



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Δομικές, φασματοσκοπικές και καταλυτικές ιδιότητες
συμπλόκων Cu(I) και Au(I) με υποκαταστάτες τύπου P-N-P**

**ΔΗΜΗΤΡΕΛΛΗ ΑΘΗΝΑ-ΣΟΦΙΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2012

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Δομικές, φασματοσκοπικές και καταλυτικές ιδιότητες συμπλόκων Cu(I) και Au(I) με υποκαταστάτες τύπου P-N-P

ΔΗΜΗΤΡΕΛΛΗ ΑΘΗΝΑ-ΣΟΦΙΑ

A.M.: 291603

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Επίκουρος Καθηγητής κ.Παναγιώτης Κυρίσης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επίκουρος Καθηγητής κ.Παναγιώτης Κυρίσης

Επίκουρος Καθηγητής κ.Σπυρίδων Κοΐνης

Επίκουρος Καθηγητής κ.Αθανάσιος Φιλιππόπουλος

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής είχα τη χαρά να συνεργαστώ με πολλά άτομα η συμμετοχή και η βοήθεια των οποίων ήταν ουσιαστική για την επιτυχημένη ολοκλήρωση του πειραματικού μέρους.

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Παναγιώτη Κυρίτση για την ανάθεση του θέματος, τη συνεχή βιβλιογραφική υποστήριξη, τη φιλική του διάθεση και το γεγονός ότι πάντα βρισκόταν κοντά μας στο εργαστήριο.

Πολλά ευχαριστώ στο φίλο και υποψήφιο διδάκτορα Ιωάννη Σταματόπουλο που με βοήθησε στην εξοκείωση με τις νέες τεχνικές τις οποίες χρησιμοποίησα, τη συμμετοχή του στη διεξαγωγή των πειραμάτων καθώς και το χαρακτηρισμό των συμπλόκων και τέλος για τη μεγάλη υπομονή του και την άψογη συνεργασία του.

Ευχαριστώ τον Καθηγητή κ.László Kollár υπό την επίβλεψη του οποίου πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του τμήματος Χημείας στο Πανεπιστήμιο Pecs της Ουγγαρίας οι καταλυτικές αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης και σύζευξης Suzuki.

Θερμές ευχαριστίες στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος» για τον προσδιορισμό της δομής των συμπλόκων ενώσεων με κρυσταλλογραφία ακτίνων X καθώς και τον καθηγητή κ.J.D.Woollins από το Πανεπιστήμιο St.Andrews του Ηνωμένου Βασιλείου.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Γ. Πνευματικάκη που διέθεσε το χρυσο για τη σύνθεση των συμπλόκων χρυσού.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε η σύνθεση σύμπλοκων ενώσεων του Cu(I) και Au(I) με υποκαταστάτες του τύπου P-N-P. Τα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν φασματοσκοπικά με τρεις μεθόδους. Φασματοσκοπία ορατού Φωτός (UV), Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR) καθώς και με Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR). Σε ορισμένα από τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν απομονώθηκαν οι αντίστοιχοι κρύσταλλοι. Συγκεκριμένα αναλύθηκε η κρυσταλλική δομή των συμπλόκων $[Cu\{Ph_2PS\}_2N\}(2,2'\text{-bipy})]$, $[Cu\{Ph_2PSe\}_2N\}(2,2'\text{-bipy})]$, $[Cu\{Ph_2PSe\}_2N\}(1,10\text{-phen})]$ και $[Au_2Cl_2\{(Ph_2P)_2N(CHMePh)\}]$ με Κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Μελετήθηκε η στερεοχημική τους δομή και πραγματοποιήθηκε σύγκριση των δομών που προέκυψαν με αντίστοιχα σύμπλοκα. Η καταλυτική δράση ορισμένων συμπλόκων που παρασκευάστηκαν δοκιμάστηκε σε καταλυτικές αντιδράσεις Υδροφορμυλίωσης (σύμπλοκα Au) και διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki-Miyaura Cross Coupling (σύμπλοκα Cu και Au). Η καταλυτική δράση των συμπλόκων που δοκιμάστηκαν ήταν πολύ μικρή και για τις συγκεκριμένες αντιδράσεις τα σύμπλοκα χαρακτηρίζονται καταλυτικώς ανενεργά.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Σύμπλοκα Cu(I) και Au(I) με P-N-P υποκαταστάτες-Κατάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: σύμπλοκο, υποκαταστάτης, φασματοσκοπική ανάλυση, κρυσταλλική δομή, καταλυτική δράση, υδροφορμυλίωση, διασταυρούμενη σύζευξη.

ABSTRACT

In this thesis the synthesis of complexes Cu (I) and Au (I) bearing P-N-P ligands has been accomplished. The complexes were characterized by three spectroscopic methods : Visible Light Spectroscopy (UV), Infrared spectroscopy (IR) and by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (NMR). The three- dimensional structure of [Cu{Ph₂PS)₂N}(2,2'-bipy)], [Cu{Ph₂PSe)₂N}(2,2'-bipy)], [Cu{Ph₂PSe)₂N}(1,10-phen)] and [Au₂Cl₂{(Ph₂P)₂N(CHMePh)}] complexes was determined by X-ray diffraction studies on the corresponding single crystals. The stereochemistry of the metal structure centers was compared with similar complexes from the literature. Gold(I) complexes were tested as catalysts in the Hydroformylation reaction. Copper(I) and gold(I) complexes were tested in the Suzuki-Miyaura Cross Coupling reaction as well . The catalytic activity both of gold(I) and copper(I) complexes was poor for the corresponding reactions. This low catalytic activity indicates that the tested complexes are rather inactive catalysts for the Hydroformylation and Suzuki-Miyaura Cross-Coupling reaction.

SUBJECT AREA: Complexes of Cu (I) and Au (I) with P-P-N ligands-Catalysis

KEYWORDS: complex, ligand, spectroscopic analysis, crystal structure, catalytic activity, hydroformylation, Suzuki-Miyaura Cross-Coupling reaction

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	16
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	18
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	18
1.1 Γενικά.....	18
1.1.1. Αρχή λειτουργίας.....	19
1.1.2. Είδη καταλυτικών επιφανειών.....	20
1.1.3 Στηριζόμενοι ή μη καταλύτες.....	20
1.2. Τομείς της κατάλυσης.....	21
1.2.1. Ομογενής κατάλυση.....	22
1.2.2. Χαρακτηριστικά ομογενούς κατάλυσης.....	22
1.2.3. Τύποι υποκαταστατών.....	23
1.3. Υδροφορμυλίωση.....	27
1.4. Αντίδραση Suzuki.....	31
1.5. Φωτοβολταϊκά κελιά.....	33
1.5.1 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο.....	33
1.5.2 Φωτοβολταϊκή Διάταξη.....	33
1.5.3 Τεχνολογίες Φ/Β Στοιχείων.....	33
1.6. Φωτοευαισθητοποιητές.....	34
1.6. Χρυσοφιλικές αλληλεπιδράσεις.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	39
2.1. Σύνθεση.....	39
2.2. Δομικά χαρακτηριστικά.....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	55
Σύνθεση των υποκαταστάτων και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός.....	55

3.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του-υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2$ (DPPA)	55
3.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός των υποκαταστατών $\text{Ph}_2\text{P(O)NHPPh}_2$ και $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(O)Ph}_2$	57
3.2.1 Σύνθεση: $\text{Ph}_2\text{P(O)NHPPh}_2$	57
3.2.2 Σύνθεση: $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(O)Ph}_2$	59
3.3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(S)Ph}_2$ και του μετά καλίου άλατός του	61
3.3.1 Σύνθεση: $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(S)Ph}_2$	61
3.3.2. Σύνθεση: $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P(O)NPPh}_2]$	64
3.4. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(Se)Ph}_2$ και του μετά καλίου άλατός του	65
3.4.1. Σύνθεση: $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(Se)Ph}_2$	65
3.4.2 Σύνθεση: $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P(O)NP(Se)Ph}_2]$	68
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	54
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....</u>	<u>69</u>
<u>ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ.....</u>	<u>69</u>
4.1. Σύνθεση: $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{S}^*-\text{CHMePh})$	69
4.2. Σύνθεση: $(\text{S})-(\text{Ph}_2\text{P})\text{N} \{ \text{Ph}_2\text{P}(\text{S}) \} \text{C}(\text{H})(\text{Me})\text{Ph}$	70
4.3. Σύνθεση: $(\text{S})-(\text{Ph}_2\text{P})\text{N} \{ \text{Ph}_2\text{P}(\text{Se}) \} \text{C}(\text{H})(\text{Me})\text{Ph}$	70
4.4. Σύνθεση: $(\text{S})-(\text{Ph}_2\text{P})\text{N} \{ \text{Ph}_2\text{P}(\text{O}) \} \text{C}(\text{H})(\text{Me})\text{Ph}$	71
4.5. Σύνθεση: $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{S}^*-\text{CHMePh})$	71
4.6. Παρασκευή των μονοοξειδωμένων παραγώγων του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{S}^*-\text{CHMePh})$	72
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....</u>	<u>73</u>
<u>ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΧΑΛΚΟΥ</u>	<u>73</u>
<u>5.1. Σύνθεση: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$</u>	<u>73</u>
5.2. Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}\}(1,10\text{-phen})]$	74
5.3 Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{N}\}(1,10\text{-phen})]$	74

5.4	Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}\}(2,2'\text{-bipy})]$	75
5.5	Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$	75
5.6	Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\{(2,2'\text{-bipy})\}]$	76
5.7	Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$	76
5.8	Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}(1,10\text{-phen})]$	77
5.9	Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}(2,2'\text{-bipy})]$	77
5.10	Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{iPrP}=\text{S})_2\text{NH}\}(2,2'\text{-bipy})]$	78
5.11	Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{iPrP}=\text{S})_2\text{NH}\}(1,10\text{-phen})]$	79
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.</u>		80
<u>ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΧΡΥΣΟΥ</u>		80
6.1.	Σύνθεση: $\text{AuCl}(\text{THT})$	80
6.2.	Σύνθεση $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$	80
6.3.	Σύνθεση $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}]$	81
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.</u>		82
<u>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ</u>		82
7.1.	Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}\}(1,10\text{-phen})]$	82
7.2.	Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{N}\}(1,10\text{-phen})]$	82
7.3.	Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}\}(2,2'\text{-bipy})]$	84
7.4.	Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$	84
7.5.	Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\{(2,2'\text{-bipy})\}]$	85
7.6.	Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$	86
7.7.	Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}(1,10\text{-phen})]$	87
7.8.	Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}(2,2'\text{-bipy})]$	88
7.9.	Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{iPrP}=\text{S})_2\text{NH}\}(2,2'\text{-bipy})]$	88
7.10.	Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{iPrP}=\text{S})_2\text{NH}\}(1,10\text{-phen})]$	89
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.</u>		92

ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ 92

8.1. Κρυσταλλογραφία δομής	92
8.2. Απομόνωση και ανάλυση κρυστάλλων του συμπλόκου $[Cu\{Ph_2PS\}_2N\}(2,2'$ - bipy)]	92
8.3. Απομόνωση και ανάλυση κρυστάλλων του συμπλόκου $[Cu\{Ph_2PSe\}_2N\}(2,2'$ - bipy)]	95
8.4. Απομόνωση και ανάλυση κρυστάλλων του συμπλόκου $[Cu\{Ph_2PSe\}_2N\}(1,10$ - phen)]	97
8.5. Απομόνωση και ανάλυση κρυστάλλων του συμπλόκου $[Au_2Cl_2\{(Ph_2P)_2N(CHMePh)\}]$	99
8.6. Σύγκριση με δομές συμπλόκων Au που έχουν P-N-P υποκαταστάτες	101
8.7. Σύγκριση της διεπίπεδης γωνίας	104
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9.</u>	108
<u>ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ</u>	108
9.1. Σύμπλοκο $[Au_2Cl_2\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}]$	108
9.2. Σύμπλοκο $[Au_2Cl_2\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}]$	108
9.3. Σύμπλοκο $[Au_2Cl_2\{(Ph_2P)_2N(CHMePh)\}]$	108
9.4. Σύμπλοκο $[Au_2Cl_2\{(Ph_2P)_2N(CHMePh)\}]$	109
9.5. Πειραματικά αποτελέσματα Υδροφορμυλίωσης	109
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10</u>	111
<u>ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ SUZUKI-COUPPLING</u>	111
10.1 Σύμπλοκο $[Cu\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}bipy]$	111
10.2. Σύμπλοκο $[Cu\{(Ph_2P=S)_2N\}bipy]$	111
10.3. Σύμπλοκο $[Cu\{(Ph_2P=Se)_2N\}bipy]$	111
10.4 Πειραματικά αποτελέσματα διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki-Miyaura ...	111
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11</u>	113
<u>ΣΥΜΠΕΡΑΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ</u>	113
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	114

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ..... 115

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Το διάγραμμα της ενέργειας υποθετικού χημικού συστήματος συναρτήσει της εξέλιξης της αντίδρασης.	19
Σχήμα 2. Οι τρεις κύριες κατηγορίες των ασύμμετρων υποκαταστατών.	25
Σχήμα 3. Υποκαταστάτες με ασύμμετρο κέντρο φωσφόρου που έχουν συντεθεί μετά το 1990.	26
Σχήμα 3. (συνέχεια)	27
Σχήμα 4 . Αντίδραση υδροφορμυλίωσης	28
Σχήμα 5. Πρώτης γενιάς συναρμοτές για τα σύμπλοκα του ροδίου.	30
Σχήμα 6. Νεότεροι συναρμοτές για τα σύμπλοκα του ροδίου	31
Σχήμα 7. Η αντίδραση Suzuki	31
Σχήμα 8. Ο μηχανισμός της αντίδρασης Suzuki.....	32
Σχήμα 9. Συμμετρικά και ασύμμετρα ιμιδοδιφωσφορούχα παράγωγα.	43
Σχήμα 10. Η διαμόρφωση του σκελετού X-P-N-P-Y	45
Σχήμα 11. Οι διαφορετικοί προσανατολισμοί των δεσμών φωσφόρου- χαλκογόνου σε σχέση με το επίπεδο PNP.	45
Σχήμα 12. Η anti διαμόρφωση του σκελετού X-P-N-P-Y των υποκαταστατών: (α) $(SPPH_2)_2NH$ και $(OPPH_2)(SPMe_2)NH$	46
Σχήμα 13. Διαμόρφωση syn του σκελετού X-P-N-P-Y στον υποκαταστάτη $(SPiPr_2)_2NH$	47
Σχήμα 14. Η διμερής σύζευξη στον κρύσταλλο του υποκαταστάτη $(SePPH_2)_2NH$	48
Σχήμα 15. Η διμερής / πολυμερική σύζευξη στον κρύσταλλο του υποκαταστάτη $(SPMe_2)(SPPH_2)NH$	48
Σχήμα 16. Πολυμερική σύζευξη στους κρυστάλλους του (α) $(SPMe_2)_2NH$ και (β) $(OPPH_2)_2NH$	49
Σχήμα 17. Πολυμερική σύζευξη στον κρύσταλλο του υποκαταστάτη $(SPiPr_2)_2NH$. .	50
Σχήμα 18. Δομή του συμπλόκου $Cu[(OPPH_2)_2N]_2$, με τα υδρογόνα να έχουν παραληφθεί λόγω απλότητας.....	52
Σχήμα 19. Δομή του συμπλόκου $Cu[(OPPH_2)(SPPH_2)N]_2$ με την παρουσία τετραεδρικού (αριστερά) και τετραγωνικού (δεξιά) περιβάλλοντος. Τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους απλότητας	53

Σχήμα 20. Φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPPh}_2$	56
Σχήμα 21. Φάσμα ^{31}P -NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPPh}_2$	56
Σχήμα 22. Φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHPPPh}_2$	58
Σχήμα 23. Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHPPPh}_2$	59
Σχήμα 24. Φάσμα υπέρυθρου του διοξυγονωμένου υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(O)Ph}_2$	60
Σχήμα 25. Φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(O)Ph}_2$. Στο πλαίσιο φαίνονται σε μεγέθυνση οι κορυφές των αρωματικών πρωτονίων.	61
Σχήμα 26. Φάσμα ^{31}P -NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(O)Ph}_2$	61
Σχήμα 27. Φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(S)Ph}_2$	62
Σχήμα 28. Φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(S)Ph}_2$	63
Σχήμα 29. Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(S)Ph}_2$. Στα πλαίσια φαίνονται σε μεγέθυνση οι δύο διπλές κορυφές των σημάτων.	63
Σχήμα 30. Φάσμα υπέρυθρου του μετά καλίου άλατος $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P(O)NP(S)Ph}_2]$	64
Σχήμα 31. Φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(Se)Ph}_2$	66
Σχήμα 32: Φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(Se)Ph}_2$	67
Σχήμα 33: Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P(O)NHP(Se)Ph}_2$	67
Σχήμα 34: Φάσμα υπέρυθρου του μετά καλίου άλατος $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P(O)NP(Se)Ph}_2]$	68
Σχήμα 35. Αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.....	74
Σχήμα 36. Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.....	75
Σχήμα 37. Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}(2,2'\text{-bipy})]$	76
Σχήμα 38. Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$	77
Σχήμα 39: Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.....	78
Σχήμα 40. Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.....	78
Σχήμα 41. Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.....	79
Σχήμα 42: Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.....	80
Σχήμα 43: Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.....	81

Σχήμα 44. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}\}(1,10\text{-phen})]$	82
Σχήμα 45. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{N}\}(1,10\text{-phen})]$	83
Σχήμα 46. Φάσμα UV/Vis του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{N}\}(1,10\text{-phen})]$	83
Σχήμα 47. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}\}(2,2'\text{-bipy})]$	84
Σχήμα 48. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$	85
Σχήμα 49. Φάσμα UV/Vis του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$	85
Σχήμα 50. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}(2,2'\text{-bipy})]$	86
Σχήμα 51. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$	86
Σχήμα 52. Φάσμα UV/Vis του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$	87
Σχήμα 53. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}(1,10\text{-phen})]$	87
Σχήμα 54. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}(2,2'\text{-bipy})]$	88
Σχήμα 55. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{iPrP}=\text{S})_2\text{NH}\}(2,2'\text{-bipy})]$	89
Σχήμα 57. Φάσμα ^1H -NMR του συμπλόκου $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$	91
Σχήμα 58. Φάσμα ^{31}P -NMR του συμπλόκου $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$	91
Σχήμα 59: Η GC ανάλυση της αντίδρασης του μίγματος της υδροφορμυλίωσης. Οι κορυφές των προϊόντων (μαύρο χρώμα) τοποθετούνται σε διαφορετικές περιοχές σε σύγκριση με τις αναμενόμενες βιβλιογραφικά κορυφές (πράσινο χρώμα).	110

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{PS}\}_2\text{N}\{(2,2'\text{-bipy})\}]$	93
Εικόνα 2. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{PSe}\}_2\text{N}\{(2,2'\text{-bipy})\}]$	95
Εικόνα 3. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{PSe}\}_2\text{N}\{(1,10\text{-phen})\}]$	97
Εικόνα 4. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$	99
Εικόνα 5. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου SHELXL	99
Εικόνα 6. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου YUBTIZ	100
Εικόνα 7. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου YUBTAP	101
Εικόνα 8. Βιβλιογραφικές δομές συμπλόκων Au και μέτρηση της διεπίπεδης γωνίας μεταξύ των ατόμων Au	102

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Παράθεση χαρακτηριστικών μηκών δεσμών και γωνιών ιμιδοδιωσφορούχων οξέων που έχουν προσδιοριστεί κρυσταλλογραφικά.	44
Πίνακας 2. Σύγκριση των χαρακτηριστικών συχνοτήτων δονήσεως του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ και του μετά καλίου $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$	65
Πίνακας 3. Σύγκριση των χαρακτηριστικών συχνοτήτων δονήσεων του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ και του μετά καλίου $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$	69
Πίνακας 4. Κυριότεροι παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης για το σύμπλοκο $[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{PS}\}_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$	94
Πίνακας 5. Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{PS}\}_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιέχουν άτομα H και C δεν αναφέρονται.	94
Πίνακας 6. Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του συμπλόκου $[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{PSe}\}_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$	95
Πίνακας 7. Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{PSe}\}_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιέχουν άτομα H και C δεν αναφέρονται.	96
Πίνακας 8. Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του συμπλόκου $[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{PSe}\}_2\text{N}\}(1,10\text{-phen})]$	97

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Κατάλυση και Εφαρμογές της» του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Το εργαστηριακό τμήμα της εργασίας πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή κ.Παναγιώτη Κυρίτση.

Οι καταλυτικές αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης και διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki έγιναν στο Πανεπιστήμιο του Pecs στην Ουγγαρία υπό την επίβλεψη του Καθηγητή László Kollár.

Η ανάλυση των κρυστάλλων πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Επιστήμης υλικών του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος».

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

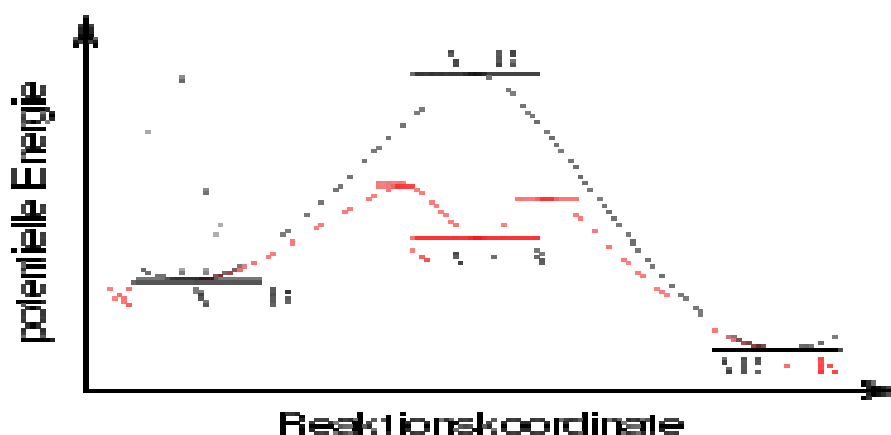
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Ο όρος κατάλυση χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τον J.J.Berzelius για να περιγράψει το κοινό γνώρισμα που εμφάνιζε ένας μεγάλος αριθμός αντιδράσεων :Μικρές ποσότητες υλών, οι οποίες εμφανώς δεν αντιδρούν στοιχειομετρικά με τις ουσίες που ήταν παρούσες, είναι απαραίτητες για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Το 1895 ο W.Ostwald έδωσε ορισμό της κατάλυσης Καταλύτης ονομάζεται μία χημική ουσία που αλλάζει τη ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης χωρίς όμως να μεταβάλλεται η ίδια ή να εμφανίζεται στα προϊόντα της. Ο σημερινός ορισμός της κατάλυσης είναι :Ένας καταλύτης είναι μια ουσία που αυξάνει τη ταχύτητα με την οποία μια χημική αντίδραση φτάνει προσεγγίζει την ισορροπία, χωρίς να παραμένει μόνιμα συμπλεγμένη. Η αλλαγή ταχύτητας χημικής αντίδρασης με χρησιμοποίηση καταλύτη ονομάζεται χημική κατάλυση. Επίσης η ουσία που μπορεί να βελτιώσει ένα καταλύτη ονομάζεται Προωθητής καταλύτη ή προωθητής καταλύτης.

Η κατάλυση είναι ζωτικής σημασίας στις βιοχημικές και βιομηχανικές διαδικασίες, γιατί μπορούν να αυξήσουν την αποδοτικότητα του χημικού συστήματος ίσως μέχρι εκατό φορές. Το καταλυτικό σύστημα αλλάζει την ταχύτητα αλλά όχι τη θέση της θερμοδυναμικής ισορροπίας της αντίδρασης. Η κατάλυση περιλαμβάνει όλο το φάσμα των χημικών αντιδράσεων παρουσία καταλυτικών συστημάτων και διαχωρίζεται από το πεδίο των στοιχειομετρικών χημικών αντιδράσεων. Κατέχει σήμερα κυρίαρχη θέση τόσο σε επίπεδο βασικής διεπιστημονικής έρευνας όσο και σε επίπεδο βιομηχανικών εφαρμογών. Χαρακτηριστικό είναι ότι σήμερα, το 80% - 90% της βιομηχανικής παραγωγής χημικών προϊόντων, φαρμακευτικών υλών και υλικών όπως επίσης το 100% όλων των υγρών καυσίμων συντελείται με καταλυτικές διεργασίες. Σύμφωνα με μια έκθεση του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ) περίπου το 30% - 40% του Ακαθάριστου Εγχώριου Προϊόντος (ΑΕΠ) των ανεπτυγμένων κρατών παράγεται με τη βοήθεια καταλυτικών συστημάτων. Το φάσμα της κατάλυσης είναι ευρύτατο και απλώνεται στον τομέα της ενέργειας, διατροφής, παραγωγής βιομηχανικών χημικών ουσιών μεγάλης κλίμακας (bulk chemicals), υψηλής προστιθέμενης αξίας (ultra fine chemicals), φαρμακευτικών υλών (pharmaceuticals), εξειδικευμένων χημικών (specialty chemicals), στα νέα υλικά, την πληροφορική, βιοιατρική, βιοτεχνολογία. Αποτελεί δε το θεμέλιο λίθο της Πράσινης – Βιώσιμης Χημείας (Green chemistry – Sustainable chemistry) για την πρόληψη – προστασία του περιβάλλοντος.

1.1.1. Αρχή λειτουργίας



Σχήμα 1. Το διάγραμμα της ενέργειας υποθετικού χημικού συστήματος συναρτήσει της εξέλιξης της αντίδρασης.

Η ενέργεια υποθετικού χημικού συστήματος συναρτήσει της εξέλιξης της αντίδρασης. Η χημική αντίδραση είναι η $A+B \longrightarrow AB$ και K ο καταλύτης. Παρατηρείστε τα δύο ενεργειακά μέγιστα.

Κάθε χημική αντίδραση είναι απλή ή σύνθετη. Στην απλή χημική αντίδραση συμμετέχουν μόνο τα προϊόντα και αντιδρώντα της αντίδρασης, ενώ στη σύνθετη συμμετέχουν και άλλες ουσίες. Μια σύνθετη χημική αντίδραση μπορεί να αναλυθεί σε επιμέρους διαδοχικές απλές αντιδράσεις. Κάθε απλή αντίδραση χαρακτηρίζεται υπό συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες από μία ταχύτητα. Η ταχύτητα μιας σύνθετης αντίδρασης ισούται πρακτικά με την ταχύτητα της πιο αργής απλής αντίδρασης που συμμετέχει, όπως η ταχύτητα μιας σκυταλοδρομίας ισούται με την ταχύτητα του πιο αργού σκυταλοδρόμου.

Ο καταλύτης αντικαθιστά τις απλές αντιδράσεις που συμμετέχουν σε μια σύνθετη αντίδραση με άλλες απλές αντιδράσεις, επηρεάζοντας την ταχύτητά τους. Ο χημικός δρόμος που θα ακολουθηθεί από τα αντιδρώντα (αυτός με τον καταλύτη και αυτός χωρίς τον καταλύτη) εξαρτάται από την διαφορά ενθαλπίας στις απλές αντιδράσεις, ο δρόμος που χαρακτηρίζεται από το χαμηλότερο ενεργειακό μέγιστο είναι αυτή που ακολουθείται αυθόρμητα. Με άλλα λόγια, ο καταλύτης επιτρέπει να διεξαχθεί η σύνθετη αντίδραση με λιγότερη απορρόφηση ενέργειας από το περιβάλλον. Συνήθως ο καταλύτης επιταχύνει την αντίδραση.

1.1.2. Είδη καταλυτικών επιφανειών

Χαρακτηρίζοντας τις καταλυτικές επιφάνειες με βάση τη φυσική τους δομή είναι δυνατόν να κάνουμε τρεις διακρίσεις. Έτσι οι καταλυτικές επιφάνειες διακρίνονται σε:

- Μη πορώδη στερεά, όπως η επιφάνεια ενός μεταλλικού φύλλου.
- Πορώδη στερεά, στα οποία καταλυτικά συμμετέχει και η εσωτερική επιφάνεια των τοιχωμάτων και των πυθμένων των πόρων (internal surface) εκτός της εξωτερικής τους επιφάνειας (external surface ή geometrical surface). Παράδειγμα πορώδους καταλύτη είναι ο γαιάνθρακας. Εδώ θα ορίσουμε ακόμα ένα μέγεθος, την ειδική επιφάνεια (specific surface area) η οποία ισούται με τη συνολική επιφάνεια του καταλύτη ανά μονάδα βάρους καταλύτη. Καταλαβαίνουμε επομένως πως όσο πιο πορώδης είναι ένας καταλύτης τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια του.
- Στερεά παρασκευαζόμενα με διασπορά μιας καταλυτικά ενεργού φάσης σε ένα πορώδες υλικό, το οποίο ονομάζεται υπόστρωμα (support) ή φορέας (carrier). Ο φορέας μπορεί να είναι καταλυτικά αδρανής μπορεί όμως και όχι. Στη δεύτερη αυτή περίπτωση αυτό γίνεται προκειμένου το σύνολο του καταλύτη να επιδρά πάνω σε δύο διαφορετικά στάδια της αντίδρασης ταυτόχρονα.

1.1.3 Στηριζόμενοι ή μη καταλύτες

Όταν το υπόστρωμα είναι καταλυτικά αδρανές διαλέγεται έτσι ώστε να παρουσιάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια, μεγάλη μηχανική αντοχή, θερμική σταθερότητα, κατάλληλο μέγεθος τεμαχιδίων (pellets), σχήμα και κατανομή των πόρων. Αναφέρουμε μερικούς από τους πιο σημαντικούς φορείς: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , ενεργός άνθρακας (activated carbon) ή ζεόλιθος (zeolite). Οι καταλύτες αυτοί ονομάζονται στηριζόμενοι καταλύτες (supported catalysts), ενώ εκείνοι οι οποίοι ανήκουν στις δύο πρώτες προαναφερθείσες κατηγορίες, χωρίς δηλαδή να φέρουν φορέα, ονομάζονται μη στηριζόμενοι καταλύτες (non-supported).

Στους στηριζόμενους καταλύτες η ενεργός φάση μπορεί να είναι συνεχής σε μικροσκοπικό επίπεδο ή ασυνεχής. Όπως αναφέραμε και παραπάνω η αντίδραση λαμβάνει χώρα πάνω στη διεπιφάνεια καταλύτη και ρευστής φάσης. Από αυτό συνεπάγεται ότι το ποσοστό των επιφανειακών ατόμων ως προς το συνολικό αριθμό ατόμων παίζει σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα του καταλύτη, δεδομένου του ότι αν αυτό είναι πολύ μικρό τότε και η ειδική επιφάνεια του καταλύτη είναι μικρή. Αύξηση της ειδικής επιφάνειας μπορούμε να επιτύχουμε με τη μείωση του μεγέθους των καταλυτικών σωματιδίων.

Διασπορά ενεργού φάσης

Η διασπορά της ενεργού φάσης σε κάποιο φορέα είναι πολύ σημαντική αφού βελτιώνει τον καταλύτη κατά διάφορους τρόπους:

- Αυξάνει την επιφάνεια της ενεργού φάσης για τον ίδιο όγκο κάτι το οποίο επιδιώκεται με σκοπό τη μείωση του κατασκευαστικού κόστους του καταλύτη.
- Αυξάνει το χρόνο ζωής του καταλύτη καθώς αποφεύγεται η τοπική υπερθέρμανση ορισμένων σημείων της καταλυτικής επιφάνειας κι επομένως μειώνεται το φαινόμενο της συρρίκνωσης (shrinkage) και της σύντηξης (sintering). Και τα δύο οδηγούν στην μείωση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη. Η πρώτη έγκειται στο μετασχηματισμό (κλείσιμο πόρων κλπ) που οδηγούν στη μείωση της ειδικής επιφάνειας ενώ η δεύτερη στη μετακίνηση σε υψηλή θερμοκρασία στερεού υλικού με συγκόλληση πολλών μικρών κόκκων ενεργού φάσης (συνήθως μεγέθους της τάξεως των λίγων nm) για τη δημιουργία μεγαλύτερων.
- Αυξάνει τη μηχανική αντοχή και τέλος την αντίσταση στα δηλητήρια καταλυτών.

Βάση των παραπάνω κατά την κατασκευή ενός καταλύτη χρησιμοποιούνται σε αρχικό στάδιο πολύ μικρά τεμάχια ίδιου μεγέθους (πρωτοταγής δομή, στην οποία και οφείλεται η μεγάλη ειδική επιφάνεια) τα οποία ομαδοποιούνται σε μεγαλύτερα συσσωματώματα ίδιου επίσης μεγέθους (δευτερογενής δομή, μέσα από την οποία γίνεται πολύ εύκολα η μεταφορά μάζας των αντιδρώντων ή των προϊόντων).

Επίσης, φορείς που χρησιμοποιούνται ευρύτατα είναι οι μονολιθικοί (monolithic supports) οι οποίοι αποτελούνται από ένα ελαφρά πορώδες υλικό υψηλής μηχανικής αντοχής (όπως το $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), το οποίο διαθέτει κανάλια καθορισμένης διαμόρφωσης με τα τοιχώματα τους να καλύπτονται από ένα στρώμα τεμαχιδίων φορέα, στα οποία έχει εναποτεθεί η ενεργός φάση.

Η κατανομή της ενεργού φάσης στα μικροτεμαχίδια ονομάζεται μικροκατανομή (microdistribution ή repartition) ενώ η κατανομή της ενεργού φύσης στα τεμαχίδια τα οποία συντίθενται από μικροτεμαχίδια ονομάζεται μακροκατανομή (macrodistribution). Συνήθως, αυτές οι δύο κατανομές δεν είναι επιθυμητό να είναι ομοιόμορφες και καθορίζονται ανάλογα με τις απαιτήσεις εκλεκτικότητας, την παρουσία δηλητηρίων κτλ...

1.2. Τομείς της κατάλυσης

Το πεδίο της κατάλυσης χωρίζεται σε τρεις τομείς: την ομογενή, την ετερογενή και την ενζυματική κατάλυση.

Στην ετερογενή κατάλυση (heterogeneous catalysis) ,έχουμε περισσότερες από μία φάσεις. Χρησιμοποιούνται συνήθως στερεοί καταλύτες και τα αντιδραστήρια (με διαλύτες) βρίσκονται στην υγρή φάση, στην αέρια ή υγρή με αέρια φάση.

Στην ενζυματική κατάλυση (enzymatic catalysis) τα ένζυμα που είναι πρωτεΐνες (πολυπεπίδια μεγάλου μοριακού βάρους) που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες μπορεί να είναι σε μια φάση με το διαλύτη και τις αντιδρώσες ουσίες ή σε διαφορετικές φάσεις, όπως π.χ. στους ακινητοποιημένους (immobilized) καταλύτες.

Ο διαχωρισμός των καταλυτικών διεργασιών σε ομογενείς κι ετερογενείς έγινε πιθανότατα για πρώτη φορά από τον P.Sabatier.

Σήμερα, το 85% περίπου της βιομηχανικής κατάλυσης υπολογίζεται ότι συντελείται με ετερογενείς καταλύτες και μόνο το 15% με ομογενείς καταλύτες, συμπεριλαμβανομένων όλων των χημικών διεργασιών της επεξεργασίας του πετρελαίου και της παραγωγής χημικών προϊόντων.¹

1.2.1. Ομογενής κατάλυση

Η ομογενής κατάλυση, από τον ορισμό της, αναφέρεται σε ένα καταλυτικό σύστημα στο οποίο τα υποστρώματα για μια αντίδραση και τα καταλυτικά στοιχεία βρίσκονται μαζί σε μία φάση, της περισσότερες φορές στην υγρή. Πρόσφατα χρησιμοποιήθηκε κι ένας πιο «αυστηρός» ορισμός, σύμφωνα με τον οποίο η ομογενής κατάλυση έχει ως προϋπόθεση οργανομεταλλικά σύμπλοκα ως καταλύτες.

Θα πρέπει όμως να θυμηθούμε ότι υπάρχουν πολλές ενδιαφέρουσες και σημαντικές αντιδράσεις που εμπλέκουν ομογενείς καταλύτες που δεν είναι οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Παραδείγματα τέτοιων συστημάτων είναι:

- γενική όξινη και βασική κατάλυση (υδρόλυση εστέρων)
- οξέα Lewis ως καταλύτες (αντιδράσεις Diels-Alder)
- οργανικοί καταλύτες (ιόντα θειαζολίου στην αντίδραση Cannizzarro)
- σύμπλοκα πορφυρινών (εποξειδωση, υδροξυλίωση)
- ενζυμικές διεργασίες.

Η επίδραση των υποκαταστατών έχει μεγάλη σημασία στην ομογενή κατάλυση για τα σύμπλοκα μετάλλων. Ένα μέταλλο μπορεί να δώσει μία ποικιλία προϊόντων από ένα και μόνο υπόστρωμα, απλώς αλλάζοντας τους υποκαταστάτες γύρω από το μεταλλικό κέντρο.²

1.2.2. Χαρακτηριστικά ομογενούς κατάλυσης

Η χρήση συμπλόκων των στοιχείων μεταπτώσεως στην ομογενή κατάλυση δίνει το πλεονέκτημα της δυνατότητας της μελέτης των μηχανισμών των ομογενών καταλυτικών αντιδράσεων με τεχνικές NMR, IR, UV κ.τ.λ., υπό συνθήκες αντίδρασης, καθώς και την κατανόησή τους σε μοριακό επίπεδο και μάλιστα στο αρχικό στάδιο της ανάπτυξης μιας καταλυτικής διεργασίας.

Υπό ήπιες συνθήκες τα ομογενή καταλυτικά συστήματα παρουσιάζουν υψηλότερη καταλυτική δραστικότητα και εκλεκτικότητα. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται από τη δυνατότητα της διαμόρφωσης και τροποποίησης της σφαίρας συντάξεως του καταλύτη. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με ρύθμιση των ηλεκτρονιακών και στερεοχημικών χαρακτηριστικών των υποκαταστατών των καταλυτικών συμπλόκων.

Η υψηλή δραστικότητα των ομογενών καταλυτικών συστημάτων εξηγείται και από το γεγονός ότι όλα τα ενεργά κέντρα του καταλύτη είναι προσιτά και μπορούν να λάβουν μέρος στην κατάλυση. Επίσης, τα φαινόμενα διάχυσης δεν επηρεάζουν σημαντικά της ταχύτητα των καταλυτικών αντιδράσεων, λόγω της εύκολης μεταφοράς μάζας των αντιδρώντων ουσιών στα ενεργά κέντρα του καταλύτη.

Ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό των ομογενών καταλυτικών συστημάτων είναι η μεγάλη αντίστασή τους σε ουσίες που δηλητηριάζουν τους καταλύτες και η καλύτερη αναπαραγωγικότητα των καταλυτικών αντιδράσεων.

