

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ  
ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ Rh, Co  
ΜΕ ΤΟΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ, ΠΑΡΑΓΩΓΟ  
ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΔΙΕΝΥΛΙΟΥ  $C_5H_5(CH_2)_2N(CH_3)_2$ , ΜΕ  
ΠΙΘΑΝΕΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΑΡΚΙΝΙΚΕΣ  
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΦΙΛΙΠΠΟΠΟΥΛΟΥ ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ  
ΧΗΜΙΚΟΥ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1997

Στους γονείς μου

Στη Βάσω

Στη μνήμη του θείου μου

“ Η έγκριση διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα ” (Ν. 5343 / 1932, άρθρο 202 ).

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διατριβή αυτή εκπονήθηκε κατά την περίοδο 1992-1997 στο Εργαστήριο Ανοργάνου και Γενικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων σε συνεργασία με το Ερευνητικό Ινστιτούτο, Laboratoire De Chimie de Coordination Du CNRS, της Τουλούζης στη Γαλλία.

Η ανάθεση του θέματος έγινε από τον καθηγητή της Ανοργάνου και Γενικής Χημείας κ. Ν. Χατζηλιάδη στον οποίο εκφράζω τις άπειρες ευχαριστίες μου τόσο για την υπόδειξη του θέματος όσο και την πολύτιμη καθοδήγηση και τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις και υποδείξεις κατά την διάρκεια της πειραματικής εργασίας και κατά την ανάγνωση των δοκιμίων.

Οφείλω ακόμη να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής κ. Θ. Ζαφειρόπουλο και Α. Ζαρκάδη για τις υποδείξεις τους και τις παρατηρήσεις, οι οποίες βοήθησαν στη συγγραφή αυτής της διατριβής.

Επίσης επιθυμώ να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή της Ανοργάνου Χημείας του Πανεπιστημίου Paul Sabatier κ. R. Poilblanc ερευνητή στο Laboratoire De Chimie de Coordination Du CNRS και συνεπιβλέποντα της διατριβής. Οι πολύτιμες συμβουλές του και η αμέριστη συμπαράστασή του για την όσο το δυνατό πιο ευχάριστη διαμονή μου στη Γαλλία ήταν για μένα μια σημαντική βοήθεια για την διεκπεραίωση του εκεί πειραματικού τμήματος της διατριβής.

Ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στους φίλους και συναδέλφους Γ. Μαλανδρίνο, Π. Τσιβεριώτη, Ε. Κατσαρού και Κ. Ντόντη για τις εποικοδομητικές συζητήσεις και την άψογη συνεργασία τους.

Τέλος ευχαριστώ το Γαλλικό Υπουργείο Εξωτερικών για την οικονομική κάλυψη της μετάβασής μου στο Ερευνητικό Κέντρο Laboratoire De Chimie de Coordination Du CNRS, στα πλαίσια του Διακρατικού Προγράμματος συνεργασίας Ελλάδα-Γαλλίας, (Πρόγραμμα-PLATON), καθώς και το Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων για χρηματική υποστήριξη.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	σελ
<b>ΜΕΡΟΣ-Ι. ΓΕΝΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	10
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
1.1 ΓΕΝΙΚΑ	11
1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	12
1.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ.	20
1.3.1 Ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων	21
1.3.2 Ιονικές οργανομεταλλικές ενώσεις	23
1.3.3 Ομοιοπολικοί δεσμοί δυο ηλεκτρονίων	24
1.3.4 Ενέργειες δεσμών	24
1.3.5 Πολλαπλοί δεσμοί του άνθρακα	26
1.3.6 Σύμπλοκες ενώσεις με ακόρεστους υδρογονάνθρακες	26
1.4 ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	27
1.4.1 Γενικά χαρακτηριστικά σχετικά με τη σταθερότητα. Συμπληρωμένες στοιβάδες ηλεκτρονίων.	28
1.4.2 Θερμική σταθερότητα	29
1.4.3 Σταθερότητα στην οξείδωση	31
1.4.4 Σταθερότητα στην υδρόλυση	31
1.5 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ	32
1.5.1 Ο υποκαταστάτης Cp (κυκλοπενταδιενυλίου).	33
1.5.1.1 Ιστορική αναδρομή -Γενικές ιδιότητες	33
1.5.1.2 Άλατα κυκλοπενταδιενυλίου	36
1.5.2 Κατηγορίες συμπλόκων με τον υποκαταστάτη κυκλοπενταδιένιο	37
1.5.3 Ενώσεις κυκλοπενταδιενυλίου μεταλλοκαρβονυλίων, $CpM(CO)_n$	39
1.5.3.1 Ηλεκτρονιακή απεικόνιση του δεσμού M-CO	40
1.5.3.2 Ερμηνεία του δεσμού M-CO	40
1.5.3.3 Φάσματα δονήσεων μεταλλοκαρβονυλίων	42
1.5.4 Σύμπλοκα τεταρτοταγών φωσφινών $CpML_n(PR_3)_n$	43
1.5.4.1 Οι φωσφίνες ( $PR_3$ ) σαν υποκαταστάτες	43
1.6 ΜΕΤΑΛΛΟΚΕΝΙΑ	44

1.6.1 Γενικές ιδιότητες	45
1.6.2 Δομή των μεταλλοκενίων	45
Παραπομπές	48
<b>2. ΧΡΗΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ</b>	<b>52</b>
2.1 ΓΕΝΙΚΑ	51
Παραπομπές	54
<b>2.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΣΗ</b>	<b>55</b>
2.2.1 Γενικά	55
2.2.2 Καταλυτικοί κύκλοι-αντιδράσεις	55
2.2.3 Τρόπος δράσης των συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης στην κατάλυση	56
2.2.4 Αντιδράσεις προσθήκης σε διπλούς δεσμούς	57
2.2.5 Άλλοι καταλυτικοί κύκλοι	59
2.2.5.1 Υδροφορμυλίωση των αλκενίων	59
2.2.5.2 Καρβονυλίωση της μεθανόλης	60
2.2.6 Καταλυτική δράση των ενώσεων κυκλοπενταδιενυλίου με πλευρικά άτομα δότες	61
2.2.7 Καταλυτικές εφαρμογές μεταλλοκενίων του τύπου $Cp_2MX_2$ , $CpMX_n$	63
Παραπομπές	64
<b>2.3 ΑΝΤΙΚΑΡΚΙΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	<b>67</b>
2.3.1 Γενικά	67
2.3.2. 1η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ. ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΚΥΡΙΑΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ.	69
2.3.2.1 Ενώσεις των B, Al, Ga, In και Tl	69
2.3.2.2 Ενώσεις των Si, Ge, Sn και Fe	69
2.3.2.3 Ενώσεις των As, Sb, και Bi	71
2.4 2η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ. ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΜΕ $\sigma$ ΔΕΣΜΟΥΣ M-C.	71
2.5 3η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ. ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΜΕ $\pi$ ΔΕΣΜΟΥΣ M-C.	72
2.5.1 Γενικά	72
2.5.2 Αντικαρκινικά σύμπλοκα μεταλλοκενίων	73
2.5.2.1 Ενώσεις κεκαμμένων μεταλλοκενίων $Cp_2MX_2$	73
2.5.2.1.1 Αντιδράσεις υδρόλυσης μεταλλοκενίων	74

2.5.2.1.2 Αντικαρκινική δράση	76
2.5.2.1.3 Πιθανός μηχανισμός	78
2.5.2.1.4 Αντιδράσεις ενώσεων $Cp_2MX_2$ με συστατικά του DNA, RNA	79
2.5.2.2 Ενώσεις αλάτων μεταλλοκενίων	82
2.5.2.3 Μεταλλοκένια της κύριας ομάδας	83
<b>2.6 ΑΝΤΙΚΑΡΚΙΝΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΚΕΝΙΩΝ</b>	84
2.6.1 Ενώσεις Co, Rh, Ir	84
2.6.2 Ενώσεις Pd, Pt, Au	86
<b>2.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	86
Παραπομπές	87
<b>3. ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΔΙΕΝΥΛΙΟΥ ΜΕ ΠΛΕΥΡΙΚΑ ΑΤΟΜΑ ΔΟΤΕΣ</b>	91
3.1 Εισαγωγή	
3.2 Οι άμινο υποκαταστάτες του γενικού τύπου $C_5R_4H(CH_2)_2NR'_2$	93
Παραπομπές	96
<b>4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.</b>	98
<b>ΜΕΡΟΣ-II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ</b>	100
1.1 ΓΕΝΙΚΑ	101
1.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	101
<b>2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΑΡΧΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ</b>	104
2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ	104
2.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΑΡΧΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ	106
<b>3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ</b>	106
3.1 ΕΝΩΣΕΙΣ ΡΟΔΙΟΥ (Rh)	106
3.1.1 Αντίδραση οξεοβασικής ισορροπίας	108
3.2 ΥΠΟΛΟΙΠΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΡΟΔΙΟΥ (Rh)	109
<b>4. ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ (Co).</b>	116
Παραπομπές	119
<b>ΜΕΡΟΣ-III. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>	120
<b>5. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ</b>	121
5.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ	

ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ.	122
5.1.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου	122
5.1.2 Φασματοσκοπία $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -NMR	124
6. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ Rh (I, III) ΚΑΙ Co (I, III) ΜΕ ΤΟΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ	125
6.1 ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ Rh (I)	125
6.1.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου	129
6.1.2 Φασματοσκοπία $^1\text{H}$ -NMR	135
6.1.3 Φασματοσκοπία $^{13}\text{C}$ -NMR	143
6.2 ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ Rh (III)	148
6.2.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου	153
6.2.2 Φασματοσκοπία $^1\text{H}$ -NMR	160
6.2.3 Φασματοσκοπία $^{13}\text{C}$ -NMR	171
6.2.4 Φασματοσκοπία $^{31}\text{P}$ -NMR	176
6.2.5 Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (3β)	178
6.2.6 Δομή του συμπλόκου (4)	181
6.3 ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ Co (I, III)	183
6.3.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου	187
6.3.2 Φασματοσκοπία $^1\text{H}$ -NMR	194
6.3.3 Φασματοσκοπία $^{13}\text{C}$ -NMR	206
6.3.4 Δομή του συμπλόκου (18β)	212
Παραπομπές	215
7. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ	218
7.1 ΓΕΝΙΚΑ	218
7.2 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ	
7.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	220
Παραπομπές	230
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	231
9. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	234
10(α). ΠΕΡΙΛΗΨΗ	235
10(β). SUMMARY	237
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I. Φάσματα μάζας συμπλόκων Rh, Co.</b>	239
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II. Φάσμα ESR του συμπλόκου (21).</b>	244



## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

n-BuLi	βουτυλο-λίθιο
b	ευρεία
COD	cis, cis-1,5 κυκλοοκταδιένιο, C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>
COT	κυκλοοκτατετραένιο, C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>
Cp	κυκλοπενταδιένυλο παράγωγο, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>
CpH	κυκλοπενταδιένιο, C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>
δ	χημική μετατόπιση σε ppm
δ	δόνηση παραμόρφωσης
Δ	θέρμανση
EtOH	αιθανόλη
EAN	Effective Atomic Number
ESR	Electron Spin Resonance
HMPA	εξαμεθυλοφωσφοραμίδιο
Λ <sub>M</sub>	γραμμομοριακή αγωγιμότητα
MeOH	μεθανόλη
MS	φασματομετρία μάζας
NaCp	κυκλοπενταδιενίδιο του νατρίου
ν <sub>as</sub>	αντισυμμετρική δόνηση τάσεως
ν	δόνηση τάσεως
ν <sub>s</sub>	συμμετρική δόνηση τάσεως
s	ισχυρή
Σ.Τ	σημείο τήξεως
THF	τετραυδροφουράνιο

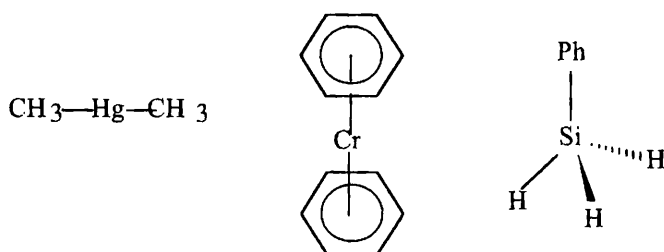
## **ΜΕΡΟΣ Ι**

### **ΓΕΝΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1. ΓΕΝΙΚΑ [1]

Η οργανομεταλλική Χημεία είναι ένας σημαντικός επιστημονικός κλάδος που ενώνει κατά κάποιο τρόπο την Ανόργανη και την Οργανική Χημεία. Όπως είναι φανερό και από την ονομασία, ενώσεις οι οποίες ανήκουν στην κατάταξη αυτή περιέχουν τόσο μεταλλικό όσο και οργανικό συστατικό όπως άλλωστε και όλες οι ενώσεις εντάξεως. Η οργανομεταλλική Χημεία όμως πιο ειδικά σχετίζεται με το δεσμό M-C. Έτσι οργανομεταλλική ένωση είναι αυτή που διαθέτει ένα τουλάχιστον δεσμό M-C. Ο απλούστερος δεσμός αυτού του είδους είναι αυτός των μέταλλο-αλκυλίων. Το μέταλλο μπορεί να είναι στοιχείο κύριας ομάδας ή στοιχείο μετάπτωσης. Ενώσεις που περιλαμβάνουν οργανικές οντότητες συνδεδεμένες με το μέταλλο μέσω ενός ατόμου, εκτός του άνθρακα όπως- το οξυγόνο, το θείο, το άζωτο, ο φώσφορος κλπ αναφέρονται με τη γενική ονομασία μεταλλο-οργανικές ενώσεις ή ενώσεις εντάξεως. Επομένως τα μεταλλο-αλκύλια, μεταλλο-καρβονύλια και οι μεταλλο-βενζυλο υποκατεστημένες ενώσεις κατατάσσονται στις οργανομεταλλικές ενώσεις. Επιπλέον, οργανικές ενώσεις στοιχείων όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο θεωρούνται ως οργανομεταλλικές. Στο Σχ.1.1 παρουσιάζονται μερικά παραδείγματα τυπικών οργανομεταλλικών ενώσεων



Σχ 1.1. Παραδείγματα οργανομεταλλικών ενώσεων.

Οι άλκυλο υποκαταστάτες ως  $\sigma$ - δότες μοιάζουν περισσότερο με τους γνωστούς υποκαταστάτες της χημείας ένταξης, όπως  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{NH}_3$ . Επίσης η μεγαλύτερη κατηγορία των οργανομεταλλικών υποκαταστατών είναι μαλακοί (κατά Pearson) [2], και μπορεί να σχηματίζουν  $\pi$ -δεσμό. Παρόλα αυτά υπάρχουν αρκετές διαφορές μεταξύ ενώσεων με οργανομεταλλικούς υποκαταστάτες ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , κλπ) και των ενώσεων ένταξης με υποκαταστάτες όπως  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{NH}_3$ . Οι διαφορές είναι οι εξής :

(i) Στις οργανομεταλλικές σύμπλοκες ενώσεις τα μέταλλα είναι ηλεκτρονιακά πιο πλούσια, δηλαδή το μέταλλο έχει ένα μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο.

(ii) Οι δεσμοί M-L είναι περισσότερο ομοιοπολικοί και συχνά έχουν σημαντικό π-χαρακτήρα.

(iii) Τα d τροχιακά του μετάλλου βρίσκονται ενεργειακά υψηλότερα, και με δεσμό επαναφοράς (back bonding) επηρεάζουν περισσότερο την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των υποκαταστατών, σε σύγκριση με τις απλές ενώσεις ένταξης.

(iv) Επίσης οι οργανομεταλλικοί υποκαταστάτες μπορούν να πολώνονται, και επομένως να ενεργοποιούν διάφορες χημικές αντιδράσεις, εξασθένησης και διάσπασης των σ και π-δεσμών, καθώς και καταστροφή ή σχηματισμό δεσμών μεταξύ διαφορετικών υποκαταστατών.

Υπάρχουν αρκετά επιστημονικά περιοδικά αφιερωμένα αποκλειστικά στην οργανομεταλλική Χημεία, περιλαμβανομένων των, *Organometallics*, *Journal of Organometallic Chemistry*, και *Applied Organometallic Chemistry*.

Οι πιο πολλές από τις ενώσεις αυτές μοιάζουν περισσότερο με τις οργανικές παρά τις ανόργανες ενώσεις ως προς τις φυσικές τους ιδιότητες [4]. Πολλές από αυτές υφίστανται επομένως σε συνήθεις θερμοκρασίες είτε ως εύκολα τηκόμενοι κρύσταλλοι, ως υγρά ή και ως αέρια.

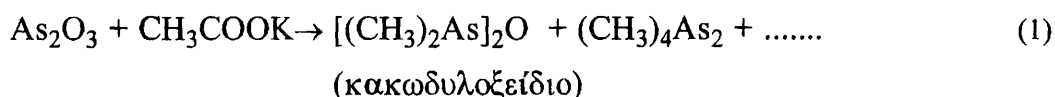
Συνήθως είναι διαλυτές σε ασθενώς πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως τολουόλιο, διαιθυλαιθέρα, διχλωρομεθάνιο κλπ. Οι χημικές τους ιδιότητες ποικίλλουν ενώ π.χ η θερμική τους σταθερότητα εξαρτάται αξιοσημείωτα από τη χημική τους σύσταση. Για το λόγο αυτό το  $\text{Me}_4\text{Si}$  (τετραμεθυλοσιλάνιο) δεν μεταβάλλεται μετά από αρκετές μέρες στους  $500^\circ\text{C}$ , ενώ το  $\text{Me}_4\text{Ti}$  αποσυντίθεται γρήγορα σε θερμοκρασία δωματίου. Παρόμοια υπάρχουν μεγάλες διαφορές στην κινητική τους σταθερότητα ως προς οξείδωση. Για παράδειγμα μερικές ενώσεις όπως  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\text{Me}_2\text{Hg}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Fe}$  δεν προσβάλλονται σε θερμοκρασία δωματίου από το οξυγόνο του αέρα, ενώ άλλες όπως  $\text{Me}_3\text{B}$ ,  $\text{Me}_2\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Co}$  αναφλέγονται ακαριαία.

## 1.2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ [5]

Η πρώτη οργανομεταλλική ένωση η οποία αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία ήταν το ατμίζον υγρό του Cadet, “Cadet’s fuming liquid” (τετραμεθυλοδιαρσίνη,  $(\text{CH}_3)_4\text{As}_2$ ).

Παρασκευάστηκε το 1760 [6] από τον Cadet de Gassicourt, ένα Γάλλο στρατιωτικό αποθηκάριο, κατά την προσπάθειά του να παρασκευάσει συμπαθητικά μελάνια (sympathetic inks), χρησιμοποιώντας διαλύματα κοβαλτίου. Για την παρασκευή των διαλυμάτων χρησιμοποιούσε ορυκτά κοβαλτίου (σμαλτίτη και κοβαλτίτη) τα οποία και τα δυο περιέχουν αρσενικό.

Μετά την πρώτη αναφορά και για τα επόμενα τρία τέταρτα του αιώνα, αρκετές ερευνητικές ομάδες εργάστηκαν με το ατμίζων υγρό του Cadet, αλλά ο καθοριστικός χαρακτηρισμός του προήλθε από μια σειρά δημοσιεύσεων του Bunsen. Αρχικά ονόμασε το υγρό “Alkarsin”, αλλά στη συνέχεια το μετονόμασε σε “cacodyl”, από την ελληνική λέξη “κακώδης” (άσχημη μυρωδιά). Ο Bunsen παρασκεύασε πολυάριθμα κακωδυλο-παράγωγα συμπεριλαμβανομένων και κυάνο παραγώγων όπως  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCN}$  (του οποίου δοκίμασε και τη γεύση). Αργότερα διαπιστώθηκε ότι το cacodyl ήταν στην πραγματικότητα μίγμα κακωδυλοξειδίου και τετραμεθυλοδιαρσίνης [7], της οποίας η μεγάλη δραστηριότητα οφείλεται στην ύπαρξη του ασθενούς δεσμού As-As.

