



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της καταλυτικής
δραστηρότητας συμπλόκων του τύπου $M(P,P)X_2$, $M(P,E)X_2$
και $M(E,E)X_2$, $M = Ni, Pd, Pt$, $E = O, S, Se$, $X = Cl, Br$**

ΙΩΑΝΝΗΣ ΣΤΑΜΑΤΟΠΟΥΛΟΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ

**ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2014
ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας συμπλόκων του τύπου $M(P,P)X_2$, $M(P,E)X_2$ ΚΑΙ $M(E,E)X_2$, $M = Ni, Pd, Pt$, $E = O, S, Se$, $X = Cl, Br$

ΙΩΑΝΝΗΣ ΣΤΑΜΑΤΟΠΟΥΛΟΣ

A.M.: 102806

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Παναγιώτης Κυρίτσης	Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ (Επιβλέπων)
Μαρίνος Πιτσικάλης	Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ
Ιωάννης Κώστας	Ερευνητής Α ΕΙΕ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χριστιάνα Μητσοπούλου	Καθηγήτρια
Ιωάννης Κώστας	Ερευνητής Α
Μαρίνος Πιτσικάλης	Αναπληρωτής Καθηγητής
Σπύρος Κοΐνης	Επίκουρος Καθηγητής
Παναγιώτης Κυρίτσης	Επίκουρος Καθηγητής
Αθανάσιος Φιλιππόπουλος	Επίκουρος Καθηγητής
Πατρίνα Παρασκευοπούλου	Λέκτορας

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 17/2/2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η σύνθεση δισχιδίων υποκαταστατών τύπου φωσφόρου-αζώτου-φωσφόρου (P-N-P) και παρασκευάστηκαν τα αντίστοιχα σύμπλοκα Ni(II), Pd(II) και Pt(II). Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων και των υποκαταστατών πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), ενώ για ορισμένα από τα σύμπλοκα επιτεύχθηκε η ανάλυση της κρυσταλλικής τους δομής με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X. Τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν με τον υποκαταστάτη $(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ακινητοποιήθηκαν σε ανόργανο φορέα (STx μοντμοριλλονίτη). Σκοπός της ακινητοποίησης των συμπλόκων ήταν η σύγκριση της καταλυτικής δράσης ανάμεσα στο ακινητοποιημένο σύμπλοκο (ετερογενής κατάλυση) και στο ελεύθερο σύμπλοκο (ομογενής κατάλυση) καθώς και η προσπάθεια ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης του ακινητοποιημένου συμπλόκου σε σειρά καταλυτικών αντιδράσεων.

Η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων μελετήθηκε κυρίως σε αντιδράσεις σχηματισμού δεσμών C-C. Τα σύμπλοκα του Ni(II) μελετήθηκαν ως προς την καταλυτική τους δράση σε αντιδράσεις Kumada και Suzuki-Miyaura παρουσιάζοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τα σύμπλοκα του Pd(II) παρουσίασαν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα σε αντιδράσεις σύζευξης Suzuki-Miyaura για διαφορετικά υποστρώματα, παρουσιάζοντας καταλυτική δραστηριότητα σε θερμοκρασία 25 °C. Τέλος, η καταλυτική δράση των συμπλόκων του Pt(II) μελετήθηκε σε αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης και υδρογόνωσης.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Κατάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: αμινοδιφωσφινικοί υποκαταστάτες, ακινητοποίηση συμπλόκων ενώσεων, καταλυτικές αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης, ομογενής κατάλυση

ABSTRACT

In this PhD thesis was studied the synthesis of bidental ligands of phosphorus-nitrogen-phosphorus type (P-N-P) was studied along with the preparation of the corresponding complexes of nickel, palladium and platinum were prepared. The ligands and the complexes were characterized using infra red (IR) and nuclear magnetic resonance spectroscopies (NMR), while the molecular structure in the crystal was analyzed for number of complexes using X-ray spectroscopy. The complexes that derived from the ligand $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ were successfully immobilized on an inorganic carrier (STx montmorillonite). The aim of the immobilization of the complexes was the comparison of the catalytic activity between the immobilized complex (heterogeneous catalysis) and the free complexes (homogeneous catalysis) also to test the recycling and reuse of the immobilized complex in a series of catalytic reactions as well.

The catalytic activity of the complexes was mainly studied in C-C bond formation reactions. Nickel complexes were studied for catalytic activity in Kumada and Suzuki-Miyaura reactions showing satisfactory results. Palladium complexes exhibited high catalytic activity in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction for different substrates, showing catalytic activity at 25 °C. Finally the catalytic activity of Pt complexes was tested in catalytic hydrogenation and hydroformylation reactions.

SUBJECT AREA: Catalysis

KEYWORDS: aminobiphosphine ligands, complex immobilization, catalytic cross-coupling reactions, homogenous catalysis

***Αφιερώνεται στην οικογένειά μου και σε αυτούς που με στήριξαν στην
προσπάθειά μου***

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Παναγιώτη Κυρίτση για την ανάθεση του θέματος της διατριβής, την καθοδήγηση και τη στήριξη σε όλη τη διάρκεια της διατριβής, καθώς και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής κ. Ιωάννη Κώστα και κ. Μαρίνο Πιτσικάλη. Επίσης, όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας του κ. Παναγιώτη Κυρίτση, τους μεταπτυχιακούς φοιτητές και υποψήφιους διδάκτορες του τομέα Ανόργανης Χημείας και τεχνολογίας και ιδιαίτερα τον Δρ. Λευτέρη Φερεντίνο.

Η μελέτη της καταλυτικής δράσης των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια έμπειρων ερευνητικών ομάδων. Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες για τη διάθεση των εργαστηρίων και την πολύτιμη βοήθειά τους προς:

Τον Δρ. Ιωάννη Κώστα (Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών), τη Δρ. Καλλιόπη Βαλλιανάτου, τον Δρ. Σπύρο Γεωργακόπουλο, τη Dr. Cécile Arbez-Gindre, καθώς και όλο το προσωπικό του Ινστιτούτου Βιολογίας, Φαρμακευτικής Χημείας και Βιοτεχνολογίας, του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών.

Τον Dr. Kollár László και την ερευνητική του ομάδα (Πανεπιστήμιο Pécs, Ουγγαρία).

Τον Dr. Duncan Wass και την ερευνητική του ομάδα (School of Chemistry, Bristol University, Ηνωμένο Βασίλειο).

Τους Dr. Jiří Vohlídal και Jan Svoboda (Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Τσεχία).

Τον Δρ. Άρη Τερζή και Δρ. Αικατερίνη Ραπτοπούλου (ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Ινστιτούτο Επιστήμης υλικών).

Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής χρηματοδοτήθηκε από το ερευνητικό έργο Ηράκλειτος II (ΕΣΠΑ 2007-2013).

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	23
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Η αντίδραση σύζευξης Kumada	25
1.1 Εισαγωγή.....	25
1.2 Συνθήκες αντίδρασης	25
1.3 Καταλύτες	26
1.3.1 Καταλύτες Παλλαδίου	26
1.3.2 Καταλύτες Νικελίου	27
1.4 Εκλεκτικότητα	28
1.4.1 Στερεοεκλεκτικότητα.....	28
1.4.2 Εναντιοεκλεκτικότητα	28
1.4.3 Χημειοεκλεκτικότητα.....	29
1.5 Εφαρμογές	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Η αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki-Miyaura	30
2.1 Εισαγωγή.....	30
2.2 Χαρακτηριστικά της αντίδρασης	30
2.3 Καταλύτες, υποστρώματα και συνθήκες	31
2.4 Ανάπτυξη των καταλυτικών συστημάτων	31
2.4.1 Ετεροκυκλικές ενώσεις του παλλαδίου	31
2.4.2 N-Ετεροκυκλικοί Καρβено-Καταλύτες του Παλλαδίου	32
2.4.3 Καταλύτες του παλλαδίου με φωσφινούς υποκαταστάτες.....	32
2.5 Μηχανισμός.....	33
2.6 Εφαρμογές	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Η αντίδραση Heck	36

3.1	Εισαγωγή.....	36
3.2	Χαρακτηριστικά της αντίδρασης	36
3.3	Καταλύτες και συνθήκες αντίδρασης	36
3.4	Πεδίο εφαρμογών και περιορισμοί.....	37
3.5	Μηχανισμός της αντίδρασης.....	39
3.6	Απενεργοποίηση του καταλύτη	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Η αντίδραση υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης.....		42
4.1	Εισαγωγή.....	42
4.2	Μηχανισμός.....	42
4.3	Δισχιδείς φωσφινικοί υποκαταστάτες	45
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....		48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Χημικές ουσίες – Όργανα και τεχνικές		49
5.1	Αντιδραστήρια	49
5.2	Όργανα και συσκευές	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Σύνθεση και χαρακτηρισμός των υποκαταστατών		51
6.1	Εισαγωγή.....	51
6.2	Σύνθεση του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$	52
6.3	Σύνθεση του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\}\text{N}(\text{CHMePh})$	56
6.4	Σύνθεση του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ [128].....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων - Κρυσταλλικές δομές ..		60
7.1	Σύνθεση αρχικών αντιδραστηρίων	60
7.2	Σύνθεση συμπλόκων του Ni(II).....	60
7.2.1	Σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Cl}_2]$	60
7.2.2	Σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Br}_2]$	61
7.2.3	Σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$	61
7.2.4	Σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$	63

7.3	Σύνθεση συμπλόκων του Pd(II).....	69
7.3.1	Σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CHMePh)\}Cl_2]$	69
7.3.2	Σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2PSe)(Ph_2P)N(CHMePh)\}Cl_2]$	70
7.3.3	Σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$	70
7.3.4	Σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Br_2]$	76
7.4	Σύνθεση συμπλόκων του Pt(II).....	82
7.4.1	Σύμπλοκο $[Pt\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$	82
7.5	Σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2PCH_2)_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3\}Cl_2]$ - Κρυσταλλική δομή [132]	86
7.6	Σύγκριση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων $[Pd\{(Ph_2PCH_2)_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3\}X_2]$, X= Cl, Br με τη δομή του συμπλόκου $[Pd\{(Ph_2PCH_2)_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3\}Cl_2]$	88
7.7	Ακίνητοποίηση συμπλόκων σε ανόργανο φορέα.....	92
7.8	Ολιγομερισμός αιθυλενίου	92
7.9	Πειράματα αντιδράσεων Suzuki-Miyaura.....	93
7.10	Πειράματα υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης.....	94
	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	95
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Ακίνητοποίηση και χαρακτηρισμός συμπλόκων	96
8.1	Σύνθεση και χαρακτηρισμός διλειτουργικών φωσφινών	96
8.2	Αντιδράσεις των αιθοξυσιλανίων με τις επιφάνειες οξειδίων.....	97
8.3	Αποσύνδεση του υποκαταστάτη από το φορέα.....	98
8.4	Αποδέσμευση λόγω της διάσπασης του υποκαταστάτη.....	99
8.5	Ακίνητοποίηση των μεταλλικών συμπλόκων – Στρατηγικές ακίνητοποίησης ...	99
8.6	Χαρακτηρισμός των ακίνητοποιημένων συμπλόκων	102
8.7	Αναλύσεις ακίνητοποιημένων συμπλόκων με XRF	104
8.8	Μελέτη των ακίνητοποιημένων συμπλόκων με SEM.....	106
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 Καταλυτικές εφαρμογές των συμπλόκων του Ni(II)	109

9.1	Αντιδράσεις Καταλυτικής σύζευξης Kumada	109
9.2	Αντιδράσεις καταλυτικής σύζευξης Suzuki-Miyaura.....	113
9.3	Σχολιασμός αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα	115
9.4	Αντιδράσεις ολιγομερισμού του αιθυλενίου.....	116
9.4.1	Πειραματικά αποτελέσματα.....	116
9.4.2	Σχολιασμός αποτελεσμάτων	117
9.4.3	Συμπεράσματα.....	118
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 Μελέτη της δραστηριότητας των συμπλόκων του Pd(II) σε καταλυτικές αντιδράσεις		120
10.1	Γενικά	120
10.2	Καταλυτική δράση των συμπλόκων Pd(II) σε αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki-Miyaura.....	120
10.2.1	Πειραματικά αποτελέσματα.....	121
10.2.2	Μελέτες βελτιστοποίησης για τα ακινητοποιημένα σύμπλοκα.....	124
10.2.3	Μελέτη της επίδρασης του διαλύτη στην καταλυτική αντίδραση	126
10.2.4	Πειράματα ανακύκλωσης των ακινητοποιημένων συμπλόκων	128
10.2.5	Διερεύνηση της φύσεως της αντίδρασης	131
10.2.5.1	Ομογενής καταλύτης	131
10.2.5.2	Ετερογεντοποιημένος Καταλύτης.....	132
10.2.6	Σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	133
10.3	Καταλυτική δράση των συμπλόκων Pd σε αντιδράσεις σύζευξης Heck.	134
10.4	Μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας των συμπλόκων του Pd(II) σε αντιδράσεις υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης	135
10.4.1	Πειραματικά αποτελέσματα - Σχολιασμός.....	135
10.4.2	Ανάλυση με αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας (GC/MS) και με αέρια χρωματογραφία (GC).....	138
10.4.3	Συμπεράσματα	141

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 Μελέτη της δραστικότητας των συμπλόκων του Pt(II) σε καταλυτικές αντιδράσεις	142
11.1 Καταλυτική δράση των συμπλόκων του Pt(II) σε αντιδράσεις υδρογόνωσης της κινναμωμικής αλδεύδης	142
11.2 Καταλυτική δράση των συμπλόκων του Pt(II) σε αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης του στυρενίου.....	144
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12 Συμπεράσματα - Προοπτικές	147
12.1 Σύνθεση και καταλυτική συμπεριφορά	147
12.2 Ακίνητοποίηση συμπλόκων	148
12.3 Προοπτικές	149
Πίνακας Ορολογίας	150
Συντμήσεις-Αρτικόλεξα-Ακρωνύμια	151
Βιβλιογραφία	152

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Καταλυτικός κύκλος της αντίδρασης διασταυρούμενης σύζευξης Kumada. ...	27
Σχήμα 2. Διατήρηση της γεωμετρίας του υποστρώματος κατά την αντίδραση σύζευξης.	28
Σχήμα 3. Σχηματισμός μίγματος προϊόντων κατά την αντίδραση σύζευξης.....	28
Σχήμα 4. Ασύμμετροι υποκαταστάτες.....	29
Σχήμα 5. Φωσφινικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται σε καταλυτικά συστήματα του παλλαδίου.	32
Σχήμα 6. Ενδεικτικός μηχανισμός της αντίδρασης σύζευξης Suzuki [41].	34
Σχήμα 7. Μηχανισμός της αντίδρασης καταλυτικής σύζευξης Heck. B: Βάση, Ar-X: αρυλο αλογονίδιο, L: φωσφινικός υποκαταστάτης.....	40
Σχήμα 8. Γενικό σχήμα για την αλκοξυ- και υδροαλκοξυ-καρβονυλίωση των ολεφινών.	42
Σχήμα 9. Προτεινόμενοι μηχανισμοί για την αλκοξυκαρβονυλίωση των ολεφινών.	44
Σχήμα 10. Πρώτο στάδιο της σύνθεσης του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$	52
Σχήμα 11. Δεύτερο στάδιο της σύνθεσης του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$	52
Σχήμα 12. $\text{C}_s \rightleftharpoons \text{C}_{2v}$ μετατροπή του υποκαταστάτη $(\text{S})-(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ σε διάλυμα.....	56
Σχήμα 13. Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη.....	57
Σχήμα 14. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Cl}_2]$	60
Σχήμα 15. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Br}_2]$	61
Σχήμα 16. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$	62
Σχήμα 17. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$	63
Σχήμα 18. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Cl}_2]$	69
Σχήμα 19. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{PSe})(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Cl}_2]$	70
Σχήμα 20. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$	70

Σχήμα 21. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Br_2]$. ..	76
Σχήμα 22. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[Pt\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$	82
Σχήμα 23. Καμπύλη αναφοράς για το σύμπλοκο 1	106
Σχήμα 24. Καμπύλη αναφοράς για το σύμπλοκο 2.	106
Σχήμα 25. Η αντίδραση σύζευξης Kumada $Y = Cl, Br, I$ [2].	109
Σχήμα 26. Καμπύλη μετατροπής της διασταυρούμενης σύζευξης του 1-βρωμο-4- <i>tert</i> -βουτυλοβενζολίου με <i>p</i> -tolylMgBr καταλυόμενη από $[Ni(P,P)Br_2]$ (Πίνακας 10, πείραμα 2).	111
Σχήμα 27. Εξάρτηση από το χρόνο της αντίδρασης της εκλεκτικότητας στα προϊόντα: 4- <i>tert</i> -βουτυλο-4'-μεθυλοδιφαινύλιο (MT), 4,4'-διμεθυλοδιφαινύλιο (DM) και 4,4'-δι- <i>tert</i> -βουτυλοδιφαινύλιο (DT) (Πίνακας 10, πείραμα 2).....	111
Σχήμα 28. Η αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Suzuki-Miyaura; $Y = Cl, Br, I$	114
Σχήμα 29. Αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Suzuki-Miyaura. $R = -H, -OCH_3, -NO_2, -CN$, [Pd]: σύμπλοκα του Pd(II).....	120
Σχήμα 30. Σύγκριση μετατροπής με τη χρήση διαφορετικών βάσεων.	126
Σχήμα 31. Σύγκριση της μετατροπής των υποστρωμάτων κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης σε διαφορετικούς διαλύτες.....	127
Σχήμα 32. Πειράματα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης ακινητοποιημένου συμπλόκου. (θερμοκρασία αντίδρασης 100 °C). Στήλη 1 αρχικό πείραμα. Στήλη 2 1 ^η ανακύκλωση του καταλύτη. Στήλη 3 2 ^η ανακύκλωση του καταλύτη.....	130
Σχήμα 33. Πειράματα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης ακινητοποιημένων συμπλόκων (θερμοκρασία αντίδρασης 25 °C). Στήλη 1 και 2 <i>p</i> -βρωμοανισόλη. Στήλη 3 <i>p</i> -βρωμο-νιτροβενζόλιο. Στήλη 4 βρωμοβενζόλιο.....	130
Σχήμα 34. Η αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Heck.	134
Σχήμα 35. Πιθανά προϊόντα που σχηματίζονται κατά την αντίδραση της υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης. [Pd]: σύμπλοκο Pd ^{II}	138
Σχήμα 36. Αντίδραση υδρογόνωσης της κινναμωμικής αλδεΐδης. cat: σύμπλοκα του λευκοχρύσου (“ελεύθερα” και ακινητοποιημένα).....	142

Σχήμα 37. Προϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση υδρογόνωσης σε διαλύτη EtOH.....	143
Σχήμα 38. Αντίδραση υδροφορμυλίωσης του στυρενίου και πιθανά προϊόντα που προκύπτουν.....	144
Σχήμα 39. Προϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση υδροφορμυλίωσης του στυρενίου.....	144

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Αντιδράσεις σύζευξης αρυλο- (1α) και βινυλο αλογονιδίων (1β) με αρυλοβορονικό οξύ καταλυόμενες από ενώσεις του παλλαδίου.....	30
Εικόνα 2. Ετεροκυκλική ένωση του παλλαδίου [27].....	32
Εικόνα 3. Αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Heck αρυλο-αλογονιδίων (X= Cl, Br, I).	36
Εικόνα 4. Φάσμα IR του υποκαταστάτη (Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh) (δισκίο KBr).....	54
Εικόνα 5. Φάσμα ¹ H-NMR του υποκαταστάτη (Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh) (CDCl ₃).....	55
Εικόνα 6. Φάσμα ³¹ P-NMR του υποκαταστάτη (Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh) (CDCl ₃).	55
Εικόνα 7. Φάσμα ¹ H-NMR του υποκαταστάτη (Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ (CDCl ₃).	58
Εικόνα 8. Φάσμα ³¹ P-NMR του υποκαταστάτη (Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ (CDCl ₃).	59
Εικόνα 9. Φάσμα ¹ H-NMR του συμπλόκου [Ni{(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }Cl ₂] (CDCl ₃). ..	62
Εικόνα 10. Φάσμα ³¹ P-NMR του συμπλόκου [Ni{(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }Cl ₂] (CDCl ₃).	63
Εικόνα 11. Φάσμα IR του συμπλόκου [Ni{(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }Br ₂] (δισκίο KBr). ..	65
Εικόνα 12. Φάσμα ¹ H-NMR του συμπλόκου [Ni{(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }Br ₂] (CDCl ₃).	66
Εικόνα 13. Φάσμα ³¹ P-NMR του συμπλόκου [Ni{(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }Br ₂] (CDCl ₃).	67
Εικόνα 14. Μοριακή δομή στον κρύσταλλο του συμπλόκου [Ni{(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }Br ₂]. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί.....	68
Εικόνα 15. Φάσμα IR του συμπλόκου [Pd{(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }Cl ₂]	72
Εικόνα 16. Φάσμα ¹ H-NMR του συμπλόκου [Pd{(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }Cl ₂] (CDCl ₃).	73
Εικόνα 17. Φάσμα ³¹ P-NMR του συμπλόκου [Pd{(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }Cl ₂] (CDCl ₃).	74
Εικόνα 18. Μοριακή δομή στον κρύσταλλο του συμπλόκου [Pd{(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }Cl ₂]. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί.....	75
Εικόνα 19. Φάσμα IR του συμπλόκου [Pd{(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }Br ₂]	78

Εικόνα 20. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ (CDCl_3).	79
Εικόνα 21. Φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ (CDCl_3).	80
Εικόνα 22. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί.	81
Εικόνα 23. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$	84
Εικόνα 24. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ (CDCl_3).	85
Εικόνα 25. Φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ (CDCl_3).	86
Εικόνα 26. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ [132].	87
Εικόνα 27. Τα μεταλλικά κέντρα των συμπλόκων του Pd(II).	91
Εικόνα 28. Τα επίπεδα που σχηματίζονται στα μεταλλικά κέντρα των συμπλόκων του Pd(II).	91
Εικόνα 29. Η γεωμετρία της σφαίρας συντάξεως στα σύμπλοκα του Pd(II).	92
Εικόνα 30. Η διάταξη με την οποία πραγματοποιήθηκε η αντίδραση υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης.	94
Εικόνα 31. Ορισμένοι από τους κλασικούς και αντιπροσωπευτικούς υποκαταστάτες για την ακινητοποίηση μεταλλικών συμπλόκων σε φορείς μεταλλικών οξειδίων.	97
Εικόνα 32. Στρατηγικές ακινητοποίησης συμπλόκου σε στερεό φορέα.	100
Εικόνα 33. Φάσμα XRD του ακινητοποιημένου συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$	102
Εικόνα 34. ^{31}P NMR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ σε στερεή κατάσταση	103
Εικόνα 35. Το ^{31}P NMR φάσμα σε στερεή κατάσταση του ακινητοποιημένου συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$	104

Εικόνα 36: (α) Τμήμα της διάταξης XRF που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των δειγμάτων. Το σήμα του ανιχνευτή διαμορφώνεται μέσω κατάλληλων ηλεκτρονικών μονάδων και το φάσμα συλλέγεται μέσω πολυκαναλικού αναλυτή σε οθόνη Η/Υ. (β) Η γεωμετρία ακτινοβόλησης-ανίχνευσης: η διεγείρουσα ακτινοβολία προσπίπτει στο δείγμα υπό γωνία φ, ενώ η ακτινοβολία φθορισμού εκπέμπεται από το δείγμα υπό γωνία θ και ανιχνεύεται.....	105
Εικόνα 37. Η επιφάνεια του φορέα STx μοντμοριλλονίτη	107
Εικόνα 38. Ακίνητοποιημένο σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$	107
Εικόνα 39. Ακίνητοποιημένο σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Br_2]$	107
Εικόνα 40. Ακίνητοποιημένο σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$ που ανακτήθηκε.....	108
Εικόνα 41. Ακίνητοποιημένο σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Br_2]$ που ανακτήθηκε.....	108
Εικόνα 42. Μετατροπή του υποστρώματος σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης (υποστρώμα <i>p</i> -βρωμονιτροβενζόλιο).	124
Εικόνα 43. Τα παραπροϊόντα που προκύπτουν κατά την αντίδραση.	137
Εικόνα 44. Ανάλυση GC/MS του διακλαδισμένου προϊόντος.	139
Εικόνα 45. Ανάλυση GC/MS του γραμμικού προϊόντος.....	140
Εικόνα 46. Ανάλυση GC/MS δείγματος της καταλυτικής αντίδρασης στην οποία χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$	140
Εικόνα 47. Ανάλυση GC δείγματος της καταλυτικής αντίδρασης στην οποία χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$	141

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$	68
Πίνακας 2. Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιλαμβάνουν άτομα υδρογόνου και άτομα άνθρακα δεν αναφέρονται.	69
Πίνακας 3. Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης για το σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$	75
Πίνακας 4. Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιλαμβάνουν άτομα υδρογόνου και άτομα άνθρακα δεν αναφέρονται.	76
Πίνακας 5. Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης για το σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$	81
Πίνακας 6. Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιλαμβάνουν άτομα υδρογόνου και άτομα άνθρακα δεν αναφέρονται.	82
Πίνακας 7. Ομάδες χώρου και συστήματα κρυστάλλωσης συμπλόκων του Pd(II).	88
Πίνακας 8. Σύγκριση του μήκους των δεσμών των συμπλόκων (Å)	89
Πίνακας 9. Σύγκριση των τιμών των γωνιών των συμπλόκων του Pd(II).....	90
Πίνακας 10. Αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων των καταλυτών $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{X}_2]$ (X = Cl ή Br) και $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ σε αντιδράσεις σύζευξης Kumada αρυλοαλογονιδίων.....	110
Πίνακας 11. Πειραματικά αποτελέσματα αντιδράσεων καταλυτικής σύζευξης Kumada. S_i -εκλεκτικότητα ως προς το προϊόν ή παραπροϊόν i (i= DM, MT ή DT).....	113
Πίνακας 12. Αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων των συμπλόκων $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{S}-\text{CHMePh}-\text{P},\text{P}\}\text{X}_2]$ και $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ στις αντιδράσεις σύζευξης Suzuki-Miyaura αρυλο-αλογονιδίων ArY με φαινυλοβορονικό οξύ (Σχήμα 28).	114
Πίνακας 13. Πειραματικά αποτελέσματα ολιγομερισμού του αιθυλενίου με σύμπλοκα του Ni(II).....	116

Πίνακας 14. Σύγκριση των χαρακτηριστικών των καταλυτικών συστημάτων του Ni(II).	119
Πίνακας 15. Πειραματικά αποτελέσματα αντιδράσεων καταλυτικής σύζευξης Suzuki-Miyaura με τα σύμπλοκα του Pd(II).	122
Πίνακας 16. Πειραματικά αποτελέσματα για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.	123
Πίνακας 17. Αποτελέσματα πειραμάτων με χρήση διαφορετικής βάσης.	126
Πίνακας 18. Πειραματικά αποτελέσματα με διαλύτη MeOH και DMF.	128
Πίνακας 19. Πειραματικά αποτελέσματα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης των ακινητοποιημένων συμπλόκων.....	129
Πίνακας 20. Αποτελέσματα πειράματων διερεύνησης της φύσης των καταλυτικώς ενεργών ειδών του παλλαδίου.....	131
Πίνακας 21. Πειραματικά αποτελέσματα αντιδράσεων Heck.	135
Πίνακας 22. Αντίδραση υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης καταλυόμενη από σύμπλοκα του Pd(II).....	136
Πίνακας 23. Αντίδραση υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης καταλυόμενη από το ακινητοποιημένο σύμπλοκο του Pd(II).....	137
Πίνακας 24. Ανάλυση των προϊόντων που σχηματίζονται με τη χρήση του ακινητοποιημένου συμπλόκου $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$	138
Πίνακας 25. Πειραματικά αποτελέσματα αντιδράσεων υδρογόνωσης της κινναμωμικής αλδεΐδης.	143
Πίνακας 26 Πειραματικά αποτελέσματα αντιδράσεων υδροφορμυλίωσης στυρενίου..	145
Πίνακας 27 Παραπροϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση υδροφορμυλίωσης του στυρενίου.	145

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τις τελευταίες δεκαετίες, η ομογενής κατάλυση με σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως έχει αποτελέσει ένα από τα βασικότερα εργαλεία της οργανικής σύνθεσης. Η ανάπτυξη πολύ δραστικών ομογενών καταλυτών αποτελεί μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις για τους σύγχρονους ερευνητές. Ως ενδεικτικό της σπουδαιότητας της ομογενούς κατάλυσης αρκεί να αναφερθεί ότι η καταλυτική ασύμμετρη σύνθεση (W.S.Knowles, R.Nooyori, K.B.Sharpless) και η ανάπτυξη της μετάθεσης στην οργανική σύνθεση (Y.Chauvin, R.H. Grubbs, R.R.Schrock) διακρίθηκαν με τα βραβεία Nobel Χημείας το 2001 και 2005 αντίστοιχα, ενώ το 2010 οι R.Heck, Ei-ichi Negishi και A.Suzuki τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel για την καταλυόμενη από Παλλάδιο διασταυρούμενη σύζευξη στην οργανική σύνθεση.

Η συνεισφορά της κατάλυσης δεν περιορίζεται μόνο στη βελτίωση του σχεδιασμού και της αποτελεσματικότητας των οργανικών συνθέσεων, αλλά προσφέρει και περιβαλλοντικά οφέλη μέσω της επίτευξης υψηλότερης εκλεκτικότητας των καταλυτικών αντιδράσεων, της μικρότερης παραγωγής παραπροϊόντων και της χαμηλότερης κατανάλωσης ενέργειας. Η ετερογενοποίηση συμπλόκων που αποτελούν δραστικούς ομογενείς καταλύτες μέσω της ακινητοποίησής τους σε ανόργανους φορείς, είναι ένας τρόπος να αντιμετωπιστεί το μειονέκτημα της ομογενούς κατάλυσης, που είναι η αδυναμία ανάκτησης του καταλύτη.

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, που εκπονήθηκε στον Τομέα Ανόργανης Χημείας και Τεχνολογίας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, είναι η σύνθεση συμπλόκων με δισχιδείς υποκαταστάτες, των μεταλλικών ιόντων M(II) της ομάδας 10 (M = Ni, Pd, Pt), ο χαρακτηρισμός τους και η διερεύνηση της δραστηότητάς τους σε ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις. Μελετήθηκε, επίσης, η ακινητοποίηση συμπλόκων σε ανόργανους φορείς και συγκρίθηκε η καταλυτική δραστηότητα μεταξύ των ομογενών και των ετερογενοποιημένων καταλυτικών συστημάτων.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Η αντίδραση σύζευξης Kumada

1.1 Εισαγωγή

Αν και οι πρώτες οργανομαγνησιακές ενώσεις παρασκευάστηκαν πριν από περισσότερα από 100 χρόνια νωρίτερα από τις μέρες μας από τον Victor Grignard, κατέχουν ακόμα και σήμερα μία σημαντική θέση στην οργανική χημεία. Το 1972, οι ερευνητικές ομάδες των Corriu και Kumada ανέφεραν ταυτόχρονα τη χρήση καταλυτών βασισμένων στο νικέλιο, σε αντιδράσεις σύζευξης των αντιδραστήριων Grignard με οργανικά αλογονίδια. Με την εισαγωγή των καταλυτών παλλαδίου από την ομάδα του Murahashi το 1975, το πεδίο εφαρμογής της αντίδρασης διευρύνθηκε ακόμα περισσότερο [1]. Το αποτέλεσμα ήταν οι αντιδράσεις καταλυτικής σύζευξης να επικεντρώσουν το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων γεγονός που οδήγησε στην ανάπτυξη πολλών τεχνικών και αντιδράσεων σύζευξης.

1.2 Συνθήκες αντίδρασης

Τα αντιδραστήρια Grignard παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στην υγρασία, με αποτέλεσμα να απαιτούνται άνυδρες συνθήκες για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Διαλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το τετραϋδροφουράνιο ή ο διαιθυλαιθέρας [2]. Ένα μειονέκτημα που παρουσιάζει η αντίδραση Kumada είναι ότι εξαιτίας της δραστηρότητας των αντιδραστήριων Grignard υπάρχει περιορισμός των λειτουργικών ομάδων που μπορεί να έχει κάποιο από τα αντιδραστήρια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ευαισθησία των αντιδραστήριων Grignard στις αλκοόλες. Το μειονέκτημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με την πραγματοποίηση των αντιδράσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς έχει αναφερθεί η επιτυχημένη χρήση αρυλο-υποστρωμάτων, τροποποιημένων με λειτουργικές ομάδες [3].

Εκτός από αλογονίδια, ως υποστρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ψευδοαλογονίδια. Υποστρώματα που φέρουν τοσυλικές [4] και τριφλικές [5] ομάδες έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε αντιδράσεις σύζευξης, για ένα εύρος συνθηκών. Η χρήση των αλκυλοαλογονιδίων ως υποστρωμάτων είναι

περιορισμένη, σε σύγκριση με τα αρυλο- και βινυλο-υποστρώματα. Ορισμένα χαρακτηριστικά των αλκυλοαλογονιδίων, όπως η παρουσία β ατόμων υδρογόνου, που ευνοεί την ανταγωνιστική διεργασία της υδρογονικής απόσπασης [6], καθώς και η απουσία π-ηλεκτρονίων, που οδηγεί σε διαφορετικούς μηχανισμούς οξειδωτικής προσθήκης σε σύγκριση με τα αρυλο και βινυλο υποστρώματα [7], τα καθιστούν λιγότερο ιδανικά υποστρώματα. Τα προβλήματα αυτά αντιμετωπίζονται συνήθως με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας καταλύτη ή αντιδραστηρίων [8].

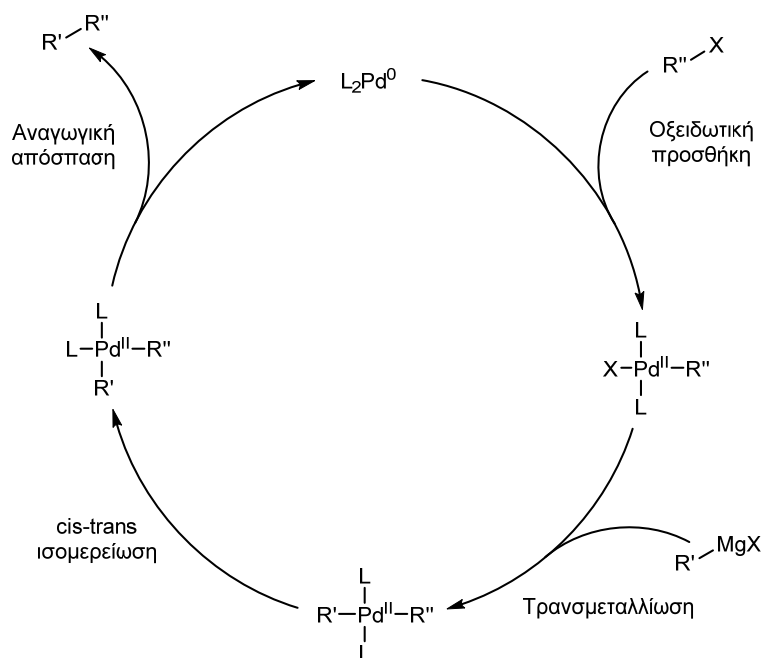
1.3 Καταλύτες

Σύμπλοκα του Ni(II) ή Pd(II) αποτελούν καταλύτες της αντίδρασης σύζευξης Kumada. Οι δομές των πρόδρομων καταλυτικών ενώσεων μπορούν γενικά να χαρακτηριστούν ως σύμπλοκα του τύπου ML_2X_2 (όπου το L είναι υποκαταστάτης) [9]. Οι φωσφινικοί υποκαταστάτες βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή, με δισχιδείς διφωσφινικούς υποκαταστάτες, όπως το 1,2-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)αιθάνιο (dppf) και το 1,3-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)προπάνιο (dppp) να αποτελούν συχνές επιλογές. Επίσης, έχει αναφερθεί η χρήση καταλυτικών συστημάτων με βάση το σίδηρο (Förstner) με ικανοποιητικές αποδόσεις. [10, 11].

1.3.1 Καταλύτες Παλλαδίου

Οι οξειδωτικές καταστάσεις του παλλαδίου που συμμετέχουν στον καταλυτικό κύκλο της αντίδρασης είναι οι Pd(0) και Pd(II). Στην περίπτωση που ως καταλύτης χρησιμοποιείται σύμπλοκο του Pd(0), ο καταλυτικός κύκλος ξεκινάει με την οξειδωτική προσθήκη του οργανικού αλογονιδίου R-X. Η προσθήκη αυτή έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ενδιάμεσου συμπλόκου του Pd(II). Στη συνέχεια, το ενδιάμεσο αυτό, μέσω της τρανσμεταλλίωσης με το αντιδραστήριο Grignard σχηματίζει ένα ετερο-οργανομεταλλικό σύμπλοκο. Ακολουθεί το στάδιο της ισομερείωσης, κατά το οποίο οι οργανικοί υποκαταστάτες πλησιάζουν σε γειτονικές cis θέσεις μεταξύ τους. Τέλος, μέσω της αναγωγικής απόσπασης σχηματίζεται ο δεσμός C-C

μεταξύ των δύο οργανικών ενώσεων, απελευθερώνεται το προϊόν που σχηματίζεται από τη διασταυρούμενη σύζευξη και αναγεννάται ο αρχικός καταλύτης Pd(0) [12].



Σχήμα 1. Καταλυτικός κύκλος της αντίδρασης διασταυρούμενης σύζευξης Kumada.

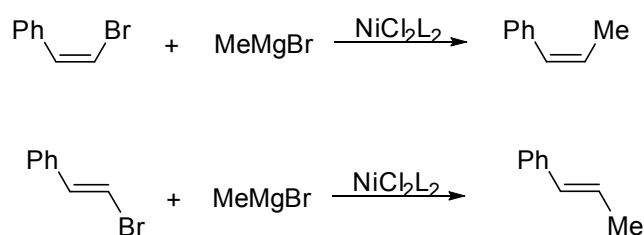
1.3.2 Καταλύτες Νικελίου

Στην περίπτωση που ως καταλύτες της αντίδρασης σύζευξης χρησιμοποιούνται σύμπλοκα του νικελίου, ο μηχανισμός της αντίδρασης θα μπορούσε να είναι όμοιος με αυτόν του παλλαδίου (Σχήμα 1). Όμως, πιστεύεται ότι ο μηχανισμός είναι διαφορετικός και επηρεάζεται από τις συνθήκες της αντίδρασης, καθώς και από τον τύπο των υποκαστατών που χρησιμοποιούνται [7]. Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, υπάρχουν ενδείξεις ότι στον καταλυτικό κύκλο εμπλέκονται ενδιάμεσα του νικελίου και άλλων οξειδωτικών καταστάσεων, εκτός από τις Ni(0) και Ni(II) [13, 14].

1.4 Εκλεκτικότητα

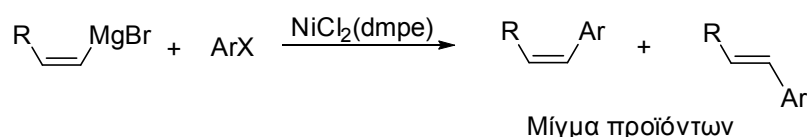
1.4.1 Στερεοεκλεκτικότητα

Τα αλογονίδια τόσο των cis- όσο και των trans-ολεφινών ευνοούν τη διατήρηση της γεωμετρικής διαμόρφωσης κατά τη σύζευξή τους με αλκυλο-αντιδραστήρια Grignard. Αυτή η παρατήρηση είναι ανεξάρτητη από άλλους παράγοντες, όπως το είδος του υποκαταστάτη του καταλύτη ή της υποκατάστασης των βινυλικών υποστρωμάτων [9].



Σχήμα 2. Διατήρηση της γεωμετρίας του υποστρώματος κατά την αντίδραση σύζευξης.

Όταν χρησιμοποιούνται βινυλικά αντιδραστήρια Grignard, τότε η αντίδραση δεν πραγματοποιείται στερεοειδικά και σχηματίζεται ένα μίγμα cis- και trans-αλκενίων. Ο βαθμός σχηματισμού των δύο ισομερών εξαρτάται από μία ποικιλία παραγόντων στους οποίους περιλαμβάνονται η αναλογία των αντιδρώντων καθώς και το είδος του αλογόνου. Η απώλεια αυτή της στερεοχημείας αποδίδεται σε παράλληλες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ δύο ισοδυνάμων του αλληλικού αντιδραστήριου Grignard [9].

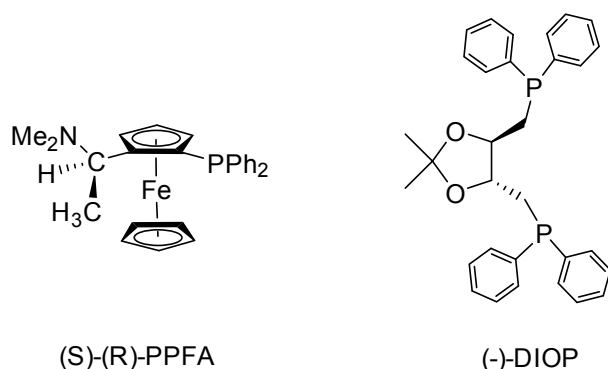


Σχήμα 3. Σχηματισμός μίγματος προϊόντων κατά την αντίδραση σύζευξης.

1.4.2 Εναντιοεκλεκτικότητα

Οι ασύμμετρες αντιδράσεις σύζευξης Kumada μπορούν να πραγματοποιηθούν με τη χρήση ασύμμετρων υποκαταστατών. Χρησιμοποιώντας επίπεδα ασύμμετρους υποκαταστάτες φερροκενίου, έχουν

παρατηρηθεί για τη σύζευξη αρυλο-υποστρωμάτων εναντιομερικές περισσειες (ee) μέχρι και 95% [9, 11, 15].



Σχήμα 4. Ασύμμετροι υποκαταστάτες.

1.4.3 Χημειοεκλεκτικότητα

Η σύζευξη των αντιδραστηρίων Grignard με χλωριωμένα αρένια παρουσιάζει χαμηλή δραστηριότητα. Το χαρακτηριστικό αυτό είναι το θεμέλιο της χημειοεκλεκτικότητας και του επιλεκτικού σχηματισμού προϊόντος σύζευξης από το δεσμό C–Br στο βρωμοχλωροβενζόλιο, κατά τη χρήση καταλυτών που έχουν βάση το NiCl₂ [16]

1.5 Εφαρμογές

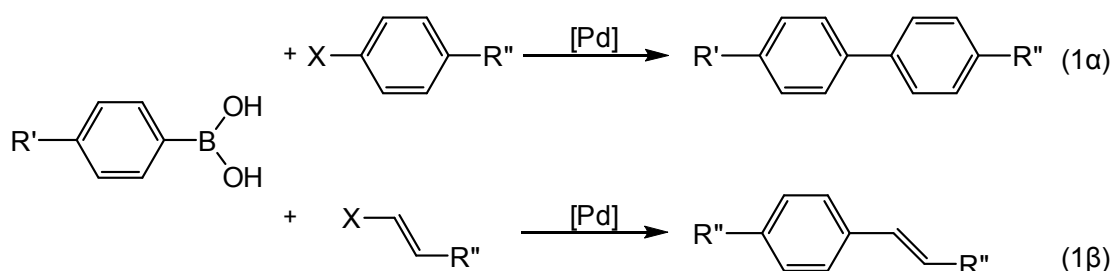
Η αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Kumada είναι κατάλληλη για μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές διεργασίες, όπως η σύνθεση φαρμακευτικών ουσιών [17]. Επίσης, έχει πολύ καλές προοπτικές στη σύνθεση συζυγιακών πολυμερών όπως τα πολυαλκυλοθειοφαίνια (PAT) [18]. Τέλος, είναι μία αρκετά οικονομική μέθοδος για τη σύνθεση υποκατεστημένων στυρενίων ή διφαινυλίων [19].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Η αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki-Miyaura

2.1 Εισαγωγή

Η αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Suzuki [20] χαρακτηρίζεται ως ένα από τα σημαντικότερα εργαλεία για τους συνθετικούς χημικούς στη σύνθεση ασύμμετρων διάρυλο ενώσεων [21-23]. Η αντίδραση σύζευξης πραγματοποιείται μεταξύ αρυλοβορονικών οξέων και αρυλο- ή βινυλο αλογονιδίων (Εικόνα 1). Καταλύτες της αντίδρασης είναι ενώσεις του παλλαδίου.



Εικόνα 1. Αντιδράσεις σύζευξης αρυλο- (1α) και βινυλο αλογονιδίων (1β) με αρυλοβορονικό οξύ καταλυόμενες από ενώσεις του παλλαδίου.

Τα προϊόντα που σχηματίζονται από την αντίδραση έχουν μεγάλο ενδιαφέρον στη σύνθεση οργανικών ενώσεων, στη βιομηχανία φαρμάκων καθώς και στην επιστήμη υλικών. Για το λόγο αυτό η έρευνα για νέα καταλυτικά συστήματα υψηλής δραστηριότητας παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον.

2.2 Χαρακτηριστικά της αντίδρασης

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

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

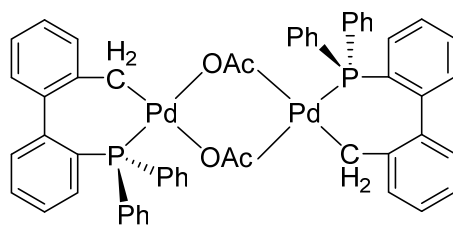
2.3 Καταλύτες, υποστρώματα και συνθήκες

Τα σύμπλοκα του Pd^0 αποτελούν βασικούς καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση Suzuki, με το σύμπλοκο $[Pd(PPh_3)_4]$ να αποτελεί ένα παράδειγμα συμπλόκου που χρησιμοποιείται συχνότερα. Τα σωματίδια Pd^0 μπορούν να σχηματιστούν και *in situ* με ανάμιξη $Pd(OAc)_2$ και φωσφινών (για την αναγωγή του Pd^{II} σε Pd^0 , δεν απαιτούνται απόλυτα άνυδρες συνθήκες). Το αλογονίδιο που συμμετέχει στην αντίδραση ως υπόστρωμα καθορίζει (ανάλογα με τη δραστηριότητά του) τις συνθήκες στις οποίες θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση μπορεί να κυμαίνεται από θερμοκρασία περιβάλλοντος ($25^\circ C$) έως και μεγαλύτερη των $100^\circ C$. Απαιτείται η παρουσία βάσης, π.χ. K_2CO_3 , $NaOH$, K_3PO_4 , ενώ διαλύτες που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι το N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο, το 1,4-διοξάνιο και το τολουόλιο [24].

2.4 Ανάπτυξη των καταλυτικών συστημάτων

2.4.1 Ετεροκυκλικές ενώσεις του παλλαδίου

Αρκετοί ετεροκυκλικοί καταλύτες του παλλαδίου έχουν παρουσιάσει υψηλή αποτελεσματικότητα στη σύζευξη υποστρωμάτων αρυλο-χλωριδίων. Ορισμένοι καταλύτες χαρακτηρίζονται από υψηλούς αριθμούς επαναλήψεων του καταλυτικού κύκλου (TON) ακόμα και με χρήση πολύ μικρής ποσότητας καταλύτη [25, 26].



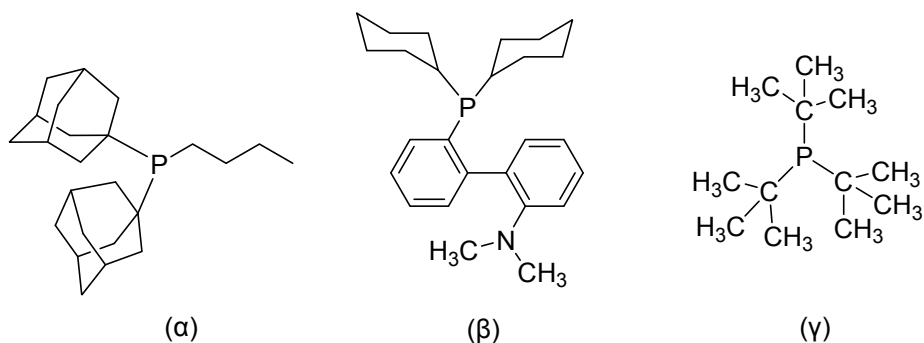
Εικόνα 2.Ετεροκυκλική ένωση του παλλαδίου [27].

2.4.2 N-Ετεροκυκλικοί Καρβено-Καταλύτες του Παλλαδίου

Τα N-ετεροκυκλικά σύμπλοκα του παλλαδίου παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα στην αντίδραση σύζευξης Suzuki [28-31]. Ο καταλύτης μπορεί είτε να σχηματιστεί *in situ* [32, 33], είτε να χρησιμοποιηθεί κάποιο σύμπλοκο Pd(0)/Pd(II) [29, 30, 34]. Οι αποδόσεις που έχουν σημειωθεί με τέτοια συστήματα είναι υψηλές, ενώ έχει επιτευχθεί και η ενεργοποίηση λιγότερο δραστικών υποστρωμάτων, όπως τα αρυλοχλωρίδια [30].

2.4.3 Καταλύτες του παλλαδίου με φωσφινούς υποκαταστάτες

Στα σύμπλοκα του παλλαδίου με φωσφινικούς υποκαταστάτες, τα χαρακτηριστικά των ομάδων που είναι ενωμένες με το άτομο του φωσφόρου, ασκούν σημαντική επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά του σχηματιζόμενου καταλυτικού συστήματος.