Το σημαντικότερο μειονέκτημα των ομογενών καταλυτικών συστημάτων είναι ο πολύπλοκος διαχωρισμός του καταλύτη από τα προϊόντα της αντίδρασης και η ποσοτική του ανάκτηση σε ενεργό μορφή. Μειονέκτημα αποτελεί επίσης και ο μεταβλητός χρόνος ζωής των καταλυτικών συστημάτων.¹

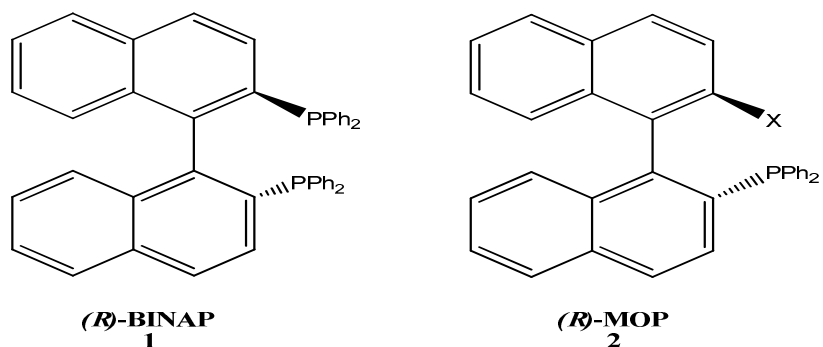
1.2.3. Τύποι υποκαταστατών

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

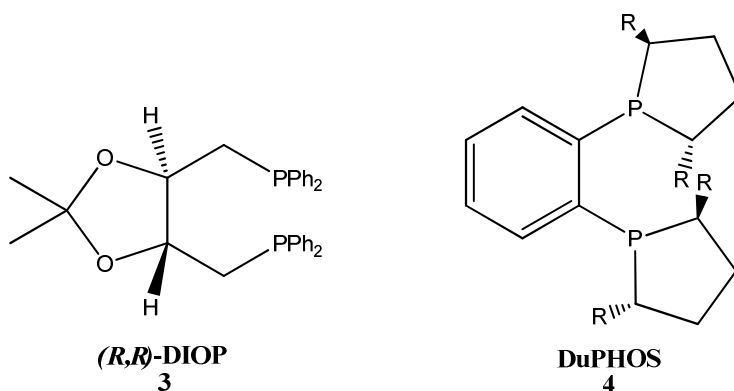
Στο σχεδιασμό του υποκαταστάτη είναι σημαντικό να διατηρείται μια ικανοποιητική απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων τα οποία πρόκειται να συνδεθούν με το μέταλλο,

έτσι ώστε να είναι εφικτός ο σχηματισμός πενταμελούς έως οκταμελούς δακτυλίου με το στοιχείο μετάπτωσης. Εάν ο δακτύλιος είναι πολύ μεγάλος, ο υποκαταστάτης τείνει να ενώνεται μονοσχιδώς με το μέταλλο ή να σχηματίζει γέφυρες μεταξύ των μετάλλων. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι πολύ ογκώδεις φωσφινικοί υποκαταστάτες προκαλούν αξιοσημείωτη αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας των συμπλόκων των μετάλλων.

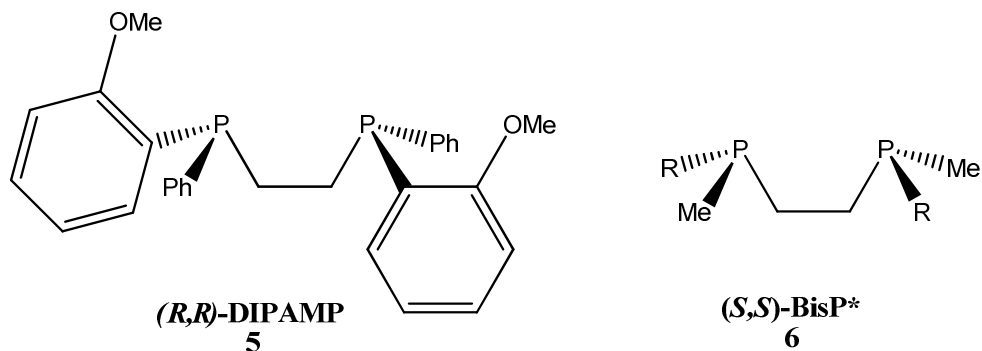
Οι πολυάριθμοι δισχιδείς φωσφινικοί υποκαταστάτες που είναι διαθέσιμοι σήμερα μπορούν να διαιρεθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες, ανάλογα με το σημείο όπου εντοπίζεται το ασύμμετρο κέντρο : αξονικά χειρόμορφοι υποκαταστάτες (π.χ. BINAP **1** και MOP **2**), αυτοί που περιέχουν ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα (π.χ., DIOP **3**, DuPHOS **4**) και αυτοί οι οποίοι έχουν ένα ασύμμετρο κέντρο στο άτομο του φωσφόρου (π.χ., DIPAMP **5**, BisP* **6**), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.



ΑΞΟΝΙΚΑ ΑΣΥΜΜΕΤΡΟΙ



ΑΣΥΜΜΕΤΡΟ ΑΤΟΜΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

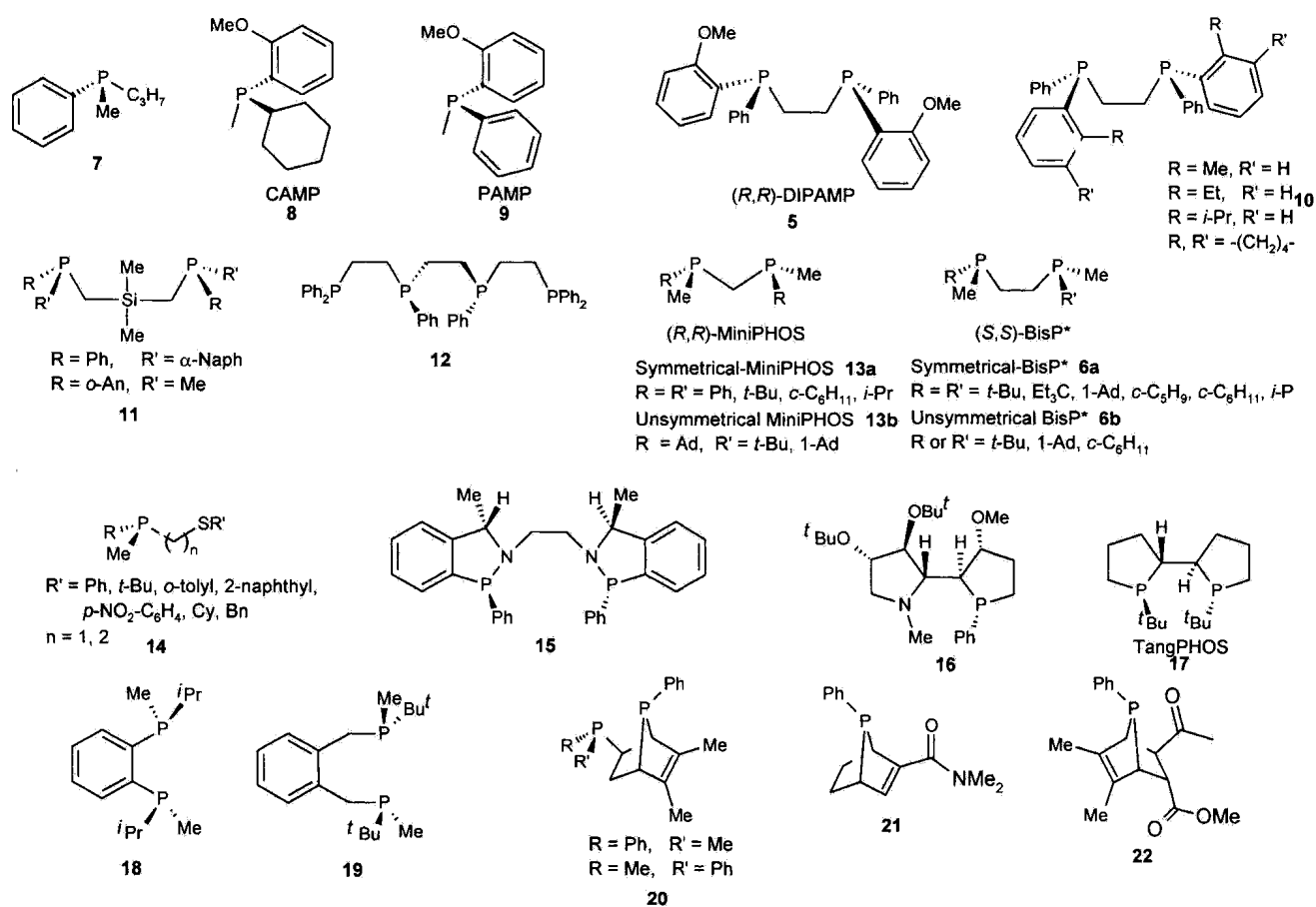


ΑΣΥΜΜΕΤΡΟ ΚΕΝΤΡΟ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

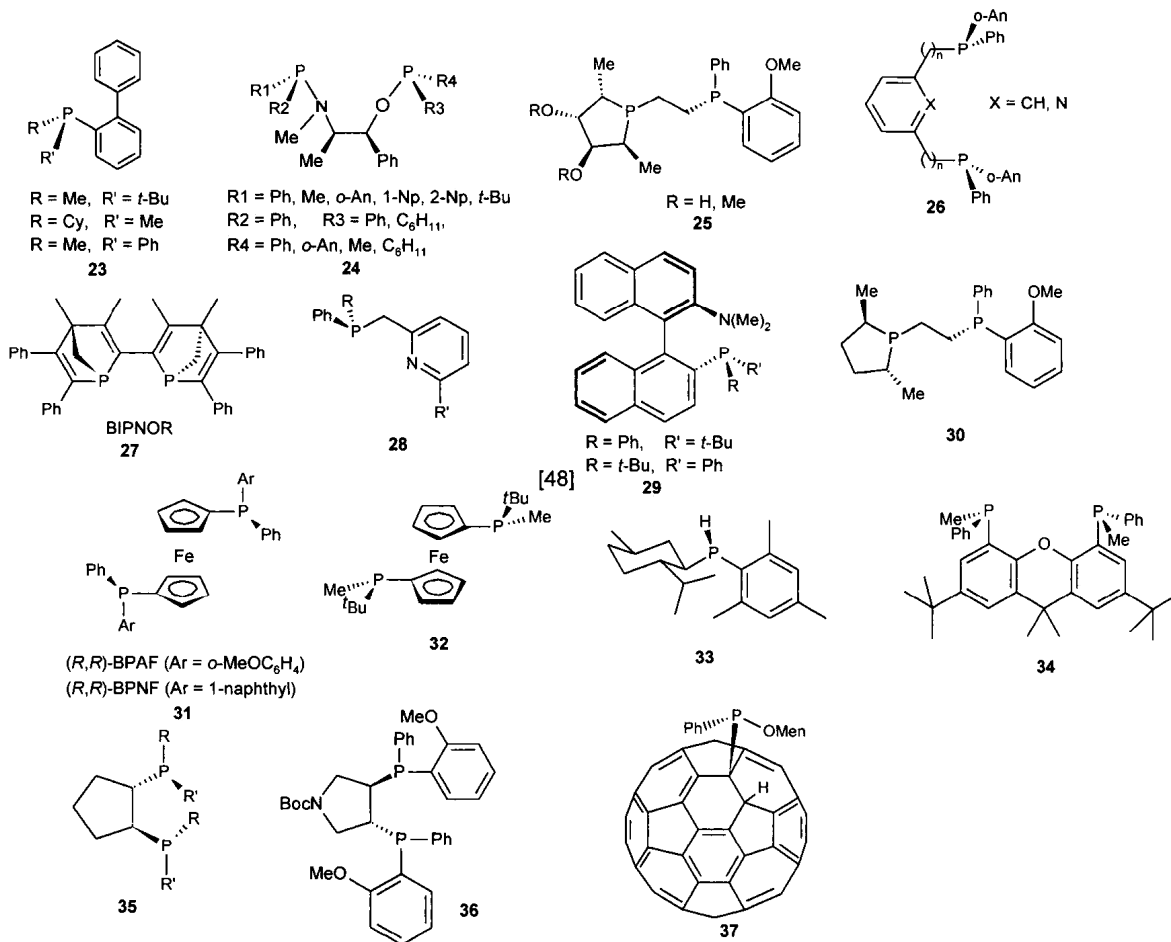
Σχήμα 2. Οι τρεις κύριες κατηγορίες των ασύμμετρων υποκαταστατών.

Η τρίτη κατηγορία υποκαταστατών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς η σύνθεσή τους αποτελεί μια πρόκληση, δεδομένου ότι εμφανίζει ορισμένα εμπόδια

τα οποία πρέπει να ξεπεραστούν. Ωστόσο, τα χειρόμορφα χαρακτηριστικά τα οποία παρατηρούνται στους υποκαταστάτες με ασύμμετρο κέντρο φωσφόρου είναι εξαιρετικά ενδιαφέροντα, δεδομένης της άμεσης σύνδεσης των χειρόμορφων ατόμων με τα μεταλλικά άτομα. Ο παράγοντας αυτός ενισχύει τη μεταφορά ασυμμετρίας παρέχει ένα πιο αποτελεσματικό χειρόμορφο περιβάλλον στο τμήμα όπου λαμβάνει χώρα η εναντιοεκλεκτικότητα. Ορισμένοι από τους πιο εντυπωσιακούς υποκαταστάτες με ασύμμετρο κέντρο φωσφόρου που έχουν συντεθεί παρουσιάζονται στο Σχήμα 3., με τις κοινές τους ονομασίες.³



Σχήμα 3. Υποκαταστάτες με ασύμμετρο κέντρο φωσφόρου που έχουν συντεθεί μετα το 1990.



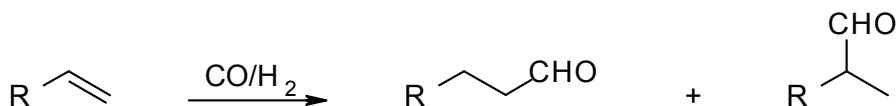
Σχήμα 3. (συνέχεια)

1.3. Υδροφορμυλίωση

Η υδροφορμυλίωση σαν αντίδραση ομοιογενούς κατάλυσης, κατά την οποία αλκένια μετετρέπονται σε αλδεύδες, κατέχει σήμερα πρωτεύουσα θέση σαν βιομηχανική εφαρμογή όσον αφορά την ποσότητα των παραγομένων προϊόντων. Η παγκόσμια παραγωγή σε οξυγονούχα προϊόντα με αυτή την αντίδραση για το 1996 ήταν περισσότερο από 6 εκατομμύρια τόνους. Συγχρόνως ελκύει τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον, όπως φαίνεται από τις 250 περίπου δημοσιεύσεις και ευρεσιτεχνίες που εμφανίζονται ετησίως. Η αντίδραση ανακαλύφθηκε στις 26 Ιουλίου 1938 στα εργαστήρια της *Ruhrchemie AG* στο Oberhausen της Γερμανίας, όταν ο *Otto Roelen* διαβίβασε ένα μείγμα αιθυλενίου και αερίου σύνθεσης (CO/H₂) πάνω από καταλύτη

περιέχοντα κοβάλτιο, στους 150°C και πίεση 100 bar ⁴. Σκοπός του πειράματος ήταν η επιμήκυνση του μήκους της αλυσίδας των υδρογονανθράκων Fischer-Tropsch (FT) ανακυλώνοντας τις πρωταρχικά παραχθέντες ολεφίνες. Η αντίδραση όμως οδήγησε σε μικρά ποσά προπανάλης (και διαιθυλοκετόνης). Έτσι ο Roelen, όχι μόνο ανακάλυψε μία νέα χημική αντίδραση αλλά και έθεσε τις βάσεις σε ένα από τα σημεία-κλειδιά στην ομοιογενή οργανομεταλλική κατάλυση.

Η αντίδραση ανάμεσα στο διπλό δεσμό των ολεφινών και το μείγμα CO/H₂ (αέριο σύνθεσης) δίνει σαν κύρια προϊόντα γραμμικές (*n*-) και διακλαδισμένες (*iso*-) αλδεύδες. Το γεγονός ότι το αιθυλένιο δίνει σαν προϊόντα όχι μόνο προπανάλη αλλά και διαιθυλοκετόνη, έδωσε αρχικά την εντύπωση ότι η αντίδραση οδηγεί γενικά στη σύνθεση οξυγονούχων προϊόντων, γι αυτό η αντίδραση ονομάστηκε οξο-σύνθεση ή οξονίωση. Η σωστή έκφραση, υδροφορμυλίωση εισήχθη αργότερα από τον Adkins ⁵. Η αναλογία των γραμμικών (*n*-) προς τις διακλαδισμένες (*iso*-) αλδεύδες, είναι γνωστή σαν *n*/*i* αναλογία.

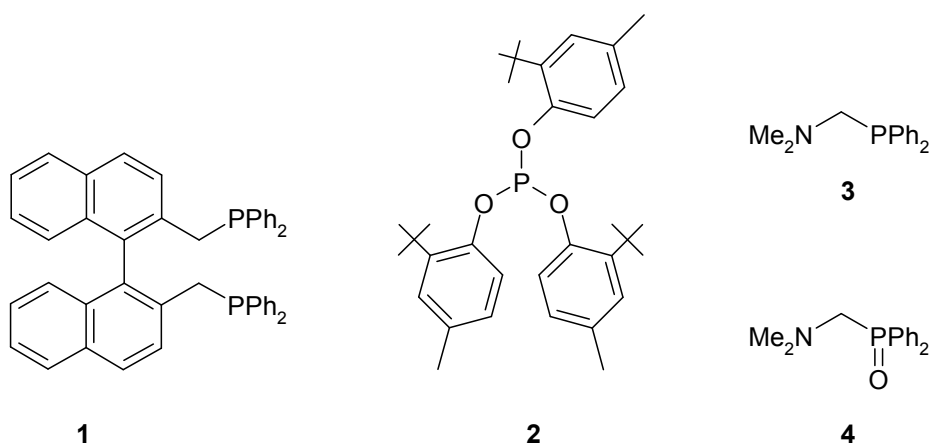


Σχήμα 4 . Αντίδραση υδροφορμυλίωσης

Η πρώτη βιομηχανική παραγωγή αλδευδών τέθηκε σε εφαρμογή από την Ruhrchemie το 1947. Κατά την πρώτη εικοσαετία από την ανακάλυψή της η υδροφορμυλίωση δεν έχριζε ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Από τα μέσα όμως της δεκαετίας του 1950, δύο σημαντικοί λόγοι οδήγησαν στη ραγδαία εξέλιξη της αντίδρασης. Ο ένας λόγος ήταν η γρήγορη ανάπτυξη της πετροχημείας με αποτέλεσμα τη δημιουργία φθηνών ολεφινών. Ο δεύτερος λόγος ήταν η ανάπτυξη των βιομηχανιών PVC και απολυμαντικών, οι οποίες χρησιμοποιούν αλκοόλες που παράγονται με υδροφορμυλίωση/υδρογόνωση ολεφινών.

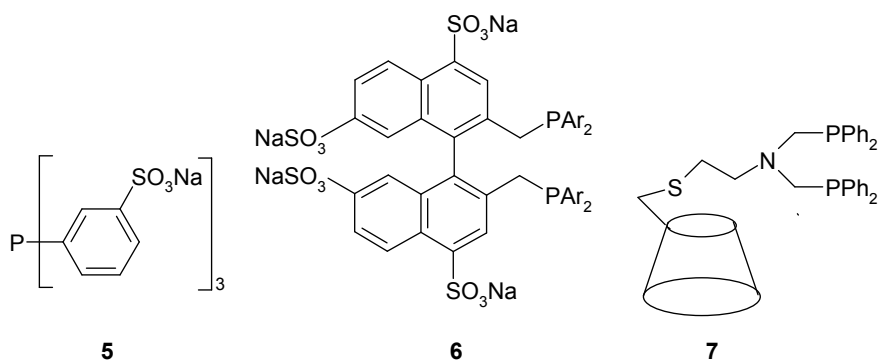
Οι καταλύτες υδροφορμυλίωσης αποτελούνται από ένα μέταλλο μεταπτώσεως (M) το οποίο έχει την ικανότητα δημιουργίας υδριδομεταλλοκαρβονυλίων. Τα σύμπλοκα αυτά έχοντας την παρακάτω δομή είναι δυνατόν να είναι τροποποιημένα με την παρουσία συναρμοτών (Ligands, L), οπότε καλούνται “modified”. Οι μη τροπο- $H_xM_y(CO)_zL_n$ ποιημένοι καταλύτες ($n = 0$) καλούνται “unmodified”. Τα μεταπτωσητικά μέταλλα που κυρίως χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες υδροφορμυλίωσης είναι το ρόδιο, το κοβάλτιο, ο λευκόχρυσος και το ρουθίνιο, με μεγαλύτερη καταλυτική δράση εκείνη του ροδίου. Σε βιομηχανικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται τα σύμπλοκα του ροδίου και κοβαλτίου ενώ ο λευκόχρυσος και το ρουθίνιο χηρίζουν μόνο ακαδημαϊκού ενδιαφέροντος.

Οι καταλύτες υδροφορμυλίωσης της πρώτης γενεάς βασίζονταν αποκλειστικά στο κοβάλτιο (με βιομηχανική εφαρμογή, π.χ. από BASF, ICI, Kuhlmann, Ruhrchemie). Τις επόμενες όμως δεκαετίες έγινε αντιληπτό ότι σύμπλοκα του ροδίου με φωσφίνες παρουσίαζαν πολύ μεγαλύτερη καταλυτική δράση με ταυτόχρονη σημαντική αύξηση της αναλογίας n/i των παραγωμένων αλδευδών, οδηγώντας έτσι στους καταλύτες της δεύτερης γενεάς. Σύμφωνα με πρόσφατες εξελίξεις, αξιοσημείωτη καταλυτική δράση παρουσιάζουν σύμπλοκα του ροδίου με συναρμοτές (ligands): α) φωσφίνες, π.χ. η διφωσφίνη NAPHOS (1) ⁶, β) εστέρες του φωσφορώδους οξέος, π.χ. (2) ⁷, γ) διδραστικοί P-N συναρμοτές, π.χ. η φωσφίνη (3) και το αντίστοιχο φωσφινόξειδιο (4) ⁸, κ.α.



Σχήμα 5. Πρώτης γενιάς συναρμοτές για τα σύμπλοκα του ροδίου.

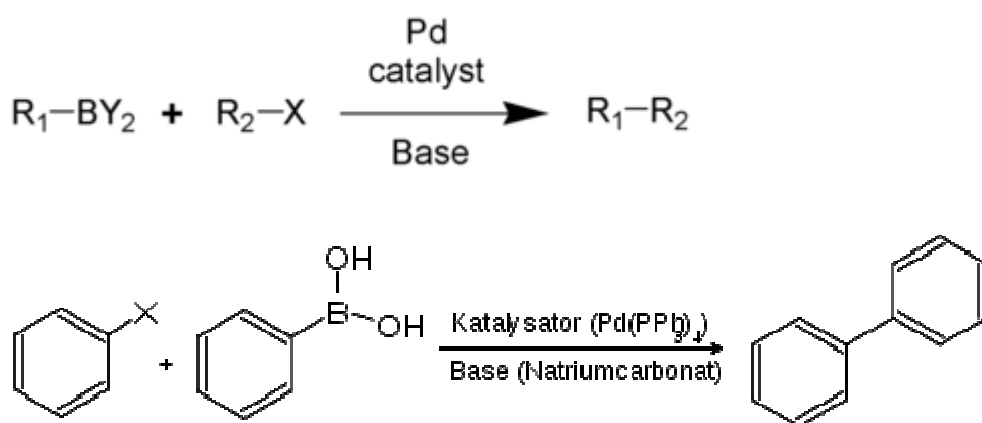
Μιά από τις σημαντικότερες εξελίξεις της τελευταίας δεκαπενταετίας στη χημεία της υδροφορμυλίωσης αποτελεί η ιδέα της χρήσης υδατοδιαλυτών φωσφινών σαν συναρμοτές του ροδίου και τη διεξαγωγή της αντίδρασης σε υδατική φάση. Η μετάβαση από το μονοφασικό σε διφασικό αλλά ομοιογενές καταλυτικό σύστημα, προσέφερε πολλά πλεονεκτήματα όπως η απομάκρυνση του καταλύτη από τα προϊόντα της αντίδρασης και οδήγησε στην *τρίτη γενιά* καταλυτών υδροφορμυλίωσης. Η ιδέα ανήκει στον E. Kunz από την Rhône-Poulenc με τη χρήση του συναρμοτή TPPTS (5)⁹. Η ιδέα αυτή τέθηκε σε βιομηχανική εφαρμογή από την Ruhrchemie και είναι γνωστή σαν Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP) διεργασία, με παραγωγή σήμερα, 300000 τόννων βουτανάλης κατά την υδροφορμυλίωση του προπενίου. Οι μετέπειτα εξελίξεις οδήγησαν στη σύνθεση και άλλων υδατοδιαλυτών συναρμοτών όπως το BINAS-8 (6)¹⁰, με σημαντική καταλυτική δράση. Σε αντίθεση με την υδροφορμυλίωση του προπενίου που εύκολα επιτυγχάνεται με την μέθοδο RCH/RP, η οξο-σύνθεση ανώτερων αλδευδών δεν παρουσιάζει την ίδια ευκολία. Πρόσφατα δημοσιεύθηκε η σύνθεση του συμπλόκου του ροδίου με τον υδατοδιαλυτό συναρμοτή (7), παράγωγο της β-κυκλοδεξτρίνης¹¹. Όσον αφορά την υδροφορμυλίωση του οκτενίου-1, η καταλυτική δράση του συμπλόκου 7/Rh(COD)BF₄ είναι >150 φορές μεγαλύτερη από ότι το σύμπλοκο του 5.¹²



Σχήμα 6. Νεότεροι συναρμοτές για τα σύμπλοκα του ροδίου.

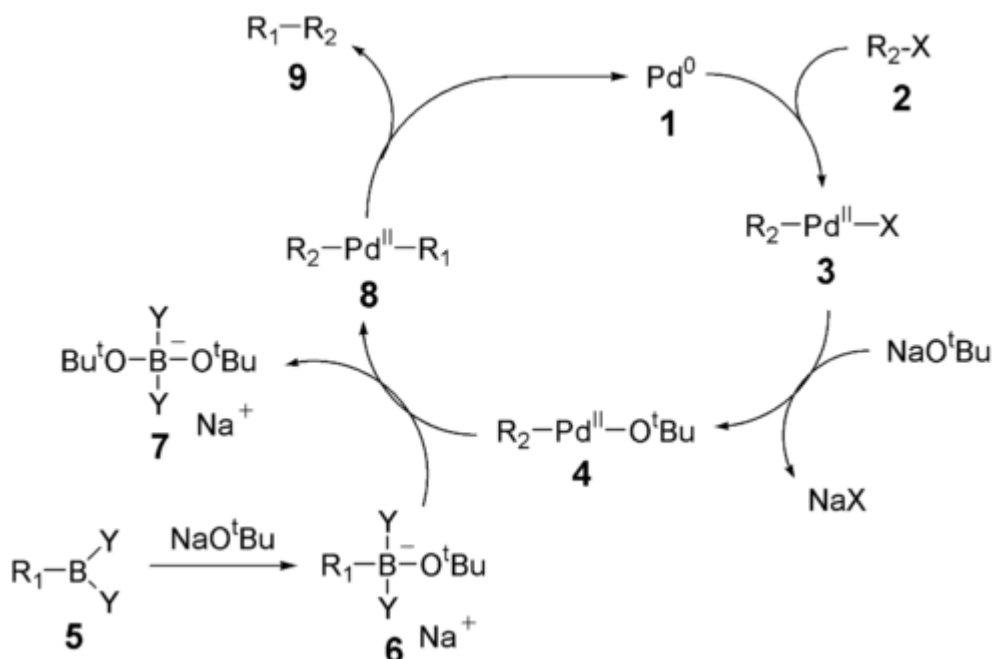
1.4. Αντίδραση Suzuki

Το 2010 το βραβείο Νόμπελ Χημείας απονεμήθηκε στον Suzuki για την ανακάλυψη και την ανάπτυξη του πάνω στην ομώνυμη αντίδραση. Πολλές φορές ονομάζεται Suzuki-Miyaura αντίδραση είτε συχνά αναφέρεται ως Suzuki-Coupling. Η αντίδραση Suzuki είναι οργανική αντίδραση ενός αρυλο- ή βινυλο-υποκατεστημένου βορικού οξέος με αρυλαλογονίδιο ή βινυλαλογονίδιο. Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται πολύ στη σύνθεση πολυ-ολεφινών, στυρένιων και υποκατεστημένων δι-φαινυλίων. Ο καταλύτης είναι το $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Παρατίθενται οι αντιδράσεις σύνθεσης γραμμικών κι αρωματικών προϊόντων.



Σχήμα 7. Η αντίδραση Suzuki.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης Suzuki εμφανίζεται καλύτερα από την οπτική γωνία του καταλύτη παλλαδίου. Το πρώτο βήμα είναι η οξειδωτική προσθήκη του παλλαδίου στο αλογονίδιο 2 οπότε και προκύπτει η οργανομεταλλική ένωση 3 του παλλαδίου. Αντίδραση με βάση δίνει τις ενδιάμεση ένωση 4, η οποία μέσω trans-μεταλλείωσης, με το βορονικό άλας 6 να δώσει το 8. Τέλος αναγωγική απόσπαση από τα προϊόντα 9 του καταλύτη επαναφέρει στην αρχική μορφή του το παλλάδιο για να μετάσχει στον επόμενο καταλυτικό κύκλο.



Σχήμα 8. Ο μηχανισμός της αντίδρασης Suzuki.

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της οξειδωτικής προσθήκης είναι η διατήρηση της στεreoχημείας των βινυλικών αλογονιδίων ενώ παράλληλα δίνει αναστροφή της στεreoχημείας με αλλυλικών και βενζολικών αλογονιδίων. Η οξειδωτική προσθήκη αποτελεί αρχικά το cis σύμπλοκο του παλλάδιο το οποίο γρήγορα ισομεριώνεται στη trans μορφή του.

Χρησιμοποιώντας σήμανση με δευτέριο ο Ridgway και η ερευνητική του ομάδα έχουν δείξει το πλεονέκτημα της αναγωγικής απόσπασης που είναι η διατήρηση της στεreoχημείας. Σχετική δραστηριότητα των διαφόρων μεταλλικών συμπλόκων στο C-C στην αναγωγική απόσπαση είναι: Pd(IV), Pd(II) > Pt(IV), Pt(II), Rh(III) > Ir(III), Ru(II), Os(II).¹³

1.5. Φωτοβολταϊκά κελιά

Με τον γενικό όρο φωτοβολταϊκά χαρακτηρίζονται οι διατάξεις μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Στην ουσία πρόκειται για ηλεκτρογεννήτριες που συγκροτούνται από πολλά φωτοβολταϊκά στοιχεία σε επίπεδη διάταξη που έχουν ως βάση λειτουργίας το φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Τα φωτοβολταϊκά ανήκουν στη κατηγορία των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ).

1.5.1 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Το φωτοβολταϊκό (Φ/Β) φαινόμενο αφορά τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Εντμόντ Μπεκερέλ (Alexandre-Edmond Becquerel). Περιληπτικά πρόκειται για την απορρόφηση της ενέργειας του φωτός από τα ηλεκτρόνια των ατόμων του Φ/Β στοιχείου, (Si), και την απόδραση των ηλεκτρονίων αυτών από τις κανονικές τους θέσεις με αποτέλεσμα την δημιουργία ρεύματος. Το ηλεκτρικό πεδίο που προϋπάρχει στο Φ/Β στοιχείο οδηγεί το ρεύμα στο φορτίο.

1.5.2 Φωτοβολταϊκή Διάταξη

Τα Φ/Β πλαίσια έχουν ως βασικό μέρος το ηλιακό στοιχείο (solar cell) που είναι ένας κατάλληλα επεξεργασμένος ημιαγωγός μικρού πάχους σε επίπεδη επιφάνεια. Η πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας δημιουργεί ηλεκτρική τάση και με την κατάλληλη σύνδεση σε φορτίο παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα. Τα Φ/Β στοιχεία ομαδοποιούνται κατάλληλα και συγκροτούν τα φωτοβολταϊκά πλαίσια ή γεννήτριες (module), τυπικής ισχύος από 20W έως 300W. Οι Φ/Β γεννήτριες συνδέονται ηλεκτρολογικά μεταξύ τους και δημιουργούνται οι φωτοβολταϊκές συστοιχίες (arrays).

1.5.3 Τεχνολογίες Φ/Β Στοιχείων

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία χωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες

1. Κρυσταλλικού Πυριτίου

- Μονοκρυσταλλικού πυριτίου, με ονομαστικές αποδόσεις πλαισίων 14,5% έως 21%,
- Πολυκρυσταλλικού πυριτίου, με ονομαστικές αποδόσεις πλαισίων 13% έως 14,5%.2.

2. Λεπτών Μεμβρανών

- Άμορφου Πυριτίου, ονομαστικής απόδοσης ~7%.
- Χαλκοπυριτών CIS / CIGS, ονομαστικής απόδοσης από 7% έως 11%.

Το πυρίτιο είναι η βάση για το 90% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής Φ/Β. Η κυριαρχία αυτή οφείλεται αρχικά στην τεράστια παγκόσμια επιστημονική και τεχνική

υποδομή για το υλικό αυτό από τη δεκαετία του '60. Μεγάλες κρατικές και βιομηχανικές επενδύσεις έγιναν σε προγράμματα για τις χημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του Si, ώστε να δημιουργηθεί ο εξοπλισμός που απαιτείται στα βήματα της επεξεργασίας για την απόκτηση της απαραίτητης καθαρότητας και της κρυσταλλικής δομής του υλικού.

Στόχος

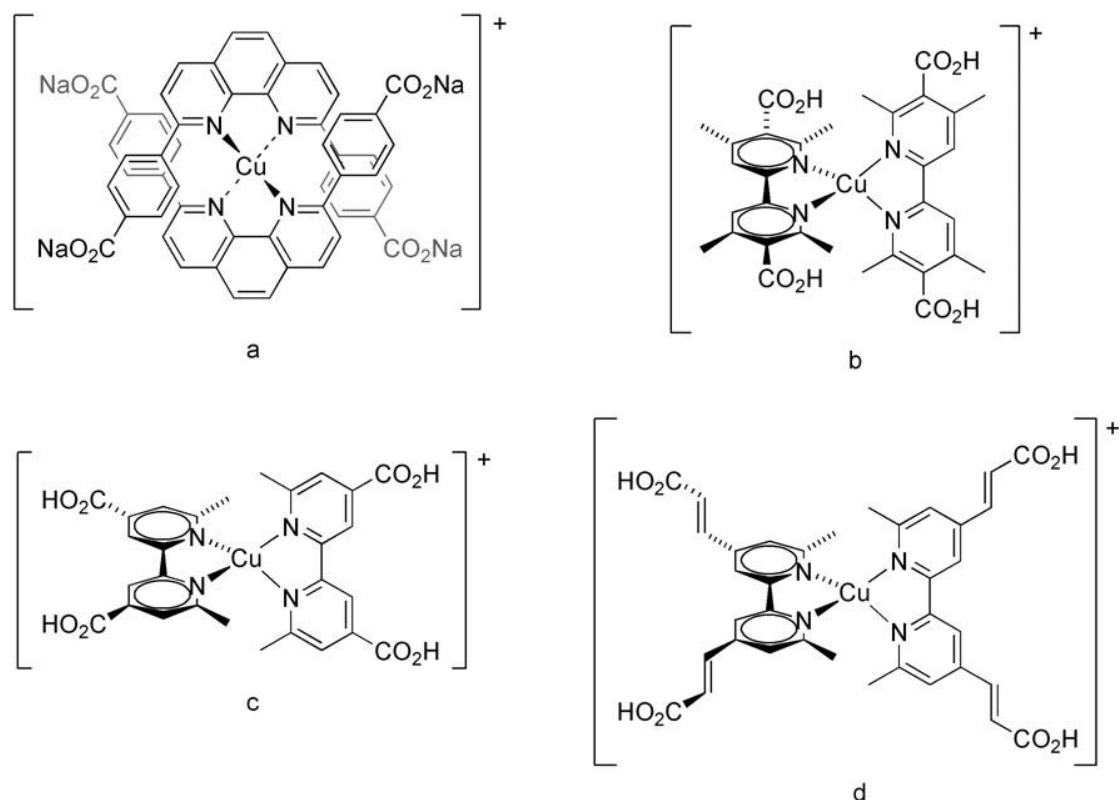
Σε πολλές χώρες έχουν ξεκινήσει προγράμματα επιδότησης των επενδύσεων σε φωτοβολταϊκά, τα οποία παράγουν ηλεκτρική ενέργεια που μεταπωλείται και εισάγεται στα δημόσια δίκτυα μεταφοράς. Τα προγράμματα αυτά έχουν στόχο τη διαφοροποίηση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και τη σταδιακή απεξάρτησή της από το πετρέλαιο.¹⁴

1.6. Φωτοευαισθητοποιητές

Τα ορυκτά καύσιμα έχουν μοναδικές ιδιότητες αλλά είναι πεπερασμένη πηγή ενέργειας και θα οδηγήσει σε κλιματολογικές μεταβολές, μεταβάλλοντας τη συσσώρευση του CO₂ στην ατμόσφαιρα. Στο πλαίσιο αυτό, η με χαμηλό κόστος και αποδοτική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας έχει αναδειχθεί ως ένας σημαντικός στόχος, επειδή η ηλιακή ενέργεια είναι η μόνη ανανεώσιμη πηγή με την αποδεδειγμένη ικανότητα να ανταποκριθεί στις αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες του κόσμου. Έχει γίνει εδώ και πολύ καιρό γνωστό ότι Ru(II) πολυπυριδιλικά συγκροτήματα παρέχουν μια σειρά από εξαιρετικά χαρακτηριστικά για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας τελικά σε ηλεκτρική, όπως η ικανότητα απορρόφησης στην ορατή περιοχή μέσω μεταπτώσεων μεταφοράς φορτίου μετάλλου-υποκαταστάτη (MLCT), αντιστρεπτότητα στο Ru(II)/Ru(III) οξειδοαναγωγικό ζεύγος, μακρά διάρκειας ζωής σταθερών συμπλόκων υπό κατάλληλες συνθήκες. Για αρκετές δεκαετίες, έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια αφιερωμένη στην αξιοποίηση αυτών των ιδιοτήτων για την μετατροπή του φωτός σε ωφέλιμη ενέργεια. Για παράδειγμα, πολλές μελέτες έχουν διερευνήσει την παραγωγή υδρογόνου από το νερό χρησιμοποιώντας ένα σύνθετο σύστημα που περιλαμβάνει έναν φωτοευαισθητοποιητή Ru πολυπυριδιλικά, έναν δότη ηλεκτρονίων, και έναν καταλύτη. Τα συστατικά μπορούν να συνδυαστούν σε διάφορες λειτουργικές μονάδες και, πρόσφατα, διμεταλλικό Ru(II)-Pt(II) συγκρότημα έχει δείξει ότι οδηγεί σε φωτοχημική παραγωγή υδρογόνου από H₂O χρησιμοποιώντας ένα δότη ηλεκτρονίων. Συνολικά, ωστόσο, η μετατροπή του ορατού φωτός σε χημικά καύσιμα με τη χρήση μοριακών φωτοκαταλυτών χωρίς την ανάγκη θυσιαζόμενων αντιδραστηρίων παραμένει πρόκληση. Σε αντίθεση, όμως, υψηλής απόδοσης μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια έχει επιτευχθεί με τη χρήση φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελών (DSSCs) με βάση την υψηλή περιοχή επιφάνειας-TiO₂ νανοκρυσταλλικών ταινιών με επικάλυψη φωτο-ευαισθητοποιητή

που επιτρέπει την αποτελεσματική συλλογή φωτός στο ορατό φάσμα. Η διεγερμένη κατάσταση του ευαισθητοποιητή εγχύει ένα ηλεκτρόνιο στο TiO_2 . Ο ευαισθητοποιητής ανάγεται εκ νέου από διάλυμα ηλεκτρολυτών. Ο διαχωρισμός φορτίου στη ζώνη αγωγιμότητας TiO_2 και στον ηλεκτρολύτη δημιουργεί το δυναμικό των κυψελών. Παρόλο που στον ευαισθητοποιητή έχουν συμπεριληφθεί οργανικά μόρια, π.χ. φθαλοκυανίνες, πορφυρίνες, ενώσεις που είναι σύμπλοκα μετάλλων των Os, Pt, Fe και Re συσκευές με ένα ηλιακό-ηλεκτρικό μετατροπέα απόδοσης άνω του 10% έχουν επιτευχθεί μόνο στο πλαίσιο της χρήσης Ru polypyridyl ως χρωστικών ουσιών. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει προσπάθειες χρήσης των Cu(I) polypyridyls ως εναλλακτική λύση για τα συστήματα Ru(II). Αυτά προσφέρουν μια παρόμοια σειρά βασικών συνθετικών, ηλεκτροχημικών και φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων, για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας.

