



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ »

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της καταλυτικής
δραστικότητας συμπλόκων Ni(II) και Pd(II) με υποκαταστάτες
τύπου P-N-P**

ΚΑΚΡΙΔΗ ΚΑΛΛΙΟΠΗ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΟΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2016

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας συμπλόκων Ni(II) και Pd(II) με υποκαταστάτες τύπου P-N-P

ΚΑΚΡΙΔΗ ΚΑΛΛΙΟΠΗ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΟΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

A.M.:141602

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Αναπληρωτής Καθηγητής κ. Παναγιώτης Κυρίτσης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αναπληρωτής Καθηγητής κ. Παναγιώτης Κυρίτσης

Αναπληρωτής Καθηγητής κ. Σπύρος Κοΐνης

Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Πατρίνα Παρασκευοπούλου

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

14/10/2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία σκοπός ήταν να μελετηθεί η σύνθεση δισχιδών υποκαταστατών του τύπου φωσφόρου-αζώτου-φωσφόρου (P-N-P) και να γίνει η παρασκευή των αντίστοιχων συμπλόκων Ni(II) και Pd(II). Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων και των υποκαταστατών πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), ενώ επιτεύχθηκε και η ανάλυση της κρυσταλλικής τους δομής με πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ.

Η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων μελετήθηκε κυρίως σε αντιδράσεις σχηματισμού δεσμών C-C. Το σύμπλοκο του Ni(II) μελετήθηκε ως προς την καταλυτική του δράση σε αντιδράσεις Kumada. Για το σύμπλοκο του Pd(II) έγινε μελέτη ως προς την καταλυτική τους δραστηριότητα σε αντιδράσεις σύζευξης Stille.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Σύνθεση συμπλόκων και καταλυτική δράση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: αμινοδιφωσφινικοί υποκαταστάτες, σύμπλοκα Pd(II) και Ni(II), καταλυτικές αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης, ομογενής κατάλυση

Abstract

In this work, the synthesis of bidentate ligands of the phosphorus-nitrogen-phosphorus type (P-N-P), along with the preparation of the corresponding complexes of Ni(II) and Pd(II) is described. The ligands and the complexes were characterized using nuclear magnetic resonance spectroscopies (NMR), while the molecular structure in the crystal was analyzed by X-ray crystallography studies.

The catalytic activity of the complexes was mainly studied in C–C bond formation reactions. The Ni(II) and Pd(II) complexes were studied with respect to their catalytic activity in Kumada and Stille reactions, respectively.

SUBJECT AREA: Synthesis on metal complexes and catalytic activity

KEYWORDS: Aminobiphosphine ligands, Ni(II) and Pd(II) complexes, catalytic cross-coupling reactions, homogenous catalysis

**Αφιερωμένο στην οικογένειά μου για την ιδιαίτερη στήριξη τους και σε
αυτούς που πίστεψαν σε εμένα!!**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την ολοκλήρωση αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παναγιώτη Κυρίτση για την ανάθεση του θέματος, την φιλική του διάθεση και την στήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Επιπλέον, πολλά ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτωρ Πολύδωρο Ιωάννου που με βοήθησε στην εξοικείωση με τις νέες τεχνικές τις οποίες χρησιμοποίησα.

Θερμές ευχαριστίες στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος» για τον προσδιορισμό της δομής των συμπλόκων ενώσεων με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

Ευχαριστώ ιδιαίτερος το Charles University της Πράγας και τον Dr. Jiri Jednik, για την συνεργασία τους στα καταλυτικά πειράματα τύπου Kumada.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης την Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Βικτωρία Μαγκριώτη για την πολύτιμη βοήθειά της στο Μάθημα της Οργανικής Χημείας.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή.....	19
2. Εισαγωγή στην κατάλυση	20
2.1. Κατάλυση.....	20
2.1.1. Ιστορία της κατάλυσης.....	20
2.1.2. Καταλύτης	21
2.1.3. Θεωρίες Κατάλυσης	22
2.1.3.1. Θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων	23
2.1.3.2. Θεωρία προσροφήσεως.....	23
2.1.4. Μηχανισμός της κατάλυσης.....	24
2.2. Καταλυτική Δραστικότητα	25
2.3. Είδη κατάλυσης	27
2.3.1. Ομογενής κατάλυση	27
2.3.2. Ετερογενής κατάλυση.....	31
2.3.3. Ενζυματική κατάλυση	32
2.4. Σύγκριση της ομογενούς με την ετερογενή κατάλυση.....	33
2.5. Είδη κατάλυσης κατά Schwartz	35
3. Αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης.....	36
3.1. Εισαγωγή.....	36
3.2. Είδη των αντιδράσεων.....	36
3.3. Μηχανισμός των αντιδράσεων	37
3.3.1. Η αντίδραση Suzuki-Miyaura.....	38
3.3.2. Η αντίδραση Negishi	41
4. Η αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Kumada.....	42
4.1. Γενικά	42
4.2. Αντιδραστήρια Grignard και συνθήκες αντίδρασης.....	43
4.3. Καταλύτες	44

4.3.1.	Τα χημικά στοιχεία παλλάδιο και νικέλιο	44
4.3.2.	Το παλλάδιο και το νικέλιο ως καταλύτες στην αντίδραση Kumada 45	
4.3.3.	Εκλεκτικότητα	46
4.3.4.	Εφαρμογές	49
4.3.5.	Υποστρώματα	49
5.	Η αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Stille	50
5.1.	Γενικά	50
5.2.	Ιστορική αναδρομή της αντίδρασης Stille	51
5.3.	Μηχανισμός της αντίδρασης.....	52
5.4.	Χαρακτηριστικά της αντίδρασης	54
5.5.	Καταλύτες και υποκαταστάτες	54
5.6.	Απενεργοποίηση του καταλύτη Pd	54
5.7.	Αντίδραση Stille και νερό	55
5.8.	Εφαρμογές της αντίδρασης Stille στην οργανική σύνθεση	56
5.8.1.	Σύνθεση Manzamine A.....	56
5.8.2.	Σύνθεση Ραπαμυκίνης	56
5.8.3.	Σύνθεση Aspidospermine.....	57
6.	Υποκαταστάτες στην κατάλυση	58
6.1.	Οργανοφωσφορικοί υποκαταστάτες.....	58
6.2.	Υποκαταστάτες φωσφόρου-αζώτου	60
6.3.	Ιμιδο-φωσφινικοί υποκαταστάτες.....	61
7.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	63
7.1.	Μέθοδοι καθαρισμού διαλυτών.....	63
7.2.	Αντιδραστήρια	64
7.3.	Όργανα και συσκευές	64
7.4.	Χαρακτηρισμός των συμπλόκων και των υποκαταστατών με φασματοσκοπικές μεθόδους.....	65

8. Σύνθεση συμπλόκων και υποκαταστατών	66
8.1. Σύνθεση υποκαταστατών	66
8.1.1. Σύνθεση του υποκαταστάτη $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$	66
8.1.2. Σύνθεση του υποκαταστατή $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})]$	68
8.1.3. Σύνθεση του υποκαταστατή $[\text{P}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2\text{N}\{\text{CH}(\text{CH}_3)\}]$	70
8.1.4. Σύνθεση του υποκαταστάτη $[\text{P}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}]$	70
8.2. Σύνθεση συμπλόκων Ni και Pd	71
8.2.1. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$	71
8.2.2. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}\text{Br}_2]$	73
9. Καταλυτικά πειράματα	76
9.1. Πειράματα με την μέθοδο Stille	76
9.2. Πειράματα με την μέθοδο Kumada	78
10. Κρυσταλλογραφική μελέτη συμπλόκων	82
10.1. Κρυσταλλογραφία δομής	82
10.2. Απομόνωση και ανάλυση κρυστάλλων του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$	82
10.3. Απομόνωση και ανάλυση κρυστάλλων του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}\text{Br}_2]$	85
10.4. Σύγκριση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\text{N}\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}\}\text{Cl}_2]$ και $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Cl}_2]$	88
10.5. Σύγκριση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}\text{Br}_2]$, $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Br}_2]$ και $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{\text{CH}(\text{Me})(\text{Ph})\}\text{Br}_2]$	92
11. Συζήτηση	96
12. Αποτελέσματα-Προοπτικές	97
13. Πίνακας Ορολογίας	98
14. Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια	99
15. Βιβλιογραφία	100

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Επίδραση του καταλύτη στην θερμοδυναμική αντίδραση.	22
Σχήμα 2: Ενέργειες ενεργοποίησης και θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων.	23
Σχήμα 3: Γενική μορφή καταλυτικού κύκλου.	24
Σχήμα 4: Γενική μορφή οξειδωτικής προσθήκης.	29
Σχήμα 5: Καταλυτικός κύκλος με αναγωγική απόσπαση.	30
Πίνακας 1: Σύγκριση ομογενούς με ετερογενή κατάλυση.	34
Σχήμα 6. Διαχωρισμός ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης σύμφωνα με τον Schwartz.	35
Σχήμα 7: Μηχανισμός των αντιδράσεων διασταυρωτής σύζευξης.	37
Σχήμα 8: Αντιδράσεις σύζευξης αρυλο- (1α) και βινυλο- αλογονιδίων (1β) με αρυλοβορονικό οξύ καταλυόμενες από ενώσεις του παλλαδίου.	38
Σχήμα 9: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Suzuki.	39
Σχήμα 10: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Negishi.	42
Σχήμα 11: Αντίδραση παρασκευής των αντιδραστήριων Grignard.	43
Σχήμα 12: Καταλυτικός κύκλος της αντίδρασης διασταυρούμενης σύζευξης Kumada.	45
Σχήμα 13: Αντίδραση σύζευξης διαρυλίων.	47
Σχήμα 14: Γεωμετρική διαμόρφωση σύζευξης.	47
Σχήμα 15: Σχηματισμός μίγματος προϊόντων κατά την αντίδραση σύζευξης.	48
Σχήμα 16: Ασύμμετροι υποκαταστάτες.	48
Σχήμα 17: Παραδείγματα υποκαταστατών σε αντιδράσεις Kumada.	50
Σχήμα 18: Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίστασης σύζευξης Stille.	53
Σχήμα 19: Υποκαταστάτης TPPTS.	55

Σχήμα 20: Αντίδραση σύζευξης Stille για την σύνθεση της ManzamineA.	56
Σχήμα 21: Αντίδραση της ολικής σύνθεσης Rapamycin	57
Σχήμα 22: Αντίδραση σύνθεσης της ένωσης Aspidospermine.....	57
Σχήμα 23: Οργανοφωσφονικοί υποκαταστάτες	60
Σχήμα 24: Παραδείγματα P-N-P υποκαταστατών	62
Σχήμα 25: Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$	66
Σχήμα 26: Φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$...	67
Σχήμα 27: Φάσμα ^{31}P -NMR του υποκαταστάτη $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$	68
Σχήμα 28: Αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη $[(\text{PPh})_2\text{N}^t\text{Bu}]$	68
Σχήμα 29: Φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^t\text{Bu}]$	69
Σχήμα 30: Φάσμα ^{31}P -NMR του υποκαταστάτη $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^t\text{Bu}]$	69
Σχήμα 31: Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη $[\text{P}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2\text{N}\{\text{CH}(\text{CH}_3)\}]$	70
Σχήμα 32: Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη $[\text{P}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}]$	70
Σχήμα 33: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^t\text{Bu}\}\text{Cl}_2]$	71
Σχήμα 34: Φάσμα ^1H -NMR του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^t\text{Bu}\}\text{Cl}_2]$	72
Σχήμα 35: Φάσμα ^{31}P -NMR του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^t\text{Bu}\}\text{Cl}_2]$	73
Σχήμα 36: Η αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου	73
Σχήμα 37: Φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}\text{Br}_2]$	74
Σχήμα 38: Στο φάσμα ^{31}P -NMR του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}\text{Br}_2]$	74
Σχήμα 39: Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}\text{Br}_2]$	75
Σχήμα 40: Η αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Stille.....	76

Σχήμα 41: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των αντιδρώντων της αντίδρασης διασταυρούμενης σύζευξης Stille	77
Σχήμα 42: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των προϊόντων της αντίδρασης διασταυρούμενης σύζευξης Stille	77
Σχήμα 43: Αντίδραση σύζευξης Kumada Y=I	78
Σχήμα 44:Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$.Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί	83
Σχήμα 45: Διάγραμμα δομικών χαρακτηριστικών του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$	85
Σχήμα 46:Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}\text{Br}_2]$	86
Σχήμα 47:Διάγραμμα δομικών χαρακτηριστικών του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}\text{Br}_2]$	88
Σχήμα 48: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$	88
Σχήμα 49: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\text{N}\{(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}\}\text{Cl}_2]$ 89	
Σχήμα 50: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Cl}_2]$	89
Σχήμα 51: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}\text{Br}_2]$	92
Σχήμα 52: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$	93
Σχήμα 53: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{\text{CH}(\text{Me})(\text{Ph})\}\text{Br}_2]$ 93	

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Σύγκριση ομογενούς με ετερογενή κατάλυση	34
Πίνακας 2: Αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων του καταλύτη NiPPX_2 , $\text{X} = \text{Cl}$	78
Πίνακας 3: . Αποτελέσματα καταλυτικών πειραμάτων των καταλυτών $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$) και $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ σε αντιδράσεις σύζευξης Kumada άρυλο-αλογονιδίων.	79
Πίνακας 4: Αποτελέσματα καταλυτικών πειραμάτων των καταλυτών $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$) και $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})\text{Cl}_2\}]$ σε αντιδράσεις σύζευξης Kumada άρυλο-αλογονιδίων.	80
Πίνακας 5: Αποτελέσματα καταλυτικών πειραμάτων των καταλυτών $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$) και $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Cl}_2]$ σε αντιδράσεις σύζευξης Kumada άρυλο-αλογονιδίων.	81
Πίνακας 6: Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$	83
Πίνακας 7: Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$	84
Πίνακας 8: Οι κυριότεροι κρυσταλλογραφικοί παράμετροι της δομής.....	86
Πίνακας 9: Βασικά δομικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου.....	87
Πίνακας 10: Ομάδες χώρου και συστήματα κρυστάλλωσης συμπλόκων του $\text{Ni}(\text{II})$ 90	
Πίνακας 11: Σύγκριση του μήκους των δεσμών των συμπλόκων $\text{Ni}(\text{II})$ (Å).....	90
Πίνακας 12: Σύγκριση των τιμών των γωνιών των συμπλόκων του $\text{Ni}(\text{II})$	91
Πίνακας 13: Ομάδες χώρου και συστήματα κρυστάλλωσης συμπλόκων του $\text{Pd}(\text{II})$. 94	
Πίνακας 14: Σύγκριση του μήκους των δεσμών των συμπλόκων (Å)	94
Πίνακας 15: Σύγκριση των τιμών των γωνιών των συμπλόκων του $\text{Pd}(\text{II})$	95

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Κατάλυση και εφαρμογές της» του Τμήματος Χημείας του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των υποκαταστατών και των συμπλόκων της εργασίας πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παναγιώτη Κυρίτση.

Ένα μέρος των καταλυτικών πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας.

Η κρυσταλλογραφική μελέτη Ακτίνων Χ έλαβε χώρα στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Τα καταλυτικά πειράματα τύπου στο Charles University της Πράγας.

1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια η ανάγκη της κοινωνίας να αναπτύξει νέες μεθόδους και τεχνικές για τη σύνθεση προηγμένων προϊόντων έχει δώσει νέα ώθηση στην ανάπτυξη του κλάδου της κατάλυσης. Η κατάλυση είναι ένας διεπιστημονικός κλάδος της χημείας και έχει ως αντικείμενο μελέτης τις μετατροπές κυρίως οργανικών ενώσεων αυξάνοντας την εκλεκτικότητα και την απόδοση των τελικών προϊόντων.

Η ομογενής κατάλυση με μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης είναι ένα νεότερο ενεργό πεδίο στην οργανική σύνθεση σε σχέση με την ετερογενή καταλυτική διαδικασία. Τις τελευταίες δεκαετίες, η ανάπτυξη των ομογενών καταλυτικών συστημάτων είναι ραγδαία και μπορούν εύκολα να μελετηθούν με τις μεθόδους NMR, UV, IR και πολλές ακόμα τεχνικές. Η ανάπτυξη αυτή έκανε πολλούς ερευνητές να ασχοληθούν με επιμέρους συστήματα και να ανακαλύψουν νέες τεχνικές με διαφορετικά μέταλλα και με μεγάλη ποικιλία υποστρωμάτων.

Μεγάλο ενδιαφέρον στο κομμάτι της κατάλυσης για την παρασκευή οργανικών ενώσεων παρουσιάζουν οι αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης για τον σχηματισμό ενός νέου δεσμού C-C. Η χρήση των μετάλλων ως καταλύτες οι οποίοι βρίσκουν εφαρμογή σε πολλά ενδιαφέροντα πεδία, σε συνδυασμό με οργανομεταλικές ενώσεις έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον και την ταχύτατη ανάπτυξη του κλάδου αυτού¹.

Η εξέλιξη όλων των τεχνικών των καταλυτικών συστημάτων έχει οδηγήσει όχι μόνο στην ανάπτυξη της οργανικής χημείας αλλά έχει βοηθήσει και στην ραγδαία εξέλιξη για τη σύνθεση νέων χημικών βιομηχανιών διεργασιών. Το φάσμα της κατάλυσης απλώνεται επίσης στον τομέα της ενέργειας, στην παραγωγή βιομηχανικών χημικών ουσιών μεγάλης κλίμακας και υψηλής προστιθέμενης αξίας, της βιοιατρικής ενώ αποτελεί και το θεμέλιο λίθο της πράσινης χημείας.

Η ετερογενοποίηση των ομογενών καταλυτικών συστημάτων στον τομέα της βιομηχανίας όχι μόνο αποδίδει υψηλή εκλεκτικότητα στα τελικά επιθυμητά προϊόντα αλλά επιτρέπει την αποφυγή σε μεγάλο ποσοστό παραπροϊόντων και μεγάλης ενεργειακής κατανάλωσης. Με τον τρόπο αυτό, δηλαδή την

εναπόθεση του ομογενούς καταλύτη πάνω σε ένα στερεό φορέα, έχει αποφευχθεί το σημαντικότερο μειονέκτημα των ομογενών καταλυτικών συστημάτων το οποίο είναι η ανάκτηση του καταλύτη μετά το πέρας του καταλυτικού κύκλου.

2. Εισαγωγή στην κατάλυση

2.1. Κατάλυση

2.1.1. Ιστορία της κατάλυσης

Η λέξη κατάλυση εισήχθη στην χημεία το 1835 από τον Σουηδό Χημικό Jons Jakoh Berzelius. Χρησιμοποίησε τον κοινό αυτό όρο για να περιγράψει μια σειρά αντιδράσεων όπου κάθε αντίδραση λαμβάνει μέρος παρουσία κάποιων ουσιών οι οποίες δεν γίνονται μέρος των προϊόντων. Η προσθήκη αυτών των ουσιών ήταν απαραίτητη για την επιτυχημένη διεξαγωγή της αντίδρασης. Ο Berzelius αναφέρει κάθε τέτοια ουσία ως "καταλυτική δύναμη".

Πολλά χρόνια αργότερα, ο Wilhelm Ostwald είχε μια πιο επιστημονική άποψη για την κατάλυση επισημαίνοντας τη σημασία της ταχύτητας της καταλυτικής αντίδρασης. Κατά τη διάρκεια του 1880 ξεκίνησε να μελετά διάφορες όξυ-καταλυτικές αντιδράσεις και αργότερα άρχισε να ενδιαφέρεται για τις καταλυτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε στερεή επιφάνεια. Αναγνώρισε ότι ο καταλύτης αυξάνει τον ρυθμό της χημικής της αντίδρασης χωρίς να μεταβάλλονται οι ενεργειακές σχέσεις μεταξύ των αντιδραστηρίων και των προϊόντων. Το 1909 ο Ostwald πήρε το Βραβείο Νόμπελ στη Χημεία για το μεγάλο έργο του σχετικά με την κατάλυση.

Το 1834 ο Άγγλος επιστήμονας Michael Faraday ξεκίνησε να μελετάει την επίδραση της πλατίνας σε συνδυασμό με τα αέρια υδρογόνο και οξυγόνο καθώς και την επιβράδυνση του ενδιαμέσου αυτού παρουσία άλλων αέριων. Η μελέτη αυτή του Faraday απέδειξε ότι για την καθοριστική πορεία της αντίδρασης μια λεία μεταλλική επιφάνεια είναι απαραίτητη, ενώ πάνω σε αυτή την λεία μεταλλική επιφάνεια τα αέρια δρούσαν ανταγωνιστικά προς τα αντιδρώντα αέρια με αποτέλεσμα να επιβραδύνεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Πάνω σε αυτή την άποψη και μελέτη εργαστήκαν αρκετοί

επιστήμονες και καθώς αποδείχθηκε αρκετά αργότερα ήταν το κλειδί για τη μετέπειτα εξέλιξη της κατάλυσης.

Οι βιομηχανικές δυνατότητες της ετερογενούς κατάλυσης εκτιμηθήκαν από νωρίς, τον 19^ο αιώνα από τον Άγγλο Χημικό Peregrine Phillips. Χρησιμοποίησε την πλατίνα ως καταλύτη για την οξειδωση του διοξειδίου του θείου σε τριοξείδιο του θείου, παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα².

Στις μέρες μας η κατάλυση παίζει καθοριστικό ρολό στην ανάπτυξη νέων μεθόδων και βρίσκει εφαρμογή κυρίως στις μετατροπές οργανικών ενώσεων. Μερικά από τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η κατάλυση σε σχέση με τις άπλες στοιχειομετρικές αντιδράσεις είναι:

- Εξοικονομούν ενέργεια λόγω της αυξημένης δραστηριότητας των καταλυτών
- Μείωση σχηματισμού ανεπιθύμητων παραπροϊόντων
- Σχηματισμός τελικών προϊόντων με προκαθορισμένες ιδιότητες
- Λιγότερα στάδια κατά την ολική σύνθεση
- Προστασία του περιβάλλοντος

Σήμερα λοιπόν, όλες σχεδόν οι χημικές αντιδράσεις για την παράγωγή χημικών προϊόντων, φαρμακευτικών υλών, νέων υλικών πραγματοποιούνται με χρήση καταλυτών.

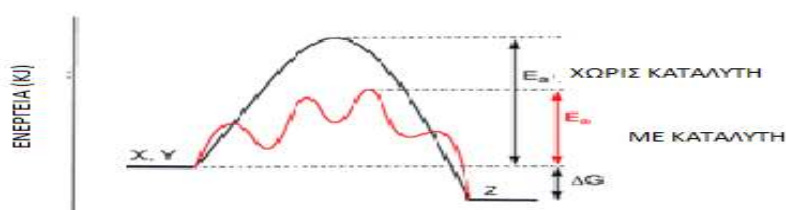
2.1.2. Καταλύτης

Με τον όρο καταλύτη εννοούμε μια ουσία η όποια:

- αυξάνει τον ρυθμό της αντίδρασης αλλά δεν εμφανίζεται σαν αντιδραστήριο στην στοιχειομετρία της εξίσωσης
- επιταχύνει την χημική αντίδραση αλλά δεν αποτελεί μέρος του προϊόντος
- επιταχύνει την χημική αντίδραση αλλά συνήθως μπορεί να ανακτηθεί αμετάβλητη μετά το πέρας της αντίδρασης
- επιτρέπει στην χημική αντίδραση να πάει γρηγορότερα επιτρέποντας μια εναλλακτική οδό αντίδρασης

- εμφανίζεται στην εξίσωση ρυθμού για την χημική αντίδραση αλλά όχι στην συνολική στοιχειομετρική εξίσωση
- μειώνει την ενεργεία ενεργοποίησης της χημικής αντίδρασης επιτρέποντας έτσι να προχωρήσει με ταχύτερο ρυθμό

Άρα, σκοπός του καταλύτη στην αντίδραση είναι να αυξήσει την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης χωρίς όμως να καταναλωθεί ο ίδιος. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1) μεταβάλλεται η ταχύτητα αλλά η θερμοδυναμική ισορροπία του συστήματος παραμένει αμετάβλητη.



Σχήμα 1: Επίδραση του καταλύτη στην θερμοδυναμική αντίδραση.

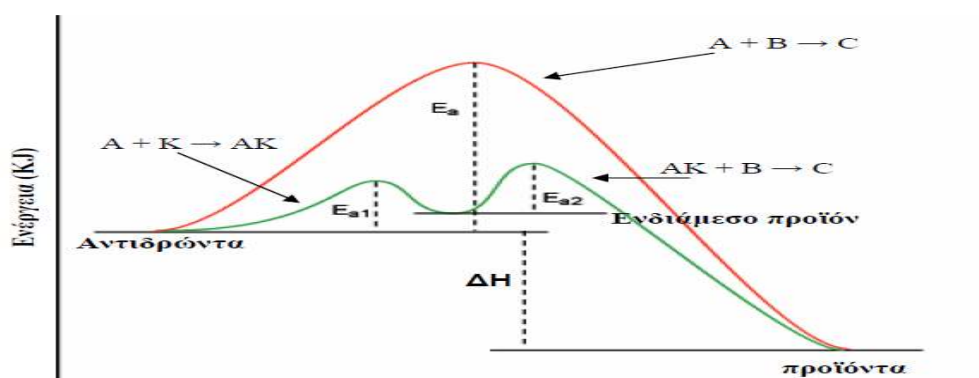
Ανάλογα με το είδος των καταλυτικών αντιδράσεων ως καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ελεύθερα στοιχεία (μέταλλα μετάπτωσης σε πολλές περιπτώσεις), ενώσεις (οξείδια, αλογονίδια, σουλφίδια), μίγματα και πολλές φορές και ιόντα³.

2.1.3. Θεωρίες Κατάλυσης

Αναφέροντας τον όρο θεωρίες κατάλυσης εννοούμε την θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων, την θεωρία προσροφήσεως όπου αναλύονται εκτενέστερα παρακάτω.

2.1.3.1. Θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων

Με τη δημιουργία δεσμών ενός από τα αντιδρώντα με τον καταλύτη, τη δημιουργία ενός ενδιάμεσου προϊόντος, το οποίο με τη σειρά του αντιδρά με το δεύτερο από τα αντιδρώντα για τη δημιουργία του τελικού προϊόντος και την αναγέννηση του καταλύτη. Οι ενέργειες ενεργοποίησης των δύο (ή και περισσότερων) σταδίων είναι σημαντικά χαμηλότερες όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2 και έτσι οι δύο αντιδράσεις είναι τόσο γρήγορες που η συνολική ταχύτητα είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντιδράσεως χωρίς καταλύτη.



Σχήμα 2: Ενέργειες ενεργοποίησης και θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων.

2.1.3.2. Θεωρία προσροφήσεως

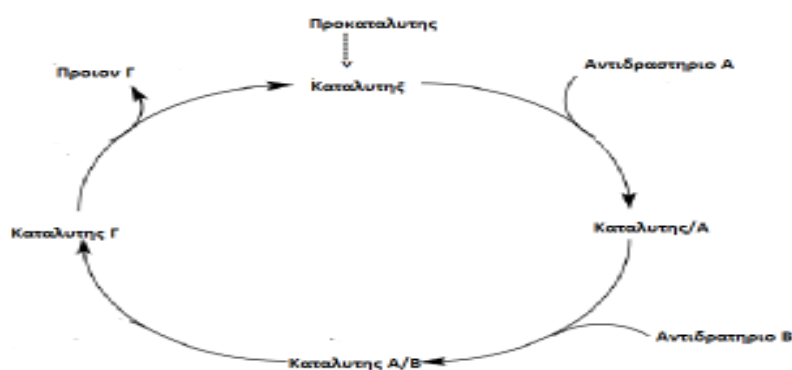
Τα αντιδρώντα συγκρατούνται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να αυξάνεται η πιθανότητα να συμβεί η αντίδραση. Όταν τα μόρια πλησιάζουν με τον προσανατολισμό που απαιτεί η αντίδραση, έχουμε μείωση της αταξίας και βέβαια μείωση της εντροπίας. Με την συγκράτηση όμως του καταλύτη η μείωση της εντροπίας δεν είναι μεγάλη και η πιθανότητα να συμβεί η αντίδραση γίνεται σαφώς μεγαλύτερη. Βέβαια η κατάλυση δεν αλλάζει τη μεταβολή της εντροπίας της συγκεκριμένης αντίδρασης.

Η συγκράτηση των μορίων των αντιδρώντων πάνω στην καταλυτική επιφάνεια γίνεται με προσρόφησή τους πάνω στα τμήματα της επιφάνειας του καταλύτη που είναι δραστικά (ενεργά κέντρα). Με τον τρόπο αυτό έχουμε και

εξασθένιση ή και διάσπαση των δεσμών στα μόρια των αντιδρώντων, μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης και αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Σε γενικές γραμμές μπορούμε να πούμε ότι οι καταλύτες αλλάζουν την πορεία (ή καλύτερα τον μηχανισμό) μιας αντίδρασης.

2.1.4. Μηχανισμός της κατάλυσης

Μία καταλυτική αντίδραση μπορεί να περιγράψει με την μορφή ενός κύκλου. Το υπόστρωμα της αντίδρασης (Αντιδραστήριο Α) σχηματίζει σε ένα ενεργό κέντρο του καταλύτη ένα ενδιάμεσο (καταλύτης / Α), με το οποίο το αντιδραστήριο Β (Αντιδραστήριο Β) δίνει το ενδιάμεσο σύστημα (Καταλύτης / ΑΒ), από το οποίο αποσπάται το προϊόν της αντίδρασης (Προϊόν Γ) και ολοκληρώνεται ο καταλυτικός κύκλος με ταυτόχρονη αναγέννηση του ενεργού κέντρου του καταλύτη. Εν συνεχεία, ένα νέο μόριο υποστρώματος (Αντιδραστήριο) συμπλέκεται με ένα μόριο του καταλύτη και αρχίζει ένας καινούριος καταλυτικός κύκλος.