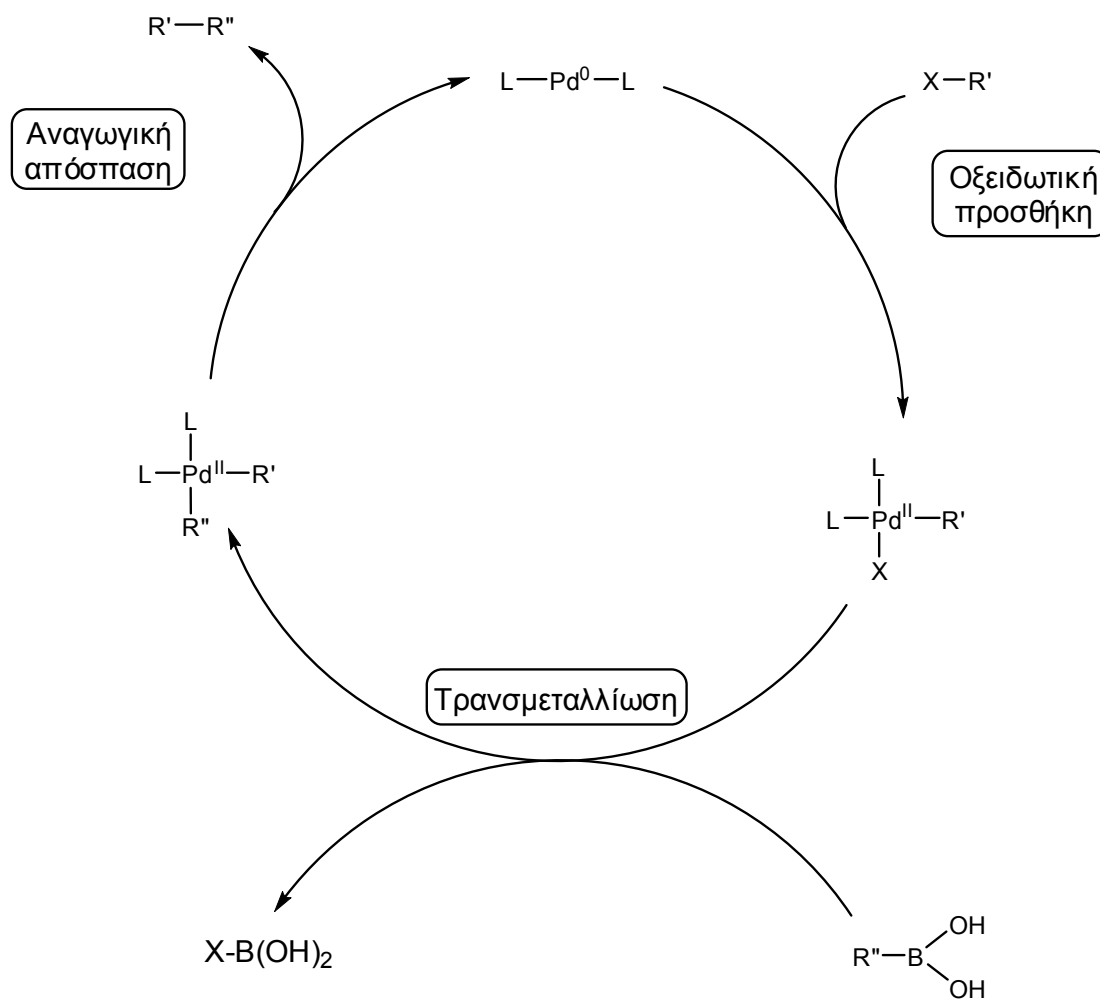


Σχήμα 5. Φωσφινικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται σε καταλυτικά συστήματα του παλλαδίου.

Σύμπλοκα του παλλαδίου με ογκώδεις υποκαταστάτες, όπως η δις(αδαμαντυλο)(n-βουτυλο)φωσφίνη (α), παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα, ακόμα και για αδρανή υποστρώματα όπως τα αρυλοχλωρίδια [35]. Ηλεκτρονικά πλούσιες και στερεοχημικά ογκώδεις φωσφίνες, (π.χ. η τρις(tert-βουτυλο)φωσφίνη, (γ)) σχηματίζουν καταλυτικά συστήματα με καλή δραστηριότητα [36, 37]. Ο συνδυασμός διαρυλοφωσφινών (γ) με $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ή $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ έχει επίσης αποδειχθεί αποτελεσματικός για τη σύζευξη αδρανών αρυλοχλωριδίων [38-40].

2.5 Μηχανισμός

Ο γενικός καταλυτικός κύκλος της αντίδρασης περιλαμβάνει τα στάδια της οξειδωτικής προσθήκης, της τρανσμεταλλίωσης και της αναγωγικής απόσπασης. Στο στάδιο της οξειδωτικής προσθήκης του αλογονιδίου στο σωματίδιο του $\text{Pd}(0)$, σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο $\text{Pd}(\text{II})$, το οποίο στη συνέχεια μέσω της τρανσμεταλλίωσης αντιδρά με το βορονικό οξύ σχηματίζοντας ένα δεύτερο ενδιάμεσο σύμπλοκο του $\text{Pd}(\text{II})$. Τέλος, στο στάδιο της αναγωγικής απόσπασης απελευθερώνεται το προϊόν σύζευξης που σχηματίζεται και αναγεννάται το καταλυτικώς ενεργό σωματίδιο του παλλαδίου. Τα σωματίδια του $\text{Pd}(0)$ σταθεροποιούνται από τουλάχιστον έναν υποκαταστάτη.



Σχήμα 6. Ενδεικτικός μηχανισμός της αντίδρασης σύζευξης Suzuki [41].

2.6 Εφαρμογές

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

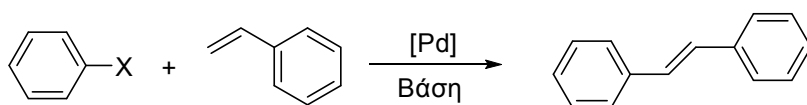
βιομηχανία φαρμάκων, αναμένεται να είναι πεδία στα οποία η αντίδραση Suzuki θα βρει πολλές εφαρμογές στο μέλλον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Η αντίδραση Heck

3.1 Εισαγωγή

Η αντίδραση Heck (συχνά αναφέρεται και ως Mizoroki-Heck) είναι μία αντίδραση σχηματισμού δεσμού C–C. Αναφέρθηκε από τους Mizoroki [42], και Heck [43] το 1971 και 1972 αντίστοιχα, όταν με τη χρήση αλάτων και συμπλόκων του παλλαδίου ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), επιτεύχθηκε η σύνθεση στιλβενίων από στυρένιο και ιωδοβενζόλιο. Επειδή κατά την αντίδραση σχηματίζεται υδραλογόνο HX , είναι απαραίτητη η παρουσία βάσης για τη δέσμευσή του.



Εικόνα 3. Αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Heck αρυλο-αλογονιδίων ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

3.2 Χαρακτηριστικά της αντίδρασης

Κατά την αντίδραση για το σχηματισμό του δεσμού C–C, πραγματοποιείται η αντικατάσταση ενός βινυλικού ατόμου υδρογόνου από μία βίνυλο [44, 45], άρυλο ή βένζυλο ομάδα [46], με τις τελευταίες ομάδες να προέρχονται από ένα αλογονίδιο ή από κάποια άλλη πρόδρομη ένωση [47-53]. Το τελικό βήμα για το σχηματισμό του προϊόντος είναι η απόσπαση ενός υδραλογόνου, καθιστώντας έτσι απαραίτητη την παρουσία μιας βάσης για τη δέσμευσή του. Ο ολεφινικός δεσμός διατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, ενώ το παλλάδιο είναι πρακτικά το μόνο μέταλλο που χρησιμοποιείται ως καταλύτης, με τη μορφή ορισμένων αλάτων ή συμπλόκων του $\text{Pd}(0)$ ή $\text{Pd}(\text{II})$.

3.3 Καταλύτες και συνθήκες αντίδρασης

Η αντίδραση σύζευξης Heck καταλύεται από σύμπλοκα του Pd^0 με φωσφινικούς υποκαταστάτες, π.χ. $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_4]$. Τα καταλυτικά συστήματα μπορούν επίσης να σχηματιστούν και *in situ*, π.χ. χρησιμοποιώντας ως

πρόδρομη ένωση το $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ και με προσθήκη $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (αναλογία Pd:φωσφίνης μέχρι και 1:4, OAc:οξικό ανιόν). Βάσεις που χρησιμοποιούνται είναι αμίνες (π.χ. τριαιθυλαμίνη), με ανόργανες βάσεις όπως το K_2CO_3 να χρησιμοποιούνται εξίσου. Πολικοί απρωτικοί διαλύτες που είναι σ-δότες, όπως το ακετονιτρίλιο, είναι ιδανικοί για την πραγματοποίηση αντιδράσεων Heck.

Η θερμοκρασία και ο χρόνος της αντίδρασης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του οργανικού αλογονιδίου που πρέπει να ενεργοποιηθεί, καθώς και από τη σταθερότητα του καταλύτη. Τα ίωδο παράγωγα είναι πολύ πιο δραστικά (θερμοκρασίες αντίδρασης $<100^\circ\text{C}$), επιτρέποντας την πραγματοποίηση αντιδράσεων χωρίς την παρουσία υποκαταστατών. Λιγότερο δραστικά υποστρώματα απαιτούν πιο έντονες συνθήκες αντίδρασης. Η ενεργοποίηση των λιγότερο δραστικών άρυλο βρωμιδίων και χλωριδίων πραγματοποιήθηκε με νέα καταλυτικά συστήματα, όπως οι ετεροκυκλικές ενώσεις του παλλαδίου [54-57] και τα N-ετεροκυκλικά καρβενικά σύμπλοκα του παλλαδίου [58, 59]. Η ακινητοποίηση τέτοιων καταλυτών απέδωσε υψηλής δραστηριότητας ακινητοποιημένα καταλυτικά συστήματα, με δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης [60].

Καταλυτικά συστήματα που σχηματίζονται *in situ* με το συνδυασμό φωσφινών που φέρουν ογκώδεις ομάδες ως υποκαταστάτες σε συνδυασμό με μία πρόδρομη ένωση παλλαδίου, έχουν αποδειχθεί επίσης θερμικώς σταθερά [61]. Ακόμα, αλκυλοφωσφίνες με υψηλές στερεοχημικές απαιτήσεις σε συνδυασμό με μία πρόδρομη ένωση Pd^0 , σχηματίζουν καταλυτικά συστήματα υψηλής δραστηριότητας. Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση της αντίδρασης σύζευξης Suzuki, ένα παράδειγμα αυτού του τύπου υποκαταστατών αποτελεί η τρις-*tert*-βουτυλοφωσφίνη.

3.4 Πεδίο εφαρμογών και περιορισμοί

Οι αντιδράσεις Heck μπορούν να πραγματοποιηθούν τόσο διαμοριακά όσο και ενδομοριακά [62]. Οργανικά αλογονίδια με β-άτομα υδρογόνου δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην αντίδραση Heck, καθώς σχηματίζουν ολεφίνες με το $\text{Pd}(\text{II})$ (β-υδρογονική απόσπαση). Οι ηλεκτρονιακά φτωχές

μονοϋποκατεστημένες ολεφίνες είναι πιο δραστικές σε σύγκριση με τις ηλεκτρονιακά πλούσιες διϋποκατεστημένες ή κυκλικές ολεφίνες. Ένα χαρακτηριστικό της αντίδρασης Heck είναι η ανοχή για πολλές λειτουργικές ομάδες [47, 63]. Το γεγονός αυτό, καθιστά την αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Heck ένα χρήσιμο τρόπο για τη σύνθεση ετεροκυκλικών ενώσεων και ενώσεων του άνθρακα [64, 65].

Στη θέση των άρυλο αλογονιδίων, ως υποστρώματα έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης αρούλο αλογονίδια [66-68], καθώς και άρυλο ή βινυλικές ενώσεις με τριφλικές ομάδες, σύμφωνα με τους Cacchi [69-71] και Stille [72, 73]. Έτσι, τροποποιημένα παράγωγα φαινολών δρουν μέσω των τριφλικών ομάδων ως συνθετικά ισοδύναμα των άρυλο αλογονιδίων. Η αρυλίωση κυκλικών αλκενίων [74-76], ηλεκτρονιακά πλούσιων βινυλικών αιθέρων [77-79] και αλλυλικών αλκοολών [80] είναι εφικτή μέσω της αντίδρασης Heck.

Η αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Heck έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία και στη σύνθεση πολυμερών [81-84]. Έτσι, από το 1,4-διβρωμοβενζόλιο και το αιθυλένιο, μέσω της αντίδρασης Heck παρασκευάστηκε το πολυ(φαινυλοβινυλένιο), ένα πολυμερές χαμηλού μοριακού βάρους ($M_w = 5000 - 10\ 000$) και με *trans* διαμόρφωση στο σύνολό του (Heitz).

Η εξαιρετική τοποεκλεκτικότητα και εναντιοεκλεκτικότητα της αντίδρασης σύζευξης Heck μπορεί να βρει εφαρμογή σε αντιδράσεις όπου απαιτείται εναντιοεκλεκτικότητα. Έτσι, έχουν επιτευχθεί ικανοποιητικές αποδόσεις σε συνδυασμό με το σχηματισμό προϊόντων σε υψηλές εναντιομερικές περισσειες (ee) [85-87].

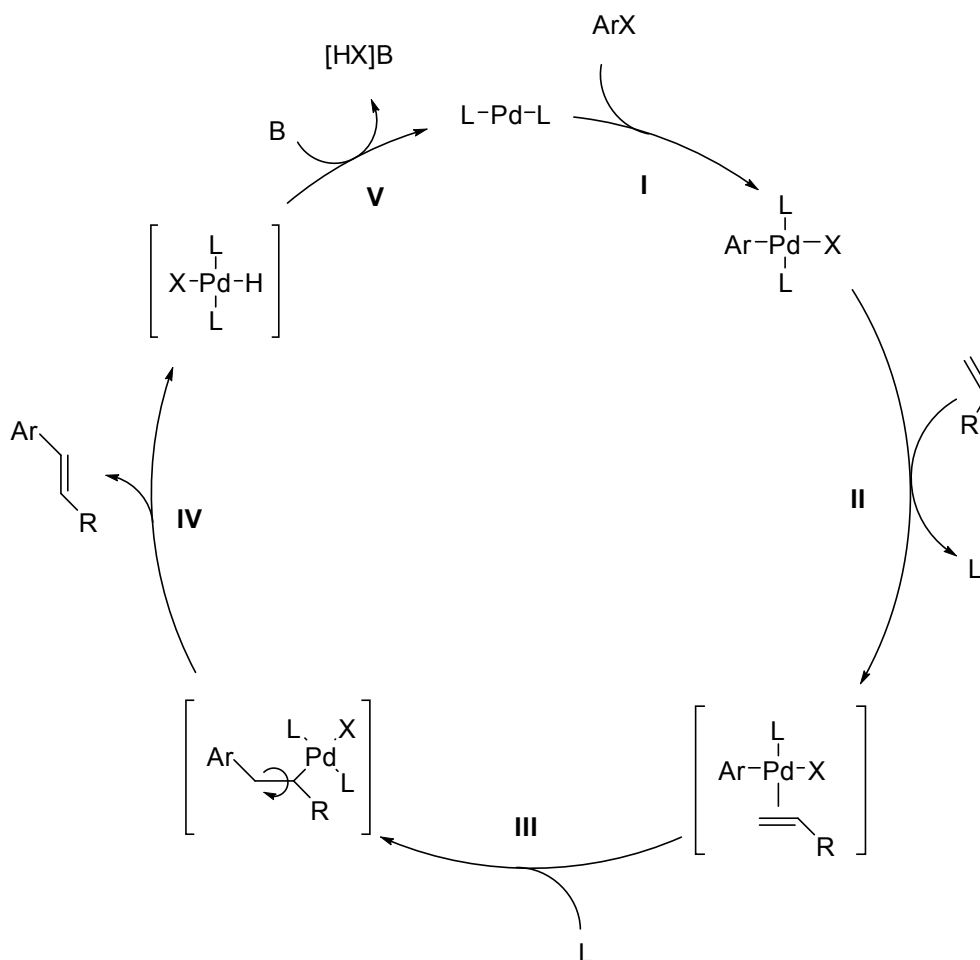
Οι αντιδράσεις Heck είναι συμβατές με το νερό [88], το οποίο αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης υπό την παρουσία τεταρτοταγών αμμωνιακών αλάτων [89]. Δεν αποτελεί έκπληξη λοιπόν το γεγονός ότι μίγμα διαλυτών (π.χ. $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$) και υδατοδιαλυτοί καταλύτες όπως το $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$, όπου $\text{TPPTS} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_3$, [88, 90] μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία. Ωστόσο, μόνο αρυλο- και βινυλο-ιωδίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τα σημερινά δεδομένα με αυτή τη μέθοδο [91-95].

Τα αρυλο- και βινυλο-χλωρίδια είναι πιο δύσκολο να ενεργοποιηθούν στην κατάλυση με παλλάδιο. Η δραστηριότητα στην αντίδραση Heck -όπως ήταν

αναμενόμενο από τις ενέργειες διάσπασης των δεσμών C–X- αυξάνεται κατά τη σειρά $Cl << Br < I$, με τα φθορίδια να είναι εντελώς αδρανή με οποιοδήποτε από τους γνωστούς καταλύτες [96, 97]. Η ενεργοποίηση των χλωροϋδρογονανθράκων είναι μεγάλου βιομηχανικού ενδιαφέροντος.

3.5 Μηχανισμός της αντίδρασης

Ο κοινά αποδεκτός μηχανισμός της αντίδρασης σύζευξης Heck [51], ξεκινάει με την οξειδωτική προσθήκη του αρυλο- ή βινυλο-αλογονιδίου σε είδη του Pd(0) προς σχηματισμό ενδιάμεσων ενώσεων του Pd(II) (Στάδιο I). Στη συνέχεια πραγματοποιείται η εισαγωγή της ολεφίνης (γίνεται τοποεκλεκτικά, με συν στερεοχημεία) και ο σχηματισμός ενός π-συμπλοκου. Στο επόμενο στάδιο (III) πραγματοποιείται η σύζευξη και ο σχηματισμός του δεσμού C–C. Ακολουθεί η απόσπαση με συν στερεοχημεία της ολεφίνης που σχηματίζεται (προϊόν της σύζευξης, το οποίο συνήθως έχει trans διαμόρφωση), ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιείται και μετανάστευση β-ατόμου υδρογόνου. Η απόσπαση του HX, που διευκολύνεται από την παρουσία της βάσης, ολοκληρώνει τον καταλυτικό κύκλο και οδηγεί στην αναγέννηση του καταλύτη. Η ακολουθία της συν εισαγωγής/συν απόσπασης έχει ως αποτέλεσμα την αναστροφή της στερεοχημείας της ολεφίνης όταν χρησιμοποιηθούν 1,2-διϋποκατεστημένα αλκένια. Μετά από το στάδιο της εισαγωγής της ολεφίνης, η περιστροφή γύρω από το δεσμό C–C φέρνει το β-άτομο υδρογόνου σε κοντινή θέση με το μεταλλικό κέντρο διευκολύνοντας έτσι την απόσπαση.



Σχήμα 7. Μηχανισμός της αντίδρασης καταλυτικής σύζευξης Heck. B: Βάση, Ar-X: αρυλο αλογονίδιο, L: φωσφινικός υποκαταστάτης.

Η β-υδρογονική απόσπαση που πραγματοποιείται από ενδιάμεσες ενώσεις του Pd(II), καθιστά τα αλκυλο-αλογονίδια ακατάλληλα αρχικά αντιδραστήρια για την αντίδραση σύζευξης Heck. Η τοποεκλεκτικότητα της σύζευξης C-C που θα επικρατήσει στο λιγότερο υποκατεστημένο άτομο άνθρακα καθορίζεται κυρίως από τις στερεοχημικές επιδράσεις.

3.6 Απενεργοποίηση του καταλύτη

Η ενεργοποίηση των λιγότερο δραστικών υποστρωμάτων, όπως τα αρυλοβρωμίδια και χλωρίδια, απαιτεί εντονότερες συνθήκες αντίδρασης. Ωστόσο, οι εντονότερες αυτές συνθήκες ευθύνονται για τη σταδιακή διάσπαση των καταλυτικών συστημάτων που έχουν φωσφινικούς υποκαταστάτες. Παράδειγμα αποτελεί το σύστημα $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$, όπου παρατηρείται

διάσπαση του δεσμού P–C, η έκταση της οποίας εντείνεται αυξόμενης της θερμοκρασίας της αντίδρασης.

Στο ανεπιθύμητο παραπροϊόν μπορούν να ενσωματωθούν μέχρι και δύο φαίνυλο ομάδες, ενώ ο σχηματισμός του φωσφινόξειδίου παρατηρείται σε αρχικό στάδιο και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο σχηματισμός των παραπροϊόντων οφείλεται στη διαφορετική σταθερότητα των ενδιάμεσων *trans*-[Pd{P(C₆H₅)₃]₂(R)X], R = αρυλίο, που σχηματίζονται, με παράγωγα που είναι υποκατεστημένα με ομάδες δότες να υπόκεινται ιδιαίτερα εύκολα σε ανταλλαγή αρυλίου-αρυλίου ανάμεσα στα κέντρα του Pd(II) και τις φωσφίνες που βρίσκονται στη σφαίρα σύνταξης. Αυτός ο ισομερισμός πραγματοποιείται σε πολύ χαμηλότερες από τις συνθήκες Heck (≥ 120 °C), ενώ έχει προταθεί και ένας σχετικός μηχανισμός [98, 99]. Η διάσπαση του δεσμού P–C έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια της φωσφίνης από τη σφαίρα σύνταξης του Pd(0), με αποτέλεσμα το σχηματισμό μαύρου παλλαδίου [100]. Το χαρακτηριστικό αυτό, αποτελεί μειονέκτημα των φωσφινικών καταλυτών παλλαδίου.

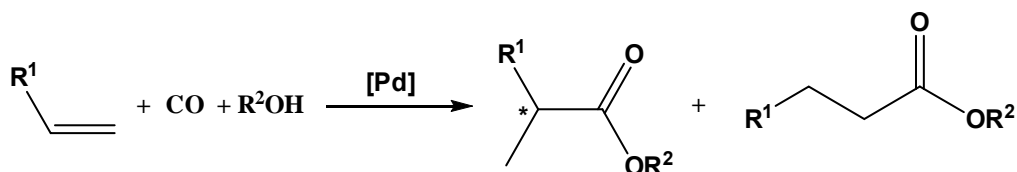
Για την απενεργοποίηση του καταλύτη στην περίπτωση των αρυλο-χλωριδίων ευθύνονται η διάσπαση του δεσμού P–C και οι ισομερισμοί που ακολουθούν και όχι η ελλιπής δραστηριότητα ως προς την οξειδωτική προσθήκη, όπως είχε προταθεί. Επιπλέον, η φύση του ανιόντος δείχνει να κυριαρχεί στα στάδια του καταλυτικού κύκλου που ακολουθούν. Σχετικά πρόσφατα, τα προβλήματα αυτά επιλύθηκαν με την εφαρμογή καλά καθορισμένων καταλυτικών συστημάτων όπως είναι οι ετεροκυκλικές ενώσεις του παλλαδίου (palladacycles).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Η αντίδραση υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης

4.1 Εισαγωγή

Η αντίδραση υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης πραγματοποιείται με τη χρήση ολεφινών, μονοξειδίου του άνθρακα και ύδατος ή αλκοολών. Με τη χρήση χειρόμορφων καταλυτών παλλαδίου είναι δυνατή η ασύμμετρη σύνθεση καρβοξυλικών οξέων και των αντίστοιχων εστέρων τους. Η παραγωγή χειρόμορφων καρβοξυλικών οξέων με μία καταλυτική αντίδραση, σε αντίθεση με την παραγωγή τους από την οξειδωση χειρόμορφων αλδευδών, που προέρχονται από την υδροφορμυλίωση βινυλικών αρενίων, καθιστά τις αντιδράσεις ασύμμετρης υδροκαρβονυλίωσης και αλκοξυκαρβονυλίωσης ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες τόσο για την ακαδημαϊκή κοινότητα όσο και για τη βιομηχανία [101].



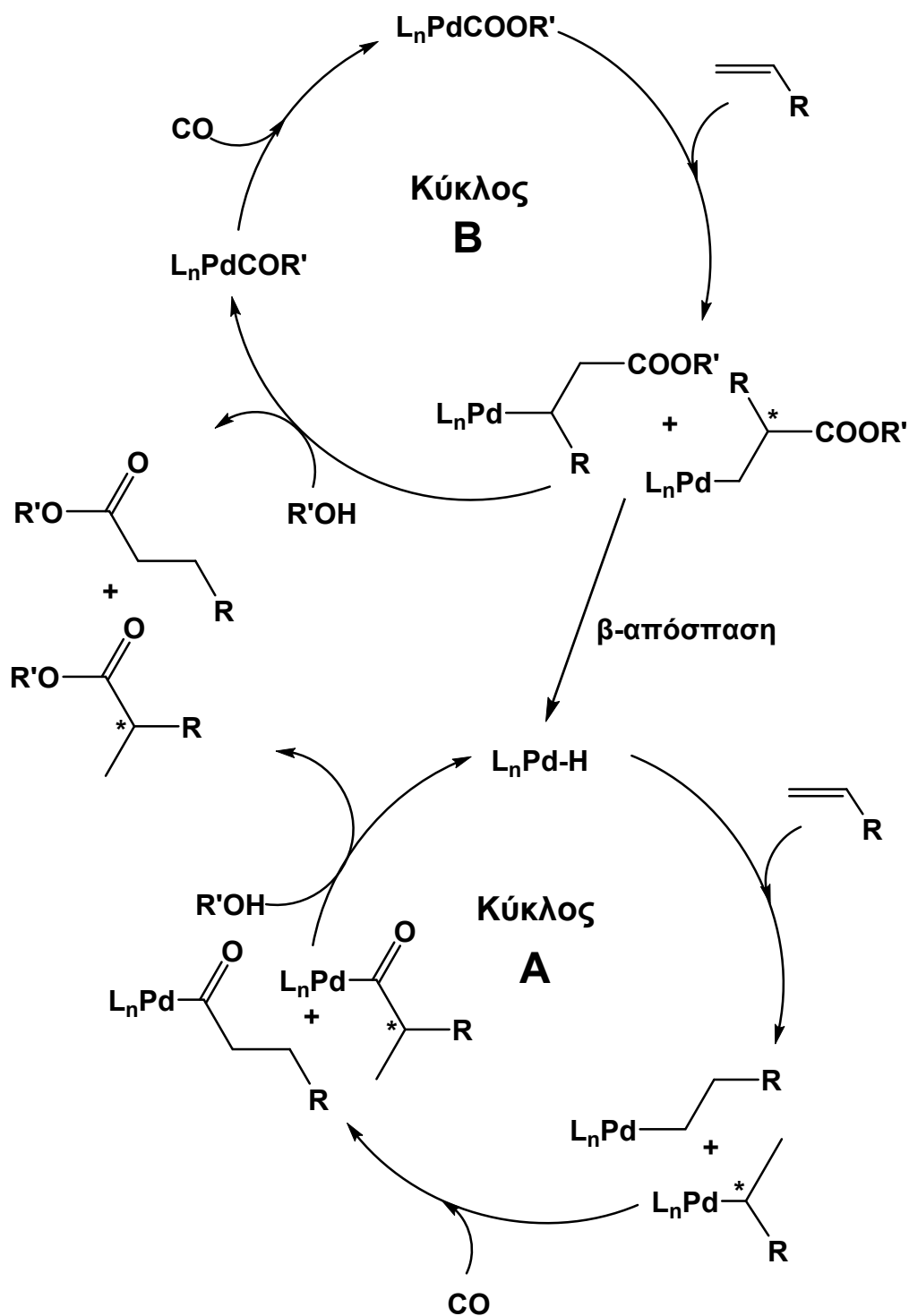
Σχήμα 8. Γενικό σχήμα για την αλκοξυ- και υδροαλκοξυ-καρβονυλίωση των ολεφινών.

Η δυσκολία να ληφθεί συγχρόνως υψηλή τοπο- και εναντιο-εκλεκτικότητα, καθιστά τις αντιδράσεις αυτές λιγότερο επιτυχημένες σε σύγκριση με την αντίδραση υδροφορμυλίωσης. Η αλκοξυκαρβονυλίωση των βινυλικών αρενίων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς τα προϊόντα που προκύπτουν είναι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ουσιών με φαρμακευτική δράση [102].

4.2 Μηχανισμός

Οι μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την αντίδραση της αλκοξυκαρβονυλίωσης είναι δύο [103-106]. Ο καταλυτικός κύκλος μπορεί να ξεκινήσει είτε από ένα υδριδο-σύμπλοκο του παλλαδίου (Κύκλος A) είτε από αλκοξυκαρβόνυλο σωματίδια του παλλαδίου (Κύκλος B). Στον κύκλο του

υδριδίου, το πρώτο βήμα είναι η εισαγωγή του αλκενίου στο δεσμό Pd–H προς σχηματισμό ενός αλκυλο-συμπλόκου. Ακολουθεί η εισαγωγή του CO στη σφαίρα συντάξεως και η μετανάστευσή του, προς σχηματισμό ακυλο-ενδιαμέσων. Το καταλυτικώς ενεργό σωματίδιο αναγεννάται μέσω της αλκοόλυσης του ενδιαμέσου Pd–ακυλίου ενώ απελευθερώνεται και ο εστέρας που σχηματίζεται. Στον αλκοξυκαρβονυλο-κύκλο, το αλκένιο εισάγεται στο δεσμό Pd–C του αλκοξυκαρβονυλοσυμπλόκου του παλλαδίου και ακολουθεί αλκοόλυση προς σχηματισμό ενός αλκοξυ-συμπλόκου του παλλαδίου και ενός εστέρα. Η εισαγωγή στη σφαίρα συντάξεως και η μετανάστευση του CO στη συνέχεια, αναγεννά το αλκοξυκαρβονυλο-σύμπλοκο του παλλαδίου. Η παραγωγή Pd–H ειδών από σύμπλοκα που σχηματίζονται στον Κύκλο B, αποδείχθηκε ότι πραγματοποιείται μέσω της β-απόσπασης ενός ακόρεστου εστέρα μετά την εισαγωγή ενός αλκενίου. Όταν το υπόστρωμα είναι ένα βινυλικό αρένιο, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το διακλαδισμένο αλκυλο-ενδιάμεσο μπορεί να σταθεροποιηθεί μέσω του σχηματισμού *p*-βενζυλικών ειδών με τα δύο σύμπλοκα σε ισορροπία [107].



Σχήμα 9. Προτεινόμενοι μηχανισμοί για την αλκοξυκαρβονυλίωση των ολεφινών.

Η συνύπαρξη αυτών των δύο κύκλων προτάθηκε ως αιτία της τοποεκλεκτικότητας αυτών των αντιδράσεων, βασιζόμενη σε στεreoχημικούς παράγοντες που θα ευνοούσαν τη γραμμική εισαγωγή του στυρενίου σε ένα δεσμό Pd-υδριδίου σε σύγκριση με τη διακλαδισμένη εισαγωγή του στυρενίου

σε ένα δεσμό Pd-αλκοξυκαρβονυλίου [108-110]. Η τοποεκλεκτικότητα αυτών των αντιδράσεων είναι ύψιστης σημασίας όταν πρόκειται να πραγματοποιηθούν με ασύμμετρο τρόπο, καθώς μόνο το διακλαδισμένο προϊόν περιέχει ένα χειρόμορφο κέντρο. Οι ιδιότητες του υποκαταστάτη και οι συνθήκες της αντίδρασης, ιδιαίτερα η παρουσία οξέων, είναι παράγοντες που καθορίζουν τον επιλεκτικό σχηματισμό του τελικού προϊόντος (διακλαδισμένο ή γραμμικό). Η χρήση δισχιδών υποκαταστατών οδηγεί γενικά σε σχηματισμό γραμμικών προϊόντων, ενώ τα καταλυτικά συστήματα που βασίζονται σε μονοσχιδείς υποκαταστάτες συνήθως ευνοούν το σχηματισμό των διακλαδισμένων προϊόντων [111]. Αυτή η διαφορά στην τοποεκλεκτικότητα προτάθηκε ότι οφείλεται στην ικανότητα των μονοσχιδών υποκαταστατών να συμπλέκονται με το κέντρο του παλλαδίου είτε με cis- είτε με trans- τρόπο, αν και το βήμα της αλκοόλυσης για να είναι αποτελεσματικό απαιτεί cis-σύμπλεξη των φωσφινικών υποκαταστατών [112]. Η σύμπλεξη/αποσύμπλεξη των φωσφινικών υποκαταστατών και των αντίθετα φορτισμένων ιόντων έχει επίσης προταθεί ότι επηρεάζει την τοποεκλεκτικότητα [113]. Από πειραματικές μελέτες της αιθοξυκαρβονυλίωσης του στυρενίου από συστήματα παλλαδίου με διφωσφινικούς υποκαταστάτες $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)$ ($n = 1-6$ και 10) αποδείχθηκε ότι το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας του υποκαταστάτη επηρεάζει σημαντικά τη δραστηριότητα και την τοποεκλεκτικότητα της αντίδρασης [114]. Όταν $n = 1, 6$ και 10 , σχηματίζεται κατά προτίμηση ο διακλαδισμένος εστέρας, όπως στην περίπτωση των μονοσχιδών φωσφινών. Όταν $n=2$ (dppf), δεν παρατηρήθηκε μετατροπή του υποστρώματος, ενώ η χρήση υποκαταστατών με $n = 3, 4$ ή 5 ευνοεί το σχηματισμό του γραμμικού εστέρα. Επίσης, η παρουσία ατόμων που έλκουν ηλεκτρόνια σε διφωσφινικούς υποκαταστάτες μπορεί να αντιστρέψει την τοποεκλεκτικότητα στη μεθοξυκαρβονυλίωση του στυρενίου, ευνοώντας το σχηματισμό του διακλαδισμένου εστέρα [115].

4.3 Δισχιδείς φωσφινικοί υποκαταστάτες

Η ασύμμετρη υδροξυκαρβονυλίωση των ολεφινών αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1973 με τη χρήση PdCl_2 και (-)-DIOP. Αργότερα στην ασύμμετρη

αλκοξυκαρβονυλίωση των αλκενίων, χρησιμοποιήθηκαν συχνά καταλυτικά συστήματα που περιείχαν δισχιδείς διφωσφινικούς υποκαταστάτες, αλλά συνήθως παρείχαν μικρή τοποεκλεκτικότητα ως προς το διακλαδισμένο προϊόν. Στην αντίδραση της μεθοξυκαρβονυλίωσης του στυρενίου, με τη χρήση ενός καταλυτικού συστήματος $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ -χειρόμορφης διφωσφίνης (DPPI) επιτεύχθηκαν πολύ υψηλά ποσοστά τοποεκλεκτικότητας (εναντιομερική περίσσεια μέχρι και 98%) ως προς το σχηματισμό του διακλαδισμένου εστέρα [116].

Στην υδροξυκαρβονυλίωση του στυρενίου έχει αναφερθεί η χρήση αρκετών χειρόμορφων διφωσφινών, όμως έχουν επιτευχθεί μέτρια αποτελέσματα για την τοποεκλεκτικότητα (μέχρι περίπου 30%) και εναντιοεκλεκτικότητα (ee%) μέχρι 11% [117].

Με τη χρήση χειρόμορφων υποκαταστατών έχουν επιτευχθεί αντιδράσεις ασύμμετρης μεθοξυκαρβονυλίωσης [118], ενώ παρουσιάζει ενδιαφέρον το γεγονός, ότι χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις του Pd ($\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2$ και $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) σημειώθηκαν σημαντικές διαφορές στην εναντιομερική περίσσεια των προϊόντων που σχηματίστηκαν καθώς και στο ποσοστό μετατροπής του υποστρώματος, για πανομοιότυπες συνθήκες αντίδρασης.

Τα ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά των διφωσφινικών υποκαταστατών επηρεάζουν σημαντικά την τοποεκλεκτικότητα της αντίδρασης (π.χ. μεθοξυκαρβονυλίωση του στυρενίου) [115]. Η μεταβολή της βασικότητας των υποκαταστατών επηρεάζει το σχηματιζόμενο προϊόν. Έτσι, κατά τη χρήση ηλεκτρονιακά φτωχών δισχιδών φωσφινικών υποκαταστατών ευνοείται ο σχηματισμός του διακλαδισμένου εστέρα. Ωστόσο, συχνά προκαλείται μείωση της εναντιοεκλεκτικότητας της αντίδρασης.

Στην υδροξυκαρβονυλίωση των βινυλικών αρενίων έχουν χρησιμοποιηθεί υδατοδιαλυτοί διφωσφινικοί υποκαταστάτες, που μπορούν να ανακτηθούν, σημειώνοντας ικανοποιητικά ποσοστά εναντιοεκλεκτικότητας [119]. Τα χειρόμορφα αυτά σουλφουρωμένα διφωσφινικά συστήματα του παλλαδίου αποδείχθηκαν δραστικά, χωρίς την προσθήκη οξέος. Επίσης, στη μεθοξυκαρβονυλίωση του στυρενίου, έχουν χρησιμοποιηθεί ετερογενή

καταλυτικά συστήματα που σχηματίζονται από μοντμοριλλονίτη-παλλάδιο(II) παρουσία χειρόμορφων μονο- και δισχιδών φωσφινικών υποκαταστατών. Τα συστήματα αυτά χαρακτηρίστηκαν από χαμηλές εναντιοεκλεκτικότητες [120].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Χημικές ουσίες – Όργανα και τεχνικές

5.1 Αντιδραστήρια

Τα αρχικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των συμπλόκων είτε αγοράστηκαν είτε σε ορισμένες περιπτώσεις παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Για τη σύνθεση των υποκαταστατών χρησιμοποιήθηκαν :

(3-αμινοπροπυλο)τριμεθυλοξυσιλάνιο 97% Alfa Aesar

(S)-(-)-1-φαινυλοαιθυλαμίνη 98% Alfa Aesar

Χλωροδιφαινυλοφωσφίνη 97% Alfa Aesar

Τριαιθυλαμίνη 99% Merck

Για τη σύνθεση των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκαν:

[NiCl₂(PPh₃)₂] 98% Sigma Aldrich

[NiBr₂(DME)] 97% Sigma Aldrich

H₂PtCl₆·6H₂O 38% Pt Fluka

Χλωριούχο παλλάδιο Sigma Aldrich

1,5 κυκλοοκταδιένιο 99+% Sigma Aldrich

Βρωμιούχο νάτριο 99+% Alfa Aesar

Στα καταλυτικά πειράματα χρησιμοποιήθηκαν:

4-βρωμονιτροβενζόλιο 99% Sigma Aldrich

4-βρωμοβενζονιτρίλιο 99% Sigma Aldrich

4-βρωμοανισόλη 99% Sigma Aldrich

Βρωμοβενζόλιο 99% Sigma Aldrich

Χλωροβενζόλιο 99% Sigma Aldrich

Φαινυλοβορονικό οξύ 98+% Alfa Aesar

Ανθρακικό κάλιο pro analyse (extra pure) Merck

5.2 Όργανα και συσκευές

Τα φάσματα FT-IR καταγράφηκαν ως διαπερατότητα επί τοις εκατό (T%) συναρτήσει του κυματαριθμού σε φασματοφωτόμετρο IRAffinity-1 SHIMADZU, στην περιοχή 4000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} χρησιμοποιώντας δισκία βρωμιδίου του καλίου (KBr, Merck καθαρότητας IR).

Τα φάσματα NMR (^1H και ^{31}P NMR) ελήφθησαν σε φασματόμετρο Varian 300 MHz στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ (298 K). Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν CDCl_3 και για τα φάσματα ^{31}P -NMR πρότυπο διάλυμα H_2PO_4 85%.

Η ανάλυση των δειγμάτων από τα καταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκε με αέρια χρωματογραφία σε αέριο χρωματογράφο GC-Varian 3400 CX με ανιχνευτή FID, ενώ για την ανάλυση των δειγμάτων με αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Varian Saturn 2000 GC-MS-MS System.

Ο προσδιορισμός των μοριακών δομών στον κρύσταλλο των συμπλόκων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της κρυσταλλογραφίας ακτίνων-X σε περιθλασίμετρο RIGAKU R-AXIS SPIDER με ακτινοβολία $\text{Cu}\text{K}\alpha$ ($\lambda=1,54178$).

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

Το διχλωρομεθάνιο ξηράνθηκε με CaCl_2 (ανάδευση για 24 h) και αποστάχθηκε πριν από τη χρήση του.

Το τολουόλιο ξηράνθηκε με προσθήκη ποσότητας μοριακών κοσκίνων (ζεολίθων) τύπου Linde 4Å.

Το n-εξάνιο ξηράνθηκε χρησιμοποιώντας μεταλλικό νάτριο (σύρμα νατρίου). Αφού αφέθηκε για 24 h με ποσότητα νατρίου στη συνέχεια αποστάχθηκε πριν τη χρήση του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Σύνθεση και χαρακτηρισμός των υποκαταστατών

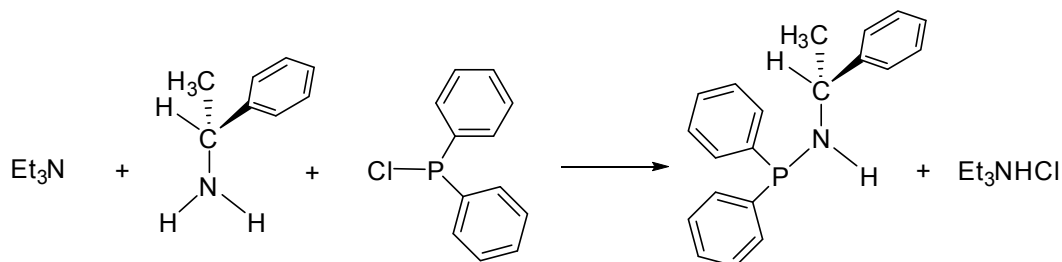
6.1 Εισαγωγή

Η αλλαγή χαρακτηριστικών των υποκαταστατών είναι ένα από τα ισχυρότερα εργαλεία στην κατάλυση με μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης και κατ' επέκταση η σύνθεση νέων υποκαταστατών που παρέχουν υψηλή δραστικότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα, παραμένει μία πρόκληση με υψηλή προτεραιότητα. Οι υβριδικοί χηλικοί υποκαταστατάτες που περιέχουν τουλάχιστον δύο διαφορετικές χημικές λειτουργίες, όπως «μαλακά» και «σκληρά» άτομα δότες και πιο ειδικά οι ημιευέλικτοι υβριδικοί υποκαταστατάτες που περιέχουν υποκατεστημένες αδρανείς και ευέλικτες ομάδες με αναστρεψιμότητα στο σχηματισμό/αντικατάσταση της ευέλικτης ομάδας με την αλληλεπίδραση του μετάλλου, παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον εξαιτίας της βελτιωμένης καταλυτικής δραστικότητας των συμπλόκων που σχηματίζουν με τα μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης σε ορισμένες ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις [121]. Υποκαταστατάτες που φέρουν δότες φωσφόρου ή αζώτου βρίσκονται ανάμεσα στα πιο σημαντικά μέλη αυτής της κατηγορίας. Οι υποκαταστατάτες P,N-μπορούν να σταθεροποιήσουν ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις ή γεωμετρίες κατά τη διάρκεια ενός καταλυτικού κύκλου σε μία αντίδραση καταλυόμενη από ένα μέταλλο στοιχείου μετάπτωσης. Αυτό επιτυγχάνεται με τη σταθεροποίηση του μεταλλικού κέντρου σε μία χαμηλή οξειδωτική κατάσταση, λόγω του χαρακτήρα π-δέκτη του δότη φωσφόρου και του πιο ευαίσθητου χαρακτήρα του μετάλλου σε αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης, λόγω της ικανότητας του αζώτου να σχηματίζει σ-δεσμούς. Σε μερικές περιπτώσεις έχει βρεθεί ότι η παρουσία του αζώτου στους υποκαταστατάτες ως σταθεροποιητική ομάδα κατά την πορεία αντιδράσεων με τη μεσολάβηση μετάλλων, βελτιώνει την καταλυτική αποτελεσματικότητα, αν και στο σύμπλοκο δεν παρατηρείται κάποια αλληλεπίδραση μετάλλου-αζώτου.

6.2 Σύνθεση του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται τρεις τρόποι παρασκευής του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ [122-124]. Από αυτούς επιλέχθηκε ο τρόπος που περιγράφεται στη συνέχεια και ο οποίος πραγματοποιείται σε δύο στάδια [123].

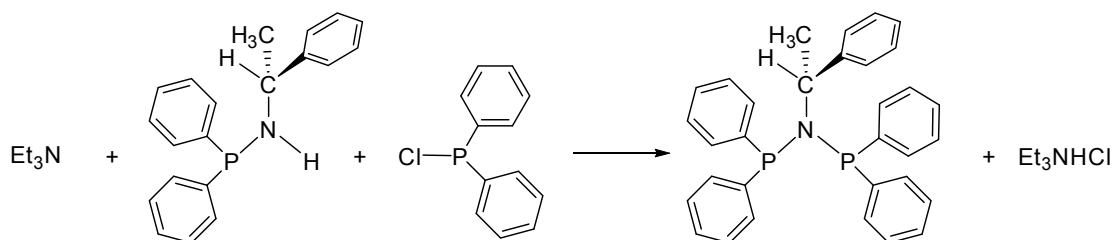
$(\text{Ph}_2\text{P})\text{NH}(\text{CHMePh})$ (1)



Σχήμα 10. Πρώτο στάδιο της σύνθεσης του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$.

Σε 30 mL τολουολίου διαλύονται (S) - α -μεθυλοβενζυλαμίνη (2.6 mL, 0.02 mol) και τριαιθυλαμίνη (4.2 mL, 0.03 mol) και το διάλυμα ψύχεται στους 0°C . Κατόπιν προστίθεται στάγδην και υπό ανάδευση διάλυμα Ph_2PCl (3.6 mL, 0.02 mol) σε 30 mL τολουόλιο. Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 1 h και το άλας της υδροχλωρικής τριαιθυλαμίνης που καταβυθίζεται απομακρύνεται με διήθηση. Το διήθημα που περιέχει $(\text{Ph}_2\text{P})\text{NH}(\text{CHMePh})$ χρησιμοποιείται για το επόμενο βήμα της σύνθεσης του υποκαταστάτη.

$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ (2)



Σχήμα 11. Δεύτερο στάδιο της σύνθεσης του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$.

Στο διήθημα που περιέχει $(\text{Ph}_2\text{P})\text{NH}(\text{CHMePh})$ (0.02 mol) προστίθεται τριαιθυλαμίνη (4.2 mL, 0.03 mol) και ακολουθεί προσθήκη διαλύματος Ph_2PCl (3.6 mL, 0.02 mol) σε 20 mL τολουολίου, υπό ανάδευση στους 0°C . Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 8 h σε θερμοκρασία δωματίου. Η υδροχλωρική

τριαιθυλαμίνη που σχηματίζεται απομακρύνεται με διήθηση. Το διήθημα διέρχεται από στήλη χρωματογραφίας (silica gel) και εκλούεται με μίγμα τολουολίου/petrol (1:1, 30 mL). Ο διαλύτης απομακρύνεται υπό κενό δίνοντας ένα παχύρευστο λάδι. Το λάδι αυτό διαλύεται σε μεθανόλη (70 mL) και ψύχεται στους 0 °C για 24 h, οπότε σχηματίζονται άχρωμοι κρύσταλλοι του τελικού προϊόντος. Απόδοση, 7.25 g, 74%.

Φασματοσκοπικά δεδομένα

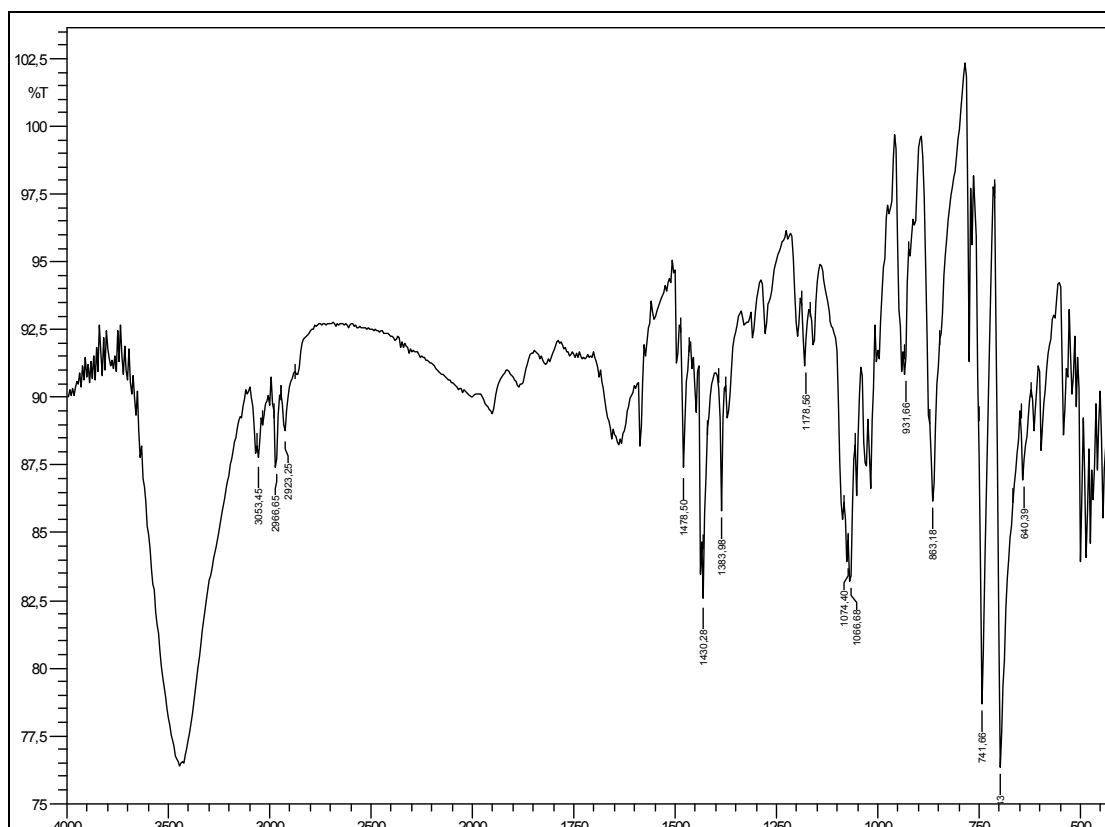
IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1086 (m), 1071 (m), 1029 (w), 1017 (w), 939 (m), 864 (s), 741 (s), 693 (s), 669 (w).

