



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

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

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

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

**ΣΤΕΡΓΙΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ & ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ**

ΑΘΗΝΑ, 2015

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας συμπλόκων Ni(II) και Au(I) με υποκαταστάτες τύπου P-N-P και (P,P)

ΣΤΕΡΓΙΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

A.M.: 121602

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Επίκουρος Καθηγητής κ. Παναγιώτης Κυρίσης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επίκουρος Καθηγητής κ. Παναγιώτης Κυρίσης

Επίκουρος Καθηγητής κ. Σπυρίδων Κοΐνης

Λέκτορας κα. Πατρίνα Παρασκευοπούλου

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ
13 ΜΑΡΤΙΟΥ 2015**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή στόχος ήταν η χρήση δισχιδών υποκαταστατών τύπου φωσφόρου-αζώτου-φωσφόρου (P-N-P) και φωσφόρου-φωσφόρου (P,P) για τη σύνθεση μονοπυρηνικών $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{P,P})\text{X}_2]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, και διπυρηνικών $[\text{Au}^{\text{I}}]_2(\text{PNP})\text{Cl}_2$ συμπλόκων, $\text{PNP} = \text{Ph}_2\text{PN}(\text{R})\text{PPh}_2$, $\text{R} = \text{H}, \text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}, (\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Με τον συμβολισμό (P,P) αναφερόμαστε στον υποκαταστάτη 2,2-διφαινυλοφωσφίνο-1,1-διφαινύλιο. Ο χαρακτηρισμός των υποκαταστατών και των συμπλόκων πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερέθρου (IR) και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), ενώ η κρυσταλλική δομή του $[\text{Ni}(\text{P,P})\text{Br}_2]$ προσδιορίσθηκε με πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ. Επί πλέον, μελετήθηκε η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων $\text{Au}(\text{I})$ σε αντιδράσεις υδροαλκοξυλίωσης, και των συμπλόκων $\text{Ni}(\text{II})$ σε αντιδράσεις πολυμερισμού του νορβορνενίου και C-C σύζευξης. Το σύμπλοκο $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{P,P})\text{Cl}_2]$, υπό τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, είναι καταλυτικώς ανενεργό σε αντιδράσεις σύζευξης τύπου Suzuki. Αντιθέτως, τα σύμπλοκα του $\text{Au}(\text{I})$, που μελετήθηκαν ως προς την καταλυτική τους δράση σε αντιδράσεις υδροαλκοξυλίωσης, παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τέλος ελπιδοφόρα ήταν τα αποτελέσματα της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{P,P})\text{Br}_2]$ σε αντιδράσεις σύζευξης τύπου Kumada.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Σύνθεση συμπλόκων και καταλυτική δράση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: αμινοδιφωσφινικοί υποκαταστάτες, σύμπλοκα $\text{Ni}(\text{II})$ και $\text{Au}(\text{I})$, καταλυτικές αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης, ομογενής κατάλυση

ABSTRACT

In this thesis, the aim was to employ bidentate ligands of phosphorus-nitrogen-phosphorus (P-N-P) and phosphorus-phosphorus type (P,P), in order to prepare mononuclear $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{P,P})\text{X}_2]$, X = Cl, Br, and dinuclear $[\text{Au}^{\text{I}}_2(\text{PNP})\text{X}_2]$ type of complexes, PNP = $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{R})\text{PPh}_2$, R = H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$, $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. By the (P,P) notation we refer to the 2,2-diphenylphosphino-1,1-biphenyl ligand. The ligands and the complexes were characterized by infrared (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopies. In addition, the crystal structure of $[\text{Ni}(\text{P,P})\text{Br}_2]$ was determined by X-ray crystallography. The catalytic activity of the Au(I) complexes was studied in hydroalkoxylation reactions, whereas that of $[\text{Ni}(\text{P,P})\text{X}_2]$, X = Cl, Br, in polymerization of norbornene, as well as in Kumada and Suzuki C–C coupling reactions. The $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{P,P})\text{Cl}_2]$ complex, under the experimental conditions employed, is catalytically inactive in Suzuki coupling reactions. On the other hand, the Au(I) complexes showed a satisfactory catalytic activity in hydroalkoxylation reactions. Last, the catalytic activity of $[\text{Ni}(\text{P,P})\text{Br}_2]$ in Kumada coupling reactions is promising.

SUBJECT AREA: Synthesis of metal complexes and catalytic activity

KEYWORDS: aminobiphosphine ligands, Ni(II) and Au(I) complexes, catalytic cross-coupling reactions, homogenous catalysis

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Κατάλυση και Εφαρμογές της» του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών. Στο σύνολό της αντανακλά την εργασία πολλών ανθρώπων με τους οποίους είχα την τύχη να συνεργαστώ και τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Παναγιώτη Κυρίτση για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την υποστήριξή του. Επίσης τον ευχαριστώ για την ανάθεση του θέματος, τη φιλική του διάθεση και το γεγονός ότι πάντα βρισκόταν κοντά μας στο εργαστήριο.

Πολλά ευχαριστώ στους υποψήφιους διδάκτορες Ιωάννη Σταματόπουλο και Πολύδρο Ιωάννου που με βοήθησαν στην εξοικείωση με τις νέες τεχνικές τις οποίες χρησιμοποίησα, τη συμμετοχή τους στη διεξαγωγή των πειραμάτων και τέλος για τη μεγάλη υπομονή τους και την άψογη συνεργασία τους.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον κ. Ιωάννη Κώστα (Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών) για τη διάθεση του εργαστηρίου και την βοήθειά του καθώς και όλο το προσωπικό του Ινστιτούτου Βιολογίας, Φαρμακευτικής Χημείας και Βιοτεχνολογίας, του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών.

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

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ψυχική υποστήριξη και την συμπαράστασή τους. Τους ανθρώπους που ήταν δίπλα μου, τους στενούς μου φίλους και τους συμφοιτητές μου που με βοήθησαν ή μου είπαν μια ενθαρρυντική λέξη!

Αφιερωμένο,
Στην οικογένειά μου,
& σε όλους αυτούς που πιστεύουν στα όνειρα!

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT.....	5
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	12
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	13
1.Εισαγωγή.....	17
2. Θεωρητικό Πλαίσιο.....	18
2.1. Κατάλυση	18
2.1.1. Εισαγωγή στην Κατάλυση.....	18
2.1.2. Θεωρίες Κατάλυσης.....	21
2.1.2.1. Θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων	21
2.1.2.2. Θεωρία προσροφήσεως	22
2.1.3. Μηχανισμός της κατάλυσης	22
2.1.4. Τομείς της Κατάλυσης.....	24
2.1.4.1. Ομογενής κατάλυση	24
2.1.4.1.1. Συντακτική ακορεστότητα	25
2.1.4.1.2. Οξειδωτική προσθήκη	25
2.1.4.1.3. Αναγωγική απόσπαση	26
2.1.4.1.4. Αντιδράσεις μετανάστευσης και εισαγωγής ή παρεμβολής.....	27
2.1.4.2. Ετερογενής κατάλυση.....	28
2.1.4.3. Ενζυματική κατάλυση	29
2.1.5. Εφαρμογές ενώσεων του χρυσού στην ομογενή κατάλυση	30
2.1.5.1. Χρυσοφιλικές αλληλεπιδράσεις	33
2.2. Τύποι υποκαταστατών.....	35
2.2.1. PNP υποκαταστάτες.....	38

2.3. Αντίδραση Suzuki-Miyaura	40
2.3.1. Μηχανισμός αντίδρασης	41
2.3.2. Εφαρμογές της αντίδρασης Suzuki-Miyaura	43
2.4. Αντίδραση σύζευξης Kumada	44
2.4.1. Μηχανισμός αντίδρασης	44
2.4.1.1. Καταλύτες Παλλαδίου	45
2.4.1.2. Καταλύτες Νικελίου	46
2.5. Υδροαλκοξυλίωση	47
2.6. Πολυμερισμός του Νορβορνεπίου	50
2.6.1. Καταλύτες βινυλικού πολυμερισμού του νορβορνεπίου	50
2.6.1.1. Καταλύτες Τιτανίου	50
2.6.1.2. Μεταλλοκενικοί καταλύτες Ζιρκονίου	50
2.6.2. Βινυλικού τύπου πολυμερισμός του νορβορνεπίου με μέταλλα μετάπτωσης.....	51
2.6.2.1. Καταλύτες Παλλαδίου	51
2.6.2.2. Καταλύτες Νικελίου	52
2.6.2.3. Καταλύτες Χρωμίου και Κοβαλτίου	52
2.6.2.4. Μέταλλα Σπάνιων Γαίων	52
2.6.3. Στερεοχημεία του πολυνορβορνεπίου	52
3. Πειραματικό Μέρος	57
3.1. Μέθοδοι καθαρισμού διαλυτών	57
3.2. Όργανα και συσκευές	58
3.4. Σύνθεση υποκαταστατών	59
3.4.1. Σύνθεση του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ (DPPA)	59
3.4.2. Σύνθεση του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$	61
3.4.3. Σύνθεση του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	64

3.5. Σύνθεση συμπλόκων του Ni(II)	67
3.5.1. Σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Cl}_2]$	67
3.5.2. Σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Br}_2]$	69
3.5.3. Σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$	71
3.5.4. Σύμπλοκο $[\text{Ni}[(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]$	73
3.5.5. Σύμπλοκο $[\text{Ni}[(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$	74
3.5.6. Σύμπλοκο $[\text{Ni}[(\text{P},\text{P})\text{I}_2]$	75
3.6. Σύνθεση συμπλόκων του Au(I)	76
3.6.1. Σύνθεση $\text{AuCl}(\text{THT})$	76
3.6.2. Σύνθεση $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$	76
3.6.3. Σύνθεση $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}]$	78
3.6.4. Σύνθεση $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}]$	78
3.7. Πειράματα αντιδράσεων Suzuki-Miyaura	80
3.8. Αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Kumada	81
3.9. Πειράματα υδροαλκοξυλίωσης	82
4. Πολυμερισμός του νορβορνεπίου με σύμπλοκα του Ni(II)	85
4.1. Πειραματική διαδικασία	86
4.2 Πολυμερισμός του νορβορνεπίου	86
5. Κρυσταλλογραφική μελέτη συμπλόκων	87
5.1. Κρυσταλλογραφία δομής	87
5.2. Απομόνωση και ανάλυση κρυστάλλων του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$	87
5.3. Σύγκριση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων $(\text{NiBr}_2[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCHMePh}]$ και $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$	91
5.4. Σύγκριση δομών του $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$ και συμπλόκων $[\text{Pd}(\text{P},\text{P})\text{X}_2]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$	93
5.5. Σύγκριση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων ((S)-2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διναφθυλο)-διβρωμο-νικέλιο(II) και $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$	95

5.6. Σύγκριση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων $[(S)-2,2'$ $\text{δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-δυναφθυλο)-(η}^4\text{-1,5-κυκλο-οκταδιενυλο) -}$ $\text{νικέλιο(0)}](MUBNAY)$ και $[Ni (P,P)Br_2]$	97
6. Συζήτηση	98
7. Συμπεράσματα- Προοπτικές.....	100
8. Συντμήσεις-Αρκτικόλεξα-Ακρωνύμια	101
9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	102

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Βελτιστοποιημένες συνθήκες.....	49
Πίνακας 2: Πειραματικά αποτελέσματα με την αντίδραση Suzuki-Miyaura	80
Πίνακας 3: Πειραματικά αποτελέσματα με την αντίδραση υδροαλκοξυλίωσης	82
Πίνακας 4: Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης για το σύμπλοκο Ni [(P,P)Br ₂].....	88
Πίνακας 5: Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου [Ni(P,P)Br ₂]....	89
Πίνακας 6: Σύγκριση γωνιών P-Ni-P και γωνιών χηλικών επιπέδων των συμπλόκων [Ni(PNP)Br ₂] και [Ni(P,P)Br ₂]	92
Πίνακας 7: Σύγκριση γωνιών P-Pd-P και διέδρων γωνιών των επιπέδων XPdX και PPdP των συμπλόκων	94
Πίνακας 8: Σύγκριση γωνιών P-Ni-P και γωνιών χηλικών επιπέδων των συμπλόκων.....	96
Πίνακας 9: Σύγκριση γωνιών P-Ni-P των συμπλόκων	97

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Ενέργεια ενεργοποίησης με (E_a') και χωρίς καταλύτη (E_a)	19
Σχήμα 2: Κατανομή κινητικής ενέργειας σε αντιδρώντα κατά Maxwell - Boltzmann	20
Σχήμα 3: Ενέργειες ενεργοποίησης και θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων	21
Σχήμα 4: Απλός γενικός καταλυτικός κύκλος	23
Σχήμα 5: Γενική μορφή οξειδωτικής προσθήκης	26
Σχήμα 6: Καταλυτικός κύκλος με αναγωγική απόσπαση	27
Σχήμα 7: Παραδείγματα από σύμπλοκα Au(I) σε θεραπείες	32
Σχήμα 8: Τετραεδρική γεωμετρία διφωσφινικών συμπλόκων Au(I).....	33
Σχήμα 9: Οι τρεις κύριες κατηγορίες των ασύμμετρων υποκαταστατών	36
Σχήμα 10: Υποκαταστάτες με ασύμμετρο κέντρο φωσφόρου	37
Σχήμα 11: Αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki-Miyaura	40
Σχήμα 12: Αντιδράσεις σύζευξης αρυλο- (1α) και βινυλο- αλογονιδίων (1β) με αρυλοβορονικό οξύ καταλυόμενες από ενώσεις του παλλαδίου	40
Σχήμα 13: Μηχανισμός αντίδρασης με ένωση του παλλαδίου	41
Σχήμα 14: Αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Kumada.....	44
Σχήμα 15: Καταλυτικός κύκλος της αντίδρασης διασταυρούμενης σύζευξης Kumada	45
Σχήμα 16: Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση Kumada καταλυόμενη από σύμπλοκα Νικελίου χρησιμοποιώντας υποκαταστάτες διενίου	46
Σχήμα 17: Διαμοριακές υδροαμινώσεις και υδροαλκοξυλίωσεις αλλενίων καταλυόμενες από σύμπλοκα του Au	47
Σχήμα 18: Μηχανισμός μέσω π-συμπλόκων	48
Σχήμα 19: Αντίδραση υδροαλκοξυλίωσης	48
Σχήμα 20: Αντίδραση υδροαλκοξυλίωσης	49
Σχήμα 21: Μορφή πολυνορβορνείου	53
Σχήμα 22. Πιθανές διαμορφώσεις των υποκατεστημένων νορβορνείων	53

Σχήμα 23. Τα έξι διαφορετικά στερεοκανονικά ισομερή του πολυμερούς νορβορνενίου, απεικονισμένα ως τετραμερείς μονάδες ή τετράδες.....	54
Σχήμα 24: Κύριες στερεοχημικές διαφοροποιήσεις στο καταλυτικό κέντρο για την εισαγωγή του νορβορνενίου.....	55
Σχήμα 25: Προτεινόμενος μηχανισμός του νορβορνενίου με ανιλιδο-ιμιδο σύμπλοκα του νικελίου ενεργοποιημένων με MAO	56
Σχήμα 26: Αντίδραση παρασκευής.....	59
Σχήμα 27: Φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$	60
Σχήμα 28: Φάσμα ^{31}P -NMR του υποκαταστάτη $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$	60
Σχήμα 29: Πρώτο στάδιο της σύνθεσης του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$	61
Σχήμα 30: Δεύτερο στάδιο της σύνθεσης του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$	61
Σχήμα 31: Φάσμα IR του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ (δισκίο KBr)	62
Σχήμα 32: Φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ (CDCl_3).....	63
Σχήμα 33: Φάσμα ^{31}P -NMR του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ (CDCl_3).....	63
Σχήμα 34: C_s C_{2v} μετατροπή του υποκαταστάτη $(S)-(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ σε διάλυμα	64
Σχήμα 35: Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη	64
Σχήμα 36: Φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (CDCl_3)	65
Σχήμα 37: Φάσμα ^{31}P -NMR του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (CDCl_3).....	66
Σχήμα 38: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Cl}_2]$	67
Σχήμα 39: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $\text{NiCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}$	68
Σχήμα 40: Φάσμα IR του συμπλόκου $\text{NiCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}$	69
Σχήμα 41: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Br}_2]$	69
Σχήμα 42: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $\text{NiBr}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}$	70
Σχήμα 43: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$	71
Σχήμα 44. Φάσμα ^1H -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)	72
Σχήμα 45: 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)	72
Σχήμα 46: Φάσμα ^{31}P -NMR του συμπλόκου $[\text{Ni}[(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]]$	73

Σχήμα 47: Φάσμα IR του συμπλόκου [Ni [(P,P)Cl ₂]	74
Σχήμα 48: Φάσμα ³¹ P-NMR του συμπλόκου [Ni [(P,P)Br ₂]	75
Σχήμα 49: Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου [AuCl(THT)].....	76
Σχήμα 50: Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου	77
Σχήμα 51: Φάσμα ³¹ P-NMR του συμπλόκου [Au ₂ Cl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}] (CDCl ₃)	77
Σχήμα 52: Φάσμα H-NMR του συμπλόκου [Au ₂ Cl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}] (CDCl ₃)	78
Σχήμα 53: Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου	78
Σχήμα 54: Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου	79
Σχήμα 55: Η αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Suzuki-Miyaura	80
Σχήμα 56: Αντίδραση σύζευξης Kumada	81
Σχήμα 57: Αντίδραση υδροαλκοξυλίωσης	82
Σχήμα 58: Τα τελευταία πειράματα με τα υψηλότερα ποσοστά μετατροπής	84
Σχήμα 59: Πιθανά προϊόντα υδροαλκοξυλίωσης.....	84
Σχήμα 60: Οι τρεις διαφορετικοί τρόποι πολυμερισμού για το νορβορνένιο	85
Σχήμα 61: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου Ni [(P,P)Br ₂] όπου τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί.....	88
Σχήμα 62: Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [NiBr ₂ (Ph ₂ P) ₂ NCHMePh]	91
Σχήμα 63: Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [Ni(P,P) Br ₂].....	91
Σχήμα 64: Κρυσταλλική δομή [Διχλωρο-((R)-2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)διφαινυλο)-παλλάδιο(II)]	93
Σχήμα 65: Κρυσταλλική δομή [Διχλωρο-(2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διφαινυλο)-παλλάδιο(II)]	93
Σχήμα 66: Κρυσταλλική δομή [((R)-2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διναφθυλο-P)-διβρωμοπαλλάδιο(II)]	94
Σχήμα 67: Κρυσταλλική δομή του [Ni (P,P)Br ₂]	95
Σχήμα 68: Κρυσταλλική δομή του [2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διναφθυλο)-διβρωμονικέλιο(II)]	95

Σχήμα 69: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διναφθυλο]-
(h4-1,5-κυκλο-οκταδιενυλο)-νικέλιο(0)] 97

1.Εισαγωγή

Ο όρος κατάλυση χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Berzelius για να περιγράψει το κοινό γνώρισμα που εμφάνιζε ένας μεγάλος αριθμός χημικών αντιδράσεων, με διαφορές στα αντιδραστήρια που εμπλέκονταν και στα προϊόντα που σχηματίζονταν. Μικρές ποσότητες χημικών ουσιών, οι οποίες εμφανώς δεν αντιδρούν στοιχειομετρικά με τις ουσίες που ήταν παρούσες, είναι απαραίτητες για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Το 1895 ο Ostwald έδωσε έναν ορισμό που χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα. Ένας καταλύτης είναι μια ουσία που αλλάζει την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς η ίδια να εμφανίζεται στα προϊόντα της αντίδρασης. Αυτό, σύμφωνα με τον Ostwald, σημαίνει ότι ένας καταλύτης μπορεί επίσης να επιβραδύνει μια χημική αντίδραση! Αρκετά χρόνια μετά από την εισαγωγή της έννοιας της κατάλυσης από τον Berzelius, η νέα αυτή “δύναμη της χημείας” προσέελκυσε το ενδιαφέρον πολλών επιστημόνων και στις μέρες μας η κατάληξη είναι γιγάντιες βιομηχανικές εφαρμογές καταλυτικών συστημάτων που παράγουν εκατομμύρια τόνους, αξίας δισεκατομμυρίων δολαρίων, σχεδόν όλων των ειδών των υλικών. Όμως το ερώτημα είναι πόσο βαθιά κατανοούμε την έννοια της κατάλυσης.

Υπάρχουν αμέτρητες έρευνες, δημοσιευμένες ή “θαμμένες” στα γραφεία των βιομηχανιών σχετικές με μετρήσεις καταλυτικών αντιδράσεων αλλά και θεωρίες για τις δομές των επιφανειών και των ενδιάμεσων ενώσεων που σχηματίζονται. Ωστόσο δεν υπάρχουν κάποιοι γενικοί νόμοι οι οποίοι δίνουν τη δυνατότητα στον χημικό να προβλέψει ποια ουσία θα δράσει ως καταλύτης σε μια νέα περίπτωση. Η κατάλυση είναι μια έννοια, η οποία χρησιμοποιείται από τη ζωή. Η φύση έχει δημιουργήσει μόρια με θαυμαστές καταλυτικές ιδιότητες που συμμετέχουν σε βασικές για τη δημιουργία και τη συνέχιση της ζωής διεργασίες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα ένζυμα με τον υψηλό δείκτη εξειδίκευσης και τα συστήματα της φωτοσύνθεσης. Η ζωή δημιουργεί και συνθέτει καταλύτες, καθένας από τους οποίους δρα σύμφωνα με ορισμένους κανόνες που ανιχνεύονται όταν μελετηθούν οι αντίστοιχες απομονωμένες αντιδράσεις.

Μια πρόκληση που έχει να αντιμετωπίσει η σύγχρονη επιστήμη είναι να καταφέρει να συνδυάσει την πρόοδο και την ανάπτυξη με το σεβασμό προς το περιβάλλον. Τα τελευταία χρόνια έχει εισαχθεί η έννοια της Πράσινης Χημείας (1991, EPA). Με τον όρο αυτό περιγράφεται η πρόληψη της περιβαλλοντικής ρύπανσης με το σχεδιασμό προϊόντων και χημικών διεργασιών που είναι περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον. Η κατάλυση είναι ένα μέσο με το οποίο ο στόχος αυτός μπορεί να επιτευχθεί.

2. Θεωρητικό Πλαίσιο

2.1. Κατάλυση

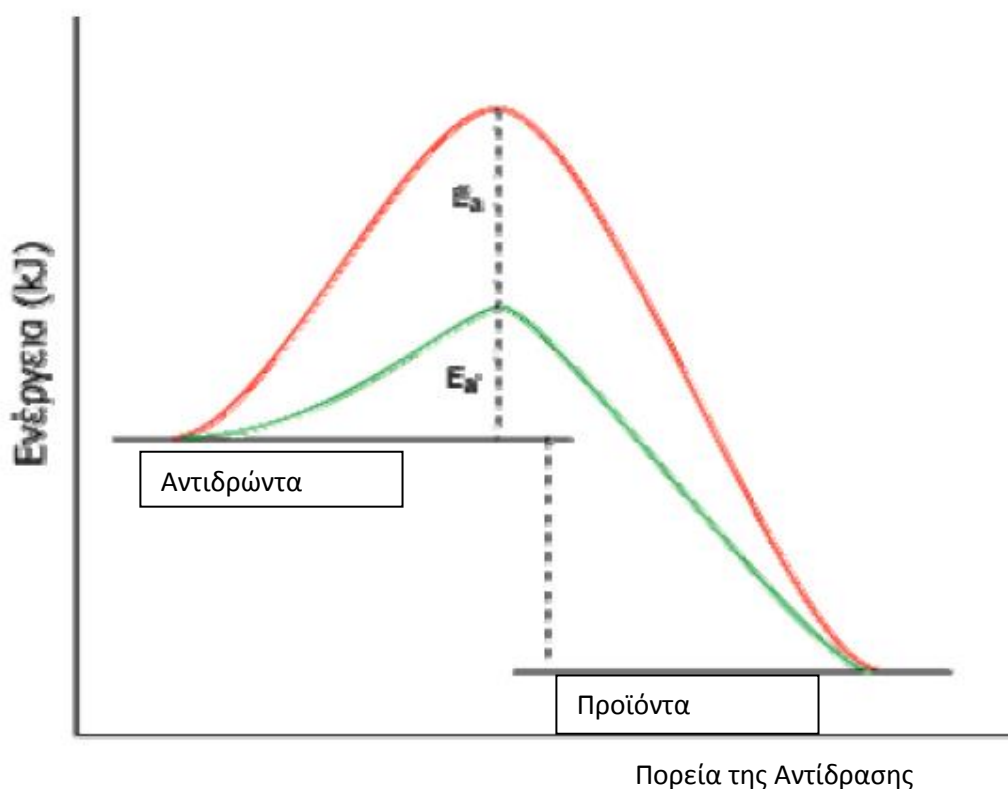
2.1.1. Εισαγωγή στην Κατάλυση

Η κατάλυση είναι ένας διεπιστημονικός κλάδος και έχει ως αντικείμενο μελέτης τις μετατροπές κυρίως οργανικών ενώσεων. Το πεδίο της κατάλυσης όμως αναπτύχθηκε εντελώς ξεχωριστά από την οργανική χημεία. Ορισμένοι από τους παράγοντες που επηρέασαν αυτήν την εξέλιξη είναι οι εξής:

- Η σύνθεση ενός καταλυτικού συστήματος προϋποθέτει επιπλέον μια εξαιρετικά καλή γνώση της ανόργανου, οργανομεταλλικής χημείας, της επιστήμης των επιφανειών και πολλών διαφορετικών μεθόδων της αναλυτικής χημείας
- Οι εγκαταστάσεις στη βιομηχανική κλίμακα και ημιβιομηχανική κλίμακα παραγωγής διαφέρουν πολύ από την εργαστηριακή κλίμακα σύνθεσης και αυτό συντέλεσε ώστε να διαχωριστεί ακόμη περισσότερο το πεδίο της κατάλυσης από εκείνο της οργανικής χημείας
- Η μεγάλη βιομηχανική σημασία της κατάλυσης απέκλειε ένα μεγάλο μέρος της τεχνογνωσίας που υπήρχε στα βιομηχανικά συγκροτήματα να γίνει διαθέσιμο στην επιστημονική κοινότητα, η οποία είχε ως αντικείμενο έρευνας κυρίως τις βασικές αρχές της κατάλυσης

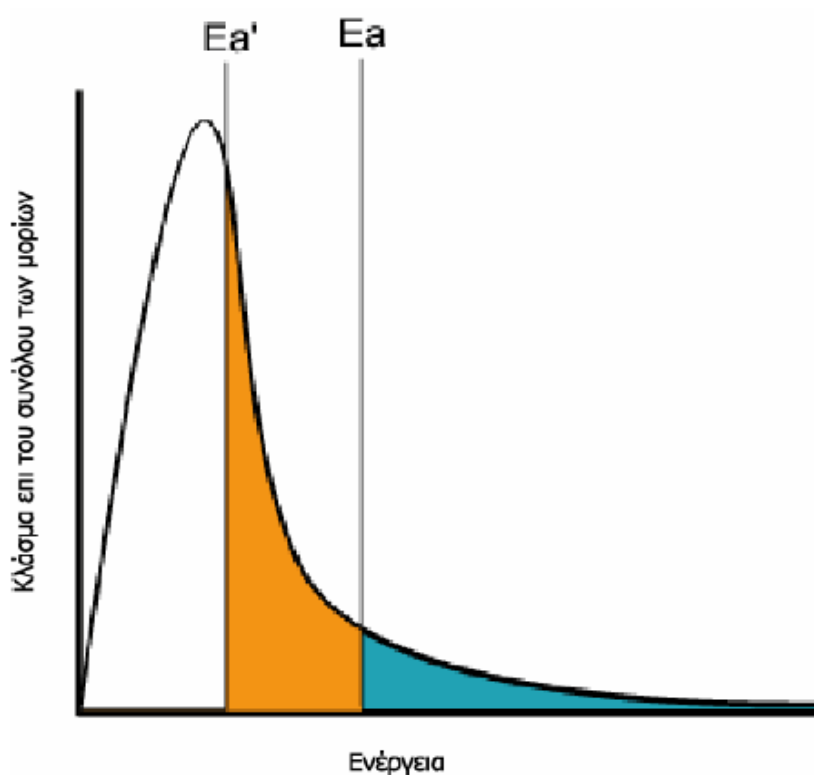
Επίσης, η κατάλυση έχει ευρέως αναπτυχθεί και στο επίπεδο βιομηχανικών εφαρμογών. Το φάσμα της κατάλυσης είναι ευρύτατο και απλώνεται από τον τομέα της ενέργειας, διατροφής, παραγωγής βιομηχανικών χημικών ουσιών μεγάλης κλίμακας, υψηλής προστιθέμενης αξίας, φαρμακευτικών υλών, εξειδικευμένων χημικών, νέων υλικών, της πληροφορικής, βιοιατρικής, βιοτεχνολογίας έως την καταπολέμηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και επιπροσθέτως αποτελεί τον θεμέλιο λίθο της Πράσινης – Βιώσιμης Χημείας για την πρόληψη και προστασία του περιβάλλοντος. Αναφέροντας της Πράσινη Χημεία εννοούμε την πρόληψη της περιβαλλοντικής ρύπανσης σχεδιάζοντας χημικά προϊόντα και χημικές διεργασίες που είναι περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον. (Environmental Protection Agency, EPA, 1991). Με τον όρο Βιώσιμη εννοούμε τη χημεία που ασχολείται με τον σχεδιασμό, την παραγωγή και χρήση αποδοτικών, αποτελεσματικών, ασφαλών και περισσότερο φιλικών προς το περιβάλλον χημικών προϊόντων και χημικών διεργασιών. (Environmental Protection Agency, EPA)

Η κατάλυση πραγματοποιείται με τη βοήθεια κάποιων ουσιών, των καταλυτών. Καταλύτης είναι η ουσία η οποία αυξάνει την ταχύτητα μιας αντιδράσεως και η οποία μετά το τέλος της αντιδράσεως παραμένει ουσιαστικά αναλλοίωτη τόσο σε ποσότητα όσο και σε χημική σύσταση. Για να συμβεί μία αντίδραση πρέπει να διασπαστούν οι δεσμοί των αντιδρώντων σωμάτων. Αυτό απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Σαν αποτέλεσμα, σχηματίζονται νέοι δεσμοί μεταξύ των προϊόντων και απελευθερώνεται ενέργεια. Έτσι λοιπόν χρειάζεται ενέργεια για να ξεκινήσει η αντίδραση (για να σπάσουν δηλαδή οι δεσμοί των αντιδρώντων) ακόμη και στην περίπτωση που η αντίδραση είναι εξώθερμη. Η ενέργεια αυτή ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης (E_a).



Σχήμα 1: Ενέργεια ενεργοποίησης με (E_a') και χωρίς καταλύτη (E_a)⁸⁰

Αυτό λοιπόν που κάνουν οι καταλύτες είναι να μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a). Έτσι όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα δυναμικής ενέργειας της αντίδρασης, υπάρχει μεγαλύτερος αριθμός μορίων για την απαιτούμενη ενέργεια, οι αποτελεσματικές συγκρούσεις αυξάνουν και έτσι αυξάνει και η ταχύτητα της αντίδρασης.



Σχήμα 2: Κατανομή κινητικής ενέργειας σε αντιδρώντα κατά Maxwell - Boltzmann⁸⁰

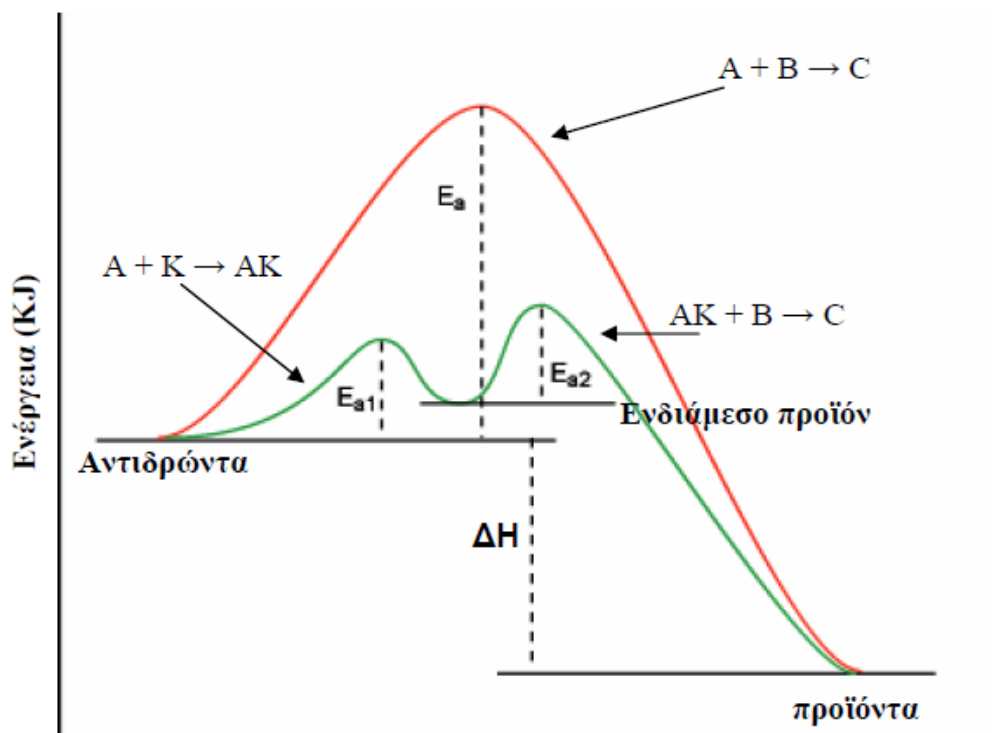
Ένας καταλύτης υψηλής αποτελεσματικότητας μπορεί να μειώσει την ενέργεια ενεργοποίησης, έτσι ώστε να έχουν την δυνατότητα να αντιδράσουν τα περισσότερα μόρια. Έτσι από μία αντίδραση που προχωρεί πολύ αργά ή καθόλου μπορούμε να φτάσουμε σε μία σχεδόν ακαριαία αντίδραση στην ίδια θερμοκρασία. Μερικά ένζυμα μπορούν να πετύχουν αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης μέχρι και 10^{20} φορές. Όσον αφορά τη θέση ισορροπίας, οι καταλύτες συμβάλλουν στην μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης και των δύο αντίθετων αντιδράσεων, αφήνοντας έτσι τη θέση ισορροπίας αμετάβλητη. Μία αντίδραση μπορεί να καταλύεται και από περισσότερους από έναν καταλύτες με διαφορετική αποτελεσματικότητα για καθέναν από αυτούς.

