



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

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

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ Au(I) ΚΑΙ Rh(I), ΜΕ  
ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΤΥΠΟΥ P-N-P, ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΚΑΙ  
ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ**

**ΙΩΑΝΝΟΥ ΠΟΛΥΔΩΡΟΣ-ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΗΣ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΟΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2014**



**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ Au(I) ΚΑΙ Rh(I), ΜΕ  
ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΤΥΠΟΥ P-N-P, ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΚΑΙ  
ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ**

**ΙΩΑΝΝΟΥ ΠΟΛΥΔΩΡΟΣ-ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΗΣ**

**A.M.601002**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

Επίκουρος Καθηγητής Παναγιώτης Κυρίτσης

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Επίκουρος Καθηγητής Παναγιώτης Κυρίτσης

Επίκουρος Καθηγητής Σπυρίδων Κοΐνης

Διευθυντής Ερευνών Δρ. Ιωάννης Κώστας

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτή την εργασία αρχικά ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση και μελέτη ιμιδοδιφωσφινικών υποκαταστατών και κυρίως του DPPA [(Ph<sub>2</sub>PNPPh<sub>2</sub>] και του [Ph<sub>2</sub>PN(S-CHMePh)PPh<sub>2</sub>], καθώς και των χαλκογονωμένων παραγώγων τους {(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(Se)]}, {(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(S)]}, {(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(O)]} και [Ph<sub>2</sub>P(S)NHP(S)Ph<sub>2</sub>].

Στη συνέχεια, με τη χρήση των υποκαταστατών αυτών παρασκευάστηκαν τα σύμπλοκα [AuCl{(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(O)]} (1), [AuCl{(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(S)]} (2), [[AuCl{(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(Se)]} (3), {Au(PPh<sub>3</sub>)[(Ph<sub>2</sub>P(S))<sub>2</sub>N]} (4), {Rh(CO)Cl{(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(Se)]} (5) και {Au<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>[Ph<sub>2</sub>P(O)]} (6).

Τα σύμπλοκα 3, 4 5 μελετήθηκαν με μεθόδους IR και NMR, ενώ τα σύμπλοκα 4 και 6, αλλά και ο υποκαταστάτης {(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(Se)]}, χαρακτηρίστηκαν δομικώς και με τη μέθοδο της κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ.

Τέλος, το σύμπλοκο 5 και το σύμπλοκο {Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>[(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(S-CHMePh)]}, το οποίο παρασκευάστηκε και χαρακτηρίστηκε σε προηγούμενη ερευνητική εργασία του Εργαστηρίου, αξιολογήθηκαν ως καταλύτες σε αντιδράσεις υδρογόνωσης και υδροφορμυλίωσης.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Αντιδράσεις υδρογόνωσης και υδροφορμυλίωσης καταλυόμενες από σύμπλοκα Au(I) και Rh(I).

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Υδρογόνωση, υδροφορμυλίωση, ιμιδοδιφωσφινικοί υποκαταστάτες, σύμπλοκα Au(I) και Rh(I).

## **ABSTRACT**

In this work, we first studied the synthesis and properties of P-N-P ligands, mainly DPPA ( $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ ) and  $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{S-CHMePh})\text{PPh}_2]$  as well as their oxidized by chalcogen atom products  $\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}$ ,  $\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})]\}$ ,  $\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\}$  και  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ .

Subsequently, with the use of these ligands, we synthesized the complexes  $\{\text{AuCl}(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\}$  (**1**),  $[\text{AuCl}\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})]\}]$  (**2**),  $[\text{AuCl}\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}]$  (**3**),  $\{\text{Au}(\text{PPh}_3)[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S}))_2\text{N}]\}$  (**4**),  $\{\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}\}$  (**5**) και  $\{\text{Au}_4\text{Cl}_4[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\}$  (**6**). The complexes **3**, **4** and **5** were analyzed by IR and NMR spectroscopy, whereas the structure of complexes **4** and **6**, as well as of the ligand  $\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}$ , were determined by X-ray crystallography. Finally, **5** and  $\{\text{Au}_2\text{Cl}_2[(\text{PPh}_2)_2\text{N}(\text{S-CHMePh})]\}$ , were evaluated as catalysts in hydrogenation and hydroformylation reactions.

**SUBJECT AREA:** Hydrogenation and hydroformylation reactions catalyzed by Au(I) and Rh(I) complexes.

**KEYWORDS:** Hydrogenation, Hydroformylation, P-N-P ligands, coordination compounds of Au(I) and Rh(I).

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την ολοκλήρωση αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Παναγιώτη Κυρίτση για τη βοήθεια και τη στήριξή του κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό επιστημονικό συνεργάτη κ. Αλέξιο Γρηγορόπουλο για τις πολύτιμες συμβουλές του, τόσο σε πρακτικό όσο και σε θεωρητικό επίπεδο, αλλά και για τη μεγάλη υπομονή που έδειξε απέναντι στο πρόσωπό μου.

Θερμά ευχαριστώ οφείλω και στον Διευθυντή Ερευνών του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών κ. Ιωάννη Κώστα, για τη διάθεση του Εργαστηρίου για τη διεξαγωγή των πειραμάτων υδρογόνωσης και υδροφορμυλίωσης, αλλά και στα υπόλοιπα μέλη της ομάδας του κ. Κώστα για τη βοήθειά τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Σπύρο Κοΐνη για τις συμβουλές του σχετικά με τη σύνθεση των συμπλόκων του Rh(I).

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	12
<b>1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....</b>	<b>13</b>
1.1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ.....	14
1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ.....	16
1.3 ΟΙ ΤΟΜΕΙΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ.....	17
1.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ ΜΙΑΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	19
1.4.1 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ.....	19
<b>2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....</b>	<b>22</b>
2.1 ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΑΚΟΡΕΣΤΟΤΗΤΑ.....	23
2.2 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ.....	24
2.3 ΑΝΑΓΩΓΙΚΗ ΑΠΟΣΠΑΣΗ.....	25
2.4 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΑΡΕΜΒΟΛΗΣ.....	26
<b>3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗ.....</b>	<b>28</b>
3.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ.....	29
3.2 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ.....	30
3.2.1 ΜΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ.....	30
3,2,2 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΙ ΣΤΟ ΡΟΔΙΟ.....	31
3.3 ΧΡΗΣΗ ΦΩΣΦΙΝΩΝ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗ.....	32
3.3.1 ΜΟΝΟΦΩΣΦΙΝΕΣ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ.....	32
3,3,2 ΔΙΦΩΣΦΙΝΕΣ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ.....	33
3.4 ΑΣΣΥΜΕΤΡΗ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΡΟΔΙΟΥ.....	35
3.4.1 ΜΟΝΟΣΧΙΔΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΦΩΣΦΩΡΟΥ.....	36
3.4.2 ΔΙΣΧΙΔΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ.....	37
<b>4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ .....</b>	<b>40</b>

4.1 ΟΙ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΕΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	
ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ.....	40
4.1.1 ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ (Hydrotreating).....	40
4.1.2 ΥΔΡΟΓΟΝΟΔΙΑΣΠΑΣΗ (Hydrocracking).....	41
4.1.3 ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ.....	41
4.2 ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΟΛΕΦΙΝΩΝ.....	42
4.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ.....	43
4.4 ΑΣΥΜΜΕΤΡΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ.....	44
4.5 ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΗΝ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ.....	47
4.5.1 ΜΟΝΟΣΧΙΔΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ.....	47
4.5.2 ΔΙΣΧΙΔΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ.....	48
<b>5. ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΡΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ.....</b>	<b>49</b>
5.1 ΟΙ ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΡΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΣΤΗΝ	
ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	50
5.2 ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ- ΑΖΩΤΟΥ.....	51
5.3 ΙΜΙΔΙΔΟΔΙΦΩΣΦΙΝΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ.....	52
5.3.1 ΜΟΝΟΟΞΕΙΔΩΜΕΝΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΔΙΦΩΣΦΙΝΩΝ.....	54
5.3.2 ΔΙΟΞΕΙΔΩΜΕΝΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΔΙΦΩΣΦΙΝΩΝ.....	59
<b>6. ΚΑΦΑΛΑΙΟ ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΠΟΡΕΙΑΣ.....</b>	<b>62</b>
6.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΔΙΑΛΥΤΩΝ.....	62
6.2 ΟΡΓΑΝΑ.....	63
<b>7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.....</b>	<b>64</b>
7.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ.....	64
7.1.1 $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{S-CHMePh})\text{PPh}_2]$ .....	64
7.1.2 $\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\}$ .....	65
7.1. $\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})]\}$ .....	65
7.1.4 $\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}$ .....	66
7.1.5 $\text{PPh}_2\text{NHPPh}_2$ : (DPPA).....	66
7.1.6 $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ .....	67
7.1.7 ΜΕΤΑ ΚΑΛΪΟΥ ΑΛΑΣ ΤΟΥ $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ :	
$\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ .....	67
7.1.8 $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{NAPTHYL})$ .....	67
7.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΡΧΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ.....	68
7.2.1 $\text{AuCl}(\text{THT})$ .....	68



7.2.2 AuClPPh <sub>3</sub> .....	68
7. 3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.....	69
7.3.1 [Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> {PPh <sub>2</sub> } <sub>2</sub> N(S*-CHMePh)].....	69
7.3.2 {AuCl(Ph <sub>2</sub> P)N(S-CHMePh)[Ph <sub>2</sub> P(O)]}.....	69
7.3.3 {AuCl(Ph <sub>2</sub> P)N(S-CHMePh)[Ph <sub>2</sub> P(S)]} .....	69
7.3.4 {AuCl(Ph <sub>2</sub> P)N(S-CHMePh)[Ph <sub>2</sub> P(Se)]}.....	70
7.3.5 [Au(PPh <sub>3</sub> ){(Ph <sub>2</sub> PS) <sub>2</sub> N}] .....	70
7.3.6 {Rh(CO)Cl{(Ph <sub>2</sub> P)N(S-CHMePh)[Ph <sub>2</sub> P(Se)]}.....	71
7.3.7[Rh(CO)Cl{ (Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N(S*-CHMePh)}].....	71
7.3.8 {P(O)Ph <sub>2</sub> }Au <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> .....	72
<b>8. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ.....</b>	<b>73</b>
8.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ.....	73
8.1.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ (Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N(S*-CHMePh).....	73
8.1.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ (S)-(Ph <sub>2</sub> P)N{Ph <sub>2</sub> P(Se)}C(H)(Me)Ph.....	74
8.1.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ (Ph <sub>2</sub> PNHPPH <sub>2</sub> ) .....	75
8.1.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ Ph <sub>2</sub> P(S)NHP(S)Ph <sub>2</sub> .....	76
8.1.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑ ΚΑΛΙΟΥ ΑΛΑΤΟΣ ΤΟΥ ΔΙΘΕΙΟΜΕΝΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΟΥ ΤΟΥ DRPA K[{P(S)Ph <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N}.....	77
8.1.6 [Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> {PPh <sub>2</sub> } <sub>2</sub> N(S*- CHMePh)].....	77
8.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ (S)- (Ph <sub>2</sub> P)N{Ph <sub>2</sub> P(Se)}C(H)(Me)Ph.....	78
8.2.1 AuCl{(S)- (Ph <sub>2</sub> P)N{Ph <sub>2</sub> P(Se)}C(H)(Me)Ph}.....	78
8.2.2 [Rh(CO)Cl{ (S)- (Ph <sub>2</sub> P)N{Ph <sub>2</sub> P(Se)}C(H)(Me)Ph}.....	79
8.2.3 AuPPh <sub>3</sub> {[P(S)Ph <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N}.....	85
<b>9.ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΜΗΣ.....</b>	<b>87</b>

9.1 ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ (S)-(Ph <sub>2</sub> P)N{Ph <sub>2</sub> P(Se)}C(H)(Me)Ph.....	87
9.2 ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ AuPPh <sub>3</sub> {[P(S)Ph <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N}.....	92
9.3 ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ {P(O)Ph <sub>2</sub> }Au <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> .....	96
<b>10. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΑΣΥΜΜΕΤΡΗ ΚΑΙ ΜΗ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΡΟΔΙΟΥ(I) ΚΑΙ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ (I).....</b>	<b>101</b>
10.1 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ [Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> {PPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N(S*- CMePh)}].....	101
10.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ [Rh(CO)Cl{ (S)- (Ph <sub>2</sub> P)N{Ph <sub>2</sub> P(Se)}C(H)(Me)Ph}] .....	104
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	112
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>114</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<b>Σχήμα 1.1</b>	Η γενική μορφή ενός καταλυτικού κύκλου.....	18
<b>Σχήμα 1.2</b>	Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας και πορείας της αντίδρασης από τα αρχικά αντιδρώντα μέχρι τα τελικά προϊόντα. Με μαύρο χρώμα συμβολίζεται η καμπύλη της μη καταλυόμενης αντίδρασης και με κόκκινο η καμπύλη της καταλυόμενης αντίδρασης.....	22
<b>Σχήμα 2.1</b>	Γενικός μηχανισμός του τρόπου με τον οποίο διεξάγεται μία αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης.....	26
<b>Σχήμα 2.2</b>	Τύποι αντιδράσεων αναγωγικής απόσπασης, κατηγοριοποιημένες βάσει των αποσπώμενων ατόμων. ....	27
<b>Σχήμα 2.3</b>	Οι γενικοί μηχανισμοί αντιδράσεων μετανάστευσης (πάνω αντίδραση) και παρεμβολής (κάτω αντίδραση).....	29
<b>Σχήμα 3.1</b>	Γενική μορφή της αντίδρασης της υδροφορμυλίωσης.....	30
<b>Σχήμα 3.2</b>	Ο μηχανισμός της υδροφορμυλίωσης καταλυόμενης από το σύμπλοκο $\text{HCo}(\text{CO})_4$ .....	31
<b>Σχήμα 3.3</b>	Ο μηχανισμός της υδροφορμυλίωσης καταλυόμενης από καταλύτη ροδίου.....	33
<b>Σχήμα 3.4</b>	Υποκαταστάτης Xantphos που χρησιμοποιείται ευρέως στις αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης.....	37
<b>Σχήμα 3.6</b>	Υποκαταστάτες που αναπτύχθηκαν από τον Reetz και ανήκουν στην κατηγορία των phosphoramidites.....	39
<b>Σχήμα 3.7</b>	Υποκαταστάτης τύπου BINAPHOS που παρουσιάζει εξαιρετικά αποτελέσματα στο πεδίο της ασύμμετρης υδροφορμυλίωσης, συμπλεγμένος με $\text{Rh}(\text{I})$ .....	40

<b>Σχήμα 3.8</b> Υποκαταστάτες τύπου BINAP, μια κατηγορία υποκαταστατών που κατέχει την πρωτοκαθεδρία στην ασύμμετρη υδροφορμυλίωση .....	41
<b>Σχήμα 4.1</b> Ο μηχανισμός της υδρογόνωσης καταλυόμενης από τον καταλύτη του Wilkinson.....	45
<b>Σχήμα 4.2</b> Ο καταλύτης στον οποίο Rh(I) είναι συμπλεγμένο με τον υποκαταστάτη DIPAMP που χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα για την παρασκευή της φαρμακευτικής ουσίας L-DOPA.....	48
<b>Σχήμα 4.3</b> Υποκαταστάτης τύπου MonoPHOS. Οι ενώσεις αυτές ανήκουν στην κατηγορία των μονοσχιδών υποκαταστατών που βρίσκουν εφαρμογή στο πεδίο της ασύμμετρης υδρογόνωσης.....	49
<b>Σχήμα 5.1</b> Οργανοφωσφορικοί υποκαταστάτες που βρίσκουν εφαρμογή σε καταλυτικές διεργασίες.....	52
<b>Σχήμα 5.2</b> Ενδεικτικοί υποκαταστάτες τύπου P-N-P που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία <sup>(35)</sup> .....	56
<b>Σχήμα 5.3</b> Σύμπλοκα τα οποία έχουν παρασκευαστεί με τη χρήση ενός υποκαταστάτη τύπου P-N-P, μονο-οξειδωμένου με θείο ή σελήνιο.....	58
<b>Σχήμα 5.2</b> Το απεικονιζόμενο σύμπλοκο παρασκευάστηκε από την ομάδα του Woollins και είχε πολύ καλά αποτελέσματα σε καταλυτικά πειράματα καρβονυλίωσης της μεθανόλης. Παρεμφερές σύμπλοκο παρασκευάστηκε και στην παρούσα και αναφέρεται σε επόμενο Κεφάλαιο.....	59
<b>Σχήμα 5.3</b> Σύμπλοκα τα οποία παρασκευάστηκαν από την ομάδα του Woollins χρησιμοποιώντας ως υποκαταστάτη το μονο-οξυγονωμένο παράγωγο του DPPA.....	61
<b>Σχήμα 5.4</b> Παρασκευή συμπλόκων χρυσού με το δισεληνιωμένο παράγωγο του DPPA.....	62
<b>Σχήμα 8.1</b> Φάσμα <sup>31</sup> P NMR του συμπλόκου [Rh(CO)Cl{(Ph <sub>2</sub> P)N{Ph <sub>2</sub> P(Se)}(S-CHMePh)}] σε διαλύτη CDCl <sub>3</sub> .....	81
<b>Σχήμα 8.2</b> Φάσμα <sup>31</sup> P καλύτερη ανάλυση των κορυφών στα 55 ppm.....	82

<b>Σχήμα 8.3</b>	Φάσμα $^{31}\text{P}$ καλύτερη απεικόνιση των δορυφόρων του $^{77}\text{Se}$ .....	83
<b>Σχήμα 8.4</b>	Τα δύο πιθανά ισομερή του συμπλόκου $\{\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S}-\text{CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}$ .....	83
<b>Σχήμα 8.5</b>	Φάσμα IR του συμπλόκου $\{\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S}-\text{CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}$ .....	84
<b>Σχήμα 8.6</b>	Φάσμα $^{31}\text{P}$ NMR του συμπλόκου $\{\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S}-\text{CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}$ μετά την πάροδο 2 h συνθετικής αντίδρασης.....	85
<b>Σχήμα 8.9</b>	φάσμα $^{31}\text{P}$ NMR του συμπλόκου $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{N}\}]$ .....	87
<b>Σχήμα 8.10</b>	Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{N}\}]$ .....	88
<b>Σχήμα 9.1</b>	Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}\{(\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se}))(\text{S}-\text{CHMePh})\}$ στην οποία έχουν παραληφθεί τα άτομα υδρογόνου.....	90
<b>Σχήμα 9.2</b>	Γενική μορφή των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν από τον Faller όπου $\text{E}=\text{S}$ ή $\text{Se}$ και $\text{M} = \text{Rh}$ ή $\text{Ir}$ ( $^{50}$ ).....	92
<b>Σχήμα 9.3</b>	Η δομή του συμπλόκου $\text{Pt}(\text{II})$ που σχηματίζεται με τον υποκαταστάτη $\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}\{(\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se}))(\text{S}-\text{CHMePh})\}$ .....	93
<b>Σχήμα 9.4</b>	Διαφορετική απεικόνιση της δομής του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}\{(\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se}))(\text{S}-\text{CHMePh})\}$ .....	94
<b>Σχήμα 9.5</b>	Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{N}\}]$ , στην οποία έχουν παραληφθεί τα άτομα υδρογόνου.....	95
<b>Σχήμα 9.6</b>	Η διαμόρφωση του δακτυλίου του συμπλόκου $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{N}\}]$ .....	97
<b>Σχήμα 9.7</b>	Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Au}_4\text{Cl}_4\{(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}))\}]$ .....	98
<b>Σχήμα 9.8</b>	Τύποι χρυσοφιλικής αλληλεπίδρασης.....	101

<b>Σχήμα 9.9</b> Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[Au_4Cl_4\{Ph_2P(O)\}]$ από την οποία η τριπλή χρυσοφιλική έλξη μεταξύ των κέντρων Au(I) .....	102
<b>Σχήμα 10.1</b> Το σύμπλοκο $\{(AuCl)_2[(R,R)\text{-Me-DuPhos}]\}$ το οποίο είναι το μοναδικό στη βιβλιογραφία που αναφέρεται να έχει καλή απόδοση σε αντιδράσεις ασύμμετρης υδρογόνωσης .....	104
<b>Σχήμα 10.2</b> Δομή του συμπλόκου xxx που μελετήθηκε ως προς την καταλυτική του .....	106
<b>Σχήμα 9.3</b> Μια από τις πιθανές διαμορφώσεις του συμπλόκου $[Rh(CO)Cl\{(Ph_2P)N\{Ph_2P(Se)\}(S\text{-CHMePh})\}]$ .....	107
<b>Σχήμα 9.4</b> Υδρογόνωση του υποστρώματος Dimethyl Itaconate. Το προϊόν που προκύπτει έχει ένα ασύμμετρο κέντρο το οποίο μπορεί να είναι είτε R είτε S και επηρεάζεται από τη χειρομορφικότητα του καταλύτη.....	108

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<b>Πίνακας 9.1</b>	Οι κυριότερες παράμετροι του υποκαταστάτη.....	93
<b>Πίνακας 9.2</b>	Βασικά δομικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλογραφικής δομής του υποκαταστάτη (Ph <sub>2</sub> P)N{Ph <sub>2</sub> P(Se)}(S-CHMePh).....	94
<b>Πίνακας 9.3</b>	Οι κυριότερες παράμετροι του συμπλόκου [Au(PPh <sub>3</sub> ){[P(S)Ph <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N}.....	99
<b>Πίνακας 9.4</b>	Βασικά δομικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου [Au(PPh <sub>3</sub> ){[P(S)Ph <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N}.....	99
<b>Πίνακας 9.5</b>	Βασικά δομικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου [Au <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> {P(O)Ph <sub>2</sub> }].....	102
<b>Πίνακας 9.6</b>	Οι κυριότερες παράμετροι του συμπλόκου [Au <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> {P(O)Ph <sub>2</sub> }].....	102
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ		108
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΟΝΥΜΙΑ		109

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

Το συνθετικό μέρος και ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων-καταλυτών της εργασίας πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας, υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή κ. Παναγιώτη Κυρίτση.

Τα καταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, με τη βοήθεια της ερευνητικής ομάδας του Διευθυντή Ερευνών κ. Ιωάννη Κώστα.

Η μελέτη κρυστάλλων με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ έλαβε χώρα στο Πανεπιστήμιο του St. Andrews της Σκωτίας, στο Εργαστήριο του Καθηγητή J. Derek Woollins.



## **1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΣΗ**

Οι απαιτήσεις της σύγχρονης καταναλωτικής κοινωνίας έχουν καταστήσει μείζονος σημασίας την ανάπτυξη νέων και πιο εξελιγμένων τεχνικών για την παραγωγή προϊόντων. Η ανάγκη αυτή έχει δώσει, με τη σειρά της, ώθηση στην ανάπτυξη του κλάδου της κατάλυσης. Χρησιμοποιώντας τον όρο κατάλυση αναφερόμαστε στον διεπιστημονικό κλάδο της χημείας ο οποίος ασχολείται με την αύξηση της εκλεκτικότητας, της απόδοσης, της φιλικότητας προς το περιβάλλον αλλά και τη μείωση του κόστους, αντιδράσεων με τη χρήση ουσιών που ονομάζονται καταλύτες.

Η κατάλυση κατέχει πρωταγωνιστικό ρόλο τόσο στην χημική βιομηχανία όσο και στη βιομηχανική έρευνα. Καινούργιες καταλυτικές μεθοδολογίες βρίσκονται συνεχώς εν εξελίξει για να εκπληρώσουν οικονομικές, πολιτικές αλλά και περιβαλλοντικές απαιτήσεις<sup>2</sup>. Με τη χρήση καταλυτών μπορούμε να αντικαταστήσουμε μια ρυπογόνο χημική αντίδραση με μια λιγότερο βλαβερή προς το περιβάλλον. Επιπλέον, στον εταιρικό τομέα απαιτείται συνεχής ανάπτυξη των καταλυτικών συστημάτων από τις χημικές εταιρίες προκειμένου αυτές να συντηρήσουν αλλά και να αυξήσουν το μερίδιό τους στην αγορά, ενώ η ανάπτυξη μιας πρότυπης καταλυτικής διεργασίας μπορεί να τις οδηγήσει σε σημαντική εμπορική επιτυχία.

Για την επίτευξη καλύτερης κατανόησης αλλά και ανάπτυξης καινούργιων καταλυτών, χρειάζεται να συνεργαστούν ειδήμονες από διαφορετικά επιστημονικά πεδία όπως αυτά της οργανικής χημείας, της ανόργανης χημείας, της αναλυτικής χημείας, καθώς και χημικοί μηχανικοί. Το φάσμα της κατάλυσης είναι ευρύτατο και απλώνεται από τον τομέα της ενέργειας, διατροφής, παραγωγής βιομηχανικών χημικών ουσιών μεγάλης κλίμακας (bulk chemicals), υψηλής προστιθέμενης αξίας (ultra fine chemicals), φαρμακευτικών υλών, εξειδικευμένων χημικών, της πληροφορικής, της

βιοϊατρικής και της βιοτεχνολογίας, ενώ αποτελεί το θεμέλιο λίθο της πράσινης χημείας<sup>1,2</sup>.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η σχέση βιομηχανίας και κατάλυσης ξεκινάει στα 1746 με την παρασκευή του μολύβδινου θαλάμου του J. ROEBUCK για την παραγωγή  $H_2SO_4$ <sup>4</sup>, ενώ σταδιακά έχει διαδραματιστεί μια εξέλιξη από τη χρήση μονοστοιχειακών καταλυτών σε πολυστοιχειακούς.

### **1.1 Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ**

Ο όρος κατάλυση χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Σουηδό χημικό Jons Jacobs Berzelius το 1835, σε μια απόπειρα του να παραλληλίσει μια σειρά αποτελεσμάτων άλλων χημικών από τα τέλη του δεκάτου ογδού μέχρι τις αρχές του δεκάτου ενάτου αιώνα. Σε αυτά περιλαμβάνονταν και η μετατροπή του αμύλου σε ζάχαρη με τη χρήση οξέων, η οποία παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τους Gottlieb Sigismund Constantin Kirchhoff, οι παρατηρήσεις του Sir Humphry Davy ότι η πλατίνα επιταχύνει την καύση πληθώρας αερίων, καθώς και οι μέχρι τότε παρατηρήσεις ότι η αιθανόλη μπορεί να οξειδωθεί προς οξικό οξύ παρουσία πλατίνας. Οι παράγοντες που υποκινούσαν αυτές τις αντιδράσεις ονομάστηκαν καταλύτες, και ο Berzelius έβγαλε το συμπέρασμα ότι μια ειδική άγνωστη καταλυτική δύναμη επιδρούσε σε αυτές τις αντιδράσεις.

Το 1834 ο Άγγλος επιστήμονας Michael Faraday εξέτασε την ιδιότητα της πλατίνας να συνδυάζει τα αέρια υδρογόνο, και οξυγόνο που αποτελούν τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης του νερού, καθώς και την επιβράδυνση του ανασυνδυασμού αυτού παρουσία άλλων αερίων, όπως του αιθυλενίου και του μονοξειδίου του άνθρακα. Ο Faraday κατέστησε σαφές ότι μια καθαρή και λεία μεταλλική επιφάνεια ήταν καθοριστική για την πορεία της αντίδρασης, ενώ πάνω στη μεταλλική επιφάνεια τα αέρια επιβράδυνσης δρούσαν ανταγωνιστικά προς τα αντιδρώντα αέρια καταστέλλοντας την ταχύτητα της αντίδρασης. Η ιδιότητα αυτή αποδείχτηκε μετέπειτα πολύ σημαντική για το πεδίο της κατάλυσης<sup>4</sup>.

Το 1850 για πρώτη φορά μελετήθηκε η κινητική μια καταλυτικής αντίδρασης, μελετώντας την υδρόλυση ή αναστροφή στη διαδικασία επεξεργασίας του ζαχαροκάλαμου. Ο όρος αναστροφή αναφέρεται στην αλλαγή ανάκλασης μονοχρωματικού φωτός όταν αυτό περνούσε μέσα από το σύστημα της αντίδρασης. Η παράμετρος αυτή είναι εύκολα μετρήσιμη, επιτρέποντας τη μελέτη της αντίδρασης.

Διαπιστώθηκε ότι σε κάθε δεδομένη στιγμή το ποσοστό της αναστροφής ήταν ανάλογο με την ποσότητα του ζαχαροκάλαμου η οποία υφίσταται τη μετατροπή, ενώ αποδείχτηκε ότι η μετατροπή αυτή επιταχύνονταν από την παρουσία οξέων. Η μελέτη αυτή αποτέλεσε εφιαλτήριο για μετέπειτα μελέτες στην κινητική αντιδράσεων και τον τρόπο που αυτές επιταχύνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους J.H. van't Hoff, Svante Arrhenius και Wilhelm Ostwald. Ο τελευταίος όρισε τους καταλύτες ως ουσίες που αλλάζουν την κινητική μιας αντίδρασης, δίχως να επιδρούν στους ενεργειακούς παράγοντες της<sup>3,4</sup>.

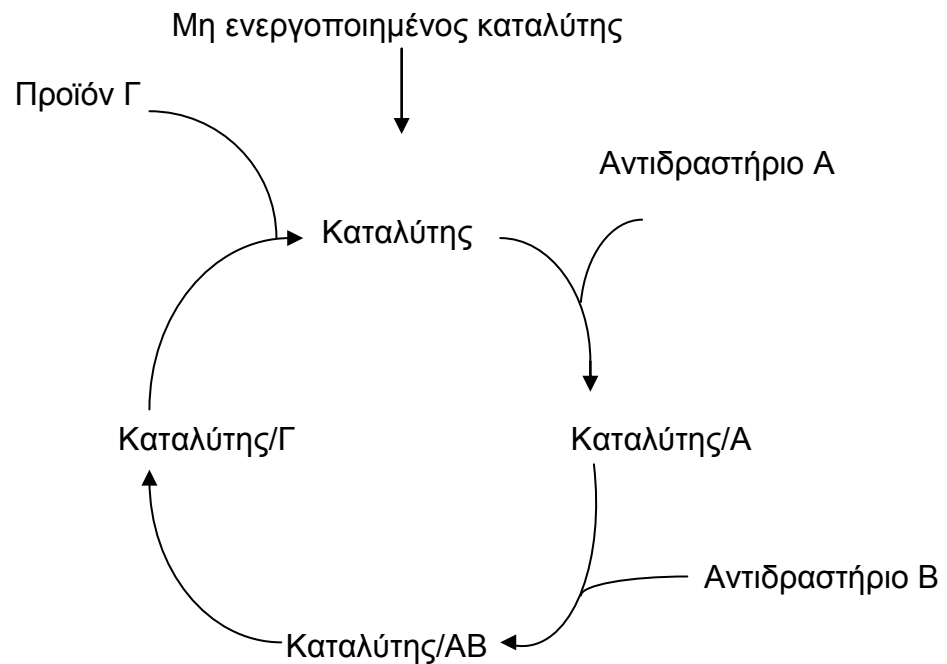
Το 1877 ο George Lemoine βασιζόμενος στις παρατηρήσεις του Ostwald απέδειξε ότι η αποσύνθεση του υδροϊωδικού οξέος προς μοριακό υδρογόνο και ιώδιο κατέληγε στην ίδια ισορροπία στους 350 °C, με απόδοση 19 %, είτε αυτή γινόταν γρήγορα παρουσία πλατίνας είτε αργά στην αέρια φάση. Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στη σημαντική παρατήρηση ότι μια ουσία που δρα καταλυτικά για μια αντίδραση μπορεί να δράσει καταλυτικά και για την αντίστροφη της. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώθηκε αργότερα το 1879 από τον P.E.M. Berthelot, ο οποίος μελέτησε την αντίδραση της εστεροποίησης η οποία καταλυόταν από μικρές ποσότητες ισχυρών ανόργανων οξέων και ανακάλυψε ότι και η αντίστροφη της, η υδρόλυση των εστέρων, καταλύεται από τα ίδια οξέα<sup>5</sup>.

Η στοχευόμενη εφαρμογή της κατάλυσης στη βιομηχανία ξεκίνησε τον δέκατο ένατο αιώνα. Ο Άγγλος χημικός P. Phillips κατοχύρωσε, με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας, τη χρήση της πλατίνας για την οξειδωση του διοξειδίου του θείου προς τριοξείδιο του θείου, παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Η διεργασία αυτή εφαρμόστηκε για μικρό χρονικό διάστημα λόγω προβλημάτων που παρουσιάστηκαν από τη δηλητηρίαση του καταλύτη. Με την πρόοδο της κατάλυσης, η αντίδραση ήρθε στον προσκήνιο ξανά και αποτέλεσε επίτευγμα περί τις αρχές του εικοστού αιώνα. Το 1871 αναπτύχθηκε μια τεχνική οξειδωσης του υδροχλωρικού οξέος προς χλώριο παρουσία αλάτων χαλκού παγιδευμένα σε άργιλο. Η αντίδραση αυτή παρατηρήθηκε ότι κατέληγε σε ισορροπία. Επιπλέον, αποδείχτηκε ότι όσο μικρότερη η θερμοκρασία τόσο πιο μετατοπισμένη ήταν η ισορροπία προς την πλευρά του χωρίου. Οι ιδανικότερες συνθήκες για την αντίδραση αυτή ήταν στους 450 °C, οπότε παράγεται η μέγιστη ποσότητα χλωρίου σε ικανοποιητικό χρονικό διάστημα.

Προς το τέλος του 19<sup>ου</sup> αιώνα οι μελέτες του Γάλλου χημικού Paul Sabatier σχετικά με τον τρόπο αλληλεπίδρασης του υδρογόνου με μια σειρά οργανικών ενώσεων, παρουσία διαφόρων μεταλλικών καταλυτών, οδήγησε στη Γερμανικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας της υδρογόνωσης υγρών ακόρεστων λιπών προς στερεά κορεσμένα λίπη, παρουσία καταλύτη νικελίου. Η ανάπτυξη τριών τέτοιων διπλωμάτων επηρέασε σημαντικά το βιομηχανικό τομέα στα τέλη του 19<sup>ου</sup> και στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα. Αυτές ήταν η καταλυτική παραγωγή θειικού οξέος από διοξείδιο του θείου, η δεύτερη ήταν η καταλυτική παραγωγή της μπλε βαφής και η τρίτη ήταν ο καταλυτική αντίδραση αζώτου και υδρογόνου για την παρασκευή αμμωνίας (αντίδραση Haber-Bosch)<sup>4,5</sup>.

## **1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ**

Ο καταλύτης είναι ένα σύστημα που αυξάνει την ταχύτητα αποκατάστασης χημικής ισορροπίας μιας χημικής ανάδρασης, χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται κατά την διάρκεια της. Το καταλυτικό σύστημα αλλάζει την ταχύτητα αλλά όχι τη θέση της θερμοδυναμικής ισορροπίας της αντίδρασης. Μια καταλυτική αντίδραση μπορεί να περιγραφεί υπό την μορφή ενός κύκλου. Το υπόστρωμα της αντίδρασης (Αντιδραστήριο Α) σχηματίζει σε ένα ενεργό κέντρο του καταλύτη ένα ενδιάμεσο (Καταλύτης/Α), με το οποίο το αντιδραστήριο Β (Αντιδραστήριο Β) δίνει το ενδιάμεσο σύστημα (Καταλύτης/ΑΒ), από το οποίο αποσπάται το προϊόν της αντίδρασης ( Προϊόν C) και ολοκληρώνεται ο καταλυτικός κύκλος με ταυτόχρονη αναγέννηση του ενεργού κέντρου του καταλύτη. Εν συνεχεία, ένα νέο μόριο υποστρώματος (Αντιδραστήριο Α) συμπλέκεται με ένα μόριο του καταλύτη και αρχίζει ένας καινούργιος καταλυτικός κύκλος<sup>1</sup>.



**Σχήμα 1.1** Η γενική μορφή ενός καταλυτικού κύκλου.

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

Επιπροσθέτως, οι καταλυτικοί κύκλοι παίζουν σημαντικό ρόλο και για την ατμόσφαιρα, παραδείγματος χάρη στη μείωση του ατμοσφαιρικού όζοντος. Οι πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών στοιχείων, καθορίζουν το ποσοστό παραγωγής και καταστροφής πολλών ατμοσφαιρικών συστατικών<sup>6</sup>.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται και ένας φθίνων καταλύτης (sacrificial catalyst), ο οποίος χρησιμοποιείται για να αναγεννηθεί ο πραγματικός καταλύτης σε κάθε κύκλο. Σύμφωνα με την ονομασία

του, ο φθίνων καταλύτης δεν αναγεννάται και καταναλώνεται ανεπίστρεπτα, άρα στην ουσία δεν είναι καταλύτης. Το φθίνον σύμπλοκο ονομάζεται επίσης και στοιχειομετρικός καταλύτης όταν αυτός προστίθεται στην αντίδραση σε στοιχειακές αναλογίες με τον κυρίως υπόστρωμα. Συνήθως ο κυρίως καταλύτης είναι ένα ακριβό αντιδραστήριο το οποίο χρησιμοποιείται σε όσο το δυνατόν μικρότερες ποσότητες γίνεται. Ο στοιχειομετρικός καταλύτης, από την άλλη πλευρά, είναι ένα σχετικά φθινό και άφθονο αντιδραστήριο. Οι φθίνοντες καταλύτες αναφέρονται κυρίως με τον ρόλο τους στην αντίδραση, όπως τελικά οξειδωτικά ή εκκινητές<sup>6</sup>.

### **1.3 ΟΙ ΤΟΜΕΙΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ**

Η κατάλυση ως πεδίο διαχωρίζεται ανάλογα με το είδος του καταλύτη που χρησιμοποιείται. Με το σκεπτικό από μπορούμε να διακρίνουμε το πεδίο της κατάλυσης στα επί μέρους πεδία της ετερογενούς κατάλυσης, της ομογενούς κατάλυσης, της ενζυματικής κατάλυσης και της οργανοκατάλυσης.

