

Πράσινη Χημεία & Βιώσιμη Ανάπτυξη

2ο Πανελλήνιο Συμπόσιο

8-10 Μαρτίου 2007

Συνεδριακό και Πολιτιστικό Κέντρο Πανεπιστημίου Πατρών

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ

ΥΠΟ ΤΗΝ ΑΙΓΙΔΑ ΤΩΝ:



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ
ΠΑΤΡΩΝ



ΕΝΩΣΗΣ
ΕΛΛΗΝΩΝ
ΧΗΜΙΚΩΝ

ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΔΙΚΤΥΟ ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ ΝΕΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΤΩΝ

Ιωάννης Δ. Κώστας

Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Οργανικής και Φαρμακευτικής Χημείας

Βασ. Κωνσταντίνου 48, 116 35 Αθήνα

E-mail: ikostas@eie.gr

Η ομογενής κατάλυση με σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως, που ουσιαστικά θεμελιώθηκε με την ανακάλυψη της υδροφορμυλίωσης το 1938 (Otto Roelen/Ruhrchemie) αποτελεί σήμερα ένα λίαν ανταγωνιστικό πεδίο έρευνας αιχμής, το οποίο ελκύει το αμειωτο ακαδημαϊκό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Ο όρος «κατάλυση» είναι συνυφασμένος με τον επιστημονικό όρο «οικονομία ατόμων», που αποτελεί μια από τις βασικές αρχές της πράσινης χημείας. Η δική μας έρευνα αυτοτελώς ή σε συνεργασία με άλλα ερευνητικά εργαστήρια που θα αναφερθούν κατά την διάρκεια της ομιλίας, περιλαμβάνει την ανάπτυξη συμπλόκων μετάλλων μεταπτώσεως με καινοτόμους συναρμοτές και την εξέταση της καταλυτικής τους δραστηριότητας σε αντιδράσεις λίαν υψηλού ενδιαφέροντος.

Ειδικότερα οι ερευνητικές μας δραστηριότητες περιλαμβάνουν:

- i) κατάλυση με πολυδοντικούς και ημι-ευέλικτους συναρμοτές του φωσφόρου,
- ii) κατάλυση στον αέρα με συναρμοτές ελευθέρων φωσφόρου,
- iii) κατάλυση με μη τροποποιημένα σύμπλοκα,
- iv) ασυμμετρη κατάλυση,
- v) κατάλυση με τεχνικές υψηλής ενέργειας,
- vi) κατάλυση με δενδρομερή,
- vii) υδατική διφασική κατάλυση.

Η έρευνα χρηματοδοτήθηκε από την ΓΓΕΤ.

Επιλεγμένες δημοσιεύσεις

1. I.D. Kostas, *J. Organomet. Chem.* 2001, 626, 221.
2. I.D. Kostas, *J. Organomet. Chem.* 2001, 634, 90.
3. I.D. Kostas, B.R. Steele, A. Terzis, S.V. Amosova, *Tetrahedron* 2003, 59, 3467.
4. I.D. Kostas, F.J. Andreadaki, D. Kovala-Demertzi, C. Prentjias, M.A. Demertzis *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 1967.
5. 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.
6. I.D. Kostas, B.R. Steele, A. Terzis, S.V. Amosova, A.V. Martynov, N.A. Makhaeva *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 2642.
7. K.A. Vallianatou, I.D. Kostas, J. Holz, A. Börner *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 7947.

ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ ΝΕΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΤΩΝ

Ιωάννης Δ. Κώστας

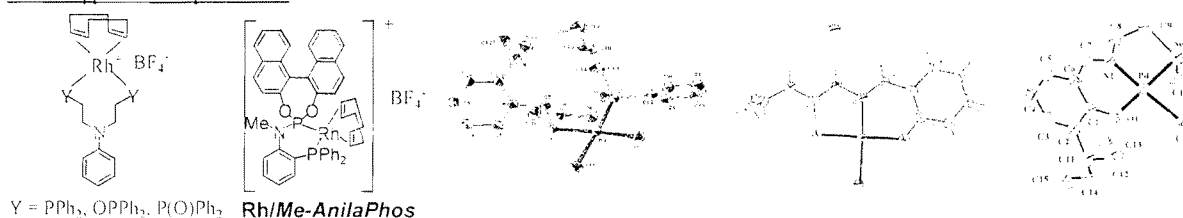
Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Οργανικής και Φαρμακευτικής Χημείας

