ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΚΑΤΑΛΥΣΗ & ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση, χαρακτηρισμός & μελέτη της καταλυτικής δραστικότητας των συμπλόκων $[M\{Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\text{-}P,P\}I_2]$, M = Ni, Pd, σε αντιδράσεις σύζευξης Suzuki

ΚΑΨΗ ΜΑΡΙΑ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ & ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2011

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση, χαρακτηρισμός & μελέτη της καταλυτικής δραστικότητας των συμπλόκων $[M\{Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\text{-}P,P'\}I_2]$, M = Ni, Pd, σε αντιδράσεις σύζευξης Suzuki

ΚΑΨΗ ΜΑΡΙΑ

Α.Μ.: 281602

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
κ.Παναγιώτης Κυρίτσης, Επίκουρος καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

κ.Παναγιώτης Κυρίτσης, Επίκουρος καθηγητής ΕΚΠΑ

κ.Φιλιππόπουλος Αθανάσιος, Επίκουρος καθηγητής ΕΚΠΑ

κ.Dr Ιωάννης Κώστας, Διευθυντής Ερευνών στο Ινστιντούτο Οργανικής και Φαρμακευτικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 23 ΙΟΥΝΙΟΥ 2011

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των συμπλόκων [M{$Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$-*PP*'}$I_2$] M=Ni,Pd. Τα εν λόγω σύμπλοκα μελετήθηκαν με φασματοσκοπικές μεθόδους, ενώ η δομή τους προσδιορίστηκε μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ. Το σύμπλοκο του Pd^{II} ακινητοποιήθηκε σε φορέα μοντμοριλλονίτη (είδος πηλού), μέσω της ομάδας $–SiOR_3$ του συμπλεγμένου υποκαταστάτη. Μελετήθηκε η καταλυτική δραστικότητα τόσο του ελεύθερου συμπλόκου του Pd^{II}, όσο και του ακινητοποιημένου, σε αντιδράσεις σύζευξης Suzuki. Ο έλεγχος της καταλυτικής δραστικότητας αποκαλύπτει ορισμένα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η ακινητοποίηση των συμπλόκων στον στερεό φορέα, όπως είναι η μεγαλύτερη απόδοση που παρατηρείται στις δεδομένες αντιδράσεις σύζευξης.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Σύνθεση συμπλόκων των στοιχείων μεταπτώσεως και μελέτη της καταλυτικής τους δράσης

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: σύμπλοκα Pd^{II} και Ni^{II}, ακινητοποίηση συμπλόκων, κατάλυση, αντιδράσεις σύζευξης τύπου Suzuki

ABSTRACT

In this study, the synthesis and spectroscopic characterization of complex compounds of the type $[M\{Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\text{-}PP'\}I_2]$ M=Ni,Pd, has been accomplished. The three-dimensional structure of the two complexes was determined by X-ray crystallography. The Pd^{II} complex was immobilized on montmorillonite (clay type), via the $-SiOR_3$ moiety of the coordinated ligand. The catalytic activity of both the free and the immobilized Pd^{II} complex in Suzuki coupling reactions was evaluated. The data obtained reveal some profound advantages in using the immobilized Pd^{II} catalyst over the free Pd^{II} complex, such as a higher product yield in the coupling reactions investigated.

SUBJECT AREA: Synthesis and of transition metal complexes and evaluation of their catalytic action

KEYWORDS: Pd^{II} and Ni^{II} complexes, catalyst immobilization, catalysis, Suzuki coupling reactions

Αφιερώνεται στον πατέρα μου Γεώργιο,

για την πολύτιμη βοήθειά του.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Κατάλυση και Εφαρμογές της» του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών. Στο σύνολο της, αντανακλά την εργασία πολών ανθρώπων με τους οποίους είχα την τύχη να συνεργαστώ και τους οποίους θεωρώ υποχρέωση να ευχαριστήσω.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο καθηγητή κ.Παναγιώτη Κυρίτση για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε & την υποστήριξή του, κατανοώντας τις δυσκολίες που αντιμετώπιζα, λόγω του δύσκολου ωραρίου μου, εξαιτίας της εργασίας μου. Επίσης για την ανάθεση του θέματος, για τις γνώσεις που μου μετέδωσε, & πάντα για τη φιλική του διάθεση.

Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει στο φίλο και υποψήφιο διδάκτορα Ιωάννη Σταματόπουλο. Χάρις στη δική του στήριξη και υπομονή, δουλεύοντας τις απογευματινές ώρες, ολοκληρώθηκε η συγκεκριμένη διατριβή. Η βοήθειά του ήταν ανυπολόγιστη και ιδιαίτερα στη συμβολή του στην εξοικίωσή μου με τις νέες τεχνικές.

Θερμές ευχαριστίες στον Dr Ιωάννη Κώστα, Διευθυντή Ερευνών στο Ινστιντούτο Οργανικής και Φαρμακευτικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για τη διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων, τη φιλοξενία στο χώρο του εργαστηρίου του και τη φιλική του διάθεση. Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Dr Κάλλια Βαλλιανιάτου, για την στήριξή της αλλά & την φιλοξενία, στο εργαστήριο του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, προκειμένου να πραγματοποιηθούν τα καταλυτικά πειράματα.

Η τρισδιάστατη δομή των συμπλόκων προσδιορίσθηκε, μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων-Χ, από τους Drs Α. Τερζή, Β. Ψυχάρη και Κ. Ραπτοπούλου, στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, τους οποίους ευχαριστώ ιδιαιτέρως.

Όπως επίσης & τον Professor L.Kollar, όπου στο Πανεπιστήμιο Pecs της Ουγγαρίας, πραγματοποιήθηκαν οι αντιδράσεις υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης.

Ένα μεγάλο & ιδιαίτερο ευχαριστώ θα ήθελα να αναφέρω σε δύο καλούς φίλους και συναδέλφους τον Αλέξανδρο Αγγέλου και τον Ιωάννη Γεράρδη. Χάρις στην δική τους βοήθεια και στήριξη κατάφερα να είμαι συνεπής στις υποχρεώσεις μου, αρκετές χρονικές στιγμές που θεωρητικά αυτό ήταν αδύνατο.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον φίλο μου Γιώργο, για τη συνεχή υποστήριξή του, κατανόηση & βοήθειά του όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ψυχική υποστήριξη, την κατανόηση και συμπαράστασή τους. Την αδερφή μου για τις γνώσεις της, την μητέρα μου για την ψυχολογική υποστήριξη και ένα τέραστιο ευχαριστώ στον πατέρα μου για τα καθημερινά δρομολόγιά του. Χωρίς την δική του βοήθεια και στήριξη, η συγκεκριμένη διατριβή δεν θα είχε ολοκληρωθεί.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το Βραβείο Νομπέλ Χημείας 2010, απονεμήθηκε στους Ρίτσαρντ Χεκ, Έι-ίτσι Νεγκίσι και Ακίρα Σουζούκι, (ένας Αμερικανός και δύο Ιάπωνες επιστήμονες), για τις εργασίες τους στην οργανική σύνθεση, αναπτύσσοντας ένα χημικό εργαλείο που βελτίωσε ευρέως τις δυνατότητες των επιστημόνων να δημιουργούν χημικές ενώσεις, όπως για παράδειγμα ενώσεις άνθρακα, εξίσου σύνθετες με αυτές που βρίσκονται ελεύθερες στη φύση.

Εφηύραν λοιπόν ένα από τα πλέον εξελιγμένα χημικά εργαλεία: τη σύζευξη με καταλύτη παλλαδίου. Η χημική αυτή αντίδραση χρησιμοποιείται στην έρευνα, τη φαρμακευτική παραγωγή και στα μόρια που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρονική βιομηχανία.

Τα οργανικά μόρια, τα οποία περιλαμβάνουν έναν σκελετό από άτομα άνθρακα συνδεδεμένα το ένα με το άλλο, είναι η βάση όλων των μορφών ζωής στη Γη. Τα εργαλεία χημικής σύνθεσης που επινόησαν οι τρεις νομπελίστες επέτρεψαν στον άνθρωπο να μιμηθεί τη φύση, παράγοντας περίπλοκα οργανικά μόρια, για πολυάριθμες χρήσεις.

Για να δημιουργήσουν αυτά τα περίπλοκα μόρια, οι επιστήμονες πρέπει αρχικά να συνδέσουν σειρές από άτομα άνθρακα. Όμως, αποτελεί εμπόδιο ότι τα άτομα άνθρακα δεν έχουν από μόνα τους την τάση να αντιδρούν μεταξύ τους. Οι αντιδράσεις που καταλύονται από παλλάδιο είναι το μόνο εργαλείο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση περίπλοκων οργανικών μορίων με μεγάλη απόδοση και ακρίβεια. Στη λεγόμενη αντίδραση Χεκ, την αντίδραση Νεγκίσι και την αντίδραση Σουζούκι, άτομα άνθρακα πλησιάζουν και αντιδρούν μεταξύ τους

με τη μεσολάβηση ενός ατόμου παλλαδίου που τα φέρνει σε μικρή απόσταση το ένα από το άλλο. Ο καταλύτης είναι σύμπλοκο $Pd^{(II)}$

Η ανθρωπότητα χρειάζεται νέα φάρμακα για τη θεραπεία του καρκίνου ή για να αντιμετωπίσει τις καταστροφικές επιπτώσεις θανατηφόρων ιών στο ανθρώπινο σώμα. Η ηλεκτρονική βιομηχανία αναζητά νέες ουσίες που εκπέμπουν φως και η γεωργική βιομηχανία χρειάζεται ουσίες ικανές να προστατεύσουν τις καλλιέργειες.

Οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν από τους τρεις επιστήμονες έχουν χρησιμοποιηθεί για την τεχνητή παραγωγή ουσιών με αντικαρκινική δράση, οι οποίες είχαν εντοπιστεί για πρώτη φορά στα θαλάσσια σφουγγάρια, όμως δεν είναι ακόμη σαφές αν θα αποδειχθούν χρήσιμα φάρμακα. Χρησιμοποιούνται επίσης για την παραγωγή νέων αντιβιοτικών, καθώς και για έναν αριθμό φαρμάκων τα οποία κυκλοφορούν στην αγορά, όπως το αντιφλεγμονώδες naproxen. Έχει υπολογιστεί πως το 25% όλων των χημικών αντιδράσεων στη φαρμακευτική βιομηχανία βασίζονται σήμερα σε αυτές τις μεθόδους.

Η σύζευξη με καταλύτη παλλαδίου έχει επίσης χρησιμοποιηθεί από την ηλεκτρονική βιομηχανία για να δημιουργηθούν δίοδοι που εκπέμπουν φως και οι οποίες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή εξαιρετικά λεπτών οθονών.

Χρησιμοποιώντας το παλλάδιο ως καταλύτη για να συνδεθούν μεταξύ τους τα του άτομα άνθρακα, οι συνδέσεις αυτές γίνονται πολύ εύκολα και πολύ καθαρά. Απαιτούνται λιγότερα βήματα απ’ ό,τι με προηγούμενες μεθόδους και δεν χρειάζεται να καθαρισθούν από παραπροϊόντα.

1.1 Γενικά για την Ομοιογενή και Ετερογενή κατάλυση[30]

Η ομοιογενής κατάλυση αποτελεί το επίτευγμα της οργανομεταλλικής χημείας που με εκπληκτικό τρόπο συνέδεσε την ανόργανη με την οργανική χημεία . Πριν από την ανακάλυψη της οξο-σύνθεσης το 1938, η ομοιογενής κατάλυση έχρηζε περιορισμένου μόνο ενδιαφέροντος. Ο Sabatier (ανακάλυψε την υδρογόνωση με καταλύτη νικελίου) ίσως ήταν ο πρώτος που πραγματικά ταξινόμησε τις καταλυτικές αντιδράσεις σε *ομοιογενή συστήματα* όπου όλες οι ενώσεις ή τουλάχιστον μία από αυτές αναμιγνύονται με τους καταλύτες και σε *ετερογενή συστήματα* που βασίζονται σε καταλύτες στερεάς μορφής που βρίσκονται σε επαφή με μια δραστική υγρή ή αέρια φάση[1]**.** Μέχρι εκείνη την εποχή ο όρος *κατάλυση* αναφερόταν μόνο σε μεγάλου όγκου βιομηχανικές χημικές συνθέσεις (σύνθεση αμμωνίας, υδρογόνωση γαιάνθρακα, σύνθεση Fischer-Tropsch, κ.α.) και ήταν συνώνυμος με *ετερογενώς* καταλυόμενα συστήματα. Με εξαίρεση κάποιες εφαρμογές (αντιδραστήρια Grignard, διεργασία του Mond, αντιδράσεις οργανοψευδαργύρου του Frankland), οι οργανομεταλλικές ενώσεις δεν είχαν τεχνική ή εμπορική σημασία. Μετά από την πρωταρχική περίοδο της συνθετικής οργανομεταλλικής χημείας, οι ανακαλύψεις των Roelen, Reppe, Ziegler και άλλων οδήγησαν σε μια δεύτερη βιομηχανικώς προσανατολισμένη περίοδο. Από τη δεκαετία του 1950 η ομοιογενής κατάλυση καθιερώθηκε σαν κλάδος της οργανομεταλλικής χημείας και σήμερα κατέχει κεντρικό ρόλο στην επιστήμη της χημείας.

Η ομοιογενής κατάλυση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της ετερογενούς. Είναι δυνατόν να δημιουργηθούν καταλύτες (σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως) ανάλογα με τις απαιτήσεις του προβλήματος, μεταβάλλοντας τα κεντρικά άτομα ή τους υποκαταστάτες των συμπλόκων. Ο καταλύτης που είναι δυνατόν να συντεθεί ανάλογα με το πρόβλημα, παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα και η κατάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο μηχανισμός της ομοιογενούς κατάλυσης επίσης μελετάται ευκολότερα από ό,τι η ετερογενής. Μειονέκτημα βέβαια της ομοιογενούς κατάλυσης έναντι της ετερογενούς αποτελεί η δυσκολία στην απομάκρυνση του καταλύτη από τα προϊόντα της αντίδρασης. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με απόσταξη των προϊόντων από το μίγμα της αντιδράσεως, δέσμευση του

καταλύτη από οργανικές ή ανόργανες ενώσεις, προσθήκη ενός μη αναμείξιμου διαλύτη ή τέλος με την εφαρμογή υγρού/υγρού διφασικού καταλυτικού συστήματος. Ορισμένες σημαντικές αντιδράσεις ομοιογενούς κατάλυσης είναι οι ακόλουθες:

Υδροφορμυλίωση, Υδρογόνωση των αλκενίων, σχηματισμός άνθρακα-άνθρακα καταλυόμενος από σύμπλοκα του Παλλαδίου.

1.2 Γενικά για το $Pd^{(II)}$ [30]

Το $Pd^{(II)}$ είναι ένα μέταλλο μετάπτωσης, το οποίο προσφέρει εξαιρετικές ευκαιρίες για καταλυτικές αντιδράσεις. Πολλές αντιδράσεις με καταλύτη Pd^{II} αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια των τριών τελευταίων δεκαετιών.

Υπάρχουν δύο κύριοι λόγοι για το αυξανόμενο ενδιαφέρον στον τομέα αυτό. Το πρώτο είναι ότι αυτό το καταλυτικό σύστημα, παρέχει μια απλή και εφικτή μέθοδο για δημιουργία δεσμού άνθρακα-άνθρακα και άνθρακα-αζώτου στα πλαίσια των αειφόρων συνθηκών με εξαιρετική απόδοση, και την ίδια στιγμή, λόγω των ήπιων συνθηκών αντίδρασης, της ανοχής από πολλές λειτουργικές ομάδες (επιλεκτικά μόρια σε συγκεκριμένες θέσεις, όπου απαιτείται σε ζεύγη, χωρίς να επηρεάζουν άλλες λειτουργικές ομάδες) & αποτελεί καλό οιωνό για τη συνολική σύνθεση σύνθετων μορίων φαρμάκων.

Heck, Suzuki, Sonogashira, Stille, και Buchwald-Hartwig είναι κατά βάση οι αντιδράσεις που καταλύονται από Pd^{II} . Οι αντιδράσεις αυτές ως επί το πλείστον πραγματοποιούνται από ομοιογενή καταλυτικά συστήματα, λόγω της υψηλής δραστικότητάς τους, τον υψηλό αριθμό κύκλο εργασιών, τις ήπιες συνθήκες αντίδρασης, και ιδίως της δυνατότητας της σύζευξης των ευρέως διαθέσιμων και με χαμηλό κόστος αρυλοχλωριδίων. [2]

Ωστόσο, ο αποτελεσματικός διαχωρισμός και η μετέπειτα ανακύκλωση ομιογενούς καταλύτη μετάλλων μετάπτωσης, παραμένει μια επιστημονική πρόκληση και μια πτυχή οικονομικής σημασίας. Ένας από τους καλύτερους τρόπους για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος είναι η χρήση της

ετερογενούς κατάλυσης λόγω του πλεονεκτήματος της απλής ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη πχ. με απλή διήθηση ή μετάγγιση.

Επίσης σημαντικό είναι ότι οι εν λόγω καταλύτες είναι καθαροί & ανθεκτικοί, δεν αφήνουν κατάλοιπα στο τελικό προϊόν, δεδομένου ότι η μόλυνση από μέταλλα ρυθμίζεται από τη φαρμακευτική βιομηχανία. Το Παλλάδιο μπορεί να ακινητοποιηθεί σε διάφορους στερεούς φορείς όπως οργανικά πολυμερή[3,4] στρώματα αργίλου[5] και σε ενεργό άνθρακα[6]. Ωστόσο, προτιμάται το διοξείδιο του πυριτίου ως στερεός φορέας, λόγω της ευρείας πρόσβασης, της άριστης σταθερότητας, του πορώδους, και το γεγονότος ότι οι οργανικές ομάδες μπορούν να είναι συνδεδεμένες ισχυρά στην επιφάνειά του και να δημιουργούν καταλυτικά κέντρα [6.]

1.3 Σχηματισμός δεσμού άνθρακα-άνθρακα καταλυόμενος από σύμπλοκα Pd^{II} [7,30]

Μεταξύ άλλων μετάλλων, το παλλάδιο είναι ένας από τους καλύτερους καταλύτες στην οργανική σύνθεση, κυρίως για τους εξής λόγους:

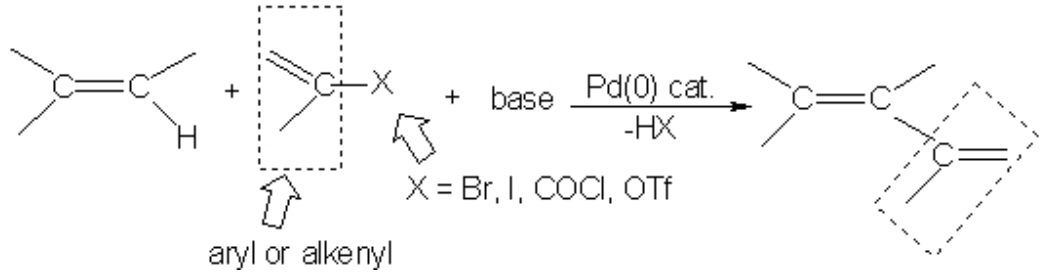
- Το παλλάδιο είναι κατάλληλο για πολλές αντιδράσεις σχηματισμού δεσμού C-C.
- Το παλλάδιο είναι ανεκτικό σε πολλές χαρακτηριστικές ομάδες, π.χ. C=O, OH.
- Πολλές αντιδράσεις καταλυόμενες από παλλάδιο γίνονται χωρίς προστασία αυτών των ομάδων.
- Πολλά αντιδραστήρια και καταλύτες του Pd^{II} είναι σταθερά στο οξυγόνο και την υγρασία σε αντίθεση με του Ni .
- Το κόστος του Pd^{II} είναι πολύ μικρότερο από ό,τι του Rh, Pt και Os.
- Το παλλάδιο είναι μάλλον φιλικό προς το περιβάλλον.
- Περισσότερες από 10 βιομηχανικές μέθοδοι βασίζονται σε καταλύτες του Pd^{II}

Η μετατροπή των ολεφινών σε βινυλικά προϊόντα σύζευξης C-C με δραστικές ενώσεις του οργανοπαλλαδίου(ΙΙ), παραγόμενες *in situ* από οργανοϋδραργυρικά και κοινά άλατα του παλλαδίου(ΙΙ) ήταν ήδη γνωστές από τις εργασίες των *Heck*[8] και *Tsuji* [9].Οι αντιδράσεις όμως αυτές δεν προσέλκυσαν αρχικά το ιδιαίτερο ενδιαφέρον των οργανικών χημικών εξαιτίας της χρήσης στοιχειομετρικών ποσοτήτων των αντιδραστηρίων. Το τελικό σημαντικό βήμα αυτής της κατάλυσης οφείλεται στους *Mizoroki* [10] και *Heck* [11], οι οποίοι ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο ανακάλυψαν ότι αυτές οι βινυλιώσεις γίνονται με καταλυτικές ποσότητες συμπλόκων του παλλαδίου, χωρίς τη χρήση των τοξικών οργανοϋδραργυρικών. Η μεγάλη όμως εξέλιξη στη χρήση αυτής της μεθόδου σχηματισμού C-C άρχισε μόλις πριν 13 χρόνια και μέχρι σήμερα ο εντυπωσιακός αριθμός δημοσιεύσεων έχει καθιερώσει τη επονομαζόμενη **αντίδραση Heck**[12] ως μία μέθοδο απαραίτητη στην οργανική σύνθεση. Ο όρος *αντίδραση Heck* αναφέρεται στις καταλυτικές μεθόδους σύζευξης άνθρακα-άνθρακα, κατά τις οποίες ένα βινυλικό άτομο υδρογόνου αντικαθίσταται από μία βίνυλο, άρυλο ή βένζυλο ομάδα η οποία προέρχεται από ένα αλογονίδιο ή κάποια σχετική πρόδρομη ένωση (Σχήμα 1). Το τελικό στάδιο σχηματισμού του προϊόντος είναι η απόσπαση υδραλογόνου· για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η παρουσία μιάς βάσης (π.χ. αμίνη), προκειμένου να δεσμεύσει το οξύ.

1.4 Παραδείγματα που πιστοποιούν τη χρήση συμπλόκων του Pd^{II} στο σχηματισμό δεσμού C-C.[30]

Η **αντίδραση Tsuji-Trost** για την αλλυλική υποκατάσταση (Σχήμα 3), η **αντίδραση Stille** για τη σύζευξη οργανοαλογονιδίων με οργανοσταννάνια (Σχήμα 4), η **αντίδραση Suzuki** (Σχήμα 6), και η **αντίδραση Sonogashira** για την αρυλίωση και βινυλίωση των αλκινίων-1 (Σχήμα 7), είναι ορισμένα από τα παραδείγματα εκείνα που πιστοποιούν τη χρήση του παλλαδίου στο σχηματισμό δεσμού C-C.

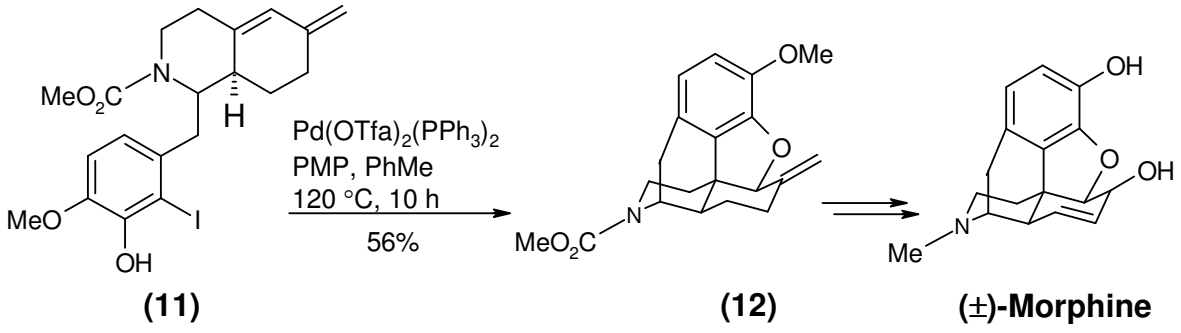
Αντίδραση Heck [12]



Σχήμα 1. Αντίδραση Heck.

Τυπικοί καταλύτες της αντίδρασης Heck είναι τα σύμπλοκα του παλλαδίου με φωσφίνες, π.χ. $Pd(OAc)_2$ / n $P(C_6H_5)_3$, με n = 2…4. Οι βάσεις που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως οι αμίνες αλλά και K_2CO_3, $NaHCO_3$, NaOAc. Οι αντιδράσεις Heck διεξάγονται σε πολικούς απρωτικούς διαλύτες τύπου σ-δότη, όπως το ακετονιτρίλιο, διμεθυλοσουλφοξείδιο, διμεθυλοακεταμίδιο.

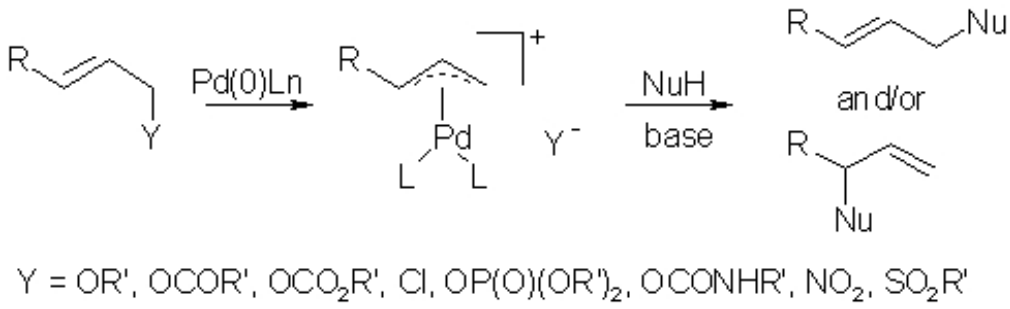
Οι εφαρμογές της αντίδρασης Heck ποικίλουν από την παρασκευή υδρογονανθράκων, νέων πολυμερών και βαφών μέχρι τη εναντιοεκλεκτική σύνθεση φυσικών προϊόντων. Η ολική σύνθεση της μορφίνης για παράδειγμα, συμπεριλαμβάνει ένα στάδιο σύζευξης καταλυόμενου από ένωση του παλλαδίου. Στο στάδιο αυτό, το παράγωγο της υδρο-ισοκινολίνης (11) μετατρέπεται στο (12) με ενδομοριακή αντίδραση Heck και περαιτέρω ετεροκυκλοποίηση[13] (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Ολική σύνθεση της μορφίνης δια μέσου αντίδρασης Heck.

Επομένως το τελικό στάδιο της αντίδρασης είναι η απόσπαση ενός υδραλογονιδίου με τη βοήθεια μιας βάσης. Ο ολεφινικός (βινυλικός) διπλός δεσμός διατηρείται κατά την αντίδραση Heck. Το παλλάδιο είναι πρακτικώς ο μόνος μεταλλικός καταλύτης που χρησιμοποιείται στη μορφή ορισμένων αλάτων ή συμπλόκων του Pd^0 και Pd^{II}.

<u>Αντίδραση Tsuji-Trost</u> [7]



Σχήμα 3. Αντίδραση Tsuji-Trost.

Η **Αντίδραση Tsuji-Trost** είναι οργανική χημική αντίδραση κατά την οποία πραγματοποιείται πυρηνόφιλη αλλυλική υποκατάσταση με καταλύτη το $Pd(PPh_3)_4$) :

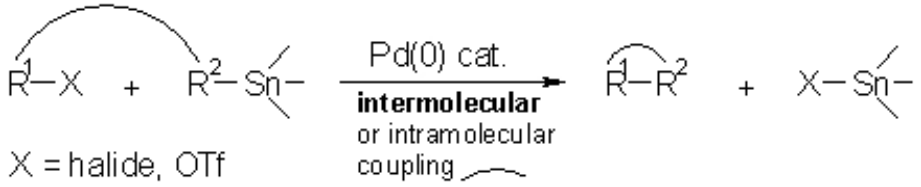
Η αντίδραση πραγματοποιείται σε αλκαλικό περιβάλλον.

Ο υποκαταστάτης X μπορεί να είναι Br, Cl, OCOOR, SO_2R, OCOR, $OCONR_2$, $OPO(OR)_2$, NO_2.

Το πυρηνόφιλο Nu μπορεί αν ανήκει σε β-δικετόνες, β-κετοεστέρες, εναμμίνες, β-κετοσουλφόνες.

Ο καταλύτης μπορεί να είναι $Pd(PPh_3)_4$, $Pd_2(dba)_3.CHCl_3$, $Pd(OCOCH_3)_2$+PPh_3

<u>Αντίδραση Stille</u> [7]

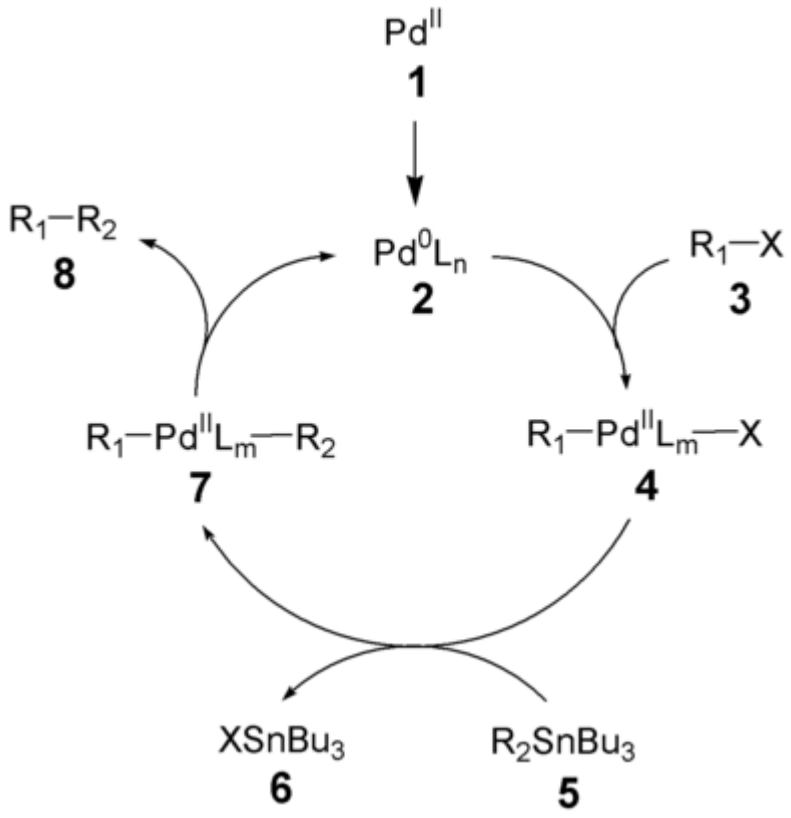


Σχήμα 4. Αντίδραση Stille.

Η αντίδραση Stille ή αντίδραση Kosugi-Migita-Stille είναι οργανική αντίδραση στην οποία μια οργανοκασσιτερική ένωση αντιδρά με αλογονίδιο. Ο καταλύτης είναι μεταλλικό Pd προσροφημένο πάνω σε άνθρακα.

