

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών
ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «Κατάλυση και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων ενώσεων Ru(II) με υποκαταστάτες παράγωγα της πυριδυλ-κινολίνης και εφαρμογή τους σε αντιδράσεις υδρογονώσεως με μεταφορά

ΒΛΑΣΣΗΣ-ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΔΡΙΤΣΟΠΟΥΛΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων ενώσεων Ru(II) με υποκαταστάτες παράγωγα της πυριδυλ-κινολίνης και εφαρμογή τους σε αντιδράσεις υδρογονώσεως με μεταφορά

Βλάσσης-Αλέξανδρος Δριτσόπουλος

Α.Μ.: 161601

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
Α. Φιλιππόπουλος**,** Επίκουρος Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
Ε. Ευθυμιάδου, Επίκ. Καθηγήτρια Ε.Κ.Π.Α.
Π. Παρασκευοπούλου, Επίκ. Καθηγήτρια Ε.Κ.Π.Α.
Α. Φιλιππόπουλος**,** Επίκουρος Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα Ερευνητική Εργασία Ειδίκευσης συντέθηκαν τρεις νέες σύμπλοκες ενώσεις του δισθενούς ρουθηνίου με δισχιδείς υποκαταστάτες, με σκοπό τη μελέτη της καταλυτικής τους δράσης σε αντιδράσεις «υδρογονώσεως με μεταφορά», για την αναγωγής κετονών.

Η γενική μορφή των συμπλόκων που συντέθηκαν ήταν της μορφής [RuCl(p-cymene)(L)]Cl , όπου p-cymene αντιστοιχεί στο 4-ισοπρόπυλ-τολουόλιο ($C_{10}H_{14}$), και L = L^1, L^2, L^3. Οι δισχιδείς υποκαταστάτες L^1 = 2,2'-πυριδυλ-κινολίνη, L^2 = (6-(4-yl-phenol)-2-(2-pyridine)-4-phenylquinoline), L^3 = (6-bromo-4-phenyl-2-pyridin-2-ylquinoline) οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν είναι σταθεροί σε αερόβιες συνθήκες. Ο L^1 παρασκευάστηκε σε ικανοποιητική απόδοση σύμφωνα με το πρωτόκολλο του εργαστηρίου, ενώ οι L^2 και L^3 σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία.

Ο χαρακτηρισμός των εν λόγω συμπλόκων έγινε με φασματοσκοπικές τεχνικές FT-IR, NMR (^{1}H) και UV-Vis.

Οι νέοι καταλύτες που συντέθηκαν εξετάστηκαν ως προς την δράση τους σε αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά, με κύρια πηγή υδρογόνου την 2-προπανόλη παρουσία ισχυρής βάσης, σε διαφορετικά υποστρώματα κετονών (βενζοφαινόνη και ακετοφαινόνη).

Οι καταλυτικές δοκιμές έδειξαν ικανοποιητικά έως βέλτιστα αποτελέσματα των συμπλόκων ως «πρόδρομοι καταλύτες» για τις μετατροπές των κετονών στις αντίστοιχες αρωματικές αλκοόλες.

Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός πως το σύμπλοκο [RuCl(p-cymene)(L^1)]Cl παρουσίασε πολύ καλή διαλυτότητα στο νερό. Αυτή η παρατήρηση επιτρέπει την εύλογη επιθυμία για δοκιμές διφασικής κατάλυσης ή κατάλυσης σε υδατικό μέσο.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Ανόργανη σύνθεση, Κατάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Σύνθεση, σύμπλοκες ενώσεις του Ru(II), «αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά», αρωματικές κετόνες, δισχιδείς, αναγωγή κετονών, μεταφορά υδρογόνου, 2,2'-πυριδυλ-κινολίνη.

ABSTRACT

In this Master Thesis, three new ruthenium (II) complexes incorporating different bidentate ligands were synthesized. The purpose of this study was to investigate their catalytic potential on transfer hydrogenation reactions of aromatic ketones.

The general formula of the new complexes was that of [RuCl(p-cymene)(L)]Cl, where p-cymene corresponds to 4-isopropyl-toluene ($C_{10}H_{14}$) and L = L^1, L^2, L^3. The bidentate ligands, L^1 = 2,2'-pyridyl-quinoline, L^2 = (6-(4-yl-phenol)-2-(2-pyridine)-4-phenylquinoline), L^3 = (6-bromo-4-phenyl-2-pyridin-2-ylquinoline), which were used were stable in aerobic conditions. L^1 was prepared in moderate yields according to the protocol developed from our laboratory, while L^2 and L^3 were prepared according to the literature.

The new complexes were characterized by standard spectroscopic methods, including FT-IR, NMR (^{1}H) and UV-Vis.

These new catalysts were further tested for their effectiveness on ketone transfer hydrogenation reactions, using 2-propanol as a source of hydrogen, on different substrates (benzophenone and acetophenone).

Catalytic tests gave great to exceptional results for the conversion of ketones into the corresponding aromatic alcohols.

An observation worth mentioning was the fact that the [RuCl(p-cymene)(L^1)]Cl complex, was very soluble in water. This might play an important role in future research on biphasic aqueous catalysis.

SUBJECT AREA: Inorganic chemistry, Catalysis

KEYWORDS: synthesis, Ru(II) complexes, transfer hydrogenation reactions, aromatic ketones, hydrogen transfer, 2,2'-pyridyl-quinoline

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά τους υποψήφιους διδάκτορες Πέππα Αναστάσιο, Ζαχαρόπουλο Νίκο, Καλαμπαλίδη Αλέξανδρο, την διδάκτορα Κολοβού Ευγενία για την βοήθεια που μου πρόσφεραν τόσο σε θεωρητικό, όσο και σε πειραματικό επίπεδο.

Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω το εργαστήριο αναλυτικής χημείας του Τμήματος Χημείας του Ε.Κ.Π.Α. και τον επίκουρο καθηγητή Ε. Μπακέα και ιδιαίτερα τον υποψήφιο διδάκτορα Κουκουλάκη Κωνσταντίνο για την βοήθεια του στις μετρήσεις και τα αποτελέσματα χρωματογραφίας GC-MS.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το εργαστήριο της οργανικής χημείας του Τμήματος Χημείας του Ε.Κ.Π.Α. και πιο συγκεκριμένα τις υποψήφιες διδάκτορες Μπούρμπουλα Μίνα και Παπαδάκη Βανέσσα, καθώς και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Σάχου Αντέλλα για την βοήθεια τους και τις μετρήσεις NMR.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή μου , επίκουρο καθηγητή Φιλιππόπουλο Αθανάσιο για τις πολύτιμες συμβουλές του, καθώς και για την υπομονή και εμπιστοσύνη που μου έδειχνε συνεχώς.

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

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ 21

1. Κεφάλαιο 1 23

1.1 Γενικά για το ρουθήνιο 23

1.2 Δυαδικές ενώσεις του ρουθηνίου 24

1.3 Σύμπλοκες ενώσεις 24

2. Κεφάλαιο 2 27

2.1 Κατάλυση/καταλύτης 27

2.2 Ιστορική αναδρομή 28

3. Κεφάλαιο 3 31

3.1 Μηχανιστική μελέτη καταλυτικής υδρογόνωσης 31

3.2 Μηχανισμός εσωτερικής σφαίρας 33

3.2.1 Μηχανισμός εισαγωγής 34

3.2.2 Μηχανισμος Meerweein-Ponndorf-Verley (MPV) 36

3.3 Μηχανισμός εξωτερικής σφαίρας 37

3.3.1 Διλειτουργικός μηχανισμός 37

3.3.2 Ιοντικός μηχανισμός 39

3.4 Η υδριδική οδός 40

4. Κεφάλαιο 4 46

4.1 Δραστικότητα συμπλόκων ρουθηνίου σε αντιδράσεις υδρογονώσεως με μεταφορά 46

5. Κεφάλαιο 5 53

5.1 Αντιδραστήρια 53

5.2 Όργανα και συσκευές 54

5.3 Συνθετικές πορείες 55

5.3.1 Σύνθεση του υποκαταστάτη 2,2΄πυριδυλ-κινολίνης (L^1) 55

5.3.2 Σύνθεση συμπλόκου $[Ru(p\text{-cymene})Cl_2]_2$ (1) 56
5.3.3 Σύνθεση συμπλόκου $[Ru(p\text{-cymene})(L^1)Cl]Cl$ (2) 57
5.3.4 Σύνθεση συμπλόκου $[Ru(p\text{-cymene})(L^2)Cl]Cl$ (3) 58
5.3.5 Σύνθεση συμπλόκου $[Ru(p\text{-cymene})(L^3)Cl]Cl$ (4) 59
5.4 Καταλυτικό πείραμα 60
6. Κεφάλαιο 6 62
6.1 Πειραματικά αποτελέσματα 62
6.2 Φάσματα υπερύθρου FT-IR 64
6.3 Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού 69
6.4 Ερμηνεία φασμάτων απορρόφησης ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) 75
7. Κεφάλαιο 7 80
7.1 Αξιολόγηση καταλυτικών πειραμάτων 80
8. Συμπεράσματα 88
9. Πίνακας ορολογίας 90
10. Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια 91
11. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 92
12. ΑΝΑΦΟΡΕΣ 94

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Το σύμπλοκο-sanwich ρουθηνοκένιο 25

Εικόνα 2: Καταλύτης του Grubbs.....26

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Η αντίδραση μεταφοράς υδρογόνου στην αναγωγή MPV μέσω ενός εξαμελούς κυκλικού ενδιαμέσου.....29

Σχήμα 2: Οι τρόποι ενεργοποίησης του μοριακού υδρογόνου.....31

Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση των ενδιαμέσων καταστάσεων της ετερολυτικής διάσπασης του μορίου του H_2, 1) χωρίς βοήθεια, 2) με την βοήθεια πολικού πρωτικού διαλύτη. 32

Σχήμα 4: Η διεργασία μεταφοράς υδρογόνου, όπου D είναι το μόριο δότης και A το μόριο δέκτης. 33

Σχήμα 5: Μονοϋδριδικός μηχανισμός για υδρογόνωση αλκενίων 34

Σχήμα 6: Διυδριδικός μηχανισμός για την υδρογόνωση αλκενίων.....35

Σχήμα 7: Ενδιάμεση κατάσταση των συμπλόκων a) [Ir(COD)(amino alcohol)] και b) [Ir(COD)(amino sulfide)] σε μηχανισμό άμεσης μεταφοράς υδρογόνου.....36

Σχήμα 8: Παραδείγματα καταλυτών που ακολουθούν τον διλειτουργικό μηχανισμό υδρογόνωσης 38

Σχήμα 9: Διλειτουργικός μηχανισμός εξωτερικής σφαίρας για αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου χρησιμοποιώντας το σύμπλοκο Ru(η^6-arene)TsDPEN.....39

Σχήμα 10: Προτεινόμενος μηχανισμός εξωτερικής σφαίρας για ιοντική υδρογόνωση κετονών. 40

Σχήμα 11: Οι δυο πορείες που ακολουθεί ο σχηματισμός υδριδίου 41

Σχήμα 12: Προτεινόμενος μηχανισμός μονοϋδριδίου για την υδρογόνωση καρβονυλίων χρησιμοποιώντας τον καταλύτη του Wilkinson [$RhCl(PPh_3)_3$].....42

Σχήμα 13: : Προτεινόμενος μηχανισμός υδρογόνωσης κετονών από το σύμπλοκο [$RuCl_2(PPh_3)_3$] 44

Σχήμα 14: : Η διυδρική και η μονοϋδριδική οδός. (M) το μεταλλικό σύμπλοκο, (A) η ομάδα δέκτης και (HX) ο δότης πρωτονίου.....45

Σχήμα 15: Καταλύτες ρουθηνίου με NHC- υποκαταστάτες.....47

Σχήμα 16: Σύμπλοκα ρουθηνίου με δισχιδείς NHC-υποκαταστάτες.....48

Σχήμα 17: Σύμπλοκα ρουθηνίου με πολυσχιδείς υποκαταστάτες που έχουν άτομα δότες αζώτου και φωσφόρου 49

Σχήμα 18: Σύμπλοκο ρουθηνίου με τρισχιδή N^N^N υποκαταστάτη 50

Σχήμα 19: Διπυρηνικά σύμπλοκα ρουθηνίου με καταλυτική δράση.....50

Σχήμα 20: Σύμπλοκα ρουθηνίου με πυριδυλο-βενζοαζολικούς υποκαταστάτες.....51

Σχήμα 21: Σύμπλοκα του ρουθηνίου με δισχιδείς υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν σε αντιδράσεις αναγωγής βενζοφαινόνης 52

Σχήμα 22: Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη L^1 55

Σχήμα 23: Η αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου (1) 56

Σχήμα 24: : Η αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου (2) 57

Σχήμα 25: Η αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου (3) 58

Σχήμα 26: Η αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου (4) 59

Σχήμα 27: Η γενική αντίδραση σύνθεσης των συμπλόκων (2), (3) και (4).....62

Σχήμα 28: Το φάσμα FT-IR του L^1 σε KBr 64

Σχήμα 29: Το φάσμα FT-IR του L^2 σε KBR.....65

Σχήμα 30: Το φάσμα FT-IR του L^3 σε KBr 66

Σχήμα 31: Το φάσμα FT-IR του (2) σε KBr 67

Σχήμα 32: Το φασμα FT-IR του (3) σε KBr 68

Σχήμα 33: Το φάσμα FT-IR του (4) σε KBr 69

Σχήμα 34: Το ^{1}H-NMR φάσμα του L^1 σε $CDCl_3$ 70

Σχήμα 35: Η δομή του L^1 με αριθμημένα υδρογόνα 70

Σχήμα 36: Το φάσμα ^{1}H-NMR του (2) σε DMSO-d_6.....72

Σχήμα 37: Το φάσμα ^{1}H-NMR του (3) σε DMSO-d_6.....73

Σχήμα 38: Το φάσμα ^{1}H-NMR του (4) DMSO-d_6 75

Σχήμα 39: Το φάσμα UV-Vis του (2) σε $CHCl_3$ σε C=10^{-5} M 76

Σχήμα 40: Το φάσμα UV-Vis του (3) σε MeOH σε C=10^{-5} M.....77

Σχήμα 41: Το φάσμα UV-Vis του (4) σε $CHCl_3$ σε C=10^{-5} M.....78

Σχήμα 42: Διάγραμμα UV-Vis σταθερότητας του συμπλόκου (2) σε H_2O.....79

Σχήμα 43: Η γενική αντίδραση καταλυτικού πειράματος 80

Σχήμα 44: Οι καταλύτες (2),(3) και (4) συγκεντρωτικά.....82

Σχήμα 45: Η καμπύλη χρονικής παρακολούθησης της παραγωγής βενζυδρόλης από το (2) με GC-MS.....86

Σχήμα 46: Η καμπύλη χρονικής παρακολούθησης της παραγωγής βενζυδρόλης από το (4) με GC-MS.....87

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Οι καταλυτικές διεργασίες των συμπλόκων σε υπόστρωμα βενζοφαινόνης SCB 100 : 1 : 10 83

Πίνακας 2: Οι καταλυτικές διεργασίες των συμπλόκων σε υπόστρωμα βενζοφαινόνης SCB 400 : 1 : 40 84

Πίνακας 3: Οι καταλυτικές διεργασίες του συμπλόκου (2) σε υπόστρωμα ακετοφαινόνης 85

Πίνακας 4: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων 90

Πίνακας 5: Ακρωνύμια και η ανάπτυξή τους 91

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στη χημεία των μετάλλων μεταπτώσεως υπάρχει μια συνεχής πρόοδος αναφορικά με τη σύνθεση τους και την εφαρμογή τους στην ομογενή κατάλυση. Τα σύμπλοκα του ρουθηνίου αποτελούν ένα αναπόσπαστο κομμάτι σε αυτές τις διεργασίες

Στα πλαίσια της ερευνητικής εργασίας διπλώματος ειδίκευσης του μεταπτυχιακού προγράμματος «Κατάλυση και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία» έλαβε χώρα η σύνθεση νέων σύμπλοκων ενώσεων του ρουθηνίου(II) με δισχιδείς οργανικούς Ν-δότες υποκαταστάτες. Οι ενώσεις αυτές μελετήθηκαν για την καταλυτική δραστικότητα τους σε αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά.

Τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν θα συζητηθούν στα επόμενα κεφάλαια.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κεφάλαιο 1

1.1 Γενικά για το ρουθήνιο

Το 1844, ο Ρώσος επιστήμονας Καρλ Ερνστ (ή Κάρλοβιτς) Κλάους (Karl Ernst Claus ή Karl Karlovich Klaus) ανακάλυψε το ρουθήνιο. Ο Claus απομόνωσε ρουθήνιο από τα αδιάλυτα, στο βασιλικό νερό, κατάλοιπα της επεξεργασίας της πλατίνας κατά την παραγωγή κερμάτων ρουβλίων. Μπόρεσε και καθόρισε και το ατομικό του βάρος και τις χημικές του ιδιότητες. Εντόπισε την ομοιότητα των χημικών ιδιοτήτων του ρουθηνίου με το ρόδιο, το παλλάδιο και την πλατίνα με τεκμηριωμένα πειράματα. Το όνομα «ρουθήνιο» προέρχεται από τη Ρουθηνία (Ruthenia), τη λατινική λέξη για τη Ρως (Rus), μια ιστορική περιοχή η οποία περιλαμβάνει τη σημερινή δυτική Ρωσία, την Ουκρανία, τη Λευκορωσία, και τμήματα της Σλοβακίας και της Πολωνίας.

Το χημικό στοιχείο **ρουθήνιο** (ruthenium) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 44, και σχετική ατομική μάζα 101,07 g/mol. Το χημικό του σύμβολο είναι «**Ru**» και ανήκει στην $8^{η}$ ομάδα του περιοδικού πίνακα, στην $5^{η}$ περίοδο και στην ομάδα των d-στοιχείων (2η κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης). Θεωρείται ευγενές μέταλλο μαζί με το ιρίδιο, το ρόδιο, το παλλάδιο, τον άργυρο, το όσμιο, το λευκόχρυσο και το χρυσό. Είναι εξαιρετικά σπάνιο μέταλλο και βρίσκεται σε κοιτάσματα μαζί με τα άλλα Platinum Group Metals (PGM) με τα οποία και εξάγεται ως δευτερεύον προϊόν, ανήκοντας στην «ομάδα του λευκόχρυσου».

Το ρουθήνιο έχει επτά σταθερά ισότοπα : ^{96}Ru, ^{98}Ru, ^{99}Ru, ^{100}Ru, ^{101}Ru, ^{102}Ru και ^{104}Ru.

Είναι εντελώς απρόσβλητο από όλα τα οξέα, πυκνά ή αραιά, οργανικά ή ανόργανα ακόμη και από το βασιλικό νερό. Διαβρώνεται μόνο από NaOH στους 350 °C.[1]

1.2 Δυαδικές ενώσεις του ρουθηνίου

Το ρουθήνιο (μαζί με το όσμιο) έχει το μεγαλύτερο εύρος αριθμών οξείδωσης από όλα τα χημικά στοιχεία : από -2 έως και +8. Οι συνηθέστερες βαθμίδες οξείδωσής του Ru είναι +2, +3, +4.

Οι περισσότερες ενώσεις του ρουθηνίου, αλλά και γενικά των στοιχείων μετάπτωσης, είναι έγχρωμες, γιατί ο αριθμός των διαθέσιμων τροχιακών στα οποία μπορεί να μεταπηδήσει ένα ηλεκτρόνιο όταν διεγερθεί είναι μεγάλος. Έτσι, απορροφούνται μήκη κύματος του ορατού φωτός και οι ενώσεις φαίνονται έγχρωμες.

Μερικές από τις ενδιαφέρουσες δυαδικές ενώσεις του Ru είναι:

Οξείδια: Το πιο γνωστό είναι το οξείδιο του Ru(VIII), RuO_4. Το κίτρινο αυτό οξείδιο περιέχει το ρουθήνιο στο μέγιστο αριθμό οξείδωσης (+8) και επειδή είναι ευαίσθητο στο φως και θερμοδυναμικά ασταθές, μπορεί εύκολα να εκραγεί. Είναι πολύ τοξικό και αποτελεί ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο, αντιδρά δε βίαια με οργανικές ενώσεις.

Χλωριούχο ρουθήνιο(III), $RuCl_3$. Απαντάται σε δύο φάσεις, την α-(καφέ στερεό) και τη β-(μαύροι κρύσταλλοι). Το εμπορικό προϊόν «ένυδρο χλωριούχο ρουθήνιο(III)», $RuCl_3xH_2O$ (όπου συνήθως x=3) αποτελεί πολύ σημαντική ένωση του ρουθηνίου γιατί είναι η πρώτη ύλη για την παρασκευή όλων των συμπλόκων-καταλυτών με Ru(III) και Ru(II).

1.3 Σύμπλοκες ενώσεις

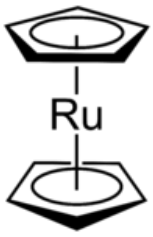
Το ρουθήνιο είναι μέταλλο πολλαπλών χρήσεων και μπορεί να δημιουργήσει εύκολα δεσμούς Ru-C. Τα σύμπλοκά του είναι έγχρωμα, όπως άλλωστε όλα σχεδόν τα σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης και πολλές φορές περιέχουν άτομα ρουθηνίου με διαφορετικούς αριθμούς οξείδωσης. Τα πιο ενδιαφέροντα σύμπλοκα του ρουθηνίου είναι τα παρακάτω [2]:

Μπλε ρουθήνιο (Ruthenium blues). Είναι διάλυμα μπλε χρώματος και περιέχει κυρίως το σύμπλοκο τύπου cluster $[Cl_3Ru(\mu\text{-}Cl)_3Ru(\mu\text{-}Cl)_3RuCl_3]^{4-}$ με το Ru σε αριθμό οξείδωσης μεταξύ 2 και 2,5. Το μπλε ρουθήνιο καταλύει την ισομερείωση και υδρογόνωση των αλκενίων. Χρησιμοποιείται στη Συνθετική Οργανική Χημεία.

Κόκκινο ρουθήνιο (Ruthenium red). $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6x4H_2O$ Είναι καφέ διαμαγνητικό σύμπλοκο, που περιέχει δύο άτομα ρουθηνίου στην (III) και (IV) οξειδωτική κατάσταση. Με οξείδωση μετατρέπεται στο **καφέ ρουθήνιο**, $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]^{7+}$. Και τα δύο σύμπλοκα περιέχουν υπεροξειδική γέφυρα, –O–O–.

Μεταλλοκαρβονύλια του ρουθηνίου. Τα πεντακαρβονυλο-ρουθήνιο, $(Ru(CO)_5)$, εννεακαρβονυλο-ρουθήνιο, $(Ru_2(CO)_9)$ και δωδεκακαρβονυλο-ρουθήνιο $(Ru_3(CO)_{12})$ χρησιμοποιούνται στην παρασκευή καταλυτικών νανοσωματιδίων και αποτελούν την πρόδρομη ένωση συμπλόκων του ρουθηνίου, που περιέχουν πορφυρίνη.

Ρουθηνοκένιο $((\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ru)$. Είναι σύμπλοκο τύπου «sandwich» και χρησιμοποιείται ως φωτοεκκινητής σε αντιδράσεις πολυμερισμού. Παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1952 από τον Wilkinson.



Εικόνα 1: Το σύμπλοκο-sanwich ρουθηνοκένιο

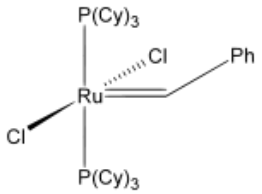
Σύμπλοκο κατιόν Creutz-Taube, $[(NH_3)_5Ru(pyrazine)Ru(NH_3)_5]^{n+}$ με n=5. Ανήκει σε μια ομάδα κατιόντων μαζί με αυτά που έχουν n = 4 (οπότε και τα δύο άτομα Ru είναι ισότιμα με αριθμό οξείδωσης = +2) και n = 6 (οπότε και τα δύο άτομα Ru είναι ισότιμα με αριθμό οξείδωσης = +3). Το κατιόν Creutz-Taube, περιέχει το Ru με αριθμούς οξείδωσης +2 και +3. Τα δύο άτομα ρουθηνίου αποδείχθηκε ότι είναι χημικώς ισοδύναμα.

Οι **καταλύτες Grubbs** 1ης και 2ης γενιάς είναι σημαντικοί οργανομεταλλικοί καταλύτες και χρησιμοποιούνται στην ολεφινική μετάθεση. Στις αρχές της δεκαετίας του 1990 ο Bob Grubbs, ανέπτυξε μια σειρά από καταλύτες Ru που διαφέρουν από τις προηγούμενες γενιές, με πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Πρώτον, το μέταλλο δεν είναι στην υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση και υποστηρίζεται από υποκαταστάτη φωσφίνης (με γενική δομή PR_3 όπου R =

αλκύλιο, αρύλιο, Η, αλογόνο). Δεύτερον, οι καταλύτες έχουν τόσο ανθεκτική λειτουργικότητα ώστε ορισμένοι από αυτούς μπορούν και λειτουργούν στο νερό. Η έρευνα πάνω στους καταλύτες αυτούς βρίσκεται σε εξέλιξη ενώ έχουν, ήδη, περάσει σε πρακτική εφαρμογή.

Νιτροζυλοσύμπλοκα. Περιέχουν το NO ως υποκαταστάτη. Το ρουθήνιο πιθανόν να σχηματίζει τα περισσότερα νιτροζυλοσύμπλοκα από όλα τα μέταλλα. Έχουν τη δομή $[Ru(NO)L_5]$, (όπου το L_5 μπορεί να είναι μια μεγάλη ποικιλία συνδυασμών ουδέτερων μορίων και ιόντων) και αρκετά από αυτά είναι οκταεδρικά.

Το **$[Ru(N_2)(NH_3)_5]Cl_2$** πρόκειται για το πρώτο σταθερό σύμπλοκο που παρασκευάστηκε το 1965, με υποκαταστάτη διαζώτου. Τα σύμπλοκα αυτά αντικαθιστούν εύκολα και ποσοτικά ένα μόριο N_2 με Cl_2 ή αμμωνία, NH_3. Η μελέτη των συμπλόκων αυτών ίσως αποτελέσει το κλειδί για την επίλυση του προβλήματος της δέσμευσης του ατμοσφαιρικού N_2 από τα φυτά και της μετατροπής του σε NH_3. Γνωστά είναι επίσης και διπυρηνικά σύμπλοκα του Ru όπου το N_2 αποτελεί γέφυρα όπως π.χ το $[Ru(NH_3)_5\text{-}N{=}N\text{-}Ru(NH_3)_5]^{4+}$. [3]



Εικόνα 2: Καταλύτης του Grubbs

Κεφάλαιο 2

2.1 Κατάλυση/καταλύτης

Ουσιαστικά, υδρογόνωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε χημική αντίδραση μεταξύ υδρογόνου με κάποιο χημικό στοιχείο ή χημική ένωση που συχνά αναφέρεται και ως υπόστρωμα.

Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης μπορεί να είναι αντιδράσεις αναγωγής ή αντιδράσεις προσθήκης. Στην περίπτωση αναγωγής, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αντιδράσεις που προκαλούνται από το υδρογόνο «εν τω γεννάσθαι», (nascent), δηλαδή από ατομικό υδρογόνο που είναι προϊόν προηγούμενης πρόσφατης αντίδρασης.

Μία αντίδραση συνήθως δεν καταλύεται από ένα μοναδικό είδος αλλά υπάρχουν μια σειρά από κριτήρια τα οποία πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή του πλέον αποτελεσματικού καταλύτη, ειδικά για μια εμπορική διαδικασία. Επιπλέον, αλλάζοντας καταλύτη σε μια βιομηχανική εγκατάσταση που ήδη βρίσκεται σε λειτουργία μπορεί να αποδειχθεί εξαιρετικά δαπανηρή, (π.χ. μπορεί να χρειαστεί ένα νέο σχέδιο εργοστασίου) και η αλλαγή πρέπει να είναι εγγυημένα οικονομικά βιώσιμη. Εκτός από τις αλλαγές στις συνθήκες αντίδρασης που μπορεί να επιφέρει η χρήση ενός νέου καταλύτη, π.χ. θερμοκρασία και πίεση, οι άλλοι παράγοντες που πρέπει να εξετάζονται είναι: η συγκέντρωση του απαιτούμενου καταλύτη, η καταλυτική απόδοση, η επιλεκτικότητα του καταλύτη προς το επιθυμητό προϊόν και πόσο συχνά ο καταλύτης χρειάζεται ανανέωση (χρόνος ζωής). [4]

Για να χαρακτηρισθεί μια ουσία ως καταλυτική πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις: 1) Ο καταλύτης μετά το πέρας της αντίδρασης να λαμβάνεται χημικά αναλλοίωτος, 2) Αρκεί μικρή ποσότητα του καταλύτη, προκειμένου να μεταβληθεί σημαντικά η ταχύτητα της αντίδρασης, 3) Ο καταλύτης δεν επηρεάζει τη θέση ισορροπίας ενός συστήματος. Επηρεάζει μόνον την ταχύτητα μετάβασης του συστήματος στη καθορισμένη θέση ισορροπίας και 4) Ο καταλύτης απλώς επηρεάζει την ταχύτητα της

αντίδρασης. Η αντίδραση γίνεται και χωρίς αυτόν, αλλά με μικρότερη ταχύτητα.