Με τον όρο ετερογενής κατάλυση αναφερόμαστε στις καταλυτικές εκείνες διεργασίες στις οποίες ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από αυτή του υποστρώματος. Στο πεδίο αυτό χρησιμοποιούνται συνήθως στερεοί καταλύτες και τα αντιδραστήρια βρίσκονται στην υγρή ή αέρια φάση. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει και η περίπτωση όπου υπόστρωμα και καταλύτης βρίσκονται μεν στην ίδια φάση, αλλά διαλυμένα σε δύο διαφορετικούς μη αναμίξιμους διαλύτες, όπου η κατάλυση λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια των διαλυτών. Αυτή η περίπτωση ονομάζεται ομογενοποίηση της ετερογενούς κατάλυσης. Οι περισσότερες καταλυτικές διεργασίες στη χημική βιομηχανία γίνονται με τη μέθοδο της ετερογενούς κατάλυσης<sup>7,8</sup>.

Στην ομογενή κατάλυση, το καταλυτικό σύστημα, τα αντιδρώντα καθώς και ο διαλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως στην υγρή, χωρίς να αποκλείονται περιπτώσεις όπου ένα ή και περισσότερα αντιδρώντα βρίσκονται στην αέρια φάση<sup>1</sup>. Το πεδίο της ομογενούς κατάλυσης θα αναπτυχθεί περισσότερο στο επόμενο Κεφάλαιο.

Ενζυματική κατάλυση είναι ο τομέας της κατάλυσης όπου ως καταλύτες χρησιμοποιούνται εξειδικευμένες πρωτεΐνες, τα ένζυμα. Τα ένζυμα μπορεί να είναι στην ίδια φάση με το διαλύτη και τις αντιδρώσες ουσίες ή και σε διαφορετικές αν

ακίνητοποιηθούν σε έναν φορέα. Το βασικό πλεονέκτημα του πεδίου αυτού είναι η υψηλή εκλεκτικότητα των ενζύμων που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μικρού ποσοστού παραπροϊόντων.

Τέλος, στην οργανική χημεία χρησιμοποιείται ο όρος οργανοκατάλυση για να περιγράψει την αύξηση της απόδοσης μιας αντίδρασης όπου ως καταλύτης χρησιμοποιείται μια οργανική ένωση. Οι ενώσεις αυτές, οι οποίες ονομάζονται οργανοκαταλύτες, δεν περιέχουν μεταλλικά στοιχεία. Το εν λόγω πεδίο της κατάλυσης προσφέρει πλεονεκτήματα σε σχέση με τα άλλα πεδία όσον αφορά τη φιλικότητα προς το περιβάλλον<sup>9</sup>.

#### **1.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ ΜΙΑΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ**

Στην παρούσα ενότητα, θα αναπτύξουμε τα χαρακτηριστικά μεγέθη τα οποία χρησιμοποιούνται κατά κόρον για να αξιολογηθεί η δυναμική ενός καταλυτικού συστήματος σε μια χημική διεργασία.

##### **1.4.1 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ**

Μία από τις πιο βασικές, ίσως η βασικότερη παράμετρος της κατάλυσης, είναι η δραστικότητα (activity) του καταλυτικού συστήματος. Άλλα μεγέθη τα οποία χρησιμοποιούνται ως μέτρα της καταλυτικής δραστικότητας είναι η ταχύτητα (rate,  $r$ ) της αντίδρασης, η σταθερά ταχύτητας (rate constant,  $k$ ), η ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy,  $E_A$ ), ενώ στη βιομηχανική κατάλυση χρησιμοποιούνται κυρίως οι όροι TOF (turnover frequency), που είναι η συχνότητα επανάληψης καταλυτικού κύκλου, καθώς και ο όρος TON (turnover number)<sup>1</sup>.

Η ταχύτητα  $r$  είναι μια παράμετρος που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και μπορεί να διατυπωθεί για οποιαδήποτε καταλυτική αντίδραση στο αέριο/στερεό ή υγρό/στερεό σύστημα, ως το γινόμενο της σταθεράς της ταχύτητας  $k$  σε συνάρτηση με τη μερική πίεση του αντιδρώντος  $i$ :

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

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

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

$$k = A \exp(-E_A/RT), \text{ όπου}$$

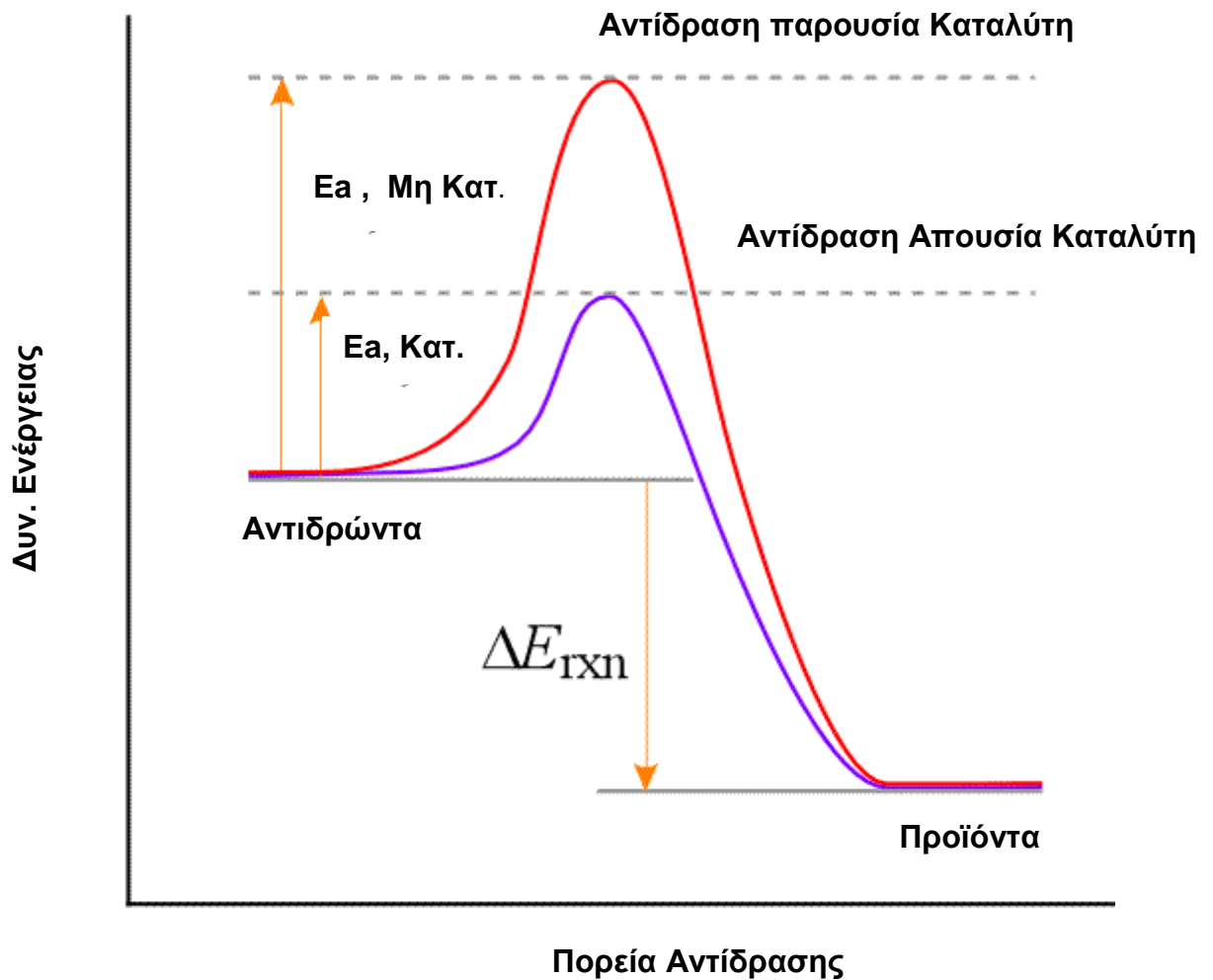
A: μια οριακή τιμή του  $k$  καθώς η θερμοκρασία τείνει στο άπειρο

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

T: η απόλυτη θερμοκρασία

Από την εξίσωση του Arrhenius φαίνεται ότι μείωση της  $E_A$  έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής της  $k$  και συνεπώς της δραστηριότητας. Σύμφωνα με τη θεωρία της κατάλυσης, η παρουσία ενός καταλύτη ελαττώνει την ενέργεια ενεργοποίησης από  $E_A$  προς  $E_A'$  και επιταχύνει, έτσι, την αντίδραση<sup>1</sup>.





**Σχήμα 1.2** Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας και πορείας της αντίδρασης από τα αρχικά αντιδρώντα μέχρι τα τελικά προϊόντα. Με μαύρο χρώμα συμβολίζεται η καμπύλη της μη καταλυόμενης αντίδρασης, ενώ με κόκκινο η καμπύλη της καταλυόμενης αντίδρασης.

Σε βιομηχανικό επίπεδο προτιμάται η χρήση της συχνότητας επανάληψης καταλυτικού κύκλου TOF (turnover frequency) ως καλύτερος και απλούστερος τρόπος για την εκτίμηση της δραστηριότητας ενός καταλυτικού συστήματος. Ο TOF ως αριθμός δηλώνει πόσες φορές πραγματοποιείται η συνολική καταλυτική αντίδραση ανά ενεργό κέντρο του καταλύτη στη μονάδα του χρόνου υπό καθορισμένες συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση ή συγκέντρωση, αναλογία αντιδρώντων, ποσοστό μετατροπής των αντιδρώντων):

Αριθμός μορίων ενός προϊόντος

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

Ένα άλλο μέγεθος που χρησιμοποιείται ευρέως είναι ο TON (turnover number) ο οποίος δηλώνει τον αριθμό επανάληψης του καταλυτικού κύκλου και ορίζεται ως:

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

Ο TON προσδιορίζει την παραγωγικότητα ενός καταλυτικού συστήματος και επομένως το κόστος του καταλύτη. Είναι γενικά παραδεκτό ότι το TON ενός καταλύτη που χρησιμοποιείται στην παραγωγή χημικών προϊόντων μεγάλης κλίμακας θα πρέπει να είναι της τάξης των 20000 με 50000<sup>1</sup>.

## 2. ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο Κεφάλαιο, ομογενής κατάλυση είναι το πεδίο της κατάλυσης το οποίο μελετά τις καταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες ο καταλύτης, το υπόστρωμα καθώς και τα υπόλοιπα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση. Μια μεγάλη ποικιλία ενώσεων χρησιμοποιείται στην ομογενή κατάλυση. Ως ομογενείς καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν από οξέα Bronsted-Lowry και Lewis τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως στην οργανική σύνθεση, σύμπλοκα μετάλλων, ιόντα μετάλλων, οργανομεταλλικά σύμπλοκα, οργανικά μόρια έως και βιοκαταλύτες όπως τα ένζυμα. Όμως, στις μέρες μας ο όρος ομογενής κατάλυση είναι άρρηκτα συνδεδεμένος με τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα,<sup>10</sup> τα οποία και θα μελετήσουμε στα επόμενα Κεφάλαια.

Ας εντρυφήσουμε, λοιπόν, περισσότερο στα ομογενή οργανομεταλλικά καταλυτικά συστήματα. Στο ομογενές σύστημα όλα τα μεταλλικά άτομα καταλυτικών συμπλόκων μπορούν να είναι ενεργά κέντρα, υπό την προϋπόθεση ότι όλα τα άτομα μετάλλων μετάπτωσης του πρόδρομου καταλυτικού συστήματος μετατρέπονται παρουσία των υποκαταστατών, συν-καταλυτών, κλπ., υπό συνθήκες αντίδρασης, στο καταλυτικά ενεργό σωματίδιο με μια κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης. Ακόμη, το σύμπλοκο του καταλυτικά ενεργού σωματιδίου δεν πρέπει να βρίσκεται σε ισορροπία με άλλα σύμπλοκα τα οποία είναι αδρανή<sup>1</sup>.

Οι ομογενείς καταλύτες μεταλλοκενίων που αναπτύχθηκαν τη δεκαετία του 1980 και είναι τα πλέον δραστικά καταλυτικά συστήματα πολυμερισμού ολεφινών, ονομάζονται και καταλύτες ενός ενεργού κέντρου. Αυτό τονίζει τη διαφορά που υπάρχει μεταξύ αυτών των συστημάτων και άλλων καταλυτών πολυμερισμού, όπως π.χ. των ετερογενών καταλυτών Ziegler-Natta τρίτης γενιάς για τον πολυμερισμό του προπυλενίου, όπου η επιφάνεια του τιτανίου παρουσιάζει διαφορετικούς τύπους ενεργών κέντρων, όσον αφορά τη γεωμετρία και την ηλεκτρονιακή δομή, στο υπόστρωμα της αντίδρασης, την ολεφίνη<sup>1</sup>.

Η ομογενής κατάλυση διέπεται από μια σειρά εννοιών και σταδίων, όπως η συντακτική ακορεστότητα, η οξειδωτική προσθήκη, αναγωγική απόσπαση και αντιδράσεις διάστασης ή παρεμβολής, οι οποίες θα αναλυθούν παρακάτω.

## **2.1 ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΑΚΟΡΕΣΤΟΤΗΤΑ**

Σε ένα ομογενές καταλυτικό σύστημα, το κεντρικό μεταλλικό ιόν συμπλέκεται με τους υποκαταστάτες, οι οποίοι ρυθμίζουν τον αριθμό ηλεκτρονίων σθένους του μετάλλου στα 18, 16 ή 14 ηλεκτρόνια. Για να μπορέσει ένα μεταλλικό κέντρο να ξεκινήσει τον καταλυτικό κύκλο πρέπει να έχει στη σφαίρα συντάξεώς του κενές θέσεις, δηλαδή να είναι συντακτικώς ακόρεστο, ώστε να μπορούν να προσεγγίσουν προς αυτό τα αντιδρώντα.

Ωστόσο, δεν είναι σε όλες τις περιπτώσεις συντακτικώς ακόρεστος ο καταλύτης. Οι συντακτικώς κορεσμένοι καταλύτες ή πρόδρομοι καταλύτες ενεργοποιούνται μέσω της απομάκρυνσης από τη σφαίρα συντάξεως υποκαταστάτη ή υποκαταστατών, οπότε προκύπτουν συντακτικώς ακόρεστα σύμπλοκα-καταλύτες. Η εν λόγω απομάκρυνση επιτυγχάνεται με θέρμανση, υποβοηθείται από την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του αποχωρούντος υποκαταστάτη<sup>10,11</sup>.

Η αντίδραση αυτή εξαρτάται από τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις μετάλλου υποκαταστάτη, οι οποίες, με τη σειρά τους, εξαρτώνται από την ηλεκτρονική απεικόνιση του μετάλλου, τη συμπλεκτική ικανότητα του υποκαταστάτη καθώς και από τη φύση των υπόλοιπων υποκαταστατών που είναι συμπλεγμένοι με το μέταλλο. Επί παραδείγματι οι ισχυρώς βασικές τριαλκυλοφωσφίνες, καθώς και υποκαταστάτες όπως το CO, δεν απομακρύνονται το ίδιο εύκολα όπως οι τριαρυλοφωσφίνες<sup>10,11</sup>.

## **2.2 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ**

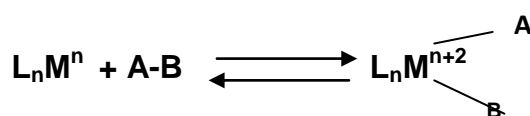
Η οξειδωτική προσθήκη είναι μια αντίδραση κατά την οποία ένας, συνήθως ουδέτερος υποκαταστάτης, συμπλέκεται με το μεταλλικό κέντρο του καταλύτη οξειδώνοντάς το συνήθως κατά δύο ηλεκτρόνια. Η μεταφορά των δύο ηλεκτρονίων προς τον συμπλεκόμενο υποκαταστάτη συμβάλει στη διάσπαση ενός δεσμού μεταξύ των ατόμων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

Επειδή η οξειδωτική προσθήκη περιλαμβάνει οξείδωση του μεταλλικού κέντρου, όσο πιο πλούσιο ηλεκτρονιακά είναι το μέταλλο τόσο πιο εύκολο είναι να

πραγματοποιηθεί μια αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης. Έτσι, αν είχαμε να επιλέξουμε μεταξύ δύο συμπλόκων για το ποιο είναι καταλληλότερο για μια αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης, θα επιλέγαμε εκείνο που έχει ισχυρότερους σ-δότες υποκαταστάτες, τους λιγότερους π-δέκτες υποκαταστάτες ή το μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο<sup>12</sup>.

Γενικά, για να λάβει χώρα μια αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης θα πρέπει να πληρούνται κάποιες προϋποθέσεις:

- Το μεταλλικό κέντρο θα πρέπει να διαθέτει ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων
- Το σύμπλοκο θα πρέπει να είναι συντακτικώς ακόρεστο και να διαθέτει δύο ελεύθερες θέσεις σύμπλεξης
- Δεδομένου ότι η οξειδωτική προσθήκη συνεπάγεται οξείδωση του μετάλλου κατά δύο μονάδες,  $M^n \rightarrow M^{n+2}$ , θα πρέπει η υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση να είναι ενεργειακά προσβάσιμη και σταθερή<sup>11</sup>.

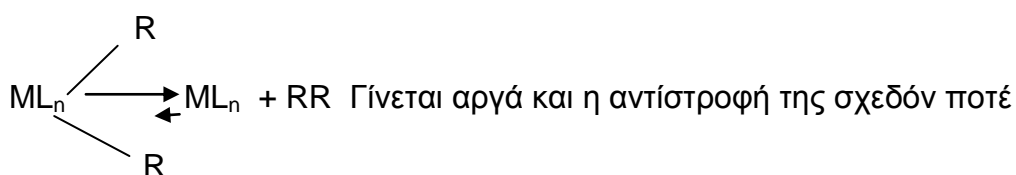
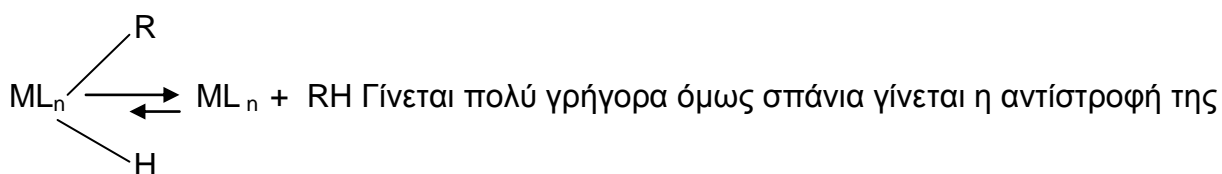
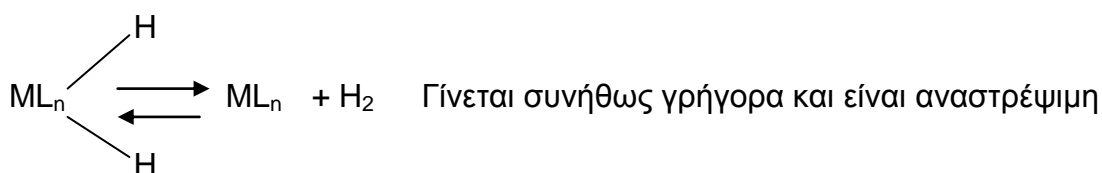


**Σχήμα 2.1** Γενική αναπαράσταση μιας αντίδρασης οξειδωτικής προσθήκης.

### 2.3 ΑΝΑΓΩΓΙΚΗ ΑΠΟΣΠΑΣΗ

Οι αντιδράσεις αναγωγικής απόσπασης είναι το αντίθετο των αντιδράσεων οξειδωτικής προσθήκης και είναι πολύ σημαντικές στους καταλυτικούς κύκλους όπου απαντώνται ως στάδια τερματισμού. Σε μια αντίδραση αναγωγικής απόσπασης, η οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου μειώνεται κατά δύο μονάδες. Η εν λόγω αντίδραση ευνοείται από στερεοχημικώς παρεμποδισμένα σύμπλοκα καθώς και από σύμπλοκα όπου το μέταλλο βρίσκεται σε ανώτερη οξειδωτική κατάσταση ή όπου οι υποκαταστάτες είναι χειρότεροι δότες ηλεκτρονίων<sup>13</sup>. Επιπλέον, οι αντιδράσεις αναγωγικής απόσπασης είναι ιδιαίτερα λειτουργικές σε μέταλλα με ηλεκτρονιακές απεικονίσεις  $d^6$  και  $d^8$ .

Σε ένα καταλυτικό κύκλο, οι αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης και αναγωγικής απόσπασης παρουσιάζονται σαν ζεύγος: συντελείται η οξειδωτική προθήκη του υποστρώματος, ακολουθούν μια σειρά από αντιδράσεις, όπως αντιδράσεις παρεμβολής, και στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η αναγωγική απόσπαση, η οποία κλείνει τον καταλυτικό κύκλο αποκαθιστώντας στο σύμπλοκο τον αρχικό αριθμό σύνταξης του, καθώς και την αρχική οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου<sup>5</sup>.



**Σχήμα 2.2** Τύποι αντιδράσεων αναγωγικής απόσπασης, κατηγοριοποιημένες βάσει των αποσπώμενων ομάδων.

#### **2.4 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ Η ΠΑΡΕΜΒΟΛΗΣ**

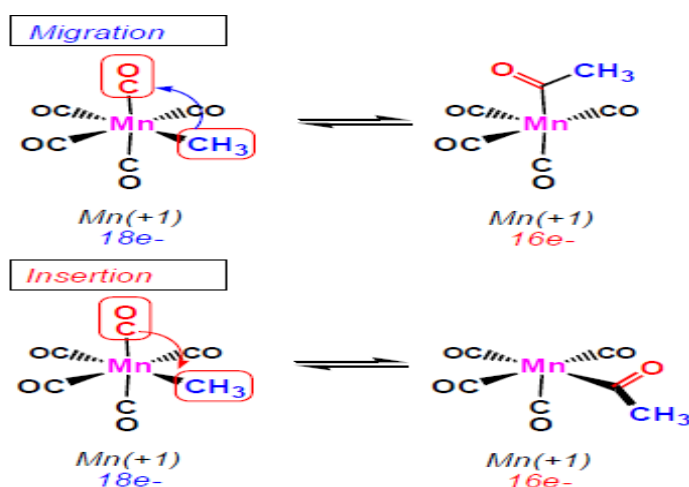
Οι αντιδράσεις μετανάστευσης (migration) λαμβάνουν χώρα όταν ένας ανιοντικός υποκαταστάτης και ένας ουδέτερος υποκαταστάτης συμπλέκονται σε ένα μεταλλικό κέντρο δημιουργώντας έναν καινούργιο ανιοντικό υποκαταστάτη. Ο καινούργιος ανιοντικός υποκαταστάτης που σχηματίζεται αποτελείται από τους δύο αρχικούς υποκαταστάτες οι οποίοι είναι ενωμένοι μεταξύ τους<sup>5</sup>.

Τα γενικά χαρακτηριστικά αυτού του τύπου των αντιδράσεων είναι:

- δεν υπάρχει αλλαγή στην οξειδωτική κατάσταση, με εξαίρεση τα αλκυλιδένια

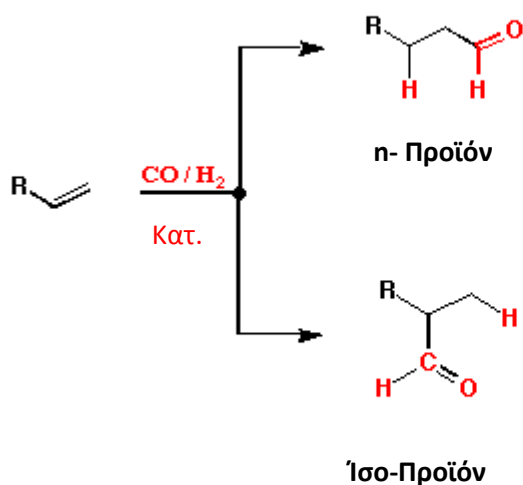
- οι δύο υποκαταστάτες που αντιδρούν πρέπει να σχηματίζουν δεσμό μεταξύ τους
- κατά τη διάρκεια της αντίδρασης δημιουργείται μια ελεύθερη θέση σύνταξης, ωστόσο παρατηρούνται φαινόμενα απόσπασης, οπότε ένας άλλος υποκαταστάτης (παγιδευτής) είναι απαραίτητος ώστε να συνδεθεί με την ελεύθερη θέση σύνταξης για να σταματήσει την αντίδραση αυτή.
- Οι αντιδράσεις παρεμβολής-μετανάστευσης απαντώνται συνήθως σε ηλεκτρονιακώς ακόρεστα μεταλλικά κέντρα.

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί τους οποίους ακολουθούν αυτού του τύπου οι αντιδράσεις i) Ο μεταναστευτικός μηχανισμός κατά τον οποίο ένας ανιοντικός υποκαταστάτης πραγματοποιεί μια πυρηνόφιλη ενδομοριακή προσβολή στον ηλεκτρονιόφιλο ουδέτερο υποκαταστάτη. li) Ο μηχανισμός παρεμβολής όπου ο ουδέτερος υποκαταστάτης μετακινείται και παρεμβάλλεται στο δεσμό που σχηματίζει το μέταλλο με τον ανιοντικό υποκαταστάτη. Τα περισσότερα συστήματα ακολουθούν το μηχανισμό μετανάστευσης, όμως και οι δύο μηχανισμοί είναι εφικτοί<sup>13</sup>.



**Σχήμα 2.3** Οι γενικοί μηχανισμοί αντιδράσεων μετανάστευσης (πάνω αντίδραση) και εισαγωγής (κάτω αντίδραση).

### 3.ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗ



**Σχήμα 3.1** Γενική μορφή της αντίδρασης της υδροφορμυλίωσης.

Υδροφορμυλίωση, είναι η μετατροπή ολεφινών σε αλδεΐδες με την προσθήκη αερίου σύνθεσης CO/H<sub>2</sub>. Πρόκειται για μια σημαντική βιομηχανική αντίδραση, η οποία καταλύεται ομογενώς από σύμπλοκα των μετάλλων μεταπτώσεως. Η υδροφορμυλίωση είναι μια πολύτιμη αντίδραση για την οργανική χημεία, επειδή έχει ως παράγωγα αλδεΐδες οι οποίες αποτελούν ευέλικτα ενδιάμεσα, χρησιμοποιεί αέριο σύνθεσης το οποίο είναι οικονομικό αλλά και εμπορικά διαθέσιμο<sup>5</sup>.

Η εν λόγω αντίδραση ανακαλύφθηκε το 1938 από τον Otto Roelen καθώς ερευνούσε την προέλευση των οξειδωμένων προϊόντων τα οποία προέκυπταν στις αντιδράσεις Fischer-Tropsch, οι οποίες καταλυόντουσαν ετερογενώς από καταλυτικά συστήματα κοβαλτίου. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων του ο Roelen παρατήρησε ότι το αιθυλένιο, υπό την παρουσία αερίου σύνθεσης, μετατρέπεται σε προπανάλη ενώ αυξάνοντας την πίεση σε διαιθυλοκετόνη<sup>14</sup>.

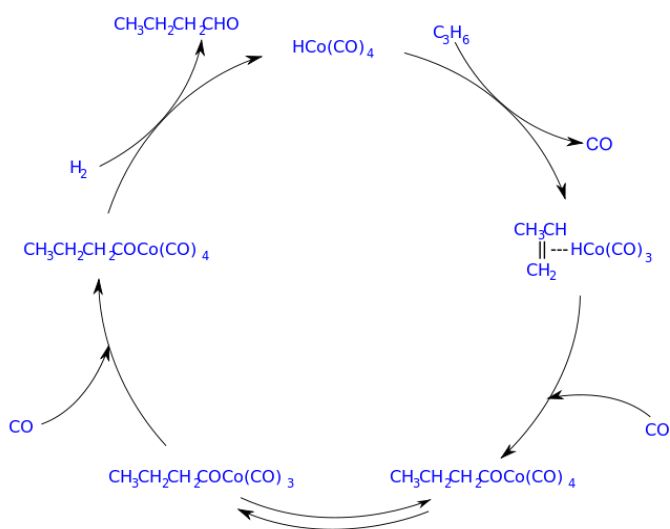


Αυτή η καταλυτική αντίδραση ονομάζεται υδροφορμυλίωση επειδή γίνεται η προσθήκη ενός υδρογόνου και μιας φορμυλομάδας στο διπλό δεσμό της ολεφίνης. Η φύση της αντίδρασης είναι ομογενής και η υδροφορμυλίωση είναι η πρώτη ομογενής καταλυτική διεργασία όπου σύμπλοκα χρησιμοποιούνται ως καταλύτες. Σήμερα, η υδροφορμυλίωση ολεφινών είναι η μεγαλύτερη βιομηχανική εφαρμογή της ομογενούς κατάλυσης με σύμπλοκα των στοιχείων μεταπτώσεως και η μοναδική μέθοδος παραγωγής αλδευδών. Το ύψος της παγκόσμιας παραγωγής ανέρχεται σε περίπου  $7 \times 10^6$  τόνους το χρόνο και υπολογίζεται ότι υπάρχει ετήσια αύξηση παραγωγής αυτών των προϊόντων με ποσοστό 3-5% ανά έτος.

Τέλος, σε βιομηχανικό επίπεδο οι καταλύτες κοβαλτίου κατείχαν τα πρωτεία μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 70, οπότε και άρχισαν να διατίθενται στο εμπόριο καταλύτες ροδίου. Το 2004, το 75 % περίπου των διεργασιών υδροφορμυλίωσης βασίζονται σε καταλύτες ροδίου με υποκαταστάτες τριαρυλοφωσφίνες, οι οποίοι παρέχουν πολύ καλά αποτελέσματα με αλκένια μικρού μοριακού βάρους, δίνοντας υψηλή στερεοεκλεκτικότητα σε γραμμικές αλδεΐδες<sup>1,17</sup>.

### 3.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ

Στο παρόν κεφάλαιο θα εξετάσουμε το γενικό μηχανισμό του καταλυτικού κύκλου υδροφορμυλίωσης ολεφινών, χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα τη μελέτη των Heck και Breslow στο σύμπλοκο του κοβαλτίου  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ .



**Σχήμα 3.2** Ο μηχανισμός της υδροφορμυλίωσης καταλυόμενης από το σύμπλοκο  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ .

- Το πρώτο στάδιο είναι η υδρογόνωση του διπυρηνικού συμπλόκου κοβαλτίου προς την ένωση  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ .
- Έπειτα, αποσπάται ένα μόριο  $\text{CO}$  ενώ σχηματίζεται η καταλυτικά ενεργή ενδιάμεση ένωση  $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ .
- Εν συνεχεία, η ολεφίνη συμπλέκεται στο καταλυτικά ενεργό σύμπλοκο και προκύπτει το αντίστοιχο π-σύμπλοκο.
- Το υδρίδιο μεταναστεύει προς την συμπλεγμένη ολεφίνη, μετατρέποντας το π-σύμπλοκο προς το αλκυλο-σύστημα  $[\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_3]$ .
- Ένα μόριο  $\text{CO}$  συμπλέκεται στο σύστημα, ενώ η αλκυλο-ομάδα μεταναστεύει προς το  $\text{CO}$  σχηματίζοντας το σύστημα  $[\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_3]$ .
- Τέλος, το αλκυλοσύμπλοκο υφίσταται οξειδωτική προσθήκη μοριακού υδρογόνου, την οποία ακολουθεί αναγωγική απόσπαση της αλδεΐδης  $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ , οπότε κλείνει ο καταλυτικός κύκλος<sup>1</sup>.

### **3.2 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ**

Έως τώρα έχουμε αναφερθεί στην ανακάλυψη της αντίδρασης της υδροφορμυλίωσης, καθώς και στο γενικό μηχανισμό με τον οποίο αυτή συντελείται. Στο υποκεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε τα σύμπλοκα που χρησιμοποιούνται για την υδροφορμυλίωση, αλλά και το πώς οι υποκαταστάτες επηρεάζουν τις ιδιότητες των συμπλόκων-καταλυτών.

#### **3.2.1 ΜΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ**

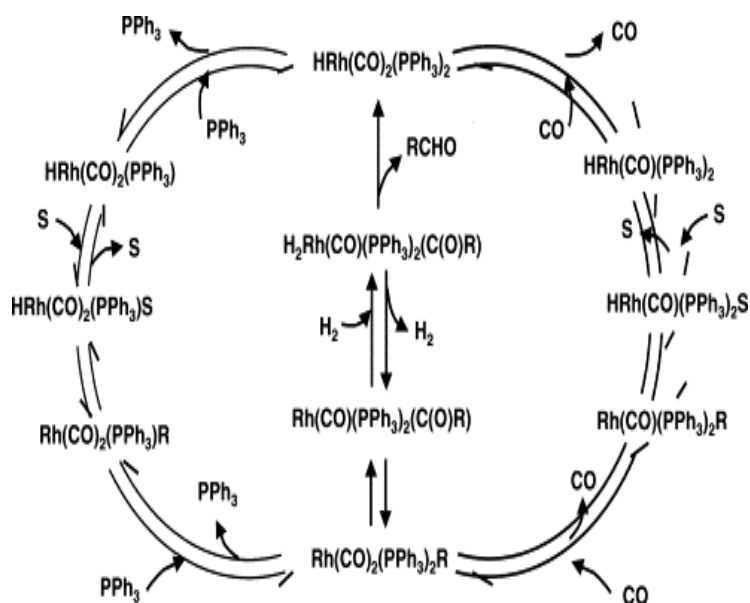
Στο παραπάνω κεφάλαιο αναφερθήκαμε στον καταλυτικό κύκλο της υδροφορμυλίωσης με το σύμπλοκο  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ . Το σύμπλοκο αυτό χρησιμοποιήθηκε από τον Roelen και ανήκει στην κατηγορία των μη τροποποιημένων καταλυτών<sup>1</sup>. Μη τροποποιημένος είναι ένας καταλύτης στον οποίο το μεταλλικό κέντρο είναι συμπλεγμένο μόνο με μόρια  $\text{CO}$ , ενώ όταν στη σφαίρα σύνταξής του υπάρχουν άλλοι υποκαταστάτες τότε έχουμε τροποποιημένους καταλύτες.

Τα εν λόγω καταλυτικά συστήματα, αν και χρησιμοποιήθηκαν στη βιομηχανία, παρουσίαζαν κάποια μειονεκτήματα, όπως ότι απαιτούσαν υψηλές θερμοκρασίες και αρκετά υψηλές πιέσεις, έδιναν μικρή αναλογία γραμμικών / διακλαδισμένων προϊόντων, ενώ σε διάφορα σημεία του καταλυτικού κύκλου υπήρχε σχηματισμός παραπροϊόντων.

Η ανάγκη για καλύτερες καταλυτικές ιδιότητες οδήγησε σε περαιτέρω επιστημονικές μελέτες για την ανάπτυξη τροποποιημένων καταλυτικών συστημάτων. Έτσι, παρατηρήθηκε ότι τα σύμπλοκα που έχουν ως μεταλλικό κέντρο το ρόδιο δίνουν καλύτερα αποτελέσματα στην αντίδραση της υδροφορμυλίωσης, αλλά και η αντικατάσταση των CO από υποκαταστάτες φωσφίνες ή φωσφίτες είναι επιθυμητή προς αυτή την κατεύθυνση.

### **3.2.2 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΙ ΣΤΟ ΡΟΔΙΟ**

Το 1965 οι Osborn, Young και Wilkinson ανέφεραν για πρώτη φορά ότι σύμπλοκα του Rh(I) με φωσφίνες ως υποκαταστάτες παρουσίαζαν υψηλή ενεργότητα και καλή τοποεκλεκτικότητα ως καταλύτες για ακραία αλκένια, ακόμα και σε ήπιες συνθήκες. Παρά το γεγονός ότι οι Slaugh και Mullineaux το 1961 κατοχύρωσαν με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας τα αναφερθέντα σύμπλοκα Rh/φωσφινών για την υδροφορμυλίωση, ήταν η εργασία του Wilkinson που προκάλεσε το επιστημονικό ενδιαφέρον για τα σύμπλοκα αυτά. Το αρχικό καταλυτικό σύστημα του Wilkinson που μελετήθηκε ήταν το  $[RhCl(PPh_3)_3]$ , σχετικά με το οποίο ανακαλύφθηκε ότι η ύπαρξη αλογονοϊόντων στη σφαίρα σύνταξης του καταλύτη δρα παρεμποδίζοντας την πορεία της κατάλυσης. Για το λόγο αυτό, αναπτύχθηκαν καταλύτες χωρίς αλογονοϊόντα στη σφαίρα σύνταξής τους, όπως τα  $[HRh(CO)(PPh_3)_3]$  και  $[Rh(acac)(CO)_2]$ , τα οποία αποτελούν κοινούς πρόδρομους καταλύτες υδροφορμυλίωσης<sup>14</sup>.



**Σχήμα 3.3** Ο μηχανισμός της υδροφορμυλίωσης καταλυόμενη από καταλύτη ροδίου.

Τα καινούργια αυτά καταλυτικά συστήματα είχαν ενδιαφέρουσες ιδιότητες, αφού έδειχναν μεγάλη εκλεκτικότητα στις αλδεΐδες, χωρίς να σχηματίζονται παραπροϊόντα ισομερίωσης, υδρογόνωσης ή αλκοόλες. Επιπροσθέτως, είχαν μεγάλη εκλεκτικότητα στα γραμμικά προϊόντα έναντι των διακλαδισμένων σε αναλογία περίπου 20:1 και σε ήπιες συνθήκες (25 °C, 1 bar, 1:1 H<sub>2</sub>/CO). Αυξάνοντας τη θερμοκρασία ή την πίεση, η απόδοση αυξανόταν, όμως μειωνόταν η τοποεκλεκτικότητα γραμμικών προς διακλαδισμένα προϊόντα. Μια ακόμα ενδιαφέρουσα ιδιότητα των καταλυτών αυτών ήταν ότι με περίσσεια PPh<sub>3</sub> στο μίγμα της αντίδρασης, δημιουργούσαν ένα σταθερό, ενεργό και εκλεκτικό σύστημα σε πίεση της τάξεως των 80-100 psi και θερμοκρασία έως 90 °C<sup>18</sup>.