Σχήμα 3:Γενική μορφή καταλυτικού κύκλου.

Ένας καταλυτικός κύκλος δεν αναπαριστά απαραίτητα τον πλήρη μηχανισμό μιας αντίδρασης. Για παράδειγμα, μπορεί να έχουν εντοπιστεί ενδιάμεσα που όμως να μην έχει προσδιοριστεί ο ρόλος που αυτά διαδραματίζουν για την πραγματοποίηση των κύριων αντιδράσεων της καταλυτικής πορείας.

Επίσης, οι καταλυτικοί κύκλοι παίζουν σημαντικό ρόλο και για την ατμόσφαιρα, για παράδειγμα στη μείωση του ατμοσφαιρικού όζοντος. Οι πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών στοιχείων, συμπεριλαμβανομένου και των κενών κύκλων που δεν έχουν καμία επίδραση, καθορίζουν το ποσοστό παραγωγής και καταστροφής πολλών ατμοσφαιρικών συστατικών.

Αξίζει να σημειωθεί ότι χρησιμοποιείται επίσης και ένας φθίνων καταλύτης, παρουσία του οποίου αναγεννάται ο πραγματικός καταλύτης σε κάθε καταλυτικό κύκλο. Σύμφωνα με την ονομασία του, ο φθίνων καταλύτης δεν αναγεννάται και καταναλώνεται ανεπιστρεπτά, άρα στην ουσία δεν θεωρείται καταλύτης. Το φθίνων σύμπλοκο ονομάζεται επίσης και στοιχειομετρικός καταλύτης όταν προστίθεται στην αντίδραση σε στοιχειομετρικές αναλογίες με το κυρίως υπόστρωμα. Συνήθως, ο κύριος καταλύτης που χρησιμοποιείται στον καταλυτικό κύκλο είναι ένα ακριβό αντιδραστήριο και προστίθεται σε όσο το δυνατόν μικρότερες ποσότητες. Ο φθίνων ή στοιχειομετρικός καταλύτης είναι ένα σχετικά φθηνό αντιδραστήριο και αναφέρεται στην αντίδραση ως εκκινήτης ή τελικό οξειδωτικό μέσο⁴.

2.2. Καταλυτική Δραστικότητα

Μια από τις πιο βασικές παραμέτρους της κατάλυσης είναι η δραστικότητα (activity) του καταλυτικού συστήματος. Η ταχύτητα (rate, r) της αντίδρασης, η σταθερά ταχύτητας (rateconstant, k), η ενεργεία ενεργοποίησης (activation energy, E_A) καθώς επίσης και η συχνότητα επανάληψης του καταλυτικού κύκλου γνωστή ως TOF (turnover frequency), κυρίως στην βιομηχανική κατάλυση, καθώς και ο όρος TON (turnover number) είναι τα πιο συνηθισμένα μεγέθη της καταλυτικής δραστικότητας.

Η ταχύτητα r είναι μια παράμετρος που εξαρτάται από την θερμοκρασία και μπορεί να διατυπωθεί για οποιαδήποτε καταλυτική αντίδραση στο αέριο/στερεο ή υγρό/στερεο σύστημα ως προϊόν της σταθεράς της ταχύτητας k σε συνάρτηση με τη μερική πίεση του αντιδραστήριου i :

$$r = k^{\varphi}(T) f(p_i)$$

Η σταθερά ταχύτητας k της συνολικής αντίδρασης μπορεί να συμπεριλαμβάνει τις σταθερές ταχύτητας πολλών επιμέρους σταδίων που προηγούνται του καθοριστικού σταδίου της ταχύτητας της αντίδρασης (rate-determining step).

Λόγω του μειονεκτήματος ότι οι τιμές της σταθεράς της ταχύτητας k εξαρτώνται από τις συνθήκες της αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση, κλπ.) χρησιμοποιείται η ενεργεία ενεργοποίηση E_A που είναι μια παράμετρος που δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία και συνδέεται με την σταθερά ταχύτητας k με την εξίσωση Arrhenius:

$$k = A \exp (-E_A/RT), \text{ όπου}$$

A: μία οριακή τιμή του k όπου η θερμοκρασία τείνει στο άπειρο

R: η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων , $R=8,3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T: η απολυτή θερμοκρασία

Από την εξίσωση Arrhenius φαίνεται ότι μείωση της E_A έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση την τιμής k και συνεπώς της δραστηρότητας. Σύμφωνα με τη θεωρία της κατάλυσης, η παρουσία ενός καταλύτη ελαττώνει την ενέργεια ενεργοποίησης από E_A σε E_A' και επιταχύνει έτσι την αντίδραση.

Η έννοια της συχνότητας επανάληψης του καταλυτικού κύκλου TOF χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανική κατάλυση και θεωρείται ως ο καλύτερος τρόπος εκτίμησης της δραστηρότητας ενός καταλύτη. TOF είναι ο αριθμός που δηλώνει πόσες φορές πραγματοποιείται η συνολική καταλυτική αντίδραση ανά ενεργό κέντρο του καταλύτη στη μονάδα του χρόνου υπό καθορισμένες συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση ή συγκέντρωση, αναλογία αντιδρώντων, ποσοστό μετατροπής των αντιδρώντων):

$$\text{TOF} = \frac{\text{Αριθμός μορίων ενός προϊόντος}}{(\text{αριθμός ενεργών κέντρων}) * (\text{μονάδα χρόνου})}$$

Τέλος, ο όρος TON δηλώνει τον αριθμό της επανάληψης του καταλυτικού κύκλου και ορίζεται :

$$\text{TON} = \frac{\text{Αριθμός μορίων ενός προϊόντος}}{\text{Αριθμό ενεργών κέντρων του καταλύτη}}$$

Ο ΤΟΝ προσδιορίζει την παραγωγικότητα ενός καταλυτικού συστήματος και επομένως το κόστος του καταλύτη⁵.

2.3. Είδη κατάλυσης

Η κατάλυση ως πεδίο διαχωρίζεται ανάλογα με το είδος του καταλύτη που χρησιμοποιείται. Έτσι, μπορούμε να διακρίνουμε την ομογενή, την ετερογενή και την ενζυματική κατάλυση

- Στην ομογενή κατάλυση, το καταλυτικό σύστημα, τα αντιδρώντα και ο διαλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση κυρίως στην υγρή, χωρίς να αποκλείονται περιπτώσεις όπου ένα ή περισσότερα αντιδρώντα να βρίσκονται στην αέρια φάση.
- Στην ετερογενή κατάλυση υπάρχουν περισσότερες από μια φάσεις. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται βρίσκεται σε διαφορετική φάση από αυτή του υποστρώματος. Στο πεδίο αυτό χρησιμοποιούνται κυρίως στερεοί καταλύτες ενώ τα αντιδραστήρια βρίσκονται στην υγρή ή αέρια φάση.
- Ενζυματική κατάλυση είναι ο τομέας της κατάλυσης όπου ως καταλύτες χρησιμοποιούνται ειδικές πρωτεΐνες, τα ένζυμα. Τα ένζυμα μπορεί να είναι σε μια φάση με τον διαλυτή και τις αντιδρώσες ουσίες ή και σε διαφορετικές φάσεις εφόσον κινητοποιηθούν σε έναν φορέα.

2.3.1. Ομογενής κατάλυση

Όπως αναφέρθηκε, ομογενής κατάλυση είναι το πεδίο το οποίο μελετά τις καταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες, ο καταλύτης, το υπόστρωμα καθώς και τα υπόλοιπα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των ομογενών καταλυτικών συστημάτων είναι η υψηλότερη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα υπό ήπιες συνθήκες αντίδρασης σε σύγκριση με την ετερογενή κατάλυση. Αυτό οφείλεται στο ότι στο ομογενές καταλυτικό σύστημα έχουμε τη δυνατότητα τροποποίησης της σφαίρας σύνταξης του καταλύτη. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε εύκολα να ρυθμίσουμε τις ηλεκτρονικές και στερεοχημικές

παραμέτρους των υποκαταστατών. Ένας άλλος κύριος λόγος που παρουσιάζεται αυξημένη δραστικότητα στο ομογενές καταλυτικό σύστημα είναι ότι όλα τα ενεργά κέντρα του ομογενούς καταλύτη είναι προσιτά και λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση. Το κύριο μειονέκτημα της ομογενούς κατάλυσης σε σχέση με την ετερογενή είναι η πολύπλοκη ανάκτηση του ομογενούς καταλύτη από τα προϊόντα της αντίδρασης και ο κίνδυνος καταστροφής του. Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της ομογενούς κατάλυσης είναι η ασύμμετρη κατάλυση όπου επικεντρώνεται στη σύνθεση νέων ενώσεων τα οποία είναι ενεργά συστατικά φαρμακευτικών παρασκευασμάτων, γεωργικών προϊόντων, αρωμάτων και πολλών προηγμένων υλικών⁶.

Παραδείγματα της ομογενούς κατάλυσης είναι η χρήση μέταλλο-καρβονυλίων του Co και η υδροφορμυλίωση των ολεφινών η οποία ανακαλύφθηκε το 1936 από τον Roelen⁷.

Στην ομογενή κατάλυση παρουσιάζεται μια σειρά εννοιών και σταδίων όπως η συντακτική ακορεστότητα, η οξειδωτική προσθήκη, η αναγωγική απόσπαση και οι αντιδράσεις μετανάστευσης και εισαγωγής ή παρεμβολής οι οποίες θα επεξηγηθούν εκτενεστέρα παρακάτω.

2.3.1.1. Συντακτική ακορεστότητα

Σε ένα ομογενές καταλυτικό σύστημα το κεντρικό μεταλλικό ιόν συμπλέκεται με τους υποκατάστατες οι οποίοι ρυθμίζουν τον αριθμό ηλεκτρονίων σθένους του μετάλλου στα 18, 16 ή 14 ηλεκτρόνια. Για να μπορέσει όμως να ξεκινήσει ο καταλυτικός κύκλος θα πρέπει το μεταλλικό κέντρο να έχει μία τουλάχιστον κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης του. Να είναι δηλαδή συντακτικά ακόρεστο ώστε να μπορούν να προσεγγίσουν προς αυτό τα αντιδρώντα.

Όμως, ο καταλύτης ή ο πρόδρομος καταλύτης δεν είναι σε όλες τις περιπτώσεις συντακτικώς ακόρεστος. Οι συντακτικώς κορεσμένοι καταλύτες ή πρόδρομοι καταλύτες ενεργοποιούνται μέσω της απομάκρυνσης από τη σφαίρα σύνταξης του υποκαταστάτη, οπότε προκύπτουν συντακτικώς ακόρεστα σύμπλοκα. Αυτή η απομάκρυνση επιτυγχάνεται με θέρμανση, υποβοηθείται από την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη και εξαρτάται από τα

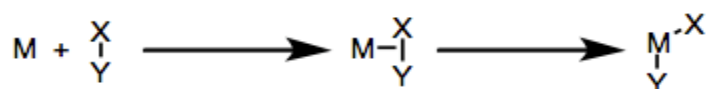
χαρακτηριστικά του αποχωρούντος υποκαταστάτη. Η αντίδραση αυτή εξαρτάται από τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποκαταστάτη, οι οποίες εξαρτώνται από την ηλεκτρονική απεικόνιση του μετάλλου, τη συμπλεκτική ικανότητα του υποκαταστάτη καθώς επίσης και από τη φύση των υπόλοιπων υποκαταστατών που είναι συμπλεγμένοι με το μέταλλο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων υποκαταστατών είναι οι τριακυλοφωσφίνες και το CO, που δεν απομακρύνονται το ίδιο εύκολα όπως οι τριαρυλοφωσφίνες⁸⁻⁹.

2.3.1.2. Οξειδωτική προσθήκη

Η οξειδωτική προσθήκη είναι μια αντίδραση κατά την οποία ένας, συνήθως ουδέτερος υποκαταστάτης, συμπλέκεται με το μεταλλικό κέντρο του καταλύτη οξειδώνοντάς το συνήθως κατά δύο ηλεκτρόνια. Η μεταφορά των δύο ηλεκτρονίων προς το συμπλεκόμενο υποκαταστάτη συμβάλει στη διάσπαση ενός δεσμού μεταξύ των ατόμων του υποκαταστάτη, δημιουργώντας δύο νέους ανιοντικούς υποκαταστάτες. Από τους υποκαταστάτες ο ένας τουλάχιστον θα συμπλεχθεί με το μεταλλικό κέντρο¹⁰.

Η οξειδωτική προσθήκη όμως περιλαμβάνει οξείδωση του μεταλλικού κέντρου, όσο πιο πλούσιο ηλεκτρονιακά είναι το μέταλλο τόσο πιο εύκολο είναι να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης. (Βλέπε

Σχήμα 4) Έτσι, αν είχαμε να επιλέξουμε μεταξύ δύο συμπλόκων για το ποιο είναι πιο κατάλληλο για μια αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης θα επιλέγαμε εκείνο που έχει ισχυρότερους υποκαταστάτες σ-δότες, τους λιγότερο π-δέκτες υποκαταστάτες ή το μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο¹¹.

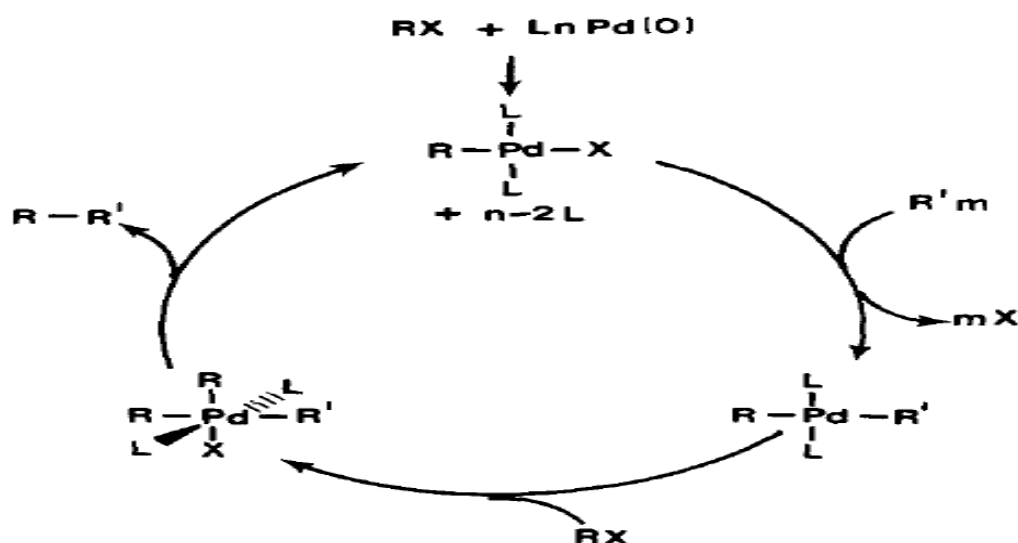


Σχήμα 4: Γενική μορφή οξειδωτικής προσθήκης¹²

2.3.1.3. Αναγωγική απόσπαση

Η αντίδραση της αναγωγικής απόσπασης είναι η αντίστροφη αντίδραση της οξειδωτικής προσθήκης και είναι ιδιαίτερα σημαντική στους καταλυτικούς κύκλους όπου τη συναντάμε ως στάδιο τερματισμού. Η αντίδραση της αναγωγικής απόσπασης ευνοείται ιδιαίτερα με μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης σε αντίθεση με την αντίδραση της οξειδωτικής προσθήκης η οποία μπορεί να λάβει χώρα παρουσία και άλλων μετάλλων¹³⁻¹⁴.

Σε έναν καταλυτικό κύκλο οι αντιδράσεις της οξειδωτικής προσθήκης και της αναγωγικής απόσπασης παρουσιάζονται σαν ζεύγος: συντελείται η οξειδωτική προσθήκη του υποστρώματος και ακολουθούν μια σειρά από αντιδράσεις. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η αναγωγική απόσπαση η οποία κλείνει ουσιαστικά τον καταλυτικό κύκλο αποκαθιστώντας στο σύμπλοκο τον αρχικό αριθμό μοριακής σύνταξης του καθώς και την αρχική οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου. (Βλέπε Σχήμα 5)



Σχήμα 5: Καταλυτικός κύκλος με αναγωγική απόσπαση¹⁴

2.3.1.4. Αντιδράσεις μετανάστευσης και εισαγωγής ή παρεμβολής

Οι αντιδράσεις μετανάστευσης παίρνουν μέρος όταν ένας ανιοντικός υποκαταστάτης και ένας ουδέτερος υποκαταστάτης συμπλέκονται σε ένα μεταλλικό κέντρο δημιουργώντας έναν καινούριο ανιοντικό υποκαταστάτη. Ο

καινούριος υποκαταστάτης που σχηματίζεται αποτελείται από δύο αρχικούς υποκαταστάτες οι οποίοι είναι ενωμένοι. Σκοπός των αντιδράσεων αυτών είναι η μετακίνηση ενός υποκαταστάτη προς τον άλλο έτσι ώστε να σχηματιστεί δεσμός μεταξύ τους και ταυτόχρονα να έχουμε την απελευθέρωση μιας θέσης στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου, η οποία θα διευκολύνει τη συνέχεια του καταλυτικού κύκλου¹⁵.

2.3.2. Ετερογενής κατάλυση

Το πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης έχει μελετηθεί εκτενестέρα κυρίως σε βιομηχανικό επίπεδο. Σε αντίθεση με την ομογενή κατάλυση η ετερογενής καταλυτική διαδικασία πραγματοποιείται μόνο στα άτομα της επιφάνειας του μέταλλου και αυτό γιατί οι ετερογενείς καταλύτες είναι συνήθως στερεές επιφάνειες με την εναπόθεση τους πάνω σε έναν στερεό φορέα. Κατά την πορεία μιας καταλυτικής διεργασίας το υπόστρωμα της αντίδρασης ή τα μόρια των άλλων αντιδραστηρίων προσροφούνται σε μια ετερογενή επιφάνεια με αποτέλεσμα να σχηματίζονται χημικοί δεσμοί. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να συντελούνται κινήσεις ανακατανομής ώστε να έχουμε βελτίωση των χημικών δεσμών.

Τα τελευταία επιτεύγματα στην επιστήμη των επιφανειών συνέβαλλαν σημαντικά στην καλύτερη κατανόηση των φαινομένων της ετερογενούς κατάλυσης που είναι ο μεγαλύτερος τομέας της βιομηχανικής κατάλυσης. Πολλές φορές τονίστηκε ότι υπάρχουν αναλογίες μεταξύ των δεσμών ορισμένων συμπλόκων σε επιφάνειες ή του μηχανισμού ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων και των συμπλόκων των στοιχείων μετάπτωσης στα διάλυμα. Ταυτόχρονα όμως υπάρχουν βασικότερες διαφορές μεταξύ των καταλυτικών φαινομένων σε επιφάνειες μετάλλων και του τρόπου δράσης συμπλόκων στο διάλυμα. Επειδή στην ετερογενή κατάλυση η αντίδραση πραγματοποιείται όταν τα αντιδρώντα έρθουν σε επαφή με τον καταλύτη, μερικές φορές το είδος αυτό της κατάλυσης ονομάζεται και κατάλυση επαφής.

Στην ετερογενή κατάλυση έχουμε τα παρακάτω φαινόμενα:

- Τα μόρια των αντιδρώντων αντιδρούν με συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας του καταλύτη τα οποία ονομάζονται ενεργά κέντρα.

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

Το μειονέκτημά της είναι ότι έχουμε μικρότερη δραστική συγκέντρωση του καταλύτη επειδή η αντίδραση λαμβάνει μέρος μόνο στα ενεργά κέντρα του καταλύτη με αποτέλεσμα να χρειάζονται σχετικά μεγαλύτερες ποσότητες καταλύτη σε σχέση με την ομογενή κατάλυση

Προσφέρουν αρκετά πλεονεκτήματα λόγω της ευκολίας παρασκευής, χειρισμού και διαχωρισμού τους από το μίγμα της αντίδρασης. Η ανακτηση τους και η επαναχρησιμοποίηση τους γίνεται πιο εύκολα σε σχέση με την ομογενή κατάλυση ενώ παρουσιάζουν καλύτερη σταθερότητα, χαμηλό κόστος και χαμηλή τοξικότητα¹⁶.

2.3.3. Ενζυματική κατάλυση

Τα ένζυμα τα οποία είναι οι βιολογικοί καταλύτες αποτελούν τα πλέον απαραίτητα συστατικά που χρειάζεται ακόμα και το ανθρώπινο σώμα για να πραγματοποιήσει διαφορές αντιδράσεις. Ένα ένζυμο είναι ένα μεγάλο μόριο που αποτελείται κυρίως από πρωτεΐνες αλλά πολλές φορές μπορούν να βρίσκονται σε ενεργή θέση για την καταλυτική διαδικασία μη πρωτεϊνούχα παράγωγα όπως βιταμίνες. Πολλά ένζυμα χρειάζονται ειδικά μεταλλικά ιόντα για ενεργοποιήσεις. Τα ένζυμα έχουν ειδικευμένη δράση διότι έχουν φτιαχτεί να ενεργούν μόνο σε ένα συγκεκριμένο υπόστρωμα παρουσιάζοντας όμως εκλειπτικές αποδόσεις, μετατρέποντας χιλιάδες μόρια υποστρώματος ανά δευτερόλεπτο.

Αν και ο μηχανισμός της ενζυματικής κατάλυσης δεν είναι απόλυτα κατανοητός, ορισμένα ενζυμα συμπεριφέρονται σαν τον γενικό μηχανισμό μεταξύ οξέως-βάσης.

Ένα ακόμα πεδίο όπου χρησιμοποιούνται τα ενζυμα είναι αυτός της βιοκατάλυσης. Με τον όρο βιοκατάλυση, εννοούμε τη χρήση χιλιάδων μικροοργανισμών που περιέχουν ένζυμα γνωστά για το ότι καταλύουν σχεδόν κάθε χημική αντίδραση. Η σύγκλιση της Χημείας και της Βιολογίας, επιτρέπει το σχεδιασμό της σύνθεσης πληθώρας χημικών προϊόντων. Παράλληλα, η φυσική βίο-ποικιλότητα βακτηρίων και ενζύμων, σε συνδυασμό με σύγχρονες μεθόδους Μοριακής Βιολογίας και θεωρητικών υπολογισμών, διευρύνει σε μεγάλο βαθμό τις δυνατότητες χρήσης είτε φυσικών είτε γενετικώς τροποποιημένων βιοκαταλυτών, για την πραγματοποίηση φιλικών προς το περιβάλλον βιομηχανικών χημικών αντιδράσεων¹⁷⁻¹⁸.

2.4. Σύγκριση της ομογενούς με την ετερογενή κατάλυση

Για να πραγματοποιηθεί επιτυχώς μια καταλυτική διαδικασία θα πρέπει αρχικά το σύμπλοκο να είναι ακόρεστο, να υπάρχει δηλαδή μια κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης του καταλύτη έτσι ώστε οι υποκαταστάτες να μπορούν να συμπληχτούν και να ξεκινήσει ο καταλυτικός κύκλος. Οι πιο γνωστοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανική κατάλυση είναι τριτοταγείς φωσφίνες, χηλικές διφωσφίνες και τριτοταγείς φωσφίτες. Οι τριτοταγείς αλκυλοφωσφίνες είναι ισχυρές βάσεις και ισχυροί σ-δότες ενώ οι τριτοταγείς φωσφίτες είναι ασθενείς βάσεις και ισχυροί π-δέκτες και σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με μέταλλα μετάπτωσης, ιδιαίτερα με μέταλλα πλούσια σε ηλεκτρόνια. Οι ισχυροί δεσμοί των φωσφινών κυρίως με μέταλλα χαμηλών οξειδωτικών καταστάσεων στηρίζει τη θεωρία ότι η οπισθοσύνδεση πρέπει να παίζει ρόλο στο δεσμό μετάλλου-υποκαταστάτη.

Το μεταλλικό άτομο το οποίο λαμβάνει χωρά στην αντίδραση πρέπει να παρουσιάζει ένα ή περισσότερα ενεργά κέντρα. Στην ομογενή κατάλυση όλα τα μεταλλικά άτομα του συμπλόκου μπορούν να είναι ενεργά κέντρα. Σε αντίθεση με την ετερογενή κατάλυση όπου λόγω του ότι έχουμε στερεή-ανομοιογενή επιφάνεια η διαδικασία συντελείται σε μια μόνο θέση, εκεί

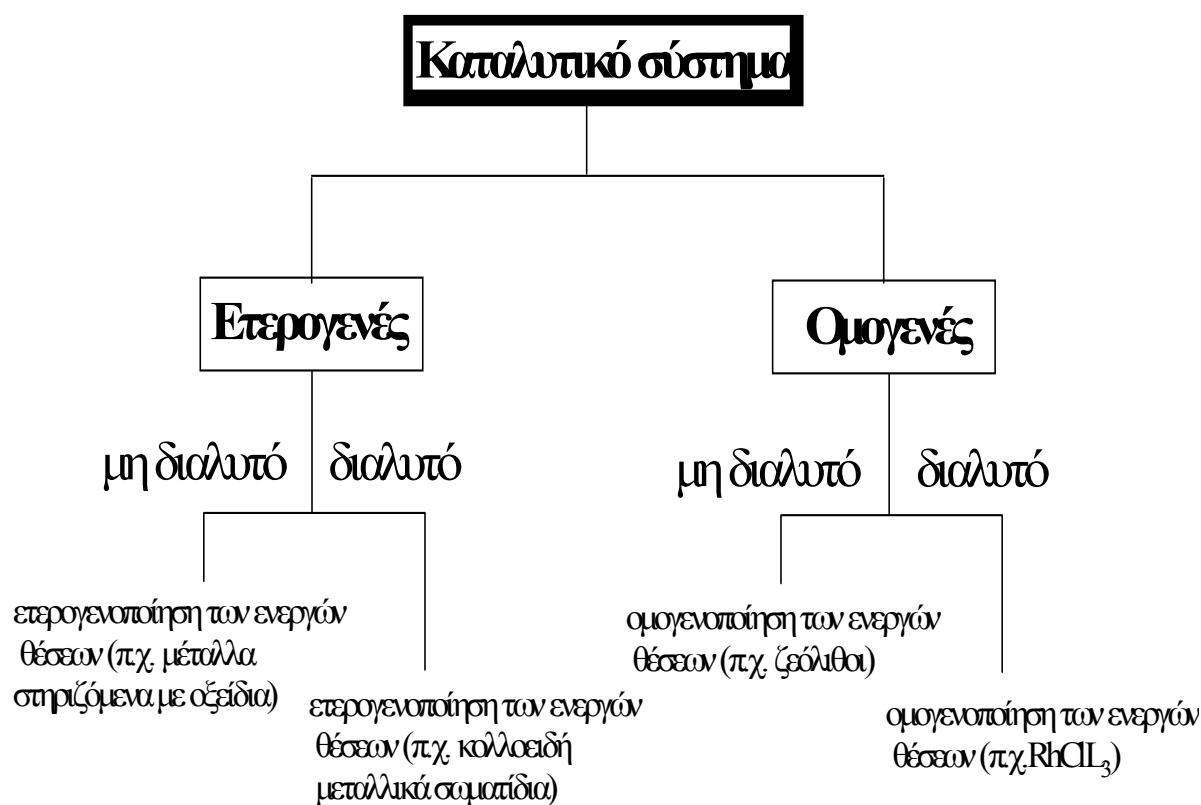
δηλαδή όπου η προσρόφηση είναι ισχυρότερη. Έτσι, στην ομογενή κατάλυση δεν έχουμε προβλήματα διάχυσης, λόγω της εύκολης μεταφοράς μάζας των αντιδρώντων από τα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Γενικά, τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα ομογενή καταλυτικά συστήματα είναι περισσότερα σε σχέση με τα ετερογενή. Αυτό έχει οδηγήσει τους επιστήμονες στην ανάπτυξη ομογενών καταλυτικών συστημάτων όχι μόνο για την εφαρμογή σε εργαστηριακό επίπεδο αλλά πλέον και σε βιομηχανικό.

Πίνακας 1: Σύγκριση ομογενούς με ετερογενή κατάλυση

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

2.5. Είδη κατάλυσης κατά Schwartz

Οι ορισμοί <<ομογενής>> και <<ετερογενής>> κατάλυση αποδίδονται στον Jeffrey Schwartz ο οποίος αντικατέστησε τους όρους <<διαλυτή>> και <<μη διαλυτή>> κατάλυση όπου κυριαρχούσαν παλαιότερα. Κατά τον Schwartz το είδος του καταλύτη εξαρτάται από τις ενεργές καταλυτικές του θέσεις. Έτσι απέδωσε ότι ο ομογενής καταλύτης παρουσιάζει μια ομοιογένεια στις ενεργές καταλυτικές του θέσεις, ενώ ετερογενής καταλύτης είναι αυτός ο οποίος παρουσιάζει πολλά διαφορετικά κέντρα¹⁹.



Σχήμα 6. Διαχωρισμός ομογενοúς και ετερογενοúς κατάλυσης σύμφωνα με τον Schwartz.

3. Αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης

3.1. Εισαγωγή

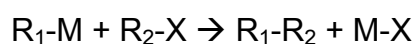
Η οργανομεταλλική χημεία των στοιχείων μετάπτωσης έχει παίξει σημαντικό ρόλο για την αναγέννηση της ανόργανου χημείας. Οι οργανομεταλλικές χημικές ενώσεις αν και είναι γνωστές πάνω από έναν αιώνα, τα τελευταία 15 χρόνια χρησιμοποιούνται κατά κόρων στον τομέα της κατάλυσης²⁰. Ενδεικτικό της μεγάλης σημασίας αυτών των στοιχείων είναι η χρήση τους στις αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης για τον σχηματισμό άρυλ-άρυλ δεσμών (C-C). Ο σχηματισμός αυτός είναι γνωστός πάνω από έναν αιώνα κ ήταν μια από τις πρώτες αντιδράσεις όπου χρησιμοποιήθηκε ο χαλκός ως μέταλλο μετάπτωσης²¹. Αρχικά ο χαλκός αξιοποιήθηκε ως μεταλλικός χαλκός για την αναγωγική συμμετρική σύζευξη των άρυλο-αλογονιδίων (βάση της αντίδρασης του ULLMANN²²). Ωστόσο τα τελευταία χρόνια με την ανάπτυξη νέων μεθόδων επιτρέπεται η χρήση όλο και περισσότερων καταλυτών παρουσία διαφορετικών μετάλλων των στοιχείων μετάπτωσης και αποτελούν μέρος στις πιο διαδεδομένες παραδοσιακές συνθετικές μεθόδους²³.

Οι αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης χαρακτηρίζονται από μια σειρά καταλυτών κυρίως Pd, Ni, Cu τα οποία βοηθούν στην σύζευξη ενός οργανικού αλογονιδίου με ένα οργανομεταλλικό αντιδραστήριο. Οι αντιδράσεις αυτές έχουν πάρει τα ονόματα των εφευρετών τους και σε κάθε μια χρησιμοποιείται διαφορετικό οργανομεταλλικό αντιδραστήριο²⁴.

3.2. Είδη των αντιδράσεων

Με τον ορό αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης στην κατάλυση παρουσία ενός μέταλλου των στοιχείων μετάπτωσης αναφερόμαστε στην υποκατάσταση των άρυλο-βίνυλο-άλκυλο αλογονιδίων ή ψεύδο-αλογονιδίων από ένα πυρηνόφιλο²⁵.

Γενικός χημικός τύπος αντιδράσεων



Όπου R_1 και R_2 = άλκυλ-, άρυλ- και βίνυλ-ομάδες , Αλογόνο και M =μεταλλική ένωση

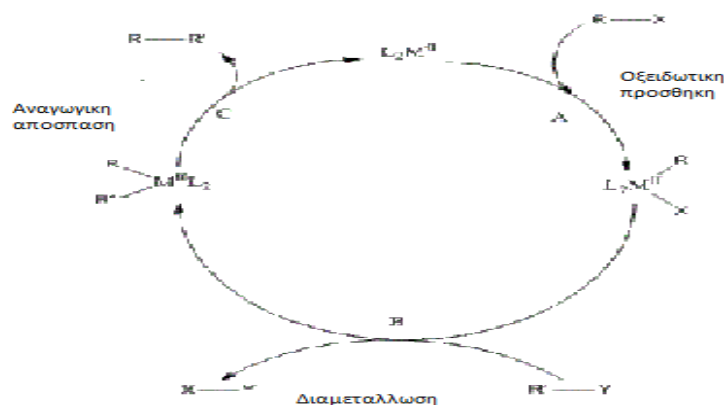
Μερικές από τις πιο παραδοσιακές συνθετικές μεθόδους διασταυρούμενης σύζευξης χρησιμοποιώντας μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης είναι οι αντιδράσεις Suzuki-Miyaura, Stille, Kumada, Negishi.

Οι αντιδράσεις αυτές, οι οποίες έχουν πάρει τα ονόματά τους από τους εφευρέτες τους, χρησιμοποιούνται κατά κόρων στην οργανική σύνθεση και όλες με σκοπό τη σύζευξη άρυλ-άρυλ δεσμού. Η κάθε μια από αυτές λαμβάνει χώρα παρουσία ενός μετάλλου μεταπτώσεως κυρίως Ni και Pd σε συνδυασμό με ένα αλογονίδιο και μία οργανομεταλική ένωση όπου είναι διαφορετική σε κάθε περίπτωση.

3.3. Μηχανισμός των αντιδράσεων

Ο μηχανισμός των αντιδράσεων αυτών περιλαμβάνει τα εξής 3 κύρια στάδια:

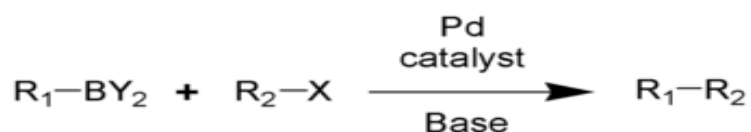
- 1.Οξειδωτικήπροσθήκη(oxidativeaddition)
- 2.Διαμετάλλωση (transmetalation)
- 3.Αναγωγική απόσπαση(reductive elimination)



Σχήμα 7: Μηχανισμός των αντιδράσεων διασταυρωτής σύζευξης.

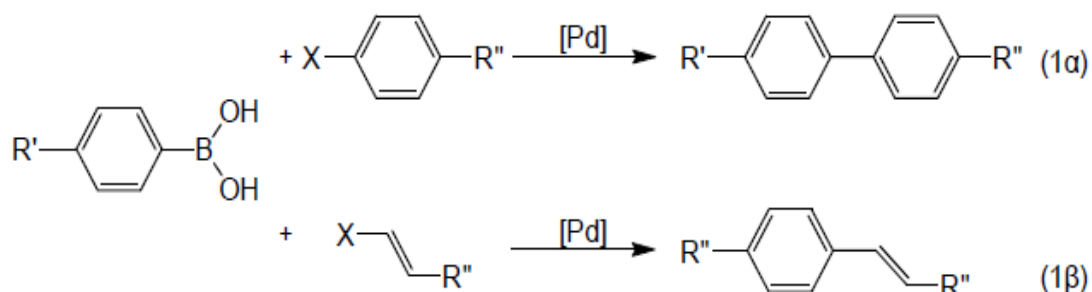
3.3.1. Η αντίδραση Suzuki-Miyaura

Η χημική εξίσωση της αντίδρασης είναι:



Η αντίδραση Suzuki είναι μια από τις πιο κλασσικές αντιδράσεις σύζευξης όπου χρησιμοποιούνται οργανοβορανικές ενώσεις και οργανικά αλογονίδια ως αντιδραστήρια καταλυμένα από παλλάδιο. Ανακαλύφθηκε το 1979 από τον Akira Suzuki και χρησιμοποιείται ευρέως στην οργανική σύνθεση για την παράγωγή πολυολεφινών, στυρενίων αλλά και διφαινυλίων²⁶⁻²⁷⁻²⁸.

Η αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Suzuki χαρακτηρίζεται ως ένα από τα σημαντικότερα εργαλεία για τους συνθετικούς χημικούς στη σύνθεση ασύμμετρων διάρυλο ενώσεων. Η αντίδραση σύζευξης πραγματοποιείται μεταξύ αρυλοβορονικών οξέων και αρυλο- ή βινυλο αλογονιδίων (Σχήμα 8). Καταλύτες της αντίδρασης είναι ενώσεις του Pd(0).

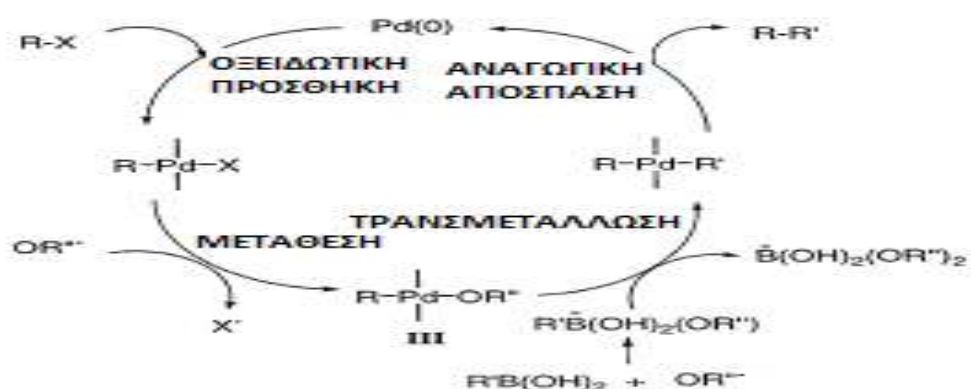


Σχήμα 8: Αντιδράσεις σύζευξης αρυλο- (1α) και βινυλο- αλογονιδίων (1β) με αρυλοβορονικό οξύ καταλυόμενες από ενώσεις του παλλάδιου

3.3.1.1. Μηχανισμός της αντίδρασης

Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει τέσσερα στάδια (Σχήμα 9). Ο γενικός καταλυτικός κύκλος της αντίδρασης περιλαμβάνει τα στάδια της οξειδωτικής προσθήκης, της τρανσμεταλλίωσης και της αναγωγικής απόσπασης. Αρχικά γίνεται 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 $Pd(0)$. Τέλος, στο στάδιο της αναγωγικής απόσπασης απελευθερώνεται το προϊόν σύζευξης που σχηματίζεται και αναγεννάται το καταλυτικώς ενεργό σωματίδιο του παλλαδίου. Τα σωματίδια του $Pd(0)$ σταθεροποιούνται από τουλάχιστον έναν υποκαταστάτη. Η επιλογή της βάσης που θα χρησιμοποιηθεί είναι ιδιαίτερα σημαντική, αφού αυτή ενεργοποιεί την πυρηνόφιλη δραστηριότητα 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, αν και λιγότερο συχνά, τα χλωρίδια²⁹.



Σχήμα 9: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Suzuki.

3.3.1.2. Χαρακτηριστικά της αντίδρασης

Τα βορανικά οξέα, τα οποία συμμετέχουν στην αντίδραση, δεν είναι τοξικά, παρασκευάζονται σχετικά εύκολα και παρουσιάζουν γενικά σταθερότητα στην υγρασία και τον αέρα. Η αντίδραση Suzuki, εμφανίζει σημαντική ανοχή στις λειτουργικές ομάδες και επίσης παρέχει τη δυνατότητα σύζευξης στερεοχημικά απαιτητικών υποστρωμάτων. Η υγρασία (H_2O) δεν επηρεάζει σημαντικά την αντίδραση, ενώ παρατηρείται τόπο- και ενάντιο-εκλεκτικότητα. Ως πρόδρομες καταλυτικές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν άλατα του

παλλαδίου σε συνδυασμό με υποκαταστάτες (π.χ. PPh_3), παρουσιάζοντας καλές αποδόσεις. Μειονέκτημα αποτελούν η χαμηλή δραστικότητα των άρυλο- χλωριδίων και η δυσκολία σύζευξης των αλκυλο-αλογονιδίων με αρυλοβορονικά οξέα. Αιτία είναι η β-υδρογονική απόσπαση που πραγματοποιείται κατά την οξειδωτική προσθήκη στον καταλύτη του Pd.

3.3.1.3. Καταλύτες, υποστρώματα και συνθήκες

Τα σύμπλοκα του $\text{Pd}(0)$ αποτελούν βασικούς καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση Suzuki, με το σύμπλοκο $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ να αποτελεί ένα παράδειγμα συμπλόκου που χρησιμοποιείται συχνότερα. Τα σωματίδια $\text{Pd}(0)$ μπορούν να σχηματιστούν και *insitu* με ανάμιξη $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ και φωσφινών (για την αναγωγή του Pd(II) σε $\text{Pd}(0)$), δεν απαιτούνται απόλυτα άνυδρες συνθήκες). Το αλογονίδιο που συμμετέχει στην αντίδραση ως υπόστρωμα καθορίζει (ανάλογα με τη δραστικότητά του) τις συνθήκες στις οποίες θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση μπορεί να κυμαίνεται από θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C) έως και μεγαλύτερη των 100°C . Απαιτείται η παρουσία βάσης, π.χ. K_2CO_3 , NaOH , K_3PO_4 , ενώ διαλύτες που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι το N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο, το 1,4-διοξάνιο και το τολουόλιο³⁰.

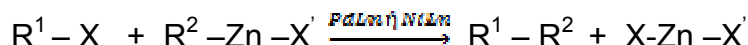
3.3.1.4. Εφαρμογές

Η αντίδραση Suzuki είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για το σχηματισμό δεσμών C-C. Στα σημαντικά της πλεονεκτήματα συγκαταλέγονται η εύκολη παρασκευή ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, η διαθεσιμότητα των βορανικών οξέων και οι ήπιες συνθήκες αντίδρασης. Επίσης, με τη χρήση χειρόμορφων υποκαταστατών παρέχεται η δυνατότητα υψηλών ποσοστών εναντιομερικής περίσσειας των σχηματιζόμενων προϊόντων. Η δυνατότητα σχηματισμού μεγάλης ποικιλίας υποκατεστημένων διαρυλικών μονάδων καθιστά την αντίδραση σύζευξης Suzuki ένα σημαντικό εργαλείο στη συνθετική χημεία. Η σύνθεση χημικών προϊόντων υψηλής καθαρότητας και αξίας (fine chemicals) καθώς και ενώσεων που χρησιμοποιούνται στη

βιομηχανία φαρμάκων, αναμένεται να είναι πεδία στα οποία η αντίδραση Suzuki θα βρει πολλές εφαρμογές στο μέλλον.

3.3.2. Η αντίδραση Negishi

Η χημική εξίσωση της αντίδρασης είναι:



M: Pd ή Ni

X: οργανικά αλογονίδια ή τριφλικά

R: άρρυλ- ή άλλυλ-ομάδες

L: υποκαταστάτες

Η αντίδραση Negishi μια ακόμα αντίδραση σύζευξης, ανακαλύφθηκε το 1977 από τον Ei-ichi Negishi και τους συνεργάτες του και ήταν από τις πρώτες αντιδράσεις όπου επιτρεπόταν η παράγωγή ασύμμετρων διαρυλίων σε καλές αποδόσεις. Στην αντίδραση αυτή σαν αντιδραστήρια έχουμε ενώσεις οργανοψευδαργύρου με οργανικά αλογονίδια ή τριφλικά καταλυόμενα από σύμπλοκα του παλλάδιου αλλά και του νικελίου³¹⁻³².

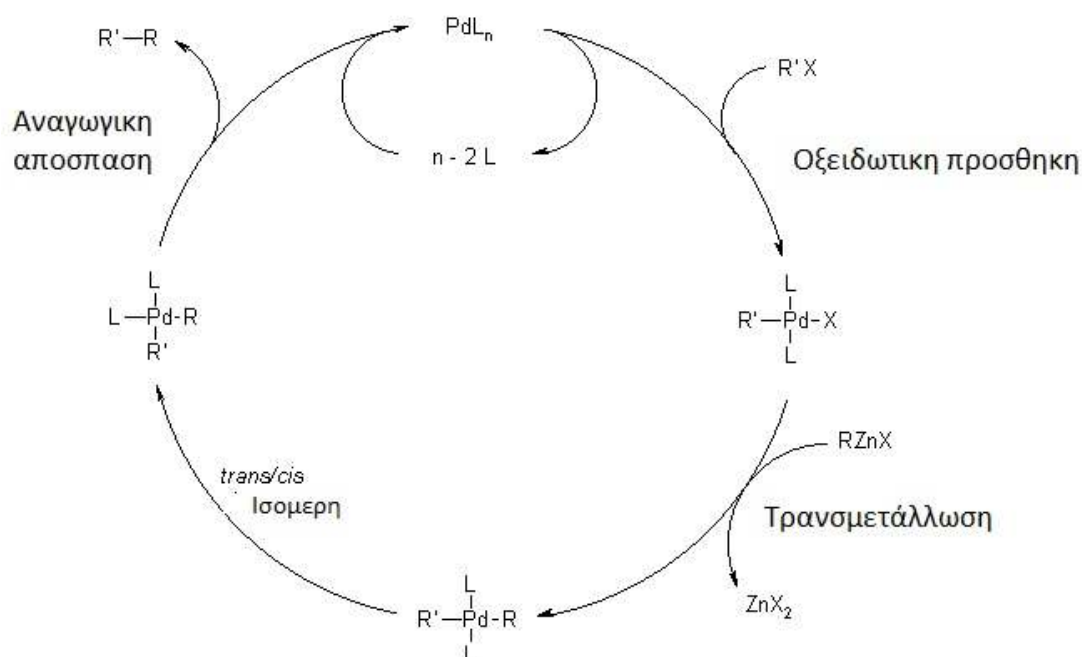
Τα οργανοψευδαργυρικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται ευρέως στις αντιδράσεις σύζευξης Negishi είναι κυρίως οργανοψευδαργυρικές ενώσεις (R_2Zn) και οργανοψευδαργυρικά αλογονίδια ($RZnX$).

Η αντίδραση Negishi βρίσκει πολλές εφαρμογές εκτός από την οργανική σύνθεση και βιομηχανία στην φαρμακευτική χημεία³³⁻³⁴.

3.3.2.1. Μηχανισμός της αντίδρασης

Στο πρώτο στάδιο της οξειδωτικής προσθήκης με την εισαγωγή του οργανικού αλογονιδίου σε μια κενή θέση σύνταξης του καταλύτη το Pd(0) οξειδώνεται σε Pd(II). Έπειτα, σύμπλεξη του οργανοψευδαργυρικού συμπλόκου μας οδηγεί στην τρανσμετάλλωση και το ενδιαμέσο όπου μπορούμε να πάρουμε ανάλογα με την σύμπλεξη τα cis/trans ισομερή.

Τέλος, ακολουθεί η αναγωγική απόσπαση με απομάκρυνση του προϊόντος σύζευξης και η ανάγωγή του καταλύτη.

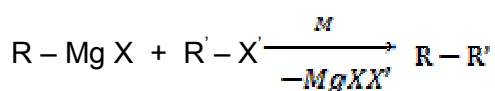


Σχήμα 10:Ο μηχανισμός της αντίδρασης Negishi.

4. Η αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Kumada

4.1. Γενικά

Ο γενικός τύπος της χημικής εξίσωσης της αντίδρασης Kumada είναι:



(X, X' = Cl, Br, I)

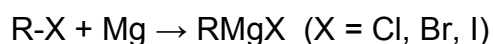
Αν και τα πρώτα οργανομαγνησιακά αντιδραστήρια ανακαλύφθηκαν από τον Victor Grignard το 1900 στις μέρες μας παίζουν καθοριστικό ρόλο στη συνθετική οργανική χημεία. Οι πρωτοποριακές μελέτες των Kharasch και Fuchs οδήγησαν σε νέες συνθετικές μεθόδους με τη χρήση αυτών των

αντιδραστηρίων. Το 1972 ο Kumada σε συνεργασία με τους Corriu και Masse απέδειξαν την χρησιμότητα των αντιδραστηρίων Grignard στις αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης καταλυόμενες από Ni με οργανικά αλογονίδια. Παρατήρησαν επίσης ότι μόνο δισχιδής υποκαταστάτες έδωσαν υψηλές αποδόσεις στα συζευγμένα προϊόντα. Λίγα χρόνια αργότερα, το 1975, ο Murahashi και οι συνεργάτες του επιδίωξαν την εισαγωγή του Pd ως καταλύτη στις αντιδράσεις σύζευξης³⁵. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα πολλοί επιστήμονες και ερευνητικές ομάδες να ασχοληθούν με το συγκεκριμένο πεδίο και να οδηγηθούν σε νέες μεθόδους και νέες διαφορετικές τεχνικές.

4.2. Αντιδραστήρια Grignard και συνθήκες αντίδρασης

Όπως προαναφέραμε ο Victor Grignard ανακάλυψε το 1900 σε ένα Πανεπιστήμιο στη Λυών της Γαλλίας τις πρώτες οργανομαγνησιακές ενώσεις. Η συνεισφορά του αυτή στην συνθετική χημεία αναγνωρίστηκε αρκετά νωρίς και έτσι το 1912 του απονεμήθηκε το Βραβείο Νόμπελ Χημείας.

Τα περισσότερα από τα αντιδραστήρια Grignard παρασκευάζονται εύκολα σε αιθερικό διάλυμα (συνήθως διαιθυλαιθέρα και τετραϋδροφουράνιο) με τη χρήση ενός οργανικού αλογονιδίου με μεταλλικό μαγνήσιο συμφώνα με την παρακάτω αντίδραση:



Σχήμα 11: Αντίδραση παρασκευής των αντιδραστηρίων Grignard

Πολλά από αυτά παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στην υγρασία, οξειδώνονται εύκολα και γι αυτό πρέπει οι αντιδράσεις να πραγματοποιούνται σε αδρανής συνθήκες³⁶. Ένα μειονέκτημα που παρουσιάζει η αντίδραση Kumada είναι ότι εξαιτίας της δραστικότητας των αντιδραστηρίων Grignard υπάρχει περιορισμός των λειτουργικών ομάδων που μπορεί να έχει κάποιο από τα αντιδραστήρια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ευαισθησία των αντιδραστηρίων Grignard στις αλκοόλες. Το μειονέκτημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με την πραγματοποίηση των αντιδράσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς έχει αναφερθεί η επιτυχημένη χρήση αρυλο-υποστρωμάτων, τροποποιημένων με λειτουργικές ομάδες. Αξίζει να

σημειωθεί ότι στις περισσότερες περιπτώσεις τα αντιδραστήρια αυτά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας στις διεργασίες διασταυρούμενης σύζευξης λόγω της αστάθειας που παρουσιάζουν στις θερμοκρασίες που απαιτούνται για να πραγματοποιηθεί η εν λόγω αντίδραση. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση κατάλληλων διαλυτών, υποστρωμάτων, μεγάλη ποικιλία λειτουργικών ομάδων και χαμηλές θερμοκρασίες³⁷.

4.3. Καταλύτες

Τα καταλυτικά συστήματα με σύμπλοκα του παλλάδιου και του νικελίου έχουν αποδειχθεί αναπόσπαστο κομμάτι για τις αντιδράσεις Kumada σε συνδυασμό με τα αντιδραστήρια Grignard και άρυλο-βρωμίδια και ιωδιδια. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί νέες τεχνικές έτσι ώστε και άλλοι υποκαταστάτες να βρίσκουν εφαρμογή στην αντίδραση αυτή. Πρόσφατα τα N-ετεροκυκλικά καρβένια με φωσφίνες ως υποκαταστάτες αποτελούν μια αξιόπιστη εναλλακτική καταλυτική διεργασία. Επιπλέον έχουν αναφερθεί και αλλά καταλυτικά συστήματα με άλλα μέταλλα όπως: ο Fe, το Co και το Mn³⁸⁻³⁹.

4.3.1. Τα χημικά στοιχεία παλλάδιο και νικέλιο

Το Παλλάδιο

Το χημικό στοιχείο παλλάδιο(Palladium) το οποίο πήρε το όνομα του από τον αστεροειδή Παλλάς είναι ένα σπάνιο, μαλακό, ασημένιο-λευκό μέταλλο. Έχει ατομικό αριθμό 46, ατομική μάζα 106,42 και ανήκει στην 10^η ομάδα και 5^η περίοδο του περιοδικού πίνακα. Δεν οξειδώνεται στον αέρα καθώς και σε υψηλές θερμοκρασίες. Ανακαλύφθηκε το 1803 από τον Άγγλο Χημικό William Hyde Wollaston στη νότιο Αφρική καθώς ανέλυε δείγματα μεταλλεύματος πλατίνας⁴⁰.

Το Νικέλιο

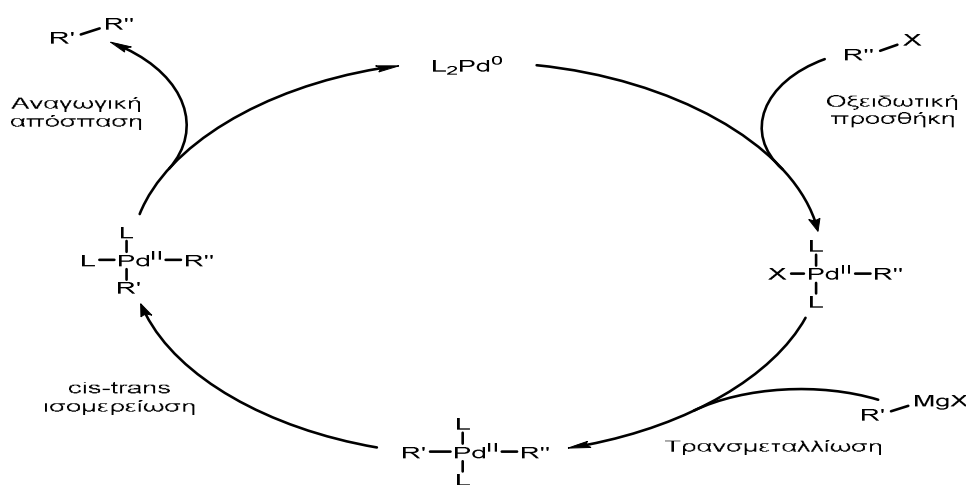
Το χημικό στοιχείο νικέλιο(Nickel) το οποίο ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης του Περιοδικού Πινάκα είναι ένα σκληρό, έλατο, αργυρό-λευκό μέταλλο. Έχει

ποικίλες εφαρμογές σε σχέση με κάθε άλλο μέταλλο της κατηγορίας αυτής. Ανακαλύφθηκε το 1751 από τον Σουηδικής καταγωγής χημικό Axel F. Cronstedt και πήρε το όνομα του από την γερμανική λέξη νικελίτη που σημαίνει ψευδής χαλκός. Έχει ατομικό αριθμό 28, ατομική μάζα 58 και είναι ανθεκτικό στην οξείδωση. Πολλές μορφές νικελίου είναι επιβλαβείς για τον άνθρωπο⁴¹.

4.3.2. Το παλλάδιο και το νικέλιο ως καταλύτες στην αντίδραση Kumada

Τα καταλυτικά συστήματα του παλλάδιου και του νικελίου τα οποία λαμβάνουν μέρος στον καταλυτικό κύκλο των αντιδράσεων σύζευξης Kumada είναι της μορφής Pd(0) και Ni(0).

Κατά την έναρξη του καταλυτικού κύκλου με Pd(0) (Σχήμα 11) στο πρώτο στάδιο της οξειδωτικής προσθήκης έχουμε την εισαγωγή του όργανο-αλογονιδίου R-X, έτσι σχηματίζεται το ενδιάμεσο σύμπλοκο Pd(II). Στη συνέχεια μέσω της τρανσμετάλλωσης με το αντιδραστήριο Grignard σχηματίζεται το έτερο-οργανομεταλλικό σύμπλοκο. Πριν το τελικό στάδιο έχουμε την ισομερείωση όπου οι οργανικοί υποκαταστάτες πλησιάζουν σε cis-θέσεις μεταξύ τους. Τέλος, στο στάδιο της αναγωγικής απόσπασης σχηματίζεται ο δεσμός C-C του τελικού προϊόντος, αναγεννάται ο καταλύτης Pd(0) και έτσι ο καταλυτικός κύκλος είναι έτοιμος να ξαναρχίσει⁴².



Σχήμα 12: Καταλυτικός κύκλος της αντίδρασης διασταυρούμενης σύζευξης Kumada

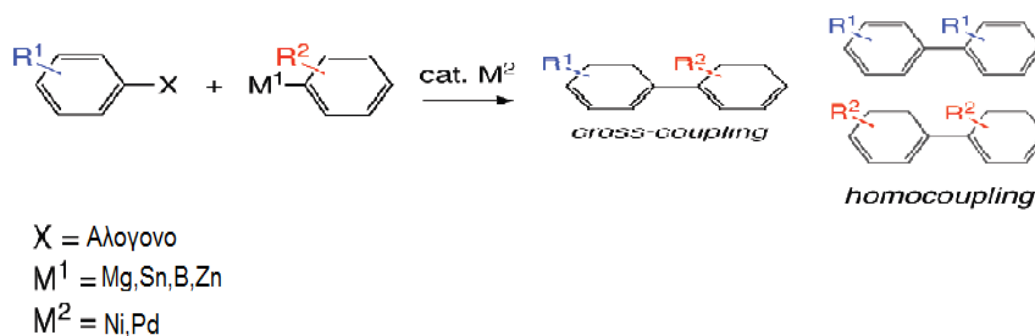
Όσον αφορά τώρα τα σύμπλοκα του νικελίου ο μηχανισμός του καταλυτικού κύκλου θα μπορούσε να περιγραφεί με τον ίδιο τρόπο με αυτόν του Pd. Ωστόσο έχει παρατηρηθεί ότι υπό ορισμένες συνθήκες αντίδρασης ο μηχανισμός αυτός δεν παρουσιάζει τα ίδια αποτελέσματα, διότι εκτός από Ni(II) σαν ενδιάμεσα μπορούν να σχηματιστούν και άλλες ανεπιθύμητες ενώσεις⁴³.

4.3.3. Εκλεκτικότητα

Στις μέρες μας η χρήση των μετάλλων μετάπτωσης ως καταλύτες για τις αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι στην ομογενή κατάλυση. Τα μέταλλα αυτά παρουσιάζουν αρκετά πλεονέκτημα στις συνθετικές μεθόδους και με τη βοήθεια κατάλληλων υποστρωμάτων έχουν την δυνατότητα να μας παρέχουν νέους μηχανισμούς και υψηλές εκλεκτικότητες.

Το ευρύ φάσμα των υποστρωμάτων οδήγησε τους ερευνητές στο ότι η χρήση των διαρυλίων είναι από τις πιο σημαντικές δομικές μονάδες οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε όλες σχεδόν τις διασταυρούμενες καταλυτικές αντιδράσεις. Η ανάπτυξη και η μελέτη των υποστρωμάτων αυτών τα τελευταία χρόνια μας παρέχει συμμετρικά μόρια χρησιμοποιώντας διαφόρων ειδών μεταλλικά άτομα. Τα αντιδραστήρια Grignard έχουν καθοριστικό ρολό στις υψηλές αποδόσεις και στην εκλεκτικότητα των αντιδράσεων αυτών για τον σχηματισμό άρυλ-άρυλ δεσμών.