2.1.2. Θεωρίες Κατάλυσης

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

2.1.2.1. Θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων

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



Σχήμα 3: Ενέργειες ενεργοποίησης και θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων⁸⁰

2.1.2.2. Θεωρία προσροφήσεως

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

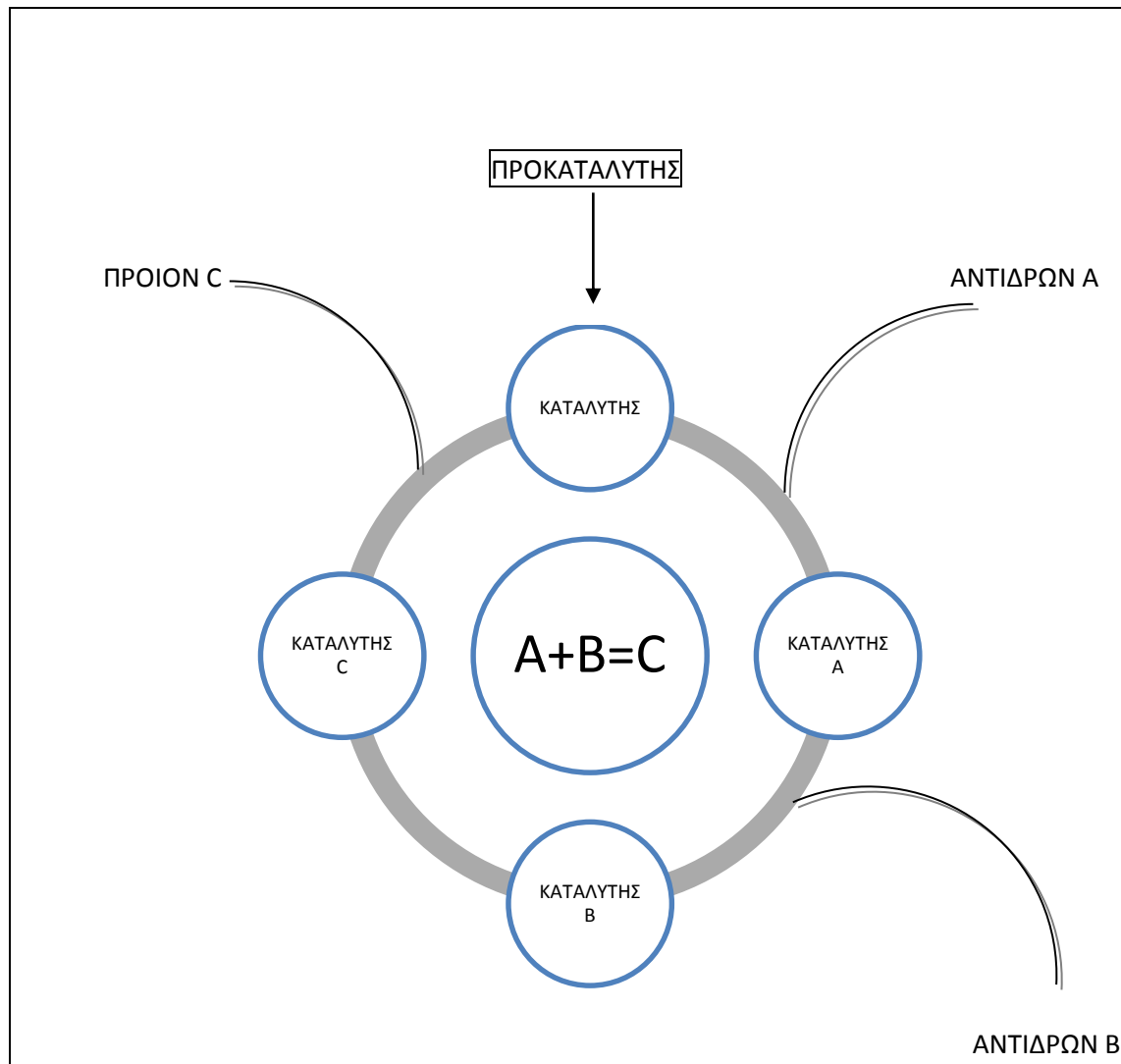
Η συγκράτηση των μορίων των αντιδρώντων πάνω στην καταλυτική επιφάνεια πραγματοποιείται με την προσρόφησή τους πάνω στα τμήματα της επιφάνειας του καταλύτη, που είναι δραστικά (ενεργά κέντρα). Με τον τρόπο αυτόν έχουμε εξασθένιση ή και διάσπαση των δεσμών στα μόρια των αντιδρώντων, μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης και αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Σε γενικές γραμμές μπορούμε να πούμε ότι οι καταλύτες αλλάζουν την πορεία (ή καλύτερα τον μηχανισμό) μιας αντίδρασης.

2.1.3. Μηχανισμός της κατάλυσης

Ο καταλύτης είναι ουσιαστικά ένα σύστημα που αυξάνει την ταχύτητα αποκατάστασης της χημικής ισορροπίας μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται κατά την διάρκεια της. Το καταλυτικό σύστημα αλλάζει την ταχύτητα αλλά όχι τη θέση της θερμοδυναμικής ισορροπίας της αντίδρασης. Μία καταλυτική αντίδραση μπορεί να περιγραφεί υπό την μορφή ενός κύκλου (καταλυτικού κύκλου). Το υπόστρωμα της αντίδρασης (reactant A) σχηματίζει σε ένα ενεργό κέντρο του καταλύτη ένα ενδιάμεσο (catalyst / A), με το οποίο το αντιδραστήριο B (reactant B) δίνει το ενδιάμεσο σύστημα (catalyst / AB), από το οποίο αποσπάται το προϊόν της αντίδρασης (product C) και ολοκληρώνεται ο καταλυτικός κύκλος με ταυτόχρονη αναγέννηση του ενεργού κέντρου του καταλύτη. Εν συνεχεία, ένα νέο μόριο υποστρώματος (reactant A) συμπλέκεται με ένα μόριο του καταλύτη και αρχίζει ένας καινούριος καταλυτικός κύκλος.

Ένας καταλυτικός κύκλος δεν αναπαριστά απαραίτητα τον πλήρη μηχανισμό μιας αντίδρασης. Για παράδειγμα, μπορεί να έχουν εντοπιστεί ενδιάμεσα που όμως να μην έχει προσδιοριστεί ο ρόλος που αυτά διαδραματίζουν για την πραγματοποίηση των κύριων αντιδράσεων της καταλυτικής πορείας. Επίσης, οι καταλυτικοί κύκλοι παίζουν σημαντικό ρόλο και για την ατμόσφαιρα, για παράδειγμα στη μείωση του ατμοσφαιρικού όζοντος. Οι πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών στοιχείων, συμπεριλαμβανομένου και των κενών κύκλων που δεν έχουν καμία

επίδραση, καθορίζουν το ποσοστό παραγωγής και καταστροφής πολλών ατμοσφαιρικών συστατικών. [74]



Σχήμα 4: Απλός γενικός καταλυτικός κύκλος

Επιπροσθέτως, σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιείται ένας φθίνων καταλύτης (sacrificial catalyst) ο οποίος χρησιμοποιείται για να αναγεννηθεί ο πραγματικός καταλύτης σε κάθε κύκλο. Σύμφωνα με την ονομασία του, αυτός ο καταλύτης δεν αναγεννάται και καταναλώνεται ολοκληρωτικά, άρα στην ουσία δεν είναι καταλύτης. Το φθίνων σύμπλοκο ονομάζεται και στοιχειομετρικός καταλύτης όταν αυτός προστίθεται στην αντίδραση σε στοιχειακές αναλογίες με το κυρίως υπόστρωμα. Συνήθως, ο κύριος καταλύτης είναι ένα ακριβό αντιδραστήριο το οποίο χρησιμοποιείται σε όσο το δυνατόν μικρότερες ποσότητες. Ο στοιχειομετρικός καταλύτης είναι, σε αντίθεση, ένα φθινό και άφθονο αντιδραστήριο. Οι

συγκεκριμένοι καταλύτες αναφέρονται κυρίως με τον ρόλο τους στην αντίδραση, όπως τελικά οξειδωτικά ή εκκινητές. [74]

2.1.4. Τομείς της Κατάλυσης

Οι τρεις τομείς της κατάλυσης, δηλαδή η ομογενής, η ετερογενής και η ενζυματική κατάλυση, εξελίχθηκαν σχεδόν ξεχωριστά ο ένας από τον άλλον και θεωρούνται παραδοσιακά ως τρεις σχεδόν διαφορετικοί κλάδοι. Τα τελευταία χρόνια, πολλοί πιστεύουν, ότι μία ενοποίηση των τριών κλάδων θα είχε αμοιβαίο όφελος και θα οδηγούσε στην κατανόηση και στην εκλογίκευση πολλών καταλυτικών φαινομένων. Σήμερα, το 85% περίπου της βιομηχανικής κατάλυσης υπολογίζεται ότι συντελείται με ετερογενή και το 15% με ομογενή καταλυτικά συστήματα. [80]

2.1.4.1. Ομογενής κατάλυση

Το πρώτο είδος κατάλυσης, η ομογενής κατάλυση, αναφέρει ότι το καταλυτικό σύστημα, τα αντιδραστήρια (ή ένα από αυτά) και ο διαλύτης (εάν υπάρχει) βρίσκονται σε μία φάση, συνήθως στην υγρή, χωρίς να αποκλείονται περιπτώσεις όπου ένα ή και περισσότερα αντιδραστήρια να βρίσκονται στην αέρια φάση. [66]

Στην ομογενή κατάλυση, το χρονικό διάστημα μεταξύ της ανακάλυψης μιας καταλυτικής αντίδρασης και της κατανόησης του μηχανισμού της σε μοριακό επίπεδο είναι σχετικά μικρό. Η ομογενής κατάλυση διέπεται από μια σειρά εννοιών και σταδίων, όπως η συντακτική ακορεστότητα, η οξειδωτική προσθήκη, η αναγωγική απόσπαση και αντιδράσεις διάστασης ή παρεμβολής, οι οποίες θα αναλυθούν εκτενέστερα παρακάτω.

Επειδή υπάρχει καλή επαφή του καταλύτη με τα αντιδρώντα η δραστική συγκέντρωση του καταλύτη είναι μεγαλύτερη από εκείνη των ετερογενών καταλυτικών δράσεων. Αυτό σημαίνει ότι χρησιμοποιούνται πιο ήπιες συνθήκες για να πετύχουμε ίδια ταχύτητα αντίδρασης και έτσι μπορούμε να επιτευχθεί μεγαλύτερη εκλεκτικότητα.

Επειδή έχουμε πληρέστερη γνώση των μηχανισμών της ομογενούς κατάλυσης, είναι συνήθως πιο απλό και γρήγορο να δουλεύουμε με ομογενή κατάλυση σε εργαστηριακό επίπεδο και κατόπιν να βρίσκουμε τρόπους να κάνουμε το σύστημα ετερογενές για βιομηχανικές εφαρμογές. [50] Το κυριότερο μειονέκτημά της είναι ότι ο καταλύτης χρειάζεται να διαχωριστεί από τα προϊόντα μετά το τέλος της αντίδρασης. Ο διαχωρισμός πολλές φορές είναι δύσκολος, απαιτείται χρόνος και

πολύ ενέργεια και υπάρχει κίνδυνος καταστροφής του καταλύτη κατά τη διαδικασία της παραλαβής του.

2.1.4.1.1. Συντακτική ακορεστότητα

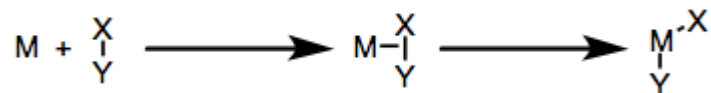
Στα ομογενή καταλυτικά συστήματα, το κεντρικό μεταλλικό ιόν συμπλέκεται με τους υποκατάστατες, οι οποίοι ρυθμίζουν τον αριθμό ηλεκτρονίων σθένους του μετάλλου στα 18, 16 ή 14 ηλεκτρόνια. Θα πρέπει, φυσικά, να έχει κενές θέσεις σύνταξης στη σφαίρα σύνταξης έτσι ώστε να ξεκινήσει ο καταλυτικός κύκλος. Να είναι δηλαδή συντακτικά ακόρεστο ώστε να μπορούν να προσεγγίσουν προς αυτό τα αντιδρώντα. [47] Οι συντακτικώς κορεσμένοι καταλύτες ή αλλιώς πρόδρομοι καταλύτες ενεργοποιούνται μέσω της απομάκρυνσης από τη σφαίρα σύνταξης του υποκαταστάτη, οπότε προκύπτουν συντακτικώς ακόρεστα σύμπλοκα. Αυτή η απομάκρυνση επιτυγχάνεται με θέρμανση, υποβοηθείται από την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του αποχωρούντος υποκαταστάτη. [9]

Αναλυτικότερα, η αντίδραση αυτή εξαρτάται από τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποκαταστάτη, οι οποίες εξαρτώνται από την ηλεκτρονική απεικόνιση του μετάλλου, τη συμπλεκτική ικανότητα του υποκαταστάτη και τέλος από τη φύση των υπόλοιπων υποκαταστατών που είναι συμπλεγμένοι με το μέταλλο. Αξιοσημείωτο παράδειγμα αποτελούν οι ισχυρώς βασικές τριαλκυλοφωσφίνες και οι υποκαταστάτες, όπως τα CO, που δεν απομακρύνονται το ίδιο εύκολα όπως οι τριαρυλοφωσφίνες. [47]

2.1.4.1.2. Οξειδωτική προσθήκη

Η οξειδωτική προσθήκη είναι μια αντίδραση κατά την οποία ένας, συνήθως ουδέτερος υποκαταστάτης, συμπλέκεται με το μεταλλικό κέντρο του καταλύτη οξειδώνοντάς το συνήθως κατά δύο ηλεκτρόνια. Η μεταφορά των δύο ηλεκτρονίων προς το συμπλεκόμενο υποκαταστάτη συμβάλλει στη διάσπαση ενός δεσμού μεταξύ των ατόμων του υποκαταστάτη, δημιουργώντας δύο νέους ανιοντικούς υποκαταστάτες. Από τους υποκατάστατες ο ένας τουλάχιστον θα συμπλεχθεί με το μεταλλικό κέντρο. [22]

Η οξειδωτική προσθήκη όμως περιλαμβάνει οξείδωση του μεταλλικού κέντρου, όσο πιο πλούσιο ηλεκτρονικά είναι το μέταλλο τόσο πιο εύκολο είναι να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης. (Βλέπε Σχήμα 5) Έτσι, αν είχαμε να επιλέξουμε μεταξύ δύο συμπλόκων για το ποιο είναι πιο κατάλληλο για μια αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης θα επιλέγαμε εκείνο που έχει ισχυρότερους υποκαταστάτες σ-δότες, τους λιγότερο π-δέκτες υποκαταστάτες ή το μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο. [59]

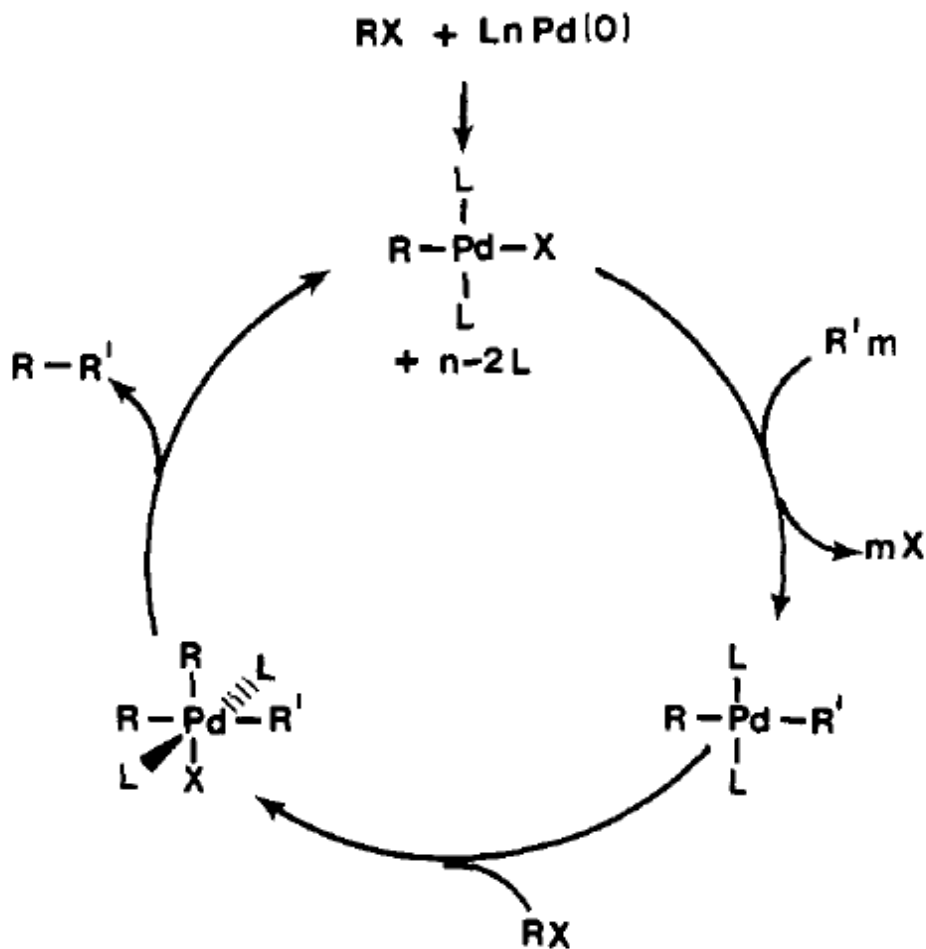


Σχήμα 5: Γενική μορφή οξειδωτικής προσθήκης¹⁷

2.1.4.1.3. Αναγωγική απόσπαση

Η αντίδραση αναγωγικής απόσπασης, μπορεί να ειπωθεί ότι, είναι η αντίστροφη αντίδραση της οξειδωτικής προσθήκης και είναι ιδιαίτερα σημαντική στους καταλυτικούς κύκλους όπου τη συναντάμε ως στάδιο τερματισμού. Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα της αναγωγικής απόσπασης είναι το γεγονός ότι ενώ η οξειδωτική προσθήκη μπορεί να λάβει χώρα και παρουσία άλλων μετάλλων, η αναγωγική απόσπαση λαμβάνει χώρα αποκλειστικά με στοιχεία μετάπτωσης και ιδιαίτερα των πιο ηλεκτραρνητικών από αυτά. [16]

Σε έναν καταλυτικό κύκλο οι αντιδράσεις της οξειδωτικής προσθήκης και της αναγωγικής απόσπασης παρουσιάζονται σαν ζεύγος: συντελείται η οξειδωτική προσθήκη του υποστρώματος και ακολουθούν μια σειρά από αντιδράσεις. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η αναγωγική απόσπαση η οποία κλείνει ουσιαστικά τον καταλυτικό κύκλο αποκαθιστώντας στο σύμπλοκο τον αρχικό αριθμό μοριακής σύνταξης του καθώς κι την αρχική οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου. (Βλέπε Σχημα 6) [25]



Σχήμα 6: Καταλυτικός κύκλος με αναγωγική απόσπαση²⁵

Η ταχύτητα της αναγωγικής απόσπασης κατά κανόνα αυξάνεται όταν στο σύμπλοκο της αντίδρασης υπάρχουν υποκαταστάτες που είναι δέκτες ηλεκτρονίων καθώς έλκουν ηλεκτρόνια από το μέταλλο [16] και σταθεροποιούν σύμπλοκα στα οποία το μέταλλο βρίσκεται σε χαμηλή οξειδωτική κατάσταση.

2.1.4.1.4. Αντιδράσεις μετανάστευσης και εισαγωγής ή παρεμβολής

Οι όροι μετανάστευση και παρεμβολή οδηγούν στη μετακίνηση ενός υποκαταστάτη προς τον άλλο με απώτερο στόχο τη δημιουργία ενός δεσμού μεταξύ αυτών και την ταυτόχρονη απελευθέρωση μιας θέσης στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου, η οποία θα διευκολύνει τη συνέχεια του καταλυτικού κύκλου. Οι αντιδράσεις μετανάστευσης παίρνουν μέρος όταν ένας ανιοντικός υποκαταστάτης και ένας ουδέτερος υποκαταστάτης συμπλέκονται σε ένα μεταλλικό κέντρο δημιουργώντας έναν καινούριο ανιοντικό υποκαταστάτη. [48] Ο καινούριος υποκαταστάτης που σχηματίζεται αποτελείται από δύο αρχικούς υποκαταστάτες οι οποίοι είναι ενωμένοι.

Είναι αρκετά ενδιαφέρον το γεγονός ότι υπάρχει πειραματική απόδειξη για τον μηχανισμό της μετανάστευσης αλλά δεν υπάρχει για τον μηχανισμό της παρεμβολής. Οι σημαντικότερες αντιδράσεις μετανάστευσης που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία είναι η μετανάστευση υδριδίου, η μετανάστευση αλκυλίου και η μετανάστευση μονοξειδίου του άνθρακα η οποία αναφέρεται ως παρεμβολή. [54]

2.1.4.2. Ετερογενής κατάλυση

Εδώ έχουμε περισσότερες από μία φάσεις, όπου χρησιμοποιούνται συνήθως στερεοί καταλύτες και τα αντιδραστήρια (με διαλύτες) βρίσκονται στην υγρή, στην αέρια ή υγρή με αέρια φάση. [80]

Τα τελευταία επιτεύγματα στην επιστήμη των επιφανειών συνέβαλλαν σημαντικά στην καλύτερη κατανόηση των φαινομένων της ετερογενούς κατάλυσης που είναι ο μεγαλύτερος τομέας της βιομηχανικής κατάλυσης. Πολλές φορές τονίστηκε ότι υπάρχουν αναλογίες μεταξύ των δεσμών ορισμένων συμπλόκων σε επιφάνειες ή του μηχανισμού ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων και των συμπλόκων των στοιχείων μετάπτωσης στα διάλυμα. Ταυτόχρονα όμως υπάρχουν βασικότερες διαφορές μεταξύ των καταλυτικών φαινομένων σε επιφάνειες μετάλλων και του τρόπου δράσης συμπλόκων στο διάλυμα. [80] Επειδή στην ετερογενή κατάλυση η αντίδραση πραγματοποιείται όταν τα αντιδρώντα έρθουν σε επαφή με τον καταλύτη, μερικές φορές το είδος αυτό της κατάλυσης ονομάζεται και κατάλυση επαφής.

Στην ετερογενή κατάλυση έχουμε τα παρακάτω φαινόμενα:

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

Το κυρίως πλεονέκτημα της ετερογενούς κατάλυσης είναι ότι ο διαχωρισμός και η ανακύκλωση του καταλύτη είναι ευκολότερος, πράγμα που κάνει την ετερογενή κατάλυση πιο αποδοτική σε βιομηχανικές εφαρμογές. [4] Το μειονέκτημά της είναι ότι έχουμε μικρότερη δραστική συγκέντρωση του καταλύτη επειδή η αντίδραση λαμβάνει μέρος μόνο στα ενεργά κέντρα του καταλύτη με αποτέλεσμα να

χρειάζονται σχετικά μεγαλύτερες ποσότητες καταλύτη σε σχέση με την ομογενή κατάλυση. [27] Για βελτιστοποίηση της δράσης τους οι καταλύτες χρειάζονται διασπορά σε φτηνά συστήματα στήριξης που να παρέχουν την μέγιστη επιφάνεια επαφής.

2.1.4.3. Ενζυματική κατάλυση

Τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες μπορεί να είναι σε μια φάση με το διαλύτη και τις αντιδρώσες ουσίες ή και σε διαφορετικές φάσεις, όπως π.χ ως ακινητοποιημένοι καταλύτες.

Σήμερα στην ενζυματική κατάλυση υπάρχουν πολλά προβλήματα, όπως η σταθερότητα του ενζύμου, η ανάπτυξη στηριζόμενων ενζύμων και η αναγέννηση του συμπαράγοντα, έχουν λυθεί και ενζυματικοί καταλύτες μπορούν να δρουν σε θερμοκρασίες πάνω από 80 °C χωρίς μετουσίωση. Το φάσμα των ενζυματικών καταλυτών είναι πολύ μεγαλύτερο τα τελευταία χρόνια και υπάρχουν πάνω από 300 ένζυμα διαθέσιμα στο εμπόριο ή μπορούν να παρασκευαστούν με ικανοποιητική καθαρότητα από τα περίπου 3000 γνωστά ένζυμα. Ακόμη, τα τελευταία επιτεύγματα στο πεδίο των ενζυματικών καταλυτικών διεργασιών σε οργανικούς διαλύτες (το μεγαλύτερο μέρος των ενζυματικών καταλυτικών αντιδράσεων είναι σε υδατικό περιβάλλον), όπως και της ανάπτυξης ενζυματικών καταλυτών στους οποίους το προϊόν της αντίδρασης σε μικρές συγκεντρώσεις δε δρα ως αναστολέας, ανοίγουν νέους ορίζοντες στο πεδίο της βιομηχανικής ενζυματικής κατάλυσης. [80]

Η επιστήμη της ενζυμολογίας έχει κάνει καταπληκτικές προόδους τα τελευταία 50 χρόνια, κυρίως λόγω της εφαρμογής της κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ στη διερεύνηση δομών και της ανάπτυξης διαφόρων τύπων φασματοφωτομετρίας για τη μελέτη κινητικών παραμέτρων. Τα ένζυμα αποτέλεσαν μοχλούς ανάπτυξης νέων επιστημονικών κλάδων, όπως η γενετική μηχανική του DNA, η πρωτεϊνική μηχανική, η ενζυμομηχανική και η μεταβολική μηχανική.

2.1.5. Εφαρμογές ενώσεων του χρυσού στην ομογενή κατάλυση

Η κατάλυση με χρυσό έχει γίνει γρήγορα ένα πολυσυζητημένο θέμα στη χημεία προκαλώντας γοητεία στην κοινωνία και σχεδόν κάθε βδομάδα υπάρχει και μία νέα ανακάλυψη. Η αδράνειά του το καθιστά χρήσιμο για πολλές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων όπως στα κοσμήματα και στον τομέα της μικροηλεκτρονικής. Ο χρυσός είναι εξίσου αποτελεσματικός ως ένας ετερογενής ή ομογενής καταλύτης. Οι τελευταίες ανακαλύψεις τοποθετούνται μέσα σε ένα ιστορικό πλαίσιο, αλλά η κύρια επιδίωξη είναι να αναδειχθούν οι νέες δυνατότητες καταλυτικών αντιδράσεων του χρυσού που προσφέρονται στη χημεία, κυρίως στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και πυρηνόφιλες προσθήκες στα π συστήματα. Πράγματι, ο χρυσός έχει αποδειχθεί ότι είναι ένας αποτελεσματικός καταλύτης για πολλές αντιδράσεις για τις οποίες ένας καταλύτης δεν είχε προηγουμένως ταυτοποιηθεί, και αναμένονται πολλές νέες ανακαλύψεις. [29]

Πιο ενδιαφέρον είναι ότι ο χρυσός είναι ικανός να επάγει υψηλά εκλεκτικές αντιδράσεις υπό ήπιες συνθήκες καθιστώντας το ένα υποψήφιο στοιχείο για την επιλεκτική και βιώσιμη παραγωγή χημικών προϊόντων. [23] Ο κοινός στόχος όλων των καταλυτικών διεργασιών είναι να επιτευχθεί η υψηλότερη εκλεκτικότητα με το χαμηλότερο κόστος. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι καταλύτες χρυσού έχουν μεγάλες δυνατότητες τόσο για την ειδική σύνθεση όσο και για την ενεργειακά αποδοτική επεξεργασία σε μεγάλη κλίμακα. Σε αυτό το θέμα οδηγούν η ομογενής κατάλυση αλλά και η ετερογενής κατάλυση με χρήση συμπλόκων χρυσού. Οι μελέτες της ετερογενούς κατάλυσης εστιάζουν σε μεγάλο βαθμό σχετικά με το πώς μπορούν να μειώσουν τη χρήση ενέργειας και των αποβλήτων σε μεγάλη κλίμακα των ενεργοβόρων χημικών διεργασιών. Οι ομογενείς καταλύτες χρυσού χρησιμοποιούνται ως μέσο για την παραγωγή πολύτιμων χημικών ουσιών σε μικρότερη κλίμακα, αλλά με υψηλή επιλεκτικότητα. [23]

Ο μεταλλικός χρυσός απέδειξε τη δυναμικότητά του για μια σειρά ετερογενών αντιδράσεων επιλεκτικής οξείδωσης και υδρογόνωσης των οργανικών υποστρωμάτων. Το κλειδί είναι να παράγει ενεργά είδη που είναι αναγκαία για τις αντιδράσεις εκλεκτικότητας, επιφανειακά-δεσμευμένα άτομα H ή άτομα O για υδρογόνωση και οξείδωση αντίστοιχα. Ο Mullins και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν μοναδικά κρυσταλλικά μοντέλα όπου καταδεικνύουν υψηλή εκλεκτική υδρογόνωση, για παράδειγμα, ακόρεστα καρβονύλια μετάλλων με παραγωγή H στην επιφάνεια χρυσού χρησιμοποιώντας μία πηγή ατόμων αερίου φάσης. Ο Madix μελέτησε ανάλογη εκλεκτική οξείδωση αλκοολών σε κρύσταλλα χρησιμοποιώντας όζον για να εναποθέσει τα ενεργά άτομα οξυγόνου. Αυτές οι μοντελοποιημένες μελέτες δείχνουν σαφώς ότι όταν υψηλά ενεργά άτομα H και O

είναι παρόν στην επιφάνεια, οι επιλεκτικές αντιδράσεις συμβαίνουν σε χαμηλή θερμοκρασία, επειδή ο ίδιος ο Au παραμένει σχετικά αδρανής περιορίζοντας τον ανταγωνισμό της ενεργοποίησης των ομολόγων στα μόρια υποστρώματος του αντιδραστήριου. [23] Αυτές οι μελέτες έχουν επίσης θέσει ένα καίριο ερώτημα για την κατάλυση του χρυσού. Πώς είναι δυνατόν αυτά τα ενεργά είδη να παράγονται σε ένα καταλυτικό σύστημα, όπως σε ένα μοντέλο;

Διάφορες προσεγγίσεις για την παραγωγή δραστικών ενδιάμεσων προϊόντων, όπως προσροφημένα άτομα H ή O, με τη χρήση ετερογενών καταλυτών χρυσού περιγράφονται σε αυτό το θέμα. Η πιο κοινή προσέγγιση για την ενεργοποίηση του χρυσού είναι η δημιουργία ενεργών θέσεων για την παραγωγή δραστικών ειδών χρησιμοποιώντας οξειδίο μετάλλου μεταπτώσεως για να υποστηρίξει το χρυσό. Χρησιμοποιώντας την πρωτότυπη αντίδραση οξείδωσης CO, τόσο ο Yates όσο και ο Behm με τους συνεργάτες τους συζήτησαν πάνω σε ποια πεδία να κινηθούν για την ενεργοποίηση του O₂ γύρω από την περίμετρο των υποστηριζόμενων σωματιδίων Au. Ο Cao και οι συνεργάτες του επέκτειναν αυτή την ιδέα σε πιο πολύπλοκες αντιδράσεις, συμπεριλαμβανομένου της σύνθεσης αμιδίου και της εκλεκτικής υδρογόνωσης. Ο Φλυτζάνης-Στεφανόπουλος απέδειξε τη χρησιμότητα της δημιουργίας απομονωμένων θέσεων χρυσού ενσωματώνοντάς τα σε μήτρες οξειδίου μετάλλου.

Υπάρχει μια συνεχιζόμενη συζήτηση για την ετερογενή κατάλυση του χρυσού και κατάσταση φόρτισης των νανοσωματιδίων χρυσού καθώς και η επίδρασή τους στην δραστικότητα. Ο Tsukuda ισχυρίζεται ότι οι αρνητικά φορτισμένες πλειάδες Au εισάγουν την οξείδωση σε πολύ μικρές ομάδες Au₂₅ σταθεροποιώντας τα σε μία μήτρα πολυμερούς. Ενώ εξακολουθεί να υπάρχει ενεργή συζήτηση για ομάδες χρυσού μικρότερες από 2 nm, αυτός ο έλεγχος για το μέγεθος και τη μορφολογία αντιπροσωπεύει μια μετάβαση από την ετερογενή, μεταλλικών καταλυτών, στην ομοιογενή με μονοπυρηνικά σύμπλοκα Au.

Οι καταλυτικές εφαρμογές των ενώσεων του χρυσού επιτρέπουν επίσης αξιοσημείωτες συνθέσεις, αλλά επικεντρώνονται στην προσαρμοσμένη σύνθεση των χημικών, συμπεριλαμβανομένων την ασύμμετρη κατάλυση αποδίδοντας αντικούς παράγοντες και επίσης την παραγωγή φυσικών προϊόντων σε αντίθεση με την κλίμακα παραγωγής βασικών προϊόντων στην ετερογενή κατάλυση. Για παράδειγμα, η ενεργοποίηση του C-C πολλαπλών δεσμών όταν ο χρυσός ενεργεί ως ένα π-οξύ συζητείται από τον Fürstner. Ο Toste χρησιμοποίησε μονοσχιδής φωσφίτες και φωσφοροαμιδίτες υποκαταστάτες για να ελέγξει την εναντιοεκλεκτική σύνθεση που περιλαμβάνει την ενεργοποίηση C=C από χρυσό. Στην ομογενή κατάλυση του

χρυσού, η κυκλοποίηση και η σκελετικές αναδιαταγμένες αντιδράσεις οδηγούνται από σύμπλοκα Au(I). Οι καταλύτες χρυσού έχουν απίστευτες δυνατότητες για παραγωγή αυτών των υψηλής προστιθέμενης αξίας χημικών. [23]

Για μεγάλο χρονικό διάστημα, ο χρυσός θεωρήθηκε ότι κατείχε μόνο χαμηλή καταλυτική δράση ("καταλυτικά νεκρό") και ως εκ τούτου ο συντονισμός του και η οργανομεταλλική χημεία του ερευνήθηκαν εντατικά. [66]. Μέχρι στιγμής δεν υπάρχει ομοιόμορφη αντίδραση που να καταλύεται από χρυσό και να αναφέρεται ότι αποτελείται από μία μόνο στοιχειώδη αντίδραση αλλά αποτελείται και καταλύεται από μηχανισμούς πολλών σταδίων. Οι περισσότεροι από αυτούς τους προτεινόμενους μηχανισμούς βασίζονται είτε σε ενδεδειγμένες μελέτες της βιβλιογραφίας και περιλαμβάνουν αναλογίες με άλλες αντιδράσεις καταλυόμενες από χρυσό, είτε σε αντιδράσεις που καταλύονται από άλλα συναφή μέταλλα μετάπτωσης.

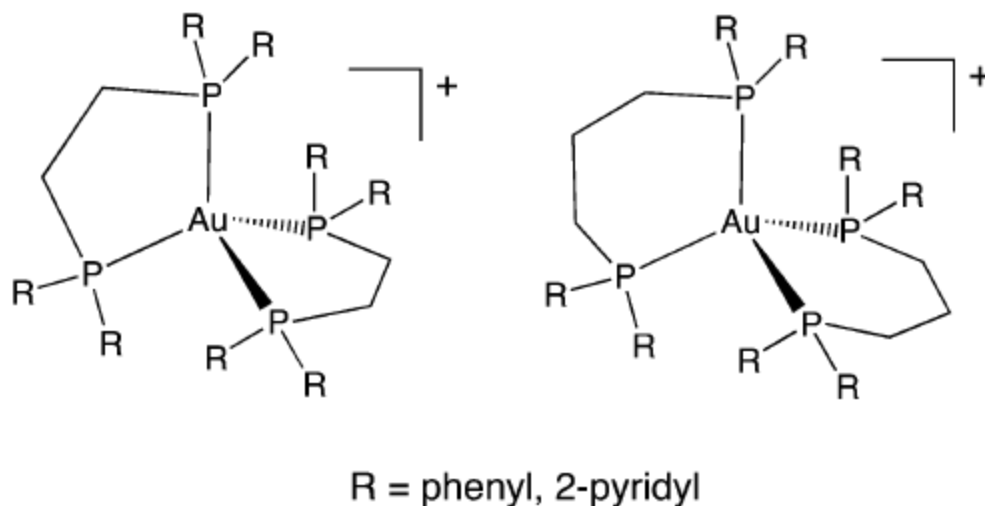
Ένας άλλος κλάδος που έχει δεχθεί καλές επιρροές από τα σύμπλοκα χρυσού είναι ο τομέας της υγείας. Εξ ορισμού, η χρυσοθεραπεία είναι η χρήση των ενώσεων χρυσού που βασίζονται σε φαρμακευτικά πρακτική. [30] Έχουν αποδείξει τη δράση τους ενάντια στον καρκίνο και ιδιαίτερα στην θεραπεία της ρευματοαρθρίτιδας. [10] Λυσοσωμικές πρωτεάσες κυστεΐνης μπορεί να είναι στοχευμένες από σύμπλοκα Au (I), αναστέλλοντας την λειτουργία της καθεψίνης B. [28] Η θεραπεία του κυτταρικού οξειδωτικού στρες από αντιρρευματικές ενώσεις Au (I) φαρμακευτικά μπορεί επίσης να είναι μια σημαντική πρόοδος. Ωστόσο, η τοξικότητα από πολλά σύμπλοκα Au (I), και η ασαφής βιολογική μέθοδος δράσης αυτών των συμπλόκων στη θεραπεία της ρευματοειδούς αρθρίτιδας εξακολουθούν να υποβαθμίζουν τα ιατρικά επιτεύγματα. [20]



Σχήμα 7: Παραδείγματα από σύμπλοκα Au(I) σε θεραπείες⁴⁶

Η λιποφιλικότητα είναι ένας σημαντικός παράγοντας στον καθορισμό της κυτταρικής καθιέρωσης και αντικαρκινική δραστηριότητα από φωσφινικά σύμπλοκα χρυσού. Για

παράδειγμα, το τετραεδρικό (βλέπε σχήμα 8) κατιονικό σύμπλοκο $[\text{Au}(\text{dprpe})_2]^+$ (όπου $\text{dprpe} = 1,2\text{-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)αιθάνιο}$) έδειξε μιτοχονδριακή συμπεριφορά και την επακόλουθη διάσπαση της μιτοχονδριακής λειτουργίας. [31] Δομικά συσχετιζόμενα σύμπλοκα με αυξανόμενο υδρόφιλο χαρακτήρα, που επιτυγχάνεται με την αντικατάσταση των φαίνυλο υποκαταστατών με ομάδες πυριδυλίου, έχουν ιδιαίτερη σημασία στις μελέτες του τομέα.



