδοση 94%.

5.2.2 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ [48]



0,0801 gr του πρόδρομου συμπλόκου $[\text{RhClcod}]_2$ και 0,308 gr του υποκαταστάτη $\text{P}(\text{OPh})_3$ τοποθετήθηκαν υπό αδρανής συνθήκες και πίεση Ar σε φιάλη Schlenk, στη συνέχεια προστέθηκαν 15 mL αποξηραμένου CH_2Cl_2 και το διάλυμα αναδεύτηκε για περίπου 3 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το τέλος της αντίδρασης παρατηρείται περίσσεια φωσφίτη και ακολουθούν εκπλύσεις με εξάνιο. Για την πλήρη απομάκρυνση του φωσφίτη κρίθηκε αναγκαίος ο καθαρισμός του προϊόντος με μίγμα διαλυτών CH_2Cl_2 και εξανίου σε αναλογία 1÷2 το προϊόν τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο για 90 min.

5.2.3 Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ [42]

Αντιδραστήρια :

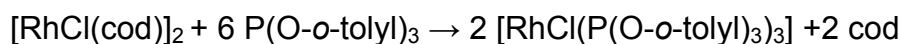
$[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$

διχλωρομεθάνιο

εξάνιο

τρι-ορθο-τολυλοφωσφίτης

Αντίδραση :



Σε φιάλη Schlenk 100mL που περιέχει 0,1000g (0,203mmol) $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ προστίθενται 0,4288g (1,217mmol) τρι-ορθο-τολυλοφωσφίτη με 15ml διχλωρομεθανίου. Το μίγμα αναδεύεται αμέσως και γίνεται κίτρινο διάλυμα. Μετά από 6 ώρες συμπυκνώνεται σχεδόν μέχρι ξηρού και προστίθενται 30mL εξανίου. Καταβυθίζεται κίτρινο ίζημα και το διάλυμα είναι ανοιχτό κίτρινο. Αποχύνεται το υπερκείμενο ελαφρώς κίτρινο υγρό υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Προστίθενται, εκ νέου, 15mL εξανίου. Αναδεύεται για 10 λεπτά και αποχύνεται το υπερκείμενο υγρό. Το ίζημα ξηραίνεται υπό κενό. Λαμβάνονται 0,0250g, απόδοση 95%.

Παρατηρήσεις :

1. Η σύνθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε άλλους διαλύτες, όπως ακετονιτρίλιο, εξάνιο. Δεν παρασκευάζεται σε μη αποξυγονωμένους διαλύτες, αλλά δεν είναι απαραίτητη η αποξυγόνωση του τρι-ορθο-τολυλοφωσφίτη.
2. Για την παρασκευή μικρών ποσοτήτων συμπλόκου (π.χ. από 0,0060g $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$) ακολουθείται η ίδια πορεία, αλλά χρησιμοποιούνται συνήθως 5mL διχλωρομεθανίου. Ο χρόνος αντίδρασης είναι 2 ώρες. Δε σχηματίζεται κίτρινο ίζημα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, αλλά είναι κίτρινο διάλυμα. Στο τέλος της αντίδρασης συμπυκνώνεται έως ελαχίστου όγκου και προστίθενται 5mL εξανίου. Κατόπιν συμπυκνώνεται έως όγκου 2mL και αποχύνεται το υπερκείμενο ελαφρώς κίτρινο διάλυμα. Εκπλένεται με 10mL εξανίου.
3. Η σύνθεση πραγματοποιείται ακόμη και εάν χρησιμοποιηθεί περίσσεια τρι-ορθο-τολυλοφωσφίτη. Όμως, χρειάζεται επιμελής καθαρισμός του προϊόντος.

5.3 Καταλυτικές διεργασίες

5.3.1 Μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ στην αντίδραση αλκυλίωσης του οξικού αλλυλεστέρα με μηλονικό διμεθυλεστέρα.

Αντιδραστήρια:



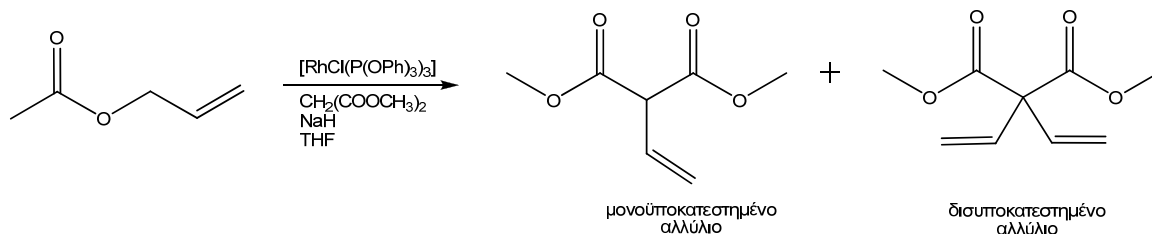
μηλονικός διμεθυλεστέρας

οξικός αλλυλεστέρας

τετραϋδροφουράνιο

υδρίδιο του νατρίου

Αντίδραση:



Πείραμα 1

Σε φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.054 mL (0.500 mmol) οξικού αλλυλεστέρα, 0.0535 g (0.050 mmol) $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ και 4 mL THF. Σε δεύτερη φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.0348 g (1.450 mmol) NaH, 4 mL THF και στη συνέχεια προστίθενται σταγόην 0.171 mL (1.50 mmol) μηλονικού διμεθυλεστέρα. Το διάλυμα της δεύτερης φιάλης Schlenk μεταφέρεται προσεκτικά υπό αδρανείς συνθήκες στο διάλυμα του οξικού αλλυλεστέρα και του συμπλόκου του ροδίου και η φιάλη εκπλύνεται με 2 mL THF. Το χρώμα του τελικού διαλύματος είναι κίτρινο. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 19 h και προκύπτει ένα κίτρινο

διάλυμα και λευκό ίζημα.

Μετρήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του διαλύματος της αντίδρασης και προσδιορίστηκε ότι ο οξικός αλλυλεστέρας μετατράπηκε σε ποσοστό 100% σε μονο-υποκατεστημένο προϊόν. (Παράρτημα I: 1H.EI.AA+DMM.POPh3.1st.a)

Στο μίγμα της αντίδρασης προστίθενται επί πλέον 0.100 mL (0.935 mmol) οξικού αλλυλεστέρα αλλάζοντας την αναλογία οξικού αλλυλεστέρα÷μηλονικού διμεθυλεστέρα από 10÷30 σε 29÷30 και η συνεχίζεται ανάδευση για 72 h ακόμα. Μετά το τέλος της ανάδευσης μετρήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (Παράρτημα I: 1H.EI.AA+DMM.POPh3.1st.b). Το μίγμα της αντίδρασης αποστάζεται με τεχνική trap to trap και στη συνέχεια το απόσταγμα συμπυκνώνεται. Μετρήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (Παράρτημα I: 1H.EI.AA+DMM.POPh3.1st.d), στο οποίο παρατηρείται μίγμα αντιδρώντων και προϊόντων (μετατροπή 82%) και αναλογία προϊόντων δις-υποκατεστημένο ÷ μονο-υποκατεστημένο 50÷50.

Πείραμα 2

Σε φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.108 mL (1 mmol) οξικού αλλυλεστέρα, 0.0265 g (0.025 mmol) $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ και 4 mL THF. Σε δεύτερη φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.0066 g (0.275 mmol) NaH, 4mL THF και στη συνέχεια προστίθενται σταγόνην 0.031 mL (0.271 mmol) μηλονικού διμεθυλεστέρα. Το διάλυμα της δεύτερης φιάλης Schlenk μεταφέρεται προσεκτικά υπό αδρανείς συνθήκες στο διάλυμα του οξικού αλλυλεστέρα και του συμπλόκου του ροδίου και η φιάλη εκπλένεται με 2mL THF. Το χρώμα του τελικού διαλύματος είναι κίτρινο. Στο μίγμα της αντίδρασης προστίθενται 0.0245 g (1,020 mmol) NaH αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 40 h και προκύπτει ένα σκούρο πορτοκαλί διάλυμα και λευκό ίζημα.

Μετά το τέλος της ανάδευσης μετρήθηκε φάσμα $^1\text{H-NMR}$. Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται 100% σε δις-υποκατεστημένο προϊόν.

5.3.2 Μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ στην αντίδραση αλκυλίωσης του οξικού αλλυλεστέρα με μηλονικό διαιθυλεστέρα.

Αντιδραστήρια:



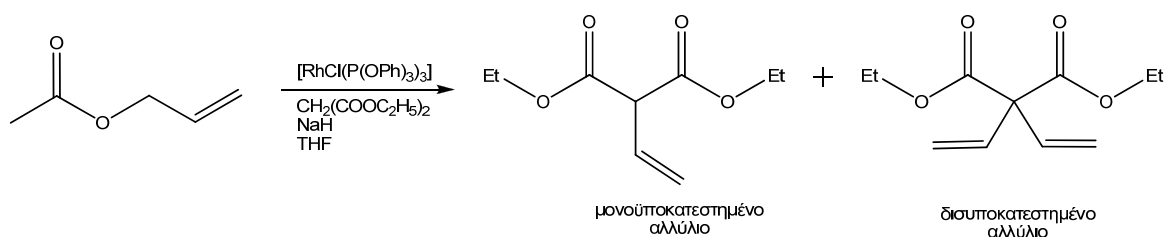
μηλονικός διαιθυλεστέρας

οξικός αλλυλεστέρας

τετραϋδροφουράνιο

υδρίδιο του νατρίου

Αντίδραση:



Πείραμα 3

Σε φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.054 mL (0.500 mmol) οξικού αλλυλεστέρα, 0.0535 g (0.050 mmol) $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ και 4 mL THF. Σε δεύτερη φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.0348 g (1.450 mmol) NaH, 4 mL THF και στη συνέχεια προστίθενται σταγόνην 0.228 mL (1.50 mmol) μηλονικού διαιθυλεστέρα. Το διάλυμα της δεύτερης φιάλης Schlenk μεταφέρεται προσεχτικά υπό αδρανείς συνθήκες στο διάλυμα του οξικού αλλυλεστέρα και του συμπλόκου του ροδίου και η φιάλη εκπλύνεται με 2 mL THF. Το χρώμα του τελικού διαλύματος είναι κίτρινο. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 19 h και προκύπτει ένα σκούρο κίτρινο διάλυμα και λευκό ίζημα. Μετρήθηκε το φάσμα ^1H -NMR του διαλύματος της αντίδρασης, στο οποίο παρατηρείται ένα μόνο προϊόν (Παράρτημα I: 1H.EI.AA+DEM.POPh3.1st.a). Απόδοση 100% σε μονο-υποκατεστημένο προϊόν.