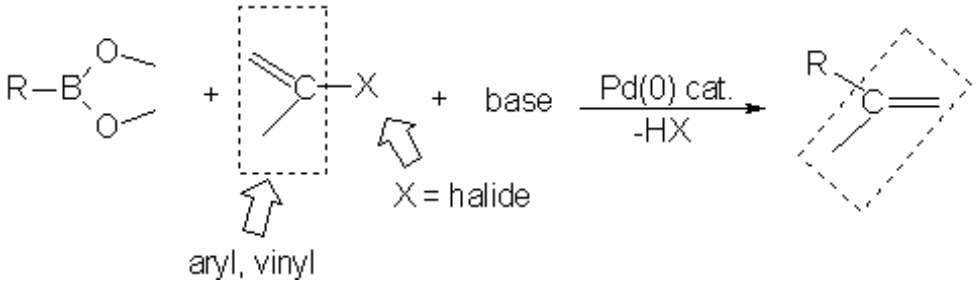
Μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης και το σύμπλοκο τρισ(διβενζυλιδενοακετο)διπαλλάδιο(0), $Pd_2(dba)_3$

Παρακάτω φαίνεται αναλυτικά ο μηχανισμός της αντίδρασης, Σχήμα 5.



Σχήμα 5. Ο μηχανισμός της αντίδρασης Stille.

<u>Αντίδραση Suzuki</u> [7,15]

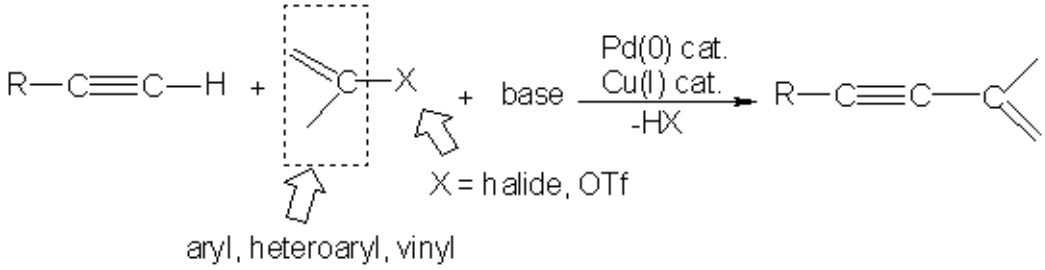


Σχήμα 6. Αντίδραση Suzuki

Η αντίδραση Suzuki είναι μια αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης μεταξύ οργανοβορικών ενώσεων & αλογονιδίων ή τριφλικών εστέρων που καταλύεται από παλλάδιο (Σχήμα 14). Πρόκειται δηλαδή για μια μέθοδο σχηματισμού δεσμών C-C. Χρησιμοποιείται ευρύτατα στη σύνθεση συζυγιακών διενίων, διαρυλίων & στην αλκενίωση αρυλαγονιδίων. Ο καταλύτης μπορεί να περιέχει

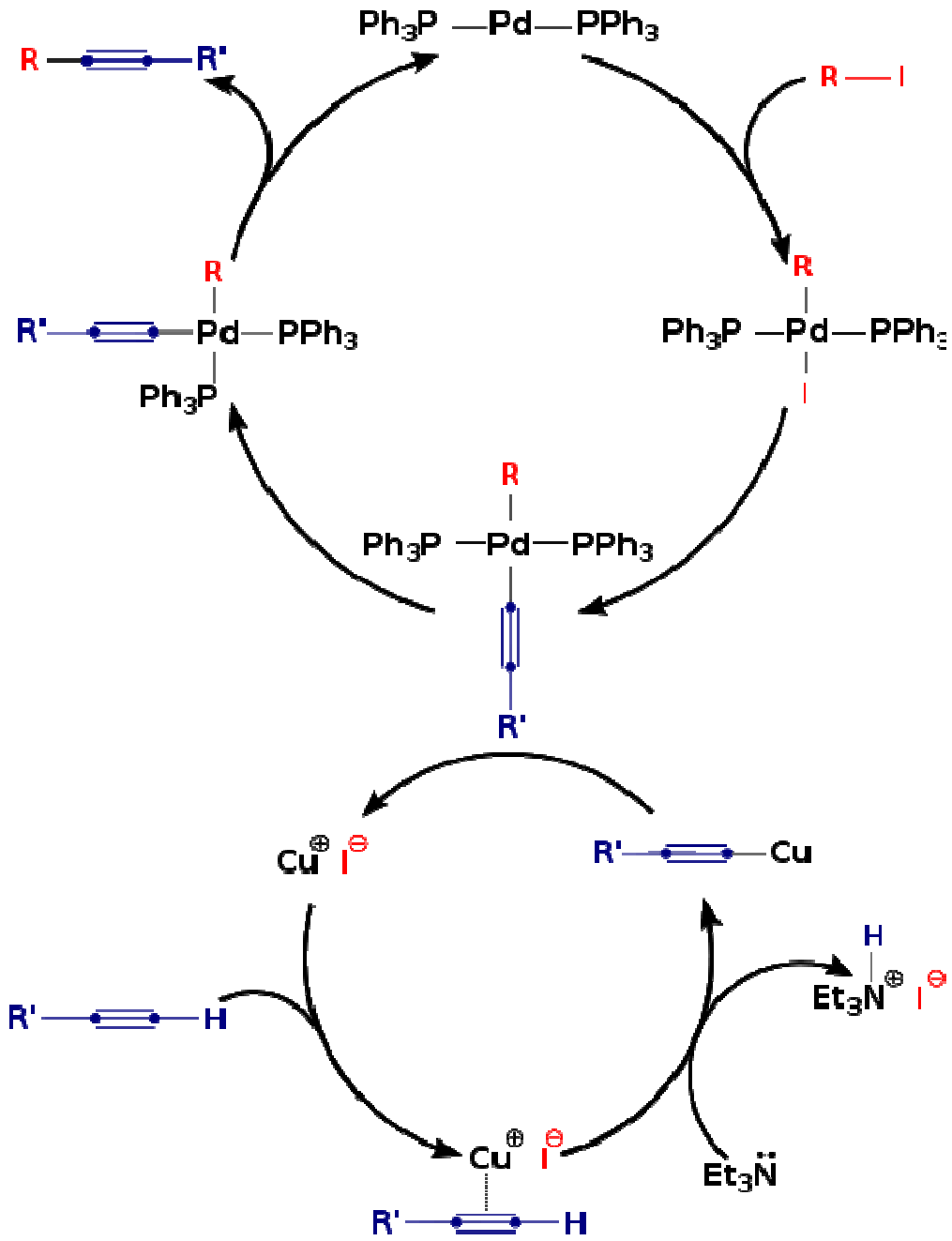
Pd^0 ή Pd^{II} μαζί με φωσφίνη ώστε να αναχθεί σε Pd^0 κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Ο μηχανισμός της αντίδρασης Suzuki περιλαμβάνει τέσσερα στάδια (αναλυτικότερα βλ. παράγραφο 1.7).

Αντίδραση Sonogashira [7]



Σχήμα 7. Αντίδραση Sonogashira.

Η αντίδραση Sonogashira είναι οργανική αντίδραση στην οποία συμμετέχουν αλκίνια με τριπλό δεσμό σε θέση-1 και αρυλο-ή βινυλο-αλογονίδια. Η αντίδραση χρησιμοποιείται στη σύνθεση παραγώγων της φαινανθρολίνης. Ο καταλύτης μπορεί να είναι το $Pd(PPh_3)_4$ αλλά και το $PdCl_2(PPh_3)_2$.



Σχήμα 8. Ο μηχανισμός της αντίδρασης Sonogashira.

1.5 Τύποι Υποκαταστατών

Μια συγκριτική μελέτη της βιβλιογραφίας οδηγεί στην παρατήρηση ότι τα πιο αποτελεσματικά καταλυτικά συστήματα φαίνεται ότι προϋποθέτουν ορισμένα κοινά γνωρίσματα.

Στο σχεδιασμό του υποκατάστατη είναι σημαντικό να διατηρείται μια ικανοποιητική απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων τα οποία πρόκειται να συνδεθούν με το μέταλλο, έτσι ώστε να είναι εφικτός ο σχηματισμός πενταμελούς έως οκταμελούς δακτυλίου με το στοιχείο μετάπτωσης. Εάν ο δακτύλιος είναι πολύ μεγάλος, ο υποκατάστατης τείνει να ενώνεται μονοσχιδώς με το μέταλλο ή να σχηματίζει γέφυρες μεταξύ των μετάλλων. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι πολύ ογκώδεις φωσφινικοί υποκατάστατες προκαλούν αξιοσημείωτη αύξηση της καταλυτικής δραστικότητας των συμπλόκων των μετάλλων.

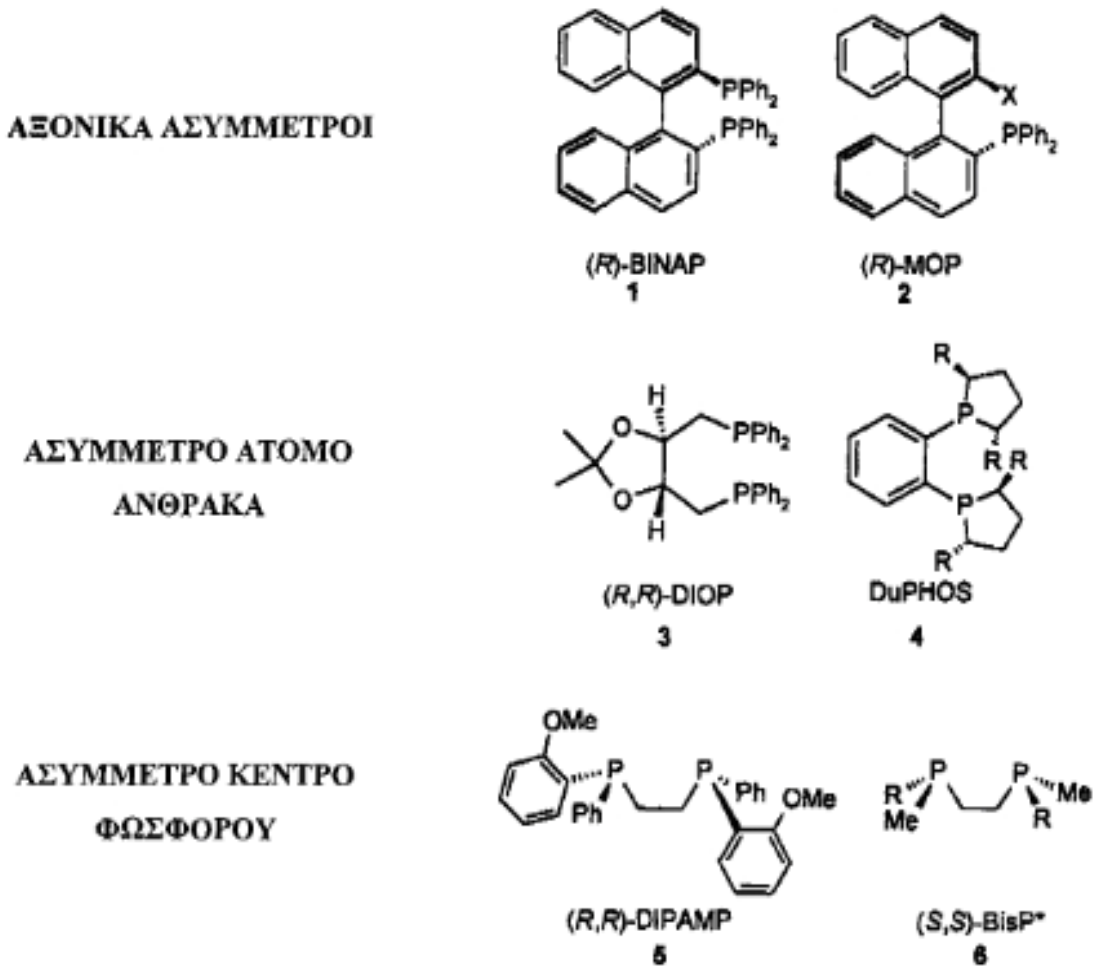
Οι ασύμμετρες ενώσεις γενικά μπορούν να διακριθούν σε έξι κατηγορίες ανάλογα με τον τύπο χειρομορφικότητας που παρουσιάζουν :

- κεντρική χειρομορφικότητα,
- αξονική χειρομορφικότητα,
- επίπεδη χειρομορφικότητα,
- ελικοειδής χειρομορφικότητα,
- οκταεδρικές δομές και
- ψευδοχειρομορφικά κέντρα.

Οι πολυάριθμοι δισχιδείς φωσφινικοί υποκατάστατες που είναι διαθέσιμοι σήμερα μπορούν να διαιρεθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες, ανάλογα με το σημείο όπου εντοπίζεται το ασύμμετρο κέντρο :

- αξονικά χειρόμορφοι υποκατάστατες (π.χ. BINAP **1** και MOP **2),**
- αυτοί που περιέχουν ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα (π.χ.,DOP **3,** DuPHOS **4)**

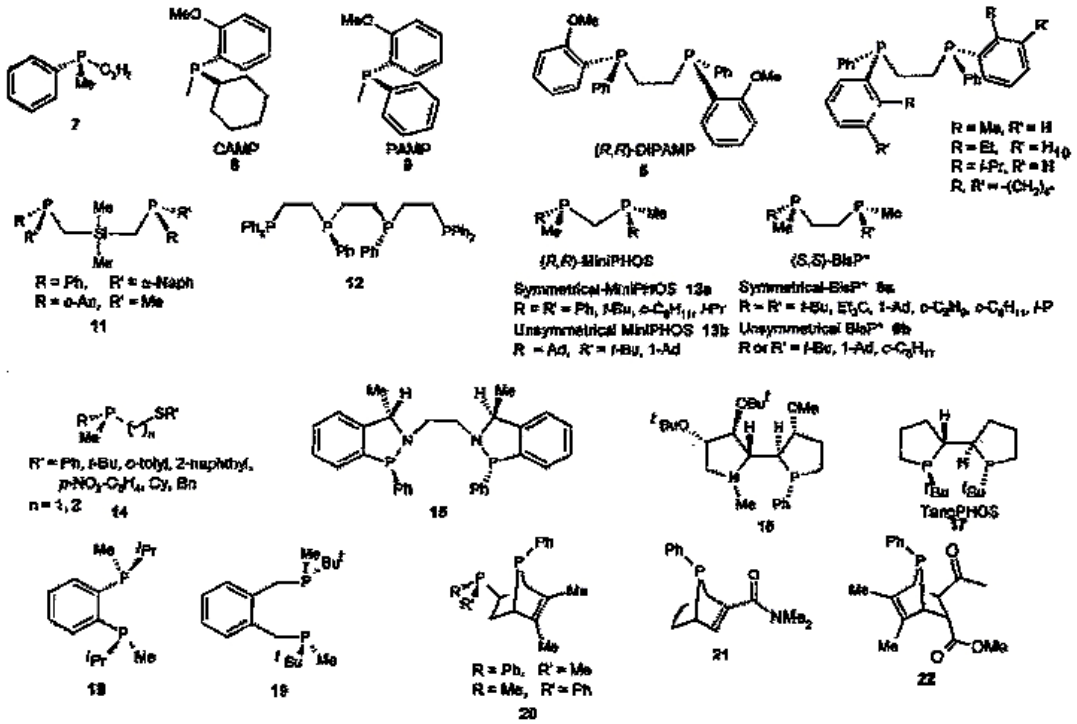
- και αυτοί οι οποίοι έχουν ένα ασύμμετρο κέντρο στο άτομο του φωσφόρου (π.χ., DIP AMP **5,** BisP* **6),** όπως φαίνεται και στο Σχήμα 11.



Σχήμα 9. Βασικές κατηγορίες ασύμμετρων Υποκαταστατών.

Η τρίτη κατηγορία υποκαταστατών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς η σύνθεσή τους αποτελεί μια πρόκληση, δεδομένου ότι εμφανίζει ορισμένα εμπόδια τα οποία πρέπει να ξεπεραστούν. Ωστόσο, τα χειρόμορφα χαρακτηριστικά τα οποία παρατηρούνται στους υποκαταστάτες με ασύμμετρο κέντρο φωσφόρου είναι εξαιρετικά ενδιαφέροντα, δεδομένης της άμεσης σύνδεσης των χειρόμορφων ατόμων με τα μεταλλικά άτομα. Ο παράγοντας

αυτός ενισχύει τη μεταφορά ασυμμετρίας, η οπόια παρέχει ένα πιο αποτελεσματικό χειρόμορφο περιβάλλον στο τμήμα όπου λαμβάνει χώρα η εναντιοεκλεκτικότητα. Ορισμένοι από τους πιο εντυπωσιακούς υποκαταστάτες με ασύμμετρο κέντρο φωσφόρου που έχουν συντεθεί παρουσιάζονται στο Σχήμα 12, με τις κοινές τους ονομασίες[14].



Σχήμα 10. Υποκαταστάτες με ασύμμετρο κέντρο φωσφόρου.

1.5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ PNP ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ[29]

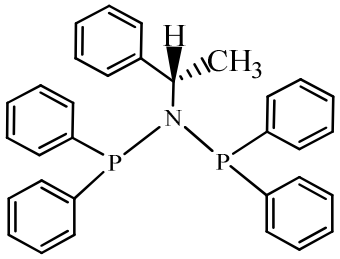
Η ανάγκη για ανάπτυξη δραστικών καταλυτικών συστημάτων για ασύμμετρες αντιδράσεις έστρεψε το ενδιαφέρον προς σύμπλοκα μετάλλων τα οποία περιέχουν χειρόμορφες δισχιδείς φωσφίνες του τύπου $X_2PN(R)PX_2$, όπου το χειρόμορφο κέντρο είναι συνδεδεμένο με το άτομο αζώτου το οποίο γεφυρώνει τα δύο άτομα φωσφόρου. Αυτοί οι οι υποκαταστάτες προσελκύουν μεγάλο ενδιαφέρον καθότι παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους υποκαταστάτες του τύπου $X_2P(CH_2)nPX_2$ (PCP) όπου μία ανθρακική αλυσίδα γεφυρώνει τα δύο άτομα φωσφόρου.

Το κύριο πλεονέκτημα είναι η ευκολία με την οποία ενσωματώνουν μια χειρόμορφη ομάδα. Οι χειρόμορφες αμίνες αντιδρούν με δύο ισοδύναμα PPh_2Cl προς χειρόμορφους PNP υποκαταστάτες σε μέτριες εώς καλές αποδόσεις. Η γωνία P-M-P σε σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης αποτελεί ένα “συμβιβασμό” μεταξύ της προτιμώμενης γωνίας του υποκαταστάτη και αυτής του μετάλλου και καθορίζεται κυρίως από περιορισμούς οι οποίοι επιβάλλονται από το σκελετό του υποκαταστάτη και από στερεοχημικές παρεμποδίσεις μεταξύ των υποκαταστατών των ατόμων του φωσφόρου και του σκελετού. Οι ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις φαίνεται να έχουν μία έμμεση επίδραση μεταβάλλοντας το προτιμώμενο μήκος δεσμού μετάλλου-φωσφόρου. Η προτιμώμενη γωνία σύνδεσης του μετάλλου από την άλλη καθορίζεται κυρίως από ηλεκτρονικές απαιτήσεις. Με άλλα λόγια η φύση και ο αριθμός των ατομικών τροχιακών που συμμετέχουν στο σχηματισμό των μοριακών τροχιακών υπαγορεύει την ευθυγράμμιση του υποκαταστάτη με το μέταλλο ώστε να επιτευχθούν οι βέλτιστες π και σ* δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Οι υποκαταστάτες που συνδέονται με το μεταλλικό κέντρο μπορούν επίσης να επηρεάσουν τη γωνία σύνδεσης αν είναι πολύ ογκώδεις ή αν έχουν ισχυρή επίδραση στα τροχιακά του μετάλλου μέσω π-σύνδεσης. Επομένως οι γωνίες P-M-P αποτελούν μια ένδειξη του μήκους δεσμού M-P. Μικρότεροι δεσμοί M-P απαιτούν μεγαλύτερες P-M-P γωνίες. Η γωνία P-M-P επίσης αυξάνεται με την αύξηση του μήκους του σκελετού μεταξύ των ατόμων του φωσφόρου.

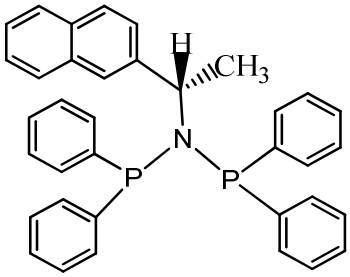
Οι διαφορές στις διαμορφώσεις και στην πολικότητα του δεσμού για τους PNP υποκαταστάτες έχουν επίσης ενδιαφέρον. Από το μεγάλο αριθμό των

διαμορφώσεων που μπορούν να υιοθετήσουν οι ελεύθεροι υποκαταστάτες, λίγες περιέχουν το άτομο του φωσφόρου με το σωστό προσανατολισμό ο οποίος επιτρέπει να επιτευχθεί δισχιδής σύμπλεξη με ένα μεταλλικό κέντρο. Τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων πρέπει να προσανατολίζονται προς το μεταλλικό κέντρο ώστε να επιτευχθεί δεσμός. Όπως αναφέρουν και οι Keit και Muir στην εργασία τους, υπάρχουν δύο κύριες διαμορφώσεις του PNP σκελετού, η C_{2v} και η C_s όπως φαίνεται και στο σχήμα. Το ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων στο φώσφορο και στο άζωτο τείνουν να είναι ορθογώνια το ένα με το άλλο. Η σταθερά σύζευξης spin-spin J(PNP) μπορεί να συσχετίζεται με τις σχετικές αναλογίες των δύο διαμορφώσεων. Η διαμόρφωση C_{2v} συνδέεται με μεγάλες θετικές PNP spin συζεύξεις.

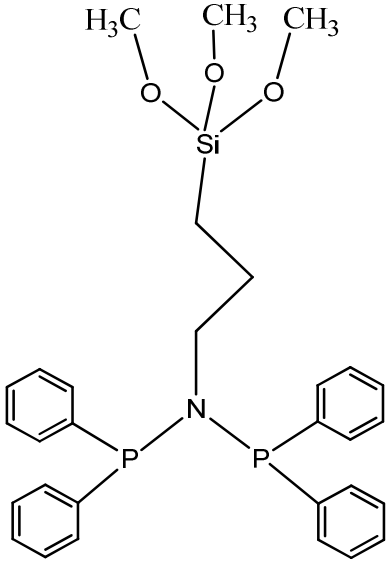
Οι PNP υποκαταστάτες έχουν διαφορετικές ηλεκτρονικές επιδράσεις από τους PCP υποκαταστάτες. Το άτομο του αζώτου εκτός από το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων που διαθέτει, είναι επίσης περισσότερο ηλεκτραρνητικό από το άτομο του άνθρακα. Το γεγονός αυτό μπορεί να αλλάξει την βασικότητα του υποκαταστάτη και επομένως να αλλάξει και η σ ή π δοτικότητα προς το μεταλλικό κέντρο. Στα σχήματα 11& 12 φαίνονται παραδείγματα υποκαταστατών τύπου PNP.



PNP1

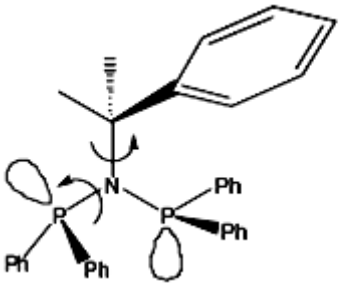


PNP2



PNP3

Σχήμα 11. PNP υποκαταστάτες.



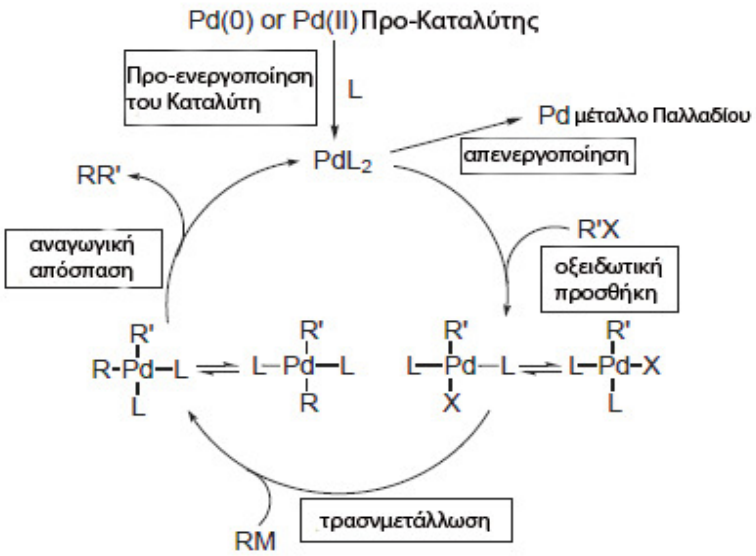
Σχήμα 12. PNP υποκαταστάτης $(Ph_2P)_2N(CHMePh)$ τύπου PNP

1.6 Διασταυρούμενη Σύζευξη

Διασταυρούμενη σύζευξη είναι ένας όρος που συνήθως αποδίδεται σε κάθε αντίδραση ανταλλαγής (Εξίσωση (1)), όπου RM είναι ένα πυρηνόφιλο αντιδραστήριο και RX ένα ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο. Ενώ σε πολλές πρακτικές περιπτώσεις οι αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης δεν απαιτούν καταλύτη, η ανακάλυψη των καταλυτικών εκδόσεών τους, έκανε μια μέθοδο γενικής χρήσης των οργανικών συνθέσεων, κυρίως λόγω της ευελιξία τους, στην επέκταση του πεδίου εφαρμογής τους σε σχεδόν όλους τους συνδυασμούς των οργανικών καταλοίπων που μπορεί κανείς να φανταστεί. Έχουν κερδίσει κυρίαρχη θέση στην συνθετική χημεία διασταυρούμενης σύζευξης τα παράγωγα των δύο μετάλλων, Pd και Ni, και αυτή η κυριαρχία δύσκολα μπορεί να αμφισβητηθεί στο μέλλον, αν και η ανάπτυξη νέων καταλυτικών διαδικασιών με καταλύτες Cu, Rh, Pt, και κάποια άλλα μέταλλα είναι πιθανό να αποκτήσουν ακόμη μεγαλύτερη σημασία.

R M **+** R' X →R R' **+** MX **(Εξίσωση 1)**

Ο μηχανισμός μιας τυπικής αντίδρασης διασταυρούμενης σύζευξης που καταλύεται από ενώσεις Pd^0 ή Ni^0 μπορούν να αντιπροσωπεύονται από ένα τυπικό καταλυτικό κύκλο (Σχήμα 13).



Σχήμα 13. Τυπικός καταλυτικός κύκλος διασταυρούμενης σύζευξης

Ο κύκλος περιλαμβάνει τα εξής βασικά στάδια: (i) την οξειδωτική προσθήκη μιας ηλεκτρονιόφιλης ένωσης R'X σε ένα μηδενικού σθένους μεταλλικό κέντρο που δίνει ένα ενδιάμεσο R'- Pd^{II} - X (ii) τη μετάθεση του προκύπτοντος ενδιαμέσου και οργανομεταλλικού RM (πυρηνόφιλο) για να δώσει το οργανομεταλλικό ενδιάμεσο (II) και τα ενδιάμεσα R- Pd^{II} –R' (και MX) (iii) την αναγωγική απόσπαση του προϊόντος RR' της διασταυρούμενης σύζευξης με ταυτόχρονη αναγέννηση του μηδενικού σθένους μετάλλου. Το παράγωγο Pd που εισήχθηκε στα μείγματα της αντίδρασης δεν είναι ο πραγματικός καταλύτης, αλλά μάλλον ένας προκαταλύτης, απαιτώντας επί τόπου μετασχηματισμό στην καταλυτικά ενεργή μορφή (προενεργοποίηση). Και τα δύο παράγωγα του Pd^{II} (διάφορα άλατα Pd και ενώσεις, μακράν το πιο δημοφιλές είναι $Pd(OAc)_2$ και $PdCl_2(PPh_3)_2$, και του Pd^0 (συνήθως $Pd_2(DBA)_3$ ή $Pd(PPh_3)_4$) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προκαταλύτες.

Προενεργοποίηση συνεπάγεται την αναγωγή του Pd^{II} σε Pd^0 (κατάσταση μηδενικού σθένους) και ρύθμιση της σφαίρας συντάξεως με τις απαιτήσεις μιας δεδομένης εφαρμογή του καταλυτικού κύκλου. Η αναγωγή αυτή συνήθως δεν χρειάζεται να διενεργείται ρητά, αλλά γίνεται από τα συστατικά του μίγματος της αντίδρασης: το οργανομεταλλικό αντιδραστήριο RM, τον υποκαταστάτη φωσφίνης, και την τριτοταγή βάση αμινών. Ορισμένες αντιδράσεις, ωστόσο μπορούν να επωφεληθούν από την προσθήκη των ειδικών αναγωγικών μέσων, όπως DIBAL-H ή κάτι παρόμοιο. Απενεργοποίηση του καταλύτη του παλλαδίου εμφανίζεται συχνά με το σχηματισμό ιζημάτων του μεταλλικού Pd (μαύρο), το οποίο συχνά συμβαίνει σε περίπτωση που το ποσό της στήριξης του υποκαταστάτη είναι ανεπαρκές για την πλήρη σύνδεση των ειδών Pd^0. Η εναλλακτική λύση για την απενεργοποίηση περιλαμβάνει οξείδωση από το οξυγόνο. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι πιθανότερο είναι ότι το Pd^0 μόνο του δεν έχει στόχο την οξείδωση, διότι: (i) Pd^0 δεν οξειδώνεται εύκολα από το O_2 ελλείψει CO οξειδωτικών μέσων συνεργασίας, όπως άλατα Cu^{II}.
(ii) Pd^0 αναγεννάται αποτελεσματικά υπό τις συνθήκες της διασταυρούμενης σύζευξης. Οι πιο πιθανοί στόχοι της άμεσης οξείδωσης με καταλύτη Pd είναι οι υποκαταστάτες φωσφίνης, γεγονός που οδηγεί στην εξάντληση του υποκαταστάτη και το σχηματισμό μεταλλικών ιζημάτων (Pd μαύρο.) Αντιδράσεις

διασταυρούμενης σύζευξης με Pd αντέχουν στις αντίξοες συνθήκες (βαθμός καθαρότητας αντιδραστηρίου- χρήση χωρίς καθαρισμό, ατμόσφαιρα αέρα κ.λπ.) & μπορούν να αναπτύσσονται σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές.