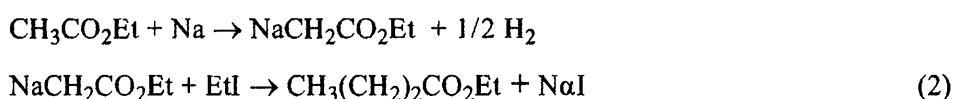


Στη συνέχεια το 1827 αναφέρθηκε από τον Zeise [8] η ένωση  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$  γνωστή και ως άλας του Zeise. (Η πρώτη σύμπλοκη ένωση μετάλλου μετάπτωσης με ένωση ολεφίνης). Τα επόμενα χρόνια (1844-1852) ο Frakland, (μαθητής του Bunsen) επιτυγχάνει (1849) την παρασκευή των  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  και  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ . Η απομόνωση και ο χαρακτηρισμός των ενώσεων διαλκυλοψευδαργύρου, έδωσε το έναυσμα για την ανάπτυξη της οργανομεταλλικής Χημείας, και για τη σύνθεση αρκετών Οργανομεταλλικών ενώσεων των κύριων ομάδων.

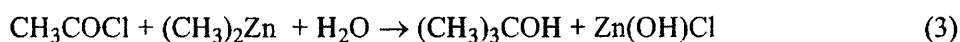
Ο μεγάλος αριθμός των νέων ενώσεων και η γνώση των ιδιοτήτων τους οδήγησαν τον Frakland το 1853, να διατυπώσει για πρώτη φορά μια θεωρία σθένους (εισαγωγή της έννοιας του σθένους), προτείνοντας ότι κάθε στοιχείο έχει μια καθοριστική και περιορισμένη συνδυαστική ικανότητα. Ο ίδιος επίσης εισήγαγε τον όρο “organometallic”, ονομασία κλειδί για την περαιτέρω ανάπτυξη των αναλόγων ενώσεων.

Είκοσι χρόνια μετά την πρωτότυπη ανακοίνωση του Frakland, η γνώση γύρω από τις υπάρχουσες μεταλλο-άλκυλο ενώσεις, ώθησαν τον Mendeleev το 1871, να τις χρησιμοποιήσει κατά την ανοικοδόμηση του Περιοδικού Πίνακα. Με βάση το νόμο της περιοδικότητας, προέβλεψε με μεγάλη ακρίβεια τις ιδιότητες του στοιχείου κάτω από το Si (εκα-πυρίτιο) αργότερα γνωστό ως Ge, που ανακαλύφθηκε από τον Winkler το 1887. Σημειώνοντας ταυτόχρονα ότι υπάρχει μια σημαντική διαφορά μεταξύ των εκα-πυρίτιο και Ti, δεδομένου ότι το εκα-πυρίτιο, όπως και τα Si, Sn μπορούν να σχηματίσουν πτητικές οργανομεταλλικές ενώσεις όπως το εκα-Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, ενώ αντίθετα το Ti δεν σχηματίζει τέτοιες ενώσεις. Συγκρίνοντας τον Sn και το Si, αναφέρει ότι η ένωση εκα-Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, θα έπρεπε να έχει σημείο ζέσεως γύρω στους 160°C και τιμή πυκνότητας ίση με 0,96 g/ml (πειραματικά δεδομένα 163.5°C και d=0,99 g/ml). Επίσης αποτέλεσμα της έρευνας του Frakland ήταν και η παρατήρηση ότι οι αλκυλομάδες θα μπορούσαν να μεταφέρονται ανέπαφες από το ένα μέταλλο στο άλλο. Εφόσον το γειτονικό άτομο είναι ένα μέταλλο, τότε σχηματίζεται μια νέα οργανομεταλλική ένωση, ενώ αντίθετα αν είναι άτομο μη μεταλλικού στοιχείου τότε η παρασκευαστική αντίδραση θα έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας καθαρά οργανικής ένωσης.

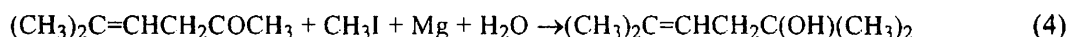
Το 1855 ο Wurtz επιβεβαίωσε πειραματικά τα παραπάνω αντιδρώντας αλκυλοιωδίδια με μεταλλικό νάτριο προς σχηματισμό υδρογονανθράκων.



Ο Frakland με τους μαθητές του, συνεχίζοντας την έρευνά του χρησιμοποίησε μια σειρά ενώσεων οργανοψευδαργύρου ή νατρίου όπως π.χ στην αντίδραση.



Ο Barbier κατόπιν έδωσε μια σημαντική ώθηση στις αντιδράσεις αλκυλοιωδίου αντικαθιστώντας το Zn με Mg για τη σύνθεση της ένωσης 2,5-διμεθυλοεκτ-5-εν-2-όλη.



Η πιο πάνω αναφερθείσα αντικατάσταση του Zn με Mg σε μια σειρά παρόμοιων αντιδράσεων, μελετήθηκε εκτενώς από τον Victor Grignard, μαθητή του Barbier, γεγονός που οδήγησε στην ανακάλυψη των αντιδραστηρίων Grignard. Η πρώτη του εργασία ανακοινώθηκε το 1900, ανοίγοντας νέους δρόμους στις αρχές του αιώνα. Τα πλεονεκτήματα των νέων αντιδραστηρίων όπως αναφέρεται από τον ίδιο το Grignard είναι τα εξής :

(i) το σχηματιζόμενο στο αιθερικό διάλυμα, αντιδραστήριο  $\text{RMgX}$ , μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει ή και να απομακρυνθεί από το δοχείο της αντίδρασης

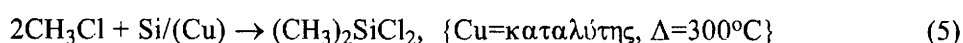
(ii) το διάλυμα είναι πιο εύκολο στο χειρισμό του από τα αντιδραστήρια  $\text{ZnR}_2$ , τα οποία είναι εύφλεκτα στον αέρα. Ένα επιπλέον πλεονέκτημά τους είναι ότι ο δεσμός  $\text{Mg-C}$  είναι πιο δραστικός σε σύγκριση με το δεσμό  $\text{Zn-C}$ , διευκολύνοντας επομένως τη μεταφορά αλκυλίου. Συμπερασματικά ο Grignard αναφέρει στην πρώτη του εργασία “θα συνεχίσω την έρευνα για την περαιτέρω εφαρμογή αυτών των νέων οργανομεταλλικών ενώσεων”. Αυτό επιβεβαιώθηκε από την πληθώρα των εργασιών (περίπου 200) που πραγματοποιήθηκαν από τον ίδιο και άλλους ερευνητές στα επόμενα πέντε χρόνια. Ο αριθμός των σχετικών δημοσιεύσεων έφτανε στις 500 το 1908 ενώ υπερέβηκε τις 6000 μετά το θάνατό του το 1935. Για την προσφορά του αυτή ο Grignard μοιράστηκε με τον Paul Sabatier το βραβείο Nobel Χημείας (1912).

Τα επόμενα χρόνια μετά την ανακάλυψη των εν λόγω αντιδραστηρίων, παρατηρήθηκε σημαντική ανάπτυξη στη χημεία των οργανομεταλλικών ενώσεων. Ένας μεγάλος αριθμός χημικών οι οποίοι εργάστηκαν αυτή την εποχή, έγραψαν αργότερα σημαντικά άρθρα επισκοπήσεως σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά όπως το *Advances in Organometallic Chemistry*. Μέσω των αντιδραστηρίων Grignard επιτεύχθηκε επίσης η σύνθεση μιας σειράς γνωστών οργανομεταλλικών ενώσεων όπως τα πρώτα σταθερά αλκυλο-παράγωγα των Au και Pt (W.J.Pope 1909, σχηματισμός της  $\text{Me}_3\text{PtI}$  [9] πρώτης σ-οργανομεταλλικής ένωσης του Pt ). Στη συνέχεια με τη σύνθεση του  $\text{Me}_3\text{In}$  [10] φάνηκε ότι ήταν πλέον δυνατό κάθε μη ραδιενεργό στοιχείο των κύριων ομάδων να σχηματίζει οργανοπαράγωγα. Βαθμιαία όμως το ενδιαφέρον άρχισε να μεταφέρεται από το καθαρά συνθετικό πεδίο, σε θέματα που σχετίζονται με τη δομή και τη δραστικότητα των ενώσεων. Παράλληλα άρχισαν να παρουσιάζονται και οι πρώτες μονογραφίες για τις ενώσεις οργανο-αρσενικού [11], αντιμονίου [12], μαγνησίου [13] και υδραργύρου [14].

Η οργανική χημεία του Si εξελίχθηκε κυρίως λόγω της έρευνας του F. S. Kipping, ενώ η οργανική χημεία του Fe λόγω της ανάπτυξης των προσθετικών της βενζίνης. Όμως αν και υπήρχε σημαντικό ενδιαφέρον για τις εφαρμογές τους εξακολουθούσαν να παραμένουν κυρίως εργαστηριακού ενδιαφέροντος.

Η συνεχόμενη χρήση των αντιδραστηρίων Grignard για καθαρά συνθετικούς σκοπούς, ενθάρρυνε την έρευνα προς σχετικά παρόμοιες ενώσεις. Οι ενώσεις αλκυλολιθίου αν και είχαν απομονωθεί, απέκτησαν συνθετικό ενδιαφέρον μόνο αφού παρουσιάστηκε μια εύκολη μέθοδος παρασκευής τους από τους Schlenk και Holtz [15]. Κατόπιν αυτού, η σημασία τους αυξήθηκε σημαντικά και τα αντιδραστήρια Grignard παρέμειναν αντιδραστήρια δεύτερης επιλογής για μια σειρά συνθέσεων [16]. Περαιτέρω έρευνα των Ziegler-Gilman οδήγησε στη παρασκευή ενώσεων οργανονατρίου-καλίου [17-18] με ταυτόχρονη χρησιμοποίησή τους στη σύνθεση. Την εποχή αυτή επίσης χρησιμοποιήθηκε μια μεγάλη ποικιλία αντιδράσεων, κατά τις οποίες οι ενώσεις RLi, RNa βρήκαν εφαρμογή για μεταλλώσεις αλκυλαλογονιδίων και υδρογονανθράκων με όξινα υδρογόνα (CpH).

Τα επόμενα χρόνια έτυχαν σημαντικής εμπορικής χρήσης τρεις οργανομεταλλικές ενώσεις, ενωμένες με σ-δεσμό. Το 1923 ο Thomas Midojely και η εταιρία του ανέπτυξε τη χρήση του  $Pb(C_2H_5)_4$  [19-20] ως αντικροτικού προσθετικού της βενζίνης για τον έλεγχο της καύσης της. Η παράλληλη αύξηση του αριθμού των οχημάτων, οδήγησε σε τεράστια εφαρμογή της ένωσης του  $Pb(C_2H_5)_4$ , καθώς επίσης και του  $Pb(CH_3)_4$ . Στη συνέχεια ακολούθησε η ανάπτυξη και ευρύτατη διάδοση των πολυμερών του πυριτίου (σιλικόνες). Αν και τα πολυμερή οργανοπυριτίου ήταν γνωστά από την ερευνητική ομάδα των Friedel, Crafts και Kipping [21-22], εν τούτοις δεν έτυχαν βιομηχανικής χρήσης λόγω έλλειψης μιας παρασκευαστικής μεθόδου με μεγάλη απόδοση. Στις αρχές της δεκαετίας του 1940 όμως ο Rochow και οι συνεργάτες [23] του πέτυχαν την παρασκευή των εν λόγω ενώσεων σε βιομηχανική κλίμακα.

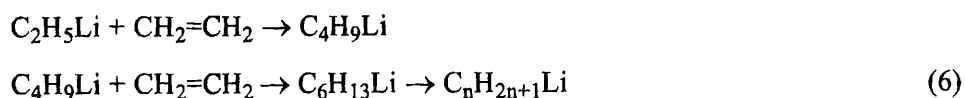


Από τότε οι σιλικόνες χρησιμοποιούνται ευρύτατα λόγω της σταθερότητάς τους (θερμικής και χημικής) καθώς και της αδιαπερατότητάς τους από το νερό. Η εν λόγω αντίδραση αν και δείχνει εύκολη, απαιτεί τη σύνθεση του καταλύτη κατά ένα



συγκεκριμένο τρόπο, ενώ παράγονται και δευτερεύοντα προϊόντα με ένα ή περισσότερα άτομα πυριτίου.

Ακόμη αναφέρθηκε και η μελέτη των αλκυλίων του αργιλίου, η οποία οδήγησε στη βιομηχανική τους χρήση ως καταλυτών πολυμερισμού [23]. Αυτό λόγω της παρατήρησης ότι οι οργανικές ενώσεις δραστικών μετάλλων (Li, K, Na), μπορούν να προστίθενται κατά επαναλαμβανόμενο τρόπο στους ολεφινικούς δεσμούς.

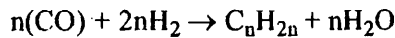
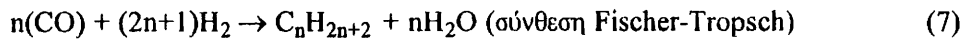


Μετά από πολύχρονη έρευνα παρασκευάστηκαν καταλύτες αργιλίου και άλλων μετάλλων οι οποίοι διευκόλυναν την παρασκευή πολυαιθυλενίου και άλλων πολυμερών. Αν και η πλήρης βιομηχανική ανάπτυξη αυτών των διαδικασιών παρατηρήθηκε αρκετά χρόνια μετά το 1950, εν τούτοις η αρχική βασική έρευνα παρουσιάστηκε γύρω στο 1950. Για την εργασία τους στο πεδίο αυτό οι K. Ziegler και G. Natta [24] μοιράστηκαν το 1963 το βραβείο Nobel Χημείας.

Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, απέκτησε σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον και ο ρόλος των οργανομεταλλικών ενώσεων στο σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Η πρώτη ένδειξη για ελεύθερες ρίζες  $\text{CH}_3\cdot$  και  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  οφείλονται στην έρευνα του Paneth [25-26] και των συνεργατών του. Οι παραγόμενοι ατμοί από τη θερμική αποσύνθεση  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  ή  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  περνούσαν από καθρέπτες στοιχείων, όπως As, Zn, Te και με τον τρόπο αυτό ήταν δυνατή η απομόνωση των αντίστοιχων μέθυλο ή αίθυλο παραγώγων.

Στο πρώτο μισό του εικοστού αιώνα αναπτύχθηκε και μια σημαντική έρευνα πάνω στα μεταλλοκαρβονύλια. Άρχισαν να αναφέρονται καρβόνυλο παράγωγα με διάφορους υποκαταστάτες, και ως παράδειγμα αναφέρεται η σύνθεση του  $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  [27] (η πρωτότυπη σύνθεση του το 1868), καθώς και μια σειρά άρθρων ανασκοπήσεως [28-29]. Ένα σημαντικό σημείο αναφοράς για τις ενώσεις αυτές ήταν η δομή και το είδος δεσμού. Ο κανόνας του EAN εφαρμόστηκε για πρώτη φορά από τον Sidwick [30] παρέχοντας ένα σημαντικό βοήθημα για την πιθανή δομή των καρβόνυλο ενώσεων. Την εποχή αυτή αναφέρεται και η χρήση τους ως καταλυτών. Αν και η σύνθεση Fischer-Tropsch αναπτύχθηκε το 1925 [31], ο ρόλος των

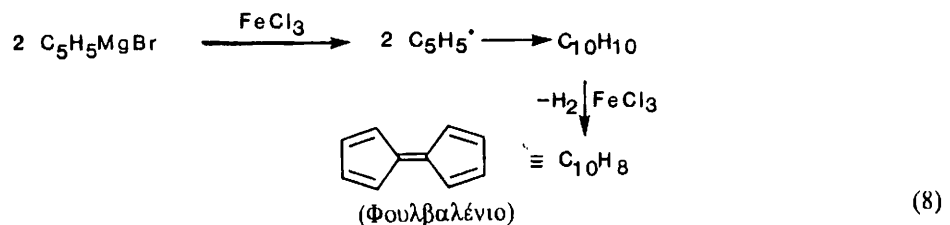
μεταλλοκαρβονυλίων ως καταλυτικών ενδιάμεσων, αναγνωρίστηκε μόλις τα επόμενα χρόνια.



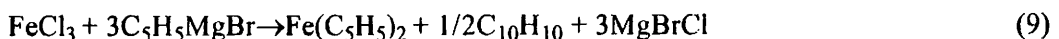
Η εργασία του Reppe επιπλέον έδειξε, ότι το  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αναγέννηση καρβονυλοενώσεων από ακετυλένιο [32-33]. Από την εργασία αυτή αναπτύχθηκε περαιτέρω η βιομηχανική χρήση της αντίδρασης υδροφορμυλίωσης (oxo process), και άλλων σχετικών καταλυτικών εφαρμογών. Η αντίδραση υδροφορμυλίωσης ανακαλύφθηκε το 1938 από το Reden [4].

Στη συνέχεια το 1951 ανακοινώθηκε η σύνθεση της ένωσης δις (π-κυκλοπενταδιένυλο)  $\text{Fe}(\text{II})$  από δύο διαφορετικές ερευνητικές ομάδες [34-35]. Όπως και με την περίπτωση του  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , η αναφορά της σύνθεσης του φερροκενίου έγινε ταυτόχρονα. Η εργασία των Kealy και Pauson δημοσιεύθηκε στις 7 Αυγούστου 1951 [34], ενώ αυτή του Miller και των συνεργατών του [35] στις 11 Ιουλίου της ίδιας χρονιάς.

Οι Kealy και Pauson (Μ. Βρετανία) έκαναν χρήση του αντιδραστήριου Grignard  $\text{CpMgBr}$ , το οποίο ήταν ήδη γνωστό από το 1914, προσπαθώντας να συνθέσουν φουλβαλένιο κατά την αντίδραση :



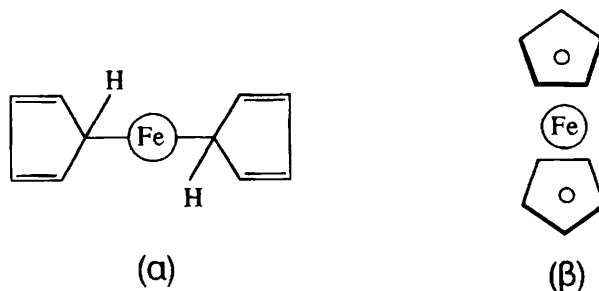
Στην πραγματικότητα όμως η αντίδραση που έλαβε χώρα ήταν



Από την άλλη, ο Miller και η ομάδα του (ΗΠΑ) παρασκεύασαν φερροκένιο, θερμαίνοντας σίδηρο με κυκλοπενταδιένιο ( $\text{C}_5\text{H}_6$ )



Και οι δυο ομάδες αναφέρθηκαν στην αξιοσημείωτα μεγάλη σταθερότητα της ένωσης αυτής στον αέρα και τη θέρμανση, ενώ και οι δύο πρότειναν τη δομή σ-δεσμού όπως εικονίζεται στο Σχ. 1.2.



Σχ.1.2 (α). Προτεινόμενη δομή του φερροκενίου από τους Miller, Kealy. (β). Η πραγματική δομή όπως προτάθηκε από τους Wilkinson, και επιβεβαιώθηκε από τον Fischer.

Δεδομένου ότι είχαν γίνει αρκετές προσπάθειες στο παρελθόν για τη σύνθεση ενώσεων του οργανοσιδήρου με τον τρόπο αυτό, είναι αξιοσημείωτο το ότι δεν επιτεύχθηκε νωρίτερα η σύνθεση του φερροκενίου.

Η πραγματική δομή της ένωσης προτάθηκε αρχικά από τους Wilkinson και Woodward και τους συνεργάτες τους [36], και επιβεβαιώθηκε από τους Fischer και Pfab [37] οι οποίοι ανέφεραν επίσης και την ύπαρξη του κατιόντος  $\text{Cr}_2\text{Co}^+$ . Επίσης πραγματοποιήθηκαν και μελέτες περίθλασης ακτίνων-X για το φερροκένιο τόσο από τους Punitz, Orgel [38] όσο και από τους Eiland και Pepinsky [39]. Για την εργασία τους αυτή οι Fischer και Wilkinson μοιράστηκαν το βραβείο Nobel Χημείας το 1973 [40]. Το 1952 επίσης ο Woodward και οι συνεργάτες του [41], ανέφεραν ότι το  $\text{Cr}_2\text{Fe}$  θα μπορούσε να δώσει ένα αριθμό αντιδράσεων αρωματικής υποκατάστασης όπως και οι κλασικές αρωματικές ενώσεις.