Στο μίγμα της αντίδρασης προστίθενται επί πλέον 0.100 mL (0.935 mmol) οξικού αλλυλεστέρα αλλάζοντας την αναλογία οξικού αλλυλεστέρα÷μηλονικού διαιθυλεστέρα από 10÷30 σε 29÷30 και η συνεχίζεται ανάδευση για 72 h ακόμα.

Μετά το τέλος της ανάδευσης μετρήθηκε φάσμα ^1H -NMR και παρατηρήθηκε πως η απόδοση της αντίδρασης αυξήθηκε. (Παράρτημα I: 1H.EI.AA+DEM.POPh3.1st.d). Απόδοση 81% με αναλογία προϊόντων δις-υποκατεστημένο÷μονο-υποκατεστημένο 84÷16.

Πείραμα 4

Σε φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.217 mL (2 mmol) οξικού αλλυλεστέρα, 0.0535 g (0.050 mmol) $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ και 4 mL THF. Σε δεύτερη φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.0576 g (2.40 mmol) NaH, 4mL THF και στη συνέχεια προστίθενται σταγόην 0.174 mL (1.14 mmol) μηλονικού διαιθυλεστέρα. Το διάλυμα της δεύτερης φιάλης Schlenk μεταφέρεται προσεχτικά υπό αδρανείς συνθήκες στο διάλυμα του οξικού αλλυλεστέρα και του συμπλόκου του ροδίου και η φιάλη εκπλύνεται με 2mL THF. Το χρώμα του τελικού διαλύματος είναι υποκίτρινο. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 19 h και προκύπτει διάλυμα και λευκό ίζημα. Μετρήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του διαλύματος της αντίδρασης. Η ανάδευση συνεχίζεται για 4 h επί πλέον (σύνολο 23 h) και μετρήθηκε εκ νέου το φάσμα $^1\text{H-NMR}$, απ' το οποίο προκύπτει ότι δεν έχει αυξηθεί η απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης.

Η ανάδευση συνεχίζεται για 91 h ακόμη και προκύπτει άχρουν διάλυμα.

Προστέθηκαν στο διάλυμα της αντίδρασης 0.0077 g (0.32 mmol) NaH και άμεσα εμφανίστηκε χρώμα υποκίτρινο. Το νέο μίγμα αντίδρασης αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 4 h και στη συνέχεια μετρήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ στο οποίο εκτός από τα προϊόντα εμφανίζονται και μικρές κορυφές του οξικού αλλυλεστέρα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 19 h επί πλέον όπου και μετρήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$, από το οποίο προέκυψε ότι δεν υπάρχει μεταβολή της απόδοσης της αντίδρασης από την προηγούμενη μέτρηση που ήταν 87%.

Στο μίγμα της αντίδρασης προστέθηκαν 0.0571 g (2.38 mmol) NaH και η ανάδευση συνεχίστηκε για 19 h ακόμη. Στις 131 h συνολικού χρόνου αντίδρασης, η ανάδευση σταμάτησε και μετρήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του σκούρου πορτοκαλί, πλέον, διαλύματος. Ο οξικός αλλυλεστέρας φαίνεται να έχει καταναλωθεί πλήρως και η απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης είναι 100%.

Το διάλυμα της αντίδρασης φυλάχθηκε στο ψυγείο (5 °C) για 48 h οπότε καταβυθίστηκε ίζημα. Διηθήθηκε από γυάλινο ηθμό και το διήθημα εκχυλίζεται με μίγμα $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{Et}_2\text{O}$. Στη συνέχεια διαχωρίζεται η οργανική από την υδατική στιβάδα και ακολουθεί επεξεργασία της πρώτης με Na_2SO_4 για την πλήρη απομάκρυνση της υγρασίας. Το Na_2SO_4 συγκρατήθηκε σε γυάλινο ηθμό μετά από διήθηση και το διήθημα αφού απομακρύνθηκε ο αιθέρας αποστάχθηκε με την τεχνική trap to trap ώστε να απομακρυνθεί το σύμπλοκο του ροδίου και να απομονωθούν τα προϊόντα.

Πείραμα 5

Σε φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.540 mL (5 mmol) οξικού αλλυλεστέρα, 0.0535 g (0.050 mmol) $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ και 4 mL THF. Σε δεύτερη φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.348 g (14.5 mmol) NaH, 4mL THF και στη συνέχεια προστίθενται στάγδην 2.3 mL (15.1 mmol) μηλονικού διαιθυλεστέρα. Το διάλυμα της δεύτερης φιάλης Schlenk μεταφέρεται προσεχτικά υπό αδρανείς συνθήκες στο διάλυμα του οξικού αλλυλεστέρα και του συμπλόκου του ροδίου και η φιάλη εκπλύνεται με 2mL THF. Το χρώμα του τελικού διαλύματος είναι υποκίτρινο. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 19 h. Ακολουθεί διήθηση και συμπύκνωση του διαλύματος της αντίδρασης για την απομάκρυνση του διαλύτη. Το ελαιώδες συμπύκνωμα μετατράπηκε σε στερεό, μέσα σε μικρό χρονικό διάστημα, και προστέθηκαν σε αυτό, 6 mL εξανίου και 1mL Et_2O και προκύπτει διάλυμα και λευκό ίζημα. Αυτό διηθήθηκε και μετρήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του διαλύματος της αντίδρασης, στο οποίο διακρίνονται καθαρά τα προϊόντα της αντίδρασης, με τον οξικό αλλυλεστέρα να έχει καταναλωθεί πλήρως

Το στερεό υπόλειμμα που απέμεινε διαλυτοποιήθηκε σε μίγμα $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{Et}_2\text{O}$, απομονώθηκε η οργανική στιβάδα, συμπυκνώθηκε ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης και μετρήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$.

Το διάλυμα φυλάχθηκε στο ψυγείο για περισσότερο από δέκα ημέρες και στη συνέχεια διηθήθηκε από γυάλινο ηθμό καθώς είχε καταβυθιστεί ίζημα. Το διήθημα εκχυλίστηκε με μίγμα $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{Et}_2\text{O}$, διαχωρίστηκε η οργανική από την υδατική στιβάδα και ακολούθησε κατεργασία της με Na_2SO_4 για την απομάκρυνση της υγρασίας. Ακολούθησε νέα διήθηση για να απομακρυνθεί το Na_2SO_4 , το διήθημα συμπυκνώθηκε και αποστάχθηκε με την τεχνική trap το trap για τη απομάκρυνση του μεταλλικού συμπλόκου του ροδίου.

Το απόσταγμα χαρακτηρίστηκε με μέτρηση του φάσματος $^1\text{H-NMR}$, στο οποίο φαίνεται να υπάρχουν μόνο προϊόντα.

Πείραμα 6

Σε φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 3.5 mL (32.7 mmol) οξικού αλλυλεστέρα, 0.035 g (0.033 mmol) $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ και 4 mL THF. Σε δεύτερη φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 2.278 g (94.9 mmol) NaH, 4mL THF και στη συνέχεια προστίθενται στάγδην 14.9 mL (98.2 mmol) μηλονικού διαιθυλεστέρα. Το διάλυμα της δεύτερης φιάλης Schlenk μεταφέρεται προσεχτικά υπό αδρανείς συνθήκες στο διάλυμα του οξικού αλλυλεστέρα και του συμπλόκου του ροδίου και η φιάλη εκπλύνεται με 2mL THF. Το χρώμα του τελικού διαλύματος είναι υποκίτρινο. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 19 h. Μετρήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του διαλύματος της αντίδρασης, από το οποίο προέκυψε απόδοση αντίδρασης 75%.

Με σκοπό το σχηματισμό δις-υποκατεστημένο υ προϊόντος προστέθηκαν στο διάλυμα της αντίδρασης 21.4 mL (198 mmol) οξικού αλλυλεστέρα, ποσότητα εξαπλάσια από την αρχική και 2.278 g (94.9 mmol) NaH, ποσότητα ίση με την αρχική. Το διάλυμα απέκτησε πορτοκαλοκίτρινο χρώμα και η ανάδευση συνεχίστηκε για 22 h ακόμη. Το επόμενο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ μετρήθηκε σε συνολικό χρόνο αντίδρασης 41 h.

Το διάλυμα της αντίδρασης διηθήθηκε από γυάλινο ηθμό για να απομακρυνθεί το ίζημα που καταβυθίστηκε. Το διήθημα εκχυλίστηκε με μίγμα $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{Et}_2\text{O}$ διαχωρίστηκε η υδατική από την οργανική στιβάδα και η δεύτερη κατεργάστηκε με Na_2SO_4 για να απομακρυνθεί εντελώς η υγρασία. Το Na_2SO_4 απομακρύνθηκε με διήθηση από γυάλινο ηθμό και ο Et_2O με συμπύκνωση. Μετρήθηκε φάσμα $^1\text{H-NMR}$, στο οποίο φαίνεται να υπάρχουν τουλάχιστον δύο προϊόντα.