Ο καταλυτικός κύκλος με καταλύτες νικελίου είναι γενικά παρόμοιος. Η βασική διαφορά είναι η διαδικασία απενεργοποίησης η οποία στην προκειμένη περίπτωση δεν γίνεται μέσω του σχηματισμού ιζήματος του Ni^0, αλλά μάλλον λόγω της αλληλεπίδρασης των άκρως δραστικών ειδών Ni^0 από οποιοδήποτε τυχαίο οξειδωτικό, όπως το οξυγόνο. Το Ni^{II} δεν είναι τόσο εύκολο να μετατραπεί σε Ni^0 όπως το Pd^{II} να γίνει Pd^0. Συστήματα καταλύτη Ni απαιτούν συχνά την προσθήκη ενός στοιχειομετρικού αναγωγικού παράγοντα (Zn, DIBAL-H,BuLi,κ.λπ.). Είτε οξειδωτική προσθήκη ή τρανσμετάλλωση μπορεί να είναι το καθοριστικό στάδιο στις αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης.

Γενικά, πιστεύεται ότι στη συντριπτική πλειονότητα των αντιδράσεων διασταυρούμενης σύζευξης, το στάδιο της τρανσμετάλλωσης, είναι το καθοριστικό στάδιο, αν και με λιγότερα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια (αρυλικές και βινύλιο χλωριούχα, αλκυλαλογονίδια ή σουλφονικά) το οξειδωτικό βήμα μπορεί να είναι αργό. Αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης είναι γενικά πολύ στερεοειδικές και περιλαμβάνουν τη διατήρηση της διαμόρφωσης τόσο σε πυρηνόφιλα και ηλεκτρονιόφιλα κέντρα, αν εμπλέκονται sp^2-άνθρακες ή κυκλοπρόπυλο κατάλοιπα. Τόσο η διατήρηση όσο και η αντιστροφή μπορεί να συμβεί και στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ένα sp^3-ηλεκτρονιόφιλο.

Το συνθετικό δυναμικό μιας συγκεκριμένης μεθόδου διασταυρούμενης σύζευξης εξαρτάται από:

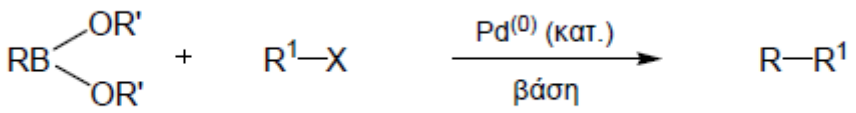
(i) την ποικιλία των πηγών του πυρηνόφιλου εταίρου ζεύξης (δηλαδή, οι οργανομεταλλικές ενώσεις)

(ii) τον αριθμό των διαφορετικών τύπων οργανικών καταλοίπων που μπορούν να συνδυαστούν

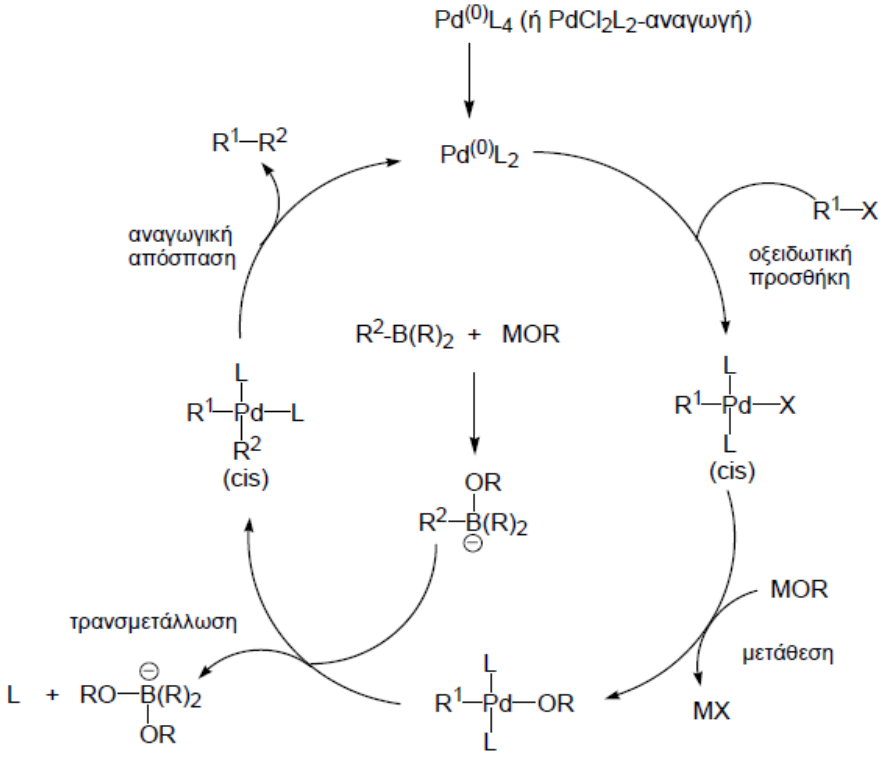
(iii) την ανοχή σε άλλες λειτουργικές ομάδες των εταίρων ζεύξης.

1.7 Αντίδραση Suzuki [15]

Η αντίδραση Suzuki είναι μια αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης μεταξύ οργανοβορικών ενώσεων & αλογονιδίων ή τριφλικών εστέρων που καταλύεται από παλλάδιο (Σχήμα 14). Πρόκειται, δηλαδή, για μια μέθοδο σχηματισμού δεσμών C-C. Χρησιμοποιείται ευρύτατα στη σύνθεση συζυγιακών διενίων, διαρυλίων & στην αλκενίωση αρυλαγονιδίων.Ο καταλύτης μπορεί να περιέχει Pd^0 ή Pd^{II} μαζί με φωσφίνη ώστε να αναχθεί σε Pd^0 κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Ο μηχανισμός της αντίδρασης Suzuki περιλαμβάνει τέσσερα στάδια (Σχήμα 15)



Σχήμα 14. Αντίδραση Suzuki.



Σχήμα 15. Μηχανισμός Αντίδρασης Suzuki.

Αρχικά γίνεται η οξειδωτική προσθήκη του αλογονιδίου στον καταλύτη Pd^0 και ακολουθεί ανταλλαγή του ανιόντος του οργανοπαλλαδικού συμπλόκου με αυτό της βάσης (μετάθεση). Μέσω μιας αντίδρασης τρανσμετάλλωσης μεταφέρεται η πυρηνόφιλη ομάδα R^2 από το βορονικό σύμπλοκο στο οργανοπαλλαδικό ενδιάμεσο R^1PdL_2OR και τέλος με την αναγωγική απόσπαση σχηματίζεται το προϊόν σύζευξης και αναγεννάται το σύμπλοκο του Pd^0. Η επιλογή της βάσης (Na_2CO_3,$Ba(OH)_2$,K_3PO_4,K_2CO_3,NaOH κλπ) που θα χρησιμοποιηθεί είναι σημαντική, αφού αυτή ενεργοποιεί την πυρηνόφιλη δραστικότητα της οργανικής ομάδας που συνδέεται με το άτομο του βορίου ώστε να διευκολυνθεί η τρανσμετάλλωση. Τα αλογονίδια που παίρνουν μέρος σε αντιδράσεις τύπου Suzuki είναι βρωμίδια, ιωδίδια και λιγότερο συχνά τα χλωρίδια.

Αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης με οργανοβορικές ενώσεις (η αντίδραση Suzuki-Miyaura) είναι με διαφορά οι πιο δημοφιλείς και ευπροσάρμοστες μέθοδοι της πολλαπλής σύνδεσης. Οι πηγές των απαιτούμενων οργανοβορικών ενώσεων είναι πολλαπλές. Οι πιο δημοφιλείς οργανοβορικές ενώσεις για αυτήν την μέθοδο είναι τα βορικά οξέα και οι εστέρες τους, και μπορούν να ληφθούν από:

(I) Τρανσμετάλλωση από οργανολιθικά ή ενώσεις οργανομαγνησίου χρησιμοποιώντας $B(H)_3$, ή από τρανσμεταλλίωση από άλλα οργανομεταλλικά, π.χ., σιλάνια[16,17]

(II) αλογονοβορίωση (haloboration) των τερματικών αλκινίων με επακόλουθη υδρόλυση[18]

(III) συν-υδροβορίωση του διπλού ή τριπλού δεσμού

(IV) καταλύτη Rh με συν-υδροβορίωση[19] από διπλούς και τριπλούς δεσμούς

(V) καταλύτη Rh με αφυδρογονώσιμη υδροβορίωση των στυρενίων[20]

(VI) καταλύτης Pd σε αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης CB των άρυλο αλογονίδιων με (4,4,4′,4′,5,5,5′,5′-οκταμεθυλο-2,2′-δι-1,3,2-διοξαβορολανιο)[21]

(VII) καταλύτης Pd σε αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης CB, των άρυλο αλογονίδιων ή εστέρων του τριφθορομεθανοσουλφονικού οξέος με διαλκοξυβοράνια[22]

(VIII) καταλύτης Pt- με προσθήκη του 4,4,4′,4′,5,5,5′,5′-οκταμεθυλο-2,2′-δι-1,3,2-διοξαβορολανιο)[21] σε αλκίνια[23].

Το πρότυπο πρωτόκολλο της αντίδρασης Suzuki-Miyaura χρησιμοποιεί $Pd(PPh_3)_4$ ως προκαταλύτη, παρουσία υδατικού διαλύματος της βάσης (Na_2CO_3, NaOH, LiOH, κ.λπ.) σε διοξάνιο, THF, διμεθοξυαιθάνιο (DME), EtOH, βενζόλιο, διαλύτες και παρόμοια. Η προσθήκη της βάσης είναι απαραίτητη για την πολλαπλή σύνδεση με οργανοβορικές ενώσεις, δεδομένου ότι μόνο οι τέσσερις-υποκατεστημένες, ανιονικές βορονικές είναι πυρηνόφιλες αρκετά για να ισχύει το βήμα τρανσμετάλλωση. Μη υδατικές συνθήκες μπορεί να απαιτούνται στις περιπτώσεις εκείνες όπου οι οργανοβορικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι επιρρεπείς σε πρωτονόλυση. Οι βάσεις που χρησιμοποιούνται είναι K_3PO_4 ή $CsCO_3$.

Κατάλυση με φωσφίνη χωρίς παράγωγα Pd, συχνά πραγματοποιούνται σε υδατικά μέσα & αποτελεί μια σημαντική τροποποίηση της αντίδρασης Suzuki-Miyaura[24]. Αν και σε μεγάλο βαθμό περιορίζεται σε αντιδράσεις των άρυλο Ιωδιούχων και δραστικών άρυλο Βρωμιούχων, έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα: δεν πρόκειται για μόνον οικονομικά (φθηνότερα καταλυτικά συστήματα, οικολογικά και τεχνολογικά ανώτερα μέσα, η υψηλή καταλυτική αποτελεσματικότητα που επιτρέπουν την χρήση λιγότερου πολύτιμου μετάλλου, κλπ), αλλά αποφεύγουν & τις παράπλευρες αντιδράσεις που συμβαίνουν με την παρουσία υποκαταστατών φωσφίνης λόγω της συμμετοχή των φωσφινο-αρυλικων ομάδων στην αντίδραση (άρυλο κρυπτογράφησης). Υδατικές, χωρίς φωσφίνη, αντιδράσεις είναι συχνά ιδιαίτερα αποτελεσματικές, επιτρέποντας υψηλό αριθμό κύκλων εργασιών που ζητούνται.

Επιπλέον, σε αντιδράσεις, χωρίς φωσφίνη , με χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις του προκαταλύτη Pd είναι συμφέρουσες, καθώς η ανάπτυξη των μεγάλων πλειάδων Pd οδηγεί σε καταβύθιση μαύρου στερεού Pd. Με την παρουσία ενός παράγοντα φάσης μεταφοράς, $Pd(OAc)_2$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης των ενεργοποιημένων Βρωμιούχων

αρυλικών ακόμη και σε θερμοκρασίες δωματίου[25]. Εναλλακτικά, η αντίδραση μεταξύ αρυλικών Βρωμιούχων και αρυλοβορικών οξέων μπορεί να διευκολυνθεί με απλή κονιοποίηση. Άλατα Ni και ενώσεις ελεύθερης φωσφίνης μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη διασταυρούμενη σύζευξη (μεταξύ αρυλικών Βρωμιούχων και αρυλοβορικών οξέων) με καλή απόδοση[26,27].

Το πεδίο εφαρμογής της αντίδρασης Suzuki-Miyaura είναι εξαιρετικά ευρύ και καλύπτει σχεδόν όλους τους τύπους των οργανικών ενώσεων. Η διασταυρούμενη σύζεύξη αρυλοβορικών οξέων με αρυλικά αλογονίδια ή είναι η πιο ισχυρή μέθοδος για τη σύνθεση των ασύμμετρων δις-αρυλίων.

1.8 Ακινητοποίηση ή ετερογενοποίηση ομοιογενών καταλυτών

Από τα τέλη της δεκαετίας του '60 εντατική ερευνητική εργασία έχει αφιερωθεί στην ανάπτυξη των λεγόμενων ακινητοποιημένων (αγκυροβολημένων ή στηριζόμενων) καταλυτών συμπλόκων μετάλλων. Οι πρώτες δημοσιεύσεις που αξίζουν αναφοράς σε αυτό το πεδίο προέρχονται από τους Acres [28], Rony και Haag. Η μελέτη αυτού του νέου τύπου καταλυτών (υβριδικοί καταλύτες[31]) καθοδηγήθηκε από το όραμα του συνδυασμού των πλεονεκτημάτων ενός ομογενούς καταλύτη[32], όπως είναι η υψηλή δραστικότητα και εκλεκτικότητα καθώς και η καλή ανακυκλωσιμότητα, με τα πλεονεκτήματα ενός ετερογενούς καταλύτη όπως η μεγάλη διάρκεια ζωής και η ευκολία διαχωρισμού από το μίγμα της αντίδρασης. Μέχρι τώρα μία μεγάλη ποικιλία κοινών οργανικών και ανόργανων πολυμερικών συστημάτων έχει χρησιμοποιηθεί ως στερεός φορέας για ακινητοποιημένους καταλύτες μεταλλικών συμπλοκών.

Η ακινητοποίηση ενός ομοιογενούς καταλύτη σε ένα φορέα μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους. Ο πιο συνηθισμένος είναι με υποκατάστατες οι οποίοι αγκυροβολούν στο φορέα με ομοιοπολικό δεσμό. Επίσης η ακινητοποίηση μπορεί να επιτευχθεί με ιοντικούς δεσμούς ή με φυσική προσρόφηση. Άλλος ένας τρόπος είναι με διαποτισμό ενός στερεού φορέα με ένα υγρό ενδιάμεσο το οποίο περιέχει διαλυμένο έναν ομογενή καταλύτη. Αυτό το ενδιάμεσο μπορεί να είναι είτε οργανικής φύσης (στηριζόμενος καταλύτης υγρής φάσης, SLPC) είτε νερό (στηριζόμενος καταλύτης υδάτινης φάσης, SAPC).

Τα περισσότερο ικανοποιητικά και ελπιδοφόρα αποτελέσματα με ακινητοποιημένα καταλυτικά συστήματα έχουν ληφθεί σε αντιδράσεις υδρογόνωσης στη σύνθεση φαρμακευτικών προϊόντων και σε αντιδράσεις πολυμερισμού με ακινητοποιημένους μεταλλοκενικούς καταλύτες[33]. Το μεγαλύτερο πρόβλημα το οποίο εντοπίζεται στα ακινητοποιημένα καταλυτικά συστήματα είναι ότι μπορεί να συμβεί απομάκρυνση του ακινητοποιημένου μεταλλικού κέντρου από την στερεή επιφάνεια ιδιαίτερα σε αντιδράσεις όπου συμμετέχουν ισχυρά συμπλεκτικά αντιδρώντα, όπως μονοξείδιο του άνθρακα. Ακόμα και σήμερα αποτελεί πρόκληση ο τρόπος με τον οποίο θα αποφευχθεί το φαινόμενο της απομάκρυνσης του καταλύτη από το στερεό φορέα, με ταυτόχρονη διατήρηση της δραστικότητας και της εκλεκτικότητας σε επίπεδο ικανό για βιομηχανική χρήση. Κάποιες από τις καινοτομίες στο πεδίο της

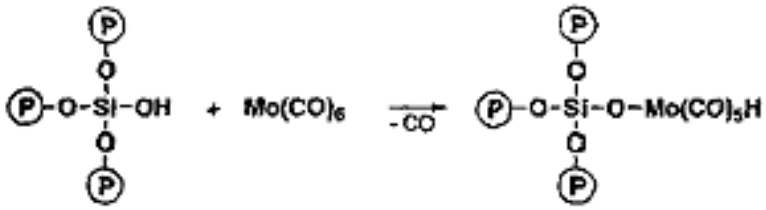
κατάλυσης με ακινητοποιημένους ομοιογενείς καταλύτες είναι η χρήση πολυσχιδών υποκαταστατών σε πολυμερικά συστήματα τα οποία περιέχουν πάνω από ένα μεταλλικό κέντρο και τα οποία συμμετέχουν στην κατάλυση παράλληλων ή διαδοχικών αντιδράσεων, καθώς και ο σχηματισμός ακινητοποιημένων μεταλλικών συμπλόκων σαν ενδιάμεσα καθορισμένων μεταλλικών πλειάδων[34].

1.9 Ακινητοποίηση σε φορείς μέσω ομοιοπολοκών δεσμών με χρήση κοινών ανόργανων υλικών

Τα ανόργανα πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί πολύ λιγότερο σε σχέση με τα οργανικά πολυμερή για ακινητοποιημένους καταλύτες μεταλλικών συμπλόκων, παρά τις καλύτερες φυσικές και χημικές ιδιότητές τους [35]. Τα πλεονεκτήματα των φορέων οξειδίων είναι η σταθερή δομή τους, η οποία αποτρέπει την απενεργοποίηση του συνδεδεμένου καταλύτη μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, η μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα καθώς και ο μεγαλύτερος χρόνος ζωής και η σταθερότητα σε διάφορους διαλύτες. Τέλος, μια καλά καθορισμένη πορώδης δομή η οποία είναι ανεξάρτητη από το διαλύτη, τη θερμοκρασία και την πίεση προσφέρει καλύτερο έλεγχο σε παράγοντες διάχυσης. Ένα πιθανό μειονέκτημα είναι ο περιορισμένος αριθμός δραστικών επιφανειακών ομάδων οι οποίες είναι διαθέσιμες για περαιτέρω διαμόρφωση. Τα ανόργανα πολυμερή περιέχουν ένα μέγιστο αριθμό λειτουργικών ομάδων της τάξης του 1-2 meq/g πολυμερούς ενώ τα οργανικά πολυμερή μπορούν να περιέχουν πάνω από 10 meq/g πολυμερούς[36]. Συνήθεις ανόργανοι φορείς είναι η σίλικα, ο άργιλος, η γ-αλούμινα, η μαγνησία, το γυαλί και τα κεραμικά. Οι ζεόλιθοι έχουν πόρους οι οποίοι ενώ είναι καλά καθορισμένοι ωστόσο είναι πολύ μικροί και έτσι βρίσκουν περιορισμένη εφαρμογή[34]. Η γ-αλούμινα και η μαγνησία έχουν χρησιμοποιηθεί σε ορισμένες περιπτώσεις, κυρίως όταν προτιμώνται τα ισχυρά κέντρα οξέος/βάσης που διαθέτουν[37,34].

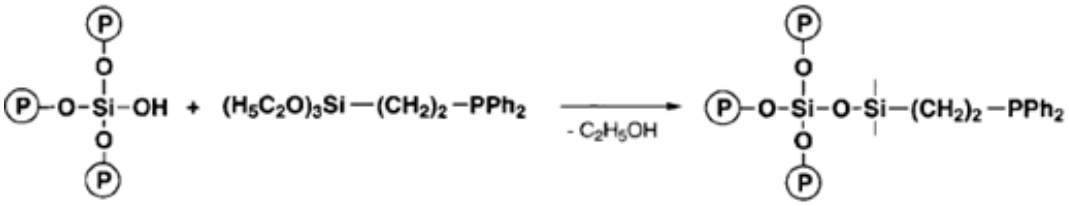
Όσον αφορά τη διαθεσιμότητα, τον αριθμό και τη φύση των επιφανειακών ομάδων, την επιφανειακή περιοχή, το μέγεθος και τον όγκο των πόρων καθώς και το σχήμα και μέγεθος των σωματιδίων, η σίλικα είναι αναμφίβολα ο πιο

προτιμώμενος ανόργανος φορέας. Οι επιφανειακές ομάδες σιλανίου μπορούν να αντιδράσουν απευθείας με το κατάλληλο μεταλλικό σύμπλοκο ή με κάποιον ενδιάμεσο υποκατάστατη. Ο απευθείας δεσμός με την επιφάνεια έχει χρησιμοποιηθεί πολλές φορές για ακινητοποίηση μεταλλικών καρβονυλο-συμπλόκων[37] (Σχήμα 16), καρβονυλο-πλειάδων[38], καταλυτών πολυμερισμού[33,39] και άλλων ειδικών συστημάτων όπως η-άλλυλο σύμπλοκα [40] ή μεταλλοπορφυρίνες [41].

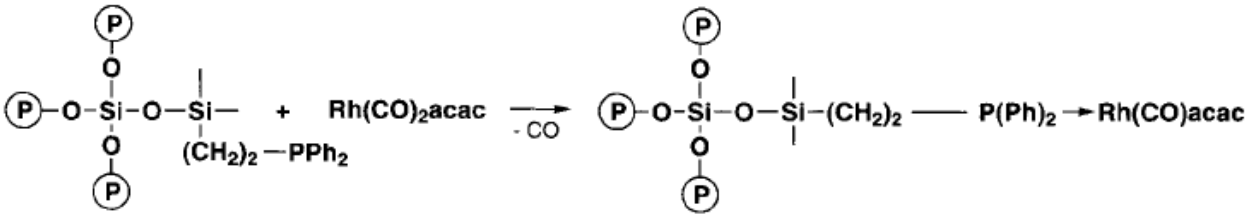


Σχήμα 16. Ακινητοποίηση μεταλλικών καρβονυλο-συμπλόκων.

Η πραγματική φύση των ακινητοποιημένων μεταλλικών συμπλόκων και οι μηχανισμοί της κατάλυσης συνήθως δεν είναι ξεκάθαροι, παρά το γεγονός ότι έχουν ληφθεί ιδιαίτερα ενδιαφέροντα αποτελέσματα σε αντιδράσεις υδρογονόλυσης αλκανίων, ισομερισμού ολεφινών, υδρογόνωσης και υδροφορμυλίωσης[41], Fischer-Tropsch, water gas shift[38], πολυμερισμού, μετάθεσης[37,38] και εποξείδωσης[42]. Μια πιο κοινή τεχνική από τον άμεσο σχηματισμό δεσμού με ένα μεταλλικό σύμπλοκο, είναι η σύνδεση της επιφάνειας με μία ομάδα η οποία από τη μία πλευρά είναι αγκυροβολημένη στο φορέα και από την άλλη δρα ως υποκαταστάτης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με δύο διαφορετικές οδούς. Σύμφωνα με την οδό 1 (Σχήματα 17 και 18), μια ομάδα ενός υποκαταστάτη αρχικά προσδένεται στο φορέα και ακολουθεί η αντίδραση της φωσφινο-τροποποιημένης σίλικα με ένα μεταλλικό σύμπλοκο[42].

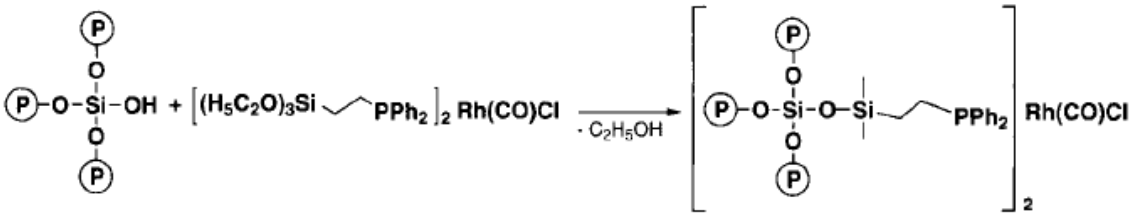


Σχήμα 17. Πρόσδεση του υποκαταστάτη στο φορέα.



Σχήμα 18. Αντίδραση φωσφινοτροποποιημένης σίλικα με το μεταλλικό σύμπλοκο.

Τα φωσφινο-υποκατεστημένα οργανοσιλάνια του σχήματος 18, έχουν χρησιμοποιηθεί πολύ συχνά λόγω της ευκολίας της σύνθεσής τους ξεκινώντας από εμπορικώς διαθέσιμα οργανοσιλάνια [43,44]. Η οδός 1 μπορεί να εφαρμοστεί με μεγάλη ευκολία. Το κύριο μειονέκτημά της είναι η πιθανότητα δημιουργίας διαφορετικών ενεργών κέντρων και η δυσκολία της αποσαφήνισης της δομής τους. Ο σχηματισμός των καταλυτικά ενεργών επιφανειακών κέντρων μπορεί να είναι πιο σίγουρος ακολουθώντας την οδό 2, η οποία περιλαμβάνει την αντίδραση ενός προσχηματισμένου συμπλόκου το οποίο περιλαμβάνει σιλικο-υποκατεστημένους υποκαταστάτες[45] (Σχήμα 19).



Σχήμα 19. Αντίδραση προσχηματισμένου συμπλόκου με το φορέα.

Για να αποφευχθούν ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις στο φορέα μετά την τροποποίηση της επιφάνειας σύμφωνα με τις οδούς 1 ή 2, οι εναπομείναντες σιλανο-ομάδες μπορούν να κατεργαστούν με έναν σιλανοποιητικό παράγοντα. Με αυτό τον τρόπο, το επιφανειακό στρώμα γίνεται πιο λιπόφιλο[46].

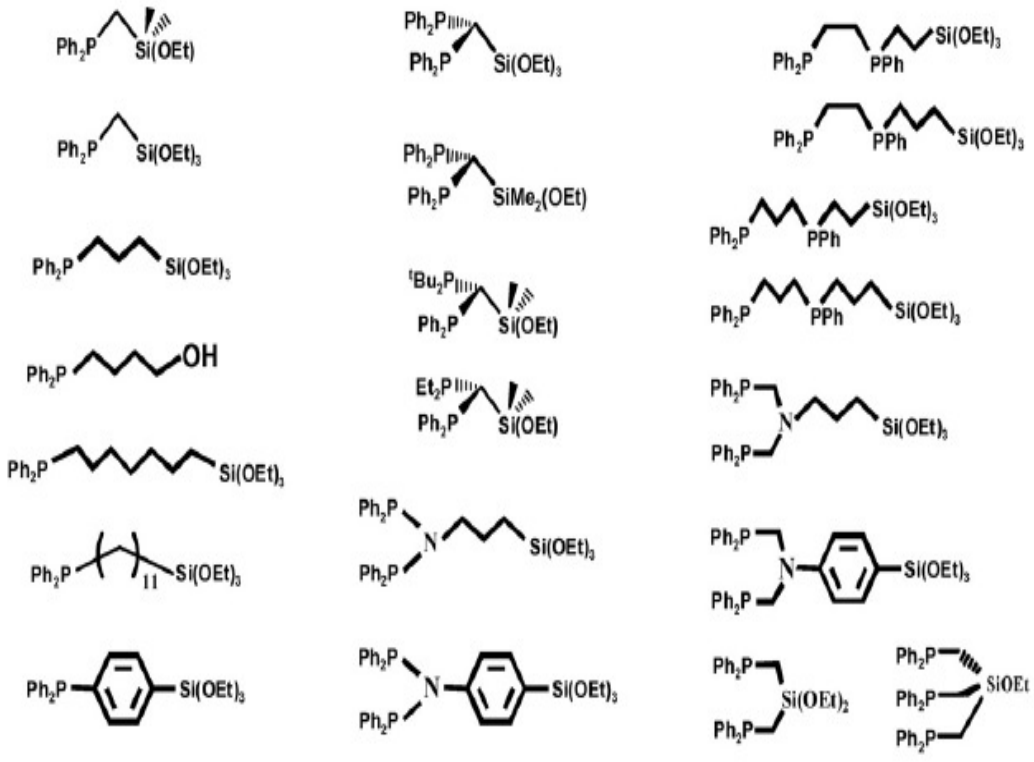
Πολλά ακινητοποιημένα σύμπλοκα του ροδίου, του παλλαδίου, του λευκοχρύσου και του κοβαλτίου με φώσφινο, άμινο, κύανο, μέρκαπτο, άλκυλο και κυκλοπενταδιένυλο υποκατάστατες έχουν παρασκευαστεί ακολουθώντας τη μία ή την άλλη οδό και υπάρχουν λεπτομερείς εκτιμήσεις των παραμέτρων που καθορίζουν την καταλυτική τους συμπεριφορά[47,37,35,48]. Ο Capka[35] έκανε μια σύγκριση στη δραστικότητα της αντίδρασης υδρογόνωσης μεταξύ ενός ουδέτερου ομοιογενούς καταλύτη ροδίου και του ακινητοποιημένου αναλόγου του το οποίο παρασκεύασε μέσω των οδών 1 και 2. Το ακινητοποιημένο ανάλογο που παρασκευάστηκε με την οδό 1 είχε τη μεγαλύτερη δραστικότητα, παρά την αναμενόμενη παρουσία μη σχηματισμένων καταλυτικών κέντρων. Η οδός 2 ωστόσο αποδείχθηκε καλύτερη όταν χρησιμοποιήθηκαν κατιονικά σύμπλοκα[35]. Στην ίδια έρευνα διαπιστώθηκε ότι οι ακινητοποιημένοι καταλύτες ροδίου ήταν γενικά λιγότερο ευαίσθητοι σε διεργασίες απενεργοποίησης σε σχέση με τους ομογενείς και απέδωσαν υψηλότερες εκλεκτικότητες στην υδρογόνωση της κινναμαλδεΰδης[35].

Οι δύο μέθοδοι ακινητοποίησης που περιγράφηκαν παραπάνω μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη μελέτη της επίδρασης του μήκους της ομάδας που προσδένεται στον φορέα στην καταλυτική δραστικότητα, κάτι το οποίο είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον εφόσον η εγγύτητα του μεταλλικού συμπλόκου στην

επιφάνεια μπορεί να μπλοκάρει την προσβασιμότητα των ενεργών κέντρων. Το μειονέκτημα είναι ότι αυτού του είδους οι υποκατάστατες ευνοούν τη διαμοριακή αλληλεπίδραση μεταξύ ακινητοποιημένων ομάδων, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση και τη μείωση της προσβασιμότητας. Τα πειραματικά αποτελέσματα πάνω σε αυτό το ζήτημα είναι αντιφατικά: σε αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης οι υψηλότερες δραστικότητες επιτεύχθηκαν από τον Murrell[45,49] με επιμήκεις υποκατάστατες ενώ ο Capka ανέφερε ότι υποκατάστατες με ένα άτομα άνθρακα οδήγησαν σε υψηλότερες δραστικότητες, όχι μόνο σε αντιδράσεις υδρογόνωσης αλλά και υδροσιλανοποίησης[35].

Η σύγκριση μεταξύ καταλυτών φωσφινοποιημένου πολυστυρενίου και φωσφινοποιημένης σίλικα οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις υδρογόνωσης[50,51] και υδροσιλανοποίησης[52], έδειξε μια υψηλότερη απόδοση αντίδρασης για το ανάλογο που ήταν ακινητοποιημένο σε σίλικα, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο και αποδόθηκε στην καλύτερη προσβασιμότητα των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια της σίλικα.