Το χαμηλό κόστος και η υψηλή αφθονία του Cu σε σύγκριση με το Ru του δίνει ένα προφανές πλεονέκτημα σε πρακτικές εφαρμογές της τεχνολογίας, υπό τον όρο ότι μπορούν να επιτευχθούν παρόμοιες λειτουργικές ιδιότητες. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των συγκροτημάτων Cu(I) αφορά την αναμενόμενη μείωση της παραμόρφωσης της τετραεδρικής γεωμετρίας όταν οξειδώνεται ή στην MLCT διεγερμένη κατάσταση (όπου το μέταλλο οξειδώνεται και ο υποκαταστάτης ανάγεται). Αυτό το χαρακτηριστικό απαιτεί κάποιους στερεοχημικούς περιορισμούς σε λειτουργικά συστήματα. Για παράδειγμα, ο υποκατάστασης 2,9-bipyridyl χρησιμοποιείται για την πρόληψη γεωμετρικών αλλαγών που μπορούν να επιβραδύνουν την ηλεκτρονιακή μεταφορά και τη διευκόλυνση των διαδικασιών ταχείας διάσπασης της MLCT διεγερμένης κατάστασης, ώστε να είναι αναστρέψιμη η μετατροπή Cu(I)/Cu(II). Οι αρχικές προσπάθειες περιορίστηκαν σε χρωστικές ουσίες, Εικόνα, σε νανοκρυσταλλικές DSSCs, και οδήγησαν σε χαμηλής απόδοσης συσκευές. Επίσης απαιτείται κατάλληλη ηλεκτρονική επικοινωνία μεταξύ της χρωστικής ουσίας και του υλικού της νανοκρυσταλλικής κυψελίδας. Αυτές οι δύο απαιτήσεις κανονικά ικανοποιούνται μέσω ομάδων καρβοξυλικού οξέος, και μελέτες σε ευαισθητοποιητές Ru(II) polypyridyl έχουν δείξει γενικά ότι οι 4,4'-θέσεις



Εικόνα. Σύμπλοκα Cu(I) που μελετήθηκαν ως φωτοευαισθητοποιητές σε DSSCs

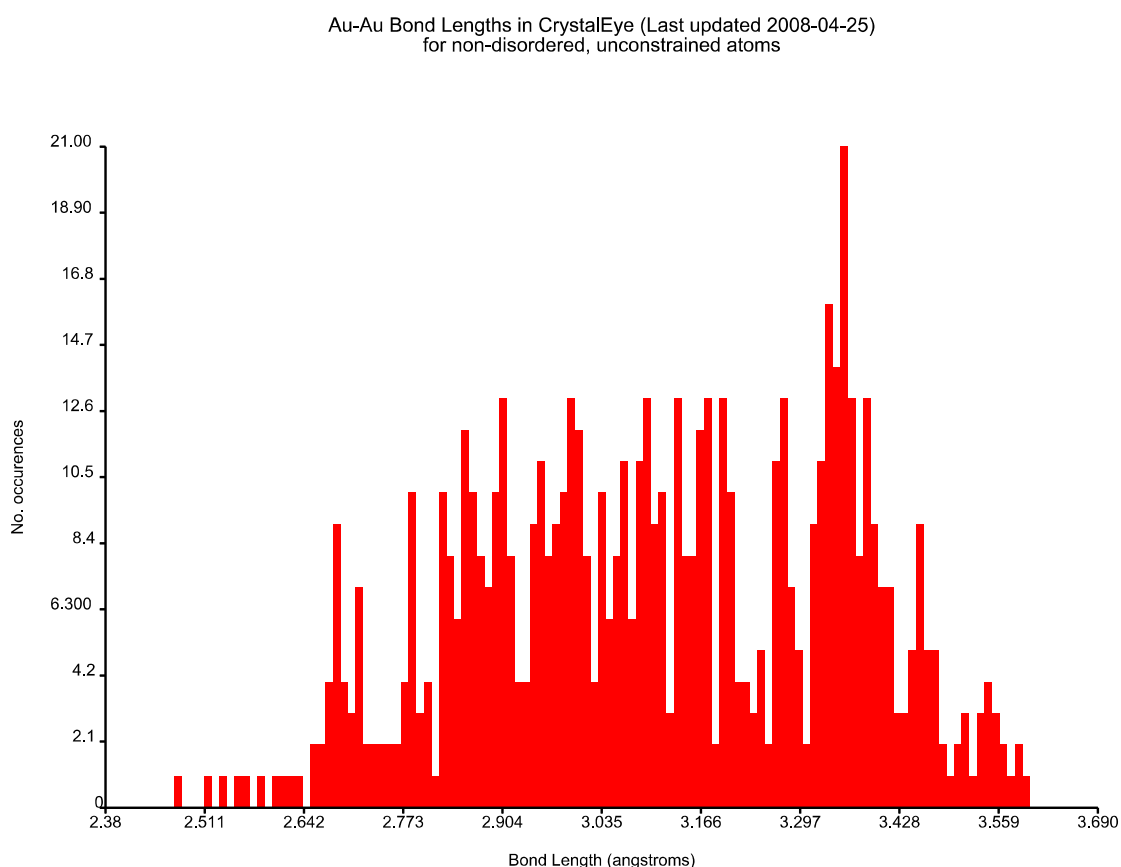
είναι οι πιο ευνοϊκές θέσεις για τις ομάδες αυτές. Αυτό μπορεί να προσφέρει μια εξήγηση για την κακή απόδοση στις αρχικές μελέτες συμπλόκων Cu(I) δεδομένου ότι οι αντίστοιχες όξινες ομάδες στα δύο παραδείγματα (Εικόνα 1α, β) είναι σε άλλες θέσεις. Πρόσφατα, ωστόσο, ο Bessho και οι συνεργάτες του ανέφεραν τα πρώτα παραδείγματα Cu(I)-bipyridyl συγκροτήματα ως φωτο-ευαισθητοποιητών για νανοκρυστάλλινες DSSCs με την bipyridyl ομάδα στις 4,4-θέσεις. Η μελέτη αυτή έχει τώρα οδηγήσει στη μετατροπή της ηλιακής σε ηλεκτρική ενέργεια με αποδόσεις στο 1,9% (Εικόνα γ) και 2,3% (Εικόνα δ). Αν και η βελτίωση της αποτελεσματικότητας χρησιμοποιώντας αυτά τα συστήματα παραμένει ένας στόχος, ωστόσο η αποτελεσματικότητα είναι γύρω στις τέσσερις φορές χαμηλότερη από αυτή για τα συστήματα Ru(II). Επιπλέον, ο Cu(I) δεν έχει ακόμα υποβληθεί σε τόση έρευνα για τη βελτιστοποίησή του, όσο έχουν υποβληθεί οι Ru(II) ευαισθητοποιητές και μπορεί να προβλεφθεί μεγάλη πιθανότητα βελτίωσης στην αποτελεσματικότητα των συστημάτων αυτών. Υπάρχουν αρκετές απλές στρατηγικές σχεδιασμού που μπορούν πλέον να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη των αποτελεσμάτων. Για παράδειγμα, όλοι οι ευαισθητοποιητές, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1, είναι συμμετρικά συστήματα, όμως η ασυμμετρία στον ευαισθητοποιητή μπορεί να οδηγήσει σε προσανατολισμό του φωτός από τη συγκομιδή στην μετάβαση δίνοντας ευνοϊκότερες συνθήκες μεταφοράς στην DSSC συσκευή. Ασύμμετρα Cu(I) συγκροτήματα πρέπει να διερευνηθούν σε DSSCs, αν και ενδιαφέροντα παραδείγματα με υψηλές εκπομπές έχουν καλές αποδόσεις εκπομπής φωτός από ηλεκτροχημικά στοιχεία. Επίσης, στην περίπτωση των Ru(II) συγκροτημάτων για υψηλότερη απόδοση είναι γενικά

ευαισθητοποιητές ουδέτεροι ή ανιονικοί ενώ τα παραδείγματα Cu(I) που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα είναι κατιονικοί ευαισθητοποιητές. Επιπλέον, η πρόσφατη μελέτη από τον Bessho και τους συνεργάτες του τόνισε τη σημασία της συλλογής φωτός από ευαισθητοποιητές Cu(I) σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, ώστε να αξιοποιούν καλύτερα το ηλιακό φάσμα. Έδειξαν επίσης ενισχυμένη συγκομιδή φωτός μέσω της εκτεταμένης σύζευξης; στο bipyridyl υποκαταστάτη. Τα Cu(I) polypyridyl συγκροτήματα σε γενικές γραμμές έχουν χαμηλότερο συντελεστή απορρόφησης από τα αντίστοιχα του Ru(II). Με προσοχή σε αυτά τα κριτήρια τα επόμενα χρόνια, μπορούμε να προβλέψουμε άλματα στην απόδοση των DSSCs με ευαισθητοποιητές με βάση Cu(I), αμφισβητώντας τη μακροπρόθεσμη δεσπόζουσα θέση του Ru(II) όχι μόνο στην DSSCs αλλά σε αρκετούς από τους τομείς της φωτοκατάλυσης.⁴³

1.6. Χρυσοφιλικές αλληλεπιδράσεις

Στη δεκαετία του 1970 είχαν συσσωρευτεί στοιχεία για τη δομή των μοριακών ενώσεων χρυσού και για σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο γραμμικά συντεταγμένων ατόμων χρυσού. Ελλείπει στερεοχημικής παρεμπόδισης, τα μεταλλικά κέντρα Au (I) που περιέχονται σε ένα συγκεκριμένο μόριο, ή διαφορετικά μόρια, βρέθηκαν να συντάσσονται μαζί με ενδο- ή διαμοριακές αποστάσεις από 2,50 έως 3,50 Å, πολύ κάτω από το άθροισμα των δύο van der Waals ακτίνων (3,80 Å), και συχνά κάτω από αυτήν την απόσταση μεταξύ ατόμων του χρυσού κοντά σε κυβική κρυσταλλική δομή με μέταλλα χρυσού (2,89 Å). Οι αλληλεπιδράσεις ήταν απρόσμενες από κέντρα Au (I) που έχουν [5d¹⁰] ηλεκτρονική διαμόρφωση και ως εκ τούτου θα πρέπει να εμφανίζονται μόνο αδύναμες van der Waals αλληλεπιδράσεις. Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των (+1) ηλεκτρικών φορτίων κατιόντων του χρυσού ή μεταξύ των ατόμων χρυσού με την ίδια πόλωση στους ομοιοπολικούς δεσμούς τους θα πρέπει να οδηγήσουν σε σημαντική Coulomb άπωση σε οποιοσδήποτε μικρότερες αποστάσεις. Αν και έχουν γίνει σχετικές παρατηρήσεις, δεν έχει αναγνωριστεί η αιτία. Φαίνεται ότι αυτές οι «κλειστού κελύφους» αλληλεπιδράσεις όχι μόνο μπορεί να βρεθούν σε όλη τη χημεία του χρυσού, αλλά μπορεί ακόμα και σκόπιμα να χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση νέων πολυπυρηνικών ενώσεων χρυσού με ασυνήθιστες στοιχειομετρίες και δομές, καθώς τα εν λόγω ερευνητικά αποτελέσματα έγιναν ένα σημαντικό κίνητρο για έρευνα στη χημεία του χρυσού. Το 1987, οι όροι «χρυσοφιλική αλληλεπίδραση» και «χρυσοφιλικότητα» εισήχθησαν για αυτές τις αλληλεπιδράσεις, οι οποίες σαφώς παίζουν ρόλο σε όλους σχεδόν τους τομείς της χημείας του χρυσού. Στα τέλη του 1980 η χημεία του χρυσού έχει μια ταχεία ανάπτυξη, κυρίως λόγω των αναδυόμενων νέων εφαρμογών του χρυσού. Ο νέος τύπος των ενδο-και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που προκύπτει από αυτές τις παρατηρήσεις καθώς και οι συνέπειές τους για τις φυσικές ιδιότητες των υλικών, συνοψίζεται στα άρθρα γεγονός το οποίο αντανακλά την ευρεία αποδοχή του. Τα δεδομένα αυτά έχουν δείξει ότι η

χρυσοφιλική αλληλεπίδραση μπορεί να σχετίζεται με περίπου την ίδια ενέργεια όση και αυτή ενός δεσμού υδρογόνου, αφήνοντας ελάχιστες αμφιβολίες ότι η επίδρασή της είναι ιδιαίτερα σημαντική για την περιγραφή των ενώσεων χρυσού. Πολλά από αυτά τα φαινόμενα, συνοψίζονται στον όρο μεταλλοφιλικότητα, παραδείγματα μπορούν να βρεθούν όχι μόνο για τα ομόλογα του Au(I), δηλαδή Ag(I) και Cu(I), αλλά και για το ιρίδιο, το λευκόχρυσο, τον υδράργυρο, και το θάλιο. Πιο προφανή παραδείγματα βρέθηκαν με τα πολύ βαριά στοιχεία (Ir, Pt, Au, Hg, Tl), αλλά το φαινόμενο φτάνει το ανώτατο όριό του για το χρυσό.



Εικόνα. Μήκη δεσμών μεταξύ των ατόμων Χρυσού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

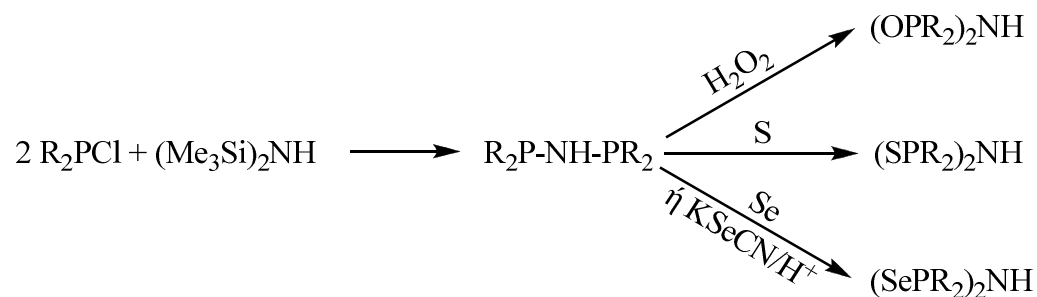
Συνθετικές μέθοδοι και δομικά χαρακτηριστικά των υποκαταστάτων



2.1. Σύνθεση

Θα αναφερθούν πέντε γενικές μέθοδοι παρασκευής, με τις δύο πρώτες να χρησιμοποιούνται συχνότερα:

1.α) Μια μέθοδος για τη σύνθεση συμμετρικών υποκαταστατών του τύπου $(XPR_2)_2NH$ (όπου R αλκύλιο ή αρύλιο) είναι η οξείδωση της δι(δι-όργανο φώσφινο) μίνης. Κατεργασία της $(R_2P)_2NH$ [είτε απομονωμένη (R=Ph) είτε χρησιμοποιούμενη *in situ* (R=ⁱPr) με H_2O_2 (30%), στοιχειακό θείο ή σελήνιο, ή $KSeCN$ (ακολουθούμενο με κατεργασία με HCl) έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των αντιστοίχων διχαλκογόνο ιμιδοδιφωσφινικών σε καλές αποδόσεις, όπως φαίνεται και από τη παρακάτω εξίσωση:



Οξείδωση του $(SPPH_2)_2NH$ ή του $(OPPh_2)(SPPH_2)NH$ με πυκνό HNO_3 οδηγεί επίσης στον διοξυγονομένο υποκαταστάτη $(OPPh_2)_2NH$, γεγονός το οποίο φανερώνει ότι οι δεσμοί P-C_{phenyl} και P-N είναι σταθεροί σε ισχυρώς οξειδωτικά αντιδραστήρια.

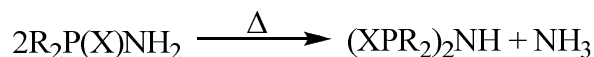
β) Μικτά παράγωγα της μορφής $(XPR_2)(YPR_2)NH$ μπορούν να παρασκευαστούν με πορεία δύο βημάτων οξείδωσης. Έτσι, μερική οξείδωση της $(Ph_2P)_2NH$ με H_2O_2 (30%) προσφέρει απομόνωση του υποκαταστάτη $Ph_2P-NH-P(O)Ph_2$, ο οποίος μπορεί στη συνέχεια να οξειδωθεί περαιτέρω με H_2O_2 , ώστε να προκύψει το συμμετρικά

διοξυγονομένο παράγωγο¹⁶, ή να κατεργαστεί με στοιχειακό θείο ή σελήνιο οπότε να σχηματιστούν τα αντίστοιχα μικτά οξέα της μορφής $(OPR_2)(YPR_2)NH$, όπου (Y= S, Se)¹⁷. Ακολουθώντας μια ανάλογη πορεία, το παράγωγο με θείο και σελήνιο $(SPPH_2)(SePPh_2)NH$, παρασκευάζεται από τον $Ph_2P-NH-P(S)Ph_2$ με προσθήκη σεληνίου¹⁸. Στην περίπτωση που R = ⁱPr η διεργασία δύο σταδίων οξείδωσης επιτυγχάνεται *in situ* οδηγώντας στους υποκαταστάτες $(XP \text{ } ^iPr_2)(Sp \text{ } ^iPr_2)NH$ (X=O, Se)¹⁹.

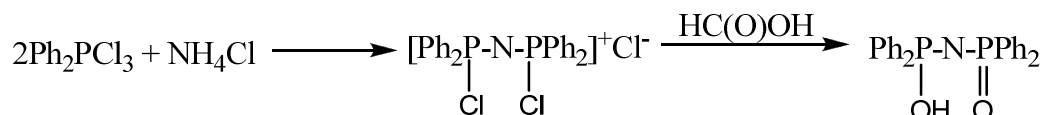
2. Μια μέθοδος με τέλεια εφαρμογή τόσο για συμμετρικά όσο και για ασύμμετρα παράγωγα (διαφορετικές οργανικές ομάδες και / ή διαφορετικά άτομα χαλκογόνων στα δύο άτομα του φωσφόρου) της γενικής μορφής $(XPR_2)(YPR'_2)NH$ είναι η αντίδραση σύζευξης μεταξύ ενός αμιδίου, $R_2P(X)NH_2$, και ενός αλογονιδίου $R'_2P(Y)Hal$, [Hal (halide) = Cl, Br], υπό την παρουσία ενός αντιδραστήριου σύζευξης, ακολουθούμενη από όξινη κατεργασία ώστε να οδηγήσει στο ελεύθερο οξύ. Σε προγενέστερες εργασίες, τα καλύτερα αποτελέσματα για την παρασκευή διθειο ιμιδοδιφωσφινικών οξέων χρησιμοποιώντας τέτοιες αντιδράσεις σύζευξης, είχαν επιτευχθεί κάνοντας χρήση KO^tBu ακολουθούμενη από κατεργασία του προκύπτοντος μετά καλίου άλατος με υδροχλωρικό οξύ, ενώ προσφάτως συνθετικές μέθοδοι που περιλαμβάνουν χρήση $LiBu$ ή NaH ως αντιδραστήρια σύζευξης εφαρμόστηκαν για ένα μεγάλο αριθμό μη συμμετρικών $(XPR_2)(YPR'_2)NH$ οξέων.¹⁵ Δίνεται παρακάτω η εξίσωση:



3. Υγροποίηση ατμών των αμιδίων της μορφής $RzP(X)NH_2$, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση συμμετρικών οξειδωτικών παραγώγων των ιμιδοδιφωσφινικών οξέων όπως φαίνεται στην εξίσωση:



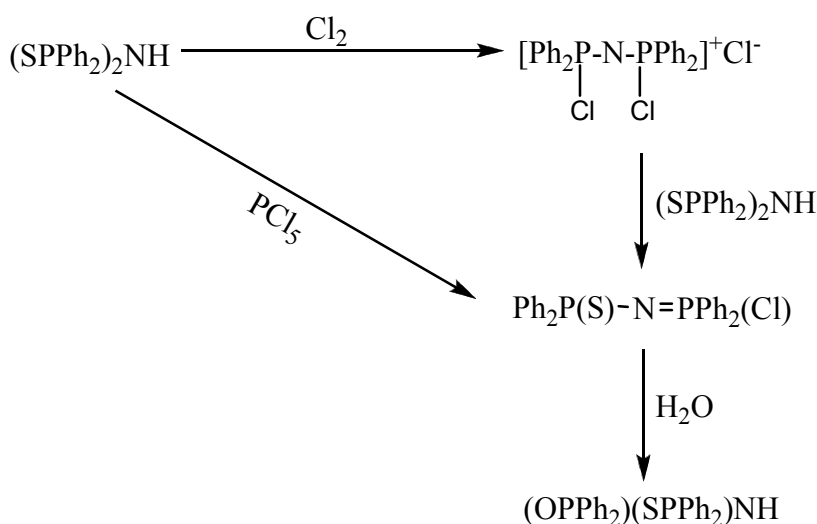
4. Σε μια παλαιότερη εργασία, ο Korshak και οι συνεργάτες του πρώτοι δημοσίευσαν ότι ένα προϊόν που ταυτοποιήθηκε ως $PhJ>2O_2NH$ σχηματίστηκε σε 60% απόδοση όταν ισομοριακές ποσότητες από Ph_2PCl_3 και NH_4Cl θερμαίνονταν σε χλωροβενζόλιο για 12 h. Αργότερα αποδείχθηκε ότι κάτω από άνυδρες συνθήκες σε διχλωροβενζόλιο, το τριχλωρίδιο του τετραφαίνυλο ιμιδοδιφωσφινικού οξέος σχηματίζεται, με το τελευταίο να μετατρέπεται σχεδόν ποσοτικά στο αντίστοιχο ουδέτερο οξύ με-κατεργασία με μυρμηκικό οξύ



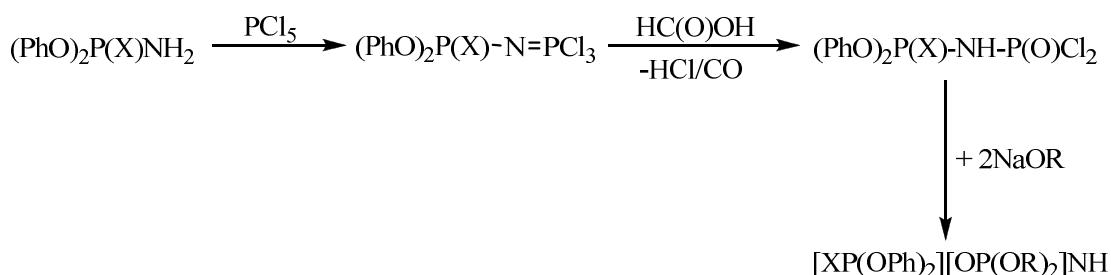
Τετραφαίνυλο ιμιδοδιφωσφινικό οξύ επιτυγχάνεται επίσης με την υδρόλυση του προϊόντος αντίδρασης της Ph_2PCl_3 και NH_2Cl σε διαιθυλαιθέρα.



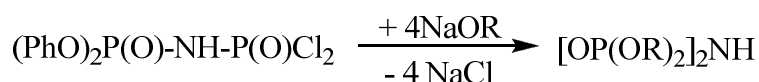
Το μέθυλο παράγωγο, $(\text{OPMe}_2)_2\text{NH}$, παρασκευάζεται ομοίως με την υδρόλυση του τριγλωριούχου οξέος $[\text{Me}_2\text{P}(\text{Cl})-\text{N}=\text{PMe}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$, το οποίο προκύπτει με κατεργασία του $(\text{SPMe}_2)_2\text{NH}$ με αέριο χλώριο¹⁵. Το μικτό παράγωγο $(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{NH}$ παρασκευάζεται με ένα παρόμοιο τρόπο με υδρόλυση του μονογλωριδίου του (70 % απόδοση), το οποίο με τη σειρά του προκύπτει από το σχετικό διθειοανάλογο.



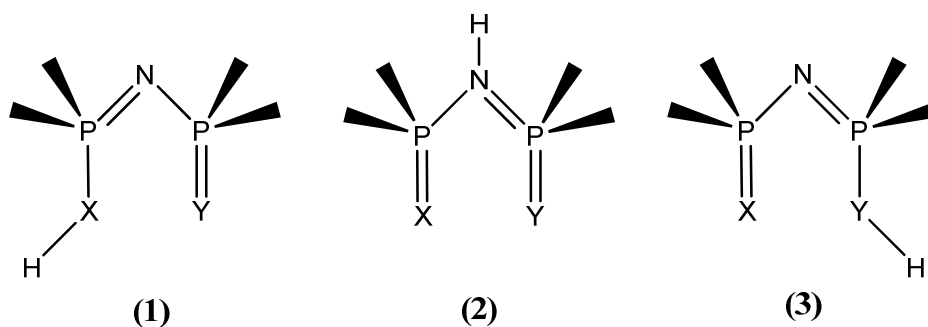
5.α) Το τετραφαινοξυπαράγωγο $[\text{OP}(\text{OPh})_2]_2\text{NH}$, όπως και τα ασύμμετρα οξέα, $[\text{XP}(\text{OPh})_2][\text{OP}(\text{OR})_2]\text{NH}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$)¹⁵, παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά από τον Kirsanov και τους συνεργάτες του σύμφωνα με την ακόλουθη πορεία αντιδράσεων,



Χρησιμοποιήθηκε επίσης αλκοόλυση του $[\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}]_2\text{NH}$ με NaOR ($\text{R} =$ αλκύλιο ή αρύλιο) για την παρασκευή των αντιστοιχών ιμιδοδιφωσφορικών οξέων, $[\text{OP}(\text{OPh})_2]_2\text{NH}$,



5.β) Όταν το πενταγλωροπαράγωγο $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{N}=\text{PCl}_3$ κατεργάζεται με αλειφατικές αλκοόλες με μακριά αλυσίδα υπό την παρουσία ενός δέκτη HCl (αμίνες ή αλκόξυ παράγωγα), σχηματίζονται απευθείας τα συμμετρικά οξέα $[\text{OP}(\text{OPh})_2]_2\text{NH}$. Αντίδραση του $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{N}=\text{PCl}_3$ με μικρής αλυσίδας μετά νατρίου αλκοξείδια ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$) οδηγεί στο σχηματισμό του «πενταεστέρα», $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})-\text{N}=\text{P}(\text{OR})_3$, ο



Σχήμα 9. Συμμετρικά και ασύμμετρα ιμιδοδιφωσφορούχα παράγωγα.

Σε προγενέστερες μελέτες είχε υποτεθεί ότι, τουλάχιστον στη στερεά κατάσταση, το όξινο πρωτόνιο συνδέεται με το άζωτο²⁰ (δομή 2). Αυτό βασίστηκε σε δονητικά φάσματα και σε ένα μεγάλο αριθμό μελετών περίθλαση ακτίνων-X. Μόνο σε μια περίπτωση που αφορά το διόξο παράγωγο με τις φαινυλικές ομάδες και στα δυο άτομα του φωσφόρου, από την περίθλαση ακτίνων-X διαπιστώθηκε ότι το όξινο πρωτόνιο συνδέεται στο οξυγόνο και όχι στο άτομο του αζώτου. Επίσης, φάσματα NMR παρείχαν ένδειξη για την παρουσία σε διάλυμα της ταυτομερούς μορφής 2.

Έχει μελετηθεί η δομή αρκετών ιμιδοδιφωσφορούχων οξέων με περίθλαση ακτίνων X και στον πίνακα 1. παρατίθενται τα μήκη δεσμών και γωνίες των υποκαταστατών αυτών.

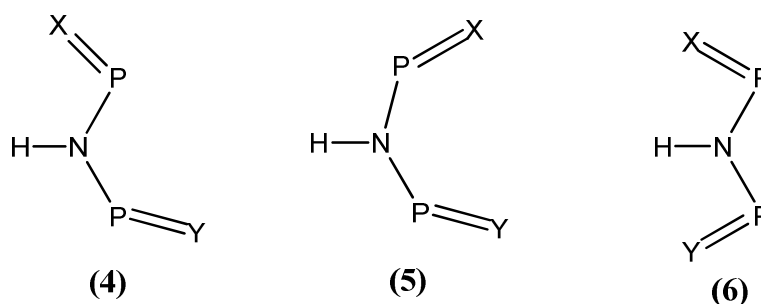
Πίνακας 1. Παράθεση χαρακτηριστικών μηκών δεσμών και γωνιών ιμιδοδιφωσφορούχων οξέων που έχουν προσδιοριστεί κρυσταλλογραφικά.

Compound	P-D	P-S	P-Se	P-N	P-N-P
$(\text{OPPh}_2)_2\text{NH}$	1.466(2), 1.471(2)			1.671(2), 1.669(2)	130.6(2)
$(\text{OPPh}_2)_2\text{NH}$	1.519(2)			1.535(1)	180
$(\text{OPEt}_2)(\text{OPhOEt})_2\text{NH}$	1.462(2) (PEt), 1.454(2) (OPh)			1.683(3), 1.630(3)	129.7(1)
$(\text{OPPh}_2)(\text{POEt}_2)_2\text{NH} \cdot 1/2\text{HCl} \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$	1.463(8) (PPh), 1.448(4) (POEt)			1.66(1), 1.62(1)	126.5(6)
$(\text{OPhOEt})_2\text{NH}$	1.458(4), 1.446(4)			1.632(2), 1.646(2)	130.9(1)
$(\text{OPhOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}2)_2\text{NH}$	1.474(5), 1.446(4)			1.639(6), 1.653(6)	130.0(3)
$(\text{SPMe}_2)_2\text{NH}$	1.465(2), 1.453(2)			1.641(2), 1.645(3)	130.4(2)
$(\text{SPPh}_2)_2\text{NH}$		1.962(2), 1.939(2)		1.675(3), 1.679(3)	133.2(2)
$(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{NH}$		1.949(1), 1.941(1)		1.684(2), 1.682(3)	131.6(1)
$(\text{SP}^t\text{Bu}_2)_2\text{NH}$		1.941(2), 1.929(2)		1.681(4), 1.686(5)	132.1(2)
$(\text{SP}^i\text{Bu}_2)_2\text{NH}$		1.948(3), 1.932(3)		1.706(6), 1.657(5)	133.0(4)
$(\text{SP}^n\text{Bu}_2)_2\text{NH}$		1.950(1), 1.937(1)		1.672(2), 1.683(2)	132.68(14)
$(\text{SPPh}_2)_2\text{NH}$		1.917(3), 1.915(3)		1.709(7), 1.632(7)	131.7(5)
		1.950(1), 1.936(1)		1.671(2), 1.684(2)	132.62(11)
$(\text{SP}^i\text{Bu}_2)(\text{SP}^n\text{Bu}_2)\text{NH}$		1.943(1) (P ⁱ Bu), 1.935(2) (P ⁿ Bu)		1.686(3), 1.695(3)	133.1(2)
$(\text{SPMe}_2)(\text{SPPh}_2)\text{NH}$		1.962(3) (PMe), 1.946(3) (PPh)		1.696(7), 1.692(6)	126.1(4)
$(\text{SPPh}_2)(\text{SP}^i\text{OEt}_2)\text{NH}$		1.920(2) (POEt), 1.937(1) (PPh)		1.667(3), 1.681(3)	129.9(2)
$(\text{SP}^i\text{OEt}_2)_2\text{NH}$	Mol 1 Mol 2	1.912(1), 1.911(1) 1.892(1), 1.894(1)		1.650(2), 1.653(2) 1.670(2), 1.662(2)	129.3(1) 130.4(1)

Compound	P-D	P-S	P-Se	P-N	P-N-P
$(\text{SePPh}_2)_2\text{NH}$			2.103(1), 2.096(1)	1.693(3), 1.686(3)	131.2(2)
$(\text{SePPh}_2)_2\text{NH}$			2.101(1), 2.085(1)	1.678(4), 1.686(3)	132.3(2)
$(\text{SePPh}_2)_2\text{NH} \cdot \text{THF}$			2.0942(7)	1.6757(12)	125.15(14)
$(\text{SePPh}_2)_2\text{NH} \cdot 2\text{THF}$			2.0990(7), 2.0967(7)	1.6804(19), 1.6806(19)	132.67(12)
$(\text{OPPh}_2)(\text{SPMe}_2)\text{NH}$	Mol 1 Mol 2 Mol 3	1.480(5) 1.477(5) 1.479(5)	1.944(3) 1.925(3) 1.941(3)	1.662(7), 1.681(7) 1.665(6), 1.681(6) 1.666(7), 1.669(8)	126.5(4) 128.7(4) 127.9(4)
$(\text{OPMe}_2)(\text{SPPh}_2)\text{NH}$		1.48(1)	1.946(5)	1.66(1), 1.71(1)	123.0(9)
$(\text{OPPh}_2)(\text{SPPh}_2)\text{NH}$	Mol 1 Mol 2	1.491(4) 1.514(4)	1.935(2) 1.915(2)	1.668(5), 1.694(4) 1.683(5), 1.673(5)	131.4(3) 132.9(3)
$(\text{OP}^i\text{OEt}_2)(\text{SPPh}_2)\text{NH}$		1.471(3)	1.940(2)	1.641(4), 1.697(4)	130.1(2)
$(\text{OP}^n\text{OEt}_2)(\text{SPPh}_2)\text{NH}$		1.457(2)	1.931(1)	1.632(3), 1.679(3)	130.5(1)
$(\text{OPPh}_2)(\text{SP}^i\text{OEt}_2)\text{NH}$	Mol 1 Mol 2	1.476(3) 1.484(3)	1.895(3) 1.921(2)	1.673(4), 1.662(4) 1.661(4), 1.653(3)	122.6(2) 127.2(2)
$(\text{OP}^i\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}2)_2\text{NH}$		1.465(2)	1.911(1)	1.653(2), 1.638(2)	132.0(1)
$(\text{SP}^i\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}2)_2\text{NH}$					
$(\text{OP}^i\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}3)_2\text{NH}$		1.457(3)	1.902(2)	1.643(3), 1.654(3)	131.4(3)
$(\text{SP}^i\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}3)_2\text{NH}$					
$(\text{OP}^i\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}4)_2\text{NH}$		1.459(2)	1.902(1)	1.635(2), 1.654(2)	133.0(1)
$(\text{SP}^i\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}4)_2\text{NH}$					

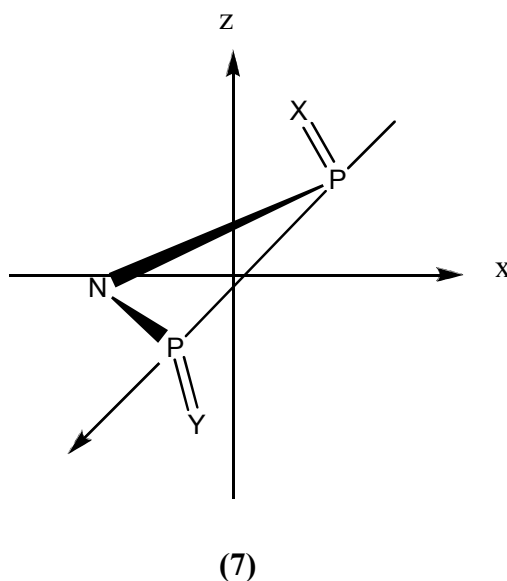
Η διαμόρφωση του σκελετού X-P-N-P-Y εμφανίζει μια μεγάλη ποικιλία στα ελεύθερα οξέα, που αντανακλά στη σημαντική ελαστικότητα αυτού του ανόργανου τμήματος. Έτσι χαρακτηρίζεται ως anti (4) (με γωνία στρέψης X-P...P- Y στην περιοχή των 150-180) και syn (5 και 6) (με γωνία στρέψης X-P...P-Y μικρότερη από

90 ανάλογα με τους σχετικούς προσανατολισμούς των δεσμών του φωσφόρου με τα χαλκογόνα¹⁵.



Σχήμα 10. Η διαμόρφωση του σκελετού X-P-N-P-Y

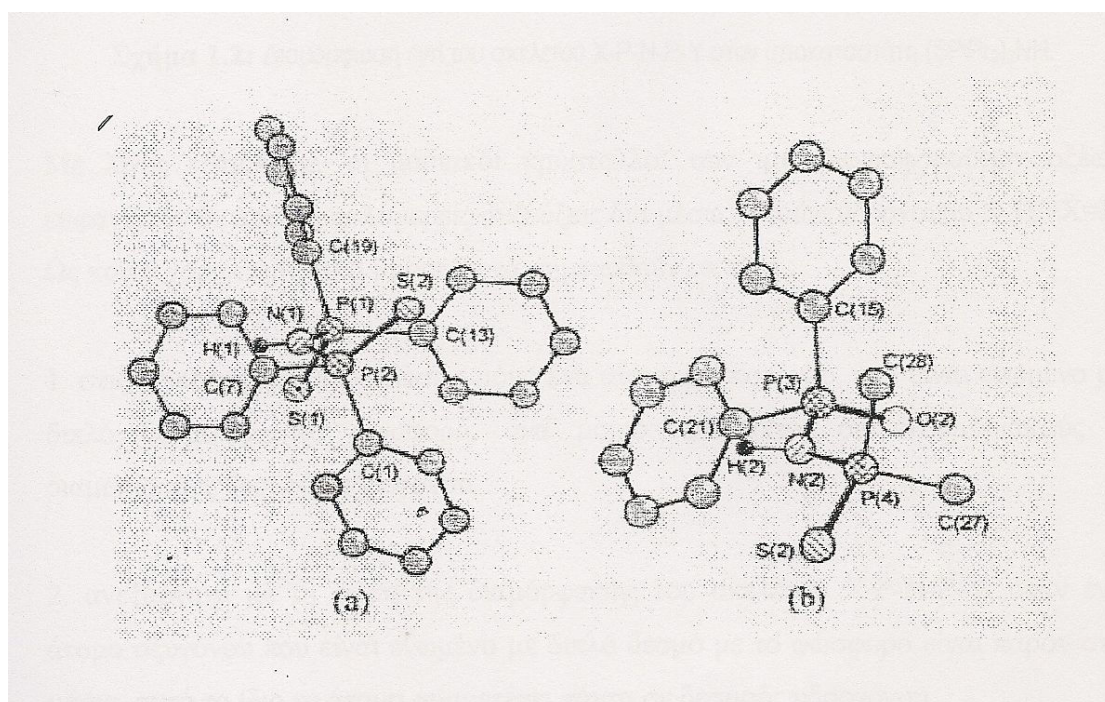
Από την άλλη πλευρά, σε όλες αυτές τις περιπτώσεις οι δεσμοί P=X και P=Y μπορεί να τοποθετηθούν σε αντίθετη ή στην ίδια πλευρά του επιπέδου PNP. Για να αναγνωριστούν οι διαφορετικοί προσανατολισμοί των δεσμών φωσφόρου-χαλκογόνου σε σχέση με το επίπεδο PNP προτάθηκε η ακόλουθη σύμβαση, (7) όπως φαίνεται στο Σχήμα 11.



Σχήμα 11. Οι διαφορετικοί προσανατολισμοί των δεσμών φωσφόρου-χαλκογόνου σε σχέση με το επίπεδο PNP.