Βασ. Κωνσταντίνου 48, 116 35 Αθήνα

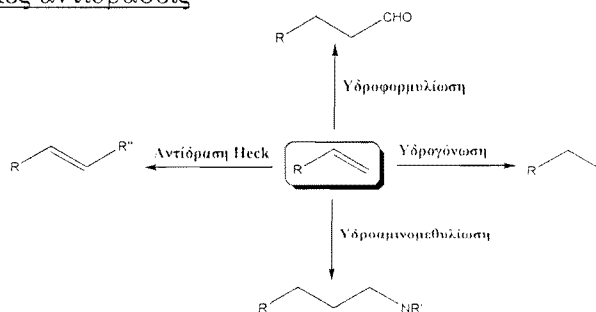
E-mail: ikostas@iee.gr

Η ομογενής κατάλυση με σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως, που ουσιαστικά θεμελιώθηκε με την ανακάλυψη της υδροφορμυλίωσης το 1938 (Οίκο Roelen/Ruhrchemie) αποτελεί σήμερα ένα λίαν ανταγωνιστικό πεδίο έρευνας αιχμής, το οποίο ελκύει το αμείωτο ακαδημαϊκό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Ο όρος «κατάλυση» είναι συνυφασμένος με τον επιστημονικό όρο «οικονομία ατόμων», που αποτελεί μια από τις βασικές αρχές της πράσινης χημείας. Η δική μας έρευνα αυτοτελώς ή σε συνεργασία με άλλα ερευνητικά εργαστήρια που θα αναφερθούν κατά την διάρκεια της ομιλίας, περιλαμβάνει την ανάπτυξη συμπλόκων μετάλλων μεταπτώσεως με καινοτόμους συναρμοτές και την εξέταση της καταλυτικής τους δραστηριότητας σε αντιδράσεις λίαν υψηλού ενδιαφέροντος. Ειδικότερα οι ερευνητικές μας δραστηριότητες περιλαμβάνουν: i) κατάλυση με πολυδοντικούς και ημι-ευέλικτους συναρμοτές του φωσφόρου, ii) κατάλυση στον αέρα με συναρμοτές ελευθέρων φωσφόρου, iii) κατάλυση με μη τροποποιημένα σύμπλοκα, iv) ασύμμετρη κατάλυση, v) κατάλυση με τεχνικές υψηλής ενέργειας, vi) κατάλυση με δένδρομερή, vii) υδατική διφασική κατάλυση.

Επιλεγμένα σύμπλοκα



Επιλεγμένες καταλυτικές αντιδράσεις



Η έρευνα χρηματοδοτήθηκε από την ΓΓΕΤ.

Επιλεγμένες δημοσιεύσεις

1. I.D. Kostas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 626, 221.
2. I.D. Kostas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 634, 90.
3. I.D. Kostas, B.R. Steele, A. Terzis, S.V. Amosova, *Tetrahedron* **2003**, 59, 3467.
4. I.D. Kostas, F.J. Andreadaki, D. Kovala-Demertzi, C. Prentjas, M.A. Demertzis *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1967.
5. 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.
6. I.D. Kostas, B.R. Steele, A. Terzis, S.V. Amosova, A.V. Martynov, N.A. Makhaeva *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2642.
7. K.A. Vallianatou, I.D. Kostas, J. Holz, A. Börner *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 7947.