Όσον αφορά στη σύγκριση ακινητοποιημένων χειρόμορφων μεταλλικών συμπλόκων σε οργανικά πολυμερή με ανάλογα συστήματα σε φορείς σίλικα υπάρχουν πολύ λίγες αναφορές,[35,53] γεγονός το οποίο αποτελεί έκπληξη λόγω ότι πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα έχουν επιτευχθεί με ακινητοποιημένα σύμπλοκα κατιονικού ροδίου (I) με δισχιδείς φωσφινο-υποκαταστάτες[35,53,54] τα οποία βρίσκουν και βιομηχανική εφαρμογή στην παραγωγή πολύτιμων χημικών προϊόντων. Παρά το γεγονός ότι οι δραστικότητες είναι χαμηλότερες συγκρινόμενες με ομογενή συστήματα, μπορούν ωστόσο να επιτευχθούν αποδόσεις πολύ υψηλές,κοντά στο επιθυμητό οπτικό ισομερές. Επιπρόσθετα, το φαινόμενο της απομάκρυνσης του μετάλλου φαίνεται να μειώνεται λόγω της συμπλεκτικής επίδρασης του συστήματος του υποκαταστάτη. Περαιτέρω βελτίωση μπορεί να επιτευχθεί όταν το ιοντικό χηλικό μεταλλικό σύμπλοκο ακινητοποιείται σε σίλικα μέσω ιοντικών δεσμών. Ωστόσο τα αποτελέσματα με μονοσχιδείς χειρόμορφους φωσφινο-υποκαταστάτες ακινητοποιημένους σε σίλικα δεν ήταν ικανοποιητικά όσον αφορά την οπτική απόδοση και την απομάκρυνση του μετάλλου [35].



Σχήμα 20. Ορισμένοι κλασικοί και αντιπροσωπευτικοί υποκαταστάτες για ακινητοποίηση μεταλλικών συμπλόκων σε φορείς οξειδίων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΠΟΡΕΙΑΣ

2.1 Μέθοδοι καθαρισμού διαλυτών

Ο καθαρισμός του αιθέρα, του THF και του εξανίου από την υγρασία και άλλες προσμίξεις έγινε με την ανάδευση ποσότητας του αντίστοιχου διαλύτη πάνω από σύρμα μεταλλικού νατρίου και μικρής ποσότητας βενζοφαινόνης (χρησιμεύει ως δείκτης για την παρουσία υγρασίας) για μια ημέρα. Ακολούθησε βρασμός με αναρροή του μίγματος για περίπου 24 h. Μετά από αυτό το σημείο, η επιθυμητή ποσότητα του διαλύτη είναι δυνατό να ληφθεί με απλή απόσταξη.

Ο καθαρισμός του διχλωρομεθανίου από την υγρασία και άλλες προσμίξεις πραγματοποιήθηκε με τοποθέτηση ποσότητας του διαλύτη πάνω από $CaCl_2$, υπό ανάδευση για μια ημέρα, βρασμό του μίγματος για περίπου 3 h και τελικά απόσταξη του καθαρού διαλύτη.[59]

Για τη λήψη καθαρής από προσμίξεις και υγρασία μεθανόλης, αναδεύτηκε ποσότητα μεθανόλης με στερεό $ZnSO_4$ για μια ημέρα και ακολούθησε βρασμός με αναρροή για περίπου 4 h. Από αυτό το μίγμα με απλή απόσταξη λαμβάνεται καθαρή μεθανόλη.[59]

Για τον καθαρισμό του τολουολίου από την υγρασία χρησιμοποιήθηκε ποσότητα μοριακών ηθμών (ζεολίθων) τύπου Linde 4 Å, οι οποίοι μετά από θέρμανση περίπου 6 h τοποθετήθηκαν στη φιάλη του διαλύτη. Ο διαλύτης στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε χωρίς κάποια περαιτέρω κατεργασία. [59]

Για τον καθαρισμό της ακετόνης από την υγρασία και άλλες προσμίξεις, αναδεύτηκε ποσότητα ακετόνης με στερεό $CaSO_4$ για μία ημέρα, βρασμός του μίγματος για 3 h και τελικά απόσταξη του καθαρού διαλύτη.

2.2. Όργανα

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία είναι τα εξής :

1. Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου τύπου Perkin–Elmer 833. Εκτός από τις περιπτώσεις όπου αναφέρεται κάτι διαφορετικό, τα δείγματα στα οποία εκτελέστηκε υπέρυθρος φασματοσκοπία ήταν δισκία παρασκευασμένα από την υπό μελέτη ουσία και πρότυπο στερεό βρωμιούχο κάλιο (KBr).

2. Varian Unity Plus NMR 300 MHz. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία των δειγμάτων ήταν κατά 99,9 % δευτεριωμένοι.

3. Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατου (UV-VIS),cary 300.Η κυψελίδα ήταν τετράγωνη 1επί 1 από χαλαζία & ο διαλύτης σε όλα τα πειράματα ήταν CH_2Cl_2.

2.3. Μελέτη της καταλυτικής δράσης συμπλόκων του Pd^{II} με υποκαταστάτες του τύπου "P-N-P" σε αντιδράσεις αλκοξυκαρβονυλίωσης.

<u>Γενικά περί της αρχής της μεθόδου</u>

Σε προσεκτικά καθαρισμένο και στεγνό αυτόκλειστο δοχείο μεταφέρεται η ποσότητα του συμπλόκου που έχει ζυγιστεί (προ-καταλύτη, pre-catalyst) και τοποθετείται επίσης ένας μανγητικός αναδευτήρας. Στη συνέχεια το αυτόκλειστο συνδέεται με τη γραμμή κενού και εφαρμόζεται διαδοχικά κενό και στη συνέχεια αργό προς απομάκρυνση του οξυγόνου που βρίσκεται μέσα στο αυτόκλειστο (τουλάχιστον 5 κύκλοι αργού-κενού). Ακολουθεί η προσθήκη του διαλύτη (τολουόλιο 10 mL) και των αντιδραστηρίων (αιθανόλη 1 mL και στυρένιο 115 μL). Μετά από την προσθήκη του διαλύτη και των αντιδραστηρίων το αυτόκλειστο σφραγίζεται υπό αργό. Τέλος, διαβιβάζεται αέριο μονοξείδιο του άνθρακα (CO) μέχρι την επιθυμητή πίεση (100 bar). Στη συνέχεια το

αυτόκλειστο αφήνεται για 5 περίπου λεπτά σε ηρεμία και μετά τοποθετείται σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο (στους 100 ^{o}C) υπό ανάδευση για 20 h.

Παρατηρήσεις:

- Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται (τολουόλιο) διατηρείται υπό ατμόσφαιρα αργού.

- Η προσθήκη των αντιδραστηρίων και του διαλύτη στο αυτόκλειστο πρέπει να γίνεται όσο το δυνατόν ταχύτερα.

- Πραγματοποιήθηκαν και πειράματα με προσθήκη μίας σταγόνας πυκνού υδροχλωρικού οξέος (HCl 37%) για τον έλεγχο της σταθερότητας των συμπλόκων.

- Το αυτόκλειστο πρέπει να σφραγίζεται πολύ καλά.

- Διαβιβάζεται μεγαλύτερος όγκος μονοξειδίου του άνθρακα (CO) λόγω της διαλυτότητάς του στο τολουόλιο (π.χ. για πίεση CO 100 bar διαβιβάζονται 105 bar CO καθώς μετά από ένα μικρό χρονικό διάστημα παρατηρείται μείωση της πίεσης).

Επεξεργασία του διαλύματος της αντίδρασης

Μετά την ολοκλήρωση του πειράματος, το αυτόκλειστο αποσύρεται από το θερμοστατημένο ελαιόλουτρο και αφήνεται για ορισμένο χρονικό διάστημα να

αποκτήσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όταν το αυτόκλειστο αποκτήσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, τότε σιγά σιγά πραγματοποιείται εκτόνωση του αερίου μονοξείδιου του άνθρακα (CO) στον απαγωγό. Όταν ολοκληρωθεί η εκτόνωση, τότε το αυτόκλειστο ανοίγεται και το διάλυμα μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως. Ακολουθεί διήθηση σε πτυχωτό ηθμό (χρήση διηθητικού χαρτιού) και από το διήθημα συλλέγεται ένα δείγμα. Το υπόλοιπο μέρος του διηθήματος συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού σε περιστροφικό συμπυκνωτή και φυλάσσεται.

Παρατηρήσεις:

- Η διήθηση του διαλύματος της αντίδρασης γίνεται ώστε να απομακρυνθούν από αυτό τα στερεά που υπάρχουν καθώς και ποσότητα μεταλλικού παλλαδίου που είναι πολύ πιθανό να σχηματίζεται.
- Το δείγμα που λαμβάνεται χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις με GC, GC-MS και διατηρείται στο ψυγείο.
- Το υπόλοιπο μέρος του διαλύματος που συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού φυλάσσεται για ανάλυση με φασματοσκοπία NMR.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

$(Ph_2P)_2N(S^*\text{-}CHMePH)$[55]

Από τις πορείες σύνθεσης του υποκαταστάτη που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, επιλέχθηκε η πορεία που περιγράφεται παρακάτω, καθώς παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα στην απόδοση και την καθαρότητα του τελικού προϊόντος. Η σύνθεση του υποκαταστάτη πραγματοποιείται σε δύο στάδια.(*δεν μελετήθηκε φασματοσκοπικά)*

$(Ph_2P)NH(S^*\text{-}CHMePH)$ (1).

Διάλυμα χλωροδιφαινυλοφωσφίνης PPh_2Cl (3,6 mL, 0,02 mol) σε 30 mL τολουολίου προστίθεται στάγδην και υπό ανάδευση σε διάλυμα (S)-α-μεθυλο-βενζυλαμίνης (2,6 mL, 0.02 mol) και τριαιθυλαμίνης (4,2 mL, 0,03 mol) σε 30 mL τολουολίου στους 0 ºC. Το μίγμα αναδεύεται για 1 h. Στη συνέχεια, το διάλυμα διηθείται για να διαχωριστεί το λευκό ίζημα της υδροχλωρικής τριαιθυλαμίνης που σχηματίζεται. Λαμβάνεται το διήθημα που περιέχει $Ph_2PNH(S^*\text{-}CHMePH)$, το οποίο χρησιμοποιείται στο επόμενο στάδιο της σύνθεσης. *(δεν μελετήθηκε φασματοσκοπικά)*

$(Ph_2P)_2N(S^*\text{-}CHMePH)$ (2).

Στο διήθημα το οποίο περιέχει $(Ph_2P)NH(S^*\text{-}CHMePH)$ (0,02 mol) προστίθεται τριαιθυλαμίνη (4,2 mL, 0.03 mol) και στη συνέχεια ακολουθεί στάγδην και υπό ανάδευση προσθήκη διαλύματος χλωροδιφαινυλοφωσφίνης Ph_2PCl (3,6 mL, 0,02 mol) σε 20 mL τολουολίου, στους 0 ºC. Το μίγμα αναδεύεται για 8 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το διάλυμα διηθείται για να απομακρυνθεί το λευκό ίζημα της υδροχλωρικής τριαιθυλαμίνης που σχηματίζεται. Το διήθημα διέρχεται από μια χρωματογραφική στήλη με silica gel και η στήλη εκπλένεται με μίγμα τολουολίου/π.Et_2O (1:1) (30 mL). Η απομάκρυνση των διαλυτών από το

έκλουσμα υπό κενό έχει ως αποτέλεσμα να ληφθεί ένα παχύρευστο έλαιο. Το παχύρευστο έλαιο διαλύεται σε μεθανόλη και ψύχεται στους 0 ºC για τη διάρκεια της νύχτας. Το προϊόν λαμβάνεται με τη μορφή άχρωμων κρυστάλλων. Απόδοση: 7,25 g, 74%.

IR (Nujol, cm^{-1}): 1086(m), 1071(m), 1029(w), 1017(w), 939(m), 864(s), 741(s), 693(s), 669(w).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 7,4 – 7,1(m, 25 H, αρωματικά πρωτόνια), 4,7 (m, 1H, CH- *CHMePh), 1,58 (d, ^{3}JHH=7.1 Hz, 3H, CH_3-*CHMePh).

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2, ppm): 52,2 (br).

(S)-(Ph_2P)N{Ph_2P(Se)}C(H)(Me)Ph.[56,57]

Σε διάλυμα του υποκαταστάτη $(Ph_2P)_2N$(S*-CHMePH) (1 g, 2,04 mmol) σε THF (10 mL) προστίθεται γκρίζο σελήνιο (160 mg, 2,04 mmol) και το μίγμα αναδεύεται για 17 h σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ο όγκος του διαλύματος μειώνεται σε περίπου 1 mL υπό ελαττωμένη πίεση. Το προϊόν καταβυθίζεται ως λευκό στερεό με την προσθήκη MeOH (2 mL) και συλλέγεται με διήθηση. Απόδοση : 890 mg, 76,6 %.

IR : 1436, 1089, 945, 845, 774, 742, 690, 554 cm^{-1}.

^{1}H-NMR : 7,72-6,71 (m, 25H, αρωματικά), 5,22 (m, 1H, CH),

1.77 (d, ^{3}JHH=7, 3H, CH_3).

^{31}P-NMR : 70,30 [d, ^{2}JPP=8.8, ^{1}JPSe=757, P(V)], 53.08 [d, ^{2}JPP=8,8, P(III)].

$(PPh_2)_2N(CH_2)_3Si(OMe)_3$[58]

Σε μια δίλαιμη σφαιρική φιάλη η οποία περιέχει τολουόλιο (120 mL), προστίθενται 3-αμινοπροπυλοτριμεθοξυσιλάνιο (5,3 mL, 30,0 mmol) και τριαιθυλαμίνη (9,19 mL, 66,0 mmol). Το διάλυμα ψύχεται στους -40 ºC και ακολούθως προστίθεται στάγδην και υπό έντονη ανάδευση χλωροδιφαινυλοφωσφίνη PPh_2Cl (11,14 mL, 60,0 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται έως ότου αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος και για

2 h επιπλέον. Το διάλυμα διηθείται για να απομακρυνθεί το λευκό ίζημα της υδροχλωρικής τριαιθυλαμίνης που σχηματίζεται το οποίο εκπλύνεται με μίγμα τολουολίου / διαιθυλαιθέρα. Η απομάκρυνση του διαλύτη υπό κενό έχει ως αποτέλεσμα να ληφθεί ένα ελαφρώς κίτρινο παχύρευστο έλαιο.

Απόδοση : 12,104 g

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm) : 7,4 – 7,13 (m, 20H, αρωματικά πρωτόνια),

3,36 (s, 9H, $Si(OMe)_3$), 2,32 (m, 2H, CH_2N), 1,21 (m, 2H, CH_2-CH_2Si),

0,22 (t, 2H, CH_2-Si)

^{31}P-NMR($CDCl_3$, ppm) : 63,37 (s)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4
ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

[Ni{Ph_2PN(S-*CHMePh)PPh_2-*P,P'*} Cl_2].

Σε 10 mL THF προσθέτονται διαδοχικά $(Ph_2P)_2N$(S*-CHMePH) (0,1574 g, 0,322 mmol) και $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ (0,2106 g , 0,322 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και συνεχή ανάδευση. Το πορτοκαλί διάλυμα μαζί με το στερεό πορτοκαλί χρώματος που καταβυθίζεται αναδεύονται σε θερμοκρασία δωματίου για 1 h. Το τελικό προϊόν λαμβάνεται με διήθηση και ξήρανση υπό κενό. Απόδοση : 0,1905 g, 95%,*δεν μελετήθηκε φασματοσκοπικά*

[Pd{Ph_2PN(S-*CHMePh)PPh_2-*P,P'*}Cl_2].

Σε 10 mL CH_2Cl_2 προσθέτονται διαδοχικά $(Ph_2P)_2N$(S*-CHMePH) (0,1574 g, 0,322 mmol) και $Pd(C_8H_{12})Cl_2$ (0,2106 g , 0,322 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και συνεχή ανάδευση. Το κίτρινο διάλυμα που προκύπτει αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 1 h. Με την προσθήκη n-hexane (15 mL) κατβυθίεζεται στερεό κίτρινου χρώματος. Το τελικό προϊόν λαμβάνεται με διήθηση και ξήρανση υπό κενό. Απόδοση : 0,1905 g, 95% *δεν μελετήθηκε φασματοσκοπικά*

[Ni{Ph_2PN\{$(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$\}PPh_2-*P,P'*}Cl_2].

Σε 10 mL CH_2Cl_2 προσθέτονται διαδοχικά διάλυμα του υποκαταστάτη $Ph_2PN((CH_2)_3Si(OCH_3)_3)PPh_2$ (0,1000 g, 0,2043 mmol) και $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ (0,0631 g, 0,2044 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και συνεχή ανάδευση. Το κόκκινο διάλυμα που σχηματίζεται αφήνεται υπό ανάδευση για 1 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με προσθήκη ποσότητας n-hexane (15 mL) παρατηρείται η καταβύθιση στερεού κόκκινου χρώματος. Το τελικό προϊόν λαμβάνεται με διήθηση και ξήρανση υπό κενό. Απόδοση : 0,1030 g, 71 %.

^{31}P MNR:42,836 ppm

IR: (3300cm^{-1},1450 $^{cm-1}$ πιθανώς οφειλόμενη στη δόνηση PNP)

[Pd{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$Cl_2$].

Σε 10 mL CH_2Cl_2 προσθέτονται διαδοχικά διάλυμα του υποκαταστάτη $Ph_2PN((CH_2)_3Si(OCH_3)_3)PPh_2$ (0,2000 g, 0,4086 mmol) και $Pd(COD)Cl_2$ (0,2673 g, 0,4086 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και συνεχή ανάδευση. Το κίτρινο διάλυμα που προκύπτει αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1 h. Με προσθήκη ποσότητας n-hexane (15 mL) παρατηρείται η καταβύθιση στερεού κίτρινου χρώματος. Το προϊόν λαμβάνεται με διήθηση και ξήρανση υπό κενό. Απόδοση : 0,2405 g, 72%

^{31}P MNR:32,139 ppm

IR: (3300 cm^{-1},1500 cm^{-1}, 1300 cm^{-1},980 cm^{-1})

[Pd{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$I_2$]

Σε 10 mL ακετόνης προσθέτονται διαδοχικά ποσότητα του συμπλόκου [Pd{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$}-P,P']$Cl_2$ (100 mg, 0,138 mmol) και ποσότητα του NaI (1,38 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και συνεχή ανάδευση. Το σκούρο κίτρινο διάλυμα που σχηματίζεται αφήνεται υπό ανάδευση για περίπου 2 h σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ακολουθεί συμπύκνωση μέχρι ξηρού και προσθήκη ποσότητας CH_2Cl_2 (10 mL). Το διάλυμα που προκυπτει διηθείται (προς απομάκρυνση των αλάτων) και στο διήθημα προστίθεται ποσότητα n-hexane (20 mL) οπότε και παρατηρείται ο σχηματισμός στερεού κίτρινου χρώματος. Το προϊόν παραλαμβάνεται με διήθηση και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση : 82%

^{31}P MNR:24,180 ppm

IR: (2931cm^{-1} & 28200 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις ομάδων Si-OCH_3, οξεία 1430 cm^{-1},κορυφές στα 1098,869,741,693,558,513 cm^{-1})

^1H MNR: (τριπλή 0,20ppm, πολλαπλή 1,20 ppm,οξεία 1,60 ppm ,πολλαπλή 2,80 ppm, οξεία 3,40 ppm, οξεία 7,30 ppm και ευρείες 7,4-8,0 ppm)

Uv-Vis: 414 nm

[Ni{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$I_2$]

Σε 10 mL ακετόνης προσθέτονται διαδοχικά 100 mg του συμπλόκου [Ni{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$Cl_2$*]* και ποσότητα του NaI(1,38 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και συνεχή ανάδευση. Το κόκκινο διάλυμα, μετά την προσθήκη του NaI αποκτά ένα μωβ χρώμα και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για περίπου 2 h σε θερμοκρασία δωματίου. Το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού και προστίθεται ποσότητα CH_2Cl_2 (10 mL). Το διάλυμα που προκύπτει διηθείται (προς απομέκρυνση των αλάτων) και στο διήθημα προστίθεται ποσότητα n-hexane (20 mL) οπότε και παρατηρείται ο σχηματισμός στερεού μωβ χρώματος. Το προϊόν παραλαμβάνεται με διήθηση και ξηραίνεται υπό κενό.

Απόδοση : 0,2732g,76%

^{31}P MNR:61,574 ppm

IR: (οξεία κορυφή στα 1430cm^{-1} &κορυφές στα 1100, 864, 752, 697, 562, 506cm^{-1})

^{1}H MNR: (τριπλή 0,20ppm, πολλαπλή 1,20 ppm,οξεία 1,50 ppm ,πολλαπλή 2,60 ppm, οξεία 3,30 ppm, οξεία 7,30 ppm και ευρείες 7,5-8,0 ppm)

Uv-Vis: 524 nm& ένα ώμο στα 455 nm

[Ni{Ph_2PN(S-*CHMePh)PPh_2-*P,P'*}I_2]

Σε 10 mL ακετόνης προσθέτονται διαδοχικά ποσότητα του συμπλόκου [Ni{Ph_2PN(S-*CHMePh)PPh_2-*P,P'*}Cl_2] (121,6 mg, 0,196 mmol) και ποσότητα NaI (294,4 mg, 1,96 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και συνεχή ανάδευση. Το κόκκινο διάλυμα, μετά την προσθήκη του NaI αποκτά ένα σκούρο πορτοκαλί χρώμα και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για περίπου 2 h σε θερμοκρασία δωματίου. Το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού και προστίθεται ποσότητα CH_2Cl_2 (10 mL). Το διάλυμα που προκύπτει διηθείται (προς απομάκρυνση των αλάτων) και στο διήθημα προστίθεται ποσότητα n-hexane (20 mL) οπότε και παρατηρείται ο σχηματισμός στερεού σκούρου πορτοκαλί χρώμτος. Το προϊόν παραλαμβάνεται με διήθηση και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση : 0,1705 g, 75%

^{31}P MNR:48,254 ppm, 54,883 ppm, 56,169 ppm, 57,357 ppm, 58,637 ppm, 66,188 ppm

IR: (οξεία κορυφή στα 1450 cm^{-1} & κορυφές στα 1093,869,749,693,510 cm^{-1})

^{1}H MNR: (διπλή 1ppm, ευρεία 4,30 ppm & 6,6-8 ,οξεία 1,54 ppm που αποδίδεται στην υγρασία ,απλή 5,30 ppm που αποδίδεται στο CH_2CL_2, οξεία 7,26 ppm αποδίδεται στο δευτεριωμένο διαλύτη)

Uv-Vis: 484 nm

[Pd{$Ph_2P(Se)N(S^*$-CHMePh)PPh_2-*P,P'*}I_2].

Σε 15 mL ακετόνης υπό αδρανή ατμόσφαιρα και ανάδευση προστίθενται διαδοχικά $Pd(COD)Cl_2$ (55 mg, 0,19 mmol) και ποσότητα NaI (0,2900 g, 1,9 mmol), οπότε παρατηρείται αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από κίτρινο σε ιώδες. Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 30 min, στη συνέχεια προστίθεται η ποσότητα του υποκαταστάτη $Ph_2P(Se)N(S^*$-CHMePh)PPh_2 (110 mg, 0,19 mmol) και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για περίπου 2 h. Το μίγμα συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού, προστίθεται ποσότητα CH_2Cl_2 (15 mL) και διηθείται (προς απομάκρυνση των αλάτων). Στο διήθημα προστίθεται ποσότητα n-hexane (20 mL) οπότε και παρατηρείται ο σχηματισμός στερεού σκούρου καφέ χρώματος. Το στερεό παραλαμβάνεται με διήθηση και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση :0,2630g,78 %

^{31}P MNR:109 ppm, 95 ppm, 70 ppm, 67 ppm

IR: (οξεία κορυφή στα 1450cm^{-1} & 1200cm^{-1} & κορυφές στα 742, 690 & 543 cm^{-1})

^{1}H MNR: (διπλή 1,18ppm, πολλαπλή 4,9 ppm & ευρείες 6,9-8 ,οξεία 1,54 ppm που αποδίδεται στην υγρασία ,διπλή 5,2 5,7 & 6,2 ppm που βρίσκονται στην περιοχή του διπλού δεσμού)

Uv-Vis: 475 nm& ένας ώμος 412 nm

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των συμπλόκων και των υποκαταστατών που παρακευάστηκαν είναι η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) η φασματομετρία μάζας (MS) η φασματοσκοπία (UV-Vis) & η κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

- Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως. Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή του μορίου, που μελετάται δημιουργώντας δονήσεις. Οι δονήσεις αυτές, που εμφανίζονται σε ένα φάσμα υπερύθρου, μπορούν να μας δώσουν την ταυτότητα των χημικών ειδών, που υπάρχουν στο δείγμα

- η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) αναλύει τις μαγνητικές ιδιότητες ορισμένων ατομικών πυρήνων να καθορίσουν διαφορετικά ηλεκτρονικά τοπικά περιβάλλοντα του ατόμου υδρογόνου, άνθρακα ή άλλα άτομα σε μια οργανική ένωση ή άλλα σύνθετα προϊόντα. Αυτό χρησιμοποιείται για να βοηθήσει στον καθορισμό της δομής του σύνθετου.

- η φασματομετρία προϊόντος (MS), βασίζεται στον ιοντισμό ατόμων ή μορίων ή την παραγωγή ιοντικών θραυσμάτων μορίων και την καταγραφή της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο μάζας προς φορτίο (m/z)

- η φασματοσκοπία (UV-Vis), είναι αποτέλεσμα των ενεργειακών μεταβολών στην ηλεκτρονική δομή των μορίων. Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια είναι εκείνα, που με την ανύψωση ή πτώση από τη μια τροχιά σε άλλη,προκαλούν απορρόφηση ενέργειας σε διακεκριμένες, κβαντωμένες ποσότητες. Οι αλλαγές της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας του μορίου μιας

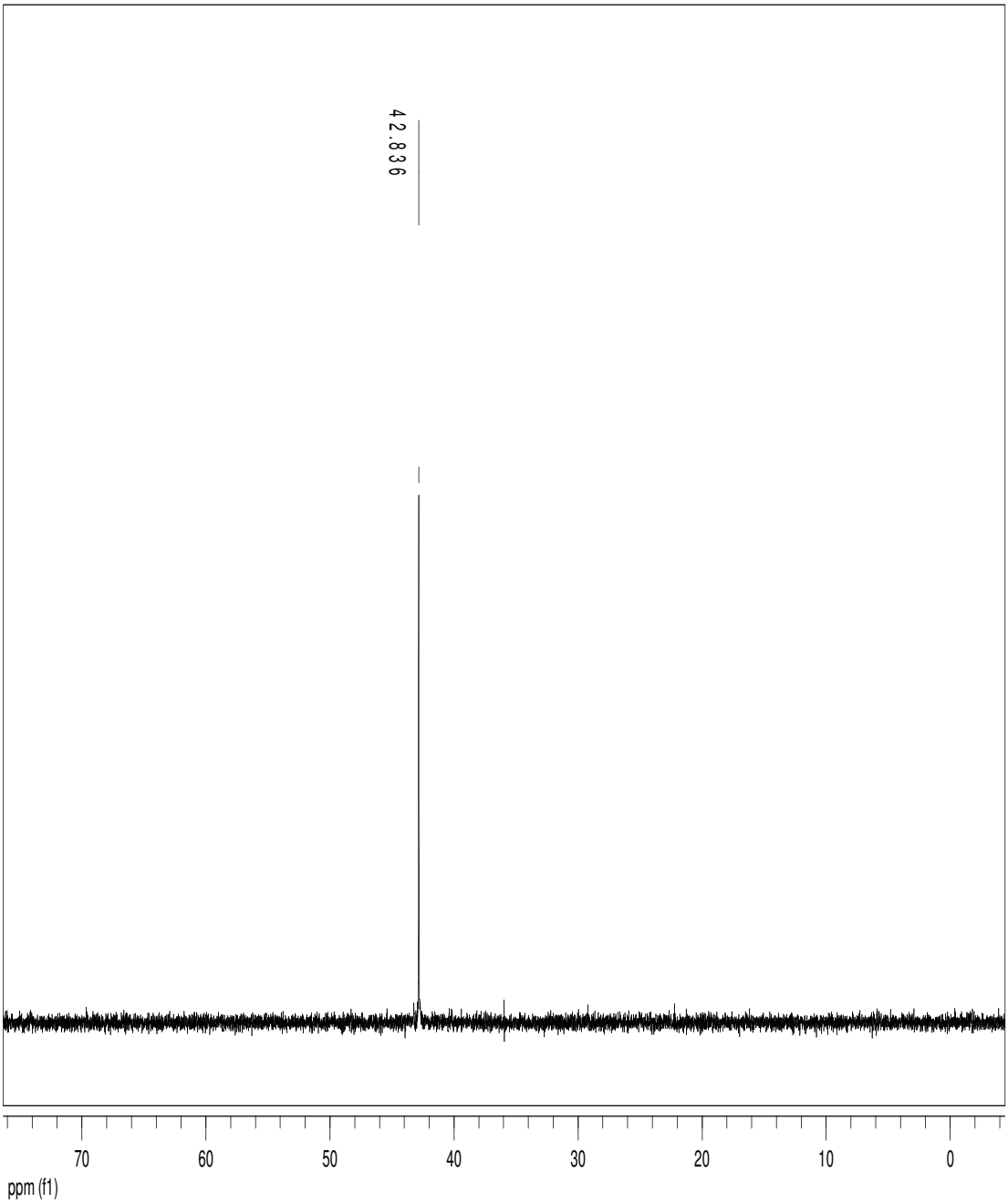
χημικής ένωσης προκαλούν μεταβολές της διπολικής ροπής του, και ακριβώς αυτή η μεταβολή είναι υπεύθυνη για την αλληλεπίδραση του χημικού μορίου και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

- η κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, βασίζεται στην ακτινοβόληση του κρυστάλλου με δέσμη ακτίνων Χ, οι οποίες καθώς διέρχονται από τον κρύσταλλο περιθλώνται από τα άτομα του κρυστάλλου και στη συνέχεια προσπίπτουν σε ένα ευαίσθητο φιλμ. Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται ως κηλίδες πάνω σε αυτό το φιλμ και με την κατάλληλη επεξεργασία είναι δυνατό να δημιουργηθεί μια τρισδιάστατη απεικόνιση της δομής της.