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1478 (m), 1430 (m), 1383 (w), 1178 (w), 1085 (w), 1074 (m), 1066 (m), 1051 (m), 1030 (m), 1017 (m), 1000 (m), 931 (m), 863 (s), 773 (m), 763 (w), 741 (s), 696 (s), 640 (w)

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 1.58 (διπλή κορυφή, $^3J_{\text{HH}}=7.1$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-CHMePh}$), 4.70 (πολλαπλή κορυφή, 1H, CH-CHMePh), 7.10-7.40 (πολλαπλή κορυφή, 25 H, αρωματικά H),

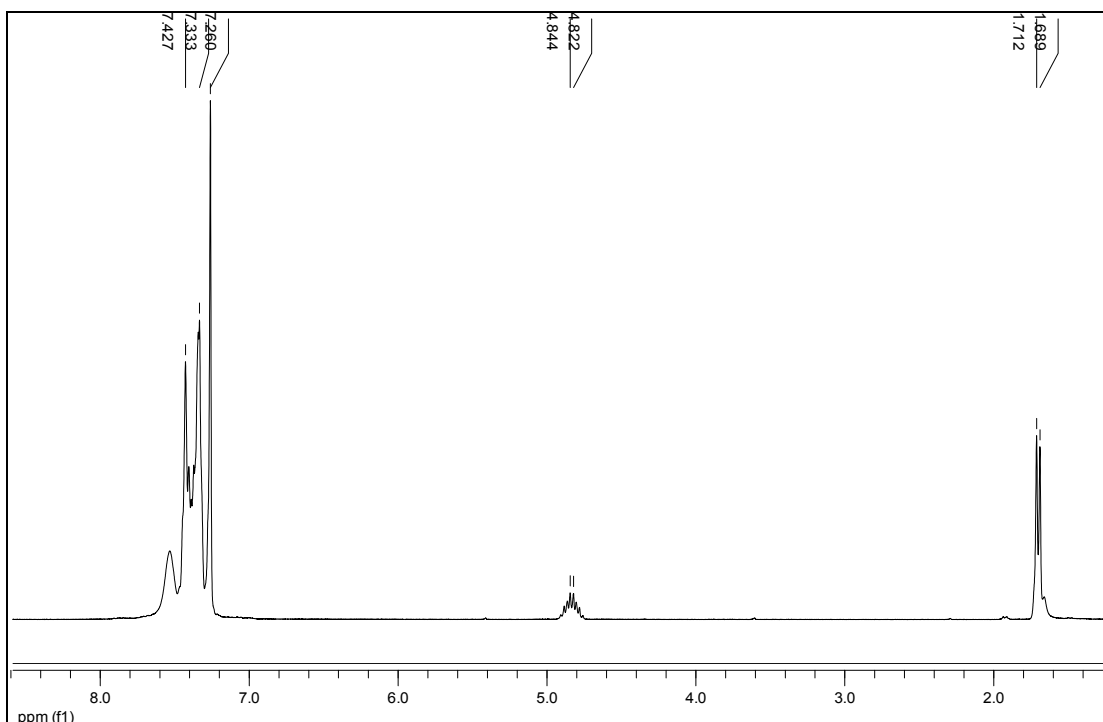
^{31}P NMR (CH_2Cl_2 , ppm): 52.2 (br).

Στο φάσμα IR του υποκαστάτη που λήφθηκε (δισκίο KBr), πολλές από τις κορυφές που παρατηρούνται, ταυτοποιούνται με κορυφές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [123]. Το φάσμα IR του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.



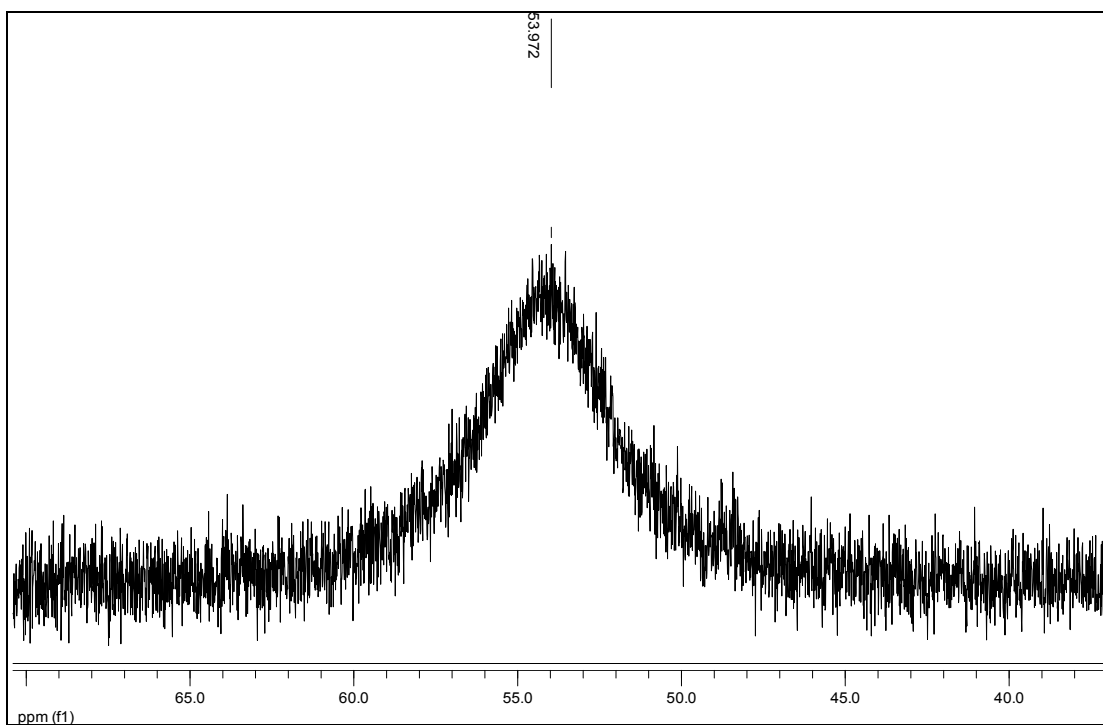
Εικόνα 4. Φάσμα IR του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ (δισκίο KBr).

Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρούμε τις παρακάτω κορυφές: διπλή κορυφή στα 1.71 ppm που οφείλεται στα 3 H του μεθυλίου της ασύμμετρης ομάδας, πολλαπλή κορυφή στα 4.82 ppm που αποδίδεται στο H της ασύμμετρης ομάδας και κορυφές στα 7.33-7.43 ppm που αντιστοιχούν στα αρωματικά H.



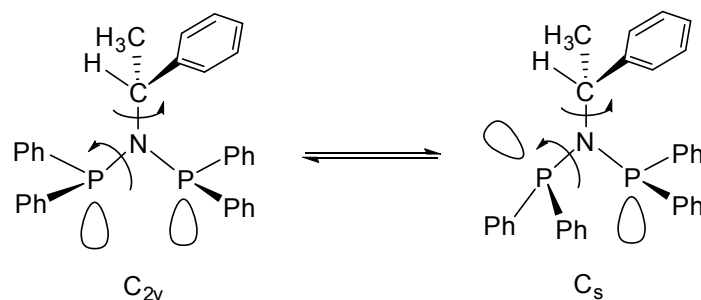
Εικόνα 5. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ (CDCl_3).

Στο φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του υποκαταστάτη παρατηρείται μία ευρεία κορυφή στα 53.97 ppm, με μία απόκλιση της τάξεως του 1 ppm από την αντίστοιχη τιμή που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [123].



Εικόνα 6. Φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ (CDCl_3).

Η ευρεία αυτή κορυφή του υποκαταστάτη σε θερμοκρασία κάτω από 233 K διαχωρίζεται σε δύο οξείες spin-συζευγμένες κορυφές [125]. Η συμπεριφορά αυτή είναι χαρακτηριστική της διευρυνόμενης ανταλλαγής της ισορροπίας μεταξύ των δύο κυρίων διαμορφώσεων C_S και C_{2v} σε διάλυμα του υποκαταστάτη [126].



Σχήμα 12. $C_S \rightleftharpoons C_{2v}$ μετατροπή του υποκαταστάτη (S)-(Ph₂P)₂N(CHMePh) σε διάλυμα.

6.3 Σύνθεση του υποκαταστάτη (Ph₂P){Ph₂P(Se)}N(CHMePh)

Ο υποκαταστάτης παρασκευάστηκε ακολουθώντας την πειραματική πορεία που περιγράφεται στη σχετική βιβλιογραφία [124, 127].

Σε διάλυμα του υποκαταστάτη (Ph₂P)₂N(CHMePh) (1 g, 2.04 mmol) σε THF (10 mL) προστίθεται γκρίζο σελήνιο (160 mg, 2.04 mmol) και το μίγμα αναδεύεται για 17 h σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι όγκου 1 mL υπό ελαττωμένη πίεση. Το προϊόν καταβυθίζεται ως λευκό στερεό με την προσθήκη MeOH (2 mL) και συλλέγεται με διήθηση. Απόδοση : 890 mg, 77%.

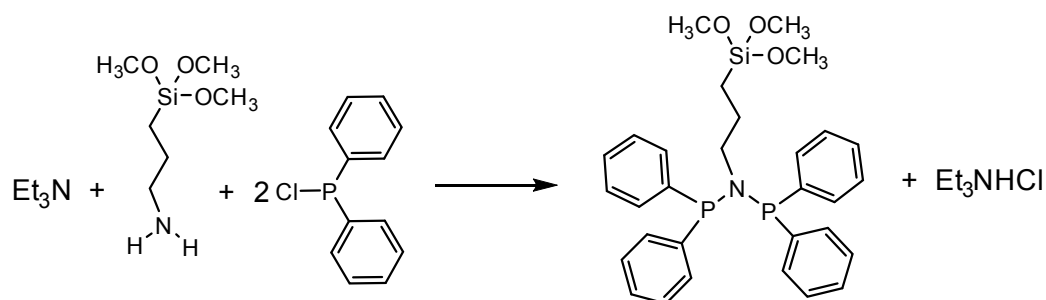
Φασματοσκοπικά δεδομένα

IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1436(m), 1089 (w), 945(m), 845 (s), 774 (m), 742 (s), 690(s), 554 (w)

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1.77 (d, ³J_{HH}=7, 3H, CH₃), 5.22 (m, 1H, CH), 6.71-7.72-(m, 25H, αρωματικά)

³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): 70.30 [d, ²J_{PP}=8.8, ¹J_{PSe}=757, P(V)], 53.08 [d, ²J_{PP}=8.8, P(III)].

6.4 Σύνθεση του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ [128]



Σχήμα 13. Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη.

Σε δίλαιο σφαιρική φιάλη υπό ατμόσφαιρα Ar , διαλύονται 3-αμινοπροπυλοτριμεθοξυσιλάνιο (3-APTMS, 5.3 mL, 30.00 mmol) και τριαιθυλαμίνη (9.19 mL, 66.00 mmol) σε τολουόλιο (120 mL). Το διάλυμα ψύχεται στους -40°C , προστίθεται στάγδην Ph_2PCl (11.14 mL, 60.00 mmol) υπό συνεχή και έντονη ανάδευση μέχρι το διάλυμα να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για άλλες 2 h. Στη συνέχεια το διάλυμα διηθείται (τεχνική cannula) και το άλας της τριαιθυλαμίνης που καταβυθίζεται εκπλύνεται αρκετές φορές με μίγμα διαλυτών τολουολίου/διαιθυλαιθέρα. Οι διαλύτες απομακρύνονται με συμπύκνωση υπό κενό και λαμβάνεται ένα κίτρινου χρώματος παχύρρευστο λάδι. Απόδοση 14.45 g, 88%.

Φασματοσκοπικά δεδομένα

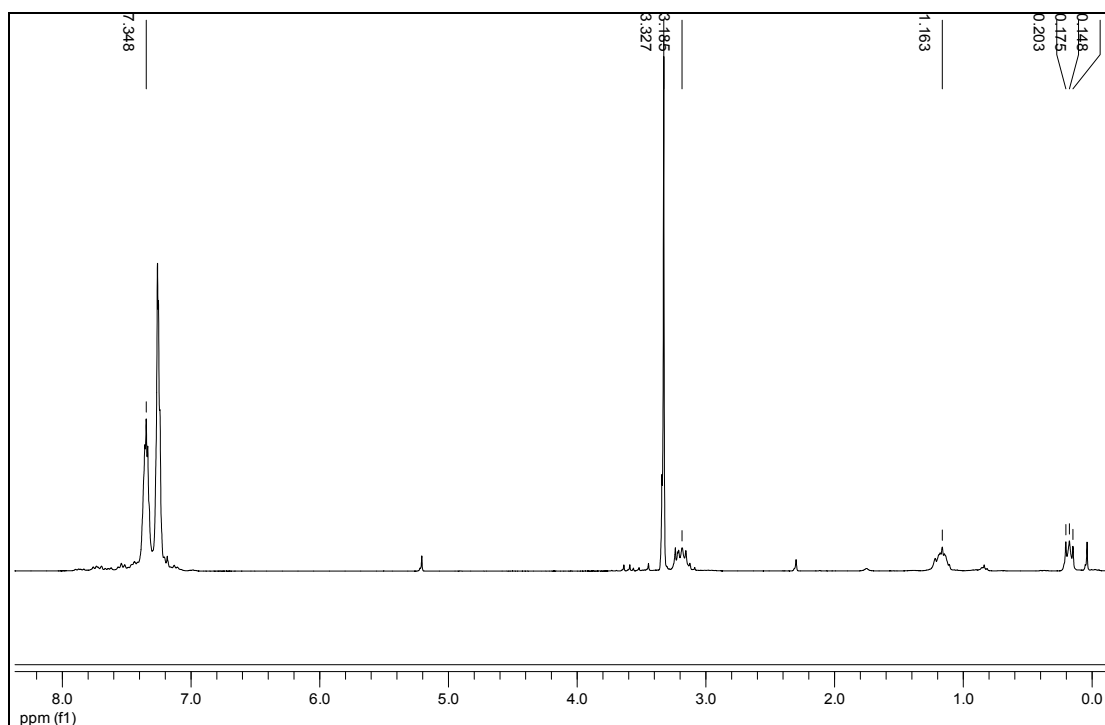
IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3054$ (m, ν_{sym} αρωματικά C-H), 2964 (m, $\nu(\text{C-H})$, CH_2), 2926 (sh, $\nu(\text{C-H})$, CH_2), 2842 (m, ν_{sym} (C-H) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), 1270 (s, sym, κάμψη δεσμού Si-C), 1188 (s, δόνηση CH_3 , $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), 1101 (ν_{s} , ν_{asym} (Si-O-C) cm^{-1}).

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): $\delta = 0.22$ (τριπλή κορυφή, 2 H, $J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Si}$), 1.22 (πολλαπλή κορυφή, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Si}$), 3.23 (πολλαπλή κορυφή, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.39 (απλή κορυφή, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), 7.25-7.43 (πολλαπλή κορυφή, 20 H, αρωματικά).

^{31}P NMR (CDCl_3 , ppm): 62.16 (οξεία κορυφή)

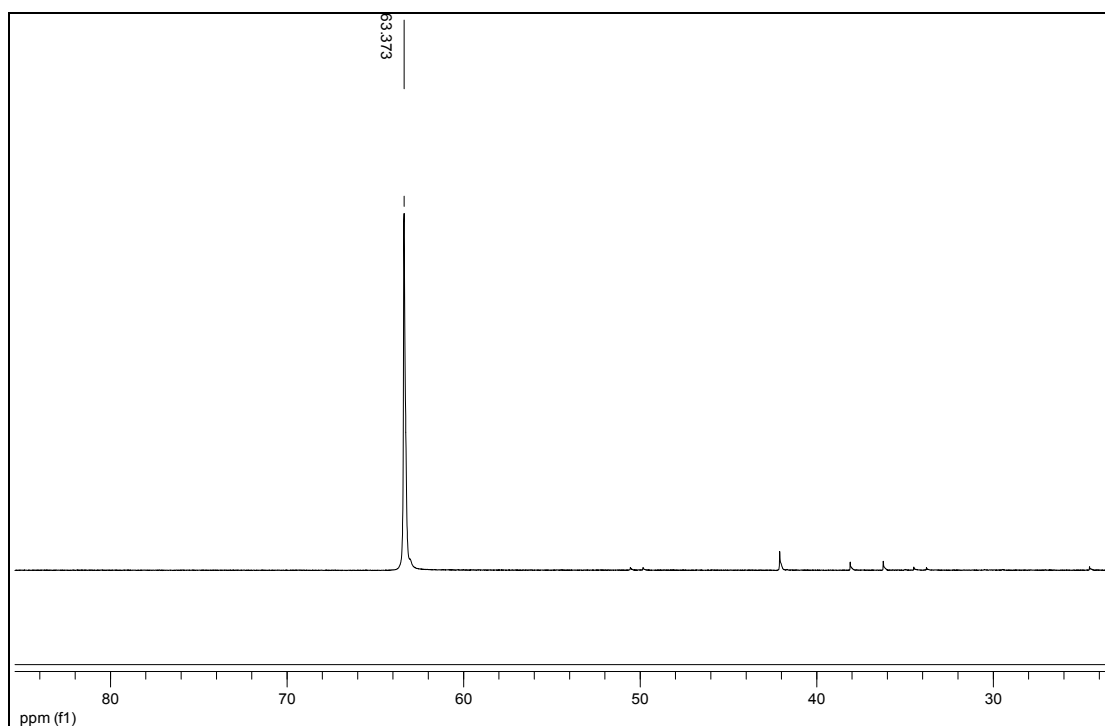
Στο φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη παρατηρούνται οι εξής κορυφές: τριπλή κορυφή στα 0.18 ppm ($\text{CH}_2\text{-Si}$), πολλαπλή κορυφή στα 1.16 ppm

(CH₂-CH₂-Si), πολλαπλή κορυφή στα 3.19 ppm (CH₂-N), οξεία απλή κορυφή στα 3.33 ppm (Si(OCH₃)₃) και πολλαπλή κορυφή στα 7.35 ppm (αρωματικά H). Τα δεδομένα που προκύπτουν βρίσκονται σε μικρή απόκλιση από τα αντίστοιχα που περιγράφονται στη βιβλιογραφία [128]. Το φάσμα ¹H-NMR του υποκαταστάτη παρουσιάζεται στην Εικόνα 7.



Εικόνα 7. Φάσμα ¹H-NMR του υποκαταστάτη (Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (CDCl₃).

Στο φάσμα ³¹P-NMR του υποκαταστάτη παρατηρείται μία απλή οξεία κορυφή στα 63.37 ppm, τιμή που συμφωνεί με μικρή απόκλιση από αυτή που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [128]. Οι μικρότερες κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα οφείλονται πιθανότατα σε οξειδωση του υποκαταστάτη από O₂ (μονοοξυγονωμένος και διοξυγονωμένος υποκαταστάτης). Το φάσμα ³¹P-NMR παρουσιάζεται στην Εικόνα 8.



Εικόνα 8. Φάσμα ^{31}P -NMR του υπακαστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (CDCl_3).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπλόκων - Κρυσταλλικές δομές

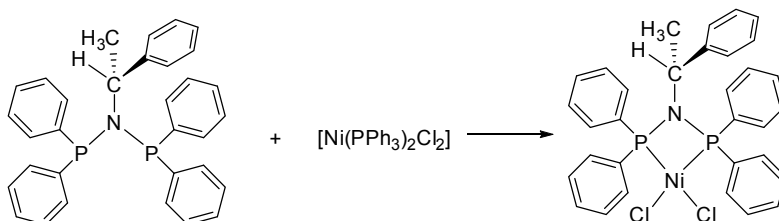
7.1 Σύνθεση αρχικών αντιδραστηρίων

Τα αρχικά αντιδραστήρια του Pd(II) και Pt(II), [Pd(COD)Cl₂] [129], [Pd(COD)Br₂] [130] και [Pt(COD)Cl₂] [131], παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας PdCl₂ και H₂PtCl₆ και ακολουθώντας την πειραματική πορεία που περιγράφεται στη βιβλιογραφία. Οι ενώσεις που σχηματίστηκαν με την προσθήκη 1,5-κυκλοοκταδιενίου παραλήφθηκαν σε υψηλές αποδόσεις. Κατά την παρασκευή του [Pd(COD)Cl₂] το τελικό προϊόν που παραλήφθηκε ήταν κίτρινη σκόνη, για το [Pd(COD)Br₂] το τελικό προϊόν είχε πορτοκαλί χρώμα, ενώ το προϊόν που σχηματίστηκε κατά την παρασκευή του [Pt(COD)Cl₂] ήταν λευκό.

7.2 Σύνθεση συμπλόκων του Ni(II)

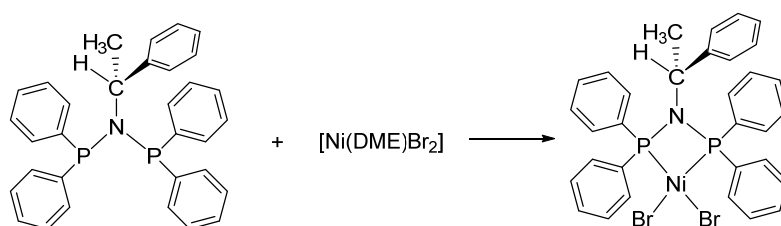
7.2.1 Σύμπλοκο [Ni{(Ph₂P)₂N(CHMePh)}Cl₂]

Σε 10 mL CH₂Cl₂, υπό ατμόσφαιρα Ar και συνεχή ανάδευση, προστίθενται διαδοχικά, ο υποκαταστάτης (Ph₂P)₂N(CHMePh) (100 mg, 0.204 mmol) και μετά από χρονικό διάστημα 5 min η ένωση [NiCl₂(PPh₃)₂] (133.6 mg, 0.204 mmol). Το μίγμα λαμβάνει ένα πορτοκαλί χρώμα και αφήνεται υπό ανάδευση για 1 h σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί συμπύκνωση μέχρι όγκου 3 mL και προσθήκη 10 mL εξανίου, οπότε και παρατηρείται η καταβύθιση στερεού πορτοκαλί χρώματος. Το στερεό παραλαμβάνεται με διήθηση και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση : 0.12 g, 96 %.



Σχήμα 14. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου [Ni{(Ph₂P)₂N(CHMePh)}Cl₂].

7.2.2 Σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Br}_2]$



Σχήμα 15. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Br}_2]$.

Σε 10 mL CH_2Cl_2 , υπό ατμόφαιρα Ar και συνεχή ανάδευση, προστίθενται διαδοχικά η ένωση $[\text{Ni}(\text{DME})\text{Br}_2]$ (63 mg, 0.204 mmol) και ο υποκαταστάτης $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ (100 mg, 0.204 mmol). Το μίγμα λαμβάνει ένα κόκκινο χρώμα που με την πάροδο του χρόνου γίνεται εντονότερο και αφήνεται υπό ανάδευση για τη διάρκεια της νύχτας (24 h). Ακολουθεί διήθηση από ηθμό Celite προς απομάκρυνση της ποσότητας $[\text{Ni}(\text{DME})\text{Br}_2]$ (αδιάλυτο στο CH_2Cl_2) που δεν έχει αντιδράσει και συμπύκνωση του διηθήματος μέχρι όγκου 3 mL. Με προσθήκη 10 mL εξανίου καταβυθίζεται στερεό κόκκινου χρώματος, το οποίο παραλαμβάνεται με διήθηση και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση : 0.13 g, 90%.

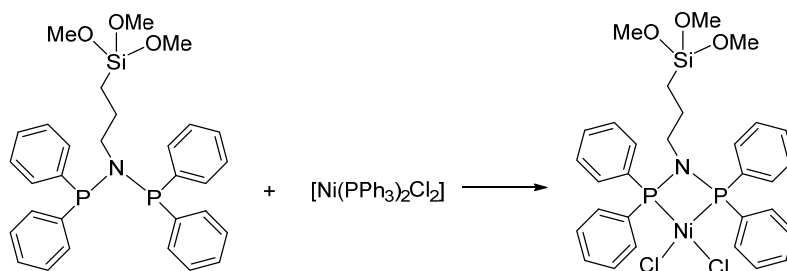
7.2.3 Σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$

Σε 15 mL CH_2Cl_2 προσθέτονται διαδοχικά, υπό ατμόσφαιρα Ar και συνεχή ανάδευση, διάλυμα του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0.21 mL διαλύματος συγκέντρωσης 0.8961 M, 0.184 mmol) και μετά από διάστημα 5 min η ένωση $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0.1205 g, 0.184 mmol). Το διάλυμα έλαβε ένα πορτοκαλί χρώμα και αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1 h. Το διάλυμα συμπυκνώθηκε μέχρι όγκου 5 mL και με προσθήκη 15 mL εξανίου καταβυθίστηκε στερεό πορτοκαλί χρώματος. Το στερεό διαχωρίστηκε με διήθηση και ξηράνθηκε υπό κενό. Απόδοση: 0.12 g, 99 %.

Φασματοσκοπικά δεδομένα

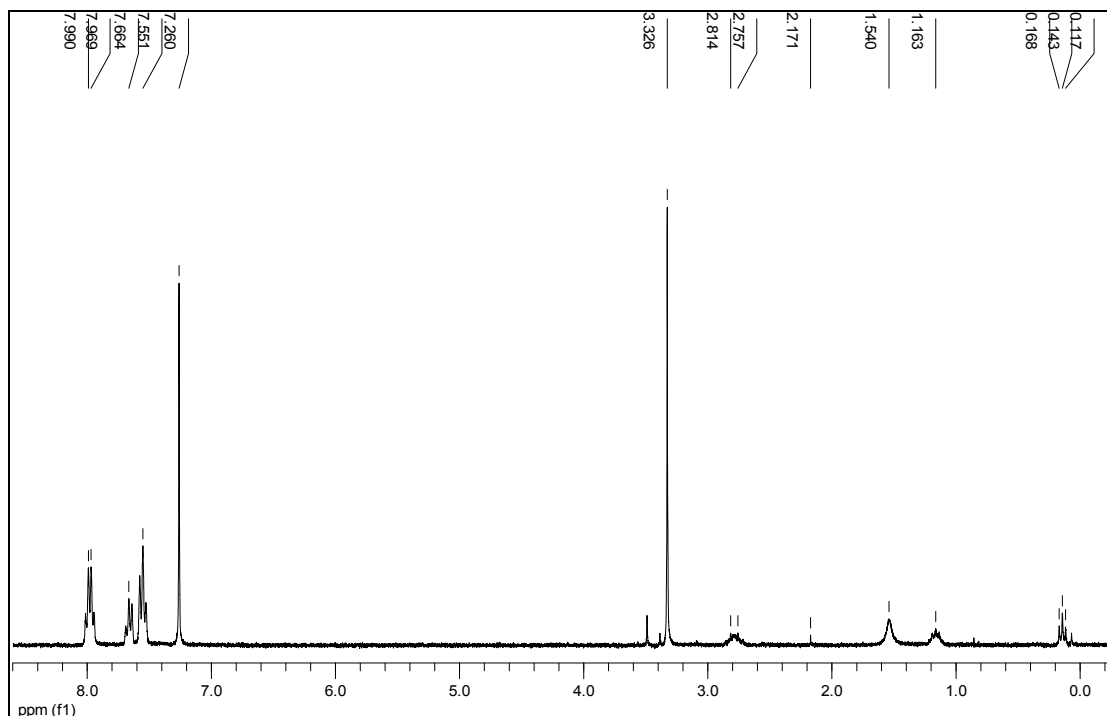
$^1\text{H-NMR}$ (ppm): 0.14 (Si-CH_2^- , 2H, $J=7,8$ Hz), 1.16 ($-\text{CH}_2^-$, 2 H), 2.81 (N-CH_2^- , 2 H), 3.32 (Si-OCH_3 , 9 H), 7.55-7.99 ppm (20 αρωματικά H)

$^{31}\text{P-NMR}$ (ppm) : 42.83



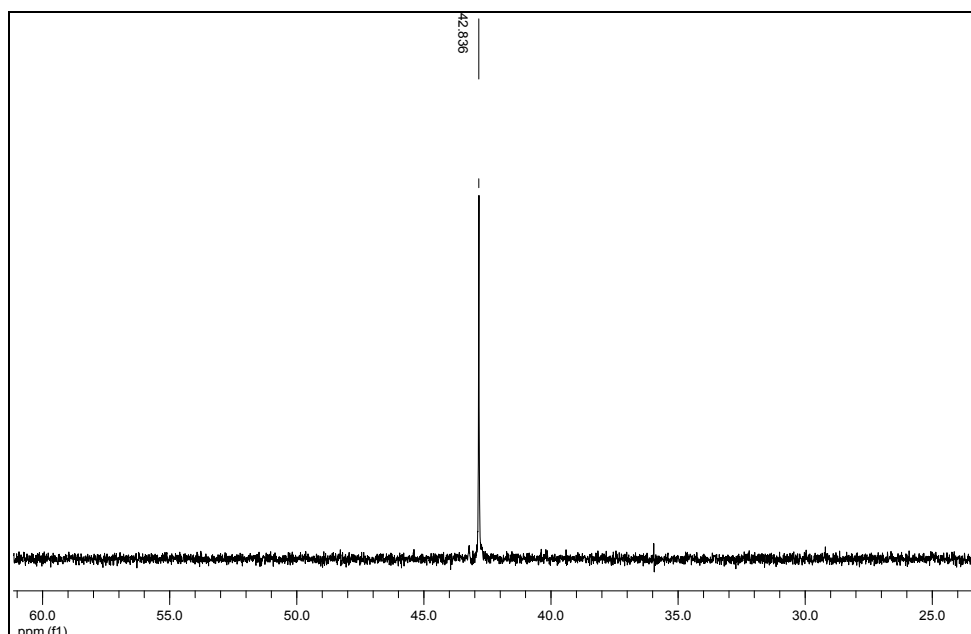
Σχήμα 16. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$.

Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ παρατηρούμε τις παρακάτω κορυφές: τριπλή κορυφή στα 0.14 ppm (Si-CH₂-, 2H, J=7.8 Hz), πενταπλή κορυφή στα 1.16 ppm (-CH₂-, 2 H), πολλαπλή κορυφή στα 2.81 ppm (N-CH₂-, 2 H), οξεία κορυφή στα 3.32 ppm (Si-OCH₃, 9 H) και πολλαπλές κορυφές στα 7.55, 7.66 και 7.99 ppm (20 αρωματικά H). Η κορυφή στα 1.54 ppm αποδίδεται σε υγρασία του διαλύτη, η μικρή κορυφή στα 2.17 ppm σε ίχνη ακετόνης, ενώ η κορυφή που παρατηρείται στα 7.26 ppm αποδίδεται στο δευτεριωμένο διαλύτη (CDCl₃, μη δευτεριωμένα υπολείμματα).



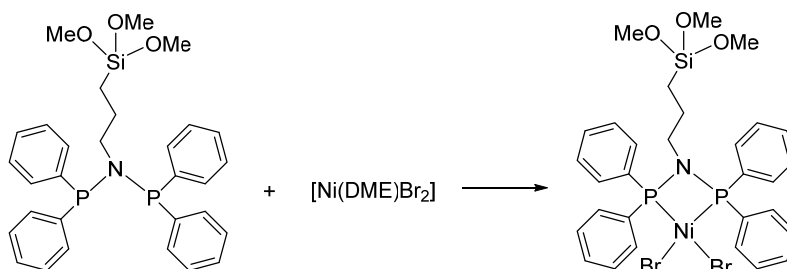
Εικόνα 9. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ (CDCl₃).

Στο φάσμα ^{31}P -NMR του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ παρατηρείται μία απλή κορυφή στα 42.83 ppm. Η απλή αυτή κορυφή αποτελεί ένδειξη ισοδυναμίας των δύο πυρήνων φωσφόρου του υποκαταστάτη στο διάλυμα, υπό τις συνθήκες λήψης του φάσματος.



Εικόνα 10. Φάσμα ^{31}P -NMR του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ (CDCl_3).

7.2.4 Σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$



Σχήμα 17. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$.

Σε 15 mL CH_2Cl_2 προστίθενται διαδοχικά, υπό αδρανή ατμόσφαιρα και συνεχή ανάδευση, διάλυμα του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0.36 mL διαλύματος συγκέντρωσης 0.8961 M, 0.324 mmol) και η ένωση $[\text{Ni}(\text{DME})\text{Br}_2]$ (100 mg, 0.324 mmol). Το διάλυμα έλαβε ένα κόκκινο χρώμα που με την πάροδο του χρόνου έγινε πιο έντονο. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για τη διάρκεια της νύχτας (24 h). Ακολούθησε διήθηση από ηθμό

Celite προς απομάκρυνση της ποσότητας $[\text{Ni}(\text{DME})\text{Br}_2]$ που δεν αντέδρασε και συμπύκνωση του διηθήματος μέχρι όγκου 5 mL. Με προσθήκη 15 mL εξανίου καταβυθίστηκε στερεό κόκκινου χρώματος, το οποίο διαχωρίστηκε με διήθηση και ξηράνθηκε υπό κενό. Απόδοση: 0.23 g, 93 %.

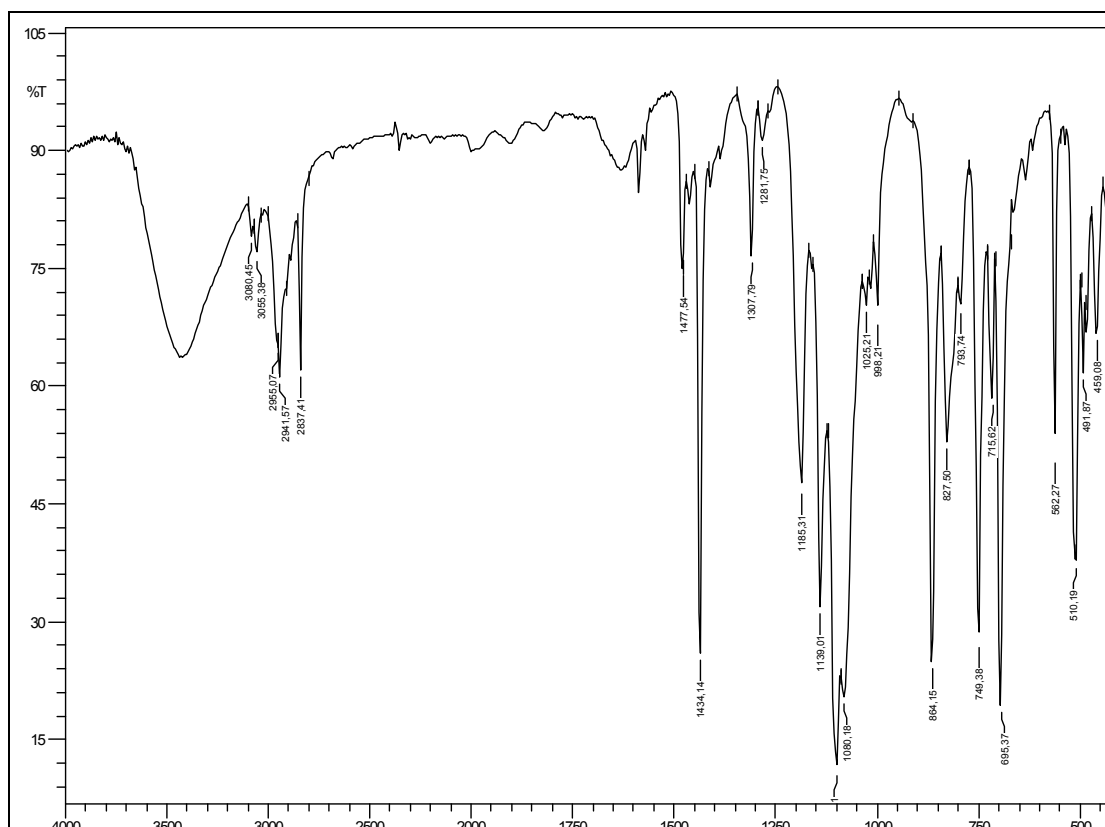
Φασματοσκοπικά δεδομένα

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 458$ (w), 491(w), 510 (s), 562 (m), 695 (s), 715 (m), 749 (s), 827 (m), 864 (s), 998 (w), 1080 (s), 1098 (s), 1139 (s), 1185 (m), 1307 (m), 1434 (s), 1480 (w), 2837 (m), 2941 (m), 2955 (w), 3056 (w), 3080 (w)

$^1\text{H-NMR}$ (ppm): 0.12 (Si- CH_2^- , 2 H, $J=7,8$ Hz), 1.14 ($-\text{CH}_2^-$, 2 H, $J=8,07$ Hz), 2.75 (N- CH_2^- , 2 H), 3.32 (Si- OCH_3 , 9 H), 7.55- 7.98 (20 αρωματικά H)

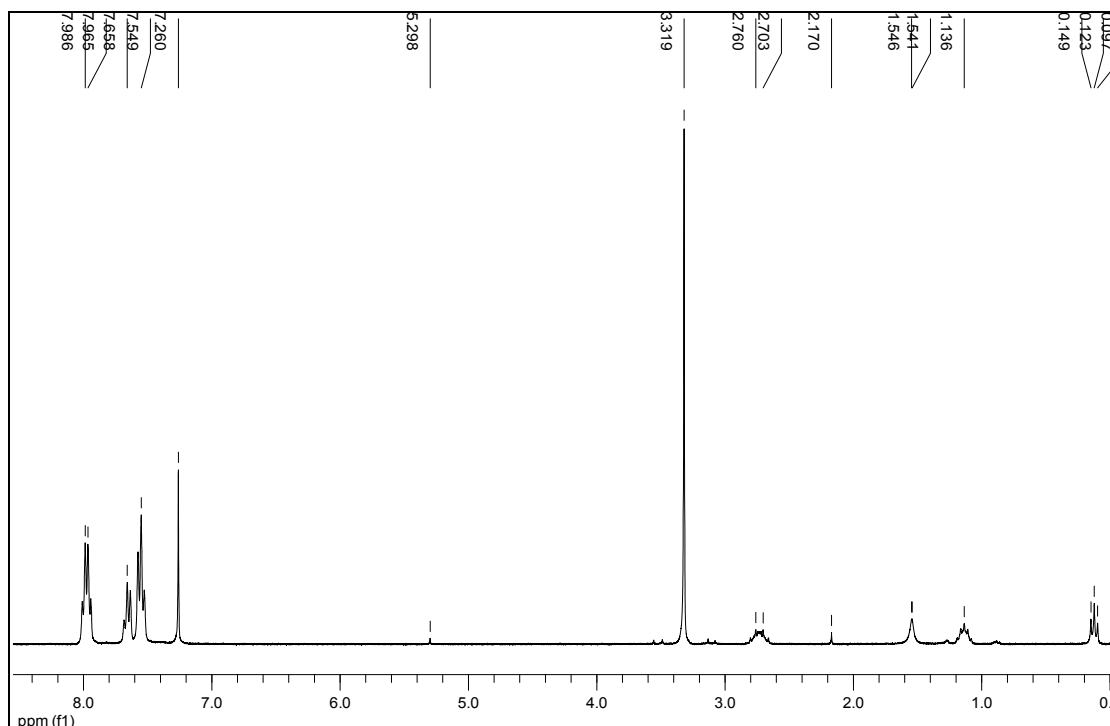
$^{31}\text{P-NMR}$ (ppm) : 50.14

Στο φάσμα IR του συμπλόκου, ορισμένες από τις ταινίες, όπως στα 3056 (ν_{sym} αρωματικά C-H), 2955 ($\nu_{(\text{C-H})}$, CH_2), 2837 ($\nu_{\text{sym} (\text{C-H})}$ Si(OCH_3)), 1185 (δόνηση CH_3 , Si(OCH_3) $_3$) και 1098 ($\nu_{\text{asym}(\text{Si-O-C})}$) cm^{-1} , ταυτοποιούνται με τις αντίστοιχες ταινίες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για το φάσμα IR του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Στην Εικόνα 11 παρουσιάζεται το φάσμα IR.



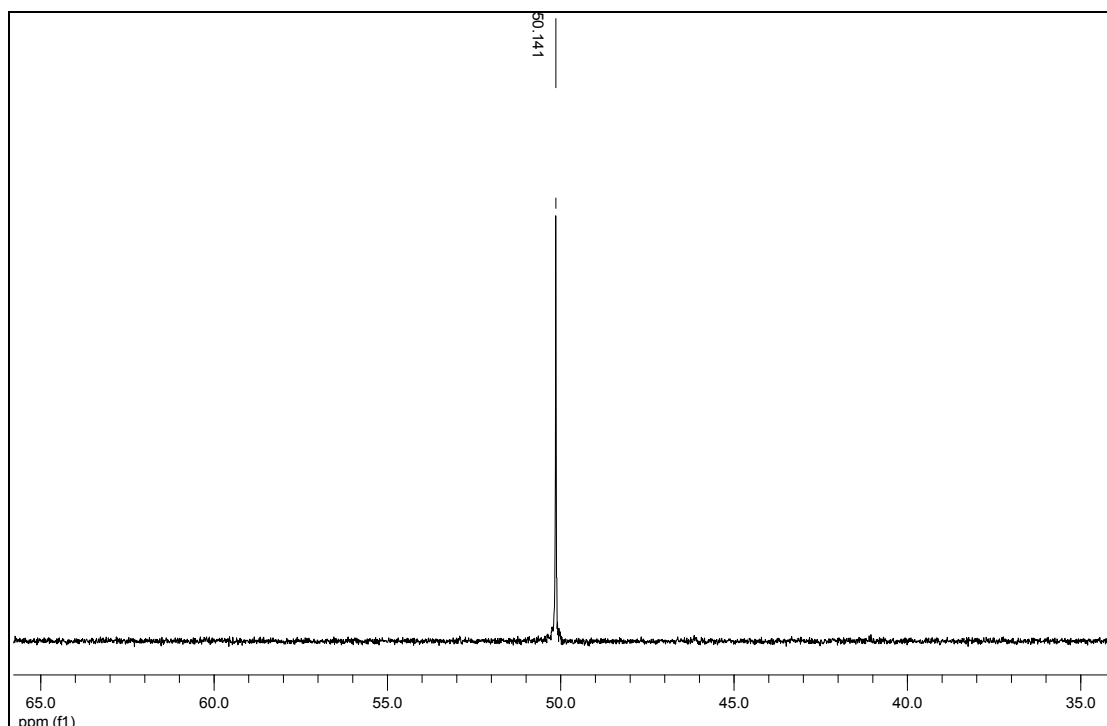
Εικόνα 11. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ (δισκίο KBr).

Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ παρατηρούμε τις εξής κορυφές: τριπλή κορυφή στα 0.12 ppm (Si-CH₂-, 2 H, J=7.8 Hz), πενταπλή κορυφή στα 1.14 ppm (-CH₂-, 2 H, J=8,07 Hz), πολλαπλή κορυφή στα 2.75 ppm (N-CH₂-, 2 H), οξεία κορυφή στα 3.32 ppm (Si-OCH₃, 9 H) και πολλαπλές κορυφές στα 7.55, 7.65 και 7.98 ppm (20 αρωματικά H). Η κορυφή στα 1.57 ppm αποδίδεται σε υγρασία του διαλύτη, η μικρή κορυφή στα 2.17 ppm σε ίχνη ακετόνης, η μικρή κορυφή στα 5.30 ppm σε ίχνη CH₂Cl₂, ενώ η κορυφή που παρατηρείται στα 7.26 ppm αποδίδεται στο δευτεριωμένο διαλύτη (CDCl₃, μη δευτεριωμένα υπολείμματα).



Εικόνα 12. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ (CDCl_3).

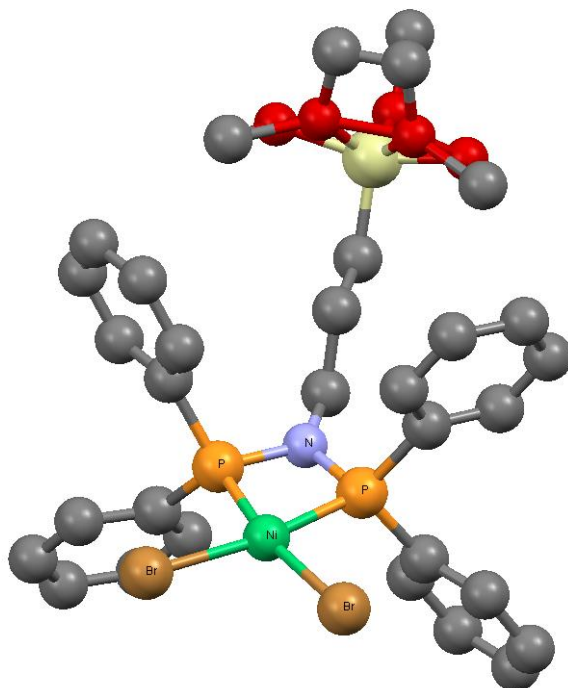
Στο φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ παρατηρείται μία απλή κορυφή στα 50.14 ppm. Η απλή αυτή κορυφή αποτελεί ένδειξη της ισοδυναμίας των δύο πυρήνων P του υποκαταστάτη στο διάλυμα, υπό τις συνθήκες λήψης του φάσματος, και είναι μετατοπισμένη κατά 8 ppm περίπου προς χαμηλότερα πεδία σε σύγκριση με το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$. Η μετατόπιση αυτή οφείλεται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά του Br σε σύγκριση με το Cl (μέγεθος και ηλεκτραρνητικότητα) τα οποία μεταβάλλουν το περιβάλλον των πυρήνων φωσφόρου.



Εικόνα 13. Φάσμα ^{31}P -NMR του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ (CDCl_3).

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

Οι πληροφορίες από την ανάλυση του κρυστάλλου ελήφθησαν με τη βοήθεια ακτίνων-X με πηγή $\text{Cu}\text{K}\alpha$ και μήκους κύματος $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$, με μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας από γραφίτη. Η θερμοκρασία στην οποία επιλύθηκε η δομή του κρυστάλλου ήταν 293 K. Στην Εικόνα 14 παρουσιάζεται η δομή που προέκυψε, ενώ στους Πίνακες 1 και 2 παρατίθενται οι κυριότερες παράμετροι ανάλυσης και τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά της ένωσης.



Εικόνα 14. Μοριακή δομή στον κρύσταλλο του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί.

Πίνακας 1. Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$.

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
Μοριακός Τύπος	$\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{NNiO}_3\text{P}_2\text{Si}$	Μοριακό Βάρος	760.10
Σύστημα Κρυστάλλωσης	Ορθορομβικό	V (\AA^3)	3285.41 (5) (\AA^3)
Ομάδα χώρου	P_{cmn}	Z	8
a (\AA)	8.63130 (10)	T (K)	293 (2)
b (\AA)	17.53040 (10)	Παρατηρούμενες ανακλάσεις	20906
c (\AA)	21.71310 (10)	Παράγοντας R	0.0375
α ($^\circ$)	90.00	Παράγοντας wR	0.0942
β ($^\circ$)	90.00		
γ ($^\circ$)	90.00		

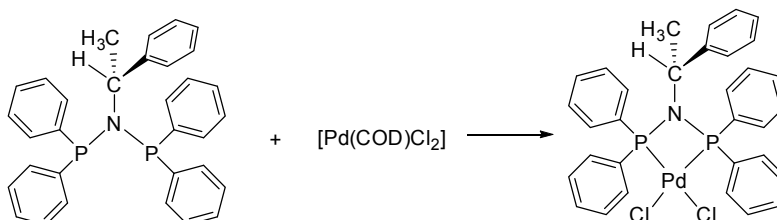
Πίνακας 2. Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιλαμβάνουν άτομα υδρογόνου και άτομα άνθρακα δεν αναφέρονται.

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ (°)	
Ni-Br	2.3262(5)	Br-Ni-Br	97.68 (3)
Ni-Br	2.3262(5)	Br-Ni-P	94.44 (2)
Ni-P	2.1329(8)	Br-Ni-P	94.44 (2)
Ni-P	2.1329(8)	P-Ni-P	73.44 (4)
P-N	1.690(2)	Ni-P-N	94.22 (8)
P-N	1.690(2)	Ni-P-N	94.22 (8)
		P-N-P	97.97 (15)

Από τα παραπάνω δεδομένα συμπεραίνεται ότι η δομή του συμπλόκου είναι επίπεδη τετραγωνική. Οι τιμές των γωνιών που έχουν ως κορυφή το μεταλλικό κέντρο (Ni) κυμαίνονται από 73 έως 98°. Η τιμή της γωνίας P-N-P είναι 98°. Τα μήκη των δεσμών μεταξύ των ατόμων Ni και Br δεν παρουσιάζουν οποιαδήποτε διαφοροποίηση, γεγονός που παρατηρείται και για τα μήκη των δεσμών N-P και P-N. Στην Εικόνα 14, όπου απεικονίζεται η μοριακή δομή του συμπλόκου στον κρύσταλλο, παρατηρείται δομική αταξία (structural disorder) στα άτομα του οξυγόνου που ενώνονται με το άτομο του Si. Το γεγονός αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην ευκινησία των ομάδων -OCH₃ που είναι ενωμένες με το άτομο του Si.

7.3 Σύνθεση συμπλόκων του Pd(II)

7.3.1 Σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Cl}_2]$

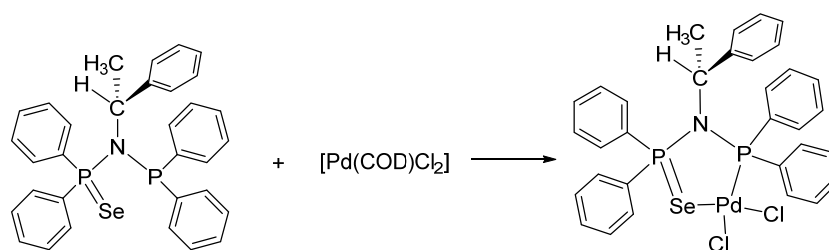


Σχήμα 18. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Cl}_2]$.

Σε 10 mL CH₂Cl₂, υπό ατμόσφαιρα Ar και συνεχή ανάδευση, προστίθενται διαδοχικά, ο υποκαταστάτης (Ph₂P)₂N(CHMePh) (100 mg, 0.204 mmol) και

μετά από χρονικό διάστημα 5 min η ένωση $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ (58 mg, 0.204 mmol). Το μίγμα λαμβάνει ένα κίτρινο χρώμα και αφήνεται υπό ανάδευση για 1 h σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί συμπύκνωση μέχρι όγκου 3 mL και προσθήκη 10 mL εξανίου, οπότε και παρατηρείται η καταβύθιση στερεού κίτρινου χρώματος. Το στερεό παραλαμβάνεται με διήθηση και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση : 0.12 g, 86 %.

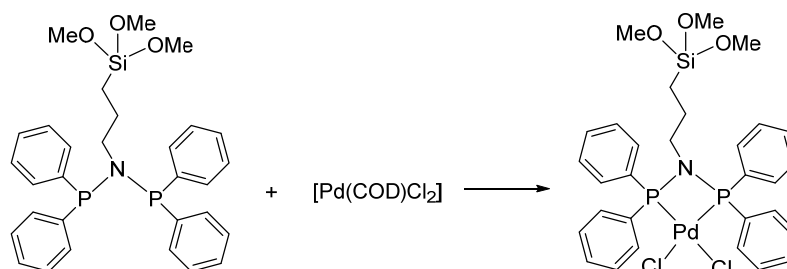
7.3.2 Σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{PSe})(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Cl}_2]$



Σχήμα 19. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{PSe})(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Cl}_2]$.

Σε 10 mL CH_2Cl_2 , υπό ατμόσφαιρα Ar και συνεχή ανάδευση, προστίθενται διαδοχικά, ο υποκαταστάτης $(\text{Ph}_2\text{PSe})(\text{Ph}_2\text{P})\text{N}(\text{CHMePh})$ (100 mg, 0.176 mmol) και μετά από χρονικό διάστημα 5 min η ένωση $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ (50 mg, 0.176 mmol). Το μίγμα λαμβάνει ένα σκούρο κίτρινο χρώμα και αφήνεται υπό ανάδευση για 1 h σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί συμπύκνωση μέχρι όγκου 3 mL και προσθήκη 10 mL εξανίου, οπότε και παρατηρείται η καταβύθιση στερεού σκούρου κίτρινου χρώματος. Το στερεό παραλαμβάνεται με διήθηση και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση : 0.11 g, 84 %.

7.3.3 Σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$



Σχήμα 20. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$.