### **3.3 ΧΡΗΣΗ ΦΩΣΦΙΝΩΝ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΣΤΗΝ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗ**

#### **3.3.1 ΜΟΝΟΦΩΣΦΙΝΕΣ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ**

Οι στερεοχημικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες ενός υποκαταστάτη είναι αυτές που μπορούν να επηρεάσουν δραστικά την ταχύτητα, την απόδοση και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης υδροφορμυλίωσης. Αναμφίβολα, είναι πολύ δύσκολο

να γενικεύσει κανείς την επίδραση των υποκαταστατών και να προτείνει ένα σαφές πλαίσιο επιλογής φωσφινών. Ωστόσο, θα δοθούν κάποιοι απολύτως βασικοί κανόνες οι οποίοι θα σχολιαστούν αργότερα όταν θα συζητηθεί η επίδραση των διφωσφινών στην υδροφορμυλίωση.

Η ηλεκτρονιοδοτική και ηλεκτρονιοδεκτική ικανότητα μπορεί να επηρεάσει την ταχύτητα μιας καταλυτικής αντίδρασης. Οι αλκυλοφωσφίνες, που είναι δότες ηλεκτρονίων, οδηγούν σε καταλύτες που είναι σχετικά αργοί και συνεπώς απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι αρυλοφωσφίνες που περιέχουν ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων δίνουν ταχύτερη καταλυτική αντίδραση από ό,τι η τριφαινυλοφωσφίνη. Επιπλέον, οι φωσφίτες μπορούν να δώσουν δραστικότερους καταλύτες, όμως αυτό δεν ισχύει στο σύνολο των περιπτώσεων, ενώ οι αρυλοφωσφίνες που περιέχουν ηλεκτρονιοδέκτες σε υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub> σχηματίζουν αρκετά δραστικούς καταλύτες. Γενικά, οι υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων οδηγούν σε μείωση της οπισθοσύνδεσης με το CO, καθιστώντας το σύμπλοκο-καταλύτη πιο ευκίνητο και αυξάνοντας, έτσι, την ταχύτητα της υδροφορμυλίωσης.

Από στερεοχημικής άποψης, υποκαταστάτες οι οποίοι είναι αρκετά ογκώδεις οδηγούν προς μίγματα προϊόντων αρκετά εκλεκτικότερα από ό,τι οι υποκαταστάτες που προκαλούν μικρότερη στερεοχημική παρεμπόδιση. Συγκεκριμένα, αν στη θέση του δεύτερου μορίου τριφαινυλοφωσφίνης στον βιομηχανικό καταλύτη ροδίου υπήρχε ένα μόριο CO, η εκλεκτικότητα θα μειωνόταν δραστικά<sup>15</sup>.

### **3.3.2 ΔΙΦΩΣΦΙΝΕΣ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ**

Ενδιαφέρουσες ιδιότητες παρουσιάζουν και οι δισχιδείς υποκαταστάτες. Οι Matsumoto και Tamura απέδειξαν ότι ο συνδυασμός απλών bis(diphenylphosphino)alkane (δισδιφαινυλφωσφिनoαλκάνια) υποκαταστατών και PPh<sub>3</sub> έχει πολύ θετικά αποτελέσματα στη σταθερότητα του καταλύτη, ενώ επιπλέον έχει ανασταλτικό χαρακτήρα για τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις. Αυτό γίνεται εμφανές στην υδροφορμυλίωση ενεργών αλκενίων όπως η αλλυλική αλκοόλη. Η χρήση [HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] παρουσία περίσσειας PPh<sub>3</sub> οδηγεί στην ταχεία απενεργοποίηση του καταλύτη. Σε περίπτωση, όμως που προστεθεί περίπου 1 ισοδύναμο υποκαταστάτη (dppb) (bisdiphenylphosphinobutane), δημιουργείται ένας σταθερός καταλύτης. όμως, χρησιμοποιηθεί μόνο ο υποκαταστάτης (dppb) χωρίς την παρουσία

τριφαινυλοφωσφίνης, ή σε αναλογία μεγαλύτερη των δύο ισοδυνάμων, τότε το καταλυτικό σύστημα απενεργοποιείται.

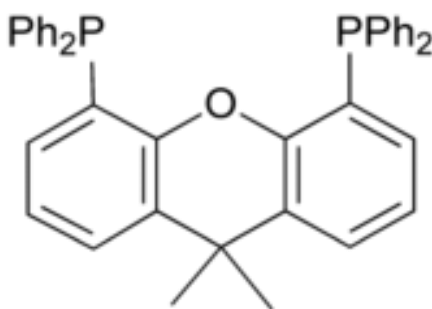
Οι εταιρίες Union Carbide και Eastman Chemical ανέπτυξαν ανεξάρτητα μια καινούργια γενιά χηλικών διφωσφινικών καταλυτών ροδίου οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλή τοποεκλεκτικότητα και αρκετά καλή ενεργότητα. Δύο από τους καλύτερους υποκαταστάτες αναπτύχθηκαν από τους Devon, Phillips και Puckette, οι οποίοι έχουν τις ονομασίες BISBI και BISBI\*, χαρακτηριστικό των οποίων είναι ότι σχηματίζουν έναν εννεαμελή δακτύλιο με το κεντρικό άτομο του ροδίου. Τα σύμπλοκα που σχηματίζει το ρόδιο με τους υποκαταστάτες αυτούς παρουσιάζουν υψηλή τοποεκλεκτικότητα, δίνοντας προϊόντα με αναλογίες γραμμικών προς διακλαδισμένα μεγαλύτερες από 30:1, ενώ οι αποδόσεις είναι περίπου διπλάσιες από αυτές του Rh/PPh<sub>3</sub><sup>14,19</sup>.

Μια συγγενική προς τα προαναφερθέντα σύμπλοκα διφωσφίνη η οποία αναπτύχθηκε από τους Herrmann και Beller για πειραματισμούς στην υδροφορμυλίωση είναι ο υποκαστάτης Naphos. Επιπλέον, ο καθηγητής Piet van Leeuwen του Πανεπιστημίου του Άμστερνταμ ανέπτυξε την οικογένεια υποκαταστατών με την ονομασία Xantphos, η οποία επίσης παρουσιάζει αρκετά καλές ιδιότητες τοποεκλεκτικότητας.

Η εταιρία Union Carbide ανέπτυξε το σύστημα UC-44, το οποίο είναι ένας διφωσφίτης ο οποίος όταν συμπλέκεται με το μεταλλικό κέντρο του ροδίου σχηματίζει επίσης έναν εννεαμελή δακτύλιο. Οι καταλύτες με τον υποκαταστάτη αυτό παρουσιάζουν υψηλές τοποεκλεκτικότητες στην υδροφορμυλίωση, αντάξιες με αυτές των BISBI και Naphos, ενώ έχει αναλογία γραμμικών με διακλαδισμένα προϊόντα 30:1. Δεδομένου ότι οι φωσφίτες ως υποκαταστάτες είναι φτωχοί σ-δότες, το γεγονός αυτό καθιστά το κεντρικό άτομο ροδίου αρκετά ενεργό, δίνοντας αποδόσεις πέντε φορές πιο υψηλές για τα γραμμικά αλκένια από τα σύμπλοκα Rh/PPh<sub>3</sub>. Επιπροσθέτως, οι καταλύτες αυτοί είναι αρκετά ενεργοί για να δώσουν υψηλές τοποεκλεκτικότητες για την υδροφορμυλίωση ακόμα και των εσωτερικών αλκενίων, επί παραδείγματι του 2-βουτενίου, με αναλογία προϊόντων 25:1 προς όφελος των γραμμικών.

Οι Casey και Leeuwen παρουσίασαν στοιχεία ότι μέρος της τοποεκλεκτικότητας που παρουσιάζουν τα καταλυτικά συστήματα ροδίου με διφωσφίνες σχετίζεται με την

ιδιότητα της χηλικής φωσφίνης να ευνοεί μια ισημερινή χηλική τριγωνική διπυραμιδική δομή, διατηρώντας γωνία μετάλλου υποκαταστάτη γύρω στις 120°. Όλοι οι ανωτέρω αναφερθέντες υποκαταστάτες έχουν την ιδιότητα να σχηματίζουν τέτοιες δομές. Αντιθέτως, υποκαταστάτες όπως οι  $dprpe$ , δεν έχουν αυτή την δυνατότητα, οπότε δαρακτηρίζονται και από χαμηλή τοποεκλεκτικότητα<sup>18</sup>.



**Σχήμα 3.4** Ο υποκαταστάτης Xantphos που χρησιμοποιείται ευρέως στις αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης .

### **3.4 ΑΣΥΜΜΕΤΡΗ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΑ**

#### **ΤΟΥ ΡΟΔΙΟΥ**

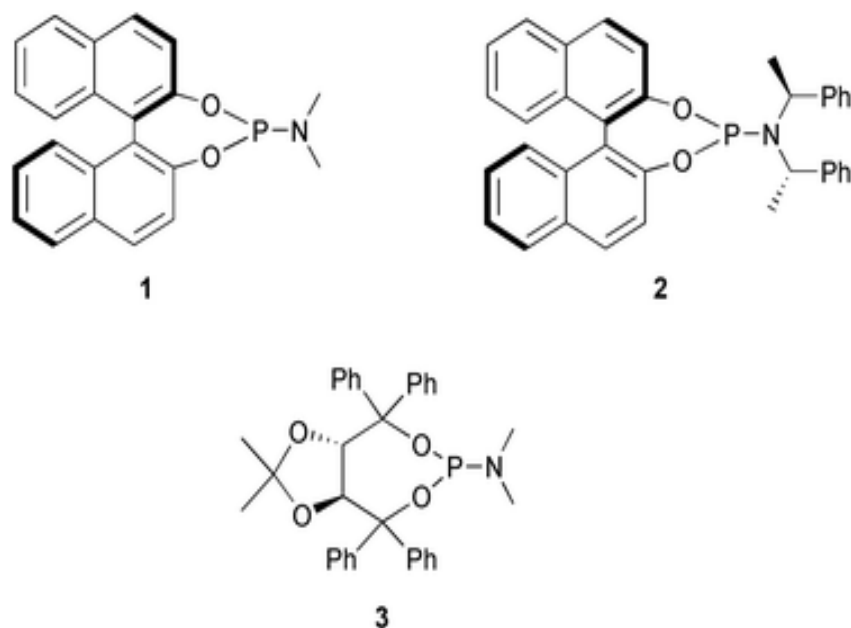
Η ασύμμετρη υδροφορμυλίωση ως αντίδραση μπορεί να βοηθήσει στη σύνθεση χειρόμορφων αλδεϋδών και ενδιαμέσων για τη σύνθεση φαρμάκων. Υπάρχουν μελέτες που αποδεικνύουν ότι κάποιες κατηγορίες υποστρωμάτων μπορούν μέσω της υδροφορμυλίωσης να δώσουν διακλαδισμένα προϊόντα. Η υδροφορμυλίωση μη ενεργών αλκενίων προς εκλεκτικά διακλαδισμένα προϊόντα παραμένει ακόμα πρόκληση, ενώ ακόμα μπορεί να συνδυαστεί και με άλλους τομείς όπως η βιοκατάλυση. Η ασύμμετρη υδροφορμυλίωση είναι ένα πιο περίπλοκο πεδίο από την κλασσική υδροφορμυλίωση, επειδή ένα καταλυτικό σύστημα πρέπει να επιδεικνύει ταυτόχρονα και τοποεκλεκτικότητα καθώς και εναντιοεκλεκτικότητα. Τα πρώτα παραδείγματα ασύμμετρης υδροφορμυλίωσης αφορούσαν συστήματα Pd/Sn, τα οποία παρουσίαζαν χαμηλή τοπο- και εναντιοεκλεκτικότητα, ενώ υπήρχε ένα μεγάλο ποσοστό υδρογόνωσης. Στο παρόν κεφάλαιο θα μελετήσουμε κάποια από τα καταλυτικά συστήματα που έχουν αναπτυχθεί στο αντικείμενο αυτό<sup>16</sup>.

### **3.4.1 ΜΟΝΟΣΧΙΔΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΦΩΣΦΩΡΟΥ**

Οι μονοσχιδείς υποκαταστάτες δεν βρήκαν μεγάλη εφαρμογή στην ασύμμετρη υδροφορμυλίωση. Ο λόγος ήταν οι χαμηλές εναντιοεκλεκτικότητες καθώς και τοποεκλεκτικότητες που έδιναν. Για το λόγο αυτό, οι μονοσχιδείς υποκαταστάτες παραμερίστηκαν και δόθηκε έμφαση στους πιο αποτελεσματικούς δισχιδείς υποκαταστάτες. Μερικά βιβλιογραφικά παραδείγματα μονοσχιδών χειρόμορφων υποκαταστατών εκτός από τις κλασσικές φωσφίνες είναι η ομάδα των φωσφινιτικών υποκαταστατών με βάση το TADDOL (ά,ά,ά,ά-tetraphenyl-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol) που αναπτύχθηκαν από τον Seebach καθώς και οι diazaphospholidine που αναπτύχθηκαν από τον Willis. Οι φωσφονίτες του Seebach στην ασύμμετρη υδροφορμυλίωση του στυρενίου δίνουν καλή αναλογία γραμμικών προς διακλαδισμένα προϊόντα περίπου 20:1 και εναντιοεκλεκτικότητα 20%. Από την άλλη πλευρά, οι καταλύτες που αναπτύχθηκαν από τον Willis παρουσίαζαν χαμηλή τοποεκλεκτικότητα και πρακτικά καθόλου εναντιοεκλεκτικότητα. Τα καλύτερα αποτελέσματα στην ασύμμετρη υδροφορμυλίωση με μονοσχιδείς υποκαταστάτες έδωσε μια άλλη κατηγορία συμπλόκων που χρησιμοποιούσαν ως υποκαταστάτες παράγωγα της bisnaphthyldiamine. Η κατηγορία αυτή συμπλόκων αναπτύχθηκε από τον Reetz και έδινε εναντιοεκλεκτικότητα στην υδροφορμυλίωση του στυρενίου που έφτανε το 37 %<sup>17</sup>.

Μια άλλη κατηγορία μονοσχιδών υποκαταστατών που επιστρατεύτηκαν στην ασύμμετρη υδροφορμυλίωση με ρόδιο ήταν οι phosphoramidites οι οποίοι είχαν πρωτίστως χρησιμοποιηθεί στο πεδίο της ασύμμετρης υδρογόνωσης με αρκετά καλά αποτελέσματα. Τα σύμπλοκα που σχηματίστηκαν με αυτούς τους υποκαταστάτες έδιναν καλή τοποεκλεκτικότητα στην υδροφορμυλίωση, όμως η εναντιοεκλεκτικότητα δεν ξεπερνούσε το 27 %. Άλλες ομάδες που έδωσαν αξιόλογα αποτελέσματα ήταν η ομάδα του Whiteker με τους φωσφίτες του καθώς και οι phosphoacyclic υποκαταστάτες του Clark.





**Σχήμα 3.5** Υποκαταστάτες που ανήκουν στην κατηγορία που αναπτύχθηκε από τον Reetz και ανήκουν στην κατηγορία των phosphoramidites.

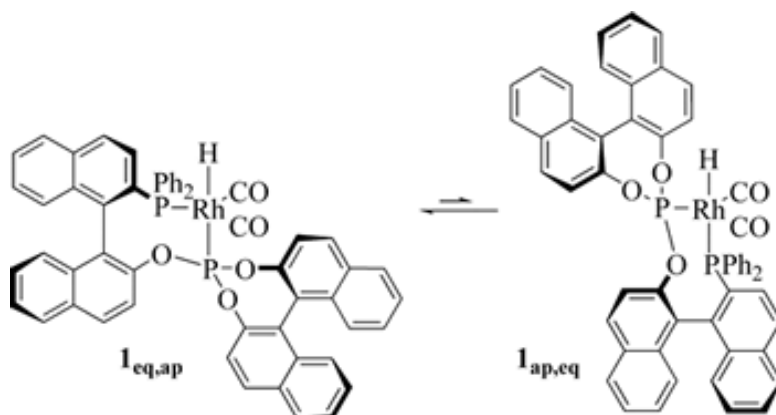
### 3.4.2 ΔΙΣΧΙΔΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Οι πρώτες αναφορές στην ασύμμετρη υδροφορμυλίωση με δισχιδή υποκαταστάτη ενέπλεκαν το σύμπλοκα Rh-DIOP, τα οποία ήταν απογοητευτικά αφού παρουσίαζαν χαμηλές αποδόσεις και εναντιοεκλεκτικότητες. Καινοτομία όμως ήταν η δημιουργία συμπλόκων ροδίου με τον υποκαταστάτη chiraphite από τους Babin και Whiteker οι οποίοι ασχολήθηκαν με την ασύμμετρη υδροφορμυλίωση του στυρενίου. Μελέτες έδειξαν ότι ο εν λόγω διφωσφίτης καταλαμβάνει δισημερινή τοποθέτηση γύρω από το κεντρικό άτομο του ροδίου, και αποδείχτηκε ότι η τοποθέτηση αυτή έπαιξε σημαντικό ρόλο στην εναντιοεκλεκτικότητα του συμπλόκου. Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα αυτά, οι Bakos και van Leeuwen τροποποίησαν τον υποκαταστάτη αυτό με διάφορα αρύλια, δημιουργώντας έτσι πιο δραστικούς και εναντιοεκλεκτικούς καταλύτες<sup>16</sup>.

Μια ακόμα σημαντική ανακάλυψη στο πεδίο αυτό ήταν η δημιουργία των καταλυτικών συστημάτων Rh-BINAPHOS τα οποία αναπτύχθηκαν από τον Takaya.

Οι ολεφίνες που ήταν υποκατατεστημένες με ηλεκτρονιοδεκτικές ομάδες είχαν την τάση να σχηματίζουν διακλαδισμένα προϊόντα με μεγάλη εναντιοεκλεκτικότητα. Μελέτες σχετικά με τη λειτουργία αυτών των καταλυτικών συστημάτων βοήθησαν στην κατανόηση του μηχανισμού της ασύμμετρης επαγωγής. Τα σύμπλοκα αυτά σχηματίζουν μια τριγωνική διπυραμίδα, με τα δύο καρβονύλια και τη φωσφίνη σε ισημερινές θέσεις, ενώ ο φωσφίτης και το υδρίδιο βρίσκονται σε αξονικές. Η διαμόρφωση αυτή είναι σημαντική για υψηλή εναντιοεκλεκτικότητα, διότι ο υποκαταστάτης δεν έχει C<sub>2</sub> συμμετρία.

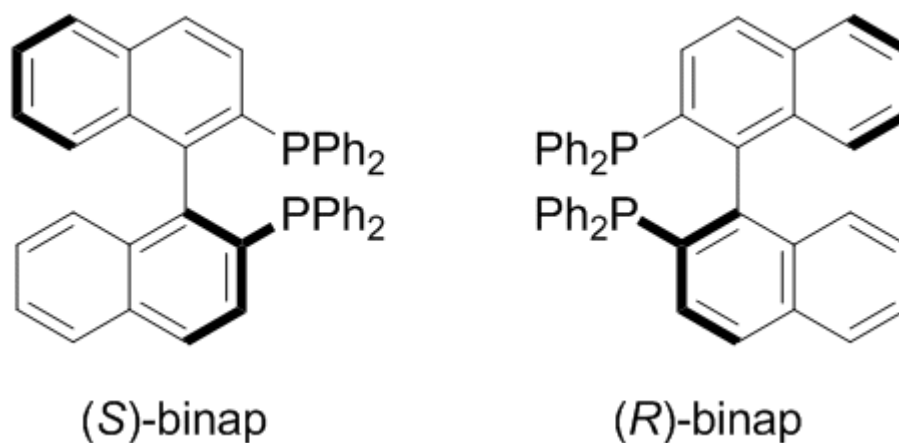
Τα αποτελέσματα με τους υποκαταστάτες BINAPHOS οδήγησαν στην δημιουργία μιας ακόμα λαμπρής κατηγορίας υποκαταστατών τύπου Kelliphite. Σύμπλοκα με αυτούς τους υποκαταστάτες δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα όταν χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα allyl cyanide (αλλυλικό κυάνιο) και vinyl acetate (οξικό βινύλιο), όμως δεν είναι και τόσο καλά για το στυρένιο. Μελέτες που έχουν διεξαχθεί δείχνουν ότι στην κατηγορία αυτή υποκαταστατών, μικρή γωνία δεσμού δίνει καλύτερη εναντιοεκλεκτικότητα.



**Σχήμα 3.6** Καταλυτικό σύστημα με υποκαταστάτη τύπου BINAPHOS συμπλεγμένο με ρόδιο, το οποίο παρουσιάζει εξαιρετικά αποτελέσματα στο πεδίο της ασύμμετρης υδροφορμυλίωσης

Επιπλέον, ο Klosin απέδειξαν ότι συστήματα Rh-Ph-bpe δίνουν εξίσια καταλυτικά αποτελέσματα τοποεκλεκτικότητας, εναντιοεκλεκτικότητας και ΤΟΝ για πληθώρα υποστρωμάτων. Ο Landis ανέπτυξε διαζαφωσφίνες για την ασύμμετρη υδροφορμυλίωση τα οποία επίσης έδωσαν πολύ καλά αποτελέσματα.

Τέλος, στο πεδίο της ασύμμετρης υδροφορμυλίωσης, σύμπλοκα Rh-YanPhos με δισχιδείς υποκαταστάτες αποδείχτηκαν πολύ ενεργά καταλυτικά συστήματα και παρουσιάζουν υψηλή εναντιοεκλεκτικότητα για ένα μεγάλο εύρος υποστρωμάτων<sup>16</sup>.



**Σχήμα 3.7** Υποκαταστάτες τύπου Binap, μια κατηγορία υποκαταστατών που κατέχει την πρωτοκαθεδρία στην ασύμμετρη υδροφορμυλίωση.

## **4. ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ**

Η υδρογόνωση είναι μια διεργασία κατά την οποία ένα μόριο υδρογόνου αντιδρά με ένα στοιχείο ή μια ένωση, συνήθως υπό την παρουσία κάποιου καταλυτικού συστήματος<sup>24</sup>. Η αντίδραση αυτή περιλαμβάνει την προσθήκη υδρογόνου σε έναν ακόρεστο δεσμό διπλό ή τριπλό ο οποίος συνδέει δύο άτομα. Συνέπεια της προσθήκης αυτής μπορεί να είναι η προσθήκη του υδρογόνου στη δομή του μορίου με το οποίο αντέδρασε, ελαττώνοντας την τάξη δεσμού στον οποίο προστέθηκε, είτε σπάζοντας το μόριο σε δύο νέα.

Σχεδόν όλες οι οργανικές ενώσεις που εμπεριέχουν ακόρεστους δεσμούς μπορούν να αντιδράσουν με το μοριακό υδρογόνο παρουσία κάποιου καταλύτη. Η υδρογόνωση οργανικών ενώσεων αποτελεί αντίδραση μεγίστης σημασίας για τη βιομηχανία η οποία χρονολογείται από το 1897 όταν ο Γάλλος χημικός Paul Sabatier ανακάλυψε ότι η προσθήκη ίχνους νικελίου στο μίγμα της αντίδρασης επέτρεπε την προσθήκη υδρογόνου σε οργανικές ενώσεις<sup>21</sup>.

Ως καταλύτες υδρογόνωσης χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον το νικέλιο, το παλλάδιο, καθώς και σύμπλοκα αυτών, ενώ για διεργασίες υδρογόνωσης σε συνθήκες υψηλής πίεσης χρησιμοποιούνται τα μέταλλα χαλκός, χρώμιο και νικέλιο.

Στο παρόν κεφάλαιο θα αναφερθούμε επιγραμματικά στις πιο σημαντικές καταλυτικές διεργασίες υδρογόνωσης, όμως θα επικεντρωθούμε περισσότερο στην υδρογόνωση ολεφινών και στην ασύμμετρη υδρογόνωσή τους.

### **4.1 ΟΙ ΣΥΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΕΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ**

#### **4.1.1 ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ (Hydrotreating)**

Η υδρογονοεπεξεργασία (hydrotreating) είναι μια απαραίτητη διεργασία για τον εξευγενισμό (refining) του πετρελαίου. Με τη διεργασία αυτή απομακρύνονται περίπου το 90 % των ανεπιθύμητων προσμίξεων στο πετρέλαιο, όπως το στοιχειακό άζωτο, το θείο και το οξυγόνο<sup>23</sup>. Κατά τη διεργασία αυτή, υδρογόνο αναμιγνύεται με το πετρέλαιο σε ένα αντιδραστήρα υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης και μετατρέπει τις ανεπιθύμητες προσμίξεις σε αμμωνία, υδρόθειο και νερό, τα οποία βρίσκονται στην αέρια φάση στις συνθήκες του αντιδραστήρα και με τον τρόπο αυτό απομακρύνονται από το πετρέλαιο. Η καταλυτική αυτή διεργασία εφαρμόζεται σε

ευρεία κλίμακα από το 1950 και βασίζεται σε καταλυτικά συστήματα  $\text{CoS-MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{NiS-MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>1</sup>.

#### 4.1.2 ΥΔΡΟΓΟΝΟΔΙΑΣΠΑΣΗ (Hydrocracking)

Μια εξίσου σημαντική διεργασία για τη βιομηχανία πετρελαίου, που περιλαμβάνει την επεξεργασία κλασμάτων με υδρογόνο, είναι αυτή της υδρογονοδιάσπασης (hydrocracking). Η μέθοδος αυτή ανακαλύφθηκε το 1891 από τον Ρώσο μηχανικό Vladimir Shukhov και κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1891 από τον ίδιο. Κατά τη διεργασία αυτή, με την προσθήκη υδρογόνου επιτυγχάνεται ο κατακερματισμός βαριών κλασμάτων πετρελαίου, όπως οι κηροί, σε ελαφρύτερα όπως η νάφθα, η κηροζίνη και το ντίζελ. Η απόδοση της αντίδρασης αυτής, καθώς και τα τελικά προϊόντα, επηρεάζονται άμεσα από τη θερμοκρασία αλλά και από την παρουσία καταλυτών<sup>24</sup>. Η διεργασία υδρογονοδιάσπασης χωρίζεται σε δύο επιμέρους αντιδράσεις, αυτή της υδρογόνωσης και έπειτα αυτή της διάσπασης. Στην αντίδραση της διάσπασης ως καταλύτες χρησιμοποιούνται μεικτά θειούχα μέταλλα όπως  $\text{NiS/MoS}_2$  και  $\text{Ni/WS}_2$ , ενώ επιπρόσθετη δραστηριότητα στη διάσπαση προσδίδεται σε όξινα συστήματα όπως φορείς οξειδίου του πυριτίου και του αργιλίου ή ζεόλιθοι<sup>1</sup>.

#### 4.1.3 ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Η υδρογόνωση του αζώτου προς παραγωγή αμμωνίας είναι μια από τις σπουδαιότερες καταλυτικές διεργασίες υδρογόνωσης που ίσως να διαμόρφωσε το πεδίο της βιομηχανικής κατάλυσης όπως το ξέρουμε στις μέρες μας. Η διεργασία αυτή ανακαλύφθηκε το 1909 από τον νομπελίστα χημικό F. Haber, ο οποίος κατάφερε να συνθέσει αμμωνία δεσμεύοντας το άζωτο με υδρογόνο, χρησιμοποιώντας καταλυτικά συστήματα που είχαν ως βάση το όσμιο<sup>1</sup>. Όμως, η τεχνική αυτή βελτιστοποιήθηκε από τον A. Mittasch για λογαριασμό της εταιρίας BASF, όπου έπειτα από εκτενή έρευνα σε σχετικά καταλυτικά συστήματα, ανέπτυξαν το ετερογενές καταλυτικό σύστημα  $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3/\text{CaO/K}_2\text{O}$ , το οποίο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία μέχρι και σήμερα<sup>1</sup>.

## **4.2 ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΟΛΕΦΙΝΩΝ**

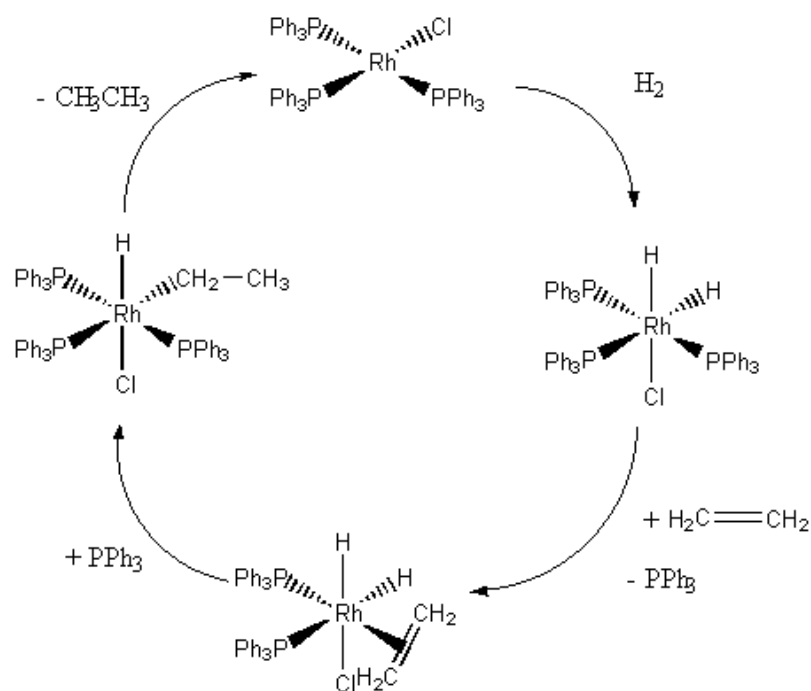
Η υδρογόνωση των ολεφινών ως διεργασία αναπτύχθηκε από τον Paul Sabatier το 1905 και βασιζόταν σε ετερογενείς καταλύτες νικελίου. Τα πρώτα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν στο πεδίο αυτό βασίζονταν στα στοιχεία μεταπτώσεως όπως Ni/Ramsey, Pd/C και Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα που παρουσίαζαν τα καταλυτικά αυτά συστήματα ήταν ότι λόγω της ετερογενούς φύσης του καταλύτη ήταν εύκολη η ανάκτησή του από το προϊόν της αντίδρασης<sup>1</sup>.

Η ομογενώς καταλυόμενη υδρογόνωση ολεφινών αναπτύχθηκε αρκετά αργότερα με σημαντικότερο σταθμό στην εξελικτική της πορεία την ανακάλυψη, το 1965 από τον Wilkinson, του ομώνυμου καταλύτη με μοριακ τύπο [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], ο οποίος είναι ένας πολύ δραστήσιμος καταλύτης για τη συγκεκριμένη αντίδραση υπό ήπιες συνθήκες. Η ανακάλυψη αυτή έδωσε νέα πνοή στην ομογενώς καταλυόμενη υδρογόνωση, ωθώντας πολλούς ερευνητές στο πεδίο αυτό, με αποτέλεσμα να αποτελεί σήμερα την πιο μελετημένη αντίδραση ομογενούς κατάλυσης με στοιχεία μεταπτώσεως<sup>1</sup>.

Στο αντικείμενο αυτό υπάρχουν πολλές μελέτες σχετικά με το μηχανισμό με τον οποίο πραγματοποιείται μια καταλυτική αντίδραση ομογενούς υδρογόνωσης, όμως καλύτερη θεωρείται η μελέτη του Halpern στον καταλύτη του Wilkinson, η οποία διερεύνησε την κινητική των διαφόρων σταδίων καθώς και την ταυτοποίηση των διαφόρων ενδιάμεσων που προκύπτουν στα διάφορα στάδια του καταλυτικού κύκλου.

## **4.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ**

Αφού αναφέραμε τις βασικότερες καταλυτικές διεργασίες υδρογόνωσης και έχοντας μελετήσει την υδρογόνωση των ολεφινών, θα αναλύσουμε τώρα το μηχανισμό με τον με τον οποίο πραγματοποιείται μια αντίδραση υδρογόνωσης μιας ολεφίνης, χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα το μηχανισμό μέσω του καταλύτη του Wilkinson.



**Σχήμα 4.1** Ο μηχανισμός της υδρογόνωσης καταλυόμενη από τον καταλύτη του Wilkinson.

Όπως, παρατηρούμε στο Σχήμα 4.1, το σύμπλοκο  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  που είναι γνωστό και ως καταλύτης του Wilkinson, δεν είναι ο ενεργός καταλύτης, ο οποίος παίρνει μέρος στη διεργασία της υδρογόνωσης μιας ολεφίνης, αλλά είναι ένας πρόδρομος καταλύτης. Το ενεργό καταλυτικό σύμπλοκο προκύπτει με τη διαβίβαση μοριακού υδρογόνου στο διάλυμα της αντίδρασης. Διαβιβάζοντας υπό πίεση υδρογόνο, λαμβάνει χώρα μια αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης και δύο υδρογόνα συμπλέκονται ως υποκαταστάτες με το άτομο του ροδίου σχηματίζοντας σύμπλοκο  $\text{cis}-[\text{H}=\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]$ . Με την προσθήκη αυτή, μια από τις συμπλεγμένες φωσφίνες μπορεί να απομακρυνθεί γρήγορα από τη σφαίρα συντάξεως, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, λόγω του ισχυρού φαινομένου *trans* του υδριδίου, προς σχηματισμό του καταλυτικά ενεργού συμπλόκου  $[\text{H}_2\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>11</sup>.

Στη συνέχεια, η ολεφίνη συμπλέκεται με το μέταλλο και στη άτομο υδρογόνου, μέσω μιας αντίδρασης μετανάστευσης, ενώνεται με την ολεφίνη. Τέλος, το δεύτερο υδρίδιο μεταναστεύει στην ολεφίνη και μέσω μιας αντίδρασης αναγωγικής απόσπασης επιστρέφουμε στο αρχικό ενεργό καταλυτικό σύστημα, το οποίο είναι έτοιμο για ξεκινήσει μια καινούργια διαδικασία υδρογόνωσης.

#### **4.4 ΑΣΥΜΜΕΤΡΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ**

Η ασύμμετρη υδρογόνωση είναι μια αντίδραση κατά την οποία ένα μόριο υδρογόνου προστίθεται σε ένα μόριο του υποστρώματος της αντίδρασης με τέτοιο τρόπο ώστε το μόριο αποκτά ένα χειρόμορφο κέντρο. Η μορφή της χειρομορφικότητας που θα αποκτήσει το εν λόγω κέντρο δεν καθορίζεται από το μόριο αυτό καθ' αυτό αλλά από άλλους παράγοντες της αντίδρασης, όπως ο καταλύτης. Σε αντιδράσεις τέτοιου τύπου επιλέγονται χειρόμορφοι καταλύτες, οι οποίοι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης επηρεάζουν τον προσανατολισμό στον χώρο με τον οποίο θα συμπλεχθεί το υδρογόνο με το υπόστρωμα, ευνοώντας κατά κύριο λόγο το σχηματισμό ενός εκ των δύο εναντιομερών. Στη φύση τέτοιες αντιδράσεις είναι συνήθεις, όπου μόρια όπως τα ένζυμα καταλύουν αντιδράσεις παρουσιάζοντας τόσο μεγάλη εκλεκτικότητα ώστε σχηματίζεται μόνο το ένα εναντιομερές. Ένα παράδειγμα ασύμμετρης κατάλυσης στον οργανισμό αποτελεί η βιοσύνθεση των αμινοξέων<sup>32</sup>. Στη βιομηχανία, η ασύμμετρη υδρογόνωση αποτελεί την πιο αποδοτική μέθοδο για την παρασκευή οπτικά ενεργών ενώσεων. Για την αντίδραση αυτή χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα προχειρόμορφες ακόρεστες ενώσεις όπως αλκένια, κετόνες και ιμίνες<sup>25</sup>.

Η ασύμμετρη υδρογόνωση μπορεί να διαχωριστεί σε δύο επί μέρους κατηγορίες, την ετερογενή και την ομογενή. Η πρώτη αναφορά σε διεργασίες ετερογενούς ασύμμετρης υδρογόνωσης έγινε το 1956 από τον Akahori και αφορούσε την ασύμμετρη υδρογόνωση αζαλακτονών, παρουσία ενός καταλυτικού συστήματος παλλαδίου εναποτιθεμένου σε μετάξι<sup>31,32</sup>. Η ανακάλυψη αυτή βρήκε μεγαλύτερο εύρος χρησιμοποιούμενη για την υδρογόνωση προχειρόμορφων κετονών με χρήση καταλυτικών συστημάτων νικελίου ή πλατίνας, τα οποία είχαν τροποποιηθεί από κάποια άλλα χειρόμορφα μόρια όπως το ταρταρικό οξύ ή τα αλκαλοειδή cinchona. Η διεργασία αυτή αναπτύχθηκε από τον Raney<sup>25</sup>. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα που παρουσιάζει η ετερογενής ασύμμετρη υδρογόνωση είναι ότι ενώ παρέχει σχετικά ικανοποιητικά ποσοστά εναντιοεκλεκτικότητας, εντούτοις τα εν λόγω καταλυτικά συστήματα δεν παρουσιάζουν καλή εκλεκτικότητα, γεγονός που περιορίζει αρκετά τη χρήση τους.