Σχήμα 8: Τετραεδρική γεωμετρία διφωσφινικών συμπλόκων Au(I) ⁴⁶

2.1.5.1. Χρυσοφιλικές αλληλεπιδράσεις

Στη δεκαετία του 1970 είχαν συσσωρευτεί στοιχεία για τη δομή των μοριακών ενώσεων χρυσού και για σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο γραμμικά συντεταγμένων ατόμων χρυσού. Ελλείψει στερεοχημικής παρεμπόδισης, τα μεταλλικά κέντρα Au(I) που περιέχονται σε ένα συγκεκριμένο μόριο, ή διαφορετικά μόρια, βρέθηκαν να συντάσσονται μαζί με ενδο- ή διαμοριακές αποστάσεις από 2,50 έως 3,50 Å, πολύ κάτω από το άθροισμα των δύο van der Waals ακτίνων (3,80 Å), και συχνά κάτω από αυτήν την απόσταση μεταξύ ατόμων του χρυσού κοντά σε κυβική κρυσταλλική δομή με μέταλλα χρυσού (2,89 Å). [7] Οι αλληλεπιδράσεις ήταν απρόσμενες από κέντρα Au(I) που έχουν $[5d^{10}]$ ηλεκτρονική διαμόρφωση και ως εκ τούτου θα πρέπει να εμφανίζονται μόνο αδύναμες van der Waals αλληλεπιδράσεις. Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των (+1) ηλεκτρικών φορτίων κατιόντων του χρυσού ή μεταξύ των ατόμων χρυσού με την ίδια πόλωση στους ομοιοπολικούς δεσμούς τους θα πρέπει να οδηγήσουν σε σημαντική άπωση Coulomb σε οποιοσδήποτε μικρότερες αποστάσεις. Αν και έχουν γίνει σχετικές παρατηρήσεις, δεν έχει αναγνωριστεί η αιτία. Φαίνεται ότι αυτές οι «κλειστού τύπου» αλληλεπιδράσεις όχι μόνο μπορεί να βρεθούν σε όλη τη χημεία του χρυσού, αλλά

μπορεί ακόμα και σκόπιμα να χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση νέων πολυπυρηνικών ενώσεων χρυσού με ασυνήθιστες στοιχειομετρικές και δομές, καθώς τα εν λόγω ερευνητικά αποτελέσματα έγιναν ένα σημαντικό κίνητρο για έρευνα στη χημεία του χρυσού. Το 1987, οι όροι «auorphilic αλληλεπίδραση» και «auorphilicity» εισήχθησαν για αυτές τις αλληλεπιδράσεις, οι οποίες σαφώς παίζουν ρόλο σε όλους σχεδόν τους τομείς της χημείας του χρυσού. Στα τέλη του 1980 η χημεία του χρυσού έχει μια ταχεία ανάπτυξη, κυρίως λόγω των αναδυόμενων νέων εφαρμογών του χρυσού. [58] Ο νέος τύπος των ενδο-και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που προκύπτει από αυτές τις παρατηρήσεις καθώς και οι συνέπειές τους για τις φυσικές ιδιότητες των υλικών, συνοψίζεται στα άρθρα γεγονός το οποίο αντανάκλα την ευρεία αποδοχή του. Τα δεδομένα αυτά έχουν δείξει ότι η auorphilic αλληλεπίδραση μπορεί να σχετίζεται με περίπου την ίδια ενέργεια όση και αυτή ενός δεσμού υδρογόνου, αφήνοντας ελάχιστες αμφιβολίες ότι η επίδρασή της είναι ιδιαίτερα σημαντική για την περιγραφή των ενώσεων χρυσού. Πολλά από αυτά τα φαινόμενα, συνοψίζονται στον όρο metallophilicity, παραδείγματα μπορούν να βρεθούν όχι μόνο για τα ομόλογα του Au(I), δηλαδή Ag(I) και Cu(I), αλλά και για το ιρίδιο, το λευκόχρυσο, τον υδράργυρο, και το θάλιο. Πιο προφανή παραδείγματα βρέθηκαν με τα πολύ βαριά στοιχεία (Ir, Pt, Au, Hg, Tl), αλλά το φαινόμενο φτάνει το ανώτατο όριό του για το χρυσό. [7]

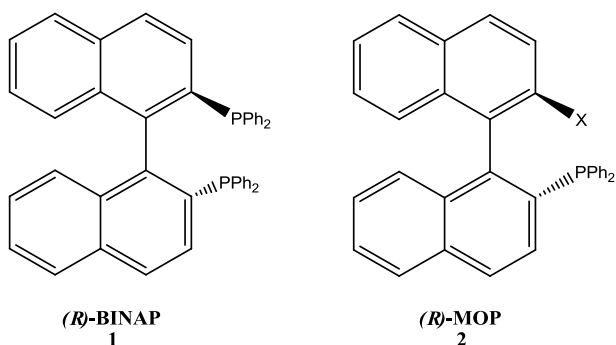
2.2. Τύποι υποκαταστατών

Στο σχεδιασμό του υποκαταστάτη είναι σημαντικό να διατηρείται μια ικανοποιητική απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων τα οποία πρόκειται να συνδεθούν με το μέταλλο, έτσι ώστε να είναι εφικτός ο σχηματισμός πενταμελούς έως οκταμελούς δακτυλίου με το στοιχείο μετάπτωσης. Εάν ο δακτύλιος είναι πολύ μεγάλος, τότε ο υποκαταστάτης τείνει να ενώνεται μονοσχιδώς με το μέταλλο ή να σχηματίζει γέφυρες μεταξύ των μετάλλων. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι πολύ ογκώδεις φωσφινικοί υποκαταστάτες προκαλούν αξιοσημείωτη αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας των συμπλόκων των μετάλλων. [33] Γενικά οι ασύμμετρες ενώσεις μπορούν να διακριθούν σε έξι κατηγορίες ανάλογα με τον τύπο χειρομορφικότητας που παρουσιάζουν:

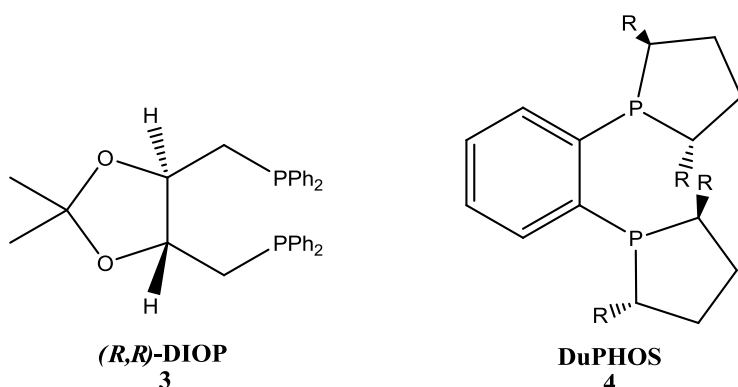
- Κεντρική χειρομορφικότητα
- Αξονική χειρομορφικότητα
- Επίπεδη χειρομορφικότητα
- Ελικοειδής χειρομορφικότητα
- Οκταεδρικές δομές και
- Ψευδοχειρομορφικά κέντρα

Οι πολυάριθμοι δισχιδείς φωσφινικοί υποκαταστάτες που είναι διαθέσιμοι σήμερα μπορούν να διαιρεθούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το σημείο που εντοπίζεται το ασύμμετρο κέντρο:

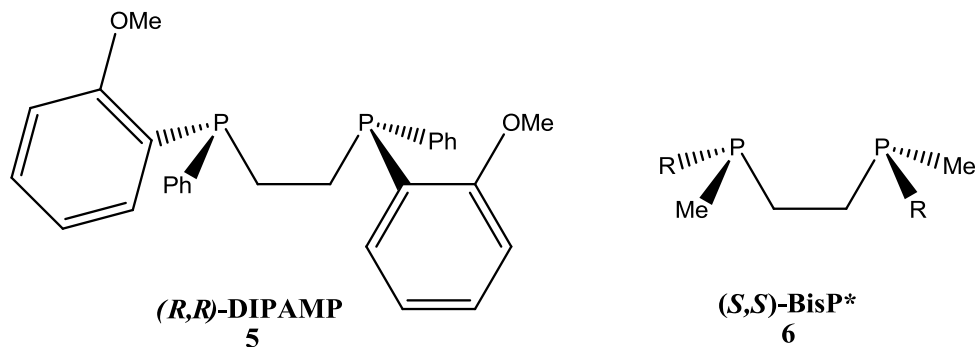
- Αξονικά χειρόμορφοι υποκαταστάτες
- Αυτοί που περιέχουν ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα
- Και αυτοί που έχουν ένα ασύμμετρο κέντρο στο άτομο του φωσφόρου



ΑΞΟΝΙΚΑ ΑΣΥΜΜΕΤΡΟΙ



ΑΣΥΜΜΕΤΡΟ ΑΤΟΜΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

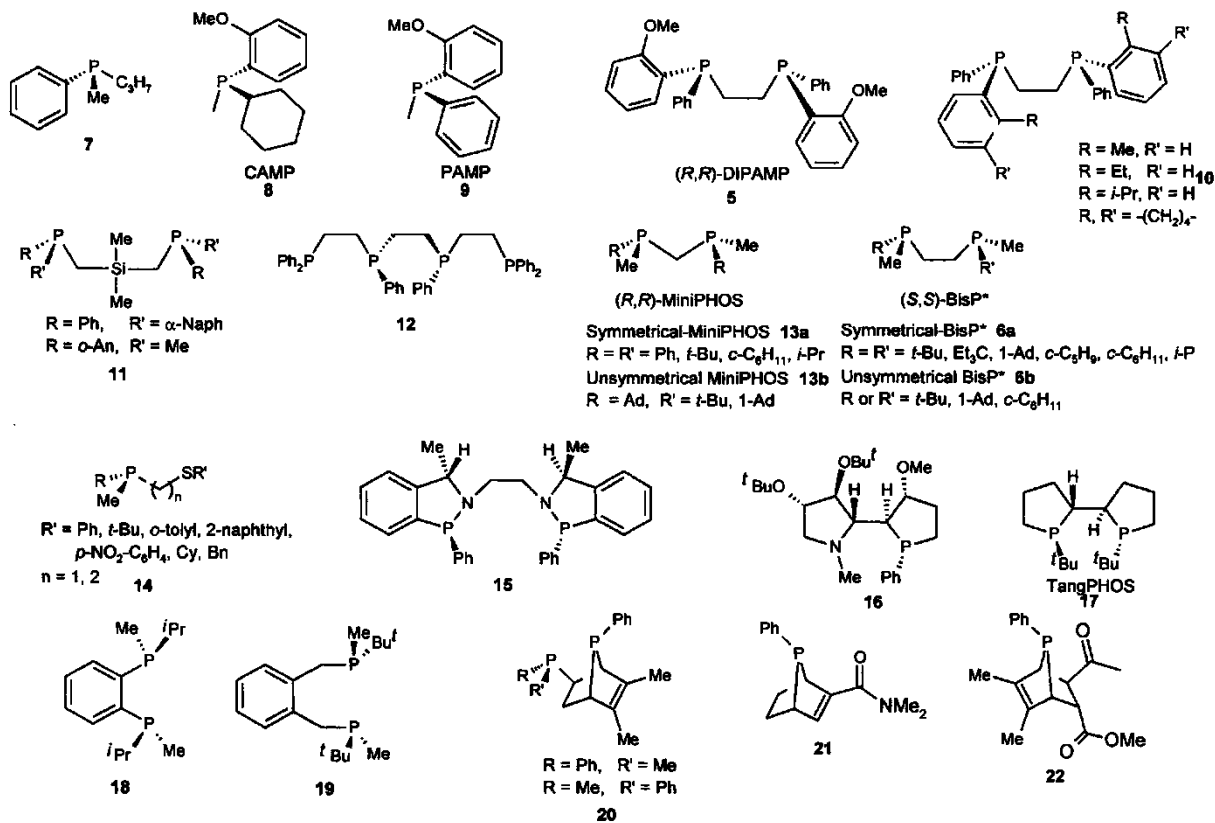


ΑΣΥΜΜΕΤΡΟ ΚΕΝΤΡΟ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Σχήμα 9: Οι τρεις κύριες κατηγορίες των ασύμμετρων υποκαταστατών¹⁸

Η τρίτη κατηγορία υποκαταστατών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς η σύνθεσή τους αποτελεί μια πρόκληση, δεδομένου ότι εμφανίζει ορισμένα εμπόδια τα οποία πρέπει να ξεπεραστούν. Όμως, τα χειρόμορφα χαρακτηριστικά τα οποία παρατηρούνται στους υποκαταστάτες με ασύμμετρο κέντρο φωσφόρου είναι ενδιαφέροντα εφόσον δημιουργείται άμεση σύνδεση των χειρόμορφων ατόμων με

τα μεταλλικά άτομα. Ο παράγοντας αυτός ενισχύει τη μεταφορά ασυμμετρίας, η οποία παρέχει ένα πιο αποτελεσματικό χειρόμορφο περιβάλλον στο τμήμα όπου λαμβάνει χώρα η εναντιοεκλεκτικότητα. [49]



Σχήμα 10: Υποκαταστάτες με ασύμμετρο κέντρο φωσφόρου ¹⁸

2.2.1. PNP υποκαταστάτες

Η ανάγκη για ανάπτυξη δραστικών καταλυτικών συστημάτων για ασύμμετρες αντιδράσεις έστρεψε το ενδιαφέρον προς σύμπλοκα μετάλλων τα οποία περιέχουν χειρόμορφες δισχιδείς φωσφίνες του τύπου $X_2PN(R)PX_2$, όπου το χειρόμορφο κέντρο είναι συνδεδεμένο με το άτομο του αζώτου το οποίο γεφυρώνει τα δύο άτομα φωσφόρου. Υποκαταστάτες με ετεροάτομα που περιέχουν δεσμό φωσφόρου-αζώτου είναι ευρέως γνωστοί πάνω από τρεις δεκαετίες. Έχει παρατηρηθεί ότι οι φωσφινικές ομάδες σχηματίζουν με ιδιαίτερη ευκολία δεσμούς με αζωτούχες ομάδες και είναι χημικά πολύ σταθερές. Αυτοί οι υποκαταστάτες προσελκύνουν μεγάλο ενδιαφέρον καθότι παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους υποκαταστάτες του τύπου $X_2P(CH_2)_nPX_2$ (PCP) όπου μία ανθρακική αλυσίδα γεφυρώνει τα δύο άτομα φωσφόρου. [49] Η πρώτη παρασκευή αυτών των υποκαταστατών έγινε το 1968 από τους Schmidpeter και Ebeling οι οποίοι συνέθεσαν τους υποκαταστάτες $Me[(CH_3)_2P(S)NHP(S)(CH_3)_2]$ και $Rh[Ph_2P(S)NHP(S)Ph_2]$ και άνοιξαν τον δρόμο σε έναν τεράστιο αριθμό δημοσιεύσεων με αυτούς τους υποκαταστάτες. [1]

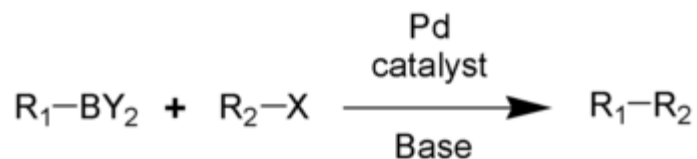
Το κεντρικό προτέρημα είναι η ευκολία με την οποία ενσωματώνουν μια χειρόμορφη ομάδα. Οι χειρόμορφες αμίνες αντιδρούν με δύο ισοδύναμα PPH_2Cl προς χειρόμορφους PNP υποκαταστάτες σε μέτριες έως καλές αποδόσεις. Η γωνία P-N-P σε σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης αποτελεί ένα συμβιβασμό μεταξύ της προτιμώμενης γωνίας του υποκαταστάτη και αυτής του μετάλλου και καθορίζεται κυρίως από περιορισμούς οι οποίοι επιβάλλονται από το σκελετό του υποκαταστάτη και από στερεοχημικές παρεμποδίσεις μεταξύ των υποκαταστατών των ατόμων του φωσφόρου και του σκελετού. Οι ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις φαίνεται να έχουν μια έμμεση επίδραση μεταβάλλοντας το προτιμώμενο μήκος δεσμού μετάλλου-φωσφόρου. [18]

Η προτιμώμενη γωνία σύνδεσης του μετάλλου από την άλλη καθορίζεται κυρίως από ηλεκτρονικές απαιτήσεις. Γενικά η φύση και ο αριθμός των ατομικών τροχιακών που συμμετέχουν στο σχηματισμό των μοριακών τροχιακών υπαγορεύει την ευθυγράμμιση του υποκαταστάτη με το μέταλλο ώστε να επιτευχθούν οι βέλτιστες σ^* δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Οι υποκαταστάτες που συνδέονται με το μεταλλικό κέντρο μπορούν επίσης να επηρεάσουν τη γωνία σύνδεσης αν είναι πολύ ογκώδεις ή αν έχουν ισχυρή επίδραση στα τροχιακά του μετάλλου μέσω π -σύνδεσης. Επομένως, οι γωνίες P-M-P αποτελούν μία ένδειξη του μήκους δεσμού M-P. Μικρότεροι δεσμοί M-P απαιτούν μεγαλύτερες P-M-P γωνίες. Η γωνία P-M-P, τέλος, αυξάνεται με την αύξηση του μήκους του σκελετού μεταξύ των ατόμων του φωσφόρου. [49]

Οι διαφορές στις διαμορφώσεις και στην πολικότητα του δεσμού για τους PNP υποκαταστάτες έχουν κι αυτές ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Από τον μεγάλο αριθμό των διαμορφώσεων που μπορούν να υιοθετήσουν οι ελεύθεροι υποκαταστάτες, λίγες περιέχουν το άτομο του φωσφόρου με τον σωστό προσανατολισμό, ο οποίος επιτρέπει να επιτευχθεί δισχιδής σύμπλεξη με ένα μεταλλικό κέντρο. Τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων πρέπει να προσανατολίζονται προς το μεταλλικό κέντρο ώστε να επιτύχουμε δεσμό. Όπως αναφέρουν και οι Keit και Muir στην εργασία τους, υπάρχουν δύο κύριες διαμορφώσεις του PNP σκελετού, η C_{2v} και η C_s . Τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων στο φώσφορο και το άζωτο τείνουν να είναι ορθογώνια το ένα με το άλλο. Η σταθερά σύζευξης spin-spin J (PNP) μπορεί να συσχετίζεται με τις σχετικές αναλογίες των δύο διαμορφώσεων. Η διαμόρφωση C_{2v} συνδέεται με μεγάλες θετικές PNP spin συζεύξεις. [49]

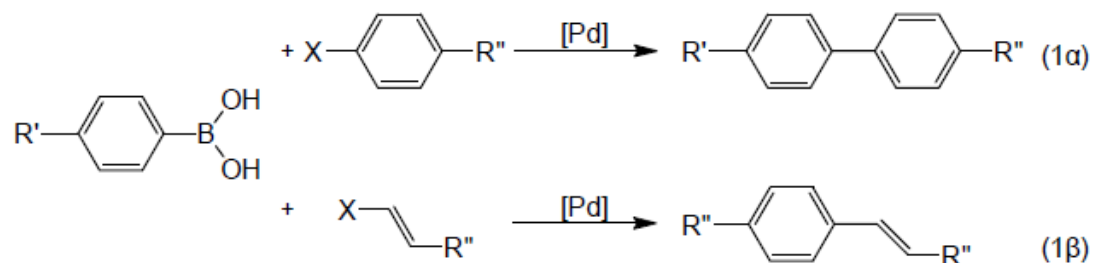
Οι PNP υποκαταστάτες έχουν διαφορετικές ηλεκτρονικές επιδράσεις από τους PCP υποκαταστάτες. Το άτομο του αζώτου εκτός από το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων που διαθέτει, είναι επίσης πιο ηλεκτραρνητικό από το άτομο του άνθρακα. Το γεγονός αυτό μπορεί να αλλάξει την βασικότητα του υποκαταστάτη και επομένως να αλλάξει και η σ και π δοτικότητα προς το μεταλλικό κέντρο.

2.3. Αντίδραση Suzuki-Miyaura



Σχήμα 11: Αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki-Miyaura

Η αντίδραση Suzuki είναι μία αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης μεταξύ οργανοβορικών ενώσεων και αλογονιδίων ή τριφλικών εστέρων που καταλύεται από παλλάδιο. Πρόκειται δηλαδή για μια μέθοδο σχηματισμού δεσμών C-C. Χρησιμοποιείται ευρύτατα στη σύνθεση συζυγιακών διενίων, διαρυλίων και στην αλκενίωση αρυλαλογονιδίων. [51] Ο καταλύτης μπορεί να περιέχει Pd⁰ ή Pd^{II} μαζί με φωσφίνη ώστε να αναχθεί σε Pd⁰ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Suzuki χαρακτηρίζεται ως ένα από τα σημαντικότερα εργαλεία για τους συνθετικούς χημικούς στη σύνθεση ασύμμετρων διάρυλο ενώσεων. [52] Η αντίδραση σύζευξης πραγματοποιείται μεταξύ αρυλοβορονικών οξέων και αρυλο- ή βινυλο αλογονιδίων (βλέπε σχήμα 11). Καταλύτες της αντίδρασης είναι ενώσεις του παλλαδίου.



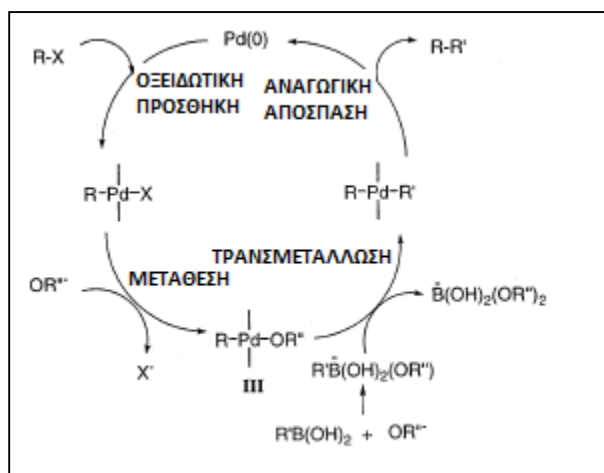
Σχήμα 12: Αντιδράσεις σύζευξης αρυλο- (1α) και βινυλο- αλογονιδίων (1β) με αρυλοβορονικό οξύ καταλυόμενες από ενώσεις του παλλαδίου

Τα προϊόντα που σχηματίζονται από την αντίδραση έχουν μεγάλο ενδιαφέρον στη σύνθεση οργανικών ενώσεων, στη βιομηχανία φαρμάκων καθώς και στην επιστήμη υλικών. 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. [45] Η υγρασία (H₂O) δεν επηρεάζει σημαντικά την αντίδραση, ενώ παρατηρείται τόπο- και ενάντιο-εκλεκτικότητα. Ως πρόδρομες καταλυτικές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν άλατα του παλλαδίου σε συνδυασμό με υποκαταστάτες (π.χ. PPh₃), 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. [65]

2.3.1. Μηχανισμός αντίδρασης

Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει τέσσερα στάδια. (βλέπε σχήμα 12) Ο γενικός καταλυτικός κύκλος της αντίδρασης περιλαμβάνει τα στάδια της οξειδωτικής προσθήκης, της τρανσμεταλλίωσης και της αναγωγικής απόσπασης. Αρχικά γίνεται οξειδωτική προσθήκη του αλογονιδίου στον καταλύτη Pd^0 και ακολουθεί ανταλλαγή του ανιόντος του οργανοπαλλαδικού συμπλόκου με αυτό της βάσης (μετάθεση). Μέσω μιας αντίδρασης τρανσμετάλλωσης μεταφέρεται η πυρηνόφιλη ομάδα R_2 από το βορονικό σύμπλοκο στο οργανοπαλλαδικό ενδιάμεσο R^1PdL_2OR και τέλος με την αναγωγική απόσπαση σχηματίζεται το προϊόν σύζευξης και αναγεννάζεται το σύμπλοκο του Pd^0 . [67] Τέλος, στο στάδιο της αναγωγικής απόσπασης απελευθερώνεται το προϊόν σύζευξης που σχηματίζεται και αναγεννάζεται το καταλυτικώς ενεργό σωματίδιο του παλλαδίου. Τα σωματίδια του $Pd(0)$ σταθεροποιούνται από τουλάχιστον έναν υποκαταστάτη. [68] Η επιλογή της βάσης που θα χρησιμοποιηθεί είναι ιδιαίτερα σημαντική, αφού αυτή ενεργοποιεί την πυρηνόφιλη δραστηριότητα της οργανικής ομάδας που συνδέεται με το άτομο του βορίου ώστε να διευκολυνθεί η τρανσμετάλλωση. Τα αλογονίδια που παίρνουν μέρος σε αντιδράσεις τύπου Suzuki είναι βρωμίδια, ιωδίδια και, αν και λιγότερο συχνά, τα χλωρίδια. [45]



Σχήμα 13: Μηχανισμός αντίδρασης με ένωση του παλλαδίου⁶⁷

Αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης με οργανοβορικές ενώσεις είναι με διαφορά οι πιο δημοφιλείς μέθοδοι της πολλαπλής σύνδεσης. Οι πηγές των απαιτούμενων οργανοβορικών ενώσεων είναι πολλαπλές. Οι πιο δημοφιλείς

οργανοβορικές ενώσεις για αυτήν τη μέθοδο είναι τα βορικά οξέα και οι εστέρες τους. Αυτά μπορούν να ληφθούν με τους εξής τρόπους:

- Τρανσμετάλλωση από οργανολιθικά ή ενώσεις οργανομαγνησίου χρησιμοποιώντας BH_3 ή από τρανσμεταλλίωση από άλλα οργανομεταλλικά π.χ. σιλάνια
- Αλογονοβορίωση των τερματικών αλκινίων με επακόλουθη υδρόλυση
- Συν-υδροβορίωση του διπλού ή τριπλού δεσμού
- Με καταλύτη Rh με συν-υδροβορίωση από διπλούς και τριπλούς δεσμούς
- Με καταλύτη Rh με αφυδρογονώσιμη υδροβορίωση των στυρενίων
- Με καταλύτη Pd σε αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης CB των άρυλο αλογονιδίων
- Με καταλύτη Pd σε αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης CB, των άρυλο αλογονιδίων ή εστέρων του τριφθορομεθανοσουλφονικού οξέος με διαλκοξυβοράνια
- Με καταλύτη Pt με προσθήκη του 4,4',5,5',5',5'-οκταμέθυλο-2,2'-δι-1,3,2-διοξαβορολάνιο σε αλκίνια

Το πρότυπο πρωτόκολλο της αντίδρασης Suzuki-Miyaura χρησιμοποιεί $[Pd(PPh_3)_4]$ ως προκαταλύτη, παρουσία υδατικού διαλύματος της βάσης σε διοξάνιο, THF, διμεθοξυαιθάνιο (DME), EtOH, βενζόλιο, διαλύτες και παρόμοια στοιχεία. Η προσθήκη της βάσης είναι απαραίτητη για την πολλαπλή σύνδεση με οργανοβορικές ενώσεις, δεδομένου ότι μόνο οι τέσσερις-υποκατεστημένες, ανιονικές βορονικές είναι πυρηνόφιλες αρκετά για να ισχύει το βήμα της τρανσμετάλλωσης. Μη υδατικές συνθήκες μπορεί να απαιτούνται στις περιπτώσεις εκείνες όπου οι οργανοβορικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι επιρρεπείς σε πρωτονόλυση. Οι βάσεις που χρησιμοποιούνται είναι K_2PO_4 $CsCO_3$. [79]

Κατάλυση με φωσφίνη χωρίς παράγωγα Pd συχνά πραγματοποιούνται σε υδατικά μέσα και αποτελεί μια σημαντική τροποποίηση της αντίδρασης. [8] Αν και σε μεγάλο βαθμό περιορίζεται σε αντιδράσεις των άρυλο ιωδιούχων και δραστικών άρυλο βρωμιούχων, έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα. Αρχικά δε πρόκειται μόνο για οικονομικά (φθηνότερα καταλυτικά συστήματα, οικολογικά και τεχνολογικά ανώτερα μέσα, η υψηλή καταλυτική αποτελεσματικότητα που επιτρέπουν την χρήση λιγότερου μετάλλου) αλλά αποφεύγουν και τις παράπλευρες αντιδράσεις που

συμβαίνουν με την παρουσία υποκαταστατών φωσφίνης λόγω της συμμετοχής των φωσφίνο-αρυλικών ομάδων στην αντίδραση. Υδατικές, χωρίς φωσφίνη, αντιδράσεις είναι συχνά αποτελεσματικές, επιτρέποντας υψηλό βαθμό κύκλων εργασιών. Επίσης, σε αντιδράσεις χωρίς φωσφίνη με χαμηλές συγκεντρώσεις του προκαταλύτη Pd είναι συμφέρουσες, καθώς η ανάπτυξη των μεγάλων πλειάδων Pd οδηγούν σε καταβύθιση μαύρου στερεού Pd. [8]

Τα σύμπλοκα του Pd⁰ αποτελούν βασικούς καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση Suzuki, με το σύμπλοκο [Pd(PPh₃)₄] να αποτελεί ένα παράδειγμα συμπλόκου που χρησιμοποιείται συχνότερα. Τα σωματίδια Pd⁰ μπορούν να σχηματιστούν και in situ με ανάμιξη Pd(OAc)₂ και φωσφινών (για την αναγωγή του Pd^{II} σε Pd⁰, 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°C) έως και μεγαλύτερη των 100°C. Απαιτείται η παρουσία βάσης, π.χ. K₂CO₃, NaOH, K₃PO₄, ενώ διαλύτες που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι το N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο, το 1,4-διοξάνιο και το τολουόλιο. [15]

2.3.2. Εφαρμογές της αντίδρασης Suzuki-Miyaura

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 διαρυλικών μονάδων καθιστά την αντίδραση σύζευξης Suzuki ένα σημαντικό εργαλείο στη συνθετική χημεία. Η σύνθεση χημικών προϊόντων υψηλής καθαρότητας και αξίας (fine chemicals) καθώς και ενώσεων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία φαρμάκων, αναμένεται να είναι πεδία στα οποία η αντίδραση Suzuki θα βρει πολλές εφαρμογές στο μέλλον. [14]

2.4. Αντίδραση σύζευξης Kumada



Σχήμα 14: Αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Kumada

Οι πρώτες έρευνες για την καταλυτική σύζευξη των αντιδραστηρίων Grignard με οργανικά αλογονίδια χρονολογούνται από το 1941 σύμφωνα με την μελέτη των καταλυτών κοβαλτίου από τον Karasch. [43] Στη συνέχεια, έγιναν αρκετές προσπάθειες σύζευξης με καταλύτες χαλκού, αργύρου και σιδήρου αλλά όλες οι προσεγγίσεις που παράχθηκαν είχαν φτωχές αποδόσεις. [71] Οι προσπάθειες αυτές κορυφώθηκαν το 1972, όταν οι ομάδες των Corriu και Kumada ανέφεραν ταυτόχρονα τη χρήση καταλυτών που περιέχουν νικέλιο. Με την εισαγωγή των καταλυτών παλλαδίου το 1975, από την ομάδα Murahashi, το πεδίο εφαρμογής της αντίδρασης διερευνήθηκε περαιτέρω. [76] Στη συνέχεια, πολλές πρόσθετες τεχνικές σύζευξης έχουν αναπτυχθεί, με αποκορύφωμα το 2010 βραβεύοντας με Βραβείο Νόμπελ στη Χημεία αναγνωρίστηκαν οι Ei-ichi Negishi, Akira Suzuki και Richard F. Heck για τη συμβολή τους στον τομέα αυτό.

Στην οργανική χημεία, η σύζευξη Kumada είναι ένας τύπος διασταυρούμενης αντίδρασης σύζευξης, χρήσιμη για τη δημιουργία δεσμών άνθρακα-άνθρακα με την αντίδραση ενός αντιδραστηρίου Grignard και ενός οργανικού αλογονιδίου. Η διαδικασία χρησιμοποιεί καταλύτες μετάλλου μεταπτώσεως, συνήθως νικέλιο ή παλλάδιο. [70] Η αντίδραση είναι αρκετά σημαντική καθώς ήταν μεταξύ των πρώτων που αναφέρθηκαν σε καταλυτικές μεθόδους διασταυρούμενης σύζευξης. Παρά την μετέπειτα ανάπτυξη εναλλακτικών αντιδράσεων (Suzuki, Sonogashira, Stille, Hiyama, Negishi), η σύζευξη Kumada εξακολουθεί να κατέχει πολλές συνθετικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής αλκυλενίων σε βιομηχανική κλίμακα, ενός φαρμάκου για την υπέρταση.

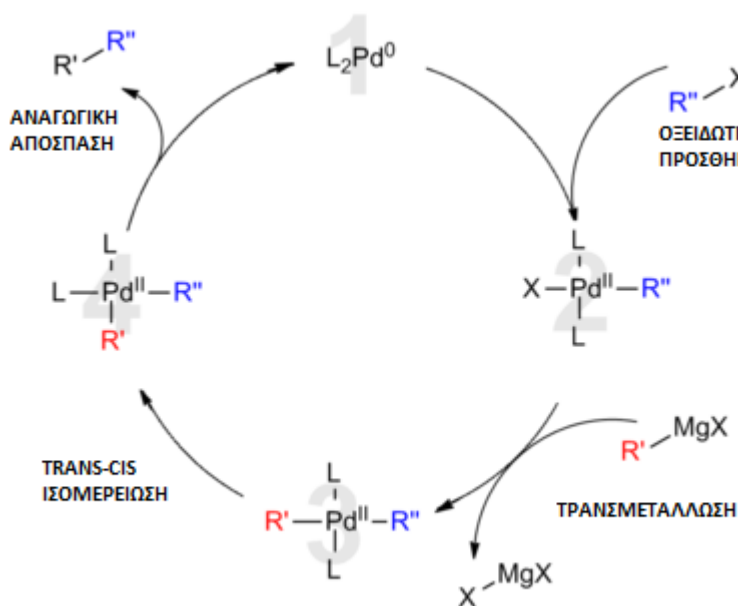
2.4.1. Μηχανισμός αντίδρασης

Η αντίδραση Kumada παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα. Επειδή τα αντιδραστήρια Grignard αποτελούν δραστικά αντιδραστήρια υπάρχει ένας περιορισμός των λειτουργικών ομάδων που μπορεί να έχει κάποιο από τα αντιδραστήρια. Ιδιαίτερο παράδειγμα παρουσιάζει η ευαισθησία των αντιδραστηρίων Grignard στις αλκοόλες καθώς επίσης και η ευαισθησία τους στην υγρασία. Το μειονέκτημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με την πραγματοποίηση των αντιδράσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε άνυδρες συνθήκες. [2] 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 M_L2X_2 (όπου το L είναι υποκαταστάτης).