Ακολούθησε απόσταξη με τεχνική trap to trap για να απομακρυνθεί το σύμπλοκο του ροδίου και συλλέγονται δύο αποστάγματα το ένα με τα πιο πτητικά προϊόντα και το δεύτερο με τα λιγότερο πτητικά. Τα δύο αποστάγματα χαρακτηρίστηκαν με $^1\text{H-NMR}$ με CDCl_3 .

5.3.3 Μελέτη της δραστηριότητας του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ στην αντίδραση αποκαρβονυλίωσης της κιναμμωμικής αλδεΐδης.

Αντιδραστήρια:

$[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$

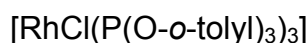
Κιναμμωμική αλδεΐδη

Πείραμα 7

Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL εισάγονται 0.030 g (0.28 mmol) $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ και προστίθενται 5 mL (39.7 mmol) κινναμωμικής αλδεΐδης και το μίγμα θερμαίνεται με επαναροή υπό ανάδευση σε ατμόσφαιρα N_2 . Το αρχικό χρώμα του διαλύματος ήταν κίτρινο. Η θέρμανση συνεχίσθηκε επί 17 h, οπότε το διάλυμα από κίτρινο μετατράπηκε σε κεραμιδί. Αφού ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, φυλάχθηκε στο ψυγείο για 72 h. Μετρήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του διαλύματος της αντίδρασης στο οποίο παρατηρούνται μόνο κορυφές που αναφέρονται στην κινναμωμική αλδεΐδη. Το διάλυμα αποστάχθηκε με την τεχνική trap to trap και μετρήθηκαν τα φάσματα ^{31}P και $^1\text{H-NMR}$ του αποστάγματος. Από αυτά προέκυψε ότι δεν έλαβε χώρα καταλυτική αποκαρβονυλίωση της κινναμωμικής αλδεΐδης.

5.3.4 Μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ στην αντίδραση αλκυλίωσης του οξικού αλλυλεστέρα με μηλονικό διμεθυλεστέρα.

Αντιδραστήρια:



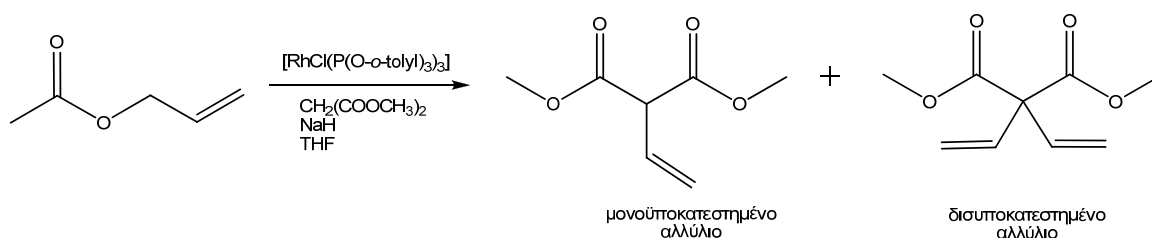
μηλονικός διμεθυλεστέρας

οξικός αλλυλεστέρας

τετραϋδροφουράνιο

υδρίδιο του νατρίου

Αντίδραση:



Πείραμα 8

Σε φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.054 mL (0.500 mmol) οξικού αλλυλεστέρα, 0.059 g (0.050 mmol) $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ και 4 mL THF. Σε δεύτερη φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.0348 g (1.45 mmol) NaH, 4 mL THF και στη συνέχεια προστίθενται σταγόην 0.171 mL (1.50 mmol) μηλονικού διμεθυλεστέρα. Το διάλυμα της δεύτερης φιάλης Schlenk μεταφέρεται προσεκτικά υπό αδρανείς συνθήκες στο διάλυμα του οξικού αλλυλεστέρα και του συμπλόκου του ροδίου και η φιάλη εκπλύνεται με 2 mL THF. Το χρώμα του τελικού διαλύματος είναι κίτρινο. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 19 h και προκύπτει ένα κίτρινο διάλυμα και λευκό ίζημα. Μετρήθηκε το $^1\text{H-NMR}$ φάσμα, από το οποίο υπολογίσθηκε απόδοση 67%.

Η ανάδευση του μίγματος της αντίδρασης συνεχίστηκε για 15 h ακόμη και στις 35 h συνολικής ανάδευσης ελήφθη νέο δείγμα για μέτρηση φάσματος $^1\text{H-NMR}$ όπου φαίνεται πως η απόδοση της αντίδρασης αυξήθηκε στο 90%.

Η ανάδευση συνεχίστηκε για 3 h και στη συνέχεια το διάλυμα αποστάχθηκε και το απόσταγμα χαρακτηρίστηκε με $^1\text{H-NMR}$ στο οποίο φαίνεται πως το αντιδρών, οξικός αλλυλεστέρας, καταναλώθηκε πλήρως.

5.3.5 Μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ στην αντίδραση αλκυλίωσης του κινναμωμικού αλλυλεστέρα με μηλονικό διμεθυλεστέρα.

Αντιδραστήρια:

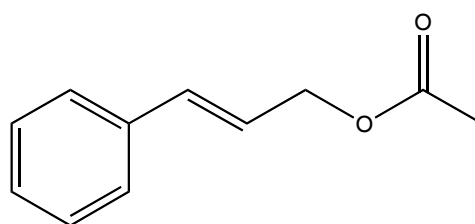
$[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$

μηλονικός διμεθυλεστέρας

κινναμωμικός αλλυλεστέρας

τετραϋδροφουράνιο

υδρίδιο του νατρίου



κινναμωμικός αλλυλεστέρας

Πείραμα 9

Σε φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.084 mL (0.500 mmol) οξικού κινναμωμύλιο, 0.059 g (0.050 mmol) $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ και 4 mL THF. Σε δεύτερη φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.0348 g (1.45 mmol) NaH, 4mL THF και στη συνέχεια προστίθενται σταγόδην 0.171 mL (1.50 mmol) μηλονικού διμεθυλεστέρα. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 19 h και προκύπτει ένα κίτρινο διάλυμα. Μετρήθηκε το $^1\text{H-NMR}$ φάσμα, στο οποίο καταγράφονται μόνο αντιδρώντα.

Η ανάδευση συνεχίστηκε και όταν ο συνολικός χρόνος ανάδευσης του διαλύματος της αντίδρασης ήταν 91 h μετρήθηκε εκ νέου το $^1\text{H-NMR}$ όπου πάλι δεν εμφανίζονται προϊόντα.

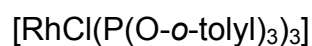
Στην αντίδραση εφαρμόστηκε θέρμανση με επαναρροή (reflux) για 2 h και στη συνέχεια ελήφθη πάλι δείγμα για την μέτρηση $^1\text{H-NMR}$ στο οποίο φαίνεται πως η αντίδραση ξεκίνησε και εμφανίζονται προϊόντα. Η θέρμανση συνεχίστηκε για τις επόμενες 20 h προτού μετρηθεί πάλι το $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του διαλύματος, στο οποίο φαίνονται τουλάχιστον δύο προϊόντα (Παράρτημα I: 1H.EI.CA+DMM.POotol3.1st.f).

Στη συνέχεια το διάλυμα της αντίδρασης διηθήθηκε, συμπυκνώθηκε, αναδιαλύθηκε σε CDCl_3 και αποστάχθηκε υπό κενό σε παγίδα αζώτου. Μετρήθηκε το $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του αποστάγματος στο οποίο διακρίνονται λιγότερα προϊόντα από τα αναμενόμενα. Στο ελαιώδες υπόλειμμα της απόσταξης μαζί με το σύμπλοκο του ροδίου $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ παρέμειναν και οργανικά προϊόντα της αντίδρασης. Το υπόλειμμα αναδιαλύθηκε σε Et_2O , διηθήθηκε και το διήθημα διαβιβάστηκε από στήλη Alumina για περαιτέρω καθαρισμό και τέλος συμπυκνώθηκε ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Μετρήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ όπου διακρίνονται τα προϊόντα της αντίδρασης. Παράλληλα, μετρήθηκε και το φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του αποστάγματος όπου φαίνεται πως δεν συγκρατήθηκε όλη η ποσότητα του συμπλόκου από την στήλη Alumina. Το απόσταγμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο για 48 h, προστέθηκε μικρή ποσότητα εξανίου και διαβιβάστηκε από στήλη Alumina η οποία είχε διαβραχεί με εξάνιο. Το διήθημα της στήλης συμπυκνώθηκε και διαβιβάστηκε από δεύτερη στήλη Alumina η οποία είχε διαβραχεί με Et_2O . Το διήθημα της δεύτερης στήλης συμπυκνώθηκε, διαλύθηκε σε CDCl_3 και μετρήθηκε φάσμα $^1\text{H-NMR}$ όπου καταγράφηκε μίγμα αντιδρώντων και προϊόντων. Ακόμα μετρήθηκε το φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ όπου φαίνεται πως δεν συγκρατήθηκε όλη η ποσότητα του μεταλλικού συμπλόκου από τη στήλη Alumina. Το επεξεργασμένο ελαιώδες υπόλειμμα της πρώτης απόσταξης διαβιβάστηκε δύο φορές

από στήλη Alumina όπου εκπλύθηκε και τις δύο φορές με μίγμα εξανίου:αιθέρα σε αναλογία 9÷1 και μετρήθηκαν τα φάσματα ^1H και ^{31}P -NMR στο οποίο δεν παρατηρείται το μεταλλικό σύμπλοκο παρά μόνο υδρολυμένος φωσφίτης.

5.3.6 Μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας του $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ στην αντίδραση αλκυλίωσης του κινναμωμικού αλλυλεστέρα με μηλονικό διαιθυλεστέρα.