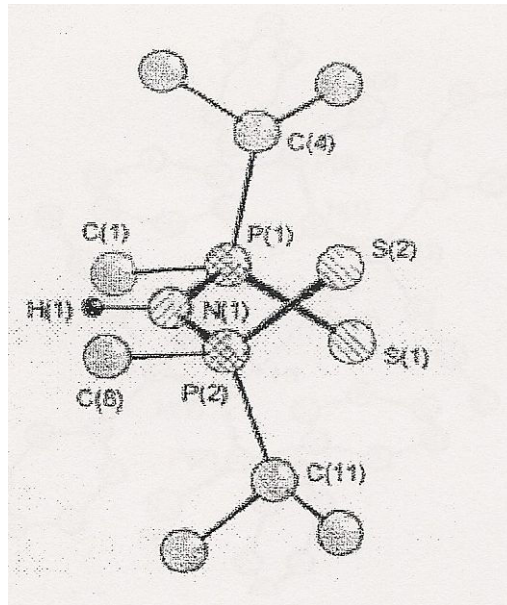
1. Το τριατομικό τμήμα PNP τοποθετείται στο (x,y) επίπεδο με τις συντεταγμένες για τα άτομα N, P_x και P_y να είναι (-x, 0), (0, -y) και (0, y) αντίστοιχα (το P_x είναι το άτομο του φωσφόρου το οποίο ενώνεται με το χαλκογόνο που συμμετέχει σε διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου).
2. η θέση των X και Y ατόμων των χαλκογόνων εκφράζονται με τις (x, z) συντεταγμένες

Από τη σύμβαση αυτή οι περισσότεροι σκελετοί X-P-N-P-Y με διαμόρφωση αντι, έχουν τοποθετημένα τα άτομα των χαλκογόνων σε αντίθετες θέσεις του επιπέδου PnP, όπως π.χ. ο υποκαταστάτης $(SPPH_2)_2NH$, (Σχήμα 12.α) Σε λίγες περιπτώσεις έχει εντοπιστεί διαμόρφωση αντι X-P-N-P-Y σκελετού με τα χαλκογόνα να βρίσκονται στην ίδια πλευρά του επιπέδου PNP. Αυτή η περίπτωση παρατηρείται σε δύο από τα τρία ανεξάρτητα μόρια που βρέθηκαν στον κρύσταλλο του $(OPPh_2)(SPMe_2)NH^{21}$, (Σχήμα 12.β), (με το τρίτο να εμφανίζει διαμόρφωση αντι και τα δύο άτομα των χαλκογόνων να είναι και στις δύο πλευρές του επιπέδου PNP).



Σχήμα 12. Η αντι διαμόρφωση του σκελετού X-P-N-P-Y των υποκαταστατών: (α) $(SPPH_2)_2NH$ και $(OPPh_2)(SPMe_2)NH$.

Οι περισσότεροι σκελετοί με διαμόρφωση syn εμφανίζουν τη μορφή 5 με τα άτομα των χαλκογόνων σε αντίθετες πλευρές του επιπέδου PNP, όπως για παράδειγμα ο $(SP^iPr_2)_2NH$, (Σχήμα 13.).

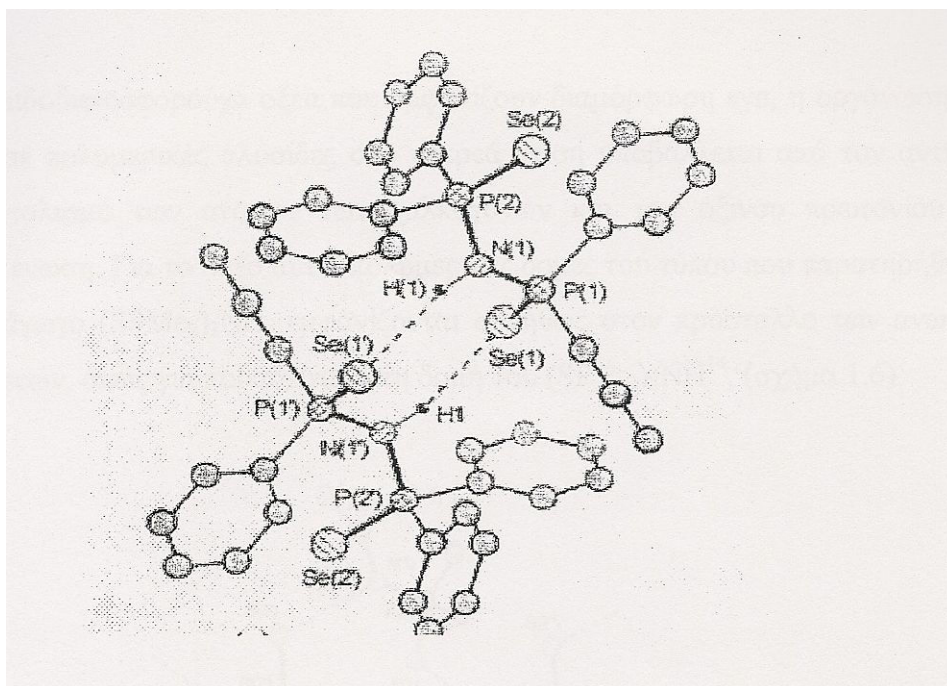


Σχήμα 13. Διαμόρφωση *syn* του σκελετού X-P-N-P-Y στον υποκαταστάτη (SPiPr₂)₂NH.

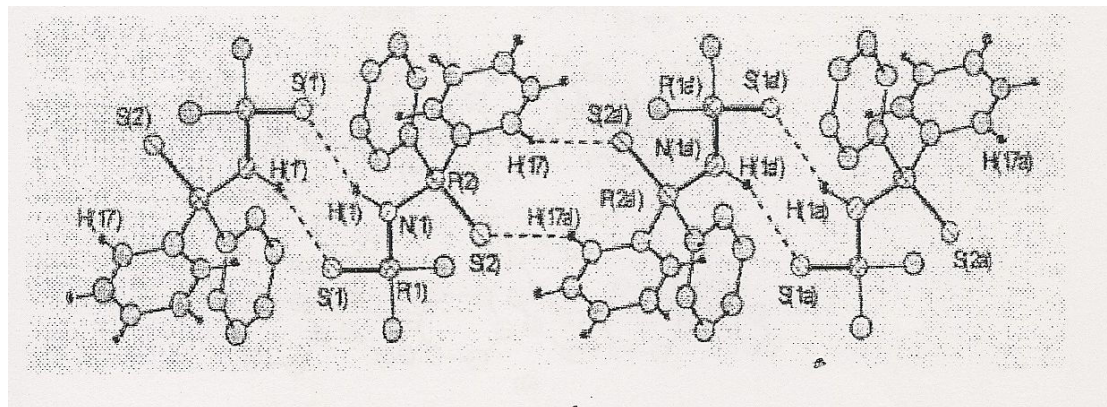
Με λίγες εξαιρέσεις, οι μοριακοί κρύσταλλοι των ιμιδοδιφωσφορούχων οξέων εμφανίζουν διμερείς ή πολυμερείς συζεύξεις δια μέσω δεσμών υδρογόνου N-H···X=P. Ως κοινά χαρακτηριστικά μπορούν να σημειωθούν τα εξής:

1. στις περισσότερες περιπτώσεις μόνο ένα άτομο χαλκογόνου, που είναι ενωμένο με διπλό δεσμό με το φώσφορο, ανά μόριο εμπλέκεται σε ενδομοριακούς ή διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου.
2. ανεξάρτητα με τη φύση της διαμόρφωσης του σκελετού X-P-N-P-Y, όταν ένα άτομο οξυγόνου που είναι ενωμένο με διπλό δεσμό με το φώσφορο είναι παρόν στο μόριο, αυτό το ίδιο το άτομο συμμετέχει πάντα σε δεσμούς υδρογόνου.

Τα περισσότερα από τα οξέα που εμφανίζουν διαμόρφωση *anti* συζεύγνται σε διακριτά διμερή, όπως για παράδειγμα ο υποκαταστάτης (SePPh₂)₂NH¹⁰, (Σχήμα 14.). Στην περίπτωση του ασύμμετρου παραγώγου (SPMe₂)(SPPPh₂)NH¹¹, τα διμερή συζεύγνται περαιτέρω σε πολυμερικές αλυσίδες μέσω αλληλεπιδράσεων μεταξύ του δεύτερου ατόμου θείου της μοριακής μονάδας και ενός αρωματικού πρωτονίου ενός γειτονικού μορίου οξέος [S(2)···H(17a')] 2.869Å^{15,24} (Σχήμα 15).



Σχήμα 14. Η διμερής σύζευξη στον κρύσταλλο του υποκαταστάτη $(\text{SePPh}_2)_2\text{NH}$.

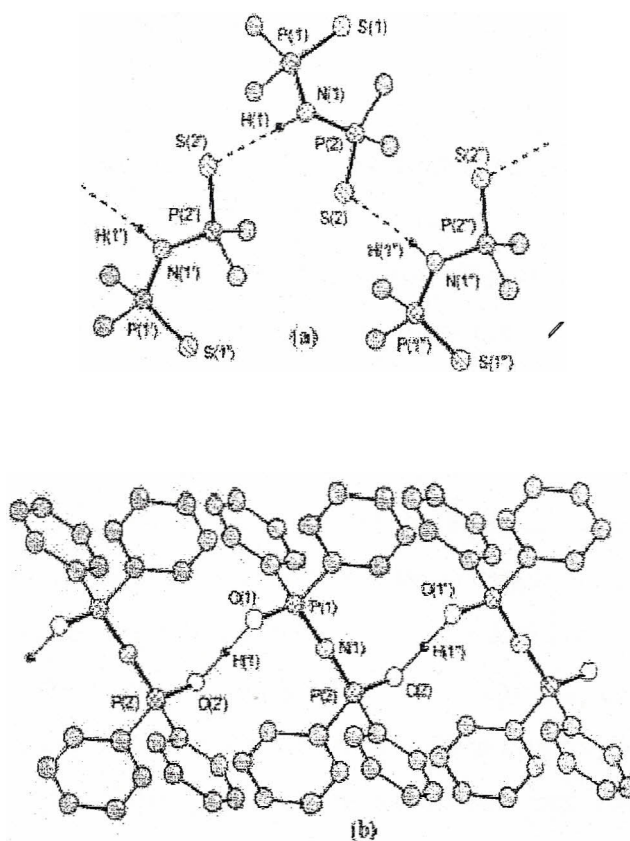


Σχήμα 15. Η διμερής / πολυμερική σύζευξη στον κρύσταλλο του υποκαταστάτη $(\text{SPhMe}_2)(\text{SPPH}_2)\text{NH}$

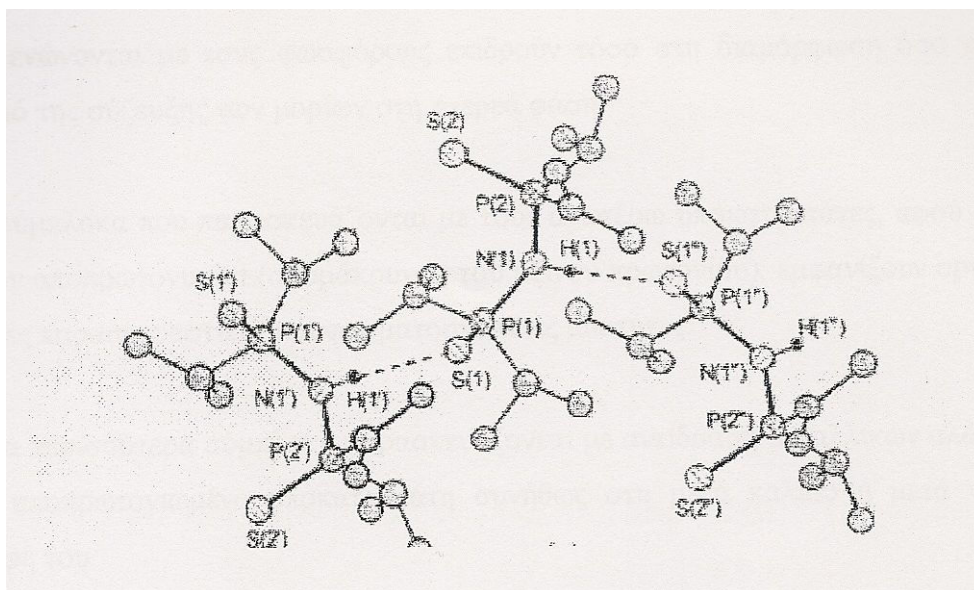
Μόνο σε λιγιστές περιπτώσεις; τα μόρια των ιμιδοδιωσφορούχων παραγώγων με διαμόρφωση αντί στο σκελετό X-P-N-P- Y εμπλέκονται σε πολυμερικές αλυσίδες. Έτσι ο κρύσταλλος του $(\text{SPhMe}_2)_2\text{NH}$ ²⁵ (Σχήμα 16.α.) περιέχει μόρια με επίπεδα S-P-N-P-S τμήματα συζευγμένα μέσω διαμοριακών δεσμών υδρογόνου N-H...S=P που περιλαμβάνουν μόνο ένα άτομο χαλκογόνου από κάθε μόριο. Αντιθέτως, τα μόρια

του ιμιδοδιφωσφινικού οξέος $(\text{OPPh}_2)_2\text{NH}^{26}$ που περιέχουν επίσης επίπεδους O-P-N-P-O σκελετούς, συνδέονται με την πολυμερική αλυσίδα διαμέσου ισχυρών, συμμετρικών και ευθύγραμμων διαμοριακών $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ δεσμών υδρογόνου (στην περίπτωση αυτή το όξινο υδρογόνο δε συνδέεται με το άζωτο), (Σχήμα 16.β.).

Για τα ιμιδοδιφωσφορούχα οξέα που εμφανίζουν διαμόρφωση *syn*, η οργάνωση των μορίων σε πολυμερικές αλυσίδες στη στερεά φάση υποβάλλεται από τον αντίθετο προσανατολισμό των ατόμων των χαλκογόνων και του όξινου πρωτονίου στη μοριακή ένωση. Για το λόγο αυτό, πολυμερικές δομές του τύπου που παρατηρήθηκαν στο παράγωγο $(\text{SPMe}_2)_2\text{NH}$, εμφανίζονται συνήθως στον κρύσταλλο των ανωτέρω περιπτώσεων, όπως για παράδειγμα στη δομή του $(\text{SP}^i\text{Pr}_2)_2\text{NH}^{26}$, (Σχήμα 17.).



Σχήμα 16. Πολυμερική σύζευξη στους κρυστάλλους του (α) $(\text{SPMe}_2)_2\text{NH}$ και (β) $(\text{OPPh}_2)_2\text{NH}$.



Σχήμα 17. Πολυμερική σύζευξη στον κρύσταλλο του υποκαταστάτη $(\text{SPiPr}_2)_2\text{NH}$.

Μια ενδιαφέρουσα περίπτωση αποτελεί το μιδοδιφωσφινικό οξύ με τα δύο σελήνια. Όταν οι κρύσταλλοί του απομονώνονται χρησιμοποιώντας σύστημα διαλυτών που αποτελείται από CHCl_3 - εξάνιο, τα μη διαλυτά τμήματα $(\text{SePPh}_2)_2\text{NH}$ που απομονώθηκαν, βρέθηκαν να συζεύγνται σε διμερείς μονάδες²² όπως φαίνεται και στο Σχήμα 12. Αντίθετα όταν επιλέχτηκε ως σύστημα διαλυτών το THF - πεντάνιο προέκυψαν κρύσταλλοι που περιείχαν και μόρια διαλύτη, δηλαδή είναι της μορφής $(\text{SePPh}_2)_2\text{NH} \cdot \text{THF}$ και $(\text{SePPh}_2)_2\text{NH} \cdot 2\text{THF}$. Και στις δύο περιπτώσεις το όξινο πρωτόνιο του μορίου του δισέληνο οξέος συνδέεται με το μόριο του THF μέσω ενός δεσμού υδρογόνου $\text{N-H}\cdots\text{O}_{\text{THF}}$ [στην περίπτωση των δύο μορίων διαλυτών το δεύτερο μόριο THF δεν εμπλέκεται σε αλληλεπιδράσεις με το οξύ]. Μεταξύ των τριών χημικών ειδών τα μήκη δεσμών στον ανόργανο σκελετό Se-P-N-P-Se είναι παρόμοια, αλλά η γωνία P-N-P στην περίπτωση του ενός μορίου διαλύτη είναι μικρότερη (125.15°) σε σχέση με τις άλλες δύο περιπτώσεις (132°). Η διαμόρφωση του δακτυλίου Se-P-N-P-Se φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία διαλύτη. Στον υποκαταστάτη $(\text{SePPh}_2)_2\text{NH} \cdot 2\text{THF}$, όπως και στον ελεύθερο από μόρια διαλύτη $(\text{SePPh}_2)_2\text{NH}$ είναι anti (με γωνία στρέψης Se-P''P-Se 179.2°), αλλά είναι syn στην περίπτωση του $(\text{SePPh}_2)_2\text{NH} \cdot \text{THF}$ (με γωνία στρέψης Se-P''P-Se 81.8°)¹⁵.

Από τη δομική μελέτη των ιμιδοδιφωσφορούχων οξέων μπορεί να εξαχθεί ότι αλλαγές στη φύση των οργανικών ομάδων, αλλά και των ατόμων των χαλκογόνων που ενώνονται με τους φωσφόρους επιδρούν τόσο στη διαμόρφωση όσο και στο βαθμό της σύζευξης των μορίων στη στερεά φάση.

Τα σύμπλοκα που παρασκευάζονται με τους ανωτέρω υποκαταστάτες, αφού οι ίδιοι έχουν αποπρωτονιωθεί (απομάκρυνση του όξινου πρωτονίου), εμφανίζουν ορισμένες κοινές παρασκευαστικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες:

1. Τα περισσότερα σύμπλοκα παρασκευάζονται με αντίδραση μεταλλικών αλάτων με τον αποπρωτονιωμένο υποκαταστάτη συνήθως στη μετά καλίου ή μετά νατρίου μορφή του.

2. Οι ισχυρές απορροφήσεις υπερύθρου στην περιοχή των $1250-1200\text{ cm}^{-1}$

καθορίζουν τις δονήσεις τάσης $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$, είναι χαρακτηριστικές της παρουσίας τέτοιων αποπρωτονιωμένων υποκαταστάτων.

3. Η έλλειψη του όξινου πρωτονίου αντανακλά σε μια φανερή μετατόπιση σε χαμηλότερο πεδίο ^{31}P NMR φάσμα.

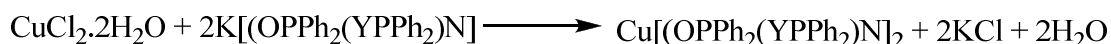
4. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα φανερώνουν ότι στις περισσότερες περιπτώσεις οι δεσμοί φωσφόρου-χαλκογόνου επιμηκύνονται και οι δεσμοί φωσφόρου αζώτου επιβραχύνονται με την αποπρωτονίωση των υποκαταστάτων. Το τμήμα P-N-P παρουσιάζει κάμψη στα μέχρι τώρα γνωστά σύμπλοκα και η ελαστικότητα του σκελετού X-P-N-P-Y οδηγεί σε μια ποικιλία απεικονίσεων των εξαμελών ανόργανων δακτυλίων MXYP_2N .

3. Σύμπλοκα του χαλκού με οξυγονωμένα παράγωγα (O,O ή O,S) του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ (DPPA).

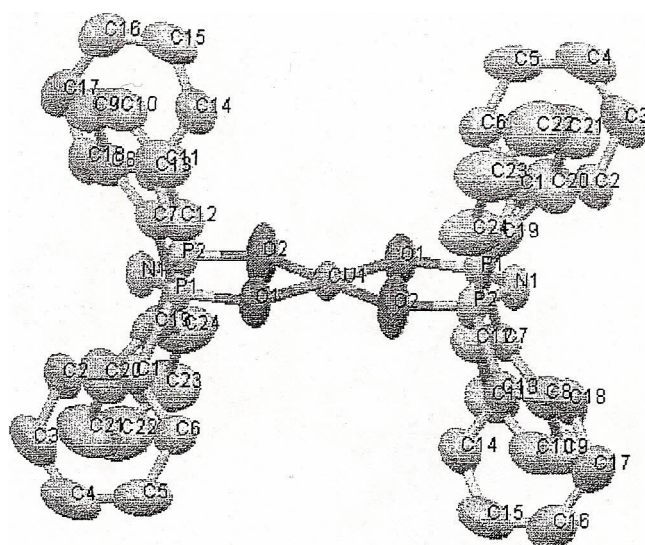
Παρατηρήθηκε ότι η αντίδραση αλάτων του χαλκού (II) με δι-θειομένους υποκαταστάτες του τύπου $(\text{SPR}_2)(\text{SPR}'_2)\text{NH}$ οδηγούσε σε πολυπυρηνικά σύμπλοκα του χαλκού (I) όπως είναι το τριπυρηνικό $[\text{Cu}\{(\text{XPR}_2)(\text{YPR}'_2)\text{N}\}]_3$, όπου $(\text{R}, \text{R}' = \text{i-Pr}, \text{OPh}, \text{OEt})$ ή τετραπυρηνικό $[\text{Cu}_4\{(\text{SPPH}_2)_2\text{N}\}_3][\text{Cu}^+\text{Cl}_2]$. Αντιθέτως, με τους φωσφορικούς (O,S-) και (O,O-) υποκαταστάτες του τύπου $[\text{OSPR}_2]^-$ και $[(\text{OPR}_2)(\text{YPR}'_2)\text{N}]^-$ δεν είχαν εντοπιστεί σύμπλοκα του χαλκού (I) αλλά ένα μόνο του χαλκού (II) : $\text{Cu}\{[\text{OP}(\text{OPh})_2\text{N}]_2\}^{27}$. Έτσι ο A. Silvestru και οι συνεργάτες του

δημοσίευσαν το 2001 τη σύνθεση και τη δομή, μεταξύ των άλλων, και των συμπλόκων $\text{Cu}[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]_2$ και $\text{Cu}[(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}]_2$ ²⁷ στα πλαίσια έρευνας των διαφορών που επιφέρονται στα σύμπλοκα του χαλκού με την ανωτέρω μορφής υποκαταστατών, αν αλλάζουν οι οργανικές ομάδες ή τα άτομα των χαλκογόνων.

Τα σύμπλοκα του χαλκού (II), $\text{Cu}[(\text{OPPh}_2)(\text{YPPH}_2)\text{N}]_2$, όπου (Y = O ή S) παρασκευάστηκαν αντιδρώντας στοιχειομετρικές ποσότητες από την ένωση $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με το μετά καλίου άλας του ιμιδοδιφωσφινικού οξέος, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

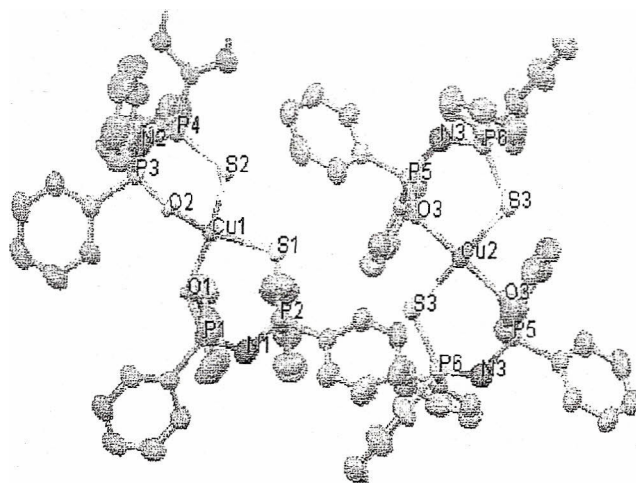


Ο κρύσταλλος του συμπλόκου $\text{Cu}[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]_2$ έδωσε τη δομή που φαίνεται στο Σχήμα 18 με του; δύο ιμιδοδιφωσφινικούς υποκαταστάτες να δρουν ως χηλικές μονάδες, οδηγώντας σε έναν παραμορφωμένο τετραγωνικό (δεδεργη γωνία Cu(l)-O(1)-O(2) - Cu(l)-O(1')-O(2') : 0°) κόρο CuO_4 , με τις trans O-Cu-O γωνίες στις 180° και τις εσωτερικές O-Cu-O γωνίες (94,67°) μεγαλύτερες από τις εξωτερικές (85,33).



Σχήμα 18. Δομή του συμπλόκου $\text{Cu}[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]_2$, με τα υδρογόνα να έχουν παραληφθεί λόγω απλότητας.

Το πιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό της δομής του συμπλόκου $\text{Cu}[(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}]_2$, είναι η παρουσία τετραεδρικού αλλά και τετραγωνικού περιβάλλοντος σε αναλογία 2: 1. Οι δύο αυτές δομές παρουσιάζονται στο Σχήμα 19.α. Το άτομο του χαλκού είναι σε μια ξεχωριστή θέση στο τετραγωνικό μόριο, (Σχήμα 19.β.), ώστε να δίνει ένα trans-CuOS_2 κόρο (με τις γωνίες $\text{O}(3)\text{-Cu}(2)\text{-O}(3')$ και $\text{S}(3)\text{-Cu}(2)\text{-S}(3')$ στις 180° και την εσωτερική γωνία $\text{O}(3)\text{-Cu}(2)\text{-S}(3)$ ($97,47^\circ$) ξανά μεγαλύτερη από την εξωτερική $\text{O}(3)\text{-Cu}(2)\text{-S}(3')$ ($82,53^\circ$). Σε αντίθεση με το δι-οξυγονωμένο παράγωγο, $(\text{Cu}[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]_2)$, ο εξαμελής δακτύλιος CuOSP_2N , (Σχήμα 19.β), εμφανίζει διαμόρφωση στρεφόμενου λουτήρα. Το άλλο μόριο, (Σχήμα 19.α. παρουσιάζει τετραεδρική παραμόρφωση με τη διεδρη γωνία $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)\text{-S}(1)\text{-Cu}(1)\text{-O}(2)\text{-S}(2)$ στις $46,51^\circ$). Οι δύο δακτύλιοι CuOSP_2N εμφανίζουν επίσης διαμορφώσεις παραμορφωμένου λουτήρα, αλλά ο ένας δακτύλιος διπλώνεται γύρω από τον άξονα $\text{P}(1)\text{-S}(1)$, ενώ ο άλλος γύρω από τον άξονα $\text{Cu}(1)\text{-N}(2)$. Οι P-N-P γωνίες στους δύο χηλικούς δακτυλίους του μορίου στο Σχήμα 19α. είναι εμφανώς διαφορετικές ($125,53$ και $132,57^\circ$) και μεγαλύτερες από αυτές του μορίου στο Σχήμα 3.6.β. ($120,93^\circ$). Τα μήκη δεσμών Cu-O , P-O , P-S και P-N των δύο ανεξάρτητων μορίων είναι παρόμοια αλλά οι αποστάσεις Cu-S στον τετραγωνικό κόρο ($2,3398 \text{ \AA}$) είναι εμφανώς μεγαλύτερες από αυτές του τετραεδρικού κόρου ($2,2837, 2,2931 \text{ \AA}$).



Σχήμα 19. Δομή του συμπλόκου $\text{Cu}[(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}]_2$ με την παρουσία τετραεδρικού (αριστερά) και τετραγωνικού (δεξιά) περιβάλλοντος. Τα υδρογόνα έχουν παραλειφθεί για λόγους απλότητας

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

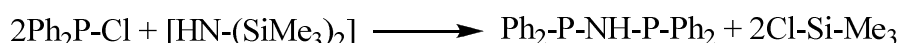
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Σύνθεση των υποκαταστάτων και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός

3.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του-υποκαταστάτη Ph₂PNHPPh₂ (DPPA)

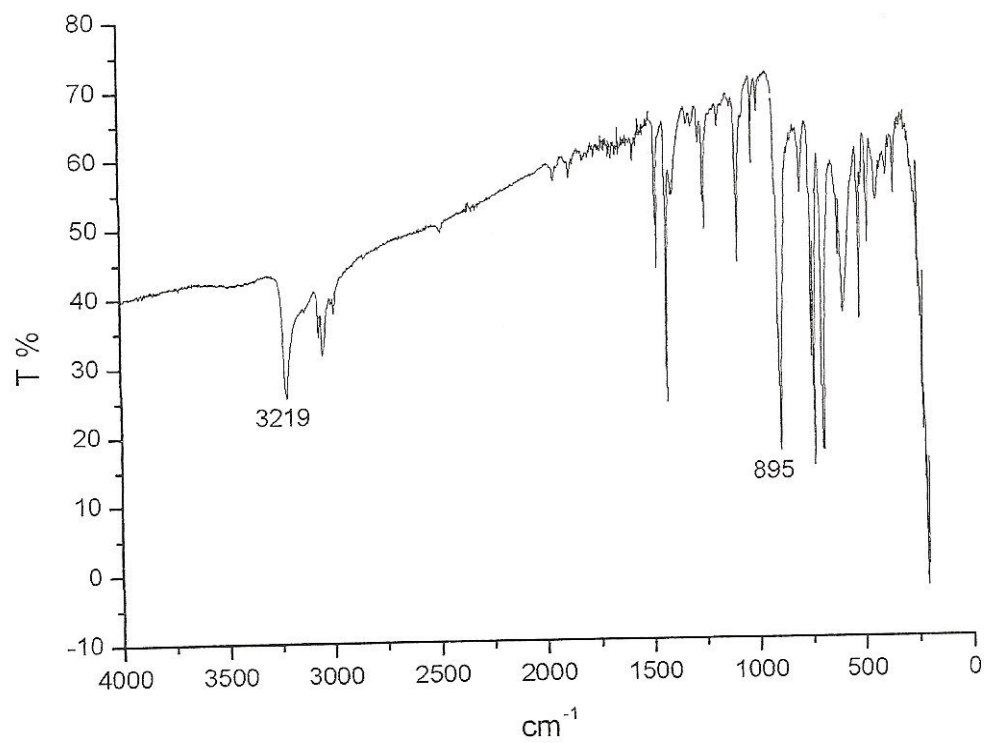
Διάλυμα χλωρο- διφαινυλοφωσφίνης ClP(C₆H₅)₂ (18,8 ml, 0,105 mol) σε τολουόλιο (30 ml), προστίθεται με σταγονομετρικό χωνί και σε χρονικό διάστημα 30 λεπτών, σε διάλυμα αμινο- τριμεθυλοσιλανίου HN[Si(CH₃)₃]₂ (11,1 ml, 0,053 mol) το οποίο είναι διαλυμένο σε 50 ml ζεστό τολουόλιο (80-90 °C) και βρίσκεται σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη. Το σύστημα θερμαίνεται κατ' αναρροή με κάθετο ψυκτήρα για μία ώρα ενώ η θερμοκρασία ελέγχεται και ρυθμίζεται περίπου στους 90°C. Η θέρμανση συνεχίζεται για άλλες δύο ώρες με πλάγιο ψυκτήρα, ενώ καθ' όλη τη διάρκεια του βρασμού το λευκό στερεό που παρατηρείται στα στόμια της σφαιρικής φιάλης αλλά και στον ψυκτήρα αποδίδεται στο χλωρο- τριμεθυλοσιλάνιο (παραπροϊόν της αντίδρασης) που απομακρύνεται. Μετά το πέρας των τριών ωρών η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους 100°C, ώστε να απομακρυνθεί πλήρως το παραπροϊόν που συναποστάζει πλέον μαζί με το τολουόλιο (αποστάζονται περίπου 10-15 ml τολουολίου). Με ψύξη στους 0 °C για δύο με τρεις ημέρες προκύπτει λευκή πούδρα η οποία συλλέγεται και εκπλύνεται με τολουόλιο και πετρελαϊκό αιθέρα.

Αντίδραση:

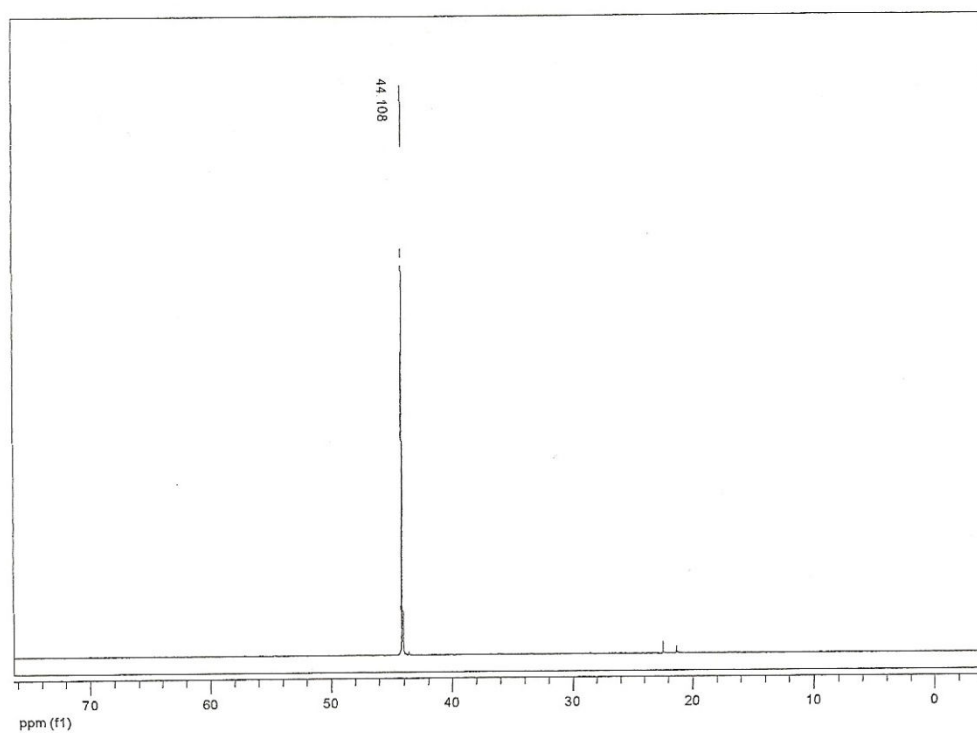


Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 10,6 g προϊόντος (% απόδοση $\alpha = 52,4$)

Στο Σχήμα 20 παρατίθεται το φάσμα υπερέθρου του υποκαταστάτη, Ph₂PNHPPh₂ απ' όπου διακρίνονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις στα 3219 cm⁻¹ : ν (NH) και στα 895 cm⁻¹ : ν (PNHP). Στο Σχήμα 21 παρουσιάζεται το φάσμα ³¹P NMR του υποκαταστάτη, το οποίο χαρακτηρίζεται από μια απλή κορυφή στα 44,1 ppm (συμφωνώντας με τη βιβλιογραφική τιμή ²⁸), λόγω της χημικής ισοδυναμίας των δύο ατόμων φωσφόρου.



Σχήμα 20. Φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη $\text{Rh}_2\text{PNHPPPh}_2$.



Σχήμα 21. Φάσμα ^{31}P -NMR του υποκαταστάτη $\text{Rh}_2\text{PNHPPPh}_2$.

3.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός των υποκαταστάτων $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPPh}_2$ και $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$

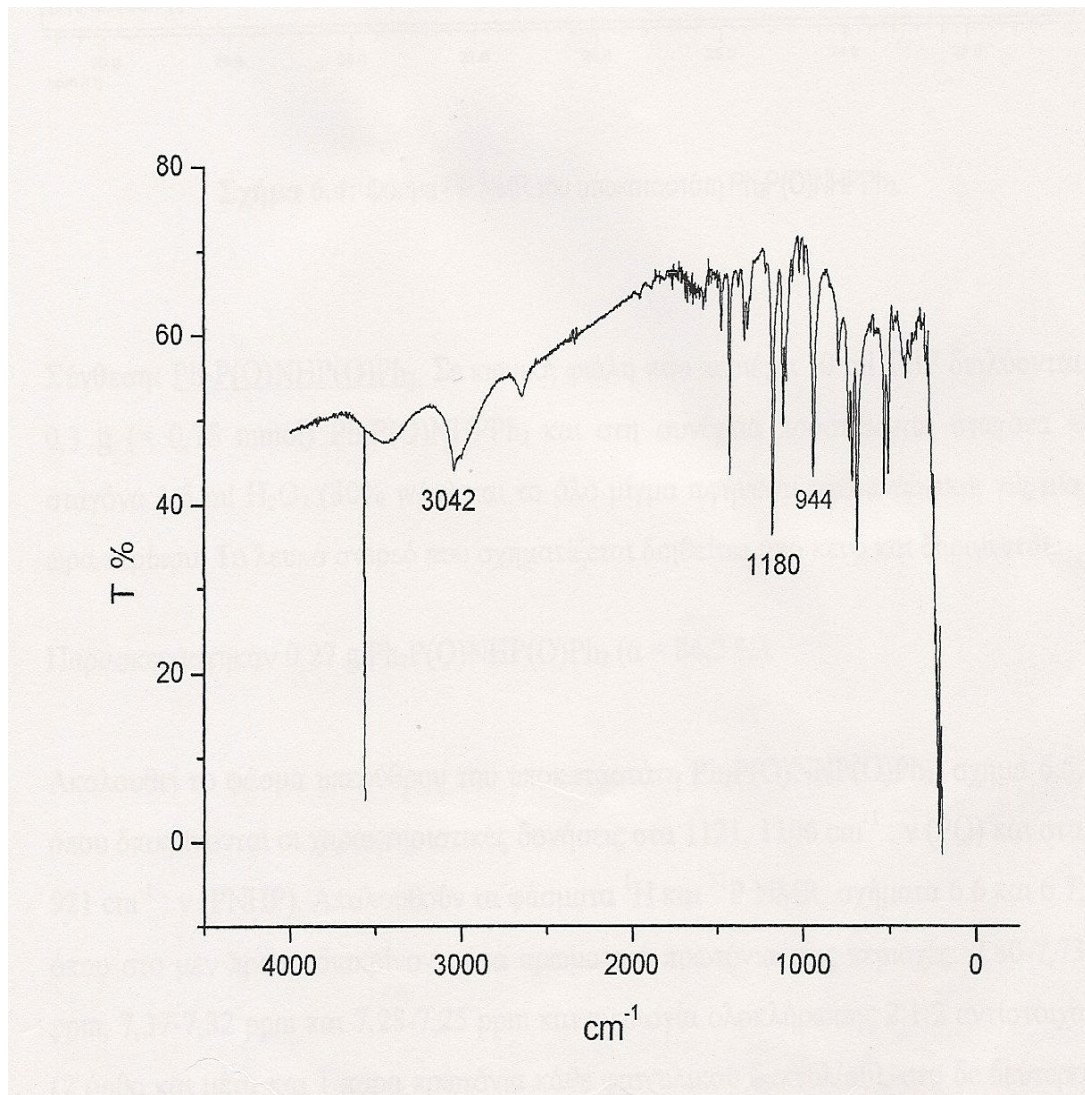
3.2.1 Σύνθεση: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPPh}_2$.

Σε 50 ml απαερωμένου και σε 0°C THF, προστίθενται 2,58 g (= 6,69 mmol) $\text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2$ και στη συνέχεια διαβιβάζονται σταγόνα - σταγόνα 0,70 ml H_2O (30% w/w) με έντονη ανάδευση. Η ανάδευση συνεχίζεται για 10 περίπου λεπτά και το προκύπτον διάλυμα αφήνεται στους -20°C για όλη την ημέρα. Την επομένη διηθείται το λευκό στερεό (διοξυγονωμένος υποκαταστάτης) που έχει σχηματιστεί και το διήθημα συμπυκνώνεται μέχρι τα 5 περίπου ml. Προσθήκη 30 ml διαιθυλαιθέρα οδηγεί σε μια λευκή σκόνη η οποία διηθείται και ξηραίνεται υπό κενό.