2.4.1.1. Καταλύτες Παλλαδίου

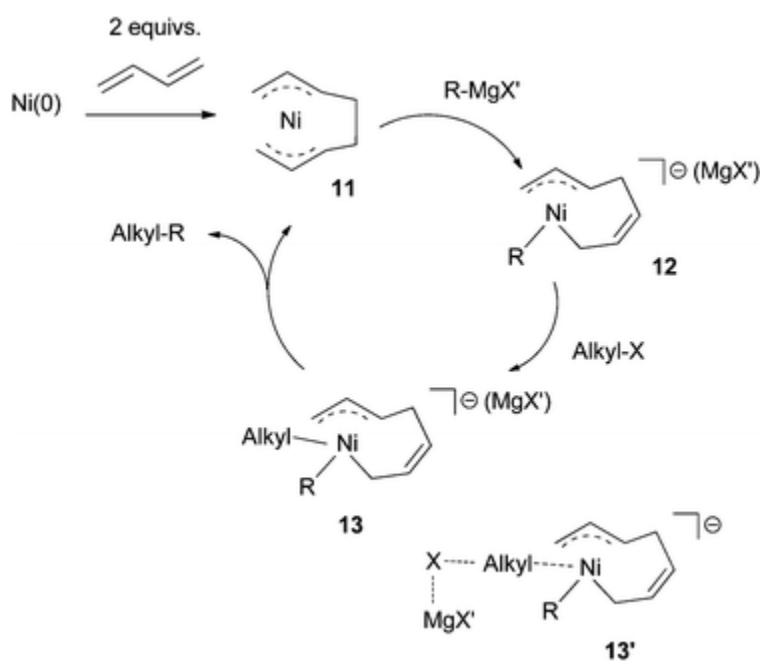
Σύμφωνα με τον ευρέως αποδεκτό μηχανισμό, η καταλυόμενη από παλλάδιο σύζευξη Kumada είναι ανάλογη με το ρόλο του παλλαδίου σε άλλες αντιδράσεις παρόμοιας σύζευξης. Ο προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος περιλαμβάνει παλλάδιο(0) και παλλάδιο(II) σε καταστάσεις οξειδωσης. Αρχικά, ο καταλύτης (1) πλούσιος σε ηλεκτρόνια $Pd(0)$ εισέρχεται μέσα στον R-X δεσμό του οργανικού αλογονιδίου. Αυτή η οξειδωτική προσθήκη σχηματίζει ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο Pd (II). Εν συνεχεία το ενδιάμεσο αυτό σύμπλοκο, 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 $Pd(0)$. [44] Για καταλύτες παλλαδίου, συχνά ο καθορισμός της ταχύτητας της οξειδωτικής προσθήκης γίνεται πιο αργά από ό, τι με τα συστήματα καταλύτη νικελίου. Ο σχετικός μηχανισμός της αντίδρασης με καταλύτη παλλαδίου φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 15: Καταλυτικός κύκλος της αντίδρασης διασταυρούμενης σύζευξης Kumada⁴⁴

2.4.1.2. Καταλύτες Νικελίου

Η σύγχρονη κατανόηση του μηχανισμού για τη σύζευξη που καταλύεται από νικέλιο είναι περιορισμένη. Πράγματι, ο μηχανισμός της αντίδρασης πιστεύεται να προχωρήσει διαφορετικά κάτω από διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης και κατά τη χρήση διαφορετικών υποκαταστατών νικελίου.[32] Σε γενικές γραμμές, ο μηχανισμός μπορεί ακόμα να περιγραφεί ως ανάλογο με το σύστημα με το παλλάδιο. Υπό ορισμένες συνθήκες αντίδρασης, εν τούτοις, ο μηχανισμός αποτυγχάνει να εξηγήσει όλες τις παρατηρήσεις. Μια εξέταση από τον Vicic και τους συνεργάτες του που χρησιμοποίησαν τρισκελής ρίζα τριπυριδίνης εντοπίστηκαν ενδιάμεσα του Ni (II) -Ni (I) -Ni (III) του καταλυτικού κύκλου, γεγονός που υποδηλώνει ένα πιο περίπλοκο σχέδιο. [37] Ένας προτεινόμενος μηχανισμός σύμφωνα με τον Kambe με έναν Ni (II) / Ni (IV) κύκλο ακολουθεί στο σχήμα. Αρχικά το NiCl₂ ανάγεται για να σχηματίσει Ni (0), το οποίο αντιδρά με δύο μόρια 1,3-βουταδιενίου προς σχηματισμό του δις (π-αλλυλο) σύμπλοκο νικελίου. Ήταν αδρανής προς αλκυλαλογονίδια αλλά αντιδρά με ένα αντιδραστήριο Grignard προς σχηματισμό ενός ανιονικού άτομο, το οποίο θα ήταν ιδιαίτερα πυρηνόφιλο. [13]

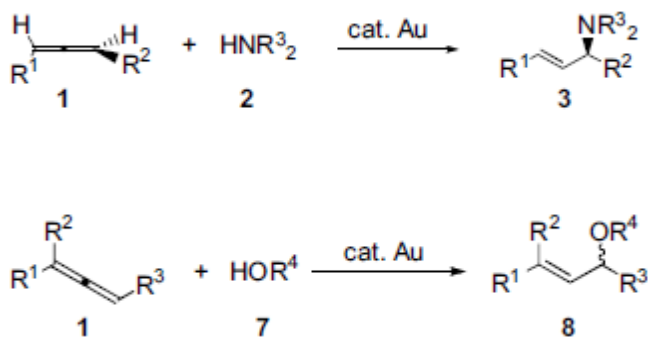


Σχήμα 16: Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση Kumada καταλυόμενη από σύμπλοκο Νικελίου χρησιμοποιώντας υποκαταστάτες διενίου³²

2.5. Υδροαλκοξυλίωση

Ένα ευρύ φάσμα των πυρηνόφιλων, όπως αμίνες και αλκοόλες, αντιδρά με διάφορα διαμοριακά αλλένια με την παρουσία καταλυτών χρυσού για να δώσουν τα αντίστοιχα υδρολειτουργικά προϊόντα σε υψηλές αποδόσεις. Η διαμοριακή υδροαμινίωση χειρόμορφων αλλενίων με αρωματικές και αλειφατικές αμίνες προχώρησε φθίνοντας σε καλές εναντιομερείς εκλεκτικότητες για να δώσει τις αντίστοιχες χειρόμορφο αλλυλικές αμίνες. Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση της διαμοριακής υδροαλκοξυλίωσης χειρόμορφων αλλενίων δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στην χειρομορφία. Αυτή η έντονη αντίθεση για τη μεταφορά αποδεικνύει ότι οι μηχανισμοί της κατάλυσης του χρυσού μεταξύ της αντίδρασης της υδροαμινίωσης και της αντίδρασης της υδροαλκοξυλίωσης είναι διαφορετικοί. [53]

Η επίθεση των πυρηνόφιλων υπό βασικές συνθήκες έχει μελετηθεί ευρέως, αλλά η χρήση καταλυτών μετάλλων μεταπτώσεως δημιουργούν ευνοϊκότερο περιβάλλον για την προσθήκη πυρηνόφιλων από τη χρήση βάσεων, κυρίως λόγω της αποτελεσματικότητας και των ηπιότερων συνθηκών. Ο έλεγχος της στερεοχημείας και της εναντιοεκλεκτικότητας μέσω της διαδικασίας προσθήκης είναι μια άλλη πρόκληση στην κατάλυση από μέταλλο μετάπτωσης, ιδιαίτερα όταν αλλένια χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα. Ένα σχετικό παράδειγμα αναφέρει τον χρυσό να καταλύεται (βλέπε σχήμα 15) από διαμοριακές υδροαμινώσεις και υδροαλκοξυλίωσεις αλλενίων 1, τα οποία παρέχουν αλλυλικές αμίνες 3 και αλλυλικούς αιθέρες 8, αντίστοιχα, σε πολύ υψηλές αποδόσεις υπό ήπιες συνθήκες.



Σχήμα 17: Διαμοριακές υδροαμινώσεις και υδροαλκοξυλίωσεις αλλενίων καταλυόμενες από σύμπλοκα του Au ⁵³

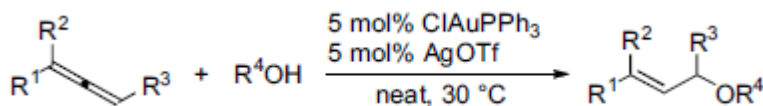
Λόγω της διαφοράς της πυρηνοφιλικότητας μεταξύ οξυγόνου και αζώτου, είναι ενδιαφέρον να γνωρίζουμε πώς η επίσημη προσθήκη δεσμών H-O στους πολλαπλούς C-C δεσμούς προχωρά στην παρουσία ενός καταλύτη χρυσού. Αρκετές μηχανιστικές μελέτες για την υδροαλκοξυλίωση λαμβάνουν χώρα χρησιμοποιώντας

αλκοόλες ως πυρηνόφιλα και για την ενυδάτωση νερό ως πυρηνοφίλου. Στις περισσότερες αναφορές, η ενεργοποίηση των C-C πολλαπλών δεσμών είναι ακολουθούμενη από τον συντονισμό του οξυγόνου πάνω στο μεταλλικό κέντρο (βλέπε σχήμα 16). Το 1997, ο Teles και οι συνάδελφοί του ανέφεραν την υδραλκοξυλίωση αλκινίων χρησιμοποιώντας MeAuPPh₃ και MeSO₃H, το οποίο θα μπορούσε να λειτουργήσει ως πρόδρομος για τον in situ παραγόμενο Au κατιοντικό καταλύτη. Επίσης, πρότεινε έναν παρόμοιο μηχανισμό μέσω π-συμπλόκων, όπως φαίνεται στο σχήμα 15, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα και τους υπολογισμούς. Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές τις προσθήκες δεν θα μπορούσαν να σταματήσουν στο στάδιο της πρώτης προσθήκης, αντ' αυτού η δεύτερη προσθήκη πραγματοποιήθηκε πολύ γρήγορα οδηγώντας στο σχηματισμό διαλκυλακετάλων.



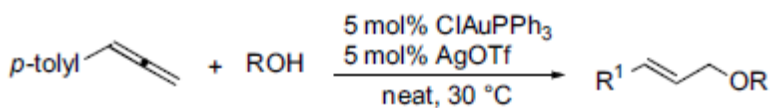
Σχήμα 18: Μηχανισμός μέσω π-συμπλόκων⁵³

Βρέθηκε ότι ο καταλυόμενος χρυσός με διαμοριακή υδραλκοξυλίωση των αλλενίων με αλκοόλες προχώρησε ομαλά υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς διαλύτη (βλέπε σχήμα 17). Παρατηρήθηκε ότι ουσιαστικά δεν παρουσιάστηκε καμία μεταφορά χειρομορφίας στην υδραλκοξυλίωση ενός χειρόμορφου αλλενίου, παρόλο που στην υδροαμινίωση συνέβη υψηλή αποδοτικότητα στη μεταφορά χειρομορφίας.



Σχήμα 19: Αντίδραση υδραλκοξυλίωσης⁵³

Το πεδίο εφαρμογής και οι περιορισμοί της υδραλκοξυλίωσης με διάφορες αλκοόλες (βλέπε σχήμα 18) υπό τις βελτιστοποιημένες συνθήκες συνοψίζονται σε έναν πίνακα (βλέπε Πίνακα 2). Πρωτοταγής, δευτεροταγής και τριτοταγής αλκοόλες 7α-7ε αποδείχθηκαν να είναι καλά υποστρώματα για την υδραλκοξυλίωση). Βενζολικές αλκοόλες 7f έδειξαν υψηλή δραστηριότητα. Η ολεφινική αλκοόλη, όπως η 7h αλλυλική αλκοόλη, έδωσε το αντίστοιχο προϊόν με καλή απόδοση (σημείο 8). Ωστόσο, η δραστηριότητα της 7i προπαργυλική αλκοόλη και η φαινόλη 7j έδωσε ένα αδιαχώριστο μείγμα προϊόντων, ακόμη και κάτω από συνθήκες αραιωμένο με τολουόλιο.



Σχήμα 20: Αντίδραση υδροαλκοξυλίωσης⁵³

Πίνακας 1: Βελτιστοποιημένες συνθήκες⁵³

Entry	7	R	Time, h	8	Yield ^b , %
1	7a	<i>i</i> -Pr	2	8a	98
2	7b	Me	0.5	8b	98
3	7c	<i>n</i> -Bu	1	8c	98
4	7d	Cy	1.25	8d	98
5	7e	<i>t</i> -Bu	5	8e	84
6	7f	Bn	0.3	8f	69
7	7g	1-PhEt	1	8g	86
8	7h	Allyl	1	8h	71
9	7i	Propargyl	0.5	8i	Messy
10	7j	Ph	0.5	8j	Messy
11	7k	-CH ₂ CH ₂ OH	7	8k/8k'	28 ^c /27 ^d

2.6. Πολυμερισμός του Νορβορνεπίου

Ο βινυλικού τύπου ομοπολυμερισμός του νορβορνεπίου που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πολυ(2,3-νορβορνεπίου) αναφέρθηκε για πρώτη φορά στα 1960 με τη χρήση κλασικών συστημάτων Ziegler βασισμένων σε $TiCl_4$. Οι καταλύτες αυτοί παρήγαγαν μόνο μικρού μοριακού βάρους προϊόντα (μοριακά βάρη <1000) σε μικρές αποδόσεις. Συστήματα ζirkονοκενίων/MAO έχει αναφερθεί ότι αποδίδουν υψηλού MB πολυμερή, τα οποία αποσυντίθενται στον αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες πριν τακούν και είναι αδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες. Επιπλέον, για τον ομοπολυμερισμό του νορβορνεπίου, οι ζirkονοκενικοί καταλύτες παρουσιάζουν χαμηλή δραστηριότητα και απαιτούν τη χρήση μεγάλης ποσότητας του ακριβού μεθυλοαλουμινοξανίου (MAO). Με ηλεκτρονιόφιλα σύμπλοκα του παλλαδίου (II) επιτυγχάνεται “ζωντανός” πολυμερισμός του νορβορνεπίου. Για παράδειγμα, κατιοντικά σύμπλοκα του παλλαδίου όπως $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$, σε διαλύτες όπως το νιτρομεθάνιο, βρέθηκε να ομοπολυμερίζουν το νορβορνεπίο σε υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή με λογικές τιμές διαλυτότητας σε διαλύτες όπως το τετραχλωροαιθυλένιο, το χλωροβενζόλιο και το ο-διχλωροβενζόλιο. Τα πολυμερή αυτά παρουσιάζουν υψηλά μοριακά βάρη, ($>10^5$) και επίσης βρέθηκε ότι παρουσιάζουν υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ($T_g >300^\circ C$)⁵. [75]

2.6.1. Καταλύτες βινυλικού πολυμερισμού του νορβορνεπίου

Οι πιο χαρακτηριστικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται στον πολυμερισμό του νορβορνεπίου είναι οι καταλύτες τιτανίου και οι μεταλλοκενικοί καταλύτες ζirkονίου.

2.6.1.1. Καταλύτες Τιτανίου

Τα πρώτα πολυμερή νορβορνεπίου παραλήφθηκαν με το καταλυτικό σύστημα $TiCl_4/Al^iBu_3$ με αναλογία Al:Ti ίση με 1:2 στις αρχές του 1960. Στην περίπτωση του παρόμοιου καταλυτικού συστήματος $TiCl_4/AlEt_3$ παρατηρήθηκε ότι μία αύξηση στην αναλογία Al:Ti είχε ως αποτέλεσμα ένα μίγμα από πολυμερές μετάθεσης και πολυμερές βινυλικού τύπου. Επίσης, η προσθήκη αμίνης στο σύστημα $TiCl_4/AlEt_3$ μεταβάλλει τον πολυμερισμό αποκλειστικά σε μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου. [73], [77]

2.6.1.2. Μεταλλοκενικοί καταλύτες Ζirkονίου

Οι μεταλλοκενικοί καταλύτες οποίοι αποτελούνται από ένα “μεταλλοκένιο” της ομάδας IV (κυρίως ζirkόνιο) και μεθυλο-αλουμινοξάνιο (MAO) αναφέρονται σε ένα μεγάλο αριθμό άρθρων στη βιβλιογραφία. [40] Ο όρος “μεταλλοκένιο” συχνά αναφέρεται σε ένα μεταλλοκενικό διχλωρίδιο ως την πρόδρομη ένωση του καταλύτη. Οι μεταλλοκενικοί καταλύτες επέτρεψαν για πρώτη φορά τον γενικά

εύκολο πολυμερισμό των κυκλικών ολεφινών χωρίς τη διάνοιξη του δακτυλίου. [39] Οι κλασικοί καταλύτες Ziegler – Natta μπορούν να πολυμερίσουν με δυσκολία μόνο κυκλικά αλκένια που έχουν τάση. Σε μια μελέτη του ο Kaminsky περιγράφει τον πολυμερισμό των κυκλοολεφινών, του κυκλοβουτενίου, του κυκλοπεντενίου και του νορβορνενίου με χειρόμορφα μεταλλοκένια $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ και $\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, σε συνδυασμό με MAO. Σε σειρά πειραμάτων, τα καταλυτικά συστήματα παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερη δραστικότητα στον πολυμερισμό του κυκλοβουτενίου και του κυκλοπεντενίου, σε σχέση με τον πολυμερισμό του νορβορνενίου. Διευρενήθηκε και ο συμπολυμερισμός του νορβορνενίου και του αιθυλενίου. Ο συμπολυμερισμός επηρεάζεται έντονα από την αναλογία του μονομερούς και από τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Ο βινυλικός πολυμερισμός και συμπολυμερισμός του νορβορνενίου και άλλων κυκλοολεφινών με μεταλλοκενικούς καταλύτες χαρακτηρίζεται από ένα μεγάλο αριθμό σχετικών πατεντών.

2.6.2. Βινυλικού τύπου πολυμερισμός του νορβορνενίου με μέταλλα μετάπτωσης

2.6.2.1. Καταλύτες Παλλαδίου

Ο πρώτος βινυλικού τύπου πολυμερισμός του νορβορνενίου και υποκατεστημένων νορβορνενίων με καταλύτες παλλαδίου αναφέρθηκε το 1966 και πραγματοποιήθηκε με χρήση PdCl_2 [3] και στη συνέχεια πάλι στα τέλη του 1970 με χρήση του $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ καθώς και του $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$. [35]

Το κατιοντικό καταλυτικό σύστημα του $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ έγινε το πιο συχνά αναφερόμενο καταλυτικό σύστημα για τον πολυμερισμό του νορβορνενίου. Το σύστημα παρουσιάστηκε για πρώτη φορά από την ομάδα Sen το 1981 σχετικά με τον πολυμερισμό ολεφινών. Το σύμπλοκο με τους ασθενώς συμπλεγμένους υποκαταστάτες ακετονιτριλίου εξετάστηκε για τις καταλυτικές του ιδιότητες σχετικά με τον πολυμερισμό των ολεφινών και του νορβορνενίου. Η ένωση ήταν καταλυτικώς ενεργή χωρίς την παρουσία συνκαταλύτη. Ο βινυλικός πολυμερισμός του νορβορνενίου πραγματοποιήθηκε με προσθήκη 100 ισοδυνάμων του μονομερούς σε ένα διάλυμα του συμπλόκου σε νιτρομεθάνιο (CH_3NO_2) υπό αδρανείς συνθήκες (Schlenk) στους 25°C . Μετά από μόνο 5 min ελήφθη απόδοση πολυμερούς μεγαλύτερη από 90%. Η μέση μοριακή μάζα ωστόσο δεν ήταν δυνατό να υπολογιστεί, καθώς το πολυμερές ήταν αδιάλυτο στο τετραϋδροφουράνιο (THF), το CHCl_3 , το CH_2Cl_2 και το C_6H_6 . Για πολλά χρόνια ο βινυλικού τύπου πολυμερισμός του νορβορνενίου δεν προσέλκυε μεγάλο ενδιαφέρον και η έρευνα με τα μέταλλα μεταπτώσεως σχεδόν σταμάτησε. Το 1991 ο Risse [35] ξεκίνησε μια έρευνα ξανά για τους καταλύτες του παλλαδίου (II). Η εργασία εκείνη έδειξε ότι το 'βινυλικό'

πολυνορβορνένιο που προκύπτει είχε μια σχετικά καλή διαλυτότητα στο τετραχλωροαιθένιο, το τριχλωρομεθυλο-βενζόλιο, το χλωροβενζόλιο και το 1,2-διχλωροβενζόλιο. Αυτό επέτρεψε τον χαρακτηρισμό του πολυμερούς (χρωματογραφία GPC, οσμωμετρία VPO και ιξωδομετρία). Επιπλέον, έχει αναφερθεί μια μελέτη στον πολυμερισμό του νορβορνενίου σε υδατικό γαλάκτωμα ή με διάχυση ύδατος. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε με διάχυση ύδατος με θέρμανση του ύδατος, του νορβορνενίου και του PdCl_2 στους 70°C για 24 h. Επίσης, έχει διερευνηθεί ο βινυλικός πολυμερισμός των exo- και endo- υποκατεστημένων παραγώγων του νορβορνενίου, στα οποία περιλαμβάνονται πολυκυκλικά νορβορνένια και ομάδες εστέρων. Ορισμένοι καταλύτες Pd(II) βρέθηκε να είναι “ανεκτικοί” στις ομάδες των εστέρων. Ωστόσο η ταχύτητα του πολυμερισμού μειώθηκε σε σύγκριση με το μη υποκατεστημένο νορβορνένιο. Τέλος, η εισαγωγή της στερεοεκλεκτικότητας στο πολυνορβορνένιο απαιτεί έναν χειρόμορφο και C_2 συμμετρίας υποκαταστάτη γύρω από το δραστικό μεταλλικό κέντρο.

2.6.2.2. Καταλύτες Νικελίου

Σύμπλοκα του νικελίου για τον βινυλικού τύπου πολυμερισμό του νορβορνενίου παρουσιάστηκαν το 1990. Το 1993, οι Deming και Novak παρουσίασαν ορισμένα καταλυτικά συστήματα στα οποία δεν ήταν απαραίτητη η παρουσία συγκαταλύτη. Συνήθως, ο βινυλικού τύπου πολυμερισμός του νορβορνενίου με καταλύτες νικελίου πραγματοποιείται σε συνδυασμό με τη χρήση MAO ως συγκαταλύτη. Με ορισμένα σύμπλοκα ο πολυμερισμός επιτυγχάνεται σε θερμοκρασία δωματίου. [6]

2.6.2.3. Καταλύτες Χρωμίου και Κοβαλτίου

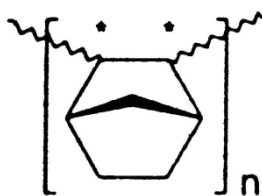
Καταλύτες που βασίζονται σε πολύπλοκες ενώσεις χρωμίου και κοβαλτίου δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για τον βινυλικού τύπου πολυμερισμό του νορβορνενίου, αν και μέχρι σήμερα υπάρχει μικρός αριθμός αναφορών. Με σύμπλοκα του Co(III) έχει επιτευχθεί ο συμπολυμερισμός του νορβορνενίου με αιθυλένιο ενώ με σύμπλοκα του Co(II) ο ομοπολυμερισμός του νορβορνενίου. [3]

2.6.2.4. Μέταλλα Σπάνιων Γαίων

Άμιδο σύμπλοκα του σαμαρίου (Sm) και του υπερβίου (Yb) έχουν δοκιμαστεί με MAO ως συγκαταλύτη για τον βινυλικού τύπου πολυμερισμό του νορβορνενίου. Το αποτέλεσμα που προέκυψε ήταν ο σχηματισμός ενός αδιάλυτου πολυνορβορνενίου σε χαμηλή απόδοση (<10%) σε διαλύτη τολουόλιο ή χλωροβενζόλιο. [41]

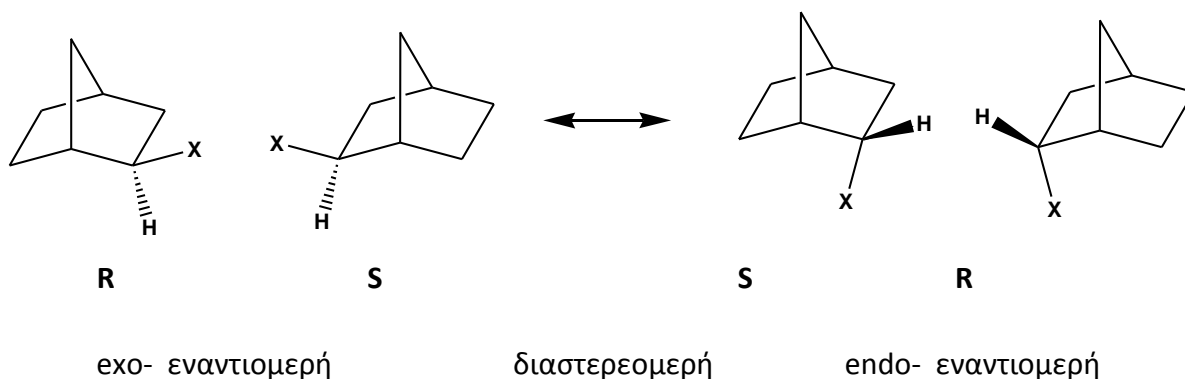
2.6.3. Στερεοχημεία του πολυνορβορνενίου

Οι πολυολεφίνες παρουσιάζουν δύο ασύμμετρα κέντρα για κάθε επαναλαμβανόμενη μονομερική μονάδα (Σχήμα 19).



Σχήμα 21: Μορφή πολυνορβορνείου⁷⁵

Στην περίπτωση ενός δικυκλικού συστήματος όπως η νορβορνυλο-ομάδα, είναι πιθανή η ύπαρξη exo- και endo-στέreo ισομέρειας. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.4, οι exo- και endo-διαμορφώσεις περιγράφουν τη θέση ενός υποκαταστάτη σε μία γέφυρα σε σχέση με τις δύο άλλες γέφυρες που παραμένουν μη υποκατεστημένες, αν μεταξύ τους έχουν διαφορετικά μήκη. Ο όρος endo χρησιμοποιείται όταν ο υποκαταστάτης είναι πιο κοντά στη γέφυρα με το μεγαλύτερο μήκος, στη συγκεκριμένη περίπτωση γέφυρα αιθυλενίου ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), ενώ ο όρος exo χρησιμοποιείται όταν ο υποκαταστάτης βρίσκεται πιο κοντά στη γέφυρα με το μικρότερο μήκος, στη συγκεκριμένη περίπτωση τη γέφυρα μεθυλενίου ($-\text{CH}_2-$).

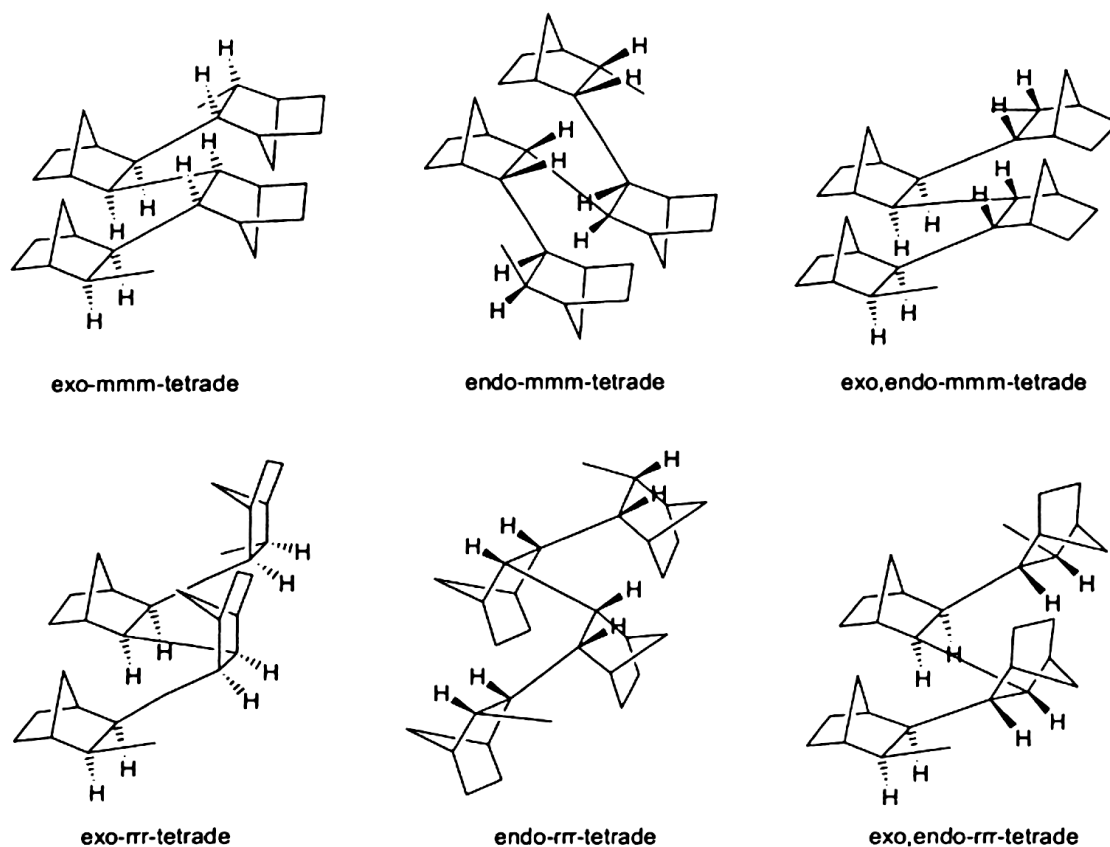


Σχήμα 22. Πιθανές διαμορφώσεις των υποκατεστημένων νορβορνείων³

Ο δικυκλικός σκελετός κάνει προφανώς δύσκολο τον πειραματικό χαρακτηρισμό με φασματοσκοπία NMR της μικροδομής του πολυμερούς του νορβορνείου. Ο προσδιορισμός και η ερμηνεία της τακτικότητας στα βινυλικά πολυμερή των κυκλικών ολεφινών είναι πολύ λιγότερο ανεπτυγμένα σε σχέση με τις μη κυκλικές ολεφίνες ή ακόμα και για τα πολυμερή που προκύπτουν από τη διάνοιξη δακτυλίου (πολυμερισμός μετάθεσης). Ο χαρακτηρισμός διαλυμάτων με φασματοσκοπία NMR παρεμποδίζεται επίσης από την περιορισμένη διαλυτότητα ορισμένων πολυμερών του νορβορνείου ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα αδιάλυτα πολυμερή χαρακτηρίζονται ως ημικρυσταλλικά εξαιτίας της στερεο-κανονικότητας που

παρουσιάζουν. Τέτοια πολυμερή προκύπτουν από ζirkονοκένια, καταλύτες χρωμίου και από χειρόμορφα σύμπλοκα του παλλαδίου. Τα διαλυτά πολυμερή χαρακτηρίζονται ως άμορφα με μικρή στερεοκανονικότητα. Ειδικότερα, η διάλυση τους είναι εφικτή σε χλωριωμένους (αρωματικούς) υδρογονάνθρακες αλλά και στο κυκλοεξάνιο. Καταλύτες που οδηγούν στο σχηματισμό διαλυτών πολυμερών είναι συστήματα του κοβαλτίου, του νικελίου και του παλλαδίου.

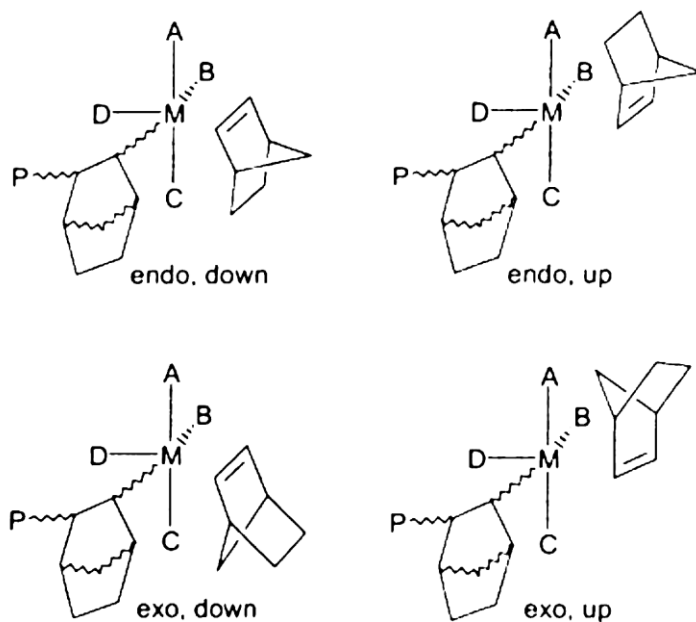
Οι exo- και endo- διαφοροποιήσεις μαζί με τις διαμορφώσεις R- και S-, οδηγούν στο σχηματισμό έξι στερεοκανονικών ισομερών πολυμερούς νορβορνενίου (θεωρώντας μόνο τη cis διάνοιξη του διπλού δεσμού). Στη δομή των τετραμερικών μονάδων (ή τετράδων), τα έξι διαφορετικά αυτά στερεοκανονικά πολυμερή του νορβορνενίου παρουσιάζονται στο σχήμα 23.