Αντιδραστήρια:



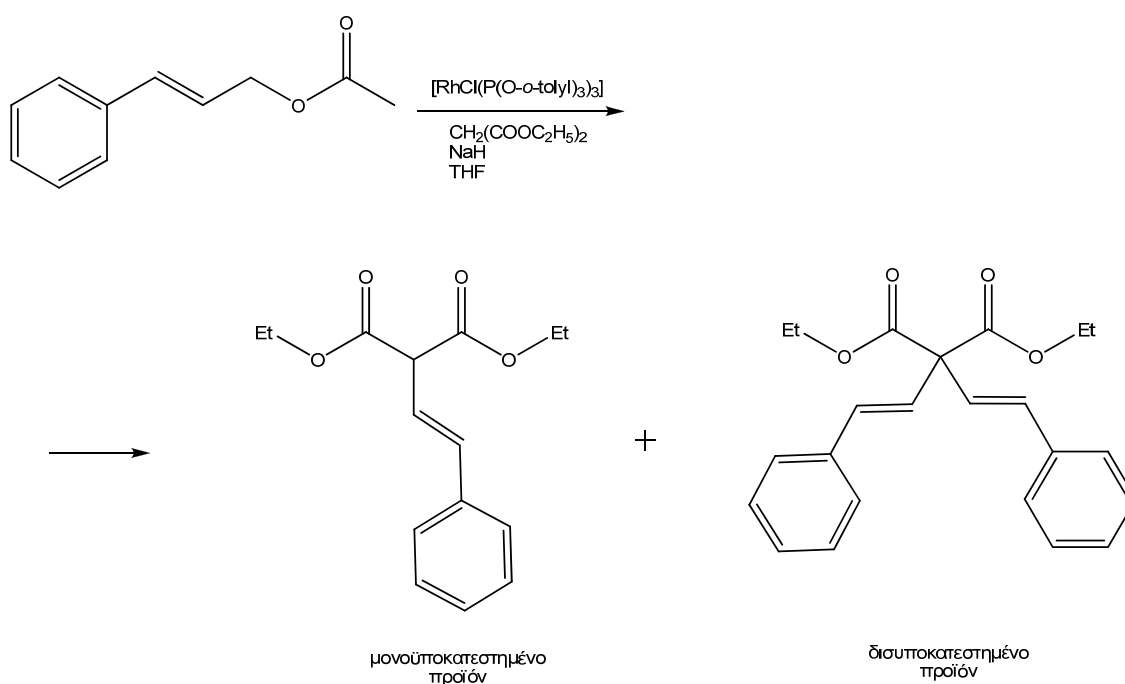
μηλονικός διαιθυλεστέρας

κινναμωμικός αλλυλεστέρας

τετραϋδροφουράνιο

υδρίδιο του νατρίου

Αντίδραση:



Πείραμα 10

Σε φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.084 mL (0.500 mmol) οξικού κινναμωμύλιο, 0.059 g (0.050 mmol) $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ και 4 mL THF. Σε δεύτερη φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.0348 g (1.45 mmol) NaH, 4mL THF και στη συνέχεια προστίθενται σταγόην 0.228 mL (1.50 mmol) μηλονικού διαιθυλεστέρα. Το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται με επαναρροή υπό ανάδευση σε ατμόσφαιρα N_2 για 19 h. Το μίγμα της αντίδρασης ψύχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετρήθηκε το $^1\text{H-NMR}$ φάσμα, στο οποίο διακρίνονται προϊόντα.

Το διάλυμα της αντίδρασης ψύχθηκε για οχτώ ημέρες και στη συνέχεια διηθήθηκε. Το διήθημα μόλις ήρθε σε επαφή με το οξυγόνο από κίτρινο μετατράπηκε σε καφέ. Συμπυκνώθηκε, προστέθηκαν 5 mL Et_2O και το διάλυμα διαβιβάστηκε δύο φορές από στήλη Alumina, η οποία είχε διαβραχεί με μίγμα εξανίου÷αιθέρα σε αναλογία 9÷1. Το διήθημα της στήλης συμπυκνώθηκε για να απομακρυνθεί ο διαλύτης και μετρήθηκε φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (Παράρτημα I: 1H.EI.CA+DEM.POotol3.1st.c). Απόδοση 100%, αναλογία ισομερών δις-υποκατεστημένο ÷ μονο-υποκατεστημένου = 62 ÷ 38.

5.3.7 Πειράματα τυφλών διαλυμάτων.

Παρασκευάστηκαν μια σειρά συγκριτικών τυφλών διαλυμάτων με ίδιες ποσότητες των ίδιων αντιδραστηρίων, που χρησιμοποιήθηκαν στα προηγούμενα πειράματα, χωρίς την προσθήκη μεταλλικού συμπλόκου του ροδίου και ακολουθήθηκε η ίδια πορεία αντίδρασης στις ίδιες συνθήκες.

Πείραμα 11

Σε φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.054 mL (0.500 mmol) οξικού αλλυλεστέρα και 4 mL THF. Σε δεύτερη φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.0348 g (1.45 mmol) NaH και 4mL THF και στη συνέχεια προστίθενται σταγόην 0.228 mL (1.50 mmol) μηλονικού διαιθυλεστέρα. Το διάλυμα της δεύτερης φιάλης Schlenk μεταφέρεται προσεκτικά υπό αδρανείς συνθήκες στο διάλυμα του οξικού αλλυλεστέρα και η φιάλη εκπλύνεται με 2 mL THF. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 h. Μετρήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ με πρότυπο D_2O στο οποίο παρατηρούνται μόνο αντιδρώντα.

Πείραμα 12

Σε φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.054 mL (0.500 mmol) οξικού αλλυλεστέρα, 0.0535 g (0.17 mmol) $P(OPh)_3$ και 4 mL THF. Σε δεύτερη φιάλη Schlenk 100 mL εισάγονται 0.0348 g (1.45 mmol) NaH και 4 mL THF και στη συνέχεια προστίθενται σταγόνην 0.228 mL (1.50 mmol) μηλονικού διαιθυλεστέρα. Το διάλυμα της δεύτερης φιάλης Schlenk μεταφέρεται προσεκτικά υπό αδρανείς συνθήκες στο διάλυμα του οξικού αλλυλεστέρα και η φιάλη εκπλύνεται με 2 mL THF. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 h. Μετρήθηκε το φάσμα ^{31}P -NMR όπου παρατηρήθηκαν δύο κορυφές φωσφόρου, ένδειξη πως ο φωσφίτης αντιδρά με κάποιο από τα αντιδρώντα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα εργασία δείξαμε ότι οι τροποποιημένες μορφές του καταλύτη του Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ και $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3)_3]$ καταλύουν αντιδράσεις αλκυλίωσης του οξικού αλλυλεστέρα και του κινναμωμικού αλλυλεστέρα με τα πυρηνόφιλα μηλονικός διμεθυλεστέρας και διαιθυλεστέρας.

Η αντίδραση αλκυλίωσης του οξικού αλλυλεστέρα με μηλονικό διμέθυλεστέρα (παρουσία βάσης, NaH) με καταλύτη $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ οδηγεί στο σχηματισμό μονο-υποκατεστημένου προϊόντος όταν η αναλογία $\text{Rh} \div \text{αλλύλιο} \div \text{πυρηνόφιλο} \div \text{βάση}$ είναι $1 \div 10 \div 30 \div 29$. Εάν μετά το τέλος της αντίδρασης (κατανάλωση όλης της ποσότητας του οξικού αλλυλεστέρα) προστεθεί επί πλέον ποσότητα οξικού αλλυλεστέρα η αντίδραση προχωρά προς το δις-υποκατεστημένο προϊόν, δηλαδή ο καταλύτης παραμένει ενεργός. Η αντίδραση προς το δις-υποκατεστημένο προϊόν προχωρά ομαλά και στην περίπτωση που προστεθούν όλα τα αντιδραστήρια εξαρχής. Η αντίδραση αυτή είναι εφικτή σε μικρότερη αναλογικά ποσότητα καταλύτη, αλλά δημιουργείται πρόβλημα με την ποσότητα του στερεού που σχηματίζεται, αν η ποσότητα του διαλύτη δεν αυξηθεί.

Στο τυφλό πείραμα παρατηρείται μόνο αργή αντίδραση του ελεύθερου φωσφίτη με το ανιόν του μηλονικού διαιθυλεστέρα (μετεστεροποίηση). Εδώ πρέπει να σημειωθεί πως ο συμπλεγμένος υποκαταστάτης πιθανόν να μην αντιδρά.

Η αντίδραση επιταχύνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και στην περίπτωση του κινναμωμικού αλλυλεστέρα φαίνεται καθαρά, διότι δεν παράγονται προϊόντα σε θερμοκρασία δωματίου.

Πίνακας 8
Αποτελέσματα πειραμάτων αλληλικής αλκυλίωσης
με πρόδρομο καταλύτη το σύμπλοκο [RhCl(P(OPh)₃)₃]

Πείραμα	Αλλύλιο Nu Βάση	Ποσότητες (mmol)				Χρόνος (h)	Παρατηρήσεις
		Rh	Αλλύλιο	Nu	Βάση		
1	AA	0.050	0.500	1.494	1.450	19	Μετατροπή 100%
	DMM		+ 0.935			72	Μετατροπή 82%
	NaH						(δισ÷μονο=50÷50)
2	AA	0.025	1	0.271	0.275		
	DMM				+1.020	40	100% δισ
	NaH						
3	AA	0.050	0.500	1.495	1.450	19	100% μονο
	DEM		+ 0.935			72	Μετατροπή 81%
	NaH						(δισ÷μόνο=84 ÷16)
4	AA	0.050	2	1.141	2.4		
	DEM				+0.321	95	Μετατροπή 87%
	NaH				+2.379	131	Μετατροπή 100%
5	AA	0.050	5	15.08	14.5	19	Μετατροπή 100 %
	DEM						(κατανάλωση του
	NaH						AA)
6	AA	0.033	32.71	98.2	94.9	19	Μετατροπή 75%
	DEM		+ 198.3		+ 94.9	41	Τουλάχιστον 2
	NaH						προϊόντα

Η καταλυτική δραστηριότητα του [RhCl(P(O-*o*-tolyl)₃)₃] για την αντίδραση αλκυλίωσης του οξικού αλλυλεστέρα με μηλονικό διμεθυλεστέρα (παρουσία βάσης, NaH) βρέθηκε να είναι σημαντικά μικρότερη σε σύγκριση με το σύμπλοκο [RhCl(P(OPh)₃)₃].