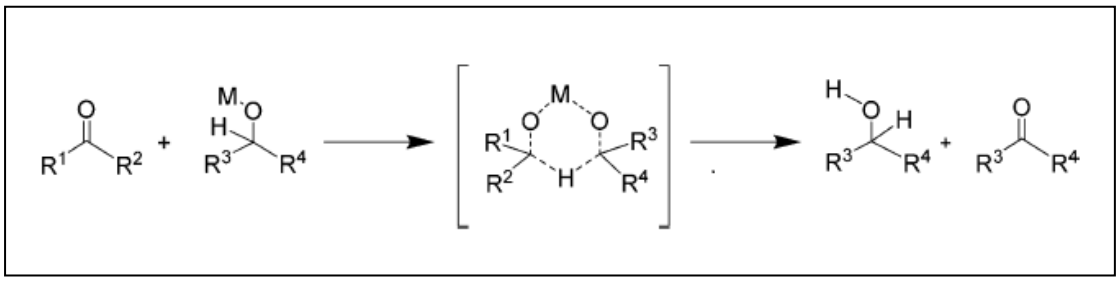
Το καταλυτικό φαινόμενο συναντάται σχεδόν παντού όπου γίνονται χημικές ή βιοχημικές αντιδράσεις, στη φύση ή στη βιομηχανία. Το 90% των χημικών βιομηχανιών χρησιμοποιεί καταλύτες. [5]

2.2 Ιστορική αναδρομή

Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά παρουσιάζουν επιστημονικό ενδιαφέρον για πάνω από εκατό χρόνια. Το 1903, ο Knoevenagel [6] έδειξε πως το «palladium black» καταλύει την αποπρωτοτονίωση του διυδροτερεφθαλικού διμεθυλεστέρα σε τερεφθαλικό διμεθυλεστέρα και cis-εξαυδροτερεφθαλικό διμεθυλεστέρα, κατά την οποία η μεταφορά υδρογόνου έλαβε χώρα ανάμεσα σε όμοια μόρια δέκτη και δότη. Οι Braude και Linstead [7] χώρισαν τις αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου σε τρεις κατηγορίες: α) η μεταφορά υδρογόνου γίνεται ενδομοριακά, β) αυτοοξειδοαναγωγική αντίδραση, που περιλαμβάνει μεταφορά μεταξύ ομοίων μορίων δότη και δέκτη υδρογόνου, και γ) μεταφορά υδρογόνου-αφυδρογόνωση που συμβαίνει μεταξύ διαφορετικών μορίων δότη και δέκτη. Από τις προαναφερθείσες, η τρίτη αποτελεί την πιο σημαντική και ευρέως χρησιμοποιούμενη. Ανάλογα με τον καταλύτη, οι αντιδράσεις υδρογόνωσης χωρίζονται σε: αναγωγές Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), αντιδράσεις που καταλύονται από σύμπλοκες ενώσεις με κέντρο τα στοιχεία μεταπτώσεως, οργανικούς καταλύτες, ενζυμικούς, καταλύτες, θερμική αντίδραση, αντιδράσεις που καταλύονται από βάση, και μη καταλυτικές διεργασίες.

Το 1925 δημοσιεύθηκε η αντίδραση MPV, η οποία αποτέλεσε την πρώτη αντίδραση υδρογόνωσης με μεταφορά, για καρβονυλικές ενώσεις ως υπόστρωμα [8,9]. Το αλκοξείδιο αργιλίου δρα ως καταλύτης για την αναγωγή μίας κετόνης στην αντίστοιχη αλκοόλη, παρουσία μίας δευτεροταγούς αλκοόλης, η οποία δρα ως δότης υδρογόνου. Ως μηχανισμός, έχει προταθεί η απευθείας μεταφορά υδρογόνου μέσω της δημιουργίας ενός εξαμελούς δακτυλίου ενδιάμεσης κατάστασης, στην οποία το καρβονύλιο και η ανηγμένη

αλκοόλη είναι ενταγμένα στο ίδιο μεταλλικό κέντρο. Ο Oppenauer πρότεινε την αντίθετη πορεία οξείδωσης αλκοολών [10].



Σχήμα 1: Η αντίδραση μεταφοράς υδρογόνου στην αναγωγή MPV μέσω ενός εξαμελούς κυκλικού ενδιαμέσου.

Αντιδράσεις αναγωγής καρβονυλίων πραγματοποιήθηκαν και με την χρήση καταλυτών Αργιλίου, Ζιρκονίου, Λανθανίου, Δημητρίου, Σαμαρίου και Υτρίου, ενώ και αντίστοιχοι ετερογενείς καταλύτες που στηρίζονται σε ζιρκονία (ZrO_2) [11]. Λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας τους στις κέτοομάδες και τις ήπιες συνθήκες που χρειάζονται για να δράσουν, ορισμένοι από τους καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία με υψηλή καταλυτική δράση. [12]

Τη δεκαετία του 1960 οι Henbst και Mitchell παρασκεύασαν μια σύμπλοκη ένωση υδριδίου του ιριδίου, η οποία καταλύει την υδρογόνωση του κυκλοεξανίου και των α,β-ακόρεστων κετονών στις αντίστοιχες αλκοόλες με χρήση 2-προπανόλης [13]. Ως αποτέλεσμα της έρευνας, ανακαλύφθηκαν καταλύτες των ομάδων 8-11 του περιοδικού πίνακα. Πράγματι, οι Sasson και Blum έδειξαν ότι το $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ είναι ενεργός καταλύτης της μεταφοράς ατομικού υδρογόνου ή υδριδίου στην ακετοφαινόνη, με χρήση 2-προπανόλης. [14] Λίγα χρόνια μετά οι Chodhurry και Backvall ανακάλυψαν ότι η συγκεκριμένη αντίδραση επιταχύνεται 10^3-10^4 φορές με την προσθήκη καταλυτικής ποσότητας NaOH. [15]

Το 1990, ο Backvall ασχολήθηκε με τις σύμπλοκες ενώσεις του ρουθηνίου (II) με φωσφίνες ως υποκαταστάτες. Τέτοια σύμπλοκα αποτελούν αρκετά δραστικούς καταλύτες μεταφοράς υδρογόνου. Η καταλυτική μεταφορά του υδρογόνου, με τη βοήθεια οργανικού δέκτη ή δότη υδρογόνου, είναι μία

διαδικασία εύκολη και ασφαλής, όσον αφορά την αναγωγή κετονών και ιμινών, καθώς πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες, με χαμηλό κόστος και απλά εργαστηριακά όργανα. [16]

Οι πρώτες αναφορές για την ασύμμετρη μεταφορά υδρογόνου έγιναν την δεκαετία του 1980. Εκεί δόθηκε μεγάλη βαρύτητα, καθώς αποτελεί σημαντική διεργασία για την βιομηχανία αρωμάτων και φαρμάκων, με αποκορύφωμα το βραβείο Nobel στους Noyori και Knowles. [17] Η άριστη στερεοεκλεκτικότητα των καταλυτών και η μεγάλη ποικιλία των μορίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δότες υδρογόνου καθιστούν την ασύμμετρη μεταφορά υδρογόνου την ισχυρότερη μέθοδο ασύμμετρης αναγωγής πολλών ακόρεστων υποστρωμάτων και παραγωγής χειρικών ενώσεων. [18,19]

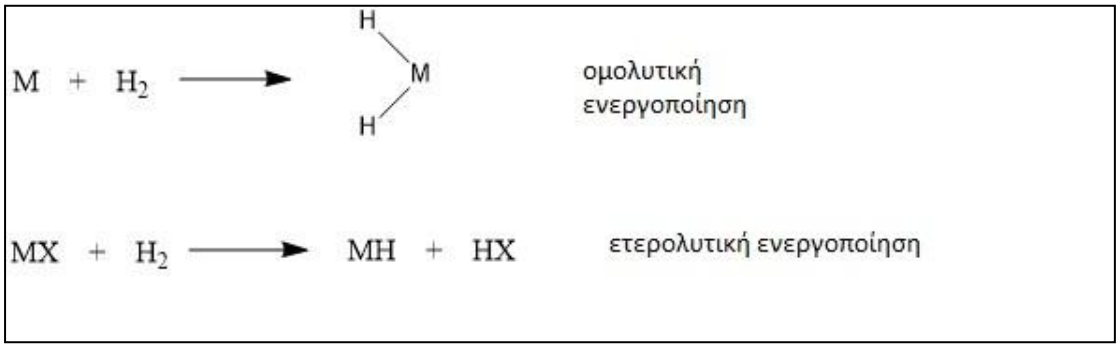
Τα τελευταία χρόνια η έρευνα για την δημιουργία καταλυτών με συμμετρική και ασύμμετρη μεταφορά υδρογόνου συνεχίζεται. Εξετάζονται συνεχώς παράγοντες όπως: νέα μέταλλικά ιόντα, διάφορες πηγές υδρογόνου, υποκαταστάτες και ακόρεστα υποστρώματα. Καταλύτες ιριδίου, ροδίου, ρουθηνίου με ενταγμένους υποκαταστάτες οι οποίοι περιέχουν άζωτο, φωσφόρο, οξυγόνο, θείο και άνθρακα σε διάφορες μορφές έχουν κύριο ρόλο στις έρευνες αυτές. Οι πιο δημοφιλείς καταλύτες εμπεριέχουν σύμπλοκα με N-ετεροκυκλικά καρβένια, σύμπλοκα τύπου half-sandwich , σύμπλοκα με δισχιδείς ή πολυσχιδείς υποκαταστάτες, ή συνδυασμό τους.

Κεφάλαιο 3

3.1 Μηχανιστική μελέτη καταλυτικής υδρογόνωσης

Η πιο μελετημένη και εκ των πιο σημαντικών αντιδράσεων ομογενούς κατάλυσης αποτελεί η υδρογόνωση. [20] Τα μεταλλοϋδριδικά ενδιάμεσα τα οποία σχηματίζονται είναι παρόντα όχι μόνο στις καταλυτικές ομογενείς διεργασίες αλλά και σε άλλες ομογενείς αντιδράσεις. Συνεπώς, η σχολαστική μελέτη των αντιδράσεων υδρογόνωσης είναι κομβικής σημασίας για την δημιουργία νέων, αποτελεσματικότερων καταλυτών.

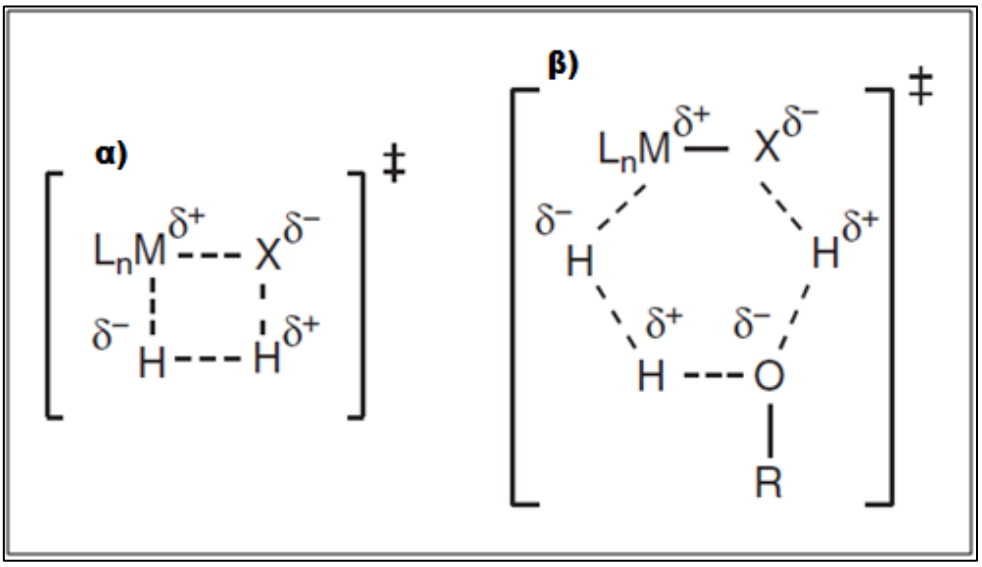
Κατά την ομογενή κατάλυση, η υδρογόνωση αναφέρεται στην προσθήκη ενός, δύο ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου σε υπόστρωμα με την βοήθεια ενός ομογενούς καταλύτη. Η χρήση μοριακού υδρογόνου μπορεί να ενεργοποιηθεί ετερολυτικά ή ομολυτικά.



Σχήμα 2: Οι τρόποι ενεργοποίησης του μοριακού υδρογόνου

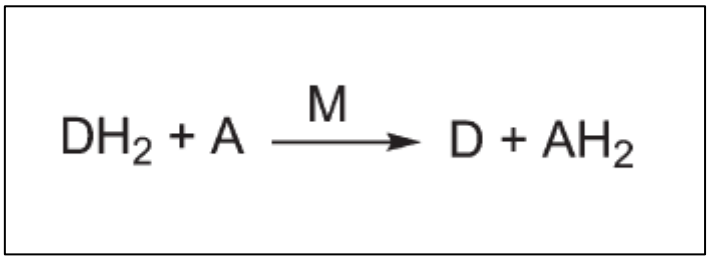
Το υδρογόνο μπορεί να ενταχθεί στο μέταλλο είτε ως η^2-H_2, είτε με διάσπαση του δεσμού Η-Η. Τα ενεργά ενδιάμεσα που δημιουργούνται κατά την διάσπαση αποτελούν ενδιάμεσα πολλών καταλυτικών κύκλων. [21] Η ομολυτική ενεργοποίηση πληροί τις προϋποθέσεις της οξειδωτικής προσθήκης, δηλαδή δύο κενές θέσεις ένταξης και σταθερή οξειδωτική κατάσταση δύο βαθμίδες υψηλότερα. Αυτό είναι αναγκαίο, καθώς, προφανώς, λαμβάνει χώρα μία αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης. Στην ετερολυτική

ενεργοποίηση, δεν αλλάζει η οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου, ενώ πραγματοποιείται μία ενδομορική ή διαμοριακή μεταφορά υδρογόνου (προερχόμενη από υποκαταστάτη ή εξωτερική πηγή υδρογόνου, όπως μία βάση), και δημιουργείται υδριδικός δεσμός. [22,23] Τέτοιου είδους ενεργοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω πρωτικών διαλυτών, όπως οι αλκοόλες [24,25]. Στους διαλυτές αυτούς, η ενεργοποίηση γίνεται με την βοήθεια δεσμών υδρογόνου μεταξύ του διυδρογόνου, του συμπλόκου και της βάσης μέσω ενός εξαμελούς κυκλικού ενδιαμέσου. Σε άλλη περίπτωση μπορεί να γίνει και μέσω μετάθεσης σ-δεσμού ενός μορίου H_2 μέσω μιας τετραμελούς ενδιάμεσης κατάστασης (σχήμα 3).



Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση των ενδιαμέσων καταστάσεων της ετερολυτικής διάσπασης του μορίου του H_2, 1) χωρίς βοήθεια, 2) με την βοήθεια πολικού πρωτικού διαλύτη.

Το μοριακό υδρογόνο δεν αποτελεί την μόνη πηγή για την δημιουργία του υδριδίου. Τέτοιο ρόλο, όπως αναφέρθηκε, μπορούν να έχουν και οι αλκοόλες, και πιο συγκεκριμένα στις αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά. Στις περιπτώσεις αυτές, η πηγή υδρογόνου (αλκοόλη) προσφέρει δύο άτομα υδρογόνου σε μία ένωση δέκτη (σχήμα 4). Οι αντιδράσεις αυτές είναι συχνές σε αντιδρώντα με πολικό ή πολωμένο διπλό δεσμό (καρβονυλικές ενώσεις, ιμίνες), και όχι τόσο σε μη πολικά υποστρώματα.



Σχήμα 4: Η διεργασία μεταφοράς υδρογόνου, όπου D είναι το μόριο δότης και A το μόριο δέκτης.

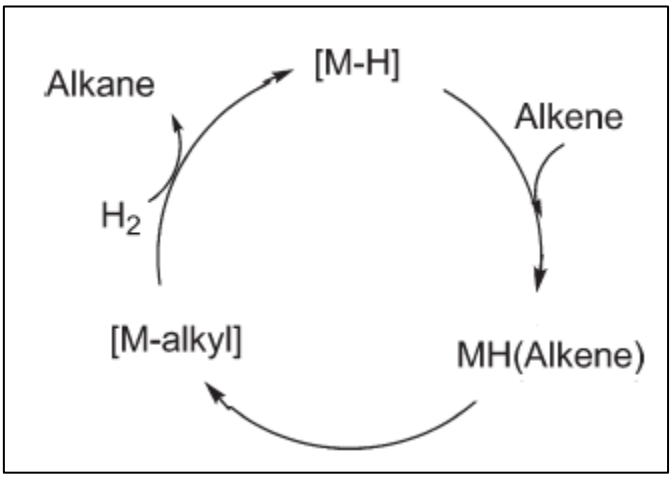
Ανάλογα με τον ρόλο που έχει το υπόστρωμα στην σφαίρα σύνταξης του μεταλλικού καταλύτη, οι μηχανισμοί των αντιδράσεων χωρίζονται σε εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας. Η περίπτωση ένταξης του υποστρώματος στο μεταλλικό κέντρο αναφέρεται στο πρώτο, ενώ απουσία άμεσης ένταξης στο μεταλλικό κέντρο αναφέρεται στο δεύτερο. Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά, οι οποίες χρησιμοποιούν ως πηγή υδρογόνου, συνήθως μία αλκοόλη, επίσης ταξινομούνται στις προαναφερθείσες κατηγορίες μηχανισμού αντίδρασης, δηλαδή εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας. [26]

3.2 Μηχανισμός εσωτερικής σφαίρας

Δύο είναι οι βασικές μηχανιστικές πορείες οι οποίες πραγματοποιούνται με την ένταξη του υποστρώματος στο μέταλλο. Ο πρώτος τρόπος είναι η εισαγωγή του υποστρώματος στον δεσμό μετάλλου – υδρογόνου και ο δεύτερος, όπου το υπόστρωμα και η πηγή υδρογόνου είναι ενταγμένα στο μεταλλικό κέντρο (μηχανισμός Meerwein- Ponndorf- Verley (MPV) (σχήμα 1). [8,9]

3.2.1 Μηχανισμός εισαγωγής

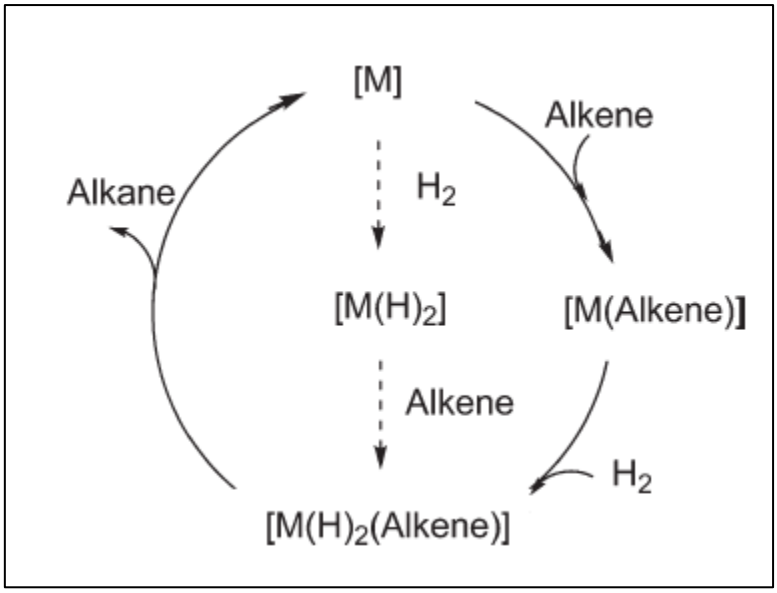
Στην ομογενή κατάλυση υδρογόνωσης τα μεταλλικά κέντρα των καταλυτών ποικίλουν, καθώς έχουν μελετηθεί πολλά στοιχεία μεταπτώσεως όπως Ru, Rh και Os. [27] Πολλοί από τους καταλύτες ακολουθούν τον μηχανισμό εισαγωγής και οι πορείες αυτών χωρίζονται σε μονοϋδριδικές και διυδριδικές, άναλογα με τον αριθμό των ατόμων υδρογόνου που συμπλέκονται με το μεταλλικό κέντρο. Η μονουδριδική μηχανιστική πορεία πραγματοποιείται μέσω ενός ενδιαμέσου, που περιέχει δεσμό μετάλλου-υδρογόνου και μπορεί να περιγραφεί από τον καταλυτικό κύκλο του σχήματος 5.



Σχήμα 5: Μονοϋδριδικός μηχανισμός για υδρογόνωση αλκενίων

Όσον αφορά την υδρογόνωση αλκενίων, μετά την προσθήκη του υποστρώματος, σχηματίζεται ένα μέταλλο-άλκυλο ενδιάμεσο με την εισαγωγή του αλκενίου στον δεσμό μετάλλου-υδρογόνου. Η παραλαβή του μεταλλοϋδριδίου και του τελικού προϊόντος πραγματοποιείται με την προσθήκη ενός μορίου υδρογόνου (H_2). Παραδείγματα καταλυτών που δρουν με τέτοιον τρόπο αποτελούν τα $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ και $[RuCl_2(PPh_3)_3]$. [26]

Ο διυδριδικός μηχανισμός ακολουθεί διαφορετική πορεία καθώς, όπως φαίνεται και στο σχήμα 6, πραγματοποιείται πρώτα η ενσωμάτωση του αλκενίου και του μορίου υδρογόνου στο μεταλλικό κέντρο.



Σχήμα 6: Διυδριδικός μηχανισμός για την υδρογόνωση αλκενίων

Άξιο αναφοράς, αποτελεί το γεγονός πως ο καταλύτης του Wilkinson έχει προταθεί ότι ακολουθεί αυτόν τον μηχανισμό. Από μελέτες έχει αποδειχθεί πως ο ρυθμός μετατροπής ορίζεται από την εισαγωγή και την διαδικασία ισομερισμού που ακολουθεί. [28] Σημαντικό είναι, επίσης, το γεγονός πως ανάλογα με την πηγή υδρογόνου, ο μηχανισμός της αντίδρασης αλλάζει, καθώς έχει προταθεί μονοϋδριδική μηχανιστική πορεία όταν πηγή υδρογόνου είναι η 2-προπανόλη. [16]

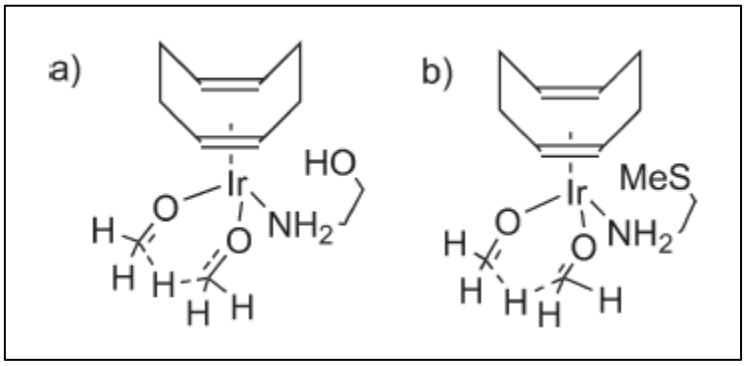
Ο Backvall κατάφερε να διακρίνει τον μονοϋδριδικό από τον διυδριδικό μηχανισμό, δημιουργώντας μια οπτικώς ενεργή α-δευτεριωμένη αλκοόλη. Εάν ο διυδριδικός μηχανισμός λαμβάνει χώρα, το δευτέριο θα διαχωρίζεται μεταξύ ατόμων άνθρακα και οξυγόνου, ενώ στην μονοϋδριδική πορεία, το δευτέριο θα βρίσκεται στην α θέση της ρακεμοποιημένης αλκοόλης. [16]

Στις αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά ο μηχανισμός εξωτερικής σφαίρας έχει προταθεί σε μεγαλύτερο βαθμό συγκριτικά με αυτόν της εσωτερικής. Παρόλα αυτά, έχει υποδειχθεί πως, σε ορισμένες περιπτώσεις, αυτός είναι ο μηχανισμός που προτιμάται. Απαραίτητη στις περιπτώσεις αυτές είναι η αποχώρηση ενός υποκαταστάτη από το μέταλλο, ώστε να επιτραπεί η ένταξη του υποστρώματος σε αυτό. Στην περίπτωση του συμπλόκου [RuH(i-PrOH)(CH_3-CONH)(CO)(PCy_3)$_2$], η αντίδραση αναστέλλεται με την αύξηση

της συγκέντρωσης του PCy_3 (τρικυκλοφαίνυλοφωσφίνη), που συνάδει με την προϋπόθεση της αποχώρησης του. [30] Ο μηχανισμός της εσωτερικής σφαίρας έχει προταθεί και για το σύμπλοκο [Rh(COD)(diamine)H], (COD = C_8H_{12}) έχοντας ως καθοριστικό βήμα του καταλυτικού κύκλου την β-υδρογονική απόσπαση, λόγω της σταθερότητας του αλκόξυ-ενδιαμέσου. [31]

3.2.2 Μηχανισμος Meerweein-Ponndorf-Verley (MPV)

Ο συγκεκριμένος μηχανισμός αντίδρασης προτείνεται αποκλειστικά για αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά. Η μηχανιστική πορεία αυτή έχει ως προϋπόθεση την άμεση μεταφορά υδρογόνου μεταξύ του δότη και του δέκτη της αντίδρασης. Ο μηχανισμός MPV είναι συχνός για στοιχεία των κυρίων ομάδων του περιοδικού πίνακα που δρουν ως οξέα κατά Lewis (π.χ. ισοπροξείδια του αργιλίου και άλατα των λανθανίδων). Ως ήταν αναμενόμενο έχει προταθεί και για μερικούς καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης. Η αντίδραση πραγματοποιείται μέσω μίας εξαμελούς ενδιάμεσης κατάστασης (σχήμα 7). Ο μηχανισμός απαιτεί την ένταξη μίας αλκόξυ-ομάδας και του υποστρώματος στον καταλύτη, ώστε να σχηματιστεί η ενδιάμεση κατάσταση που είναι απαραίτητη στον μηχανισμό εσωτερικής σφαίρας. Παραδείγματα ενώσεων που ακολουθούν αυτό το μηχανισμού είναι τα [Ir(COD)(aminoalcohol)] και [Ir(COD)(aminosulfide)], όπως επίσης και το $[RhH(C_2H_4)_2[NCH_3)_3]_2$. [32,33]



Σχήμα 7: Ενδιάμεση κατάσταση των συμπλόκων a) [Ir(COD)(amino alcohol)] και b) [Ir(COD)(amino sulfide)] σε μηχανισμό άμεσης μεταφοράς υδρογόνου

3.3 Μηχανισμός εξωτερικής σφαίρας

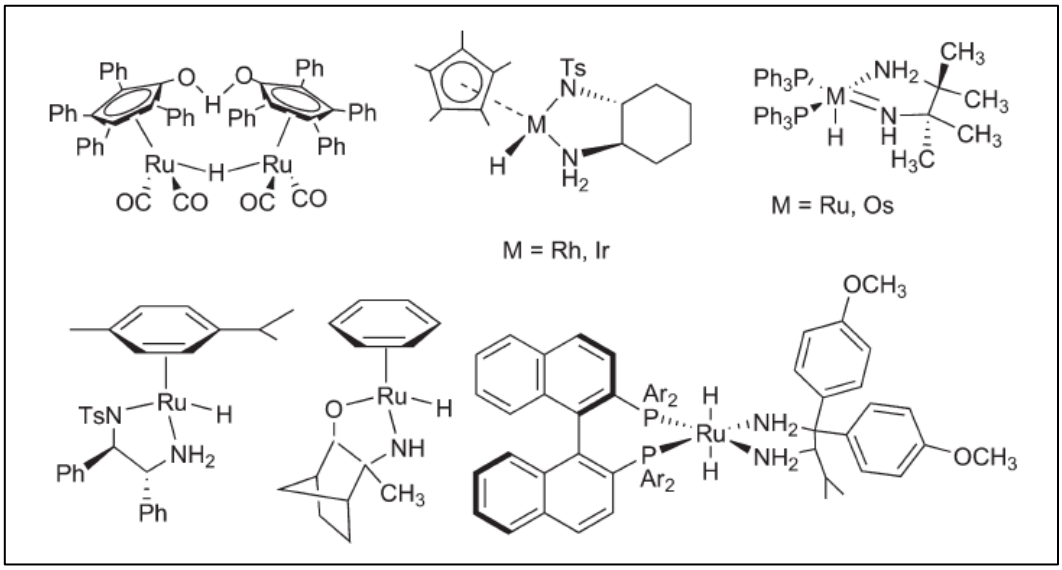
Ο μηχανισμός εσωτερικής σφαίρας, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, αποτελείται από δύο στάδια, αυτό της ένταξης του υποστρώματος στην σφαίρα ένταξης του μεταλλικού κέντρου και αυτό της εισαγωγής του υποστρώματος στον δεσμό μετάλλου-υδρογόνου. Σε αντίθεση με τον μηχανισμό αυτό, ο μηχανισμός εξωτερικής σφαίρας δεν χρειάζεται τα αναφερθέντα στάδια και χωρίζεται σε δύο κατηγορίες: τον σύγχρονο και τον ιοντικό μηχανισμό.