5.1 Σύμπλοκα του Ni $^{(II)}$

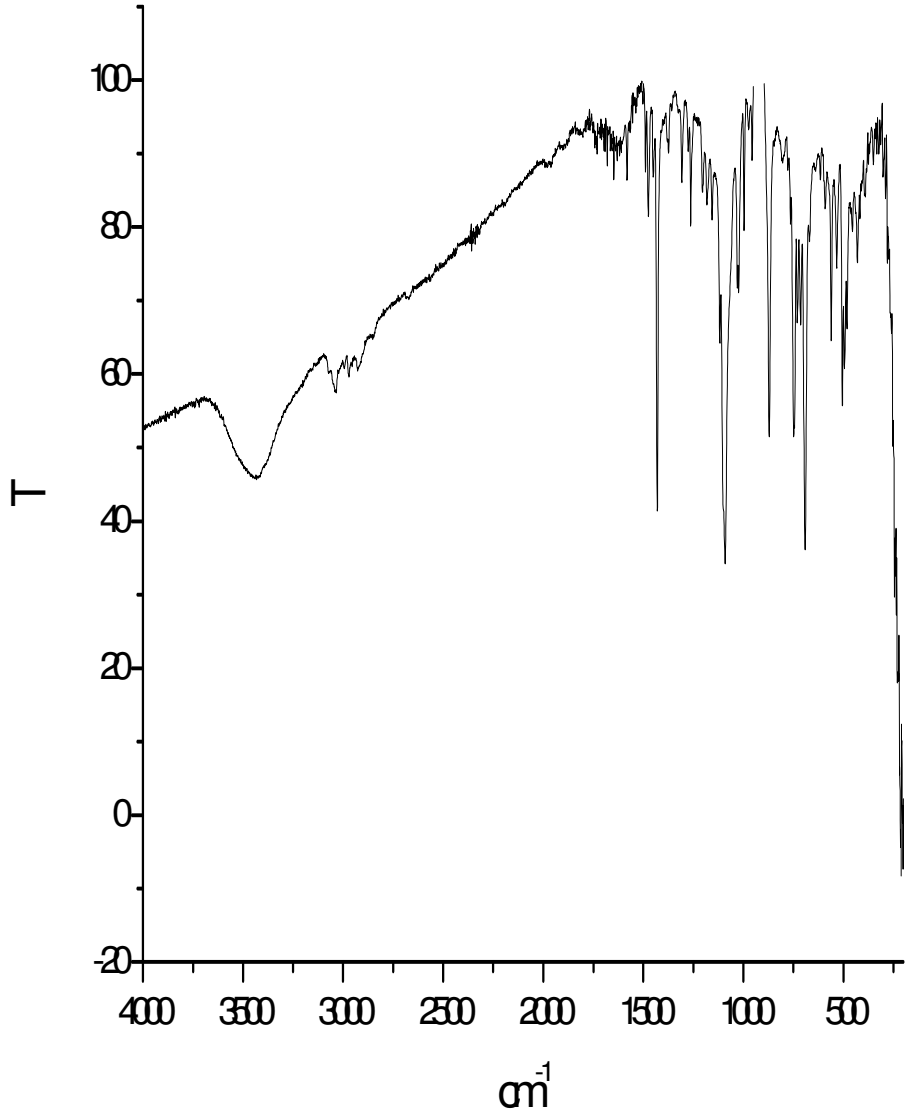
Τα σύμπλοκα του νικελίου (ΙΙ) με ιωδο-υποκαταστάτες παρασκευάστηκαν από τα αντίστοιχα σύμπλοκα νικελίου με χλωρο-υποκαταστάτες, χρησιμοποιώντας NaI. Αρχικά παρασκευάστηκαν τα χλωρο-σύμπλοκα του νικελίου (ΙΙ) και στη συνέχεια από αυτά τα ιωδο-σύμπλοκα του νικελίου (ΙΙ).

Στο φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου [Ni{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$)-*P,P'*}$Cl_2$] παρατηρείται μία απλή κορυφή στα 42,8 ppm. Η ύπαρξη της απλής αυτής κορυφής υποδηλώνει την ισοδυναμία των δύο ατόμων φωσφόρου. Το φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 21.



Σχήμα 21. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου [Ni{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P*'}$Cl_2$].

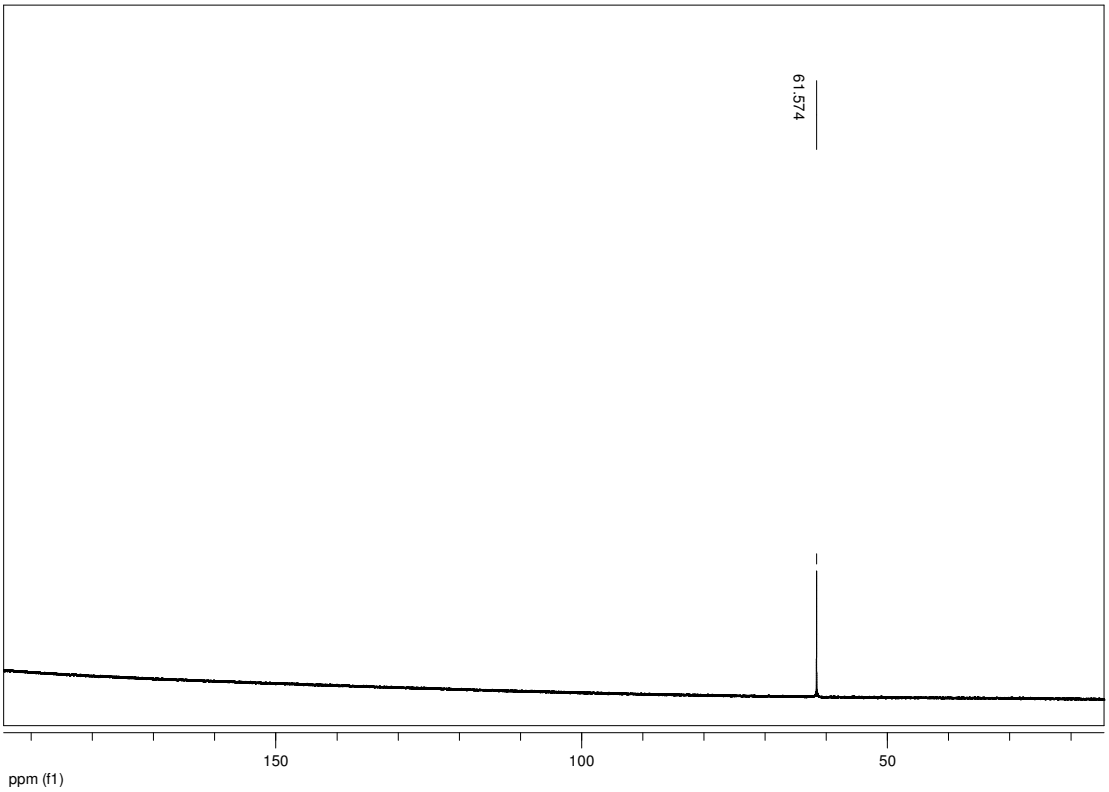
Στο Σχήμα 22 παρουσιάζονται οι απορροφήσεις στο φάσμα IR του συμπλόκου



Σχήμα 22. Φάσμα IR του συμπλόκου [Ni{(Ph_2PN){$(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$}PPh_2-*P,P'*}Cl_2]

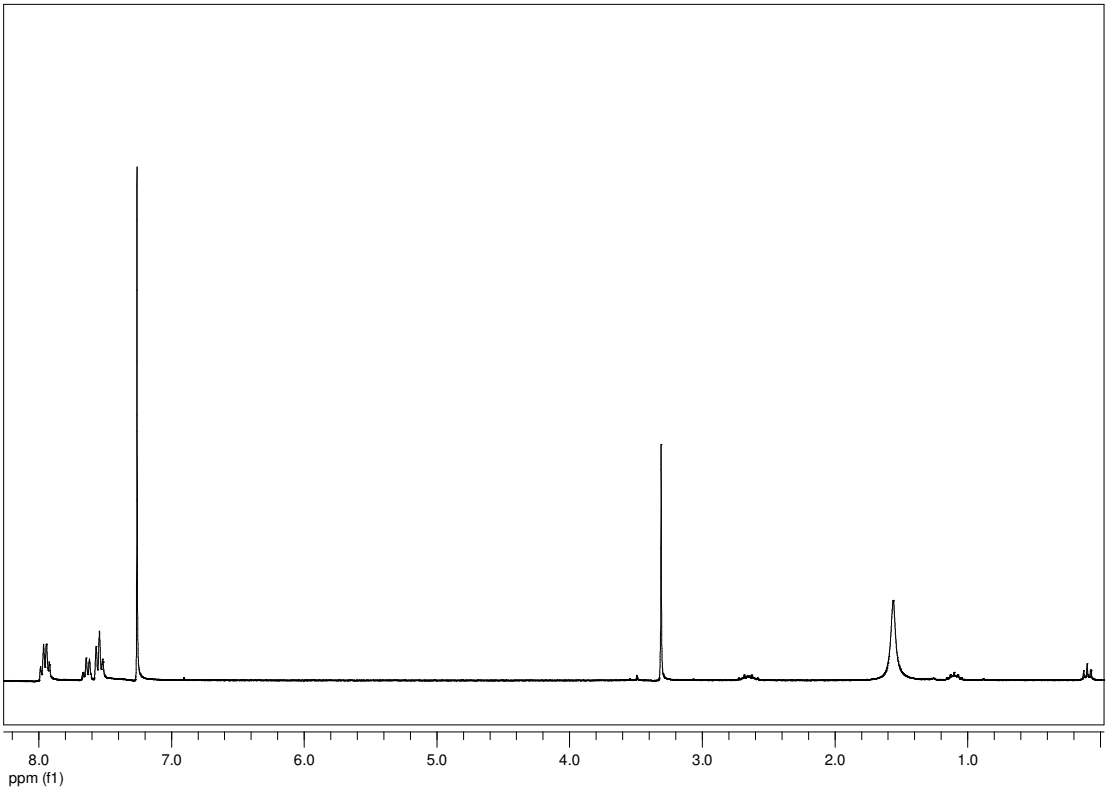
Παρατηρείται ευρεία κορυφή στην περιοχή των 3300 cm^{-1}, πιθανότατα η υγρασία στο KBr και οξεία κορυφή στα ~1450 cm^{-1}, (πιθανώς οφειλόμενη στη δόνηση P-N-P)

Στο φάσμα ^{31}P-NMR του συμπλόκου [Ni{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$I_2$] παρατηρείται μία απλή κορυφή στα 62 ppm. Η απλή αυτή κορυφή υποδηλώνει την ισοδυναμία των δύο ατόμων του φωσφόρου. Η κορυφή που παρατηρείται για το ιωδο-σύμπλοκο του νικελίου (II) είναι μετατοπισμένη σε χαμηλότερες τιμές πεδίου κατά 19 ppm περίπου σε σχέση με το χλωρο-σύμπλοκο, γεγονός που δηλώνει το διαφορετικό περιβάλλον των ατόμων του φωσφόρου στα δύο σύμπλοκα. Το φάσμα ^{31}P-NMR του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 23.



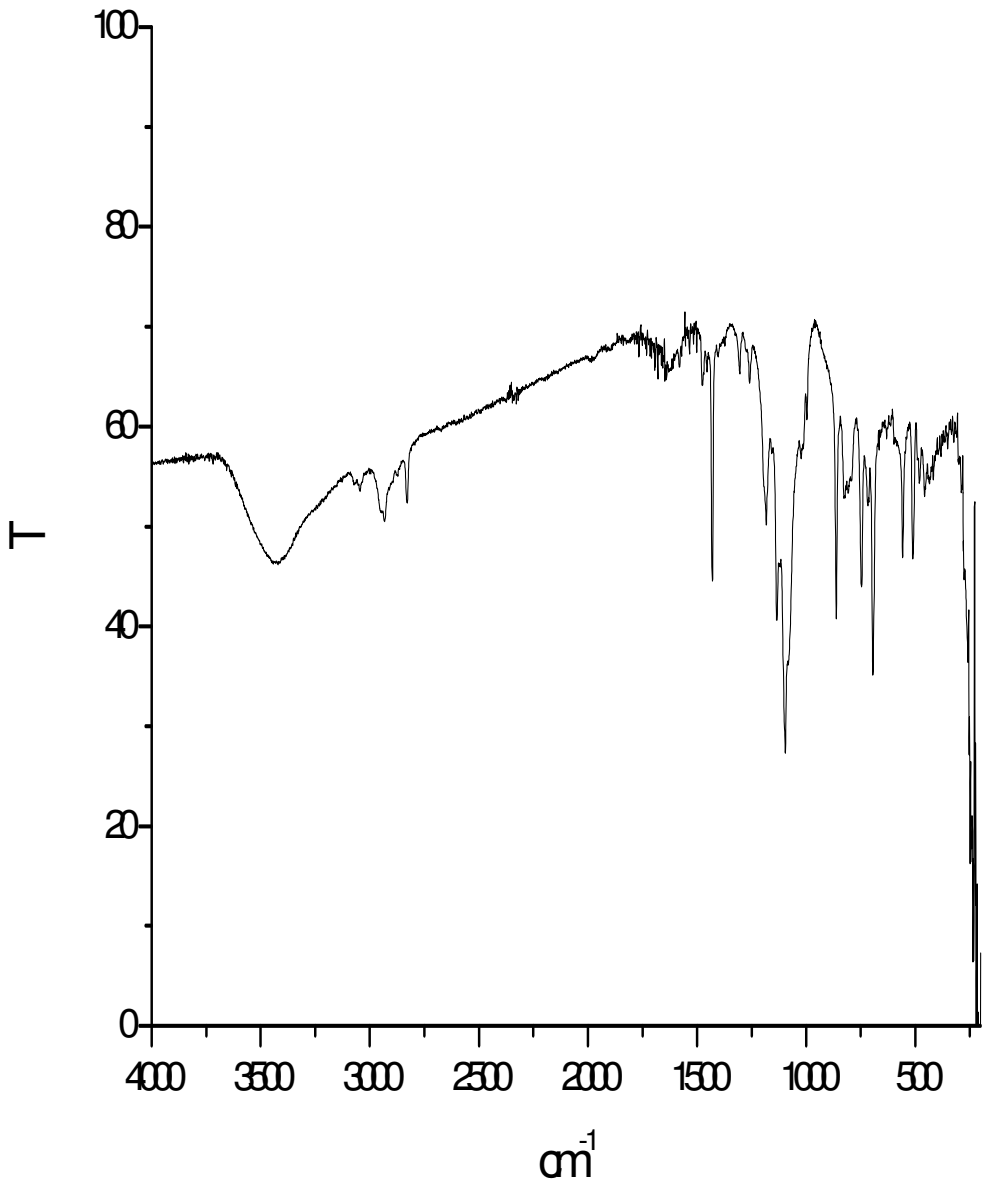
Σχήμα 23. Φάσμα ^{31}P-NMR του συμπλόκου [Ni{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$I_2$].

Στο φάσμα ^{1}H-NMR παρατηρούνται μία τριπλή κορυφή στα 0,10 ppm (j=7,9 Hz, Si-CH_2), μία πολλαπλή κορυφή στα 1,10 ppm (J=8,1 Hz, -CH_2-), μία πολλαπλή κορυφή στα 2,67 ppm (N-CH_2), μία απλή οξεία κορυφή στα 3,31 ppm (Si-OCH_3) και ευρείες κορυφές στα 7,5-8,0 ppm (αρωματικά H). Οι κορυφές αυτές αποδίδονται σε άτομα H που ανήκουν στον υποκαταστάτη του συμπλόκου. Η απλή οξεία κορυφή στα 1,56 ppm αποδίδεται στην υγρασία (H_2O) του δευτεριωμένου διαλύτη, ενώ η κορυφή στα 7,26 ppm αποδίδεται στο δευτεριωμένο διαλύτη ($CDCl_3$). Το φάσμα ^{1}H του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 24.



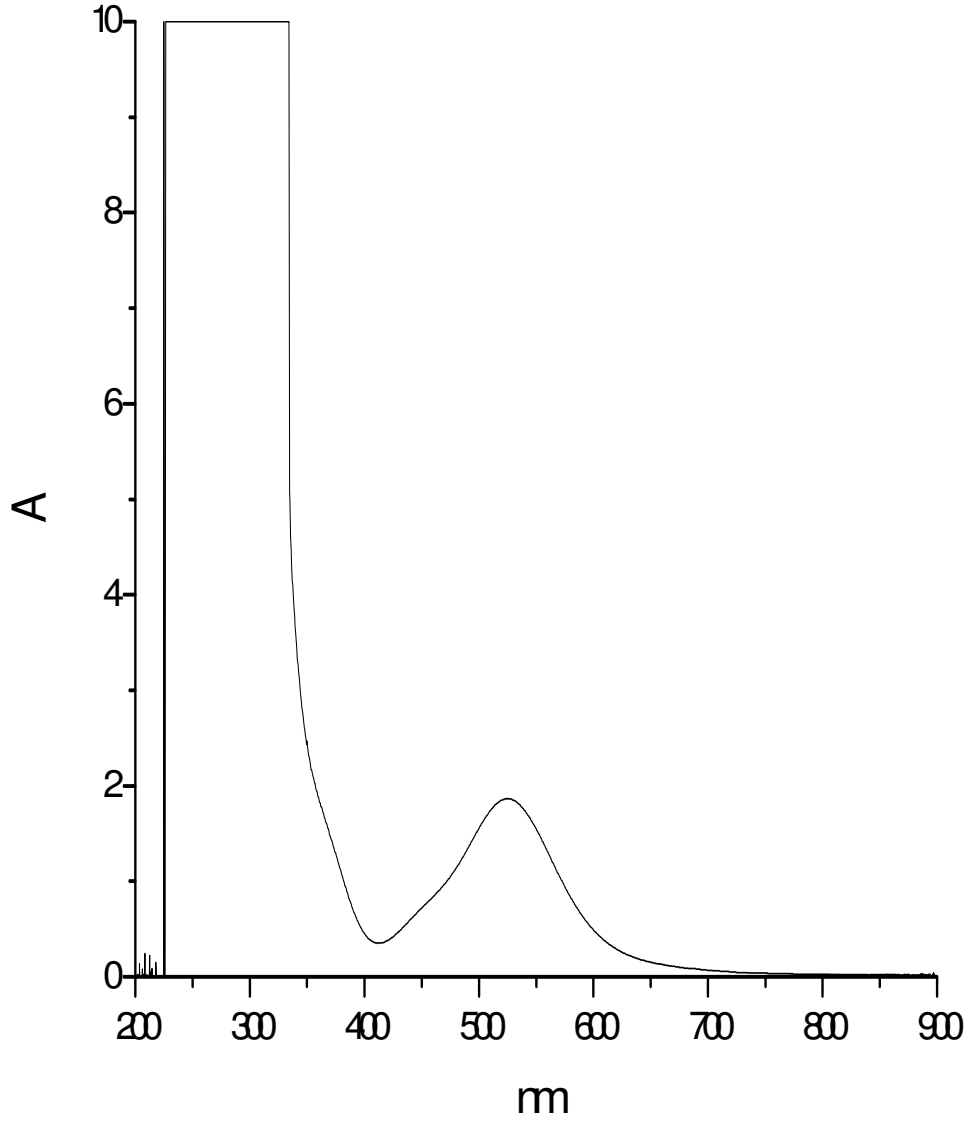
Σχήμα 24. Φάσμα ^{1}H-NMR του συμπλόκου [Ni{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$I_2$].

Στο Σχημα 25 παρουσιάζεται το φάσμα IR, ενώ στο Σχήμα 26 το φάσμα UV-vis του συμπλόκου.



Σχήμα 25. Φάσμα IR του συμπλόκου [Ni{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$I_2$].

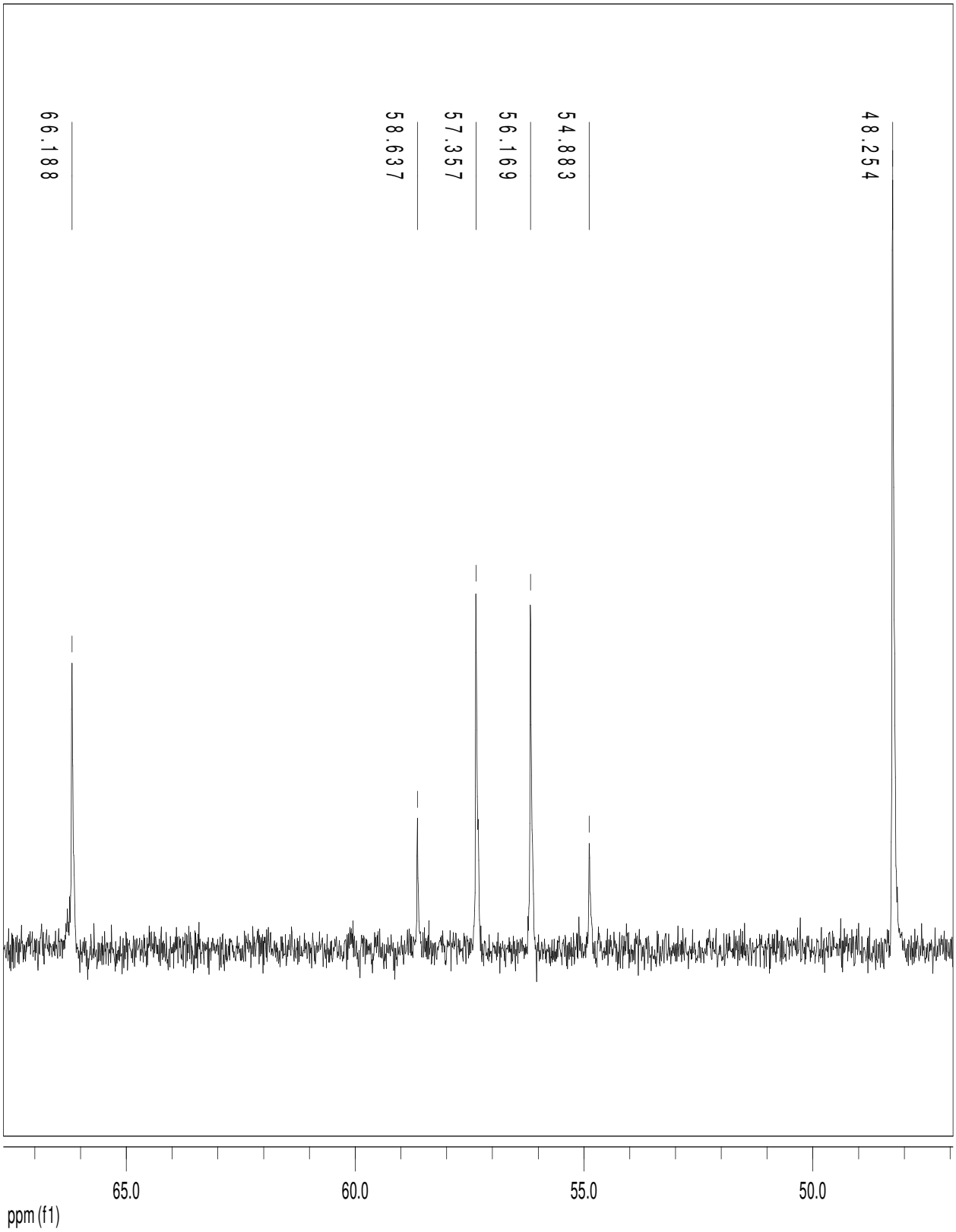
Παρατηρείται οξεία κορυφή στα 1430 cm^{-1}, και κορυφές στα 1100, 864, 752, 697, 562 και 506 cm^{-1}.



Σχήμα 26. Φάσμα UV-vis του συμπλόκου [Ni{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$I_2$].

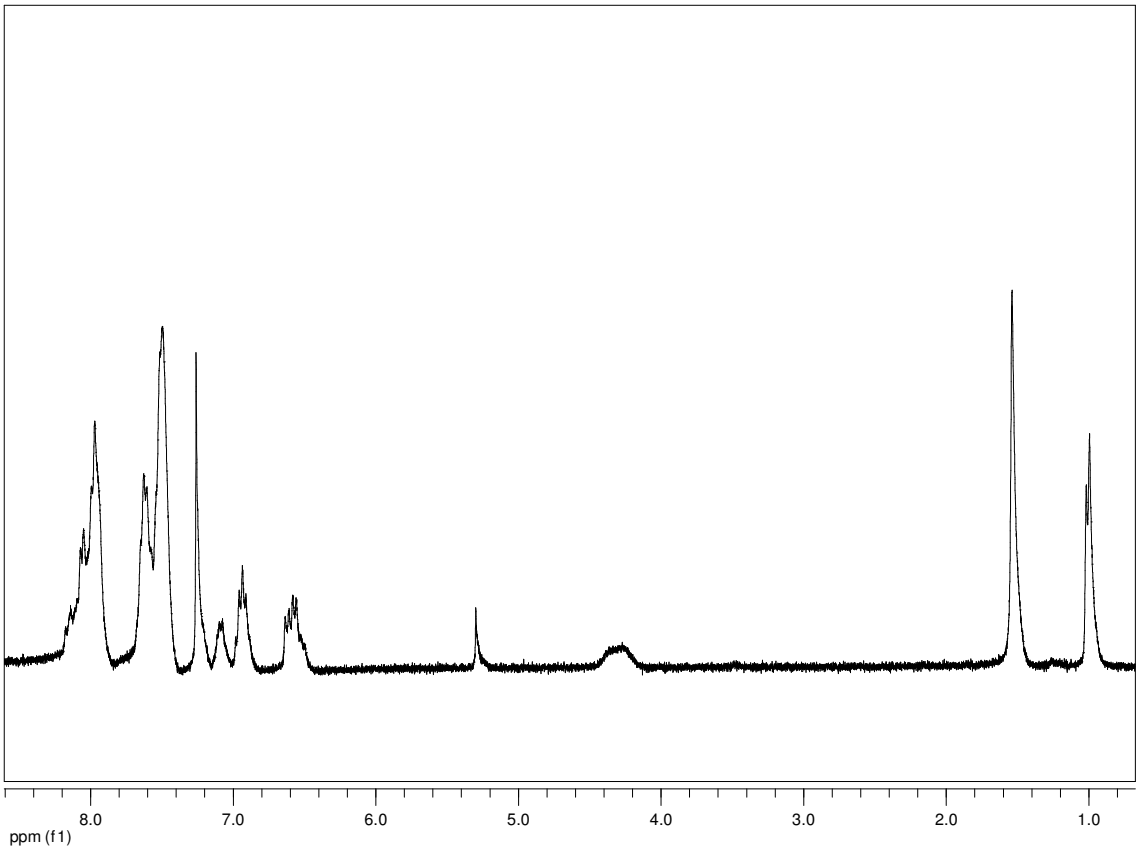
Το φάσμα ορατού υπεριώδους, παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης στα 524 nm και έναν ώμο στα 455 nm.

Στο φάσμα ^{31}P-NMR του συμπλόκου [Ni{$(Ph_2P)_2N(CHMePh)$-*P,P'*}I_2] παρατηρούνται περισσότερες από μία κορυφές όπως θα ήταν το αναμενόμενο. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι υπάρχουν περισσότερα από ένα περιβάλλοντα φωσφόρου. Παρατηρείται μία απλή κορυφή στα 48,254 ppm, μία ομάδα τεσσάρων κορυφών στα 54,883 ppm , 56,169 ppm , 57, 357 ppm, 58,637 ppm και μία απλή κορυφή στα 66,188 ppm. Με ολοκλήρωση των κορυφών προκύπτει ότι για την ομάδα των τεσσάρων κορυφών έχουμε την αναλογία 1:3:3:1 που υποδηλώνει ότι πρόκειται για μία τετραπλή κορυφή (J=156 Hz και J=144 Hz), για την κορυφή στα 48,254 ppm 9 και για την κορυφή στα 66,188 ppm 3. Το γεγονός της συσχέτισης των κορυφών αυτών στο φάσμα του ^{31}P υποδηλώνει το σχηματισμό διαφορετικών δομών από την αναμενόμενη, χωρίς όμως να είναι δυνατό να λεχθεί με βεβαιότητα το είδος των ενώσεων που σχηματίζονται. Προσπάθειες ανάλυσης κρυστάλλων που έχουν απομονωθεί αναμένεται να δώσουν περισσότερες σχετικές λεπτομέρειες.



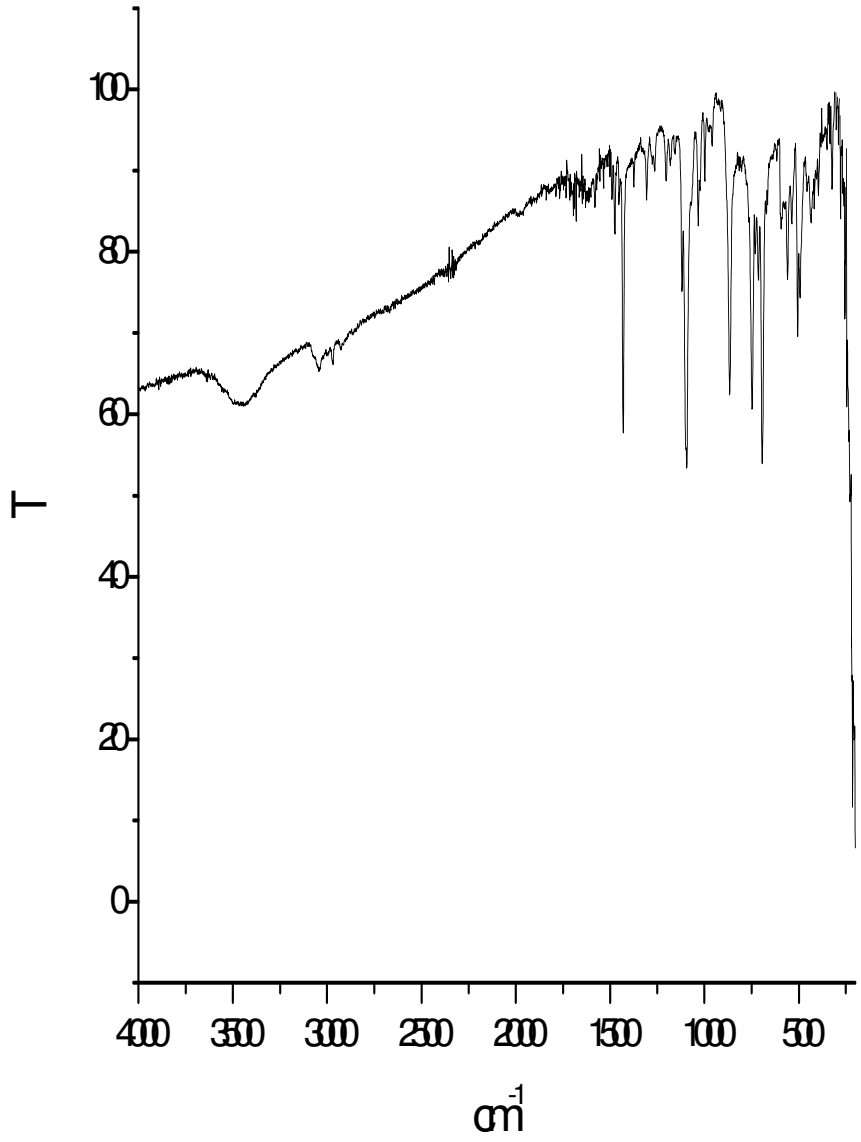
Σχήμα 27. Φάσμα ^{31}P-NMR του συμπλόκου [Ni{$(Ph_2P)_2N(CHMePh)$-*P,P'*}I_2].