Οι αντιδράσεις αλκυλίωσης με μηλονικό διμεθυλεστέρα είναι ταχύτερες απ' ότι με μηλονικό διαιθυλεστέρα. Σε αυτό συνηγορεί και η παρατήρηση ότι κατά την προσθήκη επί πλέον ποσότητας αλλυλεστέρα ο μηλονικός διμεθυλεστέρας μετατρέπεται σε μίγμα μονο- και δισυποκατεστημένων προϊόντων σε αναλογία 50÷50, ενώ αντιστοίχως και για

ίδιες συνθήκες και χρόνο αντιδράσεων, ο μηλονικός διαιθυλεστέρας μετατρέπεται σε μίγμα με αναλογία 84÷16.

Στα πειράματα αλκυλίωσης του κινναμωμικού αλλυλεστέρα προέκυψε διαφορετική αναλογία προϊόντων για τα δύο πυρηνόφιλα, μηλονικό διμεθυλεστέρα και διαιθυλεστέρα.

Πίνακας 9
Αποτελέσματα πειραμάτων αλλυλικής αλκυλίωσης
με πρόδρομο καταλύτη το σύμπλοκο [RhCl(P(O-o-tolyl)₃)₃]

Πείραμα	Αλλύλιο Nu Βάση	Ποσότητες (mmol)				t (h)	Θ (°C)	Παρατηρήσεις
		Rh	Αλλύλιο	Nu	Βάση			
8	AA	0.050	0.500	1.494	1.450	19	25	Απόδοση 67%
	DMM					35		Απόδοση 90%
	NaH					38		κατανάλωση του AA
9	CA	0.050	0.500	1.494	1.450	19	25	Μόνο αντιδρώντα
	DMM					91	25	Μόνο αντιδρώντα
	NaH					22	reflux	2 προϊόντα+αντιδ.
10	CA	0.050	0.500	1.495	1.450	19	reflux	Προϊόντα
	DEM					8	Ψύξη	Μετατροπή 100%
	NaH					μέρες		(δισ÷μονο=62÷38)

Τέλος βρέθηκε ότι το σύμπλοκο [RhCl(P(OPh)₃)₃] δεν καταλύει την αποκαρβονυλίωση της κινναμαλδεΐδης, όπως ο καταλύτης του Wilkinson.

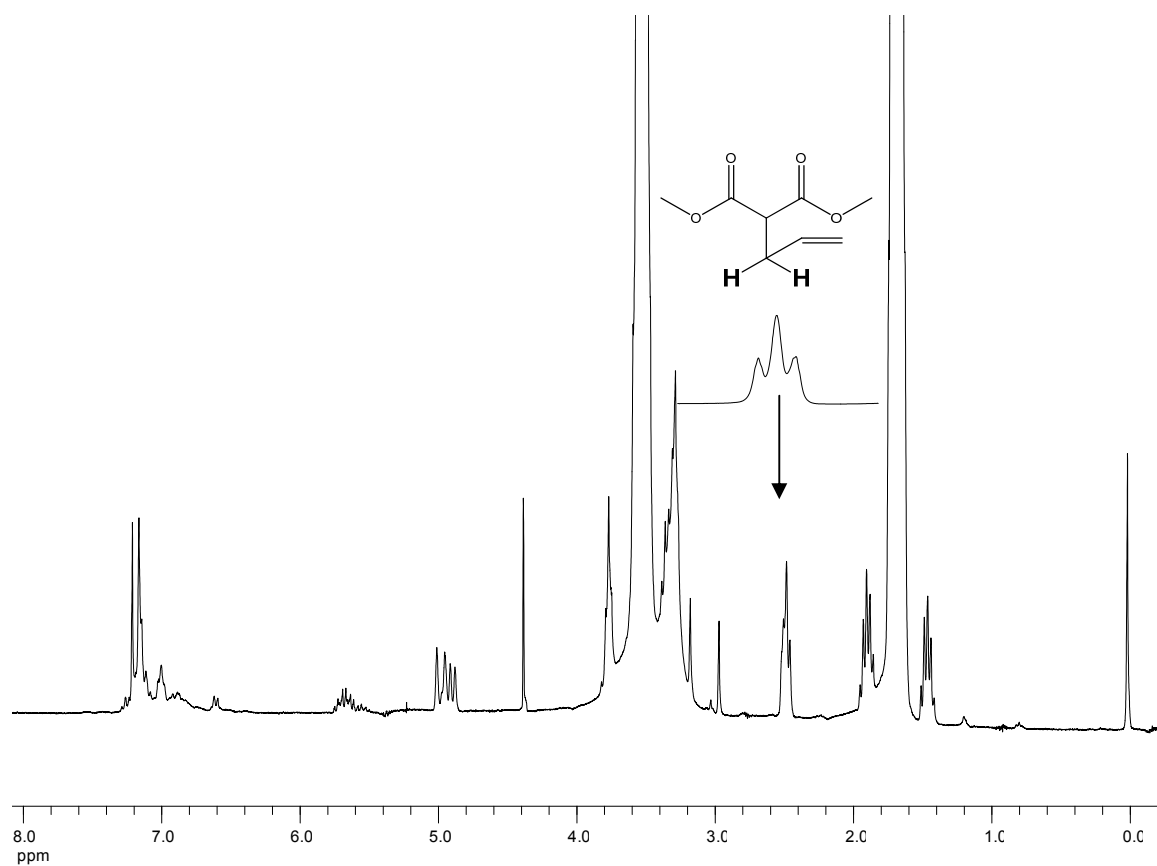
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

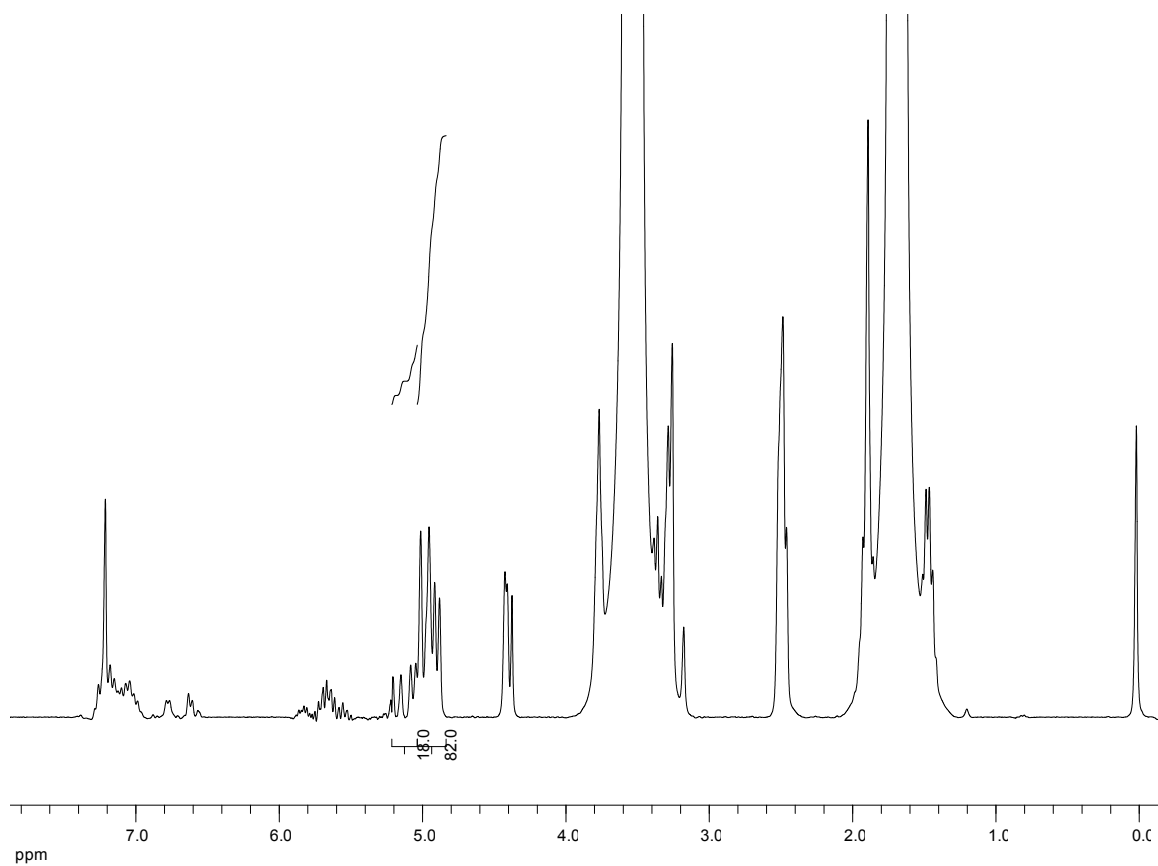
AA	οξικός αλλυλεστέρας
Allyl	αλλύλιο
CA	κινναμωμικός αλλυλεστέρας
cod	κυκλοοκταδιένιο
dba	διβενζυλιδενακετόνη
diphos	διφωσφίνη
DEM	μηλονικός διαιθυλεστέρας
DMM	μηλονικός διμεθυλεστέρας
DMSO	διμέθυλο σουλφοξείδιο
dppe	δισ(διφαινυλφωσφίνο)αιθάνιο
LG	αποχωρούσα ομάδα
Nu	πυρηνόφιλο
OAc ή AcO	οξική ομάδα
P ⁿ Bu ₃	τρिस(<i>n</i> -βουτυλ)φωσφίνη
PCy ₃	τρिस(κυκλοεξυλ)φωσφίνη
PMe ₃	τριμεθυλοφωσφίνη
P(OPh) ₃	τριφαίνυλο φωσφίτης
P(O ⁱ Pr) ₃	τρिस(ισοπρόλυλο) φωσφίτης
PPh ₃	τριφαινυλοφωσφίνη
Reflux	θέρμανση με επαναροή