Σχήμα 23. Τα έξι διαφορετικά στερεοκανονικά ισομερή του πολυμερούς νορβορνενίου, απεικονισμένα ως τετραμερείς μονάδες ή τετράδες³⁶

Ο σχηματισμός στερεοκανονικού πολυνορβορνενίου απαιτεί έναν καταλύτη “μιας πλευράς” ο οποίος έχει την ικανότητα να ασκεί έναν ακριβή έλεγχο στη στερεοχημεία της πολυολεφίνης. Το μεταλλικό κέντρο πρέπει να διαφοροποιεί τις διατάξεις ανάμεσα στην exo- και endo- προσέγγιση και τον άνω ή κάτω συντονισμό

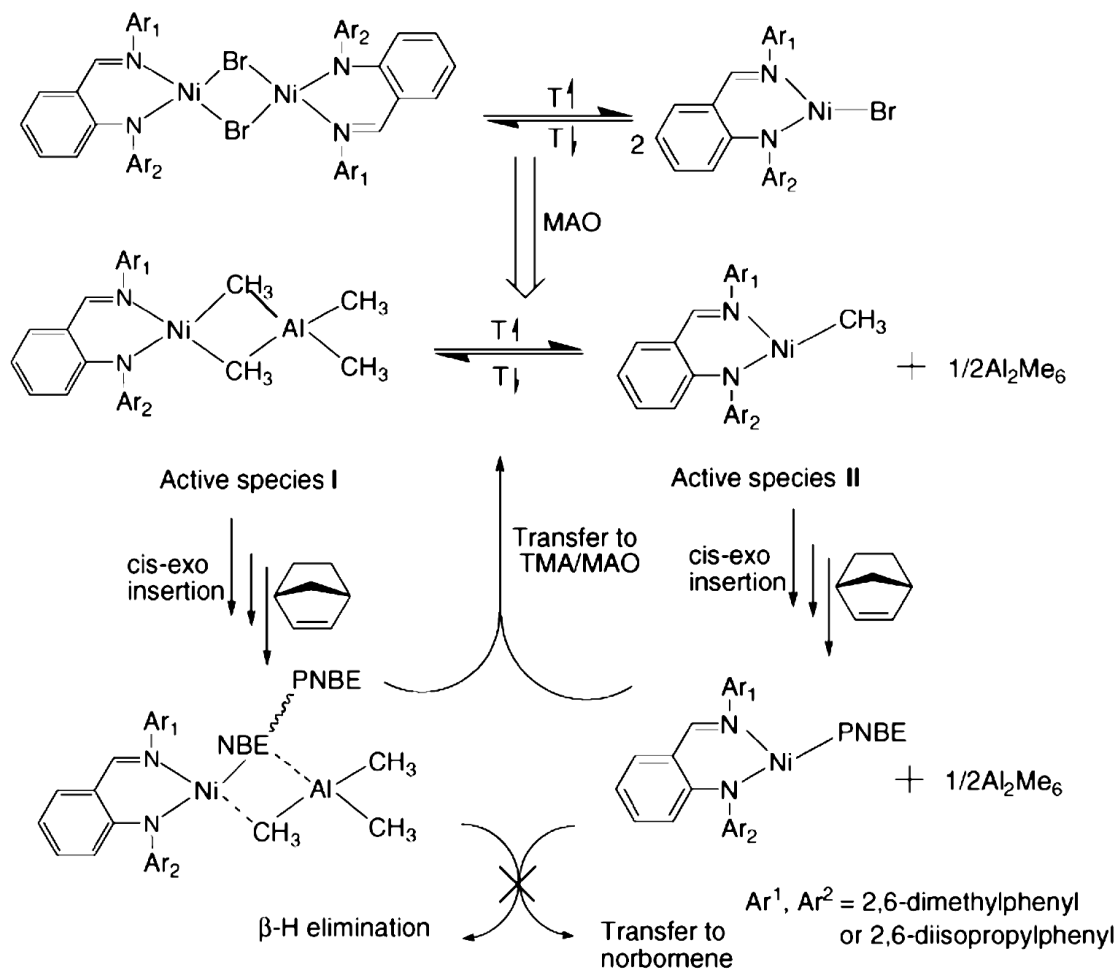
σε σχέση με την τελευταία μονάδα μονομερούς που έχει εισαχθεί στην αλυσίδα (σχήμα 24).



Σχήμα 24: Κύριες στερεοχημικές διαφοροποιήσεις στο καταλυτικό κέντρο για την εισαγωγή του νορβορνεπίου³⁶

Είναι δεδομένο ότι οι ζirkονοκενικοί καταλύτες σχηματίζουν το υψηλής στερεοεκλεκτικότητας ερυθρο-δισοτακτικό πολυνορβορνεπίο. Η υψηλή στερεοεκλεκτικότητα προτείνεται επειδή το πολυμερές είναι αδιάλυτο σε οποιονδήποτε οργανικό διαλύτη. Άλλα καταλυτικά συστήματα οδηγούν πιθανόν σε διαφορετικές στερεοχημείες, καθώς τα πολυνορβορνεπία που σχηματίζονται παρουσιάζουν διαφορετικές διαλυτότητες. Ωστόσο, τέτοιες στερεοχημείες δεν έχουν προσδιοριστεί ακόμα.[36]

Στο σχήμα 25 παρουσιάζεται ένας προτεινόμενος μηχανισμός για τον βινυλικού τύπου πολυμερισμό του νορβορνεπίου, καταλυόμενο από ανιλιδο-ιμιδο σύμπλοκα του νικελίου, ενεργοποιημένων με MAO. Στο σχήμα διακρίνονται τα ενεργοποιημένα μόρια του καταλύτη και η πορεία με την οποία επιμηκύνεται η πολυμερική αλυσίδα.



Σχήμα 25: Προτεινόμενος μηχανισμός του νορβορνετίου με ανιλιδο-ιμιδο σύμπλοκα του νικελίου ενεργοποιημένων με MAO³⁵

3. Πειραματικό Μέρος

3.1. Μέθοδοι καθαρισμού διαλυτών

Ο καθαρισμός του αιθέρα, του THF και του εξανίου από την υγρασία και από άλλες προσμίξεις έγινε με ανάδευση ποσότητας του αντίστοιχου διαλύτη πάνω από σύρμα μεταλλικού νατρίου (σύρμα νατρίου) και μικρής ποσότητας βενζοφαινόνης για 24h. Να σημειωθεί ότι η βενζοφαινόνη χρησιμεύει ως δείκτης για την παρουσία υγρασίας. Ακολούθησε βρασμός με αναρροή του μίγματος για περίπου 24 h. Μετά από αυτό το σημείο, η επιθυμητή ποσότητα του διαλύτη είναι δυνατό να ληφθεί με απόσταξη. [5]

Ο καθαρισμός του διχλωρομεθανίου από την υγρασία και από άλλες προσμίξεις πραγματοποιήθηκε με προσθήκη ποσότητας του διαλύτη πάνω από CaCl_2 υπό ανάδευση για 24h, βρασμό του μίγματος για 3h περίπου και, στο τέλος, απόσταξη του καθαρού διαλύτη. Ο καθαρισμός της μεθανόλης πραγματοποιήθηκε με ανάδευση μιας ποσότητας αλκοόλης με στερεό ZnSO_4 για 24h και ακολούθησε βρασμός με αναρροή για 4h περίπου. Και πάλι με απόσταξη λαμβάνεται η καθαρή αλκοόλη.

Για τον καθαρισμό του τολουολίου χρησιμοποιήθηκε ποσότητα μοριακών κοσκίνων (ζεολίθων) τύπου Linde 4 Å, οι οποίοι μετά από θέρμανση περίπου 6h τοποθετήθηκαν στη φιάλη του διαλύτη. Ο διαλύτης στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε χωρίς κάποια επιπλέον επεξεργασία. [5]

Για τον καθαρισμό της ακετόνης από την υγρασία κι από άλλες προσμίξεις, αναδεύτηκε ποσότητα ακετόνης με στερεό CaSO_4 για 24h, έγινε βρασμός του μίγματος και τελικά απόσταξη του καθαρού διαλύτη.

Τέλος όλοι οι διαλύτες πριν τη χρήση τους απαερώθηκαν με Ar στη γραμμή κενού.

3.2. Όργανα και συσκευές

Τα φάσματα FT-IR μελετήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο IRAffinity-1 SHIMADZU, στην περιοχή 4000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} χρησιμοποιώντας δισκία KBr. 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 και ο ορισμός της κλίμακας των φασμάτων ^{31}P -NMR έγινε με τη βοήθεια εξωτερικού προτύπου 85% H_3PO_4 .

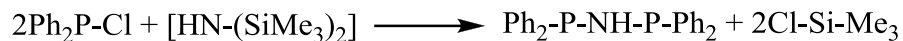
Η ανάλυση των δειγμάτων από τα καταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκε με αέρια χρωματογραφία σε αέριο χρωματογράφο GC-Varian 3400 CX με ανιχνευτή FID, ενώ για την ανάλυση των δειγμάτων με αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Varian Saturn 2000 GC-MS-MS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

Οι πληροφορίες από την ανάλυση του κρυστάλλου ελήφθησαν με τη βοήθεια ακτίνων - X με πηγή $\text{MoK}\alpha$ και μήκους κύματος $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$, με μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας από γραφίτη. Η θερμοκρασία στην οποία επιλύθηκε η δομή του κρυστάλλου ήταν 293 K.

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 αφού έγινε καθαρισμός και ξήρανση.

3.4. Σύνθεση υποκαταστατών

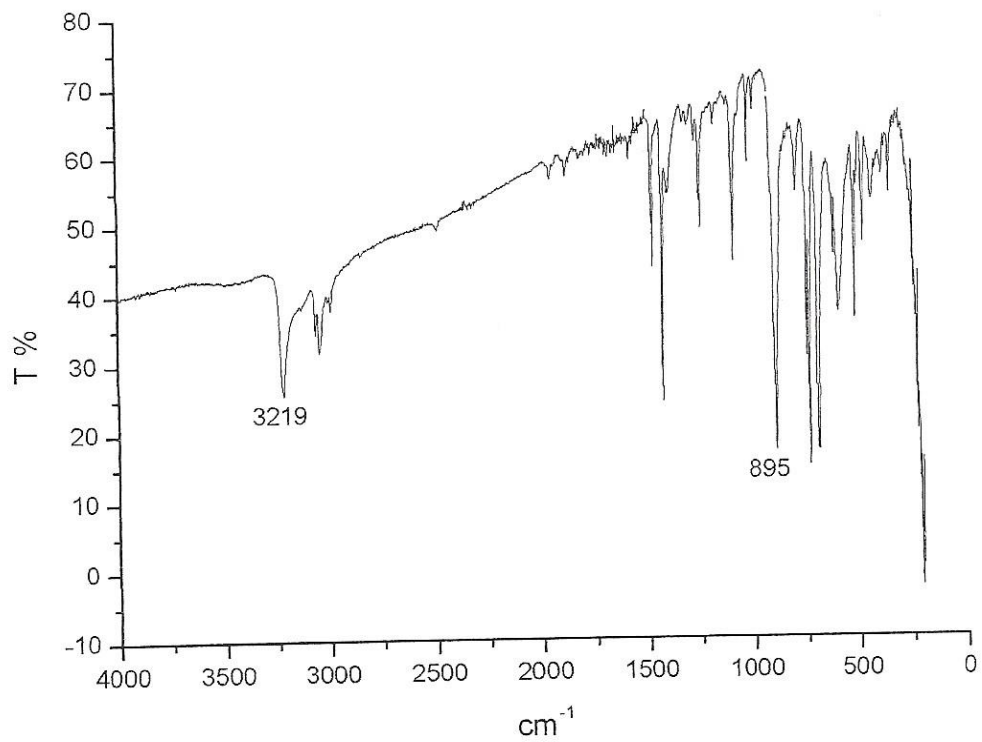
3.4.1. Σύνθεση του υποκαταστάτη Ph₂PNHPPh₂ (DPPA)



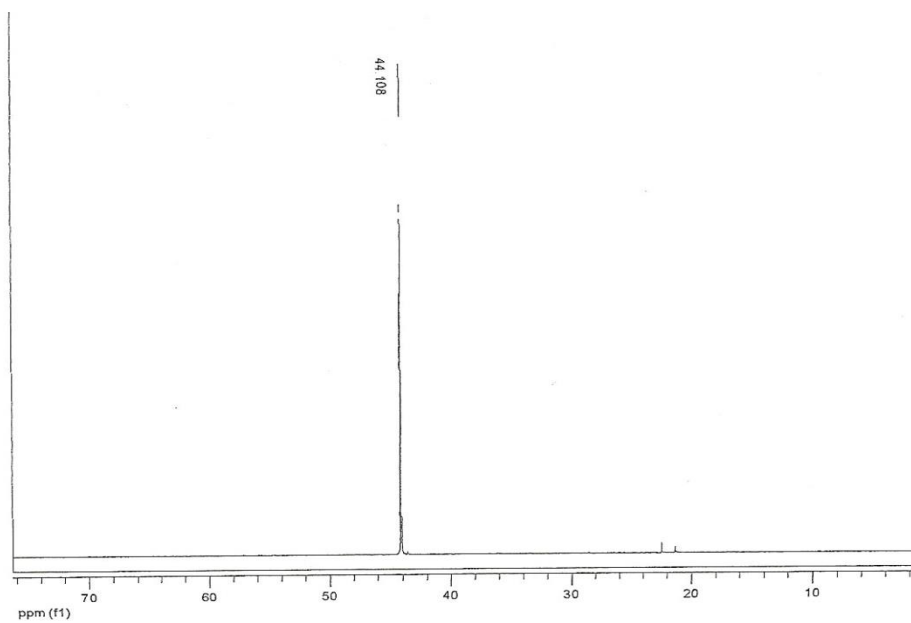
Σχήμα 26: Αντίδραση παρασκευής

Διάλυμα χλωρο- διφαινυλοφωσφίνης ClP(C₆H₅)₂ (18,8 mL, 0,105 mol) σε τολουόλιο (30 mL), προστίθεται με σταγονομετρικό χωνί και σε χρονικό διάστημα 30 min, σε διάλυμα αμινο- τριμεθυλοσιλανίου HN[Si(CH₃)₃]₂ (11,1 mL, 0,053 mol) το οποίο είναι διαλυμένο σε 50 mL ζεστό τολουόλιο (80-90 °C) και βρίσκεται σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη. Το σύστημα θερμαίνεται κατ' αναρροή με κάθετο ψυκτήρα για μία ώρα ενώ η θερμοκρασία ελέγχεται και ρυθμίζεται περίπου στους 90 °C. Η θέρμανση συνεχίζεται για άλλες δύο ώρες με πλάγιο ψυκτήρα, ενώ καθ' όλη τη διάρκεια του βρασμού το λευκό στερεό που παρατηρείται στα στόμια της σφαιρικής φιάλης αλλά και στον ψυκτήρα αποδίδεται στο χλωρο-τριμεθυλοσιλάνιο (παραπροϊόν της αντίδρασης) που απομακρύνεται. Μετά το πέρας των τριών ωρών η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους 100 °C, ώστε να απομακρυνθεί πλήρως το παραπροϊόν που συναποστάζει πλέον μαζί με το τολουόλιο (αποστάζονται περίπου 10-15 mL τολουολίου). Με ψύξη στους 0 °C για δύο με τρεις ημέρες προκύπτει λευκή πούδρα η οποία συλλέγεται και εκπλύνεται με τολουόλιο και πετρελαϊκό αιθέρα. Η απόδοση ήταν περίπου 52,4%.

Στο Σχήμα 27 παρατίθεται το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη, Ph₂PNHPPh₂ απ' όπου διακρίνονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις στα 3219 cm⁻¹ : ν (NH) και στα 895 cm⁻¹ : ν (PNHP). Στο Σχήμα 28 παρουσιάζεται το φάσμα ³¹P NMR του υποκαταστάτη, το οποίο χαρακτηρίζεται από μια απλή κορυφή στα 44,1 ppm (συμφωνώντας με τη βιβλιογραφική τιμή), λόγω της χημικής ισοδυναμίας των δύο ατόμων φωσφόρου. [55]



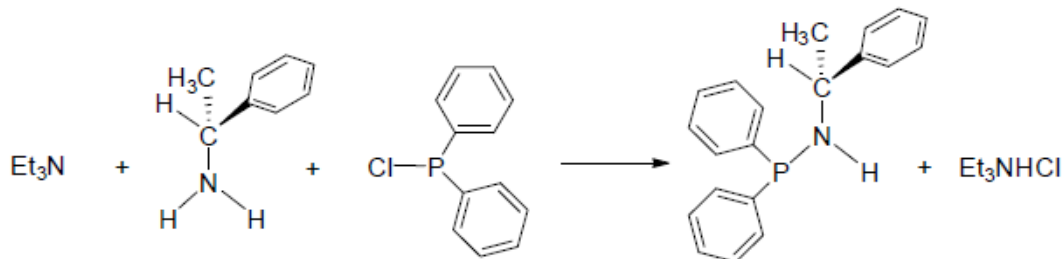
Σχήμα 27: Φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη Rh₂PNHPPH₂



Σχήμα 28: Φάσμα ³¹P-NMR του υποκαταστάτη Rh₂PNHPPH₂

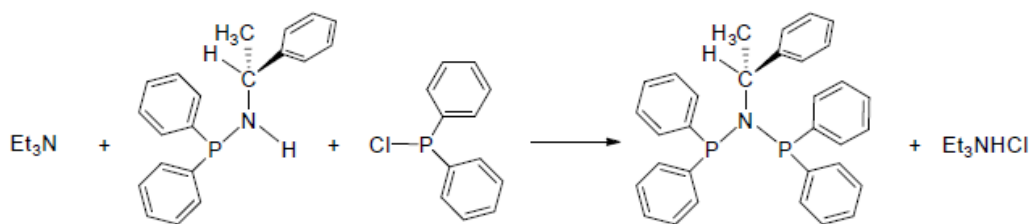
3.4.2. Σύνθεση του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται τρεις τρόποι παρασκευής του υποκαταστάτη $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})]$ [56], [21]. Από αυτούς επιλέχθηκε ο τρόπος που περιγράφεται στη συνέχεια και ο οποίος πραγματοποιείται σε δύο στάδια [38]



Σχήμα 29: 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 σταγόδην και υπό ανάδευση διάλυμα $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cl})$ (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. [21]



Σχήμα 30: 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 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cl})$ (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%.

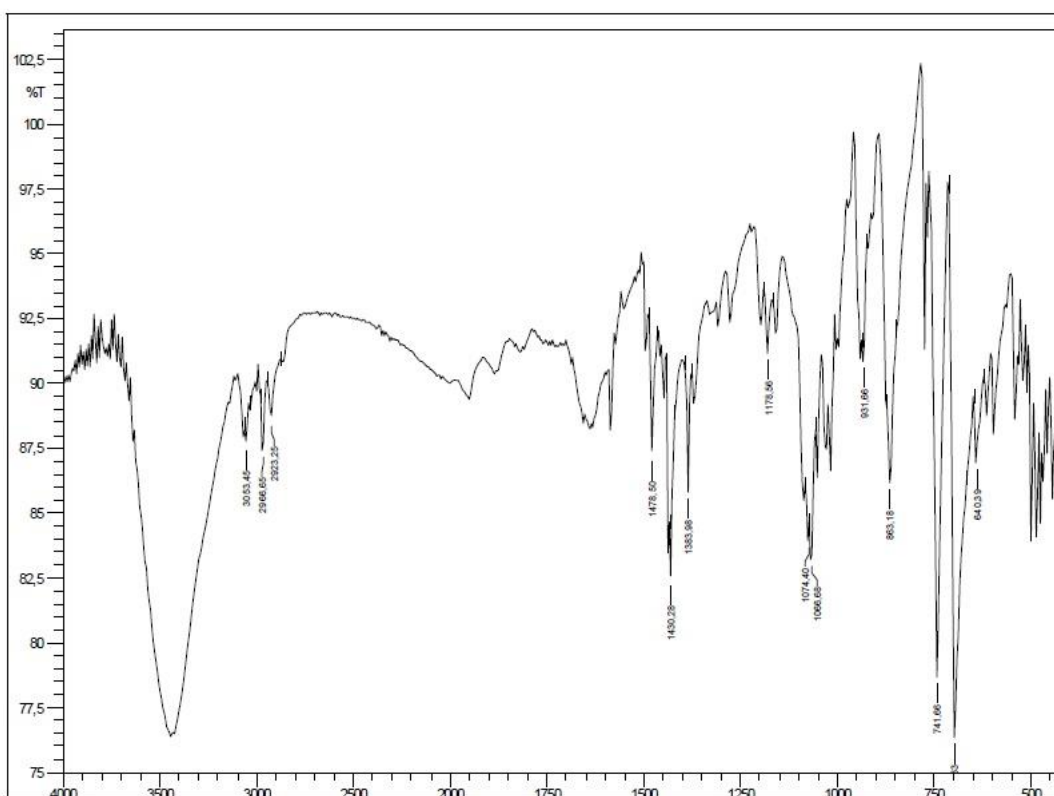
Φασματοσκοπικά δεδομένα

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

IR (KBr, cm^{-1}) : = 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)

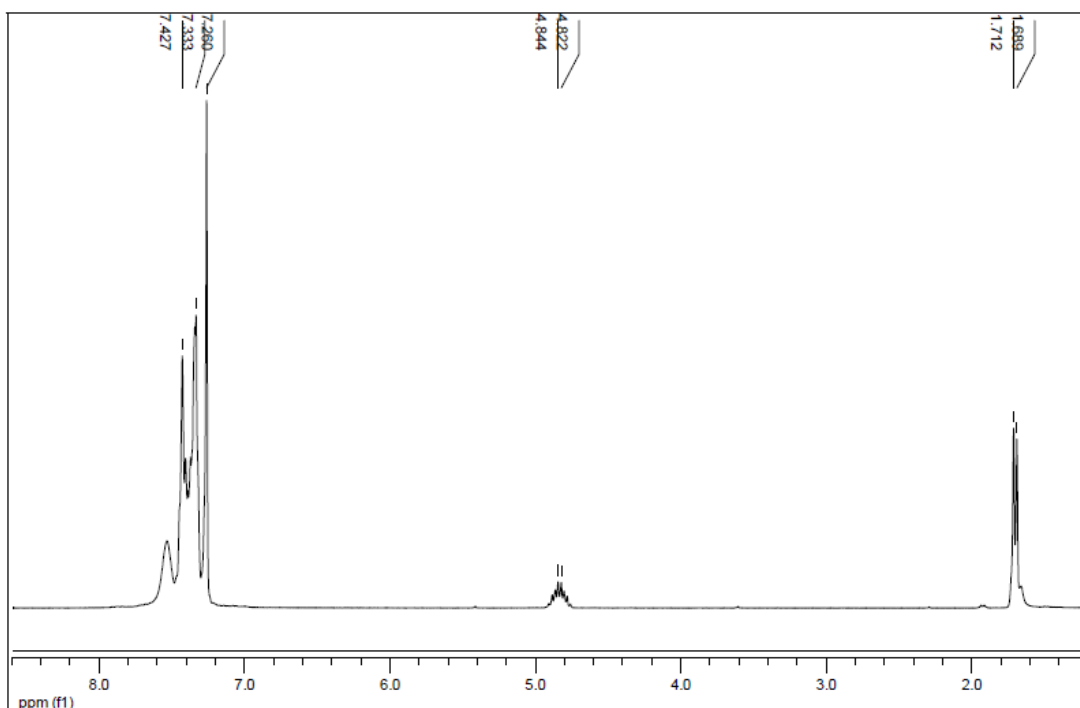
^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 1,58 (διπλή κορυφή, $3J_{\text{HH}}=7.1$ Hz, 3H, CH_3CHMePh), 4,70 (πολλαπλή κορυφή, 1H, CHCHMePh), 7.10-7.40 (πολλαπλή κορυφή, 25 H, αρωματικά H), ^{31}P NMR (CH_2Cl_2 , ppm): 52,2 (br).

Στο φάσμα IR του υποκαστατή που μελετήθηκε (δισκίο KBr), πολλές από τις κορυφές που παρατηρούνται, ταυτοποιούνται με κορυφές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [38]. Το φάσμα IR του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ παρουσιάζεται στο Σχήμα 31.



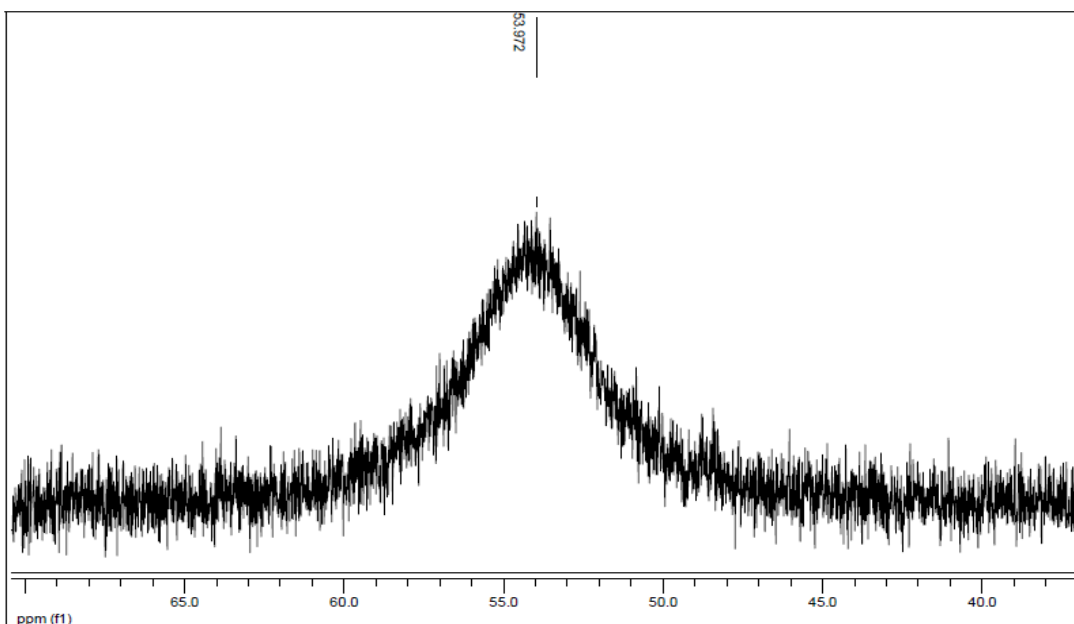
Σχήμα 31: Φάσμα IR του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ (δισκίο KBr)

Στο φάσμα ^1H -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.



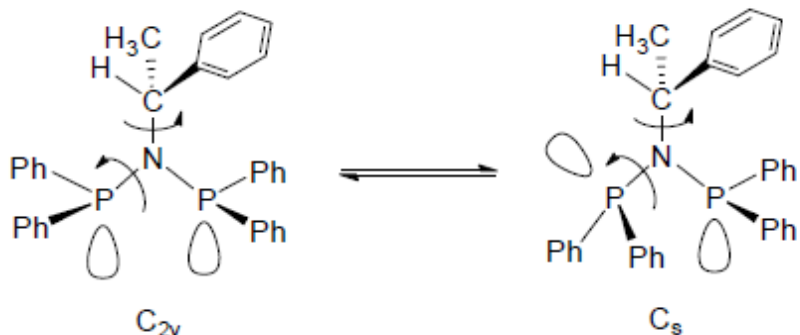
Σχήμα 32: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ (CDCl_3)

Στο φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του υποκαταστάτη παρατηρείται μία ευρεία κορυφή στα 53,97 ppm. Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι σε CDCl_2 η κορυφή είναι στα 52,2 ppm [38].



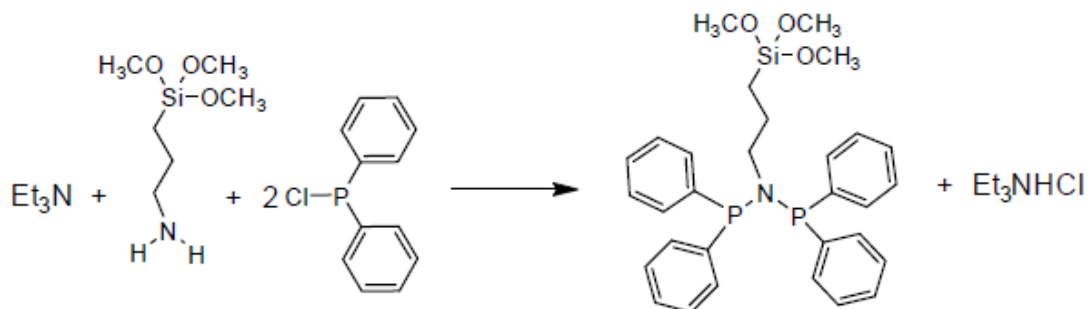
Σχήμα 33: Φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ (CDCl_3)

Η ευρεία αυτή κορυφή του υποκαταστάτη σε θερμοκρασία κάτω από 233 K διαχωρίζεται σε δύο οξείες spin-συζευγμένες κορυφές [61]. Η συμπεριφορά αυτή είναι χαρακτηριστική της διευρυνόμενης ανταλλαγής της ισορροπίας μεταξύ των δύο κυρίων διαμορφώσεων C_5 και C_{2v} σε διάλυμα του υποκαταστάτη [62].



Σχήμα 34: C_5 C_{2v} μετατροπή του υποκαταστάτη (S)-(Ph₂P)₂N(CHMePh) σε διάλυμα

3.4.3. Σύνθεση του υποκαταστάτη (Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃



Σχήμα 35: Η αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη¹²

Σε σφαιρική φιάλη Schlenk υπό ατμόσφαιρα αργού (Ar), διαλύονται 3-αμινοπροπυλο-τριμεθοξυσιλάνιο (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 Ph₂PCl (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%.

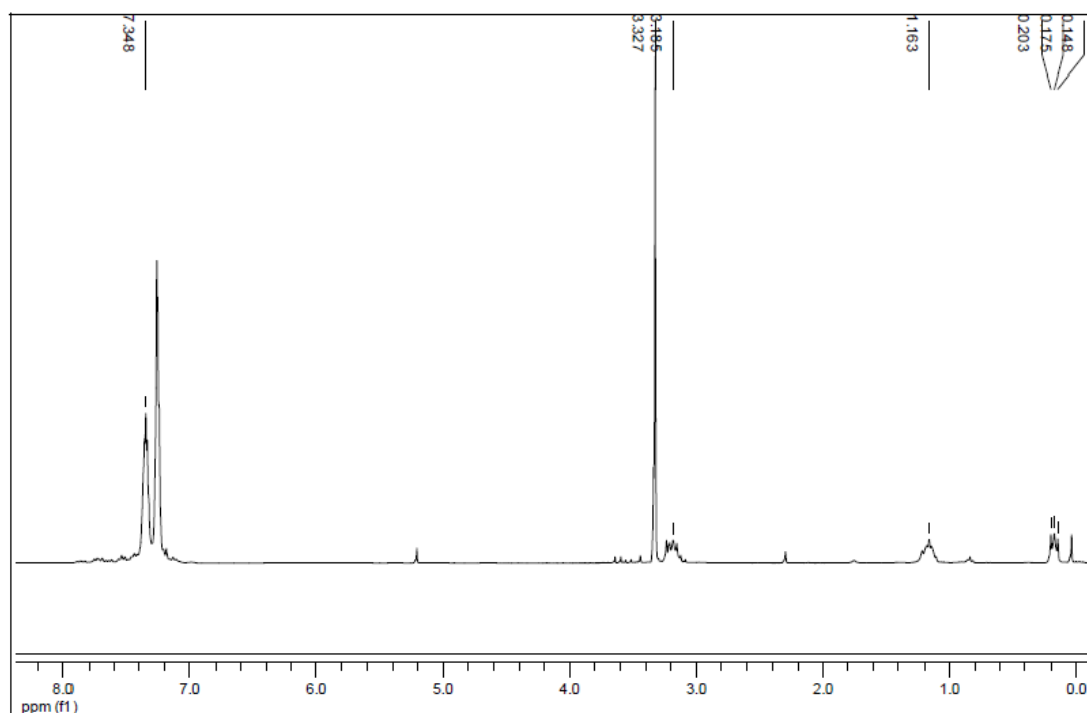
Φασματοσκοπικά δεδομένα

IR (Nujol, cm^{-1}): = 3054 (m, vsym αρωματικά C-H), 2964 (m, ν(C-H), CH_2), 2926 (sh, ν(C-H), CH_2), 2842 (m, vsym (C-H) Si(OCH₃), 1270 (s, sym, κάμψη δεσμού Si-C), 1188 (s, δόνηση CH₃, Si(OCH₃)₃), 1101 (vs, vasym (Si-O-C) cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ=0,22 (τριπλή κορυφή, 2 H, J_{HH}=8,3 Hz, CH₂-Si), 1,22 (πολλαπλή κορυφή, 2 H, CH₂-CH₂Si), 3,23 (πολλαπλή κορυφή, 2 H, CH₂-N), 3,39 (απλή κορυφή, 9H, Si(OCH₃)₃), 7,25-7,43 (πολλαπλή κορυφή, 20 H, αρωματικά).

³¹P NMR (CDCl₃, ppm): 62,16 (οξεία κορυφή)

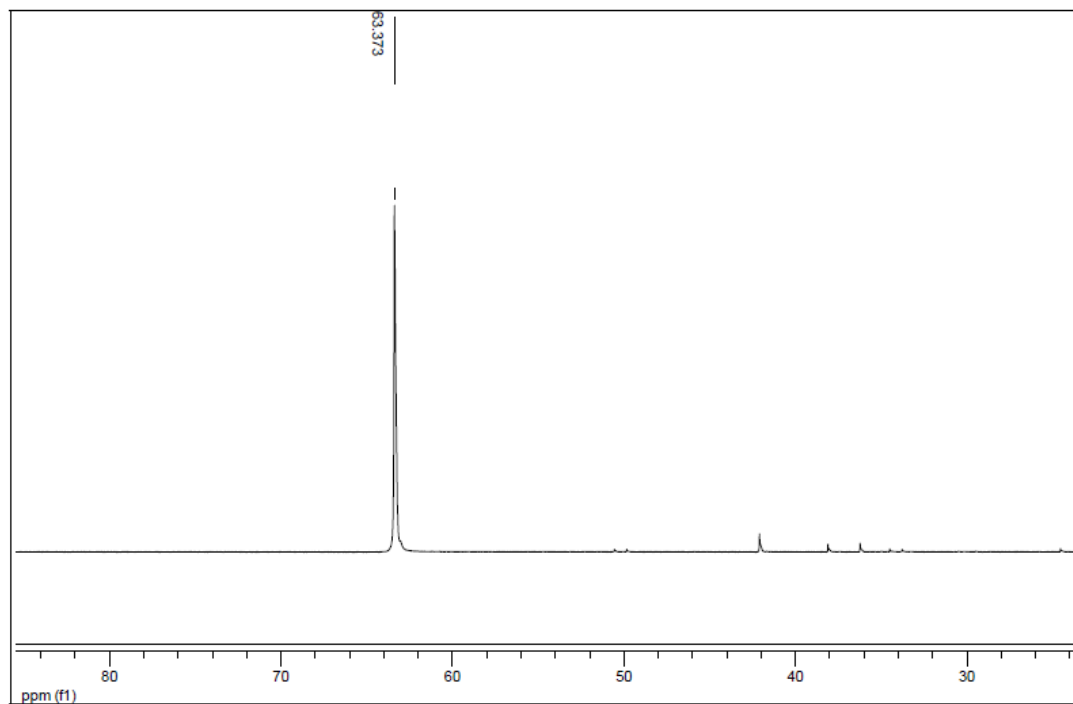
Στο φάσμα ¹H-NMR του υποκαταστάτη παρατηρούνται οι εξής κορυφές: τριπλή κορυφή στα 0,18 ppm (CH₂-Si), πολλαπλή κορυφή στα 1,16 ppm (CH₂-CH₂-Si), πολλαπλή κορυφή στα 3,19 ppm (CH₂-N), οξεία απλή κορυφή στα 3,33 ppm (Si(OCH₃)₃) και πολλαπλή κορυφή στα 7,35 ppm (αρωματικά H). Τα δεδομένα που προκύπτουν βρίσκονται σε μικρή απόκλιση από τα αντίστοιχα που περιγράφονται στη βιβλιογραφία. Το φάσμα ¹H-NMR του υποκαταστάτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 36.



Σχήμα 36: 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 [12]. Οι μικρότερες κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα οφείλονται πιθανότατα σε οξειδωση του υποκαταστάτη από O₂ (μονοοξυγονωμένος

και διοξυγονωμένος υποκαταστάτης). Το φάσμα ^{31}P -NMR παρουσιάζεται στο Σχήμα 37.

