

9^ο

Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης

Λευκάδα, 6 – 7 Οκτωβρίου 2006

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΕΚΕ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ
ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ
ΕΤΑΙΡΕΙΑ

ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ

Πανεπιστήμιο Πατρών

ΟΜΟΙΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ ΝΕΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΤΩΝ

Ιωάννης Δ. Κώστας,¹ Καλλιόπη Α. Βαλλιανάτου,¹ Barry R. Steele,¹ Κωνσταντίνος Χατζηναποστόλου,² Δημήτριος Συμεωνίδης,² Αλέξης Γρηγορόπουλος,² Παναγιώτης Κυρίτης,² Δήμητρα Κόβαλα-Δεμερτζή,³ Svetlana V. Amosova,⁴ Armin Börner,⁵ Jens Holz,⁵ Jiří Vohlídal,⁶ Garry S. Hanan⁷

¹Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Οργανικής και Φαρμακευτικής Χημείας, Βασ. Κωνσταντίνου 48, 116 35 Αθήνα, E-mail: ikostas@iee.gr

²Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πανεπιστημιούπολη, 15771 Αθήνα

³Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας

⁴Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Russia)

⁵Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V. (Germany)

⁶Charles University, Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Prague (Czech)

⁷Université de Montréal, Département de Chimie (Canada)

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Ομοιογενής κατάλυση, που ουσιαστικά θεμελιώθηκε με την ανακάλυψη της υδροφορμυλίωσης το 1938 (Otto Roelen/Ruhrchemie) αποτελεί σήμερα ένα λίαν ανταγωνιστικό πεδίο έρευνας αιχμής. Η δική μας έρευνα σήμερα περιλαμβάνει την ανάπτυξη συμπλόκων μετάλλων μεταπτώσεως με καινοτόμους συναρμοτές και την εξέταση της καταλυτικής τους δραστηρότητας σε αντιδράσεις λίαν υψηλού ακαδημαϊκού και βιομηχανικού ενδιαφέροντος, μεταξύ των οποίων: υδροφορμυλίωση, υδροαμινομεθυλίωση, υδρογόνωση, αντιδράσεις σύζευξης (Heck, Suzuki).

Ειδικότερα οι ερευνητικές μας δραστηριότητες περιλαμβάνουν: α) κατάλυση με πολυδοντικούς και ημι-ευέλικτους συναρμοτές του φωσφόρου, β) κατάλυση στον αέρα με συναρμοτές ελευθέρων φωσφόρου, γ) κατάλυση με μη τροποποιημένα με φωσφόρο σύμπλοκα, δ) ασύμμετρη κατάλυση, ε) κατάλυση με τη χρήση μικροκυμάτων, στ) κατάλυση με πολυμεταλλικά δένδρομερή, ζ) υδατική διφασική κατάλυση.

Η παρούσα εργασία αποτελεί ένα μικρό άρθρο ανασκόπησης επί των προσφάτων ερευνητικών μας αποτελεσμάτων.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

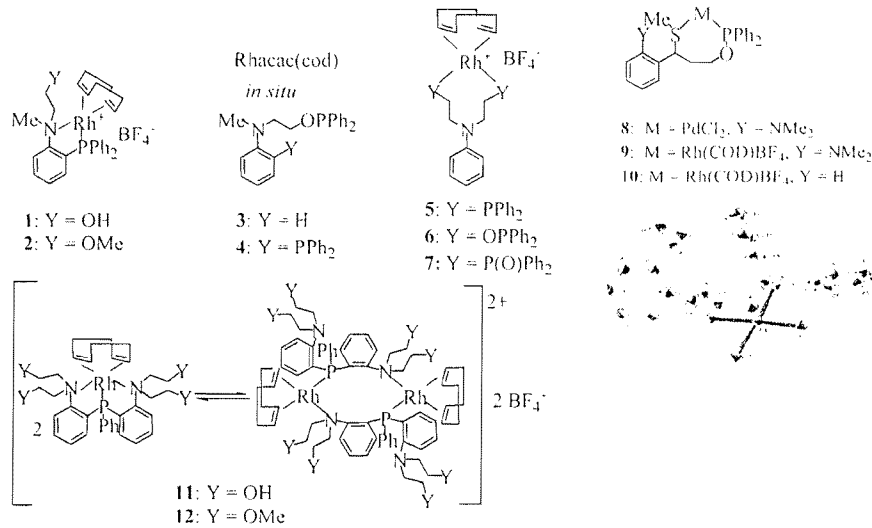
A. Καταλύτες

Αρχικά το ενδιαφέρον μας προσέλκυσαν οι ημι-ευέλικτοι συναρμοτές του φωσφόρου (περιέχουν τουλάχιστον δύο διαφορετικούς τύπους δοτών), τα σύμπλοκα των οποίων φαίνονται στην εικόνα 1.¹⁻³ Ενδιαφέρον παρουσίασε επίσης η μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας επί της υδροφορμυλίωσης των συμπλόκων του ροδίου με O,P-, S,S- και Se,Se-δισχιδείς υποκαταστάτες (Εικόνα 2).