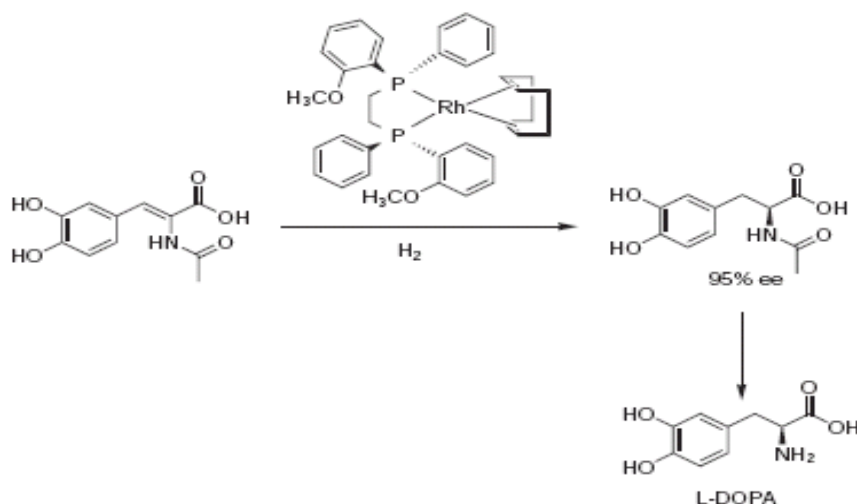
Η ομογενής ασύμμετρη υδρογόνωση είναι μεταγενέστερη της ετερογενούς. Οι πρώτες αναφορές έγιναν το 1968 από δύο ανεξάρτητες ερευνητικές ομάδες, αυτή του William Knowles που τιμήθηκε με το βραβείο Nobel το 2001 και του Leopold Horner.



Και οι δύο ομάδες χρησιμοποίησαν σύμπλοκα του ροδίου.<sup>26</sup> Οι μελέτες των δύο ερευνητών έδωσαν μια νέα πνοή στην ασύμμετρη υδρογόνωση, παρ' ότι και οι δύο δημοσιεύσεις ανέφεραν χαμηλά ποσοστά εναντιοεκλεκτικότητας. Επομένως, μεγάλος σταθμός ήταν το 1971, όταν αναπτύχθηκε από την εταιρία Mosanto η ομώνυμη διεργασία που περιλαμβάνει την εναντιοεκλεκτική υδρογόνωση παραγώγων του ακεταμιδιοκινναμωμικού οξέος προς την φαρμακευτική ουσία L-dopa που έχει ευεργετικά αποτελέσματα για τη θεραπεία των συμπτωμάτων της νόσου του Parkinson. Η διεργασία αυτή δεν αποτελεί σταθμό μόνο λόγω της σημαντικότητας του προϊόντος αλλά και επειδή αποτελεί την πρώτη διεργασία ομογενούς ασύμμετρης κατάλυσης που βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία<sup>1</sup>. Για την αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται ένα καταλυτικό σύστημα ροδίου τροποποιημένο με μια χειρόμορφη διφωσφίνη με την κωδική ονομασία DIPAMP, η οποία αναπτύχθηκε από τον Knowless και η οποία δίνει εναντιοεκλεκτικότητα για το σχηματισμό του L-dopa που φτάνει το 99 %.

Το πεδίο αυτό συνέχισε να εξελίσσεται. αξιοσημείωτη είναι η εργασία του Henri Kagan, καθώς ανέπτυξε έναν καινούργιο τύπο υποκαταστατών οι οποίοι παρουσίαζαν ασυμμετρία τύπου C2. Ο καινούργιος τύπος υποκαταστατών επέτρεπε τις πληροφορίες που αφορούσαν την ασυμμετρία να μεταφέρονται πιο εύκολα στο υπόστρωμα. Σταθμό στην ασύμμετρη κατάλυση αποτέλεσε και η χρήση του ρουθηνίου ως καταλυτικού κέντρου στον συγκεκριμένο τύπο αντιδράσεων που εισήγαγε ο Ryoji Noyori, ενώ μετέπειτα στον κατάλογο των υποκαταστατών με ασυμμετρία τύπου C2 προστέθηκαν και υποκαταστάτες με δεσμό φωσφόρου-αζώτου<sup>32</sup>.

Στις μέρες μας, η ασύμμετρη υδρογόνωση με ομογενή καταλυτικά συστήματα βρίθει εφαρμογών καθώς πληθώρα ουσιών μπορούν να τροποποιηθούν με την μέθοδο αυτή, όμως οι ερευνητές ξαναέφεραν στο φως και το πεδίο της ετερογενούς ή μάλλον άρχισαν να εξελίσσουν τον τομέα της ετερογενοποιημένης κατάλυσης που αποτελεί τη χρυσή τομή μεταξύ των δύο μεθόδων κατάλυσης, αφού συνδυάζει τα πλεονεκτήματα αμφότερων.

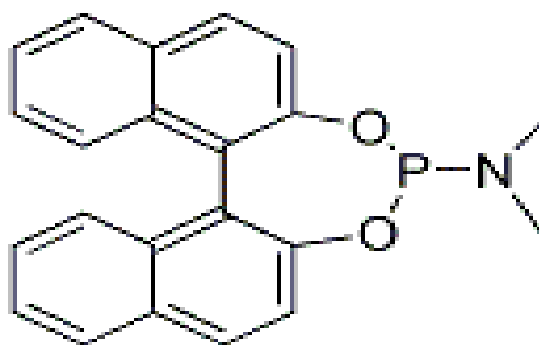


**Σχήμα 4.2** Ο καταλύτης του ροδίου συμπλεγμένος με τον υποκαταστάτη DIPAMP που χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα για την παρασκευή της φαρμακευτικής ουσίας L-DOPA.

## 4.5 ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΗΝ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ

### 4.5.1 ΜΟΝΟΣΧΙΔΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Οι ασύμμετροι υποκαταστάτες που περιέχουν άτομα φωσφόρου είναι η κύρια κατηγορία υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στην ασύμμετρη υδρογόνωση. Οι υποκαταστάτες αυτοί διακρίνονται σε μονοσχιδείς ή δισχιδείς, ανάλογα με τον τρόπο με το οποίο συμπλέκονται με το μέταλλο. Μονοσχιδείς είναι οι υποκαταστάτες με ένα άτομο δότη να συμπλέκεται με το μεταλλικό κέντρο, ενώ δισχιδείς οι υποκαταστάτες που έχουν δύο άτομα φωσφόρου που συμπλέκονται αμφότερα με το μεταλλικό κέντρο. Η πρώτη κατηγορία υποκαταστατών που αναπτύχθηκε είναι αυτή των μονοσχιδών, με τον υποκαταστάτη CAMP να κρατά τα ηνία στην ασύμμετρη υδρογόνωση για την κατηγορία του και με πολύ καλά αποτελέσματα μάλιστα. Ενθαρρυντικά αποτελέσματα έδωσαν και υποκαταστάτες φωσφίτες ή φωσφοραμιδιίτες, οι οποίοι ήταν πιο δραστικοί για την καταλυτική αυτή πορεία, ενώ άλλοι υποκαταστάτες, οι οποίοι βρήκαν εφαρμογή στο πεδίο αυτό, είναι υποκαταστάτες τύπου MonoPHOS και SiPHOS<sup>27</sup>.



**Σχήμα 4.3** Υποκαταστάτης τύπου MonoPHOS. Οι ενώσεις αυτές ανήκουν στην κατηγορία των μονοσχιδών υποκαταστατών που βρίσκουν εφαρμογή στο πεδίο της ασύμμετρης υδρογόνωσης.

#### 4.5.2 ΔΙΣΧΙΔΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Οι διφωσφίνες είναι η κατηγορία υποκαταστατών που έχουν μελετηθεί και αναπτυχθεί περισσότερο από κάθε άλλη κατηγορία στο πεδίο που μελετάμε, με αποτέλεσμα να έχουμε πλήθος υποκαταστατών με πολύ καλά καταλυτικά αποτελέσματα. Εμείς θα μελετήσουμε συνοπτικά τους πιο σημαντικούς από τους υποκαταστάτες της κατηγορίας αυτής. Ο πρώτος μας σταθμός είναι το 1971 με τη σύνθεση του υποκαταστάτη DIOP (2,3-O-isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane) από τον Kagan. Ο εν λόγω υποκαταστάτης αποτελεί το πρώτο παράδειγμα διφωσφίνης η οποία παρουσιάζει  $C_2$  συμμετρία. Τα αποτελέσματα που έδωσε ο υποκαταστάτης αυτός ήταν πολύ ικανοποιητικά, με εναντιοεκλεκτικότητα που έφτανε το 88 %, γεγονός που έδωσε το έναυσμα για τη σύνθεση και άλλων διφωσφινικών υποκαταστατών με την ίδια συμμετρία.

Εξέχον παράδειγμα διφωσφινικού υποκαταστάτη σύγχρονου του DIOP αποτελεί η διφωσφίνη DIPAMP, ο οποίος συντέθηκε από τον Knowless το 1975 για λογαριασμό της Mosanto, και ο οποίος παρουσίαζε εναντιοεκλεκτικότητες που άγγιζαν το 96 % στην υδρογόνωση  $\alpha$ -dehydroamino acids. Επίσης, ένας άλλος σημαντικός υποκαταστάτης, ο BINAP (2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl) αναπτύχθηκε πέντε χρόνια αργότερα από τον Noyori. Το ενδιαφέρον που παρουσίαζε ο υποκαταστάτης αυτός ήταν ότι έβρισκε εφαρμογή σε μεγάλο εύρος υποστρωμάτων, με μικρότερες απαιτούμενες συγκεντρώσεις καταλύτη και με πολύ μεγάλες εναντιοεκλεκτικότητες. Ιδιαίτερως, τα σύμπλοκα Ru-BINAP

χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για την παρασκευή φαρμακευτικών και αγροτοχημικών προϊόντων<sup>1,32,25</sup>.

Μια ενδιαφέρουσα εξέλιξη ήρθε το 1993 από τους Pfaltz, Helmchen και Williams οι οποίοι ανεξάρτητα ανέφεραν τη σύνθεση του υποκαταστάτη (PHOX). Αυτός ο υποκαταστάτης συμπλέκεται από ένα άτομο φωσφόρου και ένα αζώτου. Σύμπλοκα του ριδίου συμπλεγμένα με τον υποκαταστάτη ήταν ικανά να υδρογονώσουν διάφορα υποστρώματα, παρουσιάζοντας καλή εναντιοεκλεκτικότητα<sup>25</sup>.

Τέλος, στο πεδίο της ασύμμετρης υδρογόνωσης με σύμπλοκα του ροδίου εξαιρετικά αποτελέσματα αποδίδει ο υποκατάστατης Me-AniPhos που αναπτύχθηκε παρασκευαστικέ από τον Dr. I. Κώστα και την επιστημονική του ομάδα. Το αντίστοιχο σύμπλοκο του ροδίου που παρασκευαστικέ με τον υποκαταστάτη αυτό σε συνθήκες αντίδρασης 1 bar και 25°C και σε διάρκεια αντίδρασης 10 λεπτών δίνει 100% απόδοση προϊόντος με 98% εναντιοεκλεκτικότητα που το καθιστά ένα άψογο καταλυτικό σύμπλοκο<sup>28</sup>.

## 5. ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΡΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

Η ανάγκη για την ανάπτυξη καινοτόμων και εξειδικευμένων μεθόδων στην οργανική σύνθεση, καθώς και η ανάγκη για παραγωγή καθαρών χημικών ουσιών, έδωσε ώθηση στην εξέλιξη της ομογενούς κατάλυσης με οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Το πιο σημαντικό κομμάτι, όσον αφορά την κατάλυση, είναι ο υποκαταστάτης, ο οποίος μπορεί, ανάλογα με τη δομή του, να επηρεάσει σημαντικά τις παραμέτρους μιας καταλυτικής διεργασίας, όπως παραδείγματος χάρη η απόδοση και η τοποεκλεκτικότητα. Ως αποτέλεσμα, έχει δοθεί μεγάλη έμφαση στη σύνθεση υποκαταστατών οι οποίοι αντιδρώντας με μέταλλα μεταπτώσεως να σχηματίζουν σύμπλοκα με βελτιωμένες καταλυτικές ιδιότητες.

Στο πεδίο των υποκαταστατών πρωταγωνιστικό ρόλο έχουν διαδραματίσει οι υποκαταστάτες που περιέχουν άτομα φωσφόρου. Οι οργανοφωσφορικές ενώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως υποκαταστάτες για τη σύνθεση χημικών υψηλής καθαρότητας, ενώ έχουν βρει εφαρμογή και στα πεδία της ομογενούς κατάλυσης, της οργανομεταλλικής χημείας καθώς και στην οργανική σύνθεση. Συγκεκριμένα οι υποκαταστάτες με άτομα του φωσφόρου (III) του τύπου  $PR_3$  αποτελούν ίσως την πιο καλά μελετημένη κατηγορία υποκαταστατών, με εφαρμογές σε πολλούς τομείς της χημείας<sup>34</sup>.

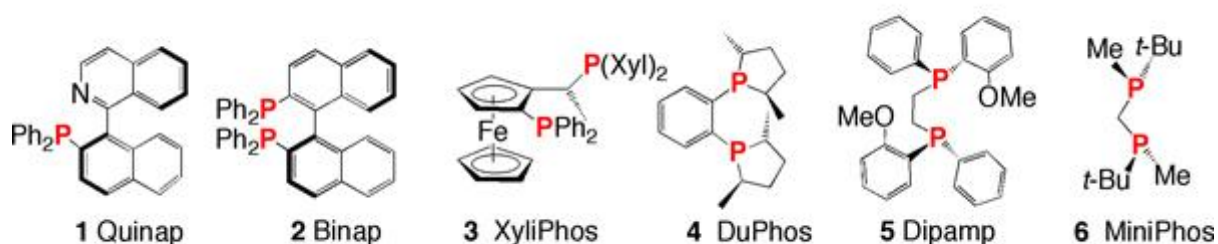
Κάποιοι από τους λόγους για την επιτυχία των συστημάτων αυτών είναι οι καλές ηλεκτρονιοδοτικές ιδιότητες του ατόμου του φωσφόρου, καθώς και η δυνατότητα βελτιστοποίησης των στερεοχημικών και ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των ενώσεων αυτών. Τέλος, οι μαγνητικές ιδιότητες του φωσφόρου αποτελούν ένα πολύ καλό εργαλείο που μας δίνει την δυνατότητα να παρακολουθήσουμε τις αντιδράσεις και να μελετήσουμε, *in situ*, τα ενδιάμεσα κατά τη διάρκεια της καταλυτικής πορείας, χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία  $^{31}P$  NMR.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι παρ' όλο που οι φωσφίνες αποτελούν την πιο καλά μελετημένη κατηγορία υποκαταστατών που περιέχουν άτομα του P(III) και που αποτελεί και την κατηγορία υποκαταστατών που έχουν μελετηθεί στην παρούσα εργασία, εντούτοις, και άλλοι τύποι ενώσεων του φωσφόρου έχουν αξιοποιηθεί με ικανοποιητικά αποτελέσματα, όπως οι φωσφίτες και οι φωσφινίτες.

## 5.1 ΟΙ ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΡΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Στην Ενότητα αυτή θα αναφερθούμε στη χρήση των διαφόρων ενώσεων του φωσφόρου στην κατάλυση. Η πρώτη κατηγορία οργανοφωσφορικών ενώσεων που θα μελετήσουμε είναι οι φωσφίνες. Η κατηγορία αυτή ενώσεων έχει μελετηθεί διεξοδικά ιδίως στην μετά ροδίου καταλυόμενη υδροφορμυλίωση. Το σύμπλοκο  $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Vaska το 1963, το οποίο αξιοποιήθηκε αργότερα από τον Wilkinson ως καταλύτης αντιδράσεων υδροφορμυλίωσης.

Οι δισχιδείς υποκαταστάτες αυτού του τύπου έχουν αποτελέσει αντικείμενο ερευνών για πολλά χρόνια και εξακολουθούν να προκαλούν το ενδιαφέρον. Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα διφωσφίνης αποτελεί ο υποκαταστάτης DIOP ο οποίος παρασκευάστηκε από τον Kagan το 1971 και χρησιμοποιήθηκε στο πεδίο της υδρογόνωσης. Το 1981 ο προαναφερθείς υποκαταστάτης αξιοποιήθηκε από τους Hughes και Uhrig μαζί με άλλους υποκαταστάτες  $\text{drrr}$ ,  $\text{drrr}$  και  $\text{drrf}$  στην υδροφορμυλίωση με ρόδιο, δίνοντας καλές στερεοεκλεκτικότητες. Άλλοι υποκαταστάτες που έχουν αποτελέσει σταθμούς στο πεδίο της κατάλυσης με οργανοφωσφορικούς υποκαταστάτες είναι ο υποκαταστάτης BISBI που αναπτύχθηκε από τον Devon το 1987, καθώς και οι πιο πρόσφατοι Xantphos που χρησιμοποιήθηκε στην υδροφορμυλίωση και NANPHOS που συντέθηκε από την ομάδα του Beller, αλλά και οι BPhos και Terphos. Οι δομές των προαναφερθέντων υποκαταστατών παρουσιάζονται στο σχήμα 5.1.



**Σχήμα 5.1** Οργανοφωσφορικοί υποκαταστάτες που βρίσκουν εφαρμογή σε καταλυτικές διεργασίες.

Ωστόσο, και άλλες ενώσεις του φωσφόρου έχουν αναδείξει υποκαταστάτες με καλές καταλυτικές ιδιότητες. Τα πρώτα παραδείγματα για την καταλυτική δράση φωσφιτών αναφέρθηκαν από τους Pruett και Smith της Union Carbide για την υδροφορμυλίωση. Οι υποκαταστάτες αυτοί είναι εύκολοι στη σύνθεση και παρουσιάζουν αντοχή στην οξειδωση, όμως είναι πιο επιρρεπείς σε παράπλευρες αντιδράσεις όπως η υδρόλυση και η αλκοόλυση. Η κατηγορία αυτή οργανοφωσφορικών ενώσεων έχει δώσει μερικά εξέχοντα παραδείγματα υποκαταστατών με πιο χαρακτηριστικό τον υποκαταστάτη BINAPHOS που αναπτύχθηκε το 1991 από τον Takaya. Ο υποκαταστάτης Binaphos αποτέλεσε καινοτομία στην ασύμμετρη υδροφορμυλίωση βινυλικών αρενίων με ρόδιο, παρουσιάζοντας εναντιοεκλεκτικότητες που άγγιζαν το 96 %.

## **5.2 ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ- ΑΖΩΤΟΥ**

Οι υποκαταστάτες που περιέχουν άτομα φωσφόρου αζώτου ανήκουν στην κατηγορία των υβριδικών χηλικών υποκαταστατών. Οι υποκαταστάτες που ανήκουν στην κατηγορία αυτή παρουσιάζουν ενδιαφέρον, καθώς παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες στο πεδίο της ομογενούς κατάλυσης με σύμπλοκα των στοιχείων μεταπτώσεως. Οι υποκαταστάτες φωσφόρου-αζώτου έχουν την ιδιότητα να σταθεροποιούν τις ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις και γεωμετρίες του μεταλλικού κέντρου στη διάρκεια των ενδιάμεσων σταδίων του καταλυτικού κύκλου. Αυτό επιτυγχάνεται με σταθεροποίηση του μεταλλικού κέντρου σε μια χαμηλή οξειδωτική κατάσταση λόγω της π-δεκτικότητας του φωσφόρου, και στη μεγαλύτερη ευαισθησία που παρουσιάζει το μέταλλο σε αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης λόγω της σ-δοτικότητας του ατόμου του αζώτου. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε ότι η παρουσία του ατόμου αζώτου στο μόριο του υποκαταστάτη είχε σταθεροποιητικές επιδράσεις στο μέταλλο κατά την διάρκεια της αντίδρασης, χωρίς να σχηματίζει δεσμό με το μέταλλο αυτό καθ' αυτό<sup>34</sup>.

Μια από τις πρώτες δημοσιεύσεις σχετικά με το ρόλο των δισχιδών υποκαταστατών αζώτου- φωσφόρου δημοσιεύθηκε το 1977 από τους Rauchfuss και Roundhill. Η ομάδα αυτή ανέδειξε τα πλεονεκτήματα που παρουσίαζαν οι δισχιδείς υποκαταστάτες ο-διφαινυλφωσφίνο-N,N-διμεθυλοανιλίνη και ο-διφαινυλφωσφίνο-N,N-διμεθυλοβενζυλαμίνη, σε σχέση με τις αντίστοιχες τριφαινυλοφωσφίνες στην μετά

ιριδίου καταλυόμενη υδρογόνωση<sup>28</sup>. Επιπλέον, σημαντικά ευρήματα έχουν προκύψει και στο πεδίο της ασύμμετρης κατάλυσης με την ομάδα των Hayashi, Yamamoto και Kumada να κρατούν τα ηνία. Το 1974 η εν λόγω ομάδα χρησιμοποίησε τους υποκαταστάτες (S,R)-PPFA και (R,S)-MPFA σε αντιδράσεις ασύμμετρης υδροσιλιλίωσης (hydrosilylation), με καλά αποτελέσματα εναντιοεκλεκτικότητας.

Ειδική κατηγορία αυτής της οικογένειας υποκαταστατών αποτελούν οι υποκαταστάτες με δεσμό μεταξύ ατόμων φωσφόρου και αζώτου. Το ενδιαφέρον με τις ενώσεις αυτές έγκειται στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες που μεταφέρονται από το άτομο του αζώτου στο ή στα άτομα φωσφόρου με τα οποία είναι συνδεδεμένο. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος παρασκευής των υποκαταστατών αυτών περιλαμβάνει την αντίδραση μιας χλωρο-φωσφίνης με μια αμίνη, παρουσία κάποιας βάσης όπως η τριαιθυλαμίνη. Η κατηγορία αυτή υποκαταστατών αποτέλεσε το αντικείμενο μελέτης της εργασίας αυτής και πιο συγκεκριμένα οι υποκαταστάτες τύπου DPPA.

### **5.3 ΙΜΙΔΟΔΙΦΩΣΦΙΝΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ**

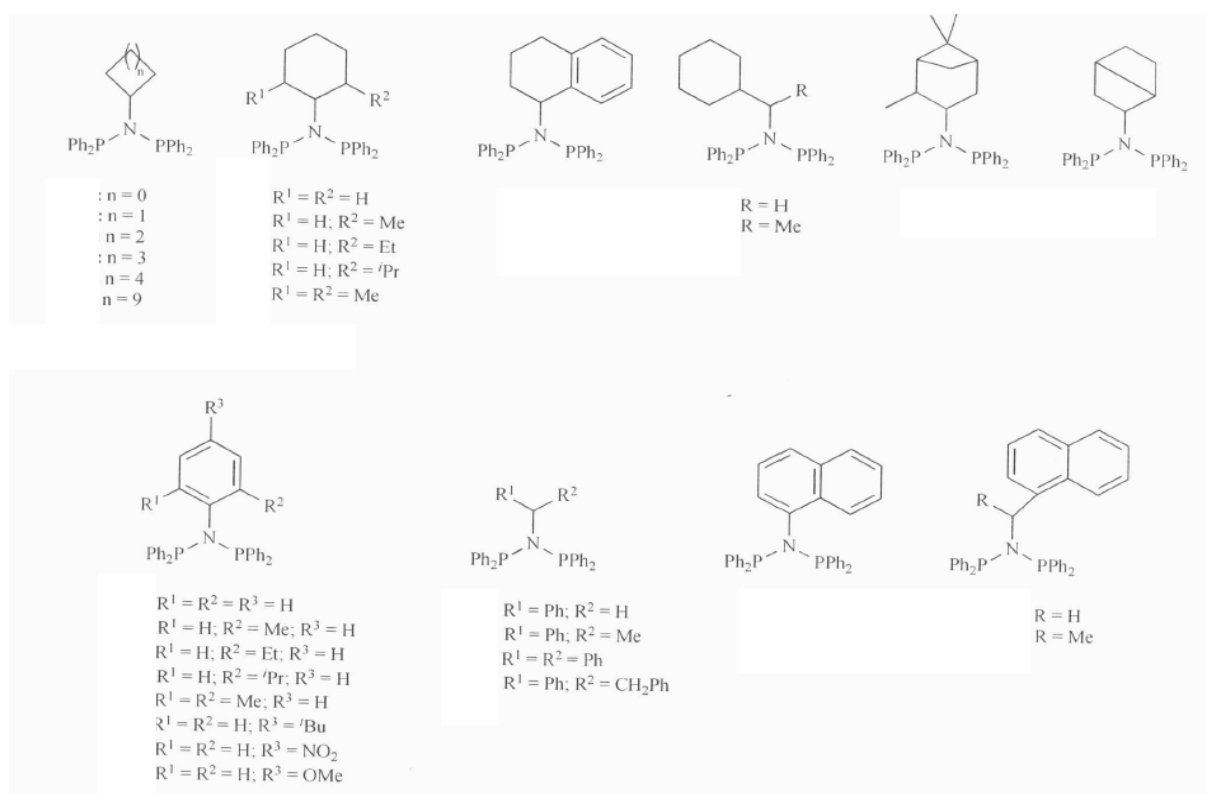
Οι υποκαταστάτες της κατηγορίας αυτής όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως αποτελούν μια ειδική κατηγορία ενώσεων δισχιδών υποκαταστατών οι οποίοι παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες δομικές και καταλυτικές ιδιότητες. Ο κύριος τρόπος παρασκευής τους είναι η αντίδραση ενός ισοδύναμου αμίνης με περίσσεια κάποιας βάσης όπως η τριαιθυλαμίνη ή το βούτυλολίθιο<sup>33</sup>, η οποία αποπρωτονιώνει σε πρώτο στάδιο την αμίνη, και στην συνέχεια με δύο ισοδύναμα κάποιας χλωριωμένης φωσφίνης παράγοντας έτσι τον επιθυμητό υποκαταστάτη ή όπως στην περίπτωση της δις-(διφαινυλφωσφίνο)αμίνης με συμπύκνωση της εξαμεθυλοδισιλαζάνης με δύο ισοδύναμα της επιθυμητής χλωριωμένης φωσφίνης.

Οι ενώσεις αυτές έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης πολλών ομάδων ανά τον κόσμο, τόσο αυτές καθ' αυτές όσο και τα μονο-οξειδωμένα και δις-οξειδωμένα παράγωγά τους με στοιχεία της 16<sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού πίνακα (O, S, Se, Te). Επίσης, έχουν μελετηθεί ευρέως και τα σύμπλοκα που σχηματίζουν οι εν λόγω υποκαταστάτες με μέταλλα που ανήκουν στα στοιχεία μεταπτώσεως του περιοδικού πίνακα.

Οι υποκαταστάτες της ομάδας αυτής έχουν την τάση να σχηματίζουν έναν τετραμελή δακτύλιο με το μεταλλικό κέντρο το οποίο μπορεί να είναι κατιοντικό ή



ουδέτερο, ανάλογα με την δομή του υποκαταστάτη που θα χρησιμοποιηθεί. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ολοκληρωμένης μελέτης για τον τρόπο που επηρεάζεται η απόδοση μιας καταλυτικής αντίδρασης από τους PNP υποκαταστάτες αποτελεί η μελέτη του Wasserscheid και της ομάδας του που διεκπεραίωσαν μια εκτενή μελέτη πάνω στον τετραμερισμό του αιθυλενίου με ένα μεγάλο εύρος υποκαταστατών PNP συμπλεγμένων με χρώμιο, τα σύμπλοκα αυτά σχηματίζουν τετραμελή δακτύλιο με το μέταλλο, και τα αποτελέσματα παρείχαν εκλεκτικότητες της τάξεως του 88%<sup>36</sup>. Άλλα μέταλλα τα οποία σχηματίζουν τετραμελή δακτύλιο με τον υποκαταστάτη είναι ο Pt(II) και το Pd(II). Επιπλέον, βαρύτητα έχει δοθεί και στη σύνθεση διπυρηνικών συμπλόκων του Au(I). Τα σύμπλοκα αυτά έχουν από ένα άτομο χρυσού συμπλεγμένο με ένα από τα άτομα φωσφόρου του υποκαταστάτη και παράλληλα έχουμε και τον σχηματισμό ενός χρυσοφιλικού δεσμού μεταξύ των ατόμων του χρυσού. Ένα τέτοιο σύμπλοκο συντέθηκε στο Εργαστήριό μας και θα αναφερθεί παρακάτω.



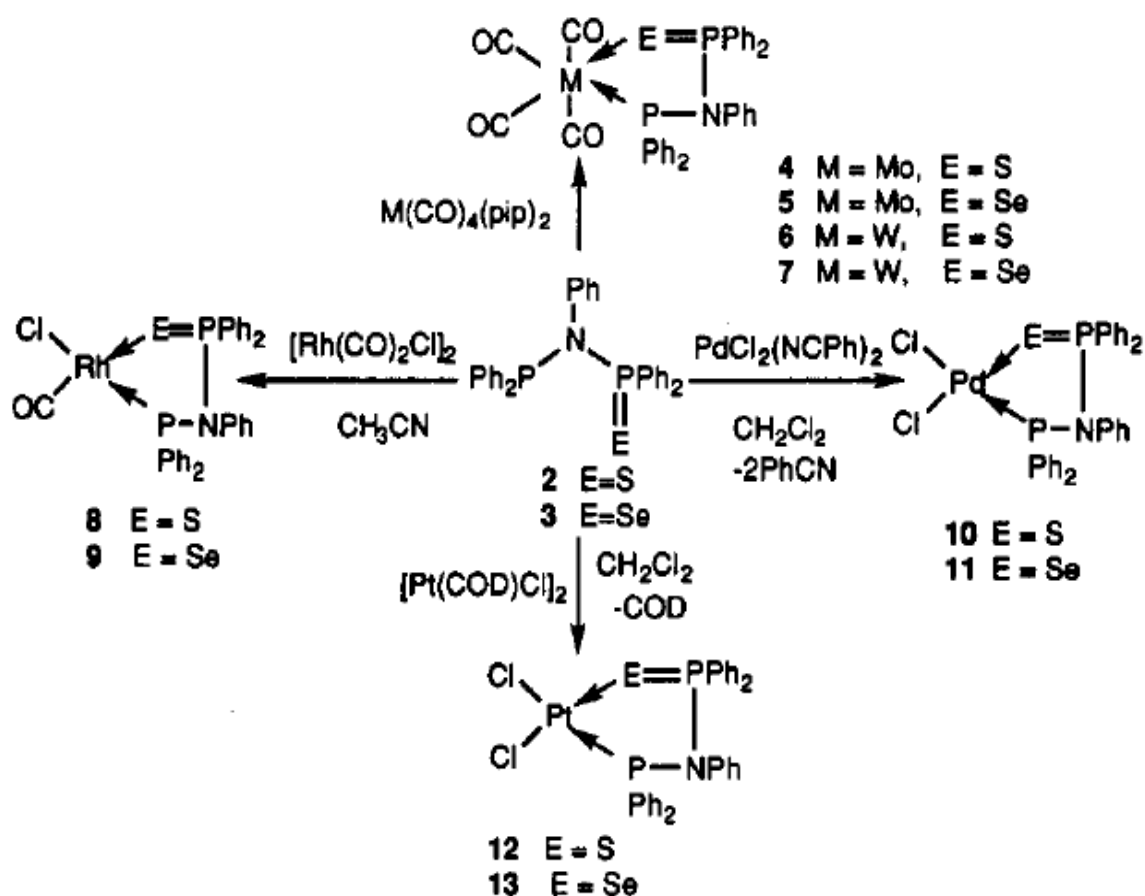
**Σχήμα 5.2** Ενδεικτικοί υποκαταστάτες τύπου P-N-P που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία<sup>32</sup>.

### **5.3.1 ΜΟΝΟ-ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΔΙΦΩΣΦΙΝΩΝ**

Όπως και τα μη οξειδωμένα παράγωγα των ιμιδοδιφωσφινικών υποκαταστατών, έτσι και τα μονο-οξειδωμένα έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης. Οι μονο-οξειδωμένες ενώσεις παράγονται αντιδρώντας ένα ισοδύναμο υποκαταστάτη με ένα ισοδύναμο υπεροξειδίου του υδρογόνου, στοιχειακού θείου ή στοιχειακού σεληνίου για να σχηματιστεί το μονοοξυγονωμένο, μονοθειωμένο και μονοσεληνιωμένο παράγωγο, αντίστοιχα. Οι ενώσεις αυτές συμπλεκόμενες με το μεταλλικό κέντρο έχουν την τάση να σχηματίζουν έναν πενταμελή δακτύλιο όπου το μέταλλο σχηματίζει ένα δεσμό με το άτομο του P(III) και το χαλκογόνο που είναι συπλεγμένο με το άτομο του P(IV). Βέβαια αξίζει να αναφερθεί ότι υπάρχουν και εξαιρέσεις όπου δύο μόρια υποκαταστάτη περικλείουν ένα μεταλλικό κέντρο. Παράδειγμα αποτελεί η σύμπλεξη ενός ατόμου χρυσού μεταξύ δύο μονοσεληνιωμένων παραγώγων του DPPA σχηματίζοντας ένα τετραγωνικό σύμπλοκο<sup>34</sup>. Στις παραγράφους που θα ακολουθήσουν θα αναφερθούν κάποια παραδείγματα σύμπλοκων με τους υποκαταστάτες της κατηγορίας αυτής, κυρίως με τα μέταλλα του ροδίου και χρυσού που είναι και το αντικείμενο μελέτης της εργασίας αυτής.

Το 1993 ο M.S. Balakrishna και η ομάδα του παρουσίασαν μια δημοσίευση<sup>38</sup> στην οποία αναφέρεται η παρασκευή του μονοθειωμένου και μονοσεληνιωμένου παραγώγου του ιμιδοδιφωσφινικού υποκαταστάτη δις-διφαινυλφωσφिनoανιλίνη και η σύμπλεξή τους με ένα ικανοποιητικό εύρος μετάλλων μεταπτώσεως, όπως Mo(0), W(0), Rh(I), Pd(II) και Pt(II). Τα σύμπλοκα που σχηματίστηκαν μελετήθηκαν με φασματοσκοπικές μεθόδους NMR και IR και επιπλέον αναφέρονται και οι δομές των συμπλόκων για τα οποία επιτεύχθηκε η κρυστάλλωσή τους. Η εργασία αυτή επικεντρώθηκε καθαρά στο συνθετικό κομμάτι των συμπλόκων αυτών και όχι στις εφαρμογές που αυτά μπορούν να έχουν ωστόσο προσέφερε αρκετά στοιχεία για τον τρόπο με τον οποίο συμπλέκονται οι υποκαταστάτες τους οποίους μελετάμε. Στην εργασία αυτή συντέθηκε ένα σύμπλοκο του Rh(I) για τη σύνθεση του οποίου χρησιμοποιείται ως αρχική ένωση για τη σύνθεσή του το  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  το οποίο αντιδρώντας με το μονοοξειδωμένο και μονοσεληνιωμένο παράγωγο του

υποκαταστάτη παράγουν σύμπλοκα τα οποία σχηματίζουν ένα πενταμελή δακτύλιο, με το Rh(I) να είναι συμπλεγμένο χηλικά με τον υποκαταστάτη (P,Se)<sup>38</sup>. Η εργασία αυτή αναφέρει ότι συντέθηκε το cis παράγωγο του συμπλόκου, με το άτομο του χλωρίου που είναι συμπλεγμένο στο μεταλλικό κέντρο να είναι διαγωνίως απέναντι από το άτομο του P(III), το δε καρβονύλιο να είναι διαγωνίως απέναντι από το άτομο του θείου. Ο Balakrishna κατέληξε στο συμπέρασμα αυτό από το φάσμα IR το οποίο εμφάνιζε μια κορυφή στα 1978 cm<sup>-1</sup> για το μονοθειωμένο και 1981 cm<sup>-1</sup> για το μονοσεληνωμένο σύμπλοκο, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για τα cis σύμπλοκα του Rh(I) με μόνο-οξειδωμένους υποκαταστάτες τύπου P-NP<sup>35</sup>.

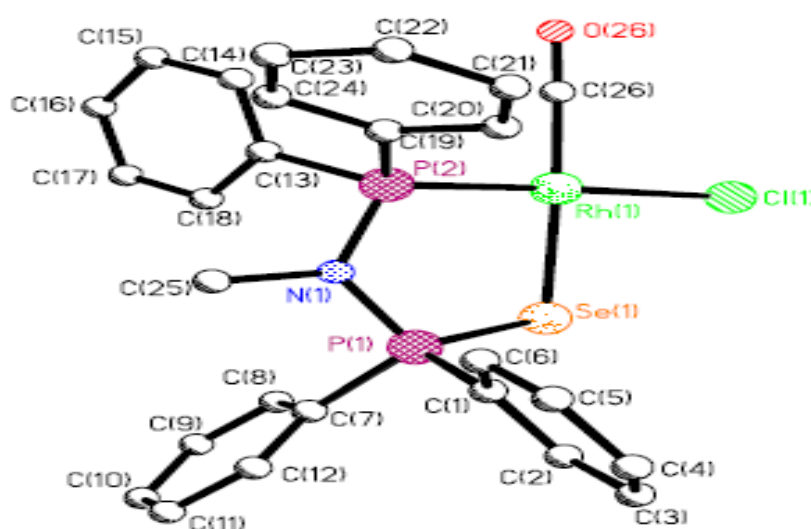


**Σχήμα 5.3** Σύμπλοκα τα οποία έχουν παρασκευαστεί με τη χρήση ενός υποκαταστάτη τύπου P-N-P, μόνο-οξειδωμένου με S ή Se<sup>35</sup>.