TRANSITION METAL HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH NEW LIGANDS

Ioannis D. Kostas

National Hellenic Research Foundation, Institute of Organic and Pharmaceutical Chemistry
Vas. Constantinou 48, 116 35 Athens

E-mail: ikostas@iee.gr

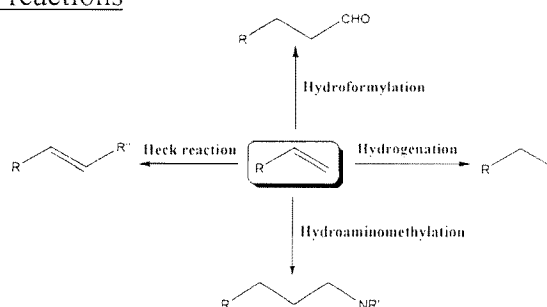
Transition-metal homogeneous catalysis, which was established by the discovery of hydroformylation (1938, Otto Roelen/Ruhrchemie), today is undoubtedly a highly competitive research field with enormous academic and industrial interest. The term "catalysis" is synonymous with the scientific term "atom economy", one of the basic principles of green chemistry. Our own research, sometimes in collaboration with other research labs which be mentioned during the talk, includes the development of transition-metal complexes with novel ligands and their evaluation in homogeneously catalyzed reactions of enormous interest.

Particularly, our activities include: (i) catalysis by multidentate and hemilabile phosphorus ligands, (ii) catalysis in air by phosphine-free ligands, (iii) catalysis by unmodified complexes, (iv) asymmetric catalysis, (v) catalysis by high energy techniques, (vi) catalysis by dendrimers, (vii) aqueous biphasic catalysis.

Selected complexes



Selected metal-catalyzed reactions



The investigation was funded by the GSRT of Greece.

Selected papers

1. I.D. Kostas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 626, 221.
2. I.D. Kostas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 634, 90.
3. I.D. Kostas, B.R. Steele, A. Terzis, S.V. Amosova, *Tetrahedron* **2003**, 59, 3467.
4. I.D. Kostas, F.J. Andreadaki, D. Kovala-Demertzi, C. Prentjias, M.A. Demertzis *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1967.
5. 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.
6. I.D. Kostas, B.R. Steele, A. Terzis, S.V. Amosova, A.V. Martynov, N.A. Makhaeva *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2642.
7. K.A. Vallianatou, I.D. Kostas, J. Holz, A. Börner *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 7947.

ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ ΝΕΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΤΩΝ

Ιωάννης Δ. Κώστας

Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Οργανικής και Φαρμακευτικής Χημείας

Βασ. Κωνσταντίνου 48, 116 35 Αθήνα

E-mail: ikostas@eie.gr

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ομογενής κατάλυση με σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως, που ουσιαστικά θεμελιώθηκε με την ανακάλυψη της υδροφορμυλίωσης το 1938 (Otto Roelen/Ruhrchemie) αποτελεί σήμερα ένα λίαν ανταγωνιστικό πεδίο έρευνας αιχμής, το οποίο ελκύει το αμείωτο ακαδημαϊκό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Ο όρος «κατάλυση» είναι συνυφασμένος με τον επιστημονικό όρο «οικονομία ατόμων», που αποτελεί μια από τις βασικές αρχές της πράσινης χημείας. Η δική μας έρευνα αυτοτελώς ή σε συνεργασία με άλλα ερευνητικά εργαστήρια που αναφέρονται παρακάτω, περιλαμβάνει την ανάπτυξη συμπλόκων μετάλλων μεταπτώσεως με καινοτόμους συναρμοτές και την εξέταση της καταλυτικής τους δραστηριότητας σε αντιδράσεις λίαν υψηλού ενδιαφέροντος, μεταξύ των οποίων: υδροφορμυλίωση, υδροαμινομεθυλίωση, υδρογόνωση, αντιδράσεις σύζευξης (Heck, Suzuki).