3.3.1 Διλειτουργικός μηχανισμός

Το μονοϋδρίδιο, από μηχανιστικής άποψης, εκτός από μηχανισμό εσωτερικής σφαίρας, είναι πιθανό να ακολουθεί μία διαφορετική πορεία, η οποία περιλαμβάνει την σύγχρονη μεταφορά εξωτερικής σφαίρας ενός υδριδίου και ενός πρωτονίου στο αντίστοιχο υπόστρωμα (σχήμα 9). Ο μηχανισμός αυτός είναι κοινός στους διλειτουργικούς καταλύτες. Ο συγκεκριμένος όρος προτάθηκε από τον Noyori για καταλύτες που έχουν ένα υδρογόνο με υδριδικό χαρακτήρα απευθείας συνδεδεμένο στο μέταλλο του καταλύτη, έναν υδριδικό υποκαταστάτη, και ένα άλλο υδρογόνο με πρωτικό χαρακτήρα συνδεδεμένο σε έναν από τους υποκαταστάτες του συμπλόκου. [34] Στο σχήμα παρατίθενται τέτοια παραδείγματα. Το μεταλλικό κέντρο και ένας εκ των υποκαταστατών είναι ενεργά κατά τη διαδικασία της μεταφοράς υδρογόνου. [35]

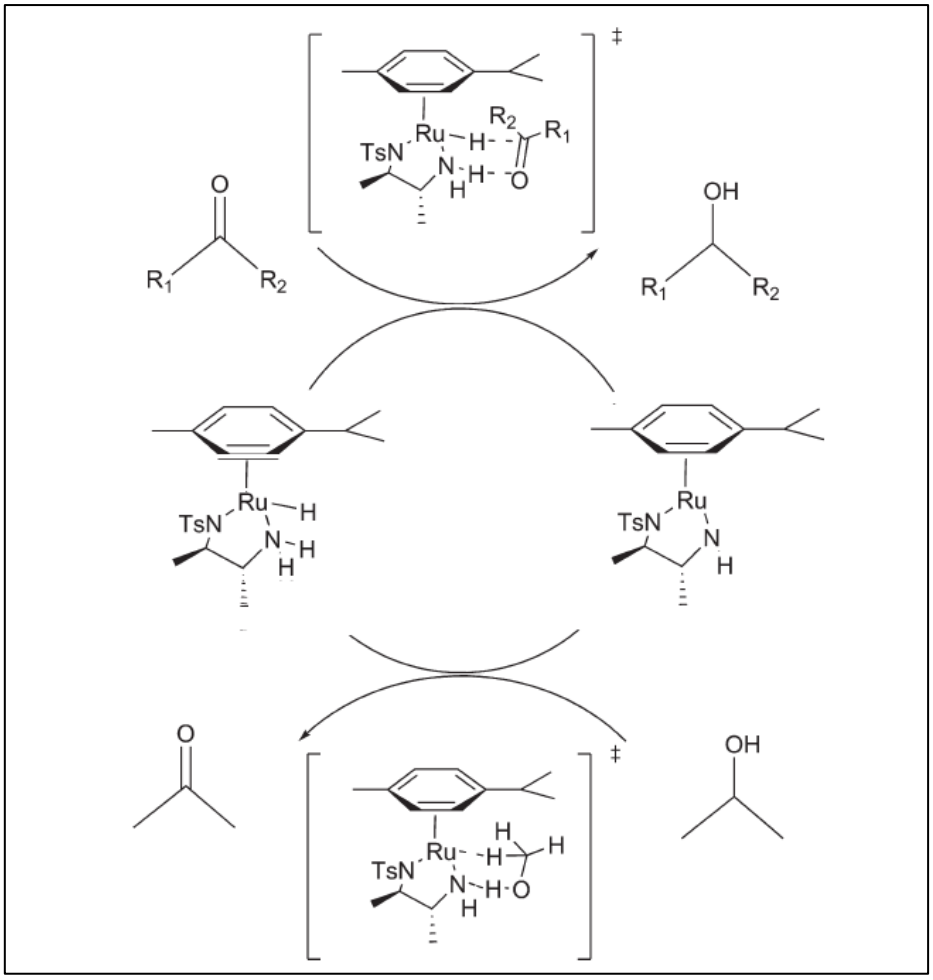
Ο Noyori και οι συνεργάτες του, σε μία καινοτόμα εργασία, συγκρίνουν υπολογιστικά τους μηχανισμούς εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας για το σύμπλοκο [Ru(η^6-benzene)(NCH_2CH_2Y)] (Y=O,NH). [36] Για το μηχανισμό εσωτερικής σφαίρας, η ένταξη του υποστρώματος επιφέρει μια μεγάλη αναδιάταξη στη σφαίρα σύνταξης του μεταλλικού κέντρου αλλάζοντας την απτικότητα του αρενίου από η^6 σε η^2, μια διαδικασία που απαιτεί υψηλό κόστος ενέργειας. Αντίθετα, ο μηχανισμός εξωτερικής σφαίρας παρουσιάζει μια σχετικά χαμηλή ενεργεία ενεργοποίησης, περίπου 10 kcal mol^{-1} (σχήμα

9). Σε ορισμένες περιπτώσεις ο παραπάνω μηχανισμός δύναται να εξηγήσει την εναντιοεκλεκτικότητα χωρίς την ένταξη του εκάστοτε υποστρώματος. [37]



Σχήμα 8: Παραδείγματα καταλυτών που ακολουθούν τον διλειτουργικό μηχανισμό υδρογόνωσης

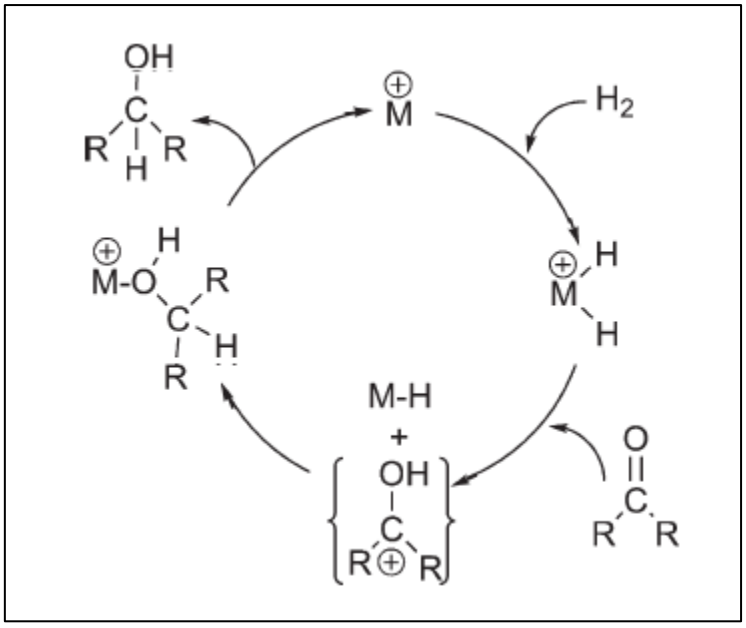
Στην πλειοψηφία τους, οι καταλύτες των αντιδράσεων μεταφοράς υδρογόνου προτιμούν τον μηχανισμό εξωτερικής σφαίρας συγκριτικά με τον μηχανισμό εισαγωγής και τον MPV. Παράδειγμα αποτελεί στην περίπτωση της υδρογόνωσης καρβονυλίων, η υψηλή σταθερότητα του ενδιαμέσου αλκοξειδίου που δημιουργείται. Το γεγονός αυτό αποτελεί ισχυρό μειονέκτημα για τον μηχανισμό εσωτερικής σφαίρας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μάλιστα, οι μηχανισμοί εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας δρουν ανταγωνιστικά. Σε τέτοιες καταστάσεις, πρέπει να πληρούνται προϋποθέσεις, όπως η υψηλή αστάθεια ενός εκ των υποκαταστατών ώστε να επιτραπεί η ένταξη του υποστρώματος ή το ενδιάμεσο που δημιουργείται να είναι ασταθές.



Σχήμα 9: Διλειτουργικός μηχανισμός εξωτερικής σφαίρας για αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου χρησιμοποιώντας το σύμπλοκο Ru(η^6-arene)TsDPEN

3.3.2 Ιοντικός μηχανισμός

Κατά τον ιοντικό μηχανισμό, το μόριο του υδρογόνου (H_2), εισάγεται στο υπόστρωμα ως H^+ και H^- σε διαφορετικά στάδια. [38,39] Βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού αυτού είναι πως δεν χρειάζεται η εισαγωγή στον δεσμό μετάλλου-υδρογόνου. Το πρώτο βήμα του ιοντικού μηχανισμού είναι η μεταφορά πρωτονίου και η δημιουργία ενός ουδέτερου μεταλλικού ενδιαμέσου (σχήμα 8). Το επόμενο στάδιο του καταλυτικού κύκλου είναι η μεταφορά του υδριδίου, η οποία δίνει και το τελικό, υδρογονωμένο προϊόν.



Σχήμα 10: Προτεινόμενος μηχανισμός εξωτερικής σφαίρας για ιοντική υδρογόνωση κετονών.

Σύμπλοκα του μολυβδαινίου και του βολφραμίου με μοριακό τύπο $[M(Cp)(CO)_2(PR_3)(O=CEt_2)]BAr_4$ όπου [Ar = 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl και M = Mo , W] είναι γνωστό ότι λειτουργούν βάσει αυτού του μηχανισμού. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, το κρίσιμο βήμα του κύκλου είναι η μετατόπιση της κετόνης σε σχέση με το μόριο του υδρογόνου (H_2), ώστε να δημιουργηθεί το ενεργό, πλέον, διυδρίδιο. [40]

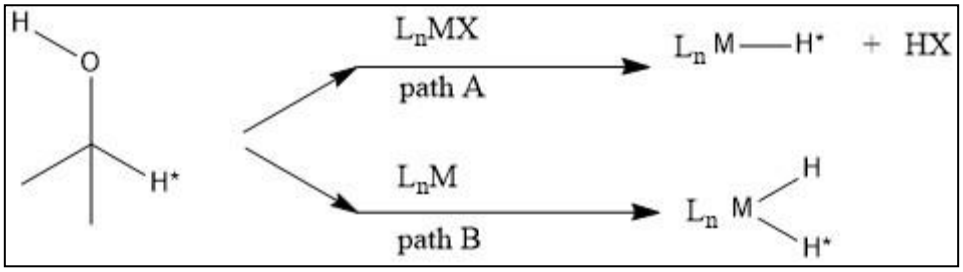
Όσον αφορά την σύγκριση των δύο μηχανιστικών πορειών, έχουν άμεση σχέση καθώς ένα πρωτόνιο και ένα υδρίδιο προερχόμενο εκ του καταλύτη, εισάγονται στο υπόστρωμα. Διαφέρουν, όμως, στο ότι ο ιοντικός μηχανισμός λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια (μεταφορά πρωτονίου και υδριδίου αντίστοιχα), ενώ ο διλειτουργικός μηχανισμός πραγματοποιείται με ταυτόχρονη μεταφορά των H^+ και H^-.

3.4 Η υδριδική οδός

Κατά την πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια αναγωγής κετονών με μεταλλικό καταλύτη, οι Meerwein-Ponndorf-Verley πρότειναν μηχανισμό με

άμεση μεταφορά του υδρογόνου μέσω μιας εξαμελούς κυκλικής μεταβατικής κατάστασης (σχήμα 3). Τα επόμενα χρόνια οι μηχανιστικές πορείες που προτιμήθηκαν ήταν οι υδριδικές, όπου ένα υδρίδιο του μετάλλου συμμετέχει στην μεταφορά υδρογόνου. Ο πρώτος μηχανισμός αφορά τα στοιχεία της κύριας ομάδας του περιοδικού πίνακα ενώ ο δεύτερος αφορά τα στοιχεία μετάπτωσης.

Δύο διαφορετικές πορείες προτείνονται όσον αφορά την υδριδική μηχανιστική πορεία ανάλογα με την προέλευση του υδριδίου που συναντάται στο μεταλλικό κέντρο του συμπλόκου-καταλύτη.

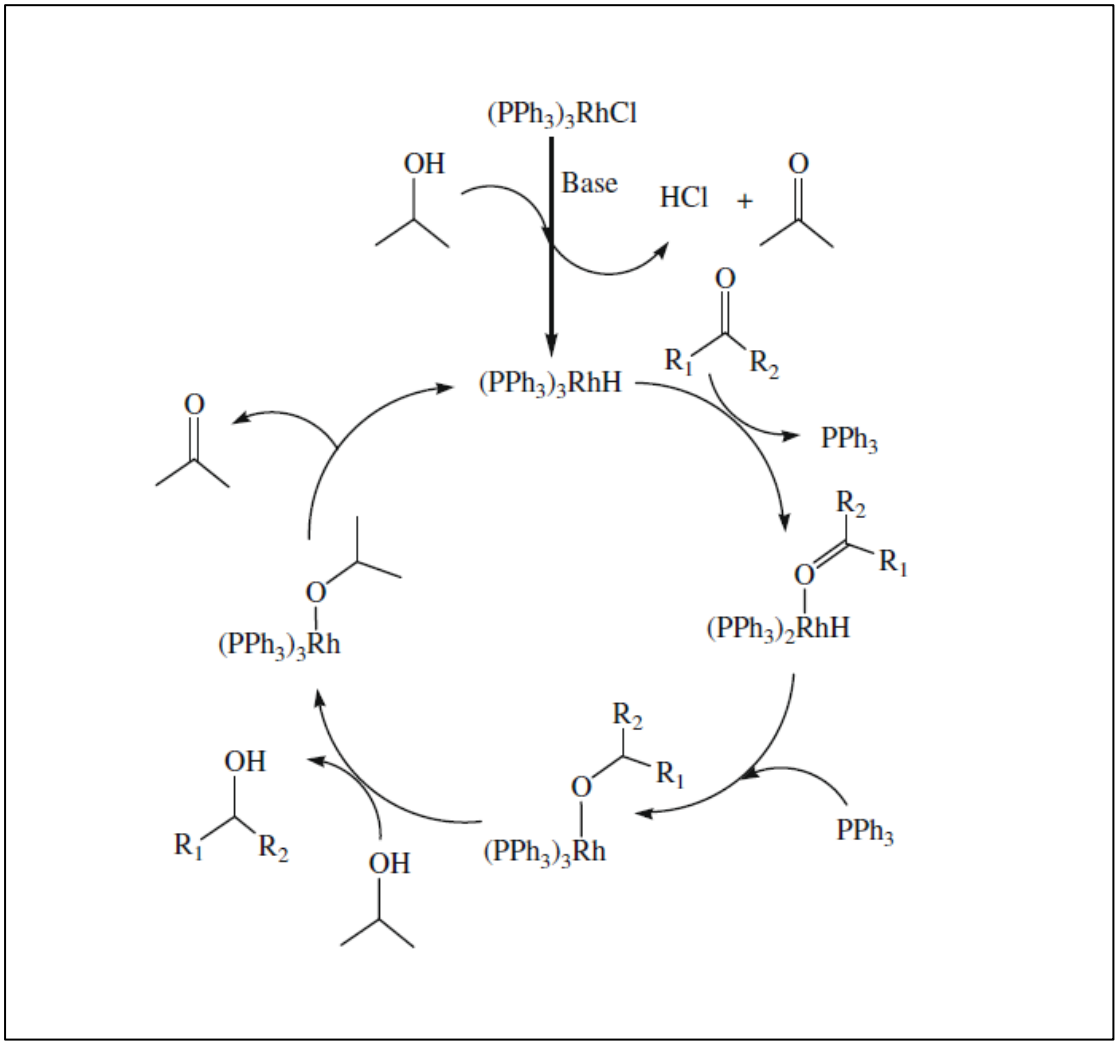


Σχήμα 11: Οι δυο πορείες που ακολουθεί ο σχηματισμός υδριδίου

Το μεταλλικό υδρίδιο μπορεί να προέλθει είτε εξολοκλήρου από τον δεσμό α-C-H της αλκοόλης (path A) σχηματίζοντας ένα μεταλλικό μονοϋδρίδιο είτε από τους δύο πολικούς δεσμούς O-H και α-C-H της αλκοόλης (path B) σχηματίζοντας ένα μεταλλικό διϋδριδίο. Στην πορεία B, (path B), (μηχανισμός μεταλλικού διϋδριδίου), οποιοδήποτε από τα δύο, διαφορετικής προέλευσης, υδριδικά υδρογόνα μπορούν να προστεθούν στον καρβονυλικό άνθρακα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η διατήρηση ή μη της ταυτότητας τψν υδρογόνων. Αν, δηλαδή, το Η από τον δεσμό O-H μεταφέρεται στο οξυγόνο της κετόνης και αυτό του δεσμού C-H στον άνθρακα του καρβονυλίου ή αν δεσμεύονται τυχαία και δεν κρατούν την ταυτότητά τους. [26]

Η μηχανιστική πορεία του καταλύτη του Wilkinson αποτελεί το πιο κλασικό παράδειγμα της υδριδικής οδού (σχήμα 12). Ο καταλύτης χρησιμοποιείται για την υδρογόνωση αλλυλικού δεσμού, όμως μπορεί να δράσει και στην υδρογόνωση καρβονυλικού δεσμού. Ανάλογα με την πηγή

υδρογόνου, ο καταλύτης του Wilkinson ακολουθεί διαφορετική πορεία, γεγονός που τον καθιστά ιδιαίτερο. Αν η πηγή είναι το H_2 ακολουθείται διυδρική πορεία [26] ενώ αν η πηγή είναι η 2-προπανόλη, προτιμάται ο μηχανισμός διυδριδίου. [24]

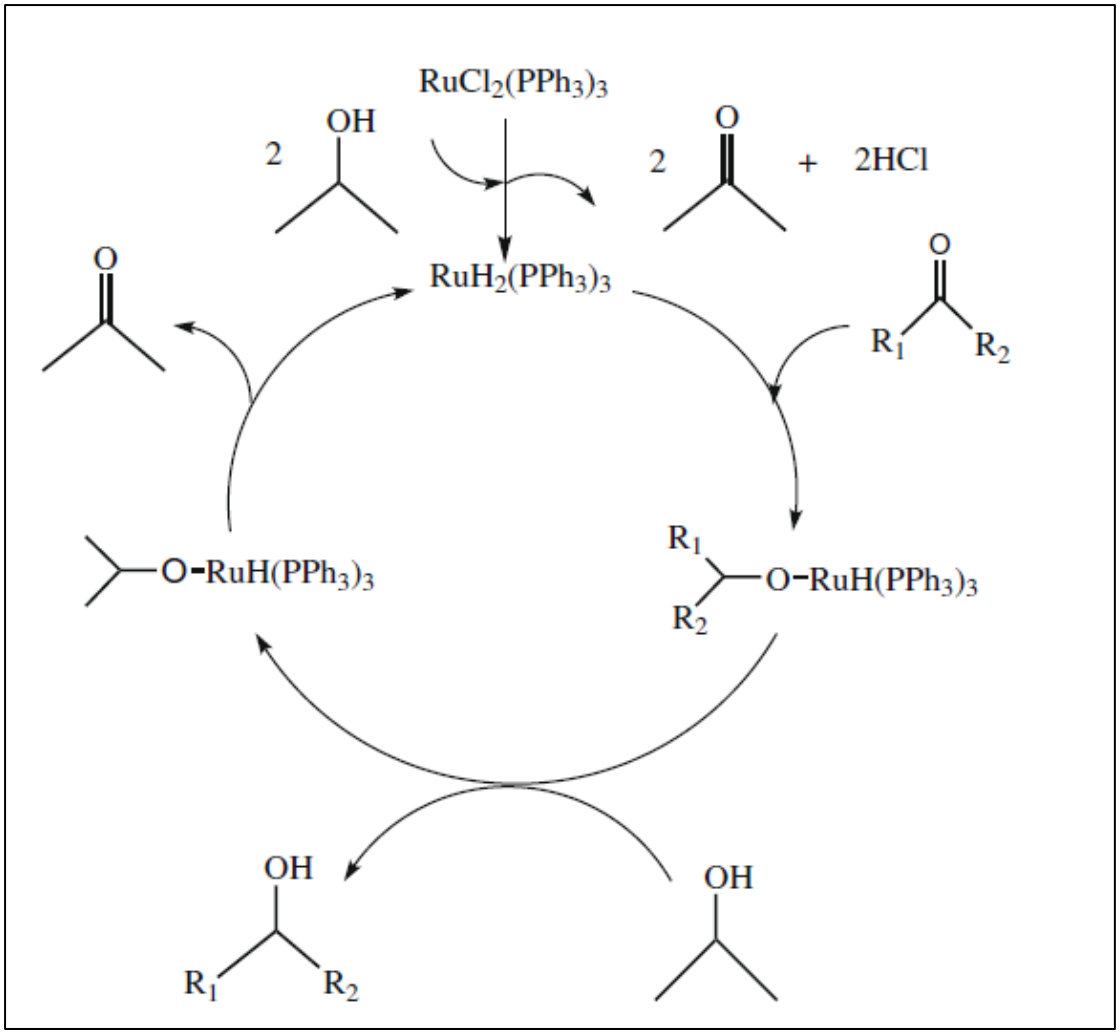


Σχήμα 12: Προτεινόμενος μηχανισμός μονοϋδριδίου για την υδρογόνωση καρβονυλίων χρησιμοποιώντας τον καταλύτη του Wilkinson [$RhCl(PPh_3)_3$]

Κατά τον καταλυτικό κύκλο δύο είναι τα καθοριστικά στάδια όταν ακολουθείται η μονοϋδριδική οδός. Πρώτο στάδιο αποτελεί η δημιουργία του ενεργού ενδιαμέσου του καταλύτη [$Rh(PPh_3)_3H$], στο οποίο πραγματοποιείται η ένταξη του υποστρώματος με ταυτόχρονη απόσπαση μίας φωσφίνης. Έτσι, δημιουργείται το ενδιάμεσο αλκοξείδιο με την προσθήκη του C=O δεσμού

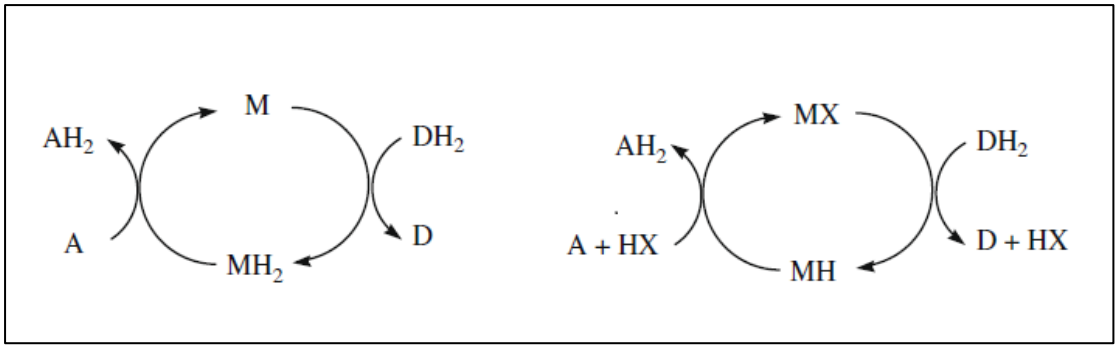
στον υδριδικό δεσμό Rh-H. Το δεύτερο εξαιρετικής σημασίας στάδιο είναι μια β-υδρογονική απόσπαση του προϊόντος της αντίδρασης και αναγέννησης του μεταλλικού υδριδίου. Καταλύτες με μεταλλικά κέντρα Ru,Rh και Ir ακολουθούν τον παραπάνω μηχανισμό, κατά κύριο λόγο.

Σε αντίθεση με τον καταλύτη του Wilkinson, ο καταλύτης $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ακολουθεί την διυδρική μηχανιστική πορεία, την δημιουργία δηλαδή διυδρικού ενδιαμέσου (σχήμα 13). Η ενεργοποίηση του καταλύτη γίνεται με την προσθήκη βάσης. Ο μηχανισμός του καταλυτικού κύκλου ξεκινά με την ένταξη την κετόνης στο μέταλλο και την δημιουργία του αλκοξειδικού ενδιαμέσου. Ακολουθεί η ανταλλαγή των αλκοολών, δηλαδή της 2-προπανόλης με την αλκοόλη που παράγεται στην διάρκεια της αντίδρασης. Ακολουθεί, όπως αναφέρθηκε β-υδρογονική απόσπαση, αναγεννάται το αρχικό διυδρίδιο και κλείνει ο καταλυτικός κύκλος. Το μονουδριδικό ενδιάμεσο $[RuHCl(PPh_3)_3]$ είναι αδρανές. Με τον ίδιο μηχανισμό γίνεται και ο καταλυτικός κύκλος με το σύμπλοκο $[Ru(diamino)Cl_2(PPh_3)_3]$. [42]



Σχήμα 13: : Προτεινόμενος μηχανισμός υδρογόνωσης κετονών από το σύμπλοκο $[RuCl_2(PPh_3)_3]$

Ο Backvall και η ομάδα του ήταν εκείνοι που με πρωτοποριακό τρόπο κατάφεραν να διαχωρίσουν τις δύο διαφορετικές καταλυτικές πορείες. Η απάντηση μέσω ρακεμοποίησης μίας οπτικώς ενεργής α-δευτερωμένης αλκοόλης. Αν, λοιπόν, το δευτέριο μοιραζόταν ανάμεσα στα άτομα του α-C και Ο τότε λάμβανε χώρα ο μηχανισμός του διυδρικού ενδιαμέσου. Αν, όμως, το δευτέριο βρισκόταν μόνο σε α θέση της ρακεμοποιημένης αλκοόλης τότε είχε προτιμηθεί η μονοϋδριδική μηχανιστική πορεία. [42]



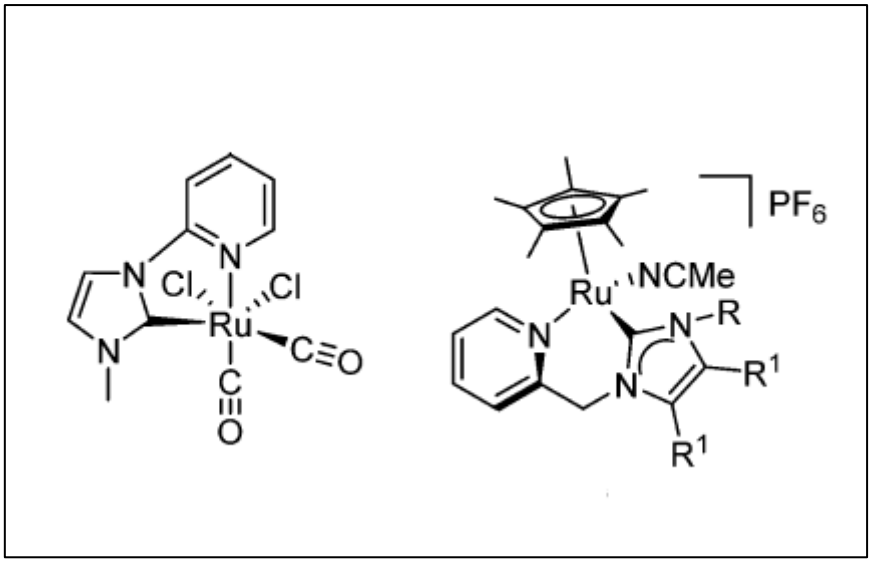
Σχήμα 14: : Η διυδρική και η μονοϋδριδική οδός. (M) το μεταλλικό σύμπλοκο, (A) η ομάδα δέκτης και (HX) ο δότης πρωτονίου.

Κεφάλαιο 4

4.1 Δραστικότητα συμπλόκων ρουθηνίου σε αντιδράσεις υδρογονώσεως με μεταφορά

Το ρουθήνιο αποτελεί το μέταλλο που χρησιμοποιείται πιο ευρέως τα τελευταία χρόνια για την κατάλυση αντιδράσεων υδρογόνωσης με μεταφορά. Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει μελέτη και προσπάθεια βελτίωσης πολλών παραγόντων, όσον αφορά την αντίδραση. Ποικιλία υποκαταστατών και συμπλόκων, οικονομικότερα μέσα, «πράσινα» καταλυτικά συστήματα, μηχανιστικές μελέτες και θεωρητικοί υπολογισμοί είναι μερικές εκ των παραμέτρων που μελετώνται. [44]

Η σωστή επιλογή των υποκαταστατών που θα χρησιμοποιηθούν είναι, ίσως, ο πιο καθοριστικός παράγοντας για την εκλεκτικότητα και την δραστικότητα του μεταλλικού κέντρου. Κατηγορία που, αποδεδειγμένα, είναι απαραίτητοι για του εξεταζόμενους ομογενείς οργανομεταλλικούς καταλύτες είναι τα N-ετεροκυκλικά καρβένια (NHCs). Τα NHC σύμπλοκα του ρουθηνίου βρίσκονται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις και μπορούν να λάβουν πληθώρα γεωμετριών στον χώρο, ανάλογα με την δομή τους. Έχει αποδειχθεί πως έχουν πολύ καλή εκλεκτικότητα και δραστικότητα στις αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά. [45,46] Πιο συγκεκριμένα, για καταλύτες που περιέχουν ρουθήνιο, εξετάστηκε η λειτουργικότητα που έχουν οι NHC υποκαταστάτες με ακόμα μια ομάδα δότη ηλεκτρονίου, λόγω της πιθανής ικανότητας της ομάδας δότη να προσεγγίζει το ρουθήνιο, οδηγώντας σε μια αναστρέψιμη απόσπαση από το ενεργό κέντρο. Τέτοιοι υποκατάστατες μπορεί να είναι μόρια που περιέχουν πυριδίνη, πυριμιδίνη, φωσφίνη, οξοαζόλιο και άλλα.

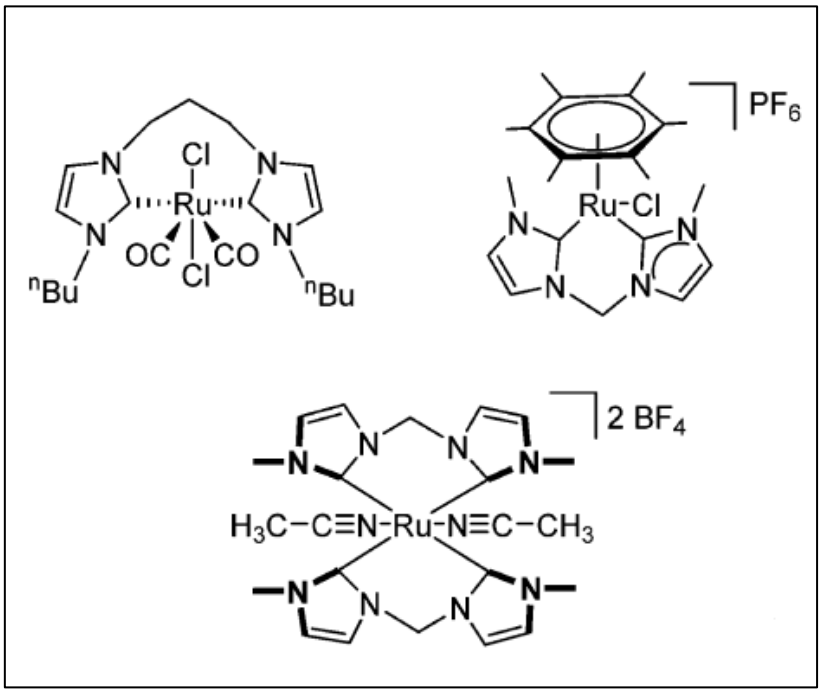


Σχήμα 15: Καταλύτες ρουθηνίου με NHC- υποκαταστάτες

Τα σύμπλοκα του ρουθηνίου με NHCs που φαίνονται στο σχήμα 15 και διαθέτουν μια ομάδα πυριδίνης, εμφανίζονται ως καθιερωμένοι νέοι καταλύτες στις αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά. [47,48] Αξιοσημείωτο είναι πως μόλις με 0.1 mol % ποσότητας καταλύτη έχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα στις αντιδράσεις κετονών και ιμινών. [49]

Εκτός από τους NHC υποκαταστάτες που συνδέονται μονοσχιδώς με το ρουθήνιο, εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι χηλικοί, κυρίως δισχιδείς, υποκαταστάτες που έχουν συντεθεί και χρησιμοποιηθεί σε αντίστοιχα σύμπλοκα. Λόγω της φύσης τους, μπορούν να διαμορφωθούν ανάλογα ώστε να υπάρχουν στερικές παρεμποδίσεις και να διευκολύνεται η συμπεριφορά τους κατά τον καταλυτικό κύκλο. Ένας υποκαταστάτης που έχει δυο ομάδες NHC, που έχουν γεφυρωθεί από ομάδα αλκανίου, έχει ενταχθεί σε ρουθήνιο (II) που έχει και καρβονύλια ως ομάδες δότες, δημιουργώντας ένα οκταεδρικό σύμπλοκο (σχήμα 15). [50] Το σύμπλοκο αυτό έχει άριστη δραστικότητα σε αναγωγές κετονών με αναλογία καταλύτη προς υποστρώμα 0.1 mol %. Από τον Peris [51] αναφέρθηκαν για πρώτη φορά ότι σύμπλοκα της μορφής [Ru(η^6-arene)(bis-NHC)] (σχήμα 16) δίνουν καλά αποτελέσματα στη υδρογόνωση διοξειδίου του άνθρακα σε φορμικό οξύ, με μεταφορά υδρογόνου από ισοπροπανόλη. Επετεύχθη μέγιστος αριθμός TON 847 με την αντίδραση να γίνεται στους 110^{o}C σε 50 atm CO_2. Οι ακραίες αυτές συνθήκες

αντίδρασης απαιτούν πολύ σταθερό καταλύτη. Προφανώς, ο δισχιδής υποκαταστάτης ενισχύει την σταθερότητα του καταλύτη, και τα αποτελέσματα της αντίδρασης. Σύμπλοκα ρουθηνίου με οκταεδρική δομή και δυο δισχιδείς NHC υποκαταστάτες που συντέθηκαν, έδωσαν πολύ καλά αποτελέσματα με τιμές TOF 56000 h^{-1} σε ποσοστό καταλύτη στο σύστημα 0.001 mol %. [52]



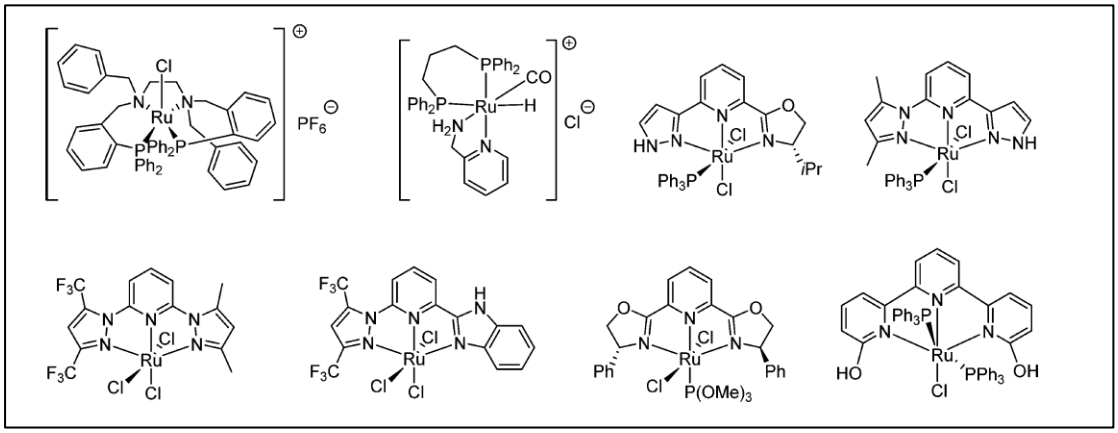
Σχήμα 16: Σύμπλοκα ρουθηνίου με δισχιδείς NHC-υποκαταστάτες

Άλλη κατηγορία με μεγάλη σημασία είναι τα σύμπλοκα του ρουθηνίου τύπου half-sandwich. Τέτοια σύμπλοκα μπορεί να έχουν ως υποκαταστάτες διπυριδίνες, α-άμινο- όξιμες, αμινο-αλκοόλες , βάσεις Schiff και 1,3-διαμίνες και έχουν παρουσιάσει δραστικότητα στις αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά. [53]

Δισχιδείς ή πολυσχιδείς υποκαταστάτες με άτομα φωσφόρου ή/και αζώτου στα σύμπλοκα του ρουθηνίου είναι πολύ σύνηθες να χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στις αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά. [44] Οι αναγωγές κετονών, αλδεϋδών και ιμινών χρησιμοποιώντας ως δραστική ομάδα ένα υποκαταστάτη (P^N^N^P) με τριτοταγείς αμίνες έχουν

άριστα αποτελέσματα. Με το όρο P^N^N^P εννοείται πως το κεντρικό μέταλλο συνδέεται με τα συγκεκριμένα ετεροάτομα.