Το 2002 μια άλλη ομάδα χρησιμοποιώντας το μονοθειωμένο παράγωγο ενός άλλου υποκαταστάτη της οικογένειας των διφαινυλφωσφίνοαμινών, του (PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(S-CHCH<sub>3</sub>Ph), συνέθεσε σύμπλοκα χρησιμοποιώντας ως μέταλλα τα Rh, Ru, Pt και Pd. Η ομάδα αυτή ακολουθώντας το παράδειγμα των προαναφερθέντων χρησιμοποίησε

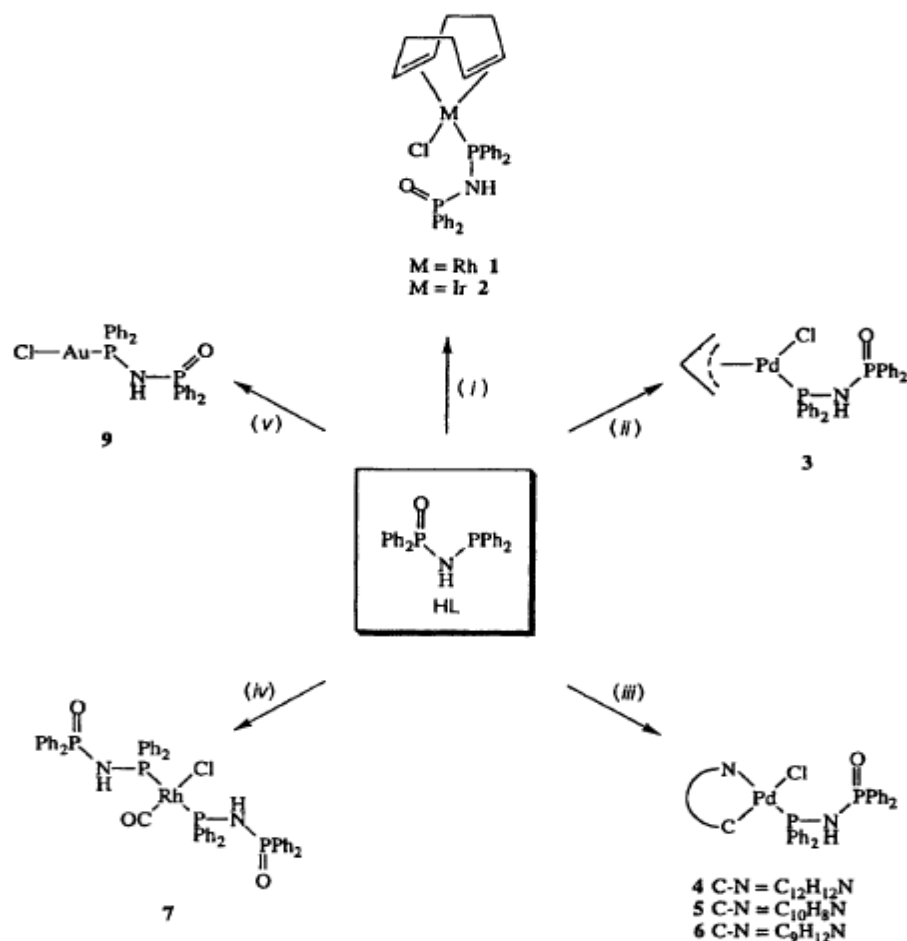
το αρχικό σύμπλοκο του ροδίου,  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ , για να παρασκευάσει το αντίστοιχο σύμπλοκο με τον υποκαταστάτη  $[\text{PPh}_2(\text{S})\text{N}(\text{S}-\text{CHCH}_3\text{Ph})\text{PPh}_2]$ . Η περίπτωση αυτή έδωσε παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της ομάδας του Barakrishna, το σύμπλοκο που απομονώθηκε είναι το *cis* σύμπλοκο, το οποίο επιβεβαιώθηκε με κρυσταλλική δομή, ενώ επιπλέον στο φάσμα IR εμφανίστηκε μια κορυφή στα  $1985\text{ cm}^{-1}$  όμοια με αυτήν της προηγούμενης περίπτωσης<sup>36</sup>.

Τέσσερα χρόνια αργότερα, η ομάδα του D.K. Dutta συνέθεσε ακόμη ένα σύμπλοκο της μορφής αυτής. Χρησιμοποιώντας το μονο-σεληνιωμένο παράγωγο του υποκαταστάτη  $(\text{PPh}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)$  και αντιδρώντας το με το αρχικό του ροδίου  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$  συνέθεσε το σύμπλοκο  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\{(\text{PPh}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2)\}]$ . Το σύμπλοκο αυτό βρίσκεται στην *cis* μορφή, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, το οποίο αποδείχτηκε και από την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου. Η ομάδα αυτή όμως δεν επικεντρώθηκε μόνο στη σύνθεση του συμπλόκου αλλά προχωρώντας ένα βήμα περαιτέρω το αντέδρασε με  $\text{CH}_3\text{I}$  και στη συνέχεια το καινούργιο σύμπλοκο που προέκυψε το χρησιμοποίησε σε καταλυτικά πειράματα καρβονυλίωσης της μεθανόλης. Τα αποτελέσματα ήταν πολύ θετικά, καθώς το σύμπλοκο αυτό παρουσίασε TON 901 και απόδοση 42,4 % που είναι μεγαλύτερα από τον καταλύτη Monsanto που χρησιμοποιείται ευρέως για τη διεργασία αυτή με TON 648 και απόδοση 34,08 %<sup>43</sup>.



**Σχήμα 5.2** Το απεικονιζόμενο σύμπλοκο παρασκευάστηκε από την ομάδα του Woolins και είχε πολύ καλά αποτελέσματα σε καταλυτικά πειράματα καρβονυλίωσης της μεθανόλης. Παρεμφερές σύμπλοκο παρασκευάσαμε και εμείς και αναφέρεται στο Κεφάλαιο 7.

Τέλος, μια άκρως ενδιαφέρουσα εργασία στα μονο-οξυγονωμένα παράγωγα του DPPA παρουσιάστηκε από τους Slawin, Woolins και Smith. Η εργασία της ομάδας αυτής επικεντρώθηκε στο συνθετικό κομμάτι, παρασκευάζοντας σύμπλοκα του υποκαταστάτη  $\text{PH}_2\text{PNHP}(\text{O})\text{Ph}_2$  με Rh, Ir, Pd και Au. Τα σύμπλοκα του ροδίου που συντέθηκαν είναι δύο, το ένα είναι το  $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{Ph}_2\text{PNP}(\text{O})\text{Ph}_2\}]$ , ενώ το δεύτερο, το οποίο και θα μας απασχολήσει, είναι το  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{PNP}(\text{O})\text{Ph}_2\}]$ . Το δεύτερο σύμπλοκο είναι όμοιο με τα σύμπλοκα του Rh(I) που μελετάμε στην ενότητα αυτή και παρασκευάστηκε με αντίδραση μεταξύ του υποκαταστάτη που αναφέρεται παραπάνω και του αρχικού  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ . Η ενδιαφέρουσα διαφορά στην προκειμένη περίπτωση είναι ότι απομονώθηκαν και το cis και το trans ισομερές. Στην πρώτη περίπτωση, το  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$  αντέδρασε με δύο ισοδύναμα υποκαταστάτη και προέκυψε το cis προϊόν με  $\nu(\text{co})$  στα  $1981 \text{ cm}^{-1}$  ενώ στη δεύτερη περίπτωση το  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$  αντέδρασε με ένα ισοδύναμο υποκαταστάτη δίνοντας το trans ισομερές με  $\nu(\text{co})$   $1977 \text{ cm}^{-1}$ . Επίσης, τα δεδομένα του NMR καταδεικνύουν τη διαφορά μέσω των φασμάτων του  $^{31}\text{P}$ : η διαφοροποίηση είναι στις κορυφές του P(V) που είναι συνδεδεμένος με το άτομο του οξυγόνου με τις κορυφές να βρίσκονται στα στα 54,7 για το cis και στα 20,8 για το trans ισομερές. Στη δημοσίευση αυτή περιλαμβάνεται και ένα από τα λίγα παραδείγματα στη βιβλιογραφία μονο-οξειδωμένου υποκαταστάτη με Au(I). Η αντίδραση που περιγράφεται είναι μεταξύ ενός ισοδυνάμου του υποκαταστάτη με ένα ισοδύναμο  $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ , όπου THT = τετράυδρο θειοφαίνιο. Στο σύμπλοκο που σχηματίζεται, το κέντρο Au(I) συμπλέκεται δισχιδώς με τον υποκαταστάτη το οποίο παρατηρείται από το φάσμα του NMR στο οποίο έχουμε μετατόπιση των δύο κορυφών του υποκαταστάτη προς τα αριστερά χωρίς να διευκρινίζεται όμως ώστε να είναι εμφανής η ταυτότητα της κάθε μίας<sup>44</sup>. Παρόμοια ερωτήματα θα μας απασχολήσουν και στο πειραματικό μέρος της εργασίας.



**Σχήμα 5.3** Σύμπλοκα τα οποία παρασκευάστηκαν από την ομάδα του Woolins χρησιμοποιώντας ως υποκαταστάτη το μονοοξυγωνομένο παράγωγο του DPPA<sup>39</sup>.

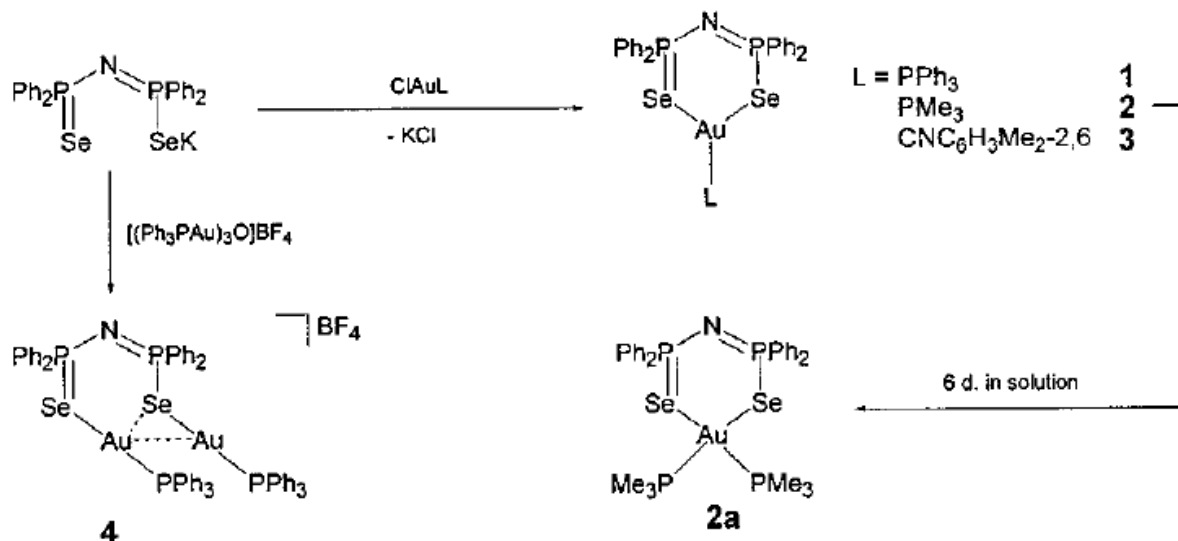
### 5.3.2 ΔΙΟΞΕΙΔΩΜΕΝΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΔΙΦΩΣΦΙΝΩΝ

Η βιβλιογραφία που αφορά τη συγκεκριμένη κατηγορία ενώσεων είναι αισθητά μικρότερη σε σχέση με τα μονο-οξειδωμένα ανάλογά τους. Οι υποκαταστάτες της κατηγορίας αυτής έχουν δύο άτομα P(V) τα οποία είναι οξειδωμένα από το ίδιο η και διαφορετικό χαλκογόνο σχηματίζοντας έναν εξαμελή δακτύλιο με το μεταλλικό κέντρο με το οποίο συμπλέκονται. Σύμπλοκα της κατηγορίας αυτής έχουν συντεθεί με Rh(I), Au(I), Ir(II), Pd(II) και Os(II)<sup>40</sup>.

Το 2005 αναφέρθηκε η παρασκευή πληθώρας συμπλόκων του Ir(I) και του Rh(I) από την ομάδα του Cheung. Στη δημοσίευση αυτή, ως υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν διοξειδωμένα παράγωγα του DPPA αφού είχαν όμως πρώτα αποπρωτονιωθεί με βουτοξείδιο του καλίου. Αντικείμενο μελέτης είναι καθαρά το συνθετικό κομμάτι και οι τροποποιήσεις που γίνονται στα σύμπλοκα αφορούν κυρίως

τον τρόπο που μεταβάλλονται οι δομικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες των συμπλόκων καθώς εναλλάσσονται τα χαλκογόνα που είναι ενωμένα με τα άτομα του φωσφόρου αλλά και οι άλλες ομάδες που είναι ενωμένες στο κεντρικό άτομο του μετάλλου. Όσον αφορά τα σύμπλοκα του Rh(I) που συντίθενται στην εργασία αυτή, πρόκειται για σύμπλοκα με τα διθειωμένα και δισεληνιωμένα παράγωγα του DPPA με τα αρχικά σύμπλοκα του ροδίου  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$  και  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ <sup>45</sup>.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει όμως και η χημεία του χρυσού, όπου έχουμε ποικιλία δομών. Το 1988 παρουσιάστηκε μία από τις πρώτες αναφορές στα σύμπλοκα του χρυσού με διοξειδωμένους ιμιδοδιφωσφινικούς υποκαταστάτες. Τα σύμπλοκα αυτά αφορούν τον Au(III) και παρασκευάζονται με ανάμειξη ενός ισοδυνάμου  $\text{AuX}_3(\text{THT})$  (όπου  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) με ένα ισοδύναμο του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη. Στα σύμπλοκα αυτά σχηματίζεται ένας εξαμελής δακτύλιος, με δύο άτομα χαλκογόνου συμπλεγμένα με άτομο του χρυσού, υπάρχει όμως και το ενδεχόμενο για σχηματισμό διπυρηνικού συμπλόκου, όπου δύο μόρια υποκαταστάτη περικλείουν δύο άτομα χρυσού συμπλεγμένα με ένα άτομο χαλκογόνου με ένα άτομο χρυσού<sup>41</sup>.



**Σχήμα 5.4** Παρασκευή συμπλόκων χρυσού με το δισεληνιωμένο παράγωγο του DPPA<sup>42</sup>.

Μια σχετική και πιο εκτενής μελέτη εκπονήθηκε το 2001, το αντικείμενο της οποίας ήταν ο τρόπος με τον οποίο ο χρυσός συμπλέκεται με υποκαταστάτες του σεληνίου και συγκεκριμένα το αποπρωτονιομένο παράγωγο του δισεληνιωμένου DPPA. Στη συγκεκριμένη μελέτη εργασία παρασκευάζονται κυρίως σύμπλοκα του Au(I) αλλά υπάρχει παράλληλα και η παρασκευή διπυρηνικών αλλά και πολυπυρηνικών συμπλόκων <sup>42</sup>.



## **6. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΠΟΡΕΙΑΣ**

Η παρασκευή των υποκαταστατών έγινε υπό ατμόσφαιρα αργού σε συνεχή ροή (bubbling), η παρασκευή συμπλόκων του ροδίου έγινε με χρήση τεχνικών Schlenck υπό αδρανείς συνθήκες και υπό ατμόσφαιρα αργού, ενώ η παρασκευή των συμπλόκων του χρυσού έγινε χρησιμοποιώντας μη αποσταγμένους διαλύτες και υπό κανονική ατμόσφαιρα. Τα αντιδραστήρια και οι διαλύτες της πειραματικής διαδικασίας αγοράστηκαν από τις εταιρείες Sigma-Aldrich, Merck και Alpha chemicals ενώ μέρος του γυάλινου εξοπλισμού αγοράστηκε από την εταιρία Witeg. Οι διαλύτες, εκτός από την περίπτωση που κάτι διαφορετικό αναφέρεται ήταν αποσταγμένοι και απαερωμένοι με τη βοήθεια της μεθόδου ψύξης- κενού.

### **6.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΔΙΑΛΥΤΩΝ**

Ο καθαρισμός του THF και του εξανίου από την υγρασία και άλλες προσμίξεις έγινε με την ανάδευση μιας ποσότητας του αντίστοιχου διαλύτη πάνω από σύρμα νατρίου και μιας μικρής ποσότητας βενζοφαινόνης η οποία χρησιμεύει ως δείκτης για την παρουσία υγρασίας για μια ημέρα. Στην συνέχεια, έγινε βρασμός του συγκεκριμένου μείγματος με αναρροή για 24 h και στο σημείο αυτό η επιθυμητή ποσότητα διαλύτη ήταν δυνατό να παραληφθεί με απλή απόσταξη.

Ο καθαρισμός του διχλωρομεθανίου από υγρασία και άλλες προσμίξεις έγινε με τοποθέτηση ποσότητας του διαλύτη πάνω από  $\text{CaCl}_2$  υπό ανάδευση για μια ημέρα, βρασμό αυτού για 3 h και τελικά απόσταξη του καθαρού τελικά διαλύτη.

Για να ληφθεί μεθανόλη καθαρή από προσμίξεις και υγρασία έγινε ανάδευση μιας ποσότητας με στερεό  $\text{ZnSO}_4$  για 24 h και στη συνέχεια βρασμός με αναρροή για 4 h. Από το μείγμα με απόσταξη λαμβάνεται καθαρή μεθανόλη.

## **6.2 ΟΡΓΑΝΑ**

Για την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα εξής όργανα:

Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου τύπου Perkin-Elmer 833. Εκτός και αν αναφερθεί κάτι διαφορετικό, τα δείγματα στα οποία εκτελέστηκε υπέρυθρος φασματοσκοπία ήταν δισκία παρασκευασμένα από την υπό μελέτη ουσία και πρότυπο στερεό βρωμιούχο κάλιο (KBr).

Varian Unity Plus NMR 300 MHz. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία των δειγμάτων ήταν κατά 99.9% δευτεριωμένοι.

Αυτόκλειστος αντιδραστήρας υψηλής πίεσης από ανοξείδωτο χάλυβα 300 mL, Parr 4842. Αέριο σύνθεσης CO/H<sub>2</sub> σε αναλογία 1:1.

Αέριος χρωματογράφος GC-FID: Varian Star 3400 CX, με στήλη 30 m x 0.53 mm DB5.

## 7. ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Στο Κεφάλαιο αυτό θα αναλύσουμε τις πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν στο εργαστήριο για να παρασκευαστούν οι υποκαταστάτες και τα σύμπλοκα τα οποία θα αναλυθούν εκτενέστερα στα κεφάλαια που θα ακολουθήσουν. Επιπλέον, θα δοθούν και κάποια στοιχεία που αφορούν τη φασματοσκοπική μελέτη της κάθε ένωσης, με φασματοσκοπία IR και NMR.

### 7.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

#### **7.1.1 $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{S-CHMePh})\text{PPh}_2]^{35}$**

Η αντίδραση παρασκευής του υποκαταστάτη αυτού λαμβάνει χώρα σε δύο διαδοχικά στάδια τα οποία θα αναλυθούν ξεχωριστά.

**$(\text{Ph}_2\text{P})\text{NH}(\text{S-CHMePh})$ :** Διάλυμα χλωροδιφαινυλοφωσφίνης  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  (3,6 mL, 0,02 mol) σε 30 mL τολουολίου προστίθεται στάγδην και υπό ανάδευση σε διάλυμα (S)-α-μεθυλο-βενζυλαμίνης (2,6 mL, 0,02 mol) και τριαιθυλαμίνης (4,2 mL, 0,03 mol) σε 30 mL τολουολίου στους 0 °C. Το μίγμα αναδεύει για 1 h και στη συνέχεια διηθείται για να διαχωριστεί το λευκό ίζημα της υδροχλωρικής τριαιθυλαμίνης που σχηματίζεται. Λαμβάνεται το διήθημα που περιέχει  $\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{S-CHMePh})$ .

**$(\text{PPh}_2)_2\text{N}(\text{S-CHMePh})$ :** Στο διήθημα το οποίο περιέχει το προϊόν της πρώτης φάσης της σύνθεσης του υποκαταστάτη  $(\text{Ph}_2\text{P})\text{NH}(\text{S-CHMePh})$  (0,02 mol) προστίθεται τριαιθυλαμίνη (4,2 mL, 0,03 mol) και στη συνέχεια στο υπό ανάδευση διάλυμα προστίθεται στάγδην διάλυμα  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (3,6 mL, 0,02 mol) σε 20 mL τολουολίου, στους 0 °C. Το μίγμα αναδεύεται για περίπου 8 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/petrol σε αναλογία 1:1. Στη συνέχεια το ληφθέν διάλυμα συμπυκνώνεται υπό κενό με αποτέλεσμα να απομακρυνθούν οι διαλύτες και να παραλάβουμε ένα παχύρευστο έλαιο. Το έλαιο που απομονώθηκε διαλύεται σε μεθανόλη, ψύχεται στους 0 °C και αφήνεται σε ηρεμία για τη διάρκεια της νύχτας. Το προϊόν καταβυθίζεται με τη μορφή κρυστάλλων.

Απόδοση: 7,25 g (74 %). Δεδομένα IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1086(m), 1071(m), 1029(w), 1017(w), 939(m), 864(s), 741(s), 693(s), 669(w).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 7,4 – 7,1(m, 25H, αρωματικά πρωτόνια), 4,7 (m, 1H,  $\text{CH}^*\text{CHMePh}$ ), 1.58(d, 1  $J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3^*\text{CHMePh}$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 52,2 (br).

### 7.1.2 $\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\}$ .

Σε διάλυμα του υποκαταστάτη  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{S-CHMePh})$  (1,0 g, 2,043 mmol) σε διαλύτη THF (30 mL) στους 0 °C προστίθεται στάγδην και υπό ισχυρή ανάδευση υδατικό διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% w/w, 0,23 mL 7,65 mmol). Μετά το πέρας 10 min συνεχούς ανάδευσης, το διάλυμα που προκύπτει ψύχεται στους -20 °C για 1 h. Στη συνέχεια το διάλυμα διηθείται υπό κενό και το διήθημα συμπυκνώνεται μέχρις όγκου 5-10 mL. Το προϊόν καταβυθίζεται ως λευκό στερεό με προσθήκη διαιθυλαιθέρα (10 mL) και παραλαμβάνεται με διήθηση και ξήρανση υπό κενό.

### 7.1.3 $\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})]\}^{45}$ .

Σε διάλυμα του υποκαταστάτη  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{S-CHMePh})$  (375 mg, 0,77 mmol) σε διαλύτη THF (10 mL) προστίθεται στοιχειακό θείο (24,5 mg, 0.77 mmol) και το μίγμα αναδεύεται για περίπου 2,5 h σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια διηθείται μέσω στήλης Celite για να απομακρυνθεί το στοιχειακό θείο που δεν αντέδρασε και στη συνέχεια συμπυκνώνεται μέχρις ελαχίστου όγκου (1 mL) υπό ελαττωμένη πίεση. Το προϊόν καταβυθίζεται ως λευκό στερεό με την προσθήκη μεθανόλης (2 mL) και συλλέγεται με διήθηση. Απόδοση: 250 mg (61 %). Φάσμα IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1436,1089, 945, 845, 774, 690, 554.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,72 - 6,71 (m, 25H, αρωματικά πρωτόνια), 5,11 (m, 1H,  $\text{CH}^*\text{CHePh}$ ), 1,75 (d, 1  $J_{\text{HH}} = 7,1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3^*\text{CHMePh}$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$ : 71,95 [d,  $^2J_{\text{PP}} = 13.2$ , P(v)], 52,42 [d,  $^2J_{\text{PP}} = 13,2$ , P(III)].

#### 7.1.4 $\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}^{45}$ .

Σε διάλυμα του υποκαταστάτη  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{S-CHMePh})$  (1 g, 2,04 mmol) σε διαλύτη THF (10 mL) προστίθεται γκριζο 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 μεθανόλης 2 mL και συλλέγεται με διήθηση. Απόδοση: 890 mg (76.6 %). Φάσμα IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1436, 1089, 945, 845, 774, 690, 554.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,72-6,71 (m, 25H, αρωματικά πρωτόνια), 5,22 (m, 1H,  $\text{CH}^*\text{CHePh}$ ), 1,77 (d, 1  $J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{-}^*\text{CHMePh}$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$ : 70.30 [d,  $^2J_{\text{PP}} = 18.8$ , P(V)], 53,08 [d,  $^2J_{\text{PP}} = 8,8$ , P(III)].

#### 7.1.5 ΔΙΣ(ΔΙΦΑΙΝΥΛΦΩΣΦΙΝΟ)ΑΜΙΝΗ: (PPh<sub>2</sub>NHPPh<sub>2</sub>)<sup>46</sup>

Διάλυμα χλωροδιφαινυλοφωσφίνης,  $\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (18,8 mL, 0,105 mol,  $d=1,229$  g/mL) σε τολουόλιο (30 mL) προστίθεται σε σταγονομετρικό χωνί και υπό ανάδευση και σε διάστημα 30 min, σε διάλυμα αμινο-τριμεθυλοσιλανίου,  $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ , (11mL, 0,052 mol,  $d=0,762$  g/ mL), το οποίο είναι διαλυμένο σε 50 mL θερμού τολουολίου (80-90 °C). Μόλις τελειώσει η προσθήκη, το μίγμα υφίσταται βρασμό υπό αναρροή (κάθετος ψυκτήρας) για 1 h και στη συνέχεια συνεχίζεται η αντίδραση για ακόμη 2 h με οριζόντιο ψυκτήρα. Μετά το πέρας του συνολικού διαστήματος των 3 h, αυξάνεται η θερμοκρασία στους 110 °C και αποστάζονται 10-15 mL τολουολίου μαζί με το παραπροϊόν χλωροτριμεθυλοσιλάνιο,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ . Το μίγμα που έχει απομείνει, αφού πρώτα αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος, τοποθετείται στο ψυγείο στους 0 °C και τελικά σχηματίζεται λευκό στερεό με μορφή πούδρας το οποίο παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό. Απόδοση : 8,91 g, 46 %. Δεδομένα IR (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 3219 [ $\nu(\text{N-H})$ ] και 896 [ $\nu(\text{P-N-P})$ ].  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 7,72-7,92 (m, Ph), 2,21 (s, NH).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 44,1 (s, P(III)).

#### 7.1.6 $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2]^{44}$ .

Μίγμα DPPA (10 g, 0,026 mol) και στοιχειακού θείου (2 g, 0,063 mol) σε 75 ml τολουολίου θερμαίνονται υπό αναρροή για 6 h. Μετά το πέρας των 6h, το διάλυμα ψύχεται στους 0 °C, το λευκό προϊόν που σχηματίζεται διηθείται υπό κενό και στην συνέχεια εκπλένεται διαδοχικά με τολουόλιο (για να απομακρυνθεί το στοιχειακό θείο) και πετρελαϊκό αιθέρα (30 – 60 °C). Τέλος, ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση : 8,6 g (74 %).

### 7.1.7 ΜΕΤΑ ΚΑΛΙΟΥ ΑΛΑΣ ΤΟΥ $[P(S)Ph_2]_2NH$ : $K[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]$

Ποσότητα τεταρτοταγούς βουτοξειδίου του καλίου,  $tBuOK$ , (1,06 g, 9,4 mmol) προστίθεται σε αιώρημα του  $[P(S)Ph_2]_2NH$  (9,4 mmol, 0,42 g) (σε αιθανόλη (50 mL) και το μίγμα που προκύπτει αναδεύεται για 2 h. Το άχρωμο προϊόν συλλέγεται με διήθηση υπό κενό, εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα και ξηραίνεται στον αέρα.

### 7.1.8 $(Ph_2P)_2N(naphthyl)$

Χλωροδιφαινυλοφωσφίνη (4,89 g, 22,20 mmol) προστίθεται στάγδην σε υπό ανάδευση διάλυμα 1-ναφθυλαμίνης (1,95 g, 11,10 mmol) και τριαιθυλαμίνης (2,25 g, 22,20 mmol) σε διαλύτη THF (100 mL). Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου και υπό έντονη ανάδευση. Μετά το πέρας της προσθήκης, το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 12 h. Στη συνέχεια, το μίγμα διηθείται μέσω Celite για να απομακρυνθεί το υδροχλωρικό άλας τριαιθυλαμίνης που αποτελεί και το παραπροϊόν της αντίδρασης. Το διάλυμα συμπυκνώνεται στα 50 mL και ψύχεται στους 0 °C, με το προϊόν να καταβυθίζεται ως λευκό στερεό.

Παρατήρηση: Η ανωτέρω πειραματική πορεία ακολουθήθηκε πιστά, όμως το προϊόν που λήφθηκε απέιχε από το αναμενόμενο. Ο λόγος που αναφέρεται αυτή η ανεπιτυχής συνθετική πορεία είναι διότι το προϊόν της, αν και εσφαλμένο, χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση συμπλόκου που θα αναφερθεί παρακάτω και θα επεξηγηθεί στο επόμενο Κεφάλαιο.

## 7.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΡΧΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

### 7.2.1 $[AuCl(THT)]$

Σε φιάλη Schlenk των 200 mL τοποθετούμε ένα υδρο χρυσοχλωρικό οξύ ( $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ , (6,18 g, 15 mmol) αναμεμιγμένο με 10 mL αποσταγμένου νερού και 50 mL αιθανόλης. Στο διάλυμα αυτό προστίθεται στάγδην τετραϋδροθειοφαίνιο, THT (2,8 mL, 31,75 mmol). Η προσθήκη αυτή οδηγεί στο σχηματισμό της κίτρινης ένωσης  $[AuCl_3(SC_4H_8)]$ , η οποία με την πάροδο του χρόνου μετατρέπεται στο λευκό  $[AuCl(SC_4H_8)]$ . Το μίγμα αναδεύεται για 15 min σε θερμοκρασία δωματίου και το λευκό προϊόν φιλτράρεται, εκπλένεται με δύο δόσεις αιθανόλης από 10 mL κάθε φορά και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: 4,57 g, (95 %).

## 7.2.2 [AuClPPh<sub>3</sub>]

Σε φιάλη Schlenk των 50 mL εισάγονται 15 mL διχλωρομεθανίου. Στη συνέχεια διαβιβάζεται Ar εντός του διαλύτη (bubbling) για περίπου 10 min. Έπειτα, στον διαλύτη προσθέτουμε [AuCl(THT)] (0,2 g,  $6,23 \times 10^{-4}$  mol) και αφού διαλυθεί πλήρως προσθέτουμε PPh<sub>3</sub> (0,164 g,  $6,23 \times 10^{-4}$  mol). Το μίγμα αναδεύεται για περίπου 1 h και στη συνέχεια συμπυκνώνεται μέχρις όγκου 2 mL. Με την προσθήκη 10 mL εξανίου καταβυθίζεται το ζητούμενο ως λευκό στερεό. Τέλος, το προϊόν ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 0.74 g, 80 %.

## 7.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΕΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

### 7.3.1 [Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>{PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N}(S-CHMePh)]

Σε φιάλη Schlenk των 50 mL εισάγονται 15 mL διχλωρομεθανίου. Στη συνέχεια διαβιβάζεται Ar εντός του διαλύτη (bubbling) για περίπου 10 min. Έπειτα, στον διαλύτη προσθέτουμε [AuCl(THT)] (0,131 g,  $4,09 \times 10^{-4}$  mol) και αφού διαλυθεί πλήρως προσθέτουμε τον υποκαταστάτη (PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(S-CHMePh)] (0,1 g,  $2,04 \times 10^{-4}$  mol). Το διάλυμα αφήνεται να αναδευτεί σε θερμοκρασία δωματίου για τη διάρκεια της νύχτας. Με το πέρας της αντίδρασης συμπυκνώνουμε το διάλυμα στα 2 mL και στην συνέχεια καταβυθίζουμε το προϊόν με προσθήκη 6 mL εξανίου. Το σύμπλοκο απομονώνεται ως λευκό στερεό και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: 0,175 g , 90 %.

### 7.3.2 {AuCl(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(O)]}.

Σε φιάλη Schlenk των 50 mL εισάγονται 15 mL διχλωρομεθανίου. Στη συνέχεια διαβιβάζεται Ar εντός του διαλύτη (bubbling) για περίπου 10 min. Έπειτα, στον διαλύτη προσθέτουμε [AuCl(THT)] και αφού διαλυθεί πλήρως προσθέτουμε τον υποκαταστάτη {PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N{Ph<sub>2</sub>P(O)}(S-CHMePh)}. Το διάλυμα αναδεύεται για διάρκεια της νύχτας σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια συμπυκνώνεται μέχρις όγκου 2 mL. Στο σημείο αυτό προστίθενται 6 mL n-εξανίου και το σύμπλοκο καταβυθίζεται με τη μορφή λευκού στερεού και ξηραίνεται υπό κενό.

### 7.3.3 {AuCl(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(S)]}

Σε φιάλη Schlenk των 50 mL εισάγονται 15 mL διχλωρομεθανίου. Στη συνέχεια διαβιβάζεται Ar εντός του διαλύτη (bubbling) για περίπου 10 min. Έπειτα, στον διαλύτη προσθέτουμε [AuCl(THT)] (0,072 g,  $2,25 \times 10^{-4}$  mol) και αφού διαλυθεί πλήρως προσθέτουμε τον υποκαταστάτη {PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N{Ph<sub>2</sub>P(S)}(S-CHMePh)} (0,14 g,

$2,25 \times 10^{-4}$  mol). Το διάλυμα αναδεύεται για περίπου 2 h σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια συμπυκνώνεται μέχρι όγκου 2 mL. Στο σημείο αυτό προστίθενται 6 mL n-εξανίου και το σύμπλοκο καταβυθίζεται με τη μορφή λευκού στερεού και ξηραίνεται υπό κενό.

#### 7.3.4 {AuCl(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(Se)]}.

Σε φιάλη Schlenk των 50 mL εισάγονται 15 mL διχλωρομεθανίου. Στη συνέχεια διαβιβάζεται Ar εντός του διαλύτη (bubbling) για περίπου 10 min. Έπειτα, στον διαλύτη προσθέτουμε [AuCl(THT)] (0,085 g,  $2,65 \times 10^{-4}$  mol) και αφού διαλυθεί πλήρως προσθέτουμε τον υποκαταστάτη μας (Ph<sub>2</sub>P)N{Ph<sub>2</sub>P(Se)}(S-CHMePh (0,15 g,  $2,64 \times 10^{-4}$  mol). Το διάλυμα αναδεύεται για περίπου 3 h σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια συμπυκνώνεται μέχρι όγκου 2 mL. Στο σημείο αυτό προστίθενται 6 mL n-εξανίου και το σύμπλοκο καταβυθίζεται με τη μορφή λευκού στερεού. Τέλος, το ληφθέν προϊόν ξηραίνεται μέσω κενού.

#### 7.3.5 AuPPh<sub>3</sub>{[P(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N}

Σε φιάλη Schlenk των 50 mL εισάγεται διάλυμα [AuCl(PPh<sub>3</sub>)] (0,05 g, 0,1 mmol) σε 15 mL διχλωρομεθάνιο. Σε αυτό προστίθεται στάγδην διάλυμα του υποκαταστάτη K{[P(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N} (0.1 mmol, 0.49g) διαλυμένο σε 5 mL ακετόνη. Το μίγμα αφήνεται να αναδευτεί για 2 h σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού. Το ληφθέν μίγμα επαναδιαλύεται σε 20 mL διχλωρομεθανίου και διηθείται μέσω Celite για να απομακρυνθεί το ανεπιθύμητο KCl που αποτελεί παραπροϊόν της αντίδρασης. Το διήθημα συμπυκνώνεται στα 4 mL και το σύμπλοκο καταβυθίζεται με 12 mL n-εξανίου. Σε τελευταία φάση το σύμπλοκο λαμβάνεται με τη μορφή άχρωμου στερεού και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: 75%, 0,07g.

#### 7.3.6 {Rh(CO)Cl{(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(Se)]}}

Σε φιάλη Schlenk των 50 ml ογκομετρούμε 15 ml απεσταγμένο διχλωρομεθάνιο. Ο διαλύτης αποξυγονώνεται προσεκτικά μέσω της γραμμής κενού και σε αυτόν προστίθεται ο υποκαταστάτης {(S)-(Ph<sub>2</sub>P)N{Ph<sub>2</sub>P(Se)}C(H)(Me)Ph} (0,087 g, 0.177 mmol). Αφού διαλυθεί πλήρως ο υποκαταστάτης προσθέτουμε στο διάλυμα το αντιδραστήριο του μετάλλου το [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (0,03 g, 0.089 mmol) και αμέσως παρατηρείται αλλαγή χρώματος από άχρωμο το διάλυμα χρωματίζεται κίτρινο με την προσθήκη του μετάλλου και με την πάροδο 1 λεπτού αποκτά ένα καστανέρυθρο χρώμα. Η αντίδραση διαρκεί για 1,5 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου



και με τα πέρας της το διάλυμα συμπυκνώνεται στην γραμμή κενού στα 2 ml και το σύμπλοκο καταβυθίζεται σαν καστανέρυθρο στερεό με την προσθήκη 10 ml αποσταγμένου διαιθυλαιθέρα. Απόδοση: 70 %, 0,049g.

### 7.3.7[Rh(CO)Cl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>N(S-CHMePh)]

Σε φιάλη Schlenk των 50 ml ογκομετρούμε 15 ml απεσταγμένο διχλωρομεθάνιο. Ο διαλύτης αποξυγονώνεται προσεκτικά μέσω της γραμμής κενού και σε αυτόν προστίθεται ο υποκαταστάτης { (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>N(S\*-CHMePh) } (0,087 g, 0.177 mmol). Αφού διαλυθεί πλήρως ο υποκαταστάτης προσθέτουμε στο διάλυμα το αντιδραστήριο του μετάλλου το [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (0,03 g, 0.089 mmol) και αμέσως παρατηρείται αλλαγή χρώματος από άχρωμο το διάλυμα χρωματίζεται κίτρινο με την προσθήκη του. Η αντίδραση διαρκεί για 1,5 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και με τα πέρας της το διάλυμα συμπυκνώνεται στην γραμμή κενού στα 2 ml και το σύμπλοκο καταβυθίζεται σαν κίτρινο στερεό με την προσθήκη 10 ml αποσταγμένου διαιθυλαιθέρα. Απόδοση: 56 %, 0,064g.