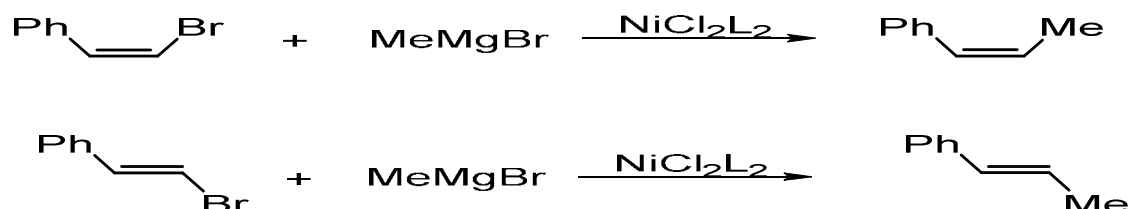
Αξίζει να σημειωθεί ότι τα εν λόγω υποστρώματα παρέχουν εκλεκτικότητα στα τελικά προϊόντα όταν οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται υπό κατάλληλες συνθήκες αντίδρασης και υπό την παρουσία κατάλληλων υποστρωμάτων οι οποίοι είναι συμπλεγμένοι με το μέταλλο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων υποκατάστατων είναι τα 1,2-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)αιθάνιο (DPPE) και 1,3-δισ(διφαινυλοφωσφίνο) προπάνιο (DPPP) συμπλεγμένα με νικέλιο⁴⁴.



Σχήμα 13: Αντίδραση σύζευξης διαρυλίων.

4.3.3.1. Στερεοεκλεκτικότητα

Όταν παρουσία καταλύτη νικελίου χρησιμοποιούνται βινυλικά αλογονίδια και αντιδραστήρια Grignard τότε η αντίδραση δεν πραγματοποιείται στερεοειδικά αλλά παράγεται ένα μίγμα cis- και trans- προϊόντων. Το πιο από τα δυο θα σχηματιστεί σε μεγαλύτερο ποσοστό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως: συνθήκες αντιδράσεις καθώς επίσης και το αλογόνο το οποίο συμμετέχει στην αντίδραση.

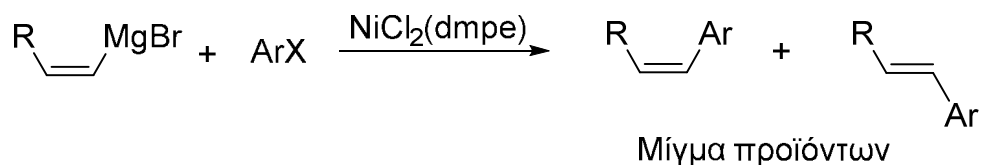


Σχήμα 14: Γεωμετρική διαμόρφωση σύζευξης

Αντίθετα, με τη χρήση του παλλάδιου ως καταλύτη Pd(0) έχει αποδειχθεί ότι η αντίδραση πραγματοποιείται στερεοειδικά κατά τη σύζευξη με ένα αλκυλο-αντιδραστήριο Grignard⁴⁵.

Όταν χρησιμοποιούνται βινυλικά αντιδραστήρια Grignard, τότε η αντίδραση δεν πραγματοποιείται στερεοειδικά και σχηματίζεται ένα μίγμα cis- και trans- αλκενίων. Ο βαθμός σχηματισμού των δύο ισομερών εξαρτάται από μία ποικιλία παραγόντων στους οποίους περιλαμβάνονται η αναλογία των αντιδρώντων καθώς και το είδος του αλογόνου. Η απώλεια αυτή της στερεοχημείας αποδίδεται σε παράλληλες αντιδράσεις που

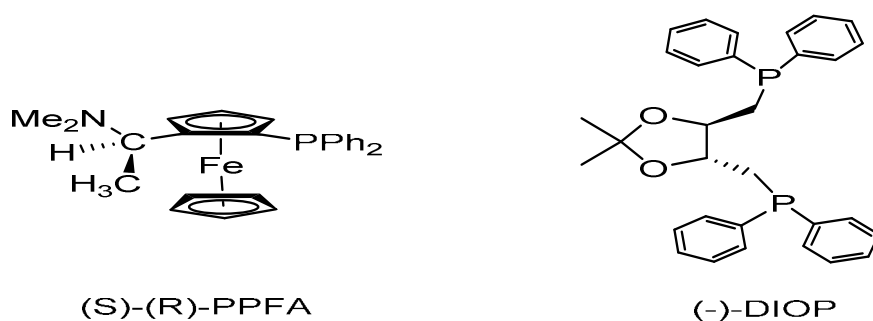
πραγματοποιούνται μεταξύ δύο ισοδυνάμων του αλλυλικού αντιδραστήριου Grignard.



Σχήμα 15: Σχηματισμός μίγματος προϊόντων κατά την αντίδραση σύζευξης.

4.3.3.2. Εναντιοεκλεκτικότητα

Οι ασύμμετρες αντιδράσεις σύζευξης Kumada μπορούν να πραγματοποιηθούν με τη χρήση ασύμμετρων υποκαταστατών. Χρησιμοποιώντας επίπεδα ασύμμετρους υποκαταστάτες φερροκενίου, έχουν παρατηρηθεί για τη σύζευξη αρυλο-υποστρωμάτων εναντιομερικές περισσεις (ee) μέχρι και 95%⁴⁶⁻⁴⁷⁻⁴⁸.



Σχήμα 16: Ασύμμετροι υποκαταστάτες

4.3.3.3. Χημειοεκλεκτικότητα

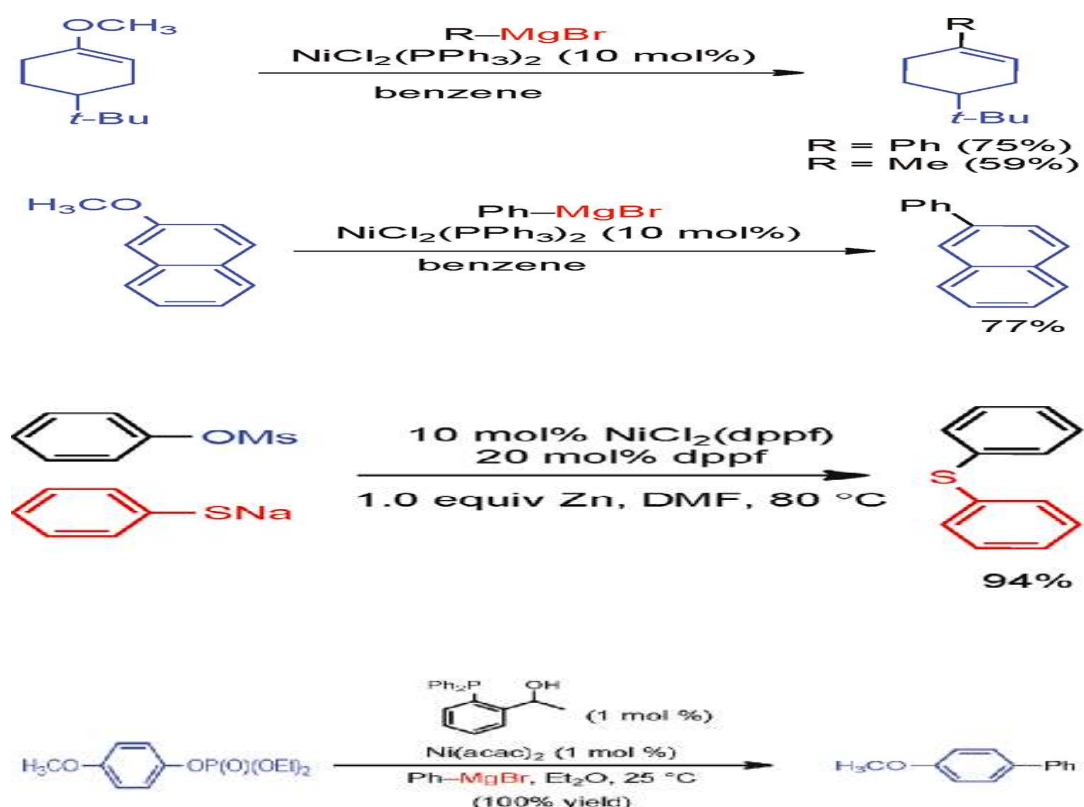
Η σύζευξη των αντιδραστηρίων Grignard με χλωριωμένα αρένια παρουσιάζει χαμηλή δραστηριότητα. Το χαρακτηριστικό αυτό είναι το θεμέλιο της χημειοεκλεκτικότητας και του επιλεκτικού σχηματισμού προϊόντος σύζευξης από το δεσμό C–Br στο χλωροβενζόλιο, κατά τη χρήση καταλυτών που έχουν βάση το NiCl₂⁴⁹.

4.3.4. Εφαρμογές

Τα τελευταία χρόνια η χρήση των Pd(0) και του Ni(0) ως καταλύτες στις αντιδράσεις σύζευξης για το σχηματισμό άρυλ-άρυλ δεσμού έδωσε νέα πνοή στην ανάπτυξη νέων τεχνικών και μεθόδων χρησιμοποιώντας μεγάλο εύρος οργανομεταλλικών ενώσεων. Αποδείχτηκε ότι μπορεί να αυξήσει την εκλεκτικότητα και την αποτελεσματικότητα και να δώσει μεγάλες αποδόσεις στα τελικά προϊόντα. Έτσι, βάσει των καταλυτικών συστημάτων του παλλάδιου οι επιστήμονες οδηγήθηκαν σε νέες συνθέσεις οργανικών προϊόντων, φαρμάκων, υλικών, βελτίωση σε βιομηχανικό επίπεδο αλλά και στην εξέλιξη της νανοτεχνολογίας. Το παλλάδιο επίσης ως καταλύτης χρησιμοποιείται ευρέως στους βενζινοκινητήρες των αυτοκινήτων μειώνοντας σε μεγάλο ποσοστό τις εκπομπές των ρύπων στην ατμόσφαιρα. Ενδεικτικό της μεγάλης σημασίας του παλλάδιου είναι ότι το 2010 τρεις διακεκριμένοι χημικοί Heck, Negishi και Suzuki τιμήθηκαν με το Βραβείο Νόμπελ Χημείας⁵⁰⁻⁵¹.

4.3.5. Υποστρώματα

Όπως όλες σχεδόν οι αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης έτσι και η αντίδραση Kumada καλυόμενη από Ni(0) έχει τη δυνατότητα να καταλύει πληθώρα υποστρωμάτων. Εστέρες, αιθέρες, φαινόλες αλλά και φωσφορικά-σουλφονικά-θειικά υποστρώματα είναι μερικά παραδείγματα τα οποία έχουν μελετηθεί διεξοδικά και έχει παρατηρηθεί ότι παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις και εκλεκτικότητες στα τελικά προϊόντα. Σημαντική είναι η συνεισφορά τους και στην βιομηχανική σύνθεση-στις αντιδράσεις πολυμερισμού δίνοντας τα τελευταία χρόνια νέα πνοή σε εξελιγμένες και αποτελεσματικότερες μεθόδους⁵²⁻⁵³.

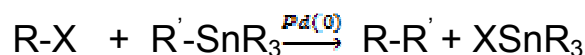


Σχήμα 17: Παραδείγματα υποκαταστατών σε αντιδράσεις Kumada.

5. Η αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Stille

5.1. Γενικά

Γενικός τύπος αντίδρασης



Η καταλυτική αυτή αντίδραση έχει καθιερωθεί ως μια από τις πιο σημαντικές και αποδοτικές αντιδράσεις σύζευξης καταλυμένες από Pd(0). Πηρέ το όνομα της από τον John K. Stille όταν αυτός και οι συνεργάτες του το 1978 ανέπτυξαν τον μηχανισμό σχηματισμού άρυλ-άρυλ δεσμού βασισμένος σε συμπλοκή του παλλάδιου καταλυόμενα από οργανοκασσιτερικές ενώσεις και οργανικά αλογονίδια. Στον τομέα της κατάλυσης απέδειξε ότι η καταλυτική δραστηριότητα του παλλάδιου στην καρβοξυλίωση και την ασύμμετρη υδροφορμυλίωση των ολεφινών παρέχει υψηλές και εκλεκτικές αποδόσεις⁵⁴.

Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις είναι τυπικές ενώσεις με ομοιοπολικό δεσμό άνθρακα-μετάλλου. Ο κασσίτερος στις ενώσεις του μπορεί να σχηματίσει μέχρι τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς με διάφορες ομάδες. Ο γενικός τύπος των οργανοκασσιτερικών ενώσεων είναι R_vSnX_{4-v} , ($v=1-4$:όπου X =αλκύλιο ή αρύλιο).

Σε αντίθεση με πολλές οργανομεταλλικές ενώσεις, ο δεσμός Sn-C είναι σταθερός σε υδατικό περιβάλλον, στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο και σε θερμοκρασίες μέχρι τους 200°C . Αντίθετα, η υπεριώδης ακτινοβολία, τα ισχυρά οξέα και τα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια διασπούν ταχύτατα τον δεσμό Sn-C προκαλώντας σταδιακή αποδόμηση:



Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των οργανοκασσιτερικών ενώσεων εξαρτώνται από τον αριθμό και το είδος των οργανικών υποκαταστατών R. Η διαλυτότητά τους στο νερό είναι πολύ μικρή και προφανώς μειώνεται όσο αυξάνεται το μέγεθος και ο αριθμός των οργανικών υποκαταστατών R. Ακόμη, η διαλυτότητα επηρεάζεται σε μικρό όμως βαθμό από το ανιόν X και επίσης εξαρτάται από το pH, με την παρουσία άλλων αλάτων και τη θερμοκρασία⁵⁵.

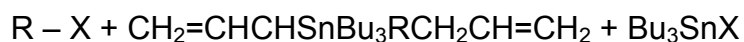
Τέλος, η χρήση καρβενίων όπου βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο μελέτης παρουσιάζει μια διαφορετική προσέγγιση στην αντίδραση. Από τα σπάνια παραδείγματα που έχουν μελετηθεί, αυτού του είδους υποκατάστατες μπορούν να σχηματίσουν *insitu* ανάμειξη με το καταλυτικό σύστημα⁵⁶⁻⁵⁷.

5.2. Ιστορική αναδρομή της αντίδρασης Stille⁵⁸

Η ιστορία της συγκεκριμένης αντίδρασης ξεκινάει περίπου το 1960 όπου οι ερευνητές έστρεψαν το ενδιαφέρον τους στην αναγωγή των οργανικών ενώσεων με την χρήση του υδριδίου του τριβουτυλοκασσιτέρου⁵⁹.



Λίγα χρόνια αργότερα το 1973, τουδρίδιο του τριβουτυλοκασσιτέρου αντικαταστάθηκε από το αλλυλικό τριβουτυλοκασσίτερο και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και στις δύο περιπτώσεις σχηματίζονται ελεύθερες αλλυλικές ρίζες⁶⁰.



Το 1976 από τον Eaborn και τους συνεργάτες πραγματοποιήθηκε η πρώτη αντίδραση οργανοκασσιτερικών ενώσεων παρουσία καταλύτη Pd^{61} . Η αντίδραση αυτή αποτέλεσε την αρχική αντίδραση παρασκευής οργανοκασσιτερικών ενώσεων.



Το 1978 ο Stille και η ομάδα του χρησιμοποίησαν οργανομεταλλικές ενώσεις για την σύνθεση κετονών παρουσία καταλύτη $BnPdCl(PPh_3)_2$, σε διαλύτη HMPA(εξαμεθυλοφωσφοροαμίδιο)⁶².



Η ίδια ομάδα ανέφερε την σύζευξη οργανοκασσιτερικών ενώσεων με αρυλογονίδια και βενζυλοαρυλογονίδια με την χρήση καταλύτη Pd^{63} .



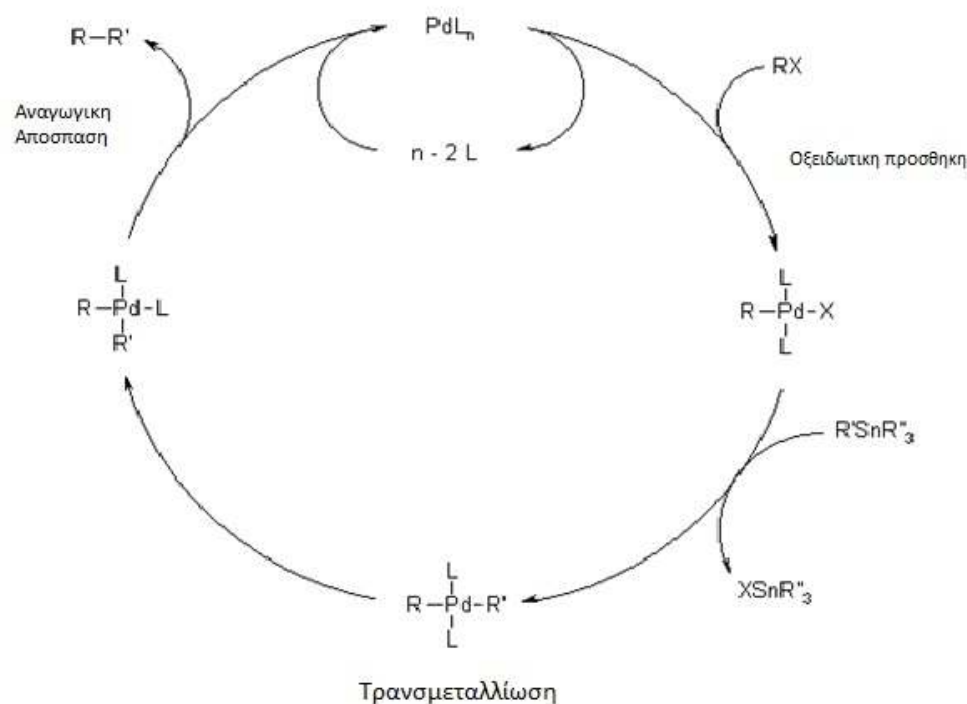
Στα χρόνια που ακολούθησαν έγιναν πολλές αναφορές στην αντίδραση σχηματισμού ενώσεων με δεσμό C-C με τη χρήση οργανοκασσιτερικών ενώσεων. Πολλές ερευνητικές ομάδες ασχολήθηκαν με την σύνθεσή τους ενώ παράλληλα παρασκευάστηκαν νέοι υποκαταστάτες σε Pd προς σχηματισμό νέων συμπλόκων.

Στις μέρες μας, η μεγάλη ποικιλία οργανοκασσιτερικών ενώσεων παρουσία συμπλόκων Pd έχει επιτρέψει την χρήση τους σε πολλά ερευνητικά κέντρα. Ένα κύριο πρόβλημα που παρουσιάζεται στις ενώσεις αυτές είναι η τοξικότητα τους. Για την αποφυγή αυτού του μειονεκτήματος έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές, όπως, η χρήση μονοργανοκασσιτερικών ενώσεων⁶⁴ και η χρήση κασσιτέρου δεσμευμένου σε πολυμερές⁶⁵.

5.3. Μηχανισμός της αντίδρασης

Ο μηχανισμός που προτείνεται από τον Stille (Σχήμα 18) βασίζεται κυρίως στα στοιχεία που ελήφθησαν κατά την σύζευξη του βενζυλοχλωριδίου με το

τριβουτυλοφαίνυλοκασσιτερο. Ως δραστικός καταλύτης προτείνεται το σύστημα PdL_2 όπου το $\text{L}=\text{PPh}_3$ και ως υπόστρωμα το οργανικό ηλεκτρονιόφυλλο R-X . Ο καταλυτικός κύκλος ξεκάνει με την οξειδωτική προσθήκη, σε *cis* θέση ως προς το μέταλλο, του οργανικού αλογόνου στο σύμπλοκο του παλλάδιου $\text{Pd}(0)$ και το σχηματισμό του ενδιάμεσου συμπλόκου Pd(II) . Αυτό είναι το πρώτο βήμα για την έναρξη της αντίδρασης της διασταυρούμενης σύζευξης. Στο επόμενο στάδιο της τρανσμετάλλωσης και κατά την είσοδο του οργανομεταλλικού αντιδραστήριου στο σύμπλοκο του παλλάδιου πραγματοποιείται η δεύτερη σύζευξη M-C , όπου ανάλογα με το υπόστρωμα, καταλαμβάνει είτε *cis* είτε *trans* θέση. Τέλος, κατά την αναγωγική απόσπαση απομακρύνεται το τελικό προϊόν που έχει σχηματιστεί, αναγεννάτε ο καταλύτης και έτσι ο καταλυτικός κύκλος είναι έτοιμος να ξανά αρχίσει⁶⁶.



Σχήμα 18: Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίστασης σύζευξης Stille

5.4. Χαρακτηριστικά της αντίδρασης

Η αντίδραση αυτή είναι ευρείας χρήσης διότι τα αντιδραστήρια του κασσιτέρου αν και πολλά από αυτά είναι εμπορικά διαθέσιμα είναι εύκολο να συντεθούν και μπορούν να υποστηρίξουν μεγάλη ποικιλία από λειτουργικές ομάδες. Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα και δεν είναι καθόλου ευαίσθητες στον αέρα ή στην υγρασία. Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζονται όμως είναι ότι έχουν χαμηλή πολικότητα γεγονός που τις καθιστά ελάχιστα διαλυτές σε πολλούς διαλύτες και ότι τα παράγωγα του τριαλκυλοκασσιτέρου ναι μεν μπορούν εύκολα να απομονωθούν αλλά είναι αρκετά τοξικά⁶⁷.

5.5. Καταλύτες και υποκαταστάτες

Τα σύμπλοκα του παλλάδιου Pd(0) τα οποία είναι οι βασικοί καταλύτες στην αντίδραση Stille αποτελούν ένα εξαιρετικό δυναμικό μέσο για τη σύζευξη του δεσμού C-C. Στον τομέα της οργανικής σύνθεσης εμφανίζουν υψηλή εκλεκτικότητα, μπορούν να υποδεθούν μεγάλη ποικιλία υποστρωμάτων και τα καθιστά ιδανικά για την σύνθεση πολύπλοκων μορίων⁶⁸.

Σαν υποκαταστάτες συμπλεγμένοι με το μέταλλο μπορούμε να έχουμε ένα μεγάλο εύρος από ενώσεις. Ογκώδεις φωσφίνες όπως: $[Pd\{(AcO)_2\}_3]$ έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικές στις αντιδράσεις Stille κατά την συμπλέξει του αρυλοχλωριδίου με μεγάλη ποικιλία από οργανοκασσιτερικά αντιδραστήρια.

Επίσης στο πρόβλημα της ισομερείωσης στον καταλυτικό κύκλο οι χειλικοί υποκατάστατες θα μπορούσαν να δώσουν μια εναλλακτική και λιγότερο ακριβή λύση διότι αναγκάζουν το παλλάδιο σε cis- γεωμετρία κατά της τελική διασταυρούμενη σύζευξη.

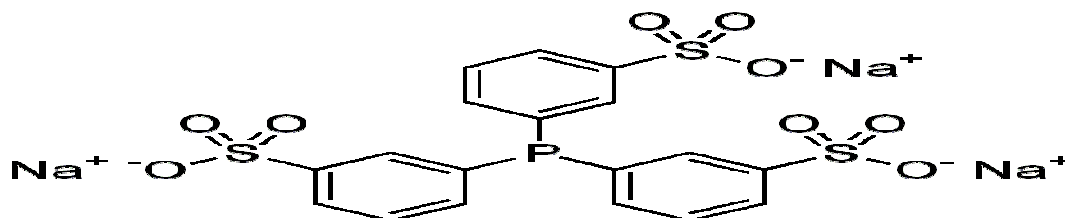
5.6. Απενεργοποίηση του καταλύτη Pd

Ένα κύριο μειονέκτημα που υπάρχει στα ομογενή καταλυτικά συστήματα είναι η καταβύθιση και η μετακίνηση του μετάλλου που προκαλεί αποσύνθεση του καταλύτη και παρουσιάζει αξιοσημείωτη απώλεια στην καταλυτική του δράση.

Όταν χρησιμοποιούμε το Pd ως καταλύτη η απενεργοποίησή του είναι γνωστή ως Pd-black. Το φαινόμενο αυτό θα πρέπει να το αποφύγουμε αλλά ο μηχανισμός του είναι εξαιρετικά δύσκολος, πολύπλοκος και χρήζει ακόμα μελέτης. Το πρώτο βήμα για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος προήλθε από τους Reetz και De Vries οι οποίοι ανακάλυψαν ότι, αν ο καταλύτης είναι σε χαμηλές συγκεντρώσεις εμποδίζει το σχηματισμό του Pd-black και διατηρεί όλο το μέταλλο για την κατάλυση⁶⁹.

5.7. Αντίδραση Stille και νερό

Οι αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης καταλυόμενες από παλλάδιο έχουν καθιερωθεί στην μοντέρνα οργανική σύνθεση παράγοντας ποικιλία υλικών, φυσικών προϊόντων και βιοδραστικών ενώσεων. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια η χρήση του νερού ως διαλύτη έχει απασχολήσει ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα. Το γεγονός ότι είναι φθηνό, βρίσκεται σε αφθονία, δεν είναι τοξικό και εύφλεκτο καθιστά ευρέως αποδεκτό ότι διαθέτει περισσότερα πλεονέκτημα από τους κοινούς οργανικούς διαλύτες. Για τους παραπάνω λόγους αρκετοί ερευνητές μελέτησαν εις βάθος διφασικά καταλυτικά συστήματα και οδηγήθηκαν στην σύνθεση του πρώτου υποκατάστατη m-TPPTS(Σουλφωνομένες-τριφαινυλοφωσφίνες). Η σύνθεση νέων τέτοιων υποκατάστατων θα ανοίξει νέους ορίζοντες στις αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης επιλύοντας το μειονέκτημα της ομογενούς κατάλυσης για την εύκολη ανάκτηση του καταλύτη της αντίδρασης και θα δώσει λύση στο πρόβλημα των μη διαλυτών υποστρωμάτων⁷⁰.

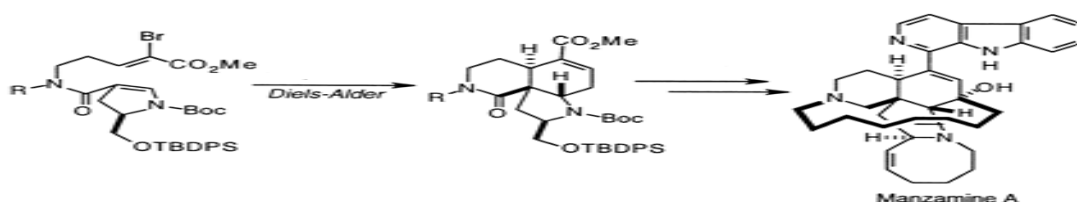


Σχήμα 19:Υποκαταστάτης TPPTS

5.8. Εφαρμογές της αντίδρασης Stille στην οργανική σύνθεση

5.8.1. Σύνθεση Manzamine A

Η Manzamine A είναι μία αλκαλοειδή ένωση η οποία βρίσκεται στο θαλάσσιο σφουγγάρι *Haliclona*. Η σύνθεσή της πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά από τον Martin και τους συνεργάτες του και αποτελεί μία από τις σημαντικότερες οργανικές συνθέσεις παρουσία καταλύτη Pd (Σχήμα 20). Οι ενδιάμεσες χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται και ο σχηματισμός πολλών ενδιάμεσων ενώσεων καθιστούν την πορεία σύνθεσής της αρκετά πολύπλοκη. Τα ενδιάμεσα προϊόντα που παράγονται αντιδρούν με την οργανοκασσιτερική ένωση $\text{CH}_2=\text{CHSn}n\text{Bu}_3$ παρουσία του καταλύτη $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ με αποτέλεσμα τον σχηματισμό νέου προϊόντος το οποίο στη συνέχεια υφίσταται ενδομοριακή αντίδραση Diels-Alder. Εν συνεχεία, με μία νέα σειρά αντιδράσεων παράγεται το τελικό μας προϊόν⁷¹.

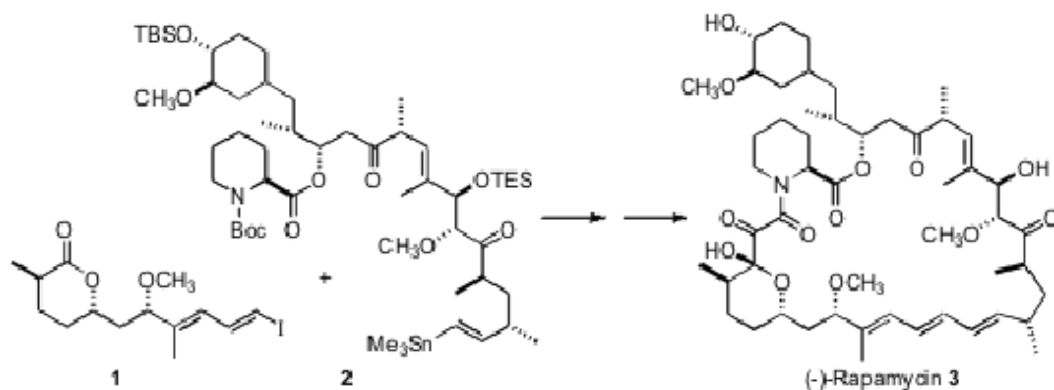


Σχήμα 20: Αντίδραση σύζευξης Stille για την σύνθεση της ManzamineA.