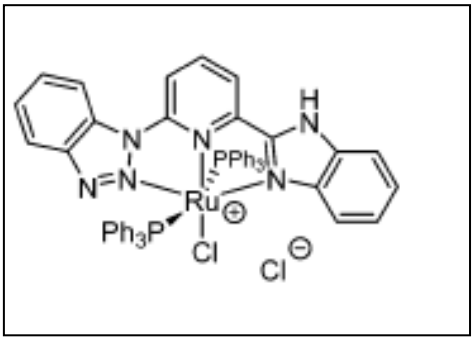
Ένα άλλο σύμπλοκο που περιέχει ένα ίδιο τύπου υποκαταστάτη αποδείχτηκε ότι είναι αρκετά ενεργό σε αντιδράσεις αναγωγής κετονών, παρουσία 2-προπανόλης, 2 mol % ισοπροποξειδίου του νατρίου (ως βάση και δότης υδρογόνου), και ποσότητα καταλύτη από 0.2 ως 0.004 mol % με τιμές TOF $2.5x10^5$ h^{-1}. [53] Παραδείγματα καταλυτών ρουθηνίου φαίνονται στο σχήμα 17. Αυτοί οι καταλύτες είναι πολύ δραστικοί και μπορούν να έχουν καλή ως άριστη μετατροπή σε αλκοόλες και εναντιοεκλεκτικότητα σε μικρούς χρόνους (ακόμα και πέντε λεπτά). Επιπλέον, η δραστικότητα τους των υποκατάστατων ενισχύονται λόγω της δράσης των ομάδων «N-H» [55] που συμβαίνει σε μηχανισμούς εξωτερικής σφαίρας. Οι τιμές TOF σε αυτά τα σύμπλοκα φτάνουν στα 720000 h^{-1}. [56-60]



Σχήμα 17: Σύμπλοκα ρουθηνίου με πολυσχιδείς υποκαταστάτες που έχουν άτομα δότες αζώτου και φωσφόρου

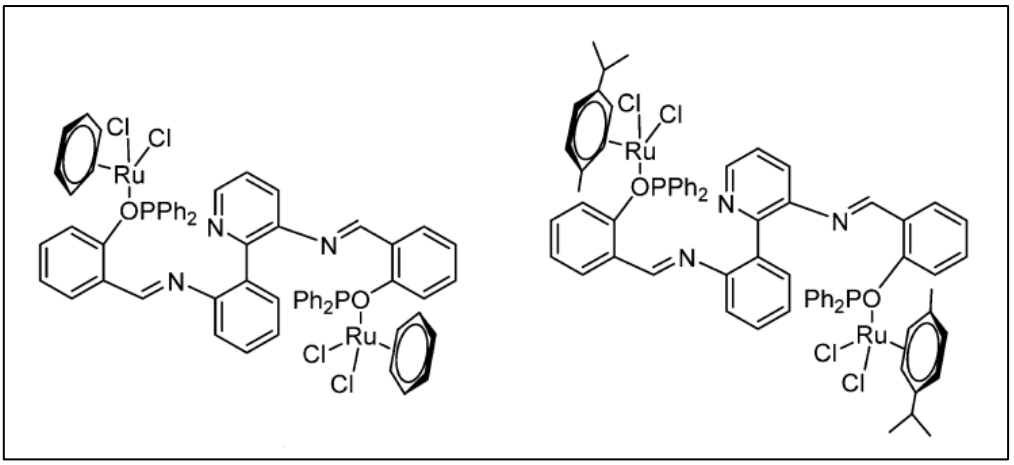
Παράδειγμα συμπλόκου με τρισχιδή υποκαταστάτη αποτελεί το σύμπλοκο του σχήματος 18, το οποίο είναι σταθερό σε συνθήκες περιβάλλοντος (αέρα και υγρασία) και φέρει ασύμμετρο υποκαταστάτη βενζιμιδαζολίο- βενζοτριαζολιο- πυριδίνη. Ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι ανθεκτικός και αρκετά ενεργός στις αντιδράσεις υδρογόνωσης κετονών με μεταφορά, σε 2-προπανόλη υπό αναρροή, φτάνοντας σε TOF 176400 h^{-1}.

[57] Απομονώθηκε, μάλιστα, ένα σύμπλοκο μορφής [RuH], το οποίο αποδείχθηκε το ενεργό ενδιάμεσο του μηχανισμού της συγκεκριμένης διεργασίας. Αποδείχτηκε ότι τα αποτελέσματα οφείλονται στον ασύμμετρο εγκλεισμό του κέντρου από τον υποκαταστάτη και από τη δράση του N-H.



Σχήμα 18: Σύμπλοκο ρουθηνίου με τρισχιδή N^N^N υποκαταστάτη

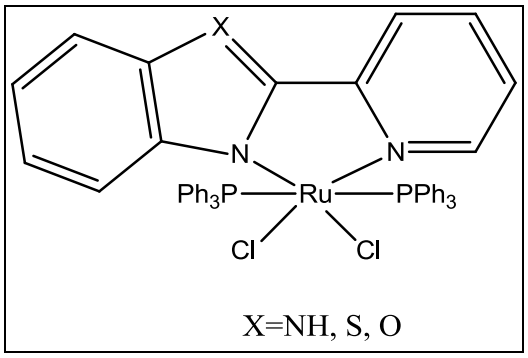
Μία νέα τάξη καταλυτών ρουθηνίου παρουσριάστηκε από την ομάδα του Aydemir. Τα νέα, διπυρηνικά σύμπλοκα που εισήγαγε περιέχουν υποκατεστημένες βάσεις του Schiff με το $[Ru(\eta^6\text{-arene})(\mu\text{-Cl})Cl]_2$, και έχουν την μορφή που φαίνεται στο σχήμα 19. Έχουν μάλιστα καταλυτική δράση που φτάνει σε τιμές TOF 530 h^{-1}. [60]



Σχήμα 19: Διπυρηνικά σύμπλοκα ρουθηνίου με καταλυτική δράση

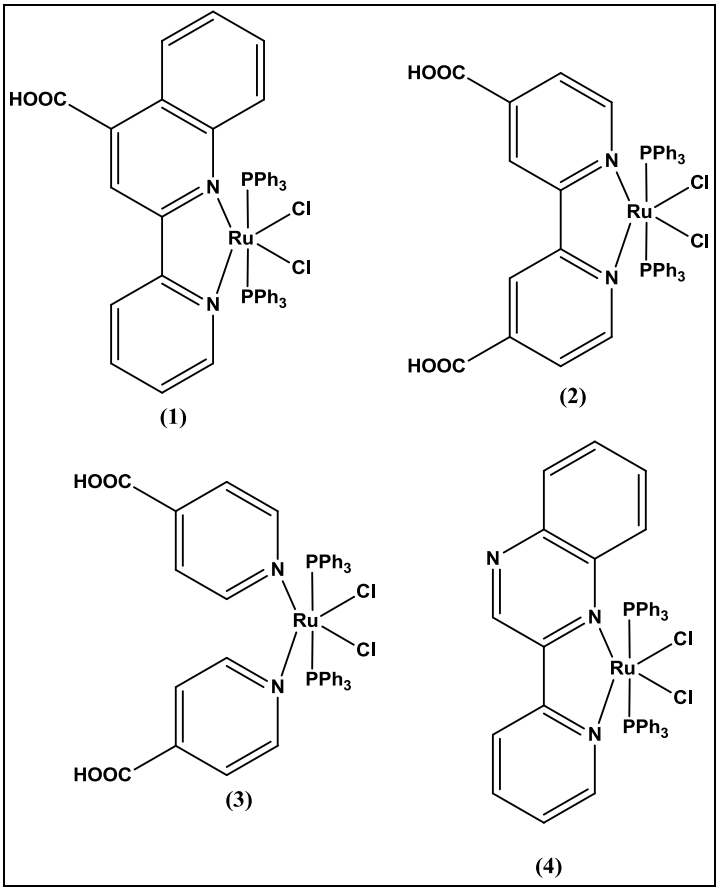
Έχει αποδειχθεί πως σύμπλοκα του ρουθηνίου με υποκαταστάτες-δότες ηλεκτρονίων με N και P άτομα έχουν εξαιρετικά καταλυτικά

αποτελέσματα στις υδρογονώσεις κετονών με μεταφορά υδρογόνου. [62,63] Τα σύμπλοκα αυτά διαθέτουν «σκληρούς» υποκαταστάτες με άτομα N και «μαλακούς» με άτομα P, που έχουν τη δυνατότητα να σταθεροποιούν το μεταλλικό κέντρο και να ρυθμίζουν τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των ενδιαμέσων του καταλυτικού κύκλου. [64] Τα παραπάνω χαρακτηριστικά φέρει και το σύμπλοκο του σχήματος 20 , το οποίο σε αναλογία καταλύτη 1 mol % και βάση 25 % mol, φτάνει σε TOF 24 h^{-1} με μετατροπή της κετόνης σε ποσοστό ως 98%. [65]



Σχήμα 20: Σύμπλοκα ρουθηνίου με πυριδυλο-βενζοαζολικούς υποκαταστάτες

Σε αντιδράσεις αναγωγής βενζοφαινόνης εξετάσθηκαν και τα σύμπλοκα του σχήματος 21, τα οποία φέρουν δισχιδείς υποκαταστάτες με δύο άτομα N. [65,66] Με αναλογία καταλύτη 0,22 mol % και την προσθήκη καταλυτικής ποσότητας βάσης με τη μορφή ισοπροξειδίου του καλίου μπόρεσαν να δώσουν αποδόσεις που φτάνουν ως και τη πλήρη μετατροπή του υποστρώματος σε προϊόν. Τα καταλυτικά αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 1.



Σχήμα 21: Σύμπλοκα του ρουθηνίου με δισχιδείς υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν σε αντιδράσεις αναγωγής βενζοφαινόνης

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 5

5.1 Αντιδραστήρια

Τα αρχικά αντιδραστήρια για τις συνθέσεις των συμπλόκων του Ru(II) και των υποκαταστατών, αγοράστηκαν από τις εταιρίες που αναγράφονται σε παρένθεση δίπλα στην ονομασία των αντιδραστηρίων: ενεργός άνθρακας (Aldrich), $RuCl_3 \cdot H_2O$ (Riedel de Haën), $C_{10}H_{16}$, P_2O_5 (Fluka), Celite 545 (Merck), SiO_2 60 A C.C. (Merck). Όλα τα αντιδραστήρια ελέχθησαν για την καθαρότητά τους με φασματοσκοπικές τεχνικές FT-IR ή/και ^{1}H-NMR πριν την χρήση τους. Ο οργανικός υποκαταστάτης L^1 = 2,2΄-πυριδιλ-κινολινη παρασκευάσθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο που ακολουθείται από το εργαστήριό μας, ενώ οι L^2 = (6-(4-yl-phenol)-2-(2-pyridine)-4-phenylquinoline), L^3 = (6-bromo-4-phenyl-2-pyridin-2-ylquinoline) σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία. [66] Η σύνθεση του πρόδρομου συμπλόκου $[Ru(p\text{-cymene})Cl_2]_2$ έγινε βάση της βιβλιογραφίας. [67]

Στα καταλυτικά πειράματα χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα οι αρωματικές κετόνες: βενζοφαινόνη, ακετοφαινόνη, (Aesar, Sigma Aldrich). Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικού βαθμού καθαρότητας (Sigma Aldrich, Fluka, Merck) και πριν από κάθε αντίδραση ξηράθηκαν και απαερώθηκαν με διαβίβαση Ar για τουλάχιστον 20 λεπτά. Τα $CHCl_3$,CH_2Cl_2, ακετόνη, και διαιθυαιθέρας που χρησιμοποιήθηκαν στις συνθέσεις ξηράθηκαν παρουσία P_2O_5 το $CHCl_3$ και CH_2Cl_2 , ενώ η ακετόνη και ο διαιθυλαιθέρας με $MgSO_4$ και στη συνέχεια αποστάχθηκαν σε αδρανείς συνθήκες (Ar). Η αιθανόλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν αφυδατωμένη και απαερωμένη. Οι διαλύτες φυλάσσονται υπό αργό σε φιάλες Shlenck. Το αέριο αργό που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Messer καθαρότητας 99.999%.

5.2 Όργανα και συσκευές

Τα φάσματα υπερύθρου (FT-IR) καταγράφηκαν ως διαπερατότητα συναρτήσει του κυματαριθμού σε φασματοφωτόμετρο IR Affinity-1, SHIMADZU, στην περιοχή 4000 - 470 cm^{-1} χρησιμοποιώντας δισκία ξηρού KBr (Aldrich, FT-IR καθαρότητας).

Τα φάσματα NMR (^{1}H-NMR) ελήφθησαν σε φασματόμετρο Varian 200 MHz σε θερμοκρασία 298K, ως μέσο διάλυσης χρησιμοποιήθηκαν, $CDCl_3$ ή και DMSO-d_6.

Τα φάσματα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) ελήφθησαν σε διαλύτη $CHCl_3$ και MeOH σε φασματοφωτόμετρο της εταιρίας CARY 3E. Το όργανο είχε δυνατότητα σάρωσης σε μήκη κύματος από 200 έως 900 nm σε κυψελίδες χαλαζία οπτικής διαδρομής 1 cm. Λόγω των έντονα χρωματισμένων διαλυμάτων, που δίνουν τα σύμπλοκα που μελετήθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξεως των (10^{-4} – 10^{-5} M).

Για την ερμηνεία των καταλυτικών πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος τύπου Agilent 6890N, με ενσωματωμένο εκλεκτικό ανιχνευτή μάζας HP 5975 (Agilent Technologies, Waldborn, Germany). Ο αέριος χρωματογράφος είναι εφοδιασμένος με τριχοειδής στήλη του τύπου HP5-MS, 30m x 0.24mmi.d., με φίλμ πάχους 0.25 μm Model 19091S-433 (AgilentTechnologies). Ως αέριος φορέας χρησιμοποιήθηκε αέριο Ήλιο (καθαρότητας 99.999%) σε σταθερή ροή 1.7 mL/min. Ο φούρνος της διάταξης προγραμματίστηκε ως εξής: από τους 35 ^oC (σταθερά για 2 min) με ρυθμό αύξησης 5 ^oC /min στους 70 ^oC και έπειτα στους 300 ^oC (σταθερά για 2 min). Ο συνολικός χρόνος της ανάλυσης ήταν 22.50 min. Ο όγκος που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση ήταν 2.0 μL. Ο ανιχνευτής του φασματογράφου μάζας ρυθμίστηκε με ολοκληρωτική σάρωση για την εντοπισμό και τον καθορισμό ιόντων του υποβάθρου (40-450 m/z) και την ανίχνευση μοναδικού ιόντος (SIM) ποσοτικά. Η θερμοκρασία του ρυθμίστηκε στους 250 ^oC. Ο εκλεκτικός ανιχνευτής μάζας λειτουργεί στα 70 eV και ο ιοντισμός έγινε μέσω ηλεκτρονιακής κρούσης. Η γραμμή μεταφοράς τέθηκε σε

θερμοκρασία 280 ^{o}C, το φασματόμετρο μαζών τετραπόλου στους 150 ^{o}C και η πηγή ιόντων στους 230 ^{o}C.

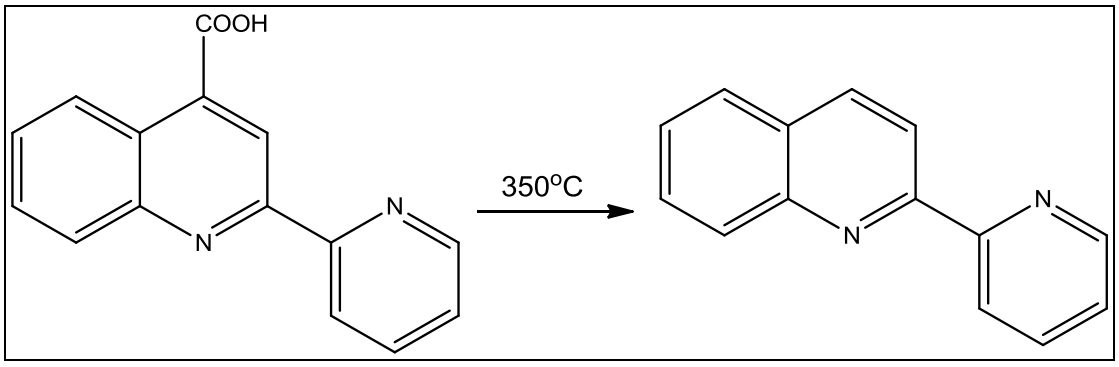
Οι ζυγίσεις έγιναν σε ζυγό KERN 572 ακρίβειας τριών δεκαδικών ψηφίων και η συσκευή υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε ήταν του τύπου BRANSON 1210.

5.3 Συνθετικές πορείες

5.3.1 Σύνθεση του υποκαταστάτη 2,2΄πυριδυλ-κινολίνης (L^1)

Η σύνθεση του υποκαταστάτη 2,2΄πυριδυλ-κινολίνη L^1 πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο που έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριό μας.

Ζυγίστηκαν 500 mg 4-καρβοξυ-2,2'-πυριδυλο-κινολίνης (2 mmol) [68] και τοποθετήθηκαν σε πυρίμαχο σκεύος. Το σκεύος θερμάνθηκε στους 350 ^{o}C υπό ανάδευση ως την πλήρη τήξη του στερεού και εμφάνιση καπνού. Το τήγμα απομακρύνεται άμεσα από την πηγή θέρμανσης και αφήνεται να ψυχθεί. Ακολουθεί εκχύλιση και διήθηση από θερμό πετρελαϊκό αιθέρα. Το διήθημα συμπυκνώνεται σε περιστροφικό συμπυκνωτή μέχρι ξηρού και αφήνεται σε ξηραντήρα με P_2O_5 υπό κενό για 24 ώρες.



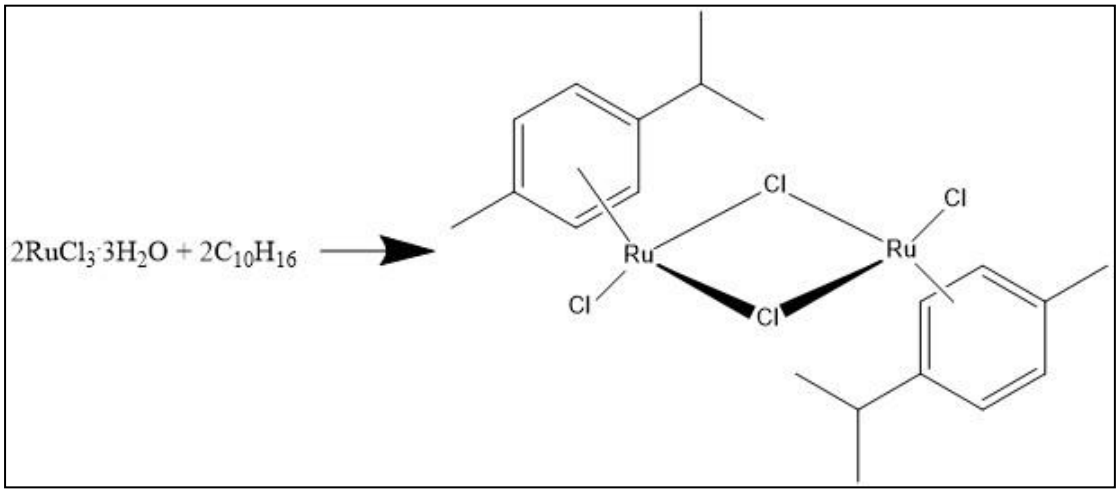
Σχήμα 22: Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη **L^1**

Απόδοση 60% (300 mg). **FT-IR (KBr, ν̃ σε cm^{-1}):** 3056 (w) 3001 (w), 2925 (w), 2852 (w), 1596 (vs), 1554 (m), 1502 (s), 1478 (m), 1450 (m), 1438 (m), 1420 (s), 1317 (w), 1290 (w), 1261 (w), 1237 (w), 1208 (w), 1141 (w), 1123 (s), 1088 (m), 1063 (m), 1040 (m), 994 (m), 957 (w), 943 (w), 847 (s), 799 (s), 778 (vs), 742 (s), 713 (w), 677 (m), 624 (s), 552 (m), 483 (m), 458 (w). **^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K) δ(ppm):** 7.38 (m, 1H) 7.57 (t, J= 12 Hz , 1H), 7.75 (t, J= 12 Hz , 1H), 7.90 (m, 2H), 8.19 (d, J= 15 Hz , 1H), 8.30 (d, J= 12 Hz , 1H), 8.57 (d, J= 12 Hz , 1H), 8.67(d, J= 12 Hz , 1H), 8.74 (d, J = 12 Hz 1H).

5.3.2 Σύνθεση συμπλόκου $[Ru(p\text{-}cymene)Cl_2]_2$ (1)

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκαν 800 mg (3,86 mmol) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ και 4 mL $C_{10}H_{16}$ υπό ατμόσφαιρα Ar, και στην συνέχεια προστέθηκαν 40 mL αιθανόλης, η οποία είχε προηγουμένως απαερωθεί. Το μίγμα θερμαίνεται με κάθετο ψυκτήρα για 4 ώρες. Μετά το πέρας των τεσσάρων ωρών ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου. Παρατηρήθηκε καταβύθιση κοκκινο-καφέ ιζήματος. Ακολουθεί διήθηση από ηθμό Buchner (G4) και έκπλυση με αιθανόλη (2 x 10mL).

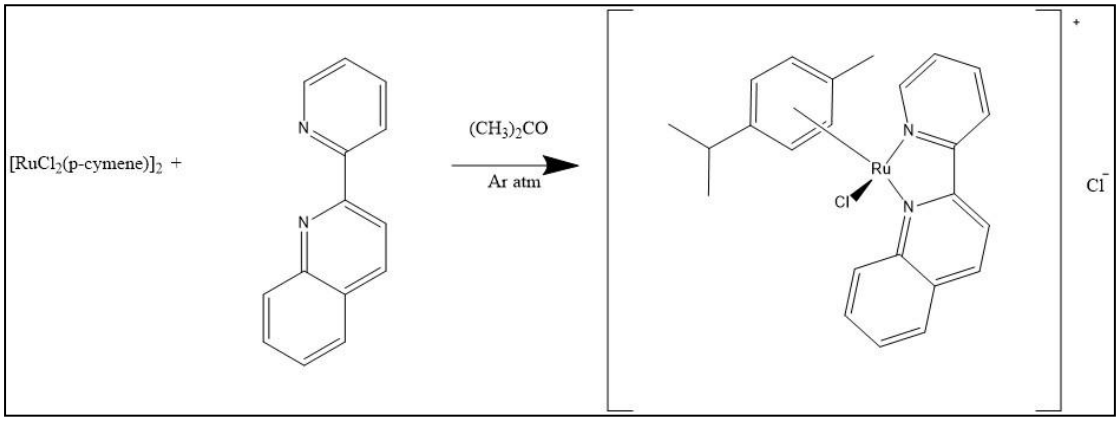
Απόδοση 65% (755 mg).



Σχήμα 23: Η αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου **(1)**

5.3.3 Σύνθεση συμπλόκου [Ru(p-cymene)(L^1)Cl]Cl (2)

Σε δίλαιμη σφαιρική τοποθετήθηκαν 346 mg (0,57 mmol) της πρόδρομης ένωσης $[Ru(p\text{-cymene})Cl_2]_2$ και 245 mg (1,19 mmol) του οργανικού υποκαταστάτη L^1 και στην συνέχεια προστέθηκαν 20 mL ξηρής και απαερωμένης ακετόνης, δίνοντας ένα διαυγές διάλυμα ερυθρού χρώματος. Το μίγμα θερμαίνεται με κάθετο ψυκτήρα για 4 ώρες και 15 λεπτά, με καταβύθιση ιζήματος χρώματος κίτρινο-πορτοκαλί. Το ίζημα διηθείται υπό αργό και ακολουθεί έκπλυση με ακετόνη (2x7 mL) και διαιθυλαιθέρα (5 mL). Το ίζημα ξηραίνεται υπό κενό για 25 ώρες.

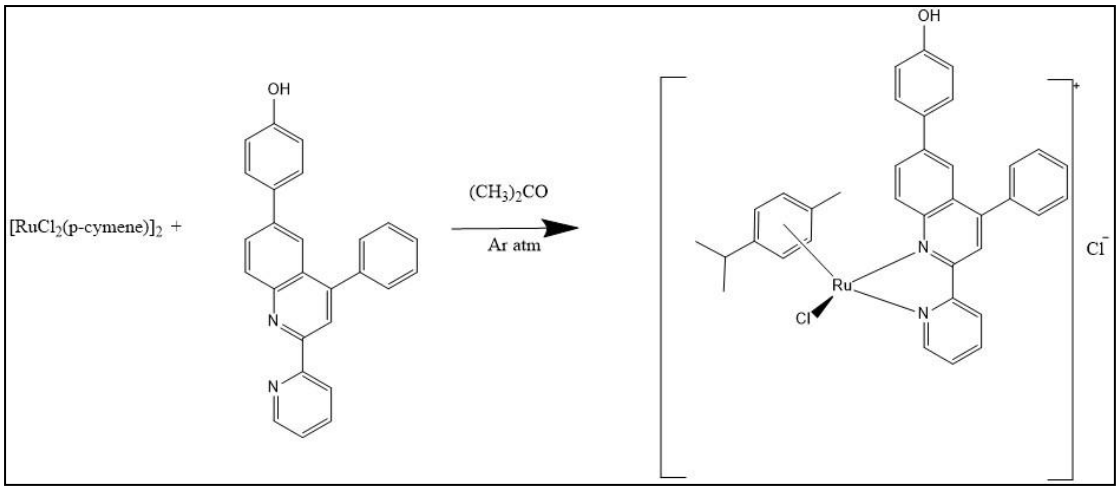


Σχήμα 24: : Η αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου **(2)**

Απόδοση 86,45% (505 mg). **FT-IR (KBr, ν̃ σε cm^{-1}):** 3007 (m), 3045 (m), 2958(s), 2866 (m), 1601(m), 1439(s), 1357(w), 1199(w), 895(w), 675(w). **^{1}H-NMR (DMSO, 200 MHz, 298K) δ(ppm):** 9,60 (d , J=15 Hz , 1H), 8,93 (t , J=15 Hz , 2H), 8,78 (d , J=21 Hz , 2H), 8,39 (t , J=13 Hz , 1H), 8,28 (d , J=17 Hz , 1H), 8,12 (t , J=13 Hz , 1H), 7,93 (m , 2H), 6,16 (m , 2H), 6,05 (d , J=24 Hz , 1H), 5,96 (d , J=15 Hz , 1H), 2,23 (s , 3H , -CH_3), 1,19 (m , 1H , -CH(CH_3)$_2$), 0,738 (m , 6H , -CH(CH_3)$_2$).