Η κατά τύχη παρασκευή του φερροκενίου και ο καθορισμός της δομής του, άνοιξε ένα ερευνητικό πεδίο, το οποίο έχει συνεισφέρει σημαντικά στην κατανόηση του χημικού δεσμού. Έτσι το 1953 οι Chatt και Duncanson [42], εξήγησαν το δεσμό στο άλας του Zeise  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$  μέσω π-παροχής  $e^-$  από το  $\text{C}_2\text{H}_4$  στο Pt, και με π-επαναφορά (backbonding) από τα πλήρη d τροχιακά του μετάλλου στο  $\pi^*$  τροχιακό του  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Η αρχή αυτή εφαρμόστηκε ομοίως στα μεταλλο-καρβονύλια και με ελαφρές τροποποιήσεις στις αρωματικές ενώσεις. Σύντομα επίσης παρατηρήθηκαν λεπτομερείς περιγραφές του δεσμού στο φερροκένιο [43-45]. Η προσπάθεια για την ερμηνεία του δεσμού συνεχίστηκε τόσο γρήγορα, ώστε το 1956 οι Longuet-Higgins και Orgel ήταν

σε θέση να προτείνουν την ύπαρξη σταθερών μεταλλικών ενώσεων με τον μέχρι τότε άγνωστο υδρογονάνθρακα, κυκλοβουταδιένιο [46]. Επίσης η θεωρία δεσμού επεκτάθηκε περαιτέρω και σε ολεφινικές ενώσεις με ασυνήθιστη συμπεριφορά [δομικά ευκίνητα μόρια (fluxional), παράγωγα αλκενίων κλπ]. Συμπερασματικά η παρασκευή του φερροκενίου αποτελεί σταθμό στην περαιτέρω ανάπτυξη της χημείας των οργανομεταλλικών ενώσεων δηλαδή των ενώσεων με δεσμό M-C (μετάλλου-άνθρακα).

Η στη συνέχεια ραγδαία ανάπτυξη αυτού του ερευνητικού πεδίου όπως και άλλων αναλόγων οφείλει πάρα πολλά στις νέες φυσικές μεθόδους καθορισμού της δομής (IR-RAMAN, NMR, ESR, MOSSBAUER) και ιδιαίτερα στην κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Η τεχνική αυτή ήταν γνωστή από αρκετά χρόνια. Για παράδειγμα ο Brill [47] το 1927 τη χρησιμοποίησε για την επίλυση της δομής της ένωσης  $Fe_2(CO)_9$ . Εντούτοις, η μεγάλη εφαρμογή της τεχνικής αυτής στις οργανομεταλλικές ενώσεις πραγματοποιήθηκε, μόνο όταν η τεχνολογία των ηλεκτρονικών υπολογιστών εξελίχθηκε επαρκώς, ώστε να επεξεργάζεται τους απαιτούμενους χρονοβόρους υπολογισμούς σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα.

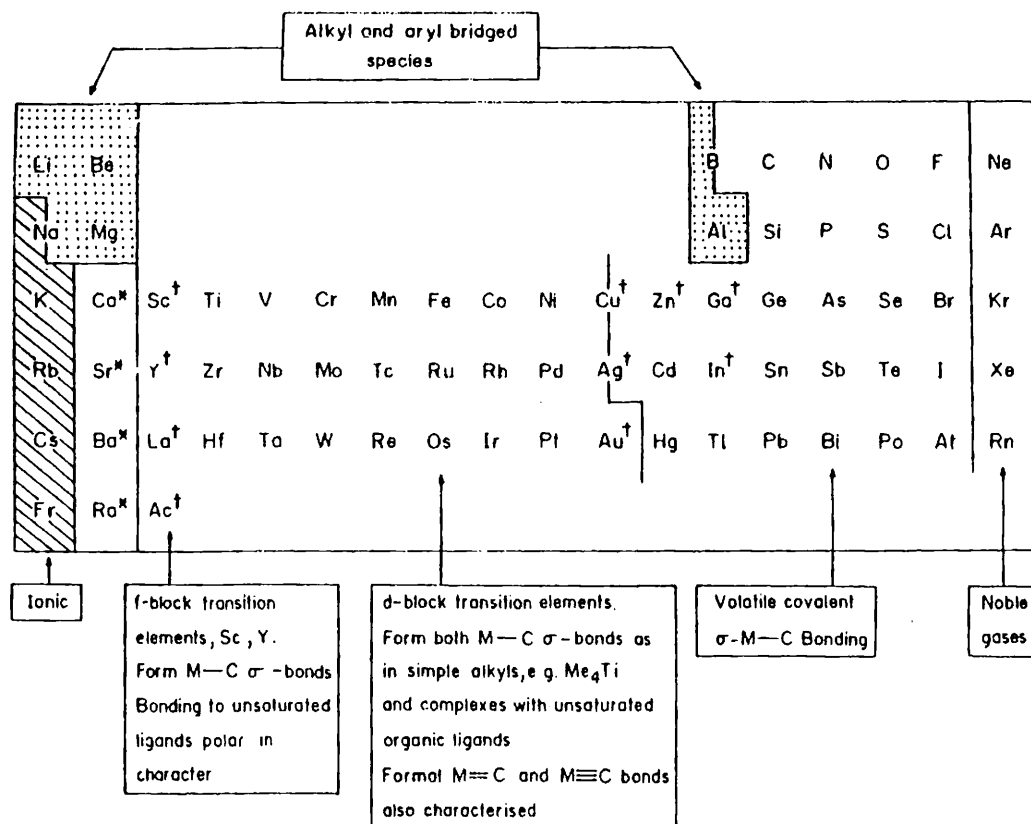
Επίσης το ερευνητικό πεδίο των οργανομεταλλικών χημικών αρχίζει να συνδέεται και με άλλους τομείς της επιστήμης όπως βιοχημεία και βιολογία, λόγω της ανακάλυψης αρκετών μεταλλοενζύμων που περιλαμβάνουν οργανομεταλλικές ενώσεις ως ενδιάμεσα [48].

### 1.3. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ.

Ο C θεωρείται ένα καθαρά ηλεκτραρνητικό στοιχείο με τιμή ηλεκτραρνητικότητας ίση με 2.5 στην κλίμακα του Pauling και επομένως αναμένεται να σχηματίζει ιονικούς δεσμούς μόνο με τα πιο ηλεκτροθετικά στοιχεία, ενώ σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς με τα υπόλοιπα στοιχεία. Ο περιοδικός πίνακας μπορεί να χωριστεί σε ξεχωριστές περιοχές όπου επικρατούν διάφοροι, ως προς το είδος του δεσμού, τύποι οργανομεταλλικών ενώσεων. Όπως συνηθίζεται στην Ανόργανη Χημεία, η ταξινόμηση αυτή είναι πολύ γενική και οι περιοχές αλληλοεπικαλύπτονται [4] (βλ. Σχ 1.3).

Για παράδειγμα οι οργανικές ενώσεις των μετάλλων μετάπτωσης της σειράς -d περιλαμβάνουν συχνά όχι μόνο σ- αλλά επίσης π ή δ- δεσμούς, οι οποίοι συχνά δεν

παρατηρούνται στα στοιχεία της κύριας ομάδας του περιοδικού πίνακα. Για το λόγο αυτό μελετάται ξεχωριστά η χημεία των οργανομεταλλικών ενώσεων των μετάλλων μετάπτωσης από αυτή των στοιχείων των κύριων ομάδων. Για τα παράγωγα των μεταβατικών μετάλλων, η εξέταση γίνεται σύμφωνα με τη φύση του υποκαταστάτη η οποία μπορεί να συσχετιστεί καλύτερα με την ηλεκτρονική δομή των μετάλλων.



\* The nature of the M—C bonding is not clearly established

† The elements also form alkyl and aryl bridged structures.

Σχ. 1.3 Τύποι οργανομεταλλικών ενώσεων οι οποίοι σχηματίζονται στον περιοδικό πίνακα.

### 1.3.1 Ο κανόνας των 18e<sup>-</sup>

Ο χαρακτήρας του δεσμού μεταξύ μετάλλων μετάπτωσης και υποκαταστατών που τα περιβάλλουν μπορεί να ποικίλλει από ηλεκτροστατικό έως ομοιοπολικό. Το γεγονός αυτό φαίνεται από τις προσεγγίσεις οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί για την

ερμηνεία του ενταγμένου δεσμού. Από τη μια η Θεωρία Κρυσταλλικού Πεδίου ξεκινά από τη θεώρηση ότι όλες οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των υποκαταστατών είναι ολοκληρωτικά ηλεκτροστατικές. Η προσέγγιση αυτή είναι χρήσιμη για την ερμηνεία μαγνητικών και φασματοσκοπικών ιδιοτήτων των ύδατο και των αμμινο-συμπλόκων, ενώ είναι πραγματικά ανεπιτυχής για τις ουσιαστικά ομοιοπολικές ενώσεις οι οποίες σχηματίζονται από υποκαταστάτες όπως το CO, ακόρεστοι υδρογονάνθρακες ή άλκυλο και άρυλο-φωσφίνες.

Το 1927 ο Sidwick πρότεινε ότι ένας δεσμός ένταξης σχηματίζεται από την παροχή ενός ζεύγους  $e^-$  από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο. Σ'ένα άτομο ευγενούς αερίου, όλα τα τροχιακά σθένους ns, np, (n-1)d είναι συμπληρωμένα και επομένως σχηματίζεται ένα χημικά σταθερό και αδρανές αέριο. Παρομοίως, συμπληρώνοντας όλα τα τροχιακά σθένους ενός μετάλλου μετάπτωσης (M.M) μέσω παροχής ενός κατάλληλου αριθμού ηλεκτρονίων από τους υποκαταστάτες (L), δηλαδή σχηματίζοντας την εξωτερική ηλεκτρονική δομή του αντίστοιχου ευγενούς αερίου, προκύπτουν μη σταθερές σύμπλοκες ενώσεις. Για την απόκτηση της διαμόρφωσης ευγενούς αερίου, απαιτούνται συνολικά  $18e^-$  από το μέταλλο και τους γειτονικούς υποκαταστάτες (L). Αυτός επομένως είναι ο κανόνας των  $18e^-$  ή EAN. Μια συνέπεια του κανόνα είναι ότι το μέταλλο οφείλει να έχει ένα A.E (αριθμός ένταξης) σύμφωνο με την οξειδωτική του κατάσταση. Ο κανόνας, εφαρμόζεται με επιτυχία στα μεταλλοκαρβονύλια, αλλά δεν ισχύει για τις ενώσεις  $[M(H_2O)_6]^{n+}$ , n = 2, 3 ή  $[M(NH_3)_6]^{3+}$ . Η σημασία του εντούτοις, είναι αρκετά σημαντική στην πρόβλεψη της στοιχειομετρίας και των πιθανών δομών ουσιαστικά ομοιοπολικών ενώσεων, όπως αυτές οι οποίες σχηματίζονται με οργανικούς υποκαταστάτες. Στις ενώσεις  $18e^-$  γίνεται χρήση όλων των τροχιακών σθένους του μετάλλου (M), ενώ υπάρχουν κενά τροχιακά χαμηλής ενέργειας τόσο για την προώθηση των  $e^-$  και την εκκίνηση της θερμικής αποσύνθεσης όσο και για την παροχή τους σε περίπτωση πυρηνόφιλης προσθήκης. Η παρουσία τέτοιων κενών τροχιακών συνεπάγεται συνήθως μεγάλη μείωση της κινητικής σταθερότητας.

Για την αρίθμηση των  $e^-$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο το ιονικό όσο και το ομοιοπολικό πρότυπο [2]. Και τα δυο πρότυπα έχουν εξίσου σημαντικό αριθμό υποστηρικτών. Επίσης και οι δυο μέθοδοι αρίθμησης οδηγούν ακριβώς στο ίδιο αποτέλεσμα, διαφέροντας μόνο στον τρόπο θεώρησης της προέλευσης των  $e^-$  (είτε από το μέταλλο (M) ή από τον υποκαταστάτη (L)). Το ομοιοπολικό μοντέλο είναι πιθανά

το πιο κατάλληλο για την πλειονότητα των συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης χαμηλού σθένους, ενώ από την άλλη το ιονικό ταιριάζει πιο πολύ σε σύμπλοκα υψηλού σθένους με υποκαταστάτες που έχουν άτομα δότες N, O, ή Cl.

Το σύμβολο L χρησιμοποιείται συνήθως για να δηλώσει ένα ουδέτερο υποκαταστάτη, ο οποίος μπορεί να είναι δότης ενός ζεύγους ηλεκτρονίων (CO, NH<sub>3</sub>), ένας π-δότης όπως το C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ή ένας σ-δότης όπως το υδρογόνο. Το σύμβολο X αναφέρεται σε υποκαταστάτες όπως Cl, H, ή Me οι οποίοι αντίστοιχα θεωρούνται δότες 1e<sup>-</sup> στο ομοιοπολικό και 2e<sup>-</sup> στο ιονικό πρότυπο. Επίσης στο ομοιοπολικό πρότυπο θεωρούμε ότι οι ρίζες 1e<sup>-</sup> συνδέονται με το ουδέτερο μεταλλικό άτομο, ενώ στο ιονικό ότι τα ανιόντα 2e<sup>-</sup>, X<sup>-</sup> συνδέονται με το κατιόν M<sup>+</sup>.

Ο Green έχει επεκτείνει την ονοματολογία, επιτρέποντας την ταξινόμηση και πιο πολύπλοκων υποκαταστατών. Για παράδειγμα το βενζόλιο μπορεί να θεωρηθεί ένας συνδυασμός 3 C=C υποκαταστατών και επομένως σαν L<sub>3</sub>.

Οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες είναι επίσης πολύ συνηθισμένοι στην οργανομεταλλική χημεία και συμβολίζονται με το γράμμα μ. Η αρίθμηση των e<sup>-</sup> για ένα σύμπλοκο του γενικού τύπου [MX<sub>a</sub>L<sub>b</sub>]<sup>c+</sup>, μπορεί να συνοψιστεί στην εξίσωση :

$$\text{αριθμός } e^- = N + a + 2b - c, \quad (11)$$

όπου N είναι ο αριθμός των e<sup>-</sup> του μετάλλου στην ουδέτερη κατάσταση. Κατά τη χρήση του ιονικού προτύπου, είναι απαραίτητο να υπολογίσουμε αρχικά την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου. Η οξειδωτική κατάσταση είναι το ιονικό φορτίο το οποίο παραμένει στο μέταλλο μετά την απομάκρυνση των υποκαταστατών, φροντίζοντας σε κάθε περίπτωση να αποδώσουμε τα ηλεκτρονιακά ζεύγη στους δεσμούς M-L του πιο ηλεκτραρνητικού ατόμου. (Εφόσον τα άτομα έχουν την ίδια ηλεκτραρνητικότητα, τότε αποδίδεται από ένα e<sup>-</sup> στο καθένα).

### 1.3.2 Ιονικές οργανομεταλλικές ενώσεις

Γενικά οι οργανομεταλλικές ενώσεις που περιέχουν μεταλλικά ιόντα σχηματίζονται μόνο με τα πιο ηλεκτροθετικά στοιχεία. Για παράδειγμα το MeK κρυσταλλώνεται σε εξαγωνική δομή στην οποία παρατηρούνται απομονωμένα ανιόντα

$\text{Me}^-$  και κατιόντα  $\text{K}^+$ . Ο σχηματισμός ιονικών ενώσεων ευνοείται ιδιαίτερα όταν το ανιόν του υδρογονάνθρακα σταθεροποιείται π.χ μέσω απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου σε περισσότερα άτομα άνθρακα σε ένα αρωματικό ή ακόρεστο σύστημα, όπως  $\text{Ph}_3\text{C}^-\text{Na}^+$  ή  $\text{C}_5\text{H}_5^-\text{Na}^+$ . Η ρίζα  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  προσλαμβάνει εύκολα ένα ηλεκτρόνιο σχηματίζοντας το ανιόν κυκλοπενταδιενυλίου, στο οποίο  $6\text{pe}^-$  σχηματίζουν ένα απεντοπισμένο αρωματικό σύστημα, όπως το βενζόλιο.

Αυτά τα σταθερά ανιόντα μπορούν να σχηματίσουν άλατα με διάφορα κατιόντα ηλεκτροθετικών μετάλλων (Na, K, Tl, Li κλπ), τα οποία έχουν ισχυρό ιονικό χαρακτήρα. Στο  $\text{NaC}\equiv\text{CH}$  το αρνητικό φορτίο σταθεροποιείται κυρίως λόγω της μεγαλύτερης ηλεκτραρνητικότητας των  $sp$  υβριδισμένων ατόμων συγκριτικά με τα  $sp^3$ .

### 1.3.3 Ομοιοπολικοί δεσμοί $2e^-$

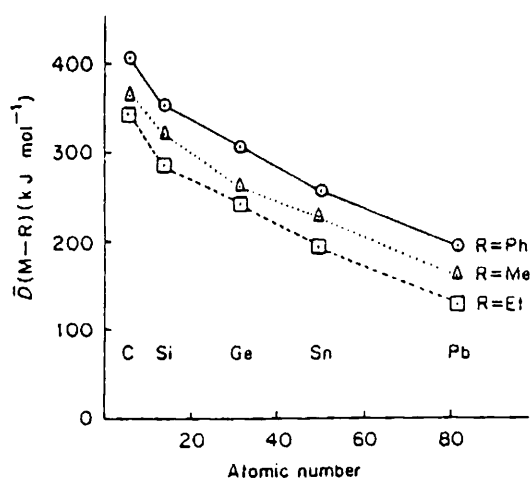
Ο απλούστερος δεσμός M-C συνίσταται από ένα απλό ομοιοπολικό δεσμό  $2e^-$  μεταξύ M-C. Η πολικότητα ενός τέτοιου δεσμού εξαρτάται κυρίως από την ηλεκτραρνητικότητα του μετάλλου και λιγότερο απ'αυτή της οργανικής ομάδας. Π.χ ο δεσμός βορίου-άνθρακα (B-C) στην ένωση  $\text{Me}_3\text{B}$  (Δηλεκτραρνητικότητας =  $\Delta\chi = \chi_{\text{C}} - \chi_{\text{B}} = 2.5 - 2.1 = 0.4$ ) είναι λιγότερο πολικός από το δεσμό Al-C στην ένωση  $\text{AlMe}_3$  ( $\Delta\chi = \chi_{\text{C}} - \chi_{\text{B}} = 2.5 - 1.6 = 0.9$ ).

### 1.3.4 Ενέργειες δεσμών

Στο Σχ.1.4 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της ενέργειας δεσμού μετάλλου-άνθρακα (M-C) σε μια σειρά παραγώγων της κύριας ομάδας, συναρτήσει του ατομικού άνθρακα (A.A). Από το σχήμα αυτό συμπεραίνουμε ότι σε μια οποιαδήποτε ομάδα του περιοδικού πίνακα, η ενέργεια δεσμού M-C ελαττώνεται με αύξηση του ατομικού αριθμού (A.A). Είναι εξάλλου  $\bar{D}(\text{M-Ph}) > \bar{D}(\text{M-Me}) > \bar{D}(\text{M-Et})$ . Οι ενέργειες των δεσμών M-H ακολουθούν παρόμοια συμπεριφορά. Ενώ οι δυαδικές ενώσεις αλκυλίων και αρυλίων  $\text{MR}_n$ , είναι γνωστές για όλα τα στοιχεία των κύριων ομάδων του περιοδικού πίνακα, πλην των ευγενών αερίων, ανάλογα παράγωγα των στοιχείων των μετάλλων μετάπτωσης γενικά δεν μπορούν να απομονωθούν (π.χ τα  $\text{Et}_4\text{Ni}$  ή  $\text{Et}_2\text{Ni}$ ) ή αποσυντίθενται γρήγορα, (π.χ  $\text{Me}_4\text{Ti}$  ή  $\text{Me}_6\text{W}$ ).