5.8.2. Σύνθεση Ραπαμυκίνης

Η ουσία ραπαμυκίνη είναι ένα φυσικό προϊόν το οποίο παράγεται από ένα μικρόβιο (*Streptomyces hygroscopicus*) που ζει στο έδαφος της Νήσου του Πάσχα. Η ουσία χρησιμοποιήθηκε αρχικώς ως αντιμυκητιασικός παράγοντας αλλά σύγχρονες μελέτες έχουν δείξει ισχυρές αντικαρκινικές ιδιότητες. Η πρώτη ολική σύνθεση αυτού του προϊόντος επιτεύχθηκε από τον Nicolaou και την ερευνητική του ομάδα ενώ πολλοί ακόμα έχουν μελετήσει την ισχυρή του δράση. Αρχικά, η εναντιομερική της μορφή, η οποία εμφανίζεται στην φύση, αξιοποιήθηκε εργαστηριακά με αποτέλεσμα την σύνθεση μιας νέας χημικής ένωσης όπου αντέδρασε με την οργανοκασσιτερική ένωση $\text{Bu}_3\text{SnCH}=\text{CHBu}_3\text{Sn}$ παρουσία καταλύτη $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ και με N-N-διισοπροπυλαιθυλαμίνη ($i\text{Pr}_2\text{NEt}$). Τα αποτελέσματα απέδειξαν μία

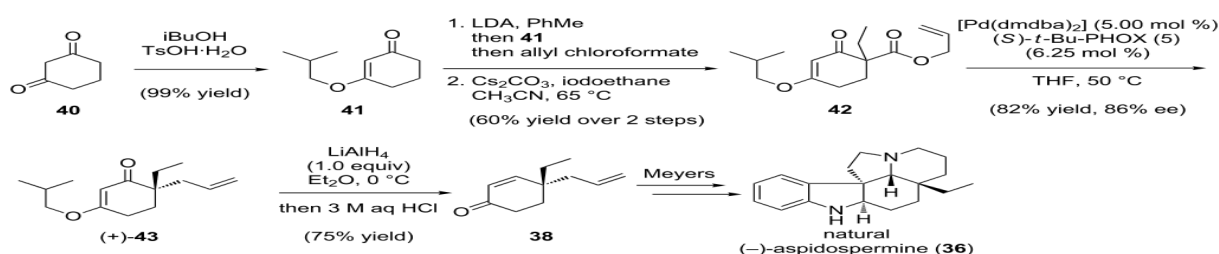
διαμοριακή σύζευξη Stille και στη συνέχεια μία ενδομοριακή σύζευξη Stille με ικανοποιητικές αποδόσεις. Στο Σχήμα 21 φαίνεται η τελική μορφή του προϊόντος⁷².



Σχήμα 21: Αντίδραση της ολικής σύνθεσης Rapamycin

5.8.3. Σύνθεση Aspidospermine

Η Aspidospermine είναι μία αλκαλοειδή ένωση όπου η πρώτη ολική της σύνθεση επιτεύχθει από τον Meyer στο 1989 μετατρέποντας την 1,3-κυκλοεξαδιόνη σε ισοβουτύλιο βινυλόγιο αιθέρα. Το προϊόν που σχηματίστηκε υπέστη επεξεργασία με ^tBu-PHOX παρουσία του καταλύτη [Pd(dmdba)₂] με απόδοση 86%. Για τη σύνθεσή της πολλοί συνθετικοί χημικοί έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους. Στο Σχήμα 22 παρουσιάζεται η πορεία σχηματισμού του προϊόντος⁷³.



Σχήμα 22: Αντίδραση σύνθεσης της ένωσης Aspidospermine

6. Υποκαταστάτες στην κατάλυση

Τα τελευταία χρόνια οι καταλυτικές αντιδράσεις βασιζόμενες σε μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης έχουν παίξει καθοριστικό ρολό στην ασύμμετρη οργανική σύνθεση όπου παράγονται ευκολότερα και με καλύτερη εκλεκτικότητα οργανικά προϊόντα. Ο νέος σχηματιζόμενος δεσμός C-C έχει κινήσει το βιολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Το πιο σημαντικό κομμάτι, όσον αφορά την κατάλυση, είναι οι υποκαταστάτες οι οποίοι ανάλογα με την δομή τους και την συμπλέξει τους με μέταλλα μετάπτωσης μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τις παραμέτρους της καταλυτικής διαδικασίας, όπως για παράδειγμα την απόδοση και την τοποεκλεκτικότητα.

Για τον λόγο αυτό, έχει δοθεί μεγάλη έμφαση για τον σχεδιασμό και την σύνθεση των υποκαταστατών έτσι ώστε η σύμπλεξή τους με τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα να παρουσιάζουν βελτιωμένες καταλυτικές ιδιότητες.

6.1. Οργανοφωσφορικοί υποκαταστάτες

Πρωταγωνιστικό ρολό στο πεδίο της κατάλυσης έχουν διαδραματίσει οι υποκαταστάτες οι οποίοι περιέχουν άτομα φωσφόρου. Ένας από τους κύριους λόγους όπου υποκαταστάτες τέτοιου τύπου έχουν μελετηθεί ευρέως στο πεδίο αυτό είναι ότι παρέχουν περεταίρω βελτιστοποίηση των στερεοχημικών και ηλεκτρονικών παραμέτρων τους. Οι υποκαταστάτες αυτοί μπορεί να είναι είτε μονοσχιδείς είτε δισχιδείς και να παρουσιάζουν μια μορφή χειρομορφίας⁷⁴.

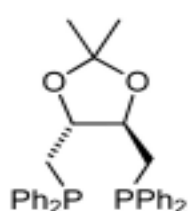
Γενικά οι ασύμμετρες ενώσεις μπορούν να διακριθούν σε έξι κατηγορίες ανάλογα με τον τύπο χειρομορφικότητας που παρουσιάζουν:

- Κεντρική χειρομορφικότητα
- Αξονική χειρομορφικότητα
- Επίπεδη χειρομορφικότητα
- Ελικοειδής χειρομορφικότητα

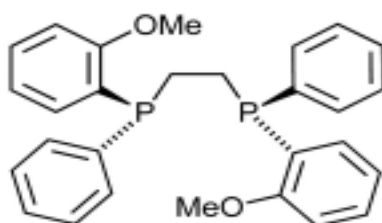
➤ Οκταεδρικές δομές και

➤ Ψευδοχειρομορφικά κέντρα

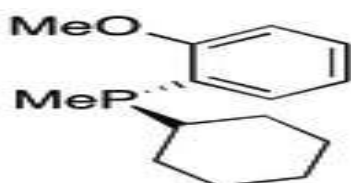
Η μεγαλύτερη κατηγορία που έχει μελετηθεί διεξοδικά είναι οι δισχιδαίς οργανοφωσφορικοί υποκαταστάτες όπου ακόμα και σήμερα εξακολουθούν να προκαλούν το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών. Από τις αρχές του 1960 και πριν ακόμα αξιοποιηθούν από τον Wilkinson στις αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης οι υποκαταστάτες αυτοί είχαν χρησιμοποιηθεί στο πεδίο της υδρογόνωσης με αρκετά καλές αποδόσεις και στερεοεκλεκτικότητες. Σταθμός στη σύνθεση τέτοιου είδους υποκατάστατων αποτελεί η σύνθεση των υποκαταστατών CAMP και DIPAMP από τον Knowles και του υποκαταστάτη DIOP από τον Kagan οι οποίοι παρασκευαστήκαν το 1970. Λίγα χρόνια αργότερα οι Noyori and Takaya συνέθεσαν τον υποκαταστάτη BINAP ο οποίος ήταν ο πρώτος που χρησιμοποιήθηκε στην υδρογόνωση καταλυόμενη από ρόδιο και απέδωσε υψηλές εκλεκτικότητες για ένα μεγάλο φάσμα υποστρωμάτων. Τέλος και οι πιο πρόσφατοι υποκατάστατες DuPhos και Xantphos έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρων σε αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης⁷⁵.



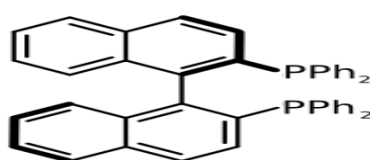
DIOP



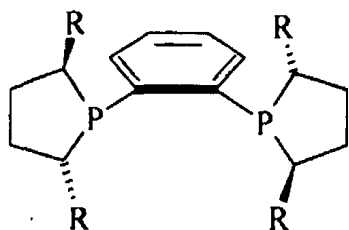
DIPAMP



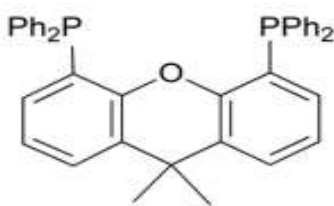
CAMP



BINAP



DuPhos



Xantphos

Σχήμα 23: Οργανοφωσφονικοί υποκαταστάτες

6.2. Υποκαταστάτες φωσφόρου-αζώτου

Οι υποκαταστάτες που περιέχουν άτομα φωσφόρου-αζώτου ανήκουν στην κατηγορία των υβριδικών χηλικών υποκαταστατών. Οι υποκαταστάτες έχουν την ικανότητα να σταθεροποιούν τις ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις του μεταλλικού κέντρου κατά τη διάρκεια των ενδιάμεσων σταδίων του καταλυτικού κύκλου⁷⁶.

Οι υποκαταστάτες P-N παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον διότι έχουν την ικανότητα να σταθεροποιήσουν ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις ή γεωμετρίες κατά τη διάρκεια ενός καταλυτικού κύκλου σε μία αντίδραση καταλυόμενη από ένα μέταλλο στοιχείου μετάπτωσης. Αυτό επιτυγχάνεται με τη σταθεροποίηση του μεταλλικού κέντρου σε μία χαμηλή οξειδωτική κατάσταση, λόγω του χαρακτήρα π-δέκτη του δότη φωσφόρου και του πιο ευαίσθητου χαρακτήρα του μετάλλου σε αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης, λόγω της ικανότητας του αζώτου να σχηματίζει σ-δεσμούς.

Σε μερικές περιπτώσεις έχει βρεθεί ότι η παρουσία του αζώτου στους υποκαταστάτες ως σταθεροποιητική ομάδα κατά την πορεία αντιδράσεων με τη μεσολάβηση μετάλλων, βελτιώνει την καταλυτική αποτελεσματικότητα, αν και στο σύμπλοκο δεν παρατηρείται κάποια αλληλεπίδραση μετάλλου-αζώτου.

Οι πρώτες δημοσιεύσεις σχετικά με τον ρόλο των υποκαταστατών φωσφόρου – αζώτου έγιναν το 1977 από την ερευνητική ομάδα των Rauchfuss και Roundhill. Ανάδειξαν ότι στην καταλυόμενη από ρόδιο υδρογόνωση οι

δισχιδεΐς υποκαταστάτες 2-διφαινυλοφωσφίνο-N-μεθυλαμίνη και 2-διφαινυλοφωσφίνο-N-διμεθυλοβενζυναμίνη παρουσίαζαν αρκετά πλεονεκτήματα υπό ήπιες συνθήκες αντίδρασης⁷⁷.

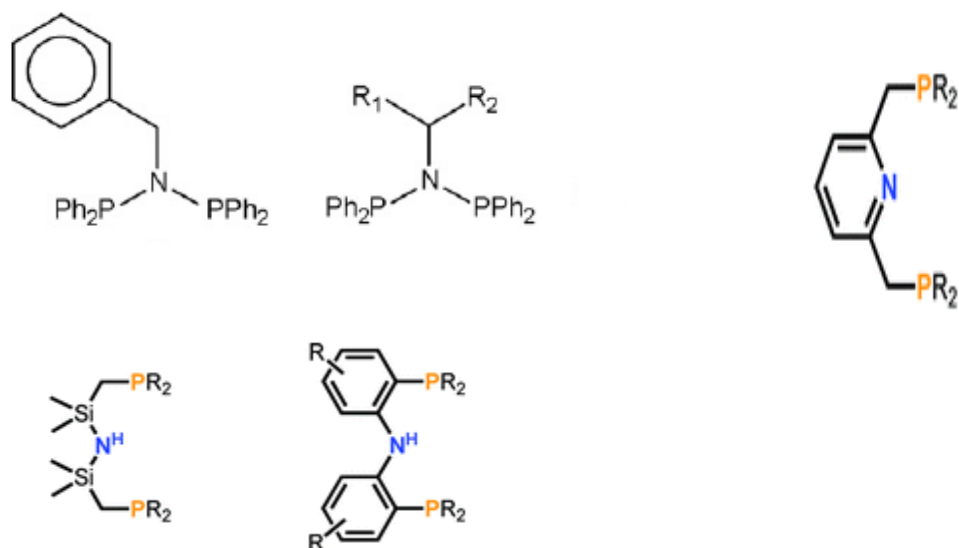
6.3. Ιμιδο-φωσφινικοί υποκαταστάτες

Οι υποκαταστάτες της κατηγορίας αυτής οι οποίοι περιέχουν χειρόμορφες δισχιδεΐς φωσφίνες του τύπου $[R_2PN(R')PR_2]$ παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες καταλυτικές ιδιότητες και για τον λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα στη συνθετική χημεία παρουσία μετάλλων μετάπτωσης. Το χειρόμορφο κέντρο είναι συνδεδεμένο με το άτομο του αζώτου το οποίο γεφυρώνει τα δύο άτομα φωσφόρου και επηρεάζει σημαντικά τον καταλυτικό κύκλο της αντίδρασης.

Το πλεονέκτημα που διαθέτουν οι ενώσεις αυτές είναι ότι έχουν την δυνατότητα να σταθεροποιούν τα μεταλλικά άτομα σε χαμηλές οξειδωτικές καταστάσεις, ακόμα και στο μηδέν, το οποίο οφείλεται στον π-χαρακτήρα τους⁷⁸.

Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν και ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον μελέτης διότι μπορούν να συνδεθούν είτε αυτούσιες είτε με τα μονο-οξειδωμένα και δι-οξειδωμένα παράγωγά τους και να σχηματίζουν τον τύπο του υποκαταστάτη $PNP(E)(E=O,S,Se)$. Επίσης έχουν μελετηθεί και τα σύμπλοκα που σχηματίζουν οι υποκαταστάτες αυτοί με τα σύμπλοκα μετάπτωσης⁷⁹.

Οι PNP υποκαταστάτες παρουσιάζουν αρκετές διαφορές από τους PCP υποκαταστάτες όπου μία ανθρακική αλυσίδα γεφυρώνει τα δύο άτομα φωσφόρου. Το άτομο του αζώτου εκτός από το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων που διαθέτει, είναι επίσης πιο ηλεκτραρνητικό από το άτομο του άνθρακα. Το γεγονός αυτό μπορεί να αλλάξει την βασικότητα του υποκαταστάτη και επομένως να αλλάξει και η σ και π δοτικότητα προς το μεταλλικό κέντρο⁷⁹.



Σχήμα 24: Παραδείγματα P-N-P υποκαταστατών.

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

7.1. Μέθοδοι καθαρισμού διαλυτών

Ο καθαρισμός του αιθέρα και του THF από την υγρασία και από άλλες προσμίξεις έγινε με την ανάδευση ποσότητας του αντίστοιχου διαλύτη πάνω από σύρμα μεταλλικού νατρίου και μικρής ποσότητας βενζοφαινόνης, η οποία χρησιμεύει ως δείκτης για την παρουσία υγρασίας, για μια ημέρα. Στη συνέχεια, έγινε βρασμός του συγκεκριμένου μίγματος με αναρροή για 24h και έπειτα η επιθυμητή ποσότητα του διαλύτη ήταν δυνατό να ληφθεί με απόσταξη.

Ο καθαρισμός του διχλωρομεθανίου από την υγρασία και από άλλες προσμίξεις πραγματοποιήθηκε με τοποθέτηση ποσότητας του διαλύτη πάνω από CaCl_2 υπό ανάδευση για μία ημέρα, βρασμό του μίγματος για τρεις ώρες περίπου και, στο τέλος, απόσταξη του καθαρού διαλύτη.

Ο καθαρισμός της μεθανόλης πραγματοποιήθηκε με ανάδευση μιας ποσότητας αλκοόλης με στερεό ZnSO_4 για μια ημέρα και ακολούθησε βρασμός με αναρροή για τέσσερις ώρες περίπου. Και πάλι με απόσταξη λαμβάνεται η καθαρή αλκοόλη.

Για τον καθαρισμό του τολουολίου χρησιμοποιήθηκε ποσότητα μοριακών κοσκίνων (ζεολίθων) τύπου Linde 4 Å, οι οποίοι μετά από θέρμανση περίπου 6 ωρών τοποθετήθηκαν στη φιάλη του διαλύτη. Ο διαλύτης στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε χωρίς κάποια επιπλέον επεξεργασία⁸¹.

Ο καθαρισμός του ακετυλονιτριλίου CH_3CN έγινε με απόσταξη του διαλύτη σε υδρίδιο του νατρίου

Συμπερασματικά, πριν από τη χρήση τους ξηράνθηκαν και απαερώθηκαν, προς απομάκρυνση υγρασίας και του οξυγόνου που πιθανόν να είχαν απορροφήσει.

7.2. Αντιδραστήρια

Για τη σύνθεση των υποκαταστατών χρησιμοποιήθηκαν :

Χλωροδιφαινυλοφωσφίνη

(3-αμινοπροπυλο)τριαιθοξυσιλάνιο

Τριαιθυλαμίνη

Χλωροδιισοπροπυλοφωσφίνη

Ισοπροπυλαμίνη

Για τη σύνθεση των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκαν :

[Pd(cod)Br₂]

[Pd(PPh₃)₄]

[Ni(PPh₃)₂Cl₂]

7.3. Όργανα και συσκευές

Τα φάσματα NMR (¹H και ³¹P NMR) ελήφθησαν σε φασματόμετρο Varian 300 MHz στους 25 °C (298 K). Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν CDCl₃ και για τα φάσματα ³¹P-NMR πρότυπο διάλυμα H₂PO₄ 85%.

Ο προσδιορισμός των μοριακών δομών στον κρύσταλλο των συμπλόκων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της κρυσταλλογραφίας ακτίνων-Χ με πηγή MoK α και μήκους κύματος $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, με μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας από γραφίτη.

Τα πειράματα σύνθεσης των συμπλόκων και των υποκαταστατών πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τεχνικές «Schlenk» και γραμμής κενού. Η προετοιμασία των διαλυτών πριν από τη χρήση τους πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας τις κατάλληλες τεχνικές (ξήρανση και απόσταξη) και οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε αδρανείς συνθήκες με τη χρήση Ar. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικού βαθμού καθαρότητας. Πριν από τη χρήση τους ξηράνθηκαν και απαερώθηκαν, προς

απομάκρυνση υγρασίας και του οξυγόνου που πιθανόν να είχαν απορροφήσει.

7.4.Χαρακτηρισμός των συμπλόκων και των υποκαταστατών με φασματοσκοπικές μεθόδους

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των συμπλόκων και των υποκαταστατών που παρασκευάστηκαν είναι η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και η κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

➤ Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Αναλύει τις μαγνητικές ιδιότητες ορισμένων ατομικών πυρήνων έτσι ώστε να καθορίζουν διαφορετικά ηλεκτρονικά τοπικά περιβάλλοντα του ατόμου υδρογόνου, άνθρακα ή άλλα άτομα σε μία οργανική ένωση ή άλλα σύνθετα προϊόντα. Αυτό χρησιμοποιείται για να βοηθήσει στον καθορισμό της δομής του σύνθετου.

➤ Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως. Αυτή η αλληλεπίδραση προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή του μορίου, που μελετάται δημιουργώντας δονήσεις. Οι δονήσεις αυτές εμφανίζονται σε ένα φάσμα υπερύθρου και μπορούν να δώσουν την ταυτότητα των χημικών ειδών που υπάρχουν στο δείγμα μας.

➤ Η κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ

Βασίζεται στην ακτινοβολήση 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.

8. Σύνθεση συμπλόκων και υποκαταστατών

Η αλλαγή χαρακτηριστικών των υποκαταστατών είναι ένα από τα ισχυρότερα εργαλεία στην κατάλυση με μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης και κατ' επέκταση η σύνθεση νέων υποκαταστατών που παρέχουν υψηλή δραστηριότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα, παραμένει μία πρόκληση με υψηλή προτεραιότητα.

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλύσουμε εκτενέστερα τις πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για τη σύνθεση των συμπλόκων του νικελίου και του παλλάδιου καθώς επίσης και για την παρασκευή των υποκαταστατών.

8.1. Σύνθεση υποκαταστατών

8.1.1. Σύνθεση του υποκαταστάτη $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$



Σχήμα 25: Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$

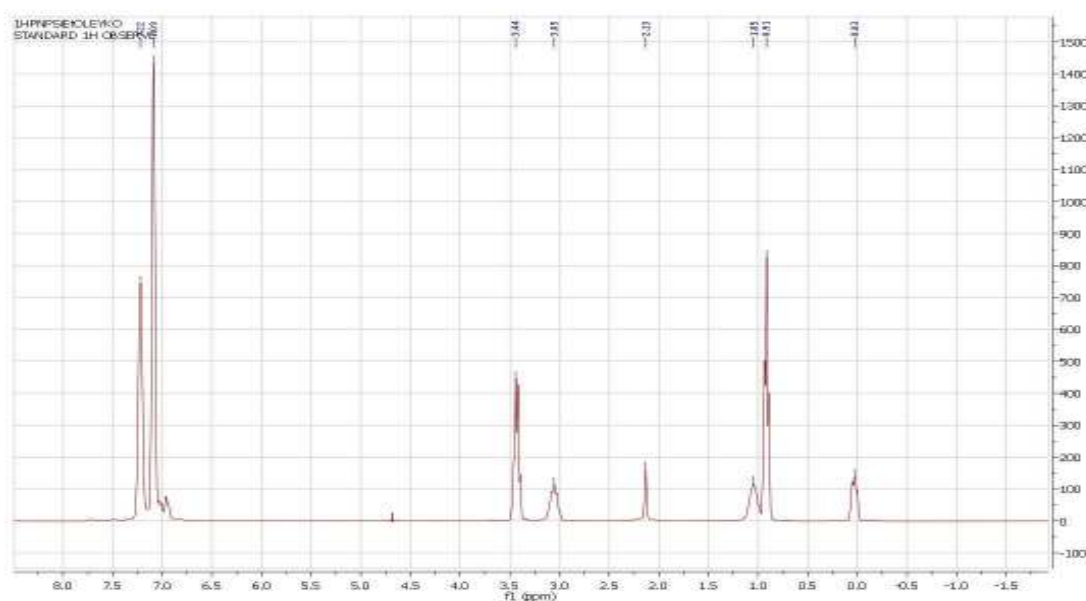
Για τη σύνθεση του συγκεκριμένου υποκαταστάτη χρησιμοποιούμε αποσταγμένο διαλύτη τολουόλιο στον οποίο έχει προηγηθεί freezerump, δηλαδή εμβάπτιση του διαλύτη σε υγρό άζωτο ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) μέχρι να στερεοποιηθεί. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Στη συνέχεια σε σταγονομετρικό χωνί ισοσταθμισμένης πίεσης και υπό ατμόσφαιρα αργού διαλύονται (3-αμινοπροπυλο)τριαθοξυσιλάνιο (1 mL, 0,00429mol) και τριαιθυλαμίνη (1,2 mL, 0.00858mol) σε τολουόλιο (15 mL). Το διάλυμα ψύχεται στους $-90\text{ }^\circ\text{C}$ και στη συνέχεια προστίθενται στάγδην διάλυμα χλωροδιφαινυλοφωσφίνης $[\text{ClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (1,55 mL, 0,00856mol), αφού πρώτα έχει αναμειχτεί με 5 mL τολουόλιο, υπό συνεχή και έντονη ανάδευση μέχρι το διάλυμα να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αφού αφήσουμε το

μίγμα για ανάδευση μια περίπου ημέρα ακόλουθη συμπύκνωση και διήθηση. Η διήθηση πραγματοποιείται για να απομακρυνθεί το λευκό ίζημα που έχει σχηματιστεί ως παραπροϊόν της αντίδρασης από το υδροχλωρικό άλας της τριαιθυλαμίνης. Το διήθημα διέρχεται από Celite και εκπλένεται αρκετές φορές με τολουόλιο. Κατόπιν, πραγματοποιούμε μια ακόμα συμπύκνωση υπό κενό στο διάλυμα και εκπλέουμε με THF για να το διηθήσουμε για δεύτερη φορά. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των διαλυτών και των παραπροϊόντων. Τέλος, λαμβάνεται το τελικό προϊόν, ένα στερεό άχρωμο-ελαιώδες. Ζυγίσαμε 2g υποκαταστάτη.

Φασματοσκοπικά δεδομένα:

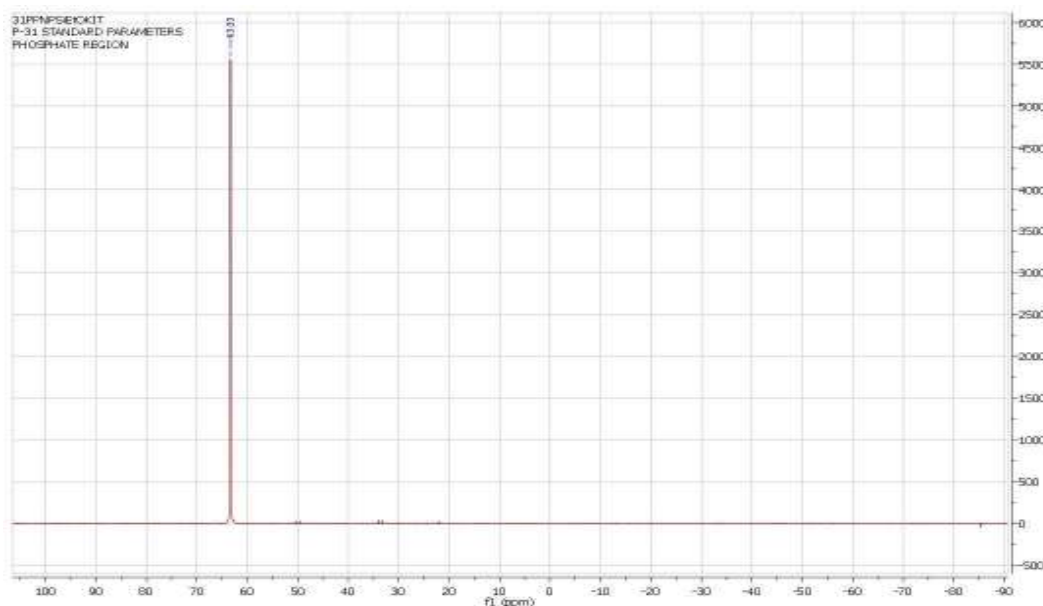
^1H NMR (CDCl_3 , ppm)

Στο φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη παρατηρούνται οι εξής κορυφές: τριπλή κορυφή στα 0,03 ppm (Si-CH_3), πολλαπλή κορυφή στα 1,05 ppm (CH_3), πολλαπλή κορυφή στα 2,13 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), πολλαπλή κορυφή στα 3,05 ppm (N-CH_2), πολλαπλή κορυφή στα 3,44 ppm ($\text{CH}_2\text{-O}$) και πολλαπλή κορυφή στα 7,22 ppm που οφείλεται στα αρωματικά H. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 0,91 ppm οφείλεται στην υγρασία του διαλύτη. Τα δεδομένα που προκύπτουν βρίσκονται σε μικρή απόκλιση από τα αντίστοιχα που περιγράφονται στη βιβλιογραφία⁸². Το φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 26.



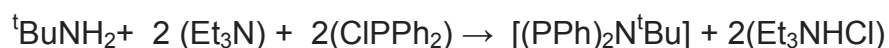
Σχήμα 26: Φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEL})_3]$

Στο φάσμα ^{31}P -NMR του υποκαταστάτη παρατηρείται μία απλή οξεία κορυφή στα 63,33 ppm. Το φάσμα ^{31}P -NMR παρουσιάζεται στο Σχήμα 27.