THF	τετραϋδροφουράνιο
<i>o</i> -tolyl	ορθο-τολυλο
Trost AAA	ασύμμετρη αλλυλική αλκυλίωση κατά Trost

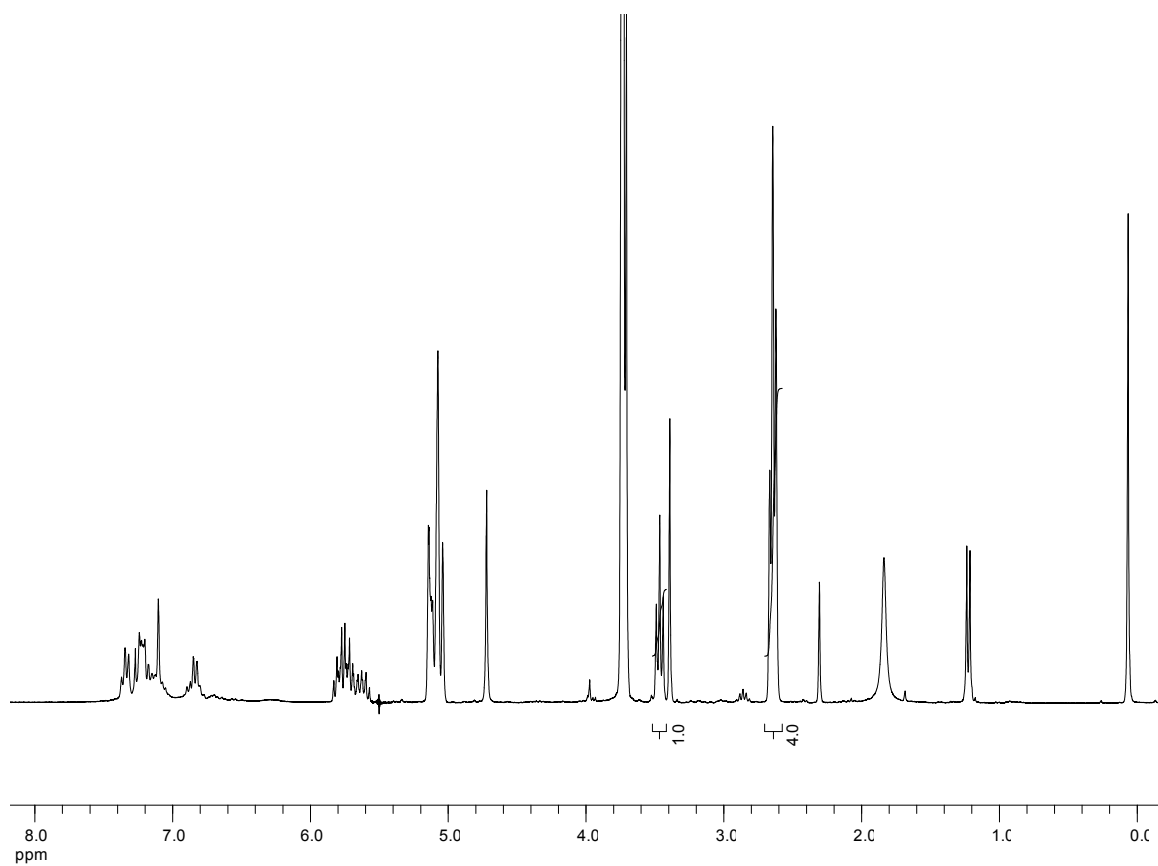
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι