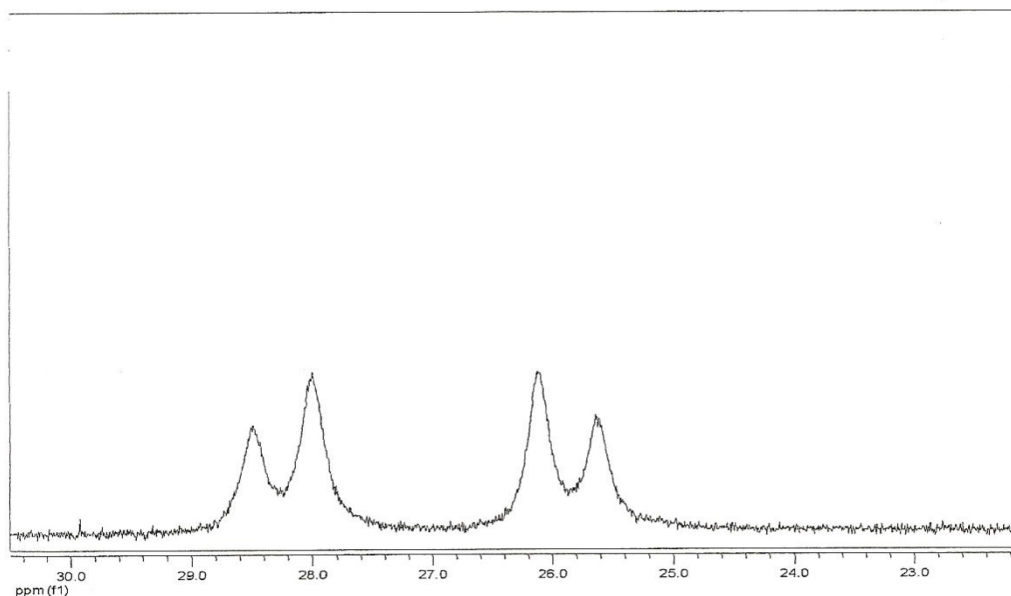
Παρατήρηση: Επειδή δεν μπορεί να αποφευχθεί κατά τη διάρκεια της παρασκευής ο σχηματισμός του διοξυγονωμένου παραγώγου $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$, υπάρχει η δυνατότητα διαχωρισμού του από το επιθυμητό προϊόν με απλή διήθηση αφού ο υποκαταστάτης με τα δύο άτομα οξυγόνου είναι αδιάλυτος στο THF στους 0°C .

Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 1,3 g $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPPh}_2$ (απόδοση $\alpha = 48,9\%$).

Ακολουθεί το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPPh}_2$, Σχήμα 20, όπου διακρίνονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις στα $3042\text{ cm}^{-1} : \nu$ (NH), στα $1180\text{ cm}^{-1} : \nu$ (PO) και στα $944\text{ cm}^{-1} : \nu$ (PNHP) και το φάσμα ^{31}P NMR Σχήμα 22, όπου παρουσιάζονται οι δύο διπλές κορυφές, λόγω της μη ισοδυναμίας των δύο ατόμων φωσφόρου, στα 28,3 και στα 25,8 ppm (σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία²⁸), με τις αντίστοιχες σταθερές συζεύξεως J να βρίσκονται στα 60,1 και 58,1 Hz.



Σχήμα 22. Φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη $\text{Rh}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPh}_2$.



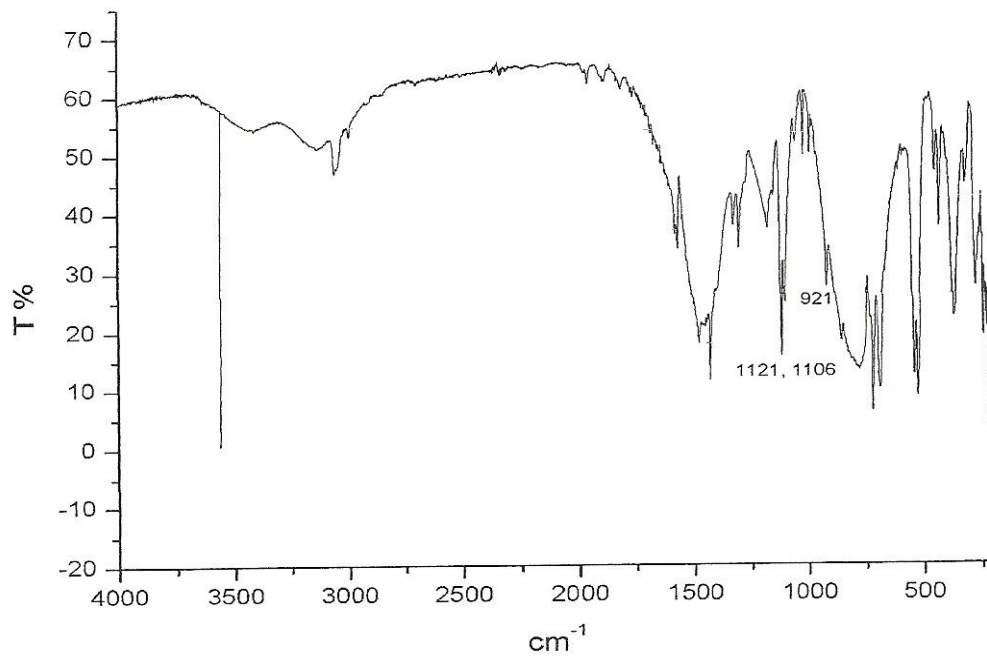
Σχήμα 23. Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPh}_2$.

3.2.2 Σύνθεση: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$.

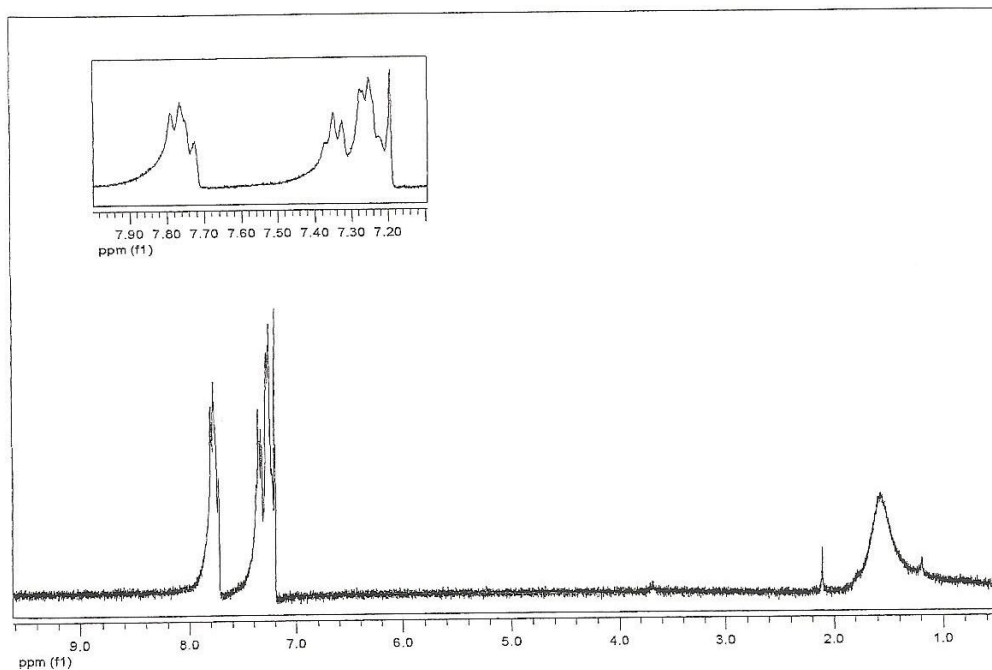
Σε κωνική φιάλη που περιέχει 10 ml THF διαλύονται 0,3 g (= 0,75 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPh}_2$ και στη συνέχεια προστίθενται σταγόνα - σταγόνα 1,5 ml H_2O_2 (30% w/w) και το όλο μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για μία ώρα περίπου. Το λευκό στερεό που σχηματίζεται διηθείται υπό κενό και ξηραίνεται.

Παρασκευάστηκαν 0,27 g $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($\alpha = 85,2\%$).

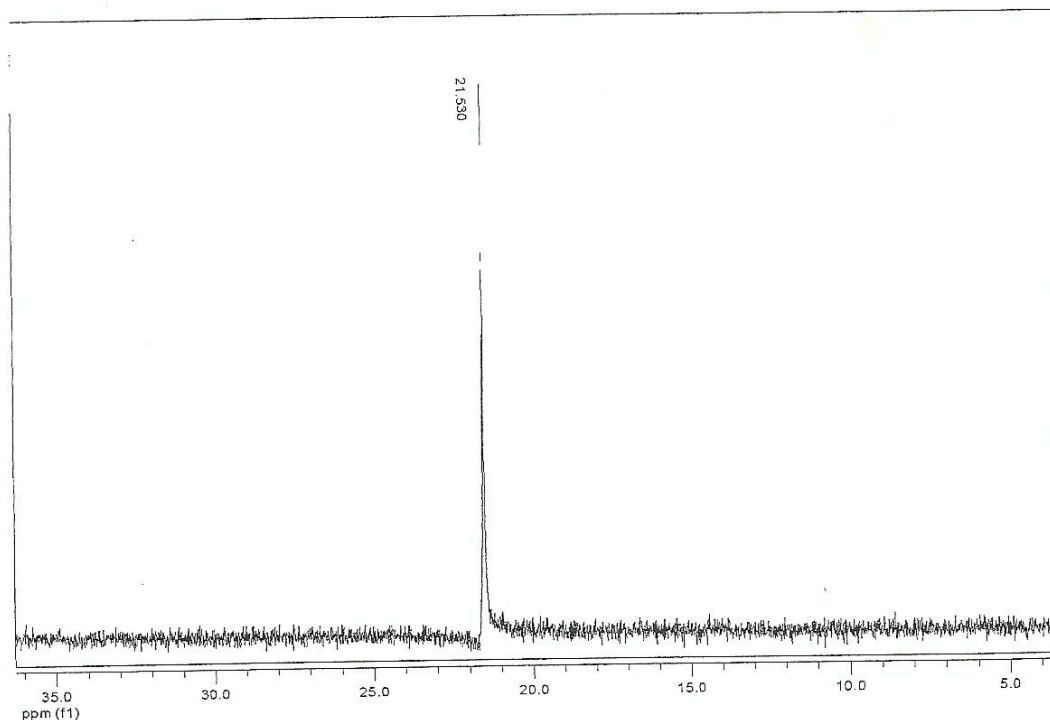
Ακολουθεί το φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$, Σχήμα 22, όπου διακρίνονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις στα 1121, 1106 $\text{cm}^{-1} : \nu$ (PO) και στα 921 $\text{cm}^{-1} : \nu$ (PNHP). Ακολουθούν τα φάσματα ^1H και ^{31}P NMR, Σχήματα 24 και 25, όπου στο μεν πρώτο διακρίνονται τα αρωματικά πρωτόνια στις περιοχές: 7,80-7,73 ppm, 7,37-7,32 ppm και 7,28-7,25 ppm και αναλογία ολοκλήρωσης 2:1:2 αντίστοιχα (2 όρθο και μετά και 1 πάρα πρωτόνια κάθε φαινυλικού δακτυλίου), στο δε δεύτερο παρατηρείται μία μόνο κορυφή λόγω της ισοδυναμίας των φωσφόρων στα 21,5 ppm.



Σχήμα 24. Φάσμα υπέρυθρου του διοξυγονωμένου υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$.



Σχήμα 25. Φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$. Στο πλαίσιο φαίνονται σε μεγέθυνση οι κορυφές των αρωματικών πρωτονίων.



Σχήμα 26. Φάσμα ^{31}P -NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$.

3.3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ και του μετά καλίου άλατός του

3.3.1 Σύνθεση: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$.

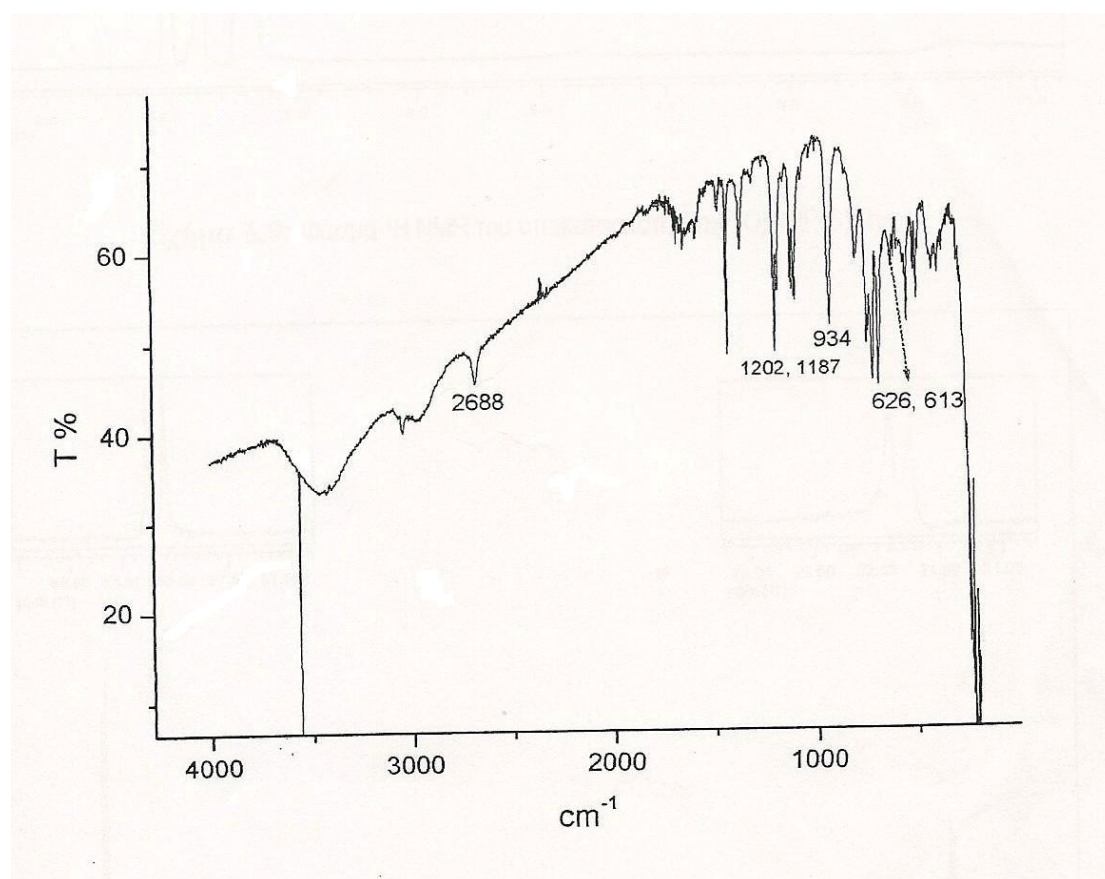
Ο υποκαταστάτης $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ παρασκευάστηκε σε δύο στάδια: οξείδωση του σκελετού $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ με υπεροξείδιο του υδρογόνου, όπως περιγράφηκε ανωτέρω, και στη συνέχεια προσθήκη στοιχειακού θείου.

Σε 20 ml απαερωμένου διαλύτη THF προστίθενται

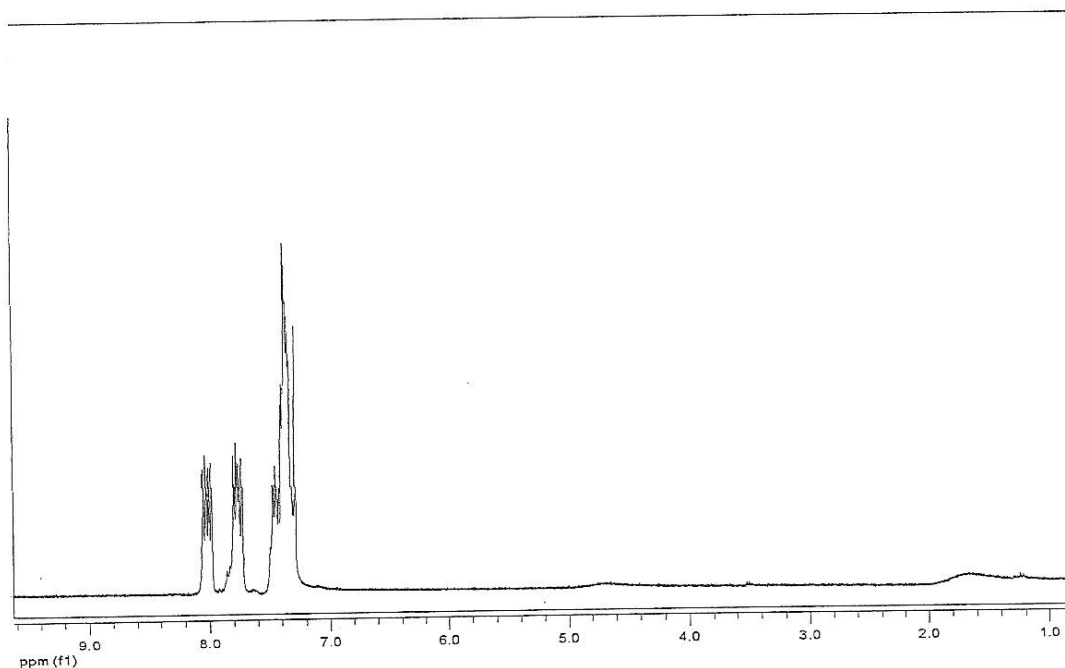
υπό ατμόσφαιρα αργού 0,512 g (= 1,28 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPPH}_2$ και 0,043 g (=1,34 mmol) στοιχειακού θείου και το όλο μίγμα αναδεύεται για μία ώρα. Αφού ο όγκος του διαλύματος μειωθεί στα 1-2 ml προστίθενται 50 ml διαιθυλιθέρα οπότε προκύπτει ένα λευκό στερεό το οποίο συλλέγεται με διήθηση υπό κενό.

Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,39 g $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ (απόδοση $\alpha= 70,3 \%$).

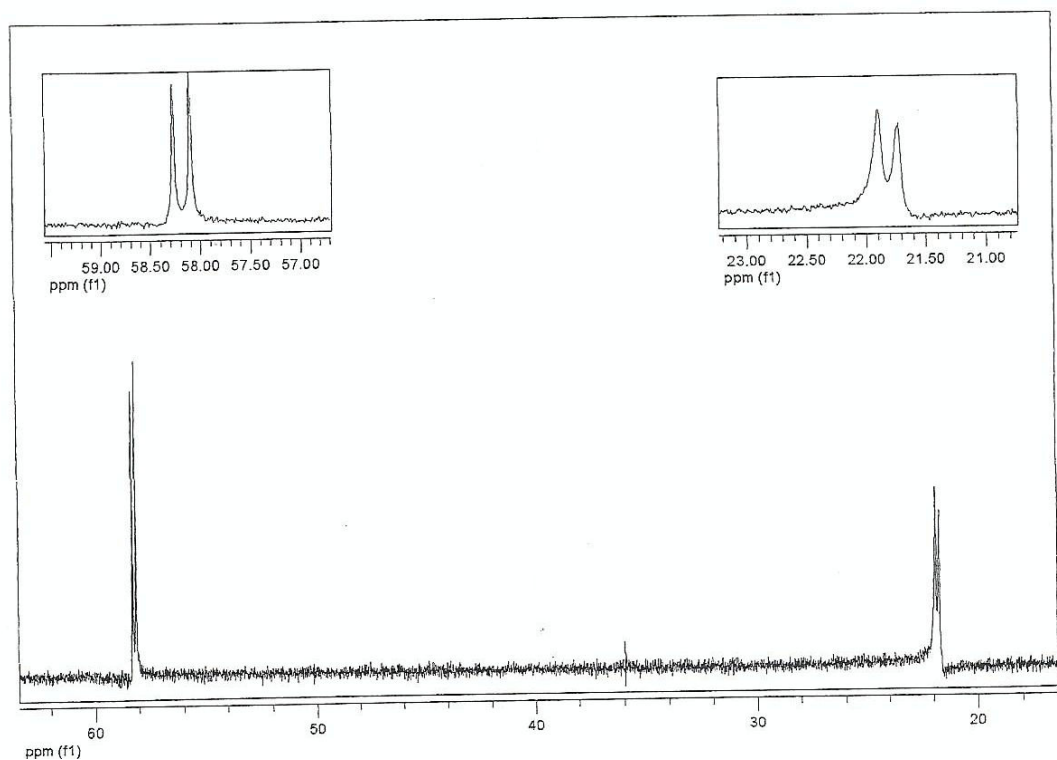
Στο Σχήμα 27 παρατίθεται το φάσμα υπερέθρου του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$ όπου σημειώνονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις στα 2688 cm^{-1} που αντιστοιχεί στην ν (NH), στα 1202 και 1187 cm^{-1} : ν (PO), 934 cm^{-1} : ν (PNP) και στα $626,613 \text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στη δόνηση ν (PS). Στο Σχήμα 28 δίνεται το φάσμα ^1H NMR στο οποίο διακρίνονται οι τρεις σειρές πολλαπλών κορυφών των αρωματικών πρωτονίων στα $8,06\text{-}7,98 \text{ ppm}$, $7,79\text{-}7,73 \text{ ppm}$ και $7,47\text{-}7,34 \text{ ppm}$ (συμφωνώντας με τη βιβλιογραφία), ενώ στο Σχήμα 29 παρουσιάζεται το φάσμα ^{31}P NMR έχοντας δύο διπλές κορυφές, λόγω των δύο μη ισοδύναμων ατόμων P, στα $58,2 \text{ ppm}$ που αντιστοιχεί στον P(S) και στα $21,8 \text{ ppm}$ η P(O) με τα αντίστοιχα J στα $19,9$ και $20,6 \text{ Hz}$, και την αναλογία ολοκλήρωσης να είναι 1: 1.



Σχήμα 27. Φάσμα υπερέθρου του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$.



Σχήμα 28. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$.



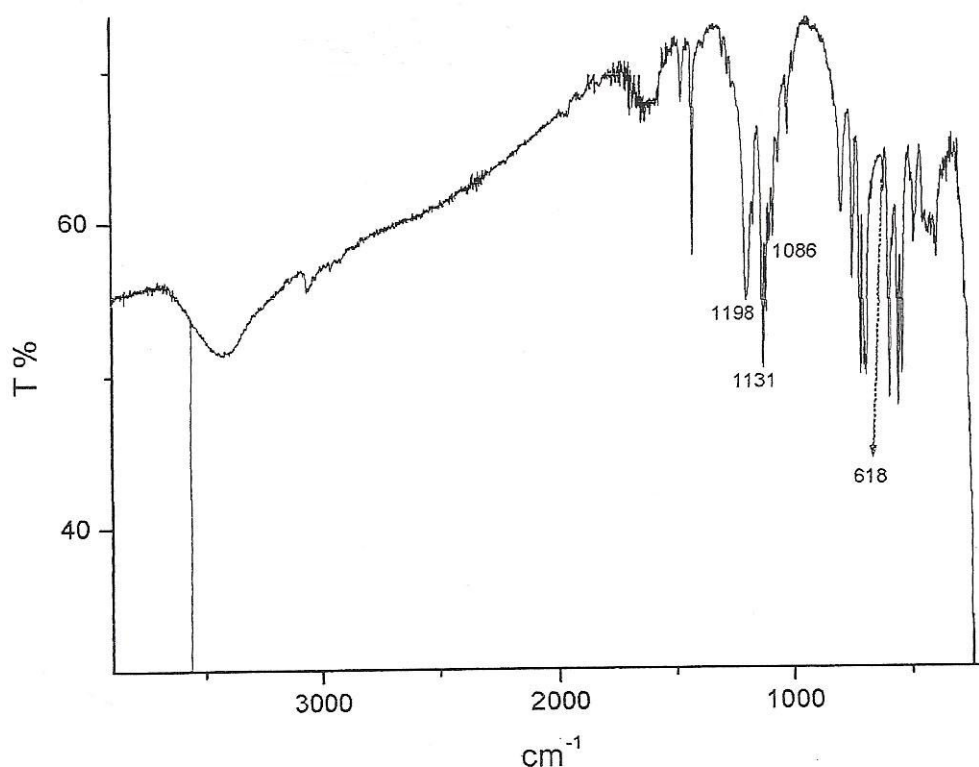
Σχήμα 29. Φάσμα $^{31}\text{P NMR}$ του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$. Στα πλαίσια φαίνονται σε μεγέθυνση οι δύο διπλές κορυφές των σημάτων.

3.3.2. Σύνθεση: $K[Ph_2P(O)NPh_2]$

Κάτω από αερόβιες συνθήκες, σε 10 ml μεθανόλης διαλύονται 0,329 g (= 0,759 mmol) υποκαταστάτη $Ph_2P(O)NHP(S)Ph_2$ και στη συνέχεια προστίθενται 0,094 g (= 0,838 mmol) $KOBu^t$. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύεται για περίπου 45 λεπτά προτού συμπυκνωθεί μέχρι ξηρού. Το λευκό υπόλειμμα που συλλέγεται αποτελεί το μετά καλίου ζητούμενο προϊόν.

Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,33 g $K[Ph_2P(O)NP(S)Ph_2]$ (απόδοση $\alpha = 94\%$).

Στο Σχήμα 30 δίνεται το φάσμα υπερώθρου του $K[Ph_2P(O)NP(S)Ph_2]$ και στον Πίνακα 2 που ακολουθεί παρατίθεται οι χαρακτηριστικές δονήσεις του σε σύγκριση με τις δονήσεις του υποκαταστάτη $Ph_2P(O)NHP(S)Ph_2$.



Σχήμα 30. Φάσμα υπερώθρου του μετά καλίου άλατος $K[Ph_2P(O)NP(S)Ph_2]$

Πίνακας 2. Σύγκριση των χαρακτηριστικών συχνοτήτων δονήσεως του υποκαταστάτη Ph₂P(O)NHP(S)Ph₂ και του μετά καλίου K[Ph₂P(O)NP(S)Ph₂].

Συχνότητες δονήσεων (cm ⁻¹)	Ph ₂ P(O)NHP(S)Ph ₂	K[Ph ₂ P(O)NP(S)Ph ₂]
ν(NH)	2688	-
ν (PO)	1202,1187	1131, 1086
ν (PNP)	934	1198
ν (PS)	626,613	618

Όπως φαίνεται, και όπως άλλωστε είναι αναμενόμενο, παρατηρείται μείωση στις συχνότητες δονήσεως των δεσμών P=O και P=S αλλά και των δεσμών P-N-P του μετά καλίου άλατος σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη, λόγω του απεντοπισμού της ηλεκτρονικής πυκνότητας κατά την αποπρωτονίωση των υποκαταστατών, με αποτέλεσμα να επιμηκύνονται οι δεσμοί P=O και P=S και να ισχυροποιούνται οι αντίστοιχοι του P-N. Οι μεταβολές αυτές στις συχνότητα; δονήσεως αποτελούν μια ένδειξη σύμπλεξης ενός υποκαταστάτη με το μεταλλικό κέντρο, μιας και τα μετά καλίου παράγωγα συμμετέχουν με μεγάλη ευκολία σε αντιδράσεις αντικατάστασης.

3.4. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη Ph₂P(O)NHP(Se)Ph₂ και του μετά καλίου άλατός του

Η παρασκευή του υποκαταστάτη Ph₂P(O)NHP(Se)Ph₂ πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια ανάλογα με αυτά του αντίστοιχου υποκαταστάτη με θείο στη θέση του σεληνίου. Έτσι μετά την «επιλεκτική» οξείδωση του DPPA με υπεροξείδιο του υδρογόνου ακολουθεί προσθήκη σκόνης σεληνίου ως εξής

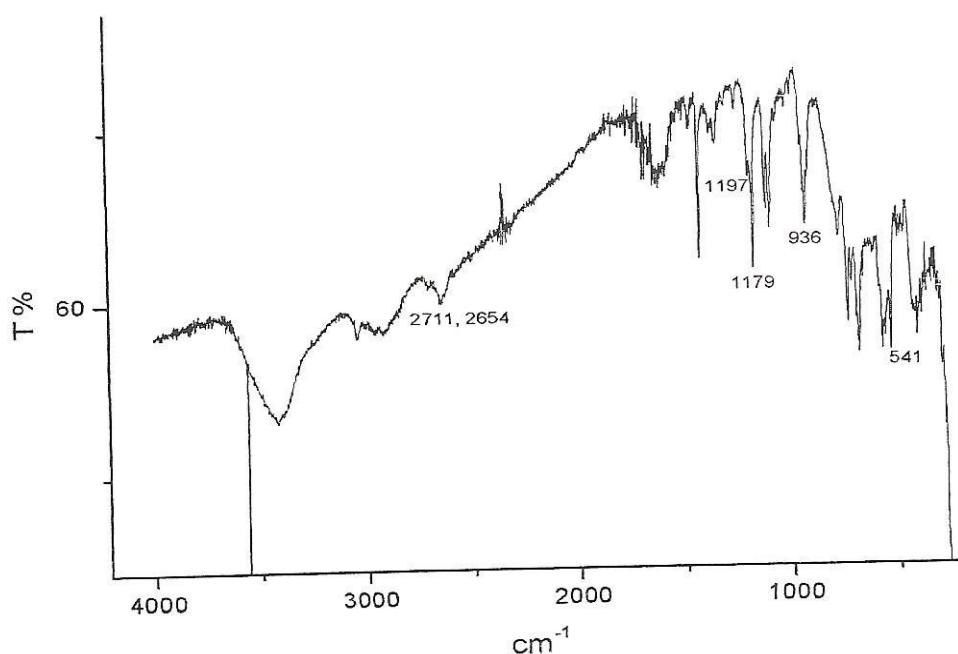
3.4.1. Σύνθεση: Ph₂P(O)NHP(Se)Ph₂

Ένα μίγμα από 0,26 g (=0,650 mmol) Ph₂P(O)NHPPH₂ και 0,074 g (= 0,937 mmol) σκόνης σεληνίου σε 7 ml απαερωμένου διαλύτη THF αναδεύεται υπό ατμόσφαιρα αργού για τρεις ώρες. Το σελήνιο που δεν αντέδρασε απομακρύνεται με διήθηση

μέσω ηθμού wool-Celite και το διήθημα συμπυκνώνεται υπό κενό στα 1 με 2 ml. Στη συνέχεια προστίθενται 40 ml διαιθέρα οπότε και προκύπτει ένα λευκό στερεό. Το μίγμα ψύχεται για μία ώρα -20°C και αργότερα το στερεό διηθείται και συλλέγεται.

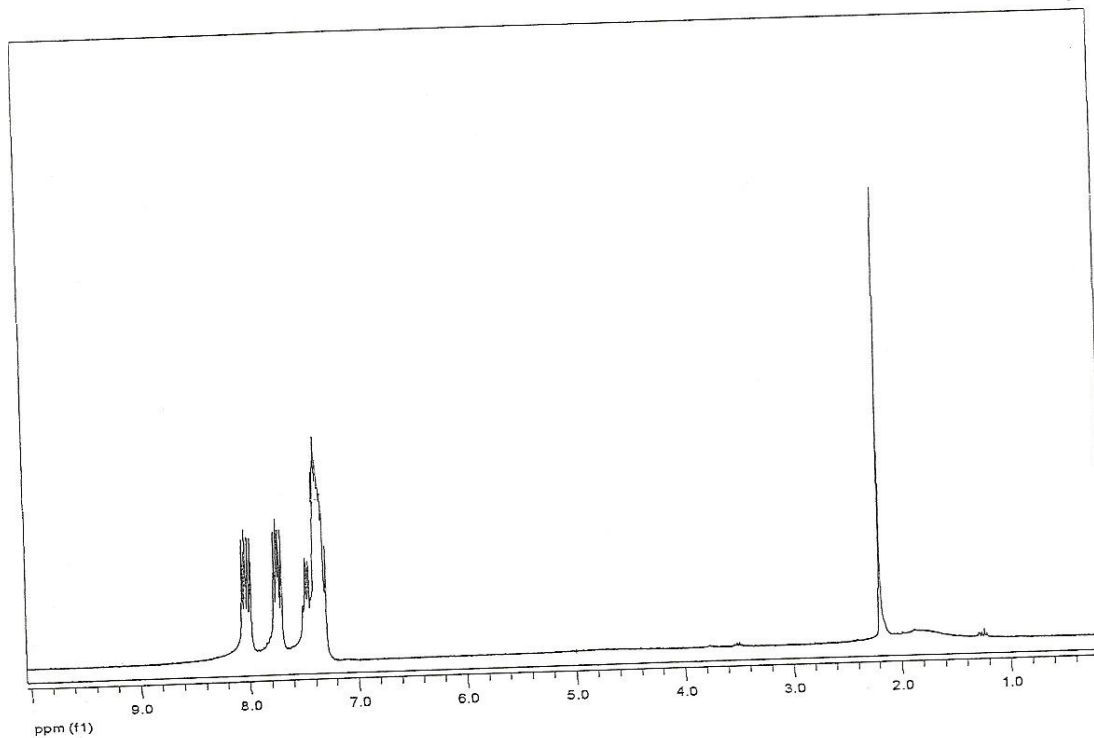
Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,18 g $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (απόδοση $\alpha = 57,6\%$).

Ακολουθεί το φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη (Σχήμα 31) όπου σημειώνονται χαρακτηριστικές δονήσεις στα $2711, 2654\text{cm}^{-1}$: ν (NH), στα 1197 και 1179cm^{-1} : ν (PO), 936cm^{-1} : ν (PNP) και στα 541cm^{-1} : ν (PSe).

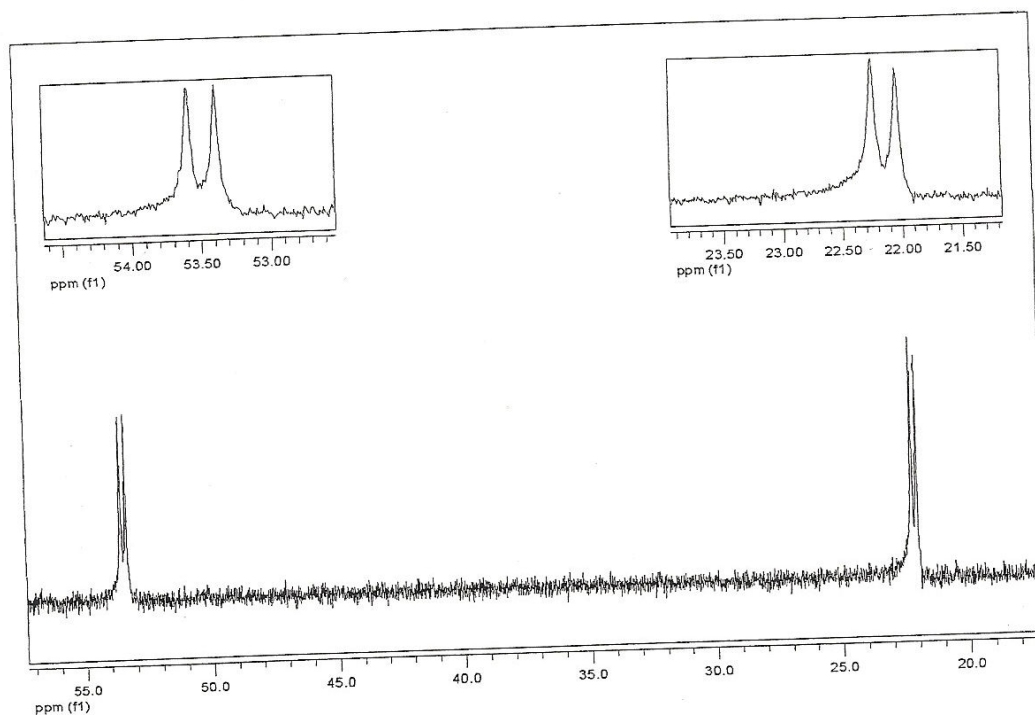


Σχήμα 31. Φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$.

Στα Σχήματα 32 και 33 παρουσιάζονται τα φάσματα ^1H και ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$. Στο φάσμα του ^1H φαίνονται οι τρεις πολλαπλές κορυφές των αρωματικών πρωτονίων στα $8,06-7,99$ ppm, $7,77-7,70$ ppm και $7,50$ ppm (σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία), ενώ στο φάσμα του φωσφόρου παρατηρούνται δύο διπλές κορυφές στα $53,5$ ppm που αντιστοιχεί στον P(Se) και στα ppm στον P(O) με σταθερές σύζευξης J, $24,6$ Hz και αναλογία ολοκληρωμάτων $1:1,2$.



Σχήμα 32: Φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$.



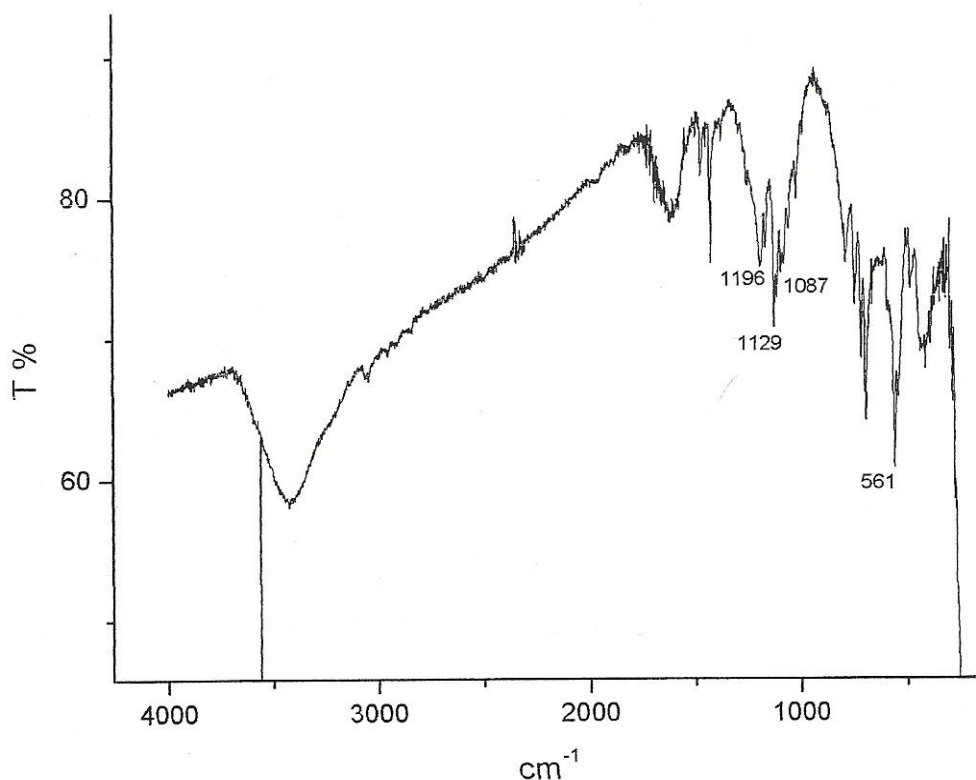
Σχήμα 33: Φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$.

3.4.2 Σύνθεση: $K[Ph_2P(O)NP(Se)Ph_2]$

Κάτω από αερόβιες συνθήκες, σε 7 ml μεθανόλης διαλύονται 0,137 g (= ~,285 mmol) $Ph_2P(O)NHP(Se)Ph_2$ και στη συνέχεια προστίθενται 0,037 g (= 0,330 mmol) $KOBu^t$. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύεται για περίπου 1,5 ώρα προτού συμπυκνωθεί μέχρι ξηρού. Το λευκό υπόλειμμα που συλλέγεται αποτελεί το μετά καλίου ζητούμενο προϊόν.

Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,11 g $K[Ph_2P(O)NP(Se)Ph_2]$ (Απόδοση $\alpha = 74,6\%$).