Σχήμα 27: Φάσμα ^{31}P -NMR του υποκαταστάτη $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$

8.1.2. Σύνθεση του υποκαταστάτη $[(\text{PPh})_2\text{N}^t\text{Bu}]$

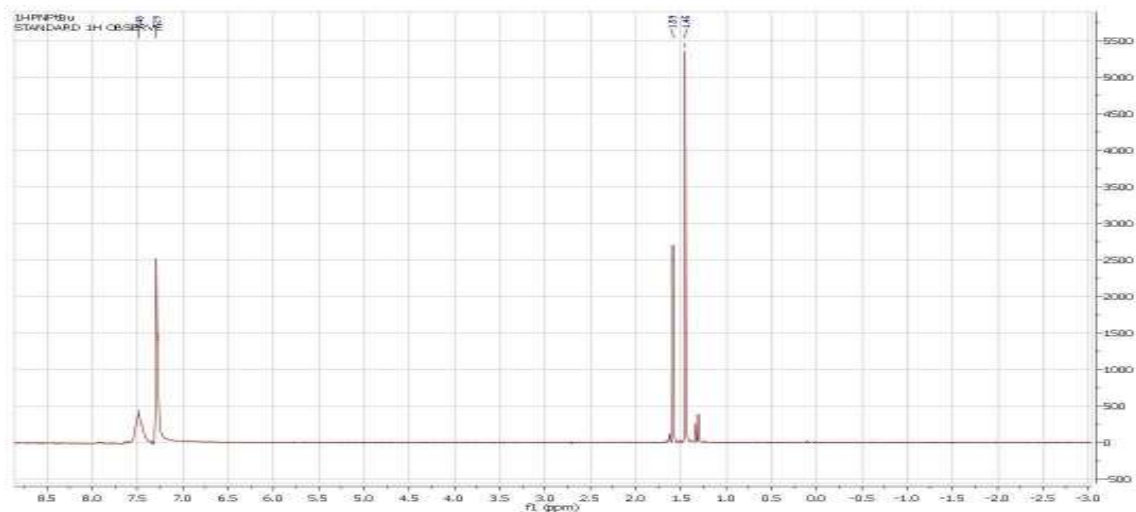


Σχήμα 28: Αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη $[(\text{PPh})_2\text{N}^t\text{Bu}]$

Σε 5 mL αποσταγμένου και απαερωμένου ακετονιτριλίου προσθέτω υπό ατμόσφαιρα *tert*-βουτυλαμίνη (1mL, 0,0095mol) και το αποπρωτονιώνω με τριαιθυλαμίνη (2,7mL, 0,019mol). Το διάλυμα ψύχεται στους -94 °C και προστίθεται στάγδην χλωροδιφαινυλο φωσφίνη (3,5 mL, 0,019 mol). Με το πέρας της προσθήκης το διάλυμα αφήνεται να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση για δύο ημέρες. Με το πέρας των δύο ημερών το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού επαναδιαλύεται σε THF και διηθείται μέσω CELITE. Τέλος, συμπυκνώνεται μέχρις ξηρού και καταβυθίζεται με μεθανόλη. Απομονώθηκαν 1,75g προϊόντος

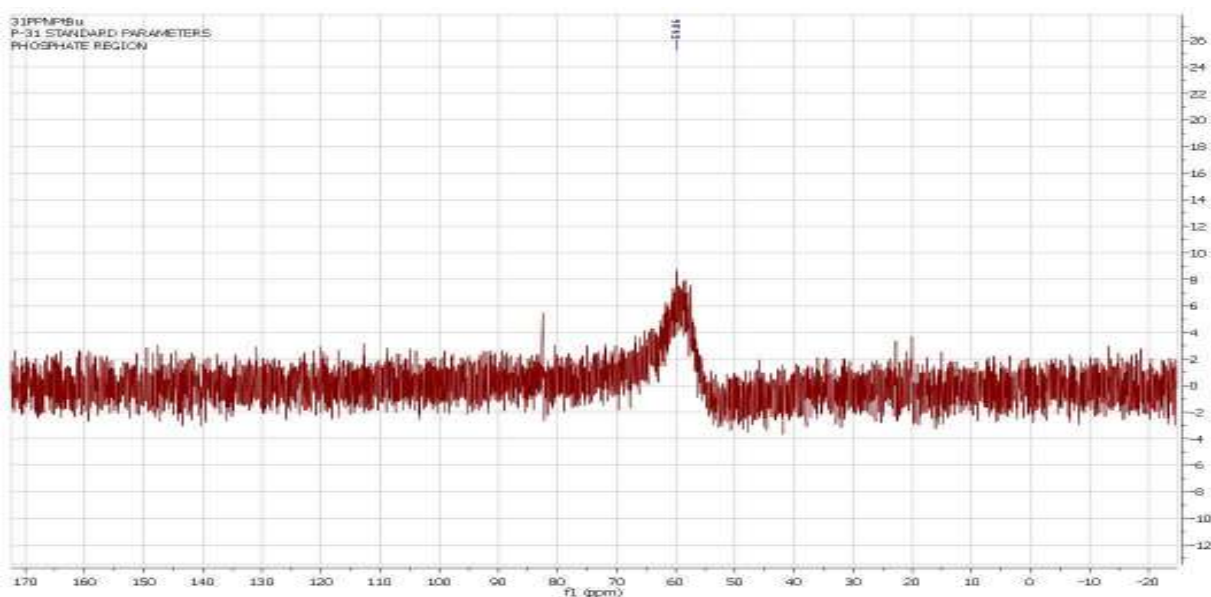
Φασματοσκοπικά δεδομένα:

^1H NMR (CDCl_3 , ppm) Στο φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη παρατηρούνται οι εξής κορυφές: οξεία πολλαπλή κορυφή στα 1,59 ppm που οφείλεται στο 9 ισοδύναμα H των μεθυλίων του ^tBu και πολλαπλές κορυφές στα 7,48 ppm που οφείλονται στα αρωματικά H. Το φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 29.



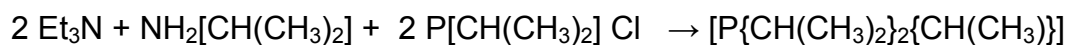
Σχήμα 29: Φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(^t\text{Bu})]$

Στο φάσμα ^{31}P -NMR του υποκαταστάτη παρατηρείται μια ευρεία κορυφή στα 59,86 ppm (Σχήμα 30).



Σχήμα 30: Φάσμα ^{31}P -NMR του υποκαταστάτη $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(^t\text{Bu})]$

8.1.3. Σύνθεση του ποκαταστατή $[P\{CH(CH_3)_2\}_2N\{CH(CH_3)\}]$



Σχήμα 31: Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη $[P\{CH(CH_3)_2\}_2N\{CH(CH_3)\}]$

Σε σφαιρική φιάλη υπό ατμόσφαιρα αργού παρουσία διαλύτη διχλωρομεθάνιο (4mL) διαλύονται ισοπροπυλαμίνη (0,25 mL, 0,00314mol) και τριαιθυλαμίνη (0,9ml, 0,0064mol). Το διάλυμα ψύχεται και προστίθεται στάγδην χλωροδιισοπροπυλοφωσφίνη (1 mL, 0,00628 mol) υπό συνεχή και έντονη ανάδευση. Το μίγμα αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 24 h. Αφού συμπυκνώσω το διάλυμα μέχρι ξηρού, υπό κενό, προσθέτω THF (10 mL). Κατόπιν, το διήθημα διέρχεται από Celite και εκπλένεται αρκετές φορές με διαλύτη ώστε να απομακρυνθεί το παραπροϊόν. Τέλος, πραγματοποιήθηκε καταβύθιση του διαλύματος με προσθήκη μεθανόλης, αλλά το τελικό προϊόν που παραλάβαμε ήταν ελαιώδες και όχι στερεό.

Ο υποκαταστάτης παρασκευάστηκε εκτός βιβλιογραφίας και δεν παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Υποθέτουμε ότι οι αρκετά ογκώδεις ομάδες παρεμπόδισαν τη σύνθεσή του. Απαιτείται περαιτέρω μελέτη και πειραματικές συνθέσεις.

8.1.4. Σύνθεση του υποκαταστάτη $[P\{CH(CH_3)_2\}_2N\{(CH_2)_3Si(OEt)_3\}]$



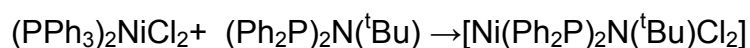
Σχήμα 32: Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη $[P\{CH(CH_3)_2\}_2N\{(CH_2)_3Si(OEt)_3\}]$

Σε σφαιρική φιάλη υπό ατμόσφαιρα αργού (Ar) διαλύονται (3-αμινοπροπυλο) τριαιθοξυσιλάνιο (0,7 mL, 0,00314 mol) και βάση τριαιθυλαμίνη (0,6 mL, 0,00628 mol) σε διαλύτη ακετυλονιτρίλιο CH₃CN (2,5 mL). Το διάλυμα ψύχεται και στη συνέχεια προσθέτω στάγδην χλωροδισοπροπυλοφωσφίνη (1 mL, 0,00628 mol) υπό συνεχή και έντονη ανάδευση μέχρι το διάλυμα να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το μίγμα αφήνεται σε ηρεμία για περίπου 24 h. Στη συνέχεια ακολουθεί διήθηση με χρήση αλουμίνας και εκπλένουμε το διάλυμα με THF για να διαχωρίσουμε το προϊόν μας από τα παραπροϊόντα που τυχόν να έχουν σχηματιστεί. Αφού συμπυκνώσουμε το διάλυμα, πραγματοποιούμε μια ακόμα έκπλυση με μεθανόλη. Τέλος, πραγματοποιούμε μια ακόμα συμπύκνωση μέχρι ξηρού για να παραλάβουμε το τελικό προϊόν μας στερεό. Ζυγίσαμε 1,21g προϊόντος.

Ο εν λόγω υποκαταστάτης παρασκευάστηκε εκτός βιβλιογραφίας. Παρατηρήθηκε ότι είναι ευοξειδωτός στις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκε η σύνθεσή του. Απαιτείται περαιτέρω μελέτη και πειραματικές συνθέσεις σε πιο αδρανείς συνθήκες ώστε να παρασκευαστεί και να αποδώσει καλύτερα αποτελέσματα.

8.2. Σύνθεση συμπλόκων Ni και Pd

8.2.1. Σύνθεση του συμπλόκου [Ni{(Ph₂P)₂N(^tBu)}Cl₂]



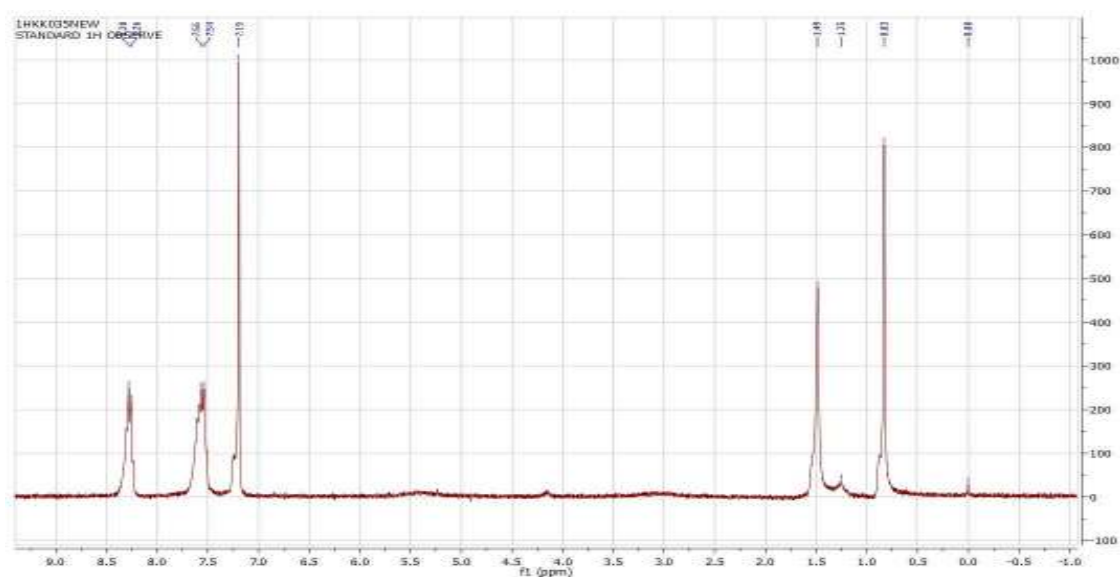
Σχήμα 33: Αντίδραση σύνθεση του συμπλόκου [Ni{(Ph₂P)₂N(^tBu)}Cl₂]

Σε φιάλη Schlenk των 50 mL, υπό ατμόσφαιρα Ar και συνεχή ανάδευση, εισάγονται 10 mL διχλωρομεθάνιο CH₂Cl₂ και στη συνέχεια προστίθενται διαδοχικά, ο υποκαταστάτης [(Ph₂P)₂N(^tbu)] (400mg) και στη συνέχεια η ένωση [Ni(PPh₃)₂Cl₂] (600mg). Το μίγμα αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 περίπου h. Στη συνέχεια, γίνεται συμπύκνωση του διαλύματος υπό κενό μέχρι κορεσμού και κατόπιν προσθέτω διαλύτη εξάνιο (15 mL) μέχρι το διάλυμα να καταβυθιστεί. Έπειτα αφού το τοποθετήσω για 15 min στο ψυγείο έτσι ώστε να παγώσει στο τέλος κάνουμε

διήθηση υπό κενό για να πάρουμε το τελικό προϊόν. Απομονώθηκαν 1,75g προϊόντος.

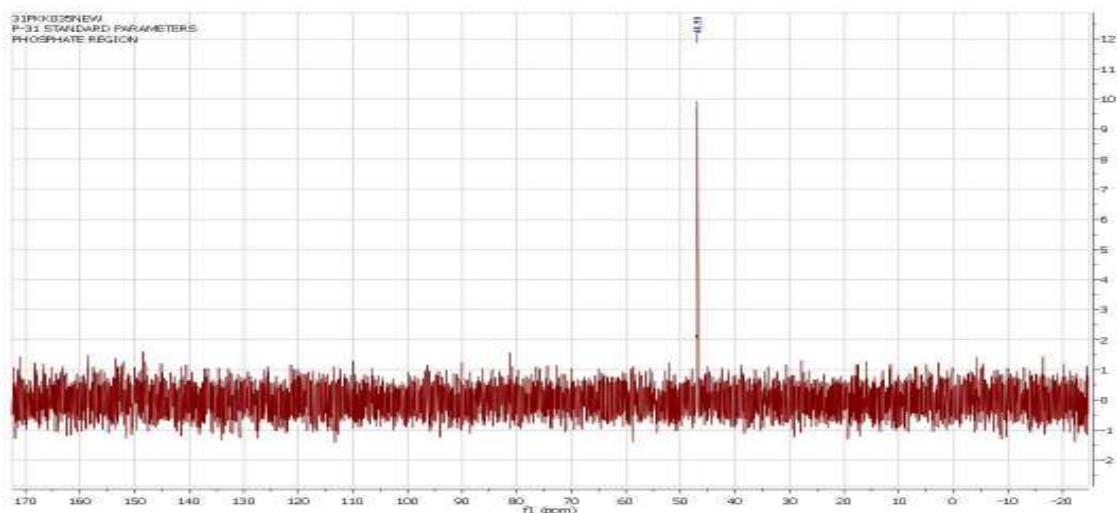
Φασματοσκοπικά δεδομένα:

Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου παρατηρούνται οι εξής κορυφές: απλή κορυφή στα 1,49 ppm (3 H του ^tBu) και πολλαπλές κορυφές στα 7,54 και 8,28 ppm (αρωματικά H). Η κορυφή στα 0,83 ppm αποδίδεται σε υγρασία του διαλύτη, ενώ η κορυφή που παρατηρείται στα 7,19 ppm αποδίδεται στο μη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο. Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 34.



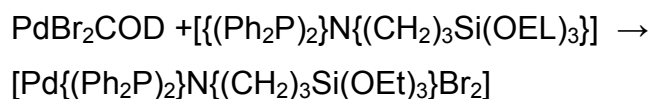
Σχήμα 34: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(^t\text{Bu})\}\text{Cl}_2]$

Στο φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(^t\text{Bu})\}\text{Cl}_2]$ παρατηρείται μία απλή κορυφή στα 46.90 ppm. Η απλή αυτή κορυφή αποτελεί ένδειξη ισοδυναμίας των δύο ατόμων φωσφόρου του υποκαταστάτη του συμπλόκου. Το φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 35.



Σχήμα 35: Φάσμα ^{31}P -NMR του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^t\text{Bu}\}\text{Cl}_2]$

8.2.2. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}\text{Br}_2]$



Σχήμα 36: Η αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου

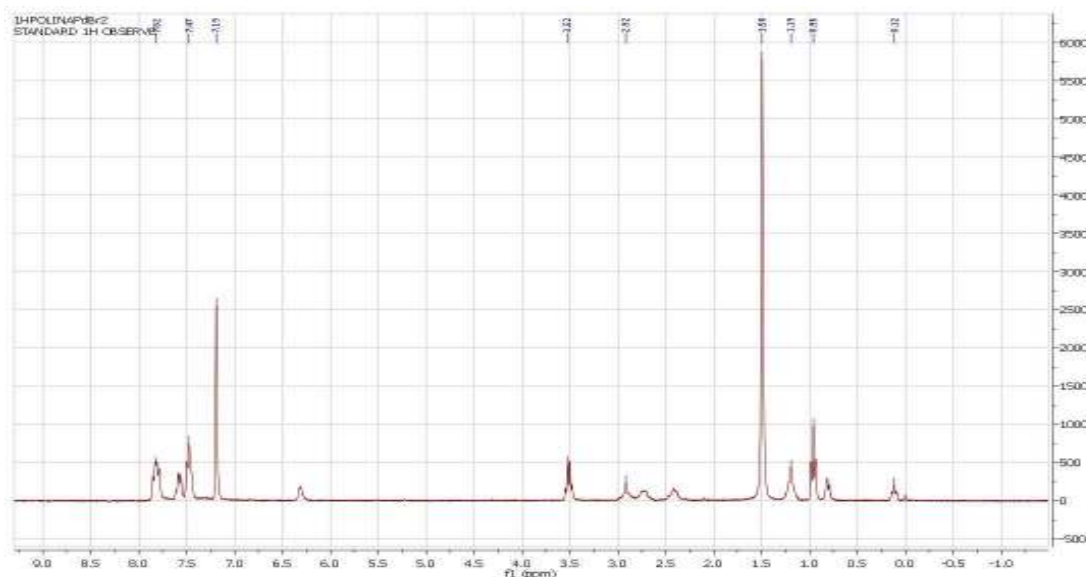
Σε σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk υπό ατμόσφαιρα Ar και συνεχή ανάδευση προστίθενται διαλύτης THF (10 mL) και κατόπιν διαδοχικά ο υποκαταστάτης $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$ (0,15g) και η ένωση $[\text{PdBr}_2\text{COD}]$ (0,09g). Αφού αφήσουμε το διάλυμα στην ανάδευση για μια ημέρα ακολουθεί συμπύκνωση και στη συνέχεια η καταβύθιση του συμπλόκου με την προσθήκη εξανίου (15 mL). Έπειτα από ένα χρονικό διάστημα περίπου 20 min ακολουθεί το τελευταίο στάδιο το οποίο απαιτεί τη διήθηση του διαλύματος υπό κενό και ξήρανση. Απομονώθηκαν 210mg συμπλόκου.

Φασματοσκοπικά δεδομένα:

^1H NMR(CDCl_3 , ppm)

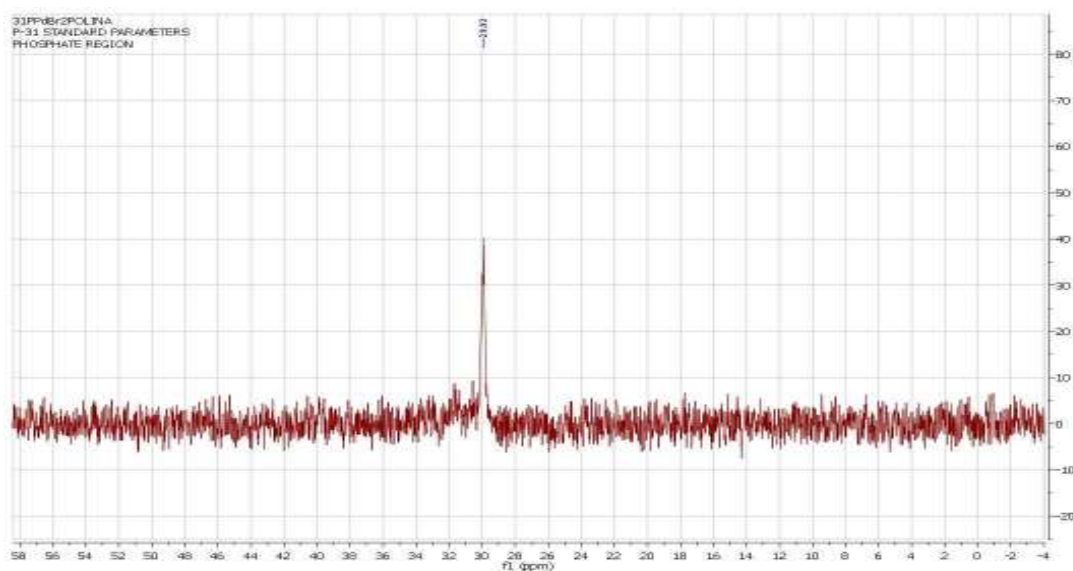
Στο φάσμα ^1H NMR του συμπλόκου παρατηρούνται οι εξής κορυφές: απλή κορυφή στα 0,12 ppm ($\text{CH}_2\text{-Si}$), πολλαπλή κορυφή στα 0,96 ppm (CH_3), απλή κορυφή στα 1,19 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), απλή κορυφή στα 2,92 ppm (N-CH_2),

πολλαπλή κορυφή στα 3,52 ppm (CH₂-O) και πολλαπλές κορυφές στα 7,47 ppm και 7,82 ppm που οφείλονται στα αρωματικά H. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα 1,50 ppm οφείλονται στην υγρασία και η κορυφή στα 7,19 ppm αποδίδεται στο μη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο. Το φάσμα ¹H-NMR του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 37.



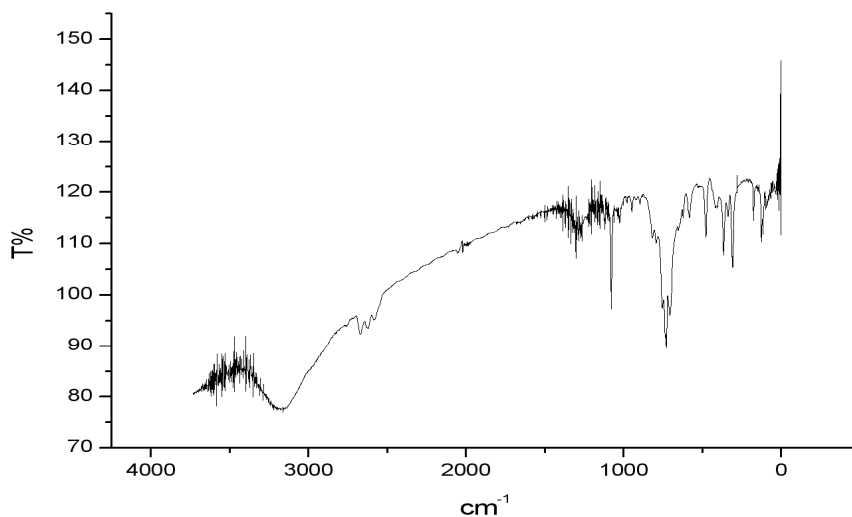
Σχήμα 37: Φάσμα ¹H NMR του συμπλόκου [Pd{(Ph₂P)₂}N{(CH₂)₃Si(OEt)₃}Br₂]

Στο φάσμα ³¹P-NMR του συμπλόκου [Pd{(Ph₂P)₂}N{(CH₂)₃Si(OEt)₃}Br₂] παρατηρείται η κορυφή στα 29,93 ppm. Το φάσμα ³¹P-NMR του συμπλόκου [Pd{(Ph₂P)₂}N{(CH₂)₃Si(OEt)₃}Br₂] παρουσιάζεται στο Σχήμα 38.



Σχήμα 38: Στο φάσμα ³¹P-NMR του συμπλόκου [Pd{(Ph₂P)₂}N{(CH₂)₃Si(OEt)₃}Br₂]

Στο φάσμα IR του συμπλόκου παρατηρείται η χαρακτηριστική δόνηση στα 1094 cm^{-1} όπου εμφανίζεται ο υποκαταστάτης. Στο Σχήμα 39 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου.



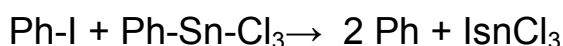
Σχήμα 39: Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}\text{Br}_2]$

9. Καταλυτικά πειράματα

9.1. Πειράματα με την μέθοδο Stille

Η καταλυτική δραστηριότητά του συμπλόκου $[Pd\{(Ph_2P)_2\}N\{(CH_2)_3Si(OEt)_3\}Br_2]$ διερευνήθηκε πειραματικά σε αντίδραση Stille (Σχήμα 37) το οποίο στη συνέχεια συγκρίθηκε με τα σύμπλοκα $[Pd\{(Ph_2P)_2\}N\{(CH_2)_3Si(OMe)_3\}Br_2]$ και $[Pd\{(Ph_2P)_2\}N\{CH(Me)(Ph)\}Br_2]$ ως προς την κρυσταλλική τους δομή.

Σε μια φιάλη Schlenk η οποία έχει προθερμανθεί στους 60 °C μεταφέρεται ο καταλύτης $[Pd\{(Ph_2P)_2\}N\{(CH_2)_3Si(OEt)_3\}Br_2]$ (0,04g) και ο διαλύτης τολουόλιο (9 mL) και αφήνεται σε συνεχή ανάδευση υπό ατμόσφαιρα Ar για 40 περίπου min. Έπειτα, προστίθενται τα αντιδραστήρια, το ιωδοβενζόλιο (0,1 mL, $9,35 \times 10^{-4}$ mol) και τριχλωροφαινυλοκασσίτερος (0,18 mL, $1,1 \times 10^{-3}$ mol) έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση και αφήνεται υπό ανάδευση για μια ημέρα. Αφού τελειώσει η αντίδραση προσθέτουμε διάλυμα NaF και έπειτα από μια ώρα πραγματοποιείται διήθηση μέσω Celite και έκπλυση με διάλυμα διαιθυλαιθέρα και NaCl. Στη συνέχεια ακολουθεί ξήρανση παρουσία $CaSO_4$ και ύστερα από 24 h γίνεται διήθηση του διαλείμματος υπό κενό, καταβύθιση και τέλος συμπύκνωση ώστε να απομονωθεί το τελικό προϊόν της αντίδρασης. Το προϊόν μας είναι ελαιώδες.



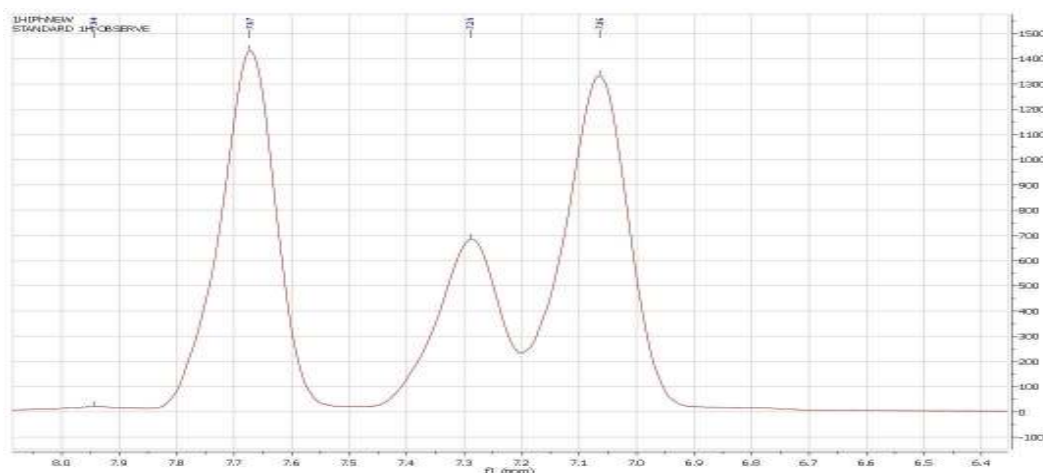
Σχήμα 40: Η αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Stille

Τα προϊόντα της καταλυτικής μας αντίδρασης χαρακτηρίστηκαν από την μέθοδο NMR κατά την οποία παρατηρήθηκε η δραστηριότητα του συμπλόκου αλλά δεν μπορούμε να προβλέψουμε ακριβώς την σύνθεση και απόδοση των τελικών μας προϊόντων διότι δεν μελετήθηκαν πειραματικά με την μέθοδο GC.

Φασματοσκοπικά δεδομένα:

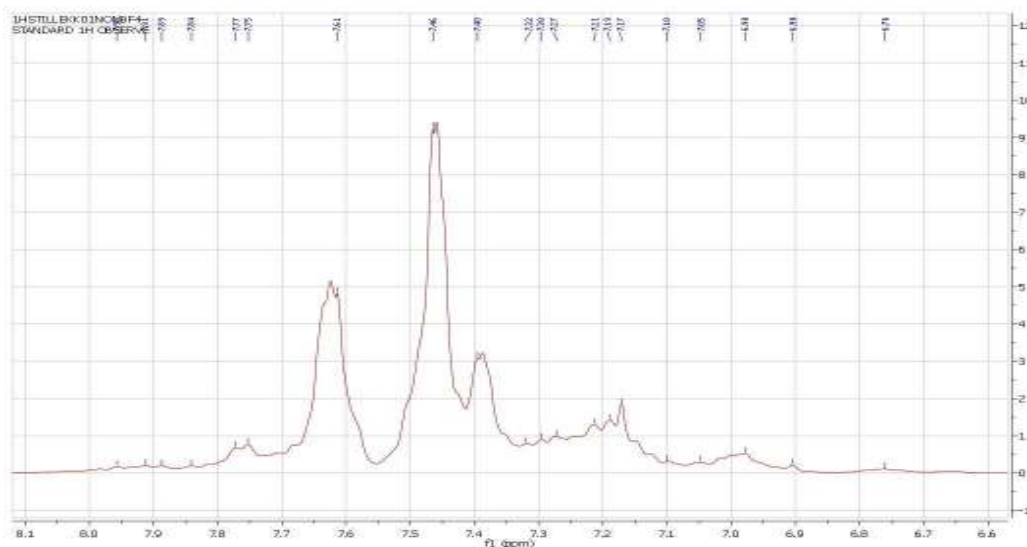
Στο φάσμα 1H -NMR των αντιδρώντων το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 34 παρατηρούνται οι εξής κορυφές: μία απλή κορυφή στα 7,06 ppm, μία δεύτερη απλή κορυφή στα 7,29 ppm και μία τρίτη απλή κορυφή στα 7,67 ppm. Η κορυφή η οποία εμφανίζεται στα 7,06 ppm αντιστοιχεί στα 2 ισοδύναμα H των C τα οποία βρίσκονται σε m-θέση ως προς το ιώδιο. Η κορυφή στα 7,29

ρρηγαντιστοιχεί στα 2 ισοδύναμα Η των C που βρίσκονται σε ο-θέση ως προς το ιώδιο. Τέλος, η κορυφή στα 7,67 ppm αντιστοιχεί στο Η του C σε ρ-θεση. Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των αντιδρώντων παρουσιάζεται στο Σχήμα 41.



Σχήμα 41: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των αντιδρώντων της αντίδρασης διασταυρούμενης σύζευξης Stille .

Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των προϊόντων εμφανίζονται οι εξής κορυφές: μία απλή κορυφή στα 7,40 ppm η οποία αντιστοιχεί στα 2 ισοδύναμα Η των C σε ρ-θέση, μία απλή κορυφή στα 7,46 ppm που αντιστοιχεί στα 2 ισοδύναμα Η των C σε m-θέση και μία απλή κορυφή στα 7,61 ppm που οφείλεται στα 2 ισοδύναμα Η των C σε ο-θέση. Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των προϊόντων παρουσιάζεται στο σχήμα 42.