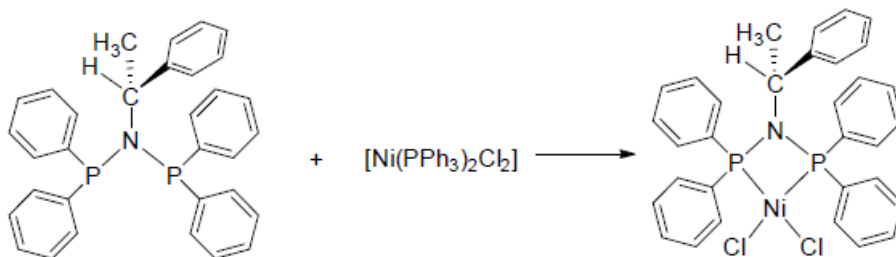


Σχήμα 37: Φάσμα ^{31}P -NMR του υποκαταστάτη $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (CDCl_3)

3.5. Σύνθεση συμπλόκων του Ni(II)

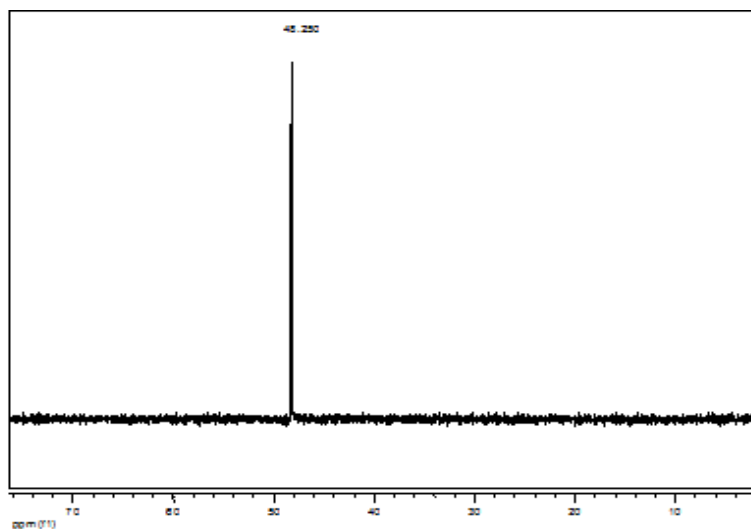
3.5.1. Σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Cl}_2]$

Σε 10 mL CH_2Cl_2 , υπό ατμόσφαιρα Ar και συνεχή ανάδευση, προστίθενται, διαδοχικά, ο υποκαταστάτης $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})$ (100 mg, 0,204 mmol) και μετά από χρονικό διάστημα 5 min η ένωση $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (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 %.



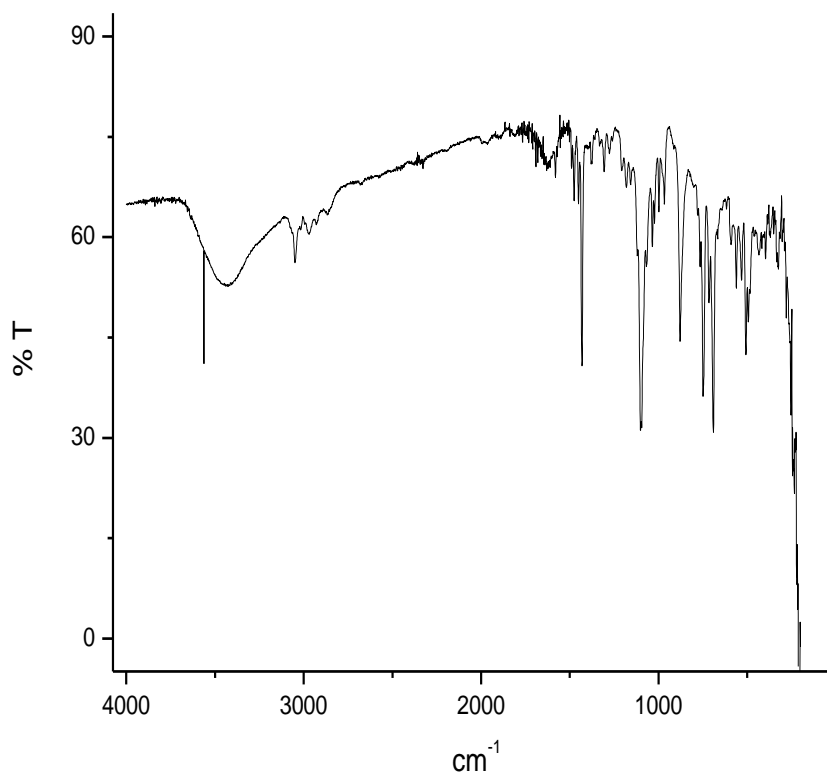
Σχήμα 38: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Cl}_2]$.

Στο φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου (25°C), διακρίνεται καθαρά μία απλή κορυφή, η οποία παρατηρείται στα 48,2 ppm του φάσματος. Η αναμενόμενη αυτή απλή κορυφή υποδηλώνει την ισοδυναμία των δύο ατόμων φωσφόρου σε διάλυμα. Σε σχέση με την ευρεία κορυφή που παρατηρείται στο φάσμα ^{31}P NMR του υποκαταστάτη, η οποία παρατηρείται στα 52 ppm του φάσματος, η κορυφή είναι μετατοπισμένη κατά 4 ppm προς το ισχυρότερο πεδίο του φάσματος. Το φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου παρουσιάζεται στο σχήμα 39.



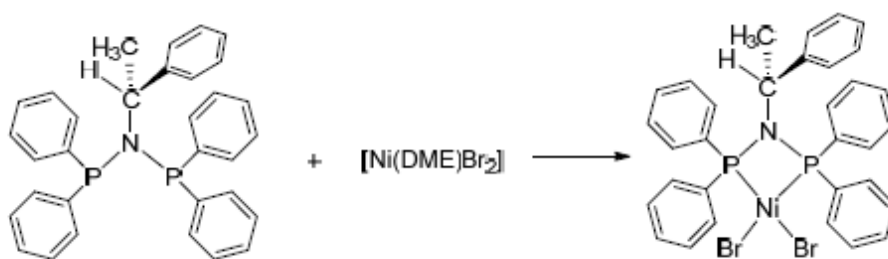
Σχήμα 39: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $\text{NiCl}_2[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})]$

Το φάσμα IR του συμπλόκου παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με το αντίστοιχο φάσμα του υποκαταστάτη, με διαφορά μια μικρή μετατόπιση που παρατηρείται σε ορισμένες κορυφές. Στο φάσμα του συμπλόκου παρατηρούνται οι οξείες κορυφές στα 1431 , 1094 , 878 , 749 , 690 και 507 cm^{-1} . Η κορυφή που παρατηρείται στα 1094 cm^{-1} είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στη δόνηση κάμψης της γωνίας P–N–P. Στο σχήμα 40 που ακολουθεί παρουσιάζεται το φάσμα IR.



Σχήμα 40: Φάσμα IR του συμπλόκου $\text{NiCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}$

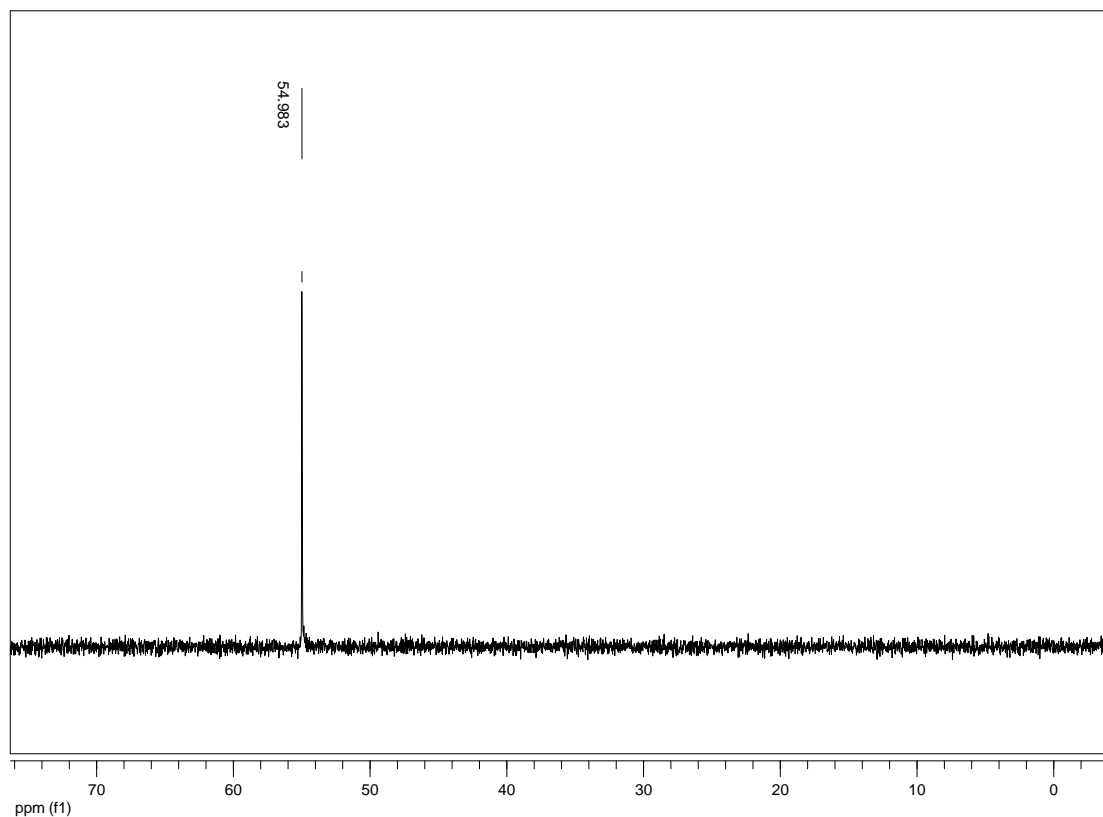
3.5.2. Σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Br}_2]$



Σχήμα 41: 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), όπου το DME είναι διμεθοξυεθάνιο, 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 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%. Το φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου φαίνεται στο σχήμα 42.



Σχήμα 42: Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $\text{NiBr}_2[(\text{PPh}_2)_2\text{N}(\text{CHMePh})]$

Στο φάσμα διακρίνεται καθαρά μια απλή κορυφή που εμφανίζεται στα 54,9 ppm. Η κορυφή αυτή είναι μετατοπισμένη προς το δεξιό μέρος του φάσματος (προς ασθενέστερο πεδίο) κατά 3 ppm περίπου σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη (52 ppm) και κατά 7 περίπου ppm σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή που παρατηρείται για το σύμπλοκο $[\text{NiCl}_2[(\text{PPh}_2)_2\text{N}(\text{CHMePh})]]$.

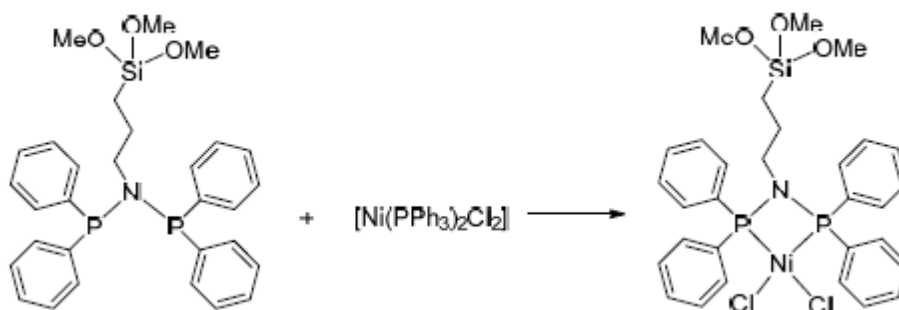
3.5.3. Σύμπλοκο $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$

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 1h. 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

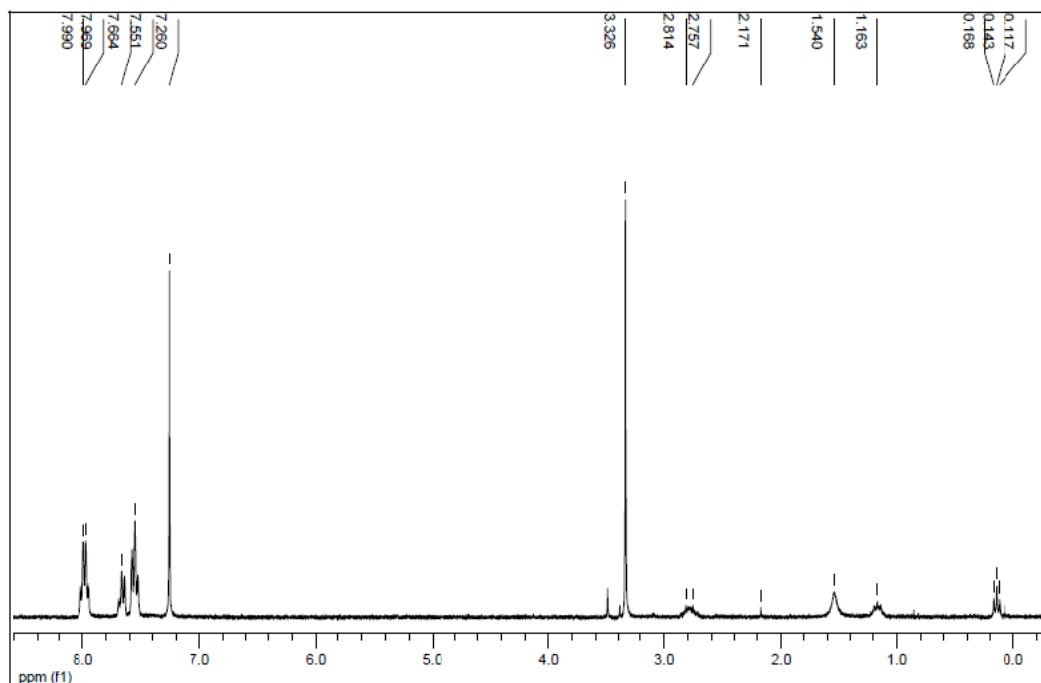
$^1\text{H-NMR}$ (ppm): 0,14 (Si-CH₂-, 2H, J=7,8 Hz), 1,16 (-CH₂-, 2 H), 2,81 (N-CH₂-, 2 H), 3,32 (Si-OCH₃, 9 H), 7,55-7,99 ppm (20 αρωματικά H)

$^{31}\text{P-NMR}$ (ppm) : 42,8



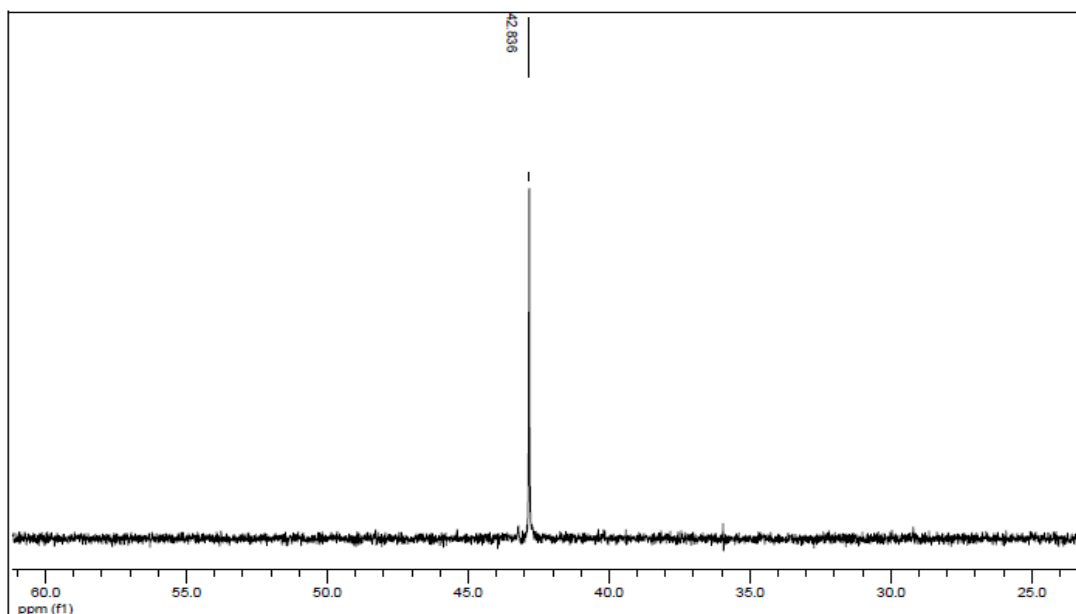
Σχήμα 43: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$

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 (CDCl_3 , μη δευτεριωμένα υπολείμματα).



Σχήμα 44. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ (CDCl_3)

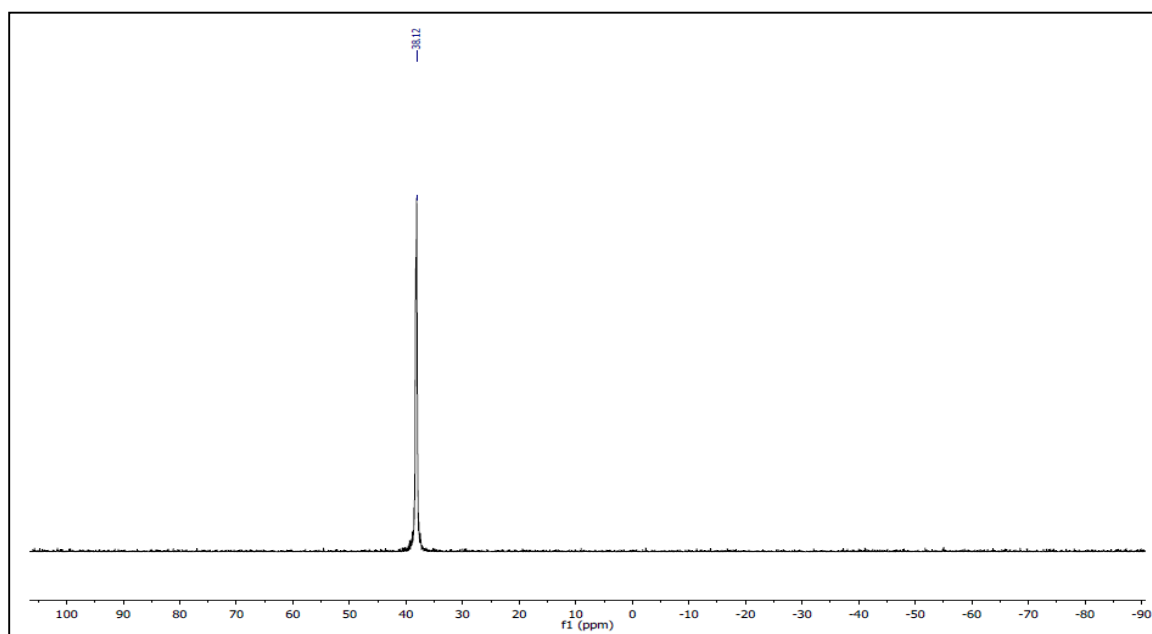
Στο φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ παρατηρείται μία απλή κορυφή στα 42.83 ppm. Η απλή αυτή κορυφή αποτελεί ένδειξη ισοδυναμίας των δύο πυρήνων φωσφόρου του υποκαταστάτη στο διάλυμα, υπό τις συνθήκες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



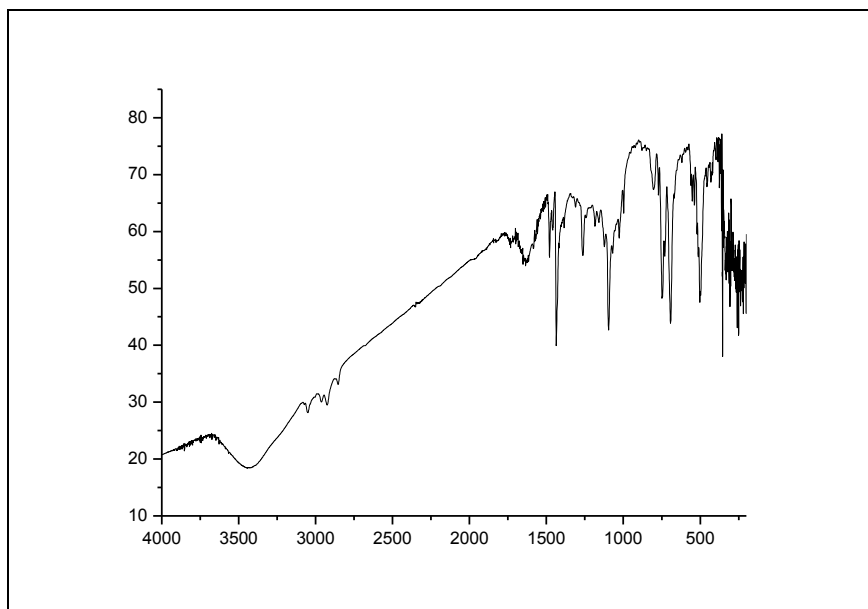
Σχήμα 45: Φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ του συμπλόκου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ (CDCl_3)

3.5.4. Σύμπλοκο [Ni [(P,P)Cl₂]

Σε 10 mL THF προστίθονται διαδοχικά (P,P) (100 mg, 0,259 mmol) και NiCl₂(PPh₃)₂ (169,7 mg, 0,259 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι ο συμβολισμός P,P σημαίνει 2,2-διφαινυλοφωσφίνο-1,1-διφαινύλιο. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για περίπου 1h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το στερεό πορτοκαλί χρώματος το οποίο σχηματίζεται παραλαμβάνεται με διήθηση, εκπλένεται με 2 mL THF και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 0,1129 g, 84 %. Στο ακόλουθο σχήμα 46 φαίνεται το φάσμα ³¹P-NMR του συμπλόκου [Ni [(P,P)Cl₂]] όπου βλέπουμε μία μόνο απλή κορυφή στα 38,12ppm. Η απλή αυτή κορυφή αποτελεί ένδειξη ισοδυναμίας των πυρήνων φωσφόρου του υποκαταστάτη στο διάλυμα στις συνθήκες που λήφθηκε το φάσμα.



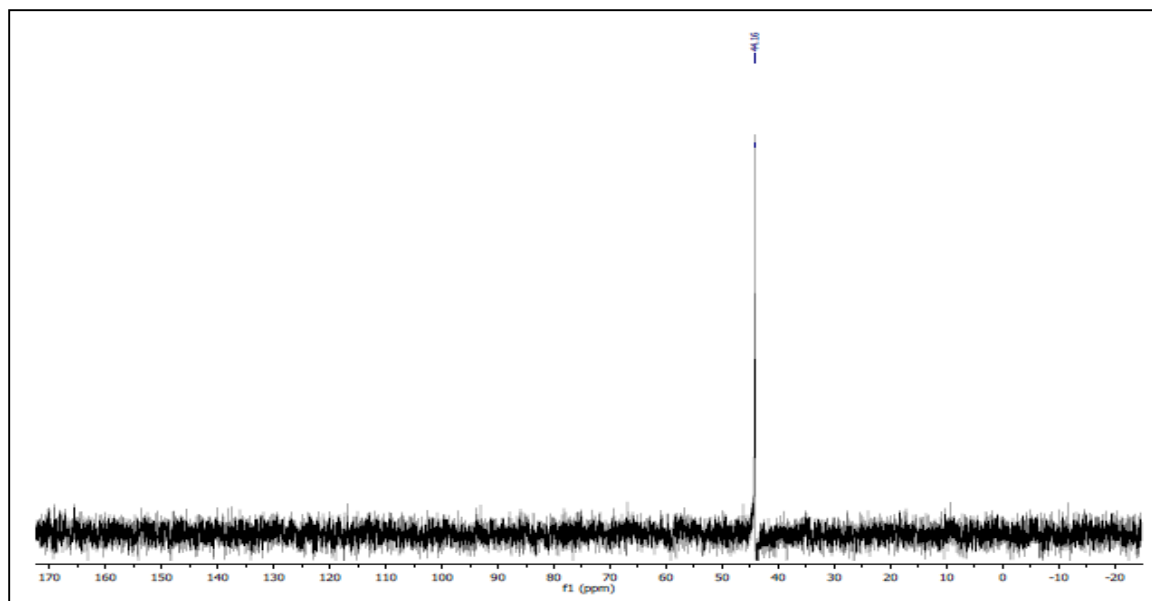
Σχήμα 46: Φάσμα ³¹P-NMR του συμπλόκου [Ni [(P,P)Cl₂]]



Σχήμα 47: Φάσμα IR του συμπλόκου [Ni ((P,P)Cl₂)]

3.5.5. Σύμπλοκο [Ni ((P,P)Br₂)]

Σε 10 mL THF προσθέτονται διαδοχικά (P,P) (100 mg, 0,259 mmol) και [NiBr₂(DME)] (80,1 mg, 0,259 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Πρέπει να αναφερθεί και πάλι ότι DME είναι το διμεθυλοξυεθάνιο και ο συμβολισμός P,P είναι το 2,2-διφαινυλοφωσφίνο-1,1-διφαινύλιο. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για περίπου 1h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το στερεό κόκκινου χρώματος το οποίο σχηματίζεται παραλαμβάνεται με διήθηση, εκπλένεται με 2 mL THF και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 0,1328 g, 84 %. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται το φάσμα ³¹P-NMR του συμπλόκου [Ni ((P,P)Br₂)] όπου βλέπουμε πάλι μία μόνο απλή κορυφή στα 44,16ppm. Η απλή αυτή κορυφή αποτελεί ένδειξη ισοδυναμίας των πυρήνων φωσφόρου του υποκαταστάτη στο διάλυμα στις συνθήκες που λήφθηκε το φάσμα.



Σχήμα 48: Φάσμα ^{31}P -NMR του συμπλόκου $[\text{Ni} [(\text{P,P})\text{Br}_2]]$

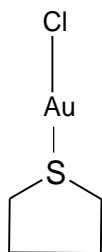
3.5.6. Σύμπλοκο $[\text{Ni} [(\text{P,P})\text{I}_2]]$

Σε 10 mL THF προσθέτονται διαδοχικά (P,P) (100 mg, 0,259 mmol) και $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ (80,1 mg, 0,259 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Προστίθεται και 6 mg NaI και συνεχίζεται η ανάδευση. Πρέπει να αναφερθεί και πάλι ότι ο συμβολισμός P,P είναι το 2,2-διφαινυλοφωσφίνο-1,1-διφαινύλιο. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση overnight σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το στερεό μωβ χρώματος το οποίο σχηματίζεται παραλαμβάνεται με διήθηση, εκπλένεται με 2 mL THF και ξηραίνεται υπό κενό.

3.6. Σύνθεση συμπλόκων του Au(I)

3.6.1. Σύνθεση AuCl(THT)

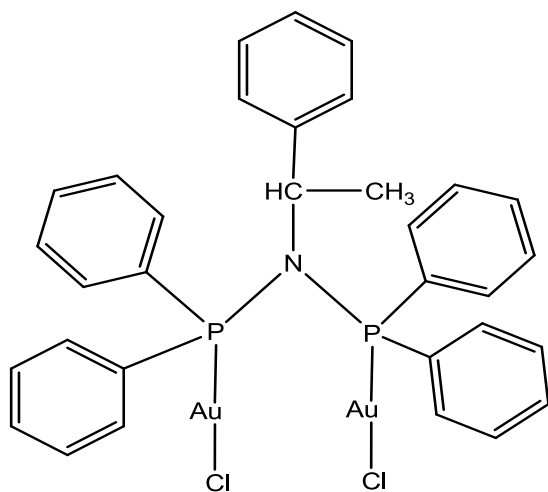
Σε φιάλη 200 mL υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση τοποθετείται $\text{H[AuCl}_4\text{]}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6,18 g, 15 mmol) σε 10 mL H_2O και 50 ml $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Στη συνέχεια προστίθεται στάγδην THT (2,8 mL, 31,75 mmol), όπου THT είναι το τετραυδροθειοφαίνιο. Αρχικά σχηματίζεται κίτρινο διάλυμα $[\text{AuCl}_3(\text{SC}_4\text{H}_8)]$ το οποίο με την πάροδο του χρόνου γίνεται λευκό $[\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)]$. Όταν το διάλυμα γίνει λευκό η ανάδευση συνεχίζεται για 15 min σε θερμοκρασία δωματίου. Το στερεό που σχηματίζεται διηθείται, εκπλύνεται με $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και ξηραίνεται υπό κενό. [63]



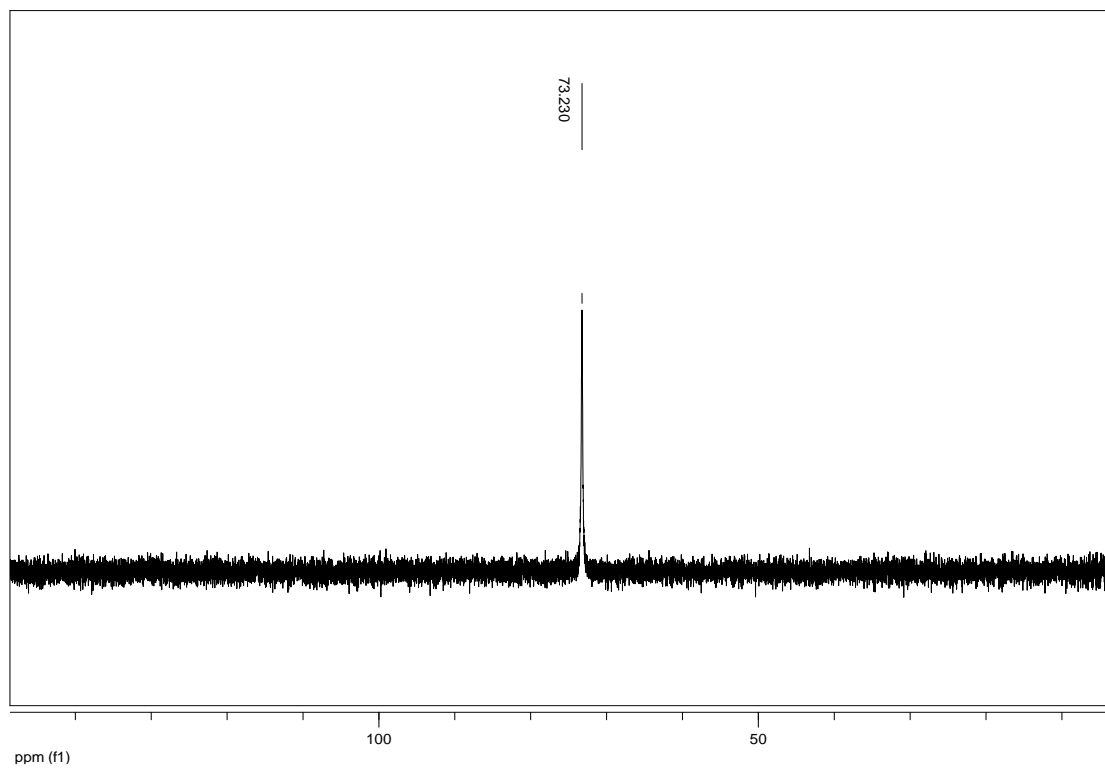
Σχήμα 49: Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου $[\text{AuCl}(\text{THT})]$

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

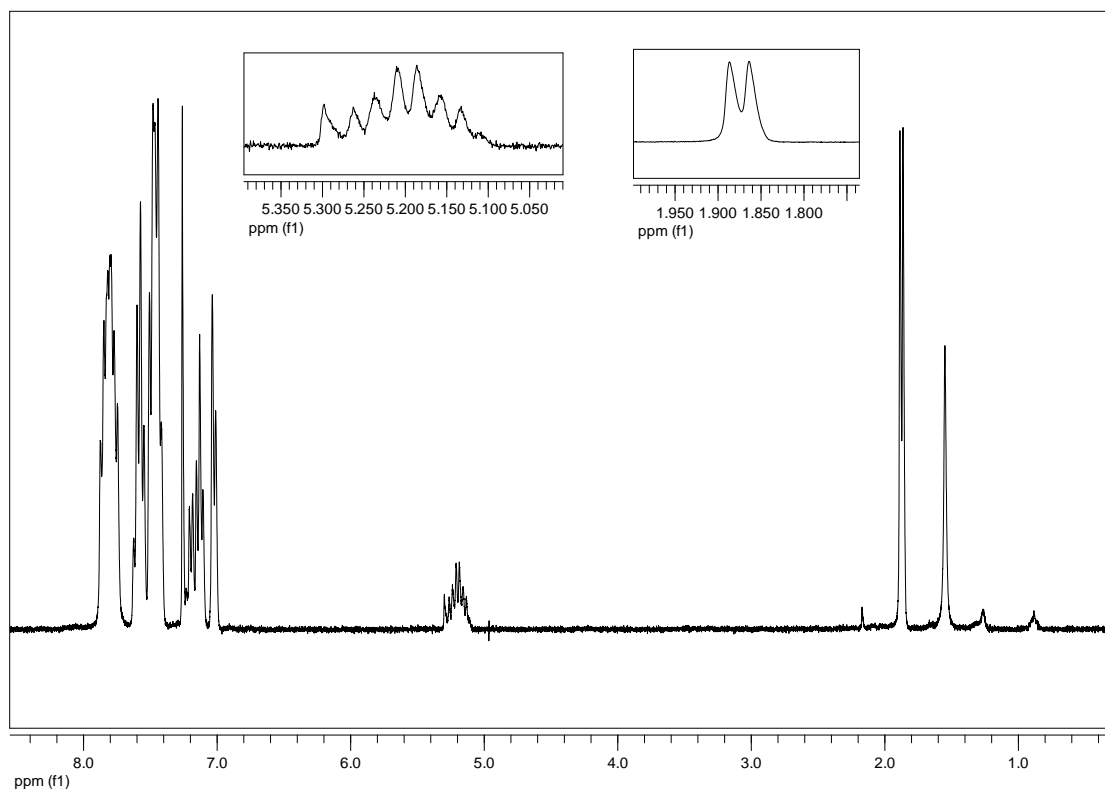
Σε 10 mL απεσταγμένου CH_2Cl_2 προσθέτονται διαδοχικά $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ και ο υποκαταστάτης $(\text{CH}_3\text{CHPh})\text{N}(\text{PPh}_2)_2$ υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση.[56] Μετά από 24 h το διάλυμα συμπυκνώνεται. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι CH_2Cl_2 . Μένει υπό ανάδευση για 24h σε θερμοκρασία δωματίου. Το σύμπλοκο καταβυθίζεται με n-hexane Το στερεό που σχηματίζεται διηθείται και ξηραίνεται. Παρατηρήθηκε ο σχηματισμός στερεού λευκού χρώματος. (F.W.=320,59 g/mol). [72] Μετά τη ζύγιση είχαμε απόδοση 0,1307 g.



Σχήμα 50: Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου



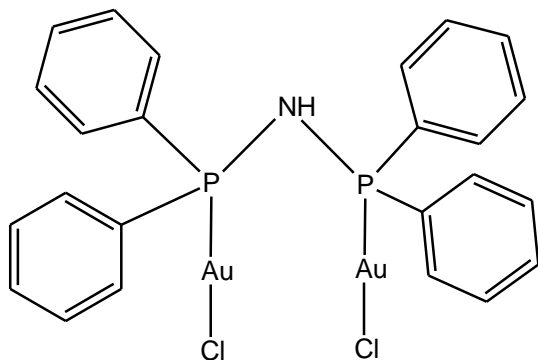
Σχήμα 51: Φάσμα ^{31}P -NMR του συμπλόκου $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$ (CDCl_3)



Σχήμα 52: Φάσμα Η-NMR του συμπλόκου $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$ (CDCl_3)

3.6.3. Σύνθεση $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}]$

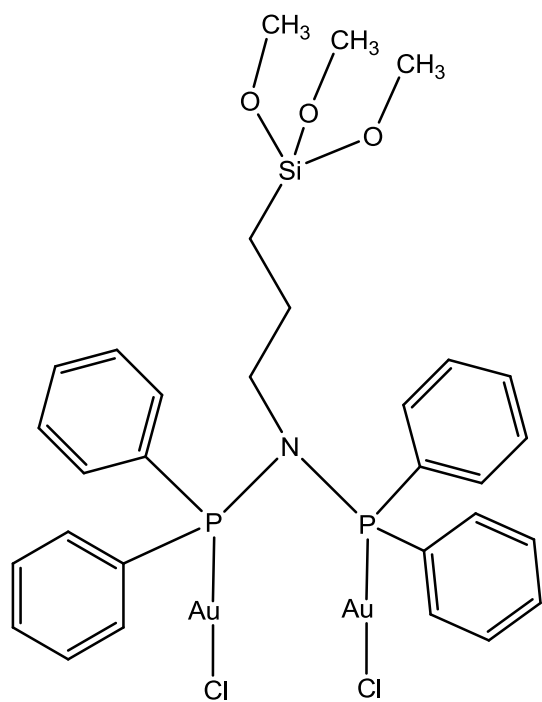
Σε μία σφαιρική φιάλη των 50mL μεταφέρουμε περίπου 15 mL διχλωρομεθάνιο. Ξεκινάμε την ανάδευση. Ρίχνουμε 100 mg $\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ και βλέπουμε ότι διαλύθηκε. Στη συνέχεια ρίχνουμε 0,79 mL του υποκαταστάτη $(\text{CH}_3\text{CHPh})\text{N}(\text{PPh}_2)_2$. Παρατηρούμε μικρή αλλαγή χρώματος από σκούρο καφέ προς πιο ανοιχτό καφέ. Το αφήνουμε για ανάδευση 1h. Ρίχνουμε εξάνιο και το χρώμα γίνεται λαδί αλλά δεν πέφτει στερεό, γι' αυτό ρίχνουμε διχλωρομεθάνιο και μετά αιθέρα. Ακολουθεί συμπύκνωση και διήθηση. Η φιάλη πριν την διήθηση είχε δύο στρώματα. Θέλουμε και το υγρό και το στερεό. Παίρνουμε το υγρό και το συμπυκνώνουμε, ρίχνουμε διχλωρομεθάνιο και το διηθούμε και πάλι. Μετά τη ζύγιση το στερεό μας είναι 78,8 mg και το στερεό που προέρχεται από το υγρό είναι 3,8 mg.