### 7.3.8 {P(O)Ph<sub>2</sub>}Au<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>

Σε φιάλη Schlenk των 50 ml ογκομετρούνται 15 ml διχλωρομεθανίου και ο διαλυτής αποξυγονώνεται με διαβίβαση αργού με την μέθοδο bubbling για περίπου 10 λεπτά. Έπειτα προστέθηκε ποσότητα από το προϊόν που λήφθηκε από την προσπάθεια παρασκευής του υποκαταστάτη (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>N(NAPTHYL) και σε αυτό προστέθηκαν δύο ισοδύναμα AuCl(THT). Το μίγμα αναδεύτηκε για την διάρκεια της νύχτας σε θερμοκρασία δωματίου, με τα πέρας της αντίδρασης συμπυκνώθηκε μέχρις όγκου 2 ml και καταβυθίστηκε με 10 ml εξανίου. Το προϊόν της αντίδρασης ήταν ένα άχρωμο στερεό το οποίο στη συνέχεια ξεράθηκε υπό κενό.

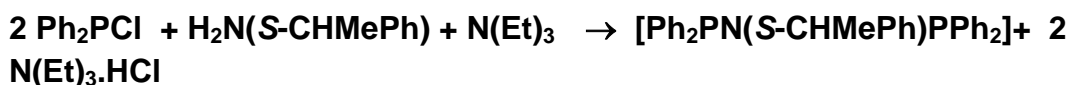
## **8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ**

Στο Κεφάλαιο αυτό θα εξεταστούν εκτενέστερα οι αντιδράσεις που περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 7. Θα παρατεθούν οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν καθώς και μια πιο εκτενής μελέτη τους. Οι υποκαταστάτες που θα περιγραφούν παρακάτω έχουν ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία, και για το λόγο αυτό θα μελετήσουμε περισσότερο τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν κατά τη διάρκεια της εργασίας αυτής. Τα εν λόγω σύμπλοκα έχουν μελετηθεί με φάσματα NMR και IR, τα οποία και θα αναλυθούν διεξοδικά.

### **8.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ**

#### **8.1.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{S-CHMePh})\text{PPh}_2]$**

Ο υποκαταστάτης αυτός αποτελεί ένα από τα λίγα παραδείγματα υποκαταστάτη τύπου P-N-P ο οποίος φέρει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα συνδεδεμένο με το άτομο του αζώτου. Το γεγονός αυτό μας κίνησε το ενδιαφέρον για να τον αξιοποιήσουμε σε πειράματα ασύμμετρης κατάλυσης. Η σύνθεση του εν λόγω υποκαταστάτη είναι σχετικά απλή, καθώς λαμβάνεται σε καλή απόδοση χωρίς να παρουσιάζεται ευαισθησία κατά τη σύνθεσή του από την υγρασία των διαλυτών (χρήση μη απεσταγμένων διαλυτών κατά την παρασκευή του), ενώ είναι και σχετικά σταθερός υπό μη αδρανείς συνθήκες. Κατά την παρασκευή του, δύο ισοδύναμα χλωροδιφαινυλοφωσφίνης αντιδρούν με ένα ισοδύναμο (S)-μεθυλοφαινυλαμίνης, παρουσία περίσσειας τριαιθυλαμίνης, σε δύο στάδια, όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο Κεφάλαιο. Το αποτέλεσμα είναι η παρασκευή του υποκαταστάτη και υδροχλωρικής τριαιθυλαμίνης, η οποία αποτελεί το παραπροϊόν της αντίδρασης και απομακρύνεται από το διάλυμα.



Ο υποκαταστάτης αυτός παρουσιάζει μια χαρακτηριστική κορυφή IR στα  $939 \text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στην κάμψη της γωνίας P-N-P. Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR παρουσιάζει

πολλαπλή κορυφή στα 7,1-7,4 ppm που οφείλεται στην ύπαρξη αρωματικών ατόμων υδρογόνου, πολλαπλή στα 4,7 ppm που οφείλεται στο H της ασύμμετρης ομάδας του υποκαταστάτη λόγω διάσχισης του από τα γειτονικά πρωτόνια του μεθυλίου της ασύμμετρης ομάδας και μία διπλή κορυφή στα 1,58 που οφείλεται στα πρωτόνια του μεθυλίου της ασύμμετρης ομάδας τα οποία διασχίζονται από το γειτονικό πρωτόνιο. Στο φάσμα  $^{31}\text{P}$  NMR, ο υποκαταστάτης παρουσιάζει μια οξεία κορυφή στα 52,2 ppm που οφείλεται στα δύο άτομα φωσφόρου, τα οποία είναι ισοδύναμα υπό τις συνθήκες λήψης του φάσματος.

### 8.1.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ {(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(Se)]}

Από τα οξειδωμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>N(S-CHMePh) μόνο το σεληνιωμένο παράγωγο και τα σύμπλοκά του θα μας απασχολήσουν στο κεφάλαιο αυτό διότι καταφέραμε να απομονώσουμε και να μελετήσουμε την κρυσταλλική δομή του, αλλά και να χρησιμοποιήσουμε ένα σύμπλοκό του με ρόδιο για πειράματα κατάλυσης, τα οποία θα αναφέρουμε σε επόμενο Κεφάλαιο. Η παρασκευή του υποκαταστάτη είναι σχετικά απλή, σε διάλυμα του υποκαταστάτη (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>N(S-CHMePh) προστίθεται γκρίζο σελήνιο σε αναλογία 1:1 για 17 h. Σε αντίθεση με τη βιβλιογραφία, ενδείκνυται η διήθηση του μίγματος μέσω Celite ύστερα από τις πρώτες 3 h για να απομακρυνθεί η περίσσεια σεληνίου που δεν αντέδρασε. Επιπλέον, παρατηρήθηκε η καταβύθιση στερεού πριν το πέρας των 17 h, γεγονός που δεν εξηγείται από τα βιβλιογραφικά δεδομένα, χωρίς όμως να επηρεαστεί σημαντικά το τελικό προϊόν, ούτε η απόδοση της εν λόγω αντίδρασης. Το τελικό προϊόν είναι μια νέα ένωση, στην οποία ένα άτομο σεληνίου έχει σχηματίσει διπλό δεσμό με ένα εκ των δύο ατόμων φωσφόρου, με αποτέλεσμα η ένωση να περιέχει ένα άτομο P(V) και ένα άτομο P(III).

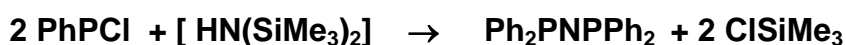


Μια διαφορά που παρατηρήθηκε σε σχέση με τη βιβλιογραφία, είναι ότι ενώ τηρήθηκαν οι ποσότητες αντιδραστηρίων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, παρατηρήθηκε καταβύθιση του υποκαταστάτη πριν το πέρας της αντίδρασης, χωρίς να έχουμε σχηματισμό παραπροϊόντος. Επιπλέον, ενδείκνυται και η απομάκρυνση του στοιχειακού σεληνίου πριν το πέρας της αντίδρασης, ώστε να αποφύγουμε να το παραλάβουμε μαζί με τον υποκαταστάτη κατά την απομόνωσή του. Ο υποκαταστάτης παρουσιάζει κορυφή στα 945 cm<sup>-1</sup> λόγω κάμψης της γωνίας P-N-P

και μία χαρακτηριστική στα  $545\text{ cm}^{-1}$  λόγω του δεσμού P=Se. Στο φάσμα  $^1\text{H NMR}$ , η πολλαπλή κορυφή που ανήκει στα αρωματικά πρωτόνια βρίσκεται στα 6,71-7,74 ppm, η κορυφή του πρωτονίου της ασύμμετρης ομάδας μετατοπίζεται στα 5,22 ppm ενώ των πρωτονίων του μεθυλίου της ασύμμετρης ομάδας στα 1,77 ppm. Στο φάσμα  $^{31}\text{P NMR}$  εμφανίζονται δύο κορυφές, η πρώτη στα 53,08 που αποδίδεται στο άτομο του P(III) και μία στα 73,08 που αποδίδεται στο άτομο του P(V).

### 8.1.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ $\text{PPh}_2\text{NHPPh}_2$

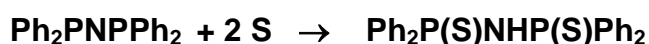
Ο υποκαταστάτης DPPA αποτελεί τον πιο καλά μελετημένο υποκαταστάτη της οικογένειας των ιμιδοδιφωσφινικών υποκαταστατών και με προσθήκη βάσης μπορεί να αποπρωτονιωθεί, μεταβάλλοντας έτσι τις ιδιότητές του εφ' όσον μετατρέπεται σε ανιονικό. Η πιο κοινά αποδεκτή και χρησιμοποιούμενη μέθοδος παρασκευής του που χρησιμοποιήθηκε και από εμάς στο Εργαστήριο περιλαμβάνει την αντίδραση ενός ισοδύναμου αμινοτριμεθυλοσιλανίου με δύο ισοδύναμα χλωροδιφαινυλοφωσφίνης, με τελικό προϊόν το DPPA και παράλληλο σχηματισμό του παραπροϊόντος χλωροτριμεθυλοσιλανίου, το οποίο και απομακρύνεται από το μίγμα της αντίδρασης με τη μέθοδο που αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 7.



Το φάσμα IR του υποκαταστάτη παρουσιάζει μια χαρακτηριστική κορυφή, η οποία οφείλεται στη δόνηση κάμψης P-N-P στα  $896\text{ cm}^{-1}$  και μια κορυφή στα  $3219\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού N-H. Στο φάσμα  $^{31}\text{P-NMR}$  του υποκαταστάτη παρατηρείται μια απλή κορυφή στα 44,1 ppm, η οποία οφείλεται στο γεγονός ότι ο υποκαταστάτης έχει δύο ισοδύναμα άτομα φωσφόρου P(III), υπό τις συνθήκες λήψης του φάσματος.

### 8.1.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$

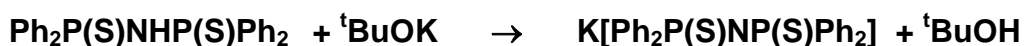
Ο υποκαταστάτης  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$  προκύπτει από την αντίδραση δύο ισοδυνάμων στοιχειακού θείου με ένα ισοδύναμο DPPA και μάλιστα με αρκετά καλή απόδοση. Ο υποκαταστάτης αυτός έχει χαρακτηριστεί και υπάρχει σχετική βιβλιογραφία.



Ο υποκαταστάτης  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$  παρουσιάζει μια χαρακτηριστική κορυφή δόνησης στα  $1320\text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού N-H. Επίσης, εμφανίζει δόνηση κάμψης του P-N-P στα  $1104\text{ cm}^{-1}$  και άλλη μια κορυφή λόγω δόνησης του δεσμού P=S στα  $545\text{ cm}^{-1}$ . Τέλος, το φάσμα  $^{31}\text{P}$  NMR του υποκαταστάτη παρουσιάζει μια απλή κορυφή στα 43 ppm που οφείλεται στα δύο ισοδύναμα άτομα P(V), υπό τις συνθήκες λήψης του φάσματος.

#### 8.1.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑ ΚΑΛΙΟΥ ΑΛΑΤΟΣ ΤΟΥ ΔΙΘΕΙΩΜΕΝΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΟΥ ΤΟΥ DPPA $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ .

Ο αποπρωτονιομένος υποκαταστάτης  $\text{K}\{\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2\text{N}\}$  προκύπτει αν προστεθεί στοιχειομετρική ποσότητα τεταρτοταγούς βουτοξειδίου του καλίου σε ισοδύναμη ποσότητα  $\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2\text{NH}$ . Ο ρόλος της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι να γίνει απεντοπισμός ηλεκτρονικής πυκνότητας στον υποκαταστάτη με την απομάκρυνση του πρωτονίου, γεγονός που επιδρά ευεργετικά στις συμπλεκτικές ιδιότητές του.



Το φάσμα IR συγκεκριμένου υποκαταστάτη δεν παρουσιάζει την κορυφή που αντιστοιχεί στο δεσμό N-H, παρατηρείται όμως και μετατόπιση της κορυφής που αποδίδεται στη δόνηση κάμψης του P-N-P, μετατοπισμένη πλέον στα  $1203\text{ cm}^{-1}$ .

#### 8.1.6 $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{\text{PPh}_2\}_2\text{N}(\text{S}-\text{CHMePh})\}$

Το σύμπλοκο αυτό παρασκευάστηκε και χαρακτηρίστηκε σε προηγούμενη Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης στο Εργαστήριό μας, όμως το συνθέσαμε και το χρησιμοποιήσαμε για καταλυτικά πειράματα και στην παρούσα εργασία, οπότε κρίνεται σκόπιμο να το αναφέρουμε στο Κεφάλαιο αυτό.

Το σύμπλοκο αυτό παρασκευάζεται αν σε ποσότητα του υποκαταστάτη  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{S}-\text{CHMePh})$  προστεθεί ποσότητα  $[\text{AuCl}(\text{THT})]$  σε στοιχειομετρική αναλογία 1:2. Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ενός διπυρηνικού συμπλόκου, με τα δύο άτομα χρυσού να σχηματίζουν δεσμό το καθένα με ένα άτομο φωσφόρου. Το ενδιαφέρον με το σύμπλοκο αυτό, όμως, έγκειται στη χρυσοφιλική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο κέντρων Au(I), η οποία προσδίδει επιπλέον σταθερότητα στο

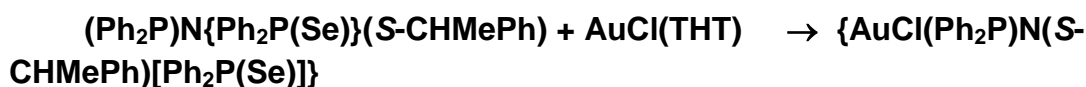
σύμπλοκο. Το φαινόμενο της χρυσοφιλικής αλληλεπίδρασης θα αναλυθεί εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 9.



## **8.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ ΤΟΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ (Ph<sub>2</sub>P)N{Ph<sub>2</sub>P(Se)}(S-CHMePh)**

### **8.2.1 {AuCl(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(Se)]}**

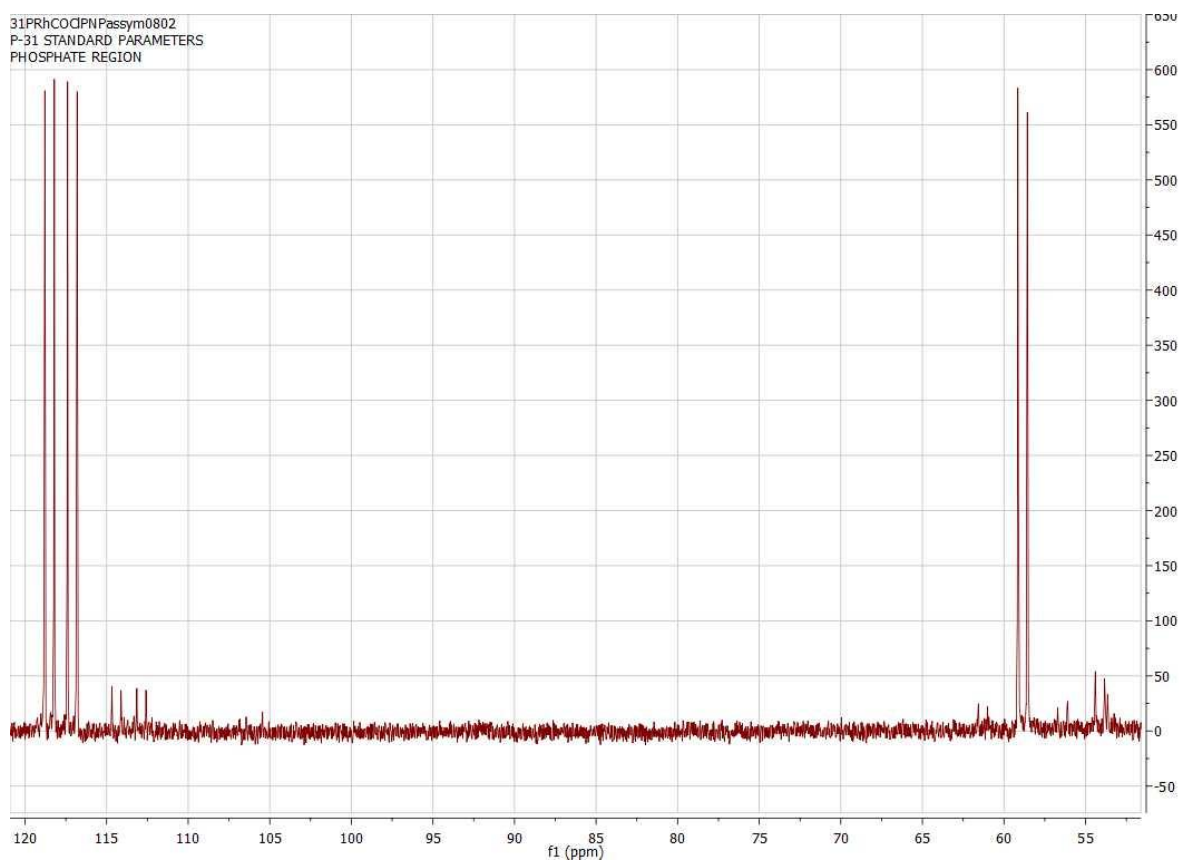
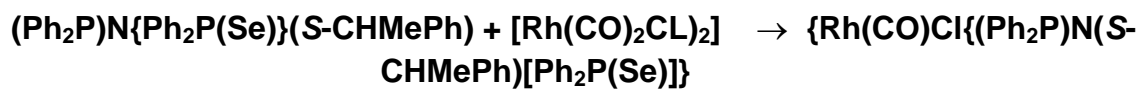
Για την παρασκευή του συμπλόκου αυτού αντέδρασαν ένα ισοδύναμο του υποκαταστάτη (Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(Se)] με ένα ισοδύναμο [AuCl(THT)]. Το προϊόν της αντίδρασης είναι το σύμπλοκο {AuCl(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(Se)]} με το άτομο του χρυσού να συμπλέκεται δισχιδώς με το άτομο του φωσφόρου και του σεληνίου του υποκαταστάτη.



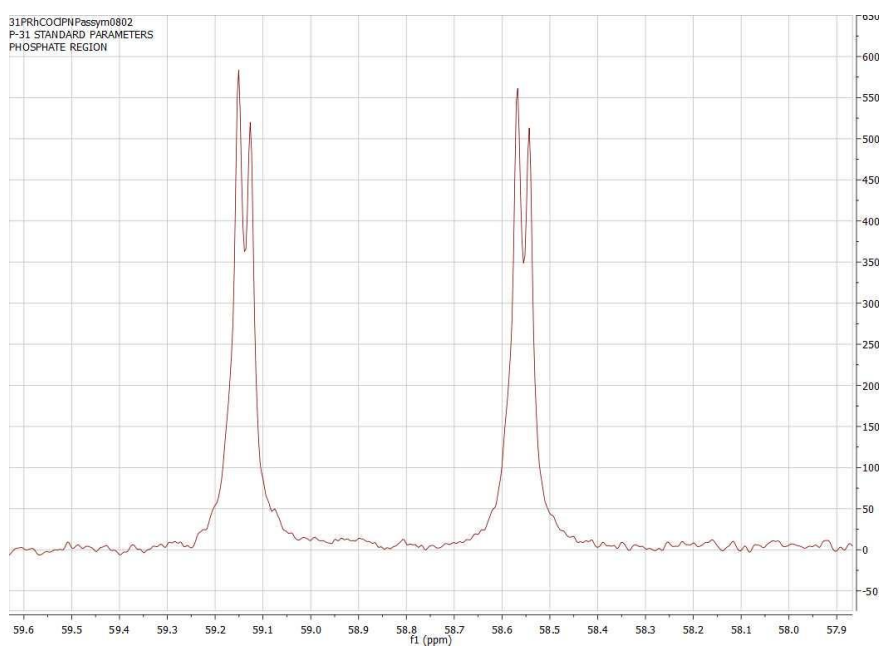
Η βιβλιογραφία είναι πολύ περιορισμένη σε σχέση με τέτοιου είδους σύμπλοκα, χωρίς να διευκρινίζεται ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλονται στο <sup>31</sup>P NMR φάσμα οι κορυφές του φωσφόρου. Παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ήταν ότι μετά την πάροδο κάποιου χρονικού διαστήματος, ο υποκαταστάτης πιθανότατα διασπάται, καθώς παρατηρείται αποβολή του σεληνίου που είναι συμπλεγμένο με το άτομο P(V).

### **8.2.2 {Rh(CO)Cl{(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(Se)]}**

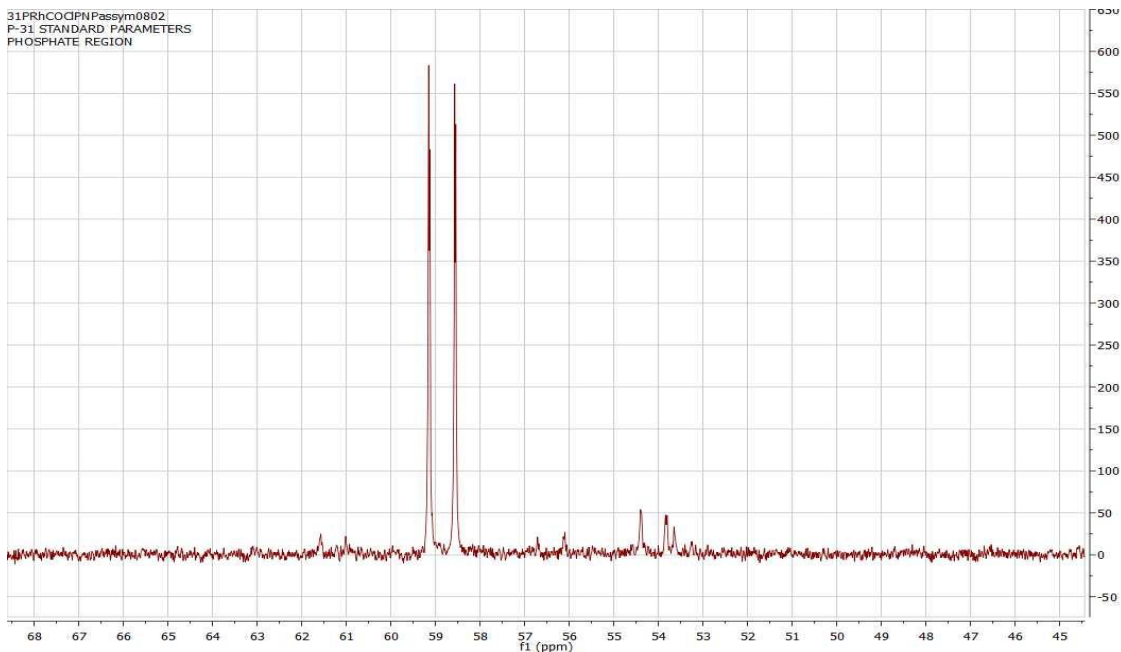
Το σύμπλοκο αυτό είναι ένα από τα σύμπλοκα που αξιοποιήθηκαν για τα καταλυτικά μας πειράματα. Για την παρασκευή του αντέδρασε μια ποσότητα [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> με μια ποσότητα (Ph<sub>2</sub>P)N{Ph<sub>2</sub>P(Se)}(S-CHMePh) με στοιχειομετρική αναλογία 1:2 και το προϊόν της αντίδρασης είναι το σύμπλοκο [Rh(CO)Cl{(Ph<sub>2</sub>P)N{Ph<sub>2</sub>P(Se)}(S-CHMePh)}].



Σχήμα 8.1 Φάσμα  $^{31}\text{P}$  NMR του συμπλόκου  $\{\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S}-\text{CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}$  σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ .



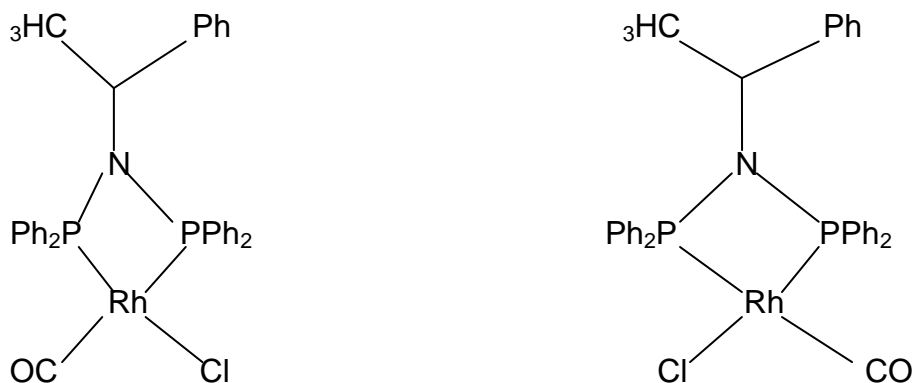
**Σχήμα 8.2** Φάσμα  $^{31}\text{P}$  NMR του συμπλόκου  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}\{(\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se}))\}(\text{S}-\text{CHMePh})\}]$  σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$  με ευκρινέστερη παρουσίαση των κορυφών στα 55 ppm.



**Σχήμα 8.3** Φάσμα  $^{31}\text{P}$  NMR του συμπλόκου  $\{\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S}-\text{CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}$  σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$  με ευκρινέστερη παρουσίαση των δορυφόρων του σεληνίου.

Το φάσμα του συμπλόκου αυτού είναι πιο πολύπλοκο. Ο πυρήνας  $^{103}\text{Rh}$  είναι ενεργός στο NMR, με αποτέλεσμα να προκαλεί επιπλέον διασχίσεις στο φάσμα του συμπλόκου. Καταρχήν, στο φάσμα 1 παρατηρούνται διακριτές ομάδες από κορυφές. Δύο κορυφές τετραπλές στα 118 ppm και στα 58 ppm και άλλες δύο τετραπλές στα 113 ppm και στα 54 ppm. Αυτές οι δύο ομάδες οφείλονται πιθανώς στην ύπαρξη δύο ισομερών ενώσεων, οι οποίες απομονώθηκαν μαζί. Τα δύο αυτά ισομερή μπορεί να είναι γεωμετρικά ισομερή (cis-trans), σύμφωνα με το Σχήμα 8.4. .





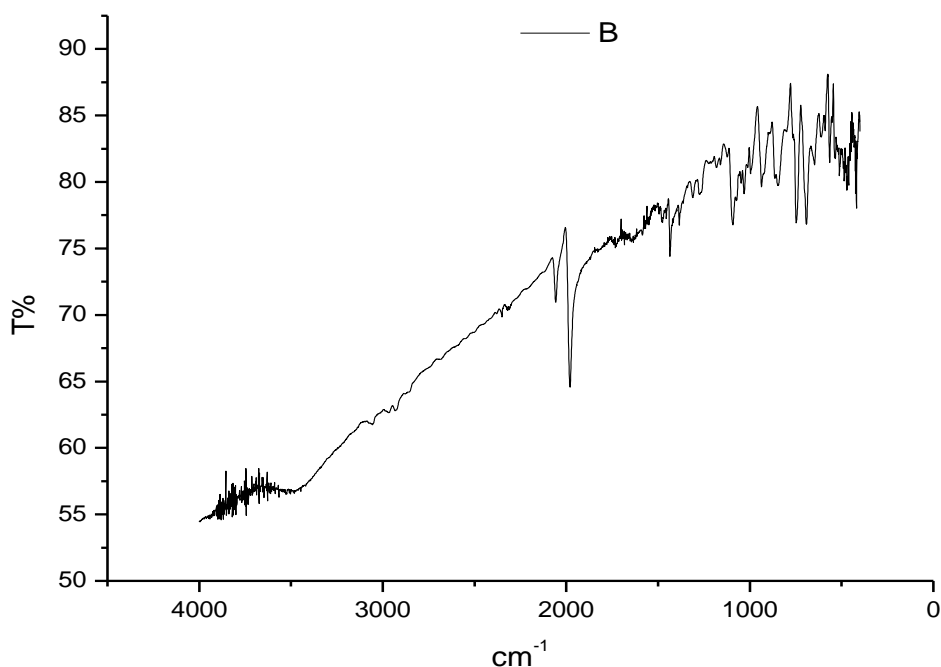
**Σχήμα 8.4** Τα δύο πιθανά ισομερή του συμπλόκου  $\{Rh(CO)Cl\{(Ph_2P)N(S-CHMePh)[Ph_2P(Se)]\}$

Το πρώτο ισομερές με το καρβονύλιο σε θέση trans προς το άτομο του θείου και το άτομο του χλωρίου σε θέση trans προς το άτομο του φωσφόρου είναι το cis ισομερές, επειδή οι ισχυρότεροι π-δέκτες βρίσκονται σε θέση cis στη σφαίρα σύνταξης του ροδίου. Το δεύτερο σύμπλοκο που απεικονίζεται στο Σχήμα 8.4 είναι το trans ισομερές επειδή οι ισχυρότεροι π-δέκτες (P, CO) βρίσκονται σε θέση trans στη σφαίρα σύνταξης του ροδίου.

Τα δύο αυτά σύμπλοκα απομονώνονται μαζί στα προϊόντα της αντίδρασης. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 8.4, το ένα ισομερές επικρατεί του άλλου. Για να καταλάβουμε ποιο ισομερές βρίσκεται σε περίσσεια, αρκεί να μελετήσουμε το φάσμα IR κατανοώντας πρώτα τον τρόπο με τον οποίο το φαινόμενο trans influence επιδρούν στο σύμπλοκο και το πώς επηρεάζει τη δόνηση τάσης που παρουσιάζουν τα καρβονύλια των δύο ενώσεων στο IR. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται κυρίως σε επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα όπως στην περίπτωση μας και σχετίζεται με τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των υποκαταστατών. Όπως παρατηρείται και στο σύμπλοκό μας, ενώ σχηματίζονται και τα δύο ισομερή, εντούτοις το ένα από τα δύο ευνοείται κινητικά και σχηματίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό.

Το φαινόμενο trans influence αφορά τον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλεται το μήκος ενός δεσμού σε ένα σύμπλοκο ανάλογα με τον υποκαταστάτη που βρίσκεται σε θέση trans ως προς αυτό<sup>45</sup>. Στο σύμπλοκό μας, εάν το καρβονύλιο βρίσκεται σε θέση Trans με το άτομο του σεληνίου που είναι σ-δότης, θα ισχυροποιηθεί ο δεσμός του άνθρακα του καρβονυλίου με το ρόδιο, με αποτέλεσμα να εξασθενήσει ο δεσμός C-O, οπότε θα παρουσιάζει εντονότερη δόνηση στο φάσμα IR. Αντιθέτως, εάν το καρβονύλιο βρίσκεται σε θέση trans ως προς το άτομο του φωσφόρου που είναι ισχυρότερος π-δέκτης, τότε ο δεσμός του άνθρακα του καρβονυλίου με το ρόδιο

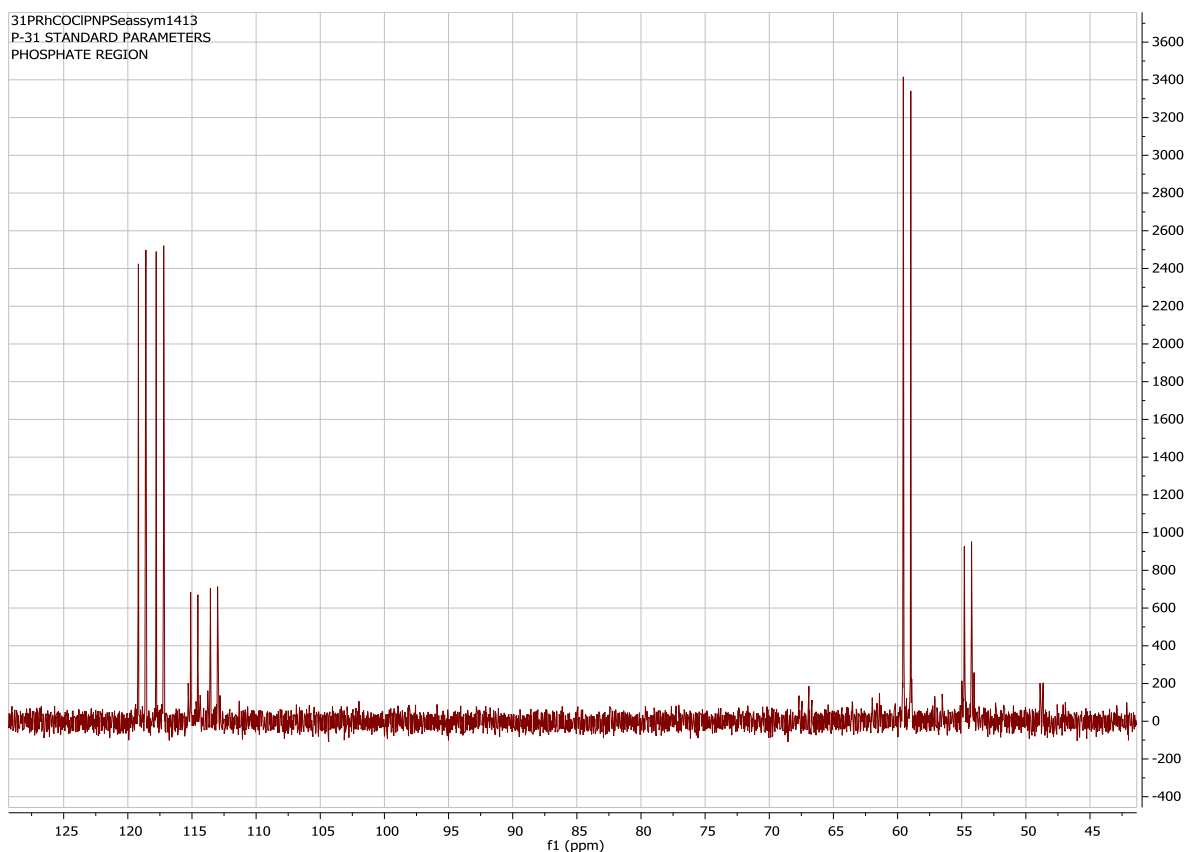
γίνεται ασθενέστερος ενώ παράλληλα ισχυροποιείται ο δεσμός C-O, με αποτέλεσμα να εμφανίζει χαμηλότερη κορυφή δόνησης στο IR.



**Σχήμα 8.5** Φάσμα IR του συμπλόκου  $\{Rh(CO)Cl\{(Ph_2P)N(S-CHMePh)[Ph_2P(Se)]\}$

Όπως φαίνεται και στο φάσμα του συμπλόκου (Σχήμα 8.5), υπάρχει μια κορυφή στα  $2022\text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στη δόνησης τάσης του καρβονυλίου του Trans συμπλόκου, καθώς και μια αρκετά μικρότερη στα  $2235\text{ cm}^{-1}$ , που οφείλεται στη τάση δόνηση τάσης του καρβονυλίου του Cis συμπλόκου. Συμπεραίνουμε ότι κινητικά ευνοείται η δημιουργία του Trans συμπλόκου στην αντίδραση που κάναμε.

Ένας επιπλέον παράγοντας που επηρεάζει την αναλογία cis-trans ισομερών είναι και ο χρόνος της αντίδρασης. Το φάσμα στο Σχήμα 8.6 ελήφθη μετά από 2 h ώρα αντίδρασης. Ο χρόνος αυτός αντίδρασης μας έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την απομόνωση ενός ισομερούς. Σε μικρότερους ή μεγαλύτερους χρόνους, παρατηρήσαμε μικρότερη εκλεκτικότητα.



**Σχήμα 8.6** Φάσμα  $^{31}\text{P}$  NMR του συμπλόκου  $\{\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S}-\text{CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}$  σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ , μετά την πάροδο 2 h αντίδρασης.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 8.6, μετά την πάροδο 2 h έχουμε σχηματισμό περισσότερου trans ισομερούς. Η διαφορά αυτή στην αναλογία cis-trans φαίνεται και από το χρώμα του προϊόντος που λαμβάνεται, το προϊόν της αντίδρασης που λαμβάνεται μετά το πέρας 1,5 h έχει ένα καστανέρυθρο χρώμα, ενώ μετά την πάροδο 2 h, το προϊόν που λήφθηκε είχε ένα σκούρο κίτρινο χρώμα.