Σε 10 mL CH_2Cl_2 προστίθενται διαδοχικά, υπό ατμόσφαιρα Ar και συνεχή ανάδευση, ποσότητα της ένωσης $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ (100 mg, 0.350 mmol) και

διάλυμα του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0.39 mL διαλύματος συγκέντρωσης 0.8961 M, 0.350 mmol). Το διάλυμα έλαβε ένα κίτρινο χρώμα και αφέθηκε υπό ανάδευση για 1 h σε θερμοκρασία δωματίου. Το διάλυμα συμπυκνώθηκε μέχρι όγκου 3 mL και προστέθηκαν 15 mL εξανίου, οπότε και καταβυθίστηκε στερεό κίτρινου χρώματος. Το στερεό διαχωρίστηκε με διήθηση και ξηράνθηκε υπό κενό. Απόδοση :0.24 g, 93 %.

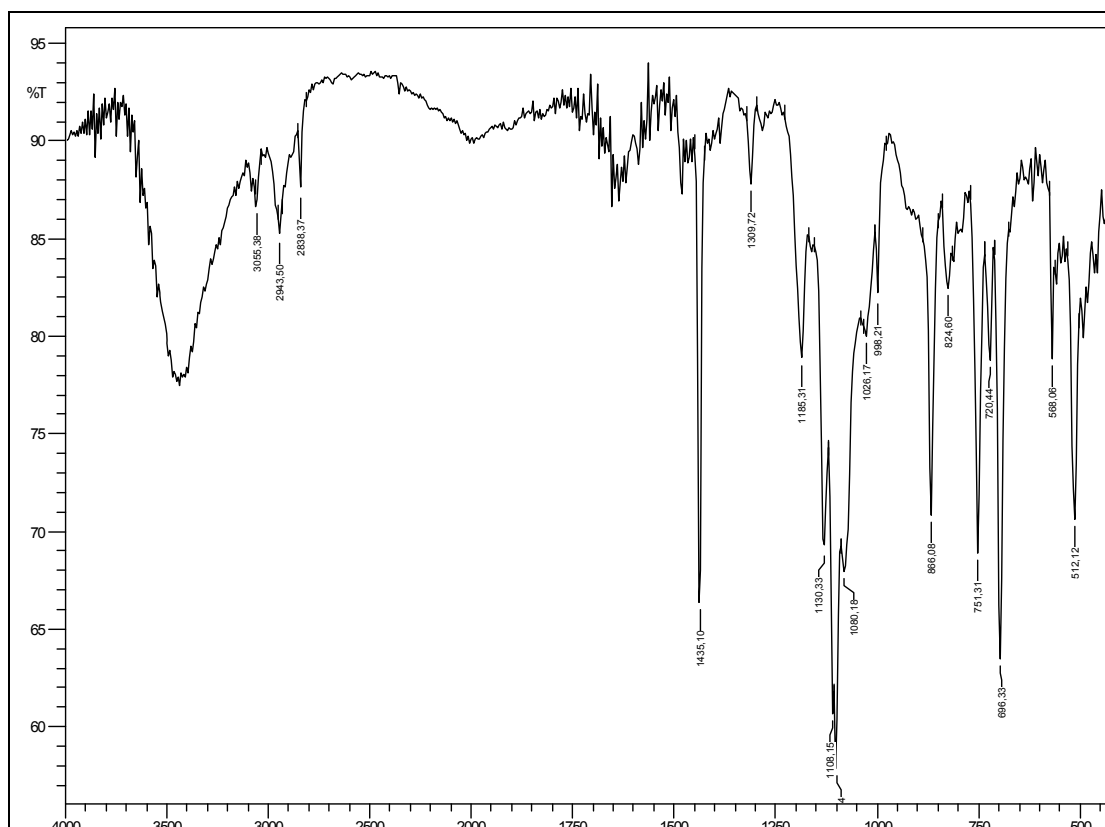
Φασματοσκοπικά δεδομένα

IR (KBr, cm^{-1}) : $\tilde{\nu}$ = 511 (s), 569 (m), 696 (s), 720 (m), 751 (s), 824 (m), 866 (s), 998 (w), 1026 (w), 1079 (s), 1100 (s), 1108 (s), 1130 (s), 1185 (m), 1309 (m), 1436 (s), 2838 (m), 2943 (m), 3055 (w)

$^1\text{H-NMR}$ (ppm) : 0.20 (Si- CH_2^- , 2 H, $J=7.7$ Hz), 1.25 ($-\text{CH}_2^-$, 2 H), 3.01 (N- CH_2^- , 2 H), 3.34 (Si- OCH_3 , 9 H), 7.55-7.89 (20 αρωματικά H)

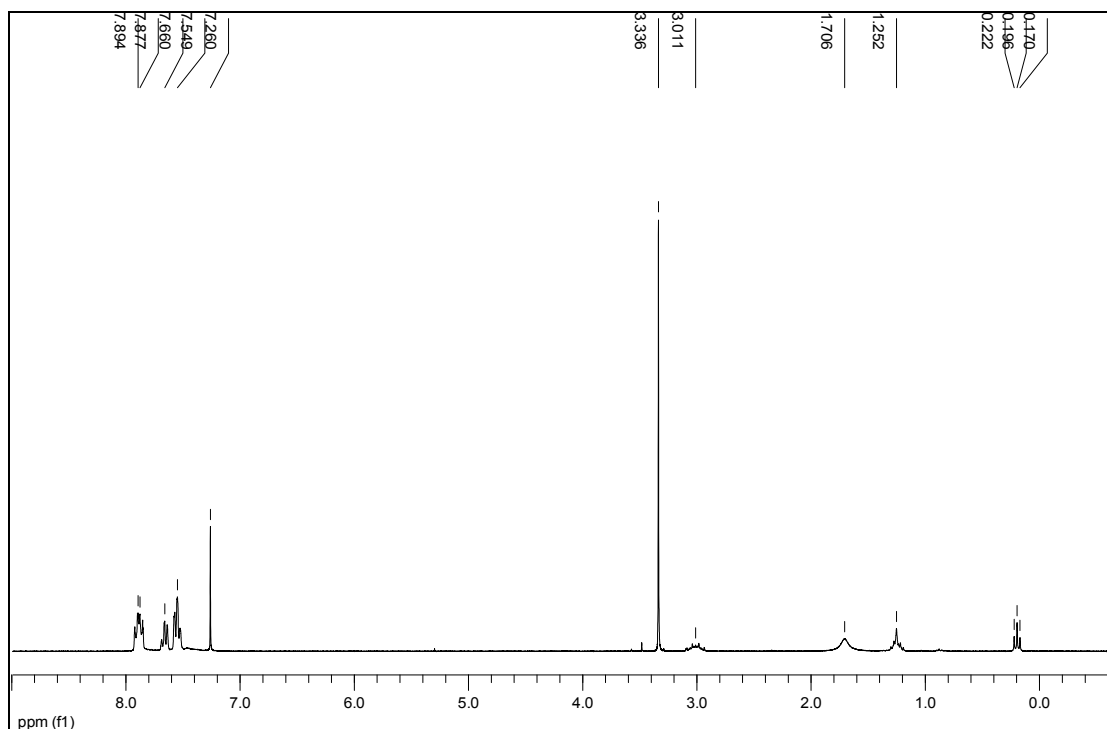
$^{31}\text{P-NMR}$ (ppm) : 32.14

Ορισμένες από τις ταινίες που παρατηρούνται στο φάσμα IR του συμπλόκου ταυτοποιούνται με ταινίες που αναφέρονται στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά του υποκαταστάτη, όπως οι ταινίες στα 2926 cm^{-1} (δονήσεις C-H, CH_2), στα 2838 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym}}(\text{C-H})_{\text{Si}(\text{OCH}_3)}$), στα 1185 cm^{-1} (δόνηση CH_3 , $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) και στα 1100 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-C})$). Το φάσμα IR του συμπλόκου παρουσιάζεται στην Εικόνα 15.



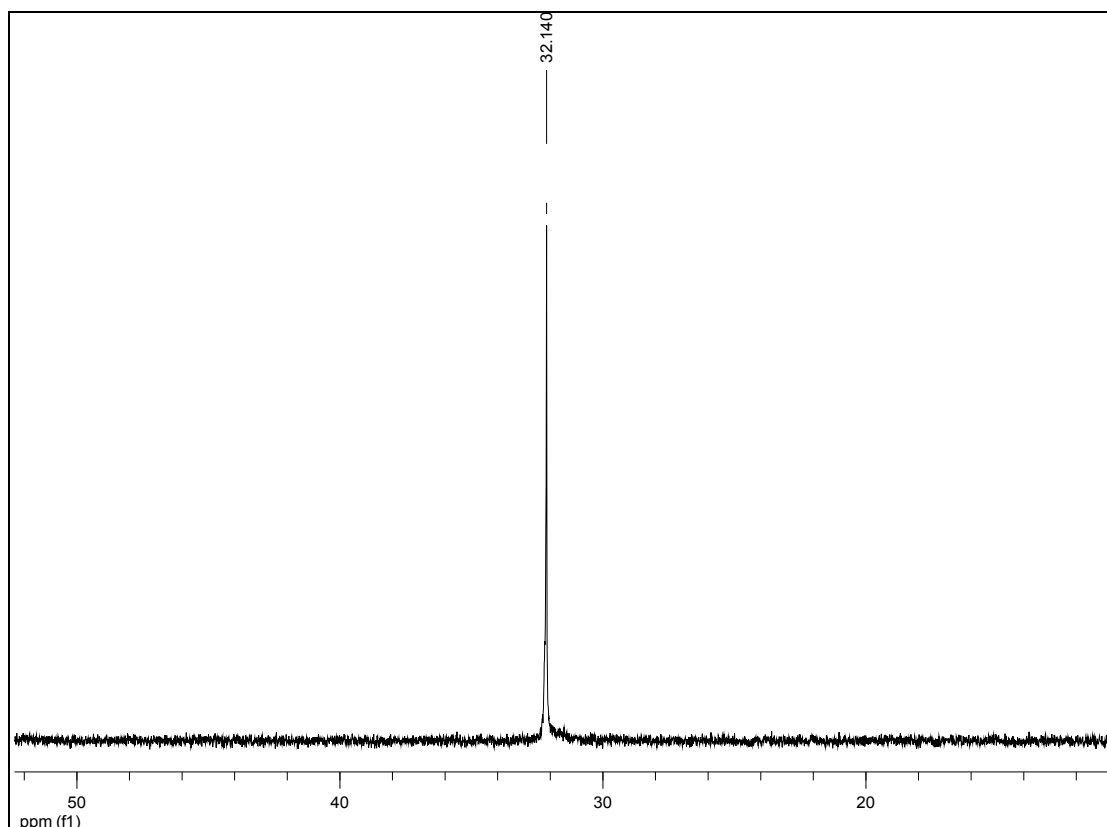
Εικόνα 15. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$

Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ παρατηρούμε τις εξής κορυφές: τριπλή κορυφή στα 0.20 ppm (Si-CH₂-, 2 H, J=7.7 Hz), πενταπλή κορυφή στα 1.25 ppm (-CH₂-, 2 H), πολλαπλή κορυφή στα 3.01 ppm (N-CH₂-, 2 H), οξεία κορυφή στα 3.34 ppm (Si-OCH₃, 9 H), πολλαπλές κορυφές στα 7.55, 7.66 και 7.89 ppm (20 αρωματικά H). Η κορυφή στα 1.70 ppm αποδίδεται σε υγρασία του δευτεριωμένου διαλύτη ενώ η κορυφή που παρατηρείται στα 7.26 ppm αποδίδεται στο δευτεριωμένο διαλύτη (CDCl₃, μη δευτεριωμένα υπολείμματα).



Εικόνα 16. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ (CDCl_3).

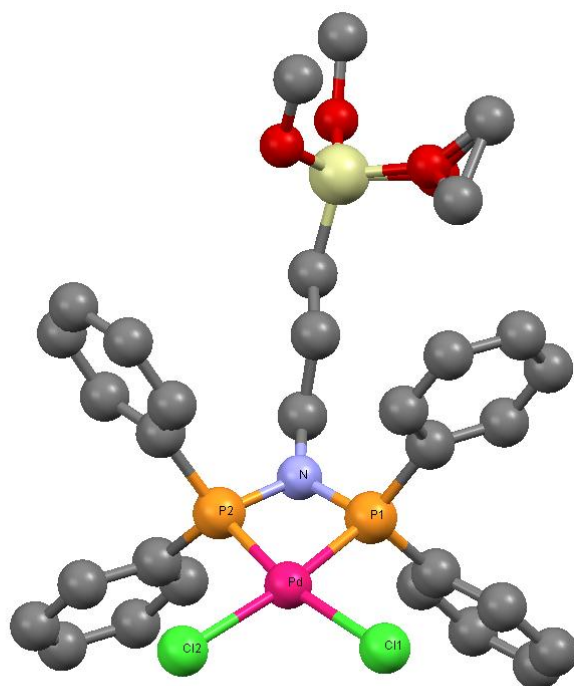
Στο φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ παρατηρείται μία απλή κορυφή στα 32.14 ppm. Η απλή αυτή κορυφή αποτελεί ένδειξη ισοδυναμίας των δύο πυρήνων φωσφόρου του υποκαταστάτη στο διάλυμα, υπό τις συνθήκες λήψης του φάσματος.



Εικόνα 17. Φάσμα ^{31}P -NMR του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ (CDCl_3).

Η κρυστάλλωση του συμπλόκου επιτεύχθηκε με τη χρήση CH_2Cl_2 και *n*-εξανίου. Ο λόγος των όγκων των διαλυτών ήταν $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-C}_6\text{H}_{14} = 1/3$. Η διαδικασία ήταν η ίδια με αυτή που περιγράφηκε για την κρυστάλλωση του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$. Μετά από λίγες ημέρες παρατηρήθηκε σχηματισμός κρυστάλλων κίτρινου χρώματος.

Οι πληροφορίες από την ανάλυση του κρυστάλλου ελήφθησαν με τη βοήθεια ακτίνων-Χ με πηγή $\text{Cu}\text{K}\alpha$ και μήκους κύματος $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, με μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας από γραφίτη. Η θερμοκρασία στην οποία επιλύθηκε η δομή του κρυστάλλου ήταν 293 K. Στην Εικόνα 18 παρουσιάζεται η δομή που προέκυψε ενώ στους Πίνακες 3 και 4 παρατίθενται οι κυριότερες παράμετροι ανάλυσης και τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά της ένωσης.



Εικόνα 18. Μοριακή δομή στον κρύσταλλο του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί.

Πίνακας 3. Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης για το σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$.

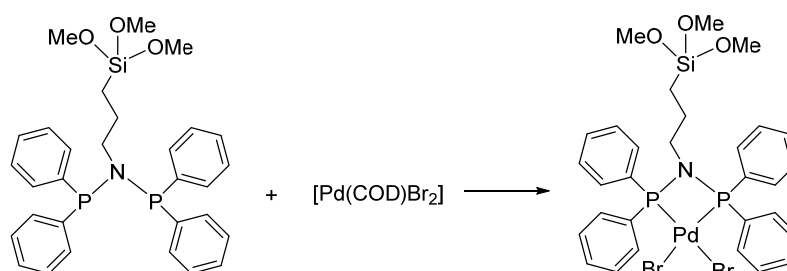
ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
Μοριακός Τύπος	$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{P}_2\text{PdSi}$	Μοριακό Βάρος	724.92
Σύστημα Κρυστάλλωσης	Μονοκλινές	V (\AA^3)	3222.71 (5) (\AA^3)
Ομάδα χώρου	$P_{21/c}$	Z	8
a (\AA)	17.2815 (3)	T (K)	293 (2)
b (\AA)	8.58780 (10)	Παρατηρούμενες ανακλάσεις	33510
c (\AA)	21.7188 (3)	Παράγοντας R	0.0482
α ($^\circ$)	90.00	Παράγοντας wR	0.1297
β ($^\circ$)	91.0810 (10)		
γ ($^\circ$)	90.00		

Πίνακας 4. Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιλαμβάνουν άτομα υδρογόνου και άτομα άνθρακα δεν αναφέρονται.

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ (°)	
Pd-Cl ₁	2.3582(10)	Cl ₁ -Pd-Cl ₂	94.36 (4)
Pd-Cl ₂	2.3544(10)	Cl ₁ -Pd-P ₁	96.04 (4)
Pd-P ₁	2.2132(10)	Cl ₂ -Pd-P ₂	98.09 (4)
Pd-P ₂	2.2211(10)	P ₁ -Pd-P ₂	71.50 (4)
P ₁ -N	1.689(3)	Pd-P ₁ -N	94.14 (12)
P ₂ -N	1.687(5)	Pd-P ₂ -N	93.90 (11)
		P ₁ -N-P ₂	100.25 (18)

Από τα παραπάνω δεδομένα συμπεραίνεται ότι η δομή του συμπλόκου είναι επίπεδη τετραγωνική. Οι τιμές των γωνιών που έχουν ως κορυφή το μεταλλικό κέντρο (Pd) κυμαίνονται από 72 έως 98°. Η τιμή της γωνίας P-N-P είναι 100°. Τα μήκη των δεσμών μεταξύ των ατόμων Pd και -Cl παρουσιάζουν πάρα πολύ μικρές διαφορές μεταξύ τους, κάτι που παρατηρείται και για τα μήκη των δεσμών Ni-P, τα οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερες διαφορές μεταξύ τους, ενώ η διαφορά στο μήκος των δεσμών P-N είναι ελάχιστη. Στην Εικόνα 18, όπου απεικονίζεται η μοριακή δομή του συμπλόκου στον κρύσταλλο παρατηρείται επίσης δομική αταξία στα άτομα του οξυγόνου που ενώνονται με το άτομο του Si. Το γεγονός αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην ευκινησία των ομάδων -OCH₃ που είναι ενωμένες με το άτομο του Si.

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



Σχήμα 21. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$.

Σε 10 mL CH₂Cl₂ προστίθενται διαδοχικά, υπό ατμόσφαιρα Ar και συνεχή ανάδευση, ποσότητα από την ένωση $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Br}_2]$ (100 mg, 0.267 mmol) και

διάλυμα του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (2.04 mL διαλύματος συγκέντρωσης 0.1312 M, 0.267 mmol). Το διάλυμα έλαβε ένα σκούρο πορτοκαλί χρώμα και αφέθηκε υπό ανάδευση για 1 h σε θερμοκρασία δωματίου. Το διάλυμα συμπυκνώθηκε μέχρι όγκου 3 mL και προστέθηκαν 15 mL εξανίου, οπότε και σχηματίστηκε στερεό σκούρου κίτρινου χρώματος. Το στερεό διαχωρίστηκε με διήθηση και ξηράνθηκε υπό κενό. Απόδοση: 0.20 g, 91 %.

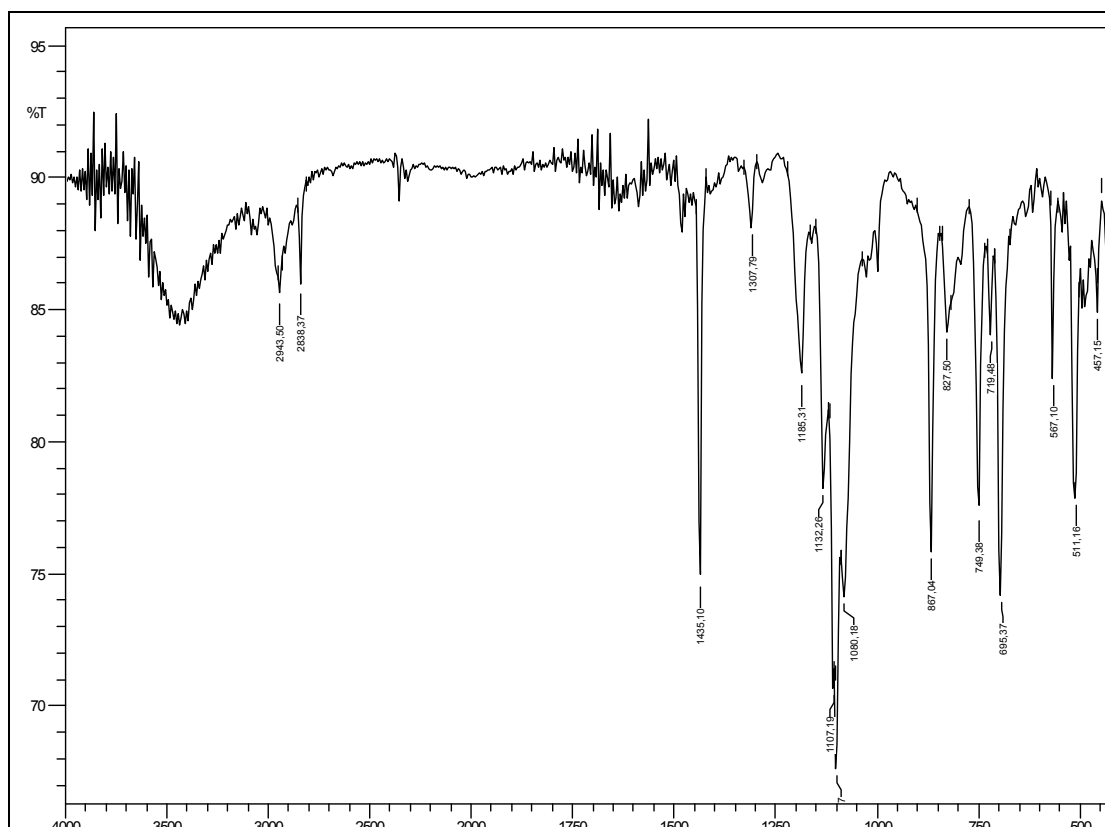
Φασματοσκοπικά δεδομένα

IR (KBr, cm^{-1}) : $\tilde{\nu}$ = 511 (s), 569 (m), 696 (s), 720 (m), 751 (s), 824 (m), 866 (s), 998 (w), 1026 (w), 1079 (s), 1100 (s), 1108 (s), 1130 (s), 1185 (m), 1309 (w), 1436 (s), 2838 (w), 2943 (w), 3055 (w), 3078 (w)

$^1\text{H-NMR}$ (ppm) : 0.18 (Si-CH₂, 2 H, J=7,7 Hz), 1.26 (-CH₂-, 2 H), 3.00 (N-CH₂, 2 H), 3.34 (Si-OCH₃, 9 H), 7.55-7.90 (20 αρωματικά H)

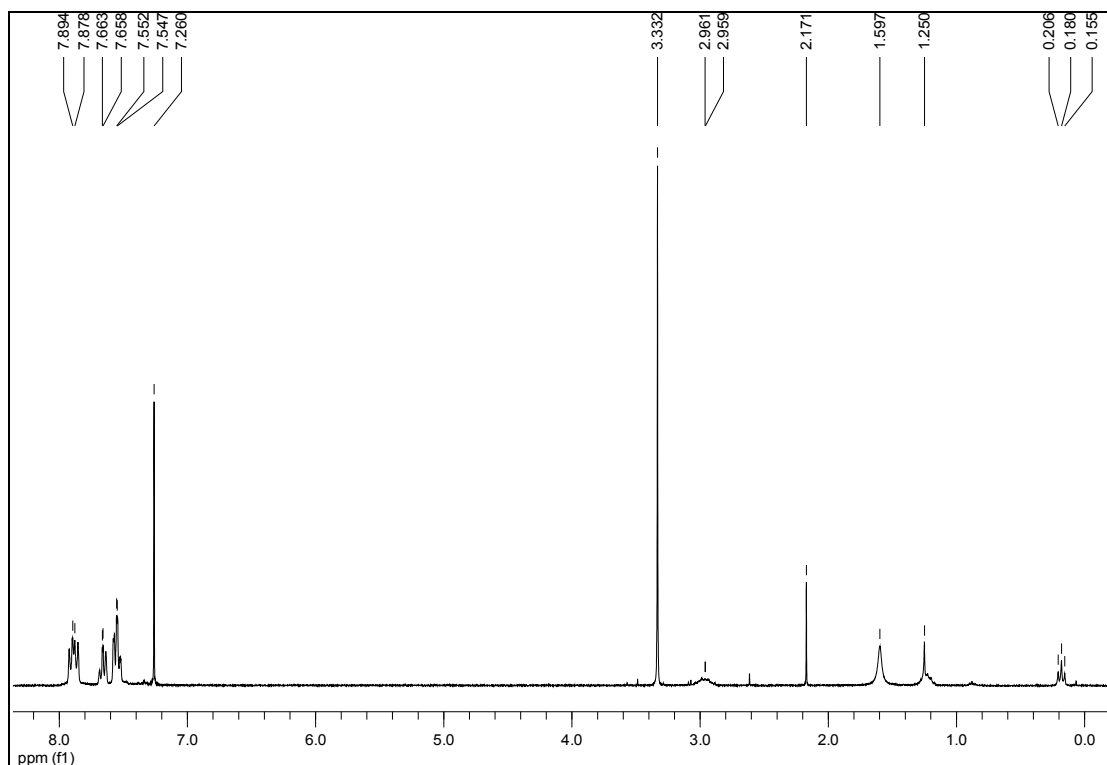
$^{31}\text{P-NMR}$ (ppm) : 30.57

Στο φάσμα IR του συμπλόκου εμφανίζονται χαρακτηριστικές ταινίες του υποκαταστάτη, όπως στα 2838 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym}}(\text{C-H})_{\text{Si}(\text{OCH}_3)}$), στα 1185 cm^{-1} (δόνηση CH₃, Si(OCH₃)₃) και στα 1107 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym}}(\text{Si-O-C})$). Το φάσμα IR του συμπλόκου παρουσιάζεται στην Εικόνα 19.



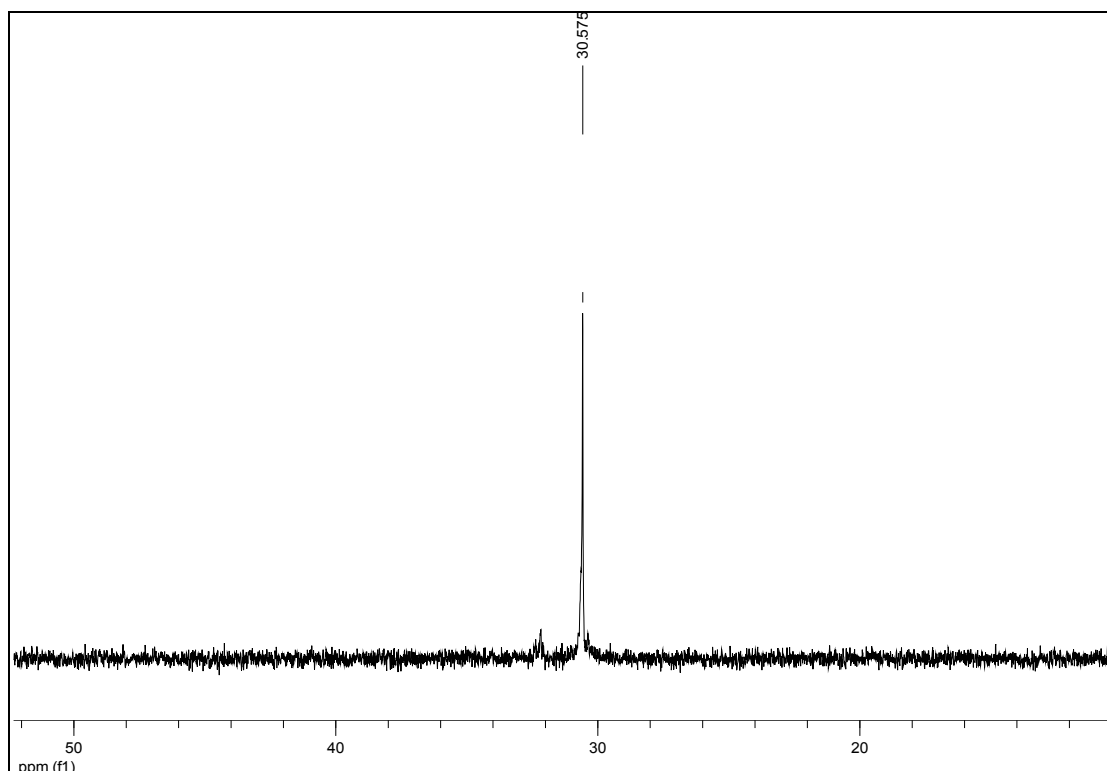
Εικόνα 19. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$

Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ παρατηρούμε τις εξής κορυφές: τριπλή κορυφή στα 0.18 ppm (Si-CH₂, 2 H, $J=7.7$ Hz), πολλαπλή κορυφή στα 1.26 ppm (-CH₂-, 2 H, Hz), πολλαπλή κορυφή στα 3.00 ppm (N-CH₂-, 2 H), οξεία κορυφή στα 3.34 ppm (Si-OCH₃, 9 H) και πολλαπλές κορυφές στα 7.55, 7.66 και 7.90 ppm (20 αρωματικά H). Η κορυφή που παρατηρείται στα 1.57 ppm αποδίδεται σε υγρασία του δευτεριωμένου διαλύτη, ενώ η κορυφή στα 7.26 ppm αποδίδεται στο δευτεριωμένο διαλύτη (CDCl₃, μη δευτεριωμένα υπολείμματα).



Εικόνα 20. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ (CDCl_3).

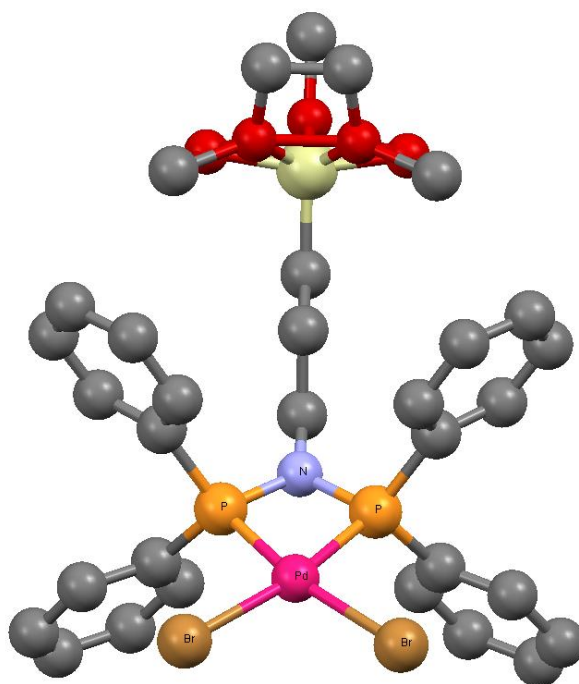
Στο φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ παρατηρείται μία απλή κορυφή στα 30.57 ppm. Η απλή αυτή κορυφή αποδεικνύει την ισοδυναμία των δύο ατόμων P του υποκαταστάτη, υπό τις συνθήκες λήψης του φάσματος, και είναι μετατοπισμένη κατά 1.5 ppm προς ισχυρότερα πεδία σε σύγκριση με το σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$. Η μετατόπιση αυτή αιτιολογείται από τα άτομα Br που έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά από τα άτομα Cl (μεγαλύτερο μέγεθος και μικρότερη ηλεκτραρνητικότητα) αλλάζοντας έτσι, έστω και σε μικρό βαθμό, το περιβάλλον των πυρήνων φωσφόρου.



Εικόνα 21. Φάσμα ^{31}P -NMR του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ (CDCl_3).

Η κρυστάλλωση του συμπλόκου επιτεύχθηκε με τη χρήση του συστήματος διαλυτών $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-C}_6\text{H}_{14} = 1/3$. Ο τρόπος με τον οποίο επιτεύχθηκε η κρυστάλλωση του συμπλόκου είναι όμοιος με αυτόν που περιγράφεται για την κρυστάλλωση του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$. Μετά από λίγες ημέρες παρατηρήθηκε σχηματισμός κρυστάλλων κίτρινου χρώματος.

Οι πληροφορίες από την ανάλυση του κρυστάλλου ελήφθησαν με τη βοήθεια ακτίνων-X με πηγή $\text{Cu}\text{K}\alpha$ και μήκους κύματος $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, με μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας από γραφίτη. Η θερμοκρασία στην οποία επιλύθηκε η δομή του κρυστάλλου ήταν 160 K. Στην Εικόνα 22 παρουσιάζεται η δομή που προέκυψε ενώ στους Πίνακες 5 και 6 παρατίθενται οι κυριότερες παράμετροι ανάλυσης και τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά της ένωσης.



Εικόνα 22. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί.

Πίνακας 5. Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης για το σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$.

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
Μοριακός Τύπος	$\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{NO}_3\text{P}_2\text{PdSi}$	Μοριακό Βάρος	807.79
Σύστημα Κρυστάλλωσης	Ορθορομβικό	$V (\text{\AA}^3)$	3318.36 (11) (\AA^3)
Ομάδα χώρου	P_{mcn}	Z	4
a (\AA)	17.6747 (3)	T (K)	160 (2)
b (\AA)	8.6787 (4)	Παρατηρούμενες ανακλάσεις	29925
c (\AA)	21.6330 (4)	Παράγοντας R	0.0398
α ($^\circ$)	90.00	Παράγοντας wR	0.1094
β ($^\circ$)	90.00		
γ ($^\circ$)	90.00		

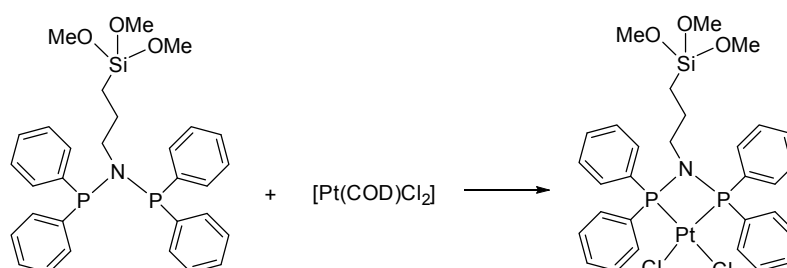
Πίνακας 6. Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιλαμβάνουν άτομα υδρογόνου και άτομα άνθρακα δεν αναφέρονται.

ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ (°)	
Pd-Br	2.4611(5)	Br-Pd-Br	95.22 (3)
Pd-Br	2.4611(5)	Br-Pd-P	96.61 (3)
Pd-P	2.2199(9)	Br-Pd-P	96.61 (3)
Pd-P	2.2199(9)	P-Pd-P	71.54 (5)
P-N	1.689(3)	Pd-P-N	93.94 (12)
P-N	1.689(3)	Pd-P-N	93.94 (12)
		P-N-P	100.4 (2)

Από τα παραπάνω δεδομένα συμπεραίνεται ότι η δομή του συμπλόκου είναι επίπεδη τετραγωνική. Οι τιμές των γωνιών που έχουν ως κορυφή το μεταλλικό κέντρο (Pd) κυμαίνονται από 72 έως 97°. Η τιμή της γωνίας P-N-P είναι 100°. Τα μήκη των δεσμών μεταξύ των ατόμων Pd και Br δεν παρουσιάζουν διαφορές μεταξύ τους, κάτι που παρατηρείται για τα μήκη των δεσμών Pd-P και P-N. Στην Εικόνα 22, όπου απεικονίζεται η μοριακή δομή στον κρύσταλλο του συμπλόκου παρατηρείται επίσης δομική αταξία στα άτομα του οξυγόνου που ενώνονται με το άτομο του Si. Το γεγονός αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην ευκινησία των ομάδων -OCH₃ που είναι ενωμένες με το άτομο του Si.

7.4 Σύνθεση συμπλόκων του Pt(II)

7.4.1 Σύμπλοκο $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$



Σχήμα 22. Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$.

Σε 10 mL CH₂Cl₂ προσθέτονται διαδοχικά, υπό ατμόσφαιρα Ar και συνεχή ανάδευση, ποσότητα της ένωσης [Pt(COD)Cl₂] (110 mg, 0.294 mmol) και διάλυμα του υποκαταστάτη (Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (2.24 mL διαλύματος συγκέντρωσης 0.1312 M, 0.294 mmol). Το διάλυμα έλαβε μία απαλή κίτρινη χροιά και αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 4 h. Ο όγκος του μίγματος μειώθηκε στα 3 mL περίπου και προστέθηκαν 15 mL εξανίου, οπότε και καταβυθίστηκε στερεό υποκίτρινου χρώματος. Το στερεό διαχωρίστηκε με διήθηση και ξηράνθηκε υπό κενό. Απόδοση: 0.22 g, 92 %.

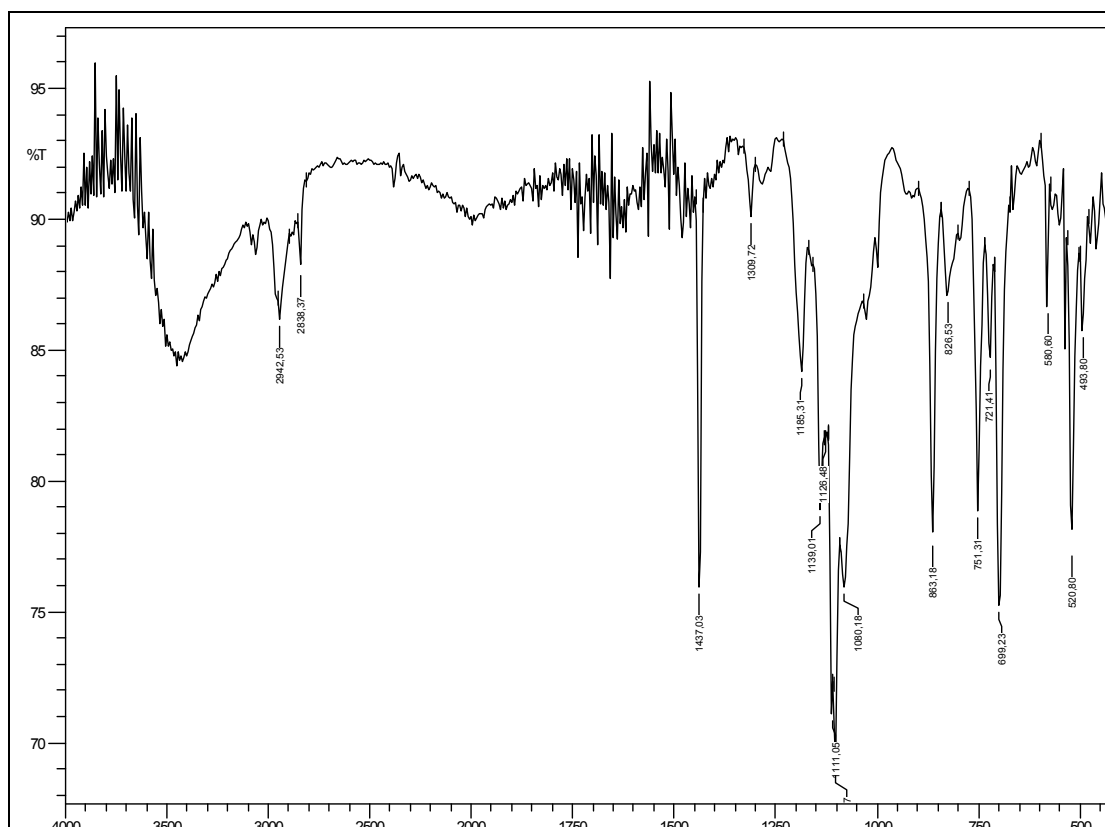
Φασματοσκοπικά δεδομένα

IR (KBr, cm⁻¹) : 493 (m), 520 (s), 580 (m), 699 (s), 721(m), 751(s), 826 (m), 863 (s), 1080 (s), 1102 (s), 1111 (s), 1126 (s), 1139 (s), 1185 (m), 1309 (w), 1437 (s), 2838 (w), 2942 (w)

¹H-NMR (ppm) : 0.20 (Si-CH₂, 2 H), 1.27 (-CH₂-, 2 H), 2.90 (N-CH₂-, 2 H), 3,34 (Si-OCH₃, 9 H), 7.28-7.88 ppm (20 αρωματικά H)

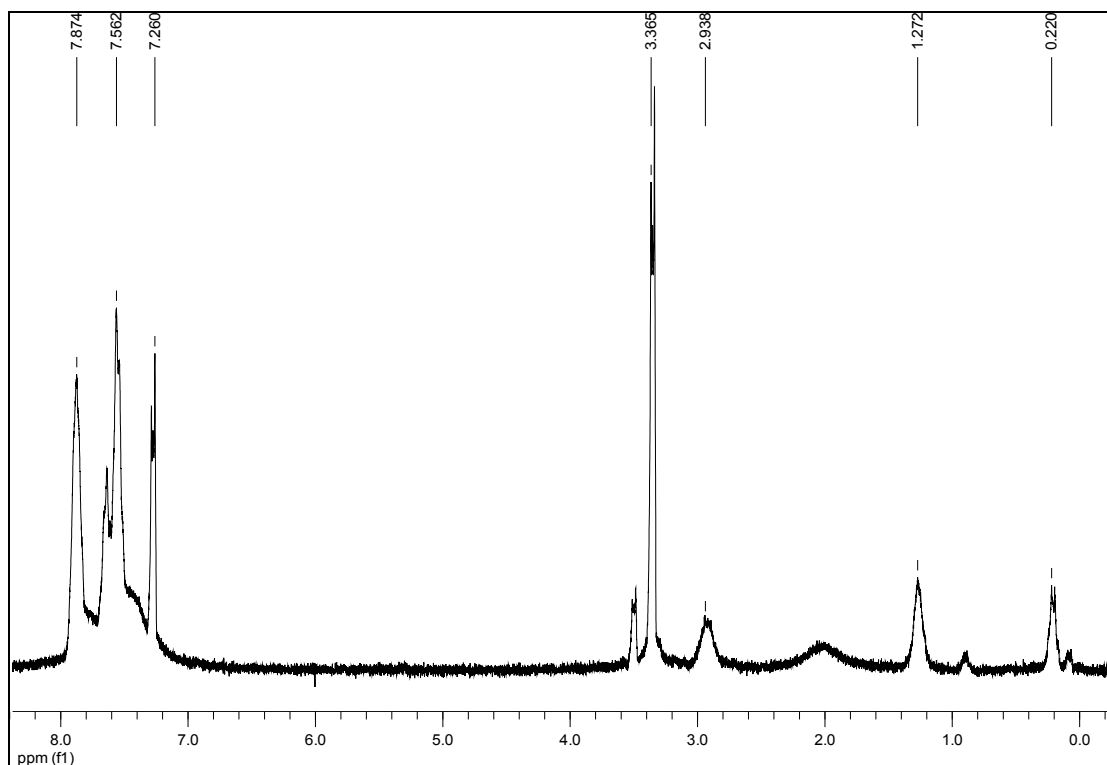
³¹P-NMR : 32.64, 17.05 (οξεία), 3.49

Στο φάσμα IR του συμπλόκου παρατηρούνται χαρακτηριστικές δονήσεις του υποκαταστάτη, όπως αυτή στα 1185 cm⁻¹ (δόνηση CH₃, Si(OCH₃)₃) και στα 1102 cm⁻¹ (ν_{asym} (Si-O-C)). Στην Εικόνα 23 παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπλόκου.



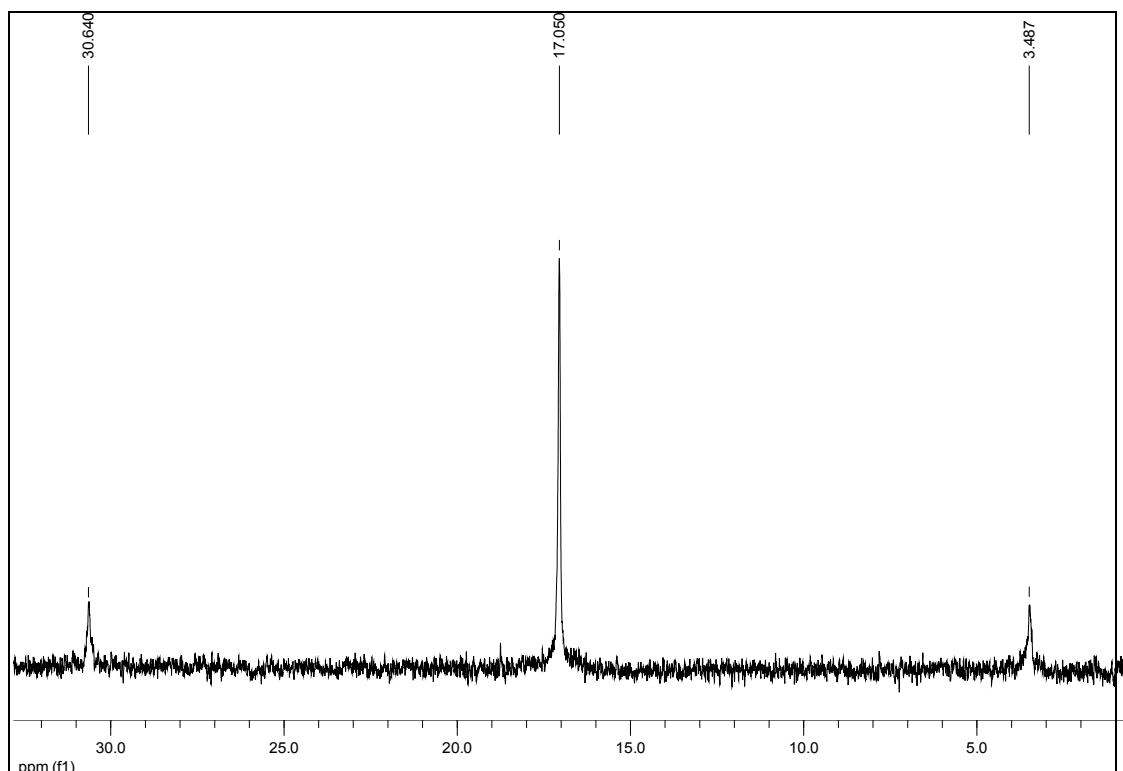
Εικόνα 23. Φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$.

Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ παρατηρούμε τις εξής κορυφές: τριπλή κορυφή στα 0.20 ppm (Si-CH₂, 2 H), πολλαπλή κορυφή στα 1.27 ppm (-CH₂-, 2 H), πολλαπλή κορυφή στα 2.90 ppm (N-CH₂-, 2 H), οξεία κορυφή στα 3.34 ppm (Si-OCH₃, 9 H) και πολλαπλές κορυφές στα 7.28, 7.56 και 7.88 ppm (20 αρωματικά H). Η ευρεία κορυφή που παρατηρείται στα 2 ppm οφείλεται σε υπολείματα ακετόνης, ενώ η κορυφή στα 7.26 ppm αποδίδεται στο δευτεριωμένο διαλύτη (CDCl₃, μη δευτεριωμένα υπολείμματα).



Εικόνα 24. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ (CDCl_3).

Στο φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ παρατηρείται μία απλή κορυφή στα 17.05 ppm και δύο μικρότερες κορυφές εκατέρωθεν της κορυφής αυτής στα 32.64 και 3.49 ppm. Τα δύο άτομα P του υποκαταστάτη είναι ισοδύναμα, υπό τις συνθήκες λήψης του φάσματος, και έτσι αναμένεται η απλή κορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα. Οι δύο μικρότερες κορυφές, οι οποίες είναι συμμετρικές ως προς τη μεγαλύτερη οφείλονται στο γεγονός ότι το άτομο του λευκοχρύσου είναι ενεργός πυρήνας στο NMR ($I = \frac{1}{2}$). Το αποτέλεσμα είναι να παρατηρούμε την αλληλεπίδραση Pt-P με τις αντίστοιχες κορυφές να εμφανίζουν $J_{\text{Pt-P}}=3297$ Hz.

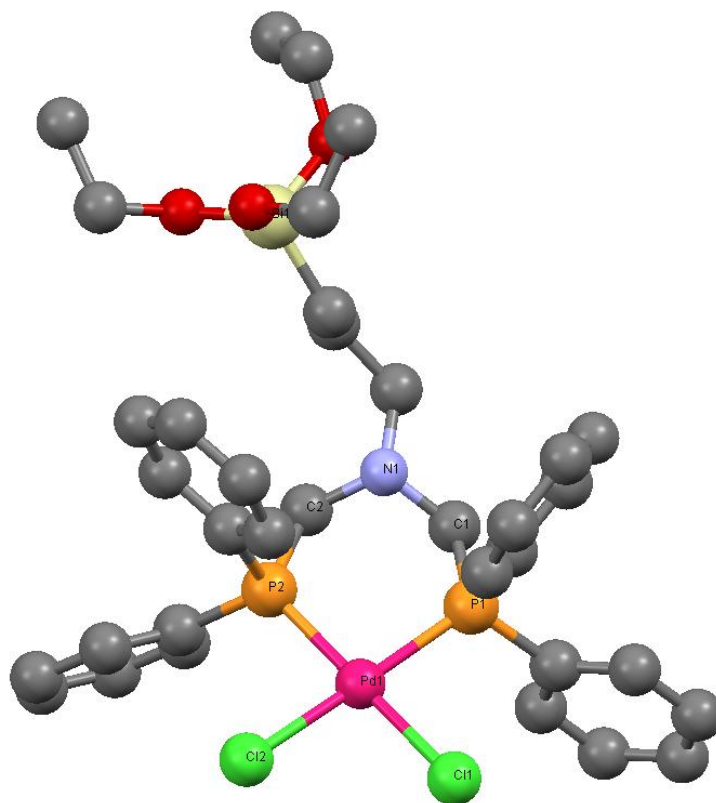


Εικόνα 25. Φάσμα ^{31}P -NMR του συμπλόκου $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ (CDCl_3).

7.5 Σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ - Κρυσταλλική δομή [132]

Οι κρυσταλλικές δομές συμπλόκων του Ni(II) [133] και του Pd(II) με υποκαταστάτες τύπου P-N-P έχουν επιλυθεί επίσης σε προηγούμενες ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιήθηκαν από το Εργαστήριό μας και έχει μελετηθεί πιθανή καταλυτική τους δράση [134]. Εκτός από την προσπάθεια της κρυστάλλωσης και της ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν, αναζητήθηκαν σε βάσεις δεδομένων κρυσταλλικές δομές παρόμοιων συμπλόκων. Μετά από αναζήτηση στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων του Κρυσταλλογραφικού Κέντρου Δεδομένων του Κέιμπριτζ (Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC) [135] βρέθηκε η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ (Εικόνα 26). Το σύμπλοκο αυτό παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία. Για τη σύνθεση του δισχιδούς υποκαταστάτη

χρησιμοποιήθηκε ένα αμινοσιλάνιο με τη μόνη διαφορά ότι φέρει αιθοξυομάδες ενωμένες με το άτομο του Si. Ο υποκαταστάτης που παρασκευάστηκε δεν είναι του τύπου φωσφόρου-αζώτου-φωσφόρου (P-N-P), καθώς ανάμεσα στα άτομα φωσφόρου και αζώτου υπάρχουν άτομα C.



Εικόνα 26. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ [132].