Σχήμα 53: Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου

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

Σε 10 mL απεσταγμένου CH_2Cl_2 προσθέτονται διαδοχικά $\text{AuCl}(\text{THT})$ (0,1346 g, 0,42mmol) και ο υποκαταστάτης $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1,6 mL, 0.21 mmol) υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με συνεχή ανάδευση. Μετά από 24 h παρατηρήθηκε ο σχηματισμός κίτρινου στερεού στα τοιχώματα. Το στερεό συλλέχθηκε και ξηράνθηκε υπό κενό. (F.W.=1012,48 g/mol). Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η πιθανή δομή του συμπλόκου.



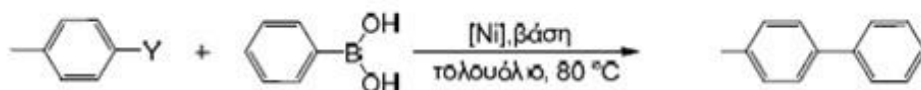
Σχήμα 54: Η αναμενόμενη δομή του συμπλόκου

3.7. Πειράματα αντιδράσεων Suzuki-Miyaura

Η διαδικασία εκτέλεσης που ακολουθήσαμε περιγράφεται παρακάτω: Σε φιάλη Schlenk μεταφέρονται η ποσότητα του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]$, του φαινυλοβορονικού οξέος, του K_2CO_3 και του υποστρώματος στην περίπτωση που αυτό είναι στερεό. Προστίθεται η ποσότητα του διαλύτη (1mL) 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 . Ακολουθεί ο Πίνακας 2 με κάποια από τα πειραματικά αποτελέσματα με την αντίδραση Suzuki-Miyaura. Αν και δοκιμάστηκαν ποικίλοι διαλύτες, η απόδοση παρέμεινε μηδενική.

Καταλύτες Νικελίου στην αντίδραση Suzuki

Η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-S-CHMePh-}P,P'\}\text{X}_2]$ διερευνήθηκε επίσης σε αντιδράσεις σύζευξης Suzuki-Miyaura και συγκρίθηκε με αυτή του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]$. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Suzuki-Miyaura, όπου Y συμβολίζουμε το Br.



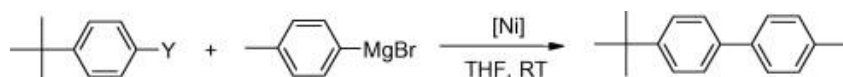
Σχήμα 55: Η αντίδραση καταλυτικής σύζευξης Suzuki-Miyaura

Πίνακας 2: Πειραματικά αποτελέσματα με την αντίδραση Suzuki-Miyaura

ΣΥΜΠΛΟΚΟ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	ΑΠΟΔΟΣΗ %	ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ
$[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]$	DMF	$100\text{ }^\circ\text{C}$	0	Ph-Br, K_2CO_3 , Ph-B(OH) ₂
$[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]$	DMF	$100\text{ }^\circ\text{C}$	0	K_2CO_3 , Ph-B(OH) ₂ , P-nitro-Ph-Br
$[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]$	MeOH	$70\text{ }^\circ\text{C}$	0	K_2CO_3 , Ph-B(OH) ₂ , P-nitro-Ph-Br

3.8. Αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Kumada

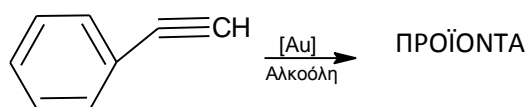
Εκτός από την αντίδραση σύζευξης Suzuki διερευνήθηκε πειραματικά και η αντίδραση Kumada σε σύμπλοκο του Νικελίου. Για την ακρίβεια εξετάστηκε η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{X}_2]$, όπου $\text{X} = \text{Br}$, σε αντιδράσεις καταλυτικής σύζευξης Kumada και συγκρίθηκε βιβλιογραφικά με τη δραστηριότητα του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{dpppp})\text{Cl}_2]$, που έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως καταλύτης σε ποικιλία τύπων αντιδράσεων σύζευξης. [69], [64] Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η αντίδραση Kumada με σύμπλοκο του νικελίου [11], όπου Y είναι το Cl , Br , I .



Σχήμα 56: Αντίδραση σύζευξης Kumada⁶⁴

Σύμφωνα με τα αποτελέσματά μας το σύμπλοκο του $\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2$ είναι καταλυτικώς ενεργό στην αντίδραση σύζευξης Kumada και υπήρξε σχεδόν πλήρης μετατροπή σε μία ώρα (90%). Σε όλα τα πειράματα δεν εμφανίστηκε μόνο το 4-*tert*-butyl-4'-methylbiphenyl (MT) ως προϊόν αλλά και ακόμη δύο προϊόντα, το 4,4'-dimethylbiphenyl, που προέρχεται από την ομο-σύζευξη του αντιδραστηρίου Grignard, και το 4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl που προέρχεται από την ομο-σύζευξη του αρυλο-αλογονιδίου. Τέλος, ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το 1-ιωδο-4-τερτ-βουτυλοβενζόλιο. Οι συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας είναι halogenderivative (0,5 mmol), *p*-tolylMgBr (0,6 mmol, 0,6 mL of 1M solution σε THF), Ni(II) σύμπλοκο Ni (1 mol %, 3,71 mg), THF (1,5 ml), εσωτερικού προτύπου (0,25 mmol, 30 mg, 0,035 mL), θερμοκρασία δωματίου.

3.9. Πειράματα υδροαλκοξυλίωσης



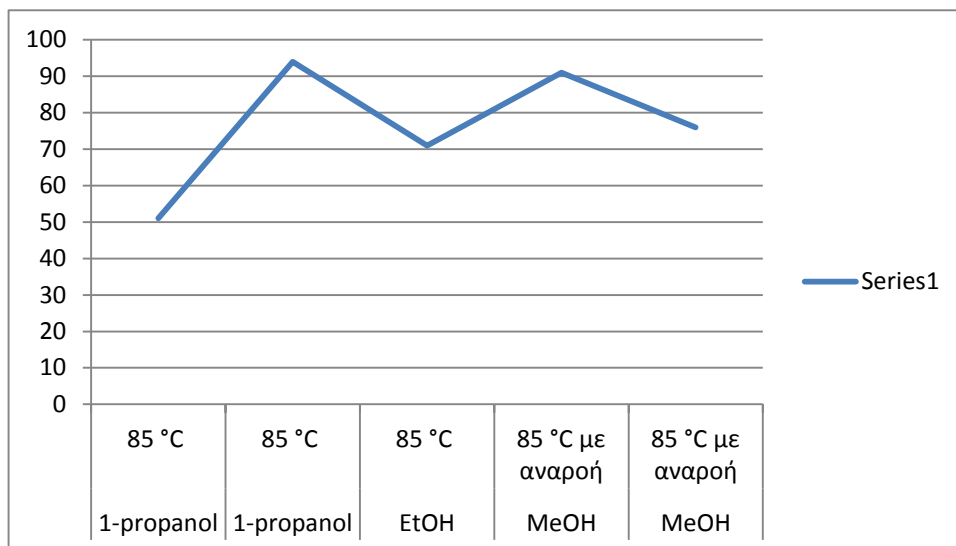
Σχήμα 57: Αντίδραση υδροαλκοξυλίωσης

Τα πειράματα των αντιδράσεων υδροαλκοξυλίωσης πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό ίδρυμα Ερευνών, ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία: Η ποσότητα του συμπλόκου μεταφέρεται στο ανοιχτό σύστημα και προστίθεται ο διαλύτης, το υπόστρωμα και το αντιδραστήριο υπό αδρανείς συνθήκες. Η πίεση ελέγχεται από το μετρητή πίεσης και τοποθετείται σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας συνήθως 100 °C. Τέλος, τα προϊόντα που προκύπτουν από την αντίδραση αναλύονται με αέρια χρωματογραφία (CG) και με αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας (GC/MS). Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται τα σύμπλοκα που χρησιμοποιήθηκαν, οι συνθήκες της κάθε πειραματικής διαδικασίας καθώς και το ποσοστό μετατροπής του αρχικού αντιδρώντος στοιχείου προς το "απαιτούμενο" προϊόν.

Πίνακας 3: Πειραματικά αποτελέσματα με την αντίδραση υδροαλκοξυλίωσης

ΣΥΜΠΛΟΚΟ	Mmol	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ %	ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	1μmol	MeOH	60 °C	15.4	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ NH}]	1μmol	MeOH	60 °C	18.5	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	1μmol	Iso-propanol	60 °C	48.4	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ NH}]	2μmol	Iso-propanol	60 °C	0	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	2μmol	MeOH	60 °C	11.8	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ NH}]	2μmol	MeOH	60 °C	20.4	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	2μmol	MeOH	60 °C	10	AgPF ₆ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ NH}]	2μmol	MeOH	60 °C	12.4	AgPF ₆ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	20μmol	MeOH	60 °C	67.3	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ NH}]	20μmol	MeOH	60 °C	0.1	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	20μmol	MeOH	80 °C με αναροή	64.7	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ NH}]	20μmol	MeOH	83 °C με αναροή	58.9	SnCl ₂ , Phenylacetylene

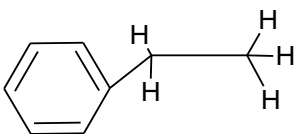
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	10μmol	MeOH και CH ₂ Cl ₂	40 °C με αναροή	5.9	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ NH}]	10μmol	MeOH και DMF	85 °C με αναροή	0	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }]	10μmol	MeOH	85 °C με αναροή	3.1	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	10μmol	Iso-propanol	85 °C με αναροή	10.6	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ NH}]	10μmol	Iso-propanol	85 °C με αναροή	7.1	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }]	10μmol	Iso-propanol	85 °C με αναροή	11.1	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	10μmol	EtOH	25 °C	1.2	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	10μmol	EtOH	85 °C με αναροή	65.8	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ NH}]	10μmol	EtOH	85 °C με αναροή	23	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ }]	10μmol	EtOH	85 °C με αναροή	0	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	10μmol	EtOH	50 °C	0	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	2μmol	MeOH	80 °C με αναροή	8.9	SnCl ₂ , Styrene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	2μmol	1-propanol	85 °C	8.3	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	2μmol	tert-butanol	85 °C	0	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	2μmol	Iso-propanol	85 °C	0	SnCl ₂ , Phenylacetylene
ΤΥΦΛΟ	20μmol	Iso-propanol	85 °C	0	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	10μmol	Iso-propanol	85 °C	19.2	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	10μmol	EtOH	85 °C	7	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	10μmol	Iso-propanol	85 °C	23	AgPF ₆ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	10μmol	EtOH	85 °C	1.2	AgPF ₆ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	10μmol	1-propanol	85 °C	51	AgPF ₆ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	10μmol	1-propanol	85 °C	94	SnCl ₂ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	10μmol	EtOH	85 °C	71	AgPF ₆ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	10μmol	MeOH	85 °C με αναροή	91	AgPF ₆ , Phenylacetylene
[AuCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N(CHMePh)}]	10μmol	MeOH	85 °C με αναροή	76	SnCl ₂ , Phenylacetylene



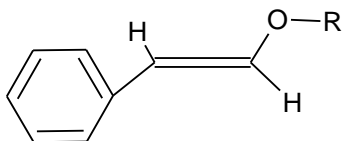
Σχήμα 58: Τα τελευταία πειράματα με τα υψηλότερα ποσοστά μετατροπής

Δημιουργήθηκαν ενδιαφέροντα αποτελέσματα με κάποιες σχετικές υψηλές αποδόσεις. Είναι πολύ πιθανό σύμφωνα και με τα βιβλιογραφικά δεδομένα να εμφανίστηκαν προϊόντα υδρογόνωσης αλλά και προϊόντα προσθήκης. Μέσω της μέτρησης GC τα προϊόντα φαινόταν να είναι σε επικαλυπτόμενες περιοχές κι έτσι δεν ήταν ευδιάκριτος ο διαχωρισμός τους. Τα προϊόντα της υδρογόνωσης φάνηκαν να εμφανίζονται σε μεγαλύτερα ποσοστά μέσω της μέτρησης GC-MS, όπου φάνηκε πια σαφής διαχωρισμός των προϊόντων. Τα πιθανά προϊόντα είναι τα ακόλουθα:

1)



2)

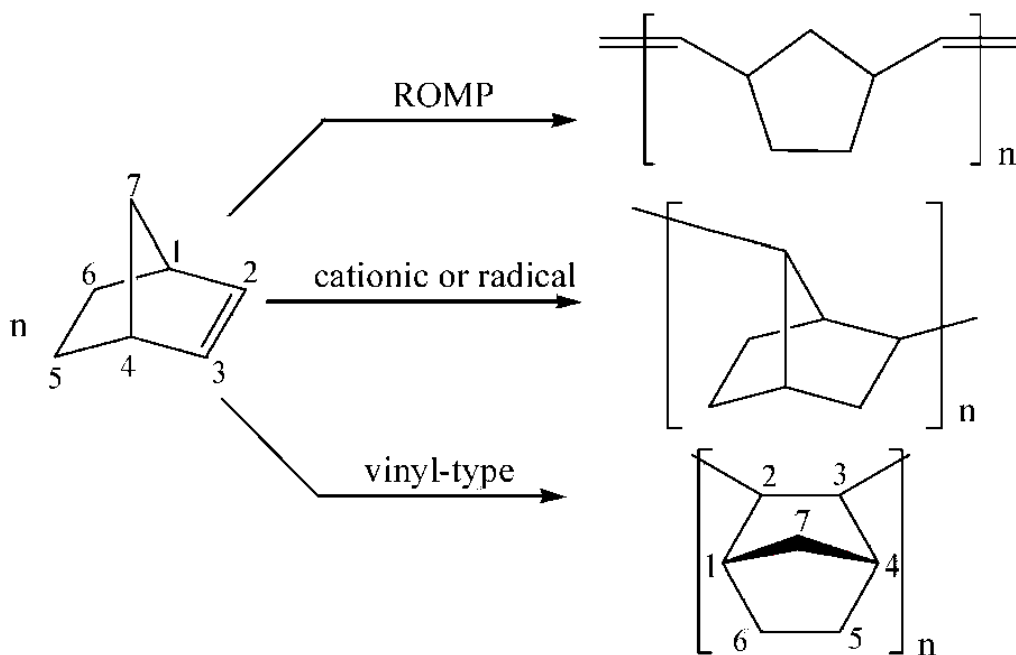


Όπου R είναι $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$.

Σχήμα 59: Πιθανά προϊόντα υδροαλκοξυλίωσης

4. Πολυμερισμός του νορβορνενίου με σύμπλοκα του Ni(II)

Οι κυκλικές ολεφίνες (όπως το νορβορνενίο (NB)) και τα παράγωγά τους, μπορούν να πολυμεριστούν μέσω τριών διαφορετικών πορειών: πολυμερισμό μετάθεσης (διάνοιξης δακτυλίου, ROMP), [24] κατιοντικό πολυμερισμό ή πολυμερισμό μέσω ριζών και βινυλικού τύπου πολυμερισμό. [26] Η δομή και οι ιδιότητες των πολυμερών που λαμβάνονται εξαρτώνται από τον καταλύτη που χρησιμοποιείται. Δεδομένου ότι τα πολυμερή του νορβορνενίου (PNB) που παράγονται από τον βινυλικού τύπου πολυμερισμό παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες όπως καλή θερμική σταθερότητα, χαμηλή απορρόφηση υγρασίας, χαμηλή διηλεκτρική σταθερά, υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και εξαιρετική οπτική διαπερατότητα, το είδος αυτό του πολυμερισμού προσελκύει μεγάλο ενδιαφέρον.



Σχήμα 60: Οι τρεις διαφορετικοί τρόποι πολυμερισμού για το νορβορνενίο ⁷⁷

4.1. Πειραματική διαδικασία

Όλες οι διεργασίες που περιλαμβάνουν ευαισθητα στον ατμοσφαιρικό αέρα και την υγρασία αντιδραστήρια, πραγματοποιήθηκαν υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού με τεχνικές Schlenk. Το σύμπλοκο που μελετήθηκε είναι το $[Ni(P,P)Cl_2]$. Το MAO, δηλαδή το μεθυλαλουμινοξάνιο, χρησιμοποιήθηκε όπως παραλήφθηκε, 10 % κατά βάρος διάλυμα τολουολίου. Για το νορβορνένιο παρασκευάστηκε διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης του μονομερούς σε τολουόλιο.

4.2 Πολυμερισμός του νορβορνενίου

Στη συνέχεια περιγράφεται βήμα προς βήμα η πορεία με την οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα του πολυμερισμού.

- Αρχικά ξηραίνεται ένα schlenk (flame dry) υπό ροή αργού.
- Μεταφέρεται, υπό αργό, το διάλυμα του MAO στο schlenk και υπό κενό απομακρύνεται το τολουόλιο.
- Προστίθεται, υπό κενό, η ποσότητα του καταλύτη.
- Προστίθεται τολουόλιο και το μίγμα αναδεύεται για περίπου 1h.
- Προστίθεται, υπό αργό, διάλυμα του μονομερούς (0.4g/mL) σε τολουόλιο.
- Μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού, προστίθεται MeOH οξινισμένη με HCl στους 0°C.
- Το πολυμερές παραλαμβάνεται με EtOH και ακολουθεί διήθηση.
- Στη συνέχεια, ακολουθεί διάλυση του πολυμερούς σε κυκλοεξάνιο υπό ανάδευση.
- Ακολουθεί διήθηση και καταβύθιση σε μεθανόλη.
- Τέλος, παραλαμβάνεται το πολυμερές και ξηραίνεται υπό κενό.

Τα μεγάλα μοριακά βάρη των παραγόμενων πολυμερών καθώς και η απουσία των χαρακτηριστικών κορυφών από τα φάσματα IR των πολυμερών, μας επιτρέπουν να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι τα πολυμερή σχηματίστηκαν με βινυλικού τύπου πολυμερισμό. Στην περίπτωση κατιοντικού ή μέσω ριζών πολυμερισμού τα παραγόμενα πολυμερή θα είχαν μικρό μοριακό βάρος, ενώ στην περίπτωση του πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (πολυμερισμός μετάθεσης, ROMP) θα υπήρχε σχηματισμός διπλών δεσμών στο πολυμερές. [75]

5. Κρυσταλλογραφική μελέτη συμπλόκων

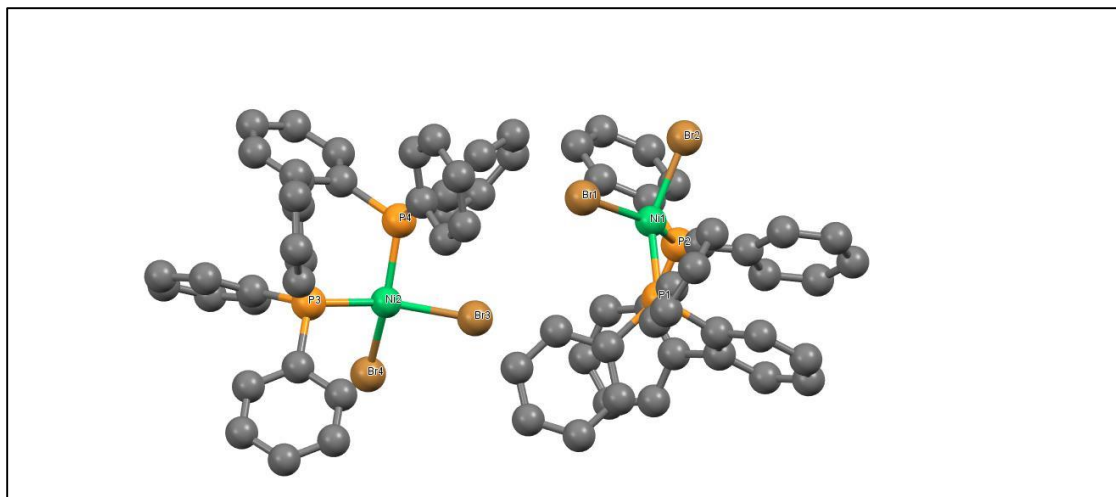
5.1. Κρυσταλλογραφία δομής

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

5.2. Απομόνωση και ανάλυση κρυστάλλων του συμπλόκου $[Ni(P,P)Br_2]$

Σε πυκνό διάλυμα του συμπλόκου σε διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) έγινε αργή προσθήκη κανονικού εξανίου έτσι ώστε να αποφευχθεί πιθανή βίαιη ανάμιξη των στοιβάδων των δύο διαλυτών. Ο λόγος των όγκων των διαλυτών ήταν $CH_2Cl_2/n-C_6H_{14}=1/3$. Ο δοκιμαστικός σωλήνας πωματίστηκε αεροστεγώς ώστε να απομονωθεί από το περιβάλλον και αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από λίγες ημέρες παρατηρήθηκε σχηματισμός βελονοειδών κρυστάλλων πορτοκαλί χρώματος.

Οι πληροφορίες από την ανάλυση του κρυστάλλου ελήφθησαν με τη βοήθεια ακτίνων - Χ με πηγή $MoK\alpha$ και μήκους κύματος $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, με μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας από γραφίτη. Η θερμοκρασία στην οποία επιλύθηκε η δομή του κρυστάλλου ήταν 293 K. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η δομή που προέκυψε, ενώ στους Πίνακες 5 και 6 παρατίθενται οι κυριότερες παράμετροι ανάλυσης και τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά της ένωσης.



Σχήμα 61: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου Ni [(P,P)Br₂] όπου τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί.

Παρατηρούμε ότι στη μοναδιαία κυψελίδα περιέχονται τέσσερα μόρια του συμπλόκου ($Z = 4$), επομένως το σύμπλοκο κρυσταλλώνεται σε δύο διαφορετικές διαμορφώσεις (Σχ. 59), οι οποίες στον Πίνακα 6 αναφέρονται ως Μόριο 1 και Μόριο 2.

Πίνακας 4: Κυριότερες παράμετροι κρυσταλλογραφικής ανάλυσης για το σύμπλοκο Ni [(P,P)Br₂].

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
Μοριακός Τύπος	C ₇₂ H ₅₇ Br ₄ Ni ₂ P ₄	Μοριακό Βάρος	
Σύστημα Κρυστάλλωσης	Μονοκλινές	V (Å ³)	6260.22
Ομάδα χώρου	P 21/a	Z	4
a (Å)	18.7736(3)	Z'	0
b (Å)	17.3325(3)	Παράγοντας R	4.12
c (Å)	20.4559(4)		
α (°)	90.00		
β (°)	109.8630(10)		
γ (°)	90.00		

Στον ακόλουθο πίνακα αναφέρονται τα κύρια χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου [Ni(P,P)Br₂]. Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που περιλαμβάνουν άτομα υδρογόνου και άτομα άνθρακα δεν αναφέρονται.

Πίνακας 5: Βασικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου [Ni(P,P)Br₂].

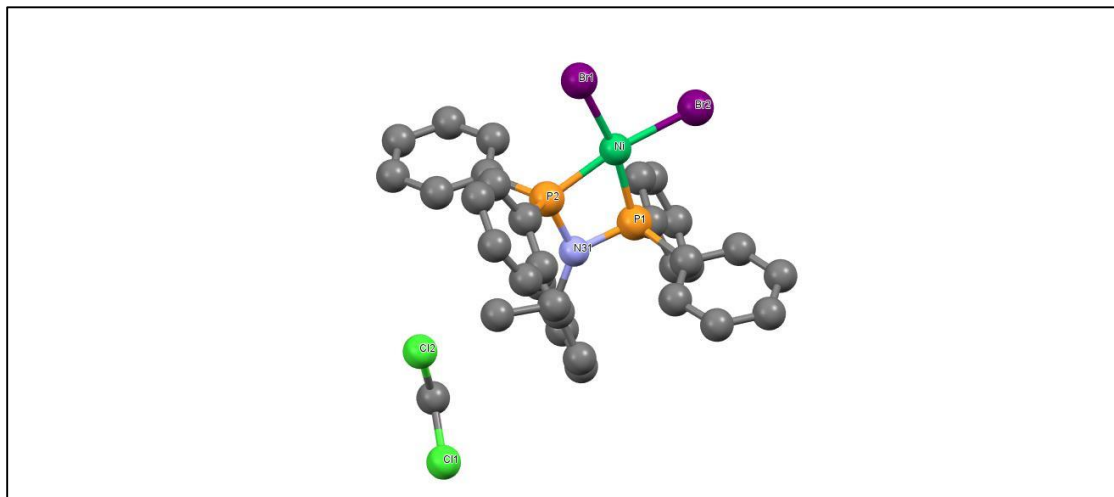
ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ (Å)		ΓΩΝΙΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΕΣΜΩΝ (°)	
<u>ΜΟΡΙΟ 1</u>			
Ni1-Br1	2.351	Br1-Ni1-Br2	97.79
Ni1-Br2	2.341	Br1-Ni1-P1	94.08
Ni1 – P1	2.166	Br1-Ni1-P2	150.70
Ni1– P2	2.148	Br2-Ni1-P1	149.45
		Br2-Ni1-P2	89.94
		P1-Ni1-P2	93.32
<u>ΜΟΡΙΟ 2</u>			
Ni2 – Br3	2.332	Br3-Ni2-Br4	92.99
Ni2 – Br4	2.323	Br3-Ni2-P3	154.16
Ni2 – P3	2.178	Br3-Ni2-P4	91.09
Ni2 – P4	2.163	Br4-Ni2-P3	92.23
		Br4-Ni2-P4	155.20
		P3-Ni2-P4	94.68

Από τα παραπάνω δεδομένα γίνεται εύκολα κατανοητό ότι η δομή του συμπλόκου είναι παραμορφωμένη τετραεδρική και οι γωνίες με κορυφή το Ni κυμαίνονται από 89–155°. Η γωνία που σχηματίζουν τα δύο άτομα P του υποκαταστάτη με το Ni παρουσιάζει μικρότερη τιμή σε σύγκριση με τις άλλες γωνίες που έχουν κορυφή το άτομο του νικελίου μόλις 93,32° στο ένα μόριο και 94,68° στο δεύτερο μόριο, γεγονός για το οποίο η πιθανότερη ερμηνεία είναι να οφείλεται σε στερεοχημικούς παράγοντες (τρεις αρωματικοί δακτύλιοι είναι ενωμένοι με κάθε άτομο P). Στον

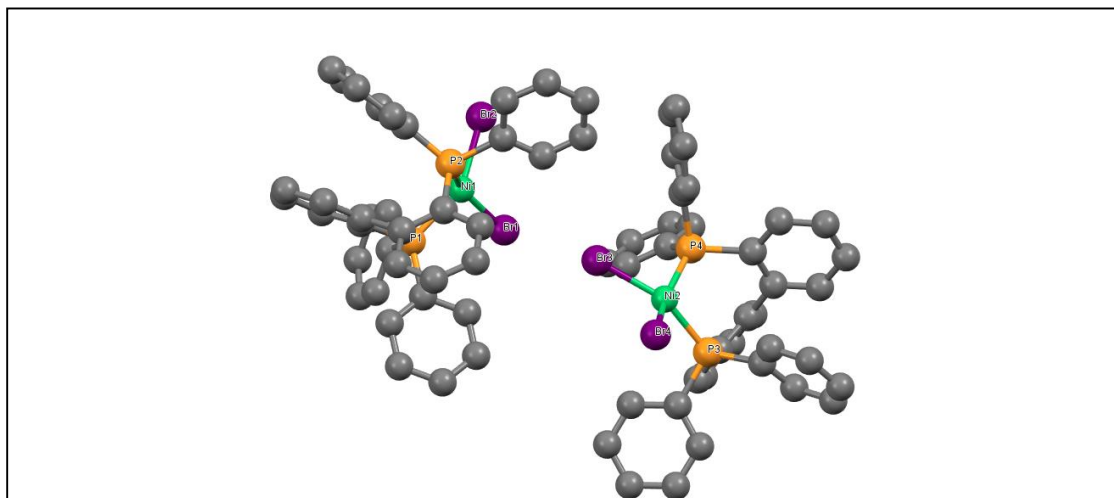
τετραμελή δακτύλιο που σχηματίζεται τα μήκη των δεσμών N–P παρουσιάζουν μια ελάχιστη διαφορά, ενώ τα μήκη των δεσμών Ni–P και Ni–Br παρουσιάζουν κι αυτά μια μικρή διαφορά.

5.3. Σύγκριση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων $[\text{NiBr}_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCHMePh})]^{64}$ και $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$

Στα ακόλουθα δύο σχήματα φαίνονται οι κρυσταλλικές δομές των εν λόγω συμπλόκων. Το πρώτο θα αναφέρεται ως $[\text{Ni}(\text{PNP})\text{Br}_2]$.



Σχήμα 62: Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{NiBr}_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCHMePh}]$



Σχήμα 63: Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$

Από τα χαρακτηριστικά που βλέπουμε στα παραπάνω σχήματα αντιλαμβανόμαστε αρχικά ότι το $[\text{Ni}(\text{PNP})\text{Br}_2]$ σύμπλοκο σχηματίζει επίπεδη τετραγωνική σφαίρα συντάξεως λόγω του μικρού χηλικού ανοίγματος (bite) του υποκαταστάτη (σχηματίζει τετραμελή δακτύλιο Ni-P-N-P). Η γωνία των επιπέδων BrNiBr και PNiP είναι $5,62^\circ$ και η γωνία P-Ni-P είναι $73,45^\circ$. Σε αντίθεση, το $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$ σύμπλοκο που μελετήθηκε εκτενέστερα στην παρούσα εργασία σχηματίζει παραμορφωμένο τετράεδρο λόγω του μεγάλου χηλικού ανοίγματος του υποκαταστάτη (P,P).

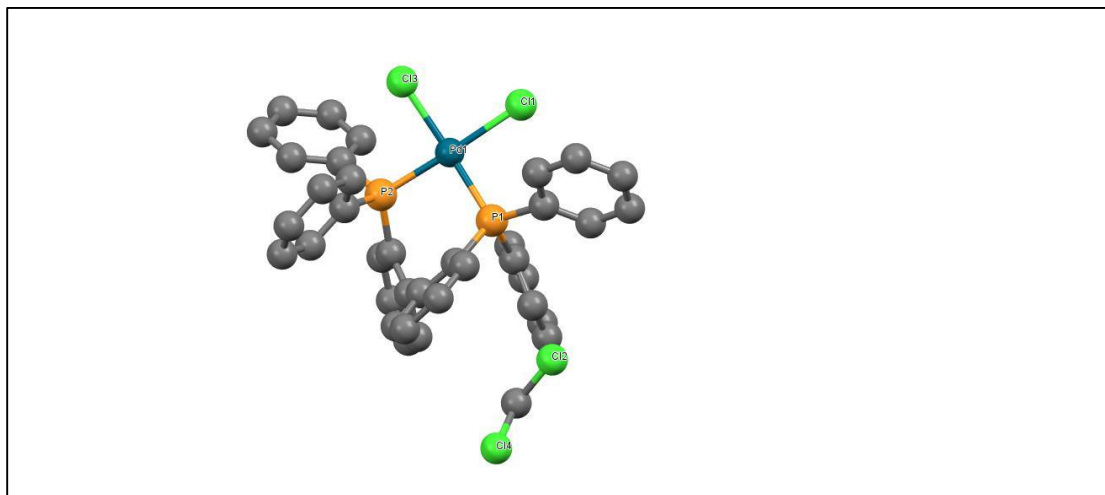
Γνωρίζουμε ότι η γωνία κανονικού επιπέδου τετραγωνικού ισούται με 90° ενώ η γωνία κανονικού τετραεδρικού ισούται με $109,5^\circ$. Οι γωνίες P-Ni-P στο Μόριο1 και Μόριο 2 του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$ έχουν τις τιμές $93,32^\circ$ και $94,68^\circ$, αντίστοιχα. Οι διεδρες γωνίες BrNiBr και PNiP είναι $40,60^\circ$ και $34,91^\circ$. Τα δεδομένα των γωνιών αναλυτικά φαίνονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Σύγκριση γωνιών P-Ni-P και γωνιών χηλικών επιπέδων των συμπλόκων $[\text{Ni}(\text{PNP})\text{Br}_2]$ και $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$

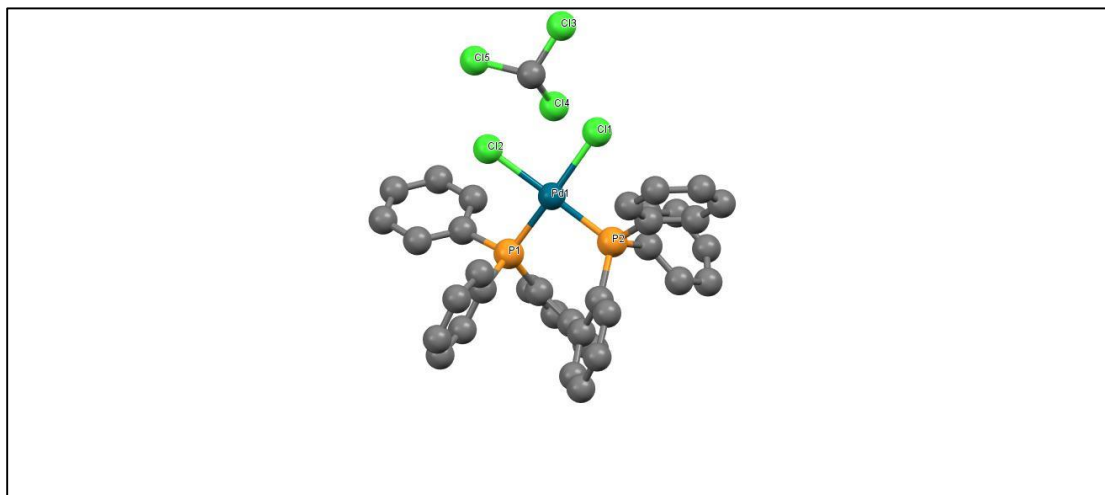
Σύμπλοκο	Γωνία P-Ni-P	Γωνία επιπέδων BrNiBr και PNiP
$[\text{NiBr}_2 (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCHMePh}]$	$73,45^\circ$	$5,62^\circ$
$[\text{Ni}(\text{P},\text{P}) \text{Br}_2]$	$93,32^\circ$ και $94,68^\circ$	$40,60^\circ$ και $34,91^\circ$

5.4. Σύγκριση δομών του $[Ni(P,P)Br_2]$ και συμπλόκων $[Pd(P,P)X_2]$, $X = Cl, Br$

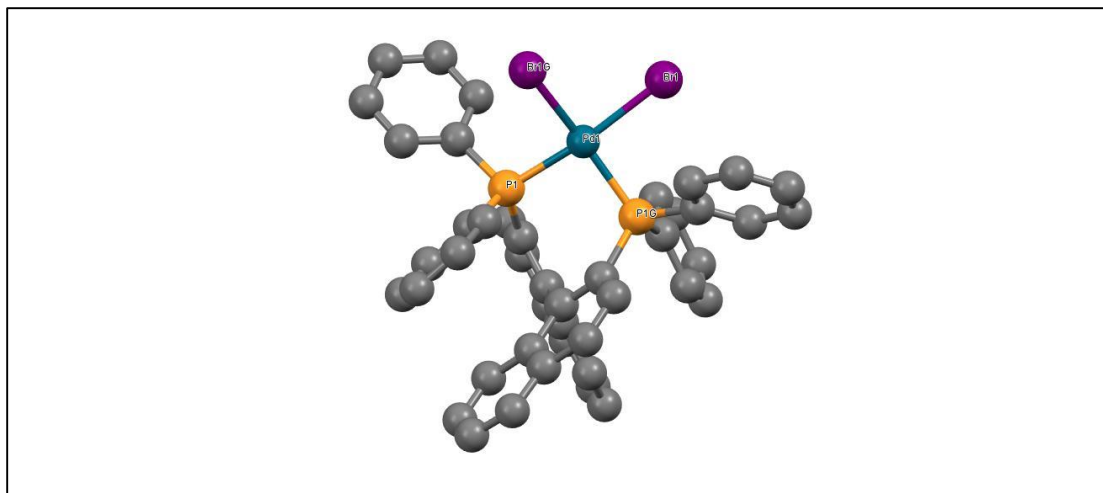
Σε αυτή την ενότητα περιγράφεται η δομική σύγκριση μεταξύ του συμπλόκου $[Ni(P,P)Br_2]$ και συμπλόκων του τύπου $[Pd(P,P)X_2]$, $X = Cl, Br$. Αυτά τα σύμπλοκα είναι τα Διχλωρο-((R)-2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)διφαινυλο)-παλλάδιο(II) (WAPTEO) [80], Διχλωρο-(2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διφαινυλο)-παλλάδιο (II) (XEQWIZ) [81] και ((R)-2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διναφθυλο-P)-διβρωμο-παλλάδιο(II) (POPZIE) [82]. Στα ακόλουθα σχήματα απεικονίζονται οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων.