Στο φάσμα ^{1}H-NMR του συμπλόκου [Ni{$(Ph_2P)_2N(CHMePh)$}-*P,P'*}I_2] παρατηρούνται μία διπλή κορυφή στο 1 ppm, μία ευρεία κορυφή στα 4,3 ppm και ευρείες κορυφές στα 6,6-8 ppm. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται σε άτομα Η που ανήκουν στον υποκαταστάτη του συμπλόκου. Η απλή οξεία κορυφή που παρατηρείται στα 1,54 ppm αποδίδεται στην υγρασία του δευτεριωμένου διαλύτη (H_2O), η απλή κορυφή στα 5,3 ppm αποδίδεται στο CH_2Cl_2 και η απλή οξεία κουρφή στα 7,26 ppm στο δευτεριωμένο διαλύτη ($CDCl_3$). Η παρουσία του CH_2Cl_2 δικαιολογείται καθώς αυτό είναι πιθανό να παραμένει κατά τη σύνθεση του χλωρο-συμπλόκου. Στην κρυσταλλική δομή του χλωρο-συμπλόκου του νικελίου(ΙΙ) παρατηρείται η παρουσία ενός μορίου CH_2Cl_2 στον κρύσταλλο.Στο Σχήμα 28 παρουσιάζεται το φάσμα ^{1}H-NMR του συμπλόκου.



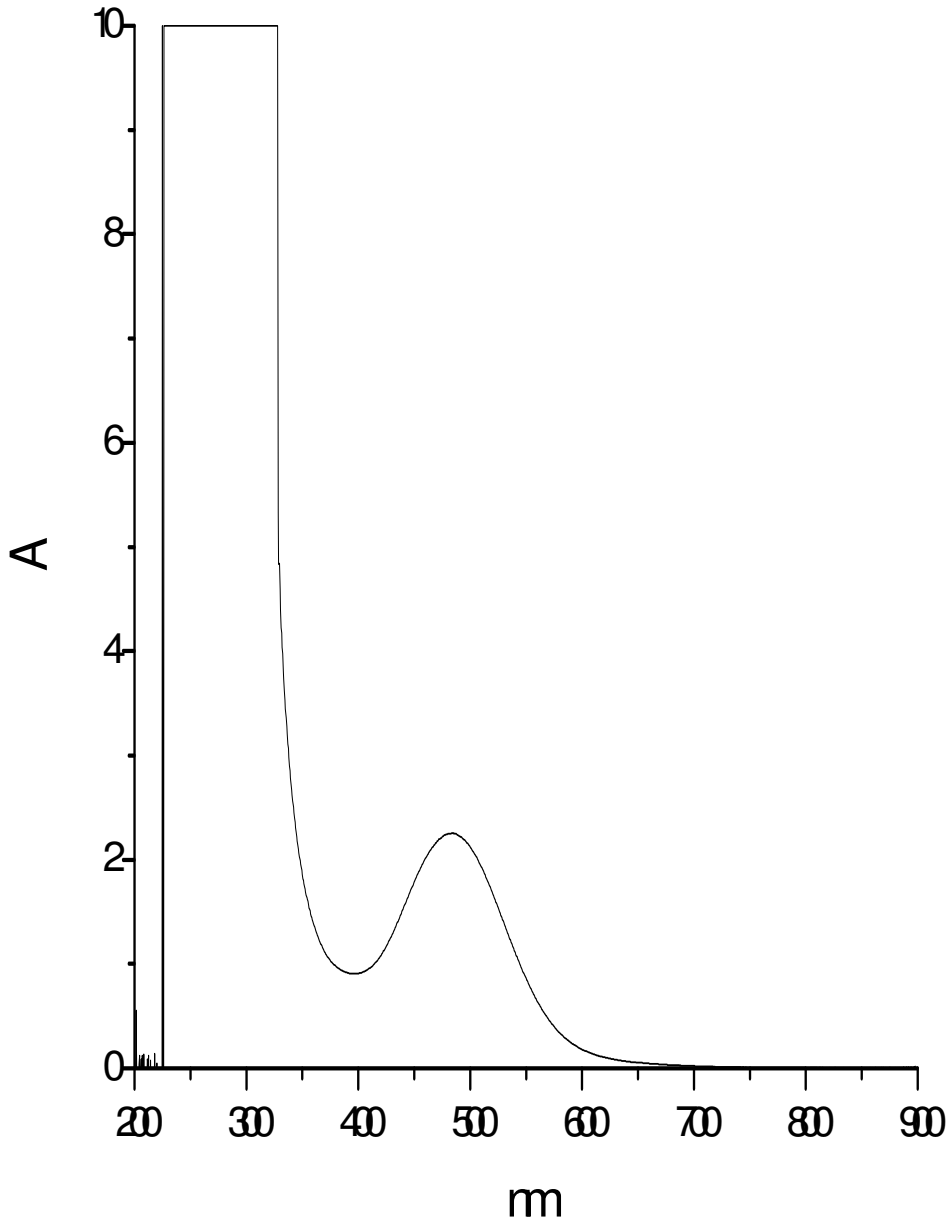
Σχήμα 28. Φάσμα ^{1}H-NMR του συμπλόκου [Ni{$(Ph_2P)_2N(CHMePh)$-*P,P'*}I_2].

Στο Σχήμα 29 παρουσιάζεται το φάσμα IR και στο Σχήμα 30 το φάσμα UV-vis του συμπλόκου.



Σχήμα 29. Φάσμα IR του συμπλόκου [Ni{(Ph$_2$P)$_2$N(CHMePh)-*P,P'*}I$_2$].

Στο φάσμα του συμπλόκου παρατηρούνται οξείες κορυφές στα 1450 cm^{-1} και κορυφές στα 1093, 869, 749, 693 και 510 cm^{-1}.



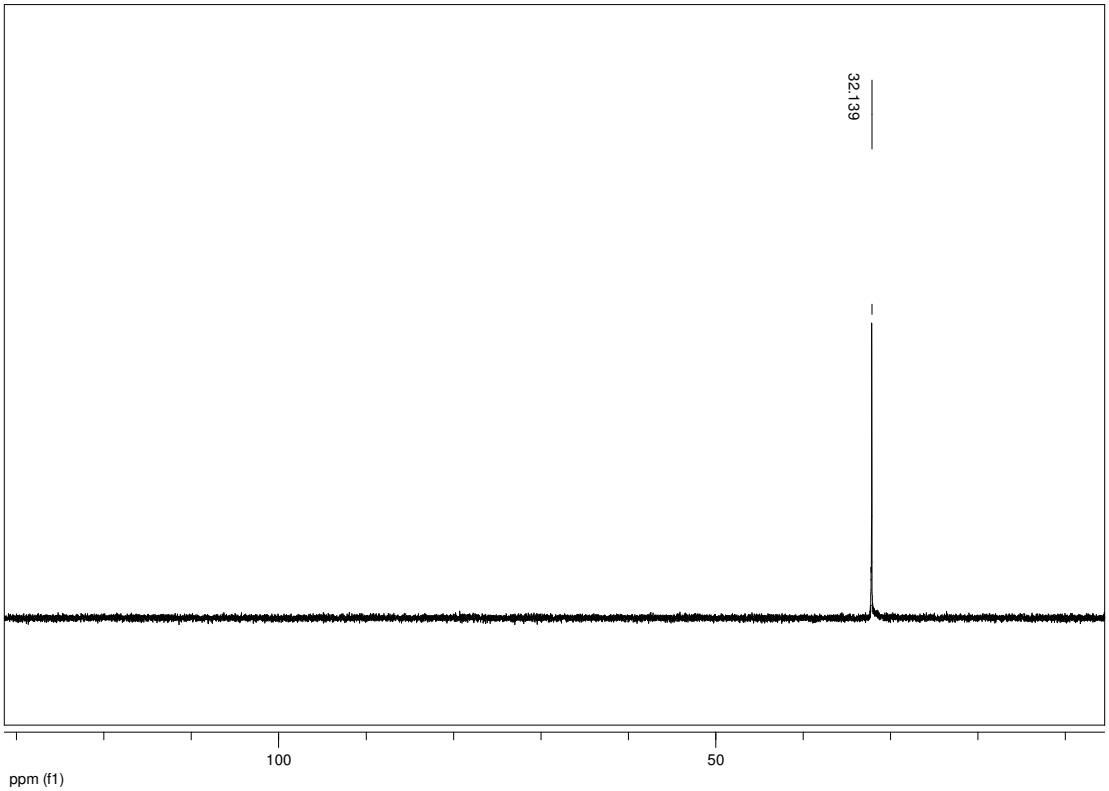
Σχήμα 30. Φάσμα UV-vis του συμπλόκου [Ni{$(Ph_2P)_2N(CHMePh)$-*P,P'*}I_2].

Στο φάσμα παρατηρείται μέγιστο απορρόφησης στα 484 nm.

5.2 Σύμπλοκα του Pd^{II}

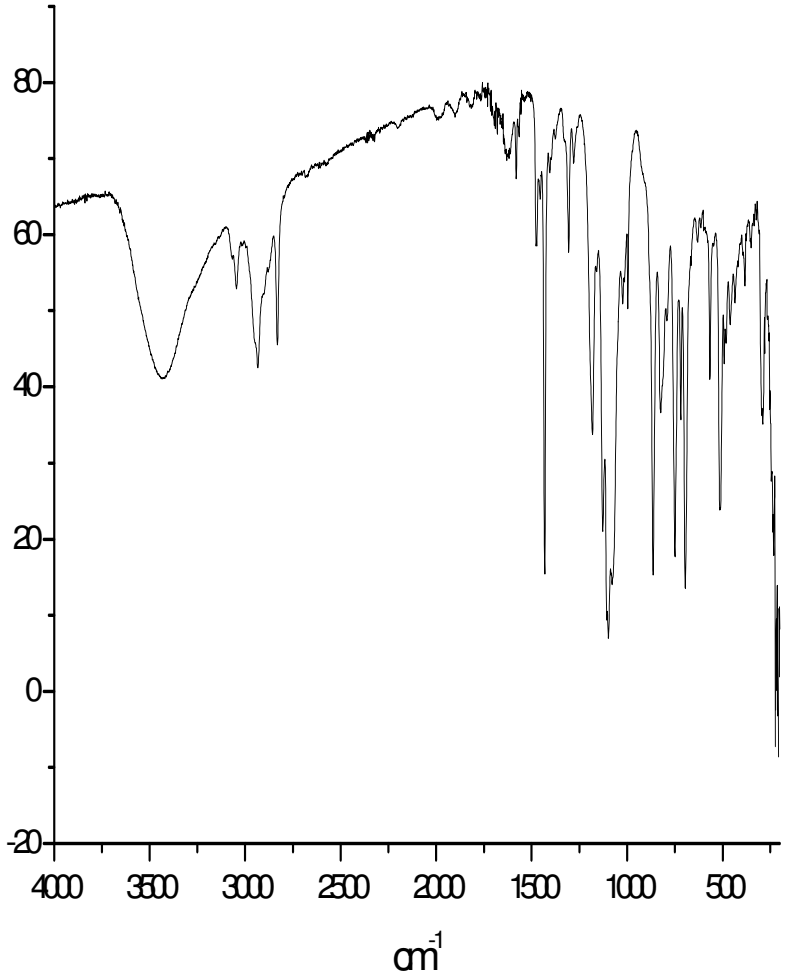
Τα σύμπλοκα του Pd^{II} παρασκευάστηκαν με την ίδια μέθοδο που παρασκευάστηκαν και τα σύμπλοκα του Ni^{II} . Αρχικά παρασκευάστηκαν τα χλωρο-σύμπλοκα του Pd^{II} και στη συνέχεια από αυτά, χρησιμοποιώντας NaI, τα ιωδο-σύμπλοκα του Pd^{II}.

Στο φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου [Pd{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$}-*P,P'*}$Cl_2$] παρατηρείται μία απλή κορυφή στα 32 ppm. Η ύπαρξη της απλής αυτής κορυφής υποδηλώνει την ισοδυναμία των δύο ατόμων φωσφόρου.Το φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 31.



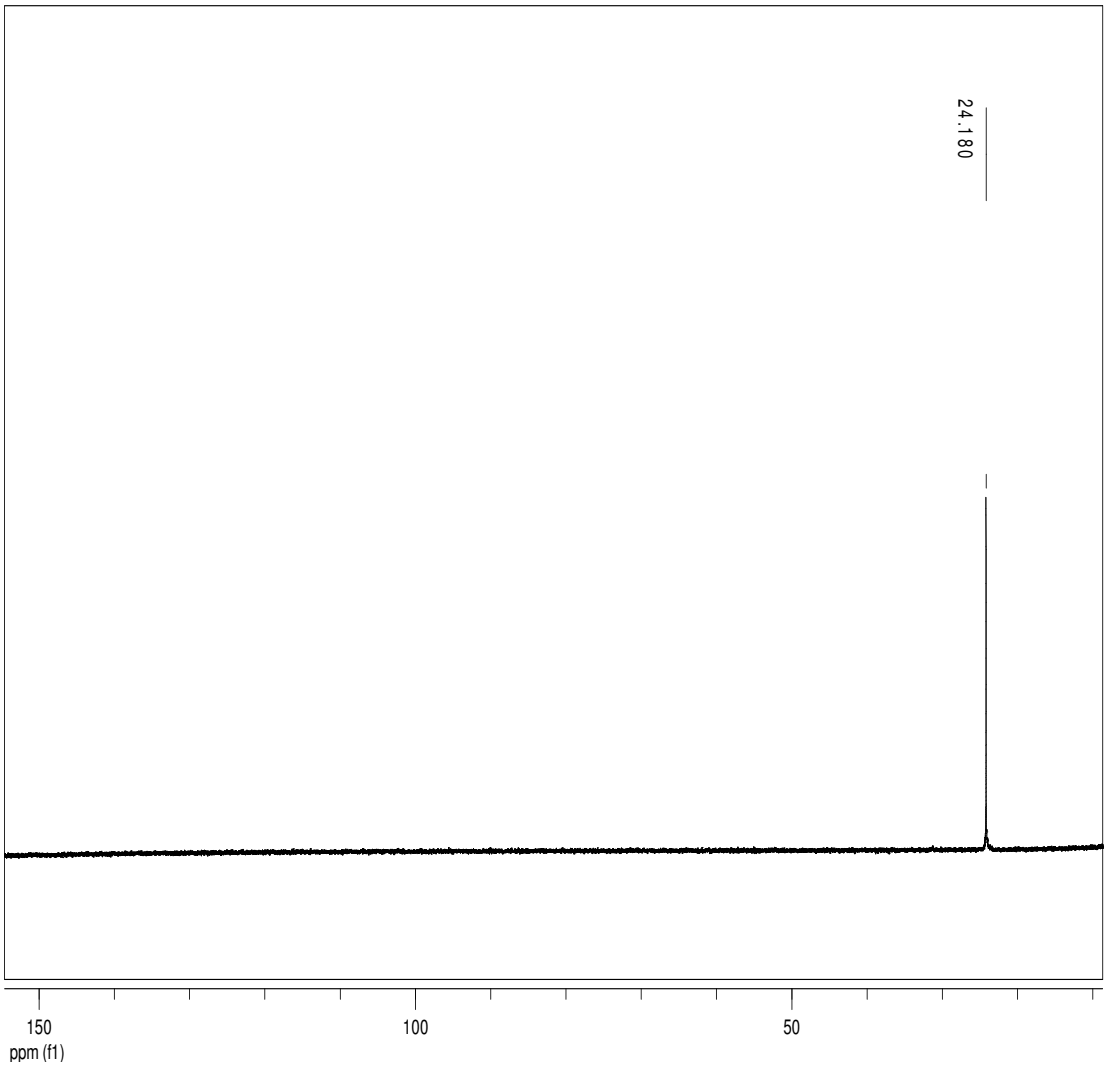
Σχήμα 31. Φάσμα ^{31}P-NMR του συμπλόκου [Pd{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$Cl_2$].

Στο Σχήμα 32 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου.



Σχήμα 32. Φάσμα IR του συμπλόκου [Pd{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$Cl_2$].

Στο φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου [Pd{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$}-*P,P'*}$I_2$] παρατηρείται μία απλή κορυφή στα 24 ppm. Η ύπαρξη της απλής αυτής κορυφής υποδηλώνει την ισοδυναμία των δύο ατόμων φωσφόρου. Σε σύγκριση με το σύμπλοκο [Pd{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$Cl_2$], παρατηρείται μετατόπιση σε τιμές ισχυρού πεδίου.Η διαφορά των φασμάτων ^{31}P NMR των συμπλόκων αποδεικνύει τα διαφορετικά περιβάλλοντα των ατόμων φωσφόρου σε κάθε σύμπλοκο. Το φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 33.

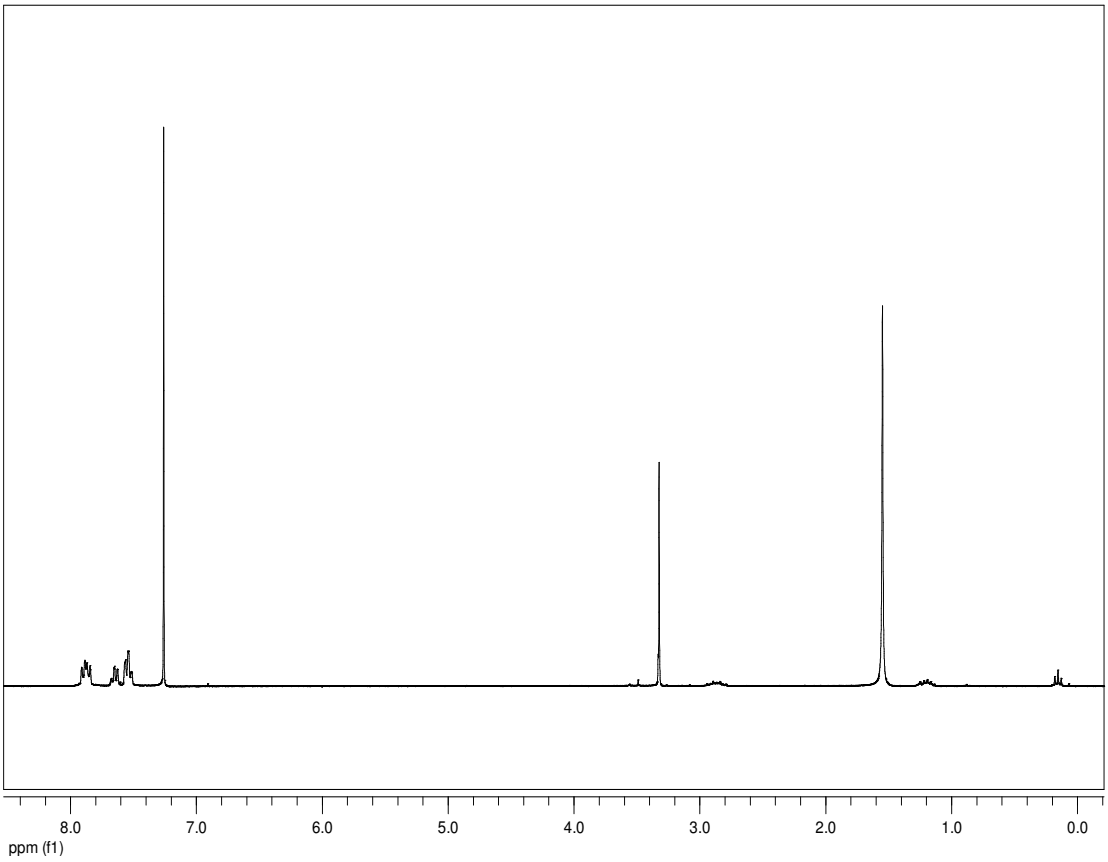


Σχήμα 33. Φάσμα ^{31}P-NMR του συμπλόκου. [Pd{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$I_2$].

Στο φάσμα ^{1}H-NMR του συμπλόκου [Pd{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$I_2$] παρατηρούνται μία τριπλή κορυφή στα 0,16 ppm (J=7,7 Hz, Si-CH_2), μία πολλαπλή κορυφή στα 1,20 ppm (J=8,3 Hz, -CH_2-), μία πολλαπλή κορυφή στα 2,87 ppm (N-CH_2), μία απλή οξεία κορυφή στα 3,3 ppm (Si-OCH_3) και ευρείες κορυφές στα 7,5-7,9 ppm (αρωματικά Η). Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στα άτομα Η του υποκαταστάτη του συμπλόκου. Η απλή οξεία κορυφή που παρατηρείται στα 1,55 ppm αποδίδεται στην υγρασία του δευτεριωμένου

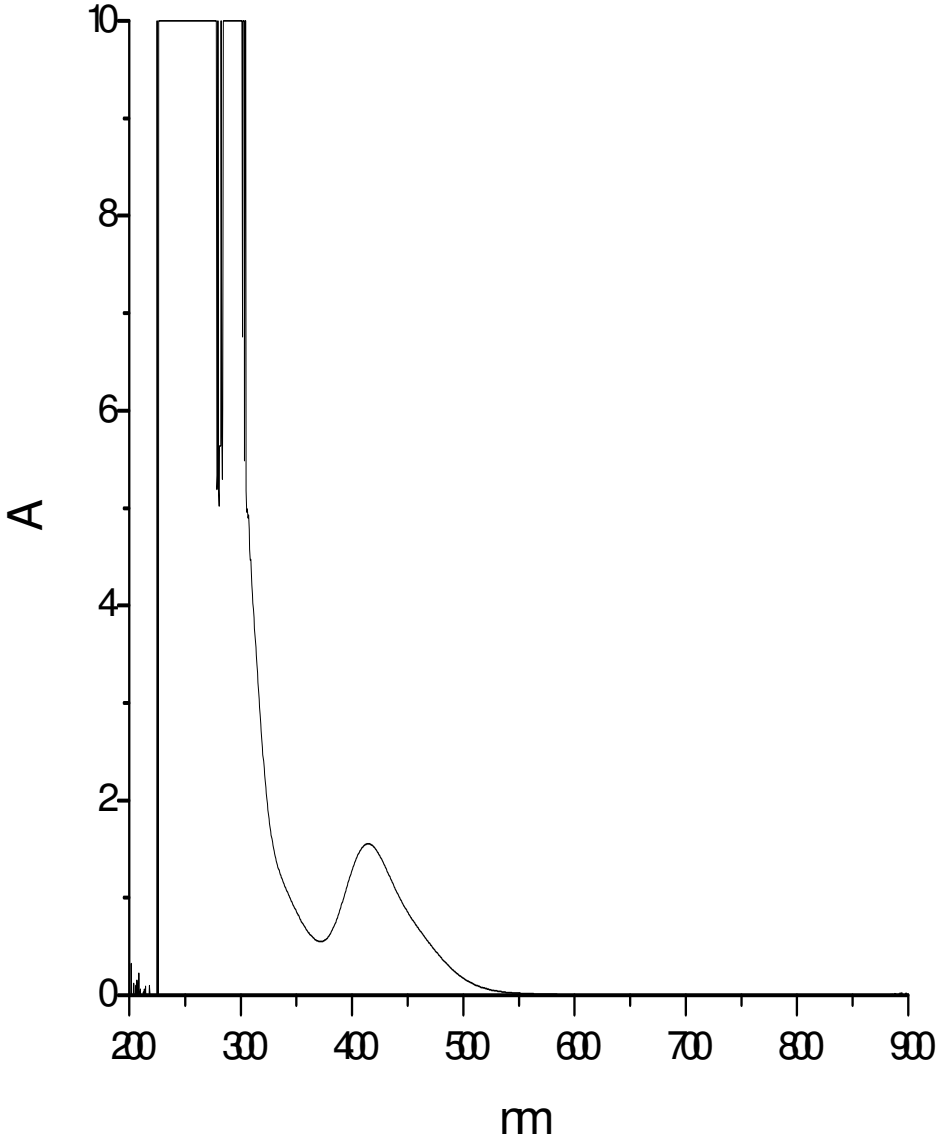
διαλύτη (H_2O), ενώ η απλή οξεία κορυφή στα 7,26 ppm αποδίδεται στο δευτεριωμένο διαλύτη ($CDCl_3$).

Το φάσμα ^{1}H-NMR του συμπλόκου [Pd{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$I_2$] παρουσιάζεται στο Σχήμα 34.



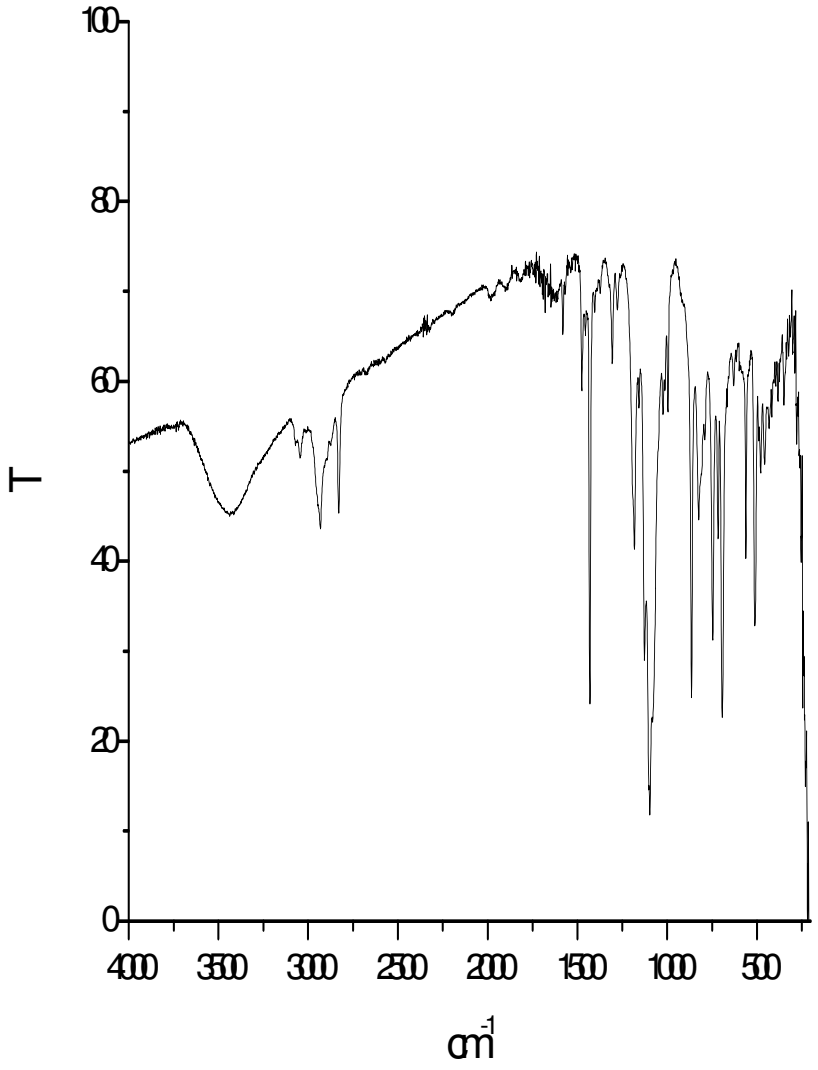
Σχήμα 34. Φάσμα ^{1}H-NMR του συμπλόκου [Pd{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$-*P,P'*}$I_2$].

Στα Σχήματα 35 και 36 παρουσιάζονται τα φάσματα UV-vis και IR του συμπλόκου, αντίστοιχα.



Σχήμα 35. Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου [Pd{$(Ph_2P)_2N(CHMePh)$ -*P,P'*}I_2].

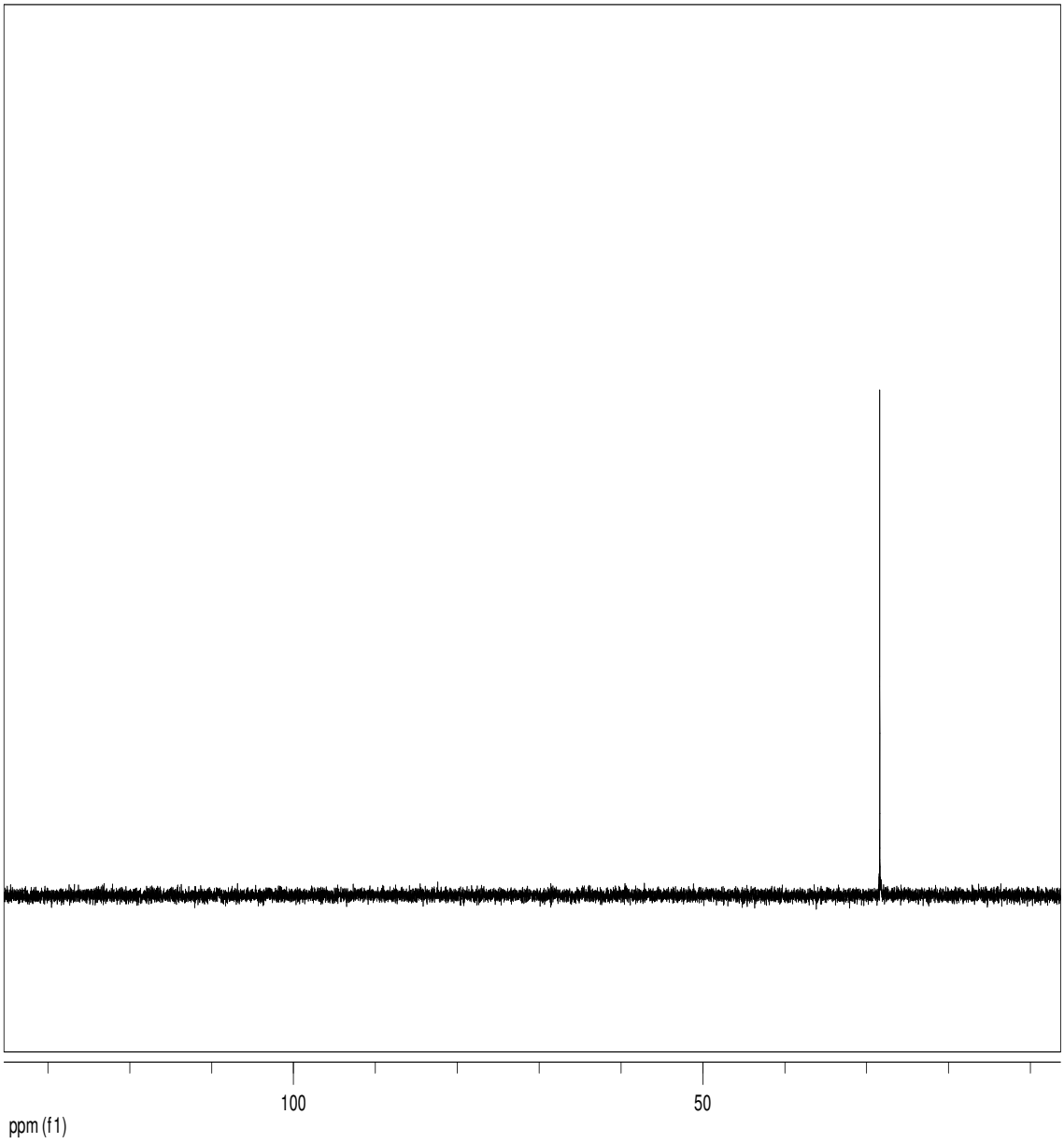
Στο φάσμα παρατηρείται μέγιστο απορρόφησης στα 414 nm.