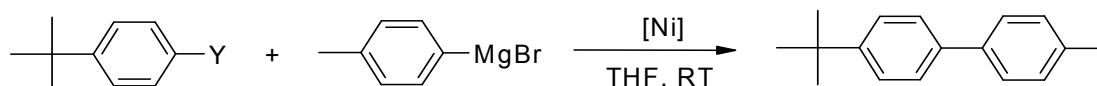


Σχήμα 42: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των προϊόντων της αντίδρασης διασταυρούμενης σύζευξης Stille

9.2. Πειράματα με την μέθοδο Kumada

Η καταλυτική δραστηριότητα του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^t\text{Bu}\}\text{Cl}_2]$ διερευνήθηκε πειραματικά σε αντιδράσεις σύζευξης Kumada (Σχήμα 43) και συγκρίθηκε με τη δραστηριότητα του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ που έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως καταλύτης σε ποικιλία τύπων αντιδράσεων σύζευξης καθώς επίσης και με τα σύμπλοκα $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}\}\text{Cl}_2]$ και $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Cl}_2]$ ⁸³.

Κατά την πορεία της πειραματικής διαδικασίας ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το 1-ιωδο-4-τερτ-βουτυλοβενζόλιο. Το προϊόν μας 4-*tert*-βουτυλο-4'-μεθυλοδιφαινύλιο (MT) συνοδεύεται από δύο παραπροϊόντα: : το 4,4'-διμεθυλοδιφαινύλιο (DM) που προέρχεται από την ομο-σύζευξη του αντιδραστήριου Grignard και το 4,4'-δι-*tert*-βουτυλοδιφαινύλιο (DT) που προέρχεται από την ομο-σύζευξη του αρυλο-αλογονιδίου (όλα τα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με τη μέθοδο GC-MS). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τη συνολική μετατροπή του καταλύτη $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^t\text{Bu}\}\text{Cl}_2]$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 και τα τελικά αποτελέσματα των καταλυτικών πειραματικών συγκρίσεων συνοψίζονται στον Πίνακα 3, Πίνακα 4 και Πίνακα 5.



Σχήμα 43: Αντίδραση σύζευξης Kumada $\text{Y}=\text{I}$

Πίνακας 2: Αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων του καταλύτη NiPPX_2 , $\text{X} = \text{Cl}$

Αριθμός πειράματος	Καταλύτης	Y	t^a	Συνολική Μετατροπή [%]
1	$[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^t\text{Bu}\}\text{Cl}_2]$	I	20 min	76
2	$[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^t\text{Bu}\}\text{Cl}_2]$	I	90 min	85
3	$[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}^t\text{Bu}\}\text{Cl}_2]$	I	18 hours	90

t^a χρόνος επίτευξης της μέγιστης μετατροπής, Συνθήκες αντίδρασης: halogenderivative (0,5 mmol), *p*-tolylMgBr (0,6 mmol, 0,6 mL of 1M solution σε THF), Ni(II) σύμπλοκο Ni (1 mol %, 3,71 mg), THF (1,5 ml), εσωτερικού προτύπου (0,25 mmol, 30 mg, 0,035 mL), θερμοκρασία δωματίου

Πίνακας 3: . Αποτελέσματα καταλυτικών πειραμάτων των καταλυτών $[Ni(P,P)X_2]$ ($X = Cl$) και $[Ni(dppp)Cl_2]$ σε αντιδράσεις σύζευξης Kumada άρυλο-αλογονιδίων.

Αριθμός πειράματος	Καταλύτης	Y	t^a (min)	Συνολική Μετατροπή [%]
1	$[Ni\{(Ph_2P)_2N(^tBu)\}Cl_2]$	I	20	76
2	$[Ni\{(Ph_2P)_2N(^tBu)\}Cl_2]$	I	90	85
3	$[Ni\{(Ph_2P)_2N(^tBu)\}Cl_2]$	I	18 h	90
4	$Ni(dppp)Cl_2$	I	5	91
5	$Ni(dppp)Cl_2$	I	60	93
6	$Ni(dppp)Cl_2$	Br	60	23
7	$Ni(dppp)Cl_2$	Br	24 h	34
8	$Ni(dppp)Cl_2$	Br	96 h	61
9	$Ni(dppp)Cl_2$	Cl	60	26
10	$Ni(dppp)Cl_2$	Cl	24 h	61
11	$Ni(dppp)Cl_2$	Cl	96 h	82

Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες συνθήκες και βάσει των αποτελεσμάτων παρατηρούμε ότι το σύμπλοκό μας $[Ni\{(Ph_2P)_2N(^tBu)\}Cl_2]$ παρουσία άρυλο-ιωδιδίου, παρουσιάζετε καταλυτικώς ενεργό στις αντιδράσεις σύζευξης Kumada με συνολική μετατροπή (85%) σε 90 min. Το ιωδο-αρένιο

ήταν πιο δραστικό στην αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης, παρουσία του καταλύτη $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ και η τελική μετατροπή επιτεύχθηκε μέσα σε 5 min.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ανεξάρτητα από τον καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε, η μετατροπή για το ιωδο-αρένιο είναι σχεδόν ολική σε αντίθεση με το χλωρο-αρένιο και το βρωμο-αρένιο τα οποία παρουσιάζονται ελαφρώς ενεργά καταλυτικά υποστρώματα. Το μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής (93%) προϊόντος για τη διασταυρούμενη σύζευξη του ιωδο-αρενίου παρατηρήθηκε για τον καταλύτη $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα καταλυτικών πειραμάτων των καταλυτών $[\text{Ni}(\text{P,P})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$) και $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})\text{Cl}_2\}]$ σε αντιδράσεις σύζευξης Kumada άρυλο-αλογονιδίων.

Αριθμός πειράματος	Καταλύτης	Υ	t^a (min)	Συνολική Μετατροπή [%]
1	$[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$	I	20	76
2	$[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$	I	90	85
3	$[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$	I	18 h	90
4	$[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})\text{Cl}_2\}]$	I	15	68
5	$[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})\text{Cl}_2\}]$	Br	90	47
6	$[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})\text{Cl}_2\}]$	Cl	60	55

Βάση του παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$ είναι καταλυτικώς πιο ενεργό από το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})\text{Cl}_2\}]$ στην αντίδραση σύζευξης Kumada. Η μεγαλύτερη μετατροπή (90%) και η εκλεκτικότητα του τελικού προϊόντος πραγματοποιήθηκε από το ιωδο-αρένιο ως υπόστρωμα με το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$.

Παρατηρούμε επίσης ότι, στο σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}\}\text{Cl}_2]$ μεγαλύτερη συνολική μετατροπή (68%) εμφανίζεται σε ιωδο-αρενικά υποστρώματα.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα καταλυτικών πειραμάτων των καταλυτών $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$) και $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Cl}_2]$ σε αντιδράσεις σύζευξης Kumada άρυλο-αλογονιδίων.

Αριθμός πειράματος	Καταλύτης	Υ	t^a (min)	Συνολική Μετατροπή [%]
1	$[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$	I	20	76
2	$[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$	I	90	85
3	$[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$	I	18 h	90
4	$[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Cl}_2]$	I	15	79

Στον Πίνακα 5 παρατηρείται ότι η καταλυτική δράση του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Cl}_2]$ είναι ικανοποιητική στην αντίδραση σύζευξης Kumada με συνολική μετατροπή του υποστρώματος 79%. Η σύγκριση των δύο αυτών συμπλόκων μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Cl}_2]$ σε αντίθεση με το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$ εμφανίζει αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα σε ιωδο-αρυλικά υποστρώματα κυρίως στα πρώτα λεπτά της καταλυτικής αντίδρασης.

10. Κρυσταλλογραφική μελέτη συμπλόκων

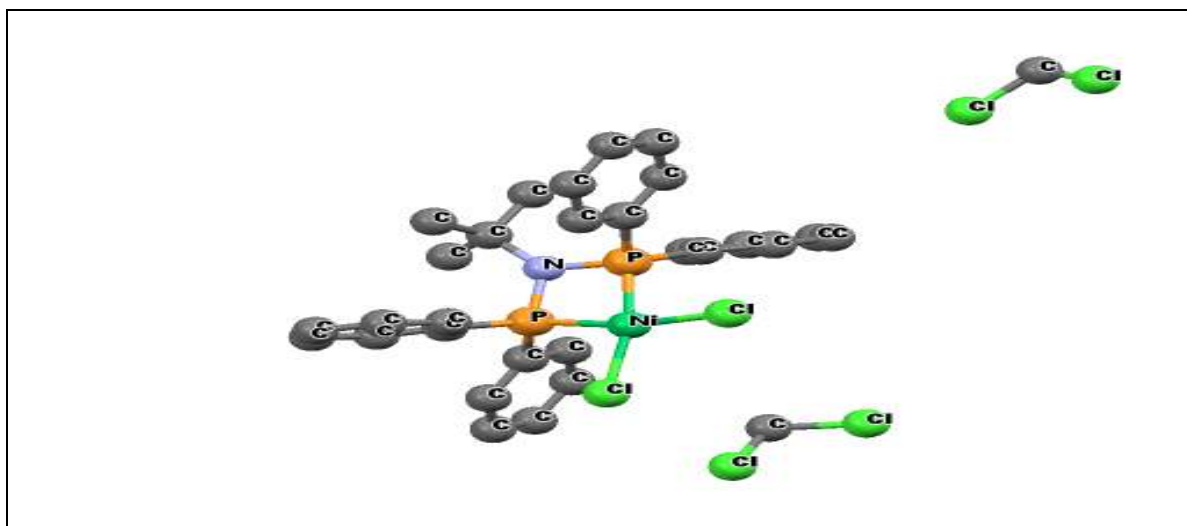
10.1. Κρυσταλλογραφία δομής

Κρυσταλλογραφία νοιάζεται 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 καθώς και των σωματιδίων που συγκροτούν τον κρύσταλλό της. Η τεχνική βασίζεται στην ακτινοβολήση του κρυστάλλου με δέσμη ακτίνων Χ, οι οποίες καθώς διέρχονται από τον κρύσταλλο περιθλώνται από τα σωματίδια 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 ένωσης. Μια σημαντική προϋπόθεση είναι να είναι δυνατή η απομόνωση κατάλληλων κρυστάλλων της υπό εξέταση ένωσης.

10.2. Απομόνωση και ανάλυση κρυστάλλων του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$

Σε πυκνό διάλυμα του συμπλόκου σε διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) έγινε αργή προσθήκη κανονικού εξανίου έτσι ώστε να αποφευχθεί πιθανή βίαιη ανάμιξη των στοιβάδων των δύο διαλυτών. Ο λόγος των όγκων των διαλυτών ήταν $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-C}_6\text{H}_{14}=1/3$. 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 $\text{MoK}\alpha$ και μήκους κύματος $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, με μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας από γραφίτη. Η θερμοκρασία στην οποία επιλύθηκε η δομή του κρυστάλλου ήταν 293 K. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η δομή που προέκυψε, ενώ στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι κυριότερες παράμετροι ανάλυσης και τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά της ένωσης.



Σχήμα 44:Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{t-Bu})\}\text{Cl}_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί

Πίνακας 6: Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{t-Bu})\}\text{Cl}_2]$.

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
Μοριακός Τύπος	$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{Cl}_6\text{NNiP}_2$		
Σύστημα Κρυστάλλωσης	Ορθορομβικό	$V (\text{\AA}^3)$	3354.19
Ομάδα χώρου	$P 2_1 2_1 2_1$	Z	4
$a (\text{\AA})$	10.6796 (4)	Z'	0
$b (\text{\AA})$	14.96490(10)	Παράγοντας R	2.2
$c (\text{\AA})$	20.9874(4)		
$\alpha (^\circ)$	90.00		
$\beta (^\circ)$	90.00		
$\gamma (^\circ)$	90.00		

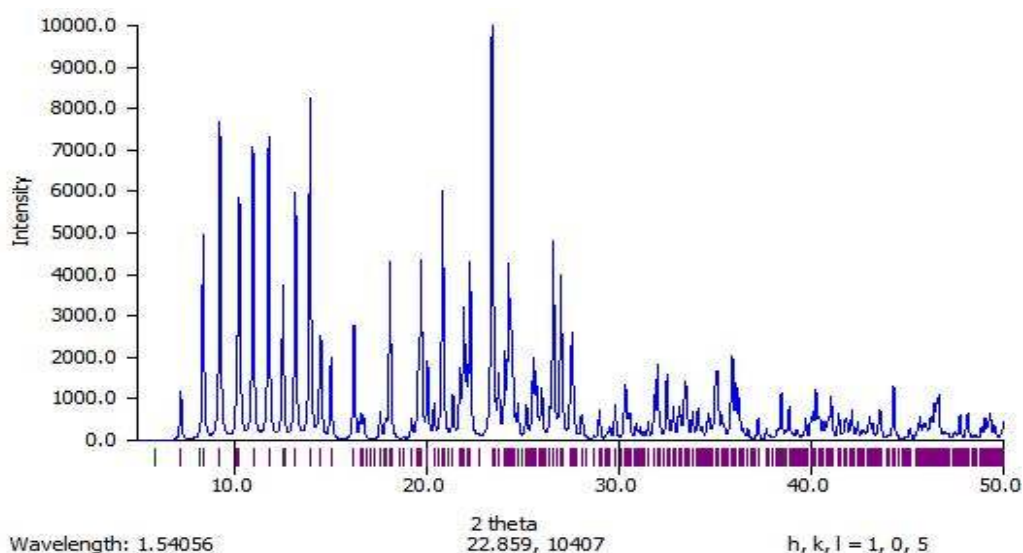
Στον ακόλουθο πίνακα αναφέρονται τα κύρια χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{t-Bu})\}\text{Cl}_2]$. Τα μήκη δεσμών

και οι γωνίες που περιλαμβάνουν άτομα υδρογόνου και άτομα άνθρακα δεν αναφέρονται.

Πίνακας 7: Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$.

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ (°)	
Ni-Cl ₁	2.2019	Cl ₁ -Ni-Cl ₂	98.65
Ni-Cl ₂	2.2098	Cl ₁ -Ni-P ₁	92.42
Ni-P ₁	2.1246	Cl ₁ -Ni-P ₂	165.62
Ni-P ₂	2.1233	Cl ₂ - Ni- P ₁	167.56
P ₁ -N ₁	1.713	Cl ₂ - Ni- P ₂	95.73
P ₂ -N ₁	1.705	P ₁ -Ni- P ₂	73.32
		Ni- P ₁ -N ₁	95.23
		Ni-P ₂ -N ₁	95.52
		P ₁ -N ₁ - P ₂	95.8

Από τα παραπάνω δεδομένα συμπεραίνεται ότι η δομή του συμπλόκου είναι επίπεδη τετραγωνική και οι γωνίες με κορυφή το μεταλλικό κέντρο Ni κυμαίνονται από 73-168°. Η γωνία που σχηματίζουν τα δύο άτομα P του υποκαταστάτη με το Ni παρουσιάζει την μικρότερη τιμή σε σύγκριση με τις άλλες γωνίες που έχουν κορυφή το άτομο του Ni. Η τιμή της γωνίας P-N-P είναι 96°. Τα μήκη των δεσμών Ni- P₁-N₁ και Ni-P₂-N₁ δεν παρουσιάζουν καμία ουσιαστική διάφορα αντίθετα με τα μήκη των δεσμών Cl₁-Ni-P₁ και Cl₂- Ni-P₂ τα οποία παρουσιάζουν μια μικρή διάφορα και μπορεί να οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις που ασκεί το φαινύλιο στα άτομα του φωσφόρου και του αζώτου με τα οποία είναι συμπλεγμένο. Τα μήκη των δεσμών μεταξύ των ατόμων Ni-Cl, N-P και P-N παρουσιάζουν μικρές διαφοροποιήσεις.

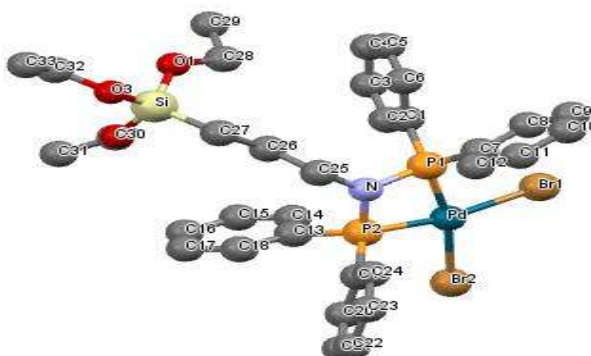


Σχήμα 45: Διάγραμμα δομικών χαρακτηριστικών του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{'Bu})\}\text{Cl}_2]$.

10.3. Απομόνωση και ανάλυση κρυστάλλων του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEL})_3\}\text{Br}_2]$

Σε πυκνό διάλυμα του συμπλόκου σε διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) έγινε αργή προσθήκη κανονικού εξανίου έτσι ώστε να αποφευχθεί πιθανή βίαιη ανάμιξη των στοιβάδων των δύο διαλυτών. Ο λόγος των όγκων των διαλυτών ήταν $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-C}_6\text{H}_{14}=1/3$. 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 - X με πηγή $\text{MoK}\alpha$ και μήκους κύματος $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, με μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας από γραφίτη. Η θερμοκρασία στην οποία επιλύθηκε η δομή του κρυστάλλου ήταν 283-303 K. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η δομή που προέκυψε.



Σχήμα 46: Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEL})_3\}\text{Br}_2]$

Στον πίνακα 8 παρατίθενται οι κυριότερες παράμετροι ανάλυσης και τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά της ένωσης.

Πίνακας 8: Οι κυριότεροι κρυσταλλογραφικοί παράμετροι της δομής

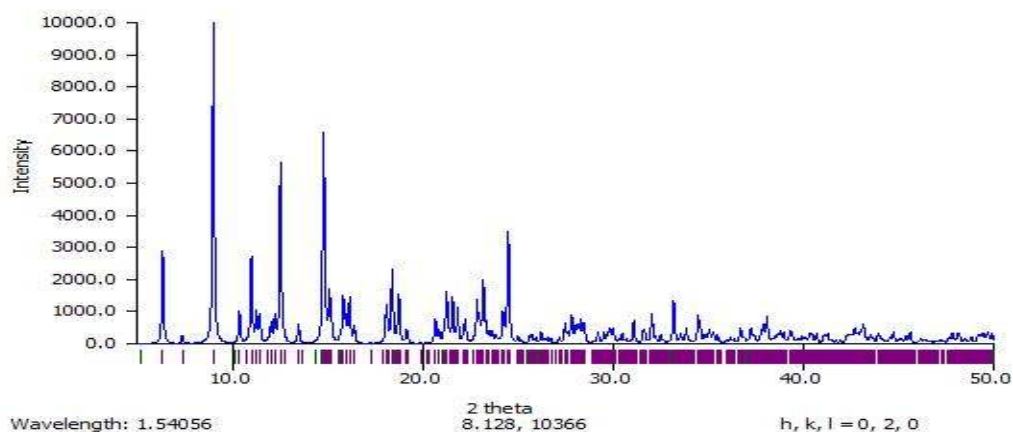
ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
Μοριακός Τύπος	$\text{C}_{33} \text{H}_{41}\text{Br} \text{N} \text{O}_3 \text{P}_2\text{Pd}$ Si		
Σύστημα Κρυστάλλωσης	Μονοκλινές	V (Å³)	3565.34
Ομάδα χώρου	P 21/n	Z	4
a (Å)	8.7393(2)	Z'	0
b (Å)	23.9444(6)	R	6
c (Å)	17.0411(5)	T(K)	283-303
α (°)	90.000		
β (°)	91.0770(10)		
γ (°)	90.00		

Στον Πίνακα 9 αναφέρονται τα κύρια χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[Pd\{(Ph_2P)_2\}N\{(CH_2)_3Si(OEL)_3\}Br_2]$. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιλαμβάνουν άτομα υδρογόνου, πυριτίου και άτομα άνθρακα δεν αναφέρονται.

Πίνακας 9: Βασικά δομικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου.

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ		ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ	
Pd – Br ₁	2.4690	Br ₁ – Pd - Br ₂	96.36
Pd – Br ₂	2.4705	Br ₁ – Pd - P ₁	96.05
Pd – P ₁	2.224	Br ₁ – Pd - P ₂	167.48
Pd – P ₂	2.219	Br ₂ – Pd - P ₁	167.58
P ₁ – N	1.700	Br ₂ – Pd - P ₂	95.97
P ₂ – N	1.691	P ₁ – Pd - P ₂	71.61
		Pd - P ₁ - N	93.7
		Pd - P ₂ - N	94.1
		P ₁ – N – P ₂	100.1

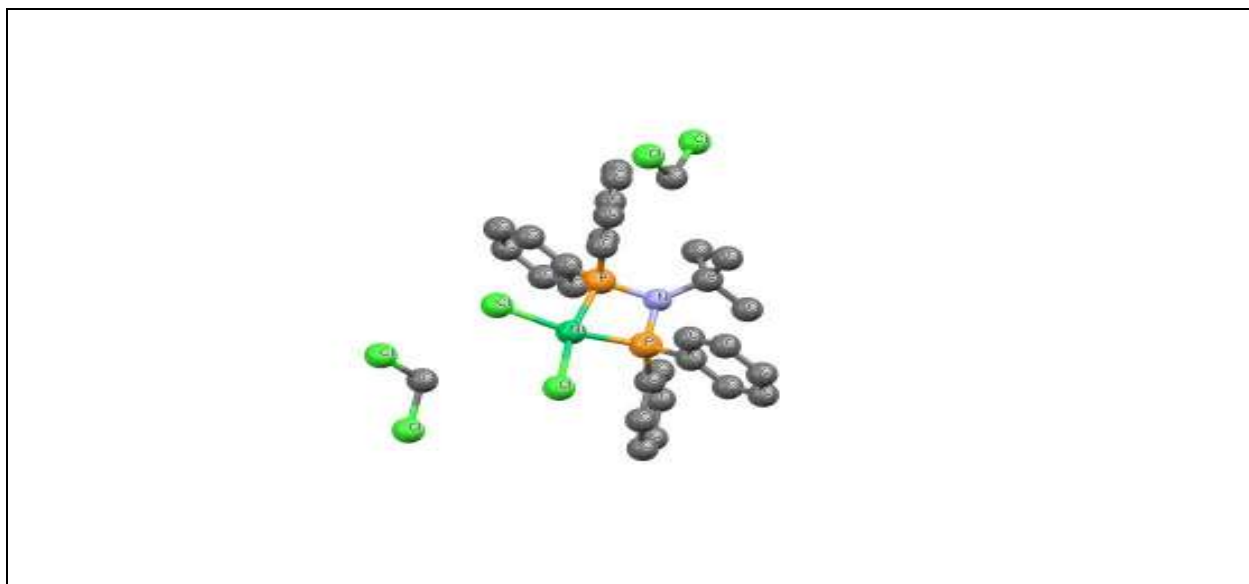
Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου παρουσιάζει μια επίπεδη τετραγωνική δομή για το άτομο του αζώτου το οποίο είναι ενωμένο με δύο άτομα φωσφόρου τα οποία προσεγγίζουν το μεταλλικό κέντρο. Από την δομή του επίσης πληροφορούμαστε ότι δεσμοί Pd-P₁ και N-P₁ είναι ελαφρώς βραχύτεροι από τους αντίστοιχους Pd-P₂ και N-P₂ χωρίς όμως να παρουσιάζουν ουσιαστικές διαφορές. Όσον αφορά τις γωνίες μεταξύ των δεσμών κυμαίνονται από 72° - 168°. Η μικρότερη γωνία σχηματίζεται μεταξύ των δεσμών P₁-Pd-P₂ και είναι 71.61° και η τιμή της γωνίας P-N-P είναι 100°. Από τον παραπάνω πίνακα αντιλαμβανόμαστε ότι σχηματίζει ένα άρτιο σύστημα.



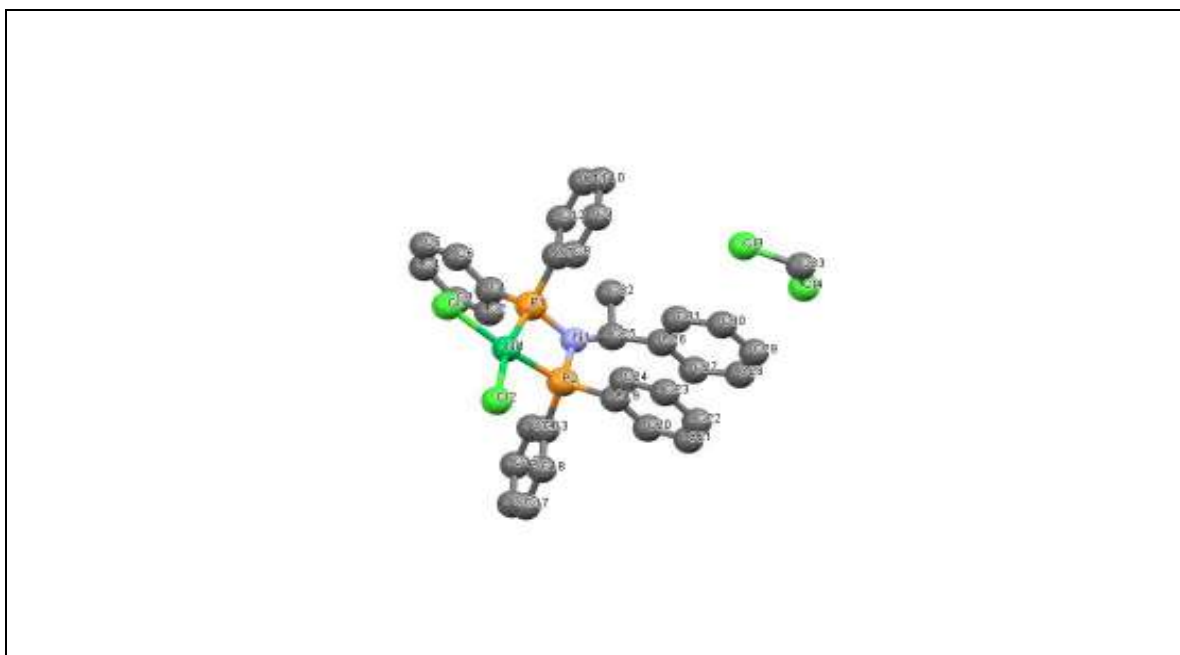
Σχήμα 47: Διάγραμμα δομικών χαρακτηριστικών του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}\text{Br}_2]$

10.4. Σύγκριση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\text{N}\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}\}\text{Cl}_2]$ και $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Cl}_2]$

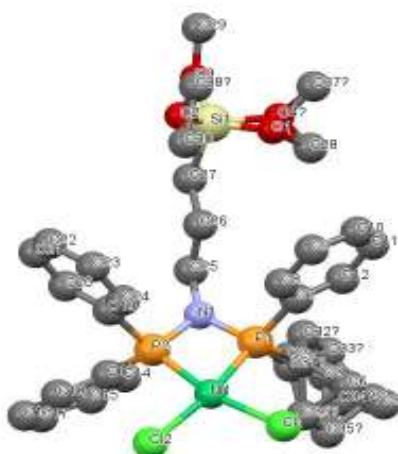
Στα ακόλουθα σχήματα φαίνονται οι κρυσταλλικές δομές των εν λόγω συμπλόκων.



Σχήμα 48: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$



Σχήμα 49: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}\}\text{Cl}_2]$



Σχήμα 50: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Cl}_2]$

Βάση των χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν οι παραπάνω κρυσταλλικές δομές, παρατηρούμε ότι τα παραπάνω σύμπλοκα παρουσιάζουν διαφορές μεταξύ τους που έχει να κάνει με την ομάδα χώρου. Το σύστημα κρυστάλλωσης είναι μονοκλινές μόνο στην περίπτωση του

συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Cl}_2]$, ενώ τα υπόλοιπα δύο σύμπλοκα κρυσταλλώνονται σε ορθορομβικό σύστημα.

Πίνακας 10: Ομάδες χώρου και συστήματα κρυστάλλωσης συμπλόκων του Ni(II)

Σύμπλοκο	Ομάδα χώρου	Σύστημα κρυστάλλωσης
$[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}(\text{tBu})\text{Cl}_2]$	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Ορθορομβικό
$[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}(\text{CH}_3) \text{ Ph})\text{Cl}_2]$	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Ορθορομβικό
$[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Cl}_2]$	P 2 ₁ /c	Μονοκλινές

Πίνακας 11: Σύγκριση του μήκους των δεσμών των συμπλόκων Ni(II) (Å)

Δεσμός	Σύμπλοκο 1	Σύμπλοκο 2	Σύμπλοκο 3
Ni – Cl ₁	2,2019	2,2064	2,196
Ni – Cl ₂	2,2098	2,2169	2,188
Ni – P ₁	2,1246	2,1351	2,126
Ni – P ₂	2,1233	2,1292	2,131
P ₁ – N	1,713	1,705	1,694
P ₂ – N	1,705	1,707	1,690

Σύμπλοκο 1: $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}(\text{tBu})\text{Cl}_2]$

Σύμπλοκο 2: $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}(\text{CH}_3) \text{ Ph})\text{Cl}_2]$

Σύμπλοκο 3: $[\text{Ni}\{(\text{PPh}_2)_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Cl}_2]$

Το μήκος των δεσμών Ni–Cl δεν παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση στην περίπτωση για τα σύμπλοκα 1 και 2, ενώ είναι μικρότερο στην περίπτωση του

συμπλόκου 3. Τα μήκη των δεσμών N–P δεν παρουσιάζουν καμία ουσιώδη μεταβολή στα σύμπλοκα.

Πίνακας 12: Σύγκριση των τιμών των γωνιών των συμπλόκων του Ni(II).