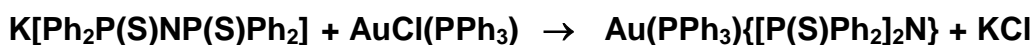
Επιπλέον, αναλύοντας περαιτέρω το φάσμα  $^{31}\text{P}$  NMR του συμπλόκου, θα δούμε ότι σε κάθε ισομερές αντιστοιχούν δύο τετραπλές ή διπλές διπλών κορυφές. Το σύμπλοκο αυτό περιέχει δύο μη ισοδύναμα άτομα φωσφόρου ( $\text{P}(\text{III})$ ,  $\text{P}(\text{V})$ ), τα οποία διασχίζονται μεταξύ τους δίνοντας από μία διπλή κορυφή για το κάθε ένα, αλλά οι διπλές κορυφές διασχίζονται επιπλέον από το άτομο του ροδίου το οποίο είναι ενεργό στο NMR, δίνοντας τις κορυφές στο φάσμα μας. Το Σχήμα 8.2 δείχνει ότι και η άλλη κορυφή είναι διπλή διπλής επειδή δεν φαίνεται εξ αρχής. Η κορυφή γύρω στα 120 ppm ανήκει στο άτομο του  $\text{P}(\text{III})$  επειδή το άτομο αυτό σχηματίζει δεσμό απευθείας με το ρόδιο και επομένως παρουσιάζει μεγαλύτερη μετατόπιση στο NMR από το άτομο του  $\text{P}(\text{V})$ . Στην κορυφή αυτή (διπλή διπλής) παρατηρούμε πιο καθαρά

και τη διάσχιση Rh-P, η οποία κυμαίνεται γύρω στα 170 Hz. Η άλλη κορυφή στα 60 ppm αποδίδεται στο άτομο του P(V). Επειδή το εν λόγω άτομο δεν συμπλέκεται απευθείας με το άτομο του ροδίου, παρουσιάζει μικρότερη μετατόπιση στο φάσμα του NMR σε σχέση με τον αρχικό υποκατάστατη, και για το λόγο αυτό δεν φαίνεται καθαρά η ύπαρξη διπλής διπλής κορυφής. Ένα ακόμα γεγονός που τεκμηριώνει την ταυτότητά της είναι οι δορυφόροι του σεληνίου που φαίνονται ευκρινέστερα στο Σχήμα 8.3. Οι δορυφόροι του σεληνίου είναι οι μικρές κορυφές εκατέρωθεν της κύριας κορυφής και ισαπέχουν από αυτή. Οι εν λόγω κορυφές αποτελούν χαρακτηριστική ιδιότητα του σεληνίου στο φάσμα του  $^{31}\text{P}$  NMR.

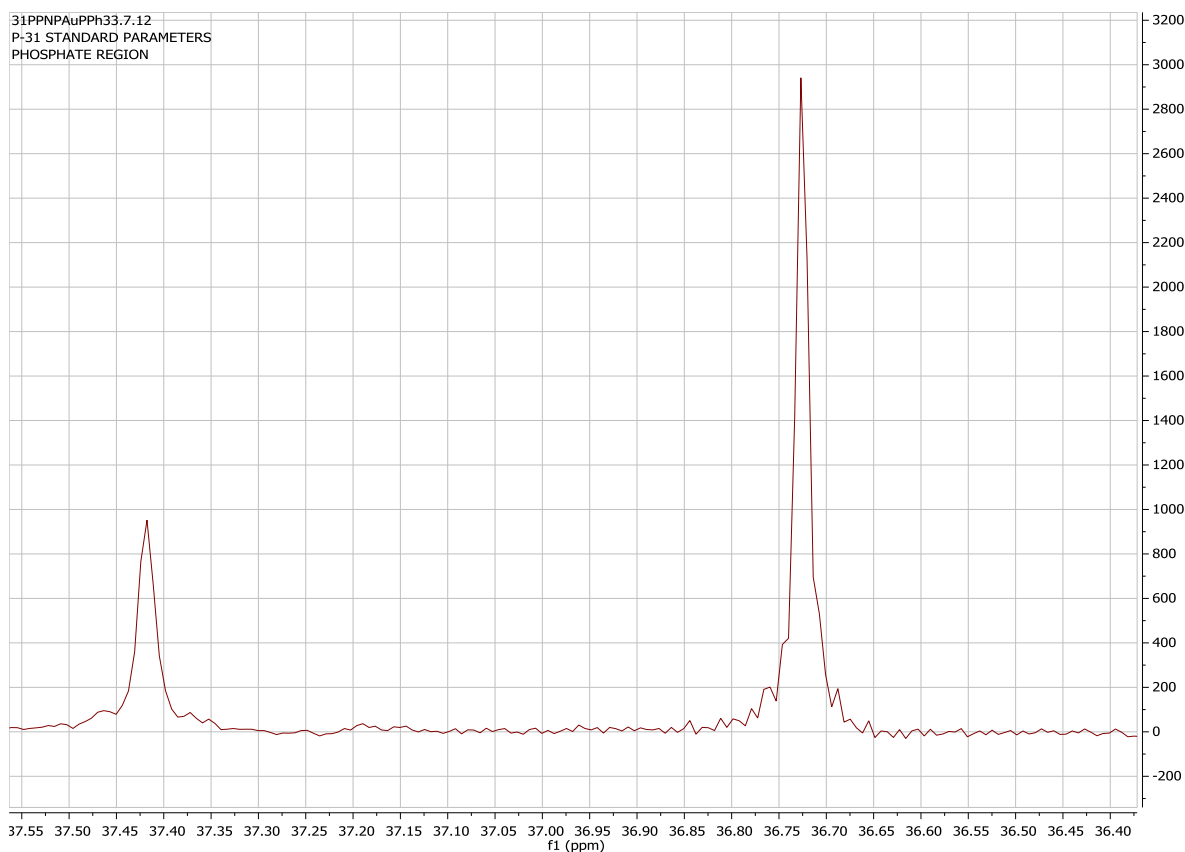
Τέλος, στο φάσμα IR παρατηρείται μια χαρακτηριστική κορυφή στα  $945\text{ cm}^{-1}$  και άλλη μία στα  $1045\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχούν στη δόνηση κάμψης του P-N-P.

### **8.2.3 Au(PPh<sub>3</sub>){[P(S)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N}**

Το σύμπλοκο αυτό παρασκευάζεται με την αντίδραση ποσότητας του υποκαταστάτη  $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$  με στοιχειομετρική ποσότητα  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ .

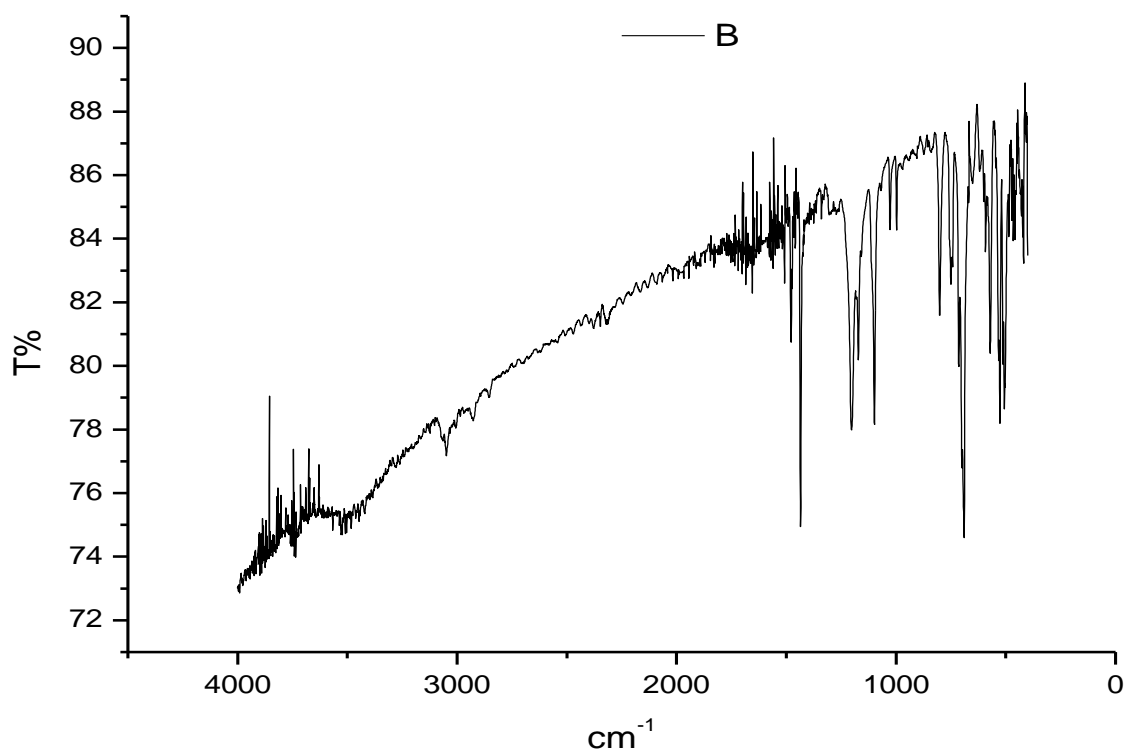


Παρακάτω θα αναλύσουμε τα φάσματα του συμπλόκου αυτού.



**Σχήμα 8.9** Φάσμα  $^{31}\text{P}$  NMR του συμπλόκου  $\text{Au}(\text{PPh}_3)\{[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{N}\}$ .

Στο φάσμα του Σχήματος 8.9 παρατηρούνται δύο απλές κορυφές, η μία στα 36,7 ppm και η άλλη στα 37,45 ppm. Στο σύμπλοκό μας υπάρχουν τρία άτομα φωσφόρου, δύο ισοδύναμα άτομα στον υποκαταστάτη και ένα άτομο φωσφόρου της  $\text{PPh}_3$  που έχει σχηματίσει δεσμό με το άτομο του χρυσού. Στο φάσμα αυτό δεν έχουμε διάσχιση μη ισοδύναμων ατόμων φωσφόρου και για το λόγο αυτό οι κορυφές που εμφανίζονται είναι απλές. Στα 36,7 ppm εμφανίζεται η κορυφή των ατόμων του υποκαταστάτη ενώ στα 37,45 ppm εμφανίζεται η κορυφή του ατόμου φωσφόρου ( $\text{PPh}_3$ ) που είναι ενωμένο με το άτομο του χρυσού. Η αναλογία των δύο κορυφών έπειτα από ολοκλήρωση προκύπτει πως είναι 2:1 το οποίο και ευσταθεί αφού έχουμε δύο ισοδύναμα άτομα φωσφόρου τα οποία εμφανίζουν αμφότερα κορυφή στα 36,7 ενώ μόνο ένα στα 37,45 ppm.



**Σχήμα 8.10** Φάσμα IR του συμπλόκου  $\text{Au}(\text{PPh}_3)\{[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{N}\}$

Στο IR φάσμα του συμπλόκου παρατηρούμε κάποιες χαρακτηριστικές κορυφές όπως αυτή στα  $543 \text{ cm}^{-1}$  που αποδίδεται στο δεσμό P-S. Μια επιπλέον σημαντική κορυφή είναι αυτή στα  $1205 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στην κάμψη του P-N-P

## **9. ΚΡΥΣΤΑΛΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΜΗΣ**

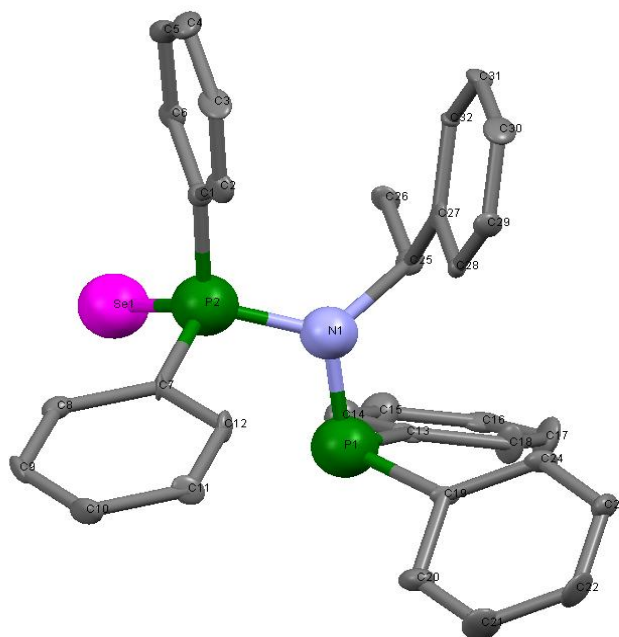
Η κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ επικεντρώνεται στην ανάλυση της δομής των χημικών ενώσεων. Με τη μέθοδο αυτή αποκομίζουμε πληροφορίες για τον τρόπο με τον οποίο κατανέμονται τα άτομα σε ένα δεδομένο μόριο, την γεωμετρία του μορίου, τα μήκη των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ των, αλλά μπορούμε, επιπλέον, να διαπιστώσουμε και την ύπαρξη διαφόρων αλληλεπιδράσεων.

Κατά τη διάρκεια της παρούσας ερευνητικής εργασίας, κατέστη εφικτή η απομόνωση κρυστάλλους των συμπλόκων  $\text{AuPPh}_3\{[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{N}\}$  και  $\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}\text{Au}_4\text{Cl}_4$ , καθώς και του υποκαταστάτη  $(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\}(\text{S}-\text{CHMePh})$ . Στο παρόν κεφάλαιο θα αναλυθεί η δομή των ενώσεων αυτών και θα παρατεθούν Πίνακες με τα σημαντικότερα δομικά χαρακτηριστικά.

### **9.1 ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S}-\text{CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}$ .**

Σε πυκνό διάλυμα (πόσο πυκνό;) του υποκαταστάτη σε διχλωρομεθάνιο έγινε αργή προσθήκη διαιθυλαιθέρα ώστε να μην γίνει βίαιη ανάμιξη των δύο στοιβάδων των διαλυτών και να σχηματιστεί διπλή στοιβάδα μεταξύ τους. Η αναλογία των διαλυτών ήταν  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{Et}_2\text{O} = 1/3$ . Ο δοκιμαστικός σωλήνας πωματίστηκε αεροστεγώς και με την πάροδο μίας εβδομάδας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρελήφθησαν άχρωμοι κρύσταλλοι του υποκαταστάτη.

Οι πληροφορίες από την ανάλυση του κρυστάλλου λήφθηκαν με τη βοήθεια ακτίνων  $-X$  με πηγή  $\text{CuK}\alpha$  και μήκους κύματος  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , με μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας από γραφίτη. Η θερμοκρασία στην οποία αναλύθηκαν οι κρύσταλλοι ήταν 293 K.



**Σχήμα 9.1** Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη  $\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}$ , στην οποία έχουν παραληφθεί τα άτομα υδρογόνου.

**Πίνακας 9.1** Οι κυριότερες κρυσταλλογραφικές παράμετροι της δομής του  $\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{S-CHMePh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]\}$ .

<b>ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ</b>			
<b>Μοριακός τύπος</b>	$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{Se}$	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>2707,79</b>
<b>Σύστημα κρυστάλλωσης</b>	<b>ΤΡΙΚΛΙΝΕΣ</b>		
<b>Ομάδα χώρου</b>	<b>P212121</b>	<b>Z</b>	<b>4</b>
<b>a (Å)</b>	<b>10,6794</b>	<b>T (K)</b>	<b>293</b>
<b>b (Å)</b>	<b>14,996</b>	<b>R</b>	<b>7,11</b>
<b>c (Å)</b>	<b>16,908</b>		
<b>α (°)</b>	<b>90,0000</b>		
<b>β (°)</b>	<b>90,0000</b>		
<b>γ (°)</b>	<b>90,0000</b>		



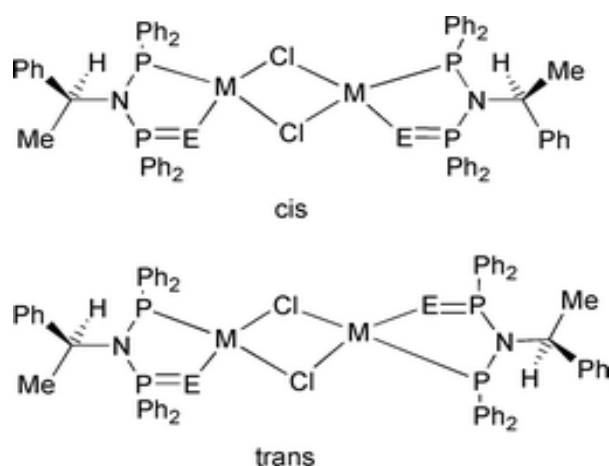
**Πίνακας 9.2** Βασικά δομικά χαρακτηριστικά του υποκαταστάτη  $\{(Ph_2P)N(S-CHMePh)[Ph_2P(Se)]\}$ .

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ (°)	
Se(1)-P(2)	2,112(2)	Se(1)-P(2)-N(1)	117,1(2)
P(1)-N(1)	1,753(7)	P(1)-N(1)-C(25)	121,0(5)
P1-C(13)	1,844(9)	P(2)-N(1)-C(25)	122,7(5)
P(1)-C(19)	1,842(8)	P(1)-N(1)-P(2)	112,2(4)
P(2)-N(1)	1,701(7)		
P(2)-C(1)	1,822(8)		
P(2)-C(7)	1,818(8)		
N(1)-C(25)	1,50(1)		

Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη παρουσιάζει μια σχεδόν τριγωνική δομή για το άτομο του ατόμου αζώτου το οποίο είναι ενωμένο με δύο μη ισοδύναμα άτομα φωσφόρου P(III) και P(V) καθώς και με ένα χειρόμορφο άτομο άνθρακα. Από τη δομή του επίσης πληροφορούμαστε ότι ο δεσμός του ατόμου αζώτου με το άτομο του P(V) 1,701 Å, είναι βραχύτερος από το δεσμό που σχηματίζει με το άτομο του P(III) (1,753 Å). Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τη βιβλιογραφία που αναφέρεται σε παραπλήσιους υποκαταστάτες. Το μήκος του δεσμού φωσφόρου-σεληνίου (2,112 Å) μας υποδεικνύει το σχηματισμό ενός διπλού δεσμού. Επιπλέον παρατηρούμε ότι η γωνία δεσμού που σχηματίζεται μεταξύ P(V)-N-C(assym) 122,7° είναι μεγαλύτερη από τη γωνία που σχηματίζει το άτομο N με το άτομο του P(III), P(III)-N-C(assym) 121,0°. Τέλος, η γωνία που σχηματίζει το άτομο N με τα δύο άτομα φωσφόρου P(III)-N-P(V) είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στον αρχικό υποκαταστάτη.

Η βιβλιογραφία για τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη είναι αρκετά περιορισμένη. Η σύνθεσή του αναφέρεται για πρώτη φορά από τον Faller και την ομάδα του το 2002. Η ομάδα αυτή επικεντρώθηκε στη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό συμπλόκων των ομάδων 9 και 10 των στοιχείων μεταπτώσεως<sup>46</sup>. Στη δημοσίευσή τους αναφέρονται στη σύνθεση τεσσάρων συμπλόκων με τον υποκαταστάτη αυτό. Τα

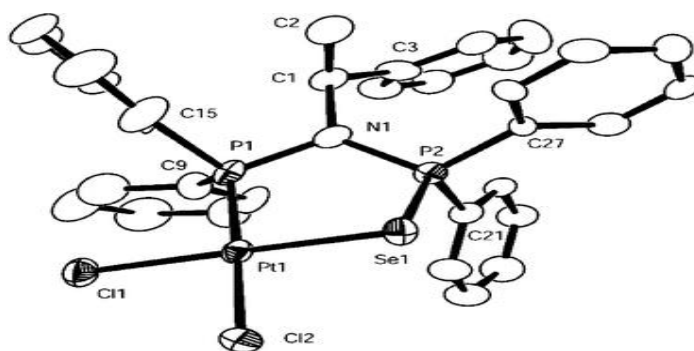
σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν ήταν τα  $[\{\kappa^2\text{-}(S)\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})(\text{Ph}_2\text{P}\{\text{Se}\})\text{NC}(\text{H})(\text{Me})\text{Ph-}P,\text{Se}\}\text{RhCl}_2]$  και  $[\{\kappa^2\text{-}(S)\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})(\text{Ph}_2\text{P}\{\text{Se}\})\text{NC}(\text{H})(\text{Me})\text{Ph-}P,\text{Se}\}\text{IrCl}_2]$  τα οποία παρασκευάστηκαν αντιδρώντας ένα ισοδύναμο  $[(\text{cod})\text{RhCl}_2]$  και  $[(\text{cod})\text{IrCl}_2]$ , αντίστοιχα, με δύο ισοδύναμα του υποκαταστάτη, συνθέτοντας και στις δύο περατώσεις τα αντίστοιχα διπυρηνικά σύμπλοκα.



**Σχήμα 9.2** Γενική μορφή των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν από τον Faller όπου E = S, Se; M = Rh, Ir<sup>50</sup>.

Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 9.2, τα σύμπλοκα που σχηματίζει ο υποκαταστάτης με τα μέταλλα της ένατης ομάδας είναι ως επί το πλείστον διπυρηνικά, με τα μεταλλικά κέντρα να ενώνονται με δύο γέφυρες Cl<sup>-</sup>, ενώ συμπλεκόμενα με τον υποκαταστάτη σχηματίζουν έναν πενταμελή δακτύλιο. Μια επιπλέον ενδιαφέρουσα ιδιότητα που παρουσιάζουν τα σύμπλοκα αυτά είναι η ύπαρξη cis και trans ισομέρειας. Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι με την πάροδο τεσσάρων ωρών στην περίπτωση του συμπλόκου του ροδίου και τα δύο ισομερή σχηματίζονται σε ποσοστό 50 % έκαστο, όμως με την πάροδο του χρόνου, και συγκεκριμένα δύο ημερών, σε μη αναδευόμενο διάλυμα, η αναλογία άλλαξε σε 4:1, χωρίς να αναφέρεται αν το cis η το trans ισομερές είναι το ευνοημένο κινητικά. Παράλληλα, στην περίπτωση του διπυρηνικού συμπλόκου του Ir, αρχικά σχηματίζεται το ένα ισομερές, όμως με την πάροδο του χρόνου και συγκεκριμένα πέντε ημερών σε μη αναδευόμενο διάλυμα έχουμε σχηματισμό και του δεύτερου ισομερούς.

Στην περίπτωση των συμπλόκων της ομάδας 10 των στοιχείων μεταπτώσεως χρησιμοποιήθηκαν τα αρχικά [(cod)PtCl<sub>2</sub>] και [(NCPH)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>], τα οποία και αντέδρασαν σε αναλογία 1:1 με τον υποκαταστάτη δίνοντας μονοπυρηνικά σύμπλοκα, με το μέταλλο να σχηματίζει έναν πενταμελή δακτύλιο με τον υποκαταστάτη.



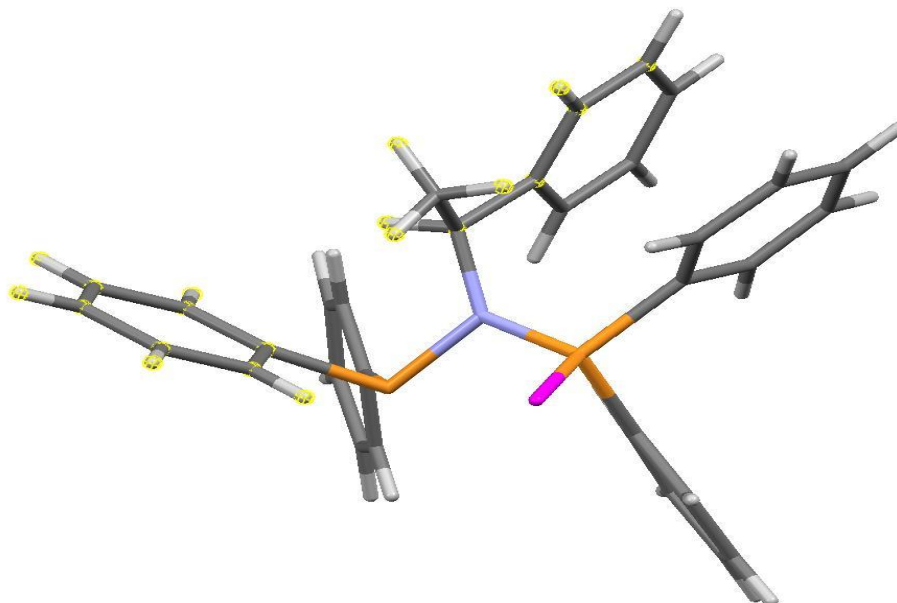
**Σχήμα 9.3** Η δομή του συμπλόκου Pt(II) που σχηματίζεται με τον υποκαταστάτη {(Ph<sub>2</sub>P)N(S-CHMePh)[Ph<sub>2</sub>P(Se)]}.

Οι δομές των συμπλόκων με Pt(II) και Pd(II) είναι πιο απλές από τις δομές των συμπλόκων με Ir(I) και Rh(I). Ένα αξιοσημείωτο φαινόμενο είναι το πώς επιδρά το trans effect στη δομή του συμπλόκου, όπου ενώ το μεταλλικό κέντρο και στις δύο περιπτώσεις είναι ενωμένο με δύο Cl<sup>-</sup>, αυτό που βρίσκεται σε θέση trans με το άτομο του σεληνίου σχηματίζει βραχύτερο δεσμό με το μέταλλο σε σχέση με το άτομο του χλωρίου που βρίσκεται σε θέση trans με το άτομο του φωσφόρου. Το γεγονός οφείλεται στο ότι το άτομο του φωσφόρου είναι ισχυρότερος π-δέκτης από το άτομο του σεληνίου και επομένως έλκει ηλεκτρονιακή πυκνότητα από το μέταλλο, εξασθενώντας το δεσμό του μετάλλου με το άτομο του χλωρίου που βρίσκεται σε θέση trans ως προς αυτό<sup>46</sup>.

Η άλλη δημοσίευση με τον εν λόγω υποκατάστατη αφορά την εργασία του Venkatakrisnan, ο οποίος ασχολήθηκε με την παρασκευή τριπυρηνικών και τετραπυρηνικών πλειάδων, με ενδιαφέροντα αποτελέσματα.

Τέλος, και στο δικό μας Εργαστήριο (παραπομπή) έχει συντεθεί σύμπλοκο Ni(II) με τον υποκαταστάτη αυτό με απροσδόκητα αποτελέσματα, αφού το σύμπλοκο που προέκυψε αποτελούνταν από ένα κέντρο Ni(II) συμπλεγμένο με δύο μόρια υποκαταστάτη, ενώ ή μία ασύμμετρη ομάδα είχε απομακρυνθεί και τη θέση της πήρε

ένα άτομο υδρογόνου, γεγονός που δεν μπορεί να εξηγηθεί ούτε από άποψη στοιχειομετρίας (1:1 υποκαταστάτης : μέταλλο), ούτε από θέμα σύνθεσης (απόσπαση ολόκληρης της ασύμμετρης ομάδας σε ένα από τα δύο μόρια υποκαταστάτη του συμπλόκου)<sup>34</sup>.



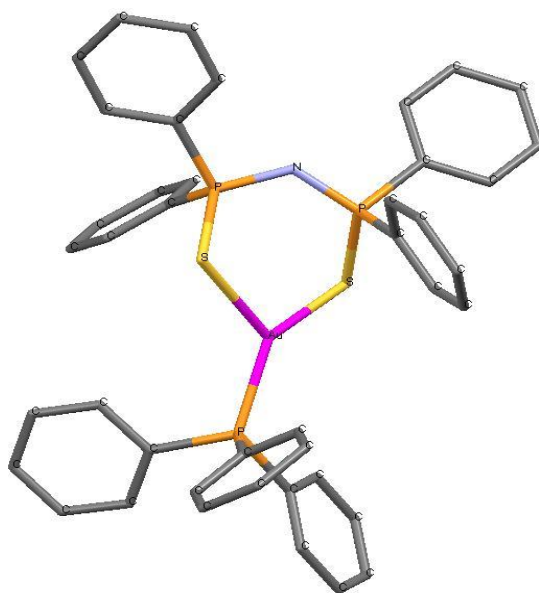
**Σχήμα 9.4** Διαφορετική απεικόνιση της δομής του υποκαταστάτη  $(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\}(\text{S}-\text{CHMePh})$ .

## 9.2 ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ

### $\text{AuPPh}_3\{[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{N}\}$

Σε πυκνό διάλυμα του συμπλόκου σε διχλωρομεθάνιο έγινε αργή προσθήκη n-εξανίου ώστε να μην γίνει βίαιη ανάμιξη των δύο διαλυτών, αποσκοπώντας να δημιουργηθεί μια διπλοστοιβάδα μεταξύ τους. Η αναλογία των διαλυτών ήταν  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-εξάνιο}$  1:3. Ο δοκιμαστικός σωλήνας πωματίστηκε αεροστεγώς και με την πάροδο τεσσάρων ημερών παρελήφθησαν άχρωμοι κρύσταλλοι.

Οι πληροφορίες από την ανάλυση του κρυστάλλου λήφθηκαν με τη βοήθεια ακτίνων-X με πηγή  $\text{CuK}\alpha$  και μήκους κύματος  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , με μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας από γραφίτη. Η θερμοκρασία στην οποία αναλύθηκαν οι κρύσταλλοι ήταν 293 K.



**Σχήμα 9.5** Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου  $\text{AuPPh}_3\{[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{N}\}$ . Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί

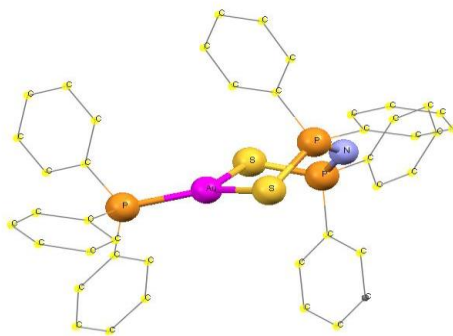
**Πίνακας 9.3** Οι κυριότερες κρυσταλλογραφικές παράμετροι της δομής του  $\text{AuPPh}_3\{[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{N}\}$ .

<b>ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ</b>			
<b>Μοριακός τύπος</b>	$\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{AuNP}_3\text{S}_2$	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>1849,24</b>
<b>Σύστημα κρυστάλλωσης</b>	<b>ΤΡΙΚΛΙΝΕΣ</b>		
<b>Ομάδα χώρου</b>	<b>P-1</b>	<b>Z</b>	<b>2</b>
<b>a (Å)</b>	<b>8,9300</b>	<b>T (K)</b>	<b>293</b>
<b>b (Å)</b>	<b>12,0100</b>	<b>R</b>	<b>3,74</b>
<b>c (Å)</b>	<b>18,4800</b>		
<b>α (°)</b>	<b>78,0000</b>		
<b>β (°)</b>	<b>80,0000</b>		
<b>γ (°)</b>	<b>74,0000</b>		

**Πίνακας 9.4** Βασικά δομικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου  $\text{AuPPh}_3\{[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{N}\}$ .

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ (°)	
Au(1)-S(1)	2,625(1)	S(1)-Au(1)-S(2)	109,36(4)
Au(1)-S(2)	2,404(1)	S(1)-Au(1)-P(3)	112,37(5)
Au(1)-P(3)	2,254(1)	S(2)-Au(1)-P(3)	138,27(5)
S(1)-P(1)	1,997(2)	P(1)-N(1)-P(2)	127,8(3)
S(2)-P(2)	2,029 (2)	Au(1)-S(1)-P(1)	95,85(6)
P(1)-N(1)	1,601(5)	Au(1)-S(2)-P(2)	95,95(6)
P(2)-N(1)	1,573(4)	S(1)-P(1)-N(1)	117,5(2)
		S(2)-P(2)-N(1)	118,0(2)

Παραβλέποντας τον προσανατολισμό των φαινυλίων, η γεωμετρία του σκελετού του συμπλόκου πλησιάζει στο να πληροί τις απαιτήσεις της ομάδας σημείου  $C_2$ . Ο νοητός άξονας διέρχεται από τα άτομα N, Au(1) και P(3). Ο εξαμελής δακτύλιος βρίσκεται σε μια συστρεμμένη διάταξη. Το άτομο του χρυσού έχει μια επίπεδη διαμόρφωση με τρεις συντεταγμένες με συνολικό άθροισμα γωνιών  $360^\circ$ . Επιπλέον, παρατηρείται μια διαφοροποίηση στα μήκη δεσμών του ατόμου του χρυσού με τα δύο άτομα του θείου με τα οποία είναι συνδεδεμένο, καθώς ο δεσμός Au(1)-S(1) είναι 2,625 Å ενώ ο δεσμός Au(1)-S(2) είναι 2,404 Å, δηλαδή εμφανίζεται μια διαφορά στα μήκη δεσμών της τάξεως των 0,201 Å. Η διαφοροποίηση αυτή εμφανίζεται όμως και στις γωνίες των δεσμών S(1)-Au(1)-P(3)  $112,37^\circ$  και S(2)-Au(1)-P(3)  $138,27^\circ$ . Από τα προαναφερθέντα αποτελέσματα μπορούμε να καταλάβουμε ότι το μόριο εμφανίζει κάποιας μορφής ασυμμετρία στο δακτύλιό, του ενώ, επιπλέον, το άτομο του χρυσού είναι πιο ισχυρά συνδεδεμένο με S(1) από ό,τι με το S(2). Τέλος, η γωνία P(1)-N(1)-P(2) στις  $127,8^\circ$  και τα μήκη δεσμού P(1)-N(1) στα 1,601 Å και P(2)-N(1) στα 1,573 Å μας δείχνουν ότι το κομμάτι της διφωσφαζάνης στον υποκαταστάτη (δηλαδή ποιο;) δεν επηρεάζεται από τη σύμπλεξη με το κέντρο Au(I) και παραμένει αρκετά συμμετρικό.



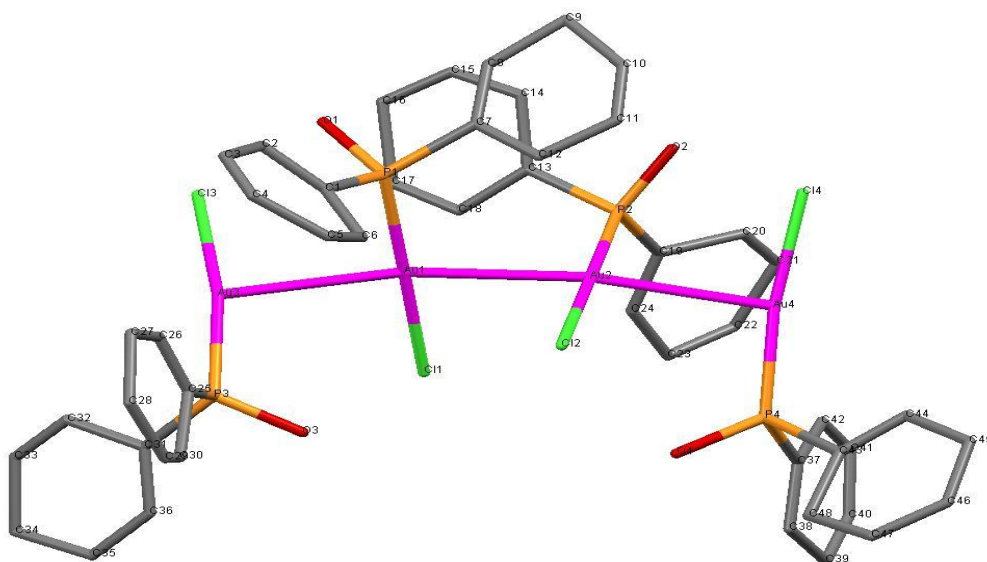
**Σχήμα 9.6** Μια διαφορετική απεικόνιση της διαμόρφωσης του εξαμελούς χηλικού δακτυλίου του συμπλόκου.

### 9.3 ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ

#### $\{P(O)Ph_2\}Au_4Cl_4$

Σε πυκνό διάλυμα του συμπλόκου (πόσο πυκνό;) σε διχλωρομεθάνιο έγινε αργή προσθήκη n-εξανίου ώστε να μην γίνει βίαιη ανάμιξη των δύο διαλυτών, αποσκοπώντας να δημιουργηθεί μια διπλοστοιβάδα μεταξύ τους. Η αναλογία των διαλυτών ήταν  $CH_2Cl_2/n$ -εξάνιο 1:3. Ο δοκιμαστικός σωλήνας πωματίστηκε αεροστεγώς και με την πάροδο τεσσάρων ημερών παρελήφθησαν άχρωμοι κρύσταλλοι.

Οι πληροφορίες από την ανάλυση του κρυστάλλου λήφθηκαν με την βοήθεια ακτίνων-X με πηγή  $CuK\alpha$  και μήκους κύματος  $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ , με μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας από γραφίτη. Η θερμοκρασία στην οποία αναλύθηκαν οι κρύσταλλοι ήταν 293 K.



Σχήμα 9.7 Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου  $\{P(O)Ph_2\}Au_4Cl_4$ .