Έτσι, γύρω από το μεταλλικό κέντρο σχηματίζεται ένας εξαμελής δακτύλιος, ενώ στα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν στη διάρκεια της παρούσας εργασίας, ο δακτύλιος είναι τετραμελής. Στόχος της ύπαρξης των ομάδων -OCH₂CH₃ που βρίσκονται στο άτομο του Si είναι επίσης η δυνατότητα της ακινητοποίησης σε ανόργανους φορείς, κάτι το οποίο επιτεύχθηκε. Επίσης, το ακινητοποιημένο σύστημα δοκιμάστηκε σε καταλυτικές αντιδράσεις σύζευξης τύπου Sonogashira.

7.6 Σύγκριση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}\text{X}_2]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ με τη δομή του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$

Η σύγκριση των δομικών χαρακτηριστικών των συμπλόκων του Pd(II) που παρασκευάστηκαν με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ που βρέθηκε από τη βιβλιογραφία παρουσιάζει ενδιαφέρον, καθώς είναι το μόνο σύμπλοκο που παρουσιάζει ομοιότητες και για το οποίο υπάρχει διαθέσιμη κρυσταλλική δομή μέχρι τώρα. Μία πρώτη διαφορά ανάμεσα στα σύμπλοκα έχει να κάνει με την ομάδα χώρου, που παρουσιάζει διαφορές για κάθε σύμπλοκο. Το σύστημα κρυστάλλωσης είναι μονοκλινές μόνο στην περίπτωση του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$, ενώ τα υπόλοιπα δύο σύμπλοκα κρυσταλλώνονται σε ορθορομβικό σύστημα. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7. Ομάδες χώρου και συστήματα κρυστάλλωσης συμπλόκων του Pd(II).

Σύμπλοκο	Ομάδα χώρου	Σύστημα Κρυστάλλωσης
$[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$	$P2_1/c$	Μονοκλινές
$[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$	P_{mcn}	Ορθορομβικό
$[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$	$P2_12_12_1$	Ορθορομβικό

Ένα ακόμα χαρακτηριστικό που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι η διαφοροποίηση του μήκους των ομόλογων δεσμών ανάμεσα στα τρία σύμπλοκα. Στον Πίνακα 8 συγκρίνονται οι τιμές για τα μήκη δεσμών.

Πίνακας 8. Σύγκριση του μήκους των δεσμών των συμπλόκων (Å)

Δεσμός	Σύμπλοκο 1	Σύμπλοκο 2	Σύμπλοκο 3
Pd-X1	2.358	2.461	2.345
Pd-X2	2.354	2.461	2.363
Pd-P1	2.213	2.220	2.244
Pd-P2	2.221	2.220	2.246
N-P1	1.689	1.689	-
N-P2	1.687	1.689	-
N-C	1.492	1.488	1.477
P-C1	-	-	1.824
P-C2	-	-	1.840
N-C1	-	-	1.467
N-C2	-	-	1.457

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

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

Σύμπλοκο 3 : $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$

Το μήκος των δεσμών Pd-X (όπου X = Cl ή Br) δεν παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση στην περίπτωση όπου X = Cl για τα σύμπλοκα **1** και **3**, ενώ είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση του δεσμού Pd-Br στο σύμπλοκο **2** κατά περίπου 0.1 Å. Τα μήκη των δεσμών N-P δεν παρουσιάζουν καμία μεταβολή στα σύμπλοκα **1** και **2**, ενώ ο δεσμός N-C (C της ανθρακικής αλυσίδας του υποκαταστάτη) έχει μικρότερο μήκος στο σύμπλοκο **3**.

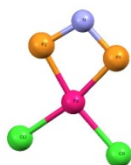
Οι τιμές των γωνιών που σχηματίζονται από τα άτομα αναμένεται να παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις κυρίως ανάμεσα στα σύμπλοκα **1** και **2** σε σύγκριση με το σύμπλοκο **3**. Η αιτία είναι ο τετραμελής δακτύλιος που σχηματίζει ο υποκαταστάτης με το μεταλλικό άτομο στα σύμπλοκα **1** και **2**, ενώ στο σύμπλοκο **3** ο δακτύλιος αυτός είναι εξαμελής. Οι τιμές των γωνιών που σχηματίζονται παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9. Σύγκριση των τιμών των γωνιών των συμπλόκων του Pd(II).

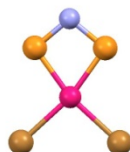
Γωνία	Σύμπλοκο 1	Σύμπλοκο 2	Σύμπλοκο 3
X1-Pd-X2	94.36	95.22	90.76
X1-Pd-P1	96.04	96.61	87.27
X2-Pd-P2	98.10	96.61	88.28
P1-Pd-P2	71.50	71.53	93.22
Pd-P1-N	94.14	93.94	-
Pd-P2-N	93.91	93.94	-
P1-N-P2	100.25	100.38	-
Pd-P1-C1	-	-	116.74
Pd-P2-C2	-	-	118.56
P1-C1-N	-	-	112.07
P2-C2-N	-	-	111.64
C1-N-C2	-	-	109.86

Οι τιμές των γωνιών που σχηματίζονται από τα άτομα που ενώνονται με το μεταλλικό άτομο στα σύμπλοκα **1** και **2** παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές σε σχέση με το σύμπλοκο **3**. Έτσι, οι τιμές των γωνιών γύρω από το μεταλλικό άτομο στο σύμπλοκο **3** προσεγγίζουν πολύ την τιμή των 90 °, αποδεικνύοντας έτσι ότι ο εξαμελής δακτύλιος επιτρέπει στα άτομα που συνδέονται με το άτομο Pd να υιοθετήσουν μία πιο επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία (βρίσκονται επάνω στις διαγωνίους ενός νοητού τετραγώνου, στο κέντρο του οποίου είναι το άτομο του Pd). Στα σύμπλοκα **1** και **2**, τα άτομα που συνδέονται με το Pd έχουν επίσης επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία, η οποία όμως στην περίπτωση αυτή είναι πιο παραμορφωμένη, καθώς οι γωνίες που σχηματίζονται αποκλίνουν περισσότερο από την τιμή των 90°. Η παρατήρηση αυτή γίνεται πιο εύκολα κατανοητή αν παρατηρήσουμε τη γεωμετρία των ατόμων που συνδέονται με το μεταλλικό κέντρο των συμπλόκων στις Εικόνες 27 και 28.

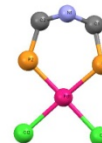
Σύμπλοκο 1



Σύμπλοκο 2



Σύμπλοκο 3



Εικόνα 27. Τα μεταλλικά κέντρα των συμπλόκων του Pd(II).

Στο σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ ο εξαμελής δακτύλιος υιοθετεί διαμόρφωση λουτήρα, με το άτομο του αζώτου και του παλλαδίου να βρίσκονται, αντίστοιχα, πάνω και κάτω από το επίπεδο που σχηματίζουν τα άτομα του φωσφόρου και του άνθρακα. Έτσι, στο σύμπλοκο αυτό τα άτομα του άνθρακα που συνδέονται με το άτομο του αζώτου σχηματίζουν μία τριγωνική πυραμίδα (στην κορυφή της οποίας βρίσκεται το άτομο του αζώτου).

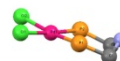
Σύμπλοκο 1



Σύμπλοκο 2



Σύμπλοκο 3



Εικόνα 28. Τα επίπεδα που σχηματίζονται στα μεταλλικά κέντρα των συμπλόκων του Pd(II).

Οι δίεδρες γωνίες που σχηματίζουν τα άτομα του άνθρακα με το άτομο του αζώτου έχουν τιμές περίπου 110° , γεγονός που δηλώνει ότι οι αντίστοιχοι δακτύλιοι έχουν μικρή τάση, καθώς οι γωνίες αποκλίνουν ελάχιστα από τη γωνία κανονικού τετραέδρου ($109,5^\circ$). Αυτό ενισχύεται από τον sp^3 υβριδισμό των ατόμων του N και C.

Η σφαίρα συντάξεως στα σύμπλοκα $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ και $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ υιοθετεί επίπεδη γεωμετρία. Η αιτία είναι η μεγαλύτερη τάση του τετραμελούς δακτυλίου που σχηματίζει ο υποκαταστάτης με το άτομο του παλλαδίου. Η διαφορά αυτή ανάμεσα στους δακτυλίους των συμπλόκων διακρίνεται στην Εικόνα 29.

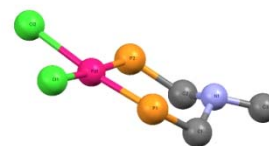
Σύμπλοκο 1



Σύμπλοκο 2



Σύμπλοκο 3



Εικόνα 29. Η γεωμετρία της σφαίρας συντάξεως στα σύμπλοκα του Pd(II).

Παρατηρούμε λοιπόν ότι ο δακτύλιος που σχηματίζεται κατά τη σύμπλεξη του υποκαταστάτη με το μεταλλικό άτομο ασκεί επίδραση στα χαρακτηριστικά της σφαίρας σύνταξης, όχι μόνο του μεταλλικού ατόμου, αλλά στα συγκεκριμένα παραδείγματα και σε άτομα του υποκαταστάτη, π.χ. το άτομο του N.

7.7 Ακίνητοποίηση συμπλόκων σε ανόργανο φορέα

Τα σύμπλοκα τα οποία φέρουν τον υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ μπορούν να ακίνητοποιηθούν σε ανόργανο φορέα (STx μοντμοριλλονίτη ή μεσοπορώδη μοριακά κόσκινα SBA-15 στην παρούσα εργασία) μέσω του σχηματισμού δεσμών από το άκρο του υποκαταστάτη όπου βρίσκεται το άτομο του Si με την επιφάνεια του φορέα. Η ακίνητοποίηση των συμπλόκων $[\text{M}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{X}_2]$, M = Ni, Pd, Pt και X=Cl, Br επιτεύχθηκε ακολουθώντας την ακόλουθη πορεία:

Σε 100 mL CH_2Cl_2 προστίθενται 30 mg του εκάστοτε συμπλόκου και 500 mg STx μοντμοριλλονίτη. Το μίγμα αναδεύεται για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου. Ο διαχωρισμός του στερεού φορέα από το διαλύτη επιτυγχάνεται με φυγοκέντρηση. Ο φορέας που έχει πλέον στην επιφάνειά του το σύμπλοκο παραλαμβάνεται και ξηραίνεται υπό κενό.

7.8 Ολιγομερισμός αιθυλενίου

Μία τυπική διαδικασία για την εκτέλεση των πειραμάτων ολιγομερισμού του αιθυλενίου περιγράφεται στην παράγραφο που ακολουθεί.

Σε ένα σωλήνα Young μεταφέρονται 10 μmol του καταλύτη και προστίθενται 20 mL τολουολίου (διαλύτης). Μετά από ανάδευση για 15 min ακολουθεί η προσθήκη ποσότητας MAO (300 ισοδύναμα, 2.0 mL διαλύματος 10 % w/w σε τολουόλιο). Η φιάλη συνδέεται με το κενό για μικρό χρονικό διάστημα και στη συνέχεια γεμίζεται με αιθυλένιο μέχρι η πίεση να φτάσει το 1 bar. Το μίγμα αναδεύεται για 1 h σε πίεση 1 bar, ψύχεται στους 0 °C και η αντίδραση τερματίζεται με προσθήκη 5 mL διαλύματος HCl 10 %. Προστίθεται μεσιτυλένιο (0.25 mL) ως εσωτερικό πρότυπο. Στη συνέχεια η φιάλη ψύχεται στους -20 °C, λαμβάνεται δείγμα από την οργανική στοιβάδα, διηθείται και αναλύεται με GC (όλος ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε αποθηκεύτηκε στους -20 °C πριν από τη χρήση).

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με υψηλότερη πίεση αιθυλενίου (10 bar) χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστος αντιδραστήρας, ενώ η πειραματική διαδικασία ήταν ακριβώς η ίδια με αυτή που περιγράφεται για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλή πίεση (1 bar αιθυλενίου).

7.9 Πειράματα αντιδράσεων Suzuki-Miyaura

Μία τυπική διαδικασία εκτέλεσης ενός πειράματος περιγράφεται παρακάτω:

Σε φιάλη Schlenk μεταφέρονται η ποσότητα του συμπλόκου (0.72 mg, 1 μmol συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{PPh}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$), του φαινυλο-βορονικού οξέος (0.1829 g, 1.5 mmol), του K_2CO_3 (0.2764 g, 2 mmol) και του υπόστρωματος (1 mmol) στην περίπτωση που αυτό είναι στερεό. Προστίθεται η ποσότητα του διαλύτη (1 mL) και η αντίδραση πραγματοποιείται υπό ατμόσφαιρα Ar.

Η ταυτοποίηση των προϊόντων που προκύπτουν από την καταλυτική αντίδραση πραγματοποιήθηκε με GC/MS, ενώ μέτρηση του ποσοστού μετατροπής του υποστρώματος στο επιθυμητό προϊόν με GC/FID. Για τη λήψη δείγματος που αναλύεται με αέρια χρωματογραφία, πραγματοποιείται εκχύλιση του διαλύματος της αντίδρασης (CH_2Cl_2), ενώ για την ξήρανση της οργανικής φάσης που παραλήφθηκε χρησιμοποιήθηκε Na_2SO_4 .

7.10 Πειράματα υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης

Τα πειράματα των αντιδράσεων υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο του Pécs (Hungary), ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία: Η ποσότητα του συμπλόκου μεταφέρεται στο αυτόκλειστο και προστίθεται ο διαλύτης (10 mL τολουολίου), το υπόστρωμα (115 μ L στυρένιο) και το αντιδραστήριο (1 mL EtOH) υπό αδρανείς συνθήκες (ατμόσφαιρα Ar). Το αυτόκλειστο σφραγίζεται, εισάγεται η ποσότητα του CO (η πίεση ελέγχεται από το μετρητή πίεσης του αυτόκλειστου) και τοποθετείται σε ελαιόλουτρο (θερμοκρασίας συνήθως 100 °C) (Εικόνα 30). Τέλος, τα προϊόντα που προκύπτουν από την αντίδραση αναλύονται με αέρια χρωματογραφία (CG) και με αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας (GC/MS).



Εικόνα 30. Η διάταξη με την οποία πραγματοποιήθηκε η αντίδραση υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης.

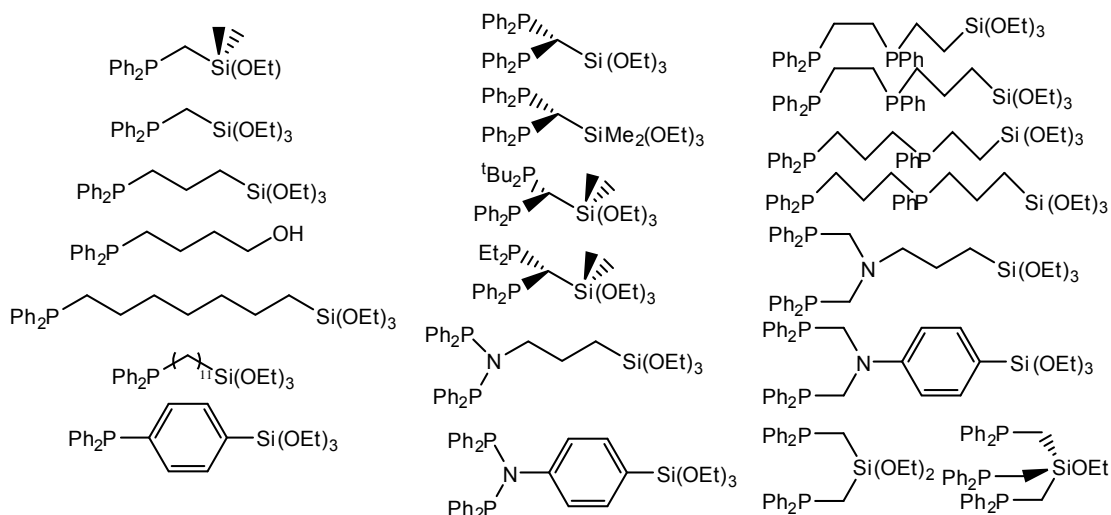
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Ακίνητοποίηση και χαρακτηρισμός συμπλόκων

8.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός διλειτουργικών φωσφινών

Δεδομένου ότι τα περισσότερα μέταλλα μεταπτώσεως σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με φωσφινικούς υποκαταστάτες, οι πιο κοινοί σύνδεσμοι είναι οι διλειτουργικές φωσφίνες. Ενώ ο ρόλος της φωσφίνης είναι να συμπλέκεται με το μεταλλικό κέντρο, οι αλκοξυσιλιλο-ομάδες προσδένονται στο φορέα οξειδίου. Ανάμεσα στα αλκοξυσιλιάνια, τα αιθοξυσιλιάνια είναι τα πιο διαδεδομένα και ακολουθούν τα μεθοξυσιλιάνια. Ο αριθμός των αλκοξυ-ομάδων ανά σιλάνιο μπορεί να είναι ένα, δύο ή τρία, χωρίς σημαντική διαφορά στην ικανότητα σύνδεσης. Τα χλωροσιλιάνια είναι πιο δραστικά από τα αλκοξυσιλιάνια, όμως αυτό το πλεονέκτημα της σύνδεσης με την επιφάνεια τα καθιστά δύσχρηστα στο χειρισμό καθώς προσκολλώνται στα τοιχώματα των γυάλινων φιαλών. Επιπλέον, παρουσιάζουν το μειονέκτημα του σχηματισμού HCl κατά την αντίδραση με τις επιφανειακές ομάδες σιλανόλης. Επίσης η απομάκρυνση του σχηματιζόμενου HCl από την επιφάνεια του φορέα είναι χρονοβόρα διαδικασία. Ίχνη υπολειμμάτων HCl, ωστόσο, μπορούν να έχουν δυσμενείς επιδράσεις στη σύνδεση του υποκαταστάτη με την επιφάνεια, όπως την αποκόλληση του υποκαταστάτη από την επιφάνεια του φορέα ή να επηρεάσει το χρόνο ζωής των ευαίσθητων καταλυτών. Αυτός είναι ένας επιπλέον λόγος για τον οποίο αποφεύγεται η χρήση χλωροσιλιανίων ως ακραίων ομάδων και είναι προτιμότερη η αντικατάστασή τους στις περιπτώσεις που είναι αναγκαίο από ομάδες Me_3SiOEt [136]. Η αντίδραση των αλκοολών με τις επιφάνειες των οξειδίων είναι βραδεία και για παράδειγμα η γέφυρα C–O–Si μπορεί να υδρολυθεί εύκολα [137]. Επομένως, οι κλασικοί υποκαταστάτες είναι φωσφίνες που περιέχουν ενδομοριακές αιθοξυσιλιλο-ομάδες. Στην Εικόνα 31 παρουσιάζονται ορισμένοι αντιπροσωπευτικοί υποκαταστάτες που έχουν παρασκευαστεί [138-142].



Εικόνα 31. Ορισμένοι από τους κλασικούς και αντιπροσωπευτικούς υποκαταστάτες για την ακινητοποίηση μεταλλικών συμπλόκων σε φορείς μεταλλικών οξειδίων.

8.2 Αντιδράσεις των αιθοξυσιλανίων με τις επιφάνειες οξειδίων

Τα χλωροσιλάνια αντιδρούν κυρίως με τις επιφανειακές ομάδες σιλανόλης και σχηματίζουν HCl, το οποίο έχει δυσμενή επίδραση στη μακροπρόθεσμη σταθερότητα του δεσμού Si–O–Si και στο χρόνο ζωής των καταλυτών. Σε αντίθεση με αυτό, οι ομάδες των αιθοξυσιλανίων οδηγούν μετά από την αντίδρασή τους με τις επιφανειακές ομάδες σιλανόλης, στο σχηματισμό της προτιμότερης και πιο εύκολης στην απομάκρυνση αιθανόλης, χαρακτηριστικό που τις καθιστά προτιμότερες. Όταν στο σιλάνιο υπάρχουν περισσότερες από μία αιθόξυ ομάδες, η κατάσταση περιπλέκεται, καθώς σχεδόν πάντα θα παραμένουν κάποιες αιθόξυ ομάδες στα σιλάνια [143]. Ο αριθμός των ομάδων των σιλανίων δεν εξαρτάται από την υποκατάσταση της ομάδας του τριαιθοξυσιλανίου [144].

Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας για τη διαδικασία της ακινητοποίησης είναι ο διαλύτης που χρησιμοποιείται. Στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι ισχυρά πολικός, καλύπτει την επιφάνεια του οξειδίου και δεν επιτρέπει καμία επαφή ανάμεσα στα αιθοξυσιλάνια και την επιφάνεια του φορέα. Επομένως, σε διαλύτες όπως η αιθανόλη, ο διαιθυλαιθέρας, ο οξικός αιθυλεστέρας, η αιθυλενογλυκόλη, κλπ., η κάλυψη της επιφάνειας σύμφωνα με τη συνήθη διαδικασία ακινητοποίησης θα είναι μηδενική, ακόμα και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες αντίδρασης [144]. Η καθολική αποτυχία ακινητοποίησης στις περιπτώσεις αυτές δε μπορεί να αποδοθεί

στην αποσύνδεση των αιθοξυσιλανίων μετά την ομοιοπολική σύνδεση, επειδή οι εστέρες, οι αιθέρες και ιδιαίτερα οι αλκοόλες δεν έχουν την ικανότητα να δράσουν σύμφωνα με αυτό τον τρόπο [136, 144]. Οι καλύτεροι διαλύτες για την ακινητοποίηση υποκαταστατών μέσω ομάδων αιθοξυσιλανίων είναι μη πολικοί, όπως το επτάνιο ή το τολουόλιο [144].

8.3 Αποσύνδεση του υποκαταστάτη από το φορέα

Ο πιο προφανής λόγος για την αποδέσμευση του υποκαταστάτη από την επιφάνεια του φορέα είναι η υδρόλυση των δεσμών Si–O–X, όπου το X μπορεί να είναι για παράδειγμα Si, Al ή Ti, που συνδέονται με έναν υποκαταστάτη που έχει αιθοξυσιλιλο-ομάδες με τις επιφάνειες των οξειδίων, όπως τα SiO₂, Al₂O₃ ή TiO₂. Η υδρόλυση αυτή διευκολύνεται από την παρουσία περίσσειας νερού στην επιφάνεια του οξειδίου και αυτός είναι ένας από τους λόγους για τον οποίο οι φορείς πρέπει να ξηραίνονται καλά πριν από τη χρήση τους. Επομένως, υποστρώματα που είναι από τη φύση τους όξινα, όπως η όξινη αλούμινα, θα παρουσιάζουν πάντα προβλήματα ως φορείς σε συνδυασμό με υποκαταστάτες που φέρουν αιθοξυσιλιλο-ομάδες. Ένα χαρακτηριστικό των φορέων τιτανίας είναι ότι ο δεσμός Si–O–Ti είναι λιγότερο ισχυρός από το δεσμό Si–O–Si [143]. Από την πλευρά της χρησιμότητας θα πρέπει να αναφερθεί ότι η αλούμινα και η τιτανία δεν καταβυθίζονται από αιωρήματα σε οργανικούς διαλύτες με την ίδια ευκολία και ταχύτητα σε σύγκριση με το διοξείδιο του πυριτίου [143]. Η πρόσδεση των υποκαταστατών στο οξείδιο του πυριτίου μέσω δεσμών Si–O–Si είναι αρκετά ισχυρή, ακόμα και στην περίπτωση που υπάρχει μόνο μία ομάδα πρόσδεσης. Η αποκόλληση τέτοιων υποκαταστατών από το οξείδιο του πυριτίου απαιτεί έντονες συνθήκες και ισχυρά οξέα ή βάσεις [143]. Είναι ενδιαφέρον ότι οι υποκαταστάτες που προσδέονται μέσω φωσφονικών ομάδων, δεν αποδεσμεύονται με οποιονδήποτε τρόπο από την επιφάνεια [145]. Επομένως, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις του υποκαταστάτη με τα ανιόντα της επιφάνειας είναι ισχυρές και χημικά εύρωστες, ενώ αντιστέκονται στην επίδραση ισχυρών οξέων και βάσεων. Για να αποσπάσει κάποιος τέτοιους υποκαταστάτες που έχουν ομάδες φωσφονίου, για παράδειγμα, από ένα φορέα οξειδίου του, θα πρέπει να διαλύσει το φορέα [145].

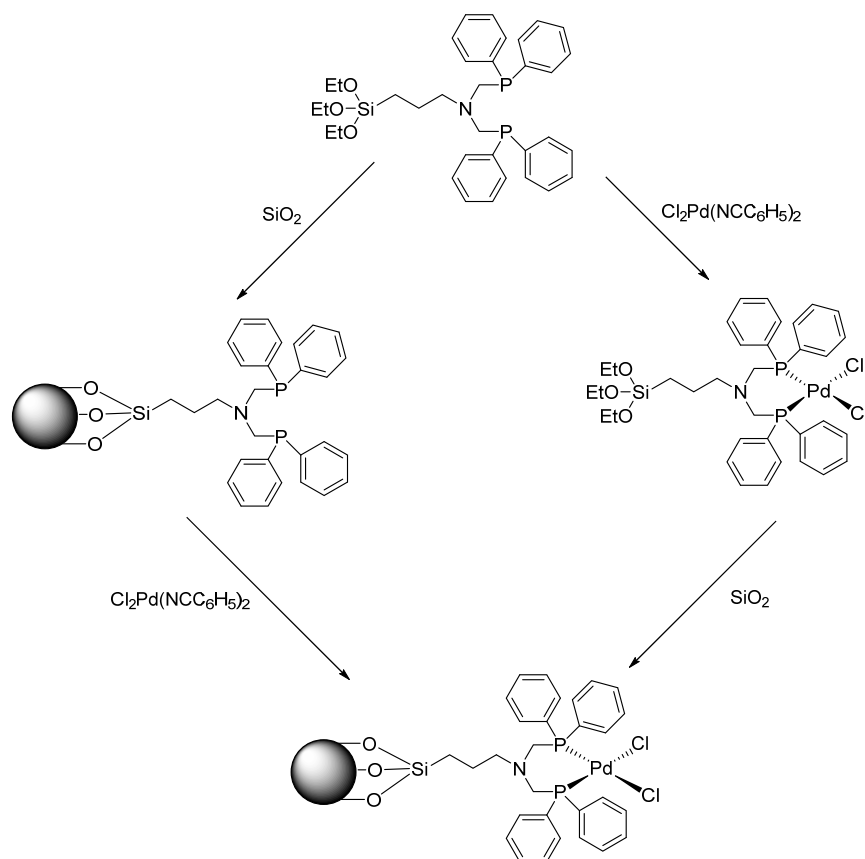
8.4 Αποδέσμευση λόγω της διάσπασης του υποκαταστάτη

Η πρόσδεση των φωσφινικών υποκαταστατών στην επιφάνεια οξειδίων με έναν καθαρό και καλά καθορισμένο τρόπο είναι σημαντική για το επόμενο βήμα, τη συμπλοκοποίησή τους με τους καταλύτες. Εάν οι υποκαταστάτες δεν έχουν παραμείνει άθικτοι στην επιφάνεια, οι καταλύτες δε θα συμπλεχθούν μαζί τους και είτε θα αποδεσμευτούν από το φορέα είτε θα προσδεθούν στην επιφάνεια με ένα διαφορετικό και ασαφή τρόπο. Οι περιπτώσεις αυτές είναι ανεπιθύμητες, καθώς τα καταλυτικά δεδομένα που θα προκύψουν δε θα είναι αξιόπιστα. Γενικά, σε έναν υποκαταστάτη που έχει διασπαστεί, μπλοκάρεται το τμήμα από το οποίο επιτυγχάνεται η πρόσδεση στο φορέα, με αποτέλεσμα να εμποδίζεται ο σωστός χαρακτηρισμός του ακινητοποιημένου καταλύτη. Ανακεφαλαιώνοντας, οι φωσφινο-υποκαταστάτες πρέπει να ελέγχονται για το αν μπορούν να ακινητοποιηθούν με έναν καλά καθορισμένο τρόπο πριν από τη σύμπλεξή τους με μέταλλα για το σχηματισμό συμπλόκων ενώσεων. Ακόμα και στην περίπτωση που δεν είναι ευαίσθητοι, είτε στην υγρασία είτε σε άλλους παράγοντες στην ομογενή φάση, υπάρχει η πιθανότητα να εμφανίσουν ευαισθησία υπό την παρουσία επιφανειακών οξειδίων.

Μία επιπλέον πρόκληση που ανακύπτει είναι η περίπτωση της διάσπασης των υποκαταστατών, λόγω της αλληλεπίδρασης με την ένωση του μετάλλου με την οποία πρόκειται να συμπλοκοποιηθεί. Ένα παράδειγμα είναι η αντίδραση κατά την οποία ο υποκαταστάτης $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHSiMe}_2\text{OEt}$ (τύπου *drpm*) [140] χάνει την σιλιλο-ομάδα όταν αντιδρά με τον καταλύτη του Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, ο οποίος ενεργοποιεί το δεσμό Si-C. Έτσι, αντί για το επιθυμητό σύμπλοκο $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHSiMe}_2\text{OEt}\}]$, λαμβάνεται η ένωση $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2\}]$.

8.5 Ακινητοποίηση των μεταλλικών συμπλόκων – Στρατηγικές ακινητοποίησης

Όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 32 για ένα σύμπλοκο π.χ του Pd(II), υπάρχουν δύο διαφορετικές στρατηγικές για την πρόσδεση κάποιου μεταλλικού συμπλόκου σε έναν φορέα οξειδίου μέσω ενός υποκαταστάτη.



Εικόνα 32. Στρατηγικές ακινητοποίησης συμπλόκου σε στερεό φορέα.

Η μία επιλογή είναι η σύνθεση του συμπλόκου από την κατάλληλη πρόδρομη ένωση και τον υποκαταστάτη και στη συνέχεια η ακινητοποίηση ολόκληρου του συμπλόκου στον φορέα. Εναλλακτικά, ο φορέας μπορεί να τροποποιηθεί αρχικά με τον υποκαταστάτη και στη συνέχεια να λάβει χώρα, στο τελικό βήμα με προσθήκη της πρόδρομης ένωσης που θα δώσει το τελικό ακινητοποιημένο μεταλλικό σύμπλοκο. Η πρώτη στρατηγική έχει το πλεονέκτημα ότι το μεταλλικό σύμπλοκο μπορεί να χαρακτηριστεί πλήρως πριν από την ακινητοποίηση. Από τη σκοπιά της μελέτης με NMR, η πιο ενδιαφέρουσα πτυχή είναι ότι για τις χηλικές φωσφίνες και τα μεταλλικά σύμπλοκά τους είναι οι εικονικές συζεύξεις με τα χαρακτηριστικά σήματα [146-148] τα οποία συχνά παρατηρούνται [140, 141]. Όμως ακόμα και οι τυπικές J συζεύξεις με τον μεταλλικό πυρήνα, που μπορούν να ληφθούν μόνο περιστασιακά για τα ακινητοποιημένα σύμπλοκα (λόγω του αυξημένου εύρους των κορυφών) μπορούν να μετρηθούν για τα μόρια, π.χ. στην περίπτωση των συμπλόκων του Rh(I) [149-151]. Ορισμένες φορές είναι εφικτή ακόμα και η μελέτη με φασματοσκοπία NMR των μεταλλικών πυρήνων, π.χ. ^{61}Ni ή ^{103}Rh NMR [152].

Τέλος, επιδίωξη της πρώτης στρατηγικής είναι ότι μπορεί να συγκριθεί η καταλυτική δραστηριότητα των ελεύθερων συμπλόκων σε ομογενή καταλυτικά πειράματα με τη δραστηριότητα των συμπλόκων μετά από την ακινητοποίησή τους στην επιφάνεια ενός οξειδίου.

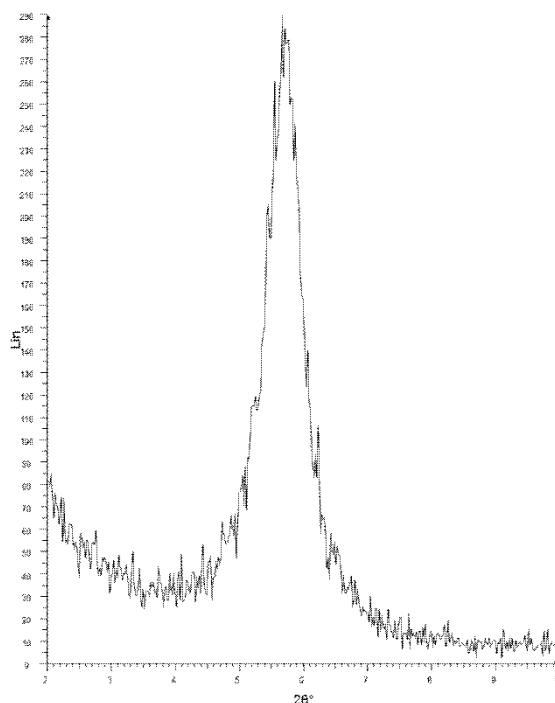
Η δεύτερη στρατηγική προσφέρει το πλεονέκτημα ότι ο τροποποιημένος με φωσφίνη φορέας μπορεί να παρασκευαστεί σε μεγαλύτερες ποσότητες και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν μικρότερες ποσότητες για την ακινητοποίηση διαφορετικών καταλυτών. Επιπλέον, με τον τρόπο αυτό ο τροποποιημένος φορέας απαιτείται να χαρακτηριστεί μόνο μία φορά. Εκτός από αυτά τα πρακτικά πλεονεκτήματα, ο κύριος λόγος για την αντίδραση μιας πρόδρομης ένωσης ενός μετάλλου με έναν τροποποιημένο φορέα είναι να προφυλαχθεί το σύμπλοκο που θα σχηματιστεί από πιθανή διάσπαση. Τα μεταλλικά σύμπλοκα, ακόμα και όταν φέρουν υποκαταστάτες με τους οποίους μπορούν να ακινητοποιηθούν, διατρέχουν πάντα τον κίνδυνο να έρθουν σε επαφή με την ενεργοποιημένη επιφάνεια του φορέα με αντίστροφο προσανατολισμό και όχι με την πλευρά του υποκαταστάτη πρώτα. Ωστόσο πολλά σύμπλοκα μετάλλων όπως το $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ ή το $[\text{Cr}(\text{Cp})_2]$, αντιδρούν γρήγορα με τις επιφάνειες των οξειδίων σχηματίζοντας ένα μαύρο χρώμα εξαιτίας του σχηματισμού του $\text{Ni}(0)$ ή του CrCr(III) , τα οποία έχουν μελετηθεί με στερεάς κατάστασης παραμαγνητικό NMR. Σχηματίζοντας ένα πυκνό στρώμα από φωσφινικούς υποκαταστάτες στην επιφάνεια του φορέα πριν από την προσθήκη των μεταλλικών συμπλόκων, παρέχονται σημεία πρόσδεσης και μειώνεται το ενδεχόμενο της διάσπασης. Σε περιπτώσεις όπου η εφαρμογή των υποκαταστατών πρέπει να γίνει αραιά στην επιφάνεια του φορέα, το πλεόνασμα των ελεύθερων θέσεων δεσμεύονται με τη χρήση Me_3SiOEt , πριν από την εφαρμογή της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου [136]. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όπου η πρόδρομη ένωση του μετάλλου δεν είναι διαλυτή, το ακινητοποιημένο σύμπλοκο του μετάλλου μπορεί επίσης να σχηματιστεί στην επιφάνεια του φορέα [142].

8.6 Χαρακτηρισμός των ακινητοποιημένων συμπλόκων

Μετά από την ακινητοποίηση του συμπλόκου στον ανόργανο φορέα (STx μοντμοριλλονίτης), το σύστημα φορέας-ακινητοποιημένο σύμπλοκο θα πρέπει να χαρακτηριστεί με ορισμένες τεχνικές, ώστε να ταυτοποιηθεί η παρουσία του συμπλόκου στην επιφάνεια του φορέα.

Επίσης, επειδή η χρήση του συστήματος προορίζεται για δοκιμές σε καταλυτικές αντιδράσεις, είναι σημαντικό να διερευνηθεί αν κατά την ακινητοποίηση του συμπλόκου στον φορέα πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις που προκάλεσαν τη διάσπαση του συμπλόκου και την ακινητοποίησή του με διαφορετικούς τρόπους. Αν συμβεί κάτι τέτοιο, τότε κατά την καταλυτική αντίδραση είναι πολύ πιθανό να προκύψουν ενεργά κέντρα διαφορετικής φύσεως και πιθανότατα με διαφορετική καταλυτική συμπεριφορά και δραστικότητα. Είναι πολύ σημαντικό επομένως να ταυτοποιηθεί ότι όλη η ποσότητα του συμπλόκου έχει ακινητοποιηθεί στον φορέα με τον ίδιο τρόπο και δεν έχουν προκύψει διαφορετικά είδη κατά την πορεία της ακινητοποίησης.

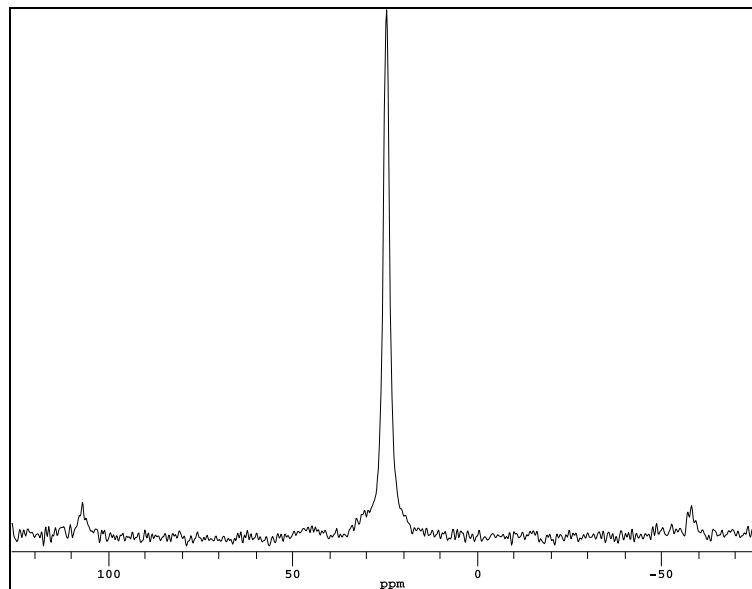
Μία πρώτη ανάλυση που πραγματοποιήθηκε ήταν η ανάλυση δείγματος με XRD (Εικόνα 33)



Εικόνα 33. Φάσμα XRD του ακινητοποιημένου συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$.

Στην Εικόνα 34 παρατηρούμε μία ταινία στην τιμή 2θ $5,8^\circ$ περίπου, που αποδίδεται στην παρουσία του συμπλόκου στην επιφάνεια του φορέα.

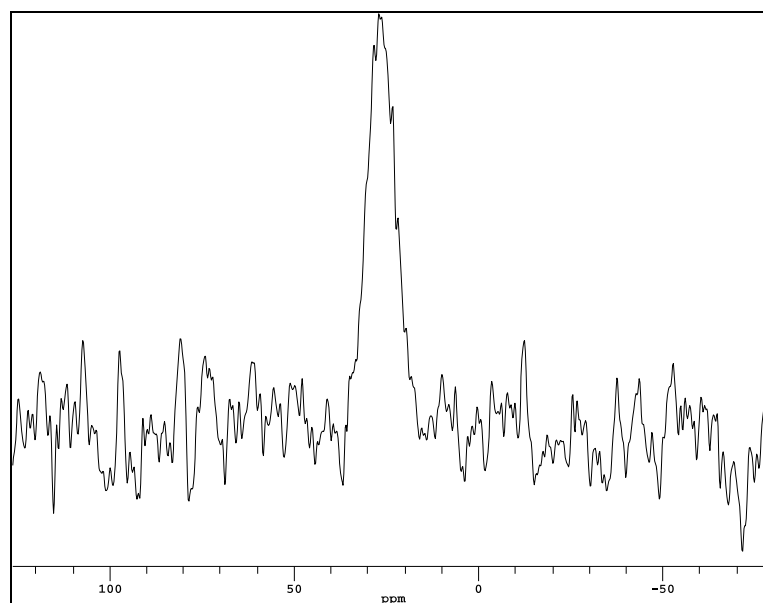
Το σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ μελετήθηκε επίσης και με φασματοσκοπία ^{31}P -NMR σε στερεή κατάσταση.



Εικόνα 34. ^{31}P NMR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ σε στερεή κατάσταση

Στο φάσμα παρατηρούμε μία απλή και οξεία κορυφή στα 25 ppm, που αποτελεί ένδειξη της ισοδυναμίας των δύο πυρήνων φωσφόρου, υπό τις συνθήκες λήψης του φάσματος.

Το ^{31}P NMR φάσμα σε στερεή κατάσταση του ακινητοποιημένου συμπλόκου παρουσιάζεται στην Εικόνα 35.



Εικόνα 35. Το ³¹P NMR φάσμα σε στερεή κατάσταση του ακινητοποιημένου συμπλόκου [Pd{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂].

Στο φάσμα διακρίνεται επίσης μία απλή κορυφή, η οποία αποτελεί ένδειξη της ισοδυναμίας των δύο πυρήνων φωσφόρου του συμπλόκου, υπό τις συνθήκες λήψης του φάσματος. Η μικρή ένταση και ο αυξημένος θόρυβος που παρατηρείται στο φάσμα οφείλονται στη χαμηλή συγκέντρωση του συμπλόκου στον φορέα καθώς και στην παρουσία του φορέα.

8.7 Αναλύσεις ακινητοποιημένων συμπλόκων με XRF

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του παλλαδίου στον ανόργανο φορέα ήταν απαραίτητος όχι μόνο για να διαπιστωθεί η ικανότητα του φορέα να προσδεθεί με το σύμπλοκο, αλλά και για να είναι εφικτή η χρήση στοιχειομετρικών ποσοτήτων με την απαιτούμενη ακρίβεια στα καταλυτικά πειράματα στα οποία επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί.

Στη διάταξη XRF που χρησιμοποιήθηκε (Εικόνα 36α), η διέγερση των δειγμάτων επιτυγχάνεται μέσω δακτυλιοειδούς ραδιοϊσοτοπικής πηγής, η οποία στεγάζεται σε κυλινδρικό δοχείο αλουμινίου. Η ανίχνευση των εκπεμπόμενων από το δείγμα ακτίνων-Χ, επιτυγχάνεται με τη χρήση ανιχνευτή Si(Li) (τύπος SL80175 της CANBERRA), με ενεργό επιφάνεια 80 mm² και διακριτική ικανότητα 171 eV στα 5,9

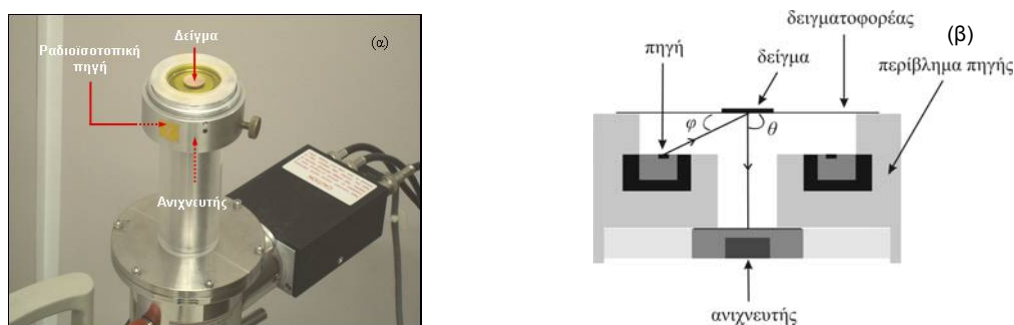
keV (κορυφή K_{α} του Mn). Η γεωμετρία ακτινοβόλησης-ανίχνευσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 36β.

Για την ανάλυση του φάσματος χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα WinQxas της IAEA (International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria).

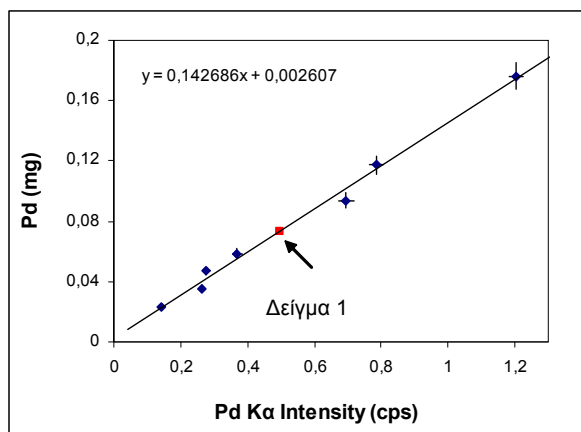
Ο ποσοτικός προσδιορισμός του παλλαδίου στον ανόργανο φορέα πραγματοποιήθηκε βάσει καμπύλης βαθμονόμησης, χρησιμοποιώντας πρότυπα δισκία των συμπλόκων $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}X_2]$, $X=Cl, Br$. Τα δισκία, στα οποία έγιναν οι μετρήσεις παρασκευάστηκαν με ανάμιξη ποσότητας 10 mg από το προς μέτρηση δείγμα με 90 mg κυτταρίνης και συμπίεση σε δισκίο διαμέτρου 12 mm. Στη συνέχεια, ακτινοβολήθηκε με ραδιοϊσοτοπική πηγή ^{241}Am για την ανίχνευση παλλαδίου.

Η συγκέντρωση παλλαδίου στα δείγματα των ακινητοποιημένων συμπλόκων βρέθηκε ίση με $(0.74 \pm 0,05)$ % κ.β. για το ακινητοποιημένο σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$ (σύμπλοκο 1) και $(0.66 \pm 0,06)$ % κ.β. για το ακινητοποιημένο σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Br_2]$ (σύμπλοκο 2).

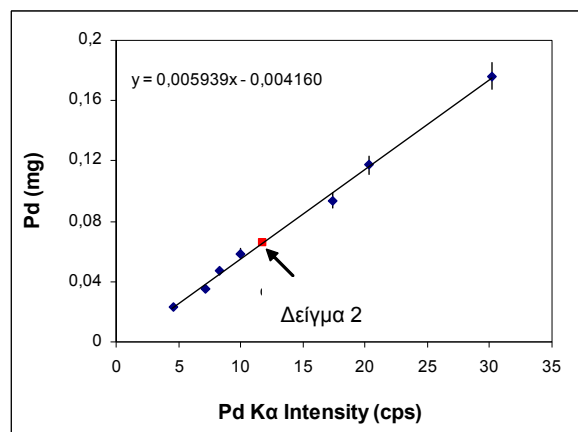
Οι καμπύλες αναφοράς των συμπλόκων καθώς και οι μετρήσεις των δειγμάτων των ακινητοποιημένων συμπλόκων παρουσιάζονται στα Σχήματα 23 και 24, αντίστοιχα.



Εικόνα 36: (α) Τμήμα της διάταξης XRF που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των δειγμάτων. Το σήμα του ανιχνευτή διαμορφώνεται μέσω κατάλληλων ηλεκτρονικών μονάδων και το φάσμα συλλέγεται μέσω πολυκαναλικού αναλυτή σε οθόνη Η/Υ. (β) Η γεωμετρία ακτινοβόλησης-ανίχνευσης: η διεγείρουσα ακτινοβολία προσπίπτει στο δείγμα υπό γωνία φ , ενώ η ακτινοβολία φθορισμού εκπέμπεται από το δείγμα υπό γωνία θ και ανιχνεύεται.



Σχήμα 23. Καμπύλη αναφοράς για το σύμπλοκο 1



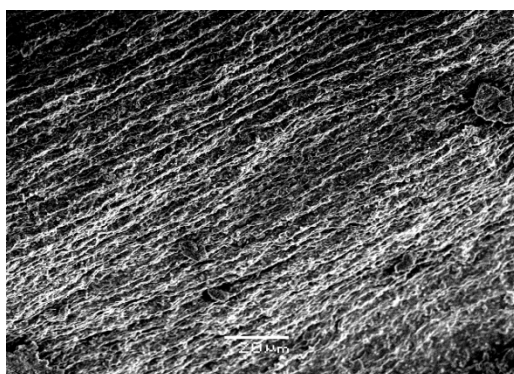
Σχήμα 24. Καμπύλη αναφοράς για το σύμπλοκο 2.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τον ποσοτικό προσδιορισμό του παλλαδίου στα δείγματα των ακινητοποιημένων συμπλόκων που αναλύθηκαν παρουσιάζουν σχετικά μικρή απόκλιση από τις θεωρητικές τιμές που είχαν υπολογιστεί (0.84% Pd για το ακινητοποιημένο σύμπλοκο 1 και 0.75% Pd για το ακινητοποιημένο σύμπλοκο 2). Επομένως, ο φορέας χαρακτηρίζεται από μία αρκετά ικανοποιητική ικανότητα πρόσδεσης συμπλόκων στην επιφάνειά του, ενώ η πειραματική διαδικασία για την ακινητοποίηση των συμπλόκων απέδωσε αποτελέσματα πολύ κοντά στα θεωρητικά αναμενόμενα.

8.8 Μελέτη των ακινητοποιημένων συμπλόκων με SEM

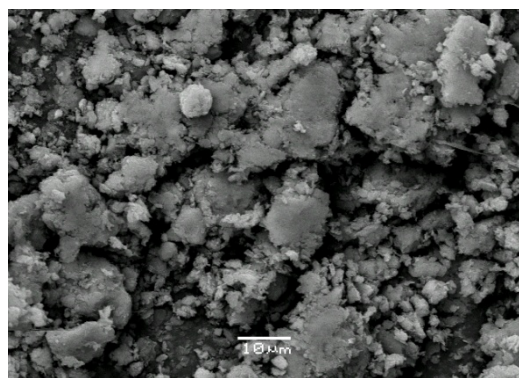
Τα ακινητοποιημένα σύμπλοκα $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}X_2]$, $X = Cl, Br$ μελετήθηκαν με μικροσκοπία SEM. Μελετήθηκαν τόσο δείγματα των ακινητοποιημένων συμπλόκων σε φορέα μοντμοριλλονίτη, όσο και δείγματα ακινητοποιημένων συμπλόκων που χρησιμοποιήθηκαν σε καταλυτικά πειράματα και ανακτήθηκαν μετά το τέλος της αντίδρασης. Τα ακινητοποιημένα σύμπλοκα που ανακτήθηκαν εκπλύθηκαν τρεις φορές με 10 mL νερού, ώστε να απομακρυνθούν υπολείμματα του K_2CO_3 και αλάτων που σχηματίζονται κατά την αντίδραση Suzuki και στη συνέχεια ξηράθηκαν.

Στην Εικόνα 37 παρουσιάζεται η επιφάνεια του φορέα STx μοντμοριλλονίτη πριν από την ακινητοποίηση συμπλόκων.