Ειδικότερα οι ερευνητικές μας δραστηριότητες περιλαμβάνουν:

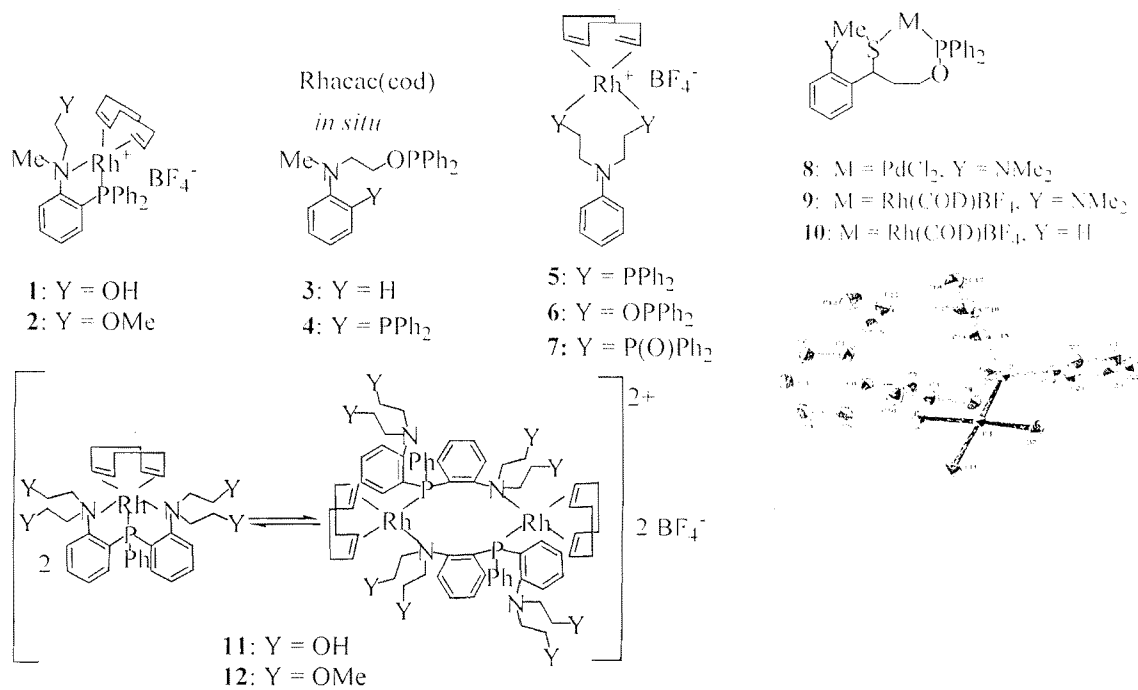
1. Κατάλυση με πολυδοντικούς και ημι-ευέλικτους συναρμοτές του φωσφόρου.
2. Κατάλυση στον αέρα με συναρμοτές ελευθέρων φωσφόρου.
3. Κατάλυση με διπυρηνικά σύμπλοκα με αρυλοξειδικές ή καρβοξυλικές γέφυρες.
4. Ασύμμετρη κατάλυση.
5. Κατάλυση με τη χρήση μικροκυμάτων.
6. Κατάλυση με δένδρομερή.
7. Υδατική διφασική κατάλυση.

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

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

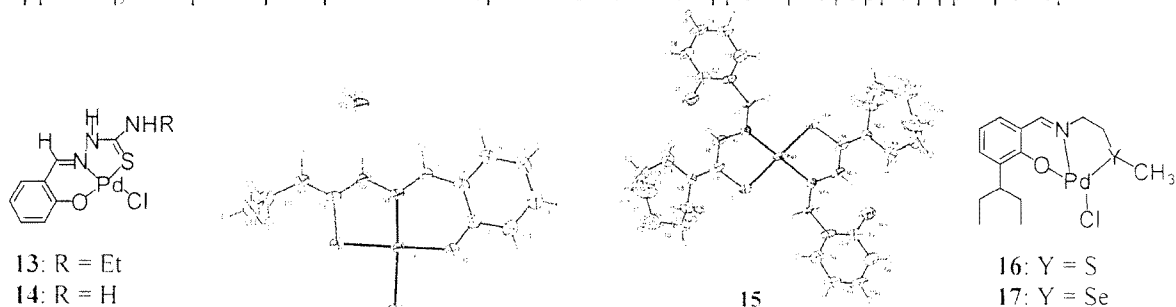
A. Καταλύτες

Αρχικά το ενδιαφέρον μας προσέλκυσαν οι ημι-ευέλικτοι συναρμοτές του φωσφόρου (περιέχουν τουλάχιστον δύο διαφορετικούς τύπους δοτών), τα σύμπλοκα με ρόδιο ή παλλάδιο των οποίων φαίνονται στην εικόνα 1.¹⁻⁸