Στο Σχήμα 34 παρουσιάζεται το φάσμα υπέρυθρου του $K[Ph_2P(O)NP(Se)Ph_2]$ και στον Πίνακα 3 που ακολουθεί παρατίθενται οι χαρακτηριστικότερες δονήσεις του σε σύγκριση με αυτές του ελεύθερου υποκαταστάτη απ' όπου προκύπτουν ανάλογα συμπεράσματα με αυτά που αφορούν τον υποκαταστάτη με άτομα δότες οξυγόνο - θείο. Δηλαδή οι δεσμοί $P=O$ και $P=Se$ επιμηκύνονται με την αποπρωτονίωση, ενώ μειώνεται το μήκος των δεσμών $P-N$.



Σχήμα 34: Φάσμα υπέρυθρου του μετά καλίου άλατος $K[Ph_2P(O)NP(Se)Ph_2]$.

Πίνακας 3. Σύγκριση των χαρακτηριστικών συχνοτήτων δονήσεων του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ και του μετά καλίου $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$.

Συχνότητα; δονήσεων cm^{-1}	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{Se})\text{Ph}_2$	$\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$
N(NH)	2711,2654	-
N (PO)	1197,1179	1129, 1087
N (PNP)	936	1196
N (pSe)	541	561

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

4.1. Σύνθεση: $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{S}^*-\text{CHMePh})$.

Από τις πορείες σύνθεσης του υποκαταστάτη που αναφέρονται στη βιβλιογραφία επιλέχθηκε η πορεία που περιγράφεται παρακάτω, καθώς παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα στην απόδοση και την καθαρότητα του τελικού προϊόντος.

Η σύνθεση του υποκαταστάτη πραγματοποιείται σε δύο στάδια. $(\text{Ph}_2\text{P})\text{NH}(\text{S}^*-\text{CHMePh})$ (1). Διάλυμα χλωροδιφαινυλοφωσφίνης PPh_2Cl (3,6 mL, 0,02 mol) σε 30 mL τολουολίου προστίθεται στάγδην και υπό ανάδευση σε διάλυμα (S)- α -μεθυλοβενζυλαμίνης (2,6 mL, 0,02 mol) και τριαιθυλαμίνης (4,2 mL, 0,03 mol) σε 30 mL τολουολίου στους 0°C . Το μίγμα αναδεύεται για 1h. Στη συνέχεια, το διάλυμα διηθείται για να διαχωριστεί το λευκό ίζημα της υδροχλωρικής τριαιθυλαμίνης που σχηματίζεται. Λαμβάνεται το διήθημα που περιέχει $\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{S}^*-\text{CHMePh})$ το οποίο χρησιμοποιείται στο επόμενο στάδιο της σύνθεσης.

(Ph₂P)₂N(S*-CHMePh) (2). Στο διήθημα το οποίο περιέχει (Ph₂P)NH(S*-CHMePh) (0,02 mol) προστίθεται τριαιθυλαμίνη (4,2 mL, 0.03 mol) και στη συνέχεια ακολουθεί στάγδην και υπό ανάδευση προσθήκη διαλύματος χλωροδιφαινυλοφωσφίνης Ph₂PCl (3,6 mL, 0,02 mol) σε 20 mL τολουολίου, στους 0°C. Το μίγμα αναδεύεται για 8h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το διάλυμα διηθείται για να απομακρυνθεί το λευκό ίζημα της υδροχλωρικής τριαιθυλαμίνης που σχηματίζεται. Το διήθημα διέρχεται από μια χρωματογραφική στήλη με silica gel και η στήλη εκπλένεται με μίγμα τολουολίου/ρεϊτοί (1:1) (30mL). Η απομάκρυνση των διαλυτών από το έκλουσμα υπό κενό έχει ως αποτέλεσμα να ληφθεί ένα παχύρευστο έλαιο. Το παχύρευστο έλαιο διαλύεται σε μεθανόλη και ψύχεται στους 0°C για τη διάρκεια της νύχτας. Το προϊόν λαμβάνεται με τη μορφή άχρωμων κρυστάλλων.³⁰

Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 7,25 g προϊόντος, (α= 74%).

4.2. Σύνθεση: (S)-(Ph₂P)₂N {Ph₂P(S)} C(H)(Me)Ph.

Σε διάλυμα του υποκαταστάτη (Ph₂P)₂N(S*-CHMePh) (375 mg, 0,77 mmol)

Σε THF (10 cm³) προστίθεται στοιχειακό θείο (24,5 mg, 0,77 mmol) και το μίγμα αναδεύεται για 2,5 h σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια διηθείται από στήλη Celite. Ο όγκος του διηθήματος μειώνεται σε περίπου 1 cm³ υπό ελαττωμένη πίεση. Το προϊόν καταβυθίζεται ως λευκό στερεό με την προσθήκη MeOH (2 cm³) και συλλέγεται με διήθηση.^{31,32}

Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 250 mg προϊόντος, (α= 61 %).

4.3. Σύνθεση: (S)-(Ph₂P)₂N {Ph₂P(Se)} C(H)(Me)Ph.

Σε διάλυμα του υποκαταστάτη (Ph₂P)₂N(S*-CHMePh) (1 g, 2,04 mmol) σε THF (10 mL) προστίθεται γκρίζο σελήνιο (160 mg, 2,04 mmol) και το μίγμα αναδεύεται για 17 h σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ο όγκος του διαλύματος μειώνεται σε περίπου 1 ml υπό ελαττωμένη πίεση. Το προϊόν καταβυθίζεται ως λευκό στερεό με την προσθήκη MeOH (2 ml) και συλλέγεται με διήθηση.^{31,32}

Απόδοση: Παρασκευάζονται 890 mg προϊόντος, (Απόδοση $\alpha=76,6\%$).

4.4. Σύνθεση: (S)-(Ph₂P)N{Ph₂P(O)}C(H)(Me)Ph.

Σε διάλυμα του υποκαταστάτη (Ph₂P)₂N(S*-CHMePh) (1 g, 2,043 mmol) σε THF (30 mL) στους 0°C προστίθεται στάγδην και υπό ισχυρή ανάδευση υδατικό διάλυμα H₂O₂ (30 % w/w, 0,23 mL). Μετά το πέρας 10 min συνεχούς ανάδευσης, το διάλυμα που προκύπτει ψύχεται στους -20°C για 1h. Στη συνέχεια το διάλυμα διηθείται υπό κενό και το διήθημα συμπυκνώνεται μέχρι όγκου 5 - 10 mL. Το προϊόν καταβυθίζεται ως λευκό στερεό με προσθήκη διαιθυλαιθέρα (10 mL) και παραλαμβάνεται με διήθηση και ξήρανση υπό κενό.^{31,32}

4.5. Σύνθεση: (Ph₂P)₂N(S*-CHMePh).

Ο υποκαταστάτης (Ph₂P)₂N(S*-CHMePh) είναι ένας δισχιδής υποκαταστάτης και περιέχει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα.

Η σύνθεση του ασύμμετρου αυτού υποκαταστάτη επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ως αρχικό αντιδραστήριο μια ασύμμετρη αμίνη (S-α-φαινυλο-αιθυλαμίνη) και δύο ισοδύναμα χλωροδιφαινυλοφωσφίνης (Ph₂PCl). Επίσης, χρησιμοποιείται τριαιθυλαμίνη (Et₃N) σε μικρή περίσσεια. Η δράση της τριαιθυλαμίνης εντοπίζεται στην απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου (H) από την ασύμμετρη αμίνη. Στη συνέχεια ακολουθεί η αντίδραση με τη χλωροδιφαινυλοφωσφίνη.

Στο δεύτερο στάδιο της σύνθεσης, επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία, αφού πρώτα απομακρυνθεί με διήθηση το άλας της υδροχλωρικής τριαιθυλαμίνης που σχηματίζεται. Στο ενδιάμεσο που προκύπτει από το πρώτο στάδιο της σύνθεσης προστίθεται τριαιθυλαμίνη και το δεύτερο ισοδύναμο της χλωροδιφαινυλοφωσφίνης. Η τριαιθυλαμίνη δρα πάλι αποσπώντας το δεύτερο άτομο υδρογόνου (H) από το άζωτο (N) της ένωσης που έχει σχηματιστεί στο πρώτο στάδιο της σύνθεσης.

Στο δεύτερο στάδιο της σύνθεσης του υποκαταστάτη σχηματίζεται πάλι υδροχλωρικό άλας της τριαιθυλαμίνης, το οποίο απομακρύνεται με διήθηση.³⁵

4.6. Παρασκευή των μονοοξειδωμένων παραγώγων του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{S}^*-\text{CHMePh})$

Επιλέχθηκε η παρασκευή των μονοοξειδωμένων παραγώγων του υποκαταστάτη, καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία τα αντίστοιχα σύμπλοκα παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον καθώς χρησιμοποιούνται σε καταλυτικές αντιδράσεις. Αντίθετα, τα σύμπλοκα που προκύπτουν από τα παράγωγα του υποκαταστάτη στα οποία έχουν οξειδωθεί και τα δύο άτομα φωσφόρου δεν παρουσιάζουν σημαντικό καταλυτικό ενδιαφέρον. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των παραγώγων που παρασκευάστηκαν ήταν κυρίως η φασματομετρία μάζας (MS). Για την παρασκευή του μονοοξυγονωμένου παραγώγου χρησιμοποιήθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου, για το μονοθειωμένο παράγωγο στοιχειακό θείο και για το μονοσεληνιωμένο παράγωγο σκόνη γκρίζου σεληνίου σε στοιχειομετρικές πσοσότητες 1: 1.³⁶

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΧΑΛΚΟΥ

5.1. Σύνθεση: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$

Προσοχή. Οι πορείες που ακολουθούν πρέπει να πραγματοποιηθούν σε καλά αεριζόμενη εστία εξαιτίας της τοξικότητας του ακετονιτριλίου και των ατμών του HF που αναπτύσσονται από το HPF_6 .

Σε ένα αιώρημα 4,0 g (28 mmol) οξειδίου του χαλκού (I) (Cu_2O) σε 80 ml ακετονιτριλίου εντός φιάλης 125-ml Erlenmeyer που αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα, προστίθενται 10 ml 60-65% HPF_6 (περίπου 113 mmol) σε μέρη των 2 ml, υδατικό διάλυμα. Η αντίδραση είναι πολύ εξώθερμη και μπορεί να προκαλέσει βρασμό του διαλύματος. Ωστόσο, η θερμοκρασία της αντίδρασης δεν είναι καθοριστική και η θέρμανση είναι ευεργετική διατηρώντας το προϊόν διαλυτό. Μετά από την προσθήκη και της τελευταίας ποσότητας του HPF_6 , το διάλυμα αναδεύεται για περίπου 3 min και στη συνέχεια διηθείται από ένα μέσου πορώδους ηθμό προς απομάκρυνση των μικρών ποσοτήτων του αδιάλυτου μαύρου στερεού (μικρή ποσότητα του $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ μπορεί να ξεκινήσει να κρυσταλλώνεται πριν από τη διήθηση, αν παρατηρηθεί κάτι τέτοιο το στερεό εκπλύνεται επί του ηθμού με ελάχιστη ποσότητα CH_3CN). Το διάλυμα αχνού-μπλε χρώματος ψύχεται σε ψυγείο στους $-20\text{ }^\circ\text{C}$ για αρκετές ώρες (προσθήκη ίσου όγκου διαιθυλαιθέρα και ψύξη στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ αποδίδει το ίδιο αποτέλεσμα), οπότε καταβυθίζεται ένα λευκό μικροκρυσταλλικό στερεό του $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ με μπλε χροιά. Το στερεό συλλέγεται με διήθηση, εκπλύνεται με διαιθυλαιθέρα και διαλύεται αμέσως σε 100 ml CH_3CN . Ένα μικρό ποσό μπλε υλικού, πιθανόν είδη Cu^{2+} , παραμένει αδιάλυτο και απομακρύνεται με διήθηση. Στο διήθημα (στο οποίο είναι πιθανό να παραμένει ακόμα μία μπλε χροιά) προστίθενται 100 ml διαιθυλαιθέρα και το μίγμα αφήνεται να σταθεί για αρκετές ώρες στους $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Το σύμπλοκο που καταβυθίζεται είναι πιθανό να περιέχει ένα μπλε παραπροϊόν, οπότε στην περίπτωση αυτή είναι απαραίτητη μία δεύτερη ανακρυστάλλωση αν απαιτείται υψηλή καθαρότητα του αντιδραστηρίου. Αυτή η δεύτερη ανακρυστάλλωση πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας 80 ml διαιθυλαιθέρα και CH_3CN . Το προϊόν είναι αμιγώς λευκό και ξηραίνεται υπό κενό για περίπου 30 min αμέσως μετά την έκπλυσή του με διαιθυλαιθέρα.

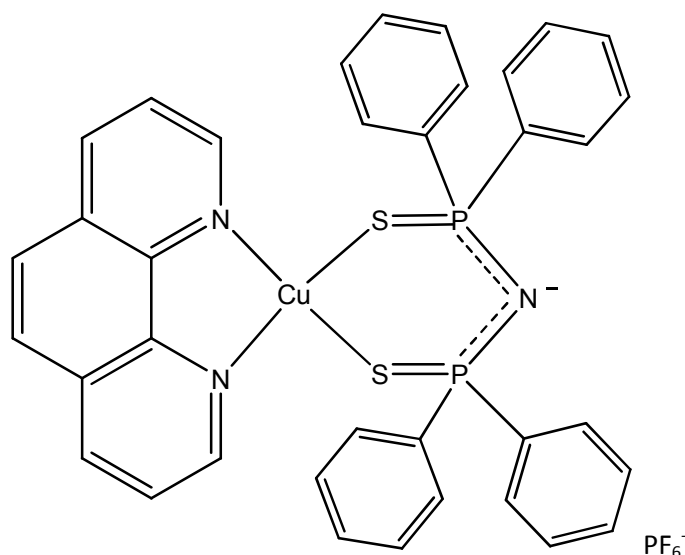
Η απόδοση είναι 12,5 g (60%) και εξαρτάται από τις απώλειες κατά την ανακρυστάλλωση.

5.2. Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}\}(1,10\text{-phen})]$

Σε 10 ml ακετόνης προστίθονται διαδοχικά $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (0,0830 g, 0,22 mmol), 1,10-φαινανθρολίνης (0,0440 g, 0,22 mmol) και ο υποκαταστάτης $(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{NH}$ (0,100 g, 0,22 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση. Μετά από 24 h συλλέγεται, εκπλύνεται και ξηραίνεται στερεό πορτοκαλί χρώματος. (F.W.= 838,22 g/mol).

Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,043 g προϊόντος, (Απόδοση $\alpha=20\%$)

Στο Σχήμα 35 παρατίθεται η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου



Σχήμα 35. Αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.

5.3 Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{N}\}(1,10\text{-phen})]$

Σε 10 ml ακετόνης προσθέτονται διαδοχικά $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (0,0830 g, 0,22 mmol), 1,10-φαινανθρολίνης (0,0440 g, 0,22 mmol) και ο υποκαταστάτης $[(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{N}]\text{K}$ (0,1080 g, 0,22 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση. Μετά από 24 h συλλέγεται, εκπλύνεται και ξηραίνεται στερεό πορτοκαλί χρώματος. (F.W.= 89,2 g/mol).

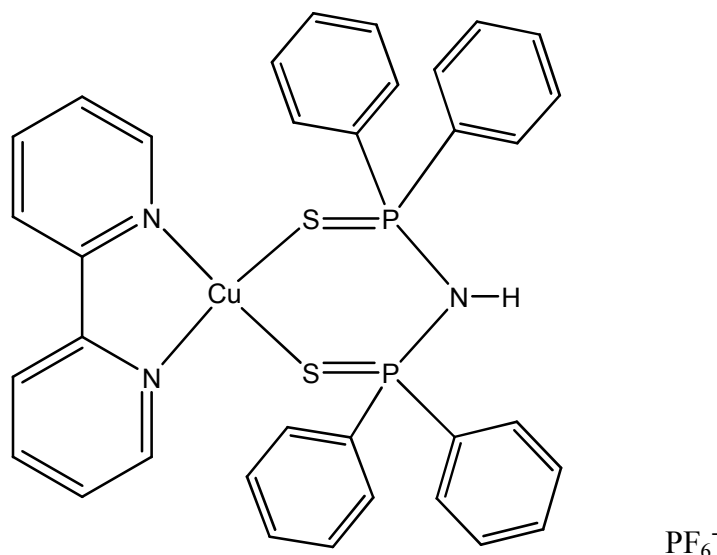
Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,1359 g προϊόντος, (Απόδοση $\alpha=89,2\%$)

5.4 Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}\}(2,2'\text{-bipy})]\text{PF}_6$

Σε 10 ml ακετόνης προσθέτονται διαδοχικά $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (0,0830 g, 0,22 mmol), 2,2'-διπυριδίνης 0,0350 g, 0,22 mmol) και ο υποκαταστάτης $(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{NH}$ (0,1000 g, 0,22 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση. Μετά από 24 h συλλέγεται,εκπλύνεται και ξηραίνεται στερεό πορτοκαλί χρώματος. (F.W.= 814,20).

Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,1035 g προϊόντος, (Απόδοση $\alpha= 57,8\%$)

Στο Σχήμα 36 παρατίθεται η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.



Σχήμα 36. Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.

5.5 Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$

Σε 10 ml ακετόνης προσθέτονται διαδοχικά $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (0,0830 g, 0,22 mmol), 2,2'-διπυριδίνης 0,0350 g, 0,22 mmol) και ο υποκαταστάτης $[(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{NH}]\text{K}$ (0,1080 g, 0,22 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση. Μετά από 24 h συλλέγεται, εκπλύνεται και ξηραίνεται στερεό πορτοκαλί χρώματος. (F.W.= 668,23 g/mol).

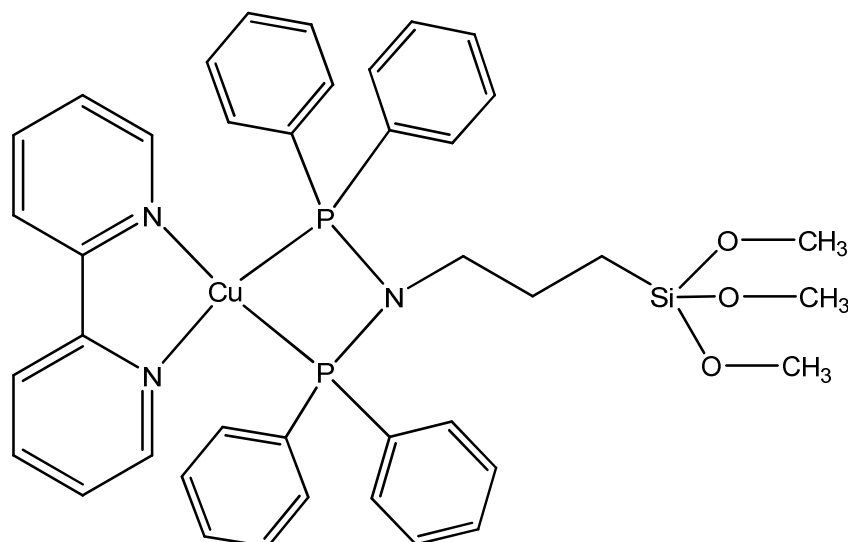
Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,0920 g προϊόντος, (Απόδοση $\alpha= 62,6\%$)

5.6 Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\{2,2'\text{-bipy}\}]$

Σε 10 ml ακετόνης προσθέτονται διαδοχικά $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (0,0830 g, 0,22 mmol), 2,2'-διπυριδίνη 0,0350 g, 0,22 mmol) και ο υποκαταστάτης $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0,25 ml από διάλυμα 0,8961 mmol/ml, 0,22 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση. Μετά από 24 h συλλέγεται, εκπλύνεται και ξηραίνεται στερεό κίτρινου χρώματος. (F.W.=912,33 g/mol)

Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,2033 g προϊόντος, (Απόδοση $\alpha=99,1\%$)

Στο Σχήμα 37 παρατίθεται η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\{2,2'\text{-bipy}\}]$.



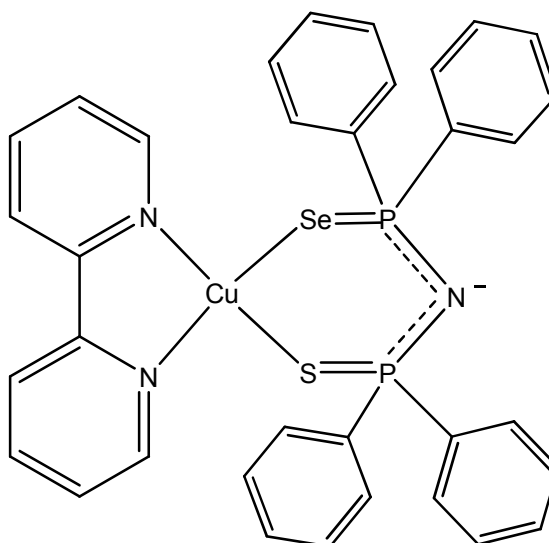
Σχήμα 37. Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\{2,2'\text{-bipy}\}]$.

5.7 Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}\{2,2'\text{-bipy}\}]$

Σε 10 ml ακετόνης προσθέτονται διαδοχικά $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (0,0830 g, 0,22 mmol), 2,2'-διπυριδίνη (0,0350 g, 0,22 mmol) και ο υποκαταστάτης $(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{NK}$ (0,1280 g, 0,22 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση. Μετά από 24 h συλλέγεται, εκπλύνεται και ξηραίνεται στερεό κεραμιδί χρώματος. (F.W.=762,02 g/mol).

Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,1618 g προϊόντος, (Απόδοση $\alpha=96,5\%$)

Στο Σχήμα 38 παρατίθεται η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.



Σχήμα 38. Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$.

5.8 Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}(1,10\text{-phen})]$

Σε 10 ml ακετόνης προσθέτονται διαδοχικά $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (0,0830 g, 0,22 mmol), 1,10-φαινανθρολίνη (0,0440 g, 0,22 mmol) και ο υποκαταστάτης $(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{NK}$ (0,1280 g, 0,22 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση. Μετά από 24 h συλλέγεται, εκπλύνεται και ξηραίνεται. Σχηματίστηκε στερεό κεραμιδί χρώματος. (F.W.= 786,04 g/mol).

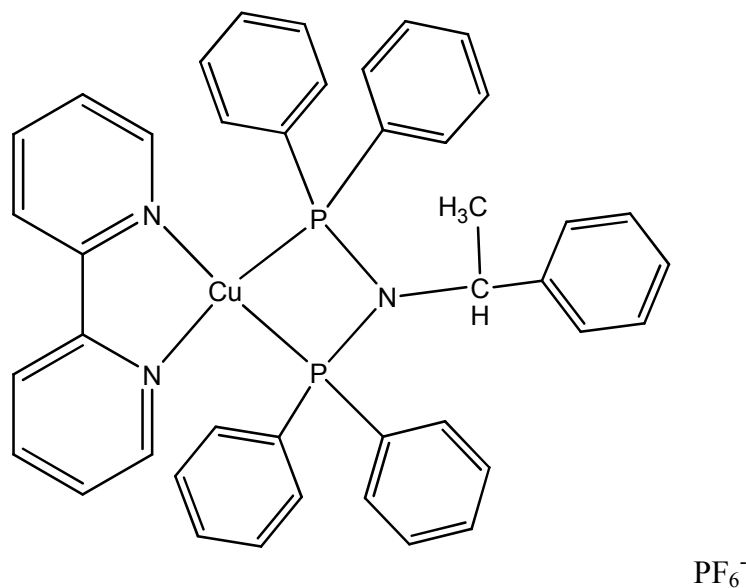
Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,1888 g προϊόντος, (Απόδοση $\alpha= 98,2\%$)

5.9 Σύνθεση $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}(2,2'\text{-bipy})]$

Σε 10 ml ακετόνης προσθέτονται διαδοχικά $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (0,0830 g, 0,22 mmol), 2,2'-διπυριδίνης (0,0350 g, 0,22 mmol) και ο υποκαταστάτης $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ (0,1080 g, 0,22 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση. Μετά από 24 h συλλέγεται, εκπλύνεται και ξηραίνεται στερεό κίτρινου ανοιχτού χρώματος. (F.W.= 852,22 g/mol).

Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,0200 g προϊόντος, (Απόδοση $\alpha= 10,6\%$)

Στο Σχήμα 39 παρατίθεται η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.



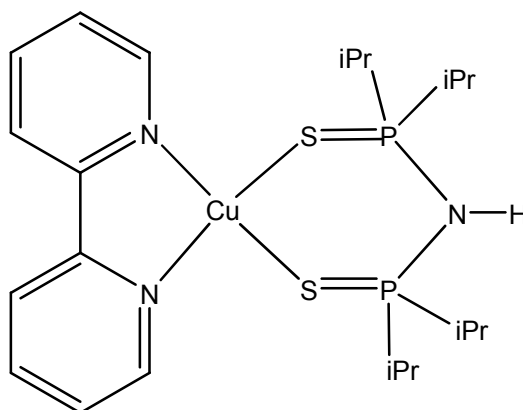
Σχήμα 39: Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.

5.10 Σύνθεση $[\text{Cu}\{\text{(iPrP=S)}_2\text{NH}\}\{2,2'\text{-bipy}\}]$

Σε 10 ml ακετόνης προσθέτονται διαδοχικά $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (0,0830 g, 0,22 mmol), 2,2'-διπυριδίνης (0,0350 g, 0,22 mmol) και ο υποκαταστάτης $(\text{iPrP=S})_2\text{NH}$ (0,0690 g, 0,22 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση. Μετά από 24 h συλλέγεται,εκπλύνεται και ξηραίνεται στερεό γκρι χρώματος. (F.W.= 533,17 g/mol).

Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,0882 g προϊόντος, (Απόδοση $\alpha= 75\%$)

Στο Σχήμα 40 παρατίθεται η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.



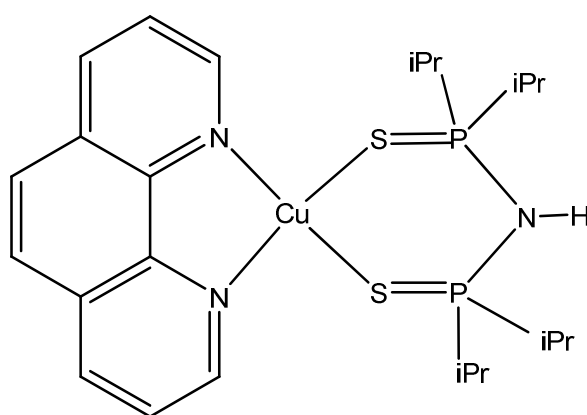
Σχήμα 40. Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.

5.11 Σύνθεση $[\text{Cu}\{\text{iPrP}=\text{S}\}_2\text{NH}\}\{\text{1,10-phen}\}]$

Σε 10 ml ακετόνης προσθέτονται διαδοχικά $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (0,0830 g, 0,22 mmol), 1,10-φαινανθρολίνης (0,0440 g, 0,22 mmol) και ο υποκαταστάτης $(\text{iPrP}=\text{S})_2\text{NH}$ (0,0690 g, 0,22 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση. Μετά από 24 h συλλέγεται,εκπλύνεται και ξηραίνεται στερεό γκρι χρώματος. (F.W.= 575,40 g/mol).

Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,602 g προϊόντος. (Απόδοση $\alpha= 47,57\%$)

Στο Σχήμα 41 παρατίθεται η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.



Σχήμα 41. Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΧΡΥΣΟΥ

6.1. Σύνθεση: AuCl(THT)

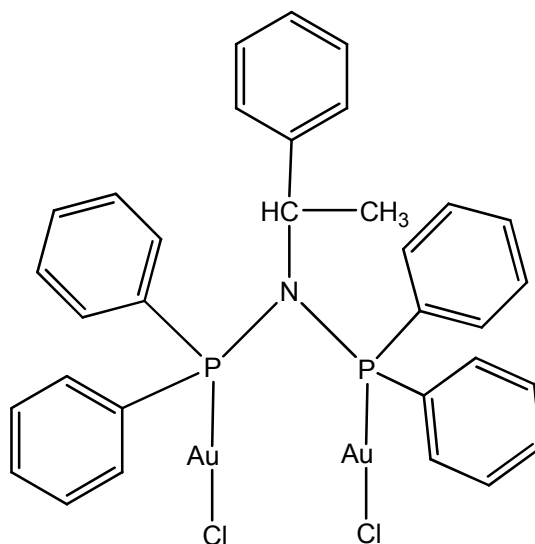
Σε φιάλη 200 ml υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση τοποθετείται $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6,18 g, 15 mmol) σε 10 ml H_2O και 50 ml $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Στη συνέχεια προστίθεται στάγδην τετραυδροθειοφαίνιο (THT) (2,8 ml, 31,75 mmol). Αρχικά σχηματίζεται κίτρινο διάλυμα $\text{AuCl}_3(\text{SC}_4\text{H}_8)$ το οποίο με την πάροδο του χρόνου γίνεται λευκό $\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)$. Όταν το διάλυμα γίνει λευκό η ανάδευση συνεχίζεται για 15 min σε θερμοκρασία δωματίου. Το στερεό που σχηματίζεται διηθείται, εκπλύνεται με $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και ξηραίνεται υπό κενό.³⁷

6.2. Σύνθεση $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$

Σε 10 ml απεσταγμένου CH_2Cl_2 προσθέτονται διαδοχικά $\text{AuCl}(\text{THT})$ και ο υποκαταστάτης $(\text{CH}_3\text{CHPh})\text{N}(\text{PPh}_2)_2$ υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση. Μετά από 24 h το διάλυμα συμπυκνώνεται. Το σύμπλοκο καταβυθίζεται με n-hexane. Το στερεό που σχηματίζεται διηθείται και ξηραίνεται. Παρατηρήθηκε ο σχηματισμός στερεού λευκού χρώματος. (F.W.=320,59 g/mol).³⁸

Απόδοση: Παρασκευάστηκαν 0,1471g προϊόντος.

Στο Σχήμα 42 παρατίθεται η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.

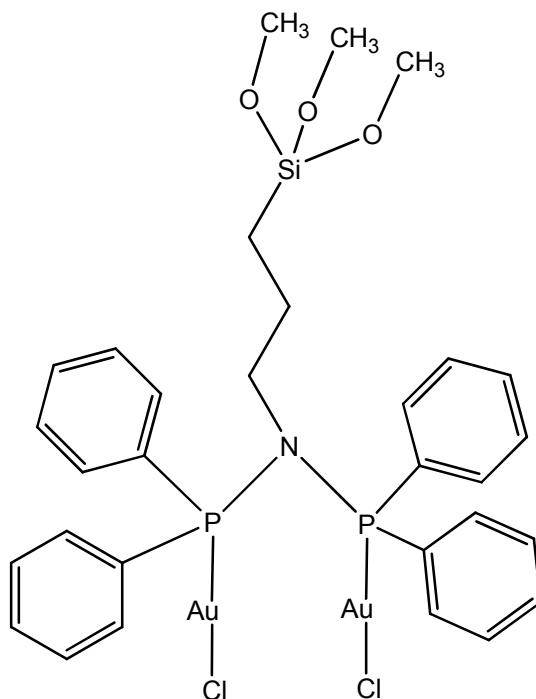


Σχήμα 42: Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.

6.3. Σύνθεση $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}]$

Σε 10 ml απεσταγμένου CH_2Cl_2 προσθέτονται διαδοχικά $\text{AuCl}(\text{THT})$ (0.1346 g, 0.42mmol) και ο υποκαταστάτης $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.6 mL, 0.21 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση. Μετά από 24 h παρατηρήθηκε ο σχηματισμός κίτρινου στερεού στα τοιχώματα. Το σύμπλοκο συλλέχθηκε και ξηράνθηκε υπό κενό. (F.W.=1012,48 g/mol).

Στο Σχήμα 43 παρατίθεται η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.



Σχήμα 43: Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου.

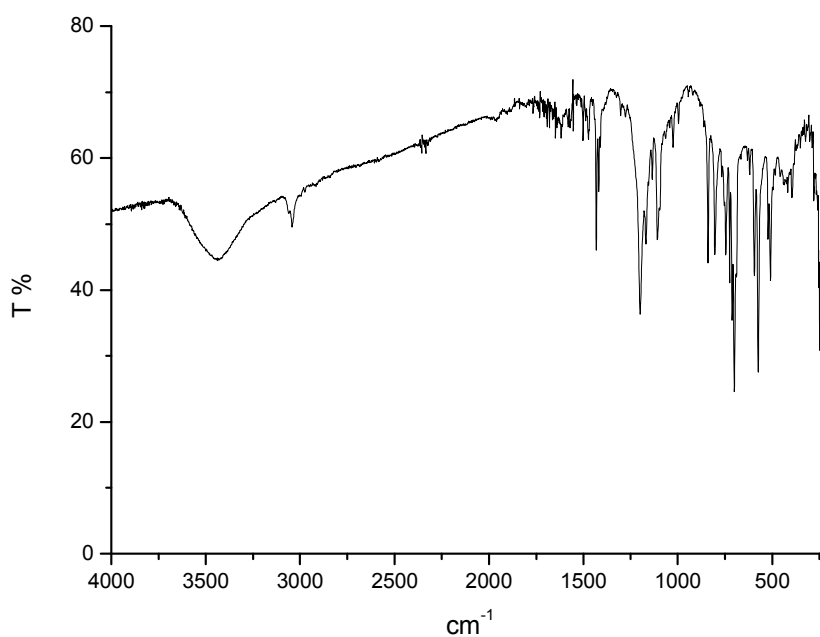
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των συμπλόκων είναι η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) και η φασματοσκοπία ορατού φωτός (UV).

7.1. Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}\}(1,10\text{-phen})]$

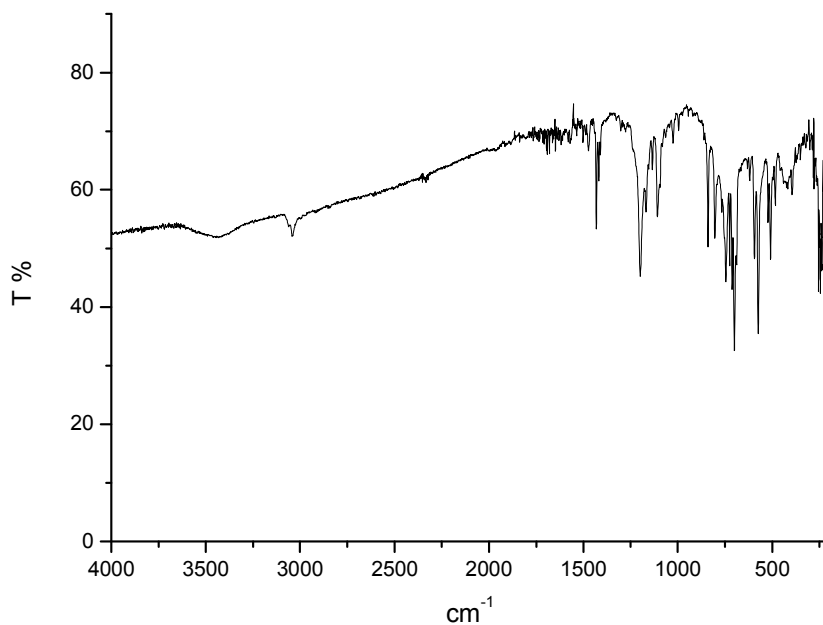
Στο Σχήμα 44 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου που παρασκευάστηκε.



Σχήμα 44. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}\}(1,10\text{-phen})]$.

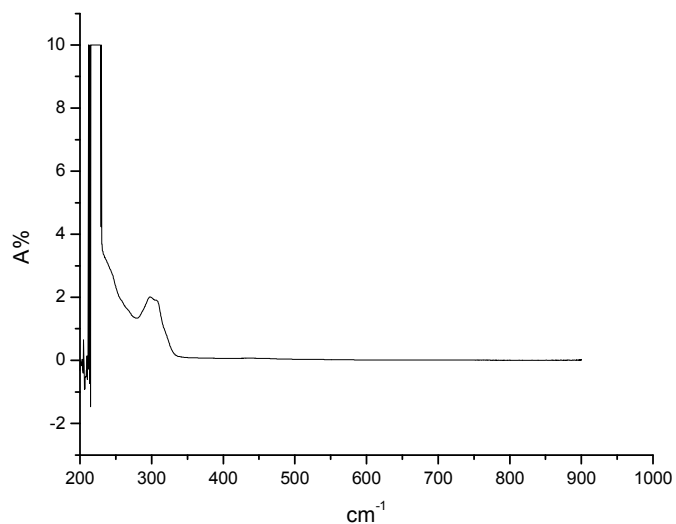
7.2. Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{N}\}(1,10\text{-phen})]$

Στο Σχήμα 45 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου που παρασκευάστηκε



Σχήμα 45. Φάσμα IR του συμπλόκου [Cu{(Ph₂PS)₂N}(1,10-phen)].

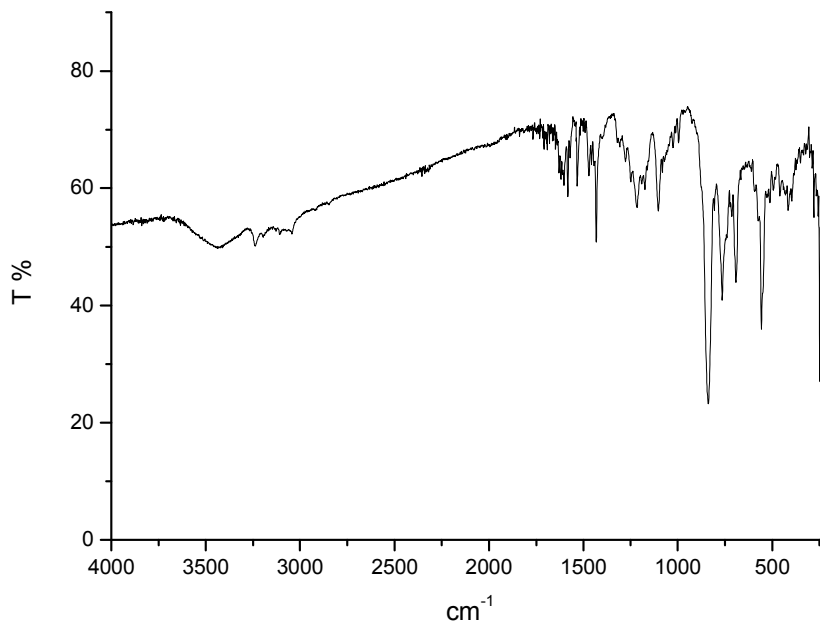
Στο σχήμα 46 παρουσιάζεται το φάσμα UV/Vis του συμπλόκου.



Σχήμα 46. Φάσμα UV/Vis του συμπλόκου [Cu{(Ph₂PS)₂N}(1,10-phen)].

7.3. Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}\}(2,2'\text{-bipy})]$

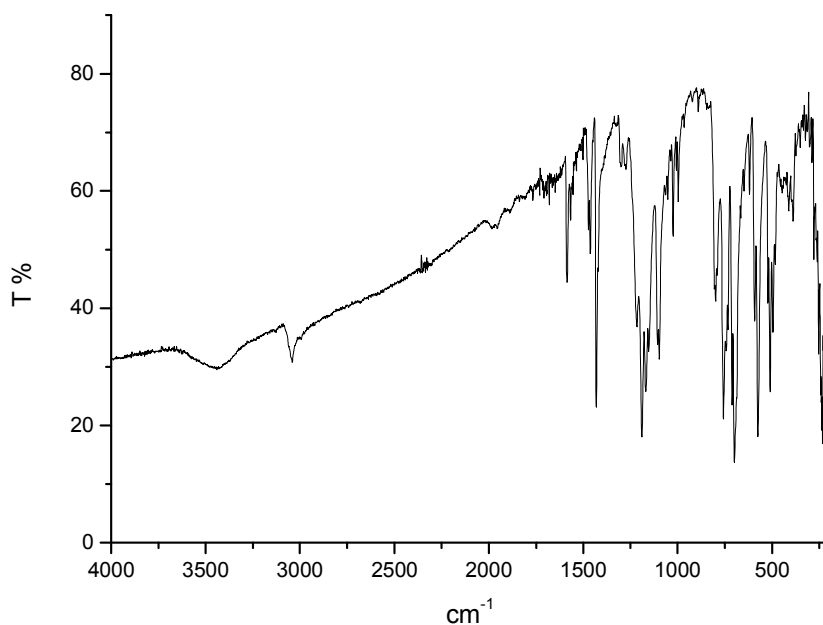
Στο Σχήμα 47 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου που παρασκευάστηκε.