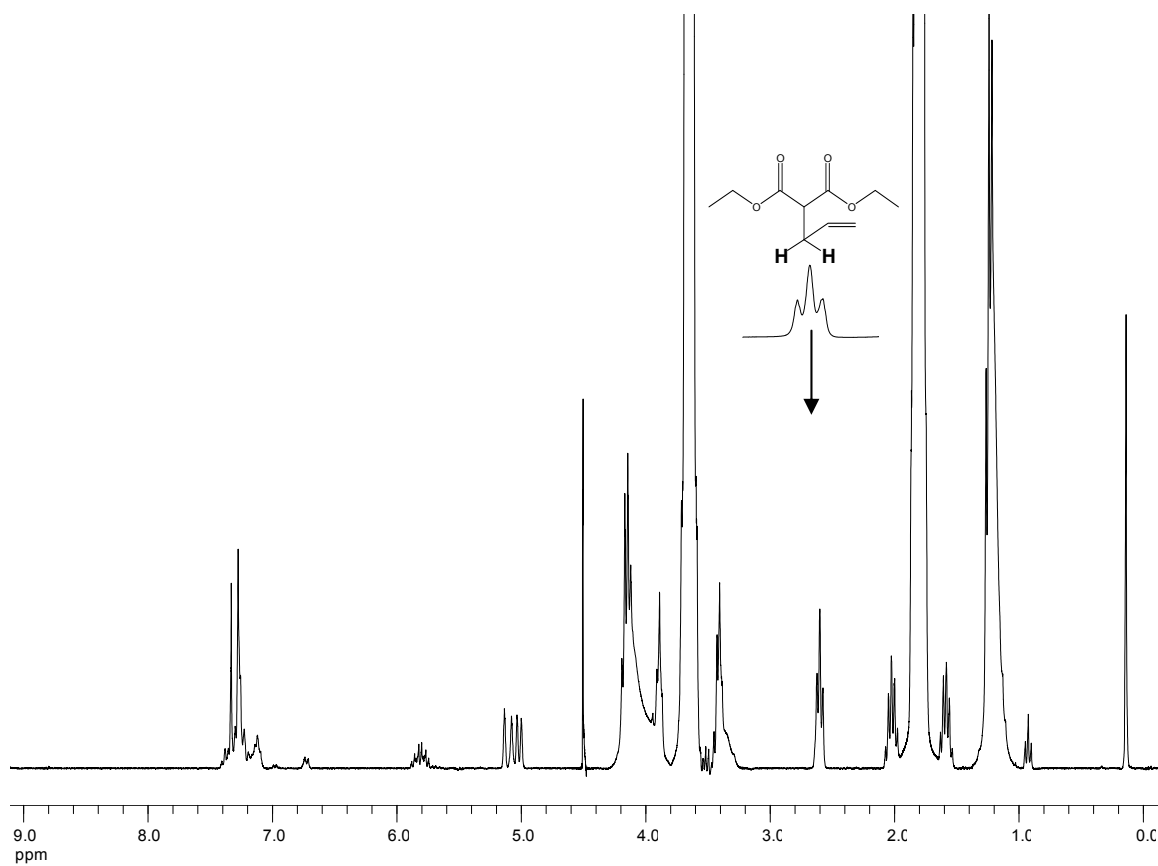
Φάσμα ^1H NMR: 1H.EI.AA+DMM.POPh3.1st.a



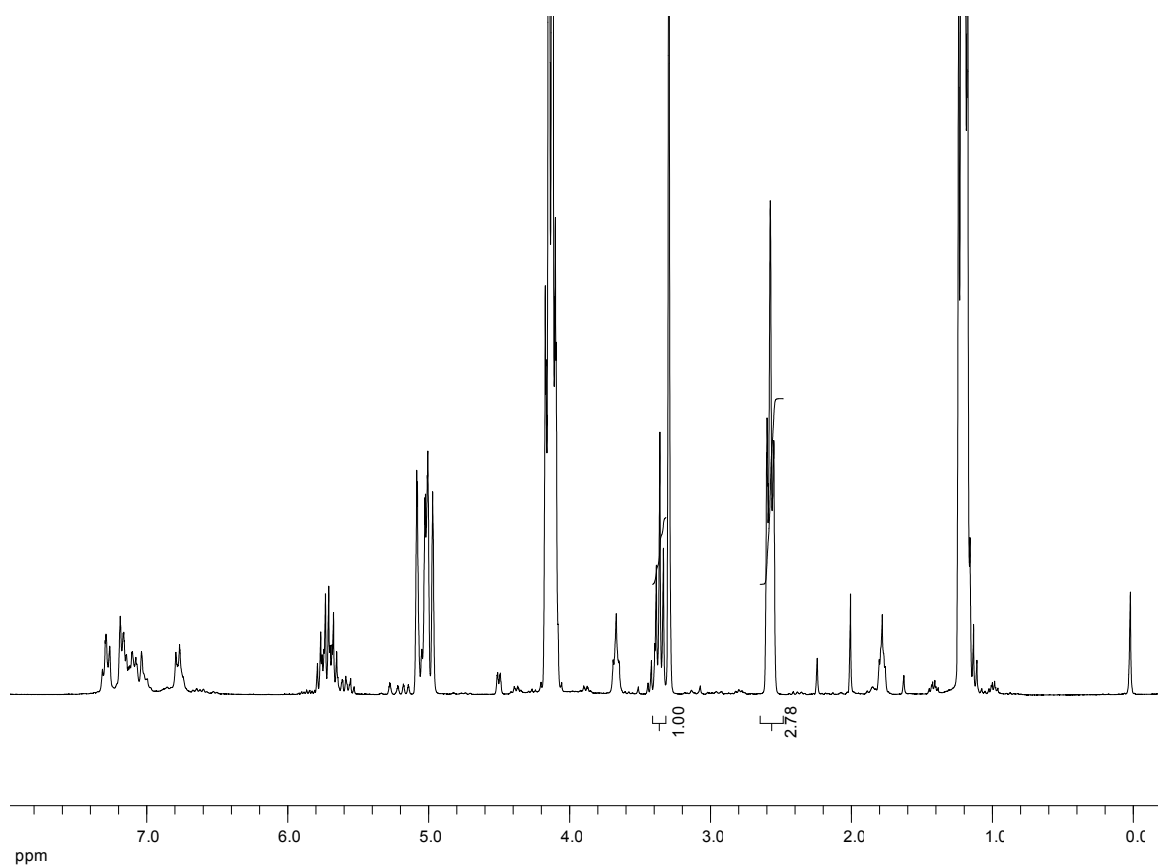
Φάσμα ^1H NMR: 1H.EI.AA+DMM.POPh3.1st.b



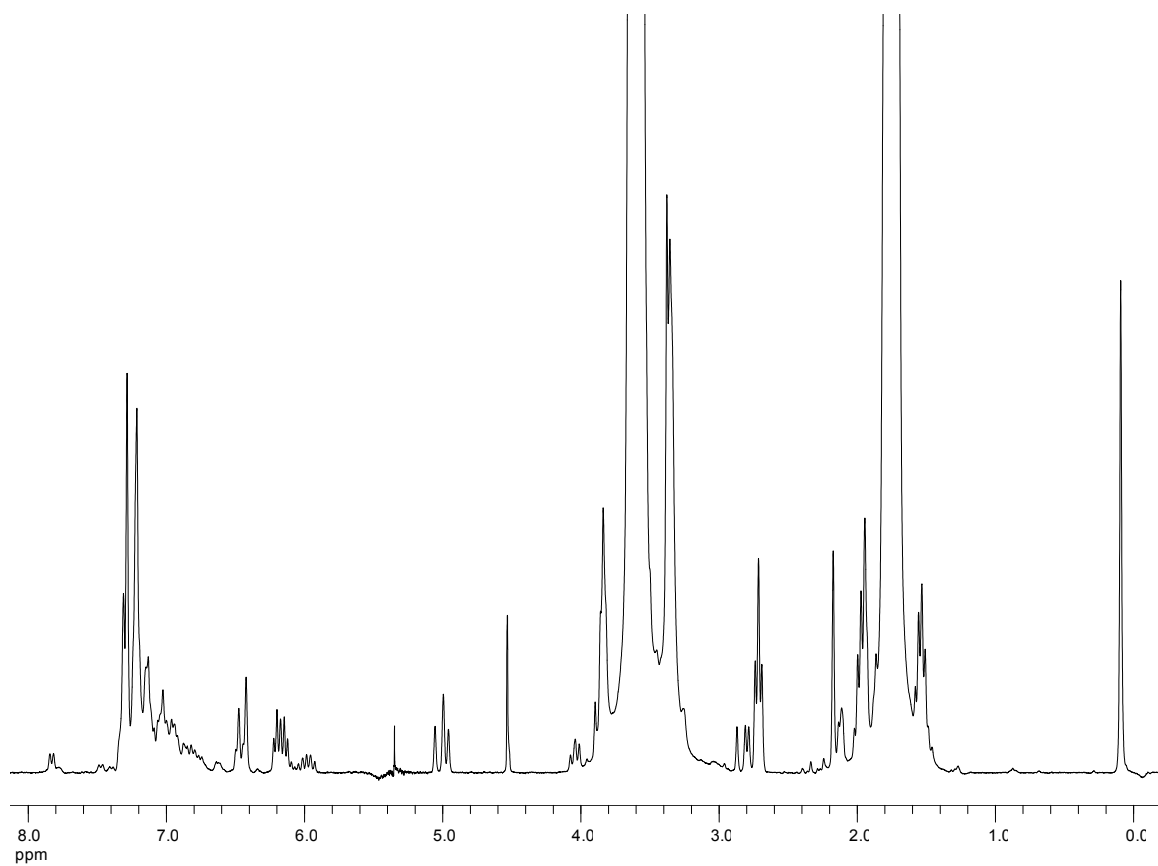
Φάσμα ^1H NMR: 1H.EI.AA+DMM.POPh3.1st.d)



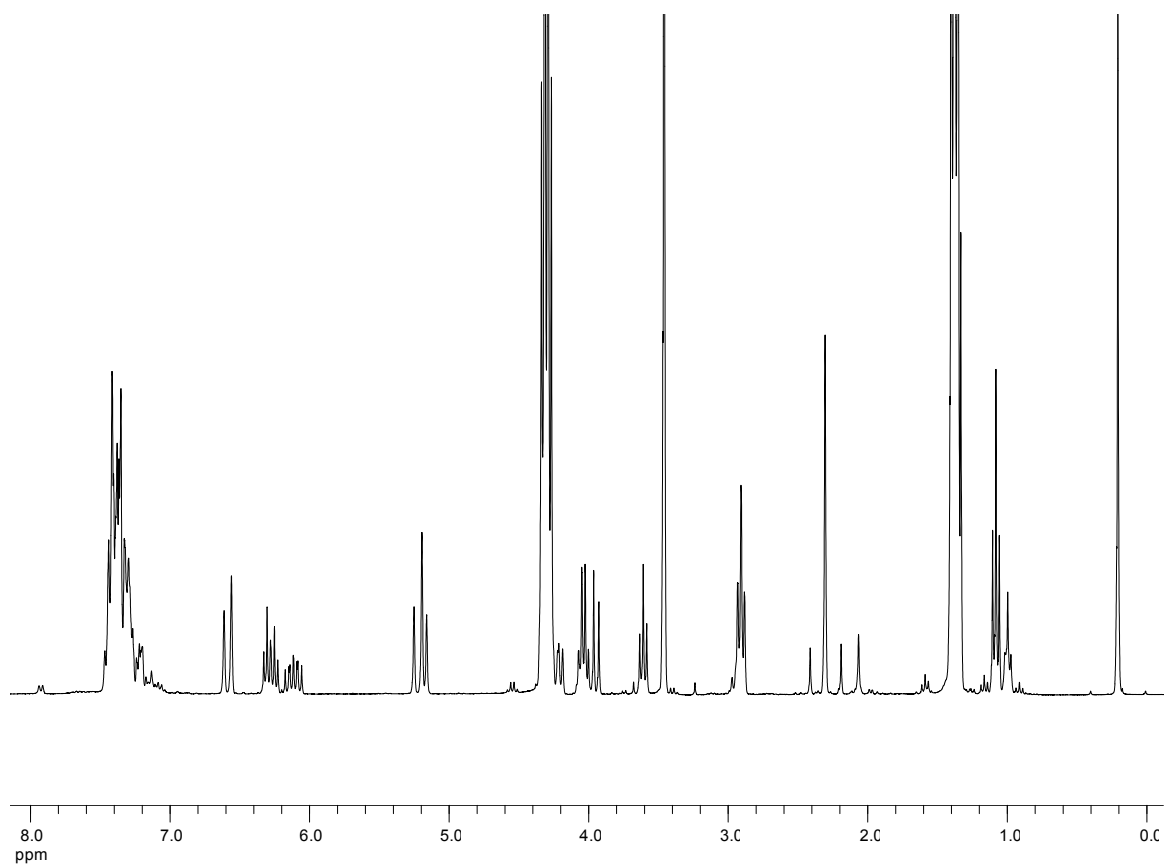
Φάσμα ^1H NMR: 1H.EI.AA+DEM.POPh3.1st.a



Φάσμα ^1H NMR: 1H.EI.AA+DEM.POPh3.1st.d



Φάσμα ^1H NMR: 1H.EI.CA+DMM.ΠΟοτοl3.1st.f



Φάσμα ^1H NMR: 1H.EI.CA+DEM.ΠΟοτοl3.1st.c

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. W.H. Wollaston, *On a New Metal, Found in Crude Platina*,. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **1804**, 94, 419–430. (doi:10.1098/rstl.1804.0019)
2. S. A. Cotton, in: *The Chemistry of Precious Metals*, Blackie Academic & Professional, London, **1997**, p. 90.
3. N.N Greenwood and A. Earnshaw, in: *Chemistry of the elements*, 2nd Edition Butterworth-Heinemann, pp.1126-1129 and 1133-1135.
4. F.A Cotton and G. Wilkinson, in: *Advanced Inorganic Chemistry* (5th Edition), John Wiley & Sons, **1988**, pp. 902- 906.
5. R.H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the transition metals*, John Wiley and Sons, **2005**.
6. J.R. Sowa, *Catalysis of Organic Reactions*, CRC Press, **2005**, pp. 59-62.
7. H.B. Kagan, E.N Jacobsen, A. Pfaltz and H. Yamamoto, in: *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer, Berlin vol.1 ch.2 , **1999**.
8. J. Trocha and H.B. Henbest, in: *Aspects of catalysis. Part VI. Oxidations of sulphoxides and dioxan by dioxygen*, *J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1*, **1974**, pp. 592-595.
9. B.M. Trost and D.L. Van Vracken, *Assymetric Transition Metal-Catalysed Allylic Alkylations*, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, pp. 395-422.
10. a) J. A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young, G. Wilkinson, *The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives*, *J.Chem.Soc, A*, **1966**, pp.1711-1732; b) For a review see: F.H. Jardine, *Chlorotris(Triphenylphosphine)Rhodium(I): Its Chemical and Catalytic Reactions*, *Prog.Inorg.Chem.*, **1981**, 28, pp. 63-202.
11. M. A. Bennett and P. A. Longstaff, *Complexes of Rhodium(I) with Triphenylphosphine*, *Chem. Ind. London*, **1965**, p. 846.
12. J.A. Osborn and G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, pp. 77-79.