Αυτή η ευκινησία οφείλεται σε κινητικούς παραγοντες και όχι σε πιθανή εξασθένηση του δεσμού μετάλλου-άνθρακα (M-C). Παρόλα αυτά με κατάλληλη επιλογή των οργανικών ομάδων είναι δυνατό να παρασκευασθούν άλκυλο και άρυλο - ενώσεις οι οποίες είναι σημαντικά ανθεκτικές σε διάσπαση. Οι παράγοντες που καθορίζουν την ανθεκτικότητα των οργανομεταλλικών ενώσεων σε θερμική αποσύνθεση, περιγράφονται παρακάτω. Παρόλο ότι δεν υπάρχουν αρκετά δεδομένα, εν τούτοις υπάρχουν ενδείξεις ότι ο άνθρακας σχηματίζει σ-δεσμούς με τα στοιχεία μετάπτωσης παρόμοιας ισχύος με αυτούς των στοιχείων των κύριων ομάδων. Σε αντίθεση όμως με τα δεδομένα αυτά, οι ενέργειες δεσμών αυξάνονται κατά μήκος μιάς ομάδας του περιοδικού πίνακα, κατά τρόπο ώστε οι ισχυρότεροι δεσμοί να σχηματίζονται από στοιχεία μετάπτωσης της τρίτης σειράς. Αυτή η σημαντική διαφορά πιθανόν μπορεί να εξηγηθεί με βάση το μέγεθος της επικάλυψης των τροχιακών του κεντρικού ατόμου και των τροχιακών 2s/2p του άνθρακα. Στα στοιχεία των κύριων ομάδων, η μέγιστη επικάλυψη με τον άνθρακα (2s/2p) επιτυγχάνεται από στοιχεία της ίδιας σειράς (όπως και ο άνθρακας). Κατά μήκος μιάς ομάδας τα τροχιακά s, p διαχέονται πιο πολύ στο χώρο, ώστε διαδοχικά να εξασθενεί η επικάλυψή τους με τα κατευθυνόμενα τροχιακά του άνθρακα. Εν τούτοις στα στοιχεία της πρώτης σειράς των μετάλλων μετάπτωσης τα τροχιακά 3d είναι αρκετά “μαζεμένα” και δεν αλληλοεπικαλύπτονται τόσο ισχυρά με τα τροχιακά των ατόμων του άνθρακα, όσο τα πιο εκτεταμένα τροχιακά 4d της δεύτερης σειράς. Ακόμη μεγαλύτερη επικάλυψη αναμένεται με τα τροχιακά της 5d σειράς.



Σχ.1.4 Γραφική παράσταση της ενέργειας δεσμού μετάλλου-άνθρακα (M-C) συναρτήσει του ατομικού αριθμού (A.A).

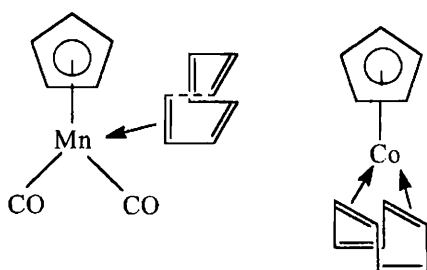
### 1.3.5 Πολλαπλοί δεσμοί του C

Ο C σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς τόσο με τον εαυτό του όσο και με άτομα N, O. Εντούτοις υπάρχουν και ασυνήθιστοι πολλαπλοί δεσμοί μεταξύ του άνθρακα και άλλων στοιχείων της κύριας ομάδας (εκτός S και Se). Για παράδειγμα ο P σχηματίζει την ένωση  $R_3P=CH_2$ , όπως στα ισοηλεκτρονικά φωσφοξείδια,  $P_3P=O$ .

Σε αντίθεση τα στοιχεία μετάπτωσης σχηματίζουν ενώσεις με χαρακτηριστικούς διπλούς ή τριπλούς δεσμούς με τον άνθρακα αντίστοιχα. Όπως π.χ οι ενώσεις  $(OC)_5W=C(OMe)Me$  και  $(Bu^tO)_3W\equiv CEt$ . Θεωρούμε ότι οι δεσμοί αυτοί προέρχονται από αλληλεπίδραση μεταξύ των τροχιακών  $(n-1)d$  του M και  $2p$  του άνθρακα αντίστοιχα.

### 1.3.6 Σύμπλοκες ενώσεις με ακόρεστους υδρογονάνθρακες.

Τα d-στοιχεία ή μέταλλα μετάπτωσης σχηματίζουν μια τεράστια κατηγορία συμπλόκων ενώσεων με ακόρεστο χαρακτήρα. Αυτή άλλωστε είναι και η ειδοποιός διαφορά από τη χημεία των στοιχείων της κύριας ομάδας. Επιπλέον είναι σημαντικό να τονιστεί ότι όλες αυτές οι ενώσεις έχουν παρασκευαστεί και χαρακτηριστεί μετά το 1951, τη χρονιά δηλαδή που αναφέρθηκε η σύνθεση του φεροκενίου. Μερικά τυπικά παραδείγματα εικονίζονται στο Σχ 1.5.



Σχ.1.5 Μερικά παραδείγματα συμπλόκων με τον ακόρεστο υδρογονάνθρακα κυκλοοκτατετραένιο ( $C_8H_8$ ).

Στις ενώσεις αυτές ο δεσμός M-C έχει σημαντικό ομοιοπολικό χαρακτήρα, ο οποίος προέρχεται από αλληλεπίδραση μεταξύ του π-ηλεκτρονιακού συστήματος του οργανικού υποκαταστάτη και τροχιακών σθένους του μετάλλου  $[ns, np, (n-1)d]$ . Αυτό βέβαια συμβαίνει μόνο για τα στοιχεία των μετάλλων μετάπτωσης που έχουν d

τροχιακά συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια και με κατάλληλη ενέργεια για το σχηματισμό δεσμού.

Επιπλέον εξαιτίας του σχήματός τους τα d τροχιακά είναι κατάλληλα για αλληλεπιδράσεις με τα π-μοριακά τροχιακά των ακόρεστων οργανικών υποκαταστατών. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις σχηματίζουν σ, π, δ, δεσμούς σχετικά με τον άξονα του δεσμού M-L.

Σχηματισμός δεσμού μεταξύ ακόρεστων οργανικών μορίων και στοιχείων της κύριας ομάδας είναι πολύ λιγότερο πιθανός. Παρατηρείται κυρίως με υποκαταστάτες κυκλοπενταδιενυλίου, όπως στην ένωση  $\text{Cr}_2\text{Mg}$ , όπου βέβαια, ο δεσμός έχει σημαντικό ιονικό χαρακτήρα. Επίσης υπάρχουν και λίγα παραδείγματα ενώσεων αρενίων με βαρέα μέταλλα.

Ομοίως τα λανθανίδια (Ln) και ακτινίδια (Ac) σχηματίζουν μια μεγάλη ποικιλία ενώσεων με ακόρεστους οργανικούς υποκαταστάτες, όπως παράγωγα αλλυλίου, Cr και COT ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ). Ο δεσμός είναι αρκετά πολικός και οι αριθμοί ένταξης, γύρω από το μέταλλο, είναι αρκετά μεγαλύτεροι από αυτούς των μετάλλων μετάπτωσης, (M-M) με αποτέλεσμα να υπάρχουν στερικές παρεμποδίσεις.

#### 1.4. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Κατ'αρχήν θα πρέπει να τονιστεί το είδος της σταθερότητας που μας ενδιαφέρει. Με μια πρώτη ματιά ο όρος σταθερή ένωση, ίσως αναφέρεται στη θερμική σταθερότητα, ή στην ανθεκτικότητα κυρίως σε οξείδωση ή υδρόλυση. Πράγματι αρκετές οργανομεταλλικές ενώσεις οξειδώνονται γρήγορα στον αέρα και πρέπει να φυλάσσονται υπο αδρανή ατμόσφαιρα. Το άζωτο προσφέρει ικανοποιητική προστασία σε αρκετές περιπτώσεις. Υπάρχουν όμως μερικές σύμπλοκες ενώσεις οι οποίες αντιδρούν ακόμη και με αυτό το υποτιθέμενο αδρανές αέριο. Το πρώτο σύμπλοκο διαζώτου,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$  ανακαλύφθηκε τυχαία κατά την αναγωγή του  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Για τις περιπτώσεις αυτές το αργό προσφέρει καλύτερη προστασία.

Για παράδειγμα πολύ δραστικές ενώσεις όπως το σιλαιθένιο,  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHMe}$ , το οποίο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, υφίσταται σαν διμερές. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες 4-20K όμως μπορεί να απομονωθεί σε μήτρες στερεού αδρανούς αερίου. Στις συνθήκες αυτές, τα ανεξάρτητα μόρια (μονομερή) παγιδεύονται και

απομονώνονται ξεχωριστά, ώστε να μπορούν να χαρακτηρισθούν φασματοσκοπικά. Παρόλα αυτά, σε  $\Delta > 45\text{K}$ , η διάχυση μέσω της μήτρας αερίου είναι γρήγορη, ώστε να λάβει χώρα διμερισμός. Τα μονομερή του σιλαιθενίου,  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHMe}$ , έχουν ανιχνευθεί επίσης με φασματοσκοπία μάζας στην αέρια φάση και σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Επομένως ο σχηματισμός τους ευνοείται λόγω της εντροπίας.

Άρα είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τις συνθήκες, ούτως ώστε να μπορέσουμε ή όχι να απομονώσουμε μια ένωση και να την μελετήσουμε περαιτέρω. Επίσης χρειάζεται να λαμβάνουμε υπόψη όχι μόνο τους θερμοδυναμικούς όρους αλλά, και τους κινητικούς.

#### 1.4.1. Γενικά χαρακτηριστικά σχετικά με τη σταθερότητα. Συμπληρωμένες στοιβάδες ηλεκτρονίων.

Είναι αρκετά γνωστό ότι η χημεία του άνθρακα ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από κινητικούς παράγοντες. Πχ το διαμάντι θα μετατρέπονταν ακαριαία σε γραφίτη και ακετυλένιο, σε διαλύτη βενζόλιο, θερμοκρασία δωματίου, και ατμοσφαιρική πίεση, εφόσον η αντίδραση ελεγχόταν θερμοδυναμικά. Επιπλέον, όλες οι οργανικές ενώσεις είναι θερμοδυναμικά ασταθείς σε οξείδωση και δεν υφίστανται παρουσία του αέρα λόγω ελλείψεως ενός κατάλληλου μηχανισμού διάσπασης χαμηλής ενέργειας.

Η κινητική σταθερότητα των ενώσεων του C οφείλεται κυρίως στην πλήρη χρήση των τεσσάρων τροχιακών σθένους του ( $sp^3$ ), οδηγώντας στο μέγιστο αριθμό ένταξης (A.E) ίσο με 4 και περαιτέρω στην υψηλή ενέργεια των κενών αντιδεσμικών τροχιακών προς τα οποία θα μπορούσαν να προσφερθούν  $e^-$  σε περίπτωση πυρηνόφιλης προσβολής. Αύξηση του αριθμού ένταξης, A.E >4 (μεγαλύτερος από 4) παρατηρείται κυρίως στις ενώσεις του Si και σε στοιχεία της κύριας ομάδας, της 2ης και των τελευταίων περιόδων του περιοδικού πίνακα, όταν συνδέονται με το μέταλλο ισχυρά ηλεκτραρνητικές ομάδες όπως τα άτομα αλογόνων (π.χ  $\text{SiPF}_6^{2-}$ ). Η κινητική ευκινησία της ένωσης  $\text{SiCl}_4$  σε αντίθεση με τον  $\text{CCl}_4$ , μπορεί να σχετιστεί με την ύπαρξη κενών τροχιακών (Si) χαμηλής ενέργειας (3d) και την περαιτέρω αποδοχή  $e^-$  κατά την πυρηνόφιλη προσθήκη του νερού. Κατά την απουσία τέτοιων ηλεκτραρνητικών ομάδων όπως στην ένωση  $\text{Me}_4\text{Si}$ , δεν υφίσταται λόγος για αύξηση

του αριθμού ένταξης A.E σε  $> 4$ ), και επομένως είναι κινητικά αδρανής σε θερμική αποσύνθεση, οξείδωση και υδρόλυση σε θερμοκρασία δωματίου.

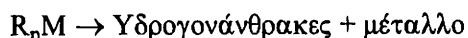
Συμπερασματικά, αναφέρουμε ότι η κινητική σταθερότητα των οργανομεταλλικών ενώσεων σχετίζεται με μια κλειστή στοιβάδα  $e^-$ , γύρω από το μέταλλο.

Παρόλα αυτά για τις ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης, αρκετές φορές είναι διαθέσιμα κενά τροχιακά σθένους ns, np, (n-1)d και σαν αποτέλεσμα η κινητική τους σταθερότητα μπορεί να μειωθεί σημαντικά. Επιπλέον, λαμβάνει χώρα και γρήγορη θερμική αποσύνθεση αρκετών ενώσεων αλκυλίου με  $\alpha$ -ή  $\beta$ -απόσπαση υδρογόνου (H) [4]. Εφόσον όλα τα τροχιακά σθένους τα οποία χρησιμοποιούνται είναι κατειλημμένα, σχηματίζεται μια κλειστή στοιβάδα σθένους και επομένως παρεμποδίζεται η απόσπαση υδρογόνου (H). Γενικά μια κλειστή στοιβάδα για τα στοιχεία των μετάλλων μετάπτωσης συνίσταται από  $18e^-$  ως εξής :  $ns^2, np^6, (n-1)d^{10}$

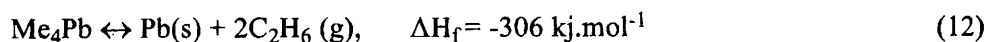
#### 1.4.2 Θερμική σταθερότητα.

Η ενθαλπία σχηματισμού (ή πιο απόλυτα η ελεύθερη ενέργεια) μιας ένωσης δίνει ένα μέτρο της θερμοδυναμικής της σταθερότητας. Παρόλα αυτά για την πρότυπη εντροπία  $\Delta S$  των οργανομεταλλικών ενώσεων είναι γνωστά ελάχιστα δεδομένα. Για το λόγο αυτό για να τονιστεί η θερμοδυναμική σταθερότητα χρησιμοποιείται περισσότερο ο όρος  $\Delta H_f$  παρά  $\Delta G_f$  και η έλλειψη του όρου της εντροπίας πρέπει πάντοτε να λαμβάνεται υπόψιν κατά τη μελέτη των παραπάνω δεδομένων.

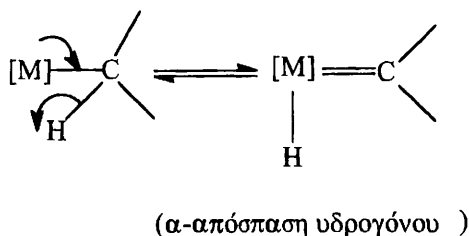
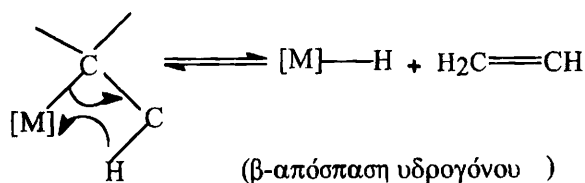
Οι χαμηλές θερμότητες σχηματισμού των μέθυλο παραγώγων της πρώτης μικρής περιόδου των στοιχείων (κυρίως  $Me_4C$  και  $Me_3N$ ) είναι κυρίως συνέπεια των υψηλών ενεργειών σύνδεσης των στοιχείων στις πρότυπες καταστάσεις τους (298K και 1atm). Τα δεδομένα αυτά επιβεβαιώνουν το γεγονός ότι ενώ μερικές οργανομεταλλικές ενώσεις είναι θερμοδυναμικά σταθερές σε θερμοκρασία δωματίου, (π.χ  $Me_4Si$ ,  $Me_3B$ ) ως προς την αποσύνθεσή τους στα στοιχεία που τις συνιστούν, κάποιες άλλες και κυρίως αυτές των στοιχείων του βορίου (B) καθώς και της τρίτης μακράς περιόδου ( $Me_2Hg$ ,  $Me_3Tl$ ,  $Me_4Pb$ ) είναι ασταθείς σε τέτοια αποσύνθεση, δηλ, είναι όλες ενδόθερμες ενώσεις. Όλες αυτές οι ενδόθερμες ενώσεις καθώς και αρκετές ακόμη είναι θερμοδυναμικά ασταθείς σε αντιδράσεις όπως :



Ένα παράδειγμα είναι η ένωση  $\text{Me}_4\text{Pb}$ , η οποία αποσυντίθεται σύμφωνα με την αντίδραση :



Γεννάται βέβαια το ερώτημα γιατί αρκετές από αυτές τις ενώσεις μπορεί να απομονωθούν και σε μερικές περιπτώσεις δείχνουν αξιοσημείωτη σταθερότητα ως προς τη θερμική αποσύνθεση. Ο λόγος γι' αυτό είναι ότι επιπλέον της μεταβολής της ελεύθερης ενθαλπίας αποσύνθεσης, είναι απαραίτητος επίσης και ένας δρόμος της αντίδρασης με αρκετά χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης, ώστε η ταχύτητα της αντίδρασης να είναι μετρήσιμη. Με άλλα λόγια, η αποσύνθεση απομονώσιμων αν και θερμοδυναμικά ασταθών ενώσεων μπορεί να ελέγχεται κινητικά. Για να πραγματοποιηθεί η πορεία της αποσύνθεσης είναι απαραίτητο η ενέργεια ενεργοποίησης (ελεύθερη ενέργεια), για μια αντίδραση πολλαπλών σταδίων να είναι αρκετά χαμηλή. Η χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης παρέχει ένα δρόμο χαμηλού ενεργειακού περιεχομένου για το καθοριστικό βήμα της ταχύτητας αποσύνθεσης. Ένα τέτοιο βήμα μπορεί να περιλαμβάνει, σπάσιμο του δεσμού M-C προς σχηματισμό ριζών M· και C· (ομολυτική διάσπαση). Αυτό παρατηρείται για παράδειγμα στη θερμόλυση του  $\text{Me}_4\text{Pb}$ . Στις περιπτώσεις αυτές η ενέργεια ενεργοποίησης θα εξαρτάται ποσοτικώς από την ισχύ του δεσμού M-C κατά τρόπο που να σχετίζεται με το βαθμό διάσπασης του δεσμού στη μεταβατική κατάσταση. Π.χ στα μέθυλο παράγωγα της ομάδας IVB καθώς η ισχύς των δεσμών M-C ελαττώνεται κατά μήκος της ομάδας, η θερμική αποσύνθεση θα προτιμάται σημαντικά τόσο σε κινητικούς όσο και θερμοδυναμικούς όρους. Ένας άλλος συνηθισμένος δρόμος αποσύνθεσης περιλαμβάνει τη β-απόσπαση υδρογόνου (β-elimination) [4], (Σχ.1.6). Η διαδικασία αυτή είναι δυναμικά αντιστρέψιμη, ενώ όταν το προϊόν M-H είναι ασταθές προς περαιτέρω αποσύνθεση, τότε η πορεία καθίσταται μη-αντιστρέψιμη. Επίσης εάν το μέταλλο αλκύλο παράγωγο (M-R), δεν περιέχει ένα β-άτομο H, η διαδικασία δεν λαμβάνει χώρα. Σαν παράδειγμα αναφέρεται το  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ , το οποίο είναι σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ το  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$  δεν έχει ποτέ απομονωθεί. Επίσης είναι δυνατόν να λαμβάνουν χώρα και άλλοι μηχανισμοί, όπως η α-απόσπαση υδρογόνου (Σχ.1.6). Και οι δυο μεταφορές υδρογόνου, α και β, υποβοηθούνται από την ύπαρξη χαμηλής ενέργειας κενών τροχιακών στο άτομο του μετάλλου [4].