5.3.4 Σύνθεση συμπλόκου [Ru(p-cymene)(L^2)Cl]Cl (3)

Σε δίλαιμη σφαιρική τοποθετήθηκαν 65 mg (0,106 mmol) της πρόδρομης ένωσης $[Ru(p\text{-cymene})Cl_2]_2$ και 83,3 mg (0,2226 mmol) του οργανικού υποκαταστάτη L^2 , και στην συνέχεια προστέθηκαν 7 mL απαερωμένης ακετόνης δίνοντας ένα διαυγές διάλυμα ερυθρού χρώματος. Το μίγμα θερμαίνεται με κάθετο ψυκτήρα για 4 ώρες, με καταβύθιση ιζήματος χρώματος κίτρινο-πορτοκαλί. Το ίζημα διηθείται υπό αργό. Ακολουθεί έκπλυση με ακετόνη (2x8 mL) και διαιθυλαιθέρα (7 mL). Το ίζημα ξηραίνεται υπό κενό για 20 ώρες

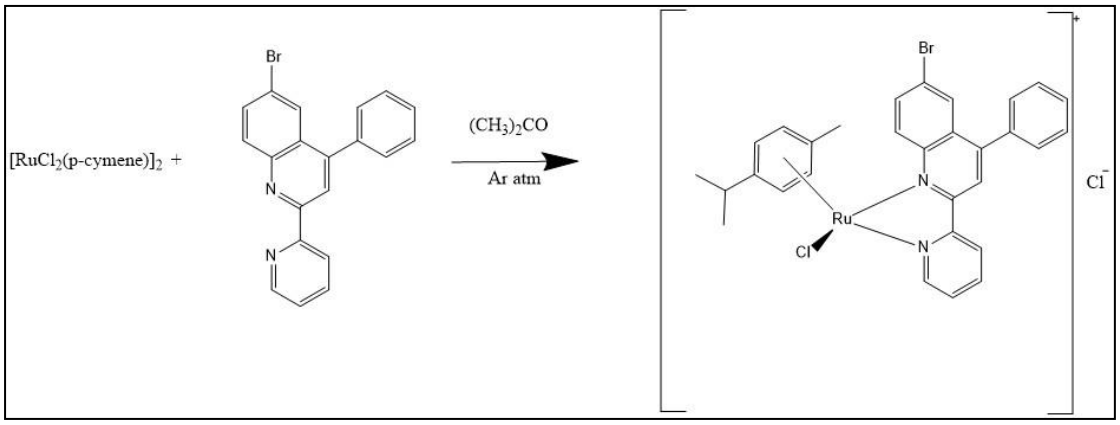


Σχήμα 25: Η αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου **(3)**

Απόδοση 77,6% (110 mg). **FT-IR (KBr, ν̃ σε cm^{-1}):** 3399(s), 3056(s), 3013(s), 2962(s), 2873(m), 1601(s), 1419(w), 1361(m), 1174(m), 896(w), 664(m). **^{1}H-NMR (DMSO, 200MHz, 298K) δ(ppm):** 9,98 (s, 1H , -O*H*), 9,60 (m , 1H), 8,95 (m, 2H), 8,70 (s , 1H), 8,37 (m , 2H), 8,08 (s , 1H), 7,69 (m , 8H), 6,95 (d , J=30 Hz , 2H), 6,11 (m , 4H , arom {p-cymene}), 2,27 (s , 3H , -CH_3), 1,20 (m ,1H, -C*H*$(CH_3)_2$), 0,83 (m , 6H , -CH(CH_3)$_2$).

5.3.5 Σύνθεση συμπλόκου [Ru(p-cymene)(L^3)Cl]Cl (4)

Σε δίλαιμη σφαιρική έγινε η προσθήκη 65 mg (0,106 mmol) της πρόδρομης ένωσης $[Ru(p\text{-cymene})Cl_2]_2$ και 80,4 mg (0,2226 mmol) του οργανικού υποκαταστάτη L^3, σε 7 mL θερμής απαερωμένης ακετόνης. Ο υποκαταστάτης είναι αδιάλυτος σε ακετόνη σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά διαλυτός σε θερμοκρασία κοντά στους 50 ^oC. Συνεπώς πριν την προσθήκη, διαλύθηκε σε θερμή ακετόνη. Το μίγμα θερμαίνεται με κάθετο ψυκτήρα για 4 ώρες, με καταβύθιση ιζήματος χρώματος κίτρινο-πορτοκαλί. Μετά το πέρας των 4 ωρών, προστέθηκαν 5 mL απαερωμένης ακετόνης και το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση όλο το βράδυ. Το ίζημα διηθείται υπό αργό και στη συνέχεια εκπλύνεται με θερμή ακετόνη (3x 5mL). Το ίζημα ξηραίνεται υπό κενό για 20 ώρες.



Σχήμα 26: Η αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου **(4)**

Απόδοση 70,0% (96 mg). **FT-IR (KBr, ν̃ σε cm^{-1}):** 3057(w), 3018(m), 2996(m), 2867(m), 1605(m), 1429(w), 1357(w), 1217(m), 886(w), 688(w). **^{1}H-NMR (DMSO, 200MHz, 298K) δ(ppm):** 9,63 (d , J=20 Hz , 1H), 9,04 (d , J=18 Hz , 1H), 8,81 (m , 2H), 8,38 (t , J=12 Hz , 1H), 8,25 (d , J=18 Hz , 1H), 8,09 (s , 1H), 7,92 (t , J=13 Hz , 1H), 7,73 (m , 5H), 6,13 (m , 4H , arom {p-cymene}), 2,25 (s , 3H , -C*H*$_3$), 1,22 (m , 1H , -C*H*$(CH_3)_2$), 0,80 (d , 6H , J=26 , -CH(C*H*$_3)_2$).

5.4 Καταλυτικό πείραμα

Οι σύμπλοκες ενώσεις **(2)**, **(3)** και **(4)** συντέθηκαν με σκοπό να μελετηθούν ως προς την καταλυτική τους δράση σε αντιδράσεις αναγωγής κετονών με δότη υδρογόνου την ισοπροπανόλη και την προσθήκη καταλυτικής ποσότητας βάσης.

Η 2-προπανόλη που χρησιμοποιήθηκε είχε προηγουμένως αποσταχθεί και απαερωθεί, ενώ ως βάση χρησιμοποιήθηκε διάλυμα ισοπροποξειδίου του καλίου (iPrOK) το οποίο είχε παρασκευασθεί πρόσφατα με συγκέντρωση 0,0148M. Για υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε η βενζοφαινόνη, σε κύριο βαθμό, ενώ έγιναν και ορισμένες δοκιμές με ακετοφαινόνη.

Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με υπόστρωμα την βένζοφαινόνη έλαβαν χώρα σε δύο αναλογίες υποστρώματος: καταλύτη: βάσης (SCB, όπου S = Substrate, C = Catalyst, B = base). Η πρώτη ήταν 100 : 1 :10 ενώ η δεύτερη 400 : 1 :40.

Αναφερόμενοι στην αναλογία 100 : 1 : 10 ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη υπό ατμόσφαιρα Ar τοποθετήθηκαν 0,0114 mmol συμπλόκου και 1,4 mmol υποστρώματος. Στην συνέχεια, η σφαιρική αφέθηκε υπό ατμόσφαιρα Ar για 10 λεπτά, ούτως ώστε να απομακρυνθεί όποια πιθανή ποσότητα οξυγόνου. Προστέθηκαν 10 mL 2-προπανόλης και εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας και το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι την θερμοκρασία των 83 ^{o}C. Στην συνέχεια, προστέθηκαν 0,14 mmol βάσης. Από το προκύπτον διάλυμα έγινε δειγματοληψία 0,15 mL , το οποίο αραιώθηκε στα 2 mL με 2-προπανόλη και ακολούθησε διήθηση από SiO_2 για να γίνει ανάλυση με GC-MS. Το όλο, αφέθηκε για βρασμό υπό αναρροή σε αδρανή ατμόσφαιρα, ενώ ανά τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν δειγματοληψία για αέρια χρωματογραφία.

Μετά από 24 ώρες το διάλυμα ψύχεται και στην συνέχεια, με την βοήθεια περιστροφικού συμπυκνωτήρα εξατμίζεται πλήρως η ποσότητα της 2-προπανόλης του διαλύματος. Στην συνέχεια, το υπόλειμμα εκχυλίζεται με εξάνιο και διηθείται από στήλη SiO_2 . Στο διήθημα εξατμίζεται ο διαλύτης και προκύπτει το προϊόν της καταλυτικής διαδικασίας. Με την βοήθεια της

φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^{1}H-NMR), καθώς και από την αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με την φασματομετρία μάζας υπολογίστηκε το ποσοστό μετατροπής του υποστρώματος.

Το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε με αναλογία υποστρώματος: καταλύτη: βάσης (SCB) 400 : 1 : 40. Την φορά αυτή, στην δίλαιμη σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκαν υπό ατμόσφαιρα Ar 0,008 mmol συμπλόκου και 3,2 mmol υποστρώματος. Στην συνέχεια, η σφαιρική αφέθηκε υπό ατμόσφαιρα για 10 λεπτά, ούτως ώστε να απομακρυνθεί όποια πιθανή ποσότητα οξυγόνου. Προστέθηκαν 5 mL 2-προπανόλης και εφαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας και το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι την θερμοκρασία των 83 ^{o}C. Ακολούθως, προστέθηκαν 0,32 mmol βάσης. Η συνέχεια της δεύτερης σειράς δοκιμών ήταν η ίδια που ακολουθήθηκε στην πρώτη περίπτωση.

Κεφάλαιο 6

6.1 Πειραματικά αποτελέσματα

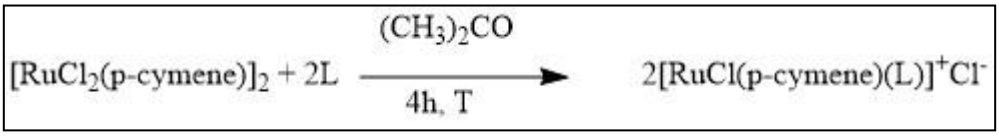
Η επιλογή των υποκαταστατών βασίστηκε σε ήδη υπάρχουσα εμπειρία στο εργαστήριο με παρόμοια συστήματα. Για παράδειγμα, ο L^1 και το σύμπλοκο της μορφής cis-$[RuL^1Cl_2(PPh_3)_2]$ έχει μελετηθεί σε παρόμοιες αντιδράσεις καταλυτικής υδρογόνωσης. [70]

Με μόνη εξαίρεση την σύνθεση του υποκαταστάτη L^1, όλες οι συνθέσεις έγιναν υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού και όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν προηγουμένως αποσταχθεί και απαερωθεί. Οι συνθέσεις έγιναν με χρήση γραμμής κενού 10^{-2} torr.

Ο υποκαταστάτης L^1 συντέθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο που έχει αναπτυχθεί από το εργαστήριο [68] με ίδια απόδοση. Πραγματοποιήθηκαν προσπάθειες κρυστάλλωσης, με πιο επιτυχημένη την αργή εξάτμιση διαλύματος DMSO, γεγονός που συμφωνεί με τα προηγούμενα αποτελέσματα του εργαστηρίου.

Οι υποκαταστάτες L^2 και L^3 συντέθηκαν από την εργαστηριακή ομάδα του Καθηγητή Ι. Καλλίτση, του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών και εξετάστηκαν στο πλαίσιο τρέχουσας συνεργασίας .

Οι αντιδράσεις των τριών υποκαταστατών με το πρόδρομο σύμπλοκο έγινε με αναλογία 1 : 2 (πρόδρομη ένωση : οργανικός υποκαταστάτης), λόγω του γεγονότος πως η πρόδρομη ένωση αποτελείται από δύο μεταλλικά κέντρα, καθώς είναι διμερές. Η γενική αντίδραση παρουσιάζεται στο σχήμα 27.



Σχήμα 27: Η γενική αντίδραση σύνθεσης των συμπλόκων **(2)**, **(3)** και **(4)**

Οι ουσίες **(2)** - **(4)** απομονώθηκαν ως κοκκινο-πορτοκαλι, πορτοκαλο-κίτρινο και πορτοκαλο-κίτρινο ίζημα αντίστοιχα, σε μεγάλη απόδοση, ενώ είναι σταθερές στην ατμόσφαιρα σε αερόβιες συνθήκες.

Κατά την σύνθεση του συμπλόκου (**2**), με την προσθήκη του διαλύτη στο μίγμα των αντιδρώντων άρχισε να καταβυθίζεται κοκκινο-πορτοκαλί ίζημα, η ποσότητα του οποίου αυξανόταν συνεχώς κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Μετά τη διήθηση έγιναν εκπλύσεις με διαιθυλαιθέρα για απομάκρυνση p-cymene, που τυχόν δεν είχε αντιδράσει.

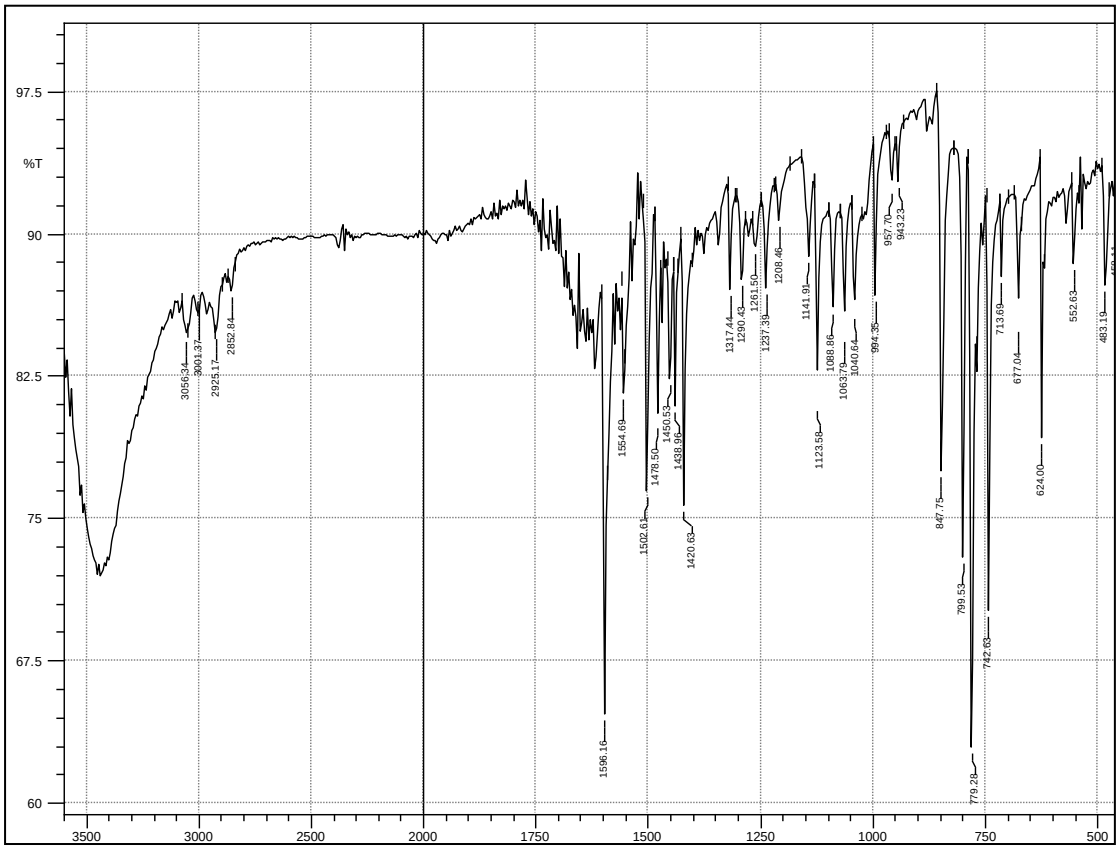
Η ένωση έχει χημικό τύπο $C_{24}H_{24}N_2Cl_2Ru$ και μοριακό βάρος 512,43 g/mol. Το σύμπλοκο έχει πολύ καλή διαλυτότητα σε χλωροφόρμιο, ακετονιτρίλιο, μεθανόλη και θερμή ισοπροπανόλη, ενώ ήταν αδιάλυτο σε ακετόνη. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε η πολύ καλή διαλυτότητά του στο νερό. Παράλληλα, έγιναν προσπάθειες κρυστάλλωσης, δίνοντας μικροκρυσταλλική σκόνη, η δομή της οποίας, όμως, δεν κατάφερε να επιλυθεί με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

Η σύνθεση του συμπλόκου (**3**) είναι πανομοιότυπη με αυτή του (**2**). Έχει χημικό τύπο $C_{35}H_{32}N_2OCl_2Ru$, το μοριακό βάρος είναι 668,62 g/mol. Το σύμπλοκο έχει καλή διαλυτότητα σε μεθανόλη, DMSO και θερμή ισοπροπανόλη, ενώ παρουσίασε μερική διαλυτότητα στο νερό, και αδιάλυτο σε χλωροφόρμιο, ακετόνη, ακετονιτρίλιο και THF. Έγιναν προσπάθειες κρυστάλλωσης με πιο πετυχημένη την αέρια διάχυση διαλύματος του (**2**) σε μεθανόλη με αργή αέρια διάχυση διαιθυλαιθέρα. Η κρυστάλλωση αυτή έδωσε πορτοκαλο-κίτρινες βελόνες, η δομή των οποίων δεν κατάφερε να επιλυθεί.

Η σύνθεση του συμπλόκου (**4**) ήταν και αυτή όμοια με τις προηγούμενες. Έχει χημικό τύπο $C_{30}H_{26}N_2BrCl_2Ru$ και το μοριακό βάρος είναι 666,42 g/mol. Παρουσίασε πολύ καλή διαλυτότητα σε χλωροφόρμιο και μεθανόλη, ενώ μερική διαλυτότητα σε νερό. Οι προσπάθειες κρυστάλλωσης δεν έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα, με μόνη, μερικώς επιτυχημένη την αργή, αέρια διάχυση πεντανίου σε διάλυμα συμπλοκου σε χλωροφόρμιο. Η συγκεκριμένη κρυστάλλωση έδωσε μικροκρυστάλλους, η δομή των οποίων τελικά δεν επιλύθηκε.

6.2 Φάσματα υπερύθρου FT-IR

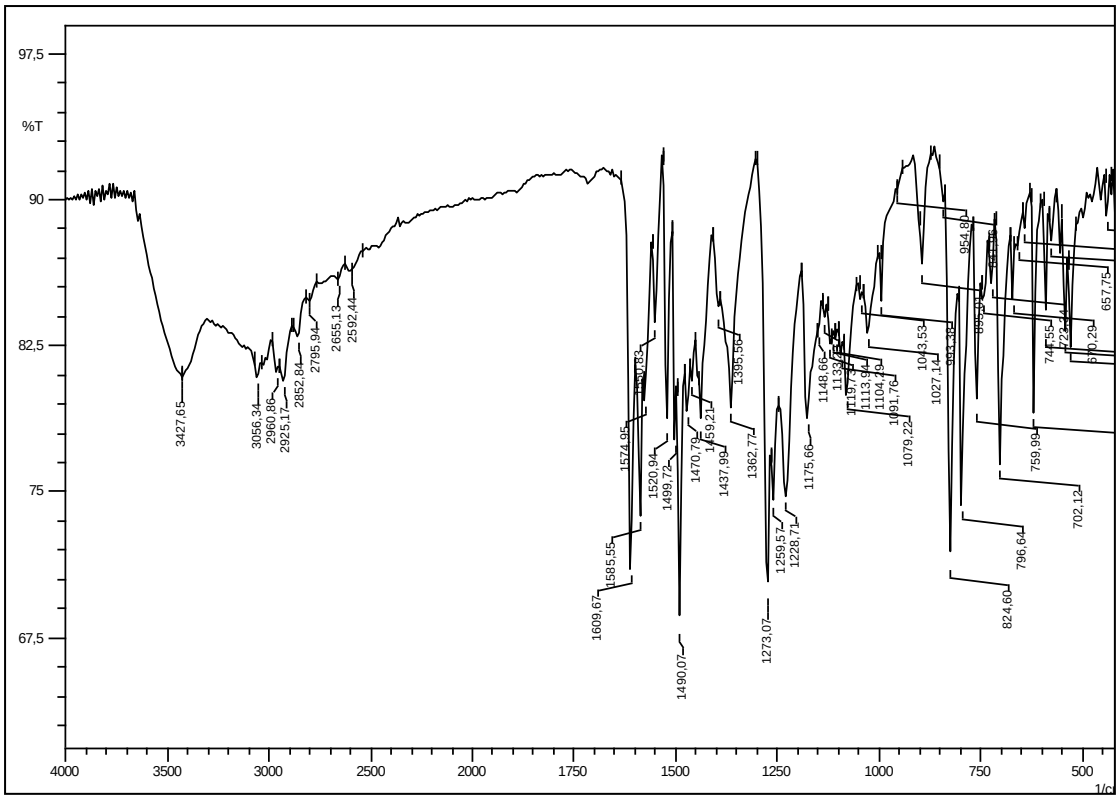
Για τον υποκαταστάτη L^1 (σχήμα 28) παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές δονήσεις τάσης C-C των αρωματικών ατόμων άνθρακα των δακτυλίων της πυριδίνης και της κινολίνης στην περιοχή των 1420 cm^{-1} με 1596 cm^{-1}, όπως και τις αντίστοιχες δονήσεις τάσης του δεσμού C-H στους 3001 cm^{-1} – 3066 cm^{-1}. Στην περιοχή από 624 cm^{-1} ως 800 cm^{-1} εμφανίζονται εκτός επιπέδου κάμψεις των δεσμών άνθρακα- υδρογόνου των δυο αρωματικών δακτυλίων. Τέλος, οι δονήσεις τάσης των δεσμών άνθρακα-αζώτου, C=N, των αρωματικών δακτυλίων εμφανίζονται ως ισχυρές ταινίες που βρίσκονται στη περιοχή 1400 cm^{-1}-1600 cm^{-1},πιο συγκεκριμένα στα 1420 cm^{-1}, 1502 cm^{-1} και1596 cm^{-1} , αντίστοιχα.



Σχήμα 28: Το φάσμα FT-IR του **L^1** σε KBr

Για τον υποκαταστάτη L^2 (σχήμα 29) παρατηρούμε τις δονήσεις τάσης C-C των αρωματικών ατόμων άνθρακα των δακτυλίων της πυριδίνης και της

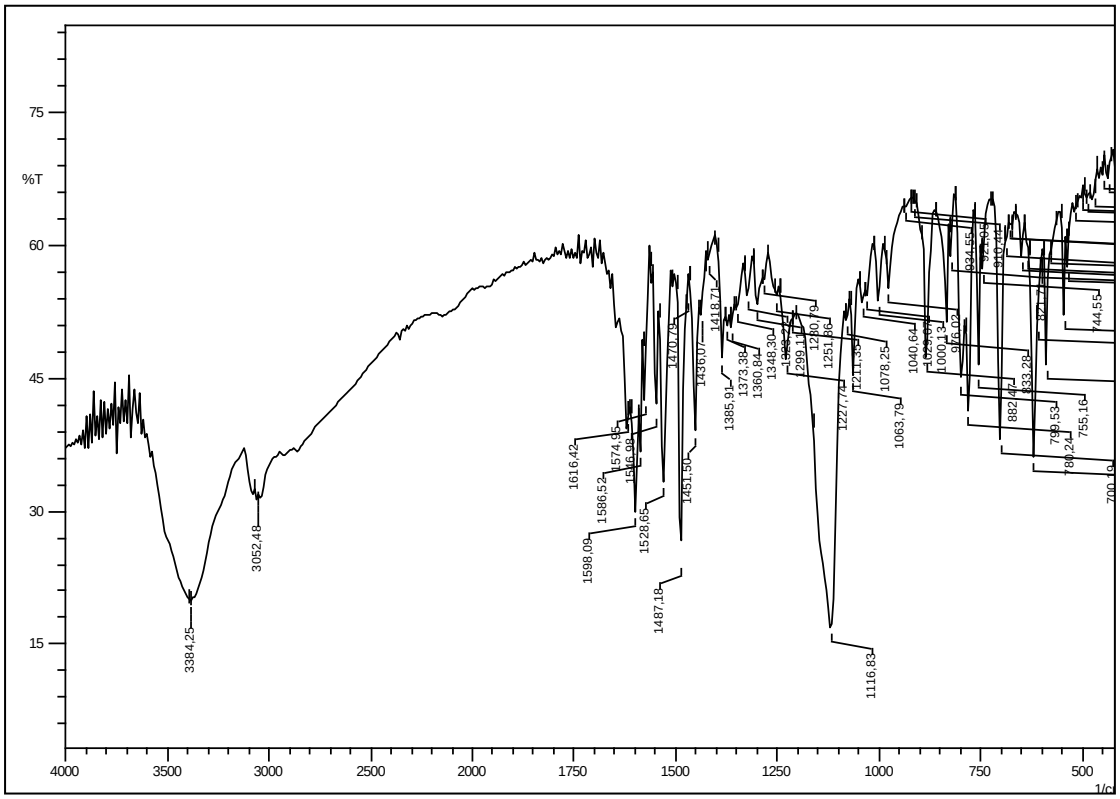
κινολίνης στην περιοχή των 1439 cm^{-1} με 1586 cm^{-1}, όπως και τις αντίστοιχες δονήσεις τάσης C-H στους 2960 cm^{-1} – 3056 cm^{-1}. Στην περιοχή από 657 cm^{-1} ως 895 cm^{-1} εμφανίζονται οι εκτός επιπέδου κάμψεις των δεσμών C-H των δυο αρωματικών δακτυλίων. Τέλος, οι δονήσεις τάσης των δεσμών άνθρακα-αζώτου, C=N των αρωματικών δακτυλίων εμφανίζονται ως ισχυρές ταινίες στα 1228 cm^{-1}, 1259 cm^{-1}, 1273 cm^{-1} και 1362 cm^{-1} . Η πιο χαρακτηριστική κορυφή η οποία εμφανίζεται στα 3427 cm^{-1} (broad) αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης της ομάδας -OH του υποκαταστάτη.



Σχήμα 29: Το φάσμα FT-IR του **L^2** σε KBR

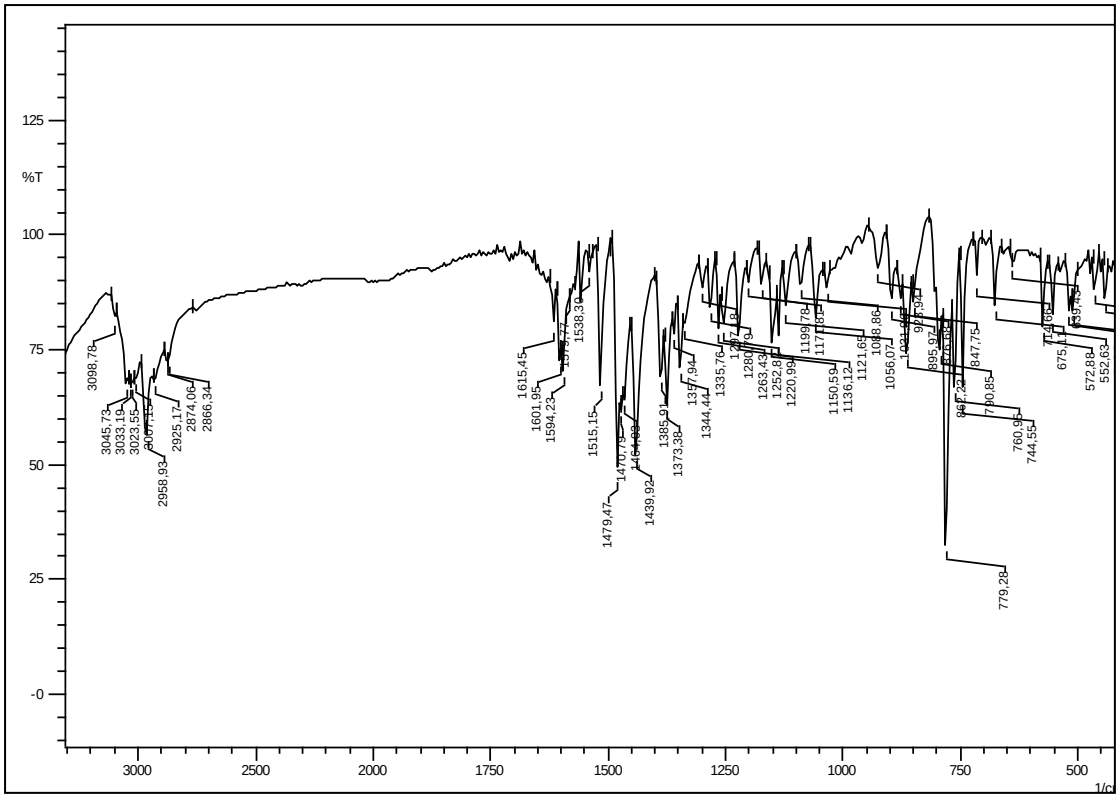
Για τον υποκαταστάτη L^3 (σχήμα 30) παρατηρούμε τις δονήσεις τάσης C-C των αρωματικών ατόμων άνθρακα των δακτυλίων της πυριδίνης και της κινολίνης στην περιοχή των 1436 cm^{-1} με 1598 cm^{-1}, όπως και τις αντίστοιχες δονήσεις τάσης C-H στους 3052 cm^{-1}. Στην περιοχή από 648 cm^{-1} ως 882 cm^{-1} εμφανίζονται οι εκτός επιπέδου κάμψεις των δεσμών άνθρακα-υδρογόνου των δυο αρωματικών δακτυλίων. Τέλος, οι δονήσεις τάσης των δεσμών C=N των αρωματικών δακτυλίων εμφανίζονται στην περιοχή 1227

cm^{-1}-1360 cm^{-1}. Η χαρακτηριστική οξεία και σχετικά ευρεία κορυφή στα 1117 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-Br.



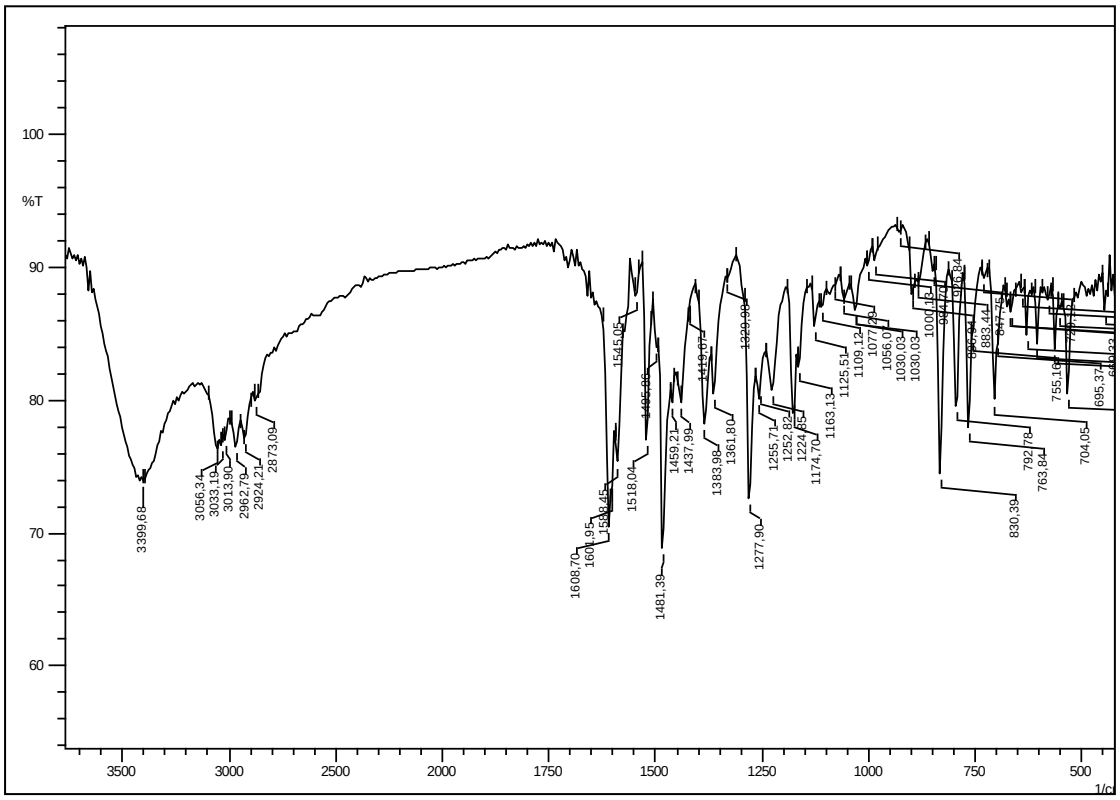
Σχήμα 30: Το φάσμα FT-IR του **L^3** σε KBr

Για το σύμπλοκο **(2)** (σχήμα 31) παρατηρούμε τις δονήσεις τάσης C-C των αρωματικών ατόμων άνθρακα των δακτυλίων της πυριδίνης, κινολίνης και του p-cymene στην περιοχή των 1439 cm^{-1} με 1601 cm^{-1}, όπως και τις αντίστοιχες δονήσεις τάσης C-H στα 3004 cm^{-1} με 3045 cm^{-1} . Στην περιοχή από 675 cm^{-1} ως 895 cm^{-1} εμφανίζονται οι εκτός επιπέδου κάμψεις των δεσμών άνθρακα- υδρογόνου των τριών αρωματικών δακτυλίων. Τέλος, οι δονήσεις τάσης των δεσμών C=N των αρωματικών δακτυλίων εμφανίζονται στην περιοχή 1199 cm^{-1}- 1357 cm^{-1}. Οι τάσεις δεσμού C-H των αλειφατικών υδρογόνων που αντιστοιχούν στο p-cymene εμφανίζονται στην περιοχή 2866 cm^{-1} έως 2958 cm^{-1}.