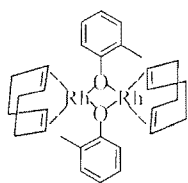
Εικόνα 1. Σύμπλοκα Rh και Pd με ημι-ευέλκτους συναρμοτές του φωσφόρου.

Έχουμε επίσης αναπτύξει συστήματα ελευθέρων φωσφόρου (θειοσεμικαρβαζόνες καθώς και άλλων βάσεων Schiff)⁹⁻¹³ (Εικόνα 2) για αντιδράσεις σύζευξης υπό αερόβιες συνθήκες. Πρόσφατα, δημοσιεύσαμε **για πρώτη φορά** τη χρήση θειοσεμικαρβαζονών στις αντιδράσεις Heck και Suzuki, υπό αερόβιες συνθήκες.^{9,10} Σε αντίθεση με τις άλλες θειοσεμικαρβαζόνες (13, 14), το σύμπλοκο **15** ήταν αδρανές ως προς την αντίδραση Suzuki με συμβατική θέρμανση, ενώ μετατράπηκε σε έναν δραστικό καταλύτη με την εφαρμογή μικροκυμάτων.¹¹

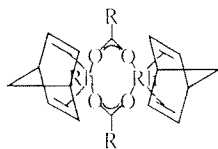


Εικόνα 2. Σύμπλοκα Pd με συναρμοτές ελευθέρων φωσφόρου.

Οι δραστηριότητές μας έχουν επεκταθεί και στην κατάλυση με διπυρηνικά σύμπλοκα του ροδίου με αρυλοξειδικές ή καρβοξυλικές γέφυρες¹⁴ (Εικόνα 3). Η έρευνα μας περιλαμβάνει επίσης τη σύνθεση δενδρομερών με 'πυρήνα' τριαζίνης και ομάδες του φωσφόρου στις άκρες των κλάδων (Εικόνα 4), 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.



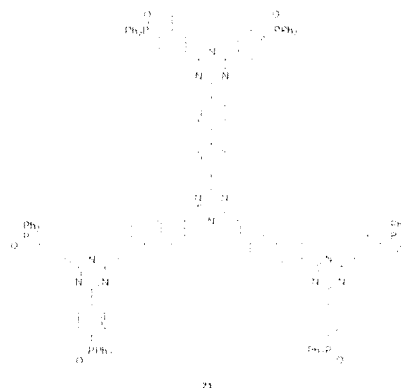
18



19: R = heneicosan-1-yl

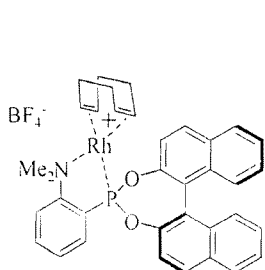
20: R = adamant-1-yl

Εικόνα 3. Διπυρηνικά σύμπλοκα του Rh με αρυλοξειδικές ή καρβοξυλικές γέφυρες.