Σχ. 1.6. Η α και β-απόσπαση υδρογόνου

#### 1.4.3. Σταθερότητα στην οξείδωση.

Όλες οι οργανομεταλλικές ενώσεις είναι θερμοδυναμικά ασταθείς ως προς οξείδωση λόγω των μεγάλων αρνητικών ελευθέρων ενεργειών σχηματισμού των  $M_xO_y$ ,  $CO_2$  και  $H_2O$ . Αρκετές επίσης είναι κινητικά ασταθείς ως προς την οξείδωσή τους τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σχεδόν όλα τα μεθυλο παράγωγα της κύριας ομάδας των στοιχείων προσβάλλονται γρήγορα αν και ο  $Me_2Hg$  και τα παράγωγα των στοιχείων της IVB ομάδας είναι αδρανή. Άλλες πάλι, όπως οι  $Me_2Zn$ ,  $Me_3In$ ,  $Me_3Sb$  είναι πολύ εύφλεκτες στον αέρα. Η κινητική αστάθεια στην οξείδωση συνδέεται ίσως με την ύπαρξη κενών τροχιακών χαμηλής ενέργειας (π.χ 5p στο  $Me_3In$ ) ή μη δεσμικών ζευγών  $e^-$ , π.χ  $Me_3Sb$ . Σε αντίθεση τα άλκυλο παράγωγα της ομάδας IVB δεν έχουν κανένα από τα πιο πάνω χαρακτηριστικά και συμπεριφέρονται ως κορεσμένες ενώσεις. Επίσης τα περισσότερα παράγωγα των μετάλλων μετάπτωσης είναι ευοξειδωτα και είναι απαραίτητη η χρήση ατμόσφαιρας αδρανούς αερίου αζώτου ή αργού.

#### 1.4.4. Σταθερότητα στην υδρόλυση

Η υδρόλυση μιας οργανομεταλλικής ένωσης, συχνά περιλαμβάνει πυρηνόφιλη προσθήκη του  $H_2O$  και επομένως διευκολύνεται από την ύπαρξη κενών τροχιακών του μετάλλου και χαμηλής ενέργειας. Επομένως τα οργανικά παράγωγα των στοιχείων

των ομάδων ΙΑ και ΙΙΑ, καθώς και των στοιχείων Zn, Cd, Al, και In υδρολύονται πολύ γρήγορα. Η ταχύτητα της υδρόλυσης εξαρτάται από την πολικότητα του δεσμού M-C : όπου αυτή είναι αρκετά μεγάλη ( $\text{Me}_3\text{Al}$ ) λαμβάνει χώρα γρήγορη προσβολή από το  $\text{H}_2\text{O}$  ενώ όπου αυτή είναι μικρή όπως στο  $\text{Me}_3\text{B}$  δεν λαμβάνει χώρα προσβολή από το νερό σε θερμοκρασία δωματίου αν και υπάρχει ένα κενό τροχιακό  $2p$ , στο άτομο του B.

Τα άλκυλο και άρυλο παράγωγα των στοιχείων των ομάδων IVB και VB, είναι κινητικά αδρανή ως προς την υδρόλυσή τους. Στις ενώσεις αυτές το μεταλλικό άτομο περιβάλλεται από μια συμπληρωμένη οκτάδα  $8e^-$ , ώστε να μην ευνοείται επιπλέον η πυρηνόφιλη προσβολή του νερού. Οι περισσότερες των ουδετέρων οργανικών παραγώγων των μετάλλων μετάπτωσης είναι αδρανείς στην υδρόλυση. Παρολαυτά τα οργανολανθανίδια, είναι υπερβολικά επιρρεπή σε προσβολή από το νερό. Αυτό συμβαίνει λόγω αφενός του πολικού χαρακτήρα του δεσμού, του μεγάλου μεγέθους του κεντρικού ατόμου και αφετέρου λόγω της ύπαρξης αρκετών κενών τροχιακών χαμηλής ενέργειας, τα οποία διευκολύνουν την ένταξη του πυρηνόφιλου.

### 1.5. ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ [3].

Ενώ οι οργανομεταλλικές ενώσεις των στοιχείων των κύριων ομάδων κατατάσσονται εύκολα, ανάλογα με τη θέση του μετάλλου στον περιοδικό πίνακα, για τις ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης (d-block) είναι πιο χρήσιμο να γίνει μια ταξινόμηση ανάλογα με τους οργανικούς υποκαταστάτες που περιέχουν. Στο Σχ.1.5 (του 1.3.6) παρουσιάζονται διάφορες ενώσεις του COT ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ), ανάλογα με τον αριθμό των  $e^-$  που συνεισφέρουν στο δεσμό μετάλλου-μετάλλου. Ενώ συνήθως δεν υπάρχει πρόβλημα με τον συνολικό αριθμό  $e^-$  σθένους, εν τούτοις δημιουργείται σύγχυση όταν υπάρχει κάποια πολωσιμότητα στους δεσμούς μετάλλου υποκαταστάτη (M-L), για δεδομένη οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου. Ένας δεσμός μετάλλου υδρογόνου (M-H) μπορεί να θεωρηθεί ότι σχηματίζεται είτε από  $\text{M}^-$  και  $\text{H}^+$ ,  $\text{M}^\cdot$  και  $\text{H}^\cdot$  είτε και από  $\text{M}^+$  και  $\text{H}^-$ . Σε όλες τις περιπτώσεις το αποτέλεσμα είναι ότι σχηματίζεται ο ίδιος ομοιοπολικός δεσμός, ο οποίος περιέχει τον ίδιο αριθμό  $e^-$  (2), ανεξάρτητα από την τελική πολωσιμότητα του δεσμού  $\text{M}^+-\text{H}^-$  ή  $\text{M}^-\text{H}^+$ . Επομένως είναι απαραίτητο, κατά την αρίθμηση των  $e^-$  να θεωρούμε ότι όλοι οι δεσμοί M-L είναι ομοιοπολικοί. Σαν συνέπεια αυτού ο δεσμός M-H προέρχεται από τη ρίζα  $\text{M}^\cdot$  και  $\text{H}^\cdot$ , ούτως ώστε το  $\text{H}^\cdot$  να

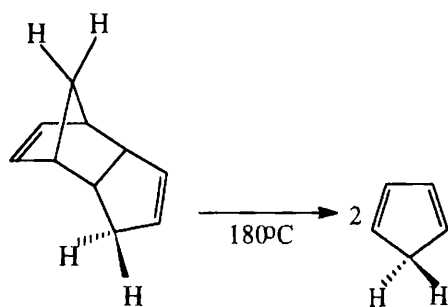


είναι δότης  $1e^-$ . Επίσης ένας δεσμός  $M-C_5H_5$ , πιστεύεται ότι προέρχεται από τη ρίζα  $C_5H_5$  και  $M$ , παρά από τα  $M^+$  και  $C_5H_5^-$ , επιβεβαιώνοντας ότι το  $C_5H_5^-$  είναι τυπικά ένας υποκαταστάτης  $5e^-$ . Επίσης οι υποκαταστάτες κατατάσσονται σύμφωνα με το σύστημα -απτο (απτειν = πιάνω, αγγίζω) το οποίο εισηγήθηκε ο *Cotton* [49-50], και βασίζεται στον αριθμό των ατόμων C του υποκαταστάτη που συνδέονται με το άτομο του μετάλλου. Π.χ το  $Cr_2Mg$  είναι ένα μονο-άπτο μόριο, ενώ το φερροκένιο ένα πεντα-άπτο σύμπλοκο, όπου τα πέντε άτομα του δακτυλίου συνδέονται με το άτομο του σιδήρου. Ένα παράδειγμα ενώσεως που περιέχει δυο τύπους δεσμού, είναι η ένωση  $Cr_2W(CO)_2$ , η οποία μπορεί να γραφεί  $(\eta^3-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_2$ .

### 1.5.1 Ο υποκαταστάτης Cp

#### 1.5.1.1 Ιστορική αναδρομή-Γενικές Ιδιότητες

Το  $C_5H_6$  ( $CpH$ ) [51] είναι μια απλή οργανική ένωση η οποία παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1890 στα πτητικά τμήματα της πίσσας του κάρβουνου, και στα τελευταία πενήντα χρόνια έχει γίνει από τους πιο σημαντικούς υποκαταστάτες στη χημεία των οργανομεταλλικών ενώσεων. Το  $C_5H_6$  ή πιο σωστά το δικυκλοπενταδιένο παρασκευάζεται ακόμη και σήμερα εμπορικά με την ίδια μέθοδο, αν και η κυριότερη πηγή παρασκευής του (εργαστηριακά) (Σχ.1.7), είναι η πυρόλυση υδρογονανθράκων παρουσία ατμού (retro Diels-Alder) προς σχηματισμό του μονομερούς [4].

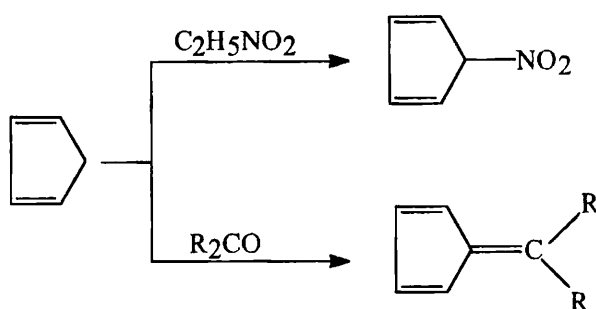


Σχ. 1.7. Παρασκευή του  $CpH$ .

Επειδή το μονομερές είναι ασταθές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για αποφυγή της αντίδρασης διμερισμού του πρέπει να φυλάσσεται σε χαμηλή θερμοκρασία

( $\sim -30^{\circ}\text{C}$ ), υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου [52]. Η ταχύτητα διμερισμού είναι 0,05 %/h στους  $-20^{\circ}\text{C}$ , και 1 %/h στους  $10^{\circ}\text{C}$ . Κατά τη μέθοδο αυτή παράγεται επίσης και μεθυλοκυκλοπενταδιένιο.

Αφού και τυπικά υπάρχουν στο κυκλοπενταδιένιο δυο χαρακτηριστικές ομάδες δηλαδή, οι διπλοί δεσμοί και η ενεργός μεθυλενομάδα, είναι δυνατό να συντεθεί μια μεγάλη ποικιλία παραγώγων κυκλοπενταδιενυλίου [53]. Για παράδειγμα η χλωρίωση του διπλού δεσμού στο  $\text{C}_5\text{H}_6$  το 1846 βοήθησε στη διευκρίνιση της δομής του [54]. Το  $\text{CrH}$  είναι ένα ασθενές οξύ  $\text{pK}_a \sim 17$  και μπορεί να αποπρωτονιωθεί από ισχυρές βάσεις ή αλκαλικά μέταλλα [4]. Γι'αυτό και οι μοναδικές του ιδιότητες οφείλονται στην αρωματική σταθεροποίηση του ανιόντος  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ . Το 1900 [55] ο Thiele παρασκεύασε για πρώτη φορά υποκατεστημένα παράγωγα Cr, μέσω αντίδρασης της ενεργής μεθυλενομάδας. Οι αντιδράσεις αυτές εικονίζονται στο Σχ.1.8.

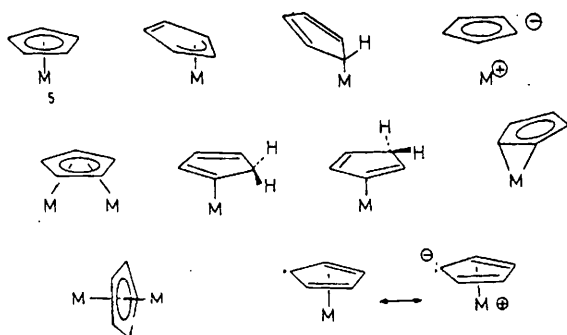


Σχ. 1.8 Αντιδράσεις του  $\text{CrH}$  όπως αναφέρονται από τον Thiele.

Ένα χρόνο αργότερα ο Thiele [56] απομόνωσε το πρώτο παράγωγο κυκλοπενταδιενυλίου του καλίου ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{K}$ ) από την αντίδρασή του με μεταλλικό κάλιο.

Ο υποκαταστάτης  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  εξακολουθεί να είναι ένας απο τους πιο χρήσιμους, αρκεί να αναλογιστεί κανείς ότι περισσότερο από το 80% των γνωστών οργανομεταλλικών ενώσεων των μετάλλων μετάπτωσης περιέχει το δακτύλιο Cr ή παράγωγα αυτού [57-59]. Επίσης σημαντικός είναι και ο αριθμός συμπλόκων του με μέταλλα της κύριας ομάδας [60] καθώς και στοιχείων της f-ομάδας [61-62].

Μέχρι σήμερα έχουν αναφερθεί και χαρακτηριστεί δομικά τουλάχιστον δέκα (10) διαφορετικοί τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη Cr [63], (Σχ. 1.9).



Σχ. 1.9 Διαφορετικοί τρόποι ένταξης του Cp.

Ο υποκαταστάτης αυτός είναι αδρανής ως προς την ηλεκτρόφιλη υποκατάσταση στο δακτύλιο, αν και στην περίπτωση του φερροκενίου η πιο πάνω αντίδραση είναι συνηθισμένη. Επίσης μπορεί να έχει το ρόλο του παρατηρητή, ενώ οι μεταβολές πραγματοποιούνται στο μεταλλικό κέντρο είτε στους άλλους υποκαταστάτες συνδεδεμένους στο μέταλλο. Η μοναδική σημασία του δακτυλίου Cp στη χημεία ένταξης των μετάλλων μετάπτωσης συνοψίζεται [64-65] στα παρακάτω τρία χαρακτηριστικά :

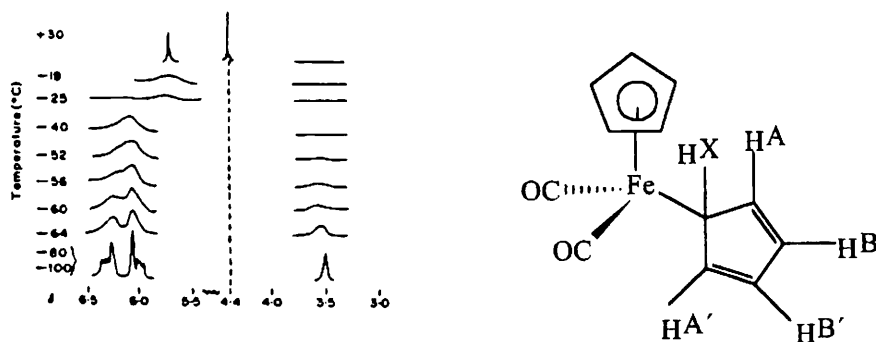
(i) Ο υποκαταστάτης κατέχει τυπικά τρεις θέσεις ένταξης εφόσον εντάσσεται κατά τον  $\eta^5$  τρόπο σε ένα μέταλλο μετάπτωσης. Ο δεσμός χαρακτηρίζεται από μια σχετικά ισχυρή δεσμική αλληλεπίδραση μετάλλου-υποκαταστάτη. Αν και τα ποσοτικά θερμοδυναμικά δεδομένα είναι ακόμη ελλιπή, πιστεύεται ότι για τη διάσπαση του δακτυλίου απαιτείται υψηλότερη ενέργεια (E) συγκριτικά με αυτή για μονοδοντικούς υποκαταστάτες όπως το CO ή οι υποκαταστημένες φωσφίνες.

(ii) Η κινητική αδράνεια αρκετών συμπλόκων κυκλοπενταδιενυλίου είναι ιδιαίτερα μεγάλη, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται με τρόπο εντυπωσιακό από την απομόνωση σταθερών συμπλόκων υδρόλυσης [58], επίσης ενώσεων των οποίων τα μεταλλικά κέντρα βρίσκονται στην υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα [59] ή τέλος στις πιο χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες.

(iii) Γενικά ο τρόπος ένταξης του δακτυλίου Cp και του μετάλλου (M) είναι προβλέψιμος κατά ένα μεγάλο βαθμό, αφού στις περισσότερες των περιπτώσεων διατηρείται ο τρόπος ένταξης  $\eta^5$ .

Παρόλα αυτά ο υποκαταστάτης Cp θεωρείται απλοποιημένα ως ένας ποικίλος μονοδοντικός L, οπότε παρατηρούνται συγγενικές γεωμετρίες (δομές) όπως τετράεδρα

(Cr<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> ή CrML<sub>3</sub>) ή οκτάεδρα (MCrLX<sub>4</sub>). Σε συγκεκριμένες περιπτώσεις παρατηρείται μια ασυνήθιστη συμπεριφορά (δομικά ευκίνητα μόρια “fluxional”) δηλαδή ένας διαφορετικός τρόπος ένταξης του Cr, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). Όπως για παράδειγμα ή ένωση (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>2</sub> (Σχ.1.10).



Σχ. 1.10 Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR συναρτήσει της θερμοκρασίας που δείχνει τη συμπεριφορά δομικά ευκίνητου μορίου (fluxional) για το σύμπλοκο (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>

Το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του συμπλόκου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποτελείται από δυο οξείες κορυφές ίσης ένταξης. Διαπιστώθηκε όμως με πειράματα μεταβλητής θερμοκρασίας ότι η ένταξη των δυο ομάδων Cr είναι διαφορετική και όχι η ίδια όπως πιστευόταν. Συγκεκριμένα με μείωση της θερμοκρασίας, η μια κορυφή δεν μεταβάλλεται ενώ η δεύτερη πλαταίνει και κατόπιν σε χαμηλότερη θερμοκρασία διαχωρίζεται επιπλέον σ'ένα χαρακτηριστικό τύπο φάσματος για ενταγμένο η<sup>1</sup>-Cr.

Οι μεταβολές αυτές που παρατηρούνται με μείωση της θερμοκρασίας οφείλονται στη λεγόμενη δυναμική συμπεριφορά (fluxional behavior) του μορίου. Είναι αρκετά αργή σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει και η ταχύτητα διαμόρφωσης του μορίου. Η φύση της “δυναμικής πορείας” ερμηνεύεται κυρίως με τις σιγματροπικές μεταβολές 1,2 και 1,3 οι οποίες λαμβάνουν χώρα με τη θερμοκρασία, στο δακτύλιο του κυκλοπενταδιενυλίου [66]. Επομένως αλλάζει και ο τρόπος ένταξης του κυκλοπενταδιενυλίου από η<sup>5</sup>→η<sup>3</sup>→η<sup>1</sup> [67].

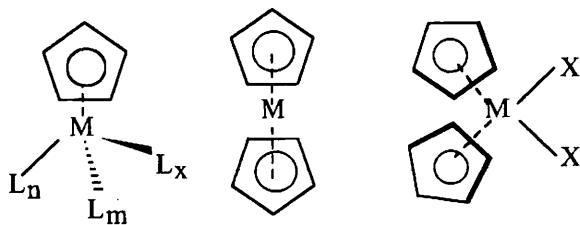
#### 1.5.1.2 Αλατα κυκλοπενταδιενυλίου

Η αντίδραση των αλάτων του κυκλοπενταδιενυλίου CrNa, CrLi, CrK, CrTl, ή των αλογονιδίων του τύπου CrMgX με διάφορα αλκυλαλογονίδια ή άλλα άλκυλο

αντιδραστήρια και σε διαλύτες όπως η υγρή αμμωνία, αιθέρες ή υδρογονάνθρακες αποτελεί μια εύκολη μέθοδο για την παρασκευή αλκυλοποκατεστημένων κυκλοπενταδιενίων. Συνήθως τα άλατα CrNa, CrLi, CrK, δεν απομονώνονται αλλά χρησιμοποιούνται στο διάλυμα σαν ενδιάμεσα για την παρασκευή άλλων μεταλλικών ενώσεων κυκλοπενταδιενυλίου [52]. Το CrLi παρασκευάζεται από το CrH και PhLi [68] ή n-BuLi [69] και έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση μιας μεγάλης ποικιλίας υποκαταστατών του τύπου  $C_5H_4R^-$  όπου R = πρωτοταγής, δευτεροταγής ή τριτοταγής αλκυλομάδα. Το CrNa μπορεί να συντεθεί με πληθώρα τρόπων [70-72]. Το CrNa, γενικά παρασκευάζεται σε διαλύτη THF, και σε απόδοση >95%, ενώ σχηματίζεται και μια μικρή ποσότητα από κυκλοπεντένιο σαν παραπροϊόν. Ο Wilkinson και οι συνεργάτες του [52], διαπίστωσαν ότι το THF, και το DME (1,2-διμεθοξυ-αιθάνιο) αποτελούν τους πιο εύχρηστους διαλύτες για την αντίδραση αλκαλικών μετάλλων με κυκλοπενταδιένια. Επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλοι διαλύτες όπως, ξυλόλιο, Et<sub>2</sub>O, t-BuOH, και μίγμα ξυλολίου-Et<sub>2</sub>O. Κατά τη χρήση DME ως διαλύτη απομονώνεται το κρυσταλλικό προϊόν CrNa·DME σε υψηλό βαθμό καθαρότητας. Επίσης η χρήση NaH σε υγρή NH<sub>3</sub> με κυκλοπενταδιένιο αποτελεί μια εναλλακτική πορεία παρασκευής του. Το CrK σχηματίζεται κατά την αντίδραση μεταλλικού καλίου με κυκλοπενταδιένιο σε τολουόλιο ή ξυλόλιο [56]. Εξ'άλλου το CrTi σχηματίζεται από την αντίδραση Ti<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [73] ή πιο καλά από TiOEt [74-78] με κυκλοπενταδιένιο. Το τελευταίο είναι σχετικά σταθερό στον αέρα ενώ αντιδρά πολύ εύκολα με αλογονίδια των μετάλλων προς σχηματισμό ενώσεων του τύπου  $\eta^5-C_5H_5ML_x$ . Επίσης και με άλλα αντιδραστήρια για την εισαγωγή ενός υποκαταστάτη R στο δακτύλιο κυκλοπενταδιενίου.