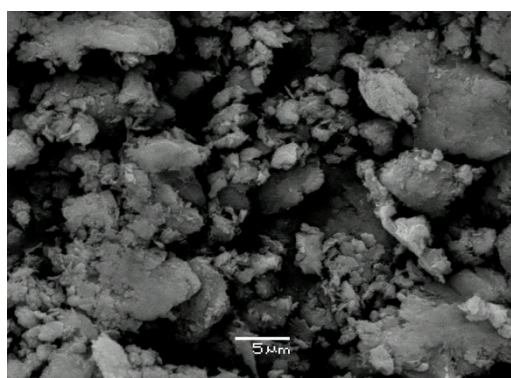


Εικόνα 37. Η επιφάνεια του φορέα STx μοντμοριλλονίτη

Μετά από την ακινητοποίηση των συμπλόκων στο φορέα, όπως διακρίνεται και στις Εικόνες 38 και 39, παρατηρήθηκε αλλαγή της φυλλώδους δομής του μοντμοριλλονίτη. Η αλλαγή αυτή είναι το αποτέλεσμα της ένθεσης των συμπλόκων σε μία πιο άμορφη και κοκκώδη μορφή.

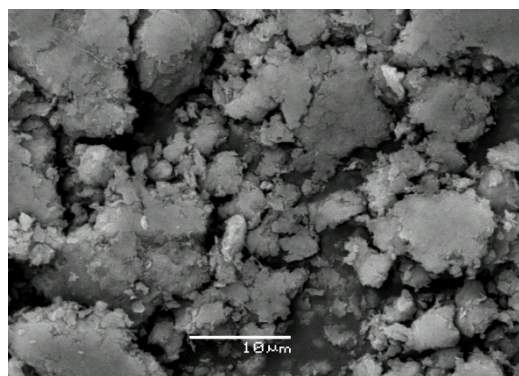


(α)

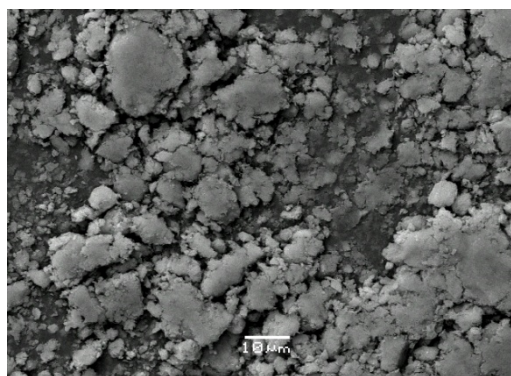


(β)

Εικόνα 38. Ακινητοποιημένο σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$.



(α)

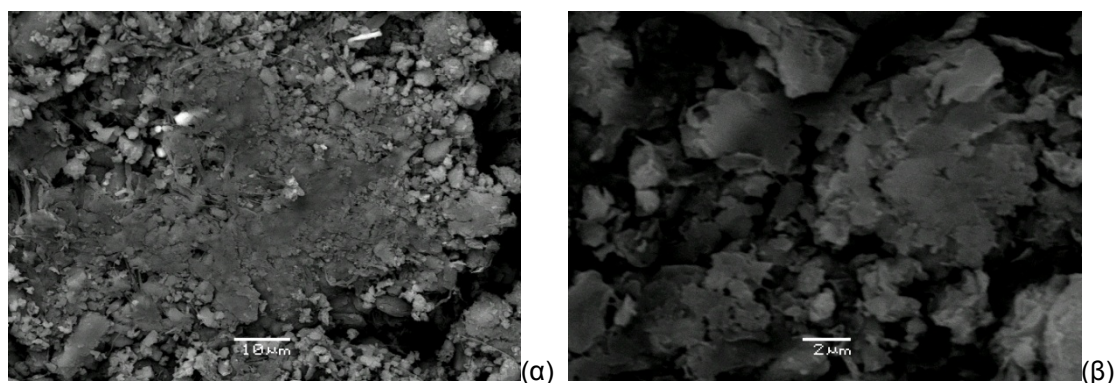


(β)

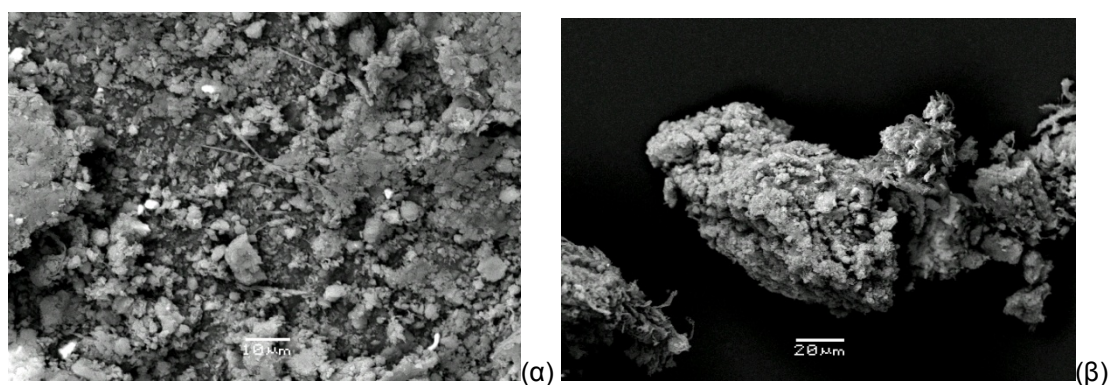
Εικόνα 39. Ακινητοποιημένο σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$.

Όπως διακρίνεται από τις εικόνες, στην περίπτωση του ακινητοποιημένου συμπλόκου $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$, η αλλαγή της δομής της επιφάνειας του φορέα είναι περισσότερο έντονη.

Μετά την ανάκτηση από τα καταλυτικά πειράματα, ο φορέας του ακινητοποιημένου συστήματος δείχνει να διατηρεί σε μεγάλο βαθμό τη δομή του.



Εικόνα 40. Ακινητοποιημένο σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ που ανακτήθηκε.



Εικόνα 41. Ακινητοποιημένο σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ που ανακτήθηκε.

Όπως διακρίνεται από τις Εικόνες 40α και 41α, στην επιφάνεια του φορέα των ακινητοποιημένων συμπλόκων που ανακτήθηκαν παραμένουν ίχνη βάσης (K_2CO_3). Η βάση εμφανίζεται επιφανειακά προσροφημένη και σε μορφή ξεχωριστών σωματιδίων (λευκά ίχνη στις αντίστοιχες εικόνες).

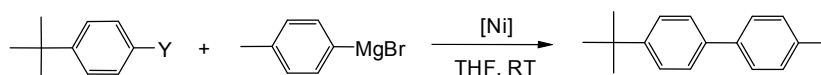
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Καταλυτικές εφαρμογές των συμπλόκων του Ni(II)

9.1 Αντιδράσεις Καταλυτικής σύζευξης Kumada

Η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-S-CHMePh-}P,P\}\text{X}_2]$, $\text{X} = \text{Cl}$ ή Br , διερευνήθηκε σε αντιδράσεις καταλυτικής σύζευξης Kumada [153] (Σχήμα 25) και συγκρίθηκε με τη δραστηριότητα του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$, που έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως καταλύτης σε ποικιλία τύπων αντιδράσεων σύζευξης [154-157]. Μία τυπική καμπύλη μετατροπής της διασταυρούμενης σύζευξης αρυλο-βρωμιδίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 26 (πείραμα 2 Πίνακας 10) και τα τελικά αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 10.

Όπως παρατηρούμε, το κύριο προϊόν της αντίδρασης, 4-*tert*-βουτυλο-4'-μεθυλοδιφαινύλιο (MT), συνοδεύεται πάντα από δύο παραπροϊόντα: το 4,4'-διμεθυλοδιφαινύλιο (DM) που προέρχεται από την ομο-σύζευξη του αντιδραστήριου Grignard και το 4,4'-δι-*tert*-βουτυλοδιφαινύλιο (DT) που προέρχεται από την ομο-σύζευξη του αρυλο-αλογονιδίου (όλα τα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με τη μέθοδο GC-MS). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τη συνολική μετατροπή και εκλεκτικότητα σε κάθε προϊόν (Πίνακας 10) υποδεικνύουν ότι τα σύμπλοκα $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-S-CHMePh-}P,P\}\text{X}_2]$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br , είναι καταλυτικώς ενεργά στην αντίδραση σύζευξης Kumada και η δραστηριότητά τους, καθώς και η εκλεκτικότητά τους, είναι συγκρίσιμη με αυτή του γνωστού καταλύτη $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$.

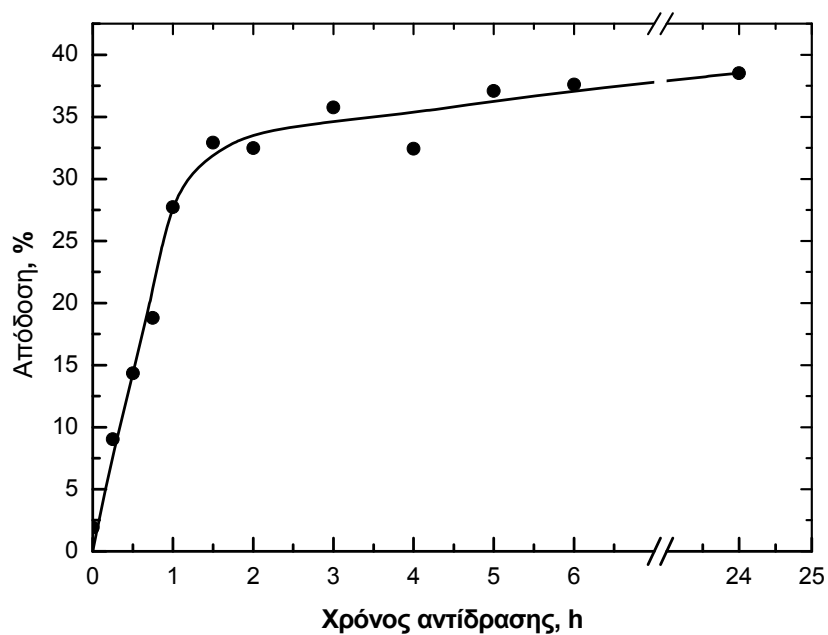


Σχήμα 25. Η αντίδραση σύζευξης Kumada $\text{Y} = \text{Cl}$, Br , I [2].

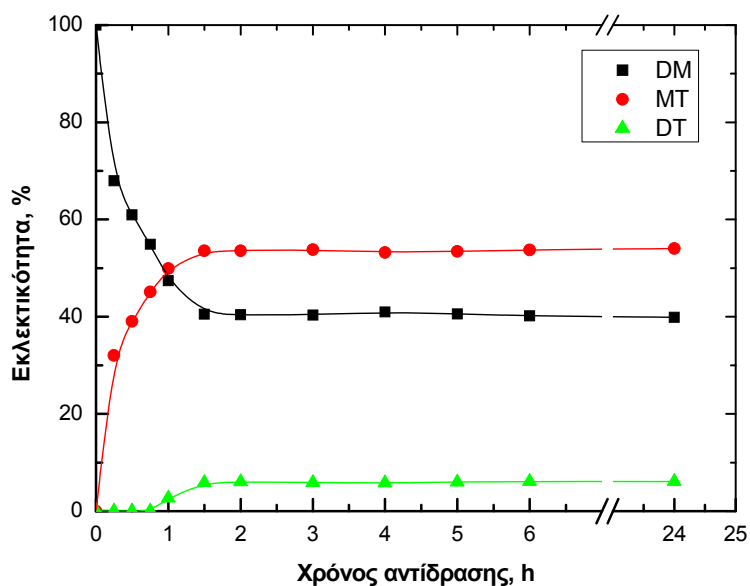
Πίνακας 10. Αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων των καταλυτών [Ni(P,P)X₂] (X = Cl ή Br) και [Ni(dppp)Cl₂] σε αντιδράσεις σύζευξης Kumada αρυλοαλογονιδίων.

Αριθμός πειράματος	Καταλύτης	Y	t ^a [min]	Συνολική Μετατροπή [%]	S _{MT} [%]	S _{DM} [%]	S _{DT} [%]
Std	[Ni(P,P)Br ₂]	I	16 h	76	65	32	3
1	[Ni(P,P)Br ₂]	I	15	63	66	31	3
2	[Ni(P,P)Br ₂]	Br	90	36	54	40	6
3	[Ni(P,P)Cl ₂]	I	15	68	70	28	2
4	[Ni(P,P)Cl ₂]	Br	90	47	53	41	6
5	[Ni(dppp)Cl ₂]	I	15	86	72	25	3
6	[Ni(dppp)Cl ₂]	Br	60	40	59	36	5
7	[Ni(P,P)Br ₂]	Cl	60	37	71	24	5
8	[Ni(P,P)Cl ₂]	Cl	60	55	68	26	6
9	[Ni(dppp)Cl ₂]	Cl	40	44	67	30	3

^a χρόνος επίτευξης της μέγιστης μετατροπής
 ArY : Y = Cl, Br ή I, [Ni(P,P)X₂] : [Ni{(Ph₂P)₂N-S-CHMePh-P,P'}X₂], Std – απομονωμένα προϊόντα χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα, t – χρόνος αντίδρασης, Si – εκλεκτικότητα ως προς το προϊόν (ή παραπροϊόν) i (i = DM, MT ή DT).
 Συνθήκες αντίδρασης: 1-αλογο-4-tert-βουτυλοβενζόλιο (1.0 mmol), p-tolylMgBr (1.2 mmol), σύμπλοκο Ni(II) (1 mol %), THF (3 mL), εσωτερικό πρότυπο (0.5 mmol), θερμοκρασία δωματίου (rt).



Σχήμα 26. Καμπύλη μετατροπής της διασταυρούμενης σύζευξης του 1-βρωμο-4-*tert*-βουτυλοβενζολίου με *p*-tolylMgBr καταλυόμενη από [Ni(P,P)Br₂] (Πίνακας 10, πείραμα 2).



Σχήμα 27. Εξάρτηση από το χρόνο της αντίδρασης της εκλεκτικότητας στα προϊόντα: 4-*tert*-βουτυλο-4'-μεθυλοδιφαινύλιο (MT), 4,4'-διμεθυλοδιφαινύλιο (DM) και 4,4'-δι-*tert*-βουτυλοδιφαινύλιο (DT) (Πίνακας 10, πείραμα 2).

Όπως ήταν αναμενόμενο, το αρυλο-ιωδίδιο ήταν το πιο δραστικό στην αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης, από τα αρυλο-αλογονίδια τα οποία δοκιμάστηκαν. Ανεξάρτητα από τον καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε, για το ιωδο-αρένιο η τελική μετατροπή επιτεύχθηκε πάντα μετά από 15 min. Ο ρυθμός της αντίδρασης και η τελική μετατροπή στην αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης που παρατηρήθηκαν για το χλωρο-αρένιο και το βρωμο-αρένιο ήταν παραπλήσια. Ωστόσο, η εκλεκτικότητα ως προς το προϊόν της διασταυρούμενης σύζευξης που παρατηρήθηκε για το χλωρο-αρένιο ήταν συστηματικά υψηλότερη από την αντίστοιχη που παρατηρήθηκε για το βρωμο-αρένιο. Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι μέχρι την προσθήκη του καταλύτη, πραγματοποιείται πάντα μία αργή ομο-σύζευξη του αντιδραστήριου Grignard και στη συνέχεια αρχίζει ο σχηματισμός του προϊόντος της διασταυρούμενης σύζευξης. Έτσι η εκλεκτικότητα του προϊόντος ουσιαστικά αλλάζει (Σχήμα 27). Το μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής (86%) και εκλεκτικότητας προϊόντος για τη διασταυρούμενη σύζευξη του ιωδο-αρενίου παρατηρήθηκε για τον καταλύτη $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$. Αυτή η καλύτερη καταλυτική επίδοση μπορεί να αποδοθεί στις σημαντικές διαφορές των δομικών χαρακτηριστικών του συμπλόκου αυτού (ιδιαίτερα στις γωνίες Cl-Ni-Cl και P-Ni-P) σε σύγκριση με αυτά των συμπλόκων $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-S-CHMePh-}P,P\}\text{X}_2]$ (*vide supra*, Πίνακας 10). Ωστόσο, η καταλυτική δραστικότητα όσο και εκλεκτικότητα του $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ στη διασταυρούμενη σύζευξη των βρωμο- και χλωρο-αρενίων ήταν σχεδόν η ίδια ή και χαμηλότερη από αυτή των συμπλόκων $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-S-CHMePh-}P,P\}\text{X}_2]$ (Πίνακας 11). Ως εκ τούτου, είναι πιο βάσιμη η υπόθεση ότι η αυξημένη καταλυτική δραστικότητα που παρατηρείται για το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ στη διασταυρούμενη σύζευξη του ιωδο-αρενίου εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό και από το υπόστρωμα.

Στις αντιδράσεις καταλυτικής σύζευξης Kumada ελέγχθηκε και η καταλυτική δράση του ακινητοποιημένου συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ σε φορέα SBA-15. Μελετήθηκε επίσης η δράση του ακινητοποιημένου συμπλόκου μετά από επαναχρησιμοποίησή του σε σειρά αντιδράσεων. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε 1-ιωδο-4-tert-βουτυλοβενζόλιο. Οι πειραματικές συνθήκες είναι: 1-ιωδο-4-tert-βουτυλοβενζόλιο (1.0 mmol), p-

τολουολομαγνησιοβρωμίδιο (1.2 mmol), σύμπλοκο Ni(II) (1% mol), THF (3 mL), εσωτερικό πρότυπο (0.5 mmol), θερμοκρασία δωματίου. Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν.

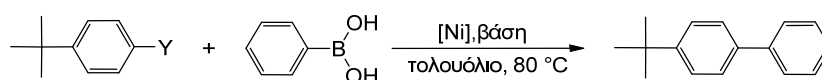
Πίνακας 11. Πειραματικά αποτελέσματα αντιδράσεων καταλυτικής σύζευξης Kumada. S_i -εκλεκτικότητα ως προς το προϊόν ή παραπροϊόν i ($i = DM, MT$ ή DT).

Αριθμός πειράματος	Χρόνος (h)	Συνολική μετατροπή (%)	S_{MT} (%)	S_{DM} (%)	S_{DT} (%)
1	0.25	47	13	85	2
	1	48	13	85	2
2	0.25	50	13	84	3
	1	48	14	84	3
3	0.5	47	14	83	3
	1	51	13	84	3
4	0.5	42	13	84	3
	1	38	14	84	3
	96	24	13	84	3

Η καταλυτική δράση του ακινητοποιημένου συμπλόκου είναι ικανοποιητική. Κατά την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση του ακινητοποιημένου συμπλόκου σε δεύτερη σειρά πειραμάτων παρατηρείται μικρή μείωση της καταλυτικής δράσης, ενώ για χρήση σε τρίτη σειρά πειραμάτων η μείωση είναι αρκετά μεγαλύτερη. Επομένως, το ακινητοποιημένο σύμπλοκο μπορεί να ανακυκλωθεί και επαναχρησιμοποιηθεί χωρίς σημαντική μείωση στην καταλυτική του δράση σε δύο διαδοχικές σειρές πειραμάτων. Από τα προϊόντα που σχηματίζονται, σε μεγαλύτερο ποσοστό σχηματίζεται το 4,4'-διμεθυλοδιφαινύλιο (DM) (προϊόν ομο-σύζευξης του αντιδραστήριου Grignard), σε μικρότερο ποσοστό το 4-*tert*-βουτυλο-4'-μεθυλοδιφαινύλιο (MT) (προϊόν σύζευξης) και σε ακόμα μικρότερο ποσοστό το 4,4'-δι-*tert*-βουτυλοδιφαινύλιο (DT) (προϊόν ομο-σύζευξης του υποστρώματος).

9.2 Αντιδράσεις καταλυτικής σύζευξης Suzuki-Miyaura

Η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων $[Ni\{(Ph_2P)_2N-S-CHMePh-P,P\}X_2]$ διερευνήθηκε επίσης σε αντιδράσεις σύζευξης Suzuki-Miyaura και συγκρίθηκε με αυτή του συμπλόκου $[Ni(dppp)Cl_2]$ (Σχήμα 28).



Σχήμα 28. Η αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Suzuki-Miyaura; Y = Cl, Br, I.

Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 12. Σε αντίθεση με τις αντιδράσεις σύζευξης Kumada, σε όλες τις αντιδράσεις Suzuki-Miyaura παρατηρήθηκε μόνο το επιθυμητό προϊόν της ετερο-σύζευξης και δεν παρατηρήθηκε καθόλου ο σχηματισμός προϊόντων ομο-σύζευξης του βορονικού οξέος (διφαινύλιο).

Πίνακας 12. Αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων των συμπλόκων $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-S-CHMePh-}P,P\}\text{X}_2]$ και $[\text{Ni}(\text{dpppp})\text{Cl}_2]$ στις αντιδράσεις σύζευξης Suzuki-Miyaura αρυλο-αλογονιδίων ArY με φαινυλοβορονικό οξύ (Σχήμα 28).

Αριθμός πειράματος	Καταλύτης	Y	Βάση	PPh_3	t^a [min]	Απόδοση [%]
Std	PEPPSI-IPr	I	K_2CO_3	όχι	24 h	30 ^b
10	$[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]$	I	K_2CO_3	όχι	24 h	< 1
11	$[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]$	I	K_3PO_4	όχι	20	5
12	$[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]$	I	K_3PO_4	ναι	60	15
13	$[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]$	Br	K_3PO_4	ναι	60	8
14	$[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$	Br	K_3PO_4	ναι	24 h	< 1
15	$[\text{Ni}(\text{dpppp})\text{Cl}_2]$	Br	K_3PO_4	ναι	60	10
16	$[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$	I	K_3PO_4	ναι	24 h	< 1
17	$[\text{Ni}(\text{dpppp})\text{Cl}_2]$	I	K_3PO_4	ναι	20	< 2
18	$[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]$	Cl	K_3PO_4	ναι	120	< 3
19	$[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$	Cl	K_3PO_4	ναι	24 h	<< 1
20	$[\text{Ni}(\text{dpppp})\text{Cl}_2]$	Cl	K_3PO_4	ναι	60	< 1

^a χρόνος επίτευξης της μέγιστης μετατροπής, ^b σταθμική απόδοση.

Std – για την ανάλυση με GC χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα βαθμονόμησης προϊόντα που απομονώθηκαν, συνθήκες αντίδρασης: ArY (1.0 mmol), φαινυλοβορονικό οξύ (1.2 mmol), σύμπλοκο Ni(II) (1 mol %), τολουόλιο (3 mL), μεσιτυλένιο (εσωτερικό πρότυπο, 0.35 mmol), K_2CO_3 (1.5 mmol) ή K_3PO_4 (2.4 mmol), PPh_3 (5 mol %), θερμοκρασία 80 °C, ατμόσφαιρα Ar.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-S-CHMePh-}P,P\}\text{X}_2]$ (X = Cl, Br) στις αντιδράσεις

σύζευξης Suzuki που πραγματοποιήθηκαν χαρακτηρίζεται ως χαμηλή. Όταν ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-S-CHMePh-P,P}\}\text{Cl}_2]$, εξετάστηκε η επίδραση της βάσης και η προσθήκη συν-καταλύτη. Η πολύ μικρή απόδοση που παρατηρείται (κάτω από 1%) χρησιμοποιώντας K_2CO_3 αυξήθηκε στο 5% αντικαθιστώντας το K_2CO_3 με K_3PO_4 . Μία περαιτέρω αύξηση (τριπλασιασμός) της απόδοσης (μέχρι και 15%) επιτεύχθηκε με την προσθήκη PPh_3 ως συν-καταλύτη. Επομένως, όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν τελικά χρησιμοποιώντας ως βάση K_3PO_4 και παρουσία PPh_3 ως συν-καταλύτη. Η θετική επίδραση της PPh_3 ως συνκαταλύτη σε αντιδράσεις αυτού του τύπου έχει περιγραφεί και σε άλλες περιπτώσεις [158, 159].

9.3 Σχολιασμός αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα

Στις αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν μελετήθηκε η καταλυτική δραστηριότητα συμπλόκων του Ni(II) που παρασκευάστηκαν και η καταλυτική τους δραστηριότητα συγκρίθηκε με αυτή ενός γνωστού συμπλόκου του Ni(II) που χρησιμοποιείται ως καταλύτης, και πιο συγκεκριμένα του $[\text{Ni}(\text{dpppp})\text{Cl}_2]$. Μελετήθηκε η συμπεριφορά τους για διαφορετικά υποστρώματα (*p*-tert-βουτυλο-ιωδοβενζόλιο, *p*-tert-βουτυλο-βρωμοβενζόλιο και *p*-tert-βουτυλο-χλωροβενζόλιο). Διευρενήθηκε η βελτιστοποίηση της μετατροπής του υποστρώματος στην αντίδραση μελετώντας την επίδραση ορισμένων παραμέτρων, όπως η επίδραση της βάσης (χρησιμοποιήθηκαν K_2CO_3 και K_2PO_4) καθώς και η προσθήκη συν-καταλύτη (PPh_3).

Τα σύμπλοκα του Ni(II) γενικά παρουσιάζουν χαμηλότερη δραστηριότητα στην αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Suzuki σε σύγκριση με τα σύμπλοκα του Pd(II). Από τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν για τα σύμπλοκα του Ni(II) που δοκιμάστηκαν, αυτά χαρακτηρίζονται ως χαμηλής δραστηριότητας καταλύτες για την αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Suzuki-Miyaura, ακόμα και όταν ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε αρυλο-ιωδίδιο, το οποίο είναι πιο δραστικό, ακόμα και για μεγάλους χρόνους αντίδρασης. Η χρήση PPh_3 ως συν-καταλύτη, όπως και του K_3PO_4 ως βάσης, βελτίωσαν

αρκετά τη δραστικότητα των συμπλόκων, χωρίς όμως αυτή να φτάσει σε υψηλά επίπεδα.

9.4 Αντιδράσεις ολιγομερισμού του αιθυλενίου

9.4.1 Πειραματικά αποτελέσματα

Η σύνθεση γραμμικών ολεφινών (μέχρι και C₁₀) παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς χρησιμοποιούνται ευρέως στη χημική βιομηχανία. Για τον ολιγομερισμό του αιθυλενίου χρησιμοποιούνται σε πολύ μεγάλο βαθμό καταλύτες νικελίου. Η καταλυτική δράση των συμπλόκων του Ni(II) που παρασκευάστηκαν, μελετήθηκε σε αντιδράσεις ομογενούς κατάλυσης ολιγομερισμού του αιθυλενίου. Επίσης μελετήθηκε και η καταλυτική δράση των ακινητοποιημένων συμπλόκων του Ni(II) σε φορέα μοντμοριλλονίτη (ετερογενετοποιημένη κατάλυση). Οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλές και αυξημένες πιέσεις αιθυλενίου (1 και 10 bar). Για την ενεργοποίηση των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκε μεθυλοαλουμινοξάνιο (MAO), ενώ ο διαλύτης ήταν τολουόλιο. Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13. Πειραματικά αποτελέσματα ολιγομερισμού του αιθυλενίου με σύμπλοκα του Ni(II).

Σύμπλοκο		1	2	3	4	5
Δραστικότητα (g.(g h ⁻¹))	a	388	24	145	30	0
	b	350	120	220	50	0
	c	800	600	600	80	10
C ₄ %	a	91	85	87	73	n/a
	b	92	84	85	80	n/a
	c	90	90	92	88	-
C ₆ %	a	9	16	13	27	n/a
	b	6	12	13	20	n/a
	c	10	10	8	11	-
1-C ₆ %	a	5	5	57	62	n/a
	b	10	12	23	30	n/a
	c	30	25	25	35	-

Σύμπλοκο 1 : ελεύθερο σύμπλοκο [Ni{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂]

Σύμπλοκο 2: ελεύθερο σύμπλοκο [Ni{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Br₂]

Σύμπλοκο 3: ελεύθερο σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}_2]$

Σύμπλοκο 4: ακινητοποιημένο σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ σε φορέα μοντομοριλλονίτη

Σύμπλοκο 5: ακινητοποιημένο σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ σε φορέα μοντομοριλλονίτη

Όλα τα ποσοστά είναι κατά μάζα ενώ το κλάσμα 1-C₆ δίνεται ως ποσοστό του κλάσματος C₆. Τα πειράματα a και b πραγματοποιήθηκαν με χαμηλή πίεση αιθυλενίου (1 bar), ενώ τα πειράματα c πραγματοποιήθηκαν σε υψηλότερη πίεση (10 bar).

9.4.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Από τα πειραματικά αποτελέσματα παρατηρούμε ότι τα σύμπλοκα του Ni(II) δεν παρουσιάζουν μεγάλη δραστηριότητα στην αντίδραση ολιγομερισμού του αιθυλενίου. Η δραστηριότητα είναι χαμηλότερη για τα διβρωμο-σύμπλοκα, ενώ τα διχλωρο-σύμπλοκα παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά. Επίσης, τα ακινητοποιημένα σύμπλοκα παρουσιάζουν χαμηλότερη δραστηριότητα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ελεύθερα σύμπλοκα (ομογενείς καταλύτες), με το ακινητοποιημένο σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$ να μην παρουσιάζει καμία καταλυτική δραστηριότητα.

Το προϊόν που λαμβάνεται σε μεγαλύτερο ποσοστό σε όλες τις περιπτώσεις είναι το προϊόν του διμερισμού του αιθυλενίου (κλάσμα C₄). Για τα ελεύθερα σύμπλοκα $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{X}_2]$, X=Cl, Br και I, το κλάσμα C₆ λαμβάνεται σε μικρότερο ποσοστό με πολύ μικρή παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος α-ολεφίνης (κλάσμα 1-C₆) για τα ελεύθερα σύμπλοκα $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ και $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Br}_2]$. Για το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}_2]$ παρατηρείται επίσης μικρό ποσοστό του κλάσματος C₆, με αύξηση όμως του ποσοστού του επιθυμητού προϊόντος (α-ολεφίνη, 1-C₆) στο κλάσμα αυτό. Στην περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε το ακινητοποιημένο σε φορέα μοντομοριλλονίτη σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$, παρατηρήθηκε το μεγαλύτερο ποσοστό σχηματισμού του κλάσματος C₆ και ταυτόχρονα το μεγαλύτερο ποσοστό σχηματισμού για το κλάσμα 1-C₆, που είναι και το επιθυμητό προϊόν (α-ολεφίνη).

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με αυξημένη πίεση αιθυλενίου παρατηρείται σημαντική αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας όλων των συμπλόκων. Το ποσοστό σχηματισμού των κλασμάτων C₄ δεν παρουσιάζει κάποια μεταβολή, κάτι που παρατηρείται και στην περίπτωση του κλάσματος C₆, εκτός από το ακινητοποιημένο σε μοντμοριλλονίτη σύμπλοκο [Ni{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂], όπου παρατηρείται μία μείωση του ποσοστού σχηματισμού. Τέλος, μόνο στις περιπτώσεις των ελεύθερων συμπλόκων [Ni{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}X₂], με X = Cl, Br, παρατηρείται αύξηση του ποσοστού σχηματισμού του επιθυμητού προϊόντος α-ολεφίνης (κλάσμα 1-C₆), ενώ στα υπόλοιπα σύμπλοκα δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή.

9.4.3 Συμπεράσματα

Τα σύμπλοκα του Ni(II) που παρασκευάστηκαν συγκρινόμενα με σύμπλοκα που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες ολιγομερισμού του αιθυλενίου χαρακτηρίζονται ως χαμηλής δραστηριότητας καταλύτες. Στην περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκαν τα ελεύθερα σύμπλοκα (ομογενής κατάλυση), το κύριο προϊόν που σχηματίστηκε ήταν το κλάσμα C₄ (προϊόν διμερισμού) ενώ το κλάσμα C₆ σχηματίστηκε σε αρκετά μικρότερο ποσοστό. Ένα μειονέκτημα είναι η χαμηλή εκλεκτικότητα σε α-ολεφίνη που παρατηρείται (κλάσμα 1-C₆). Από τα ακινητοποιημένα σύμπλοκα που δοκιμάστηκαν, καταλυτική δράση παρουσίασε μόνο το σύμπλοκο [Ni{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂], με τη δραστηριότητα να κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα. Η χαμηλή δραστηριότητα αντισταθμίζεται από τα υψηλότερα ποσοστά σχηματισμού του κλάσματος C₆ και τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς την α-ολεφίνη (κλάσμα 1-C₆).

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, αν και το ακινητοποιημένο σύμπλοκο [Ni{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂] είναι καταλύτης χαμηλής δραστηριότητας, θα λέγαμε ότι έχει πιο επιθυμητά χαρακτηριστικά στην αντίδραση καταλυτικού ολιγομερισμού του αιθυλενίου, καθώς παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς α-ολεφίνες.

Η μόνη επίδραση που παρατηρήθηκε από την αύξηση της πίεσης του αιθυλενίου στην αντίδραση ήταν στην αύξηση της δραστηριότητας. Τα ποσοστά

των σχηματιζόμενων προϊόντων δεν παρουσίασαν κάποια σημαντική μεταβολή σε σύγκριση με τα αντίστοιχα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης αιθυλενίου.

Τέλος, με βάση τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η φύση του είδους της κατάλυσης (ομογενής ή ετερογενοποιημένη) επηρεάζει το αποτέλεσμα της αντίδρασης ακόμα και όταν χρησιμοποιείται ως καταλύτης το ίδιο σύμπλοκο. Στη συγκεκριμένη περίπτωση τα ομογενή καταλυτικά συστήματα παρουσιάζουν υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα, με χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς α-C₆ ολεφίνες. Αντίθετα, τα ετερογενοποιημένα καταλυτικά συστήματα παρουσιάζουν χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα, η οποία αντισταθμίζεται από την πιο αυξημένη εκλεκτικότητα ως προς α-C₆ ολεφίνες. Η ετερογενοποίηση των συμπλόκων είχε μεγάλη επίδραση με θετικά αποτελέσματα για την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς α-C₆ ολεφίνες. Τα συμπεράσματα της σύγκρισης των δύο καταλυτικών συστημάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 14.

Πίνακας 14. Σύγκριση των χαρακτηριστικών των καταλυτικών συστημάτων του Ni(II).

Καταλυτικό σύστημα	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Ομογενές	Υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα	Χαμηλή εκλεκτικότητα σε 1-C ₆ ολεφίνη
Ετερογενοποιημένο	Υψηλότερη εκλεκτικότητα σε 1-C ₆ ολεφίνη	Χαμηλή καταλυτική δραστηριότητα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

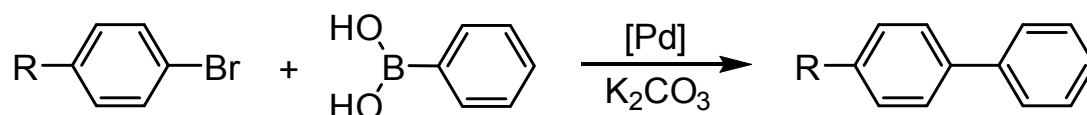
Μελέτη της δραστηριότητας των συμπλόκων του Pd(II) σε καταλυτικές αντιδράσεις

10.1 Γενικά

Οι μετά παλλαδίου καταλυόμενες αντιδράσεις σύζευξης είναι μεταξύ των πιο σημαντικών εργαλείων της οργανικής σύνθεσης για το σχηματισμό δεσμού άνθρακα-άνθρακα. Τα σύμπλοκα που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό συνήθως βασίζονται σε ενώσεις του φωσφόρου και είναι συχνά ευαίσθητα στον αέρα και την υγρασία και για τον λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί συναρμοτές ελευθέρων φωσφόρου, μεταξύ των οποίων οι θειοημικαρβαζόνες που χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά ως καταλύτες σε αντιδράσεις σύζευξης από τους I. Κώστα και Δ. Κόβαλα. Ένα από αυτά τα σύμπλοκα του παλλαδίου με θειοημικαρβαζόνη είναι εμπορικό προϊόν από τουλάχιστον 20 εταιρίες, μεταξύ των οποίων και η SIGMA-ALDRICH (Product No.: 674125) ως αποτελεσματικός καταλύτης για αντιδράσεις σύζευξης στον αέρα [160, 161].

10.2 Καταλυτική δράση των συμπλόκων Pd(II) σε αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki-Miyaura

Η αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης των αρυλο-αλογονιδίων με βορονικά οξέα είναι μία αντίδραση που καταλύεται από σύμπλοκα του παλλαδίου. Η καταλυτική δράση των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν ($[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{X}_2]$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), καθώς και των αντίστοιχων ακινητοποιημένων συμπλόκων μελετήθηκε, στην αντίδραση σύζευξης αρυλο-βρωμιδίων με φαινυλο-βορονικό οξύ, όπως περιγράφεται στην αντίδραση (Σχήμα 29).



Σχήμα 29. Αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Suzuki-Miyaura. R= -H, -OCH₃, -NO₂, -CN, [Pd]: σύμπλοκα του Pd(II).

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν βρωμο-βενζόλιο, *p*-βρωμο-ανισόλη, *p*-βρωμο-νιτροβενζόλιο και *p*-βρωμο-βενζονιτρίλιο. Το βορονικό οξύ ήταν το φαινυλο-βορονικό οξύ, βάση το K_2CO_3 και διαλύτης το DMF. Οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ήταν στους 25 και 100°C.

10.2.1 Πειραματικά αποτελέσματα

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν τα σύμπλοκα $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$, $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Br_2]$, καθώς και τα αντίστοιχα ακινητοποιημένα σύμπλοκα σε φορέα STx μονιμοριλλονίτη. Οι πειραματικές συνθήκες ήταν: 1 μmol συμπλόκου, 1 mmol υποστρώματος, 1.5 mmol φαινυλο-βορονικού οξέος και 2 mmol K_2CO_3 . Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν DMF σε ποσότητα 1 mL. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C) καθώς και στους 100 °C. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν 24 h. Ορισμένα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με μεγαλύτερες ποσότητες αντιδραστηρίων (τετραπλάσια mol αντιδραστηρίων, πειράματα scale up), με στόχο να απομονωθούν και να χαρακτηριστούν τα αντίστοιχα προϊόντα που σχηματίστηκαν. Ως παραπροϊόν χαρακτηρίζεται το διφαινύλιο, δηλαδή το προϊόν που λαμβάνεται από την ομοσύζευξη του φαινυλοβορονικού οξέος. Στην περίπτωση που το υπόστρωμα είναι το βρωμοβενζόλιο, το διφαινύλιο είναι το μόνο προϊόν που λαμβάνεται, οπότε δεν είναι δυνατό να διαπιστωθεί από την ανάλυση με GC αν παρατηρείται ομοσύζευξη του βορονικού οξέος. Επίσης, στην ανάλυση με GC, το *p*-βρωμονιτροβενζόλιο παρουσιάζει παραπλήσιο χρόνο ανάλυσης με το διφαινύλιο, με αποτέλεσμα το ποσοστό σχηματισμού για το διφαινύλιο να παρουσιάζεται σχετικά αυξημένο σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υποστρώματα. Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 15.

Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται ανάμεσα στην απόδοση που μετρήθηκε από το προϊόν που απομονώθηκε και σε αυτή που μετρήθηκε με ανάλυση GC οφείλονται σε απώλειες κατά τη παραλαβή του προϊόντος. Έτσι παρατηρούνται απώλειες κατά το διαχωρισμό των προϊόντων με χρωματογραφία στήλης όταν το υπόστρωμα και το προϊόν που σχηματίζεται

είναι στερεά. Απώλειες επίσης παρατηρούνται κατά τον διαχωρισμό υποστρώματος-προϊόντος με τη χρήση υψηλού κενού και θέρμανσης στην περίπτωση που το υπόστρωμα είναι υγρό. Η αιτία είναι το σχετικά υψηλό σημείο ζέσεως του υποστρώματος, με αποτέλεσμα κατά τη θέρμανση να προκαλείται και εξάχνωση ορισμένης ποσότητας του προϊόντος.

Πίνακας 15. Πειραματικά αποτελέσματα αντιδράσεων καταλυτικής σύζευξης Suzuki-Miyaura με τα σύμπλοκα του Pd(II).

Καταλύτης	R	T(°C)	Μετατροπή (%) ^a		Απόδοση (%) ^d
			Ar-Ph	Ph-Ph ^b	
1	OMe	25	56	<2	39
1-μοντοριλλονίτης	OMe	25	75	0	59
2	OMe	25	55	3	39
2-μοντοριλλονίτης	OMe	25	76	0	64
1	H	25	70 ^c	0	32
1-μοντοριλλονίτης	H	25	88 ^c	0	72
2	H	25	68 ^c	0	40
2-μοντοριλλονίτης	H	25	87 ^c	0	39
1	NO ₂	25	80	1	72
1-μοντοριλλονίτης	NO ₂	25	82	8	71
2	NO ₂	25	75	6	73
2-μοντοριλλονίτης	NO ₂	25	70	<4	69
1	CN	25	83	0	77
1-μοντοριλλονίτης	CN	25	81	0	69
2	CN	25	83	1	82
2-μοντοριλλονίτης	CN	25	79	0	60
1	OMe	100	93	3	71
1-μοντοριλλονίτης	OMe	100	98	<2	76
2	OMe	100	98	<2	82
2-μοντοριλλονίτης	OMe	100	100	0	45
1	H	100	100 ^c	0	79
1-μοντοριλλονίτης	H	100	100 ^c	0	92
2	H	100	100 ^c	0	83
2-μοντοριλλονίτης	H	100	100 ^c	0	48
1	NO ₂	100	100	0	82
1-μοντοριλλονίτης	NO ₂	100	100	0	53
2	NO ₂	100	100	0	94
2-μοντοριλλονίτης	NO ₂	100	100	0	80
1	CN	100	>99	<1	81
1-μοντοριλλονίτης	CN	100	100	0	85
2	CN	100	100	0	75
2-μοντοριλλονίτης	CN	100	100	0	58

^a Ποσοστό μετατροπής του υποστρώματος όπως αυτό προέκυψε από την ανάλυση με GC

^b Παραπροϊόν που προκύπτει λόγω της ομοσύζευξης του PhB(OH)₂

^c Το μόνο προϊόν που προκύπτει από την αντίδραση σύζευξης είναι το διφαινύλιο (Ph-Ph)

^d Απόδοση απομονωθέντος προϊόντος Ar-Ph με βάση το υπόστρωμα Ar-Br

Οι χαρακτηριστικές ομάδες (δότες ή δέκτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας) που φέρουν τα υποστρώματα έχουν επίδραση στη συμπεριφορά τους κατά την αντίδραση σύζευξης. Έτσι, η *p*-βρωμο-ανισόλη είναι λιγότερο δραστικό υπόστρωμα σε σύγκριση με το *p*-βρωμο-νιτροβενζόλιο και το *p*-βρωμο-βενζονιτρίλιο. Επειδή για θερμοκρασία αντίδρασης 100 °C παρατηρήθηκε ποσοτική μετατροπή για το σύνολο σχεδόν των υποστρωμάτων και διάρκεια αντίδρασης 24 h, πραγματοποιήθηκαν πειράματα στις ίδιες συνθήκες, αλλά με μικρότερους χρόνους αντίδρασης. Αρχικά, επιλέχθηκε ένα πιο δραστικό υπόστρωμα, το *p*-βρωμονιτροβενζόλιο. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 16.

Πίνακας 16. Πειραματικά αποτελέσματα για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.

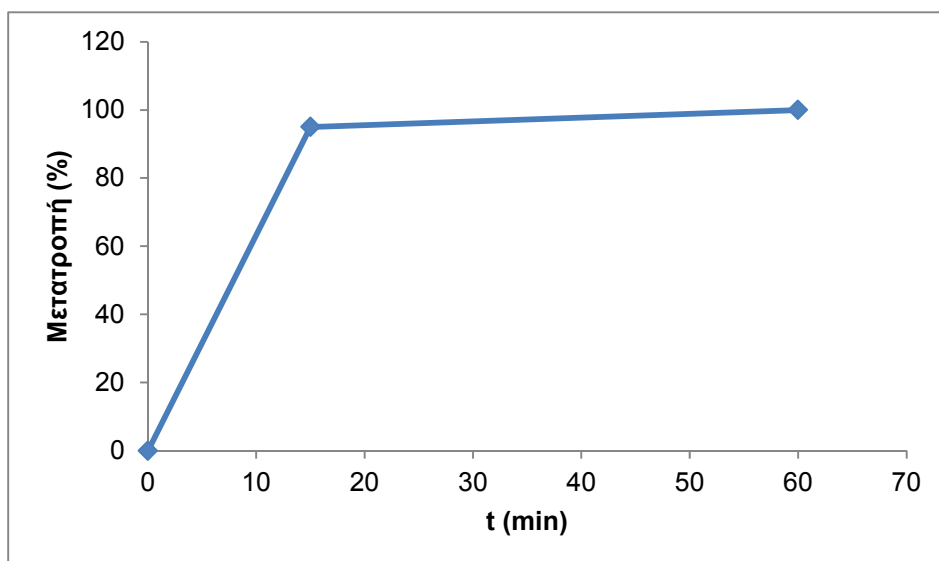
Καταλύτης	R	t(h)	Μετατροπή (%) ^a	
			Ar-Ph	Ph-Ph
1	NO ₂	24	100	0
1	NO ₂	21	100	0
1	NO ₂	16	100	0
1	NO ₂	1	99	1
1	NO ₂	0,25	95	0
1	OCH ₃	0,25	89	0
1	H	0,25	97	0
1	CN	0,25	94	2

^a μετατροπή του υποστρώματος σε προϊόν που μετρήθηκε από την ανάλυση με GC

Από τα πειραματικά αποτελέσματα παρατηρείται ότι η μετατροπή του *p*-βρωμονιτροβενζολίου είναι σχεδόν ποσοτική για διάρκεια αντίδρασης 1h, ενώ ακόμα και για διάρκεια αντίδρασης 15 min το ποσοστό μετατροπής σε προϊόν σύζευξης κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα. Υψηλά ποσοστά μετατροπής παρατηρούνται επίσης και για τα υπόλοιπα υποστρώματα, ακόμα και για τα πιο αδρανή, όπως η *p*-βρωμοανισόλη (ποσοστό μετατροπής 89%).

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με υπόστρωμα *p*-βρωμονιτροβενζόλιο, από το διάγραμμα της μετατροπής του υποστρώματος σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης (Εικόνα 42) παρατηρούμε ότι για χρόνο αντίδρασης μικρότερο των 20 min η μετατροπή του υποστρώματος σε προϊόν σύζευξης πρακτικά έχει ολοκληρωθεί.

Από τα παραπάνω πειράματα οι αριθμοί TON που προκύπτουν κυμαίνονται από 890 έως 970, ενώ οι αριθμοί TOF κυμαίνονται από 3560 h⁻¹ έως 3880 h⁻¹.



Εικόνα 42. Μετατροπή του υποστρώματος σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης (υποστρώμα *p*-βρωμονιτροβενζόλιο).

10.2.2 Μελέτες βελτιστοποίησης για τα ακινητοποιημένα σύμπλοκα

Στην περίπτωση, όπου ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν τα ακινητοποιημένα σύμπλοκα έγιναν προσπάθειες ανάκτησης της ποσότητας που χρησιμοποιήθηκε και επαναχρησιμοποίησης σε νέο καταλυτικό πείραμα. Για την ανάκτηση της ποσότητας του ακινητοποιημένου συμπλόκου αρχικά δοκιμάστηκε η έκπλυση των στερεών με H_2O προς απομάκρυνση της περίσσειας του φαινυλοβορονικού οξέος, της βάσης και αλάτων που σχηματίζονται. Το ακινητοποιημένο σύμπλοκο που ανακτήθηκε με αυτόν τον τρόπο παρουσίασε πολύ μικρή έως μηδενική καταλυτική δράση στην καταλυτική αντίδραση που χρησιμοποιήθηκε. Μία σημαντική δυσκολία στην περίπτωση αυτή είναι η φύση του φορέα, που είναι λεπτά διαμερισμένο στερεό, καθιστώντας δύσκολο το διαχωρισμό και την ποσοτική ανάκτηση μέσω διήθησης με τη χρήση ηθμού.

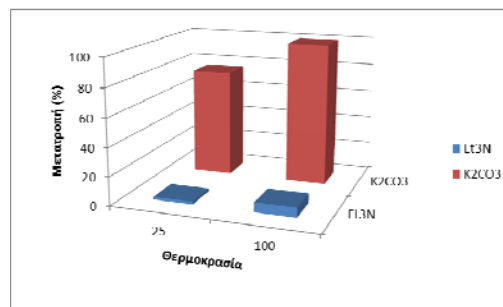
Λόγω των χαρακτηριστικών του φορέα, δοκιμάστηκε ο διαχωρισμός του ακινητοποιημένου συμπλόκου από το μίγμα της αντίδρασης με φυγοκέντρηση. Με τον τρόπο αυτό ο διαχωρισμός είναι ευκολότερος, όμως με τη χρήση H_2O για την παραλαβή του ακινητοποιημένου συμπλόκου παρατηρήθηκε το ίδιο φαινόμενο. Η καταλυτική δράση του συμπλόκου που ανακτήθηκε ήταν σχεδόν μηδενική στη νέα αντίδραση που χρησιμοποιήθηκε.

Όταν στην ανάκτηση του ακινητοποιημένου συμπλόκου με φυγοκέντρηση δεν χρησιμοποιήθηκε H_2O , το στερεό παρουσίασε καταλυτική δράση στη νέα αντίδραση που χρησιμοποιήθηκε. Σε σύγκριση με την αρχική αντίδραση, για θερμοκρασία αντίδρασης $25^\circ C$, η καταλυτική δράση ήταν αρκετά μειωμένη. Όταν η θερμοκρασία αντίδρασης ήταν $100^\circ C$, η καταλυτική δράση του ακινητοποιημένου συμπλόκου που ανακτήθηκε ήταν πολύ υψηλότερη. Το σημαντικό μειονέκτημα που παρουσιάζεται κατά την ανάκτηση με φυγοκέντρηση χωρίς τη χρήση H_2O είναι η αδυναμία απομάκρυνσης της περίσσειας του φαινυλοβορονικού οξέος και της βάσης που δεν έχουν αντιδράσει, καθώς και αλάτων που σχηματίζονται, ώστε να ληφθεί μόνο η ποσότητα του ακινητοποιημένου συμπλόκου. Το αποτέλεσμα είναι έχουμε μεγάλη μάζα στερεών λόγω της προσθήκης των αντιδραστηρίων για την πραγματοποίηση της νέας αντίδρασης και η διαδικασία της ανάκτησης του ακινητοποιημένου συμπλόκου να περιορίζεται πρακτικά μέχρι και την ανάκτησή του για δεύτερη φορά (χρήση σε τρεις καταλυτικές αντιδράσεις).

Ένας τρόπος για να λυθεί το πρόβλημα του διαχωρισμού των στερεών από το ακινητοποιημένο σύμπλοκο θα ήταν η χρήση μιας βάσης που να είναι υγρή, καθώς από τα στερεά που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση, τη μεγαλύτερη μάζα έχει το K_2CO_3 . Μία τέτοια βάση είναι η τριαιθυλαμίνη. Πράγματι, χρησιμοποιήθηκε σε καταλυτικά πειράματα αντικαθιστώντας το K_2CO_3 , όμως οι μετατροπές των υποστρωμάτων ήταν πολύ χαμηλές σε σύγκριση με τα αντίστοιχα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε K_2CO_3 . Η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με υπόστρωμα *p*-βρωμο-ανισόλη και τις δύο διαφορετικές βάσεις που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 16 και το Σχήμα 30.