Γωνία	Σύμπλοκο 1	Σύμπλοκο	Σύμπλοκο 3
Cl ₁ – Ni – Cl ₂	98,65	98,48	97,60
Cl ₁ – Ni – P ₁	92,42	93,89	94,13
Cl ₁ – Ni – P ₂	165,62	166,45	166,99
Cl ₂ – Ni – P ₁	167,56	167,11	167,91
Cl ₂ – Ni – P ₂	95,73	94,55	95,07
P ₁ – Ni – P ₂	73,32	73,39	73,39
Ni – P ₁ – N	95,23	94,92	94,6
Ni – P ₂ – N	95,52	95,05	94,5
P ₁ – N – P ₂	95,8	96,63	97,5

Σύμπλοκο 1: [Ni{(Ph₂P)₂N(^tBu)}Cl₂]

Σύμπλοκο 2: [Ni{(PPh₂)₂N{(CH(CH₃) Ph)}Cl₂]

Σύμπλοκο 3: [Ni{(PPh₂)₂N{(CH₂)₃Si(OMe)₃}Cl₂]

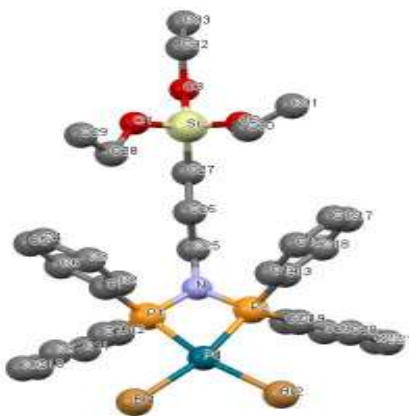
Τα άτομα που συνδέονται με το Ni έχουν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία, η οποία όμως στην περίπτωση και των 3 συμπλόκων είναι παραμορφωμένη, καθώς οι γωνίες που σχηματίζονται αποκλίνουν περισσότερο από την τιμή των 90° (Πίνακας 12).

Η γωνία P₁ – N – P₂ που σχηματίζεται κατά τη σύμπλεξη του υποκαταστάτη με το μεταλλικό άτομο είναι μικρότερη για το σύμπλοκο 1, γεγονός που ίσως να

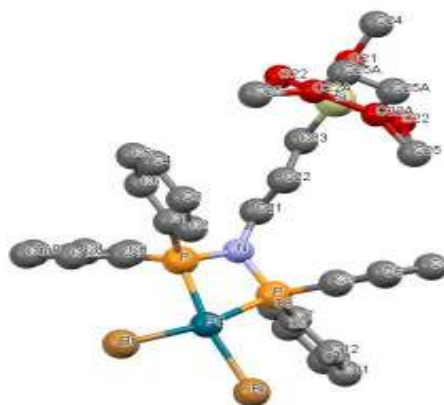
οφείλεται στις λιγότερο στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις που ασκούν οι υποκαταστάτες στα χαρακτηριστικά της σφαίρας σύνταξης,

10.5. Σύγκριση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}\text{Br}_2]$, $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3\}\text{Br}_2]$ και $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{\text{CH}(\text{Me})(\text{Ph})\}\}]$

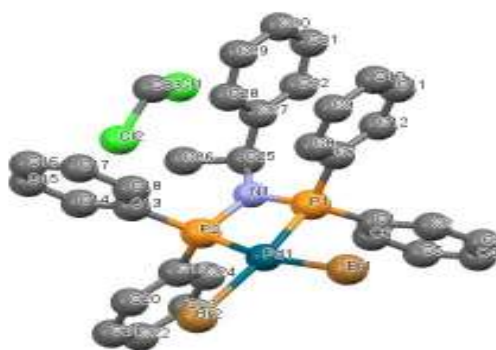
Στα ακόλουθα σχήματα φαίνονται οι κρυσταλλικές δομές των εν λόγω συμπλόκων.



Σχήμα 51: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}\text{Br}_2]$



Σχήμα 52: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$.



Σχήμα 53: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{\text{CH}(\text{Me})(\text{Ph})\}\text{Br}_2]$

Ένα χαρακτηριστικό που παρουσιάζει ενδιαφέρον ανάμεσα στα σύμπλοκα $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}\text{Br}_2]$, $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ και $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{\text{CH}(\text{Me})(\text{Ph})\}\text{Br}_2]$ έχει να κάνει με την ομάδα χώρου που παρουσιάζει διαφορές για κάθε σύμπλοκο. Το σύστημα κρυστάλλωσης είναι μονοκλινές για το σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ ενώ τα σύμπλοκα $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{\text{CH}(\text{Me})(\text{Ph})\}\text{Br}_2]$ και

$[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{\text{CH}(\text{Me})(\text{Ph})\}\text{Br}_2]$ κρυσταλλώνονται σε ορθορομβικό σύστημα. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13: Ομάδες χώρου και συστήματα κρυστάλλωσης συμπλόκων του Pd(II).

Σύμπλοκο	Ομάδα χώρου	Σύστημα κρυστάλλωσης
$[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}\text{Br}_2]$	P 2 ₁ /n	Μονοκλινές
$[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$	P _{mcn}	Ορθορομβικό
$[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{\text{CH}(\text{Me})(\text{Ph})\}\text{Br}_2]$	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Ορθορομβικό

Τα μήκη των ομόλογων δεσμών δεν παρουσιάζουν καμία ουσιαστική διαφορά ανάμεσα στα σύμπλοκα 1 και 2. Παρατηρούνται όμως διαφορές με το σύμπλοκο 3 όπου τα μήκη των δεσμών παρουσιάζουν επιμήκυνση. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις απωστικές αλληλεπιδράσεις των ομάδων των φαινυλίων. Στον Πίνακα 14 συγκρίνονται οι τιμές για τα μήκη των δεσμών.

Πίνακας 14: Σύγκριση του μήκους των δεσμών των συμπλόκων (Å)

Δεσμός	Σύμπλοκο 1	Σύμπλοκο 2	Σύμπλοκο 3
Pd – Br ₁	2.4690	2,4610	2,4897
Pd – Br ₂	2.4705	2,4610	2,4713
Pd – P ₁	2.224	2,2199	2,2132
Pd – P ₂	2.219	2,2199	2,2211
P ₁ – N	1.700	1,689	1,709
P ₂ – N	1.691	1,689	1,710

Σύμπλοκο 1 : $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}\text{Br}_2]$

Σύμπλοκο 2 : $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$

Σύμπλοκο 3 : $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\}\text{N}\{\text{CH}(\text{Me})(\text{Ph})\}\text{Br}_2]$

Οι τιμές των γωνιών που σχηματίζονται από τα άτομα που ενώνονται με το μεταλλικό κέντρο παρουσιάζουν κάποιες διαφοροποιήσεις(Πίνακα 15).

Πίνακας 15: Σύγκριση των τιμών των γωνιών των συμπλόκων του Pd(II).

Γωνία	Σύμπλοκο 1	Σύμπλοκο 2	Σύμπλοκο 3
Br ₁ – Pd - Br ₂	96.36	95,22	95,82
Br ₁ – Pd - P ₁	96.05	96,61	96,40
Br ₁ – Pd - P ₂	167.48	168,09	167,61
Br ₂ – Pd - P ₁	167.58	168,09	167,19
Br ₂ – Pd - P ₂	95.97	96,61	96,32
P ₁ – Pd - P ₂	71.61	71,53	71,63
Pd - P ₁ - N	93.7	93,9	94,98
Pd - P ₂ – N	94.1	93,9	94,67
P ₁ – N – P ₂	100.1	100,4	98,7

Σύμπλοκο 1 : [Pd{(Ph₂P)₂}N{(CH₂)₃Si(OEt)₃}Br₂]

Σύμπλοκο 2 : [Pd{(Ph₂P)₂}N{(CH₂)₃Si(OMe)₃}Br₂]

Σύμπλοκο : [Pd{(Ph₂P)₂}N{CH(Me)(Ph)}Br₂]

Τα σύμπλοκα [Pd{(Ph₂P)₂}N{(CH₂)₃Si(OMe)₃}Br₂] και [Pd{(Ph₂P)₂}N{CH(Me)(Ph)}Br₂] , τα άτομα που συνδέονται με το μεταλλικό κέντρο σχηματίζουν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία, ελαφρώς παραμορφωμένη, ανάλογη με του συμπλόκου [Pd{(Ph₂P)₂}N{(CH₂)₃Si(OEt)₃}Br₂] όπως παρατηρείται στα σχήματα. Από τα χαρακτηριστικά αυτά όμως παρατηρούμε ότι υπάρχουν διαφοροποιήσεις στις τιμές των γωνιών Br–Pd–Br και Br–Pd–P και P – N – P προκαλώντας στο σύμπλοκο μία επιμέρους παραμόρφωση.

11. Συζήτηση

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η σύνθεση δισχιδών υποκαταστατών τύπου P-N-P, χρησιμοποιώντας ως αρχικές ενώσεις για τη σύνθεσή τους αμίνες και φωσφίνες. Η σύνθεση των υποκαταστατών αυτού του τύπου είναι σχετικά απλή και παρέχεται η δυνατότητα αλλαγής των ομάδων που ενώνονται με τα άτομα του N και του P, μέσω της χρήσης διαφορετικών φωσφινών και αμινών πολλές από τις οποίες είναι εμπορικά διαθέσιμες. Η σύνθεση αυτών των υποκαταστατών μας έδωσε την δυνατότητα να παρασκευάσουμε εκ νέου σύμπλοκα βασιζόμενα στο Ni και στο Pd. Στους υποκαταστάτες που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν 3 ειδών αμίνες (τριαιθοξυσιλιλπροπαμίνη, ισοπροπυλαμίνη και τερτ-βουτυλαμίνη) και 2 ειδών φωσφίνες (χλωροδιφαίνυλο φωσφίνη και χλωροδιισοπρόπυλο φωσφίνη).

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν τα σύμπλοκα $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cl}_2]$ και $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEL})_3\}\text{Br}_2]$ τα οποία χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και επιτεύχθηκε και η ανάλυση της κρυσταλλικής τους δομής με σκέδαση ακτίνων Χ. Η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων Ni(II) και Pd(II) τα οποία παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν εκτενέστερα στις αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης Kumada και Stille.

12. Αποτελέσματα-Προοπτικές

Η ομογενής κατάλυση και οι αντιδράσεις διασταυρωτής σύζευξης προς σχηματισμό δεσμών C-C έχουν βρεί ευρεία εφαρμογή στην οργανική σύνθεση. Μέταλλα, όπως το Pd και Ni αξιοποιούνται ολοένα και περισσότερο για την σύνθεση συμπλόκων, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν κατά την σύμπλεξή τους με μεγάλη ποικιλία υποκαταστατών.

Το σύμπλοκο του Pd(II) που παρασκευάστηκε, κατά την διεξαγωγή των πειραματικών διαδικασιών και την μελέτη των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ παρατηρούμε ότι η αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Stille πραγματοποιείται επιτυχώς. Κατά τον σχηματισμό του τελικού προϊόντος δεν εμφανίζεται καθόλου το αντιδρών μας (ιωδο-βενζόλιο). Αν και το αποτέλεσμα αυτό είναι αξιόπιστο η μη επαναλλειψιμότητα της συγκεκριμένης πειραματικής πορείας δεν μας επέτρεψε στο να αποκτήσουμε ακριβή αποτελέσματα για την δραστικότητα και την εκλεκτικότητά του.

Το σύμπλοκο του Ni(II) το οποίο παρασκευάστηκε μελετήθηκε πειραματικά σε αντιδράσεις καταλυτικής σύζευξης Kumada. Τα αποτελέσματα μετά το πέρας της αντίδρασης αποδεικνύουν ότι ο καταλύτης παρουσιάζει ενδιαφέρουσα καταλυτική δραστικότητα. Οι συγκρίσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στην εργασία μεταξύ των συμπλόκων $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]$ και $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα εν λόγω καταλυτικά συστήματα του Ni συμπλεγμένα με Cl καταλύουν αποτελεσματικά τα ιωδο-ολεφινικά υποστρώματα.

Στο μέλλον αξίζει να διερευνηθεί μία περαιτέρω μελέτη της καταλυτικής αντίδρασης Stille, τόσο με τη χρήση τροποποιημένων υποκαταστατών όσο και των συνθηκών κατά τις οποίες αυτή πραγματοποιείται.

13. Πίνακας Ορολογίας

Ξενόγλωσσος Όρος	Ελληνικός Όρος
Fine chemicals	Χημικά υψηλής προστιθέμενης αξίας
activity	Δραστικότητα
Rate constant	Σταθερά ταχύτητας
activation energy	Ενέργεια ενεργοποίησης

14. Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια

DIOP,CAMP,PNP	Υποκαταστάτες
NMR	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
IR	Φασματοσκοπία Υπερύθρου
UV	Φασματοσκοπία Ορατού
TPPTS	Μετά νατρίου άλας της 3,3',3''-τρिसουλφουρωμένης τριφαίνυλοφωσφίνης
COD	1,5-κυκλοοκταδιένιο
DPPP	1,3-δισ(διφαινυλοφώσφινο)προπάνιο
DPPA	1,2-δισ(διφαινυλοφωσφινο)αιθάνιο
HMPA	Εξαμεθυλοφωσφοροαμίδιο
THF	Τετραϋδροφουράνιο
ee	Εναντιομερική περίσσεια
ppm	Μέρη στο εκατομμύριο
mmol	Χιλιοστά του γραμμομορίου
mL	Χιλιοστά του λίτρου
g	Γραμμαρια

15. Βιβλιογραφία

1. C. Bolm, *Cross-Coupling Reactions*, J. Org. Chem., 2012, vol.77, no.12, pp 5221–5223
2. Professor A. J. B. Robertson, *The Development of Ideas on Heterogeneous Catalysis*, Platinum Metals Rev., 1983, vol.27, no.1, p.31
3. D. Kolb . *Catalysis* . J. Chem. Educ., 1979, vol.56, no.11, p. 743
4. M. A. Vannice, *Kinetics of Catalytic Reactions*, I. Springer Science and Business Media, 2005, p. 257.
5. Παπαδογιαννάκης , Γ.Κ., *Σημειώσεις μαθήματος: Εισαγωγή στην κατάλυση*, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2008
6. A. Stephen, K. Hashmi, *Homogeneous catalysis by gold*, Gold Bulletin, 2004, vol.37, no.1-2, pp. 51-65.
7. M. Beller, A. Renken, R. Van Santen. *Catalysis: From Principles to Applications, History of Catalysis Science.*, 2012 pp.2-8
8. H. G. Berkessel, *Asymmetric Organocatalysis-From Biomimetic Concepts to Applications in Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, 2005, p. 436
9. B. List, *Organocatalysis*, *Chemical Reviews*, 2007, vol.107, no.12 , pp. 5413-5415
10. E. Farnetti, D. R. Monte, J. Kaspar, *Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*, *Encyclopedia of life support systems* (EOLSS). Univ. of Trieste, 2004
11. S. Sakaki, M. Ogawa, M. Kinoshita, *A Theoretical Study on the Oxidative Addition of an Si-X Bond (X = H or Si) to M(PH₃)₂ (M = Pd or Pt). A Comparison of the Reactivity between Pt(PH₃)₂ and Pd(PH₃)₂*, The Journal of Physical Chemistry, 1995, vol.99, no.24, pp. 9933-9939.
12. R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of alkanes*, Chem. Reviews, 1985, vol.85, no.4, pp. 245-269.

13. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition*, Journal of Chemical Education, 2000, vo.77, no.3, p. 311.
14. A. Gillie, J. K. Stille, *Mechanisms of 1,1-reductive elimination from palladium*, Journal of the American Chemical Society, 1980, vol.102, no.15, pp. 4933-4941.
15. S. A. Macgregor, G. W. Neave, *Theoretical Study of the CO Migratory Insertion Reactions of Pt(Me)(OMe)(dppe) and Ni(Me)(OR)(bpy) (R = Me, O-p-C6H4CN): " Comparison of Group 10 Metal~'Alkyl, .'Alkoxide, and .'Aryloxide Bonds."*, Organometallics, 2004, vol.23, no.4, pp. 891-899.
16. M. Zhen, F. Zaera *"Heterogeneous Catalysis by Metals"* in Encyclopedia of Inorganic Chemistry, 2006, John Wiley.
17. Robinson G.K.,*Biocatalysts for clean industrial products and processes.*,Journal Article, Review ., 1999,vol. 2, no.3 ,pp.246-251
18. S.M. Thomas, *"Biocatalysis: applications and potentials for the chemical industry"*,Trends in biotechnology .,2002, vol. 20, pp.238-242.
19. J. Schwartz, *Alkane Activation by Oxide-Bound Organorhodium Complexes*Department of Chemistry, 302 Acc. Chem. Res. 1985,vol.18, pp.302-308
20. M. D.Rausch,*The University of Massachusetts, Amherst, Mass. "The History and Development of Organotransition Metal Chemistry"*. Vol. 32, pp. 486–531
21. J. Hassan, M. Sevignon ,C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire,*Aryl–Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction.*, Chem. Rev., 2002, vol.102, no.5, pp 1359–1470
22. Ullmann, F. Bielecki, *Ullmann Cross-Coupling.*,J. Chem. Ber. 1901,vol.34, p.2174.
23. Q. Ding, H. Ji, D. Wang, Y. Lin, W. Yu, Y. Peng,*Pd(II)-catalyzed ortho arylation of 2-arylbenzothiazoles with aryl iodides via*

benzothiazole-directed C–H activation., Journal of Organometallic Chemistry.,2012, vol.711, pp. 62–67

24. E. Negishi, *Palladium- or Nickel-Catalyzed Cross Coupling. A New Selective Method for Carbon-Carbon Bond Formation.* Acc. Chem. Res. 1982, vol.15, pp.340-348
25. L. S. Buchwald, *Organic Synthesis using Transition Metals* American Chemical Society, 2008, pp.1439-1439
26. N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, "A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides". Vol. 20, no36, pp.3437–3440
27. N. Miyaura, A. Suzuki, "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds". Chemical 1995, vol.95, no.7, pp. 2457–2483.
28. A. Suzuki, "Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles," J. of Org. Chem. 1999, vol.576, pp.147–168
29. K. Matos, J. Soderquist, A. Alkylboranes in the Suzuki–Miyaura Coupling: Stereochemical and Mechanistic Studies., J. Org. Chem. 1998, vol.63, pp.461–470
30. B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds : A Comprehensive Handbook in Three Volumes, 2nd, completely rev. and enlarged ed.*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
31. S. Baba, E. Negishi, "A novel stereospecific alkenyl-alkenyl cross-coupling by a palladium- or nickel-catalyzed reaction of alkenylalanes with alkenyl halides". Journal of the American Chemical Society ,1976, no.21, pp.6729–6731
32. O. A. King, N. Okukado, E. Negishi ., "Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by

- the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides". Journal Chem. Soc. 1977, no.19, p.683*
33. P. W. Manley, M. Acemoglu, W. Marterer, W. Pachinger, *"Large-Scale Negishi Coupling as Applied to the Synthesis of PDE472, an Inhibitor of Phosphodiesterase Type 4D". Organic Process Research & Development 7.2003, no.3, pp.436–445*
 34. K. C Nicolaou, P.G. Bulger, D. Sarlah, *Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis*, Chem. Int. Ed. 2005, Vol.44, pp. 4442–4489.
 35. J. Ranjan, T. P. Pathak, M. S. Sigman, *Advances in Transition Metal (Pd,Ni,Fe)-Catalyzed Cross-Coupling Reactions Using Alkyl-organometallics as Reaction Partners*. Chem. Rev. 2011, vol.111, pp.1417–1492
 36. D. Seyferth. *The Grignard Reagents: Organometallics* 2009, vol.28, pp.1598–1605,
 37. M. Ruben, L.S. Buchwald, *Pd-Catalyzed Kumada-Corriu Cross-Coupling Reactions at Low Temperatures Allow the Use of Knochel-type Grignard Reagents*, J. am. Chem. soc. 2007, vol.129, pp. 3844-3845
 38. Z. Xi, B. Liu, C. Wanzhi, *Room-Temperature Kumada Cross-Coupling of Unactivated Aryl Chlorides Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene-Based Nickel(II) Complexes* . J. Org. Chem. 2008, vol.73, pp.3954–3957
 39. J. Magano, J. R. Dunetz., *Large-Scale Applications of Transition Metal-Catalyzed Couplings for the Synthesis of Pharmaceuticals*, J. Am. Chem. Soc. 2011, vol.111, pp.2177–2250
 40. L. Overman, *palladium*,. Chem. Eng. News, 2003, vol. 81, no.36, p. 116
 41. D. J. Hanson, *nickel*, Chem. Eng. 2003
 42. C. E. I. Knappke, A. J. Von Wangelin, *"35 years of palladium-catalyzed cross-coupling with Grignard reagents: how far have we come?"*. Chemical Society Reviews, 2011, vol.40, no.10, p.4948

43. G. D. McFarland, C. Anderson, T. J. Vicic, A. David, "Analysis of key steps in the catalytic cross-coupling of alkyl electrophiles under Negishi-like conditions". Chem. Com., 2005, no.33, p.4211
44. T. Hatakeyama, S. Hashimoto, K. Ishizuka, M. Nakamura, *Highly Selective Biaryl Cross-Coupling Reactions between Aryl Halides and Aryl Grignard Reagents: A New Catalyst Combination of N-Heterocyclic Carbenes and Iron, Cobalt, and Nickel Fluorides*: J. Am. Chem. Soc. 2009, vol.131, pp.11949–11963
45. M. Kumada, "Nickel and Palladium Complex Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organometallic Reagents with Organic Halides". Pure Appl. Chem., 1980, vol.52, pp.669-679.
46. B. Holzer, R. W. Hoffmann, Kumada-Corriu., *Coupling of Grignard Reagents, Probed with a Chiral Grignard Reagent*, Chem.Comm., 2003, pp.732-733.
47. T. Hayashi, A. Yamamoto, M. Hojo, K. Kishi, Y. Ito, E. Nishioka, H. Miura, and K. Yanagi, *Asymmetric Synthesis Catalyzed by Chiral Ferrocenylphosphine-Transition Metal Complexes: VII. New Chiral Ferrocenylphosphines with C₂ Symmetry*, J. Organomet. Chem., 1989, vol.370, pp.129-139.
48. Y. Ikoma, K. Ando, Y. Naoi, T. Akiyama, and A. Sugimori, *Halogen, Selectivity in Nickel Salt-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Grignard Reagents with Bromochlorobenzenes a Novel Synthetic Method of Unsymmetrical Terphenyl*, Synth. Commun., 1991, vol.21, pp.481-487.
49. M. Kumada, "Nickel and Palladium Complex Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organometallic Reagents with Organic Halides". Pure Appl. Chem., 1980, vol.52, pp.669-679.
50. B.M. Rosen, K. W. Quasdorf, D. A. Wilson, N. Zhang, A.M. Resmerita, N. K. Garg, V. Percec, *Nickel-Catalyzed Cross-Couplings Involving Carbon-Oxygen Bonds*: Chem. Rev. 2011, vol.111, pp.1346–1416
51. L. Hie, F. N. Nathel, X. Hong, Y. F. Yang, K. N. Houk, N. K. Garg. Angew. Chem. Int. Ed. 2016, vol.55, pp.2810–2814.

52. N. F. Nathel, J. Kim, L. Hie, X. Jiang, and N. K. Garg. *ACS Catal.* 2014, vol.4, pp.3289.
53. J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Aryl-Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction*, *Chem. Rev.* 2002, vol.102, pp.1359-1469
54. A. Ladislao: *Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment*, A review, *Environment International*: 2008, vol. 34, no. 2, pp.292–308
55. A. Molnar, *Efficient, Selective, and Recyclable Palladium Catalysts in Carbon-Carbon Coupling Reactions* ., American Chemical Society 2251 | *Chem. Rev.* 2011, vol.111, pp.2251–2320
56. C. Cordovilla, C. Bartolome, J. Martínez, P. Espinet., *The Stille Reactions 38 Years Later*., *Organometallics*, 1990, vol.9, no.12, pp 3007–3008
57. M. Kosugi, K. Fugami : *A historical note of the Stille reaction*, *Journal of Organometallic Chemistry*., 2002, vol.653, pp.50-53
58. H.G. Kuivila, *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, New York, 1964, vol. 1, pp. 47-87
59. M. Kosugi, K. Kurino, K. Takayama, T. Migita,: *The reaction of organic Halides and allyltrimethyltin*, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1973, vol.56, pp.11-C13
60. D. Azarian, S.S. Dua, C. Eaborn, D.R.M. Walton, *Reaction of Organic Halides with R_3MMR_3 compounds ($M=Si, Ge, Sn$) in the presence of tetrakis(triarylphosphine) Palladium*., *J. Org. Chem.*, 1976, vol.117, pp.55-57
61. D. Milstein, J.K. Stille: *General, Selective and Facile Method for Ketone Synthesis from Acid Chlorides and Organotin Compounds Catalysed by Palladium*: *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, vol.100, pp.3636-38
62. D. Milstein, J.K. Stille: *Palladium-Catalysed Coupling of Tetraorganotin Compound with Aryl and Benzyl Halides*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, vol. 101, pp.4992-4998

63. E. Fouquet, M. Pereyre, A.L. Rodriguez, *New Monoorganostannanes as Efficient Reagents for Palladium-Catalysed Coupling Reactions*, J. Org. Chem., 1997, vol.62, pp.5242-5243
64. K.C. Nicolaou, N. Winssinger, J. Postor, F. Murphy, *Solid-Phase Synthesis of Macrocyclic Systemw by a Cyclorelease Stragety : Application of the Stille Coupling to a Synthesis of (S)-Zearalenone*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1998, vol.37, pp.2534-2537
65. C. Cordovilla, C. Bartolomé, J. M. Ilarduya, P. Espinet, *The Stille Reaction, 38 Years Later*. ACS Catal., 2015, vol.5, no.5, pp 3040–3053
66. P. Espinet, A. M. Echavarren, *The Mechanisms of the Stille Reaction*. Angew. Chem. Int. Ed. 2004, vol.43, pp.4704 – 4734
67. M. M. Dell_Anna , A. Lofu , P. Mastorilli , V. Mucciante , C. F. Nobile , *Stille coupling reactions catalysed by a polymer supported palladium complex*. Journal of Organometallic Chem. 691, 2006, pp.131–137
68. T.M Reetz, De Vries: *Ligand-free Heck reactions using low Pd-loading*, Chem. Commun., 2004, pp.1559-1563
69. S. Xu, E. H. Kim, A. Wei, E. Negishi, *Pd- and Ni-catalyzed cross-coupling reactions in the synthesis of organic electronic materials*, Sci. Technol. Adv. Mater. 15, 2014 , pp.23
70. P. H. Dixneuf, V. Cadierno, *Metal-Catalyzed Reactions in Water*, Published 2013 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
71. J. M. Humphrey, Y. Liao, A. Ali, T. Rein, Y. L. Wong, H. J. Chen, A. K. Courtney, S. F. Martin: *Enantioselective Total Syntheses of Manzamine A and Related Alkaloids*, J. Am. Chem. Soc., 2002, vol.124, no.29, pp. 8584–8592
72. K. C. Nicolaou, T. K. Piscopio, A. D. Minowa, N. Bertinato, *Total Synthesis of Rapamycin*, J. Am. Chem. Soc. 1993, vol.115, p.4419.
73. Y. Liu, M. Liniger, R. M. McFadden, J. L. Roizen, J. Malette, C. M. Reeves, D. C. Behenna, M. Seto, J. Kim, J. T. Mohr, S. C. Virgil, B. M. Stoltz, *Formal total syntheses of classic natural product target molecules*

- via palladium-catalyzed enantioselective alkylation: *J. Org. Chem.* 2014, vol.10, pp. 2501–2512.
74. S. Ogo, Y. Takebe, K. Uehara, T. Yamazaki, H. Nakai, Y. Watanabe, S. Fukuzumi, *pH-Dependent C-C Coupling Reactions Catalyzed by Water-Soluble Palladacyclic Aqua Catalysts in Water*. *Organometallics* 2006, vol.25, pp.331-338
 75. I. G. Rios, A. R. Hernandez, E. Martin, *Recent Advances in the Application of Chiral Phosphine Ligands in Pd-Catalysed Asymmetric Allylic Alkylation..*, *Molecules* 2011, vol.16, pp.970-1010
 76. W. Tang, X. Zhang, *New Chiral Phosphorus Ligands for Enantioselective Hydrogenation..*, *Chem. Rev.* 2003, vol.103, pp.3029-3069
 77. H. E. Wang , C. Y. Liu , M.C. Cheng , S.M. Peng, S.T. Liu , *NITROGEN-CONTAINING TRIPODAL PHOSPHINE LIGANDS, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 1992, vol.69, no.3-4, pp.201-211
 78. K. A. Vallianatou, I. D. Kostas, J. Holz, A. Börner. Me-AnilaPhos: A new chiral phosphine–phosphoramidite ligand for a highly efficient Rh-catalyzed asymmetric olefin hydrogenation.., 2006, vol.47, no.45, pp. 7947–7950
 79. M. S Balakrishna: *Transition metal chemistry of phosphorus based ligands: Bis(diaryoxyphosphino)amine ligands and their palladium(II) and platinum(II) derivatives*, *Indian., J. chem.*. 2001, vol.40, pp. 976-978
 80. M. S. Balakrishna, R. Klein, S. Uhlenbrock, A. Pinkerton, R. G. Cavell . *Inorg. Chem.* 1993, vol.32, pp.5676-5681
 81. W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Chemical Methods used in Purification, Purification of Laboratory Chemicals, Butterworth-Heinemann*, 2003, vol.2, pp. 53-71.
 82. I. Bachert , P. Braunstein , M. K. McCart , F. F. i de Biani , F. Laschi , P. Zanello , G. Kickelbick , U. Schubert, *Synthesis, structure and electrochemical studies of the first mixed-metal clusters with the P–N–P assembling ligands (Ph₂P)₂NH (dppa), (Ph₂P)₂N(CH₃) (dppam) and*

*(Ph₂P)*₂*N(CH*₂*)*₃*Si(OEt)*₃ (*dppaSi*), J. Organ. Chemi.,1999, vol.573, pp.47–59

83. Stamatopoulos, M. Plaček, V. Psycharis, A. Terzis, J. Svoboda, P. Kyritsis, and J. Vohlídal, *Structural and Spectroscopic Characteristics of [Ni{(Ph₂P)₂N-S-CHMePh-P,P'}X₂], X=Cl, Br: Catalytic Activity and Selectivity in Kumada and Suzuki–Miyaura Coupling Reactions*, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, vol.387,pp.390-395.