### 1.5.2 Κατηγορίες Κυκλοπενταδιένυλο Συμπλόκων.

Αν και προς το παρόν είναι σχεδόν αδύνατο να συνοψίσουμε τον τεράστιο αριθμό των ενώσεων κυκλοπενταδιενίου σχεδόν με κάθε στοιχείο του περιοδικού πίνακα, οι περισσότερες των ενώσεων μετάλλων-μετάπτωσης μπορεί να χωριστούν σε τρεις κυρίως κατηγορίες [79] (Σχ. 1.11).



Σχ. 1.11 . Οι 3 κυριότερες κατηγορίες συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης και Cr.

Η πρώτη ομάδα ενώσεων συγκεντρώνει τα ανάλογα δομικά χαρακτηριστικά του φερροκενίου και οι ενώσεις χαρακτηρίζονται από παράλληλη διευθέτηση και των δύο δακτυλίων. Εκτός από τα υποκατεστημένα στο δακτύλιο, παράγωγα του φερροκενίου, ο αριθμός των παράλληλων μεταλλοκενίων είναι μάλλον περιορισμένος. Η χημεία τους είναι λιγότερο αναπτυγμένη (με εξαίρεση το φερροκένιο) εξαιτίας του περιορισμένου αριθμού των υποκαταστατών οι οποίοι μπορούν να δεσμευθούν στα μεταλλοκένια χωρίς να παραβιάζεται ο κανόνας των 18e. Η μελέτη τους έχει κυρίως επικεντρωθεί στις ηλεκτρονιακές, μαγνητικές και άλλες φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Επίσης, η κυριότερη εφαρμογή τους είναι ως καταλύτες στον πολυμερισμό των αλκενίων [80].

Η δεύτερη ομάδα περιλαμβάνει τα κεκαμμένα μεταλλοκένια (*bent metallocenes*), τα οποία περιέχουν δύο δακτυλίους τοποθετημένους σε μη παράλληλη διευθέτηση με επιπλέον ένταξη πάνω από δύο δοτών  $2e^-$  ή τριών δοτών  $1e^-$ . Οι ενώσεις αυτού του τύπου έχουν παίξει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της χημείας των μετάλλων μετάπτωσης, αφού και η ηλεκτρονιακή τους διαμόρφωση έχει ερευνηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό. Επιπλέον το τμήμα  $MCr_2$  διατηρείται συνήθως αναλλοίωτο στις περισσότερες των αντιδράσεων. Ενώσεις του τύπου  $Cr_2MX_2$ , όπου X ένα αλογόνο, αλογονοειδές ή ουδέτερος υποκαταστάτης, είναι γενικά σταθερές και διαθέτουν πλούσια και ποικίλη χημεία. Παρουσιάζουν ψευδοτετραεδρική γεωμετρία, με τα κέντρα των δακτυλίων Cr να καταλαμβάνουν δύο από τις θέσεις, όπως φαίνεται στο  $Cr_2TiCl_2$ . Πολλές ενώσεις με το γενικό τύπο  $Cr_2MX_2$ , παρασκευάζονται εύκολα με αντίδραση του  $MX_4$  με NaCr.

Τέλος η τρίτη ομάδα είναι αυτή των ενώσεων ‘μισού σάντουιτς’ (*half sandwich*) η οποία έχει ένα μόνο δακτύλιο Cr, τέσσερις ως έξι υποκαταστάτες και η οποία χαρακτηρίζεται από μια τεράστια δομική ποικιλία. Η χημεία των αποκαλούμενων

μορίων με δομή “*piano stool*” αναπτύσσεται ραγδαία, και αναμένονται πολλά και σημαντικά αποτελέσματα.

### 1.5.3 Ενώσεις Κυκλοπενταδιενυλίου- Μέταλλο καρβονυλίων ( $\text{CrM}(\text{CO})_n$ )

Τα  $\text{CrM}(\text{CO})_n$  αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία ενώσεων η χημεία των οποίων έχει μελετηθεί εκτενώς. Με εξαίρεση το  $\text{V}(\text{CO})_6$  το οποίο είναι παραμαγνητική ένωση  $17e^-$ , όλα τα διμερή μεταλλοκαρβονύλια υπακούουν στον κανόνα των  $18e^-$ .

Γενικά το CO θεωρείται δότης  $2e^-$  και μπορεί να δρά τόσο ως τελικός, διγεφυρωμένος ( $\mu_2$ -CO), μεταξύ δύο ατόμων μετάλλου, ή και τριγεφυρωμένος ( $\mu_3$ -CO) μεταξύ τριών ατόμων μετάλλου. Σχεδόν σε όλα τα παραδείγματα ύπαρξης γεφυρωμένου δεσμού, τα μεταλλικά άτομα βρίσκονται μεταξύ τους σε δεσμική απόσταση (δεσμός μετάλλου-μέταλλου). Συχνά οι γέφυρες CO υφίστανται σε ζεύγη και σε δυναμική ισορροπία με τον μη γεφυρωμένο τύπο. Για παράδειγμα η ένωση  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  σε διάλυμα υφίσταται σε ένα μίγμα από τουλάχιστον δυο ισομερή. Από την άλλη τα βαρύτερα μέταλλα προτιμούν τον μη γεφυρωμένο τύπο. Επίσης εκτός των συμμετρικά γεφυρωμένων ομάδων CO έχουν αναφερθεί και παραδείγματα ημιγεφυρωμένων,  $\mu_2$ -CO ομάδων (*semi-bridging*). Τα παράγωγα αυτά θεωρούνται ως ενδιάμεσα μεταξύ τελικών και γεφυρωμένων καρβονυλίων. Ακόμη σε ένα περισσότερο ασύμμετρο τύπο η  $\sigma/\pi$  γέφυρα CO, ενεργεί ως ένας δότης 4 ή  $6e^-$ , γεγονός το οποίο είναι μάλλον ασυνήθιστο για μονοπυρηνικά σύμπλοκα καρβονυλίου (αυτός ο τρόπος ένταξης παρατηρείται στη βινυλομάδα).

Εξαιτίας της εύκολης παρασκευής και της μεγάλης δραστηριότητάς τους τα μεταλλοκαρβονύλια χρησιμοποιούνται συχνά ως αρχικά αντιδραστήρια για την σύνθεση άλλων συμπλόκων χαμηλού σθένους όπως οι μεταλλικές πλειάδες (*clusters*). Σχεδόν όλα τα στοιχεία μετάπτωσης σχηματίζουν ενώσεις στις οποίες το μονοξείδιο του άνθρακα δρα ως υποκαταστάτης. Υπάρχουν τρία ενδιαφέροντα σημεία σχετικά με αυτές τις ενώσεις :

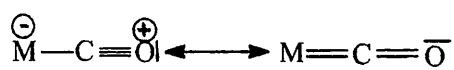
(i) Το μονοξείδιο του άνθρακα αν και δεν θεωρείται πολύ ισχυρή βάση κατά Lewis, σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς με τα μέταλλα στα σύμπλοκα αυτά

(ii) τα μέταλλα είναι πάντοτε σε χαμηλές καταστάσεις οξειδώσεως. Πολύ συχνά είναι στη μηδενική οξειδωτική κατάσταση, καθώς επίσης και σε χαμηλές θετικές και αρνητικές καταστάσεις οξειδώσεως.

(iii) ο κανόνας των  $18e^-$  υπακούεται με αξιοσημείωτη συχνότητα πιθανόν στο 99% των περιπτώσεων.

### 1.5.3.1 Ηλεκτρονιακή απεικόνιση του δεσμού M-CO

Η περιγραφή του δεσμού M-CO ως ένα υβρίδιο συντονισμού (Pauling 1935) (Σχ.1.12) οδηγεί σε μια τάξη δεσμού μεταξύ 1 και 2 για το δεσμό M-C, μεταξύ 2 και 3 για το δεσμό C-O και σε λιγότερο διαχωρισμό φορτίου, γεγονός το οποίο ικανοποιεί την αρχή της ηλεκτροουδετερότητας. Για το λόγο αυτό ακολουθεί μια πιο λεπτομερής ανάλυση του υποκαταστάτη CO.



(Brockway, Pauling, 1935)

Σχ. 1.12 Δομές συντονισμού καρβονυλικού συμπλόκου.

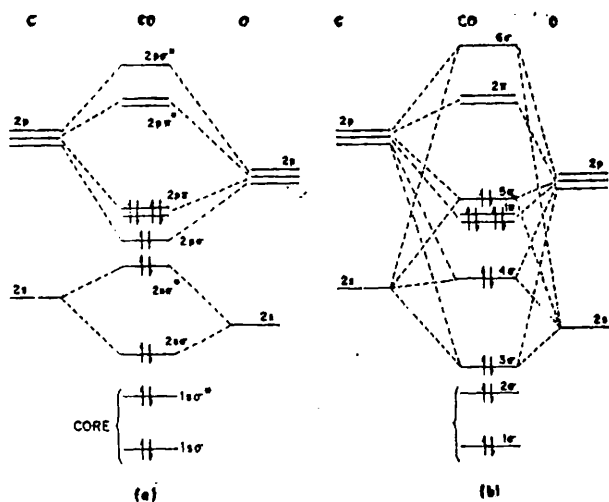
### 1.5.3.2 Ερμηνεία του δεσμού M-CO

Ένα ποιοτικό διάγραμμα μοριακών τροχιακών για το μόριο του CO δίνεται στο Σχ.1.13. Στον απλούστερο τύπο τα  $2s$  τροχιακά του C και του O συνδυάζονται προς σχηματισμό των δεσμικών ( $2s\sigma$ ) και των αντιδεσμικών ( $2s\sigma^*$ ) μοριακών τροχιακών, τα οποία έχουν  $\sigma$ -συμμετρία γύρω από τον διαπυρηνικό άξονα CO (Z-άξονα). Επίσης τα  $2p_z$  τροχιακά των C, O κατευθύνονται γύρω από αυτό τον άξονα και σχηματίζουν τα μοριακά τροχιακά  $2p\sigma$  και  $2p\sigma^*$  με  $\sigma$ -συμμετρία. Εντούτοις τα τροχιακά  $2p_y$  αλληλεπιδρούν προς σχηματισμό μοριακών τροχιακών  $\pi$ -συμμετρίας γύρω από τον άξονα. Επίσης τα ορθογωνικά τροχιακά  $2p_x$  συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο, ούτως ώστε να σχηματίζονται τα διπλώς εκφυλισμένα τροχιακά  $2p\pi$  και  $2p\pi^*$ .

Στην ομάδα σημείων  $C_{\infty h}$  στην οποία ανήκει το CO, όλα τα τροχιακά  $\sigma$ -συμμετρίας μπορούν να αναμιχθούν ανεξάρτητα αν προέρχοντα από  $s$  ή  $p$  τροχιακά, εξαιτίας του γεγονότος ότι ανήκουν στην ίδια τάξη συμμετρίας ( $\sigma^+$ ). Συνέπεια αυτής

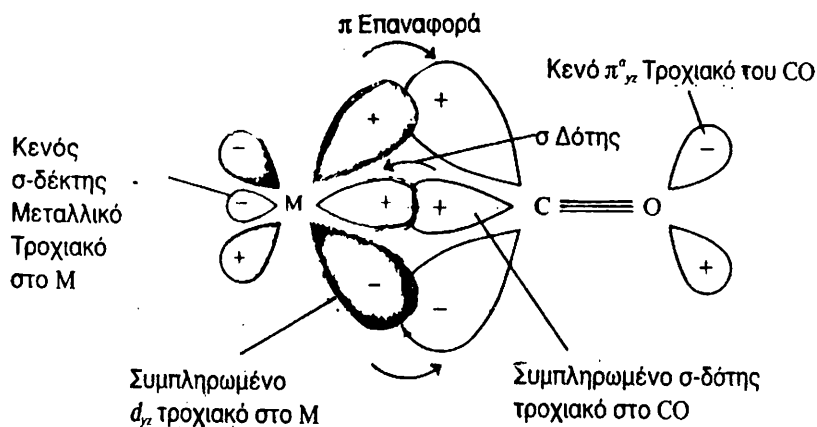


της μίξης είναι ότι το υψηλότερο κατειλημμένο τροχιακό (HOMO) είναι ένα σ-τροχιακό ( $5\sigma$ ) παρά ένα ζεύγος π-τροχιακών. Από την άλλη τα LUMO (χαμηλότερης ενέργειας μη κατειλημμένα τροχιακά) είναι δυο  $2\pi^*$  τροχιακά.



Σχ.1.13 Ποιοτικό διάγραμμα μοριακών τροχιακών για το μόριο του CO (α) χωρίς συνδυασμό των  $s, p$  ατομικών τροχιακών (β) με συνδυασμό των  $s, p$  ατομικών τροχιακών.

Ο γραμμικός δεσμός M-CO έχει ερμηνευτεί λαμβάνοντας υπόψη δυο ειδών αλληλεπιδράσεις. Η πρώτη περιλαμβάνει σ-παροχή από τον C ( $5\sigma$ ) του CO στα παράλληλα κενά τροχιακά του μετάλλου τα οποία κατευθύνονται κατά μήκος του άξονα του δεσμού. Στη δεύτερη λαμβάνει χώρα επαναφορά από συμπληρωμένα  $d\pi$  τροχιακά του μετάλλου ( $\pi$ -συμμετρίας) σε κενά αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά του υποκαταστάτη ( $2\pi$ ) προς σχηματισμό δεσμών  $2\pi$ . Στα καρβονύλια ο  $\pi$ -δεσμός επαναφοράς είναι ο πιο σημαντικός. Η ισχύς του αυξάνεται σε υποκαταστάτες δότες  $2e^-$  στο μέταλλο καθώς και από την παρουσία μηδενικού ή αρνητικού φορτίου στο μέταλλο. Η επαναφορά αυτή επιφέρει αύξηση στην τάξη του δεσμού M-C και ελάττωση της τάξης του δεσμού C-O. Οι  $\sigma$  και  $\pi$  δεσμοί εικονίζονται στο Σχ.1.14.



Σχ.1.14 Συμβατική περιγραφή των δεσμικών αλληλεπιδράσεων σ'ένα καρβονυλικό σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης.

### 1.5.3.3 Φάσματα δονήσεων μεταλλοκαρβονυλίων

Η δονητική φασματοσκοπία και ιδιαίτερα η υπέρυθη, αποτελεί ένα σημαντικό βοήθημα για τη διαπίστωση της δομής των ενώσεων καρβονυλίου.

Η απλούστερη ίσως χρήση είναι η διάκριση μεταξύ ακραίων, διπλά ή τριπλά γεφυρωμένων CO. Μείωση της τάξης του δεσμού κατά μήκος της πιο πάνω σειράς, προκαλεί και μείωση της δόνησης τάσης  $\nu_{\text{CO}}$ . Σε αφόρτιστες ενώσεις, οι ακραίες CO απορροφούν στα  $2140\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ , οι  $\mu_2\text{-CO}$  στα  $1850\text{-}1700$  ενώ οι  $\mu_3\text{-CO}$  στα  $1700\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ . Οι δονήσεις τάσης C-O των ενώσεων M-CO απορροφούν σε χαμηλότερες συχνότητες από αυτή του ελεύθερου CO στα  $2143\text{ cm}^{-1}$  [4].

Εξ'άλλου π-επαναφορά από το M στα  $\pi^*$  τροχιακά του CO ελαττώνει την τάξη του δεσμού C-O. Γενικά όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του μετάλλου, τόσο μεγαλύτερη είναι η επαναφορά (*π-back bonding*) και τόσο περισσότερο μειώνεται η τάξη του δεσμού C-O και η συχνότητα του. Μιλώντας σε όρους μοριακών τροχιακών, η υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα του M σημαίνει ότι τα π-τροχιακά του έχουν υψηλή ενέργεια. Επομένως υπάρχει μια σημαντικά ισχυρή αλληλεπίδραση με τα  $\pi^*$  τροχιακά του CO, οδηγώντας αξιοσημείωτα σε ηλεκτρονιακό απεντοπισμό σ'αυτά τα τροχιακά.

Από την άλλη είναι λιγότερο εύκολο να προβλέψουμε την επίδραση του σ-δεσμού M-CO στην τάξη του δεσμού CO. Παρόλα αυτά, πιστεύεται ότι το φαινόμενο της επαναφοράς (*π-back bonding*) είναι αυτό που κυριαρχεί και επομένως οι συχνότητες  $\nu_{\text{CO}}$  μπορούν να γίνουν αντιληπτές μόνο βάσει αυτού.

Καθώς προστίθεται αρνητικό φορτίο, η ισχύς του δεσμού επαναφοράς αυξάνει και ταυτόχρονα μειώνεται η συχνότητα  $\nu_{\text{CO}}$ . Εντούτοις όσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς

του δεσμού επαναφοράς, τόσο ισχυρότερος γίνεται ο δεσμός M-C οδηγώντας σε μια αύξηση της συχνότητας δόνησης τάσης του.

Επιπλέον μπορεί να πιστοποιηθεί ένα σχετικά συμμετρικό μόριο, με χρήση αυτής της τεχνικής. Η μέθοδος επίσης έχει χρησιμοποιηθεί στο χαρακτηρισμό γεωμετρικών ισομερών υποκατεστημένων οκταεδρικών ενώσεων του τύπου  $M(CO)_nL_{6-n}$ . Για παράδειγμα το ισομερές *cis*- $L_2M(CO)_4$ , όπου  $L=PR_3$  κλπ, έχει 4 ενεργές δονήσεις στο φάσμα υπερέθρου, ενώ το *trans*- $L_2Mo(CO)_4$  μόνο 1 ενεργή δόνηση. Εντούτοις σε περιπτώσεις αμφιβολίας συνίσταται και η χρήση της φασματοσκοπίας Raman. Εφόσον οι υποκαταστάτες είναι ασύμμετροι, η συμμετρία του μορίου θα αποκλίνει επίσης από την ιδεατή.

#### 1.5.4 Σύμπλοκα τεταρτοταγών φωσφινών [ $CrML_n(PR_3)_m$ ]

##### 1.5.4.1. Οι φωσφίνες σαν υποκαταστάτες ( $PR_3$ )

Οι τεταρτοταγείς φωσφίνες, είναι σημαντικά αντιδραστήρια διότι αποτελούν μια από τις ελάχιστες κατηγορίες υποκαταστατών στους οποίους οι ηλεκτρονικές όσο και οι στερικές ιδιότητες μπορούν να μεταβάλλονται κατά ένα συστηματικό και προβλέψιμο τρόπο, ανάλογα με το είδος της ομάδας R. Σταθεροποιούν επίσης εξαιρετικά μεγάλη ποικιλία συμπλόκων του τύπου  $(PR_3)_mM-L$ , με μεγάλο ενδιαφέρον για τους οργανομεταλλικούς χημικούς.

Όπως η  $NH_3$  έτσι και οι φωσφίνες έχουν ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων στο κεντρικό άτομο, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στο μέταλλο. Αντίθετα με την αμμωνία όμως, οι φωσφίνες είναι π-οξέα σε βαθμό ο οποίος εξαρτάται από τη φύση των ομάδων R. Για τις αλκυλο-φωσφίνες η π-οξύτητα είναι ασθενής, ενώ η παρουσία ομάδων όπως άρυλο,  $-NR_2$  και OR επιφέρει αύξηση της οξύτητας.