Πίνακας 17. Αποτελέσματα πειραμάτων με χρήση διαφορετικής βάσης.

Βάση	Απόδοση	
	25°C	100°C
Et ₃ N	2	7
K ₂ CO ₃	76	100

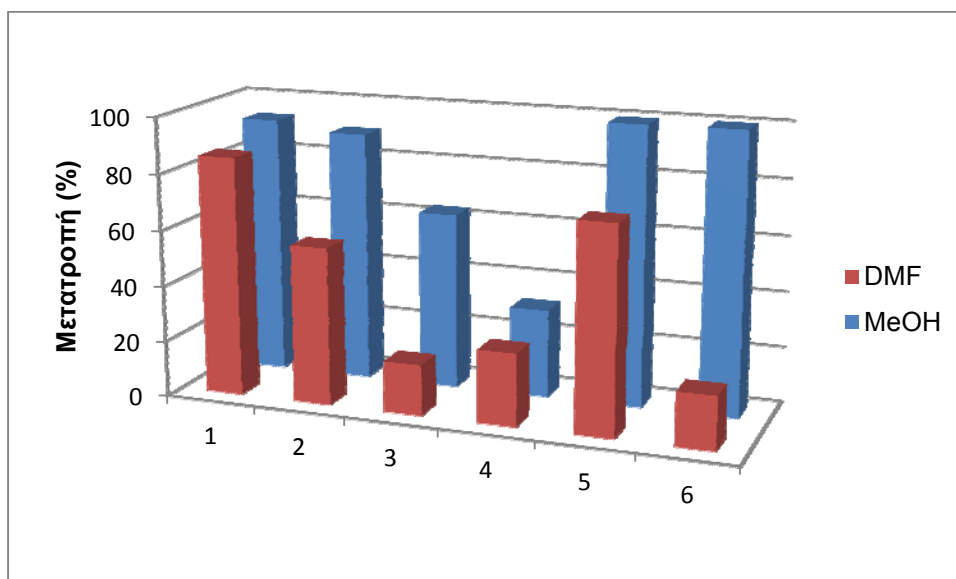


Σχήμα 30. Σύγκριση μετατροπής με τη χρήση διαφορετικών βάσεων.

Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 30, η φύση της βάσης έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης, με τη χρήση του K₂CO₃ να παρουσιάζει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα. Ένα ακόμα μειονέκτημα που έχει η Et₃N είναι το σημείο ζέσεως (περίπου 89 °C). Έτσι για τα πειράματα που πραγματοποιούνται στους 100° αυτό σημαίνει ότι μία σημαντική ποσότητα της Et₃N θα βρίσκεται στην αέρια φάση και όχι εντός του διαλύματος, όπου πραγματοποιείται η αντίδραση. Οι χαμηλές αποδόσεις σε συνδυασμό με τον περιορισμό της πραγματοποίησης αντιδράσεων σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 90 °C δεν αντισταθμίζουν το πλεονέκτημα που προσφέρει η υγρή φύση της Et₃N. Για το λόγο αυτό το K₂CO₃ δεν αντικαταστάθηκε.

10.2.3 Μελέτη της επίδρασης του διαλύτη στην καταλυτική αντίδραση

Ένας ακόμα παράγοντας που μελετήθηκε ήταν η πιθανή επίδραση του διαλύτη στις καταλυτικές αντιδράσεις. Έτσι πραγματοποιήθηκαν παράλληλα πειράματα, υπό κοινές συνθήκες, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς διαλύτες. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα αυτά ήταν το DMF και η μεθανόλη. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκαν όλα τα πειράματα ήταν 25 °C. Επίσης, μετρήθηκαν οι μετατροπές των υποστρωμάτων για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης (4 και 24 h). Τα πειραματικά αποτελέσματα απεικονίζονται στο διάγραμμα του Σχήματος 31.



Σχήμα 31. Σύγκριση της μετατροπής των υποστρωμάτων κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης σε διαφορετικούς διαλύτες.

Τα υποστρώματα και οι χρόνοι αντίδρασης που παρουσιάζονται στο σχήμα είναι οι εξής:

Στήλη 1: υπόστρωμα βρωμοβενζόλιο και χρόνος αντίδρασης 24 h.

Στήλη 2: υπόστρωμα *p*-βρωμοανισόλη και χρόνος αντίδρασης 24 h.

Στήλη 3: υπόστρωμα *p*-βρωμοανισόλη και χρόνος αντίδρασης 4 h (ακινητοποιημένο σύμπλοκο).

Στήλη 4: υπόστρωμα *p*-βρωμοανισόλη και χρόνος αντίδρασης 4 h (ελεύθερο σύμπλοκο).

Στήλη 5: υπόστρωμα *p*-βρωμο-νιτροβενζόλιο και χρόνος αντίδρασης 24 h.

Στήλη 6: υπόστρωμα χλωροβενζόλιο και χρόνος αντίδρασης 24 h.

Τα πειραματικά αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 17.

Πίνακας 18. Πειραματικά αποτελέσματα με διαλύτη MeOH και DMF.

Πείραμα	Καταλύτης	Υπόστρωμα R	Διαλύτης	Χρόνος αντίδρασης (h)	Μετατροπή (%) ^a
1	1 ^b	H	MeOH	24	93
2	1 ^b	H	DMF	24	85
3	1 ^b	H	MeOH	4	100
4	1 ^b	OMe	MeOH	24	90
5	1 ^b	OMe	MeOH	24	68
6	1 ^b	OMe	DMF	24	56
7	1-μοντμοριλλονίτης ^c	OMe	MeOH	4	63
8	1-μοντμοριλλονίτης ^c	OMe	DMF	4	18
9	1 ^b	OMe	MeOH	4	32
10	1 ^b	OMe	DMF	4	26
11	1-μοντμοριλλονίτης ^c	OMe	DMF	24	90
12	1-μοντμοριλλονίτης ^c	OMe	DMF	4	35
13	1 ^b	NO ₂	MeOH	24	98
14	1 ^b	NO ₂	MeOH	24	100
15	1 ^b	NO ₂	DMF	24	74
16	1 ^b	H ^d	MeOH	24	100
17	1 ^b	H ^d	DMF	24	19
18	1 ^b	H ^d	MeOH	4	43
19	1-μοντμοριλλονίτης ^c	H ^d	MeOH	24	100

^a μετατροπή του υποστρώματος όπως αυτή μετρήθηκε από την ανάλυση με GC

^b το ελεύθερο σύμπλοκο [Pd{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂]

^c το ακινητοποιημένο σε μοντμοριλλονίτη σύμπλοκο [Pd{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂]

^d: υπόστρωμα χλωροβενζόλιο

Ως γενικό συμπέρασμα, παρατηρείται ότι η χρήση της MeOH ως διαλύτη στην αντίδραση οδηγεί σε μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής των υποστρωμάτων, ακόμα και για αδρανή υποστρώματα, όπως π.χ. το χλωροβενζόλιο. Για τα ακινητοποιημένα σύμπλοκα, όπως και στην περίπτωση που ως διαλύτης χρησιμοποιείται το DMF, παρατηρείται μία μικρή αύξηση του ποσοστού μετατροπής του υποστρώματος. Τέλος, όταν ως διαλύτης στην αντίδραση χρησιμοποιείται MeOH, παρατηρούνται υψηλά ποσοστά μετατροπής για τα περισσότερα από τα υποστρώματα, ακόμα και για μικρότερους χρόνους αντίδρασης. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την αύξηση της δραστηριότητας του καταλυτικού συστήματος που προκαλείται από την παρουσία της MeOH.

10.2.4 Πειράματα ανακύκλωσης των ακινητοποιημένων συμπλόκων

Στα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκαν τα ακινητοποιημένα σύμπλοκα, μελετήθηκε η δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης της ποσότητας του ακινητοποιημένου συμπλόκου σε νέα καταλυτική αντίδραση.

Ορισμένα από τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 18.

Πίνακας 19. Πειραματικά αποτελέσματα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης των ακινητοποιημένων συμπλόκων.

Πείραμα	Καταλύτης	Υπόστρωμα R	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%) ^a
1	1-μοντμοριλλονίτης ^b	OMe	100	92
1 ^{ος} κύκλος	1-μοντμοριλλονίτης ^b	OMe	100	52
2 ^{ος} κύκλος	1-μοντμοριλλονίτης ^b	OMe	100	3
2	1-μοντμοριλλονίτης ^b	OMe	25	44
1 ^{ος} κύκλος	1-μοντμοριλλονίτης ^b	OMe	25	3
3	1-μοντμοριλλονίτης ^b	OMe	25	60
1 ^{ος} κύκλος	1-μοντμοριλλονίτης ^b	OMe	25	11
4	1-μοντμοριλλονίτης ^b	NO ₂	25	73
1 ^{ος} κύκλος	1-μοντμοριλλονίτης ^b	NO ₂	25	44
5	2-μοντμοριλλονίτης ^c	H	25	87
1 ^{ος} κύκλος	2-μοντμοριλλονίτης ^c	H	25	29

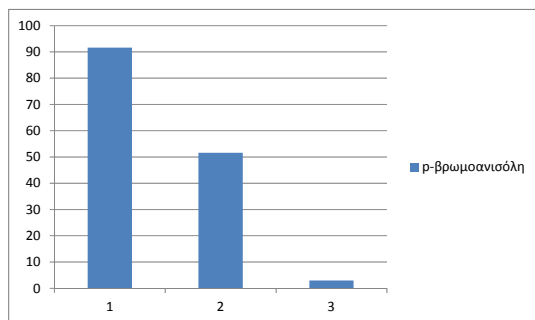
^a μετατροπή του υποστρώματος όπως αυτή μετρήθηκε από την ανάλυση με GC

^b ακινητοποιημένο σύμπλοκο [Pd{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂] σε μοντμοριλλονίτη

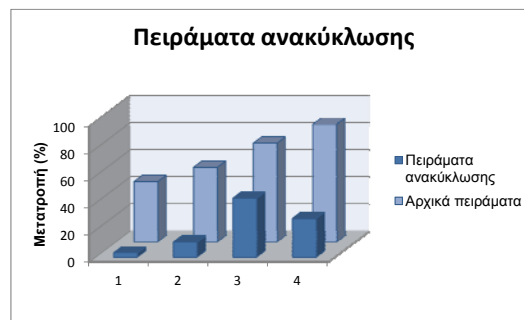
^c ακινητοποιημένο σύμπλοκο [Pd{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Br₂] σε μοντμοριλλονίτη

Για τα πειράματα που περιγράφονται στον Πίνακα 18, οι πειραματικές συνθήκες ήταν 1 μmol καταλύτη, 1 mmol υποστρώματος, 1,5 mmol φαινυλοβορονικού οξέος και 2 mmol K₂CO₃. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν DMF (1 mL) και τα πειράματα είχαν διάρκεια 24 h. Η ανακύκλωση του καταλύτη έγινε με φυγοκέντρηση.

Η καταλυτική δραστηριότητα των ακινητοποιημένων συμπλόκων σε νέες καταλυτικές αντιδράσεις, μετά την ανάκτησή τους, εμφανίζεται μειωμένη. Η μείωση αυτή είναι πιο έντονη για τα αδρανή υποστρώματα, ενώ παρουσιάζεται ακόμα και για υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης. Το ποσοστό της μείωσης της μετατροπής των υποστρωμάτων απεικονίζεται με πιο εμφανή τρόπο στα διαγράμματα που απεικονίζονται στα Σχήματα 32 και 33.



Σχήμα 32. Πειράματα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης ακινητοποιημένου συμπλόκου. (θερμοκρασία αντίδρασης 100 °C). Στήλη 1 αρχικό πείραμα. Στήλη 2 1^η ανακύκλωση του καταλύτη. Στήλη 3 2^η ανακύκλωση του καταλύτη.



Σχήμα 33. Πειράματα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης ακινητοποιημένων συμπλόκων (θερμοκρασία αντίδρασης 25 °C). Στήλη 1 και 2 p-βρωμοανισόλη. Στήλη 3 p-βρωμο-νιτροβενζόλιο. Στήλη 4 βρωμοβενζόλιο.

Στο Σχήμα 32 παρατηρούμε τη μείωση που εμφανίζεται κατά την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση του ακινητοποιημένου καταλύτη. Μετά τη 2^η ανακύκλωση, η μετατροπή του υποστρώματος είναι πολύ χαμηλή. Αυτό σημαίνει ότι ο καταλύτης μπορεί να ανακυκλωθεί μέχρι 2 φορές και να χρησιμοποιηθεί σε 3 διαδοχικές αντιδράσεις, καθώς για περισσότερους κύκλους αντιδράσεων-ανάκτησης, η καταλυτική του δράση θα είναι ελάχιστη. Στο Σχήμα 33 παρατηρούμε πάλι τη σαφή μείωση της μετατροπής των υποστρωμάτων που παρατηρείται στα πειράματα ανακύκλωσης του καταλύτη. Στην περίπτωση αυτή οι συνθήκες των αντιδράσεων ήταν ήπιες (θερμοκρασία αντίδρασης 25 °C), με τα ποσοστά μετατροπής των υποστρωμάτων, όμως, να παρουσιάζονται αρκετά μειωμένα.

Ορισμένα συμπεράσματα για την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των ακινητοποιημένων συμπλόκων είναι τα εξής:

Τα ακινητοποιημένα συμπλοκα παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της βελτιωμένης καταλυτικής δράσης, με το διαχωρισμό τους από τα προϊόντα της αντίδρασης να είναι σχετικά πιο εύκολος από τα αντίστοιχα ελεύθερα σύμπλοκα. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περισσότερες από μία αντιδράσεις.

Ένα σημαντικό μειονέκτημα που παρουσιάζουν τα ακινητοποιημένα σύμπλοκα που χρησιμοποιήθηκαν είναι η δυσκολία στην ανάκτησή τους,

καθώς και πιθανή ευαισθησία τους στην υγρασία (παρατηρήθηκε απώλεια της καταλυτικής δραστηριότητας μετά από επαφή με νερό).

10.2.5 Διερεύνηση της φύσεως της αντίδρασης

Στις αντιδράσεις όπου μελετήθηκε η καταλυτική δράση των συμπλόκων του Pd(II) που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκαν κατάλληλοι έλεγχοι (tests) ώστε να διερευνηθεί η φύση των καταλυτικώς ενεργών ειδών του παλλαδίου. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις στις οποίες προστέθηκαν ενώσεις που δηλητηριάζουν είτε τον ομογενή είτε τον ετερογενοποιημένο καταλύτη. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 19.

Πίνακας 20. Αποτελέσματα πειραμάτων διερεύνησης της φύσης των καταλυτικώς ενεργών ειδών του παλλαδίου.

Καταλύτης	Διαλύτης	Υπόστρωμα (R)	Ένωση	Απόδοση (%)
1	MeOH	OMe	Hg	11
1	MeOH	OMe	-	31
1-ακίνητοποιημένο	MeOH	OMe	Hg	6
1	MeOH	NO ₂	Hg	78
1-ακίνητοποιημένο	MeOH	NO ₂	Hg	48
1	MeOH	NO ₂	DCT	95 ^a
1	MeOH	NO ₂	DCT	75 ^b
1	MeOH	NO ₂	-	100

1: ελεύθερο σύμπλοκο [Pd{(PPh₂)₂N(CH₃)₂Si(OCH₃)₃}Cl₂]

1-ακίνητοποιημένο: ακίνητοποιημένο σύμπλοκο [Pd{(PPh₂)₂N(CH₃)₂Si(OCH₃)₃}Cl₂] σε μοντμοριλλονίτη.

^a: το DCT και το σύμπλοκο αναδεύτηκαν για 4 h και ακολούθησε η προσθήκη των αντιδραστηρίων.

^b: το DCT και το σύμπλοκο αναδεύτηκαν για 20 h και ακολούθησε η προσθήκη των αντιδραστηρίων.

Η διάρκεια όλων των πειραμάτων ήταν 4 h και η θερμοκρασία 25 °C

10.2.5.1 Ομογενής καταλύτης

Στην περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε το ελεύθερο σύμπλοκο (ομογενής κατάλυση) πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές: μια στην οποία χρησιμοποιήθηκε dibenzo[A,E]cyclooctene (DCT, διβενζοκυκλοοκτένιο) και μία στην οποία χρησιμοποιήθηκε στοιχειακός Hg. Το DCT είναι μία ένωση

που δηλητηριάζει τον ομογενή καταλύτη σχηματίζοντας σταθερά σύμπλοκα με το Pd(II). Η δοκιμή Hg πραγματοποιείται για να διαπιστωθεί ο σχηματισμός νανοσωματιδίων του Pd κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Τα νανοσωματίδια Pd παρουσιάζουν σημαντική καταλυτική δραστικότητα στην αντίδραση Suzuki-Miyaura, όμως η δράση τους χαρακτηρίζεται ως ετερογενής κατάλυση. Ο Hg σχηματίζει αμαλλάματα με τα μέταλλα, έτσι σε πιθανό σχηματισμό νανοσωματιδίων Pd αναμένεται να παρατηρηθεί μείωση των αποδόσεων, καθώς τα σχηματιζόμενα νανοσωματίδια Pd θα διαλυθούν από την ποσότητα του Hg.

Στα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε το ελεύθερο σύμπλοκο παρατηρούμε μία μείωση στην απόδοση της αντίδρασης από το 31% στο 11% στην περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα η p-βρωμοανισόλη και προστέθηκε ποσότητα Hg. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει το σχηματισμό νανοσωματιδίων του Pd. Στα πειράματα όπου το υπόστρωμα ήταν το p-βρωμονιτροβενζόλιο και χρησιμοποιήθηκε DCT, παρατηρείται μικρή μείωση της απόδοσης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό νανοσωματιδίων του Pd ή και στο μικρό ποσοστό σχηματισμού συμπλόκου μεταξύ Pd(II) και DCT, καθώς για μεγαλύτερους χρόνους ανάδευσης μεταξύ τους παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση στην απόδοση των αντιδράσεων.

10.2.5.2 Ετερογενοποιημένος Καταλύτης

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με το ετερογενοποιημένο σύμπλοκο, χρησιμοποιήθηκε μόνο Hg. Η παρουσία του Hg μπλοκάρει την επιφάνεια του φορέα και έτσι τα ενεργά κέντρα δεν μπορούν να έρθουν σε επαφή με το υπόστρωμα και το βορονικό οξύ. Το αποτέλεσμα είναι να παρατηρείται μειωμένη απόδοση στην καταλυτική αντίδραση. Παρατηρείται, όμως, ο σχηματισμός έστω και μικρής ποσότητας προϊόντος σύζευξης (6%). Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να δικαιολογηθεί από την πιθανότητα να μην καλύπτονται όλα τα ενεργά κέντρα από την ποσότητα του Hg. Μία ακόμα ρεαλιστική εξήγηση θα μπορούσε να είναι η αποδέσμευση ποσότητας του συμπλόκου από το στερεό φορέα (leaching) και ο σχηματισμός ενός ομογενούς καταλυτικού συστήματος. Το σύμπλοκο που αποδεσμεύεται

δείχνει να έχει καταλυτική δράση και να δίνει προϊόντα σύζευξης, ενώ δεν επηρεάζεται από την παρουσία του Hg.

10.2.6 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

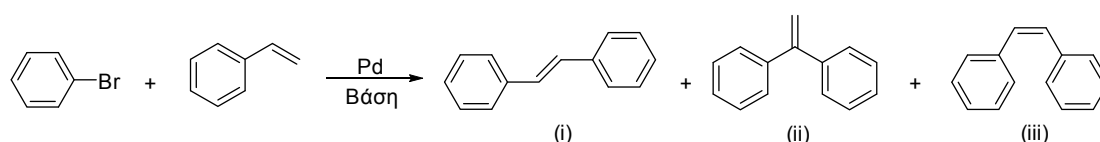
Η καταλυτική δράση των συμπλόκων του Pd(II) που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίζεται ως υψηλή. Η μετατροπή των υποστρωμάτων για θερμοκρασία αντίδρασης 100 °C και διάρκεια αντίδρασης 24 h ήταν σχεδόν ποσοτική σε όλες τις περιπτώσεις. Υψηλά ποσοστά μετατροπής παρατηρήθηκαν και για τις αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν στους 25 °C και διάρκεια αντίδρασης 24 h. Τα υψηλότερα ποσοστά μετατροπής σε αυτές τις συνθήκες παρατηρούνται για τα πιο δραστικά υποστρώματα που είναι το *p*-βρωμο-νιτροβενζόλιο και το *p*-βρωμοβενζονιτρίλιο. Για το βρωμοβενζόλιο παρατηρείται επίσης υψηλό ποσοστό μετατροπής, ενώ η *p*-βρωμοανισόλη παρουσιάζει τη μικρότερη μετατροπή. Επίσης για το σύνολο των αντιδράσεων παρατηρείται σχετικά χαμηλό ποσοστό σχηματισμού παραπροϊόντος (διαφαινύλιο).

Τα ακινητοποιημένα σύμπλοκα παρουσιάζουν μία βελτιωμένη καταλυτική δράση σε σύγκριση με τα ελεύθερα σύμπλοκα (ομογενής κατάλυση). Αναλύοντας τα πειραματικά αποτελέσματα, διαπιστώνουμε ότι στην περίπτωση των ακινητοποιημένων συμπλόκων για τα πειράματα με υποστρώματα το βρωμοβενζόλιο, το *p*-βρωμο-νιτροβενζόλιο και το *p*-βρωμοβενζονιτρίλιο, σε θερμοκρασία αντίδρασης 25 °C, λαμβάνεται υψηλότερο ποσοστό μετατροπής για το βρωμοβενζόλιο σε σχέση με τα υπόλοιπα υποστρώματα. Ωστόσο, θα αναμέναμε το αντίθετο, καθώς το *p*-βρωμο-νιτροβενζόλιο και το *p*-βρωμο-βενζονιτρίλιο είναι πιο δραστικά υποστρώματα. Η αιτία οφείλεται μάλλον στη φύση των υποστρωμάτων, καθώς το βρωμοβενζόλιο είναι υγρό, ενώ τα άλλα δύο υποστρώματα στερεά. Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι το υγρό υπόστρωμα στην περίπτωση που ως καταλύτης χρησιμοποιείται το ακινητοποιημένο σύμπλοκο παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα. Αυτό δικαιολογείται από την ευκολότερη διάχυση των μορίων του υγρού υποστρώματος προς τα ενεργά κέντρα όπου πραγματοποιείται η καταλυτική αντίδραση, κάτι που στην περίπτωση των

στερεών υποστρωμάτων επηρεάζεται σημαντικά από τη διαλυτότητά τους στο διαλύτη που χρησιμοποιείται.

10.3 Καταλυτική δράση των συμπλόκων Pd σε αντιδράσεις σύζευξης Heck.

Η καταλυτική δράση των συμπλόκων του Pd(II) μελετήθηκε επίσης και σε αντιδράσεις καταλυτικής σύζευξης Heck. Στις αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το βρωμοβενζόλιο και το στυρένιο. Η αντίδραση που πραγματοποιείται παρουσιάζεται στο Σχήμα 34.



Σχήμα 34. Η αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Heck.

Όπως παρατηρούμε από την παραπάνω αντίδραση, είναι πιθανός ο σχηματισμός τριών ισομερών προϊόντων. Συνήθως, όμως σε μεγαλύτερη αναλογία παρατηρείται ο σχηματισμός του προϊόντος (i).

Η καταλυτική δράση των συμπλόκων του Pd(II) μελετήθηκε στην αντίδραση σύζευξης Heck με στόχο να αξιοποιηθεί το πλεονέκτημα της χρήσης αντιδραστηρίων που είναι υγρά (στυρένιο και βρωμοβενζόλιο), ώστε να είναι πιο εύκολη η ανάκτηση του ακινητοποιημένου συμπλόκου μετά το τέλος της αντίδρασης. Για τον ίδιο λόγο πραγματοποιήθηκαν και πειράματα στα οποία ως βάση χρησιμοποιήθηκε τριαιθυλαμίνη στη θέση του K_2CO_3 . Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 20.

Πίνακας 21. Πειραματικά αποτελέσματα αντιδράσεων Heck.

Πείραμα	Καταλύτης	Διαλύτης	Βάση	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή υποστρώματος (%) ^a
1	1-μοντμοριλλονίτης ^b	DMF	K ₂ CO ₃	120	21
1 ^{ος} κύκλος	1-μοντμοριλλονίτης ^b	DMF	K ₂ CO ₃	120	9
2 ^{ος} κύκλος	1-μοντμοριλλονίτης ^b	MeCN	Et ₃ N	120	-
2	1-μοντμοριλλονίτης ^b	DMF	Et ₃ N	130	59
1 ^{ος} κύκλος	1-μοντμοριλλονίτης ^b	DMF	Et ₃ N	130	7
3	1 ^c	DMF	Et ₃ N	130	81

a: μετατροπή υποστρώματος όπως υπολογίστηκε από την ανάλυση δείγματος με GC.

b: σύμπλοκο [Pd{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂] ακινητοποιημένο σε μοντμοριλλονίτη

c: ελεύθερο σύμπλοκο [Pd{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂]

Από τα πειραματικά αποτελέσματα διακρίνουμε ότι το ελεύθερο σύμπλοκο έχει καλύτερη καταλυτική δράση σε σύγκριση με το ακινητοποιημένο, καθώς υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μετατροπή του υποστρώματος. Η καταλυτική δράση του ακινητοποιημένου συμπλόκου μετά από την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίησή του σε νέο καταλυτικό πείραμα παρουσιάζει σημαντική μείωση (από 59 % σε 7 %). Το φαινόμενο αυτό μπορεί να σημαίνει είτε την καταστροφή/αδρανοποίηση των καταλυτικώς ενεργών κέντρων, είτε την πιθανότητα της αποδέσμευσης σημαντικής ποσότητας του ακινητοποιημένου συμπλόκου από τον ανόργανο φορέα. Η αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης δείχνει να έχει θετική επίδραση, καθώς συμβάλλει στην αύξηση της μετατροπής του υποστρώματος.

10.4 Μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας των συμπλόκων του Pd(II) σε αντιδράσεις υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης

10.4.1 Πειραματικά αποτελέσματα - Σχολιασμός

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το συρένιο, η αλκοόλη ήταν η αιθανόλη και ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν σύμπλοκα του Pd(II).

Τα τελικά αποτελέσματα των πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 21. Τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν για το σύμπλοκο [Pd{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂]. Για το λόγο αυτό, σε αυτό το καταλυτικό

σύστημα διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της πίεσης του CO, του χρόνου αντίδρασης, της προσθήκης τριφαινυλοφωσφίνης (PPh₃) και υδροχλωρικού οξέος (HCl). Η καταλυτική δραστηριότητα που παρουσίασαν τα υπόλοιπα σύμπλοκα ήταν χαμηλή. Αν και το σύμπλοκο [Pd{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂] παρουσιάζει καταλυτική δραστηριότητα, δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως καταλύτης υψηλής καταλυτικής δραστηριότητας για την αντίδραση υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης. Από τα πειράματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- (i) Τα διχλωρο-σύμπλοκα παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα από τα αντίστοιχα διβρωμο-σύμπλοκα.
- (ii) Τα σύμπλοκα που περιέχουν τον ασύμμετρο υποκαταστάτη με την ομάδα P=Se, δεν είναι σταθερά, υπό τις έντονες συνθήκες που απαιτούνται στην αντίδραση της υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης. Η δραστηριότητα είναι πολύ χαμηλή και παρατηρείται ο σχηματισμός στοιχειακού σεληνίου (Se) στο μίγμα της αντίδρασης.
- (iii) Λαμβάνονται υψηλότερα ποσοστά μετατροπής για μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης.

Πίνακας 22. Αντίδραση υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης καταλυόμενη από σύμπλοκα του Pd(II).

Σύμπλοκο	CO (bar)	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή Υποστρώματος (%) ^a
1	100	20	100	51
2	100	20	100	2
1 ^b	100	20	100	2
2 ^b	100	20	100	3
3	100	20	100	17
3 ^b	100	20	100	8
4	100	20	100	2
4 ^b	100	20	100	2
1	120	67	100	89
1	120	20	100	4
3	115	20	100	9
1 ^c	100	20	100	74

^a μετατροπή του υποστρώματος που μετρήθηκε από την ανάλυση με GC

^b με προσθήκη HCl 37%

^c με προσθήκη ενός ισοδύναμου PPh₃

1 σύμπλοκο [Pd{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂]

2 σύμπλοκο [Pd{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Br₂]

3 σύμπλοκο [Pd{(Ph₂P)₂N(CHMePh)}Cl₂]

4 σύμπλοκο [Pd{(Ph₂P=Se)(Ph₂P)N(CHMePh)}Cl₂]

Πειραματικές συνθήκες: 10 mL τολουόλιο, 115 μL στυρένιο, 1 mL EtOH, 0.02 mmol συμπλόκου Pd(II). [Στυρένιο]/[σύμπλοκο Pd(II)] = 50/1.

Πειράματα πραγματοποιήθηκαν επίσης και με το ακινητοποιημένο σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$ σε μοντμοριλλονίτη. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 22.

Πίνακας 23. Αντίδραση υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης καταλυόμενη από το ακινητοποιημένο σύμπλοκο του Pd(II).

Σύμπλοκο	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση CO (bar)	Διάρκεια αντίδρασης (h)	Μετατροπή υποστρώματος (%)
1-μοντμοριλλονίτης	100	80	96	34
1-μοντμοριλλονίτης	120	120	72	25
1-μοντμοριλλονίτης ^a	120	120	72	10
1-μοντμοριλλονίτης ^b	120	120	96	57
1-μοντμοριλλονίτης ^c	100	100	20	3
1-μοντμοριλλονίτης ^c	100	100	96	9

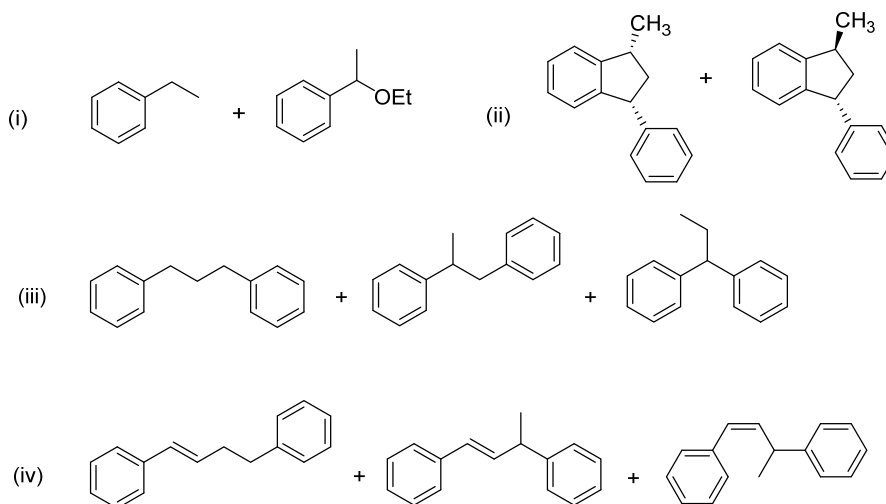
^a προσθήκη $Ph_2P(CH_2)_4PPh_2$

^b προσθήκη PPh_3

^c πειραματικές συνθήκες: ακινητοποιημένο σύμπλοκο 0.01 mmol, τολουόλιο 5 mL, στυρένιο 58 μ L (0.5 mmol), αιθανόλη 0.5 mL (8.5 mmol)

Πειραματικές συνθήκες: 8 mL τολουόλιο, 58 μ L στυρένιο (0.5 mmol), 58 μ L EtOH (1 mmol), 0.005 mmol συμπλόκου Pd(II).

Στην περίπτωση του ακινητοποιημένου συμπλόκου παρατηρήθηκε ο σχηματισμός και άλλων προϊόντων εκτός των αναμενόμενων εστέρων. Τα προϊόντα αυτά είναι το αιθυλοβενζόλιο, το 1-αιθοξυ-αιθυλοβενζόλιο, ισομερή του διφαινυλοπροπανίου, ισομερή του 1-μεθυλο-3-φαινυλο-ινδανίου (cis / trans) και διμερή του στυρενίου (Εικόνα 43).



Εικόνα 43. Τα παραπροϊόντα που προκύπτουν κατά την αντίδραση.

Μία λεπτομερής ανάλυση των προϊόντων που λαμβάνονται για κάθε πείραμα που αναφέρεται στον Πίνακα 22 παρουσιάζεται στον Πίνακα 23.

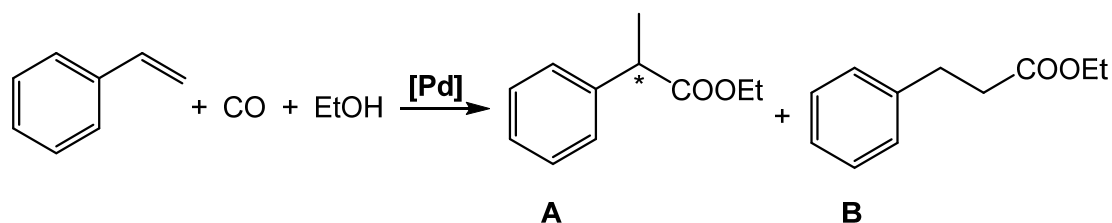
Πίνακας 24. Ανάλυση των προϊόντων που σχηματίζονται με τη χρήση του ακινητοποιημένου συμπλόκου $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$.

Σύμπλοκο	Μετατροπή υποστρώματος (%)	Αιθυλοβενζόλιο (%)	1-αιθοξυ-αιθυλοβενζόλιο (%)	Διακλαδισμένος εστέρας (%)	Ισομερή διφαινυλοπροπανίου (%)	Ισομερή 1-Me-3-Ph-ινδανίου (%)	Διμερή στυρενίου (%)
1-μοντοριλλονίτης	34	1	13	0	1/1/7	1/1	3/3/3
1-μοντοριλλονίτης	25	1	3	0	1/1/9	1/1	2/2/4
1-μοντοριλλονίτης	10	1	6	0	0.25/0.25/1	0.35/0.35	0.2/0.2/0.4
1-μοντοριλλονίτης	57	3	3	0	3/4/25	2/3	1/13
1-μοντοριλλονίτης	3	0	1	2	0	0	0
1-μοντοριλλονίτης	9	1	3	5	0	0	0

Από τα πειραματικά αποτελέσματα παρατηρούμε τα χαμηλότερα ποσοστά σχηματισμού εστέρων (προϊόντα της αντίδρασης υδροαιθοξυκαρβονυλίωσης) σε σύγκριση με αντίστοιχα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε το ελεύθερο σύμπλοκο. Επίσης, έχουμε το σχηματισμό αρκετών παραπροϊόντων κατά την αντίδραση.

10.4.2 Ανάλυση με αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας (GC/MS) και με αέρια χρωματογραφία (GC)

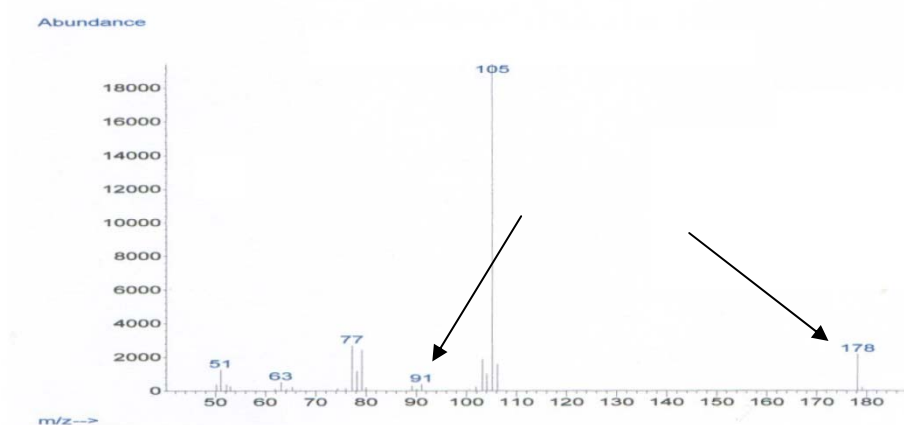
Η αντίδραση της υδροαιθοξυκαρβονυλίωσης περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση (Σχήμα 35):



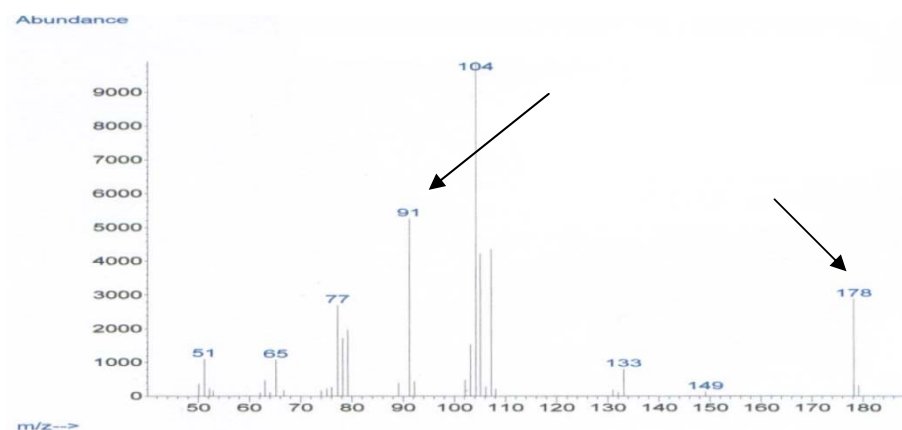
Σχήμα 35. Πιθανά προϊόντα που σχηματίζονται κατά την αντίδραση της υδροαιθοξυκαρβονυλίωσης. [Pd]: σύμπλοκο Pd^{II}.

Από την αντίδραση που περιγράφει την υδροαιθοξυκαρβονυλίωση, παρατηρούμε ότι είναι δυνατός ο σχηματισμός δύο πιθανών προϊόντων με το ίδιο μοριακό βάρος (ισομερή), ενός διακλαδισμένου και ενός γραμμικού εστέρα. Ωστόσο, τα φάσματα GC/MS των δύο προϊόντων παρουσιάζουν μία

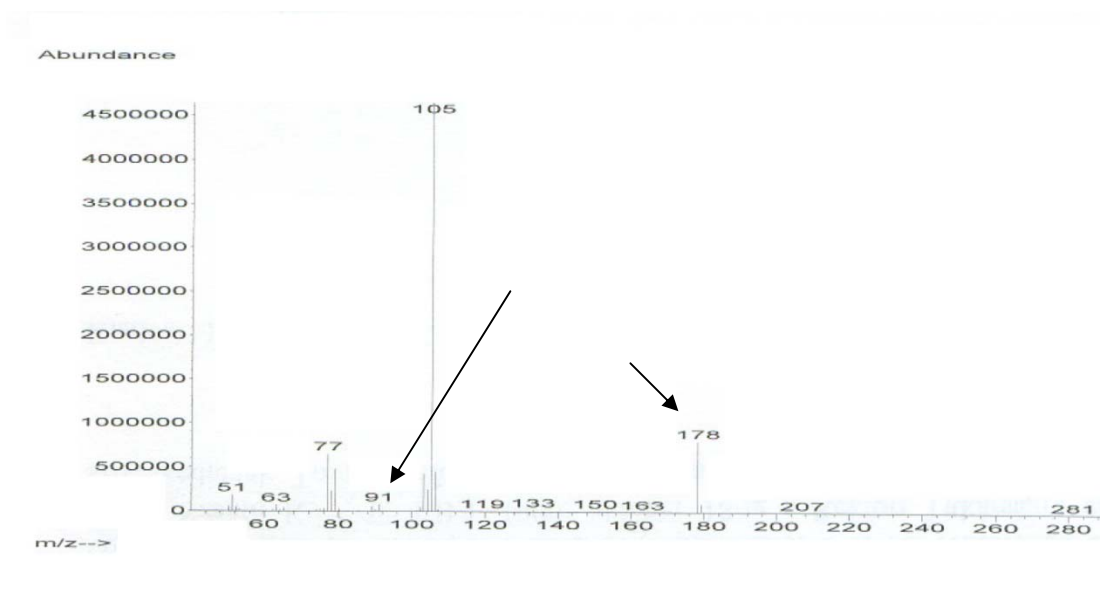
σημαντική διαφορά. Στο φάσμα GC/MS του διακλαδισμένου προϊόντος (**A**) (Εικόνα 44), παρατηρείται μία κορυφή στα 178 m/z (που αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του προϊόντος) και μία πολύ μικρή κορυφή στα 91 m/z. Στο φάσμα GC/MS του γραμμικού προϊόντος (**B**) (Εικόνα 45), παρατηρείται μία κορυφή στα 178 m/z (μοριακό βάρος του προϊόντος) και μία μέσης έντασης κορυφή στα 91 m/z. Η τελευταία αποδίδεται στο θραύσμα [Ph-CH₂], το οποίο προκύπτει κυρίως από το γραμμικό προϊόν. Στο φάσμα GC/MS που προέκυψε από την ανάλυση δείγματος από την καταλυτική αντίδραση στην οποία χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο [Pd{*P,P*-(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂] (Εικόνα 46), παρατηρείται μία μικρή κορυφή στα 91 m/z, χαρακτηριστική για το διακλαδισμένο προϊόν. Επίσης, στο φάσμα GC του ίδιου δείγματος (Εικόνα 47), παρατηρούνται δύο κορυφές. Η πρώτη κορυφή αποδίδεται στο στυρένιο (υπόστρωμα) και η δεύτερη κορυφή στο προϊόν. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η χρήση του συμπλόκου [Pd{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂] ως προκαταλύτη στην αντίδραση της υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης οδηγεί αποκλειστικά στο σχηματισμό του διακλαδισμένου προϊόντος (ethyl 2-phenylpropanoate) υπό όλες τις πειραματικές συνθήκες που διερευνήθηκαν. Έτσι ο καταλύτης αυτός επιδεικνύει μία πάρα πολύ καλή στερεοεκλεκτικότητα.



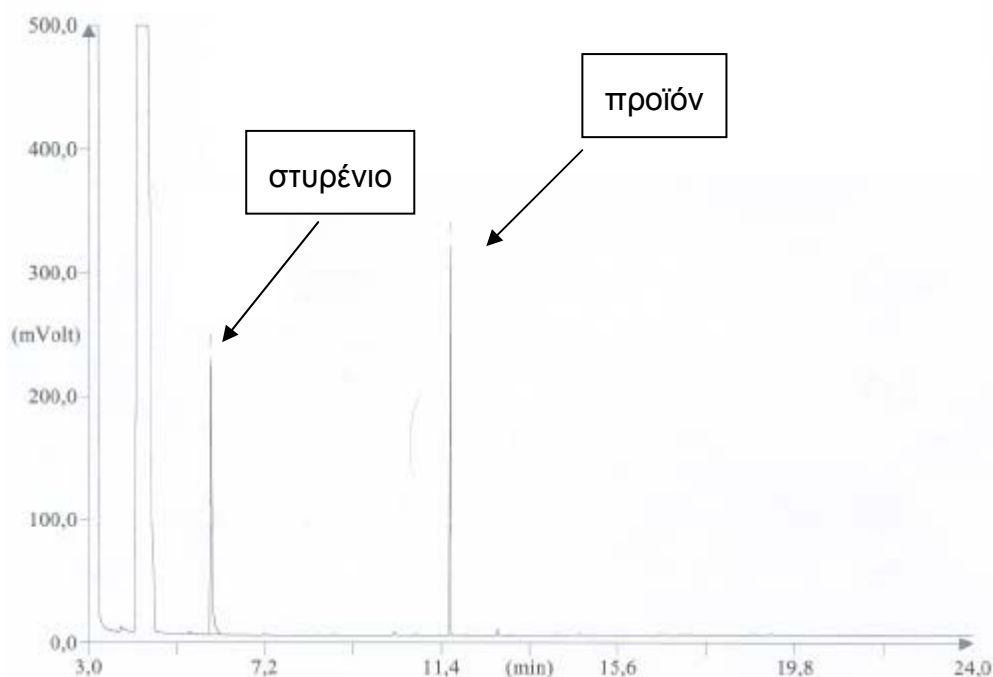
Εικόνα 44. Ανάλυση GC/MS του διακλαδισμένου προϊόντος.



Εικόνα 45. Ανάλυση GC/MS του γραμμικού προϊόντος.



Εικόνα 46. Ανάλυση GC/MS δείγματος της καταλυτικής αντίδρασης στην οποία χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο $[Pd\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$.



Εικόνα 47. Ανάλυση GC δείγματος της καταλυτικής αντίδρασης στην οποία χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$.

10.4.3 Συμπεράσματα

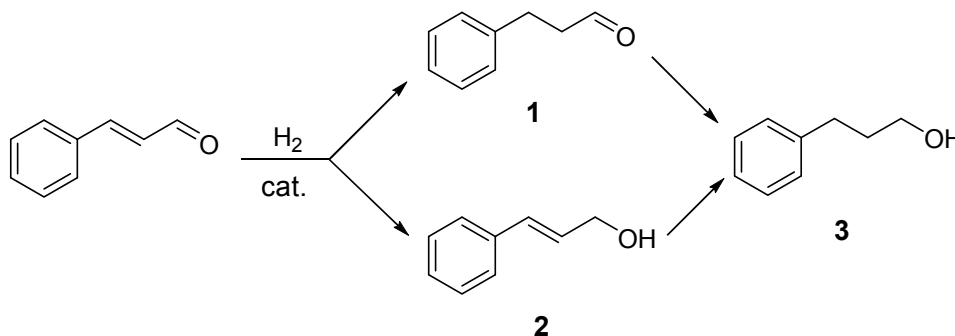
Στην εργασία αυτή, διερευνήθηκε η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων του Pd(II) σε αντιδράσεις υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι όλοι οι προκαταλύτες του Pd(II) παρουσίασαν πολύ καλή στερεοεκλεκτικότητα. Το σύμπλοκο που παρουσίασε την καλύτερη δραστηριότητα (~ 50 % μετατροπή του υποστρώματος) ήταν το $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$. Για τη λήψη υψηλότερων ποσοστών μετατροπής του υποστρώματος με το σύμπλοκο $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$, απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης ($t > 24 \text{ h}$).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

Μελέτη της δραστηριότητας των συμπλόκων του Pt(II) σε καταλυτικές αντιδράσεις

11.1 Καταλυτική δράση των συμπλόκων του Pt(II) σε αντιδράσεις υδρογόνωσης της κινναμωμικής αλδεΐδης

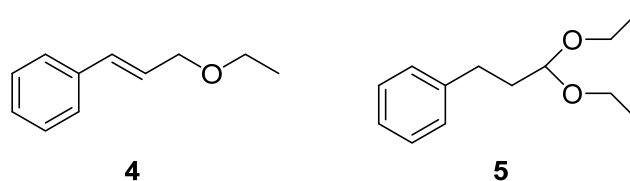
Ο λευκόχρυσος είναι ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται στην αντίδραση καταλυτικής υδρογόνωσης. Η καταλυτική δράση του συμπλόκου $[Pt\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$ που παρασκευάστηκε, καθώς και του αντίστοιχου ακινητοποιημένου συμπλόκου σε φορέα μονιμοριλλονίτη, διερευνήθηκε στην αντίδραση υδρογόνωσης της κινναμωμικής αλδεΐδης (Σχήμα 36).



Σχήμα 36. Αντίδραση υδρογόνωσης της κινναμωμικής αλδεΐδης. cat: σύμπλοκα του λευκοχρύσου (“ελεύθερα” και ακινητοποιημένα).

Όπως παρατηρούμε από το Σχήμα 36, είναι πιθανός ο σχηματισμός περισσότερων του ενός τελικών προϊόντων κατά την αντίδραση της υδρογόνωσης. Τα προϊόντα αυτά μπορεί να είναι προϊόντα υδρογόνωσης ενός από τους δύο διπλούς δεσμούς της κινναμωμικής αλδεΐδης και είναι η 3-φαινυλοπροπανάλη (ένωση 1) και η κινναμωμυλοαλκοόλη (ένωση 2). Το προϊόν που προκύπτει από την υδρογόνωση και των διπλών δεσμών είναι η 3-φαινυλοπροπανόλη (ένωση 3).

Στην περίπτωση που στην αντίδραση ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε EtOH, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός και άλλων ενώσεων, οι οποίες προέρχονται από την αντίδραση υδρογόνωσης της κινναμωμικής αλδεΐδης και συνήθως είναι ακετάλες ή ημιακετάλες (Σχήμα 37).



Σχήμα 37. Προϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση υδρογόνωσης σε διαλύτη EtOH.

Τα πειραματικά αποτελέσματα των αντιδράσεων υδρογόνωσης που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 24.

Πίνακας 25. Πειραματικά αποτελέσματα αντιδράσεων υδρογόνωσης της κινναμωμικής αλδεΐδης.

Πείραμα	Καταλύτης	Διαλύτης	Διάρκεια αντίδρασης (h)	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή υποστρώματος (%) ^a				
					1	2	3	4	5
1	1 ^b	CH ₂ Cl ₂	6	30	-	-	-	-	-
2	1-μοντοριλλονίτης ^c	CH ₂ Cl ₂	19	60	0.4	-	-	-	-
3	1-μοντοριλλονίτης ^c	EtOH	18	60	5	34	27	15	19

^a μετατροπή υποστρώματος στα αντίστοιχα προϊόντα που σχηματίζονται όπως υπολογίστηκε από την ανάλυση δείγματος με GC.

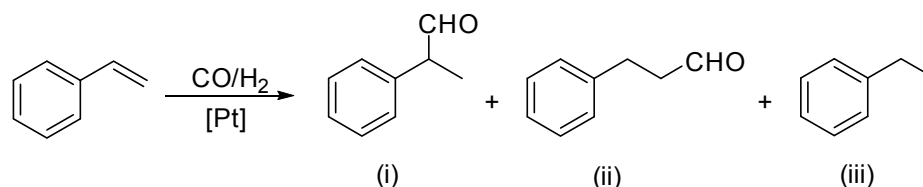
^b ελεύθερο σύμπλοκο [Pt{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂]

^c σύμπλοκο [Pt{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂] ακινητοποιημένο σε μοντοριλλονίτη

Από τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 24, διακρίνουμε ότι τόσο το ελεύθερο όσο και το ακινητοποιημένο σύμπλοκο του Pt(II) δεν παρουσιάζουν καμία καταλυτική δραστηριότητα στην υδρογόνωση της κινναμωμικής αλδεΐδης όταν η αντίδραση πραγματοποιείται σε διαλύτη CH₂Cl₂. Στην περίπτωση όπου ο διαλύτης που πραγματοποιείται η αντίδραση είναι η EtOH, η μετατροπή του υποστρώματος είναι ποσοτική, παρατηρείται όμως ο σχηματισμός παραπροϊόντων (ενώσεις 4 και 5), ενώ δεν υπάρχει και κάποια σημαντική εκλεκτικότητα ως προς τα σχηματιζόμενα προϊόντα.