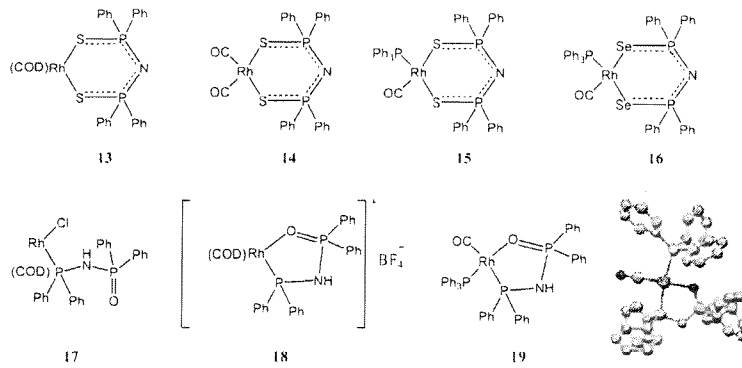
Έχουμε επίσης αναπτύξει συστήματα ελευθέρων φωσφόρου⁹⁻¹² (Εικόνα 3) για αντιδράσεις σύζευξης υπό αερόβιες συνθήκες (θειοσεμικαρβαζόνες καθώς και άλλων βάσεων Schiff). Πρόσφατα, δημοσιεύσαμε τη χρήση θειοσεμικαρβαζονών για πρώτη φορά στις αντιδράσεις Heck και Suzuki, υπό αερόβιες συνθήκες.^{9,10} Σε αντίθεση με τις άλλες θειοσεμικαρβαζόνες, το σύμπλοκο **22** ήταν αδρανές ως προς την αντίδραση Suzuki με φυσιολογική θέρμανση, ενώ μετατράπηκε σε έναν δραστικό καταλύτη με την εφαρμογή μικροκυμάτων.¹¹

Οι δραστηριότητές μας έχουν επεκταθεί και στην κατάλυση με μη τροποποιημένα με φωσφόρο σύμπλοκα του ροδίου¹³ (Εικόνα 4).

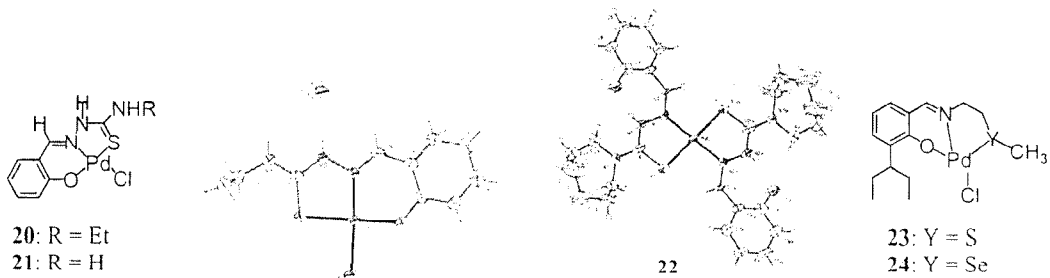
Η έρευνα μας περιλαμβάνει επίσης τη σύνθεση μεταλλοδένδρομερών με 'πυρήνα' τριαζίνης και ομάδες του φωσφόρου στις άκρες των κλάδων (Εικόνα 5), και την εφαρμογή τους στην κατάλυση, καθώς και στην υδατική διφασική κατάλυση, με την ανάπτυξη νέων συμπλόκων του ροδίου με φωσφίνες που φέρουν τεταρτοταγείς αμινομάδες.