Οι υποκαταστάτες  $PR_3$  μπορούν επίσης να συμμετέχουν σε σύστημα π-επαναφοράς επειδή το άτομο του φωσφόρου διαθέτει ελεύθερα  $dp$  τροχιακά που μπορούν να συγκριθούν με τα  $\pi^*$ -τροχιακά στους υποκαταστάτες CO για την ηλεκτρονιακή πυκνότητα που μεταφέρεται από το μεταλλικό κέντρο στους περιβάλλοντες υποκαταστάτες.

Ένα σημαντικό εργαλείο στη δομική ταυτοποίηση των οργανομεταλλικών παραγώγων που περιέχουν φώσφορο υποκαταστάτες είναι και η φασματοσκοπία  $^{31}P$ -

NMR. Οι παρατηρούμενες συζεύξεις spin-spin, είναι συχνά διαγνωστικά μέσα συγκεκριμένων γεωμετρικών δομών.

## 1.6 ΜΕΤΑΛΛΟΚΕΝΙΑ

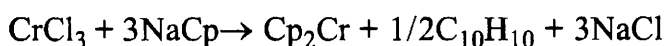
Ο πιο σημαντικός αντιπρόσωπος της κατηγορίας αυτής είναι το φερροκένιο  $\text{Cr}_2\text{Fe}$  ή δις ( $\eta^5$ -κυκλοπενταδιενυλο)σίδηρος(II). Αρχικά το ενδιαφέρον γι'αυτού του τύπου τις ενώσεις προερχόταν από την αξιοσημείωτη θερμική του σταθερότητα (αποσύνθεση σε  $\Delta > 500^\circ\text{C}$ ) και τον αρωματικό τους χαρακτήρα.

Οι συνηθισμένες μέθοδοι παρασκευής των ουδετέρων μεταλλοκενίων  $\text{Cr}_2\text{M}$  είναι :

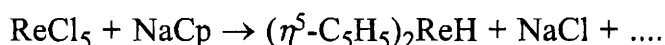
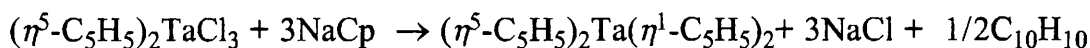
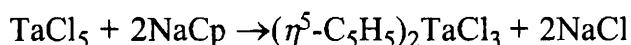


1). *Θερμική επεξεργασία μεταλλικών αλογονιδίων με NaCr ή TICr σε διαλύτες όπως THF, DME, NH<sub>3</sub> (DME = 1,2-διμεθοξυαιθάνιο).*

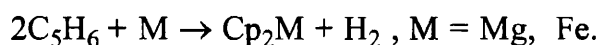
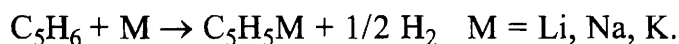
Τα αλογονίδια  $\text{MX}_3$  των μετάλλων Fe, Co, Ni είναι εύκολα διαθέσιμα, ενώ για τα  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  είναι απαραίτητη η περίσσεια NaCr. Το NaCr εκτός από μια πηγή ιόντων Cr, μπορεί επίσης να δράσει και ως αναγωγικό αντιδραστήριο.



Σε αρκετές περιπτώσεις η χρήση NaCr με άλατα μετάλλων της 2ης και 3ης σειράς (4d, 5d) δεν οδηγεί στο σχηματισμό ενώσεων  $\text{Cr}_2\text{M}$ , αλλά υδριδο-συμπλόκων ή ενώσεων με δακτυλίους κυκλοπενταδιενυλίου οι οποίοι συνδέονται ως μονοάπτο ( $\eta^1$ ).

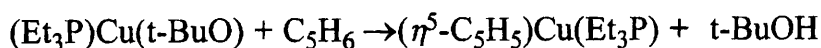


2). *Αντίδραση μετάλλων με το μονομερές του κυκλοπενταδιενίου  $\text{C}_5\text{H}_6$ .*



Είναι αξιοσημείωτο ότι τα λιγότερο ηλεκτροθετικά μέταλλα αντιδρούν μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες.

3) Αντίδραση άλατος μετάλλου με κυκλοπενταδιένιο παρουσία περίσσειας βάσεως.



Στην περίπτωση αυτή η περίσσεια της βάσεως απαιτείται εφόσον το ανιόν του άλατος είναι ανεπαρκώς βασικό για την αποπρωτονίωση του  $\text{C}_5\text{H}_6$ .



Εναλλακτικά το  $\text{MX}_3$  μπορεί να αναχθεί “*in situ*” με χρήση Zn ή Hg και κατόπιν ακολουθεί η προσθήκη του κυκλοπενταδιενίου



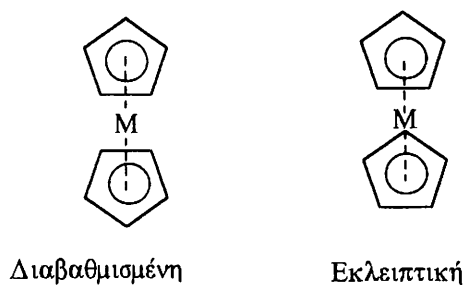
### 1.6.1 Γενικές Ιδιότητες

Τα μεταλλοκένια είναι έγχρωμα κρυσταλλικά στερεά με  $\Sigma.T = 169\text{-}173^\circ\text{C}$  (για τα μέταλλα μετάπτωσης της 1ης σειράς). Είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες και μπορούν να καθαρισθούν με εξάχνωση. Υπάρχουν παραδείγματα ουδέτερων μορίων  $\text{Cp}_2\text{M}$  για όλα τα στοιχεία μετάπτωσης της 1ης σειράς και εκτός από το φερροκένιο, είναι όλα ευαίσθητα στον αέρα, παραμαγνητικά και παραβιάζουν τον κανόνα των  $18e^-$ . Το νικελοκένιο ( $\text{Cp}_2\text{Ni}$ ) μπορεί να παρασκευαστεί κατά ασφαλή τρόπο από προπτυχιακούς φοιτητές, κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών τους μαθημάτων, αλλά χρειάζεται ειδική προσοχή με το χρωμοκένιο ( $\text{Cp}_2\text{Cr}$ ) γιατί εκρήγνυται πολύ εύκολα. Το τιτανοκένιο ( $\text{Cp}_2\text{Ti}$ ) είναι πάρα πολύ δραστικό, και αρκετά σταθερό. Τα ουδέτερα μεταλλοκένια διαθέτουν μεγάλη ποικιλία χρωμάτων όπως,  $\text{Cp}_2\text{V}$  (πράσινο),  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  (πορτοκαλί),  $\text{Cp}_2\text{Ni}$  (πράσινο). Όλα τα σύμπλοκα  $\text{Cp}_2\text{M}$  μπορούν να οξειδωθούν ηλεκτροχημικά με σχηματισμό προϊόντων του τύπου  $[\text{Cp}_2\text{M}]^+$ . Το ζεύγος  $\text{Cp}_2\text{Fe}-[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$  ( $E^0 = -0.3\text{V}$ ) χρησιμοποιείται σαν ζεύγος αναφοράς σε ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Επίσης υπάρχει σημαντικό ενδιαφέρον για επιστρωμένα ηλεκτρόδια με οργανομεταλλικά σύμπλοκα όπως το  $\text{Cp}_2\text{Fe}$ , σε μια προσπάθεια να κατασκευάσουμε καλύτερες ηλεκτροχημικές κυψελίδες.

### 1.6.2 Δομή των μεταλλοκενίων

Η δομή του φερροκενίου στη στερεά κατάσταση βρέθηκε να είναι διαβαθμισμένη (*staggered*) αλλά τα βαρύτερα ανάλογα του ρουθενοκενίου και οσμοκενίου έχουν εκλειπτική δομή στην ίδια φάση (Σχ.1.15). Παλαιότερα αυτό ερμηνευόταν με τις

απόσεις C-C ή H-H (ή και των δυο) μεταξύ των δυο δακτυλίων, πράγμα που αναγκάζει το μόριο του φερροκενίου να έχει τη διαβαθμισμένη διαμόρφωση. Εν τούτοις στην αέρια φάση η δομή του είναι εκλειπτική, με ενεργειακό φράγμα περιστροφής μόνο  $\approx 4$  kJ/mol. Άρα οι δακτύλιοι είναι δυνατό να περιστρέφονται και η δομή που υιοθετείται από τον κρύσταλλο είναι ευαίσθητη σε δυνάμεις συσσωρεύσεως του κρυστάλλου (*crystal packing*).



Σχ. 1.15 Οι δυο δυνατές διαμορφώσεις των μεταλλοκενίων

Οι δεσμοί στο φερροκένιο είναι πολύπλοκοι αλλά υπάρχει ξεκάθαρα μεγάλη αλληλεπίδραση μεταξύ π-δεσμικών τροχιακών στους δακτυλίους Cr με τα  $3d_{xz}$  και  $3d_{yz}$  ατομικά τροχιακά του σιδήρου. Επιπλέον υπάρχει κάποια αλληλεπίδραση μεταξύ των 4p ατομικών τροχιακών με τα  $\pi^*$  αντιδεσμικά τροχιακά των δακτυλίων Cr. Ο δακτύλιος του φερροκενίου έχει ένα σημαντικό αρνητικό φορτίο. Το γεγονός αυτό αντανακλάται στις ακόλουθες ιδιότητες. Το φερροκένιο όπως και τα  $\text{Cr}_2\text{Ru}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Os}$  υφίστανται ηλεκτρόφιλη υποκατάσταση. Σε σύγκριση με το βενζόλιο το φερροκένιο αντιδρά  $3 \times 10^6$  γρηγορότερα. Το ηλεκτρόφιλο αντιδραστήριο δεν πρέπει να είναι οξειδωτικό, δεδομένου ότι η υποκατάσταση θα αντικαθιστόταν από την οξείδωσή του προς το ανάλογο  $\text{Cr}_2\text{Fe}^+$ , που περιέχει Fe(III), το οποίο είναι αδρανές σε ηλεκτρόφιλα αντιδραστήρια. Χρησιμοποιώντας ισχυρά οξέα, το φερροκένιο μπορεί να πρωτονιωθεί στο μέταλλο, ενώ το κατιόν  $[\text{Cr}_2\text{FeH}]^+$  είναι ανιχνεύσιμο με τη βοήθεια φασματοσκοπίας  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta_{\text{H}} = -2.1$  ppm). Χαρακτηριστικές αντιδράσεις τις οποίες υφίσταται το φερροκένιο είναι οι παρακάτω :

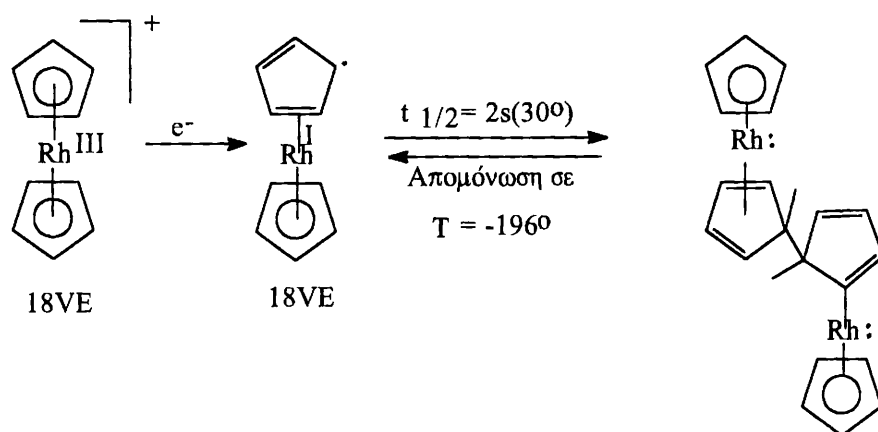
#### Αντίδραση Friedel-Crafts.



### Αντίδραση Mannich



Εξ'άλλου, τα ιόντα  $[\text{Cp}_2\text{Rh}]^+$ ,  $[\text{Cp}_2\text{Ir}]^+$ ,  $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$ , ( $18e^-$ ) είναι πολύ σταθερά σε αντίθεση με τα ουδέτερα μονομερή  $\text{Cp}_2\text{Rh}$  και  $\text{Cp}_2\text{Ir}$ , τα οποία μέχρι σήμερα έχουν παρατηρηθεί μόνο κατά την απομόνωσή τους σε μήτρες χαμηλής θερμοκρασίας [80]. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τα δυο διμερίζονται πολύ γρήγορα. Επιπλέον μελέτες EPR και υπολογισμού ΕΗΜΟ προτείνουν ότι στα σύμπλοκα αυτά, το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο εντοπίζεται κυρίως στους δακτυλίους Cp (Σχ.1.16).



Σχ. 1.16 Διμερισμός του  $[\text{Cp}_2\text{Rh}]^+$  σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Από την άλλη, το νικελοκένιο είναι το μοναδικό παράγωγο αυτής της κατηγορίας ενώσεων με  $20e^-$  σθένους. Είναι παραμαγνητικό και οξειδώνεται εύκολα στο ανιόν  $19e^-$   $[\text{Cp}_2\text{Ni}]^+$ , το οποίο είναι μικρής σταθερότητας. Παρόλα αυτά σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε εξαιρετικά καθαρούς διαλύτες, έχει παρατηρηθεί επιπλέον οξείδωση προς το δικατιόν  $[\text{Cp}_2\text{Ni}]^{2+}$ , όπως και αναγωγή στο ανιόν  $[\text{Cp}_2\text{Ni}]^-$ . Η μεγάλη δραστηριότητα του τιτανοκενίου που αναφέραμε προηγουμένως, είναι επίσης χαρακτηριστική ενός μεγάλου αριθμού μεταλλοκενίων των μετάλλων μετάπτωσης, για παράδειγμα  $\text{Cp}_2\text{Mo}$  και  $\text{Cp}_2\text{Nb}$ . Ενώσεις στοιχείων του τύπου αυτού,  $\text{Cp}_2\text{MX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{I}$ ), έχουν αρχίσει να μελετούνται τα τελευταία χρόνια. Είναι γενικά

σταθερές και διαθέτουν πλούσια και ποικίλη χημεία. Τέτοιες ενώσεις παρουσιάζουν ψευδοτετραεδρική ένταξη, με τα κέντρα των δακτυλίων Cr να καταλαμβάνουν δυο από τις τετραεδρικές θέσεις, όπως φαίνεται για το τιτανοκένο διχλωρίδιο  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ .

## ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- [1]. Butler. S. I, Harrod. F. J, “Ανόργανη Χημεία, αρχές και εφαρμογές”, Εκδόσεις Κωσταράκη, 1994.
- [2]. Crabtree. R. H, “The Organometallic Chemistry of the Transition Metals”, Wiley, New York, 1988
- [3]. Powell. P, “Principles of Organometallic Chemistry”, 2nd Ed, Chapman and Hall, London, 1988.
- [4]. Elschenbroich. C, Salzer. A, “Organometallics, a Concise Introduction”. VCH, 1992.
- [5]. Thayer. J. S, Adv. Organomet. Chem, vol 13, (1975), σελ 1.
- [6]. Cadet de Gassicourt, L.C, Mem. Math. Phys. 3, (1760), 623.
- [7]. Thayer. J. S, J. Chem. Educ. 43, (1966), 594.
- [8]. Thayer. J. S, J. Chem. Educ. 46, (1966), 442.
- [9]. Pope. W. J and Peachey. S. J, J. Chem. Soc. 95, (1909), 571.
- [10]. Dennis. L. M, Work. R. W, Rochow, E. G. and Chamot. E. M, J. Am. Chem. Soc. 56, (1934), 1047.
- [11]. Morgan. G. T, “Organic derivatives of Arsenic and Antimony”, Longans, Green, London, 1918.
- [12]. Christiansen. W. G, “Organic derivatives of Antimony”, Amer. Chem. Soc, New York, 1925.
- [13]. Runge. F, “Organometallverbindungen”, Stuttgart, 1944.
- [14]. Whitmore. F. C, “Organic Compounds of Mercury”, Amer. Chem. Soc, New York, 1921.
- [15]. Schlenk. W, Holtz. J, Ber. 50, (1917), 262.
- [16]. Ziegler. K, Kolonius. H, Annalen. 479, (1930), 135.
- [17]. Ziegler. K, Adv. Organomet. Chem. 6, (1968), 1.
- [18]. Gilman. H, Adv. Organomet. Chem. 7, (1968), 1.
- [19]. Gariett. A. B, J. Chem. Educ. 39, (1962), 414.



- [20]. Niokerson. S. P, J. Chem. Educ. 31, (1954), 560.
- [21]. Kipping. F. S, Lloyd. L, J. Chem Soc. 79, (1901), 449.
- [22]. Friedel. C, Crafts. J. M, C. R. Acad. Sci 84, (1877), 1392.
- [23]. Muller. R, J. Chem. Educ. 42, (1965), 41.
- [24] (α). Natta. G, Angew. Chem. 76, (1964), 553, (β). Ziegler. K, Angew. Chem. 76, (1964), 545.
- [25]. Paneth. F. A, Hofeditz. W, Ber. 62, (1929), 1335.
- [26]. Paneth. F. A, Loleit. H, J. Chem. Soc, (1935), 366
- [27]. Schutzenberger. H. P, Annalen. 15, (1868), 100.
- [28]. King. R. B, Adv. Organomet. Chem. 2, (1964), 157.
- [29]. Trout. W. E, J. Chem. Educ. 15, (1938), 113.
- [30]. Sidgwick. N. V, "The Electronic Theory of Valence", σελ 163, Oxford University press, London and N. York, 1977.
- [31]. Bird. C. W, Chem. Rev. 62, (1962), 283.
- [32]. Reppe. W., Annalen, 582, (1953), 1.
- [33]. Copenhavee. J, Bigelow. M. H, "Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry", Reinhold, N. York, 1949.
- [34]. Kealy. T. J, Pauson. P. J, Nature, 168, (1951), 1039.
- [35]. Miller. S. A, Tebboth. J. A, Tremaine. T. F. J. Chem. Soc, (1952), 632.
- [36]. Wilkinson. G, Rosenblum. M, Whiting. H. C, Woodward. R. B. J. Am. Chem. Soc. 74, (1952), 2125
- [37]. Fischer. E. O, Pfab. W. Z. Naturforsch. B7 (1952), 378.
- [38]. Dunitz. J. D, Orgel. L. E. Nature, 171, (1953), 121.
- [39]. Eiland. F. F, Pepinsky. R. J. Am. Chem. Soc, 74, (1952), 4971.
- [40]. Seyferth. D, Davison. A. Science, 182, (1973), 699.
- [41]. Woodward. R. B, Rosenblum. M. A, Whiting. M. C. J. Am. Chem. Soc, 74, (1952), 3458.
- [42]. Chatt. J, Duncanson. L. A, J. Chem. Soc, (1953), 2939.
- [43]. Dunitz. J. D, Orgel. L. E, J. Chem. Phys, 23, (1955), 954.
- [44]. Jaffe. H. H, J. Chem. Phys, 21, (1955), 156.
- [45]. Noffit. W, J. Am. Chem. Soc, 76, (1954), 3386.
- [46]. Longuet-Higgins. H. C, Orgel. L. E, J. Chem. Soc, (1956), 1969.