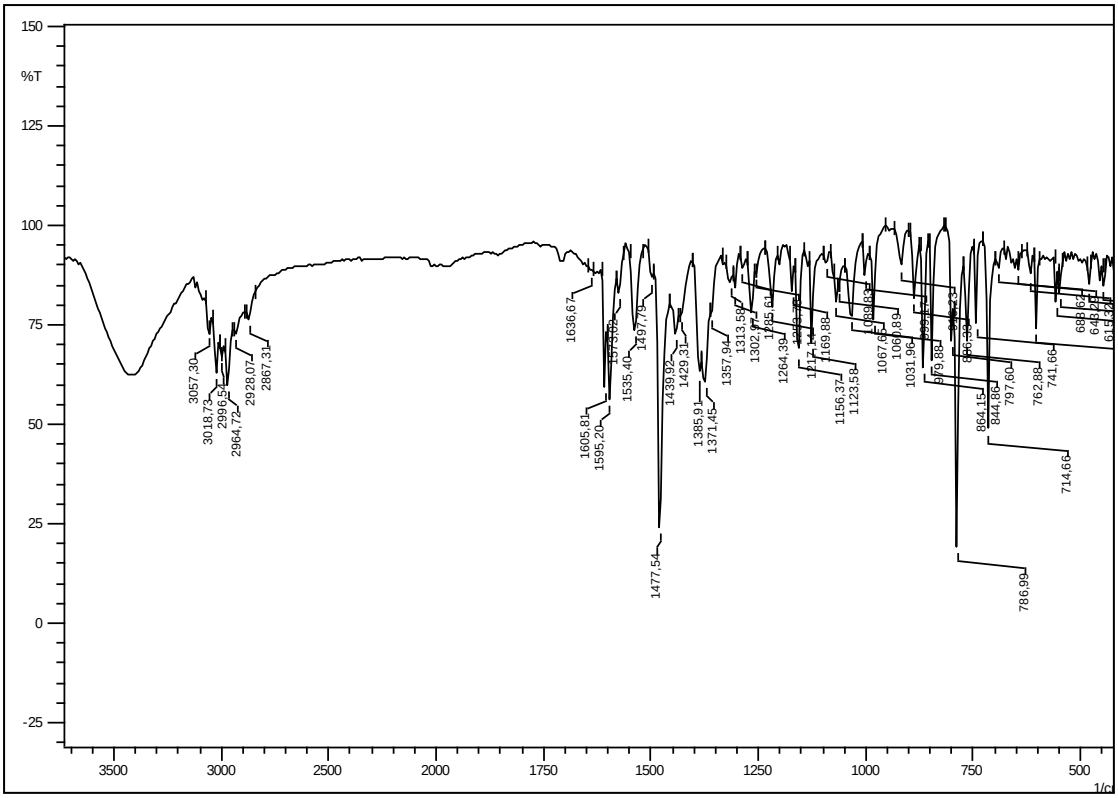
Σχήμα 31: Το φάσμα FT-IR του **(2)** σε KBr

Για το σύμπλοκο **(3)** (σχήμα 32) παρατηρούμε τις δονήσεις τάσης C-C των αρωματικών ατόμων άνθρακα των δακτυλίων της πυριδίνης, της κινολίνης και του p-cymene στην περιοχή των 1419 cm^{-1} με 1601 cm^{-1}, όπως και τις αντίστοιχες δονήσεις τάσης C-H στους 3013 cm^{-1} – 3056 cm^{-1}. Στην περιοχή από 664 cm^{-1} ως 896 cm^{-1} εμφανίζονται οι εκτός επιπέδου κάμψεις των δεσμών C-H των τριών αρωματικών δακτυλίων. Τέλος, οι δονήσεις τάσης των δεσμών C=N των αρωματικών δακτυλίων εμφανίζονται στην περιοχή 1174 cm^{-1} έως 1361 cm^{-1}. Η πιο χαρακτηριστική κορυφή η οποία εμφανίζεται στα 3399 cm^{-1} (broad) αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης της ομάδας -OH του υποκαταστάτη, ελαφρώς μετατοπισμένη σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Οι τάσεις δεσμού C-H των αλειφατικών υδρογόνων του p-cymene εμφανίζονται στην περιοχή 2873 cm^{-1} έως 2962 cm^{-1}.



Σχήμα 32: Το φασμα FT-IR του **(3)** σε KBr

Για το σύμπλοκο **(4)** (σχήμα 33) παρατηρούμε τις δονήσεις τάσης C-C των αρωματικών ατόμων άνθρακα των δακτυλίων της πυριδίνης, κινολίνης και του p-cymene στην περιοχή των 1429 cm^{-1} με 1605 cm^{-1}, όπως και τις αντίστοιχες δονήσεις τάσης C-H στα 3018 cm^{-1} με 3057 cm^{-1} . Στην περιοχή από 688 cm^{-1} ως 886 cm^{-1} εμφανίζονται οι εκτός επιπέδου κάμψεις των δεσμών άνθρακα- υδρογόνου των τριών αρωματικών δακτυλίων. Τέλος, οι δονήσεις τάσης των δεσμών C=N των αρωματικών δακτυλίων εμφανίζονται στην περιοχή 1217 - 1357 cm^{-1}. Οι τάσεις δεσμού C-H των αλειφατικών υδρογόνων του p-cymene εμφανίζονται στην περιοχή 2867 έως 2996 cm^{-1}. Παρατηρούμε πως η ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής C-Br του ελεύθερου υποκαταστάτη στα 1117 cm^{-1} έχει μειωθεί σημαντικά, γεγονός που οφείλεται στην αλλαγή της γεωμετρίας στον συμπλεγμένο υποκαταστάτη. Η κορυφή που αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης δεσμού C-Br έχει μετατοπιστεί στα 1125 cm^{-1}.

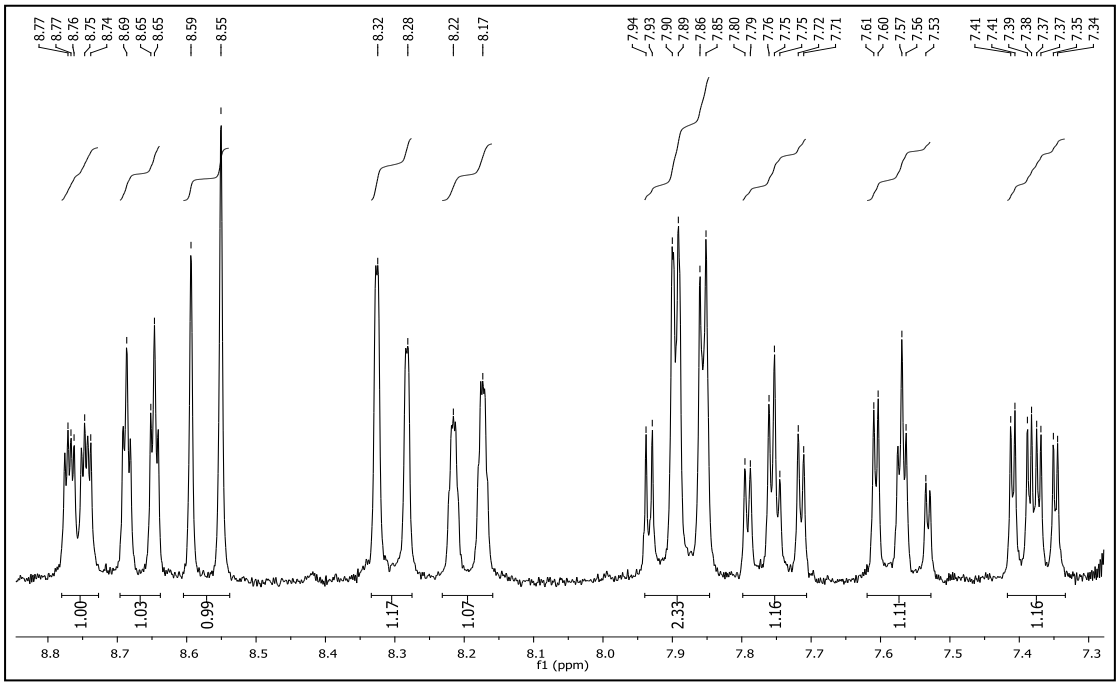


Σχήμα 33: Το φάσμα FT-IR του **(4)** σε KBr

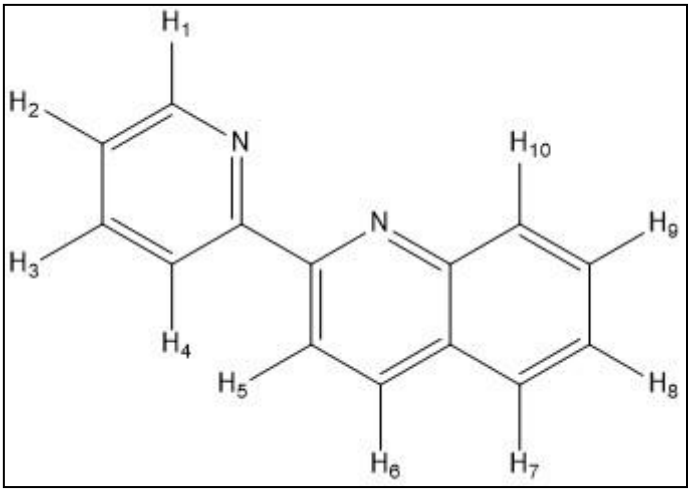
6.3 Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Στο σχήμα 34 παρουσιάζεται το φάσμα ^{1}H-NMR του υποκατάστατη **L^{1}** σε διαλύτη $CDCl_3$. Ακόμα, στο σχήμα 35 εικονίζεται η δομή του με αριθμημένα τα υδρογόνα. Αναμένουμε δέκα κορυφές που αντιστοιχούν στα δέκα υδρογόνα που έχει ο υποκαταστάτης. Η κορυφή στα 7.90 ppm για τα υδρογόνα H_9 και H_{10}, είναι στην πραγματικότητα μια διπλή και μια τριπλή, οι οποίες και αλληλεπικαλύπτονται. Οι δυο πιο αποπροασπισμένες κορυφές στα 8.76 ppm και 8.67 ppm αντιστοιχούν στα υδρογόνα H_1 και H_4. Το υδρογόνο H_5 βρίσκεται στα 8.57 ppm. Αυτά τα τρία υδρογόνα είναι τα πιο αποπροασπισμένα γιατί βρίσκονται κοντά στα άτομα αζώτου του μορίου. Οι διπλές κορυφές στα 8.19 ppm και 8.30 ppm αποδίδονται στα υδρογόνα H_6 και H_7. Οι τριπλές κορυφές που συναντάμε στα 7.38 ppm, 7.57 ppm και 7.75 ppm αντιστοιχούν στα περισσότερο προασπισμένα υδρογόνα H_8, H_3 και H_2. Όλες οι κορυφές βρίσκονται στην περιοχή του φάσματος που εμφανίζονται τα

αρωματικά υδρογόνα, ενώ η κορυφή στα 7.27 ppm αποδίδεται στο διαλύτη που έγινε η μέτρηση NMR.



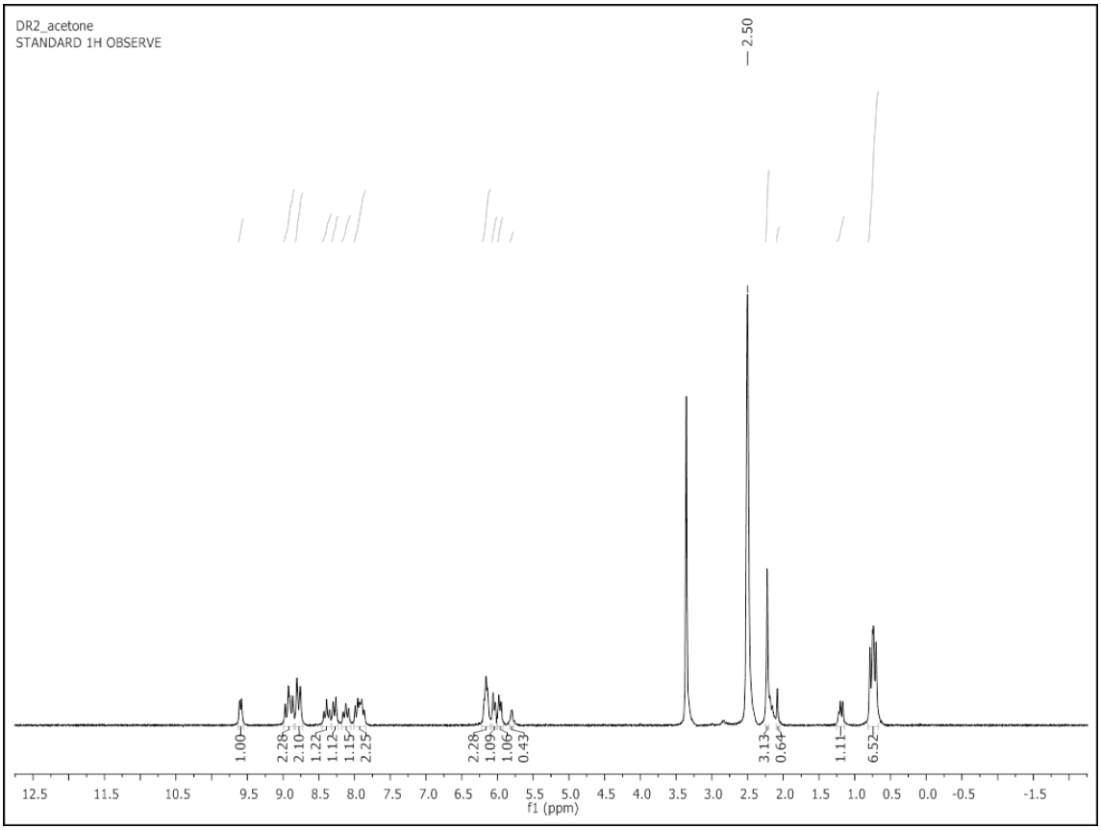
Σχήμα 34: Το ^{1}H-NMR φάσμα του **L^{1}** σε $CDCl_3$



Σχήμα 35: Η δομή του **L^{1}** με αριθμημένα υδρογόνα

Οι μετρήσεις φασμάτων ^{1}H-NMR των συμπλόκων **(2)**, **(3)** και **(4)** έγιναν σε δευτεριωμένο DMSO-d_6, λόγω καλύτερης διαλυτότητας σε αυτό το διαλυτικό μέσο. Οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 3,36 ppm και 2,50 ppm αντιστοιχούν στο DMSO και την υγρασία αυτού.

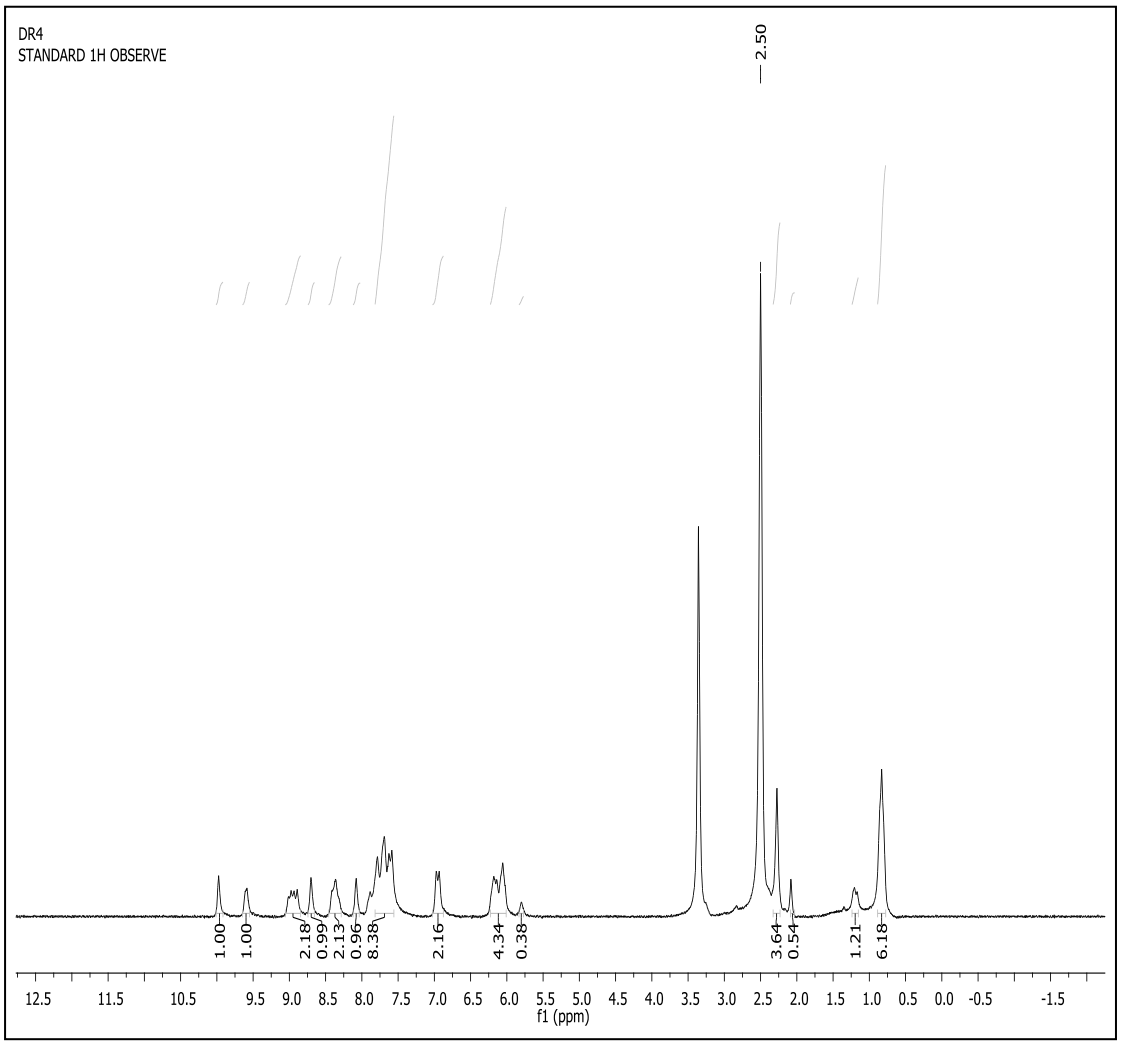
Οι χαρακτηριστικές κορυφές, που εμφανίζοντα στο σχήμα 36 για το σύμπλοκο (**2**) είναι ξεκάθαρες. Στην περιοχή 9,60 έως 7,93 ppm εμφανίζονται τα δέκα υδρογόνα του οργανικού υποκαταστάτη L^1 ως διπλές και τριπλές κορυφές . Στην περιοχή 6,22 ppm έως 5,92 ppm εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή διπλή διπλών, που αντιστοιχεί στα τέσσερα αρωματικά υδρογόνα στον p-υποκατεστημένο αρωματικό δακτύλιο. Στα 2,23 ppm εμφανίζεται η χαρακτηριστική απλή κορυφή των τριών υδρογόνων του μεθυλίου χωρίς γειτονικά πρωτόνια. Στα 1,19 ppm εμφανίζεται μια πολλαπλή κορυφή που αντιστοιχεί στο υδρογόνο της ισοπροπυλ-ομάδας με έξι γειτονικά πρωτόνια. Τέλος, στα 0,74 ppm εμφανίζεται μία κορυφή διπλή φιπλών που αντιστοιχεί στα έξι υδρογόνα των μεθυλίων της ισοπροπυλ-ομάδας. Οι τελευταίες δύο κορυφές αναμένονταν να ήταν επταπλή και διπλή αντίστοιχα, όμως λόγω του περιβάλλοντος του συμπλόκου και της ελεύθερης περιστροφής, που λαμβάνει χώρα, τα έξι υδρογόνα των μεθυλίων δεν είναι ισοδύναμα και για αυτό έχουμε την παρέκκλιση από τα θεωρητικά αναμενόμενα αποτελέσματα. Είναι, όμως, εμφανές πως οι συγκεκριμένες κορυφές αναφέρονται στα αντίστοιχα πρωτόνια, καθώς συμφωνούν απόλυτα οι πολλαπλότητες.



Σχήμα 36: Το φάσμα ^{1}H-NMR του **(2)** σε DMSO-d_6

Για το σύμπλοκο **(3)**, στο σχήμα 37, παρατηρούμε στα 9,98 ppm την απλή κορυφή που αντιστοιχεί στο υδρογόνο –OH του υποκαταστάτη L^2, η οποία επαληθεύει την επιτυχημένη σύνδεση του υποκαταστάτη στο μέταλλο. Στην συνέχεια, στη περιοχή 9,60 ppm έως 6,95 ppm εμφανίζονται τα δεκαεπτά υδρογόνα του υποκαταστάτη L^2. Ο ακριβής προσδιορισμός τους είναι δύσκολος, καθώς το περιβάλλον τους τα καθιστά σχεδόν αδύνατο να προσδιοριστούν επακριβώς. Όπως και στην περίπτωση του συμπλόκου (**2**), παρατηρούμε στην αρωματική περιοχή τα τέσσερα υδρογόνα του αρωματικού δακτυλίου του p-cymene, και πιο συγκεκριμένα μια πολλαπλή κορυφή από τα 6,22 ppm έως τα 6,01 ppm. Η κορυφή εμφανίζεται ως πολλαπλή. Και όχι ως διπλή διπλών ως αναμενόταν, λόγω επικάλυψης. Τέλος, στην αλειφατική περιοχή εμφανίζονται τα υδρογόνα της μεθυλ-ομάδας και της ισοπροπυλ-ομάδας. Πιο συγκεκριμένα τα τρία υδρογόνα της μεθυλ-ομάδας εμφανίζονται στα 2,27 ppm ως απλή κορυφή, ενώ τα υδρογόνα της ισοπροπυλ-ομάδας στα 1,20 ppm και 0,83 ppm. Η πρώτη κορυφή αποδίδεται στο υδρογόνο με τα έξι

γειτονικά πρωτόνια, ενώ η δεύτερη, πολλαπλή κορυφή αντιστοιχεί στα έξι υδρογόνα των ακραίων μεθυλίων της ισοπροπυλ-ομάδας.

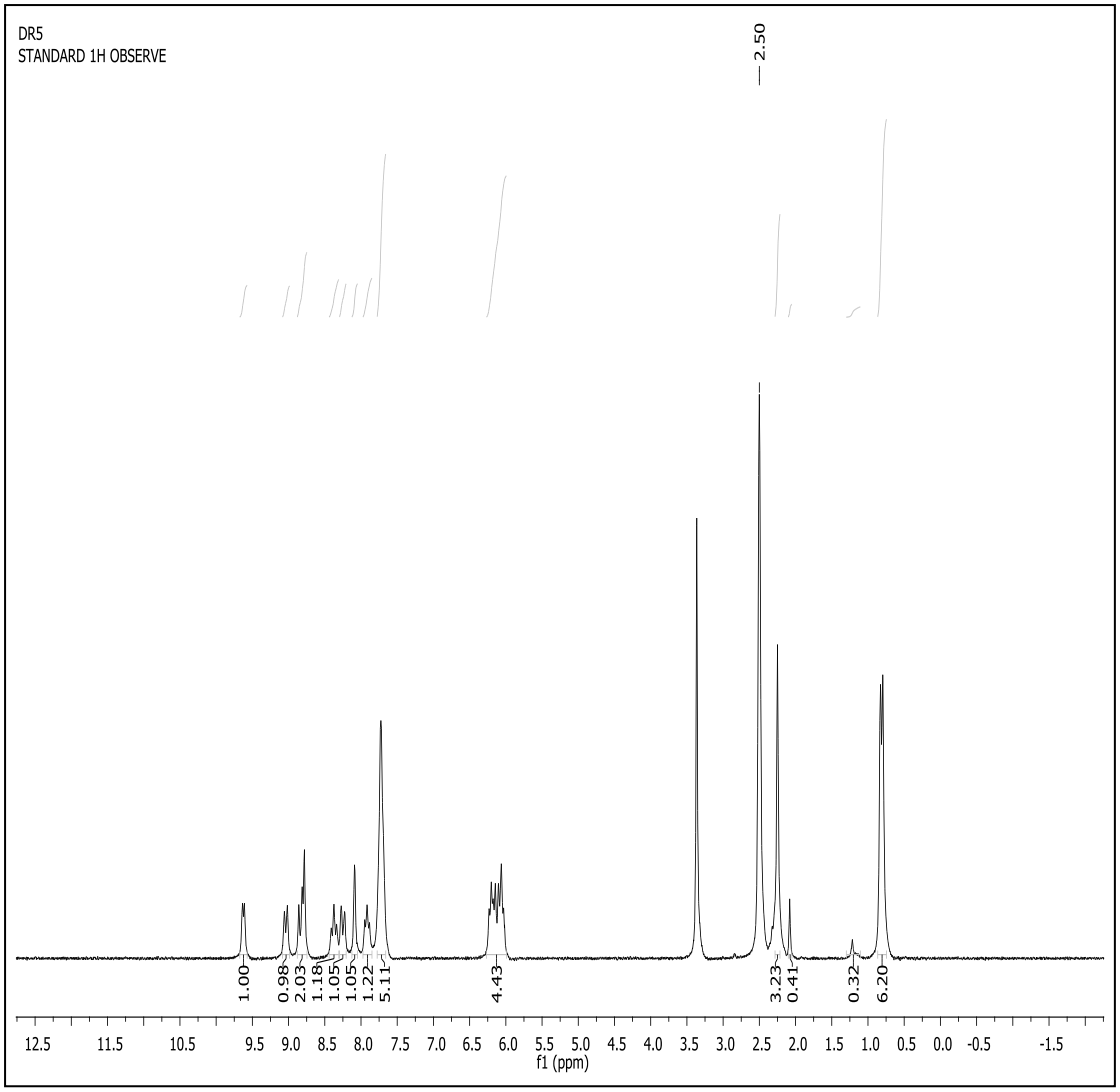


Σχήμα 37: Το φάσμα ^{1}H-NMR του **(3)** σε DMSO-d_6

Για το σύμπλοκο (**4**), στο σχήμα 38, ακολουθώντας τον ίδιο τρόπο σκέψης, εμφανίζονται στην περιοχή 9,63 ppm έως 7,73 ppm τα έντεκα αρωματικά υδρογόνα του υποκαταστάτη L^3. Όπως και στην περίπτωση του συμπλόκου (**3**), είναι αδύνατο να γίνει ακριβής απόδοση των πρωτονίων του L^3 , λόγω του σχεδόν κοινού ηλεκτρονιακού περιβάλλοντος τους. Στα 6,13 ppm εμφανίζεται μία πολλαπλή κορυφή, που αντιστοιχεί στα τέσσερα υδρογόνα του δακτυλίου του p-cymene. Εκ νέου, παρατηρείται επικάλυψη της διπλής διπλών, η οποία είναι χαρακτηριστική των πάρα υποκατεστημένων

δακτυλίων. Στην αλειφατική περιοχή εμφανίζονται τα τρία υδρογόνα της μεθυλ-ομάδας του p-cymene και τα επτά υδρογόνα της ισοπροπυλ-ομάδας, ακολουθώντας το ίδιο μοτίβο με τα σύμπλοκα (**2**) και (**3**). Η απλή κορυφή στα 2,25 ppm αντιστοιχεί στα τρία υδρογόνα της μεθυλ-ομάδας του p-cymene, ενώ στα 1,22 ppm εμφανίζεται πολλαπλή κορυφή που αποδίδεται στην σχάση του υδρογόνου της ισοπροπυλ-ομάδας από τα έξι γειτονικά. Τέλος, στα 0,80 ppm εμφανίζεται η διπλή κορυφή των έξι υδρογόνων των μεθυλίων της ισοπροπυλ-ομάδας.

Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός πως και στα τρία φάσματα των συμπλόκων στα 9,60 ppm εμφανίζεται μία διπλή κορυφή που αντιστοιχεί στο H_4 του σχήματος 35. Γενικότερα, φαίνεται και στα τρία φάσματα των συμπλόκων πως οι χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται στα υδρογόνα του p-cymene εμφανίζονται στις ίδιες περιοχές, γεγονός που υποδεικνύει πως δεν επηρεάζονται από της «αλλαγές» του εναπομείναντος υποκαταστάτη (L^1, L^2, L^3 αντίστοιχα). Τα υδρογόνα των τμημάτων της πυριδίνης και της κινολίνης εμφανίζονται, επίσης, σε όμοιες περιοχές και στα τρία φάσματα.