Πίνακας 9.5 Οι κυριότερες κρυσταλλογραφικές παράμετροι της δομής του συμπλόκου  $\{P(O)Ph_2\}Au_4Cl_4$

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
Μοριακός τύπος	$C_{29}Au_2NO_2P_2$	$V (\text{\AA}^3)$	5025,49
Σύστημα κρυστάλλωσης	ΤΡΙΚΛΙΝΕΣ		
Ομάδα χώρου	C c	Z	8
a (Å)	29,394	T (K)	293
b (Å)	10,233	R	4.49
c (Å)	17,353		
$\alpha$ (°)	90,0000		
$\beta$ (°)	105,674		
$\gamma$ (°)	90,0000		



**Πίνακας 9.6** Βασικά δομικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου {P(O)Ph<sub>2</sub>}Au<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>

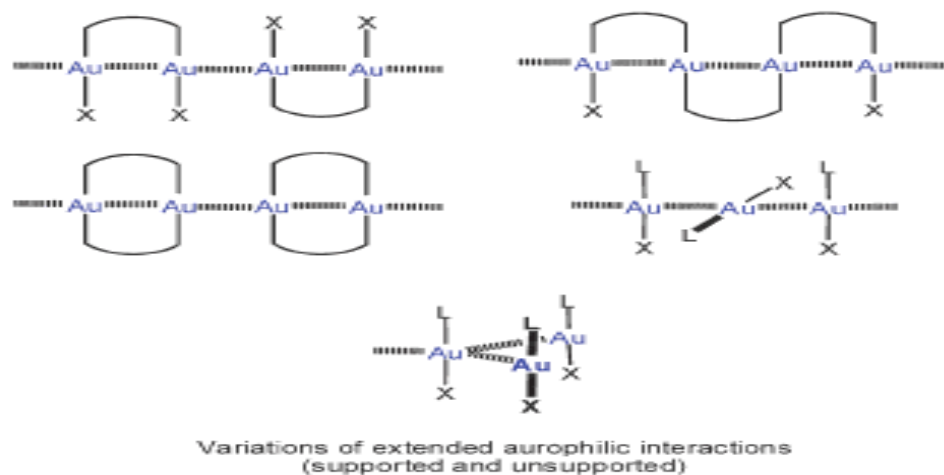
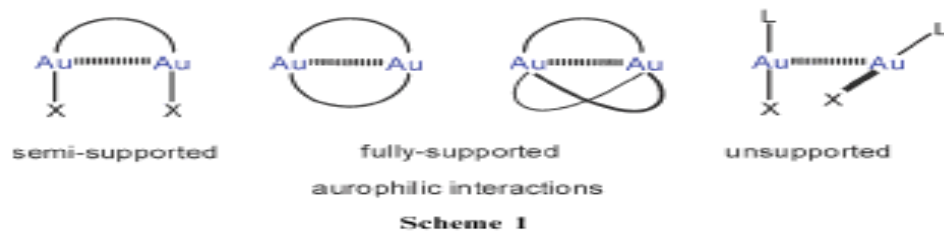
ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ (°)	
Au(1)-Au(2)	2,993(2)	Au(2)-Au(1)-Au(3)	169,18(6)
Au(1)-Au(3)	3,019(2)	Au(2)-Au(1)-Cl(1)	80,8(2)
Au(1)-Cl(1)	2,315(7)	Au(2)-Au(1)-P(1)	99,7(2)
Au(1)-P(1)	2,242(8)	Au(3)-Au(1)-Cl(1)	89,3(2)
Au(2)-Au(4)	3,015(2)	Au(3)-Au(1)-P(1)	90,3(2)
Au(2)-Cl(2)	2,390(8)	Cl(1)-Au(2)-P(1)	179,1(3)
P(2)-Au(2)	2,252(9)	Au(1)-Au(2)-Au(4)	169,38(5)
Au(3)-Cl(3)	2,317(7)	Au(1)-Au(2)-Cl(2)	80,5(2)
P(3)-Au(3)	2,228(8)	Au(1)-Au(2)-P(2)	99,3(2)
Au(4)-Cl(4)	2,33(1)	Au(4)-Au(2)-Cl(2)	89,7(2)
P(4)-Au(4)	2,236(9)	Au(4)-Au(2)-P(2)	90,6(2)
P(1)-O(1)	1,60(2)	Cl(2)-Au(2)-P(2)	179,3(3)
P(2)-O(2)	1,58(3)	Au(1)-Au(3)-Cl(3)	91,3(2)
P(3)-O(3)	1,60(3)	Au(1)-Au(3)-P(3)	98,7(2)
P(4)-O(4)	1,64(3)	Cl(3)-Au(3)-P(3)	169,4(3)
		Au(2)-Au(4)-Cl(4)	90,8(2)
		Au(2)-Au(4)-P(4)	97,1(3)
		Cl(4)-Au(4)-P(4)	171,3(4)
		Au(1)-P(1)-O(1)	116,9(9)
		Au(2)-P(2)-O(2)	113(1)
		Au(3)-P(3)-O(3)	112(1)
		Au(4)-P(4)-O(4)	120(9)

Το σύμπλοκο αυτό παρουσιάζει ένα ενδιαφέρον φαινόμενο που παρουσιάζεται κατά κύριο λόγο σε σύμπλοκα του Au(I), το φαινόμενο Auophilicity (χρυσοφιλικότητα). Ελλείψει στερεοχημικής παρεμπόδισης, τα κέντρα Au(I) τα οποία περιέχονται είτε στο ίδιο είτε σε διαφορετικά μόρια, βρέθηκε ότι έλκονται είτε ενδομοριακά είτε διαμοριακά σε κάποιες εξισορροπητικές αποστάσεις οι οποίες κυμαίνονται από 2,5 έως 3,5 Å. Η απόσταση αυτή είναι μικρότερη από το άθροισμα των ακτίνων van der Waals (3,8 Å) των δύο κέντρων Au(I). Η ύπαρξη τέτοιων ελκτικών αλληλεπιδράσεων είναι απροσδόκητη αφού τα σύμπλοκα του Au(I) έχουν δομή [5d<sup>10</sup>] και θα αναμενόταν να εμφανίζουν μόνο κάποιες ασθενείς δυνάμεις van

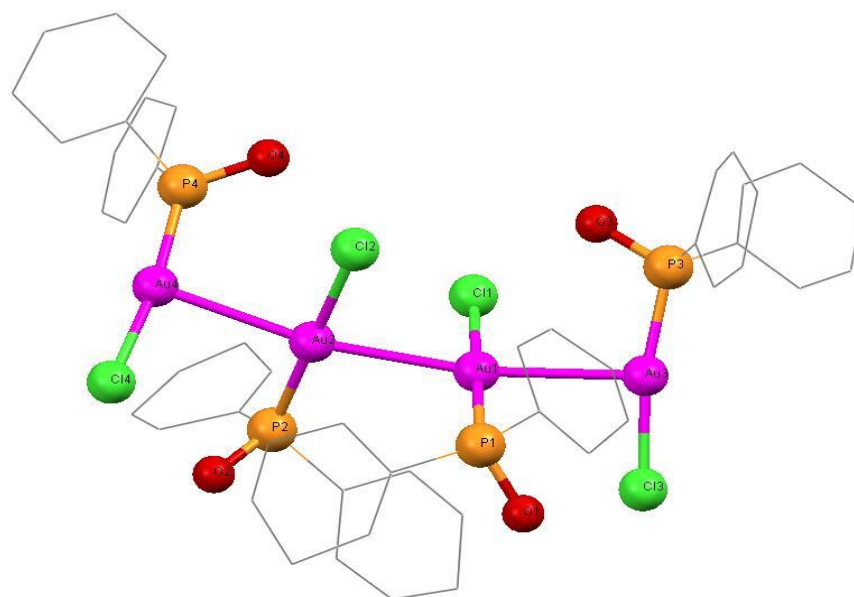
der Waals. Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των (+1) ηλεκτρικών φορτίων των κατιόντων του χρυσού θα έπρεπε να καταλήγουν σε σημαντικές απώσεις Coulomb σε μικρότερες αποστάσεις.

Προπαρασκευαστική και δομική εργασία έδειξε ότι αυτές οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ κέντρων με ηλεκτρονιακή απεικόνιση  $d^{10}$  όχι μόνο απαντούν στη χημεία του χρυσού, αλλά μπορούν να επιστρατευτούν εσκεμμένα για τη σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων με ασυνήθιστες γεωμετρίες και δομές. Τα αποτελέσματα της εν λόγω έρευνας έδωσαν περεταίρω ώθηση στη μελέτη της χημείας του χρυσού. Στα τέλη της δεκαετίας του 80 υπήρξε μεγάλη πρόοδος στη χημεία του χρυσού, με καινοτομίες στην εφαρμογή των συμπλόκων του χρυσού. Ως συνέπεια, έγινε διαθέσιμος ένας μεγάλος αριθμός δομικών δεδομένων. Ο νέος τύπος ένδο- και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων έγινε κατανοητός και οι επιπτώσεις του στις φυσικές ιδιότητες των υλικών έγινε το θέμα εντατικών μελετών.

Η πρόοδος συνοψίστηκε σε διάφορα άρθρα τα οποία ανέδειξαν την αποδοχή αυτής της ενδιαφέρουσας αλληλεπίδρασης σε όλα τα είδη συμπλόκων. Σε μικρότερο αριθμό περιπτώσεων, το φαινόμενο αυτό μελετήθηκε σε κατάσταση όπου το σύμπλοκο ήταν σε διάλυμα. Τα δεδομένα έδειξαν ότι η χρυσοφιλική έλξη μπορεί να συσχετιστεί με την ενέργεια ενός δεσμού υδρογόνου, γεγονός που την καθιστά ένα αδιαμφισβήτητο σημαντικό παράγοντα για τη μελέτη των συμπλόκων του χρυσού<sup>47</sup>.



**Σχήμα 9.8** Τύποι χρυσοφιλικής έλξης.



**Σχήμα 9.9** Η κρυσταλλική δομή του τετραπυρηνικού συμπλόκου.

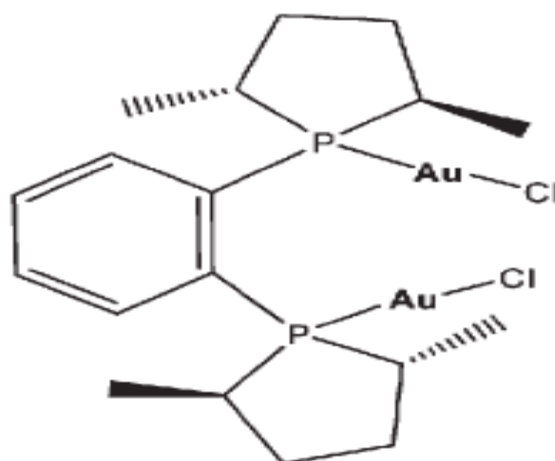
## **10. ΑΣΥΜΜΕΤΡΗ ΚΑΙ ΜΗ ΥΔΡΟΦΟΡΜΥΛΙΩΣΗ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΡΟΔΙΟΥ(I) ΚΑΙ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ (I).**

Στην παρούσα εργασία επικεντρωθήκαμε σε καταλυτικά πειράματα υδρογόνωσης και υδροφορμυλίωσης χρησιμοποιώντας προ-χειρόμορφα και μη υποστρώματα για να ελέγξουμε την καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων  $[Au_2Cl_2\{PPh_2\}_2N(S-CHMePh)]$  και  $[Rh(CO)Cl\{(Ph_2P)N\{Ph_2P(Se)\}(S-CHMePh)]$ .

### **10.1 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ $[Au_2Cl_2\{PPh_2\}_2N(S^*-CHMePh)]$**

Γενικά, δεν υπάρχουν πολλές αναφορές σχετικά με τη δράση συμπλόκων του χρυσού σε καταλυτικές αντιδράσεις υδρογόνωσης και υδροφορμυλίωσης. Έναυσμα, για τη μελέτη της δράσης του προς μελέτη συμπλόκου δόθηκε από μια πρόσφατη δημοσίευση από τους Aleix Comas-nives και Gregory Ujaque στο περιοδικό J.A.C.S. σχετικά με την εφαρμογή του διπυρηνικού συμπλόκου του χρυσού  $\{(AuCl)_2[(R,R)-Me-DuPhos]\}$  σε πειράματα ασύμμετρης υδρογόνωσης, με αποδόσεις παρεμφερείς με σύμπλοκα Pt(II) και Ir(I) και με καλύτερη εναντιοεκλεκτικότητα<sup>48</sup>.

Τα πρώτα πειράματα που διεξήχθησαν με το σύμπλοκο  $[Au_2Cl_2\{PPh_2\}_2N(S-CHMePh)]$  αφορούσαν τη δραστηριότητά του σε αντιδράσεις μη ασύμμετρης υδροφορμυλίωσης. Οι αντιδράσεις έλαβαν χώρα σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα υψηλής πίεσης από ανοξείδωτο χάλυβα 300 mL, ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε αποσταγμένο διχλωρομεθάνιο ενώ ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν τα 1-οκτένιο και στυρένιο. Η αναλογία υποστρώματος/καταλύτη ήταν 1000 mol υποστρώματος / 1 mol καταλύτη, ενώ οι συνθήκες υπό τις οποίες διεξήχθησαν οι αντιδράσεις ήταν πίεση P=100 bar, θερμοκρασία θ=60 °C και η διάρκεια των αντιδράσεων ήταν 18 h. Τα αποτελέσματα δεν ήταν ενθαρρυντικά αφού και στις δύο περιπτώσεις δεν είχαμε σχηματισμό προϊόντος<sup>49</sup>.



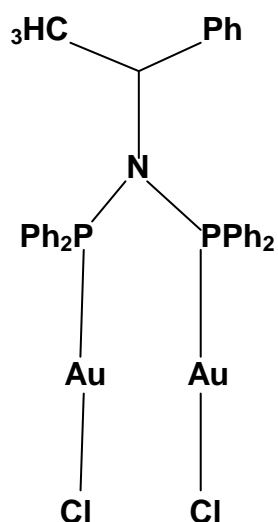
**Σχήμα 10.1** το σύμπλοκο  $\{(AuCl)_2[(R,R)\text{-Me-DuPhos}]\}$  το οποίο είναι το μοναδικό στη βιβλιογραφία που αναφέρεται να έχει καλή απόδοση σε αντιδράσεις ασύμμετρης υδρογόνωσης

Εν συνεχεία, μελετήσαμε τη δραστηριότητα του συμπλόκου σε πειράματα ασύμμετρης υδρογόνωσης. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, τα πειράματα διεκπεραιώθηκαν σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα υψηλής πίεσης από ανοξείδωτο χάλυβα 300 mL. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε αποσταγμένο διχλωρομεθάνιο ενώ ως υπόστρωμα σε όλα τα πειράματα επιλέχθηκε η προχειρόμορφη ένωση Dimethyl Itaconate με στοιχειομετρική αναλογία 100 mol υποστρώματος / 1 mol καταλύτη / 20 mL διαλύτη. Στα πειράματα υδρογόνωσης έγινε εκτενέστερη μελέτη του τρόπου με τον οποίο οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας επηρεάζουν την απόδοση της αντίδρασης.

Αρχικά, μελετήσαμε την αντίδραση σε συνθήκες θερμοκρασίας 25 °C και πίεσης P=50 bar για περίπου 24 h χωρίς να έχουμε καθόλου μετατροπή του υποστρώματος προς τα χειρόμορφα προϊόντα που επιθυμούσαμε. Έπειτα, στα επόμενα δύο πειράματα δοκιμάσαμε πιο έντονες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, με τη θερμοκρασία να φτάνει στους 80 °C και την πίεση στα 100 bar χωρίς κανένα αποτέλεσμα. Τέλος, επιχειρήσαμε να ενεργοποιήσουμε το καταλυτικό σύμπλοκο με χρήση AgOtf το οποίο έχει την ιδιότητα να αποσπάει τα άτομα χλωρίου από το

σύμπλοκο αφήνοντας ελεύθερη μια θέση σύμπλεξης για το υπόστρωμά μας. Οι συνθήκες του συγκεκριμένου πειράματος ήταν 50 bar πίεση και 30 °C θερμοκρασία, όμως, τα αποτελέσματα ήταν και πάλι αρνητικά.

Συνοψίζοντας, το εν λόγω σύμπλοκο δεν είχε καμία δραστικότητα τόσο σε αντιδράσεις υδρογόνωσης όσο και υδροφορμυλίωσης, τουλάχιστον υπό τις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας. Κάποιοι παράγοντες οι οποίοι ίσως να επηρέασαν αρνητικά τις αντιδράσεις ήταν ενδεχομένως η δομή του υποκαταστάτη του συμπλόκου μας. Σε αντίθεση με το σύμπλοκο της βιβλιογραφίας, το σύμπλοκο  $[Au_2Cl_2(PPh_3)_2N(S-CHMePh)]$  που χρησιμοποιήσαμε έχει το χειρόμορφο κέντρο του αρκετά μακριά από τα δύο μεταλλικά κέντρα, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να επηρεάσει την εναντιοεκλεκτικότητα της αντίδρασης. Επιπλέον, ρόλο πρέπει να παίζει και ο διαλύτης, στη δημοσίευση<sup>49</sup> γίνεται χρήση αιθανόλης ως διαλύτη, δημιουργώντας πιο σύνθετα προβλήματα στην περίπτωσή μας αφού το δικό μας σύμπλοκο δεν είναι διαλυτό σε αιθανόλη, ενώ παρουσιάζει και αστάθεια λόγω των αναγωγικών ιδιοτήτων της. Από τις δύο δημοσιεύσεις με το σύμπλοκο της βιβλιογραφίας δεν ξεκαθαρίζεται επακριβώς αν η υδρογόνωση γίνεται με την προσθήκη μοριακού υδρογόνου στο υπόστρωμα ή αν γίνεται μέσω μεταφορά ατόμου υδρογόνου, από τον διαλύτη στο υπόστρωμα (οι αλκοόλες χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε αντιδράσεις υδρογόνωσης χωρίς την παράλληλη προσθήκη μοριακού υδρογόνου).



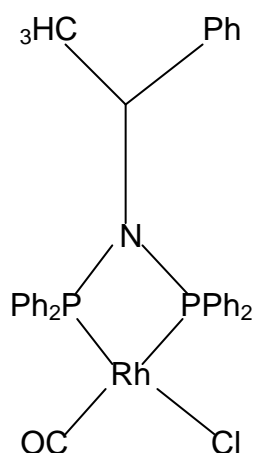
**Σχήμα 10.2** Δομή του συμπλόκου που χρησιμοποιήσαμε για τα καταλυτικά μας πειράματα.

Τέλος, θα αποτελούσε ενδιαφέρον αν μελετούσαμε τη καταλυτική δραστικότητα του συμπλόκου αυτού και με άλλα υποστρώματα όπως το 2-benzylidenesuccinate και το diethyl 2-naphthylidenesuccinate, τα οποία δεν μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

## 10.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ

### [Rh(CO)Cl{(Ph<sub>2</sub>P)N{(Ph<sub>2</sub>P(Se))}(S-CHMePh)]

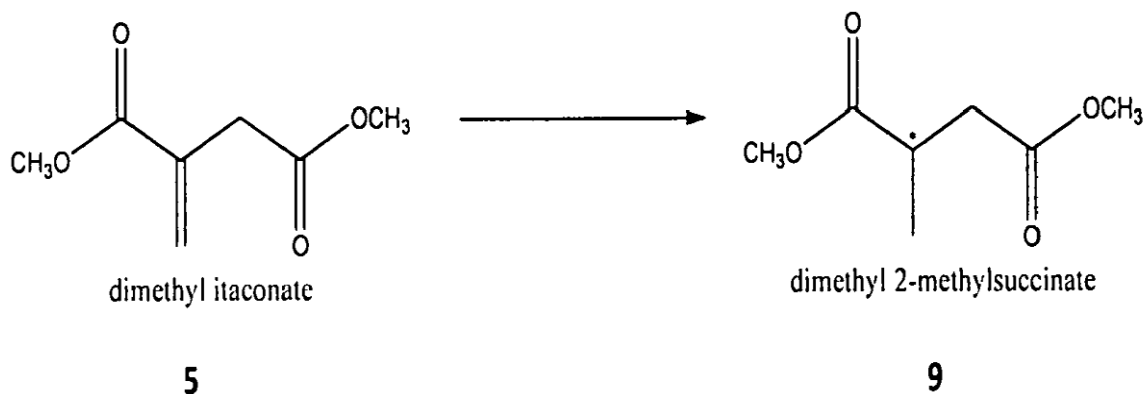
Το ρόδιο ως μέταλλο, όπως αναφέραμε και στα προηγούμενα Κεφάλαια, είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μέταλλα στο πεδίο της υδρογόνωσης. Κατά τη διάρκεια της διατριβής μελετήσαμε τη δραστικότητα του συμπλόκου [Rh(CO)Cl{(Ph<sub>2</sub>P)N{(Ph<sub>2</sub>P(Se))}(S-CHMePh)] σε αντιδράσεις υδρογόνωσης.



**Σχήμα 9.3** Μια από τις πιθανές διαμορφώσεις του συμπλόκου  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se}))\}(\text{S-CHMePh})]$

Οι αντιδράσεις έλαβαν χώρα σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, χρησιμοποιώντας Dimethyl Itaconate ως υποστρώμα με στοιχειομετρική αναλογία 1 mol υποστρώματος / 0,01 mol καταλύτη / 3 mL διαλύτη. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο διχλωρομεθάνιο. Στο πρώτο από τα δύο πειράματα χρησιμοποιήσαμε συνθήκες αντίδρασης 50 bar πίεση και 25 °C και διάρκεια αντίδρασης 24 h. Μετά το πέρας της αντίδρασης, αναλύσαμε με χρωματογραφικές τεχνικές τα προϊόντα της αντίδρασης και η συνολική μετατροπή του υποστρώματος σε προϊόντα ήταν μικρότερη του 5 %. Στο δεύτερο εκ των πειραμάτων χρησιμοποιήσαμε πιο δραστικές συνθήκες, αυξάνοντας τη θερμοκρασία στους 80 °C ενώ οι άλλες παράμετροι της αντίδρασης παρέμειναν σταθερές. Τα αποτελέσματα ήταν λίγο καλύτερα, με τη μετατροπή του υποστρώματος να φτάνει το 10 % τα οποίο και πάλι δεν είναι ικανοποιητικό.





**Σχήμα 9.4** Υδρογόνωση του υποστρώματος Dimethyl Itaconate. Το προϊόν που προκύπτει έχει ένα ασύμμετρο κέντρο το οποίο μπορεί να είναι είτε R είτε S και επηρεάζεται από τη χειρομορφικότητα του καταλύτη.

Παρόμοιο σύμπλοκο με το δικό μας χρησιμοποιήθηκε από τον Woollins στην καρβονυλίωση της μεθανόλης, με εξαιρετικά αποτελέσματα. Ωστόσο, στην υδρογόνωση οι προσπάθειές μας δεν στέφθηκαν από επιτυχία. Κάποιες παράμετροι που μπορεί να συνέβαλλαν στο γεγονός αυτό είναι το μέγεθος του δακτυλίου που σχηματίζει ο υποκαταστάτης με το άτομο του ροδίου, αφού αναφέρεται ότι το βέλτιστο για την υδρογόνωση και υδροφορμυλίωση είναι η ύπαρξη οκταμελούς δακτυλίου, ενώ μικρότεροι δακτύλιοι δεν ευνοούν ιδιαίτερα την αντίδραση. Επίσης, ένας δεύτερος παράγοντας είναι η ύπαρξη Cl<sup>-</sup> στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου το οποίο ίσως να αποσπάται δυσκολότερα από το μέταλλο για τη δημιουργία κενού στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου, ενώ απόσπασή του δημιουργεί το επιπρόσθετο πρόβλημα του σχηματισμού HCl στο διάλυμα της αντίδρασης το οποίο δρα κατασταλτικά για την πορεία της. Θα άξιζε να δοκιμαστούν παρόμοιες αντιδράσεις με κατιονικά σύμπλοκα τέτοιου τύπου, όπου το Cl<sup>-</sup> θα έχει απομακρυνθεί (όχι in situ) από κάποιο άλας του αργύρου από το σύμπλοκο.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νέων συμπλόκων Au(I) και Rh(I) με οξειδωμένα παράγωγα ιμιδοδιφωσφινικών υποκαταστατών και εν συνεχεία η διερεύνηση της καταλυτικής τους δραστηριότητας σε αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης. Τα αποτελέσματα της εργασίας αποτελούν τη βάση περαιτέρω έρευνας.

Σχετικά με το σύμπλοκο  $[Rh(CO)Cl\{(Ph_2P)N(Ph_2P(Se))(S-CHMePh)\}]$ , ένα παρόμοιο σύμπλοκο χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς από την ομάδα του Woollins στην καρβονυλίωση της, ωστόσο στην υδρογόνωση η δραστηριότητα δεν ήταν ιδιαίτερα υψηλή. Κάποιες παράμετροι που μπορεί να συνέβαλλαν στο γεγονός αυτό είναι το μέγεθος του δακτυλίου που σχηματίζει ο υποκαταστάτης με το άτομο του ροδίου αφού αναφέρεται ότι το βέλτιστο για την υδρογόνωση και υδροφορμυλίωση είναι η ύπαρξη οκταμελούς δακτυλίου ενώ μικρότεροι δακτύλιοι δεν εύνουν ιδιαίτερα την αντίδραση ενώ ένας δεύτερος παράγοντας είναι η ύπαρξη  $Cl^-$  στην σφαίρα σύνταξης του μετάλλου το οποίο αποσπάται δυσκολότερα από το μέταλλο για την δημιουργία κενού στην σφαίρα σύνταξης του μετάλλου. Επίσης, ενδεχόμενη απόσπασή του δημιουργεί το επιπρόσθετο πρόβλημα της δημιουργίας HCl στο διάλυμα της αντίδρασης το οποίο δρα κατασταλτικά για την πορεία της. Θα άξιζε να δοκιμαστούν παρόμοιες αντιδράσεις με κατιονικά σύμπλοκα τέτοιου τύπου, όπου το  $Cl^-$  θα έχει απομακρυνθεί (όχι *in situ*) από κάποιο άλας του Ag(I) από το σύμπλοκο.

Το σύμπλοκο  $[Au_2Cl_2\{PPh_2\}_2N(S-CHMePh)]$  απεδείχθη ανενεργό τόσο σε αντιδράσεις υδρογόνωσης όσο και υδροφορμυλίωσης, τουλάχιστον υπό τις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν. Σε αντίθεση με το σύμπλοκο  $(AuCl)_2[(R,R)\text{-Me-DuPhos}]$  της βιβλιογραφίας, το σύμπλοκο  $[[Au_2Cl_2\{PPh_2\}_2N(S-CHMePh)]$  έχει το χειρόμορφο κέντρο του αρκετά μακριά από τα δύο μεταλλικά κέντρα, με αποτέλεσμα πιθανώς να μην μπορεί να επηρεάσει την εναντιοεκλεκτικότητα της αντίδρασης. Επιπλέον, ρόλο πρέπει να παίζει και ο διαλύτης, στη βιβλιογραφία<sup>49</sup> αναφέρεται η χρήση της αιθανόλης ως διαλύτη, γεγονός που θα δημιουργούσε προβλήματα στην περίπτωση μας, αφού το δικό μας σύμπλοκο δεν είναι διαλυτό σε αιθανόλη. Επιπλέον, το εν λόγω σύμπλοκο παρουσιάζει και αστάθεια λόγω των αναγωγικών ιδιοτήτων της, ενώ από τις δύο δημοσιεύσεις με το σύμπλοκο της βιβλιογραφίας δεν ξεκαθαρίζεται επακριβώς αν η υδρογόνωση γίνεται με την προσθήκη στοιχειακού υδρογόνου στο υπόστρωμα ή αν γίνεται μέσω μεταφοράς ατόμου υδρογόνου, (οι αλκοόλες

χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε αντιδράσεις υδρογόνωσης χωρίς την παράλληλη προσθήκη στοιχειακού υδρογόνου). Τέλος, θα αποτελούσε ενδιαφέρον αν μελετούσαμε τη καταλυτική δραστηριότητα του συμπλόκου αυτού και με άλλα υποστρώματα όπως το 2-benzylidenesuccinate και το diethyl 2-naphthylidenesuccinate, τα οποία δεν μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 11: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.

<b>ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΟΣ ΟΡΟΣ</b>	<b>ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΟΡΟΣ</b>
Bulk chemicals	Χημικές ουσίες μεγάλης κλίμακας
Ultra fine chemicals	Χημικά υψηλής προστιθέμενης αξίας
activity	Δραστικότητα
Rate constant	Σταθερά ταχύτητας
Activation energy	Ενέργεια ενεργοποίησης
Bioanalytical Systems	Βιοαναλυτικά συστήματα
Ligand	Υποκατοστάτης
Bis-diphenylphosphino amine	Δις(διφαινυλοφωσφινο)αμίνη
Vinyl acetate	Οξικό βινύλιο
Trans influence	Trans επήρεια
Hydrotreating	Υδρογονοεπεξεργασία
Hydrocracking	Υδρογονοδιάσπαση
Auophilicity	Χρυσοφιλικότητα

## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΟΝΥΜΙΑ

<b>DIOP, DPPF, DPPM,</b>	Υποκαταστάτες
<b>IR</b>	Φασματοσκοπία Υπερύθρου
<b>NMR</b>	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
<b>g</b>	γραμμάρια
<b>cm</b>	Εκατοστά
<b>dppa</b>	Δις-(διφαινυλοφωσφίνο)αμίνη
<b>Cat</b>	Καταλύτης
<b>mmol</b>	Χιλιοστά των mol
<b>CO</b>	Μονοξείδιο του άνθρακα
<b>CO<sub>2</sub></b>	Διοξείδιο του άνθρακα
<b>Hz</b>	Hertz
<b>mL</b>	Χιλιοστά του λίτρου

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Παπαδογιαννάκης, Γ.Κ., Σημειώσεις Βιομηχανικής Κατάλυσης, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2004.
2. Leach, Bruce. E., Industrial Catalysis: Chemistry applied to your life-style and environment, In *Applied industrial catalysis*, vol 1, New York, Academic press, Inc, 1983.
3. Jacobs, G., Davis, B. H., Low temperature water-gas shift catalysts, In *Catalysis*, vol 20, Spivey, J.J and Dooley, K.M (Ed), Cambridge, The royal society of chemistry, 2007.
4. The Role Catalysts in Chemical Reactions, Their Importance in Industry. *StudyMode.com*. Retrieved 10, 1999.
5. Cornils, B.; Herrmann, W. A. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2<sup>nd</sup> Edition, VCH: Weinheim, 2002
6. M. Albert Vannice ,Kinetics of catalytic reactions 2005.
7. R. I. Masel, "Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces", Wiley Series in Chemical Engineering, Wiley-Interscience, New York, USA, 1996.
8. Zhen Ma, Zaera F "Heterogeneous Catalysis by Metals" in Encyclopedia of Inorganic Chemistry, John Wiley, 2006.
9. Warshel, A.; Sharma, P.K.; Kato, M.; Xiang, Y.; Liu, H.; Olsson, M.H.M. "Electrostatic Basis of Enzyme Catalysis". *Chem. Rev.* **106** (8): 3210–3235 2006.
10. Berkessel, A., Groeger, H. *Asymmetric Organocatalysis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
11. Special Issue: List, Benjamin "Organocatalysis". *Chem. Rev.* **107** (12): 5413–5883, 2007.
12. E. Farnetti, R. Di Monte and J. Kaspar, Homogenous and heterogenous catalysis, Encyclopedia of life support systems (EOLSS), University of Trieste, 2004.
13. Σ. ΚΟΪΝΗΣ, σημειώσεις ομογενούς κατάλυσης, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2003
14. D. Robbins, Rhodium-Catalyzed stereoselective hydroformylation, report, university of Illinois, 2008
15. D. S. Breslow and R. F. Heck, *Chem. Ind*, 467, London, 1960.

16. R. F. Heck and D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, , 83, 4023, 1961.
17. R. Franke, D. Selent, and A. Börner, *Applied Hydroformylation*, Chemical Reviews, A-BE, 2012.
18. X. Wang and S. L. Buchwald, Rh-Catalyzed Asymmetric Hydroformylation of Functionalized 1,1-Disubstituted Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (47), pp 19080–19083, 2011.
19. A. L. Watkins, B. G. Hashiguchi and C. R. Landis, Highly Enantioselective Hydroformylation of Aryl Alkenes with Diazaphospholane Ligands, *organometallic Lett.*, 2008, 10 (20), pp 4553–4556.
20. Hudlický, Miloš, *Reductions in Organic Chemistry*. Washington, D.C.: p. 429, American Chemical Society.
21. Horner, L., Siegel, H. and Büthe, H. *Angewandte Chemie (International Ed. In English)*, 7, 942. 1968, 1996.
22. Knowles, W.S. and Sabacky, M.J. *Chemical Communications*, 22, 1445. 1968
23. R. Szostak, Catalytic hydrotreating in petroleum refining, *The encyclopedia of earth*, 2006.
24. R. Sadeghbeigi *Fluid Catalytic Cracking Handbook* (2nd ed.). Gulf Publishing, 2000
25. Brown, J. M. In *Comprehensive Asymmetric Catalysis*; Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H., Eds.; Springer: Berlin, Vol. I, pp 121–182, 1999
26. Wilkinson, J. *Chem. Soc. (A)*, 1711, 1966.
27. K.R. Westerterp, E.J. Molgal, K.B. van Gelder, Catalytic hydrogenation reactors for the fine chemicals industries. Their design and operation, *Chemical Engineering and Processing* 36, 17-27, 1997.
28. K.A. Vallianatou, I.D. Kostas, J. Holz, A. Börner *Tetrahedron Lett.*, 47(45), 7947-7950, 2006
29. Akabori, S.; Sakurai, S.; Izumi, Y.; Fujii, Y. "An Asymmetric Catalyst". *Nature* 178 (4528): 323, 1956.
30. Noyori, R. "Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture 2001)". *Advanced Synthesis & Catalysis* 345 (12): 15–41, 2003.
31. A. Mohammed Ejgandi, Measuring the electronic and steric effect of some phosphine ligands. Διπλωματική εργασία ειδίκευσης, University of Manchester, School of chemistry, 2010.

32. I. D. Kostas, Recent Advances on P,N-Containing Ligands for transition-Metal Homogeneous Catalysis, *Current Organic Synthesis*, 2008.
33. S. Kuhlamm, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, E. Killian, M. C. M. , H. Maumela, D. H. Morgan, M. Pretorius, N. Taccardi, P. Wasserscheid, N-substituted diphosphinamines: Toward rational ligand design for the efficient tetramerization of ethylene, *Journal of Catalysis*, 2006.
34. de Vries, J. G.; Elsevier, C. J. *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*; Wiley-VCH: Vol. 1–3, 2007.
35. I. Σταματόπουλος, Σύνθεση και χαρακτηρισμός ενώσεων  $Ni^{II} (P,P)X_2$ ,  $X=Cl, Br$ . Μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας σε αντιδράσεις πολυμερισμού του νορβορνεπίου, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, 2008.
36. M. S. Balakrishna, R. Klein, S. Uhlenbrock, A. A. Pikerton and R. G. Cavell, Heterodifunctional Ligands Derived from Monooxidized Bis(phosphino)amines. Synthesis and Transition Metal (Molybdenum(0), Tungsten(0), Rhodium(I), Palladium(II), and Platinum(II)) Complexes of (Diphenylphosphino)(diphenylphosphinothioyl)- and (Diphenylphosphino)(diphenylselenoyl)phenylamine,  $Ph_2PN(Ph)P(E)Ph_2$  ( $E=S, Se$ )., *Inorganic Chemistry*, 32, 5676-5681, 1993.
37. K. Raghuraman, S. S. Krishnamurthy, M. Nethaji, Late transition metal complexes derived from diphosphazane monosulfide ligands: X-ray crystal structures of  $[Ru_3(\mu-CO)(CO)_7(\mu_3-S)\{Ph_2PN((S)-*CHMePh)PPh_2-\kappa^2 P,P\}]$  and  $[Rh(CO)Cl\{PPh_2(S)N(C*HMePh)PPh_2\}-\kappa^2 P,S]$ , Part 16. Organometallic chemistry of diphosphazanes, *Journal of Organometallic Chemistry* 669, 79-86, 2003.
38. D. K. Dutta, J. D. Woollins, A. M.Z. Slawin, D. Konwar, M. Sharma, P. Bhattacharyya, S. M. Aucott, Rhodium(I) carbonyl complexes of mono selenium functionalized bis(diphenylphosphino)methane and bis(diphenylphosphino)amine chelating ligands and their catalytic carbonylation activity, *Journal of Organometallic Chemistry* 691, 1229-1234, 2006.
39. A. M.Z. Slawin, M. B. Smith and D. Woollins, Late transition-metal complexes with the heterofunctional phosphine  $Ph_2PNP(O)Ph_2$ ., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1283-1293, 1996.



40. W. Cheung, C. Lai, Q. Zhang, W. Wong, I. D. Williams, W. Leung, Iridium and rhodium complexes containing dichalcogenoimidodiphosphinato ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 359, 2712-2720, 2006.
41. A. Laguna, M. Laguna, M.N. Fraile, Dihalo(tetraphenyldithioimidodiphosphinato)gold(III) Complexes. Crystal and Molecular Structure of  $[\text{AuCl}_2(\text{SPPH}_2\text{NPPH}_2\text{S})]$ , *Inorganica Chimica Acta*, 150, 233-236, 1988.
42. J. D. E. T. Wilton-Ely, A. Schier, and H. Schmidbaur, Two-Three-, and Four-Coordination at Gold (I) Supported by the Bidentate Selenium Ligand  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$ -, *Inorganic Chemistry*, 40, 4656-4661, 2001.
43. Quagliano, J. V.; Schubert, Leo. The Trans Effect in Complex Inorganic Compounds. *Chem. Rev.*, 50, 201-260, **1952**.
44. T. S. Venkatakrishnan, S. S. Krishnamurthy, M. Nethaji, *Chalcogen-capped ruthenium carbonyl clusters derived from diphosphazane mono- and dichalcogenides of the type  $\text{X}_2\text{P}(\text{E})\text{N}(\text{R})\text{PX}_2$  and  $\text{X}_2\text{P}(\text{E})\text{N}(\text{R})\text{P}(\text{E})\text{X}_2$  (E = S or Se)*, Department of Inorganic and Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India, *Journal of Organometallic Chemistry* 690, 4001-4017, 2005.
45. J. W. Faller, J. Lloret-Fillol, J. Parr, Complexes of elements of groups 9 and 10 with new chiral chelating bisphosphine monosulfide and monoselenide ligands, *New Journal of Chemistry*, 26, 883-888, 2002.
46. Timothy J. Barder, F. Albert Cotton, Diane Lewis, Willi Schwotzer, Stephen M. Tetrick, and Richard A. Walton, *Multiply Bonded Dimetal Complexes Containing Bis(diphenylphosphino)methane Bridges: Complexes Possessing Rhenium-Rhenium Double Bonds and a Tungsten-Tungsten Single Bond* a Texas A&M University, 1983
47. F. Mohr, H. Schmidbaur, *Gold Chemistry Applications and future directions in the life sciences*, Wiley-Vch, book, 2009.
48. A. Comas-vives, G. Ujaque, Unraveling the pathway of Gold(I) Catalyzed Olefin Hydrogenation: An ionic mechanism, *J.A.C.S.*, 135, 1295-1305, 2013.

49.C. Gonzalez-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, Enantioselective Hydrogenation of alkynes and imines by a gold catalyst, Chem. Communications, 3451-3453, 2005.