Σχήμα 64: Κρυσταλλική δομή [Διχλωρο-((R)-2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)διφαινυλο)-παλλάδιο(II)]



Σχήμα 65: Κρυσταλλική δομή [Διχλωρο-(2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διφαινυλο)-παλλάδιο(II)]



Σχήμα 66: Κρυσταλλική δομή [((R)-2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διναφθυλο-P)-διβρωμοπαλλάδιο(II)]

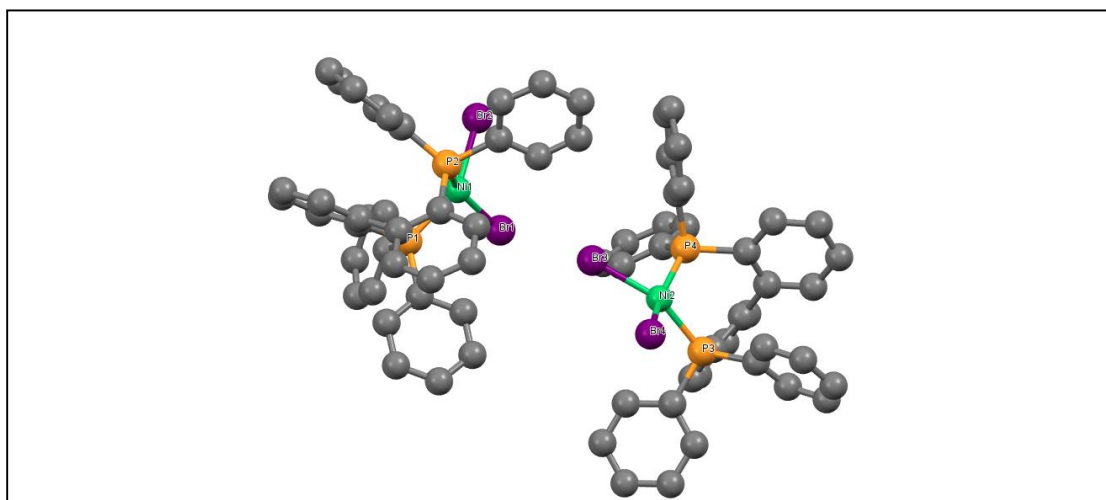
Θα περιμέναμε τα σύμπλοκα του Pd(II) να είναι επίπεδα τετραγωνικά λόγω της χημείας του μετάλλου Pd(II) (σύστημα $4d^8$) όμως παρατηρούμε και εδώ αποκλίσεις από την επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία όπως ακριβώς και στο σύμπλοκο [Ni(P,P)Br₂]. Στο σχήμα 64 η γωνία χηλικών επιπέδων είναι 15,53° και η γωνία P-Pd-P είναι 92,79°. Στο σχήμα 65 η γωνία χηλικών επιπέδων είναι 14,41° και η γωνία P-Pd-P είναι 92,23°. Τέλος, στο σχήμα 66 η γωνία χηλικών επιπέδων είναι 30,92° και η γωνία P-Pd-P είναι 92,66°.

Πίνακας 7: Σύγκριση γωνιών P-Pd-P και διέδρων γωνιών των επιπέδων XPdX και PPdP των συμπλόκων

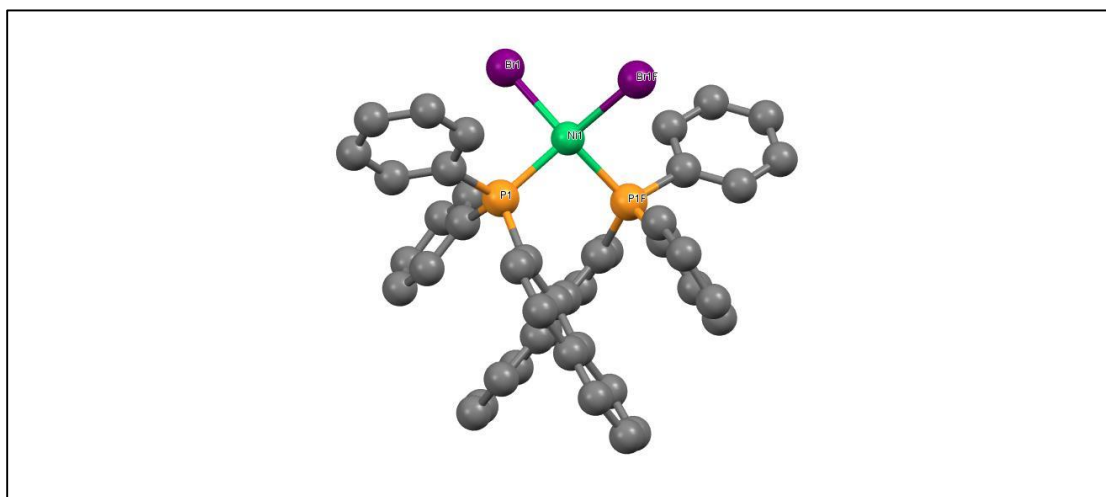
Σύμπλοκο	Γωνία P-Pd-P	Γωνία επιπέδων XPdX και PPdP
[Διχλωρο-((R)-2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)διφαινυλοπαλλάδιο(II)] (WAPTEO)	92,79°	15,53°
[Διχλωρο-(2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διφαινυλο)-παλλάδιο(II)] (XEQWIZ)	92,23°	14,41°
[((R)-2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διναφθυλο-P)-διβρωμοπαλλάδιο(II)] (POPZIE)	92,66°	30,92°

5.5. Σύγκριση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων ((S)-2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διναφθυλο)-διβρωμο-νικέλιο(II) και $Ni[(P,P)Br_2]$

Στα Σχήματα 65 και 66 φαίνονται οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων [(S)-2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διναφθυλο)-διβρωμο-νικέλιο(II)] (MUBNEC) [83] και του $[Ni(P,P)Br_2]$. Στο τελευταίο, οι διέδρες γωνίες BrNiBr και PNiP για τα Μόριο 1 και Μόριο 2 είναι $40,60^\circ$ και $34,91^\circ$, αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες γωνίες PNiP είναι $93,32^\circ$ και $94,68^\circ$ αντίστοιχα. Στο σύμπλοκο με CSD κωδικό MUBNEC [83] η διέδρη γωνία PNiBr είναι $38,32^\circ$ και η γωνία PNiP $93,57^\circ$. Συμπερασματικά, η δομή του συμπλόκου MUBNEC μοιάζει αρκετά με αυτή του $[Ni(P,P)Br_2]$.



Σχήμα 67: Κρυσταλλική δομή του $[Ni(P,P)Br_2]$



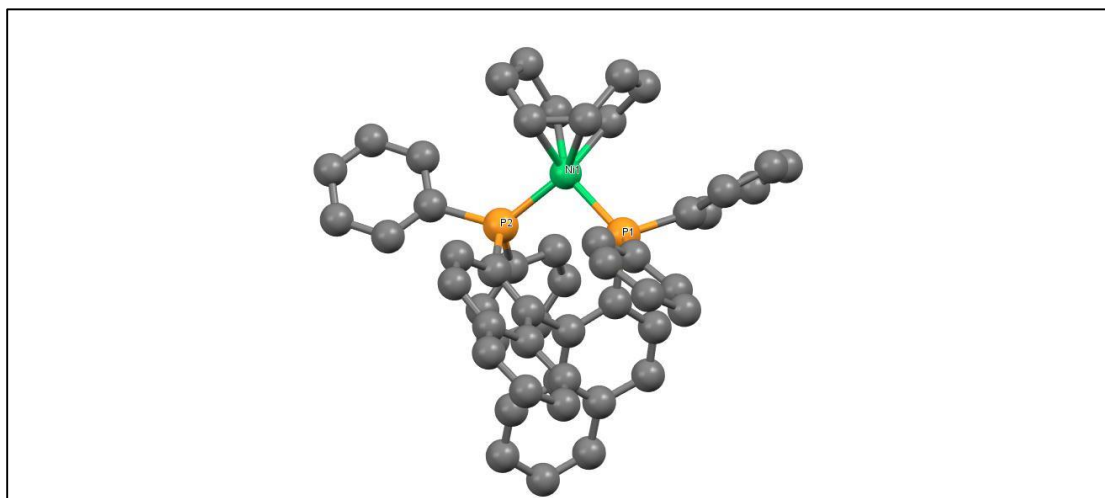
Σχήμα 68: Κρυσταλλική δομή του [2,2'-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διναφθυλο)-διβρωμο-νικέλιο(II)]

Πίνακας 8: Σύγκριση γωνιών P-Ni-P και γωνιών χηλικών επιπέδων των συμπλόκων

Σύμπλοκο	Γωνία P-Ni-P	Γωνία επιπέδων BrNiBr και PNiBr
[Ni(P,P)Br ₂]	93,32° και 94,68°	40,60° και 34,91°
[[((S)-2,2'- δισ(διφαινυλοφωσφίνο)- 1,1'-διναφθυλο)-διβρωμο- νικέλιο(II)] (MUBNEC)	93.57°	38.32°

5.6. Σύγκριση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων $[(S)-2,2'$ -δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διναφθυλο)-(η⁴-1,5-κυκλο-οκταδιενυλο)-νικέλιο(0)](MUBNAY) και $[Ni(P,P)Br_2]$

Παρατηρώντας τις δομές των συγκεκριμένων συμπλόκων βλέπουμε ότι αναφέρονται σε δομές συμπλόκων Ni(0) και Ni(II), αντίστοιχα. Στο σύμπλοκο $[Ni(P,P)Br_2]$, το μεταλλικό κέντρο είναι Ni(II) ($3d^8$), ενώ το άλλο σύμπλοκο, με κωδικό CSD MUBNAY [83], είναι Ni(0) ($3d^{10}$). Είναι ευρέως γνωστό ότι για σύμπλοκα Ni⁰, επειδή το θεωρούμε $3d^{10}$ σύστημα, αναμένουμε τετραεδρικά σύμπλοκα, λόγω ελάττωσης των στερεοχημικών παρεμποδίσεων. Στο σύμπλοκο MUBNAY, η γωνία PNiP είναι 97,38°. Επομένως πρόκειται για ένα παραμορφωμένο τετραεδρικό σύμπλοκο. Στον πίνακα 10 παρουσιάζονται οι τιμές των γωνιών αναλυτικά.



Σχήμα 69: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[2,2'$ -δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διναφθυλο)-(η⁴-1,5-κυκλο-οκταδιενυλο)-νικέλιο(0)]

Πίνακας 9: Σύγκριση γωνιών P-Ni-P των συμπλόκων

Σύμπλοκο	Γωνία P-Ni-P
$[Ni(P,P)Br_2]$	93,32° και 94,68°
$[2,2'$ -δισ(διφαινυλοφωσφίνο)-1,1'-διναφθυλο)-(η ⁴ -1,5-κυκλο-οκταδιενυλο)-νικέλιο(0)] (MUBNAY)	97.38°

6. Συζήτηση

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η σύνθεση δισχιδών υποκαταστατών τύπου P-N-P, χρησιμοποιώντας ως αρχικές ενώσεις για τη σύνθεσή τους αμίνες και φωσφίνες. Στους υποκαταστάτες που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν μία ασύμμετρη αμίνη (S-α-φαινυλοαιθυλαμίνη) και 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 παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν τα σύμπλοκα του νικελίου $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}\text{Br}_2]$, $[\text{Ni}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}[(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}[(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$, $[\text{Ni}[(\text{P},\text{P})\text{I}_2]$ και του χρυσού $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\}]$, $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{CHMePh})\}]$ και $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}]$. (P,P) = 2,2-διφαινυλοφωσφίνο-1,1-διφαινύλιο

Τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία υπερέυθρου (IR) και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ενώ για το $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$ επιτεύχθηκε η ανάλυση της κρυσταλλικής δομής των συμπλόκων με σκέδαση ακτίνων Χ. Η εν λόγω μελέτη έδειξε ότι ο υποκαταστάτης (P,P), λόγω του μεγάλου χηλικού ανοίγματος, σχηματίζει παραμορφωμένη τετραεδρική NiP_2Br_2 σφαίρα συντάξεως. Μικρότερες αλλά αξιοσημείωτες αποκλίσεις από την επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία παρουσιάζουν και παρόμοια σύμπλοκα με σφαίρα συντάξεως PdP_2X_2 , X = Cl, Br, της βιβλιογραφίας.

Η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων του Ni(II) τα οποία παρασκευάστηκαν, μελετήθηκε σε αντιδράσεις σύζευξης Suzuki-Miyaura ή Kumada, καθώς και σε αντιδράσεις πολυμερισμού του νορβορνεπίου. Η δραστηριότητα που παρουσίασε το σύμπλοκο $[\text{Ni}[(\text{P},\text{P})\text{Cl}_2]$ στην αντίδραση σύζευξης Suzuki-Miyaura το χαρακτηρίζει ως καταλύτη ανενεργό. Αυτές οι χαμηλές αποδόσεις ίσως οφείλονται στην ύπαρξη ατόμων Cl στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου, τα οποία αποσπώνται δυσκολότερα για να δημιουργήσουν κενή θέση στη σφαίρα σύνταξής του. Όσον αφορά το σύμπλοκο $[\text{Ni}[(\text{P},\text{P})\text{Br}_2]$, στην αντίδραση σύζευξης Kumada έδειξε αρκετά καλή δραστηριότητα.

Τέλος, η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων του Au(I) που παρασκευάστηκαν μελετήθηκε σε αντιδράσεις υδροαλκοξυλίωσης χρησιμοποιώντας φαινυλακετυλένιο και αλκοόλες, όπως MeOH και EtOH κλπ. Πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων με κύριο στόχο να δούμε αν τα σύμπλοκα

Au(I) που περιέχουν P-N-P υποκαταστάτες είναι ενεργά ή όχι. Στις αντιδράσεις υδροαλκοξυλίωσης η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων ήταν ικανοποιητική, σχηματίζοντας προϊόντα προσθήκης και υδρογόνωσης. Η εν λόγω καταλυτική μελέτη θα διερευνηθεί στο μέλλον περισσότερο και από πειραματική και από υπολογιστική άποψη.

7. Συμπεράσματα- Προοπτικές

Από τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν, τα σύμπλοκα του Au(I) παρουσίασαν ενδιαφέρουσα καταλυτική δραστηριότητα στις αντιδράσεις υδροαλκοξυλίωσης. Στο μέλλον ένας τροποποιημένος P-N-P υποκαταστάτης θα μπορούσε να αυξήσει τη διαλυτότητα των συμπλόκων του Au(I). Επίσης, αξίζει να μελετηθούν πιο δραστικές συνθήκες αντίδρασης (υψηλότερη θερμοκρασία ή μεγαλύτερη αναλογία καταλύτη/υποστρώματος) και αντικατάσταση των χλωρο-υποκαταστατών με βρωμο- και ιωδο-υποκαταστάτες. Η καταλυτική δράση των συμπλόκων Au(I) θα μπορούσε να διερευνηθεί και σε διαφορετικούς τύπους αντιδράσεων, όπως υδροαμίνωσης. Επίσης, αξίζει να μελετηθεί εκτενώς η καταλυτική δράση των συμπλόκων $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{X}_2]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, σε αντιδράσεις σύζευξης Kumada.

Με βάση τα σύμπλοκα $[\text{Ni}(\text{P},\text{P})\text{X}_2]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, θα μπορούσαν να παρασκευασθούν σύμπλοκα Ni(II) με αλκυλο-ομάδες στη θέση των αλογονοϊόντων X. Τα σύμπλοκα αυτά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε πειράματα πολυμερισμού του νορβορνεπίου με συγκαταλύτες φθοριωμένα αρυλοβοράνια. Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζει και η μελέτη του συμπολυμερισμού του νορβορνεπίου με άλλα μονομερή.

8. Συντμήσεις-Αρκτικόλεξα-Ακρωνύμια

(P,P)	2,2-διφαινυλοφωσφίνο-1,1-διφαινύλιο
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
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
IR	InfraRed
ppm	Parts per million
DME	1,2-Dimethoxyethane
DMF	Dimethylformamide
THF	Tetrahydrofuran
mmol	millimole

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. Z. Fadhel, P. P., C. L. Liotta and C. A. Eckert, *Combining the Benefits of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis with Tunable Solvents and Nearcritical Water*. *Molecules*, 2010, *15*, p. 8400-8424.
2. J. Adrio, and J. C. Carretero *Functionalized Grignard Reagents in Kumada Cross-Coupling Reactions*, *C.C.Chem*, 2010, *2*,p. 1384-1386.
3. F. P. Alt, and W. Heitz, *Vinylic polymerization of bicyclo[2.2.1]hept-2-ene by Co(II)-catalysis*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1998, *199(9)*, p. 1951-1956.
4. P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford Univ. Press, 1998, *30*, p. 30.
5. W. L. F. Armarego, and C. L. L. Chai, *Chapter 2 - Chemical Methods used in Purification, Purification of Laboratory Chemicals (Fifth Edition)*, Butterworth-Heinemann, 2003 ,p. 53-71.
6. M. Arndt and M. Gosmann, *Transition metal catalyzed polymerisation of norbornene*, *Polymer Bulletin*, 1998, *41(4)*, p. 433-440.
7. R. E. Bachman, M. S. Fioritto, S. K. Fetcs, T. M. Cocker, *The Structural and Functional Equivalence of Auophilic and Hydrogen Bonding: " Evidence for the First Examples of Rotator Phases Induced by Auophilic Bonding."* *J. of the American Chem. Soc.*, 2001, *123(22)*, p. 5376-5377.
8. I. P. Beletskaya, and A. V. Cheprakov, *Aqueous Palladium Catalysis*, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., 2003, p. 2955-3006.
9. A. Berkessel, H. Groegel, *Asymmetric Organocatalysis-From Biomimetic Concepts to Applications in Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, 2005, p. 436
10. S. Berners-Price and P. Sadler, *Phosphines and metal phosphine complexes: Relationship of chemistry to anticancer and other biological activity*. *Bioinorganic Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, 1988, *70*,p. 27-102.
11. D. Bondarev, J. Zednik, I. Sloufova, A. Sharf, M. Prochazka, J. Pflieger, J. Vohlidal, *Synthesis and properties of cationic polyelectrolyte with regioregular polyalkylthiophene backbone and ionic-liquid like side groups*, *Journal of Polymer Science*, 2010, *48(14)*, p. 3073-3081.
12. P. Braunstein, H. P. Kormann, W. Meyer-Zaika, R. Pugin, G. Schmid, *Strategies for the Anchoring of Metal Complexes, Clusters, and Colloids Inside Nanoporous Alumina Membranes*, *Chemistry – A European Journal*, 2000, *6(24)*, p. 4637-4646.

13. C. A. Busacca, M. C. Eriksson, R. Fiaschi, *Cross coupling of vinyl triflates and alkyl Grignard reagents catalyzed by nickel(0)-complexes*, Tetrahedron Letters, 1999, 40(16), p. 3101-3104.
14. C. S. Callam and T. L. Lowary, *Suzuki Cross-Coupling Reactions: Synthesis of Unsymmetrical Biaryls in the Organic Laboratory*, Journal of Chemical Education, 2001, 78(7), p. 947.
15. B. Cornils, W.A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2002, 2, p. 1027.
16. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition*, Journal of Chemical Education, 2000, 77(3), p. 311.
17. R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of alkanes*, Chem. Reviews, 1985, 85(4), p. 245-269.
18. K. V. L. Crepy and T. Imamoto, *New P-Chirogenic Phosphine Ligands and Their Use in Catalytic Asymmetric Reactions*, New Aspects in Phosphorus Chemistry III, Springer Berlin Heidelberg, 2003, 229, p. 1-40.
19. J. A. Cusumano, *Environmentally Sustainable Growth in the 21st Century: The Role of Catalytic Science in Technology*, Journal of Chemical Education, 1995, 72(11), p. 959.
20. H. F. Dudley, E. L. Fanning, *Gold therapy in rheumatoid arthritis*, The Lancet, 1991, 338(8758), p. 19-20.
21. J. W. Faller, J. Lloret-Fillol, J. Parr, *Complexes of elements of groups 9 and 10 with new chiral chelating bisphosphine monosulfide and monoselenide ligands*, New Journal of Chemistry, 2002, 26(7), p. 883-888.
22. E. Farnetti, D. R. Monte, J. Kaspar, *Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*, Encyclopedia of life support systems (EOLSS). Univ. of Trieste, 2004.
23. C. M. Friend and A. S. K. Hashmi, *Gold Catalysis*, Accounts of Chemical Research, 2014, 47(3), p. 729-730.
24. Gaylord, N. G., B. M. Mandal and M. Martan, *Peroxide-induced polymerization of norbornene*, Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1976, 14(9), p. 555-559.
25. Gillie, A. and J. K. Stille, *Mechanisms of 1,1-reductive elimination from palladium*, Journal of the American Chemical Society, 1980, 102(15), p. 4933-4941.
26. Goodall, B. L., L. H. McIntosh and L. F. Rhodes, *New catalysts for the polymerization of cyclic olefins*, Macromolecular Symposia, 1995, 89(1), p. 421-432.

27. Grünert, W., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1998, 205, p. 130.
28. Gunatilleke, S. S. and A. M. Barrios, *Inhibition of Lysosomal Cysteine Proteases by a Series of Au(I) Complexes*, A Detailed Mechanistic Investigation, J. of Medicinal Chemistry, 2006, 49(13), p. 3933-3937.
29. Hashmi, A. S. K. and G. J. Hutchings, *Gold Catalysis*, Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(47), p. 7896-7936.
30. Higby, G. J., *Gold in medicine*, Gold Bulletin, 1982, 15(4), p. 130-140.
31. Hoke, G. D., Rush, G. F., Bossard, G. F., McArdle, J. V., Jensen, B. D., Mirabelli, C. K., *Mechanism of alterations in isolated rat liver mitochondrial function induced by gold complexes of bidentate phosphines*, Journal of Biological Chemistry, 1988, 263(23), p. 11203-11210.
32. X. Hu, *Nickel-catalyzed cross coupling of non-activated alkyl halides: a mechanistic perspective*, Chemical Science, 2(10), p. 1867-1886.
33. Imamoto, T., *New P-chirogenic diphosphines and their use in catalytic asymmetric reactions*, Pure Appl. Chem., 2001, 72(2), p. 373-376.
34. Imamoto, T., *New P-chirogenic diphosphines and their use in catalytic asymmetric reactions*, Pure Appl. Chem., 2001, 72(2), p. 377-378.
35. Janiak, C., P. Lassahn and V. Lozan, *Metal Complexes for the Vinyl Addition Polymerization of Norbornene: New Compound Classes and Activation Mechanism with B(C₆F₅)₃/AlEt₃*, Macromolecular Symposia, 2006, 236(1), p. 88-99.
36. Janiak, C. and P. G. Lassahn, *Metal catalysts for the vinyl polymerization of norbornene*, Journal of Molecular Catalysis, 2001, 166(2), p. 193-209.
37. Jones, G. D., 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*, Chemical Communications, 2005, (33), p. 4211-4213.
38. Kamalesh B.R.P., S.S. Krishnamurthy and M. Nethaji, *Short-bite chiral diphosphazanes derived from (S)- methyl benzyl amine and their Pd, Pt and Rh metal complexes*, Tetrahedron: Asymmetry, 1995, 6(2), p. 427-438.
39. Kaminsky, W., *New polymers by metallocene catalysis*, Macromolecular Chemistry and Physics, 1996, 197(12), p. 3907-3945.
40. Kaminsky, W., *Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization*, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1998, 9, p. 1413-1418.

41. Karl, M., G. Seybert, G. Massa, W. Harms, K. Agarwal, S. Maleika, R. Stelter, W., Greiner, A., Neumüller, W. Heitz B., Dehnicke, K., *Amidometallate von Seltenerdelementen. Synthese und Kristallstrukturen von [Na(12-Krone-4)2][M{N(SiMe3)2}3(OSiMe3)], [Na(THF)3Sm{N(SiMe3)2}3(C-Ph)], [Na(THF)6][Lu2(μ-NH2)(μ-NSiMe3){N(SiMe3)2}4] sowie von [NaN(SiMe3)2(THF)]2. Anwendungen der Seltenerdkomplexe als Polymerisationskatalysatoren.*" Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1999, 625(8), p. 1301-1309.
42. Keeler, J., *Understanding NMR Spectroscopy.*" Magnetic Resonance in Chemistry, 2006, 44(8), p. 820.
43. Kharasch, M. S. and E. K. Fields, *Factors Determining the Course and Mechanisms of Grignard Reactions. IV. The Effect of Metallic Halides on the Reaction of Aryl Grignard Reagents and Organic Halides*, Journal of the American Chemical Society, 1941, 63(9), p. 2316-2320.
44. Knappke, C. E. I. and A. Jacobi von Wangelin, *35 years of palladium-catalyzed cross-coupling with Grignard reagents: how far have we come?*, Chemical Society Reviews, 40(10), p. 4948-4962.
45. Kostas, I. D., F. J. Andreadaki, Kovala-Demertzi, D., Prentjas, C., Demertzis, Mavroudis A., *Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of aryl bromides and chlorides with phenylboronic acid under aerobic conditions catalyzed by palladium complexes with thiosemicarbazone ligands*, Tetrahedron Letters, 2005, 46(12), p. 1967-1970.
46. Langdon-Jones, E. E. and S. J. A. Pope, *Recent developments in gold(i) coordination chemistry: luminescence properties and bioimaging opportunities*, Chemical Communications, 2014.
47. List, B., *Organocatalysis*, Chemical Reviews, 2007, 107(12), p. 5413-5415.
48. Macgregor, S. A. and G. W. Neave, *Theoretical Study of the CO Migratory Insertion Reactions of Pt(Me)(OMe)(dppe) and Ni(Me)(OR)(bpy) (R = Me, O-p-C6H4CN): " Comparison of Group 10 Metal-alkyl, -alkoxide, and -aryloxide Bonds."*, Organometallics, 2004, 23(4), p. 891-899.
49. Majoral, J. P., K. L. Crepy, T. Imamoto, *New P-Chirogenic Phosphine Ligands and Their Use in Catalytic Asymmetric Reactions. New Aspects in Phosphorus Chemistry III*, Springer Berlin Heidelberg, 2003, 229, p. 1-40.
50. Mecking, S., *Nature or Petrochemistry?—Biologically Degradable Materials*, Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(9), p. 1078-1085.
51. Miyaura, N. 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*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1979, (19), p. 866-867.

52. Miyaura, N. and A. Suzuki, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds*, Chemical Reviews, 1995, 95(7), p. 2457-2483.
53. Nishina, N. and Y. Yamamoto, *Gold-catalyzed hydrofunctionalization of allenes with nitrogen and oxygen nucleophiles and its mechanistic insight*, Tetrahedron, 2009, 65(9), p. 1799-1808.
54. Ozerov, O. V., C. Guo, Papkov, V. A., Foxman, B. M., *Facile Oxidative Addition of $N\equiv C$ and $N\equiv H$ Bonds to Monovalent Rhodium and Iridium*, Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(15), p. 4792-4793.
55. Parr, J., M. B. Smith, Elsegood, M. R. J., *Osmacycles containing the $\{(Ph_2PE)_2N\}$, ligand ($E=S$ or Se): synthesis and crystal structures*, Journal of Organometallic Chemistry, 2002, 664(1-2), p. 85-93.
56. Payne, N. C. and D. W. Stephan, *Preparation and ^{31}P nuclear magnetic resonance studies of chiral phosphines*, Canadian Journal of Chemistry, 1980, 58(1), p. 15-21.
57. Payne, N. C. and D. W. Stephan, *Preparation and ^{31}P NMR studies of platinum complexes of some chiral, bidentate phosphines*, Journal of Organometallic Chemistry, 1981, 221(2), p. 203-221.
58. Rawashdeh-Omary, M. A., M. A. Omary, M. A. Fackler, J. P. Galassi, R. Pietroni, B. R. Burini, A., *Chemistry and Optoelectronic Properties of Stacked Supramolecular Entities of Trinuclear Gold(I) Complexes Sandwiching Small Organic Acids*, Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(39), p. 9689-9691.
59. Sakaki, S., M. Ogawa, M. Kinoshita, *A Theoretical Study on the Oxidative Addition of an Si-X Bond ($X = H$ or Si) to $M(PH_3)_2$ ($M = Pd$ or Pt). A Comparison of the Reactivity between $Pt(PH_3)_2$ and $Pd(PH_3)_2$* , The Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(24), p. 9933-9939.
60. Schmidpeter, A. and J. Ebeling, *Über Phosphazene XIV Methylimidodiphosphinsäuren, ihre Trichloride und diamid-chloride*, Chemische Berichte, 1968, 101(3), p. 815-823.
61. Simon-Manso, E. and M. Valderrama, *Group VIII transition metal complexes with the chiral diphosphazane ligand $(S)-(Ph_2P)_2N(CHMePh)$: Synthesis and structural characterization*, Journal of Organometallic Chemistry, 2006, 691(3), p. 380-386.
62. Simon-Manso E., M. Valderrama, Gantzel, P., Kubiak, C. P., *Chiral sulfur diphosphazanes derived from $S-(Ph_2P)_2N(CHMePh)$ and its rhodium(I), (III) and iridium(III) complexes. Crystal structures of $Ph_2P(S)N(CHMePh)PPh_2$, $\{Ph_2P(S)\}_2N(CHMePh)$ and $[(Cp^*)MCl\{2-P,S-Ph_2PNHP(S)Ph_2\}]BF_4$, $Cp^* = 5-C_5Me_5$; $M = Rh, Ir$* , Journal of Organometallic Chemistry, 2002, 651(1-2), p. 90-97.

63. Sithole, S. V., R. J. Staples, W. E. Zyl, *Gold(I) complexes of neutral, anionic, and oxidized bis(diphenylphosphino) acetonitrile*, *Inorganic Chemistry Communications*, 2012, 15, p. 216-220.
64. Stamatopoulos, I., M. Placek, Psycharis, V., Terzis, A., Svoboda, J., Kyritsis, P., Vohlidal, J., *Structural and spectroscopic characteristics of $[Ni\{(Ph_2P)_2N-S-CHMePh-P,P'\}X_2]$, X=Cl, Br: Catalytic activity and selectivity in Kumada and Suzuki-Miyaura coupling reactions*, *Inorganica Chimica Acta*, 2012, 387(0), p. 390-395.
65. Stanforth, S. P., *Catalytic cross-coupling reactions in biaryl synthesis*, *Tetrahedron*, 1998, 54(3-4), p. 263-303.
66. Stephen, A. and K. Hashmi, *Homogeneous catalysis by gold*, *Gold Bulletin*, 2004, 37(1-2), p. 51-65.
67. Suzuki, A., *Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995-1998*, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1999, 576(1-2), p. 147-168.
68. Suzuki, A., *Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995-1998*, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1999, 576(1-2), p. 147-168.
69. Tamao, K., Y. Kiso, Sumitani, K., Kumada, M., *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*, *Journal of the American Chemical Society*, 1972, 94(26), p. 9268-9269.
70. Tamao, K., K. Sumitani, M. Kumada, *Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes*, *Journal of the American Chemical Society*, 1972, 94(12), p. 4374-4376.
71. Tamura, M. and J. K. Kochi, *Vinylation of Grignard reagents. Catalysis by iron*, *Journal of the American Chemical Society*, 1971, 93(6), p. 1487-1489.
72. Tian, S., F. Siu, Kui, S. C. F., Lok, C., Che, C., *Anticancer gold(i)-phosphine complexes as potent autophagy-inducing agents*, *Chemical Communications*, 2011, 47(33), p. 9318-9320.
73. Tsujino, T., T. Saegusa, J. Furukawa, *Polymerization of norbornene by modified Ziegler-catalysts*, *Die Makromolekulare Chemie*, 1965, 85(1), p. 71-79.
74. Vannice, M. A., *Kinetics of Catalytic Reactions*, I. Springer Science and Business Media, 2005, p. 257.
75. Vougioukalakis, G. C., I. Stamatopoulos, Petzetakis, N., Raptopoulou, C. P., Psycharis, V., Terzis, A., Kyritsis, P., Pitsikalis, M., Hadjichristidis, N., *Controlled vinyl-*

type polymerization of norbornene with a Nickel(II) diphosphinoamine/methylaluminumoxane catalytic system, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009, 47(20), p. 5241-5250.

76. Yamamura, M., I. Moritani, S. Murahashi, *The reaction of σ -vinylpalladium complexes with alkyllithiums. Stereospecific syntheses of olefins from vinyl halides and alkyllithiums*, Journal of Organometallic Chemistry, 1975, 91(2), p. C39-C42.
77. Yang, H., Z. Li, W. Sun, *Highly active vinyl-polymerization of norbornene by [2-methyl-8-(diphenylphosphino)quinoline]nickel(II) dichloride/methylaluminumoxane*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 206(1-2), p. 23-28.
78. Yang, H., Z. Li, W. Sun, *Highly active vinyl-polymerization of norbornene by [2-methyl-8-(diphenylphosphino)quinoline]nickel(II) dichloride/methylaluminumoxane*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 206(1-2), p. 29-30.
79. Yılmaz, Ü., N. Şireci, Deniz, S., Küçükbay, H., *Synthesis and microwave-assisted catalytic activity of novel bis-benzimidazole salts bearing furfuryl and thenyl moieties in Heck and Suzuki cross-coupling reactions*, Applied Organometallic Chemistry, 2010, 24(5), p. 414-420.
80. K. Aikawa, Y. Miyazaki and K. Mikami, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2012, 85, p. 201
81. M. Ogasawara, K. Yoshida and T. Hayashi, Organometallics, 2000, 19, p. 1567
82. L. Rubio-Perez, F.J. Perez-Flores, P. Sharma, L. Velasco and A. Cabrera, Org. Lett., 2009, 11, p. 265
83. D. J. Spielvogel, W. M. Davis, S. L. Buchwald, Organometallics, 2002, 21, p. 3833
84. Παπαδογιαννάκης, Γ. Κ., *Βιομηχανική Κατάλυση*, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2004.