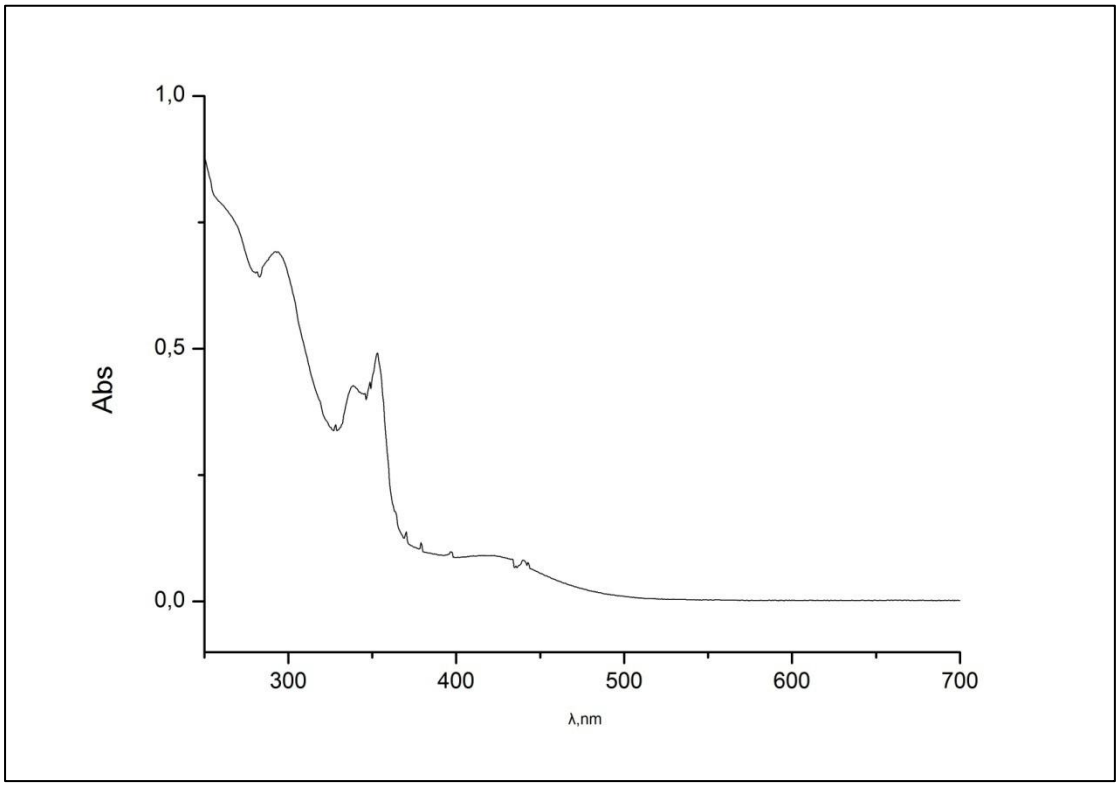


Σχήμα 38: Το φάσμα ^{1}H-NMR του **(4)** DMSO-d_6

6.4 Ερμηνεία φασμάτων απορρόφησης ορατού-υπεριώδους (UV-Vis)

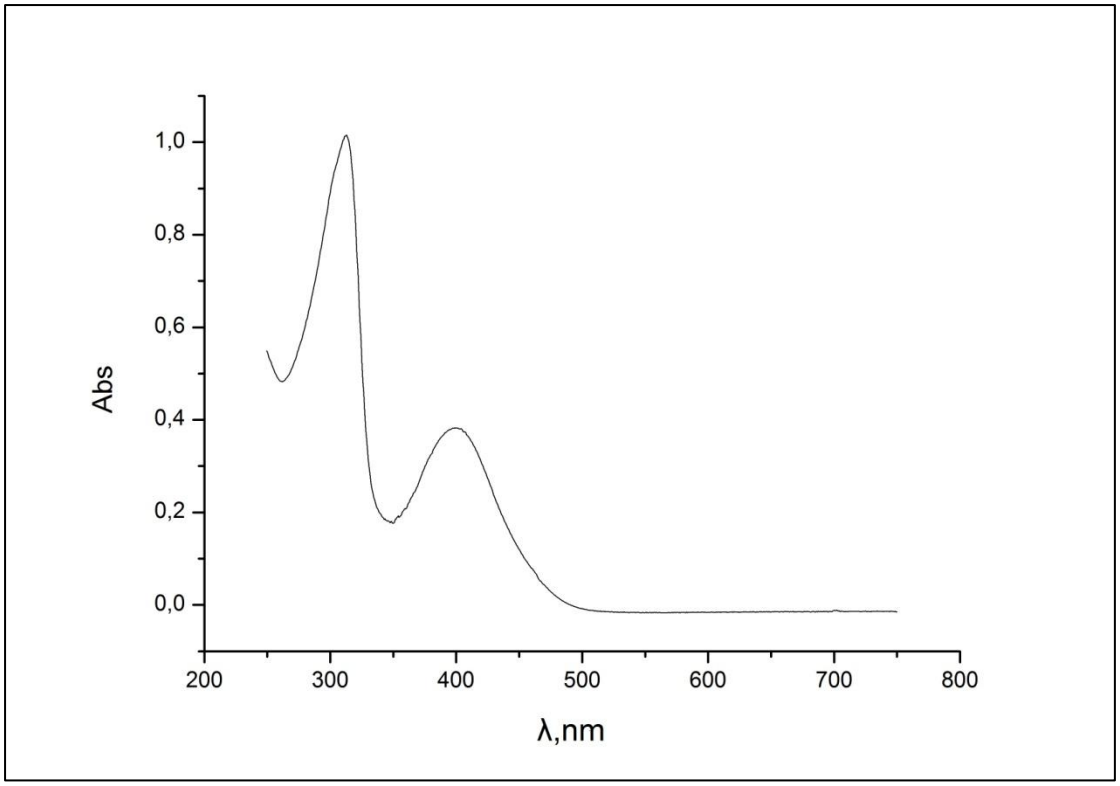
Για το σύμπλοκο **(2)** καταγράφηκε το φάσμα ορατού - υπεριώδους σε διαλύτη χλωροφόρμιο και σε συγκέντρωση 10^{-5} Μ. Εμφανίζονται τέσσερις ταινίες απορρόφησης (σχήμα 39). Η πρώτη εμφανίζεται στα 292,8 nm, η επόμενη στα 339,4 nm και η τρίτη στα 353,5 nm και οφείλονται σε π→ π* μεταπτώσεις των αρωματικών δακτυλίων. Η ευρεία κορυφή απορρόφησης στα 418,5 nm οφείλεται στις μεταπτώσεις μεταφοράς φορτιού ανάμεσα στο μέταλλο και τον υποκαταστάτη (MLCT) [64,69]. Σε αυτό οφείλεται, άλλωστε

και το χρώμα του συμπλόκου, καθώς είναι πολύ κοντά σε βιβλιογραφικά δεδομένα που υπάρχουν από σύμπλοκα με παρόμοιους υποκαταστάτες.



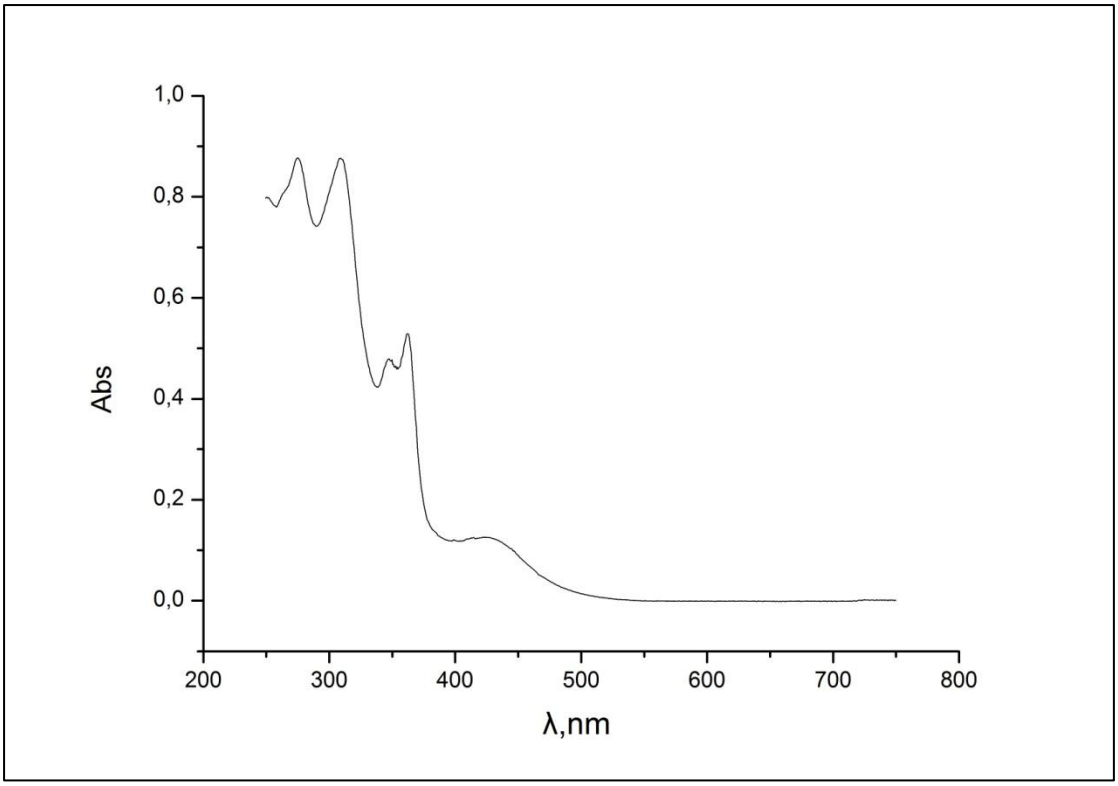
Σχήμα 39: Το φάσμα UV-Vis του **(2)** σε $CHCl_3$ σε $C=10^{-5}$ M

Για το σύμπλοκο **(3)**, το φάσμα απορρόφησης καταγράφηκε το σε διαλύτη μεθανόλη και σε συγκέντρωση 10^{-5} M. Εμφανίζονται δυο ταινίες απορρόφησης (σχήμα 40). Η πρώτη, οξεία κορυφή στα 311 nm οφείλεται σε π→ π* μεταπτώσεις των αρωματικών δακτυλίων. Η ευρεία κορυφή απορρόφησης στα 400 nm οφείλεται σε μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου ανάμεσα στο μέταλλο και τον υποκαταστάτη (MLCT).



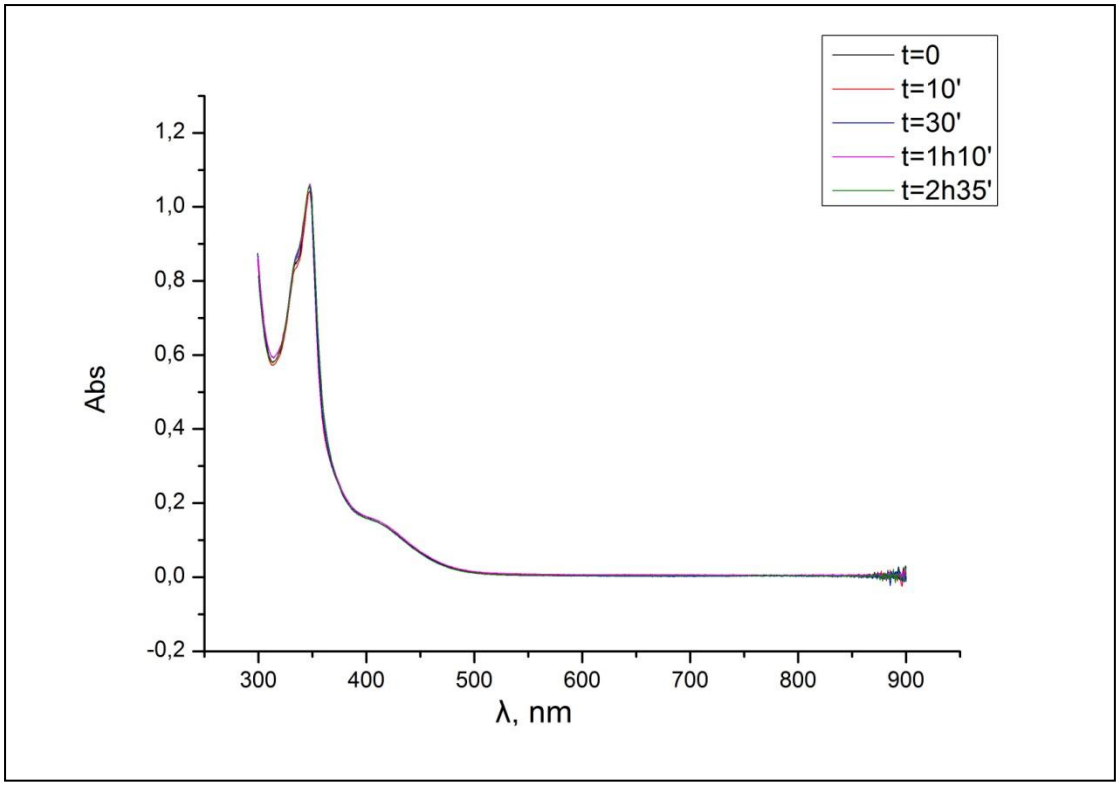
Σχήμα 40: Το φάσμα UV-Vis του **(3)** σε MeOH σε C=10^{-5} M

Αντίστοιχα, στο σχήμα 41 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους του συμπλόκου **(4)** σε διαλύτη χλωροφόρμιο και συγκέντρωση 10^{-5} M. Σε αυτό παρατηρούνται πέντε ταινίες, οι οποίες εμφανίζονται στα 275 nm , 309 nm, 347 nm, 362 nm και 425 nm, αντίστοιχα. Οι πρώτες τέσσερις αντιστοιχούν σε μεταπτωσεις π→ π*, ενώ η τελευταία στις μεταπτώσεις μεταφοράς φορτιού (MLCT).



Σχήμα 41: Το φάσμα UV-Vis του **(4)** σε $CHCl_3$ σε $C=10^{-5}$ M

Τέλος, στο σχήμα 42 παρουσιάζεται η χρονική παρακολούθηση της σταθερότητας του (**2**) σε νερό, για να εξετασθεί η σταθερότητά του. Όπως φαίνεται, τα αποτελέσματα ήταν εξαιρετικά, καθώς το σύμπλοκο (**2**) αποδείχθηκε σταθερό στο νερό. Το γεγονός αυτό αποτελεί πολύ σημαντικό, καθώς μπορεί να αξιοποιηθεί σε περεταίρω έρευνες κατάλυσης στο νερό ή ακόμα και διφασικής κατάλυσης.

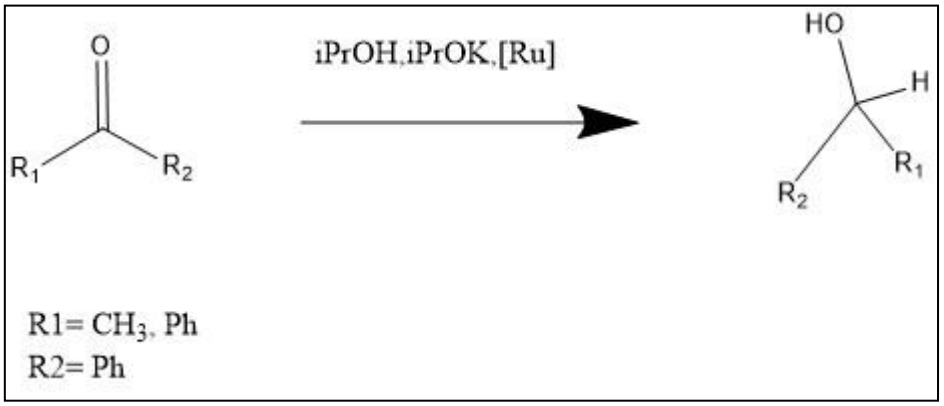


Σχήμα 42: Διάγραμμα UV-Vis σταθερότητας του συμπλόκου (**2**) σε H_2O

Κεφάλαιο 7

7.1 Αξιολόγηση καταλυτικών πειραμάτων

Οι σύμπλοκες ενώσεις (**2**), (**3**) και (**4**) συντέθηκαν με σκοπό να δοκιμαστούν ως δραστικοί καταλύτες σε αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά για την αναγωγή αρωματικών κετονών.



Σχήμα 43: Η γενική αντίδραση καταλυτικού πειράματος

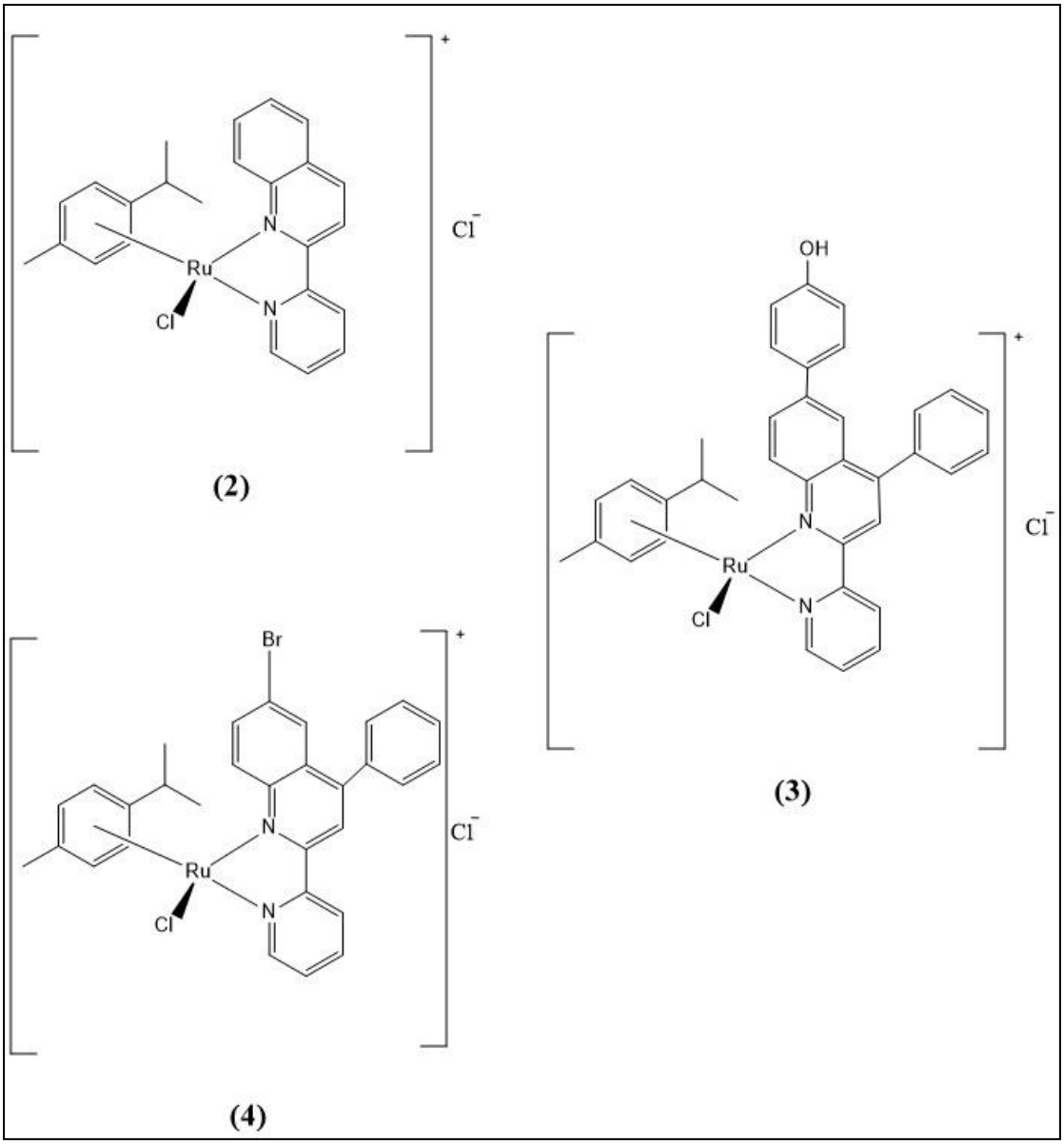
Οι καταλυτικές δοκιμές που έλαβαν χώρα σχετίζονται με τη διαφορετική αναλογία υποστρώματος : καταλύτη : βάσης (SCB - Substrate : Catalyst : Base). Στην πρώτη περίπτωση, το υπόστρωμα ήταν η βενζοφαινόνη με αναλογία 100 : 1 : 10 (SCB) σε θερμοκρασία 83 ^{o}C, ενώ «πηγή υδρογόνου» ήταν η 2-προπανόλη. Η προσθήκη της βάσης γίνεται για ενεργοποίηση του καταλύτη. Η γενική αντίδραση των καταλυτικών πειραμάτων φαίνεται στο σχήμα 43. Στα πειράματα, με την προσθήκη της βάσης υπήρξε αλλαγή του εκάστοτε χρώματος (βλ. πειραματικό) σε αποχρώσεις του πράσινου. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του καταλύτη (**2**) με την προσθήκη της βάσης, το διάλυμα απέκτησε ένα έντονο κόκκινο χρώμα στιγμιαία και στην συνέχεια, πράσινο χρώμα. Στην περίπτωση του συμπλόκου (**3**), το χρώμα του διαλύματος ήταν λαδί-πράσινο, ενώ για το σύμπλοκο (**4**), το τελικό χρώμα ήταν πράσινο με μία ελαφριά απόχρωση μπλε στην αρχή και χαρακτηριστικό πράσινο στο τέλος. Αυτές οι αλλαγές χρώματος είναι ενδεικτικές της δημιουργίας ενός ενεργού ενδιάμεσου του καταλύτη και έρχονται σε

συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα ανάλογων καταλυτικών συστημάτων. [71]

Η δεύτερη σειρά καταλυτικών διεργασιών έγινε με αναλογία SCB 400 : 1 : 40, για τον έλεγχο της δυνατότητας των εξεταζόμενων καταλυτών να μετατρέπουν μεγαλύτερη ποσότητα υποστρώματος, με ίδια αναλογία υποστρώματος : βάσης (10 : 1). Αυτός ο έλεγχος βελτιστοποίησης είναι ιδιαιτέρα κρίσιμος, καθώς το ζητούμενο σε διεργασίες αυτού του τύπου είναι μείζονος σημασίας η μεγιστοποίηση της αναλογίας του υποστρώματος σε σχέση με τον καταλύτη.

Το ποσοστό μετατροπής πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία ^{1}H-NMR, όπου έλαβε χώρα σύγκριση του τελικού προϊόντος με αυτά των καθαρών ενώσεων (βλέπε παράρτημα). Στο φάσμα (Παράρτημα-Σχήμα 1), οι κορυφές που ανήκουν στην βενζοφαινόνη είναι οι πολλαπλές στα 7.47 ppm, 7.55 ppm και 7.69 ppm, ενώ οι κορυφές της βενζυδρόλης εμφανίζονται στην περιοχή 7.15-7.22 ppm (Παράρτημα-Σχήμα 2).

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να δοθεί ο ορισμός των εννοιών TON (Turnover Number) και TOF (Turnover Frequency), που εμφανίζονται στους ακόλουθους πίνακες. TON αποτελεί τον αριθμό των moles του υποστρώματος που μπορεί να μετατρέψει ένα mol καταλύτη προτού απενεργοποιηθεί. TOF είναι ο αριθμός TON ως προς τον χρόνο.



Σχήμα 44: Οι καταλύτες **(2)**,**(3)** και **(4)** συγκεντρωτικά

Στον πίνακα 1 μπορούμε να δούμε συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων για τα σύμπλοκα τα οποία εξετάστηκαν. Ο πίνακας 1 αναφέρεται στην πρώτη περίπτωση με SCB 100 : 1 :10 και υπόστρωμα την βένζοφαινόνη, ελέγχοντας χρονικά την μετατροπή του υποστρώματος σε τρεις διαφορετικούς χρόνους, δηλαδή στην μία, στις τρεις και τις 24 ώρες.

Πίνακας 1: Οι καταλυτικές διεργασίες των συμπλόκων σε υπόστρωμα βενζοφαινόνης SCB 100 : 1 : 10

Καταλύτης	Χρόνος, h	Μετατροπή %	TON	TOF, h^{-1}
(**2**)	1	94,6	95	95
	3	95,7	96	32
	24	98,5	99	4,1
(**3**)	1	45,1	45	45
	3	70,0	70	23
	24	94,1	94	4
(**4**)	1	73,4	73	73
	3	75,9	76	25
	24	92,1	92	4

Με τον ίδιο τρόπο παρατίθενται τα αποτελέσματα της δεύτερης σειράς καταλυτικών δοκιμών με αναλογία SCB 400 : 1 : 40, με υπόστρωμα την βενζοφαινόνη, για δύο διαφορετικούς χρόνους, σε αντίθεση με την προηγούμενη περίπτωση (πίνακας 2).

Πίνακας 2: Οι καταλυτικές διεργασίες των συμπλόκων σε υπόστρωμα βενζοφαινόνης SCB 400 : 1 : 40

Καταλύτης	Χρόνος, h	Μετατροπή %	TON	TOF, h^{-1}
(**2**)	1	99	396	396
	3	99	396	132
(**3**)	1	42	168	168
	3	73	292	97
(**4**)	1	81	324	324
	3	94,2	376	125

Αναφορά πρέπει να γίνει και στις δοκιμές που έλαβαν χώρα με υπόστρωμα την ακετοφαινόνη. Η αναλογία η οποία χρησιμοποιήθηκε συμφωνούσε απόλυτα με τις πειραματικές δοκιμές οι οποίες είχαν ως υπόστρωμα την βενζοφαινόνη. Πρώτα, έγινε δοκιμή με SCB 100 : 1 : 10 , και στην συνέχεια δοκιμή με 400 : 1 : 40, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα, όμως, δεν ήταν τόσο ικανοποιητικά όσο αυτά της βενζοφαινόνης, όπως φαίνεται

παρακάτω (πίνακας 3). Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών δράσης του καταλύτη (**2**) σε υπόστρωμα ακετοφαινόνης, σε αναλογία SCB 100 : 1 :10 και 400 : 1 :40 για τρεις χρονικές στιγμές.

Πίνακας 3: Οι καταλυτικές διεργασίες του συμπλόκου (2) σε υπόστρωμα ακετοφαινόνης

SCB	Χρόνος, h	Μετατροπή %	TON	TOF, h^{-1}
100 : 1 : 10	1	55,2	55	55
	3	59,7	60	20
	24	65	65	3
400 : 1 : 40	1	55	220	220
	3	57	228	76
	24	60	240	10

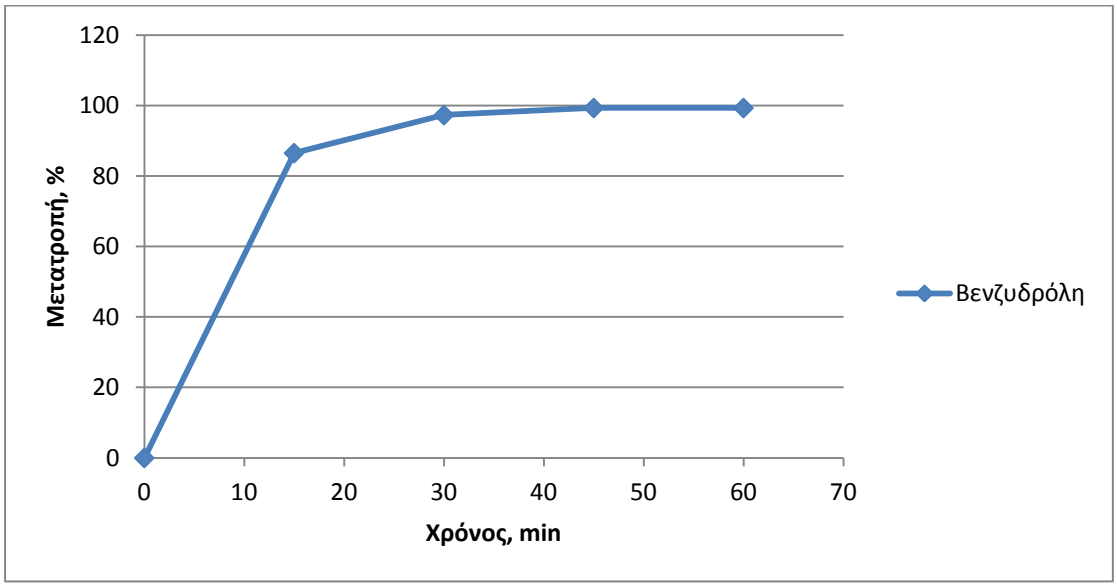
Η σειρά δοκιμών, όσον αφορά την ακετοφαινόνη πραγματοποιήθηκε ενδεικτικά με το σύμπλοκο **(2)**. Παρατηρήθηκε πως πρακτικά η μετατροπή ήταν ανεξάρτητη της αναλογίας SCB. Σε κάθε περίπτωση, αυτή «αγγίζει» το 60% στο χρονικό διάστημα 1 – 3 ώρες. Η μετατροπή δεν βελτιώνεται με την αύξηση του χρόνου της αντίδρασης (24 h, 60 – 65%).

Με βάση τα παραπάνω, ασχοληθήκαμε με την βενζοφαινόνη ως υπόστρωμα των εν λόγω αντιδράσεων μετατροπής. Οι αναλογίες SCB διατηρήθηκαν όπως και στην περίπτωση της ακετοφαινόνης, με τα αποτελέσματα να έχουν αλλάξει δραματικά (βλ. Πίνακα 1 και Πίνακα 2).

Πιο συγκεκριμένα, ας αναφερθούμε, αρχικά, στο σύμπλοκο **(2)**. Στην περίπτωση SCB 100 : 1 : 10, παρατηρούμε πως η μετατροπή έχει έρθει σε

πέρας από την πρώτη, κιόλας, ώρα, χωρίς να έχουμε αλλαγή με την πάροδο του χρόνου. Όταν ακολουθήθηκε η δεύτερη καταλυτική πορεία, με SCB 400 : 1 : 40, παρουσιάστηκε μικρή αύξηση της μετατροπής εντός της πρώτης ώρας (από 95 σε 99%). Μετά τις τρεις ώρες της αντίδρασης, το ποσοστό μετατροπής δεν μεταβλήθηκε, καθώς η μετατροπή είχε γίνει ποσοτικά εντός της πρώτης ώρας. Συμπέρασμα ήταν πως ο καταλύτης μπορεί να μετατρέπει μεγαλύτερη ποσότητα υποστρώματος σε μικρό χρονικό διάστημα. Για τον λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε χρονική παρακολούθηση μετατροπής της βενζοφαινόνης σε βενζυδρόλη εντός της πρώτης ώρας, με SCB 400 :

1 : 40 .