Σχήμα 47. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}\}(2,2'\text{-bipy})]$.

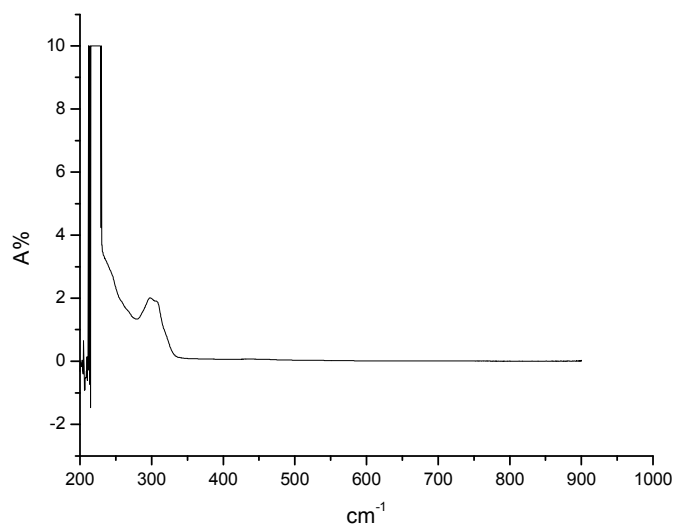
7.4. Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$

Στο Σχήμα 48 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου που παρασκευάστηκε.



Σχήμα 48. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$.

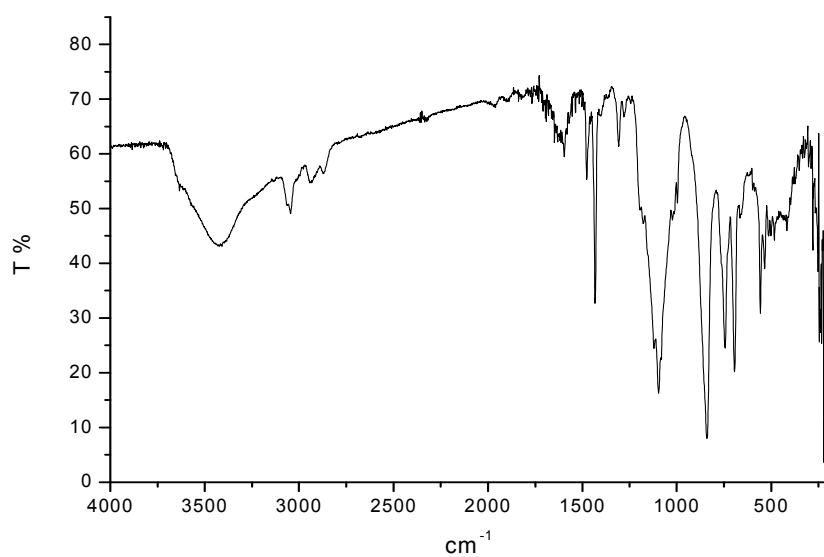
Στο Σχήμα 49 παρουσιάζεται το φάσμα UV/Vis του συμπλόκου



Σχήμα 49. Φάσμα UV/Vis του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$.

7.5. Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\{2,2'\text{-bipy}\}]$

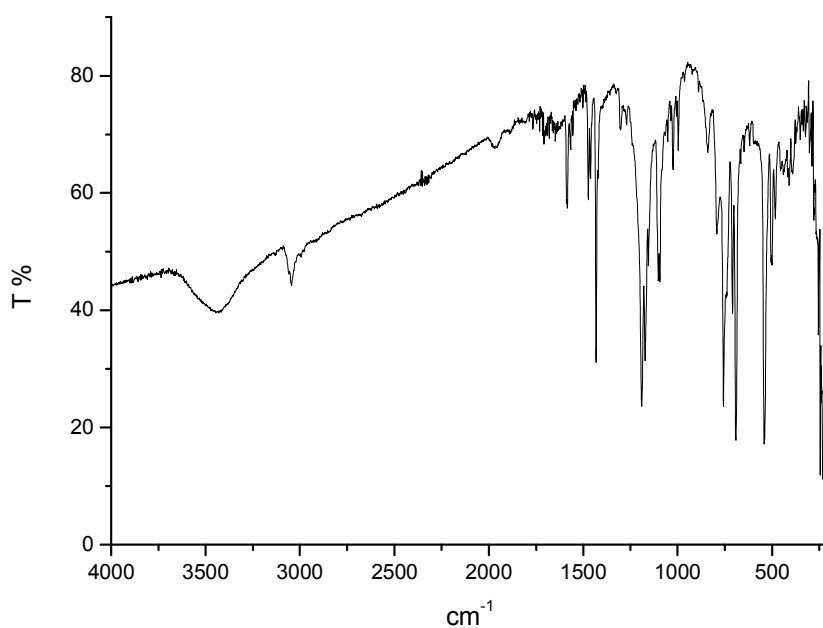
Στο Σχήμα 50 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου που παρασκευάστηκε.



Σχήμα 50. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}]\{(\text{2,2}'\text{-bi-2-pyridyl})\}$.

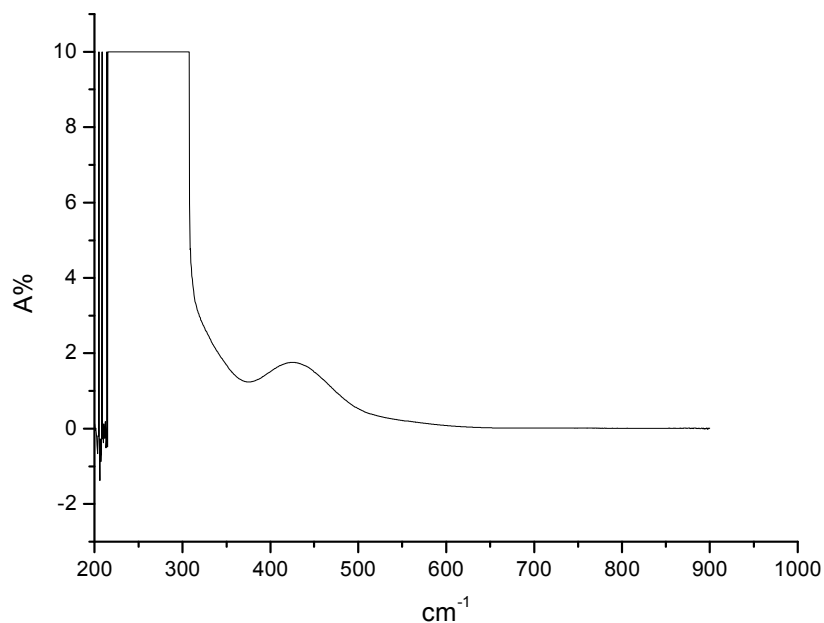
7.6. Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}(\text{2,2}'\text{-bi-2-pyridyl})]$

Στο Σχήμα 51 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου που παρασκευάστηκε.



Σχήμα 51. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}(\text{2,2}'\text{-bi-2-pyridyl})]$.

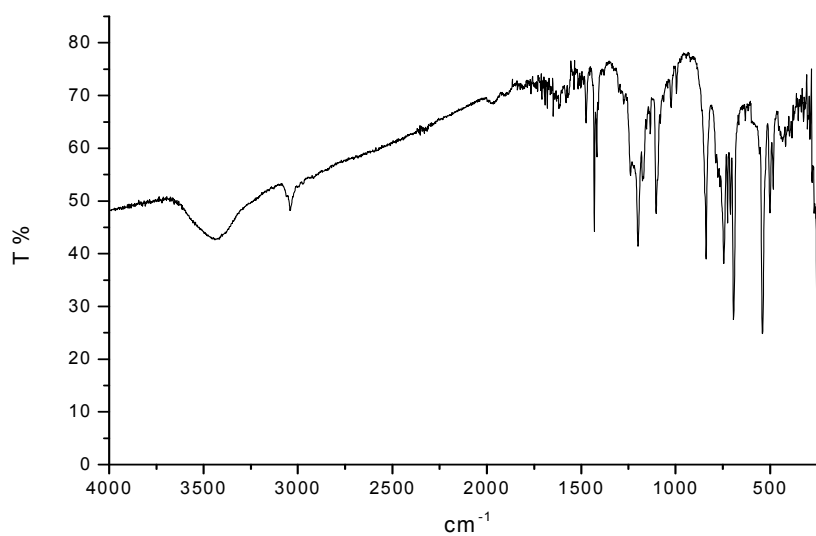
Στο Σχήμα 52 παρουσιάζεται το φάσμα UV/Vis του συμπλόκου.



Σχήμα 52. Φάσμα UV/Vis του συμπλόκου [Cu{(Ph₂P=Se)₂N}(2,2'-bipy)].

7.7. Σύμπλοκο [Cu{(Ph₂P=Se)₂N}(1,10-phen)]

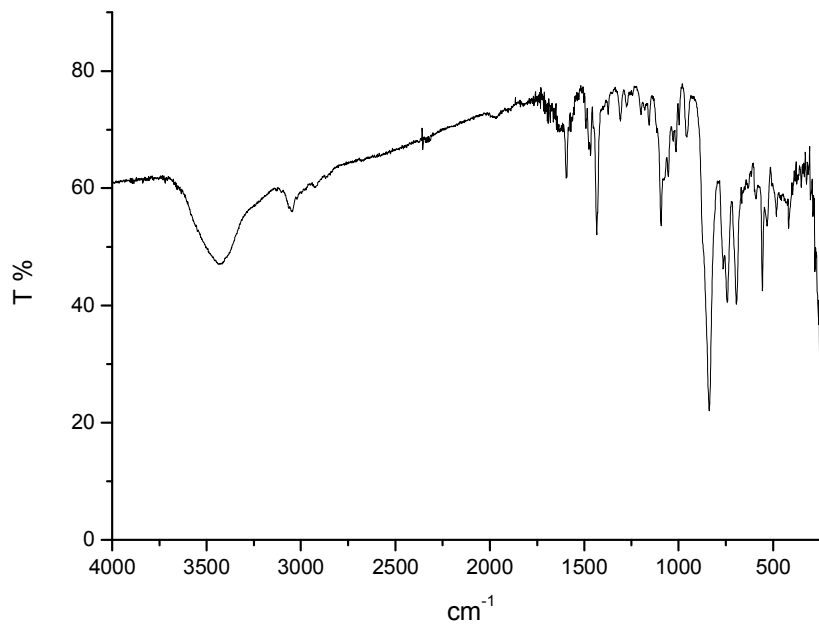
Στο Σχήμα 53 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου που παρασκευάστηκε.



Σχήμα 53. Φάσμα IR του συμπλόκου [Cu{(Ph₂P=Se)₂N}(1,10-phen)].

7.8. Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}(2,2'\text{-bipy})]$

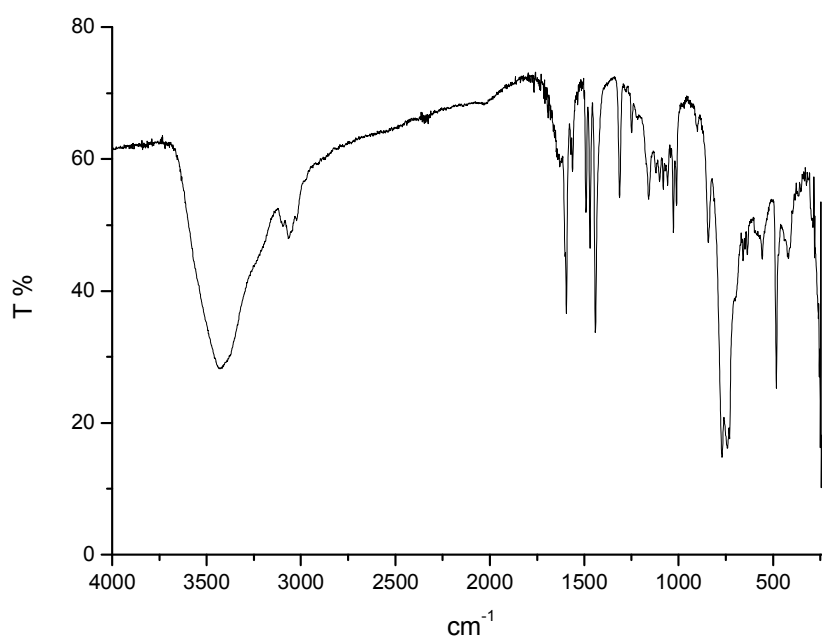
Στο Σχήμα 54 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου που παρασκευάστηκε.



Σχήμα 54. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}(2,2'\text{-bipy})]$.

7.9. Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{iPrP}=\text{S})_2\text{NH}\}(2,2'\text{-bipy})]$

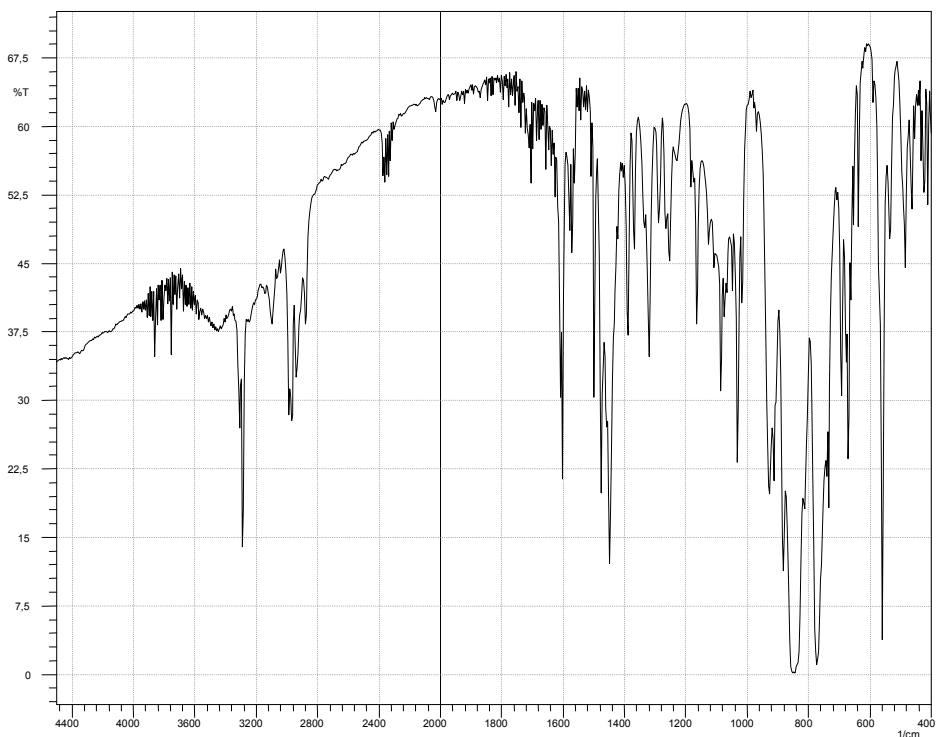
Στο Σχήμα 55 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου που παρασκευάστηκε



Σχήμα 55. Φάσμα IR του συμπλόκου [Cu{(iPrP=S)₂NH}(2,2'-biPy)].

7.10. Σύμπλοκο [Cu{(iPrP=S)₂NH}(1,10-phen)]

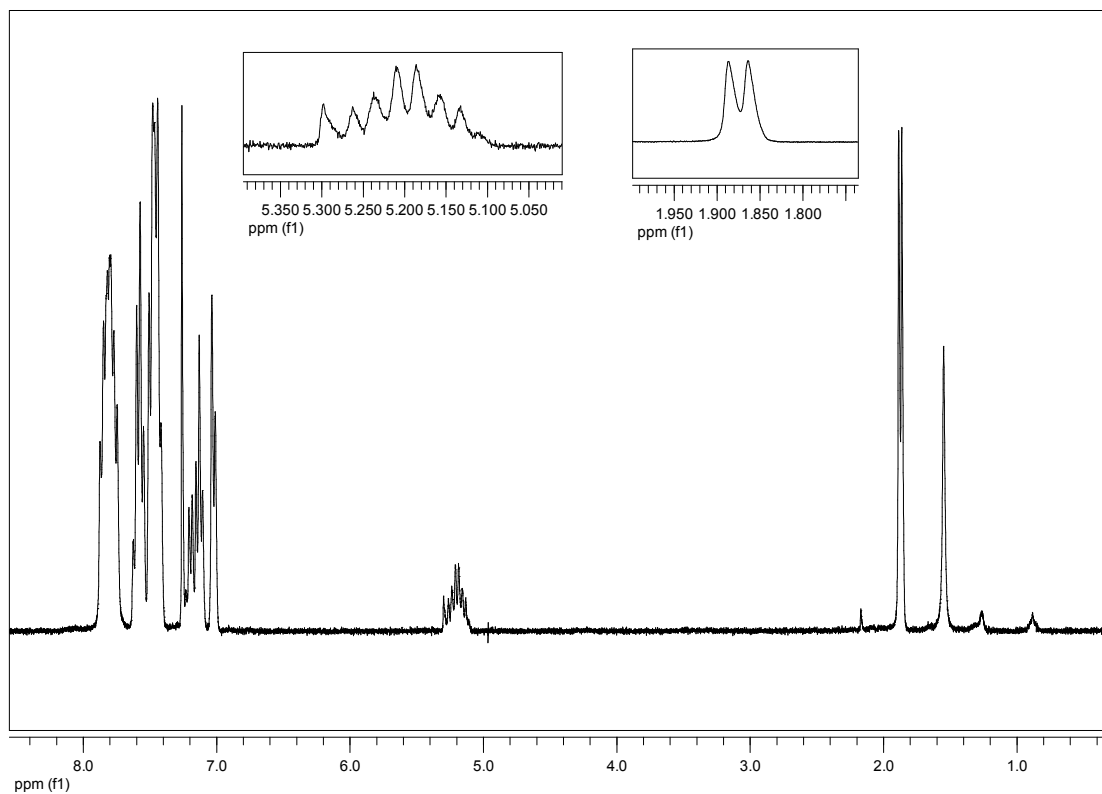
Στο Σχήμα 56 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου που παρασκευάστηκε



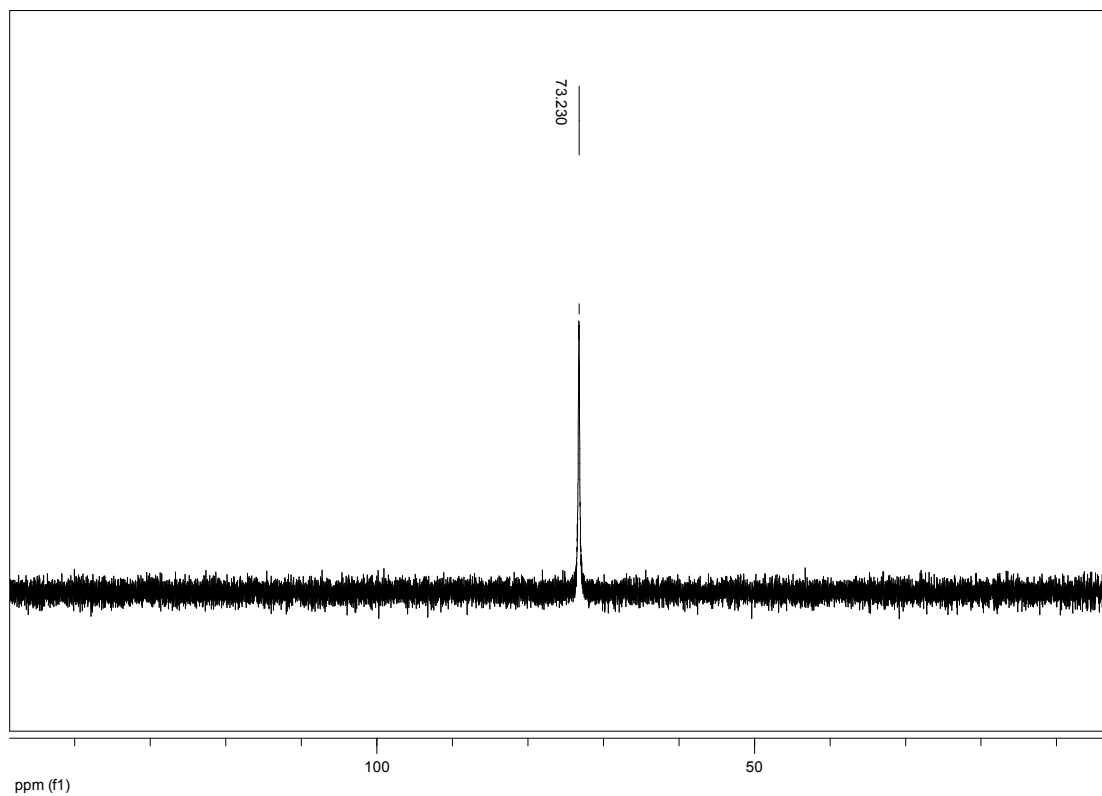
Σχήμα 56. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Cu}\{(\text{iPrP}=\text{S})_2\text{NH}\}(1,10\text{-phen})]$.

7.11. Σύμπλοκο $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$

Στο Σχήμα 57 παρατίθεται το φάσμα πρωτονίου ενώ στο Σχήμα 58 το φάσμα φωσφόρου ^{31}P -NMR αντίστοιχα.



Σχήμα 57. Φάσμα ^1H -NMR του συμπλόκου $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$.



Σχήμα 58. Φάσμα ^{31}P -NMR του συμπλόκου $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.

ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

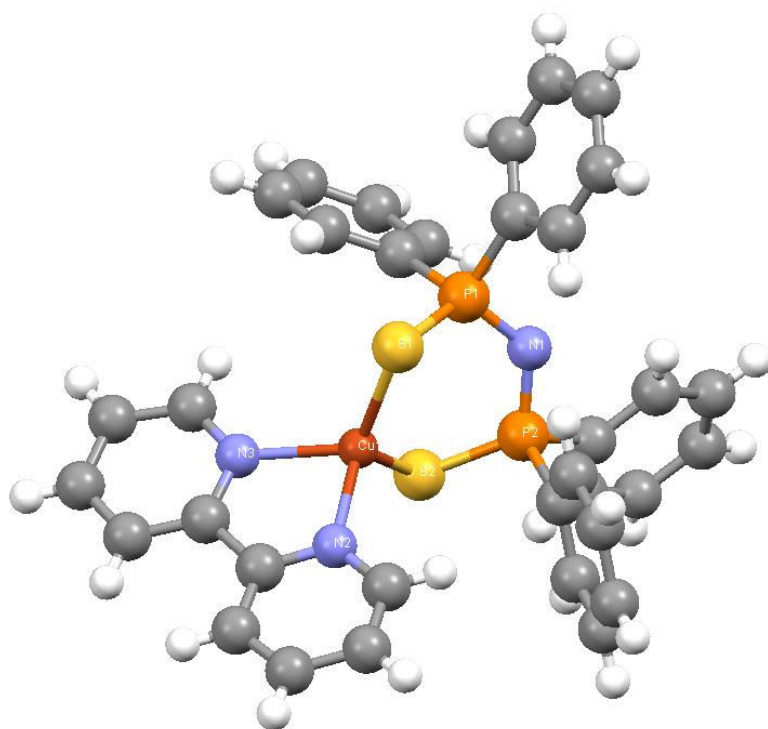
8.1. Κρυσταλλογραφία δομής

Κρυσταλλογραφία ονομάζεται γενικά η μελέτη του κρυσταλλικού πλέγματος δηλαδή της γεωμετρικής δόμησης των κρυστάλλων. Με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφίας είναι δυνατή η αποκάλυψη της γεωμετρικής δομής μιας ένωσης καθώς και των σωματιδίων που συγκροτούν τον κρύσταλλό της. Η τεχνική βασίζεται στην ακτινοβολήση του κρυστάλλου με δέσμη ακτίνων X, οι οποίες καθώς διέρχονται από τον κρύσταλλο περιθλώνται από τα σωματίδια του κρυστάλλου και στη συνέχεια προσπίπτουν σε ένα ευαίσθητο φιλμ. Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται ως κηλίδες πάνω σε αυτό το φιλμ και με την κατάλληλη επεξεργασία είναι δυνατό να δημιουργηθεί μια τρισδιάστατη απεικόνιση της ένωσης. Σημαντική προϋπόθεση αποτελεί η απομόνωση κατάλληλων κρυστάλλων της υπό εξέταση ένωσης.

8.2. Απομόνωση και ανάλυση κρυστάλλων του συμπλόκου [Cu{Ph₂PS}₂N}(2,2'-bipy)]

Σε πυκνό διάλυμα του συμπλόκου σε διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂) έγινε αργή προσθήκη κανονικού εξανίου έτσι ώστε να αποφευχθεί πιθανή βίαιη ανάμιξη των στοιβάδων των δύο διαλυτών. Ο λόγος των όγκων των διαλυτών ήταν CH₂Cl₂/n-C₆H₁₄=1/3. Ο δοκιμαστικός σωλήνας πωματίστηκε αεροστεγώς ώστε να απομονωθεί από το περιβάλλον και αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από λίγες ημέρες παρατηρήθηκε σχηματισμός βελονοειδών κρυστάλλων πορτοκαλί χρώματος.³⁹

Οι πληροφορίες από την ανάλυση του κρυστάλλου ελήφθησαν με τη βοήθεια ακτίνων - X με πηγή MoK α και μήκους κύματος $\lambda = 0,71075$. Η θερμοκρασία στην οποία επιλύθηκε η δομή του κρυστάλλου ήταν 125 K. Στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται η δομή που προέκυψε, ενώ στους Πίνακες 4 και 5 παρατίθενται οι κυριότερες παράμετροι ανάλυσης και τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά της ένωσης.



Εικόνα 1. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}\{\text{Ph}_2\text{PS}\}_2\text{N}](2,2'\text{-bipy})$

Στην Εικόνα 1 διακρίνεται η τετραεδρική γεωμετρία του μεταλλικού κέντρου του χαλκού (Cu) καθώς και ο εξαμελής δακτύλιος που σχηματίζεται από το άτομο του χαλκού και τον υποκαταστάτη.

Πίνακας 4. Κυριότεροι παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης για το σύμπλοκο [Cu{Ph₂PS)₂N}(2,2'-bipy)].

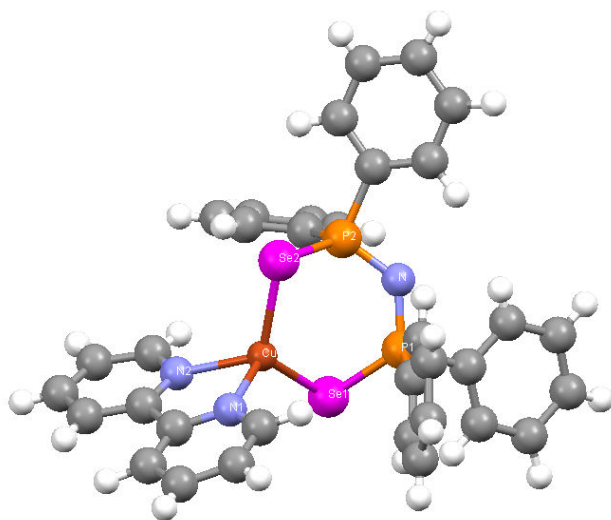
ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
Μοριακός Τύπος	C ₃₄ H ₂₈ Cu N ₃ P ₂ S ₂	Μοριακό Βάρος	668.23
Σύστημα Κρυστάλλωσης	Μονοκλινές	V (Å ³)	3087.3(9) (Å)
Ομάδα Χώρου	P 1 21/c 1	Z	4
a (Å)	9.5957(17)	T (K)	125
b (Å)	18.680(3)	Παρατηρούμενες ανακλάσεις	26382
c (Å)	17.678(3)	Παράγοντας R	0.0623
α (°)	90.0000	Παράγοντας wR	0.2138
β (°)	103.022(4)		
γ (°)	90.00		

Πίνακας 5. Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου [Cu{Ph₂PS)₂N}(2,2'-bipy)]. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιέχουν άτομα H και C δεν αναφέρονται.

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΤΙΜΕΣ ΓΩΝΙΩΝ (°)	
P ₁ -S ₁	2.006	N ₁ -P ₁ -S ₁	118,14
P ₂ S ₂	2.006	P ₁ -S ₁ -Cu ₁	95,80
Cu ₁ -N ₃	2.084	N ₃ -Cu ₁ -N ₂	78,52
Cu ₁ -N ₂	2.094	S ₁ -Cu ₁ -S ₂	120,22
Cu ₁ -S ₁	2.277	Cu ₁ -S ₂ -P ₂	94,42
Cu ₁ -S ₂	2.282	S ₂ -P ₂ -N ₁	118,89
P ₁ -N ₁	1.595	P ₂ -N ₁ -P ₁	128,11
P ₂ -N ₁	1.596		

8.3. Απομόνωση και ανάλυση κρυστάλλων του συμπλόκου [Cu{Ph₂PSe)₂N}(2,2'-bipy)]

Οι πληροφορίες από την ανάλυση του κρυστάλλου ελήφθησαν με τη βοήθεια ακτίνων - X με πηγή CuK α και μήκους κύματος $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$, με μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας από γραφίτη. Η θερμοκρασία στην οποία επιλύθηκε η δομή του κρυστάλλου ήταν 160 K.



Εικόνα 2. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [Cu{Ph₂PSe)₂N}(2,2'-bipy)].

Στην Εικόνα 2 διακρίνεται η τετραεδρική γεωμετρία του μεταλλικού ατόμου του χαλκού καθώς και ο εξαμελής δακτύλιος που σχηματίζει το άτομο του χαλκού με τον υποκαταστάτη.

Πίνακας 6. Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του συμπλόκου [Cu{Ph₂PSe)₂N}(2,2'-bipy)].

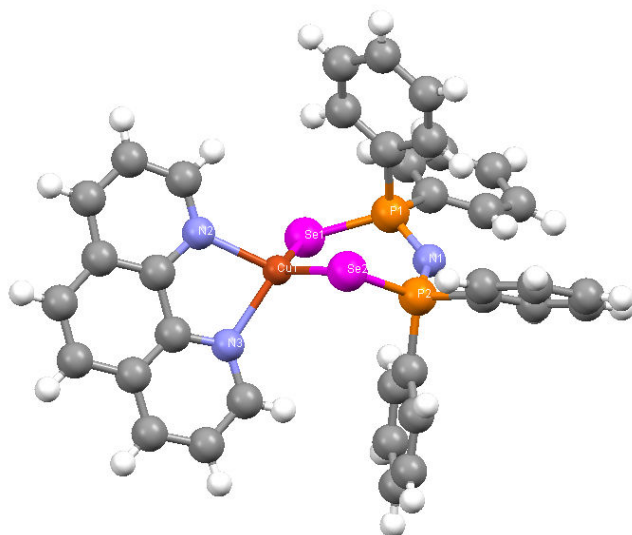
ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
Μοριακός Τύπος	C ₃₄ H ₂₈ Cu N ₃ P ₂ Se ₂	Μοριακό Βάρος	761.99
Σύστημα Κρυστάλλωσης		V (Å ³)	1566.52(3) (Å)
Ομάδα Χώρου		Z	2
a (Å)	10.22010(10)	T (K)	160(2)
b (Å)	10.74450(10)	Παρατηρούμενες ανακλάσεις	14305
c (Å)	15.0153(2)	Παράγοντας R	0.0405
α (°)	96.0850(10)	Παράγοντας wR	0.0986
β (°)	100.9010(10)		
γ (°)	101.8420(10)		

Πίνακας 7. Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου [Cu{Ph₂PSe)₂N}(2,2'-bipy)]. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιέχουν άτομα H και C δεν αναφέρονται.

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΤΙΜΕΣ ΓΩΝΙΩΝ (°)	
P ₁ -Se ₁	2.161	N-P ₁ -Se ₁	113,43
P ₂ Se ₂	2.160	P ₁ -Se ₁ -Cu	91,44
Cu-N ₁	2.096	N ₁ -Cu-N ₂	78,14
Cu-N ₂	2.096	Se ₁ -Cu-Se ₂	121,12
Cu-Se ₁	2.404	Cu-Se ₂ -P ₂	92,16
Cu-Se ₂	2.408	Se ₂ -P ₂ -N	117,87
P ₁ -N ₁	1.592	P ₂ -N-P ₁	128,65
P ₂ -N ₁	1.599		

8.4. Απομόνωση και ανάλυση κρυστάλλων του συμπλόκου [Cu{Ph₂PSe)₂N}(1,10-phen)]

Οι πληροφορίες από την ανάλυση του κρυστάλλου ελήφθησαν με τη βοήθεια ακτίνων - X με πηγή MoK α και μήκους κύματος $\lambda = 0,71075 \text{ \AA}$. Η θερμοκρασία στην οποία επιλύθηκε η δομή του κρυστάλλου ήταν 160 K.



Εικόνα 3. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [Cu{Ph₂PSe)₂N}(1,10-phen)].

Στην Εικόνα 3 διακρίνεται η τετραεδρική γεωμετρία του μεταλλικού ατόμου του χαλκού (Cu) καθώς και ο εξαμελής δακτύλιος που σχηματίζει το άτομο του χαλκού (Cu) με τον υποκαταστάτη. Παρατηρείται ότι τα άτομα του εξαμελούς δακτυλίου δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

Πίνακας 8. Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του συμπλόκου [Cu{Ph₂PSe)₂N}(1,10-phen)].

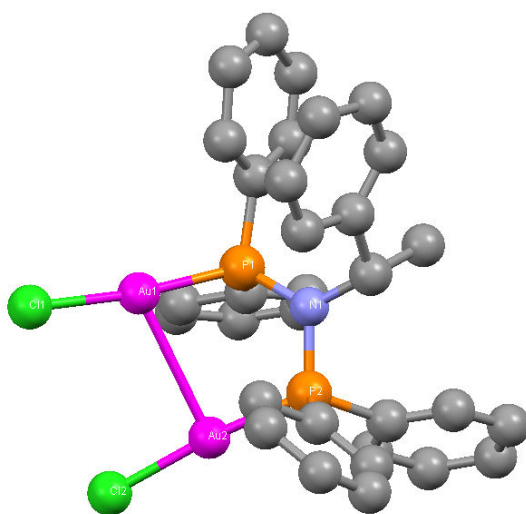
ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
Μοριακός Τύπος	C ₃₆ H ₂₈ Cu N ₃ P ₂ Se ₂	Μοριακό Βάρος	786.05
Σύστημα Κρυστάλλωσης	Τρικλινές	V (Å ³)	1619.1(8) (Å)
Ομάδα Χώρου	P - 1	Z	2
a (Å)	9.090(3)	T (K)	125
b (Å)	18.680(3)	Παρατηρούμενες ανακλάσεις	13432
c (Å)	15.385(4)	Παράγοντας R	0.1065
α (°)	84.479(18)	Παράγοντας wR	0.3038
β (°)	76.283(16)		
γ (°)	78.329(17)		

Πίνακας 9. Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου [Cu{Ph₂PSe)₂N}(2,2'-bi₂py)]. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιέχουν άτομα H και C δεν αναφέρονται.

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΤΙΜΕΣ ΓΩΝΙΩΝ (°)	
P ₁ -Se ₁	2.160	N ₁ -P ₁ -Se ₁	118,60
P ₂ Se ₂	2.161	P ₁ -Se ₁ -Cu ₁	93,83
Cu ₁ -N ₂	2.092	N ₂ -Cu ₁ -N ₃	79,94
Cu ₁ -N ₃	2.116	Se ₁ -Cu ₁ -Se ₂	119,31
Cu ₁ -Se ₁	2.385	Cu ₁ -Se ₂ -P ₂	94,99
Cu ₁ -Se ₂	2.400	Se ₂ -P ₂ -N ₁	118,73
P ₁ -N ₁	1.584	P ₂ -N ₁ -P ₁	129,09
P ₂ -N ₁	1.599		

8.5. Απομόνωση και ανάλυση κρυστάλλων του συμπλόκου $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$

Σε πυκνό διάλυμα του συμπλόκου σε διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) έγινε αργή προσθήκη κανονικού εξανίου έτσι ώστε να αποφευχθεί πιθανή βίαιη ανάμιξη των στοιβάδων των δύο διαλυτών. Ο λόγος των όγκων των διαλυτών ήταν $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-C}_6\text{H}_{14}=1/3$. Ο δοκιμαστικός σωλήνας πωματίστηκε αεροστεγώς ώστε να απομονωθεί από το περιβάλλον και αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από λίγες ημέρες παρατηρήθηκε σχηματισμός κρυστάλλων.⁴⁰



Εικόνα 4. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$.

Στην Εικόνα 4 διακρίνεται η επίπεδη γεωμετρία του μεταλλικού ατόμου του χρυσού (Au). Ωστόσο, οι δεσμοί που σχηματίζουν τα δύο άτομα χρυσού με τα γειτονικά άτομα Cl και P δε βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Αυτό επαληθεύεται και από τη γωνία που σχηματίζουν τα επίπεδα $\text{Cl}_1\text{-Au}_1\text{-P}_1$ και $\text{Cl}_2\text{-Au}_2\text{-P}_2$ που είναι $46,23^\circ$.

Πίνακας 10. Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του συμπλόκου $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$.