Σχήμα 36. Φάσμα IR του συμπλόκου [Pd{$Ph_2PN\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}PPh_2$}-*P,P'*}$I_2$]

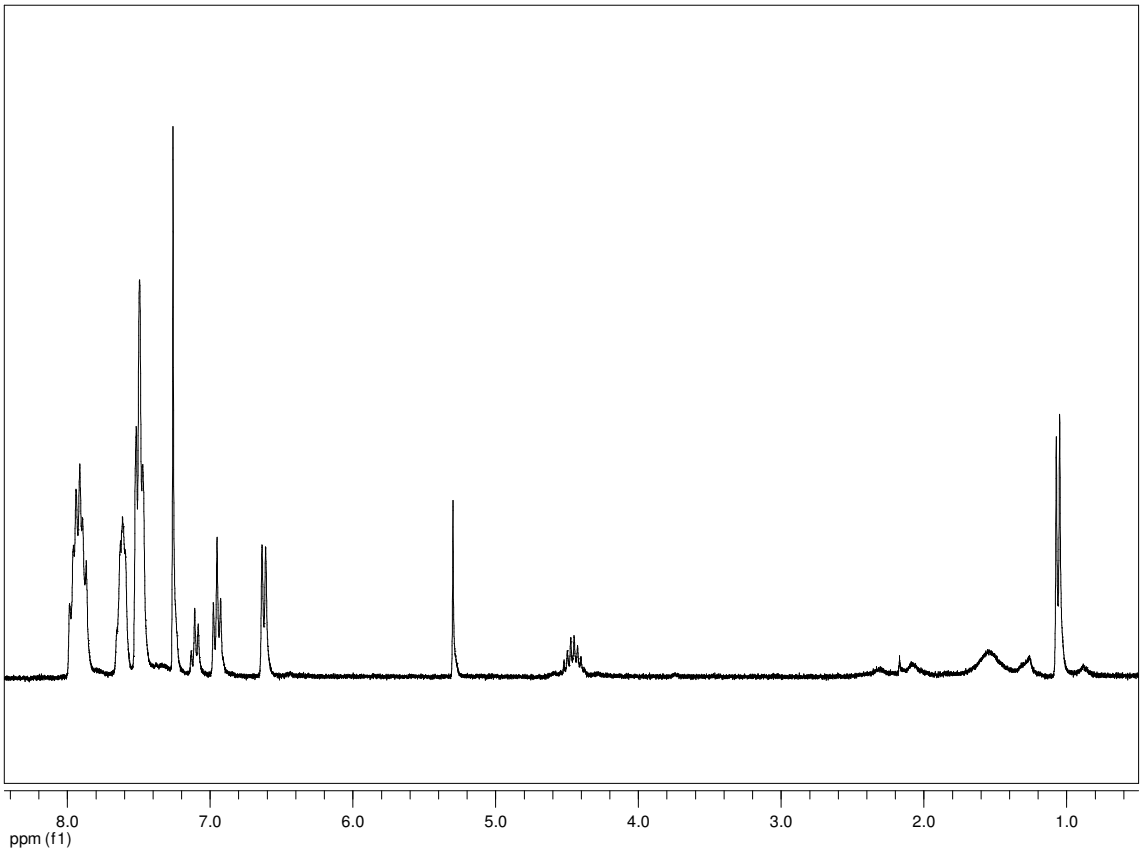
Στο φάσμα παρατηρούνται κορυφές στα 2931 και 2820 cm^{-1} (δονήσεις των ομάδων Si-OCH_3), οξεία κορυφή στα 1430 cm^{-1}, κορυφές στα 1098, 869, 741, 693, 558 και 513 cm^{-1}.

Στο φάσμα ^{31}P-NMR του συμπλόκου [Pd{$(Ph_2P)_2N(CHMePh)$-*P,P'*}I_2]. παρατηρείται μία απλή κορυφή στα 27,9 ppm γεγονός που υποδεικνύει την ισοδυναμία μεταξύ των δύο ατόμων του φωσφόρου.Το φάσμα του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 37.



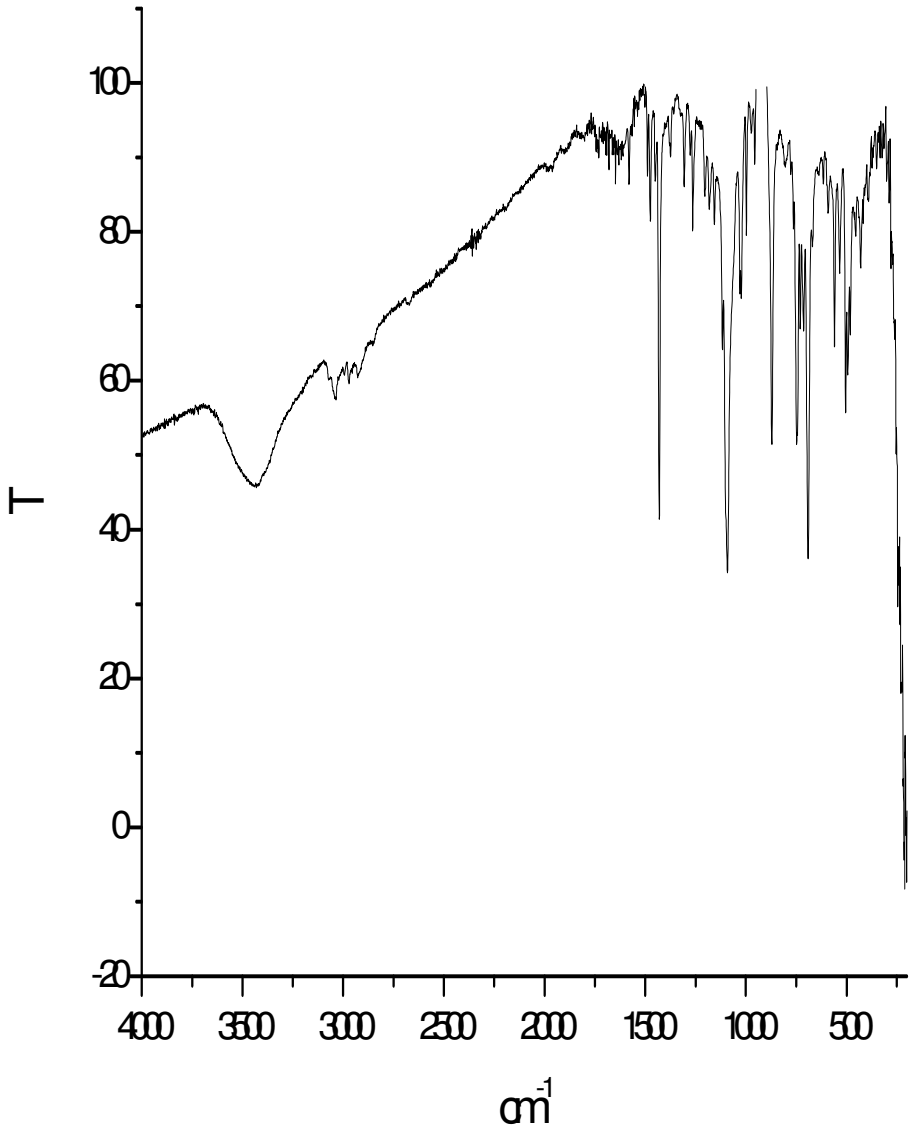
Σχήμα 37. Φάσμα ^{31}P-NMR του συμπλόκου [Pd{$(Ph_2P)_2N(CHMePh)$-*P,P'*}I_2].

Στο φάσμα ^{1}H-NMR του συμπλόκου [Pd{$(Ph_2P)_2N(CHMePh)$-*P,P'*}I_2]. παρατηρούνται μία διπλή κορυφή στο 1 ppm, μία επταπλή κορυφή στα 4,45 ppm και ευρείες κορυφές στα 6,9-8 ppm. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στα αρωματικά. Η κορυφή που παρατηρείται στα 5,3 ppm αποδίδεται στο CH_2Cl_2, η κορυφή που παρατηρείται στα 7,26 ppm στο δευτεριωμένο διαλύτη, η κορυφή στα 1,56 ppm (μικρή ευρεία) στην υγρασία (H_2O) του δείγματος και οι κορυφές στα 1,29 και 0,9 ppm σε υπολείμματα n-εξανίου. Το φάσμα του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 38.



Σχήμα 38. Φάσμα ^{1}H-NMR του συμπλόκου [Pd{$(Ph_2P)_2N(CHMePh)$-*P,P'*}I_2]

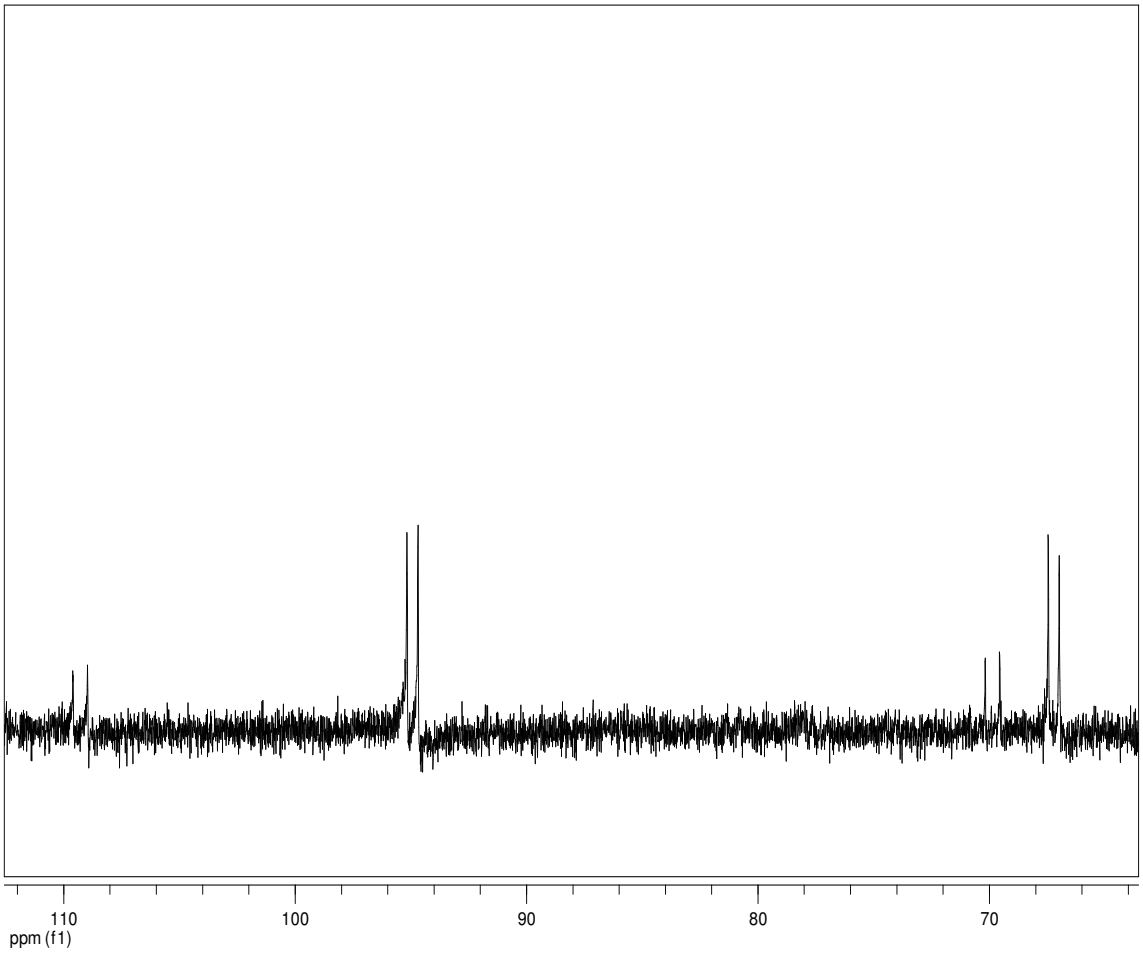
Στο Σχήμα 39 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου.



Σχήμα 39. Φάσμα IR του συμπλόκου [Pd{$(Ph_2P)_2$N(CHMePh)-*P,P'*}I_2]

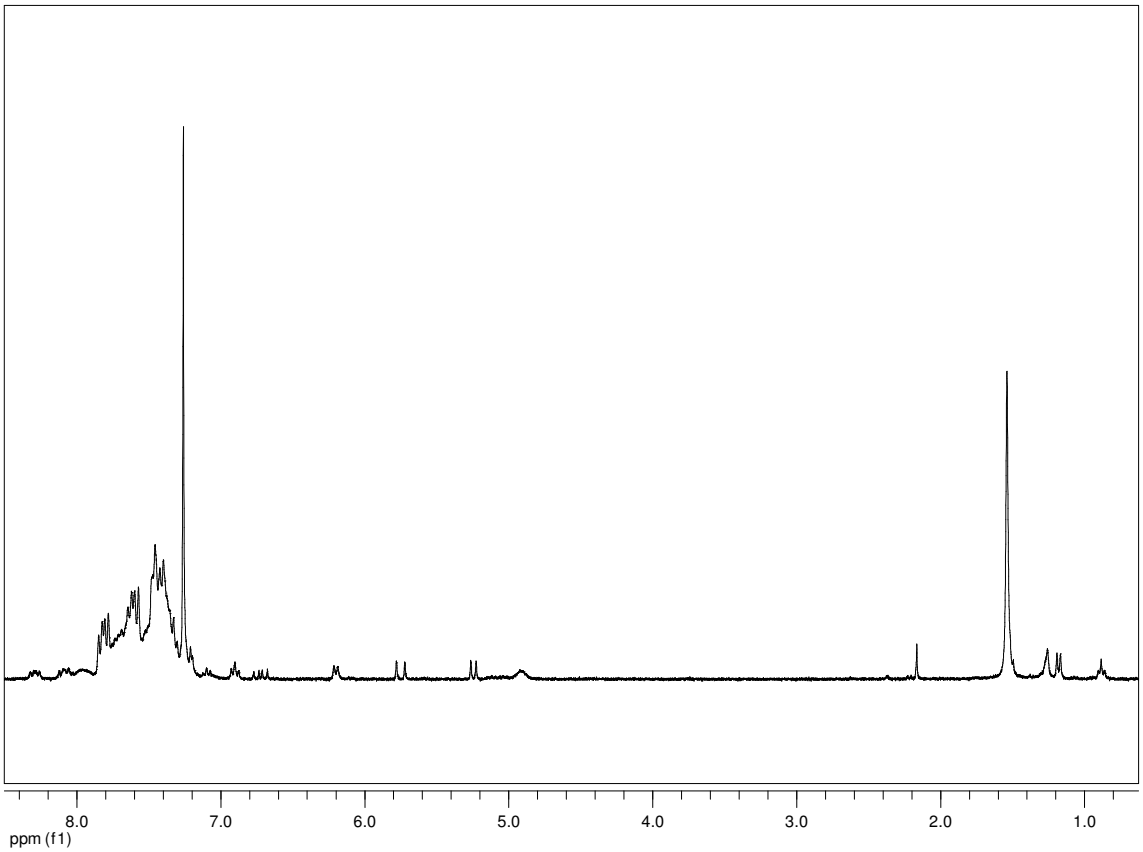
Παρατηρείται οξεία κορυφή στα 1430 cm^{-1} και κορυφές στα 1094, 869, 746, 690, 563 και 503 cm^{-1}.

Στο φάσμα ^{31}P-NMR του συμπλόκου [Pd{(Ph_2PSe)N(CHMePh)(PPh_2)-*P,P'*}I_2] παρατηρούνται τέσσερις ομάδες διπλών κορυφών, σε σύγκριση με τις αναμενόμενες δύο διπλές κορυφές. Η πρώτη διπλή κορυφή παρατηρείται στα 109 ppm (J= 78 Hz), η δεύτερη διπλή κορυφή στα 95 ppm (J= 58 Hz), η τρίτη διπλή κορυφή στα 67 ppm (J=76 Hz) και η τέταρτη διπλή κορυφή στα 70 ppm (J=58 Hz). Συγκρίνοντας τις σταθερές σύζευξης των διπλών κορυφών γίνεται αντιληπτό ότι οι κυρυφές στα 67 και 70 ppm και αυτές στα 109 και 95 ppm ανήκουν σε ίδια περιβάλλοντα φωσφόρου, δηλαδή υπάρχουν δύο περιβάλλοντα φωσφόρου. Το φάσμα του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 40.



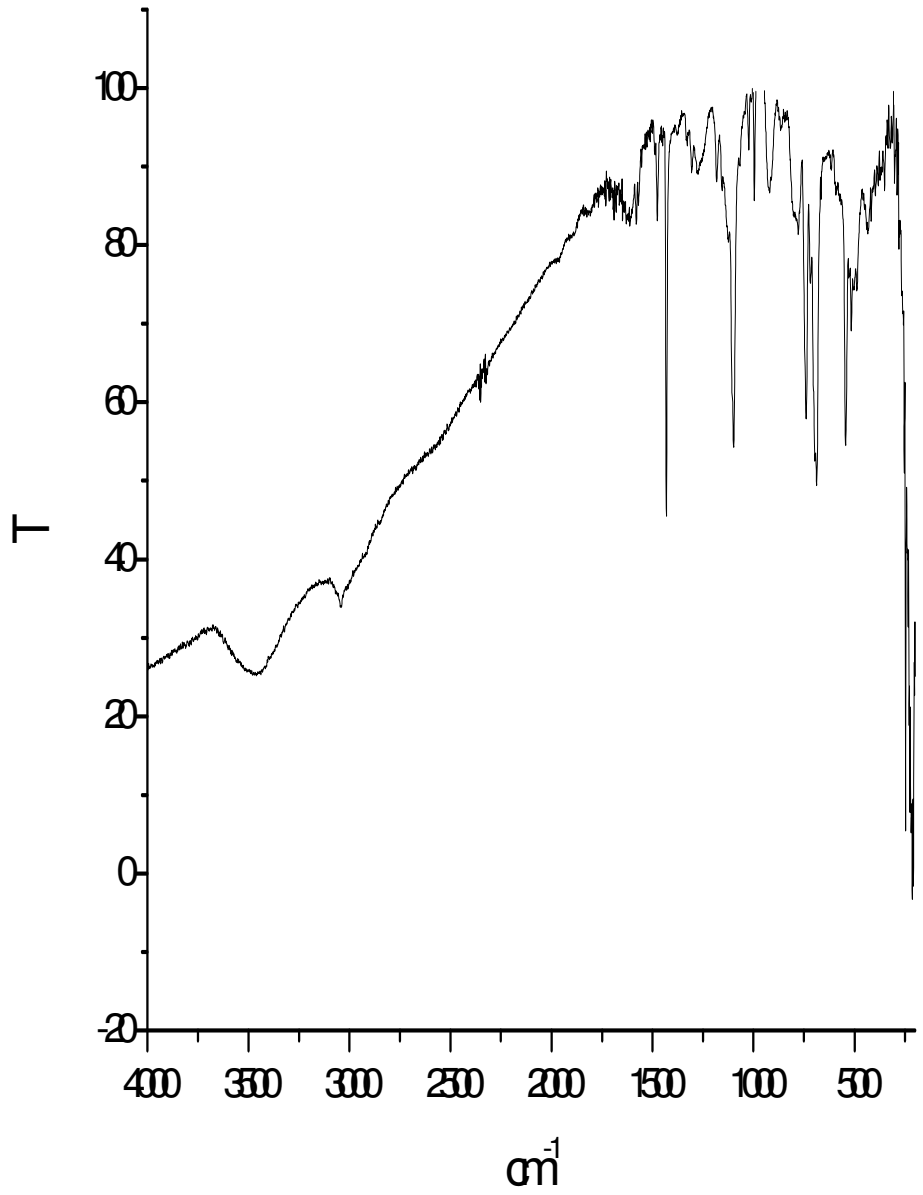
Σχήμα 40. Φάσμα ^{31}P-NMR του συμπλόκου [Pd{(Ph_2PSe)N(CHMePh)(PPh_2)-*P,P'*}I_2].

Στο φάσμα ^{1}H-NMR του [Pd{(Ph_2PSe)N(CHMePh)(PPh_2)-*P,P'*}I_2] παρατηρούνται μία διπλή κορυφή στα 1,18 ppm μία διπλή κορυφή, μία πολλαπλή κορυφή στα 4,9 ppm και ευρείες κορυφές στα 6,9-8 ppm. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στα αρωματικά. Επίσης παρατηρούνται κορυφές στα 1,54 ppm (απλή οξεία κορυφή) που αποδίδεται στην υγρασία (H_2O), διπλές κορυφές στα 5,2 , 5,7 και 6,2 ppm (που βρίσκονται στην περιοχή του διπλού δεσμού C=C). Στο Σχήμα 41 παρουσιάζεται το φάσμα ^{1}H-NMR του συμπλόκου.



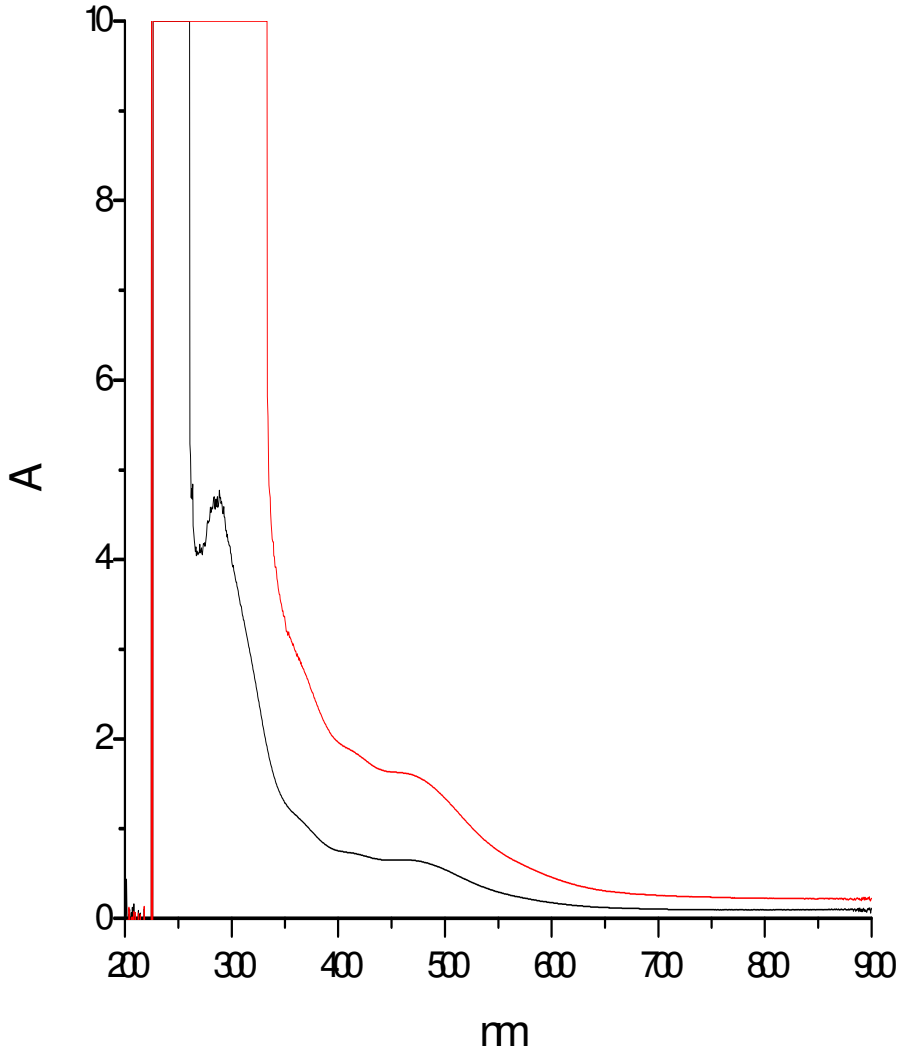
Σχήμα 41. Φάσμα ^{1}H-NMR του συμπλόκου Pd{(Ph_2PSe)N(CHMePh)(PPh_2)-*P,P'*}I_2].

Στα Σχήματα 42 και 43 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα φάσματα IR και UV-vis του συμπλόκου.



Σχήμα 42. Φάσμα IR του συμπλόκου [Pd{(Ph$_2$PSe)N(CHMePh)(PPh$_2$)-*P,P'*}I$_2$].

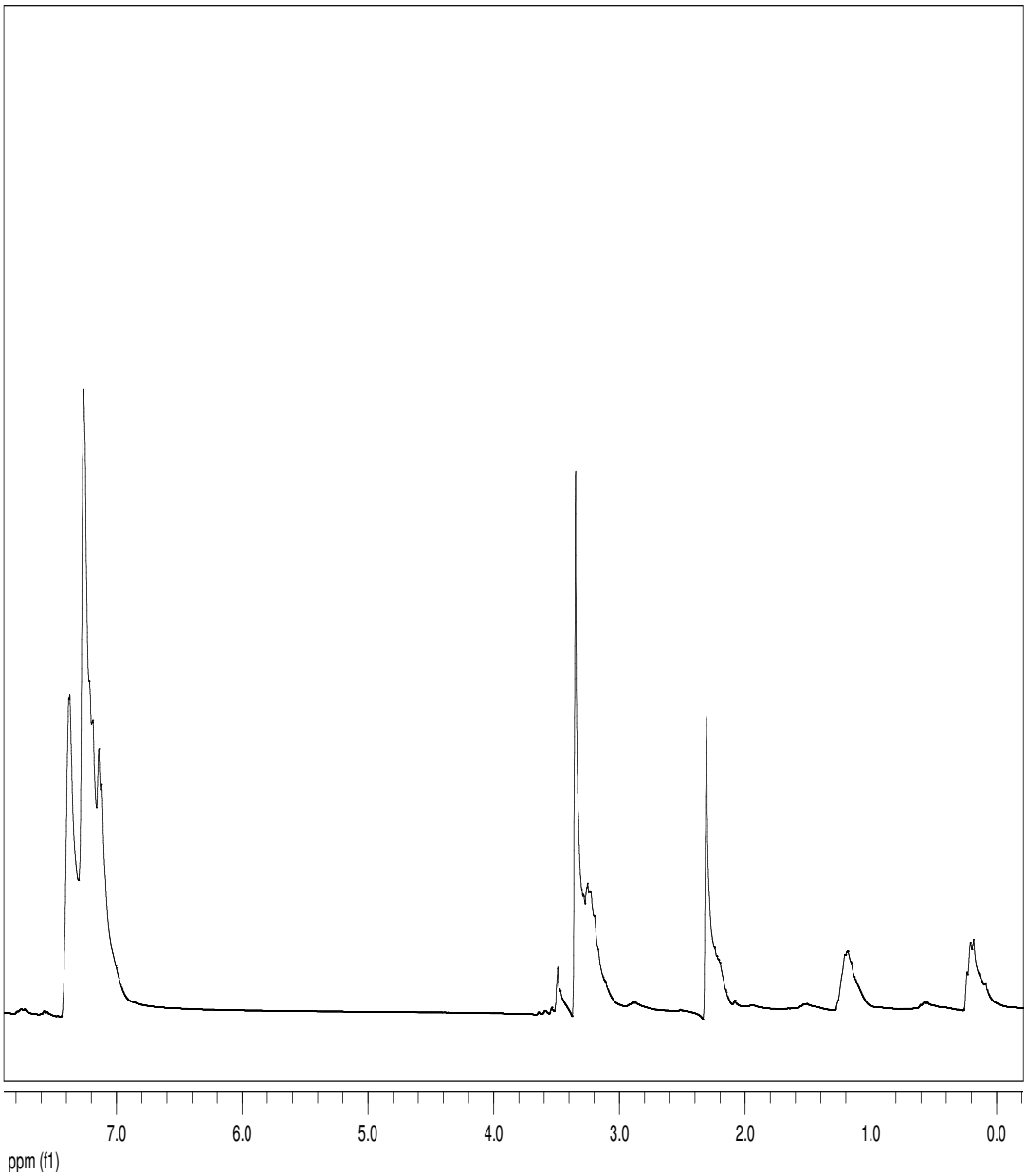
Παρατηρούνται οξείες κορυφές στα 1450 και 1200 cm^{-1} και κορυφές στα 742, 690 και 543 cm^{-1}.



Σχήμα 43. Φάσμα UV-vis του συμπλόκου [Pd{(Ph_2PSe)N(CHMePh)(PPh_2)-*P,P'*}I_2].

Παρατηρείται μία κορυφή στα 475 nm και δύο ώμοι, ένας στα 412 nm και ένας στα 365 nm.

Στο Σχήμα 44 παρουσιάζεται το φάσμα ^{1}H-NMR του υποκαταστάτη $(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$.



Σχήμα 44. Φάσμα ^{1}H NMR του υποκαταστάτη $(Ph_2P)_2N\{(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}$

Στο φάσμα παρατηρούνται μία τριπλή κορυφή στα 0,19 ppm ($Si-CH_2$), μία πολλαπλή κορυφή στα 1,20 ppm ($-CH_2-$) και μία πολλαπλή κορυφή στα 2,30 ppm ($N-CH_2$). Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στα Η της ανθρακικής αλυσίδας. Ακόμα παρατηρείται μία απλή οξεία κορυφή στα 3,35 ppm ($Si-OCH_3$), μία απλή οξεία κορυφή στα 7,26 ppm ($CDCl_3$) και ευρείες κορυφές στα 7,1-7,5 ppm (αρωματικά Η).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6
ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΣΕ ΦΟΡΕΑ ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΗ

Το σύμπλοκο του Pd(II) [Pd{$(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3PPh_2$}-*P,P'*}$I_2$] που παρασκευάστηκε ακινητοποιήθηκε σε φορέα μοντμοριλλονίτη (είδος πηλού). Η ακινητοποίηση στο στερεό φορέα επιτυγχάνεται μέσω των ομάδων CH_3O- που είναι ενωμένες με το άτομο του πυριτίου του υποκαταστάτη. Οι ομάδες αυτές αντιδρούν με τα υδροξύλια της επιφάνειας του φορέα οπότε σχηματίζονται δεσμοί Si-O-Si μεταξύ της επιφάνειας του φορέα και του άκρου του υποκαταστάτη. Από την αντίδραση αυτή απελευθερώνεται CH_3OH. Η διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε είναι η εξής:

- Ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό η ποσότητα του συμπλόκου (30 ή 45 mg συμπλόκου).
- Ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό η ποσότητα του φορέα που θα χρησιμοποιηθεί για την ακινητοποίηση του συμπλόκου (500 mg φορέα).
- Τα στερεά μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη και προστίθενται 50 mL CH_2Cl_2 (διαλύτης).
- Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h ή μέχρις ότου το υπερκείμενο υγρό καταστεί άχρωμο.
- Ο στερεός φορέας που φέρει πλέον το ακινητοποιημένο σύμπλοκο παραλαμβάνεται με φυγοκέντρηση.
- Το τελικό στερεό που παραλαμβάνεται ξηραίνεται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΥΖΕΥΞΗΣ ΤΥΠΟΥ SUZUKI

Τα σύμπλοκα του Pd(II), τόσο το ελεύθερο σύμπλοκο όσο και το ακινητοποιημένο, δεν παρουσίασαν κάποια καταλυτική δράση σε αντιδράσεις υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης του στυρενίου. Χαρακτηρίζονται ως ανενεργά για τις καταλυτικές αντιδράσεις αυτού του τύπου

Στα πειράματα καταλυτικής σύζευξης τύπου Suzuki μελετήθηκε η καταλυτική δράση τόσο του ελεύθερου συμπλόκου [Pd{$(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$}$PPh_2$}-*P,P'*}$I_2$] όσο και του ακινητοποιημένου.