Σχήμα 45: Η καμπύλη χρονικής παρακολούθησης της παραγωγής βενζυδρόλης από το (**2**) με GC-MS

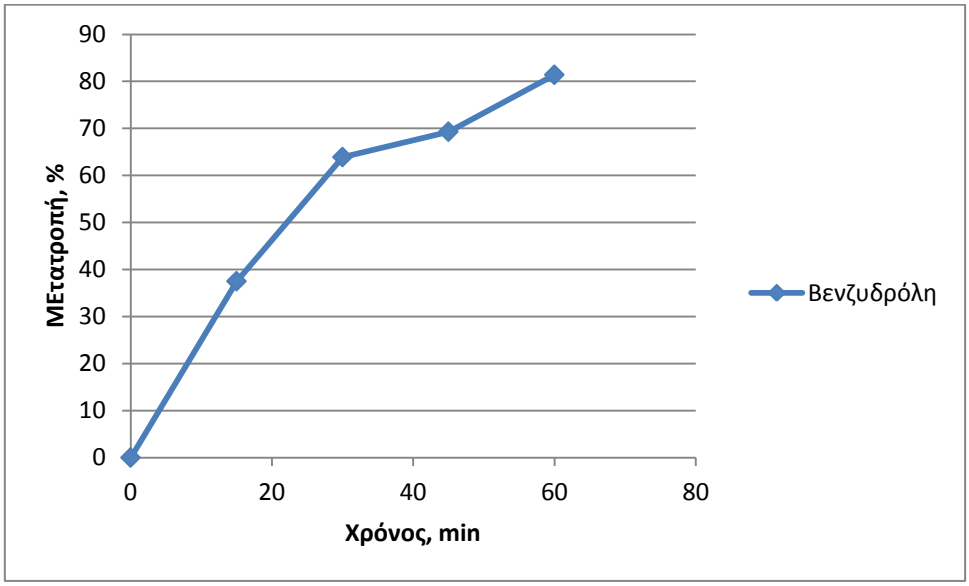
Στο σχήμα 44 φαίνεται ξεκάθαρα πως η μετατροπή πραγματοποιείται νωρίτερα από την μία ώρα. Πιο συγκεκριμένα, στα δεκαπέντε λεπτά η μετατροπή είναι της τάξης του 87%, ενώ στα τριάντα λεπτά φτάνει το 97,3%. Η μετατροπή ολοκληρώνεται στα σαράντα πέντε λεπτά, όπου και «αγγίζει» το 99%, παραμένοντας σταθερή και στα εξήντα λεπτά.

Οι καταλύτες **(3)** και **(4)** , σε χρονικό διάστημα εικοσιτεσσάρων ωρών έδωσαν εξαιρετικά αποτελέσματα στα τελικά ποσοστά μετατροπής. Παρόλα

αυτά, είναι εμφανές από τους πίνακες 1 και 2, πως ο καταλύτης **(3)** χρειάζεται περισσότερο χρόνο για να φτάσει στο μέγιστο της μετατροπής τους σε σχέση με τον καταλύτη **(2)**. Συγκριτικά με την αλλαγή της αναλογίας, ο καταλύτης **(3)** δεν παρουσίασε μεταβολή όσον αφορά τα ποσοστά μετατροπής, ενώ ο καταλύτης **(4)** παρουσίασε αύξηση μετατροπής από το SCB 100 : 1 : 10 στο 400 : 1 : 40 (από 70 στο 94,2 %), γεγονός πολύ ενθαρρυντικό.

Λόγω των καλών αποτελεσμάτων του καταλύτη **(4)**, πραγματοποιήθηκε χρονική παρακολούθηση του ποσοστού μετατροπής εντός της πρώτης ώρας, όπως και στην περίπτωση του καταλύτη **(2)**, με αναλογία SCB 400 :

1 : 40.



Σχήμα 46: Η καμπύλη χρονικής παρακολούθησης της παραγωγής βενζυδρόλης από το (**4**) με GC-MS

Σε αντίθεση με την περίπτωση του συμπλόκου **(2)**, παρατηρείται η ανάγκη μεγαλύτερου χρονικού διαστήματος για να ολοκληρωθεί η μετατροπή. Πιο συγκεκριμένα, στα δεκαπέντε λεπτά παρουσιάζεται μετατροπή μόλις 38%. Στα τριάντα, σαράντα πέντε και εξήντα λεπτά τα ποσοστά μετατροπής είναι 64%, 67% και 81%, αντίστοιχα. Είναι εμφανές πως ο καταλύτης **(4)** χρειάζεται περισσότερο χρόνο για να δράσει.

Συμπεράσματα

Οι σύμπλοκες ενώσεις του ρουθηνίου (II) αποτελούν την πιο σημαντική ομάδα καταλυτών για αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά σε αρωματικές κετόνες προς τις αντίστοιχες αλκοόλες. Οι παραπάνω αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα παρουσία βάσης για την ενεργοποίηση των καταλυτών και ως δότης υδρογόνου χρησιμοποιείται η 2-προπανόλη.

Με βάση τα παραπάνω, συντέθηκαν τρία σύμπλοκα της μορφής [RuCl(p-cymene)(L)]Cl , όπου L = L^1, L^2 , L^3 (σύμπλοκο **(2)**, **(3)** και **(4)**, αντίστοιχα).Τα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν πλήρως με φασματοσκοπκές τεχνικές.

Τα σύμπλοκα εξετάστηκαν, στην συνέχεια, ως προς την καταλυτική τους δράση σε αντιδράσεις υδρογόνωσης με μεταφορά. Ως βάση χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH/i-PrOH και ως δότης υδρογόνου η ισοπροπανόλη. Τα υποστρώματα τα οποία μελετήθηκαν ήταν η ακετοφαινόνη και η βενζοφαινόνη, όπου εξετάστηκε και αξιολογήθηκε το ποσοστό μετατροπής τους σε 1-φαινυλ-αιθανόλη και βενζυδρόλη, αντίστοιχα. Εξετάστηκε, επίσης, η «συμπεριφορά» των καταλυτών σε διαφορετικές αναλογίες υποστρώματος : καταλύτη : βάσης (SCB).

Στην περίπτωση της ακετοφαινόνης, και τα τρία σύμπλοκα εμφάνισαν χαμηλά ποσοστά μετατροπής, τα οποία κυμαίνονταν κοντά στο 60% και στις δύο αναλογίες SCB που δοκιμάστηκαν. Για τον λόγο αυτό, επήλθε η αλλαγή υποστρώματος και η μετάβαση στην βενζοφαινόνη. Τα αποτελέσματα σε αυτές τις καταλυτικές δοκιμές ήταν εμφανώς καλύτερα. Οι καταλύτες (**2**)-(**4**) εμφάνισαν εξαιρετικές μετατροπές στις εικοσιτέσσερις ώρες, με ποσοστά που «άγγιξαν» τις ποσοτικές μετατροπές. Πραγματοποιήθηκε χρονική παρακολούθηση των καταλυτών (**2**) και (**4**) με τη βοήθεια χρωματογραφίας σε συνδυασμό με φασματομετρία μαζών (GC-MS) καθώς και φασματοσκοπία ^{1}H-NMR σε αναλογία RCB 400 : 1 : 40. Εξακριβώθηκε πως ο καταλύτης (**2**) φτάνει στο μέγιστο ποσοστό μετατροπής εντός των πρώτων τριάντα λεπτών, ενώ ο καταλύτης (**4**) εμφανίζει υψηλό ποσοστό μετατροπής στην πρώτη μία

ώρα, συνεχίζοντας, όμως, την αντίδραση έως τις τρεις ώρες, όπου έχει φτάσει σε, σχεδόν, ποσοτική μετατροπή (99%).

Συγκρίνοντας τον L^1 με τα παράγωγά του L^2 και L^3, διαπιστώθηκε πως ο καταλύτης **(4)** με τον υποκαταστάτη L^3 δίνει καλύτερα καταλυτικά αποτελέσματα σε μικρότερο χρόνο σε σχέση με τον καταλύτη **(3)** με τον αντίστοιχο υποκαταστάτη L^2 . Σε κάθε περίπτωση ο καταλύτης **(2)** εμφάνισε την καλύτερη καταλυτική δράση. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στις πλευρικές ομάδες των υποκαταστατών L^2 και L^3 είτε στο μέγεθος αυτών, καθώς δημιουργούνται περεταίρω στερεοχημικές παρεμποδίσεις σε σχέση με τον υποκατστάτη L^1, καθιστώντας την προσέγγιση του υποστρώματος πιο δύσκολη.

Ο καταλύτης (**3**) εμφάνισε τα χαμηλότερα ποσοστά μετατροπής στην μία και τρεις ώρες σε σχέση με τα σύμπλοκα (**2**) και (**4**), χωρίς να είναι αποθαρρυντικά.

Το γεγονός της εξαιρετικής διαλυτότητάς του καταλύτη **(2)** στο νερό και η σταθερότητα που εμφανίζει σε αυτό, το καθιστούν ιδανικό «υποψήφιο» προς μελέτη σε διφασική κατάλυση ή κατάλυση στο νερό. Ο κλάδος αυτός της κατάλυσης έχει παρουσιάσει τα τελευταία χρόνια ραγδαία άνοδο, καθώς ακολουθεί τις αρχές της «Πράσινης Χημείας» και παρέχει σπουδαία πλεονεκτήματα σε σχέση με την κλασσική ομογενή κατάλυση (π.χ. εύκολη ανάκτηση του καταλύτη και δυνατότητα περαιτέρω χρήσης του).

Πίνακας ορολογίας

Πίνακας 4: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός όρος
NHC	Ν-ετεροκυκλικά καρβένια
TON	Αριθμός επανάληψης καταλυτικού κύκλου
TOF	Συχνότητα επανάληψης καταλυτικού κύκλου
NMR	Μαγνητικός πυρηνικός συντονισμός
COSY	Φασματοσκοπία συσχέτισης
FT-IR	Μετασχηματισμός Fourrier- υπέρυθρο
UV-Vis	Υπεριώδες - ορατό
MLCT	Διέργεση μεταφοράς φορτιού από το μέταλλο στον υποκαταστάτη
GC-MS	Αέρια χρωματογραφία- φασματομετρία μάζας
ESI-MS	Φασματομετρία μάζας ιονικού ηλεκτροψεκασμου

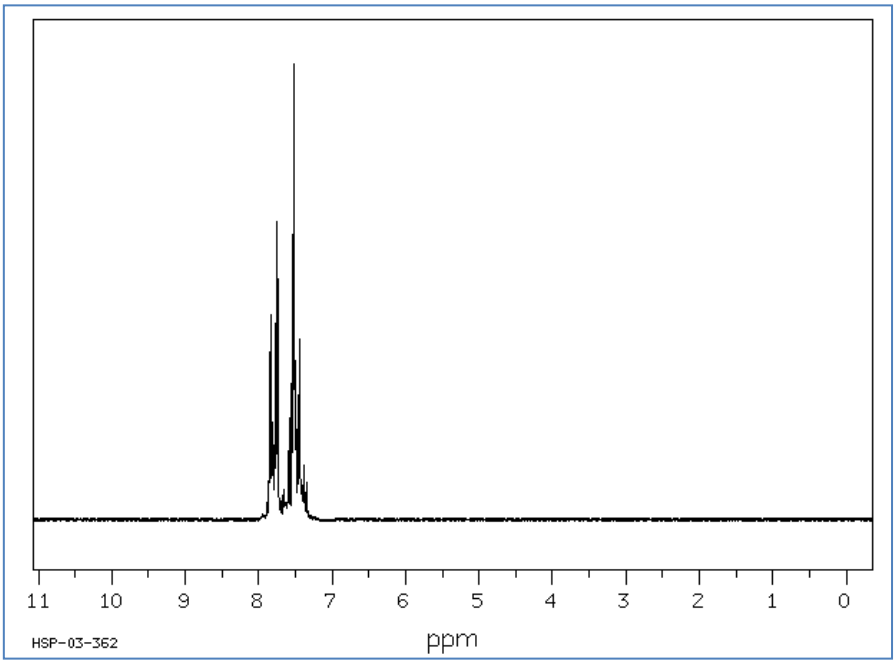
Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια

Πίνακας 5: Ακρωνύμια και η ανάπτυξή τους

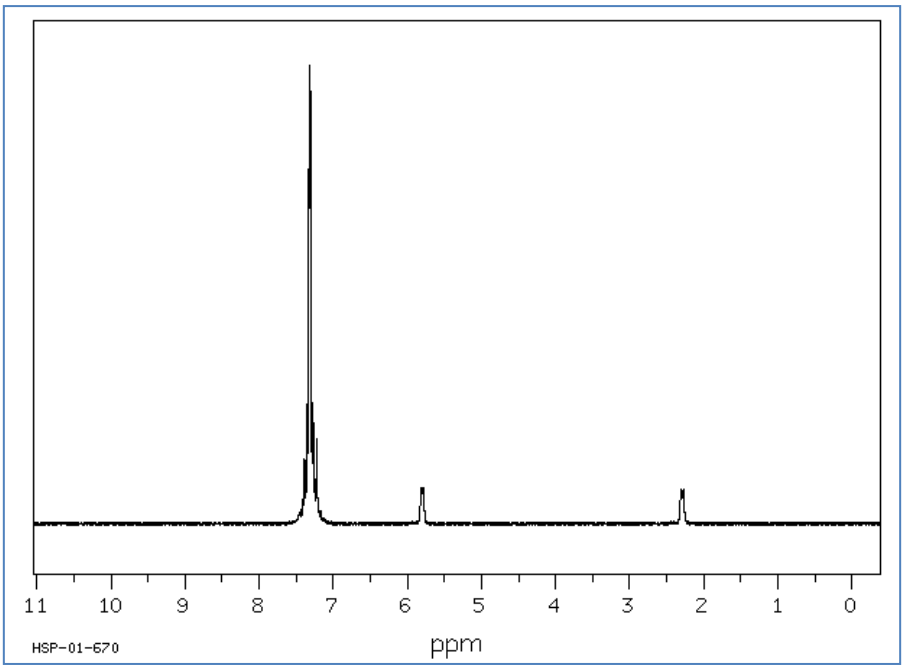
NHC	N-Heterocyclic Carbenes
TON	Turnover Number
TOF	Turnover Frequency
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
COSY	Correlation Spectroscopy
FT-IR	Fourrier Transformation-Infra Red
UV-Vis	Ultra Violet-visible
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry
ESI-MS	Electrospray Ionisation Mass Spectrometry

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Τα ^{1}H-NMR φάσματα των καθαρών αρωματικών κετονών και αλκοολών που χρησιμοποιηθήκαν για να βρεθεί το ποσοστό μετατροπής των καταλυτικών διεργασιών.



Παράρτημα-Σχήμα 1: Το ^{1}H-NMR της καθαρής βενζοφαινόνης σε $CDCl_3$



Παράρτημα-Σχήμα 2: Το ^{1}H-NMR της καθαρής βενζυδρόλης σε $CDCl_3$

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. *Iron, Ruthenium and Osmium*, in *Chemistry of the Elements (Second Edition)*. 1997, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 1070-1112.

2. N.N Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, (2nd Edition) *Butterworth-Heinemann: Oxford,* **1997**,1070-1098

3. Γ.Πνευματικάκης, *Μαθήματα χημείας στοιχείων μεταπτώσεως*. 2002.

4. Johnstone, R.A.W., A.H. Wilby, and I.D. Entwistle, *Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds.* Chem. Rev., 1985. **85**(2): p. 129-170.

5. Noyori, R. and T. Ohkuma, *Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones.* Angew. Chem. Int. Ed., 2001. **40**(1): p. 40-73.

6. Knoevenagel, E. and B. Bergdolt, *Ueber das Verhalten des Dihydroterephtalsäuredimethylesters bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Palladiummohr.* Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1903. **36**(3): p. 2857-2860.

7. Braude, E.A. and R.P. Linstead, *Hydrogen transfer. Part I. Introductory survey.* Journal of the Chemical Society (Resumed), 1954(0): p. 3544-3547.

8. Meerwein, H. and R. Schmidt, *Ein neues Verfahren zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen.* Justus Liebigs Ann. Chem., 1925. **444**(1): p. 221-238.

9. Verley, A., *Sur l'echange de groupements fonctionnels entre deux molecules. Passage de la fonction alcool a la fonction aldehyde et inversement.* Bull. Soc. Chim.Fr., 1925. **37**: p. 5.

10. Chuah, G.K., et al., *Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction over Heterogeneous Catalysts.* Curr. Org. Chem., 2006. **10**(13): p. 1639-1654.

11. de Graauw, C.F., et al., *Meerwein-Ponndorf-Verley Reductions and Oppenauer Oxidations: An Integrated Approach.* Synthesis, 1994. **1994**(10): p. 1007-1017.

12. Campbell, E.J., H. Zhou, and S.T. Nguyen, *Catalytic Meerwein−Pondorf−Verley Reduction by Simple Aluminum Complexes.* Org. Lett., 2001. **3**(15): p. 2391-2393.

13. Haddad, Y.M.Y., et al., *Aspects of catalysis. Part III. Soluble iridium-containing catalysts for the reduction of cyclohexanones by propan-2-ol and*

for the formation of ethers from cyclohexanones (or enol ethers) and alcohols. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1974(0): p. 596-601.

14. Sasson, Y., P. Albin, and J. Blum, *Effect of a Ru (II) catalyst on the rate of equilibration of carbinols and ketones.* Tetrahedron Lett., 1974. **15**(10): p. 833-836.

15. Chowdhury, R.L. and J.-E. Backvall, *Efficient ruthenium-catalysed transfer hydrogenation of ketones by propan-2-ol.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991(16): p. 1063-1064.

16. Pàmies, O. and J.-E. Bäckvall, *Studies on the Mechanism of Metal-Catalyzed Hydrogen Transfer from Alcohols to Ketones.* Chem. Eur. J., 2001. **7**(23): p. 5052-5058.

17. Noyori, R., *Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture).* Angew. Chem. Int. Ed., 2002. **41**(12): p. 2008-2022.

18. Bartók, M., *Unexpected Inversions in Asymmetric Reactions: Reactions with Chiral Metal Complexes, Chiral Organocatalysts, and Heterogeneous Chiral Catalysts.* Chem. Rev., 2010. **110**(3): p. 1663-1705.

19. Ringenberg, M.R. and T.R. Ward, *Merging the best of two worlds: artificial metalloenzymes for enantioselective catalysis.* Chem. Commun., 2011. **47**(30): p. 8470-8476.

20. Klomp, D.H., U. and Peeters,J., *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, ed. J.G.E. de Vries, C. J. 2007, Weinheim: Wiley-VCH.

21. Peruzzini, M., in *Recent Advances in Hydride Chemistry*, R. Poli, Editor. 2001, Elsevier: Amsterdam. p. 557-564.

22. Brothers, P.J., *Heterolytic Activation of Hydrogen by Transition Metal Complexes*, in *Prog. Inorg. Chem.* 2007, John Wiley & Sons, Inc. p. 1-61.

23. Kubas, G.J., *Heterocyclic Splitting of H-H, Si-H, and other σ bonds on Electrophilic Metal Centers*, in *Adv. Inorg. Chem.* 2004, Academic Press. p. 127-177.

24. Casey, C.P., et al., *Hydrogen Elimination from a Hydroxycyclopentadienyl Ruthenium(II) Hydride: Study of Hydrogen Activation in a Ligand−Metal Bifunctional Hydrogenation Catalyst.* J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**(9): p. 3100-3109.

25. Ito, M., et al., *Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by (η^5-$C_5(CH_3)_5$)Ru Complexes Bearing Primary Amines.* Organometallics, 2001. **20**(3): p. 379-381.

26. Comas-Vives, A., G. Ujaque, and A. Lledós, *Inner- and Outer-Sphere Hydrogenation Mechanisms: A Computational Perspective*, in *Adv. Inorg. Chem.*, E. Rudi van and H. Jeremy, Editors. 2010, Academic Press. p. 231-260.

27. Chaloner, P.A., et al., *Homogeneous Transfer Hydrogenation Catalysed by Metal Complexes*, in *Homogeneous Hydrogenation*. 1994, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 87-118.

28. Daniel, C., et al., *Ab initio MO study of the full catalytic cycle of olefin hydrogenation by the Wilkinson catalyst RhCl(PR3)3.* J. Am. Chem. Soc., 1988. **110**(12): p. 3773-3787.

29. Yi, C.S., Z. He, and I.A. Guzei, *Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds Catalyzed by a Ruthenium−Acetamido Complex: Evidence for a Stepwise Hydrogen Transfer Mechanism.* Organometallics, 2001. **20**(17): p. 3641-3643.

30. Guiral, V., F. Delbecq, and P. Sautet, *Hydride Transfer Reduction of Carbonyls by a Rhodium(I) Complex: A Theoretical Study. 1. The Two-Step Mechanism.* Organometallics, 2000. **19**(8): p. 1589-1598.

31. Guiral, V., F. Delbecq, and P. Sautet, *Origin of the Enantioselectivity in the Hydrogen Transfer Reduction of Carbonyls by a Rhodium(I) Complex: A Theoretical Study.* Organometallics, 2001. **20**(11): p. 2207-2214.

32. Handgraaf, J.-W., J.N.H. Reek, and E.J. Meijer, *Iridium(I) versus Ruthenium(II). A Computational Study of the Transition Metal Catalyzed Transfer Hydrogenation of Ketones.* Organometallics, 2003. **22**(15): p. 3150-3157.

33. Noyori, R. and S. Hashiguchi, *Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes.* Acc. Chem. Res., 1997. **30**(2): p. 97-102.

34. Grützmacher, H., *Cooperating Ligands in Catalysis.* Angew. Chem. Int. Ed., 2008. **47**(10): p. 1814-1818.

35. Yamakawa, M., H. Ito, and R. Noyori, *The Metal−Ligand Bifunctional Catalysis: A Theoretical Study on the Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogen Transfer between Alcohols and Carbonyl Compounds.* J. Am. Chem. Soc., 2000. **122**(7): p. 1466-1478.

36. Yamakawa, M., I. Yamada, and R. Noyori, *CH/π Attraction: The Origin of Enantioselectivity in Transfer Hydrogenation of Aromatic Carbonyl Compounds Catalyzed by Chiral η6-Arene-Ruthenium(II) Complexes.* Angew. Chem. Int. Ed., 2001. **40**(15): p. 2818-2821.

37. Bullock, R.M., *Catalytic Ionic Hydrogenations.* Chem. Eur. J., 2004. **10**(10): p. 2366-2374.

38. Guan, H., et al., *Ruthenium-Catalyzed Ionic Hydrogenation of Iminium Cations. Scope and Mechanism.* J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**(21): p. 7805-7814.

39. Bullock, R.M. and M.H. Voges, *Homogeneous Catalysis with Inexpensive Metals: Ionic Hydrogenation of Ketones with Molybdenum and Tungsten Catalysts.* J. Am. Chem. Soc., 2000. **122**(50): p. 12594-12595.

40. Aranyos, A., et al., *Evidence for a ruthenium dihydride species as the active catalyst in the RuCl2(PPh3)-catalyzed hydrogen transfer reaction in the presence of base.* Chem. Commun., 1999(4): p. 351-352.

41. Comas-Vives, A., G. Ujaque, and A. Lledós, *Mechanistic evaluation of metal-catalyzed hydrogen-transfer processes: The Shvo catalyst as an example of computational unravelling.* Comp. Theor. Chem., 2009. **903**(1–3): p. 123-132.

42. Wang, D. and D. Astruc, *The Golden Age of Transfer Hydrogenation.* Chem. Rev., 2015. **115**(13): p. 6621-6686.

43. Liu, Y., et al., *From glycerol to allyl alcohol: iron oxide catalyzed dehydration and consecutive hydrogen transfer.* Chem Commun (Camb), 2010. **46**(8): p. 1238-40.

44. Zielinski, G.K., et al., *In tandem or alone: a remarkably selective transfer hydrogenation of alkenes catalyzed by ruthenium olefin metathesis catalysts.* Org. Biomol. Chem., 2015. **13**(9): p. 2684-2688.

45. Fernández, F.E., M.C. Puerta, and P. Valerga, *Ruthenium(II) Picolyl-NHC Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Amine N-alkylation and Transfer Hydrogenation Reactions.* Organometallics, 2012. **31**(19): p. 6868-6879.

46. Li, X.-W., et al., *Ruthenium(II) carbonyl chloride complexes containing pyridine-functionalised bidentate N-heterocyclic carbenes: Synthesis, structures, and impact of the carbene ligands on catalytic activities.* Inorg. Chim. Acta, 2011. **378**(1): p. 280-287.

47. Rodriguez, R., et al., *Synthesis of a Phosphine-Stabilized Silicon(II) Hydride and Its Addition to Olefins: A Catalyst-Free Hydrosilylation Reaction.* Angew. Chem., 2011. **123**(48): p. 11694-11697.

48. Cheng, Y., et al., *Bis-N-heterocyclic carbene ruthenium(II) carbonyl complexes: Synthesis, structural characterization and catalytic activities in transfer hydrogenation of ketones.* Inorg. Chim. Acta, 2010. **363**(2): p. 430-437.

49. Sanz, S., A. Azua, and E. Peris, *'([small eta]6-arene)Ru(bis-NHC)' complexes for the reduction of CO_2 to formate with hydrogen and by transfer hydrogenation with iPrOH.* Dalton Trans., 2010. **39**(27): p. 6339-6343.

50. Lai, Y.-B., et al., *Bis-chelate N-heterocyclic tetracarbene Ru(II) complexes: Synthesis, structure, and catalytic activity toward transfer hydrogenation of ketones.* Polyhedron, 2013. **53**: p. 243-248.

51. Facchetti, G., et al., *Simple 1,3-diamines and their application as ligands in ruthenium(ii) catalysts for asymmetric transfer hydrogenation of aryl ketones.* New J. Chem., 2015. **39**(5): p. 3792-3800.

52. Zhang, S., S. Baldino, and W. Baratta, *Synthesis of [RuX(CO)(dppp)(NN)]Cl (X = H, Cl; NN = en, ampy) Complexes and Their Use as Catalysts for Transfer Hydrogenation.* Organometallics, 2013. **32**(19): p. 5299-5304.

53. Cuervo, D., M.P. Gamasa, and J. Gimeno, *New Chiral Ruthenium(II) Catalysts Containing 2,6-Bis(4'-(R)-phenyloxazolin-2'-yl)pyridine (Ph-pybox) Ligands for Highly Enantioselective Transfer Hydrogenation of Ketones.* Chem. Eur. J., 2004. **10**(2): p. 425-432.

54. Baysal, A., et al., *A ruthenium(II) bipyridine complex containing a 4,5-diazafluorene moiety: Synthesis, characterization and its applications in transfer hydrogenation of ketones and dye sensitized solar cells.* Polyhedron, 2015. **89**: p. 55-61.

55. Du, W., et al., *Ruthenium(II) Complex Catalysts Bearing a Pyridyl-Based Benzimidazolyl–Benzotriazolyl Ligand for Transfer Hydrogenation of Ketones.* Organometallics, 2013. **32**(10): p. 3083-3090.

56. Hsu, S.-F. and B. Plietker, *Selective Transfer Hydrogenation and Hydrogenation of Ketones Using a Defined Monofunctional (P^N(Bn)^N(Bn)^P)–RuII Complex.* Chem. Eur. J., 2014. **20**(15): p. 4242-4245.

57. Jin, W., L. Wang, and Z. Yu, *A Highly Active Ruthenium(II) Pyrazolyl–Pyridyl–Pyrazole Complex Catalyst for Transfer Hydrogenation of Ketones.* Organometallics, 2012. **31**(15): p. 5664-5667.

58. Moore, C.M. and N.K. Szymczak, *6,6[prime or minute]-Dihydroxy terpyridine: a proton-responsive bifunctional ligand and its application in catalytic transfer hydrogenation of ketones.* Chem. Commun., 2013. **49**(4): p. 400-402.

59. Aydemir, M., et al., *Novel neutral phosphinite bridged dinuclear ruthenium(II) arene complexes and their catalytic use in transfer hydrogenation of aromatic ketones: X-ray structure of a new Schiff base, N3,N3'-di-2-hydroxybenzylidene-[2,2']bipyridinyl-3,3'-diamine.* J. Mol. Catal. A: Chem., 2010. **326**(1–2): p. 75-81.

60. Elma, D., et al., *Screening of C2-symmetric chiral phosphinites as ligands for ruthenium(II)-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of prochiral aromatic ketones.* J. Organomet. Chem., 2013. **729**: p. 46-52.

61. Sandoval, C.A., et al., *Mechanism of Asymmetric Hydrogenation of Ketones Catalyzed by BINAP/1,2-Diamine−Ruthenium(II) Complexes.* J. Am. Chem. Soc., 2003. **125**(44): p. 13490-13503.

62. Enthaler, S., et al., *Efficient transfer hydrogenation of ketones in the presence of ruthenium N-heterocyclic carbene catalysts.* J. Organomet. Chem., 2006. **691**(22): p. 4652-4659.

63. Ogweno, A.O., S.O. Ojwach, and M.P. Akerman, *(Pyridyl)benzoazole ruthenium(ii) and ruthenium(iii) complexes: role of heteroatom and ancillary phosphine ligand in the transfer hydrogenation of ketones.* Dalton Trans., 2014. **43**(3): p. 1228-1237.

64. Philippopoulos A.I., Kolovou E., Tsierkezos N.G., Paulidou A., Mavridis I.M., Batistatou S., Bakeas E., *Synthesis and characterization of the ruthenium(II) triphenylphosphine complex cis-[$RuCl_2(PPh_3)_2L$] (L = 2-(2'-pyridyl)quinoxaline ligand) for the catalytic hydrogenation of ketones* Glob.J.Inorg.Chem., 2011. **2**: p. 92.

65. Κολοβού, Ε., *Σύνθεση και χαρακτηρισμός ετεροληπτικών ενώσεων ρουθηνίου (ΙΙ) για την καταλυτική υδρογώνοση κετονών*, in *Ε.Κ.Π.Α.* 2011.

66. Σιαμπαλή, Α., *Συμπλόκες ενώσεις του Ru(II) και μελέτη της βιολογικής τους δράσης ως προς τον παράγοντα ενεργοποίησης αιμοπεταλίων*, *Ε.Κ.Π.Α.* 2015.

67. Fackler J.P.Jr, *Di-p-chloro-bis[chloro(6-1-isopropyl-4-methylbenzene)ruthenium(II)]*. Inorganic synthesis , 1982. **21**: p. 75.

68. Πέππας, Α., *Σύνθεση και χαρακτηρισμός ομοληπτικών συμπλόκων του χαλκου (Ι). Εφαρμογή τους σε ηλιακές κυψελίδες τριτής γενιάς (τύπου Gratzel)*, in *Ε.Κ.Π.Α.* 2015.

69. Batista, A.A., et al., *Electrochemical and spectroscopic studies on RuCl2(PPh3)2(N)2 and RuCl2(PPh3)2(N–N) complexes (N=pyridine derivatives and N–N=phenanthroline or bipyridine derivatives). X-ray structure of RuCl2(PPh3)2(phen).* Polyhedron, 2001. **20**(17): p. 2123-2128.

70. Ζαχαρόπουλος, Ν., *Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων ενώσεων Ru(II). Εφαρμογή τους ως καταλύτες σε αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου.* , in *Ε.Κ.Π.Α.* 2016.

71. Kolovou E., Peppas A., Zacharopoulos N., Koukoulakis K.,Bakeas E., Schnakenburg G., Philippopoulos A.I.. *Inorganic Chemistry Communications,* **2018,** 92, 64-68.