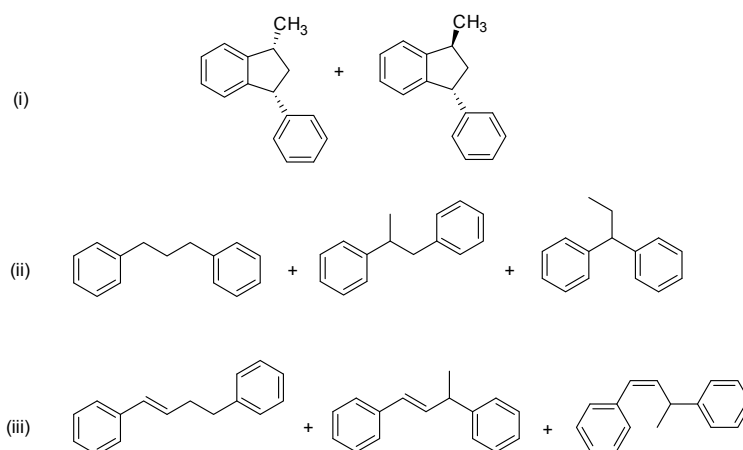
11.2 Καταλυτική δράση των συμπλόκων του Pt(II) σε αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης του στυρενίου

Η καταλυτική δράση του συμπλόκου $[Pt\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$, όσο και του αντίστοιχου ακινητοποιημένου σε φορέα μοντμοριλλονίτη, διερευνήθηκε στην αντίδραση υδροφορμυλίωσης του στυρενίου.



Σχήμα 38. Αντίδραση υδροφορμυλίωσης του στυρενίου και πιθανά προϊόντα που προκύπτουν.

Από το Σχήμα 38 παρατηρούμε ότι είναι πιθανός ο σχηματισμός περισσότερων του ενός προϊόντων κατά την αντίδραση. Τα προϊόντα που σχηματίζονται είναι διακλαδισμένες αλδεΐδες (i), γραμμικές αλδεΐδες (ii) και προϊόντα υδρογόνωσης του στυρενίου (iii). Εκτός, από τα παραπάνω προϊόντα, κατά την αντίδραση χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης το ακινητοποιημένο σύμπλοκο του Pt(II) σε μοντμοριλλονίτη, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός και άλλων προϊόντων, όπως ισομερών του 1-μεθυλο-3-φαινυλοινδανίου, ισομερών του διφαινυλοπροπανίου και διμερών του στυρενίου (Σχήμα 39 ενώσεις i, ii και iii, αντίστοιχα).



Σχήμα 39. Προϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση υδροφορμυλίωσης του στυρενίου.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα υδροφορμυλίωσης με το σύμπλοκο του Pt(II), καθώς και το αντίστοιχο ακινητοποιημένο, παρουσιάζονται στους Πίνακες 25 και 26. Στον Πίνακα 25 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αναφέρονται μόνο στα προϊόντα που σχηματίζονται από την αντίδραση της υδροφορμυλίωσης του στυρενίου, καθώς και το ποσοστό σχηματισμού του αιθυλοβενζολίου (προϊόν υδρογόνωσης). Στον Πίνακα 26 αναφέρονται τα ποσοστά στα οποία σχηματίζονται τα παραπροϊόντα κατά την αντίδραση υδροφορμυλίωσης του στυρενίου (προϊόντα διμερισμού και ισομερή τους).

Πίνακας 26 Πειραματικά αποτελέσματα αντιδράσεων υδροφορμυλίωσης στυρενίου.

Σύμπλοκο	Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	Διάρκεια αντίδρασης (h)	Μετατροπή υποστρώματος (%)	EtPh (%)	Διακλαδισμένη αλδεΰδη (%)	Γραμμική αλδεΰδη (%)
1 ^a	100	72	15	9	4	2
1 ^a	120	72	20	9	7	4
1-μοντμοριλλονίτης ^b	100	96	73	29	7	4
1-μοντμοριλλονίτης ^b	120	96	100	10	1	1

Πίνακας 27 Παραπροϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση υδροφορμυλίωσης του στυρενίου.

Σύμπλοκο	Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	Διάρκεια αντίδρασης (h)	Μετατροπή υποστρώματος (%)	Ισομερή διφαινυλοπροπανίου (%)	Ισομερή 1-Me-3-Ph-ινδανίου (%)	Διμερή στυρενίου (%)
1 ^a	100	72	15	0	0	0
1 ^a	120	72	20	0	0	0
1-μοντμοριλλονίτης ^b	100	96	73	2/2/19	4/3	3
1-μοντμοριλλονίτης ^b	120	96	100	8/6/51	8/11	4

^a σύμπλοκο [Pt{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂]

^b σύμπλοκο [Pt{(Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃}Cl₂] ακινητοποιημένο σε μοντμοριλλονίτη
 Πειραματικές συνθήκες: 0.01 mmol συμπλόκου ή ακινητοποιημένου συμπλόκου, 0.02 mmol SnCl₂, τολουόλιο 8 mL (διαλύτης), 115 μL στυρένιο (1 mmol), CO 40 bar, H₂ 40 bar

Όπως διακρίνεται και από τα πειραματικά αποτελέσματα, για την επίτευξη υψηλών ποσοστών μετατροπής του υποστρώματος απαιτούνται πολύ μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης, ενώ το ακινητοποιημένο σύμπλοκο δείχνει να επιτυγχάνει καλύτερα ποσοστά μετατροπής σε σύγκριση με το ελεύθερο

σύμπλοκο. Όμως και στις δύο περιπτώσεις τα ποσοστά σχηματισμού των προϊόντων της αντίδρασης υδροφορμυλίωσης (γραμμικές και διακλαδισμένες αλδεΐδες) κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα.

Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης λαμβάνεται μεγαλύτερο ποσοστό σχηματισμού του αιθυλοβενζολίου (προϊόν υδρογόνωσης του στυρενίου), με το μεγαλύτερο ποσοστό να λαμβάνεται με τη χρήση του ακινητοποιημένου συμπλόκου.

Στο πείραμα όπου παρατηρείται ποσοτική μετατροπή του υποστρώματος, τα προϊόντα που σχηματίζονται σε μεγαλύτερο ποσοστό είναι τα ισομερή του διφαινυλοπροπανίου, ενώ τα ποσοστά σχηματισμού των αλδευδών ήταν πολύ χαμηλά.

Με βάση τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα, το σύμπλοκο $[Pt\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$, καθώς και το αντίστοιχο ακινητοποιημένο σε μονιμοριλλονίτη, δεν κρίνονται ως αποτελεσματικό καταλυτικό σύστημα για την αντίδραση υδροφορμυλίωσης του στυρενίου. Σημαντικό μειονέκτημα είναι ότι απαιτείται μεγάλος χρόνος αντίδρασης.

Στην περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο $[Pt\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$ (ομογενές καταλυτικό σύστημα), τα προϊόντα που σχηματίστηκαν ήταν γραμμικές και διακλαδισμένες αλδεΐδες, καθώς και αιθυλοβενζόλιο. Το ποσοστό μετατροπής του υποστρώματος ήταν χαμηλό, όπως και τα αντίστοιχα ποσοστά σχηματισμού των προϊόντων.

Στην περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε το ακινητοποιημένο σύμπλοκο $[Pt\{(Ph_2P)_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}Cl_2]$ (ετερογενικοποιημένο καταλυτικό σύστημα), σχηματίστηκαν επιπλέον προϊόντα. Τα προϊόντα αυτά ήταν ισομερή του διφαινυλοπροπανίου και 1-μεθυλο-3-φαινυλο-ινδανίου, καθώς και διμερή του στυρενίου. Αν και η μετατροπή του υποστρώματος κυμάνθηκε σε υψηλά ποσοστά, απαιτήθηκαν μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης. Επίσης, τα υψηλά ποσοστά μετατροπής του υποστρώματος δεν συνδυάστηκαν με υψηλά ποσοστά σχηματισμού αλδευδών, τα οποία δεν παρουσίασαν σημαντική αύξηση. Τα προϊόντα που σχηματίστηκαν σε μεγαλύτερο ποσοστό ήταν τα ισομερή του διφαινυλο-προπανίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

Συμπεράσματα - Προοπτικές

12.1 Σύνθεση και καταλυτική συμπεριφορά

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η σύνθεση δισχιδών υποκαταστατών τύπου P-N-P, χρησιμοποιώντας ως αρχικές ενώσεις για τη σύνθεσή τους αμίνες και φωσφίνες. Η σύνθεση των υποκαταστατών αυτού του τύπου είναι σχετικά απλή και παρέχεται η δυνατότητα αλλαγής των ομάδων που ενώνονται με τα άτομα του N και του P, μέσω της χρήσης διαφορετικών φωσφινών ή αμινών, πολλές από τις οποίες είναι εμπορικά διαθέσιμες. Ένα μειονέκτημα είναι το σχετικά υψηλό κόστος των αντιδραστηρίων, π.χ. των φωσφινών ή των ασύμμετρων αμινών στην περίπτωση που ο σχηματιζόμενος υποκαταστάτης έχει ασύμμετρο κέντρο.

Στους υποκαταστάτες που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν μία ασύμμετρη αμίνη (S-α-φαινυλοαιθυλαμίνη) και ένα αμινοσιλάνιο (αμινοπροπυλοτριμεθοξυσιλάνιο-APTMS), ενώ και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε χλωροδιφαινυλοφωσφίνη. Στόχος στην περίπτωση του υποκαταστάτη όπου χρησιμοποιήθηκε η ασύμμετρη αμίνη ήταν η σύνθεση ενός υποκαταστάτη με ασύμμετρο κέντρο και στη συνέχεια η παρασκευή των αντίστοιχων συμπλόκων τα οποία θα έχουν επίσης ασύμμετρο κέντρο. Στην περίπτωση του υποκαταστάτη όπου χρησιμοποιήθηκε το αμινοσιλάνιο, στόχος ήταν η παρασκευή των αντίστοιχων συμπλόκων, ο χαρακτηρισμός τους και τέλος η ακινητοποίησή τους σε στερεό φορέα. Μέσω της κρυστάλλωσης των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν επιτεύχθηκε η επίλυση της κρυσταλλικής δομής για ορισμένα σύμπλοκα. Επιλέχθηκε η πορεία της παρασκευής και χαρακτηρισμού του συμπλόκου πρώτα και έπειτα της ακινητοποίησης και του χαρακτηρισμού του ακινητοποιημένου συμπλόκου, ώστε να πετύχουμε τη σύγκριση της καταλυτικής συμπεριφοράς μεταξύ του ελεύθερου συμπλόκου (ομογενής κατάλυση) και του ακινητοποιημένου συμπλόκου (ετερογενετοποιημένη κατάλυση).

Η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων του Ni(II) τα οποία παρασκευάστηκαν, μελετήθηκε σε αντιδράσεις σύζευξης Kumada, Suzuki-Miyaura και σε αντιδράσεις ολιγομερισμού του αιθυλενίου. Η δραστηριότητα που παρουσίασαν τα σύμπλοκα στις παραπάνω αντιδράσεις τα χαρακτηρίζει ως καταλύτες μέτριας ή χαμηλής δραστηριότητας.

Η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων του Pd(II) που παρασκευάστηκαν μελετήθηκε σε αντιδράσεις σύζευξης Suzuki-Miyaura και Heck, καθώς και σε αντιδράσεις υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης. Στις αντιδράσεις Suzuki, τα σύμπλοκα εμφάνισαν αρκετά υψηλή δραστηριότητα, παρουσιάζοντας καταλυτική δράση ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C). Στις αντιδράσεις υδροαλκοξυκαρβονυλίωσης και Heck, η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων ήταν αρκετά χαμηλότερη.

Τέλος, η καταλυτική δράση των συμπλόκων του Pt(II) μελετήθηκε σε αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης και καταλυτικής υδρογόνωσης, με τα προκαταρκτικά αποτελέσματα να μην είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά.

12.2 Ακίνητοποίηση συμπλόκων

Στόχος της ακίνητοποίησης των συμπλόκων σε ανόργανο φορέα ήταν η εκμετάλλευση ορισμένων πλεονεκτημάτων που προσφέρει η ετερογενής κατάλυση, όπως είναι ο ευκολότερος διαχωρισμός του καταλύτη από τα προϊόντα και η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησής του. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε ο ακίνητοποιημένος καταλύτης, ο οποίος είχε ανακτηθεί, και τα οποία έδειξαν χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα του συστήματος.

Μειονέκτημα που παρουσίασαν τα ακίνητοποιημένα σύμπλοκα είναι η δυσκολία της ανάκτησής τους. Τα ακίνητοποιημένα σύμπλοκα του Pd(II) λόγω της φύσης της αντίδρασης στην οποία χρησιμοποιήθηκαν (σύζευξη Suzuki-Miyaura) θα έπρεπε να υποστούν εκπλύσεις με H₂O, προς απομάκρυνση της βάσης, του βορονικού οξέος και των αλάτων που σχηματίζονται κατά την αντίδραση. Όμως, η χρήση H₂O έδειξε ότι αδρανοποιεί τον ακίνητοποιημένο καταλύτη. Έτσι, η χρήση H₂O είναι απαγορευτική για την ανάκτηση του

ακίνητοποιημένου συμπλόκου, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα για το σύστημα.

Ένα σημαντική πλεονέκτημα, είναι ότι το ακίνητοποιημένο σύμπλοκο παρουσιάζει εξίσου υψηλή καταλυτική δραστηριότητα με το ελεύθερο σύμπλοκο.

12.3 Προοπτικές

Από τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν, τα σύμπλοκα του Pd(II) παρουσίασαν την πιο ενδιαφέρουσα καταλυτική δραστηριότητα, ιδιαίτερα στις αντιδράσεις σύζευξης Suzuki-Miyaura. Μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ακίνητοποιημένα σύμπλοκα του Pd(II) όπου ανοίγονται αξιόλογες προοπτικές. Συγκεκριμένα, στις καταλυτικές αντιδράσεις Suzuki-Miyaura, μπορεί να δοκιμαστεί η χρήση ακίνητοποιημένων συμπλόκων του Pd(II) σε διαφορετικά είδη φορέων και η δυνατότητα ανάκτησής τους. Επίσης, για το ακίνητοποιημένο σύστημα που έχει ήδη παρασκευαστεί, θα είχε ενδιαφέρον η τροποποίηση της επιφάνειας του ανόργανου φορέα (δέσμευση των ελεύθερων ομάδων -OH της επιφάνειάς του με τη χρήση κάποιου σιλανίου) και η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς του τροποποιημένου συστήματος.

Κατά την αντίδραση Suzuki-Miyaura, παρατηρείται ο σχηματισμός νανοσωματιδίων Pd. Τα νανοσωματίδια Pd είναι μία πολύ δραστική καταλυτική μορφή παλλαδίου, επομένως η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός τους θα είχε μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς θα μπορούσε να μας αποδώσει ένα πολύ δραστικό καταλυτικό σύστημα.

Τέλος, ενδιαφέρον θα είχε η μελέτη της επίδρασης της σφαίρας σύνταξης γύρω από το μεταλλικό κέντρο. Θα μπορούσαν να παρασκευαστούν τα αντίστοιχα μονο-οξειδωμένα παράγωγα των υποκαταστατών και τα αντίστοιχα μεταλλικά σύμπλοκα του Ni(II), Pd(II) και Pt(II). Η καταλυτική δράση των ελεύθερων και των ακίνητοποιημένων συμπλόκων θα μπορούσε να μελετηθεί σε αντιδράσεις όμοιες με αυτές που μελετήθηκαν με τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας Ορολογίας

dppp	1,2-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)αιθάνιο
dppp	3-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)προπάνιο
COD	1,5-κυκλοοκταδιένιο
TPPTS	Μετά νατρίου άλας της 3,3',3''-τρις-σουλφουρωμένης τριφαινυλοφωσφίνης
dba	Διβενζυλοδιακετόνη
ee	Εναντιομερική περίσσεια
NMR	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
IR	Υπέρυθρο
ppm	Μέρη στο εκατομύριο
DME	1,2-διμεθοξυαιθάνιο
XRD	Περίθλαση ακτίνων-Χ
XRF	Φθορισμός ακτίνων-Χ
DMF	Διμεθυλοφορμαμίδιο
THF	Τετραϋδροφουράνιο

Συντμήσεις-Αρτικόλεξα-Ακρωνύμια

dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propane
COD	1,5-Cyclooctadiene
TPPTS	3,3',3''-Phosphanetriyltris(benzenesulfonic acid) trisodium salt
dba	Dibenzylideneacetone
ee	Enantiomeric excess
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
IR	InfraRed
ppm	Parts per million
DME	1,2-Dimethoxyethane
XRD	X-ray diffraction
XRF	X-ray fluorescence
DMF	Dimethylformamide
THF	Tetrahydrofuran

Βιβλιογραφία

- [1] M. Yamamura, I. Moritani, and S.-I. Murahashi, The Reaction of Σ -Vinylpalladium Complexes with Alkylolithiums. Stereospecific Syntheses of Olefins from Vinyl Halides and Alkylolithiums, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 91, C39-C42.
- [2] K. Tamao, K. Sumitani, and M. Kumada, Selective Carbon-Carbon Bond Formation by Cross-Coupling of Grignard Reagents with Organic Halides. Catalysis by Nickel-Phosphine Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4374-4376.
- [3] J. Adrio, and J. C. Carretero, Functionalized Grignard Reagents in Kumada Cross-Coupling Reactions, *ChemCatChem*, **2010**, 2, 1384-1386.
- [4] M. E. Limmert, A. H. Roy, and J. F. Hartwig, Kumada Coupling of Aryl and Vinyl Tosylates under Mild Conditions, *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 9364-9370.
- [5] C. A. Busacca, M. C. Eriksson, and R. Fiaschi, Cross Coupling of Vinyl Triflates and Alkyl Grignard Reagents Catalyzed by Nickel(0)-Complexes, *Tetrahedron Lett.*, **1999**,40, 3101-3104.
- [6] A. Rudolph, and M. Lautens, Secondary Alkyl Halides in Transition-Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 2656-2670.
- [7] X. Hu, Nickel-Catalyzed Cross Coupling of Non-Activated Alkyl Halides: A Mechanistic Perspective, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 1867-1886.
- [8] J. Terao, H. Watanabe, A. Ikumi, H. Kuniyasu, and N. Kambe, Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Grignard Reagents with Alkyl Halides and Tosylates: Remarkable Effect of 1,3-Butadienes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4222-4223.

- [9] M. Kumada, "Nickel and Palladium Complex Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organometallic Reagents with Organic Halides". *Pure Appl. Chem.*, **1980**, 52, 669-679.
- [10] A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, and H. Krause, Iron-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13856-13863.
- [11] B. Holzer, and R. W. Hoffmann, Kumada-Corriu Coupling of Grignard Reagents, Probed with a Chiral Grignard Reagent, *Chem. Commun.*, **2003**, 732-733.
- [12] C. E. I. Knappe, and A. Jacobi von Wangelin, 35 Years of Palladium-Catalyzed Cross-Coupling with Grignard Reagents: How Far Have We Come?, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4948-4962.
- [13] G. D. Jones, C. McFarland, T. J. Anderson, and D. A. Vicic, Analysis of Key Steps in the Catalytic Cross-Coupling of Alkyl Electrophiles under Negishi-Like Conditions, *Chem. Commun.*, **2005**, 0, 4211-4213.
- [14] A. C. Frisch, and M. Beller, Catalysts for Cross-Coupling Reactions with Non-Activated Alkyl Halides, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2005**, 44, 674-688.
- [15] T. Hayashi, A. Yamamoto, M. Hojo, K. Kishi, Y. Ito, E. Nishioka, H. Miura, and K. Yanagi, Asymmetric Synthesis Catalyzed by Chiral Ferrocenylphosphine-Transition Metal Complexes: VII. New Chiral Ferrocenylphosphines with C₂ Symmetry, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 370, 129-139.
- [16] Y. Ikoma, K. Ando, Y. Naoi, T. Akiyama, and A. Sugimori, Halogen Selectivity in Nickel Salt-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Grignard Reagents with Bromochlorobenzenes a Novel Synthetic Method of Unsymmetrical Terphenyl, *Synth. Commun.*, **1991**, 21, 481-487.
- [17] J. J. Li, and D. S. Johnson, *Modern Drug Synthesis*, Wiley, Hoboken, N.J., **2010**.

- [18] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, and C.-S. Hsu, Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 5868-5923.
- [19] T. Banno, Y. Hayakawa, and M. Umeno, Some Applications of the Grignard Cross-Coupling Reaction in the Industrial Field, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653, 288-291.
- [20] N. Miyaura, and A. Suzuki, Stereoselective Synthesis of Arylated (E)-Alkenes by the Reaction of Alk-1-Enylboranes with Aryl Halides in the Presence of Palladium Catalyst, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 0, 866-867.
- [21] A. Suzuki, Recent Advances in the Cross-Coupling Reactions of Organoboron Derivatives with Organic Electrophiles, 1995–1998, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 147-168.
- [22] S. P. Stanforth, Catalytic Cross-Coupling Reactions in Biaryl Synthesis, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 263-303.
- [23] N. Miyaura, and A. Suzuki, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457-2483.
- [24] B. Cornils, and W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds : A Comprehensive Handbook in Three Volumes*, 2nd, completely rev. and enlarged ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [25] T. Riermeier, A. Zapf, and M. Beller, Palladium–Catalyzed C–C– and C–N–Coupling Reactions of Aryl Chlorides, *Top. Catal.*, **1997**, 4, 301-309.
- [26] M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, and C. Brossmer, Palladacycles as Efficient Catalysts for Aryl Coupling Reactions, *Angew. Chem. Int. Edi.*, **1995**, 34, 1848-1849.

- [27] M. Joshaghani, M. Daryanavard, E. Rafiee, and S. Nadri, Synthesis and Applications of a New Palladacycle as a High Active Catalyst in the Suzuki Couplings, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3135-3140.
- [28] W. A. Herrmann, N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1290-1309.
- [29] V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, and W. A. Herrmann, N-Heterocyclic Carbenes: Part 26. N-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium(0): Synthesis and Application in the Suzuki Cross-Coupling Reaction, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595, 186-190.
- [30] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, and W. A. Herrmann, Combining N-Heterocyclic Carbenes and Phosphines: Improved Palladium(II) Catalysts for Aryl Coupling Reactions, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 585, 348-352.
- [31] W. A. Herrmann, and C. Köcher, N-Heterocyclic Carbenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 2162-2187.
- [32] C. Zhang, and M. L. Trudell, Palladium-Bisimidazol-2-Ylidene Complexes as Catalysts for General and Efficient Suzuki Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides with Arylboronic Acids, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 595-598.
- [33] C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, and S. P. Nolan, Palladium-Imidazol-2-Ylidene Complexes as Catalysts for Facile and Efficient Suzuki Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides with Arylboronic Acids, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 3804-3805.
- [34] W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, and M. Spiegler, Chelating N-Heterocyclic Carbene Ligands in Palladium-Catalyzed Heck-Type Reactions, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 557, 93-96.
- [35] A. Zapf, A. Ehrentraut, and M. Beller, A New Highly Efficient Catalyst System for the Coupling of Nonactivated and Deactivated Aryl Chlorides with Arylboronic Acids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39,

- [36] A. F. Littke, C. Dai, and G. C. Fu, Versatile Catalysts for the Suzuki Cross-Coupling of Arylboronic Acids with Aryl and Vinyl Halides and Triflates under Mild Conditions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 4020-4028.
- [37] A. F. Littke, and G. C. Fu, A Convenient and General Method for Pd-Catalyzed Suzuki Cross-Couplings of Aryl Chlorides and Arylboronic Acids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 3387-3388.
- [38] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, and S. L. Buchwald, Highly Active Palladium Catalysts for Suzuki Coupling Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9550-9561.
- [39] J. P. Wolfe, and S. L. Buchwald, A Highly Active Catalyst for the Room-Temperature Amination and Suzuki Coupling of Aryl Chlorides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2413-2416.
- [40] D. W. Old, J. P. Wolfe, and S. L. Buchwald, A Highly Active Catalyst for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: Room-Temperature Suzuki Couplings and Amination of Unactivated Aryl Chlorides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9722-9723.
- [41] W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, and C.-P. Reisinger, Application of Palladacycles in Heck Type Reactions, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 23-41.
- [42] T. Mizoroki, K. Mori, and A. Ozaki, Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1971**, 44, 581-581.
- [43] R. F. Heck, and J. P. Nolley, Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl, and Styryl Halides, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 2320-2322.
- [44] A. Schoenberg, and R. F. Heck, Palladium-Catalyzed Amidation of Aryl, Heterocyclic, and Vinylic Halides, *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 3327-3331.

- [45] H. A. Dieck, and R. F. Heck, Organophosphinepalladium Complexes as Catalysts for Vinylic Hydrogen Substitution Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 1133-1136.
- [46] B. A. Patel, C. B. Ziegler, N. A. Cortese, J. E. Plevyak, T. C. Zebovitz, M. Terpkö, and R. F. Heck, Palladium-Catalyzed Vinylic Substitution Reactions with Carboxylic Acid Derivatives, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 3903-3907.
- [47] W. Cabri, and I. Candiani, Recent Developments and New Perspectives in the Heck Reaction, *Acc. Chem. Res.*, 1995, 28, 2-7.
- [48] T. Mitsudo, W. Fischetti, and R. F. Heck, Palladium-Catalyzed Syntheses of Aryl Polyenes, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 1640-1646.
- [49] W. Fischetti, K. T. Mak, F. G. Stakem, J. Kim, A. L. Rheingold, and R. F. Heck, Palladium-Catalyzed Syntheses of Conjugated Polyenes, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 948-955.
- [50] L. C. Kao, F. G. Stakem, B. A. Patel, and R. F. Heck, Palladium-Catalyzed Reactions of Vinylic Bromides with Allylic Alcohol and Amine Derivatives, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 1267-1277.
- [51] R. F. Heck, Palladium-Catalyzed Reactions of Organic Halides with Olefins, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 146-151.
- [52] C. B. Ziegler, and R. F. Heck, Palladium-Catalyzed Vinylic Substitution with Highly Activated Aryl Halides, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 2941-2946.
- [53] T. C. Zebovitz, and R. F. Heck, Palladium-Catalyzed Arylation of Unsaturated Acetals and Ketals, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 3907-3909.
- [54] V. P. W. Böhm, and W. A. Herrmann, Nonaqueous Ionic Liquids: Superior Reaction Media for the Catalytic Heck-Vinylation of Chloroarenes, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1017-1025.
- [55] W. A. Herrmann, and V. P. W. Böhm, Heck Reaction Catalyzed by Phospha-Palladacycles in Non-Aqueous Ionic Liquids, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 572, 141-145.

- [56] W. A. Herrmann, C. Brossmer, C.-P. Reisinger, T. H. Riermeier, K. Öfele, and M. Beller, Palladacycles: Efficient New Catalysts for the Heck Vinylation of Aryl Halides, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1357-1364.
- [57] W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, and H. Fischer, Palladacycles as Structurally Defined Catalysts for the Heck Olefination of Chloro- and Bromoarenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 1844-1848.
- [58] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, and G. R. J. Artus, N-Heterocyclic Carbenes: Generation under Mild Conditions and Formation of Group 8–10 Transition Metal Complexes Relevant to Catalysis, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 772-780.
- [59] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, and G. R. J. Artus, Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes—a New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 2371-2374.
- [60] J. Schwarz, V. P. W. Böhm, M. G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Hieringer, and G. Raudaschl-Sieber, Polymer-Supported Carbene Complexes of Palladium: Well-Defined, Air-Stable, Recyclable Catalysts for the Heck Reaction, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1773-1780.
- [61] D. A. Albisson, R. B. Bedford, and P. N. Scully, Orthopalladated Triarylphosphite Complexes as Highly Efficient Catalysts in the Heck Reaction, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 9793-9796.
- [62] Y. Sato, S. Watanabe, and M. Shibasaki, Further Studies on a Catalytic Asymmetric Synthesis of Decalin Derivatives, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 2589-2592.
- [63] A. de Meijere, and F. E. Meyer, Fine Feathers Make Fine Birds: The Heck Reaction in Modern Garb, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 33, 2379-2411.

- [64] J.-M. Gaudin, Intramolecular Heck Reaction with Substrates Possessing an Allylic Alcohol Moiety, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 6113-6116.
- [65] R. C. Larock, H. Song, B. E. Baker, and W. H. Gong, Synthesis of Bicyclic and Polycyclic Alkenes Via Palladium-Catalyzed Intramolecular Arylation and Vinylation, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 2919-2922.
- [66] R. A. DeVries, and A. Mendoza, Synthesis of High-Purity O- and P-Vinyltoluenes by the Heck Palladium-Catalyzed Arylation Reaction, *Organometallics*, **1994**, 13, 2405-2411.
- [67] A. Spencer, A Highly Efficient Version of the Palladium-Catalysed Arylation of Alkenes with Aryl Bromides, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 258, 101-108.
- [68] H.-U. Blaser, and A. Spencer, The Palladium-Catalysed Arylation of Activated Alkenes with Aryl Chlorides, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 233, 267-274.
- [69] P. Giuseppe Ciattini, E. Morera, and G. Ortar, Palladium-Catalyzed B-Vinylation of Vinyl Acetate with Enol Triflates. An Entry to 1-Acetoxy-1,3-Dienes, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 1579-1582.
- [70] S. Cacchi, P. G. Ciattini, E. Morera, and G. Ortar, A Novel Approach to α -Keto Acid Derivatives Via Palladium-Catalyzed Arylation and Vinylation of Methyl α -Methoxyacrylate, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 3039-3042.
- [71] S. Cacchi, E. Morera, and G. Ortar, Palladium-Catalysed Vinylation of Enol Triflates, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 2271-2274.
- [72] W. Cabri, I. Candiani, A. Bedeschi, and R. Santi, Bidentate Nitrogen Ligands in Heck Type Reactions, *Synlett*, **1992**, 871-872.
- [73] W. J. Scott, M. R. Pena, K. Sward, S. J. Stoessel, and J. K. Stille, Palladium-Catalyzed Olefination of Vinyl Triflates, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2302-2308.

- [74] M. Prashad, J. C. Tomesch, J. R. Wareing, H. C. Smith, and S. H. Cheon, Palladium Catalyzed Double Heck Arylation of Cyclopentene, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 2877-2880.
- [75] R. C. Larock, and W. H. Gong, Palladium-Catalyzed Intermolecular Vinylation of Cyclic Alkenes, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 2047-2050.
- [76] R. C. Larock, and B. E. Baker, Palladium-Catalyzed Intermolecular Allylic Arylation of Cyloalkenes, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 905-908.
- [77] G. D. Daves, and A. Hallberg, 1,2-Additions to Heteroatom-Substituted Olefins by Organopalladium Reagents, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1433-1445.
- [78] C. M. Andersson, and A. Hallberg, Synthesis Of .Beta.-Arylvinyl Ethers by Palladium-Catalyzed Reaction of Aroyl Chlorides with Vinyl Ethers, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 235-239.
- [79] K. Karabelas, and A. Hallberg, Palladium-Catalysed Arylation of Vinyltrimethylsilane in the Presence of Silver Nitrate, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 3131-3132.
- [80] W. Smadja, S. Czernecki, G. Ville, and C. Georgoulis, Palladium Chloride-Sodium Bicarbonate-Catalyzed Phenylation of Acyclic Allylic Alcohols. 3. 1,2-Chirality Transfer in a Heck Reaction Via a Wacker-Type Intermediate, *Organometallics*, **1987**, 6, 166-169.
- [81] W. Heitz, and A. Knebelkamp, Synthesis of Fluorostyrenes Via Palladium-Catalyzed Reactions of Aromatic Halides with Fluoroolefins, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1991**, 12, 69-75.
- [82] H.-P. Weitzel, and K. Müllen, Polyarylenes and Poly(Arylenevinylene)S, 4. Novel Anthracene-Containing Poly(Arylenevinylene)S Via Poly-Heck Reaction, *Makromol. Chem.*, **1990**, 191, 2837-2851.
- [83] W. Heitz, W. Brüggling, L. Freund, M. Gailberger, A. Greiner, H. Jung, U. Kampschulte, N. Nießner, F. Osan, H.-W. Schmidt, and M. Wicker,

- Synthesis of Monomers and Polymers by the Heck Reaction, *Makromol. Chem.*, **1988**, 189, 119-127.
- [84] A. Greiner, and W. Heitz, New Synthetic Approach to Poly(1,4-Phenylenevinylene) and Its Derivatives by Palladium Catalyzed Arylation of Ethylene, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1988**, 9, 581-588.
- [85] O. Loiseleur, P. Meier, and A. Pfaltz, Chiral Phosphanyldihydrooxazoles in Asymmetric Catalysis: Enantioselective Heck Reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 200-202.
- [86] F. Ozawa, Y. Kobatake, and T. Hayashi, Palladium-Catalyzed Asymmetric Alkenylation of Cyclic Olefins, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 2505-2508.
- [87] F. Ozawa, A. Kubo, and T. Hayashi, Catalytic Asymmetric Arylation of 2,3-Dihydrofuran with Aryl Triflates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, vol. 113, 1417-1419.
- [88] W. A. Herrmann, and C. W. Kohlpaintner, Water-Soluble Ligands, Metal Complexes, and Catalysts: Synergism of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 1524-1544.
- [89] T. Jeffery, Heck-Type Reactions in Water, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 3051-3054.
- [90] J. Pierre Genet, and M. Savignac, Recent Developments of Palladium(0) Catalyzed Reactions in Aqueous Medium, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 305-317.
- [91] H. C. Zhang, and G. D. Daves, Water Facilitation of Palladium-Mediated Coupling Reactions, *Organometallics*, **1993**, 12, 1499-1500.
- [92] J. P. Genet, E. Blart, and M. Savignac, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in a Homogeneous Aqueous Medium, *Synlett*, **1992**, 715-717.

- [93] T. I. Wallow, and B. M. Novak, In Aqua Synthesis of Water-Soluble Poly(P-Phenylene) Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7411-7412.
- [94] M. Safi, and D. Sinou, Palladium(0)-Catalyzed Substitution of Allylic Substrates in a Two-Phase Aqueous-Organic Medium, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 2025-2028.
- [95] A. L. Casalnuovo, and J. C. Calabrese, Palladium-Catalyzed Alkylations in Aqueous Media, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4324-4330.
- [96] A. Spencer, Homogeneous Palladium-Catalysed Arylation of Activated Alkenes with Aryl Chlorides, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 270, 115-120.
- [97] J. B. Davison, N. M. Simon, and S. A. Sojka, Palladium Catalyzed Olefin Arylation: Extending the Scope of the Heck Reaction to Aryl Chlorides, *J. Mol. Catal.*, **1984**, 22, 349-352.
- [98] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Broißmer, K. Öfele, T. Priermeier, and W. Scherer, (Dihalogenmethyl)Palladium(II)-Komplexe Aus Palladium(O)-Vorstufen Des Dibenzylidenacetons: Synthese, Strukturchemie Und Reaktivität Ag], *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 461, 51-60.
- [99] K. C. Kong, and C. H. Cheng, Facile Aryl-Aryl Exchange between the Palladium Center and Phosphine Ligands in Palladium(II) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 6313-6315.
- [100] V. V. Grushin, Thermal Stability, Decomposition Paths, and Ph/Ph Exchange Reactions of $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{Ph})\text{X}]$ (X = I, Br, Cl, F, and HF_2), *Organometallics*, **2000**, 19, 1888-1900.
- [101] L. s. Kollár, *Modern Carbonylation Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [102] M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, and H. Jiao, Catalytic Markovnikov and Anti-Markovnikov Functionalization of Alkenes and Alkynes: Recent

- Developments and Trends, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3368-3398.
- [103] M. Kawana, S. Nakamura, E. Watanabe, and H. Urata, Hydroesterification of Ethylene Catalyzed by Pd(II) Complexes: an ab initio Mo Study, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 542, 185-189.
- [104] G. Cavinato, and L. Toniolo, On the Mechanism of the Hydrocarboxylation of Olefins Catalyzed by Palladium Complexes, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 398, 187-195.
- [105] D. Milstein, Aspects of Intermediacy of Carbalkoxymetal Complexes in Carbon Monoxide Reactions, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 428-434.
- [106] J. F. Knifton, Linear Carboxylic Acid Esters From .Alpha.-Olefins. I. Catalysis by Homogeneous Platinum Complexes, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 793-797.
- [107] I. del Río, C. Claver, Piet W. N. M. van Leeuwen, On the Mechanism of the Hydroxycarbonylation of Styrene with Palladium Systems, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2719-2738.
- [108] B. El Ali, and H. Alper, Regiochemical Synthesis of Straight Chain Acids by the Palladium (II) Catalysed Hydrocarboxylation of Olefins with Oxalic Acid, *J. Mol. Catal.*, **1993**, 80, 377-381.
- [109] C. Pisano, A. Mezzetti, and G. Consiglio, Selectivity of the Carbonylation of Styrene by Cationic Palladium Complexes, *Organometallics*, **1992**, 11, 20-22.
- [110] T. Fuchikami, K. Ohishi, and I. Ojima, Regioselective Hydroesterification and Hydrocarboxylation of 3,3,3-Trifluoropropene and Pentafluorostyrene Catalyzed by Phosphine-Palladium Complex, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 3803-3807.
- [111] G. Consiglio, S. C. A. Nefkens, C. Pisano, and F. Wenzinger, On the Regioselectivity Control in the Palladium-Catalyzed Hydro-Alkoxy carbonylation of A,B-Unsaturated Esters, *Hel. Chim. Acta*, **1991**, 74, 323-325.

- [112] P. W. N. M. van Leeuwen, M. A. Zuideveld, B. H. G. Swennenhuis, Z. Freixa, P. C. J. Kamer, K. Goubitz, J. Fraanje, M. Lutz, and A. L. Spek, Alcoholysis of Acylpalladium(II) Complexes Relevant to the Alternating Copolymerization of Ethene and Carbon Monoxide and the Alkoxyacylation of Alkenes: The Importance of Cis-Coordinating Phosphines, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5523-5539.
- [113] I. del Río, N. Ruiz, C. Claver, Regioselectivity in Hydroxycarbonylation of Styrene with Pd Systems. The Role of the Counter Anion, *Inorg.Chem. Commun.*, **2000**, 3, 166-168.
- [114] Y. Sugi, and K.-i. Bando, The Palladium Catalyzed Carbonylation of Styrene. Effects of the Phosphines on the Products, *Chem. Lett.*, **1976**, 5, 727-730.
- [115] E. Guiu, M. Caporali, B. Muñoz, C. Müller, M. Lutz, A. L. Spek, C. Claver, P. W. N. M. van Leeuwen, Electronic Effect of Diphosphines on the Regioselectivity of the Palladium-Catalyzed Hydroesterification of Styrene, *Organometallics*, **2006**, 25, 3102-3104.
- [116] H. Zhou, J. Hou, J. Cheng, S. Lu, H. Fu, and H. Wang, Asymmetric hydroesterification of styrene by PdCl₂-CuCl₂-chiral phosphine catalyst systems, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 543, 227-228.
- [117] I. del Río, N. Ruiz, C. Claver, L. A. van der Veen, P. W. N. M. van Leeuwen, Hydroxycarbonylation of Styrene with Palladium Catalysts: The Influence of the Mono- and Bidentate Phosphorus Ligand, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 161, 39-48.
- [118] J. Girones, J. Duran, A. Polo, and J. Real, Enantioselectivity in the catalytic hydroesterification of acenaphthylene: direct evidence of the racemization of Pd^{II}-alkyl species by a degenerate substitution equilibrium with Pd⁰L_n, *Chem. Commun.*, **2003**, 0, 1776-1778.
- [119] M. D. Miquel-Serrano, A. Aghmiz, M. Diéguez, A. M. Masdeu-Bultó, C. Claver, and D. Sinou *, Recoverable Chiral Palladium–Sulfonated

- Diphosphine Catalysts for the Asymmetric Hydrocarboxylation of Vinyl Arenes, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, 10, 4463-4467.
- [120] K. Nozaki, M. L. Kantam, T. Horiuchi, and H. Takaya, Hydroesterification of Styrene Catalyzed by Montmorillonite-Diphenylphosphinepalladium(II) Chloride in the Presence of Chiral Phosphines, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 118, 247-253.
- [121] M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, and R. Goddard, Substituent Effects in the Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of Olefins Using Bis(Diarylphosphino)Methylamino Ligands, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 5967-5970.
- [122] N. C. Payne, and D. W. Stephan, Preparation and ^{31}P Nmr Studies of Platinum Complexes of Some Chiral, Bidentate Phosphines, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 221, 203 - 222.
- [123] R. P. K. Babu, S. S. Krishnamurthy, and M. Nethaji, Short-Bite Chiral Diphosphazanes Derived from (S)-Alpha-Methyl Benzyl Amine and Their Pd, Pt and Rh Metal Complexes, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1995**, 6, 427 - 438.
- [124] J. W. Faller, J. Lloret-Fillol, and J. Parr, Complexes of Elements of Groups 9 and 10 with New Chiral Chelating Bisphosphine Monosulfide and Monoselenide Ligands, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 883 - 888.
- [125] E. Simón-Manso, and M. Valderrama, Group VIII Transition Metal Complexes with the Chiral Diphosphazane Ligand (S)-A-(Ph_2P) $_2\text{N}(\text{CHMePh})$: Synthesis and Structural Characterization, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 380-386.
- [126] E. Simón-Manso, M. Valderrama, P. Gantzel, and C. P. Kubiak, Chiral Sulfur Diphosphazanes Derived from S-(Ph_2P) $_2\text{N}(\text{CHMePh})$ and its Rhodium(I), (III) and Iridium(III) Complexes. Crystal Structures of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{CHMePh})\text{Ph}_2$, $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\}_2\text{N}(\text{CHMePh})$ and $[(\text{Cp}^*)\text{MCl}\{\eta^2\text{-P,S-Ph}_2\text{PNHP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]\text{BF}_4$, $\text{Cp}^*=\text{H}_5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{M}=\text{Rh, Ir}$, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 651, 90-97.

- [127] T. S. Venkatakrishnan, S. S. Krishnamurthy, and M. Nethaji, Chalcogen-Capped Ruthenium Carbonyl Clusters Derived from Diphosphazane Mono- and Dichalcogenides of the Type $X_2P(E)N(R)PX_2$ and $X_2P(E)N(R)P(E)X_2$ (E=S or Se), *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 4001-4017.
- [128] P. Braunstein, H.-P. Kormann, W. Meyer-Zaika, R. Pugin, and G. Schmid, Strategies for the Anchoring of Metal Complexes, Clusters, and Colloids inside Nanoporous Alumina Membranes, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 4637 - 4646.
- [129] D. Drew, J. R. Doyle, and A. G. Shaver, "Cyclic-Diolefin Complexes of Platinum and Palladium", *Inorg. Synth.*, Editor F.A. Cotton, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, 52.
- [130] D. Drew, J. R. Doyle, and A. G. Shaver, "Cyclic-Diolefin Complexes of Platinum and Palladium", *Inorg. Synth.*, Editor F.A. Cotton John Wiley & Sons, Inc., **2007**, 53.
- [131] D. Drew, J. R. Doyle, and A. G. Shaver, "Cyclic-Diolefin Complexes of Platinum and Palladium", *Inorganic Syntheses*, Editor F.A. Cotton John Wiley & Sons, Inc., **2007**, 48.
- [132] T. Posset, J. Guenther, J. Pope, T. Oeser, and J. Blumel, Immobilized Sonogashira Catalyst Systems: New Insights by Multinuclear HRMAS NMR Studies, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 2059-2061.
- [133] N. Levesanos, I. Stamatopoulos, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, and P. Kyritsis, Structural effects of the chelating rings in *trans*- $[Ni\{Ph_2P(Se)NPh_2-Se,P\}_2]$ and *trans*- $[Ni\{Ph_2P(Se)NPh_2-Se,P\}\{Ph_2P(Se)N(H)PPh_2-Se,P\}]Cl \cdot CH_2Cl_2 \cdot H_2O$ Complexes, *Polyhedron*, **2009**, 28, 3305-3309.
- [134] G. C. Vougioukalakis, I. Stamatopoulos, N. Petzetakis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Terzis, P. Kyritsis, M. Pitsikalis, and N. Hadjichristidis, Controlled Vinyl-Type Polymerization of Norbornene

- with a Nickel(II) Diphosphinoamine/Methylaluminumoxane Catalytic System, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2009, 47, 5241-5250.
- [135] C. R. Groom, and F. H. Allen, The Cambridge Structural Database in Retrospect and Prospect, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 662 – 671.
- [136] J. Blümel, Reactions of Ethoxysilanes with Silica: A Solid-State NMR Study, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2112-2113.
- [137] S. Reinhard, P. Šoba, F. Rominger, and J. Blümel, New Silica-Immobilized Nickel Catalysts for Cyclotrimerizations of Acetylenes, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 589-602.
- [138] G. Tsiavaliaris, S. Haubrich, C. Merckle, and J. Blümel, New Bifunctional Chelating Phosphine Ligands for Immobilization of Metal Complexes on Oxidic Supports, *Synlett*, **2001**, 391-393.
- [139] R. Fetouaki, A. Seifert, M. Bogza, T. Oeser, and J. Blümel, Synthesis, Immobilization, and Solid-State NMR of New Phosphine Linkers with Long Alkyl Chains, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 4865-4873.
- [140] F. Piestert, R. Fetouaki, M. Bogza, T. Oeser, and J. Blümel, Easy One-Pot Synthesis of New Dppm-Type Linkers for Immobilizations, *Chem. Commun.*, **2005**, 1481-1483.
- [141] M. Bogza, T. Oeser, and J. Blümel, Synthesis, Structure, Immobilization and Solid-State NMR of New Dppp- and Tripod-Type Chelate Linkers, *J. Organomet. Chem*, **2005**, 690, 3383-3389.
- [142] T. Posset, and J. Blümel, New Mechanistic Insights Regarding Pd/Cu Catalysts for the Sonogashira Reaction: Hrmrmas Nmr Studies of Silica-Immobilized Systems, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 8394-8395.
- [143] C. Merckle, and J. Blümel, Bifunctional Phosphines Immobilized on Inorganic Oxides, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3617-3623.
- [144] K. D. Behringer, and J. Blümel, Reactions of Ethoxysilanes with Silica: A Solid-State Nmr Study, *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.*, **1996**, 19, 2753-2765.

- [145] Y. Yang, B. Beele, and J. Blümel, Easily Immobilized Di- and Tetrakisphosphine Linkers: Rigid Scaffolds That Prevent Interactions of Metal Complexes with Oxide Supports, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3771-3773.
- [146] W. H. Hersh, False Aa'X Spin-Spin Coupling Systems in ^{13}C Nmr: Examples Involving Phosphorus and a 20-Year-Old Mystery in Off-Resonance Decoupling, *J. Chem. Educ.*, **1997**, 74, 1485-1489.
- [147] W. H. Hersh, P. Xu, B. Wang, J. W. Yom, and C. K. Simpson, Synthesis of Tungsten Carbonyl and Nitrosyl Complexes of Monodentate and Chelating Aryl-N-Sulfonylphosphoramides, the First Members of a New Class of Electron-Withdrawing Phosphine Ligands. Comparative Ir and ^{13}C and ^{31}P NMR Study of Related Phosphorus Complexes, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5453-5459.
- [148] R. K. Harris, Comments on N.M.R. Spectra of the $\text{X}_n\text{AA}'\text{X}_n'$ Type, *Can. J. Chem.*, **1964**, 42, 2275-2281.
- [149] C. Merckle, and J. Blümel, Improved Rhodium Hydrogenation Catalysts Immobilized on Silica, *Top. Catal.*, **2005**, 34, 5-15
- [150] C. Merckle, and J. Blümel, Improved Rhodium Hydrogenation Catalysts Immobilized on Oxidic Supports, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 584-588.
- [151] C. Merckle, S. Haubrich, and J. Blümel, Immobilized Rhodium Hydrogenation Catalysts, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 627, 44-54.
- [152] K. D. Behringer, and J. Blümel, ^{61}Ni NMR Spectroscopy of di- and tricarbonylnickel Complexes, *Magn. Reson. Chem.*, **1995**, 33, 729-733.
- [153] I. Stamatopoulos, M. Plaček, V. Psycharis, A. Terzis, J. Svoboda, P. Kyritsis, and J. Vohlídal, Structural and Spectroscopic Characteristics of $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-S-CHMePh-P,P}'\}\text{X}_2]$, X=Cl, Br: Catalytic Activity and Selectivity in Kumada and Suzuki-Miyaura Coupling Reactions, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 387, 390-395.

- [154] F. Allen, The Cambridge Structural Database: A Quarter of a Million Crystal Structures and Rising, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2002**, 58, 380-388.
- [155] K. Tamao, Y. Kiso, K. Sumitani, and M. Kumada, Alkyl Group Isomerization in the Cross-Coupling Reaction of Secondary Alkyl Grignard Reagents with Organic Halides in the Presence of Nickel-Phosphine Complexes as Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 9268-9269.
- [156] A. F. Indolese, Suzuki-Type Coupling of Chloroarenes with Arylboronic Acids Catalysed by Nickel Complexes, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3513-3516.
- [157] R. D. McCullogh, S. P. Williams, S. Tristram-Nagle, M. Jayaraman, P. C. Ewbank, and L. Miller, The First Synthesis and New Properties of Regioregular, Head-to-Tail Coupled Polythiophenes, *Synth. Met.*, **1995**, 69, 279-282.
- [158] D. Bondarev, J. Zedník, I. Šloufová, A. Sharf, M. Procházka, J. Pflieger, and J. Vohlídal, Synthesis and Properties of Cationic Polyelectrolyte with Regioregular Polyalkylthiophene Backbone and Ionic-Liquid Like Side Groups, *J. Pol. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2010**, 48, 3073-3081.
- [159] Y. Zhou, Z. Xi, W. Chen, and D. Wang, Dinickel(II) Complexes of Bis(N-Heterocyclic Carbene) Ligands Containing $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH})]$ Cores as Highly Efficient Catalysts for the Coupling of Aryl Chlorides, *Organometallics*, **2008**, 27, 5911-5920.
- [160] I. D. Kostas, F. J. Andreadaki, D. Kovala-Demertzi, P. Christos, and M. A. Demertzis, Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction of Aryl Bromides and Chlorides with Phenylboronic Acid under Aerobic Conditions Catalyzed by Palladium Complexes with Thiosemicarbazone Ligands, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 1967-1970.
- [161] D. Kovala-Demertzi, P. N. Yadav, M. A. Demertzis, J. P. Jasiski, F. J. Andreadaki, and I. D. Kostas, First Use of a Palladium Complex with a

Thiosemicarbazone Ligand as Catalyst Precursor for the Heck Reaction, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 2923-2926.