13. G.Vo-Thann, H.Lahrace, A.Loupy, D.H Chang and C.H Jund, *Rh(I)-catalysed solvent free ortho-alkylation of aromatic imines under microwave irradiation*, *Tetrahedron*, **2004**, 60, pp. 5539-5543.
14. C.H Jun, C.W Moon, Y.M Kim, H. Lee and J.H Lee, *Chelation-assisted β -alkylation of α,β -unsaturated ketone using Rh(I) catalyst and dialkyl amine*, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, pp 4233-4236.
15. T. Ohta, M. Kamiya, T. Michibata, M. Nobutomo and I. Furukawa, *Rh-catalyzed reaction of esters to alcohols using diphenylsillane*, *Tetrahedron Letters*, **1999**, 40, pp. 6963-6966.
16. C.S Cho, H.J. Seok and S.O Shim, *A rhodium-catalyzed route for oxidative coupling and cyclization of 2-aminobenzyl alcohol with ketones leading to quinolines*, *J.Heterocyclic Chem.*, **2005**, 42, pp.1219-1222.
17. K. Burgess, W.A. Vanderdonk, S.A. Westcott, T.B. Marder, R.T. Baker and J.C. Calabrese, *Reactions of catecholborane with Wilkinson's catalyst: implications for transition metal-catalyzed hydroborations of alkenes*, *J.Am.Chem.Soc*, **1992**, 114, p. 9350-9359.
18. J. Tsuji, H. Takahashi and M. Morikawa, *Organic synthesis by means of noble metal compounds XVII. Reaction of π -allylpalladium chloride with nucleophiles*, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 6, pp. 4387-4388.
19. B. M. Trost and T. J. Fullerton, *New synthetic reactions. Allylic alkylation.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 292–294.
20. B.M. Trost and D.L. Van Vranken, *Asymmetric Transition Metal-Catalyzed Allylic Alkylations*, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, pp. 395–422.
21. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier and A. Sabel, *Olefinoxydation mit Palladiumchlorid-Katalysatoren*, *Angew. Chem.*, **1962**, 74, pp. 93–102.
22. B.M. Trost and T.J. Dietsch, *New synthetic reactions. Asymmetric induction in allylic alkylations*. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95 , pp.8200–8201.
23. B.M. Trost, P.E. Strege, *Asymmetric induction in catalytic allylic alkylation*, *J. Am. Chem. Soc*, **1977**, 99, pp.1649–1651.
24. B.M. Trost and M.L. Crawley, *Asymmetric Transition-Metal-Catalyzed Allylic Alkylations:Applications in Total Synthesis*, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, pp. 2921-2944.

25. B.M. Trost, W. Tang and F. D. Toste, *Divergent Enantioselective Synthesis of (-)-Galanthamine and (-)-Morphine*, *J.Am.Chem.Soc.*, **2005**, 127, pp. 14785–14803.
26. J. Tsuji, I. Shimizu, I. Minami and Y. Ohasi, *Facile Palladium Catalyzed Decarboxylative Allylation of Active Methylene Compounds Under Neutral Conditions Using Allylic Carbonates*, *Tetrahedron Letters*, **1982**, 46, pp. 4809–4811.
27. J. Tsuji, I. Minami and I. Shimizu, *Allylation of Carbonucleophiles with Allylic carbonates under neutral conditions catalyzed by Rhodium complexes*, *Tetrahedron Letters*, **1984**, 25, pp. 5157–5160.
28. J. Tsuji, I. Minami and I. Shimizu, *Reactions of allylic carbonates catalyzed by palladium, rhodium, ruthenium, molybdenum, and nickel complexes; allylation of carbonucleophiles and decarboxylation- dehydrogenation*, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 296, pp. 269–280.
29. P.A. Evans and J.D. Nelson, *Regioselective Rhodium-catalyzed allylic alkylation with a modified Wilkinson's catalyst*, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, pp. 1725–1728.
30. P.A. Evans and J.D. Nelson, *Conservation of Absolute Configuration in the Acyclic Rhodium-Catalyzed Allylic Alkylation Reaction: Evidence for an Enyl ($\sigma + \pi$) Organorhodium Intermediate*, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, pp. 5581–5582.
31. P.A Evans and L.J Kennedy, *Regioselective Rh-catalyzed allylic alkylation/ ring-closing metathesis approach to carbocycles*, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, pp. 7015–7018.
32. R. Takeuchi and N. Kitamura, *Rhodium complex-catalysed allylic alkylation of allylic acetates*, *New J. Chem.*, **1998**, 22, pp. 659–660.
33. B.L. Ashfeld, K.A. Miller, A.J. Smith, K. Tran and S.T. Martin, *Features and Applications of $[Rh(CO)_2Cl]_2$ -Catalyzed Alkylations of Unsymmetrical Allylic Substrates*, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 9018–9031.
34. a) B. M. Trost and C. Lee, *Crystal structure of Pd η^1 -allyl complexes*, in: *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2nd ed. (Ed.: I. Ojima), Wiley-VCH, New York, **2000**, pp. 593–649.; b) L. Barloy, S.Ramdeehul, J. A. Osborn, C. Carlotti, F. Taulelle, A. De Cian and J. Fischer, *η^1 - and η^3 -Allylpalladium(II) Complexes Bearing Potentially Tridentate Ligands: Synthesis, Solution Dynamics, and Crystal Structures*, *Eur. J.*

- Inorg. Chem.*, **2000**, pp. 2523-2532; c) W. M. Kollmar and G. Helmchen, *An (η^1 -Allyl)palladium Complex of a Chiral Bidentate Ligand: Crystallographic and NMR studies on a (η^1 -3,3-Diphenylallyl)(phosphinooxazoline) palladium complex*, *Organometallics*, **2002**, 21, pp. 4771-4775. NMR; d) S. Filipuzzi, P. S. Pregosin, A. Albernati and S. Rizzato, *Palladium-Allyl Phosphoramidite Complexes: Solid-State Structures and Solution Dynamics*, *Organometallics*, **2006**, 25, pp. 5955-5964.
35. B. Plietker, *A Highly Regioselective Salt-Free Iron-Catalyzed Allylic Alkylation*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, pp. 1469-1473.
 36. M. Moser, B. Wucher, D. Kunz and F. Rominger, *1,8-Bis(imidazolin-2-yliden-1-yl)carbazolide (bimca): A New CNC Pincer-Type Ligand with Strong Electron-Donating Properties. Facile Oxidative Addition of Methyl Iodide to Rh(bimca)(CO)*, *Organometallics*, **2007**, 26, pp. 1024-1030.
 37. CCDC 711848 (2), CCDC 708852 (3a), CCDC 708853 (5), and CCDC 708851 (6) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
 38. a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton and R. G. Finke, in: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**, pp. 406 – 407 b) P. B. Mackenzie, J. Whelan and B. Bosnich, *Asymmetric synthesis. Mechanism of asymmetric catalytic allylation*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, pp. 2046-2054.
 39. B. Wucher, M. Moser, S. A. Schumacher, F. Rominger, and D. Kunz, *First X-ray structure analyses of Rhodium (III) η^1 - Allyl Complexes and a mechanism for Allylic isomerization reactions*, *Angew Chem Int. Ed.*, **2009**, 48, pp. 4417-4421.
 40. U. Kazmaier and D. Stolz, *Regio- and Stereoselective Rhodium-Catalyzed Allylic Alkylations of Chelated Enolates*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, pp. 3072-3075.
 41. Ι. Χοινόπουλος, *Σύμπλοκα ροδίου με μικτούς υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου. Εφαρμογές στην ομογενή κατάλυση, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών*, **2010**
 42. Ι. Χοινόπουλος, *Σύνθεση συμπλόκων ενώσεων του ροδίου με υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου, Καταλυτικές εφαρμογές, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών*, **2012**

43. I. Choinopoulos, I. Papageorgiou, S. Coco, E. Simandiras and S.Koinis, *Modification of Wilkinson's catalyst with triphenyl phosphite: Synthesis, structure, ^{31}P NMR and DFT study of trans-[RhCl(P(OPh) $_3$)(PPh $_3$) $_2$]*, *Polyhedron*, **2012**, 45, pp. 255-261.
44. Ι. Χοινόπουλος και Σ. Κοϊνης, ^{31}P NMR φασματοσκοπική μελέτη των καταλυτικώς ενεργών συμπλόκων με μικτούς υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου *trans*-[RhCl(P(OZ) $_3$)(PPh $_3$) $_2$], (Z=Ph, Me, Et, ^nBu), 11^ο Πανελλήνιο συμπόσιο κατάλυσης, Αθήνα, **2010**, p. A35
45. E. C. Alyea and S. Song, ^{95}Mo NMR spectroscopic evidence for the weak π-acceptor ability of PCl $_3$, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, pp. 3864-3873.
46. J. Goodman, V.V. Grushin, R.B. Larichev, S.A. Macgregor, W.J. Marshall and D. C. Roe, *Fluxionality of [(Ph $_3$ P) $_3$ M(X)] (M = Rh, Ir). The Red and Orange Forms of [(Ph $_3$ P) $_3$ Ir(Cl)]. Which Phosphine Dissociates Faster from Wilkinson's Catalyst*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, pp. 12013-12026.
47. G. Giordano and R. H. Crabtree, *Inorganic Syntheses*, **1990**, 28, p. 88.
48. a) L.M. Haines, *Some Tertiary Phosphine and Phosphite complexes of Rhodium (I)*, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1969**, 5, pp. 399-403; b) *Some reactions of the type [(diene)RhX] $_2$ (diene = cycloocta-1,5-diene, bicycle [2.2.1]hepta-2,5-diene; X=Cl, Br) with Tertiary Phosphines and Phosphites*, *Inorg. Chem.*, **1970**, 6, pp.1517-1520.