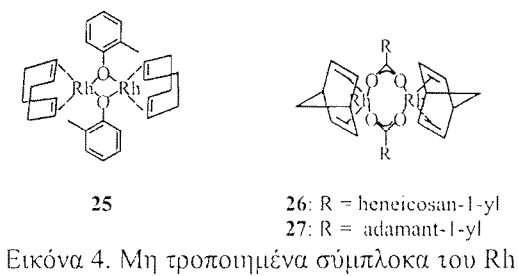
Εικόνα 1. Σύμπλοκα Rh και Pd με ημι-ευέλικτους συναρμοτές του φωσφόρου



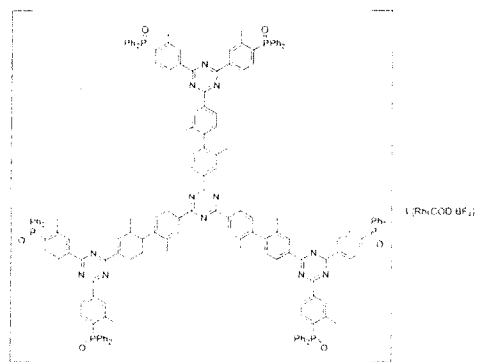
Εικόνα 2. Σύμπλοκα Rh με δισχιδείς υποκαταστάτες (O,P), (S,S) και (Se,Se)



Εικόνα 3. Σύμπλοκα Pd με συναρμοτές ελευθέρων φωσφόρου

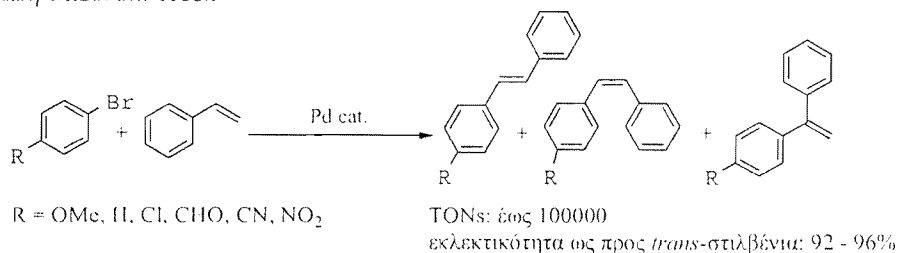


Εικόνα 4. Μη τροποποιημένα σύμπλοκα του Rh



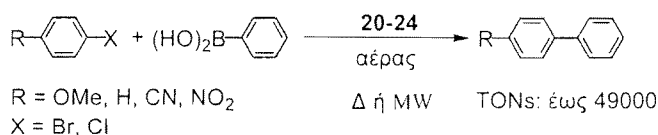
Εικόνα 5. Πολυμεταλλικά δενδρομερή

B4. Αντίδραση Mizoroki-Heck



Σχήμα 5. Αντίδραση Heck αρυλοβρωμιδίων με στυρόλιο

B5. Αντίδραση Suzuki-Miyaura



Σχήμα 5. Αντίδραση Suzuki αρυλοαλογονιδίων με φαινυλοβορονικό οξύ

Η έρευνα χρηματοδοτήθηκε από την Γ.Γ.Ε.Τ. (Ι.Δ. Κώστας) και τμήμα της (Π. Κυρίτσης) από τον ΕΛΚΕ του Πανεπιστημίου Αθηνών μέσω του ΜΠΣ «Κατάλυση και Εφαρμογές της», καθώς και του προγράμματος 70/4/7575.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. I.D. Kostas, C.G. Screttas, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 1.
2. I.D. Kostas, *J. Chem. Res. (S)* **1999**, 630.
3. I.D. Kostas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 626, 221.
4. I.D. Kostas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 634, 90.
5. I.D. Kostas, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 355, 424.
6. I.D. Kostas, B.R. Steele, A. Terzis, S.V. Amosova, *Tetrahedron* **2003**, 59, 3467.
7. I.D. Kostas, B.R. Steele, F.J. Andreadaki, V.A. Potapov, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2850.
8. E.I. Tolis, K.A. Vallianatou, F.J. Andreadaki, I.D. Kostas *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, 20, 335.
9. D. Kovala-Demertzi, P.N. Yadav, M.A. Demertzis, J.P. Jasinski, F.J. Andreadaki, I.D. Kostas, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2923.
10. I.D. Kostas, F.J. Andreadaki, D. Kovala-Demertzi, C. Prentjas, M.A. Demertzis *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1967.
11. I.D. Kostas, G.A. Heropoulos, D. Kovala-Demertzi, P.N. Yadav, J.P. Jasinski, M.A. Demertzis, F.J. Andreadaki, G. Vo-Thanh, A. Petit, A. Loupy *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 4403.
12. I.D. Kostas, B.R. Steele, A. Terzis, S.V. Amosova, A.V. Martynov, N.A. Makhaeva *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2642.
13. I.D. Kostas, K.A. Vallianatou, P. Kyritsis, J. Zedník, J. Vohlidal, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3084.
14. I.D. Kostas, K.A. Vallianatou, J. Holz, A. Börner *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, 19, 1090.
15. K.A. Vallianatou, I.D. Kostas, J. Holz, A. Börner *Tetrahedron Lett.* **2006**, doi:10.1016/j.tetlet.2006.08.136.