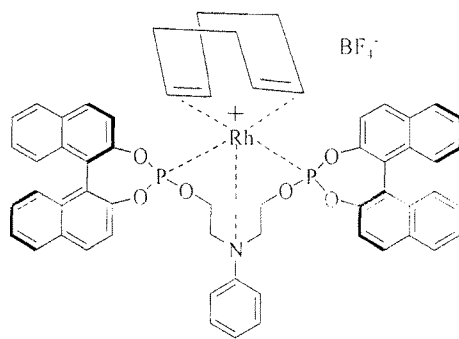


Εικόνα 4. Δενδρομερή

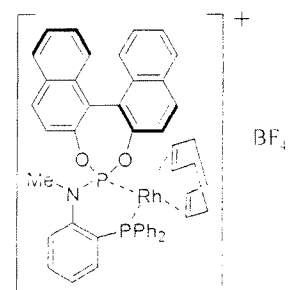
Ένα από τα σημαντικά πεδία της έρευνάς μας αποτελεί επίσης η ανάπτυξη συμπλόκων μετάλλων μεταπτώσεως με χειρόμορφους αζωτούχους συναρμοτές του φωσφόρου, ως καταλύτες για την ασύμμετρη σύνθεση¹⁵⁻¹⁶ (Εικόνα 5). Πρόσφατα αναπτύξαμε τον χειρόμορφο συναρμοτή *Me-AnilaPhos* που αποδείχθηκε να είναι **μεταξύ των πλέον δραστικών συναρμοτών** για την μετά ροδίου καταλυόμενη ασύμμετρη υδρογόνωση ολεφινών.¹⁶



21



22

Rh/*Me-AnilaPhos*

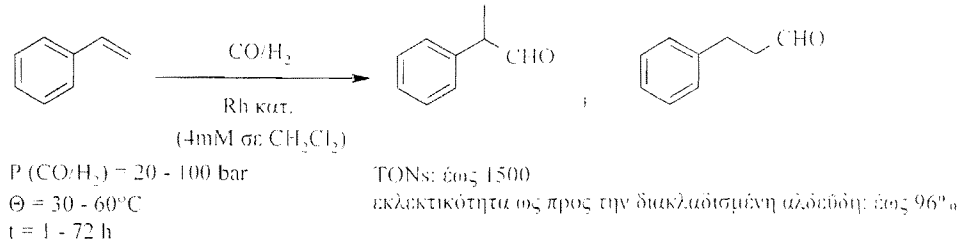
23

Εικόνα 5. Σύμπλοκα του ροδίου με χειρόμορφους συναρμοτές

B. Κατάλυση

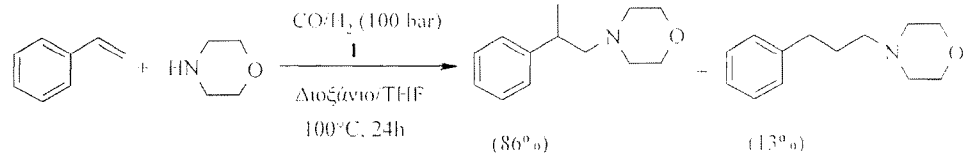
Πρακτώ περιγράφεται σχηματικά η καταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα των καταλυτικών συστημάτων που έχουμε αναπτύξει.