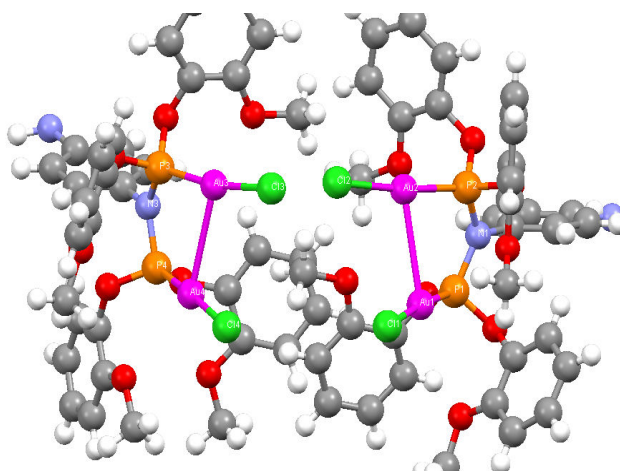
ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
Μοριακός Τύπος	$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{NP}_2$	Μοριακό Βάρος	954.34
Σύστημα Κρυστάλλωσης	Εξαγωνικό $P6_1$	$V (\text{Å}^3)$	4560.1 (14)
Ομάδα Χώρου		Z	6
$a (\text{Å})$	11.140 (2) Å	$T (\text{K})$	279
$b (\text{Å})$	10.74450(10)	Παρατηρούμενες ανακλάσεις	4803
$c (\text{Å})$	42.432 (6)	Παράγοντας R	0.152
$\alpha (^\circ)$	90.00(10)	Παράγοντας wR	0.312
$\beta (^\circ)$	90.00(10)		
$\gamma (^\circ)$	120.00(10)		

Πίνακας 11: Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιλαμβάνουν άτομα άνθρακα και άτομα υδρογόνου δεν αναφέρονται

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ (°)	
$\text{P}_2\text{-N}_1$	1,683	$\text{Cl}_1\text{-Au}_1\text{-P}_1$	173,20
$\text{N}_1\text{-P}_1$	1,729	$\text{Au}_1\text{-P}_1\text{-N}_1$	113,11
$\text{P}_1\text{-Au}_1$	2,251	$\text{P}_1\text{-N}_1\text{-P}_2$	116,53
$\text{Au}_1\text{-Cl}_1$	2,286	$\text{N}_1\text{-P}_2\text{-Au}_2$	112,44
$\text{Au}_2\text{-Cl}_2$	2,290	$\text{P}_2\text{-Au}_2\text{-Cl}_2$	172,94
ΑΠΟΣΤΑΣΗ Au-Au (Å)			
$\text{Au}_1\text{-Au}_2$	3,215		

8.6. Σύγκριση με δομές συμπλόκων Au που έχουν P-N-P υποκαταστάτες

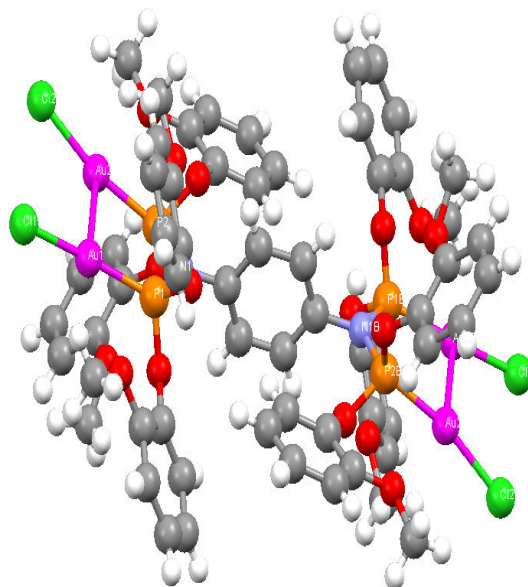
Παρατίθενται δομές συμπλόκων Au και πίνακες με τα βασικά κρυσταλλογραφικά αποτελέσματα με βασικό στόχο να συγκριθούν τα μήκη των δεσμών, οι γωνίες, οι αποστάσεις των δύο ατόμων Au και η διέδρη γωνία που σχηματίζουν. Οι ονομασίες είναι κωδικοί της κρυσταλλογραφικής βάσης δεδομένων.



Εικόνα 5. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου SHELXL.

Πίνακας 12: Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου SHELXL. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιλαμβάνουν άτομα άνθρακα και άτομα υδρογόνου δεν αναφέρονται

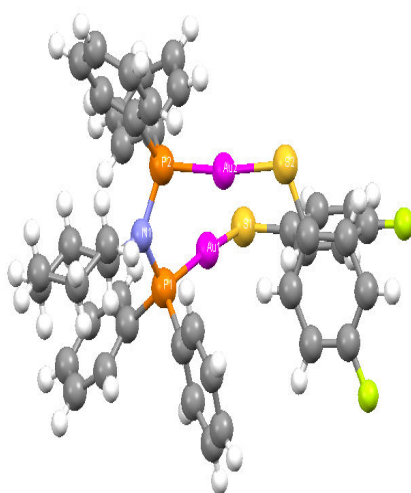
ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ (°)	
Cl ₂ -Au ₂	2,274	Cl ₄ -Au ₄ -P ₄	175,57
Au ₂ -P ₂	2,200	Au ₄ -P ₄ -N ₃	114,83
P ₂ -N ₁	1,675	P ₄ -N ₃ -P ₃	122,72
N ₁ -P ₁	1,872	N ₃ -P ₃ -Au ₃	120,80
P ₁ -Au ₁	2,202	P ₃ -Au ₃ -Cl ₃	170,16
Au ₁ -Cl ₁	2,278	Cl ₂ -Au ₂ -P ₂	173,58
Au ₂ -Au ₁	3,126	Au ₂ -P ₂ -N ₁	117,97
Cl ₄ -Au ₄	2,272	P ₂ -N ₁ -P ₁	121,47
Au ₄ -P ₄	2,109	P ₁ -Au ₁ -Cl ₁	174,62
P ₄ -N ₃	1,681		
N ₃ -P ₃	1,664		
P ₃ -Au ₃	2,198		
Au ₃ -Cl ₃	2,264		
Au ₃ -Au ₄	3,090		



Εικόνα 6. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου YUBTIZ.

Πίνακας 13: Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που δεν περιλαμβάνουν το μεταλλικό κέντρο δεν αναφέρονται

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ (°)	
Cl ₂ -Au ₂	2,285	Cl ₂ -Au ₂ -P ₂	158,37
Au ₂ -P ₂	2,200	Au ₂ -P ₂ -N ₁	117,33
P ₂ -N ₁	1,676	P ₂ -N ₁ -P ₁	124,84
N ₁ -P ₁	1,674	P ₁ -Au ₁ -Cl ₁	118,44
P ₁ -Au ₁	2,198	Cl ₂ -Au ₂ -P ₂	169,97
Au ₁ -Cl ₁	2,266		
Au ₂ -Au ₁	3,102		



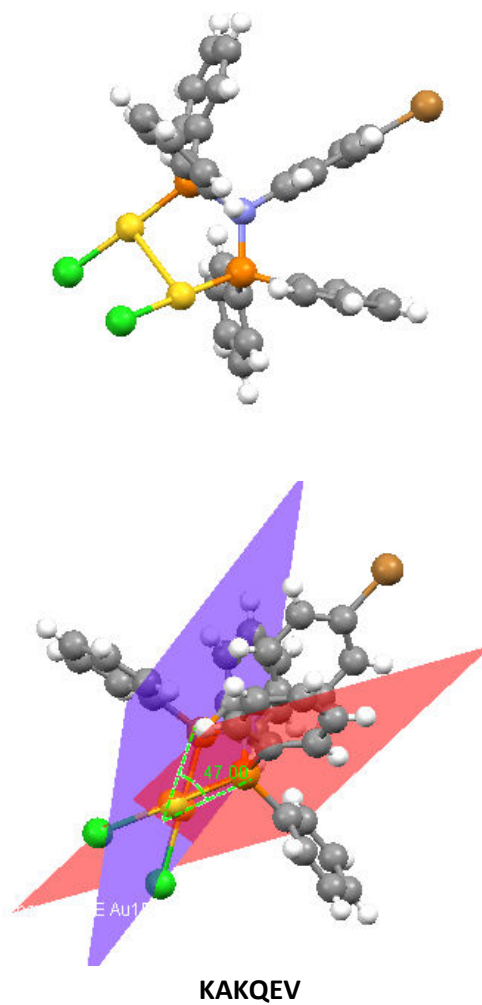
Εικόνα 7. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου YUBTAP.

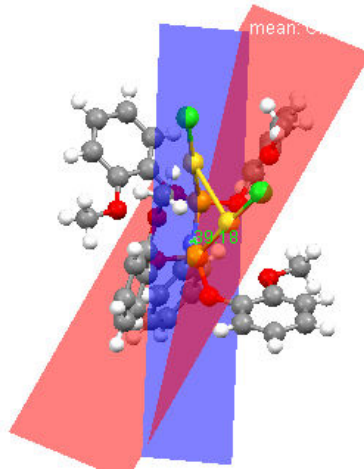
Πίνακας 14: Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που δεν περιλαμβάνουν το μεταλλικό κέντρο δεν αναφέρονται

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ (°)	
S ₂ -Au ₂	2,290	S ₂ -Au ₂ -P ₂	172,36
Au ₂ -P ₂	2,267	Au ₂ -P ₂ -N ₁	11,40
P ₂ -N ₁	1,704	P ₂ -N ₁ -P ₁	114,50
N ₁ -P ₁	1,707	N ₁ -P ₁ -Au ₁	115,69
P ₁ -Au ₁	2,257	P ₁ -Au ₁ -S ₁	165,40
Au ₁ -S ₁	2,290		
ΑΠΟΣΤΑΣΗ Au (Å)			
Au ₁ -Au ₂	3,438		

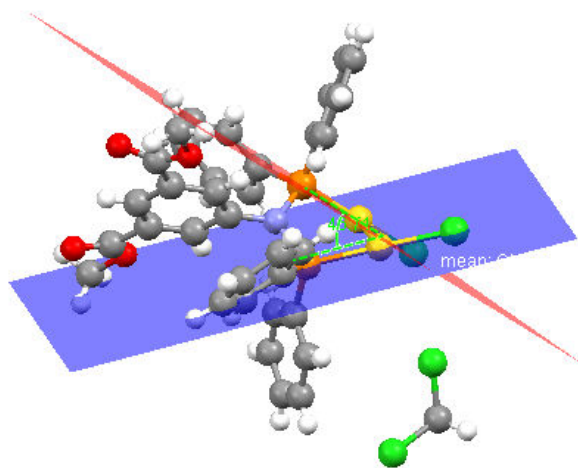
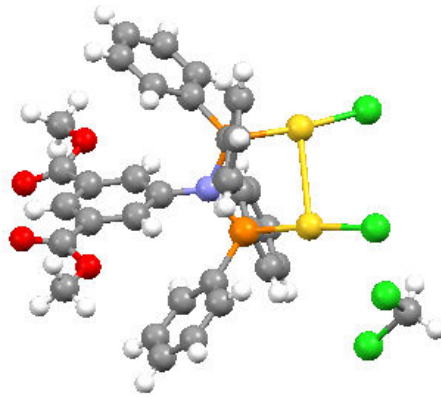
8.7. Σύγκριση της δиеδρης γωνίας

Παρατίθενται δομές από τη βιβλιογραφία και μετράται η διεπίπεδη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων που βρίσκονται τα δύο άτομα Au, Εικόνα 8 και παρατίθενται στον Πίνακα 14.

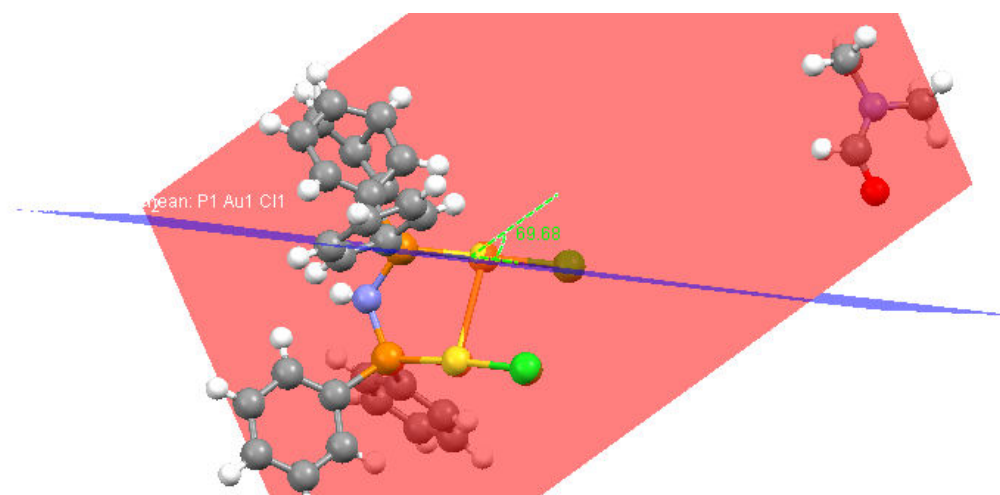
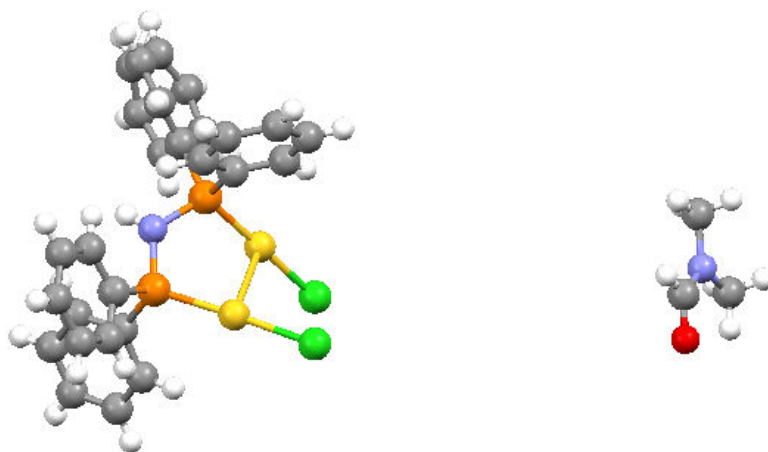




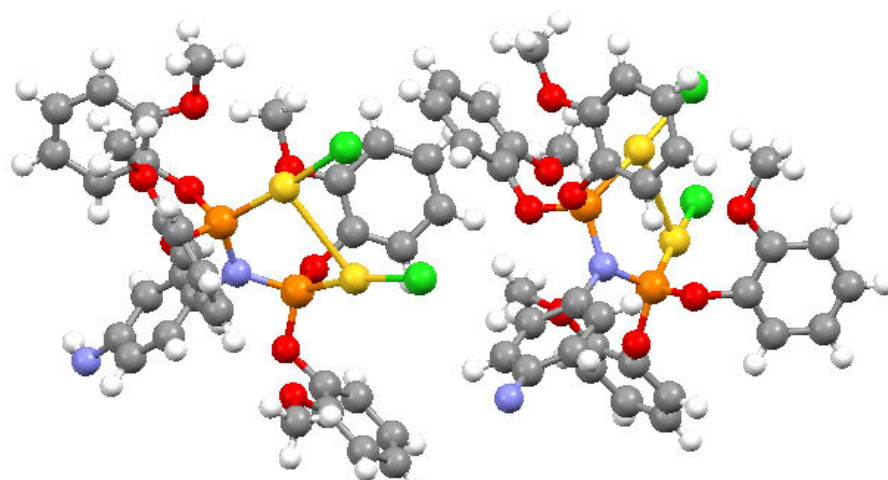
KOBLET

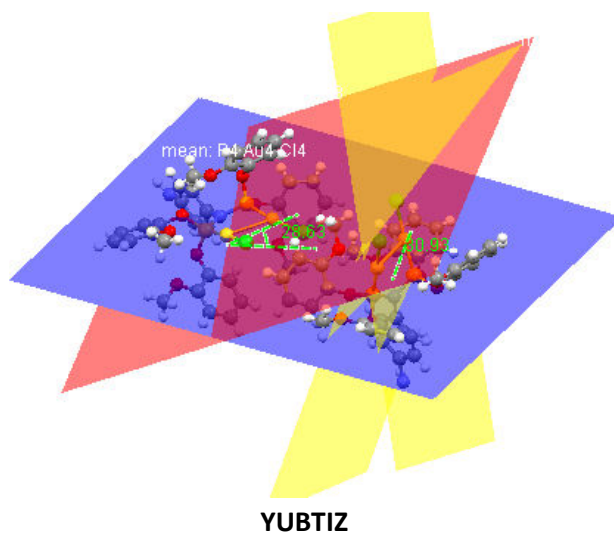


QOPDEF



RENJAN





Εικόνα 8. Βιβλιογραφικές δομές συμπλόκων Au και μέτρηση της διεπίπεδης γωνίας μεταξύ των ατόμων Au.

Πίνακας 15. μέτρηση της διεπίπεδης γωνίας μεταξύ των ατόμων Au.

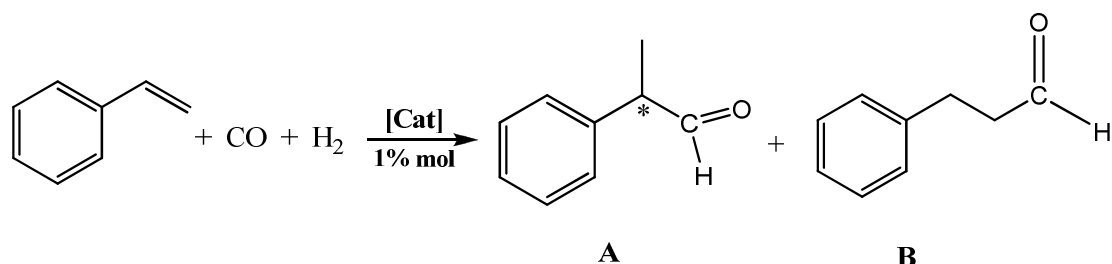
Όνομα Συμπλόκου	Γωνία (°)
ΚΑΚQEV	47,00
ΚΟΒLET	39,18
QOPDEF	46,11
RENJAN	69,68
YUBTIZ	28,63-30,93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ

9.1. Σύμπλοκο $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}]$

Σε αυτόκλειστο σύστημα και υπό αδρανείς συνθήκες σε 2 ml τολουολίου και 115 μl στυρενίου (υπόστρωμα) προστίθενται 10,1 mg (0,01 mmol) του συμπλόκου $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}]$ ως καταλύτης της αντίδρασης:



Η θερμοκρασία της αντίδρασης ρυθμίστηκε στους 100 °C με εισαγωγή του αυτόκλειστου σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο. Η πίεση του CO ήταν 40 bar και του H₂ επίσης 40 bar (συνολική πίεση και των 2 αερίων 80 bar). Η διάρκεια της αντίδρασης ήταν 24 h. Μετά τον τερματισμό της αντίδρασης παρατηρήθηκε ο σχηματισμός γκρίζου στερεού στα τοιχώματα του δοχείου.⁴¹

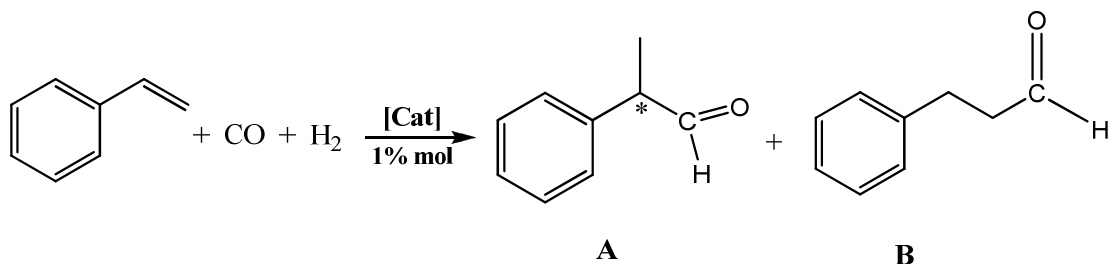
9.2. Σύμπλοκο $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}]$

Σε αυτόκλειστο σύστημα και υπό αδρανής συνθήκες σε 2 ml τολουολίου (διαλύτης) και 115 μl στυρενίου (υπόστρωμα) προστίθενται 10,1 mg (0,01 mmol) του συμπλόκου $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}]$ ως καταλύτης της αντίδρασης καθώς και ένα οξύ κατά Lewis (SnCl₂ 0,0038 g, 20 μmol) ως συγκαταλύτης.

Η θερμοκρασία της αντίδρασης ρυθμίστηκε στους 100 °C με εισαγωγή του αυτόκλειστου σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο. Η πίεση του CO ήταν 40 bar όπως και αυτή του H₂ (συνολική πίεση και των δύο αερίων 80 bar). Η διάρκεια της αντίδρασης ήταν 24 h. Μετά τον τερματισμό της αντίδρασης παρατηρήθηκε ο σχηματισμός κίτρινου στερεού στα τοιχώματα του δοχείου και η χαρακτηριστική οσμή της παραγόμενης αλδεύδης.

9.3. Σύμπλοκο $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$

Σε αυτόκλειστο σύστημα και υπό αδρανής συνθήκες σε 2 ml τολουολίου (διαλύτης) και 115 μl στυρενίου (υπόστρωμα) προστίθενται 9,6 mg (0,01 mmol) του συμπλόκου $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$ ως καταλύτης της αντίδρασης:



Η θερμοκρασία της αντίδρασης ρυθμίστηκε στους 100 °C με εισαγωγή του αυτόκλειστου σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο. Η πίεση του CO ήταν 40 bar όπως και αυτή του H₂ (συνολική πίεση και των δύο αερίων 80 bar). Η διάρκεια της αντίδρασης ήταν 24 h. Μετά τον τερματισμό της αντίδρασης παρατηρήθηκε ο σχηματισμός γκρίζου στερεού στα τοιχώματα του δοχείου.

9.4. Σύμπλοκο [Au₂Cl₂{(Ph₂P)₂N(CHMePh)}]

Σε αυτόκλειστο σύστημα σε 2 ml τολουολίου (διαλύτης) και 115 μl στυρενίου (υπόστρωμα) προστίθενται 9,6 mg (0,01 mmol) του συμπλόκου [Au₂Cl₂{(Ph₂P)₂N(CHMePh)}] ως καταλύτης καθώς και ένα οξύ κατά Lewis (SnCl₂ 0,0038 g, 20 μmol) ως συγκαταλύτης.

Η θερμοκρασία της αντίδρασης ρυθμίστηκε στους 100 °C με εισαγωγή του αυτόκλειστου σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο. Η πίεση του CO ήταν 40 bar και του H₂ bar επίσης (συνολική πίεση και των δύο αερίων 80 bar). Η διάρκεια της αντίδρασης ήταν 24 h.

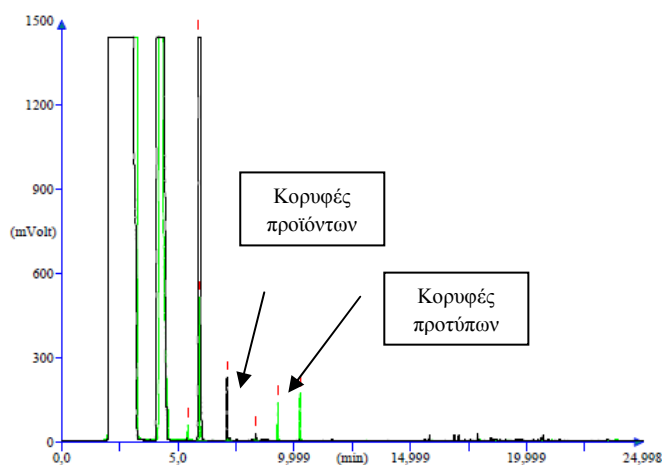
9.5. Πειραματικά αποτελέσματα Υδροφορμυλίωσης

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων υδροφορμυλίωσης συνοψίζονται στον Πίνακα 16. Τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν στο σύμπλοκο 1, αν και παρατηρήθηκε μικρό ποσοστό μετατροπής. Για το καταλυτικό σύστημα μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, του χρόνου και η προσθήκη του SnCl₂ (οξύ κατά Lewis). Το σύμπλοκο 2 δεν έδειξε καμία καταλυτική δραστηριότητα στις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι τα σύμπλοκα του Au(I) χαρακτηρίζονται ως ανενεργοί καταλύτες στην αντίδραση της υδροφορμυλίωσης.

Πίνακας 16. Πειραματικά αποτελέσματα αντίδρασης υδροφορμυλίωσης.

Σύμπλοκο	CO (bar)	H ₂ (bar)	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή ή υποστρώματος (%)
[Au ₂ Cl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }]	40	40	24	100	5
[Au ₂ Cl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }]	40	40	24	100	4
[Au ₂ Cl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	40	40	24	100	0
[Au ₂ Cl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	40	40	72	50	0
[Au ₂ Cl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	40	20	24	80	0

Από την καταλυόμενη αντίδραση μπορούν να προκύψουν δύο πιθανά προϊόντα με το ίδιο μοριακό βάρος (ισομερή) : μία διακλαδισμένη και μία γραμμική αλδεΐδη. Αν και στην ανάλυση δείγματος με αέριο χρωματογραφία παρατηρούνται δύο προϊόντα (δύο διαφορετικές κορυφές), αυτά δεν είναι τα αναμενόμενα προϊόντα (απεικονίζεται με πράσινο χρώμα στην Εικόνα 5). Επίσης, παρατηρείται και μία μικρή κορυφή που μπορεί να αποδοθεί στο προϊόν της υδρογόνωσης του στυρενίου (αιθυλοβενζόλιο).



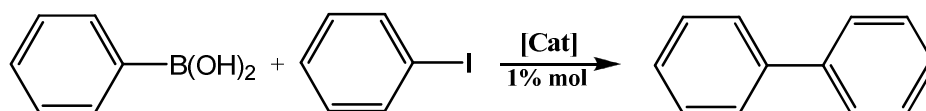
Σχήμα 57: Η GC ανάλυση της αντίδρασης του μίγματος της υδροφορμυλίωσης. Οι κορυφές των προϊόντων (μαύρο χρώμα) τοποθετούνται σε διαφορετικές περιοχές σε σύγκριση με τις αναμενόμενες βιβλιογραφικά κορυφές (πράσινο χρώμα).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ SUZUKI-COUPPLING

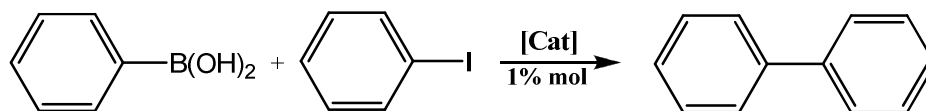
10.1 Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{bipy}]$

Σε διαλύτη DMF (5 ml) προστίθενται $\text{PhB}(\text{OH})_2$ (0,1219 g, 1 mmol), PhI (0,1119 ml, 1 mmol), K_2CO_3 (0,2073 g, 1,5 mmol) και το σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{bipy}]$ (0,0091 g, 10 μmol). Η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 80 °C και η αντίδραση τερματίζεται μετά από 24 h. Παρατίθεται η προσδοκώμενη αντίδραση:



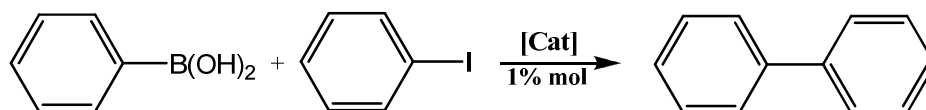
10.2. Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{N}\}\text{bipy}]$

Σε διαλύτη DMF (5 ml) προστίθενται $\text{PhB}(\text{OH})_2$ (0,1219 g, 1 mmol), PhI (0,1119 ml, 1 mmol), K_2CO_3 (0,2073 g, 1,5 mmol) και το σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{N}\}\text{bipy}]$ (0,0067 g, 10 μmol). Η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 80 °C και η αντίδραση τερματίζεται μετά από 24 h. Παρατίθεται η προσδοκώμενη αντίδραση:



10.3. Σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}\text{bipy}]$

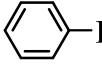
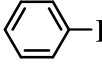
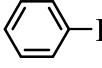
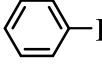
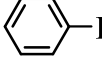
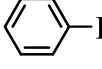
Σε διαλύτη DMF (5 ml) προστίθενται $\text{PhB}(\text{OH})_2$ (0,1219 g, 1 mmol), PhI (0,1119 ml, 1 mmol), K_2CO_3 (0,2073 g, 1,5 mmol) και το σύμπλοκο $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{N}\}\text{bipy}]$ (0,0076 g, 10 μmol). Η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 80 °C και η αντίδραση τερματίζεται μετά από 24 h. Παρατίθεται η προσδοκώμενη αντίδραση:



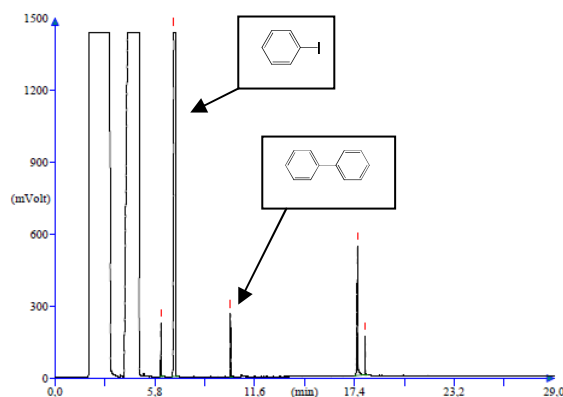
10.4 Πειραματικά αποτελέσματα διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki-Miyaura

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων Suzuki-Miyaura cross-coupling συνοψίζονται στον Πίνακα 17. Η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων Cu(I) και Au(I) που δοκιμάστηκαν δεν παρουσίασαν σημαντική καταλυτική δραστηριότητα κάτω από τις πειραματικές συνθήκες. Λαμβάνοντας υπόψη τις πειραματικές συνθήκες και το τύπο του υποστρώματος, τα σύμπλοκα χαρακτηρίζονται ως ανενεργοί καταλύτες στην αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki-Miyaura.⁴²

Πίνακας 17. Πειραματικά αποτελέσματα αντιδράσεων διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki-Miyaura καταλυόμενες από σύμπλοκα του Cu(I) και Au(I).

Σύμπλοκο	Υπόστρωμα	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή υποστρώματος (%)
[Cu{(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ -P,P'}(bipy)]		24	80	3
[Cu{(Ph ₂ PS) ₂ N,-S,S'}(bipy)]		24	80	1
[Cu{(Ph ₂ PSe) ₂ N-Se,Se'}(bipy)]		24	80	2
[Cu{(Ph ₂ PSe) ₂ N-Se,Se'}(phen)]		24	80	1
[Au ₂ Cl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]		24	80	2
[Au ₂ Cl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }]		24	80	1

Το αναμενόμενο προϊόν της αντίδρασης είναι το διφαινύλιο. Το μίγμα της αντίδρασης αναλύθηκε με GC και GC/MS χρωματογραφία. Η κορυφή του προϊόντος (διφαινύλιο) παρατηρείται στο χρωματογράφημα GC (Σχήμα 57).



Σχήμα 58. Ανάλυση με αέριο χρωματογραφία δείγματος της αντίδρασης Suzuki.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΣΥΜΠΕΡΑΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν τα σύμπλοκα τα σύμπλοκα χαλκού $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}\}(1,10\text{-phen})]$, $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{N}\}(1,10\text{-phen})]$, $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}\}(2,2'\text{-bipy})]$, $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$, $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\{(2,2'\text{-bipy})\}]$, $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PSe})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$, $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PSe})_2\text{N}\}(1,10\text{-phen})]$, $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}(2,2'\text{-bipy})]$, $[\text{Cu}\{(\text{iPrPS})_2\text{NH}\}(2,2'\text{-bipy})]$, $[\text{Cu}\{(\text{iPrPS})_2\text{NH}\}(1,10\text{-phen})]$ καθώς και δύο σύμπλοκα χρυσού $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}]$, $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$.

Τα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν φασματοσκοπικά ενώ για τα σύμπλοκα $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$ (1), $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PSe})_2\text{N}\}(2,2'\text{-bipy})]$ (2), $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{PSe})_2\text{N}\}(1,10\text{-phen})]$ (3) και $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$ (4) αναλύθηκε η κρυσταλλική τους δομή. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ του συμπλόκου του χρυσού (4) και συμπλόκων από τη βιβλιογραφία.

Πραγματοποιήθηκε ειρά πειραμάτων υδροφορμυλίωσης και διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki-Miyaura. Τα πειραματικά αποτελέσματα των αντιδράσεων της υδροφορμυλίωσης και της αντίδρασης διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki-Miyaura έδειξαν κατά πόσο τα συγκεκριμένα σύμπλοκα με Au(I) και Cu(I), που περιέχουν P-N-P υποκαταστάτες είναι ενεργά ή όχι. Τα σύμπλοκα Au(I) έδειξαν χαμηλή καταλυτική δραστηριότητα στις αντιδράσεις της υδροφορμυλίωσης. Στην αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki-Miyaura τόσο τα σύμπλοκα Au(I) όσο και τα σύμπλοκα Cu(I) έδειξαν χαμηλή καταλυτική δραστηριότητα. Οι παραπάνω παρατηρήσεις σχετικά με τα σύμπλοκα του Au(I) μπορεί να οφείλονται στη χαμηλή διαλυτότητα τους στο τολουόλιο (αντίδραση της υδροφορμυλίωσης) ή στην ύπαρξη ισχυρών δεσμών Au-Cl. Η χαμηλή δραστηριότητα των συμπλόκων του Cu(I) μπορεί να εξηγηθεί με ισχυρή σύμπλεξη των υποκαταστατών στο μεταλλικό κέντρο.

Στο μέλλον ένας τροποποιημένος P-N-P υποκαταστάτης θα μπορούσε να αυξήσει τη διαλυτότητα των συμπλόκων του Au(I), πιο δραστικές συνθήκες αντίδρασης (υψηλότερη θερμοκρασία ή μεγαλύτερη αναλογία καταλύτη/υποστρώματος) και αντικατάσταση των χλωρο-υποκαταστατών με βρομο- και ιοδο-υποκαταστατών. Η καταλυτική δράση των συμπλόκων Au(I) θα μπορούσε να ερευνηθεί σε διαφορετικούς τύπους αντιδράσεων όπως υδροαμίνωσης ή αντιδράσεις προσθήκης τύπου aza-Michael.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΟΣ ΟΡΟΣ	ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΌΡΟΣ
2,2'-bipy	2,2'-διπυριδίνη
1,10-phen	1,10-φαινανθρολίνη
THT	Τετραϋδροθειοφαίνιο
UV/Vis	Υπέρυθρο/Ορατό
IR	Υπεριώδες
NMR	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια	Ανάπτυξη ακρωνυμίων
2,2'-bipy	2,2'-bipyridine
1,10-phen	1,10-phenanthroline
THT	Tetrahydrothiophene
UV/Vis	Ultraviolet Visible
IR	Infrared Spectroscopy
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Παπαδογιαννάκης Γ.Κ., Σημειώσεις Βιομηχανικής Κατάλυσης, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα 2004.
2. Piet W.N.M. van Leeuwen, Homogenous Catalysis Understanding the art, Unoversity of Amsterdam, 2004.
3. Karen V.L.Crepy, Tsuneo Imamoto, New Aspects in Phosphorus Chemistry III, 2003, 4-8.
4. Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m.b.H. (O. Roelen), DE 849.548 (1938/1952) and US 2.327.066 (1943).
5. H. Adkins, G. Krsek, J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 383.
6. K. Tamao, H. Yamamoto, H. Matsumoto, N. Miyake, T. Hayashi, M. Kumada, Tetrahedron Lett. 1977, 16, 1389.
7. A. van Rooy, E.N. Orij, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, Organometallics 1995, 14, 34; A. van Rooy, J.N.H. de Bruijn, K.F. Roobeek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, J. Organomet. Chem. 1996, 507, 69.
8. C. Abu-Gnim, I. Amer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 115
9. E.G. Kunz, CHEMTECH 1987, 17, 570.
10. W.A. Herrmann, G.P. Albanese, R.B. Manetsberger, P. Lappe, H. Barmann, Angew. Chem. 1995, 107, 893; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995, 34, 811
11. M.T. Reetz, S.R. Waldvogel, Angew. Chem. 1997, 109, 870; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997, 36, 865.
12. Κώστας Ι., Σύγχρονη Οργανική Χημεία και Εφαρμογές, review.
13. Timothy E. Barder, Shawn D. Walker, Joseph R. Martinelli, and Stephen L. Buchwald Catalysts for Suzuki-Miyaura Coupling Processes: Scope and Studies of the Effect of Ligand Structure J. AM. CHEM. SOC. 2005, 127, 4685-4696.
14. J. M. Pearce, N. Podraza, R. W. Collins, M.M. Al-Jassim, K.M. Jones, J. Deng, and C. R. Wronski (2007). "Optimization of Open-Circuit Voltage in Amorphous Silicon Solar Cells with Mixed Phase (Amorphous + Nanocrystalline) p-Type Contacts of Low Nanocrystalline Content". Journal of Applied Physics 101: 114301.
15. Silvestru C., Drake J.E. Coord. Chem. Rev., 2001, 223, 117.
16. Bhattacharyya P., Slawin A.M.Z., Smith M.B., Woolins J.D., Inorg. Chem., 1996, 35, 3675.
17. Slawin A.M.Z., Smith M.B., Woolins J.D., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1996, 3659.
18. Bhattacharyya P., Slawin A.M.Z., Smith M.B., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1998, 2467.
19. Cupertino P., Birdsall D.J., Slawin A.M.Z., Woolins J.D., Inorg. Chim. Acta, 1999, 287, 61.
20. Siliman O., Vetuskey J., Inorg. Chem., 1980, 19, 1672.
21. Rosler R, Stanciu M., Jang J., Drake J.E., Silvestru C., Haiduc I., Phosphorus, Sulfur Silicon, 1998, 132, 231.

22. Bhattacharyya P., Novosad J., Phillips J., Slawin A.M.Z., Williams D.J., Woolins J.D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 1607.
23. Balazs G., Drake J.E., Silvestru C., Haiduc I., *Inorg. Chim. Acta*, 1999, 287, 61.
24. Rosler R., Drake J.E., Silvestru C., Yang J., Haiduc I., Espinosa-Perez G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, 73.
25. Silvestru A., Rosler R., Haiduc I., Cea-Olivares R., Espinosa-Perez G., *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 3352.
26. Cupertino P., Keyte R., Slawin A.M.Z., Williams D.J., Woolins J.D., *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 2695.
27. Silvestru C., Rotan A., Drake J.E., Hursthouse M.B., Light M.E., Forcas S.I., Rosler R., Silvestru C., *Can J. Chem.*, 2001, 79, 983.
28. Parr J., Smith M.B., Elsegood M.R.J., *J. Organomet. Chem.*, 2002, 664, 85.
29. Φερεντίνος Ε., Δομικές, φασματοσκοπικές και μαγνητικές ιδιότητες σύμπλοκων ενώσεων Ni(P-P)X₂. Μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας σε αντιδράσεις πολυμερισμού του νορβορνείου, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Αθήνα 2008.
30. Rupp P., Kamalesh Babu, Setharampattu S. Krishnamurthy, Munirathinam Nathaji, *Tetrahedron Asymmetry*, 1995, 6, 427-438.
31. Jack W. Faller, Julio Llofet-Fillolby, Jonathan Parr, *New J. Chem.*, 2002, 26, 883-888.
32. Thengarai S. Venkatakrishna, Setharampattu S. Krishnamurthy, Munirathinam Nathaji, *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 4001-4017.
33. Ly T. Q., Woolins J.D., *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 176, 451.
34. Bhattacharyya P., Woolins J.D., *Polyhedron*, 1995, 14, 3367.
35. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th Edition, Wiley, New York, 1992, 132-133.
36. Villareal N.Z., Lezama M.R., Ortega S.H., Silvestru C., *Polyhedron*, 1998, 17, 2679.
37. Siculo V. Sithole, a Richard J. Staples, b and Werner E. van Zyla, Gold(I) complexes of neutral, anionic, and oxidized bis(diphenylphosphino)acetonitrile, *Inorganic Chemistry Communication*, 2011.
38. Songhai Tian, Fung-Ming Siu, Steven C. F. Kui, Chun-Nam Lok and Chi-Ming Che, Anticancer gold(I)-phosphine complexes as potent autophagy-inducing agents, *The Royal Society of Chemistry* 2011.
39. R. Ahuja, M. Nethaji, A.G. Samuelson, Chelating and Bridging Bis(diphenylphosphino)aniline Complexes of Copper(I), *Inorganica Chimica Acta* (2011),
40. Bhaskar R. Aluri, Normen Peulecke, Bernd H. Müller, Stephan Peitz, Anke Spannenberg, Synthesis, Coordination Chemistry, and Catalysis of the First 1,2-Bis(diphenylphosphino)-1,2-diphenylhydrazine, Ph₂PN(Ph)N(Ph)PPh₂, *G. M. Acta Crystallogr.* 2008, A64, 112-122.
41. Stephen K. Hashmi, Graham J., *Gold Catalysis* Hutchings *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7896 – 7936.
42. Pierre Garcia, Max Malacria, Corinne Aubert, Vincent Gandon, Louis Fensterbank, *Gold-Catalyzed Cross-Couplings: New Opportunities for C-C Bond Formation*, *ChemCatChem* 2010, 2, 493-497.
43. Neil Robertson, *CuI versus RuII: Dye-Sensitized Solar Cells and Beyond* *ChemSusChem* 2008, 1, 977-979.