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό αδρανείς συνθήκες (ατμόσφαιρα αργού, γραμμή κενού). Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι DMF (διμεθυλοφορμαμίδιο). Η βάση που χρησιμοποιήθηκε είναι K_2CO_3. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι βρωμο-βενζόλιο, χλωρο-βενζόλιο, p-νιτρο-βρωμο-βενζόλιο και p-βρωμο-ανισόλη, τα οποία με το φαινυλοβορονικό οξύ δίνουν ως προϊόν τα αντίστοιχα διφαινύλια. Η αναλογία προ-καταλύτη ως προς το υπόστρωμα είναι 1:1000, η διάρκεια της αντίδραση είναι 24 h, ενώ οι θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα είναι 25 και 100 ^oC.

Μετά τη λήξη του πειράματος στο διάλυμα προστίθεται ποσότητα ύδατος και CH_2Cl_2. Το μίγμα που προκύπτει μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και συλλέγεται η οργανική φάση. Η εκχύλιση επαναλαμβάνεται με προσθήκη ποσότητας CH_2Cl_2 άλλες 2 φορές. Το σύνολο των οργανικών φάσεων που έχει συλλεχθεί ξηραίνεται με προσθήκη ποσότητας Na_2SO_4 και στη συνέχεια διηθείται από ηθμό Celite. Από το τελικό διήθημα που προκύπτει λαμβάνεται δείγμα το οποίο αναλύεται με αέρια χρωματογραφία (GC, GC-MS).

7.1 Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πρώτα πειράματα είναι βρωμο- και χωρο-βενζόλιο. Λόγω των πολύ μικρών και μηδενικών αποδόσεων που παρατηρήθηκαν στους 25 ^oC, πραγματοποιήθηκαν τα ίδια πειράματα σε

υψηλότερη θερμοκρασία, γεγονός που οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα που φέρουν ομάδες σε *para* θέση του αρωματικού δακτυλίου ως προς το άτομο βρωμίου, για δύο κυρίως λόγους:

α). Με τον τρόπο αυτό έχουμε υποστρώματα περισσότερο ή λιγότερο δραστικά από το βρωμο-βενζόλιο.

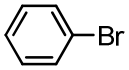
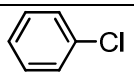
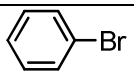
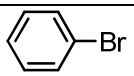
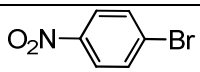
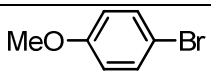
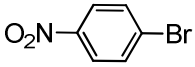
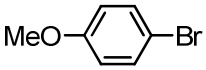
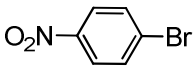
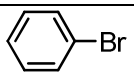
β). Με τον τρόπο αυτό έχουμε τη δυνατότητα να ελέγξουμε το ποσοστό σχηματισμού του προϊόντος της ομο-σύζευξης (homo-coupling) του φαινυλο-βορονικού οξέος, καθώς θα παρατηρηθεί ο σχηματισμός δύο διαφορετικών προϊόντων.

Στα πειράματα όπου παρατηρήθηκε μικρή απόδοση προστέθηκε ποσότητα τριφαινυλοφωσφίνης (PPh_3), η οποία δρα ως συν-καταλύτης και, όπως παρατηρήθηκε σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, αυξάνει την απόδοση την αντίδρασης.

Επίσης, αξίζει να σημειωθεί η σημαντική αύξηση της απόδοσης για το ίδιο υπόστρωμα με τη χρήση του ακινητοποιημένου συμπλόκου. Τα αποτελέσματα για το ακινητοποιημένο σύμπλοκο για υπόστρωμα βρωμο-βενζόλιο στους 25°C είναι 10 φορές μεγαλύτερα σε σχέση με το ελεύθερο σύμπλοκο και 8% μικρότερα από αυτά που παρατηρούνται για το ελεύθερο σύμπλοκο στους 100 ^{o}C.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 που ακολουθεί.

Πίνακας 1. Πειραματικά αποτελέσματα αντιδράσεων καταλυτικής σύζευξης τύπου Suzuki.

Αριθμός πειράματος	Pre-catalyst	Υπόστρωμα	Θερμοκρασία (^oC)	Χρόνος Αντίδρασης (h)	Απόδοση (%)
IS 11	$[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}I_2]$		25	24	5
IS 12	$[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}I_2]$		100	24	0
IS 18	$[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}I_2]$		100	24	58
IS 19	$[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}I_2]$		25,PPh_3	24	20
IS 25	$[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}I_2]$		25	24	67
IS 27	$[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}I_2]$		25,PPh_3	24	10
IS 28	$[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}I_2]$		100	24	100
IS 29	$[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}I_2]$		100,PPh_3	24	54
IS 31	$[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}I_2]$ ακινητοποιημένο		25	24	75
IS 32	$[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}I_2]$ ακινητοποιημένο		25	24	50

.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8
ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Κρυσταλλογραφία ονομάζεται γενικά η μελέτη του κρυσταλλικού πλέγματος, δηλαδή της γεωμετρικής δόμησης των κρυστάλλων. Με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφίας είναι δυνατή η αποκάλυψη της γεωμετρικής δομής μιας ένωσης δηλαδή της θέσης των ατόμων που συγκροτούν τον κρύσταλλό της. Η τεχνική περιγράφτηκε αναλυτικά στη σελ.60

8.1. Απομόνωση και Ανάλυση Κρυστάλλων του συμπλόκου [Pd{$Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$-*P,P'*}$I_2$]

Σε πυκνό διάλυμα του συμπλόκου σε διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) έγινε αργή προσθήκη n-εξανίου, έτσι ώστε να αποφευχθεί πιθανή βίαιη ανάμιξη των στοιβάδων των δύο διαλυτών. Ο λόγος των όγκων των διαλυτών ήταν CH_2Cl_2/n-C_6H_{14}=1/3. Ο δοκιμαστικός σωλήνας πωματίστηκε αεροστεγώς ώστε να απομονωθεί από το περιβάλλον και αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από λίγες ημέρες παρατηρήθηκε σχηματισμός βελονοειδών κρυστάλλων πορτοκαλί χρώματος.

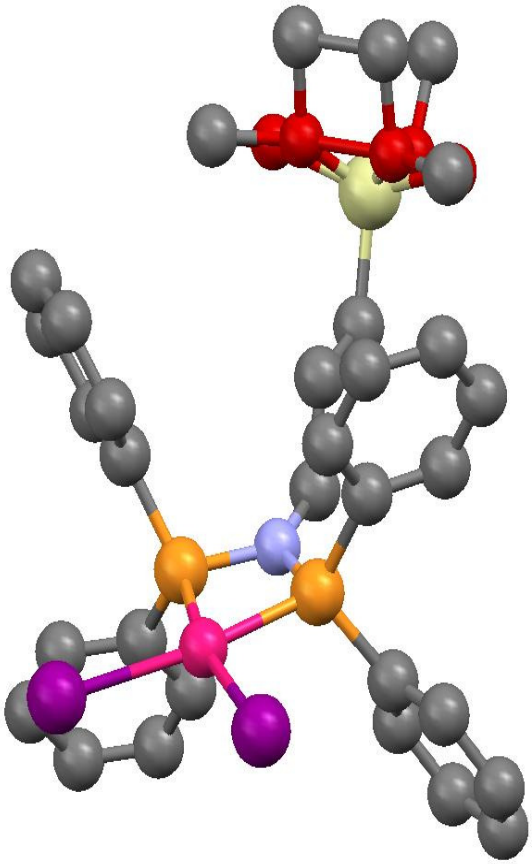
Οι πληροφορίες από την ανάλυση του κρυστάλλου ελήφθησαν με τη βοήθεια ακτίνων - Χ με πηγή MoK\a και μήκους κύματος λ = 0,71073 Å, με μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας από γραφίτη. Η θερμοκρασία στην οποία επιλύθηκε η δομή του κρυστάλλου ήταν 293 K. Στο Σχήμα 45 παρουσιάζεται η δομή που προέκυψε, ενώ στους Πίνακες 2 και 3 παρατίθενται οι κυριότερες παράμετροι ανάλυσης και τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά της ένωσης.

Πίνακας 2. Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης για το σύμπλοκο [Pd{$Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$-*P,P'*}$I_2$]

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
Μοριακός Τύπος	$C_{30}H_{35}I_2NO_3P_2PdSi$	**Μοριακό Βάρος**	907,82
Σύστημα Κρυστάλλωσης	ορθορομβικό	**V (Å^3)**	3318,36 (11)
Ομάδα χώρου	P m c n	**Z**	4
a (Å)	17,6747 (3)	**T (K)**	160 (2)
b (Å)	86787 (2)	**Παρατηρούμενες ανακλάσεις**	21790
c (Å)	21,6330 (4)	**Παράγοντας R**	0,0439
α (°)	90,00	**Παράγοντας wR**	0,1126
β (°)	90,00		
γ (°)	90,00		

Πίνακας 3. Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου [Pd{$Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$-*P,P'*}$I_2$] .Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιλαμβάνουν άτομα υδρογόνου και άτομα άνθρακα δεν αναφέρονται.

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		**ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ (°)**	
Pd-I	2,5553(4)	**I-Pd-P**	96,84
Pd-P	2,171(1)	**I-Pd-P**	167,84
Pd-P	2,171(1)	**I-Pd-I**	95,31
Pd-I	2,5553(4)	**P-Pd-P**	71,01
P-C1	1,789(4)	**P-Pd-I**	167,84
P-C7	1,773(5)	**P-Pd-I**	96,84
P-N	1,646(3)	**Pd-P-C1**	117,51
		Pd-P-C7	118,3
		Pd-P-N	94,4
		C1-P-C7	106,8
		C1-P-N	110,3
		C7-P-N	108,6



Σχήμα 45. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [Pd{$Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$-*P,P'*}$I_2$]
(Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί)

Στην εν λόγω δομή παρατηρείται μία δομική αταξία στα άτομα του οξυγόνου (ομάδες CH_3O) που είναι ενωμένα με το άτομο του πυριτίου.Το επίπεδο που σχηματίζουν τα δύο άτομα φωσφόρου του υποκαταστάτη με το άτομο του παλλαδίου και το αντίστοιχο επίπεδο που σχηματίζουν τα δύο άτομα του ιωδίου με το άτομο του παλλαδίου σχηματίζουν δίεδρη γωνία 0,68°. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία των ατόμων γύρω από το μεταλλικό κέντρο.

8.2. Απομόνωση και Ανάλυση Κρυστάλλων του συμπλόκου $[Ni\{Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\text{-}P,P'\}I_2]$

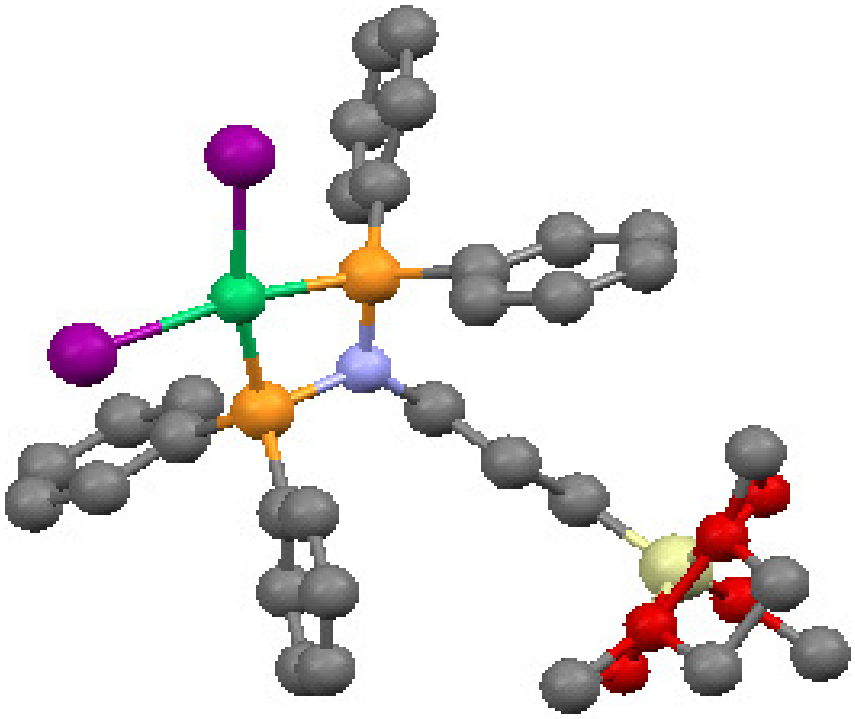
Οι πληροφορίες από την ανάλυση του κρυστάλλου ελήφθησαν με τη βοήθεια ακτίνων - X με πηγή CuK\a και μήκους κύματος λ = 1.54178 Å, με μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας από γραφίτη. Η θερμοκρασία στην οποία επιλύθηκε η δομή του κρυστάλλου ήταν 160 K. Στο Σχήμα 46 παρουσιάζεται η δομή που προέκυψε, ενώ στους Πίνακες 4 και 5 παρατίθενται οι κυριότερες παράμετροι ανάλυσης και τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά της ένωσης.

Πίνακας 4. Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης για το σύμπλοκο $[Ni\{Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\text{-}P,P'\}I_2]$

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
Μοριακός Τύπος	$C_{15}\ H_{14.5}\ I\ N_{0.5}\ Ni_{0.5}\ O_{1.5}\ P\ Si_{0.5}$	**Μοριακό Βάρος**	427.04
Σύστημα Κρυστάλλωσης	ορθορομβικό	**V (Å^3)**	3459.62(5)
Ομάδα χώρου	P m c n	**Z**	8
a (Å)	18.06180(10)	**T (K)**	160 (2)
b (Å)	8.79830(10)	**Παρατηρούμενες ανακλάσεις**	18390
c (Å)	21.77050(10)	**Παράγοντας R**	0,0398
α (°)	90,00	**Παράγοντας wR**	0,1016
β (°)	90,00		
γ (°)	90,00		

Πίνακας 5. Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[Ni\{Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\text{-}P,P'\}I_2]$ (Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιλαμβάνουν άτομα υδρογόνου και άτομα άνθρακα δεν αναφέρονται)

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		**ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ (°)**	
Ni-I	2,5014(6)	**I- Ni –P**	94,38(4)
Ni -P	2,138(1)	**I- Ni –P**	167,97 (5)
Ni -P	2,138(1)	**I- Ni –I**	97,65 (3)
Ni-I	2,5014(6)	**P-Ni-P**	73,59 (4)
P-C1	1,805(4)	**P- Ni –I**	167,97 (5)
P-C7	1,808(4)	**P- Ni –I**	94,38 (4)
P-N	1,690(3)	**Ni -P-C1**	118,6 (1)
		Ni -P-C7	119,8 (1)
		Ni -P –N	93,8 (2)
		C1-P-C7	104,7 (2)
		C1-P-N	110,8 (2)
		C7-P-N	108,4 (2)
		P-C1-C2	119,3 (3)
		P-C1-C6	121,8 (3)



Σχήμα 46. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [Ni{$Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$-*P,P'*}$I_2$]
(Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί)

.

Παρατηρείται μία δομική αταξία στα άτομα του οξυγόνου (ομάδες CH_3O) που είναι ενωμένα με το άτομο του πυριτίου.

Το επίπεδο που σχηματίζουν τα δύο άτομα φωσφόρου του υποκαταστάτη με το άτομο του Νικελίου με το αντίστοιχο επίπεδο σχηματίζουν γωνία 0,32°. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την σχεδόν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία των ατόμων γύρω από το μεταλλικό κέντρο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν ιωδο-σύμπλοκα του Pd(II) και του Ni(II) από τα αντίστοιχα χλωρο-σύμπλοκα των μετάλλων. Τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^{1}H, ^{31}P-NMR), ενώ σε δύο περιπτώσεις επιτεύχθηκε η ανάλυση της κρυσταλλικής δομής των συμπλόκων με σκέδαση ακτίνων X.

Η ακινητοποίηση των συμπλόκων που φέρουν τον υποκαταστάτη $(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (σύμπλοκο Pd), έγινε σε ανόργανο φορέα (πηλός, μοντμοριλλονίτης), ενώ μελετήθηκε η πιθανή καταλυτική δράση του ακινητοποιημένου συμπλόκου όπως και του ελεύθερου συμπλόκου $[Pd\{Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$-*PP'*$\}I_2]$ σε αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης (αντιδράσεις τύπου Suzuki) καθώς και σε αντιδράσεις υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης. Στην αντίδραση υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης τόσο το ακινητοποιημένο όσο και το ελεύθερο σύμπλοκο δεν παρουσίασαν κάποια καταλυτική δράση και χαρακτηρίζονται ως ανενεργά για τις αντιδράσεις του τύπου αυτού.

Στις αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης τύπου Suzuki τόσο το ελεύθερο όσο και το ακινητοποιημένο σύμπλοκο παρουσίασαν καταλυτική δράση. Τα μικρά ποσοστά που παρατηρήθηκαν στις αποδόσεις κατατάσσουν το σύμπλοκο ως χαμηλής δραστικότητας. Αξίζει να σημειωθεί η αύξηση του ποσοστού μετατροπής με τη χρήση του ακινητοποιημένου συμπλόκου για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες καθώς και η εμφάνιση καταλυτικής δράσης στους 25 ^{o}C (θερμοκρασία περιβάλλοντος).

Το σύμπλοκο του Ni(II) δεν παρουσίασε κάποια καταλυτική δράση σε αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης τύπου Suzuki,ωστόσο στο Πανεπιστήμιο Bristol μελετώνται σε αντιδράσεις πολυμερισμού.

Επίσης τα σύμπλοκα του Pd(II), τόσο το ελεύθερο σύμπλοκο όσο και το ακινητοποιημένο, δεν παρουσίασαν κάποια καταλυτική δράση σε αντιδράσεις υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης του στυρενίου. Χαρακτηρίζονται ως ανενεργά για τις καταλυτικές αντιδράσεις αυτού του τύπου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10
ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Μελέτη της καταλυτικής δράσης του ακινητοποιημένου συμπλόκου σε επαναλαμβανόμενα καταλυτικά πειράματα (ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση του ακινητοποιημένου συμπλόκου σε καταλυτικές αντιδράσεις)

Σύνθεση μονο-οξειδωμένων παραγώγων του υποκαταστάτη $(Ph_2P{=}E)N(Ph_2P)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, E=O, S, Se, και των αντίστοιχων συμπλόκων του Ni(II) και Pd(II).

Τροποποίηση της επιφάνειας του φορέα και μελέτη της καταλυτικής δραστικότητας σε αντιδράσεις σύζευξης

Μελέτη πιθανής καταλυτικής δράσης σε αντιδράσεις καταλυτικής σύζευξης όπου χρησιμοποιούνται σύμπλοκα του Pd.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. P. Sebatier, Die Katalyse in der Organischen Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leibzig, 1927,199-203.

2. V.V. Grushin, H. Alper, in: S. Murai (Ed.), Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis, Springer-Verlag, Be-rlin, 1999, 3, p. 193;

(b) V.V. Grushin, H. Alper, Transformations of Chloroarenes, Catalyzed by Transition-Metal Complexes,Chem. Rev. 94 (1994) 1047.

3. A. Biffis, M. Zecca, M. Basato, Palladium metal catalysts in Heck C---C coupling reactions,J. Mol. Catal. A: Chem. 173 (2001) 249.

4. Y. Uozumi, H. Danjo, T. Hayashi, Palladium-catalyzed asymmetric allylic substitution in aqueous media using amphiphilic resin-supported MOP ligands ,Tetrahedron Lett. 39 (1998) 8303.

5. (a) R.K. Ramchandani, M.P. Vinod, R.D.Wakharkar, V.R. Choudhary, A. Sudalai, Pd–Cu–Exchanged montmorillonite K10 clay: an efficient and reusable heterogeneous catalyst for vinylation of aryl halides, Chem. Commun. (1997) 2071

6. M. Seki, Recent advances in Pd/C-catalyzed coupling reactions,Synthesis (2006),18, 2975

7. J. Tsuji, Palladium Reagents and Catalysts- Innovations in Organic Synthesis

,John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 1996,p. 450.

8. R.F. Heck, Acylation, methylation, and carboxyalkylation of olefins by Group VIII metal derivatives J. Am. Chem. Soc., 1968, 90 (20), pp 5518–5526

9. J. Tsuji, Organic syntheses by means of noble metal compounds—XL : Palladium-catalysed carbonylation of allylic ethers Acc. Chem. Res. 1969,2,151.

10. T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium Bull. Chem. Soc. Jpn 1971, 44, 581

11. R.F. Heck, J.P. Nolley, Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides ,J. Org. Chem. 1972, 37, 2320.

12. H.A. Dieck, R.F. Heck, Palladium catalyzed synthesis of aryl, heterocyclic and vinylic acetylene derivatives ,J. Organomet. Chem. 1975, 93, 259.

13. C.Y.Hong, N.Kado, L.E. Overman, Asymmetric Synthesis of Either Enantiomer of Opium Alkaloids and Morphinans. Total Synthesis of (–)- and (+)-Dihydrocodeinone and (–)- and (+)-Morphine ,J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 11028.

14. Karen V.L. Crıpy, Tsuneo Imamoto, New Aspects in Phosphorus Chemistry III, 2003, 4-8

15. Γ. Ν. Καζαντζή, Σύνθεση υδρόξυ-π-κινονικών παραγώγων. Αλλυλίωση & αρυλίωση υδρόξυ-π-κινονών μέσω αντιδράσεων τύπου Tsuji-Trost & Suzuki, Αριστοτέλειο Παν/μιο Θεσσαλονίκης, τμ. Χημείας, εργ. Οργανικής χημείας, 2007.

16. F. Babudri, G. M Farinola, F. Naso, D .Panessa, A Novel Regio- and Stereoselective Formal Cross-Coupling Reaction of Unsaturated Silanes with Arenediazonium Tetrafluoroborates, J. Org. Chem. 2000, 65, 1554–1557.

17. G .M. Farinola, V. Fiandanese, L. Mazzone, F.Naso, A novel andefficientroute to (E)-alk-1-enyl boronic acid derivatives from (E)-1-(trimethylsilyl)alk-1-enes and a formal Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction starting with vinylsilanes ,. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 2523–2524

18. Suzuki, Haloboration of 1-Alkynes and Its Synthetic ApplicationA. Rev. Heteroatom Chem. 1997, 17, 271–314.

19. T Ohmura, Y. Yamamoto, N Miyaura, Rhodium- or Iridium-Catalyzed *trans*-Hydroboration of Terminal Alkynes, Giving (*Z*)-1-Alkenylboron Compounds J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 4990–4991.

20. M.Murata, K. Kawakita, T. Asana, S. Watanabe, Y Masuda, Rhodium- and Ruthenium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation of Vinylarenes with Pinacolborane: Stereoselective Synthesis of Vinylboronates Bull. Chem. Soc. Jpn. 2002, 75, 825–829.

21. T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura., Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters , J. Org. Chem. 1995, 60, 7508–7510.

22. M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda ,Palladium-Catalyzed Borylation of Aryl Halides or Triflates with Dialkoxyborane: A Novel and Facile Synthetic Route to Arylboronates,J. Org. Chem. 2000, 65, 164–168.

23. T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F.Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, Platinum(0)-catalyzed Diboration of Alkynes with Tetrakis(alkoxo)diborons: An Efficient and Convenient Approach to *cis*-Bis(boryl) AlkenesOrganometallics 1996, 15, 713–720.

24. I.Beletskaya, P. Cheprakov, A. V, In Handbook of Organopalladium

Chemistry; Negishi, E.-I., Ed., Wiley Interscience: New York, 2002; Vol. 2 pp 2957–3006.

25. D. Zim,. A. Monteiro, L. Dupont, $PdCl_2(SEt_2)_2$ and $Pd(OAC)_2$: simple and

efficient catalyst precursors for the Suzuki cross-coupling reaction,J.

Tetrahedron Lett. 2000, 41, 8199–8202.

26. Leadbeater, N. E.; Resouly, S. M., Suzuki aryl couplings mediated by

phosphine-free nickel complexes ,Tetrahedron 1999, 55, 11889–11894.

27 . Zim, D.; Monteiro, A. L.,Suzuki cross-coupling of aryl halides with

arylboronic acids catalyzed by phosphine-free NiCl2.6H2O ,Tetrahedron Lett

2002, 43, 4009–4011

28. G. J. K. Acres, G. C. Bond, B. J. Cooper, J. A. Dawson, The use of supported solutions of rhodium trichloride for homogeneous catalysis J. Catal. 1966,6, 139.

29. Ioannis D.Kostas, Recent Advances on P,N-C-Containing Ligands for Transition-Metal Homogeneous Catalysis, Current Organic Synthesis 2008,5,227-249.

30. “Εφαρμοσμένη Ομοιογενής Χημική Κατάλυση” στη “Σύγχρονη Οργανική Χημεία και Εφαρμογές” Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών,Ινστιτούτο Οργανικής και Φαρμακευτικής Χημείας,Αθήνα 1998, σελ 27-48

31. R. H. Grubbs, Alkene and Alkyne Metathesis Reactions , Comprehensive organometallic chemistry, 1982 ,54, 499.

32. L. H. Pignolet, Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes,

Plenum, New York, 1983, XVI, 489 pp

33. A. A. Montagna, J. C. Floyd, Hydrocarbon Proc. ,1994, 57; W. Kaminsky, F. Renner, Macromol. Chem., Rapid Commun., 1993, 14, 239

34. B. C. Gates, Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis

Chem. Rev. 1995, 95, 511.

1.1.1 35. M. Capka, Catalysts and biocatalysts anchored to inorganic supports

Collect. Czech, Chem. Commun. 1990, 55, 2803.

36. D. D. Whitehurst, catalysis by heterogenized transition-metal complexes, CHEMTECH 1980, 44.

37. D. C. Bailey, S. H. Langer, immobilized transition-metal carbonyls and related catalysts, Chem. Rev. 1981, 81, 109

38. S. L. Scott, J. M. Bassett, Stoichiometric and catalytic reactivity of organometallic fragments supported on inorganic oxides ,J. Mol. Catal. 1994, 86, 5.

39. F. Ciardelli, A. Altomare, G. Conti, Synthesis and structure of metal complexes with organic polymers or inorganic supports Macromol. Symp. 1994, 80, 29.

40. J. P. Candlin, H. Thomas, Supported Organometallic Catalysts, ACS Advances in Chemistry, 1974, 15, 212.

41. J. Hjortkjaer, M. S. Scurrell, P. Simonsen, Heterogeneous hydroformylation catalysts produced by direct interaction between rhodium complexes and the support ,J. Mol. Catal, 1980, 10, 127.

42. B. Meunier ,in Catalysis by Metal Complexes (Eds.: F. Montanan, L. Casella), Kluwer Academic, Dordrecht, 1994, 17, 1.

43. H. Niebergall, synthese von organophosphorsubstituiertem silanen und polysiloxanen,Makromol. Chem. 1962, 52, 218.

44. U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, 3-Chloropropyltrialkoxysilanes—Key Intermediates for the Commercial Production of Organofunctionalized Silanes and Polysiloxanes Angew. Chem., Znt. Ed. Engl., 1986, 25, 236.

45. L. J. Boucher, A. A. Oswald, L. L. Murrell, Prepr: Div. Petrol. Chem., Am. Chem. Soc.,1974, 19, 162; L. L. Murrell, in Advanced Materials in Catalysis (Eds.: J. L. Burton, R. L. Garten), Academic Press, New York, 1977,5,166.

46. E. J. Corey, A. J. Venkateswarlu, Protection of hydroxyl groups as tert-butyldimethylsilyl derivatives, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 6190.

47. F. R. Hartley, P. N. Vezey, Supported Transition Metal Complexes as Catalysts, in Adv. Organomet. Chem. ,1977, 15, 189

48. F. R. Hartley, Supported Metal Complexes, Reidel, Dordrecht, 1985; Y. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, V. A. Zakharov (Eds.), Catalysis by Supported Complexes, Elsevier, Amsterdam, 1981.

49. A. A. Oswald, L. L. Murrell, L. J. Boucher, olefin hydroformylation catalysis with rhodium and cobalt phosphine complexes covalently anchored to silica,Prepr:, Div. Petrol. Chem., Am. Chem. Soc.1974, 19, 155.

50. Z. M. Michalska, D. E. Webster, supported homogeneous catalysts, Platinum Met. Rev. 1974, 18, 65 ; Chem. Technol. 1975, 117

51. R. H. Grubbs, L. C. Kroll, Polymer-supported metallocenes and their applications to the catalysis of olefin isomerization,J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 3062

52. Z. M. Michalska. Catalytic activity of supported rhodium(I) and platinum(0) complexes in hydrosilylation ,J. Mol. Catal. 1977/78, 3, 125.

53. J.Hetflejs, Supported Asymmetric Hydrogenation Catalysts, in Catalytic Hydrogenation, (Ed.: L. Cerveny), Elsevier, 1986, 27,497.

54. U. Nagel, E. Kinzel, The first stereospecific catalytic hydrogenation with a polymer supported optically active rhodium complex , J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 1098

55. Ruppa P. Kamalesh Babu, Setharampattu S. Krishnamurthy, Munirathinam Nethaji, Short-bite chiral diphosphazanes derived from (S)-α-methyl benzyl amine and their Pd, Pt and Rh metal complexes ,Tetraedron Asymmetry, 1995, 6, 427-438.

56. Jack W. Faller, Julio Lloret-Fillol , Jonathan Parr, Complexes of elements of groups 9 and 10 with new chiral chelating bisphosphine monosulfide and monoselenide ligands ,New J. Chem, 2002, 26, 883-888.

57. Thengarai S. Venkatakrishna, Setharampattu S. Krishnamurthy, Munirathinam Nethaji, Chalcogen-capped ruthenium carbonyl clusters derived from diphosphazane mono- and dichalcogenides of the type $X_2P(E)N(R)PX_2$ and $X_2P(E)N(R)P(E)X_2$ (E = S or Se) , Journal of Organometallic Chemistry, 690, 4001-4017.

58. P. Braunstein, H.-P. Kormann, W. Meyer-Zaika, R. Pugin, G. Schmid, Strategies for the anchoring of metal complexes, clusters, and colloids inside nanoporous alumina membranes, Chem. Eur. J., 2000, 6, 24

59. Armarego, W.L.F.; Chai, C., Purification Of Laboratory Chemicals. 5th ed. Butterwoth – Heinmann, Oxford, 2005.