B1. Υδροφορμυλίωση



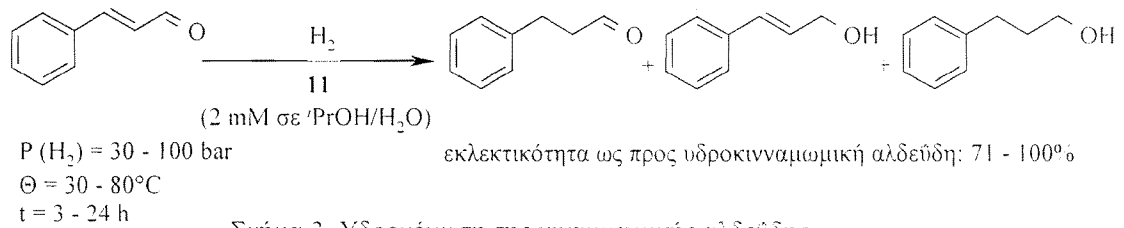
Σχήμα 1. Υδροφορμυλίωση του στυρολίου

B2. Υδροαμινομεθυλίωση

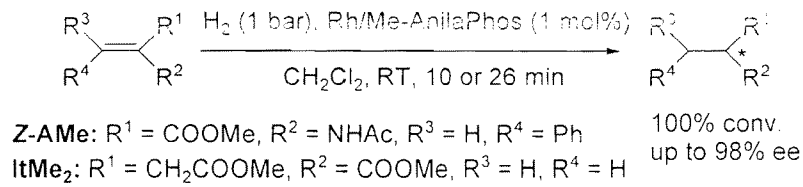


Σχήμα 2. Υδροαμινομεθυλίωση του στυρολίου με μορφολίνη

B3. Υδρογόνωση

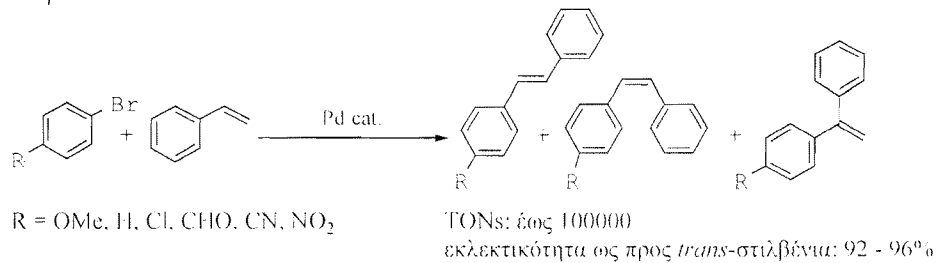


Σχήμα 3. Υδρογόνωση της κινναμωμικής αλδεύδης



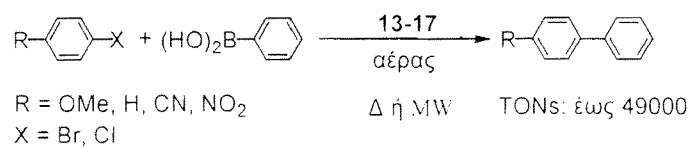
Σχήμα 4. Ασύμμετρη υδρογόνωση ολεφινών

B4. Αντίδραση Mizoroki-Heck



Σχήμα 5. Αντίδραση Heck αρυλοβρωμιδίων με στυρόλιο

B5. Αντίδραση Suzuki-Miyaura



Σχήμα 6. Αντίδραση Suzuki αρυλοαλογονιδίων με φαινυλοβορονικό οξύ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θερμές ευχαριστίες στους ερευνητές του εργαστηρίου μας Δρ. B.R. Steele, Δρ. Γ. Χαιρόπουλο, Δρ. Κ.Γ. Σκρέττα, στους στενούς μου συνεργάτες εντός του εργαστηρίου μας Κ. Βαλλιανάτου, Δρ. Φ. Ανδρεαδάκη, Δρ. Ε. Τόλη, καθώς και στα παρακάτω ερευνητικά εργαστήρια, για την εποικοδομητική τους συνεργασία σε μέρη των παραπάνω ερευνητικών εργασιών: α) Καθ. Δ. Κόβαλα-Δεμερτζή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, β) Επ. Καθ. Π. Κυρίτσης, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, γ) Δρ. Α. Τερζής, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, δ) Prof. S.V. Amosova, Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry (Russia), ε) Prof. A. Börner, Leibniz-Institut für Organische Katalyse an der Universität Rostock e.V. (Germany), στ) Prof. G.S. Hanan, Université de Montréal, Département de Chimie (Canada), ζ) Prof. A. Loupy, Lab. de Réactions Sélectives sur Supports, ICMMO, Univ. Paris Sud (France), η) Prof. J. Vohlídal, Charles University, Department of Physical and Macromolecular Chemistry (Czech Republic).

Η έρευνα χρηματοδοτήθηκε από την Γ.Γ.Ε.Τ.

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. S.V. Amosova, N.A. Makhaeva, A.V. Martynov, V.A. Potapov, B.R. Steele, I.D. Kostas *Synthesis* **2005**, 1641.
13. I.D. Kostas, B.R. Steele, A. Terzis, S.V. Amosova, A.V. Martynov, N.A. Makhaeva *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2642.
14. I.D. Kostas, K.A. Vallianatou, P. Kyritsis, J. Zedník, J. Vohlídal, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3084.
15. I.D. Kostas, K.A. Vallianatou, J. Holz, A. Börner *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, 19, 1090.
16. K.A. Vallianatou, I.D. Kostas, J. Holz, A. Börner *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 7947.