- [47]. Brill. R, Z. Kristallogr, Kristallogeometrie, Kristallophys, Kristallchem, 65, (1927), 89.
- [48]. A. D. Ryabov, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 30, (1991), 931.
- [49]. Cotton. F. A, J. Am. Chem. Soc, 90, (1968), 6230.
- [50]. Huheey. J. E, “Ανόργανη Χημεία-Αρχές δομή δραστηριότητα”, Εκδόσεις Παρίκος 1994.
- [51]. Coville. N. J, De Plooy. E. K, Pickl. W, Coord. Chem. Rev, 116, (1992), 1
- [52]. Birmingham. M. J, Adv. Organomet. Chem, (1964), 365.
- [53]. Wilson. P. J, Wells. J. H, Chem, Rev, 34, (1994), 1.
- [54]. Kraemer. G, Spilker. A, Chem. Ber, 29, (1896), 552.
- [55]. Thiele. J, Chem. Ber, 33, (1900), 666.
- [56]. Thiele. J, Chem. Ber, 34, (1901), 68.
- [57]. Okuda. J, Comments. Inorg. Chem, 16, (1994), 185.
- [58]. (α) Siemeling. U, Hoffmann. G, J. Organomet. Chem, 475, (1994), 229. (β) Siemeling. U, J. Chem. Soc, (1992), 1335.
- [59]. Jutzi. P, Dalhaus. J, Coord. Chem, Rev, 157, (1994), 179.
- [60]. Jutzi. P, Adv. Organomet. Chem, 26, (1986), 17.
- [61]. Van den Hende. J. R, Hitchcock. P. B, Lappert. M. F, Nile. F. A, J. Organomet. Chem, 472, (1994), 79.
- [62]. Marks. T. J, Fragala IL (eds), (1981). Fundamental and Technological aspects of the f-elements; Reidel, Dordrecht, Organometallics of the f-elements, Marks. T. J, Fischer, RD (eds), (1979) reidel, Dordrecht.
- [63]. O'Connor. M. J, Casey. R. C, Chem, Rev, 87, (1987), 307.
- [64]. King. R. B, Inorg. Chem, (1965), 82.
- [65]. Cotton. F. A, Progr. Inorg. Chem, 1, (1959), 1.
- [66]. Jutzi. P, Chem. Rev, 86, (1986), 983.
- [67]. Cheong. M, Basolo. F, Organometallics, 1, (1988), 2041.
- [68]. Linn. W. J, Sharkey. W. H, J. Am. Chem. Soc, 79, (1957), 4970.
- [69]. Schaaf. R. L, Kon. P. T, Lenk. C. T, Deck. E. P, J. Org. Chem, 25, (1960), 1986.
- [70]. Ziegler. K, Froitzheim. H, Kuhlhorn. K, Hafner, Chem. Ber, 189, (1956), 434.
- [71]. Taylor. R. S, Connor, R, J. Org. Chem, 6, (1941), 696.
- [72]. Huckel. C. W, Schwen. R, Chem. Ber, 89, (1956), 150.
- [73]. Cotton. F. A, Reynolds. L. T, J. Am. Chem. Soc, 80 (1958), 269.

- [74]. Sidgwick. N. V, Sutton. L. E, J. Chem. Soc, 1461, (1930).
- [75]. Menzies. R. C, J. Chem. Soc, 1571., (1930).
- [76]. Spink. W. C, Rausch. M. D, J. Organomet. Chem, 308, (1986), C1.
- [77]. Conway. B. G, Rausch. M. D, Organometallics, 4, (1985), 688.
- [78]. Singh. P, Rausch. M. D, Bitterwolf. T. E, J. Organomet. Chem, 352, (1988), 273.
- [79]. Okuda. J, Top. Curr. Chem, 160, σελ 98.
- [80]. Sheats. J, Inorg. Chem, (1979), 1443.

## 2. ΧΡΗΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

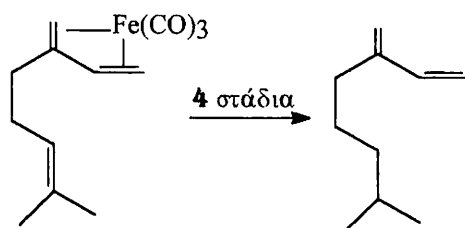
### 2.1. ΓΕΝΙΚΑ [1]

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις διαθέτουν ευρύ φάσμα εφαρμογών και χρήσεων. Κυρίως όμως χρησιμοποιούνται σαν αντιδραστήρια ή καταλύτες στην οργανική σύνθεση.

Για παράδειγμα για τη σύνθεση της ένωσης l-dopa (χρησιμοποιείται στη θεραπεία της ασθένειας του Parkinson) και d, l-εστρόνης, χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες διαλυτές χειρόμορφες ενώσεις οργανο-ροδίου και κοβαλτίου ( $C_5H_5Co(CO)_2$ ). Επίσης είναι πολύ γνωστές και μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές εφαρμογές των οργανομεταλλικών ενώσεων, όπως η καταλυτική καρβονυλίωση της  $CH_3OH$  σε  $CH_3CO_2H$  παρουσία ιόντων  $cis-[Rh(CO)_2I_2]^-$ . Στις μέρες μας μεγαλύτερη έμφαση δίνεται στις δυναμικές εφαρμογές των οργανομεταλλικών ενώσεων και ειδικότερα σαν αντιδραστήρια στην οργανική σύνθεση και ακόμη σαν ιχνηλατών στη μοριακή βιολογία.

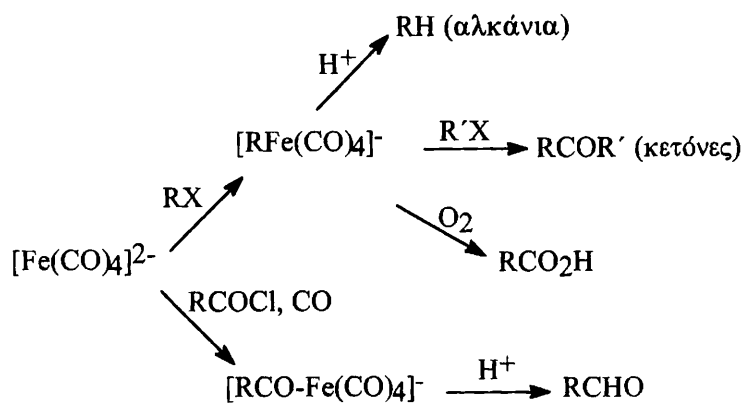
Παρακάτω αναφέρονται μερικά παραδείγματα εφαρμογών των ενώσεων αυτών.

Οργανομεταλλικά θραύσματα, όπως το  $Fe(CO)_3$  βρίσκουν εφαρμογή σαν αντιδραστήρια προστασίας σε αντιδράσεις οργανικής σύνθεσης όπως στην προστασία των διενίων. Η ομάδα του διενίου της ένωσης του Σχ.2.1 μπορεί να προστατευθεί απο αντιδράσεις υδρογόνωσης μέσω ένταξης της με το  $Fe(CO)_3$ . Όταν υδρογονωθεί ο υπολειπόμενος δεσμός  $C=C$ , το  $Fe(CO)_3$  μπορεί να αποσυμπλοκοποιηθεί με επεξεργασία μιας ποικιλίας αντιδραστηρίων, όπως τα  $Ce^{4+}$  και  $FeCl_3$ . Η ομάδα αυτή είναι επίσης χρήσιμη για την προώθηση της ισομερίωσης του διενίου.



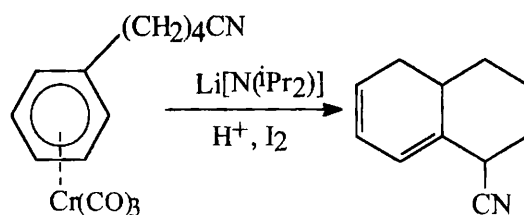
Σχ. 2.1 Προστασία διενίου κατά την οργανική σύνθεση

Ένα άλλο ιδιαίτερα χρήσιμο αντιδραστήριο σύνθεσης είναι το  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ . Το διανιόν του  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ , μετατρέπει αλκύλια και αλκυλαλογονίδια σε μια ποικιλία προϊόντων όπως αλκάνια, αλδεύδες, κετόνες και καρβοξυλικά οξέα.



Σχ. 2.2 Αντιδράσεις του  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$

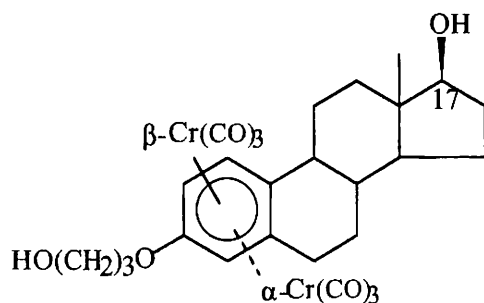
Άλλη μια σημαντική χρήση οργανομεταλλικής αντίδρασης αποτελεί το κλείσιμο του δακτυλίου (κυκλοποίηση) μέσω ενδομοριακής προσβολής ενός καρβανιόντος σε μέταλλο συμπλοκοποιημένα βενζόλια για σχηματισμό ενωμένων δικυκλικών δακτυλίων Σχ.2.3. Να σημειώσουμε ότι στην περίπτωση αυτή η αποσυμπλοκοποίηση της ομάδας  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  επιτυγχάνεται μέσω οξείδωσης με  $\text{I}_2$ .



Σχ. 2.3 Αντίδραση κυκλοποίησης

Σαν μια τελευταία εφαρμογή τους αναφέρουμε ότι πρόσφατα [2] έγινε αρκετή πρόοδος σε μη ραδιοϊσοτοπική επισήμανση σημαντικών βιοχημικών μορίων τα οποία προσδέονται με ομάδες μέταλλο καρβονυλίων, όπως τα  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  και

$\text{Co}_2(\text{CO})_6$  χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία FT-IR, για την ανίχνευση των δονήσεων  $\nu_{\text{CO}}$  των ιχνηλατών. Η περιοχή της  $\nu_{\text{CO}}$  είναι ελεύθερη, χωρίς καμιά χαρακτηριστική κορυφή της οντότητας του στεροειδούς, δηλαδή των δονήσεων του δακτυλίου  $\nu_{\text{CH}}$ ,  $\nu_{\text{CC}}$ . Επομένως οι δονήσεις μπορούν να ανιχνευθούν σχετικά εύκολα, με τον όρο ότι θα σαρώσουμε πολλές φορές το δείγμα μας και επιπλέον ότι οι συγκεντρώσεις των οργανομεταλλικών ιχνηλατών είναι πολύ μικρές. Μεταξύ των μορίων βιοχημικού ενδιαφέροντος τα οποία έχουν μελετηθεί, είναι και το βενζολικό ορμονικό στεροειδές, η 17β-εστραδιόλη, με μεγάλη σημασία στην ανάπτυξη του καρκίνου του μαστού. Συμπλοκοποίηση του  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  στη διαφοροποιημένη 17β-εστραδιόλη (Σχ.2.4) οδηγεί σε δυο διαστερεοϊσομερή (α και β, ανάλογα με τη διευθέτηση του θραύσματος της υδροξυλομάδας της θέσεως 17), τα οποία μπορούν να διαχωρισθούν με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας. Το α ισομερές είναι πιο χρήσιμο για βιοχημική μελέτη, επειδή έχει συγκρίσιμη δεσμική συγγένεια με αυτή της 17β με τις θέσεις του ορμονικού αποδέκτη στις πρωτεΐνες. Η νέα αυτή προσέγγιση των βιοοργανομεταλλικών επισημαντών υπόσχεται πολλά για το μέλλον και την ανάπτυξη της βιολογικής έρευνας, ειδικά όταν οι συνηθισμένες ραδιοχημικές διαδικασίες αποδεικνύονται δύσχρηστες ή επικίνδυνες.



Σχ.2.4 Παράδειγμα εφαρμογής της πιο πάνω τεχνικής

## ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- [1]. Butler. . S, Harrod. J. F, “Ανόργανη Χημεία Αρχές και Εφαρμογές”, Εκδόσεις Κωσταράκη, 1994.
- [2]. Pouskouleli. G, Butler. I. S, Hickey. J. P, J. Inorg. Nucl. Chem, 42, (1980), 1659.

## 2.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

### 2.2.1 Γενικά [1-3]

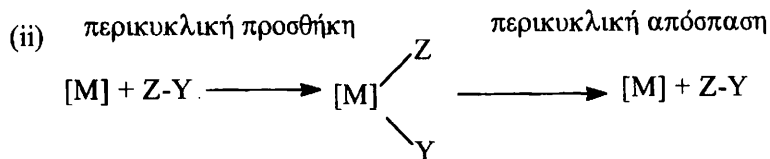
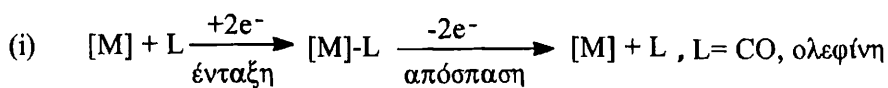
Ένας από τους πιο σημαντικούς λόγους για τη γρήγορη ανάπτυξη της χημείας των Οργανομεταλλικών ενώσεων ήταν και η αναζήτηση οργανομεταλλικών συμπλόκων τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν ομογενείς καταλύτες για μια μεγάλη κλίμακα αντιδράσεων [4-7].

Γενικά είναι γνωστό ότι ο καταλύτης επιταχύνει την ταχύτητα μιας θερμοδυναμικά επιτρεπτής αντίδρασης, με τη δημιουργία ενός νέου δρόμου χαμηλότερης ενέργειας ενεργοποίησης. Εφόσον υπάρχουν εναλλακτικές πορείες, μπορεί να αυξηθεί η εκλεκτικότητα του καταλύτη, επιταχύνοντας μια από αυτές τις ανταγωνιστικές πορείες [3].

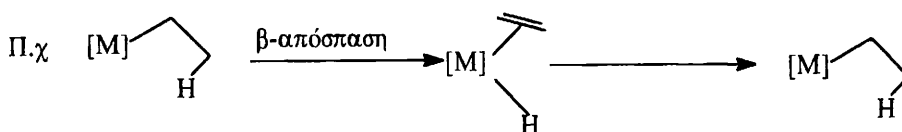
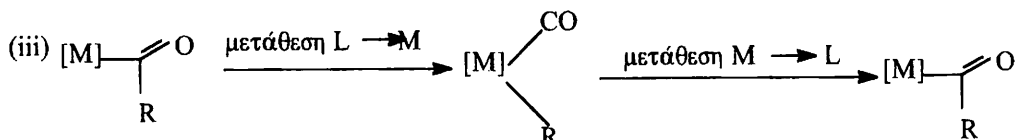
Η κατάλυση χωρίζεται σε ομογενή και ετερογενή. Στην ομογενή τόσο ο καταλύτης όσο και το υπόστρωμα της αντίδρασης βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ στην ετερογενή είναι σε διαφορετικές φάσεις. Όταν αναφερόμαστε στον καταλύτη, θα πρέπει να τονίσουμε ότι σε πολλές περιπτώσεις ο ενεργός καταλύτης της αντίδρασης είναι άγνωστος. Σε βιομηχανικές πορείες μερικές φορές ο καταλύτης σχηματίζεται κατευθείαν στον αντιδραστήρα από απλά μεταλλικά άλατα και τους κατάλληλους υποκαταστάτες.

### 2.2.2 Καταλυτικοί κύκλοι-αντιδράσεις [8, 9]

Στους καταλυτικούς κύκλους το μέταλλο έχει ένα πολύ σημαντικό ρόλο. Κατά την καταλυτική του δράση το μέταλλο έχει τη δυνατότητα να μεταβάλλει τον αριθμό  $e^-$  που συνδέονται με αυτό κατά 2 ή 4 ( $2 \times 2$ ). Επομένως αφού ο συνολικός αριθμός  $e^-$  δεν μπορεί να υπερβαίνει τα 18, οι περισσότεροι από τους καταλυτικούς κύκλους έχουν ενδιάμεσα 14 ή 16  $e^-$ . Οι τύποι των αντιδράσεων οι οποίοι λαμβάνουν χώρα στους περισσότερους από τους καταλυτικούς κύκλους γενικεύονται παρακάτω (Σχ.2.5). Σε κάθε αντίδραση παρατηρείται αύξηση ή μείωση του αριθμού των  $e^-$  στο μέταλλο κατά 2.



(Z, Y = H<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>SiH, HX, X=αλογόνο)



Σχ.2.5 Διάφοροι τύποι αντιδράσεων σε καταλυτικούς κύκλους.

Διάφορα χαρακτηριστικά που σχετίζονται με αυτούς τους τύπους των αντιδράσεων είναι τα εξής :

1. Λαμβάνει χώρα μεταβολή του αριθμού των e<sup>-</sup> σθένους του κεντρικού μεταλλικού ατόμου
2. Μεταβάλλεται η οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου (οι ομάδες H<sup>-</sup>, R<sup>-</sup> και C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup> θεωρούνται σαν ανιονικές).
3. Μεταβάλλεται ο αριθμός ένταξης.

Παρόλα αυτά πρέπει να τονιστεί ότι αρκετές ερευνητικές ομάδες [10] θεωρούν υπερβολικά περιορισμένο το κριτήριο για τα καταλυτικά ενδιάμεσα 14, 16, ή 18 e<sup>-</sup>. Έτσι σε αρκετές περιπτώσεις σχηματίζονται δραστικά ενδιάμεσα 17 ή 19 e<sup>-</sup>.

### 2.2.3 Τρόπος δράσης των συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης στην κατάλυση.

Γενικά η αντίδραση προάγεται κατά την ένταξη του υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο, δεδομένου ότι τα αντιδρώντα έρχονται σε κοντινή επαφή. Επιπλέον μέσω της ένταξης στο μέταλλο μετάπτωσης προκαλείται ενεργοποίηση ενός των



αντιδρώντων για την επίτευξη των απαιτούμενων αντιδράσεων όπως για παράδειγμα η υδρογόνωση των αλκενίων.

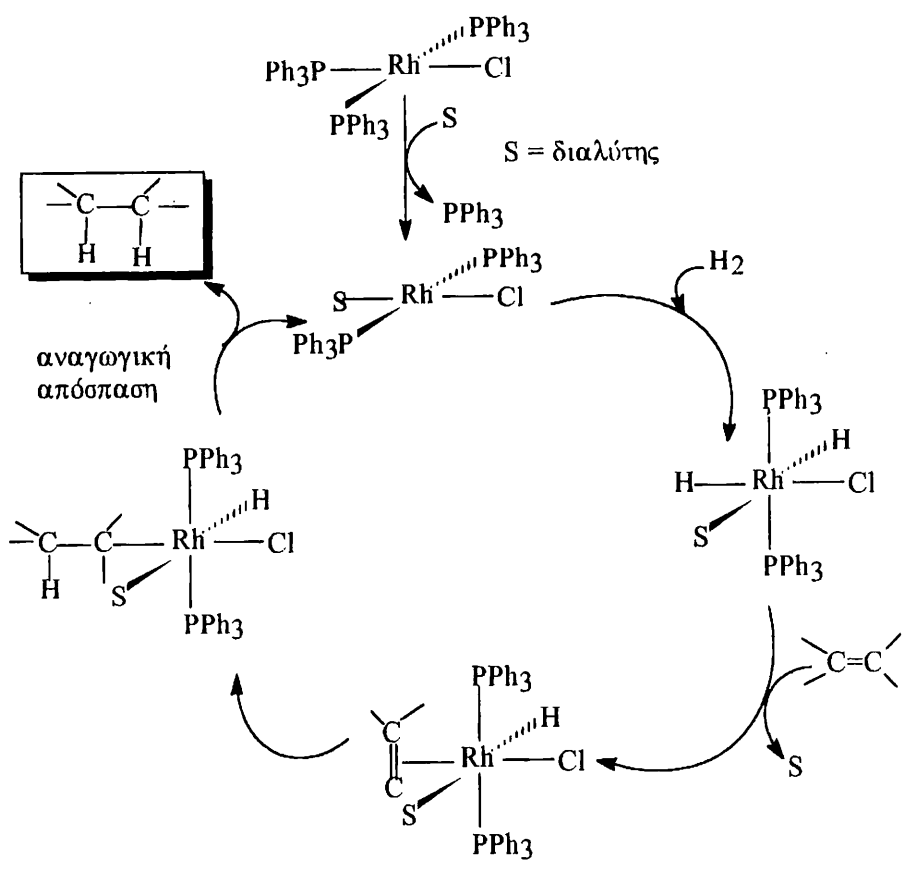
Επομένως τα καταλυτικώς δραστικά συστήματα πρέπει να διαθέτουν κενές θέσεις ένταξης ή να μπορούν να τις δημιουργούν σε κάποιο στάδιο της όλης πορείας [3].

Στην ετερογενή κατάλυση η κενή θέση ένταξης εντοπίζεται στη διεπιφάνεια (στερεού/υγρού, στερεού/αερίου), ενώ μόνο τα άτομα της διεπιφάνειας είναι καταλυτικώς δραστικά. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι η εύκολη ανάκτηση του καταλύτη. Σαν μειονεκτήματα αναφέρονται η χαμηλή εξειδίκευση, οι σχετικά υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης καθώς και οι δυσκολίες στη μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης.

Από την άλλη στην ομογενή κατάλυση είναι πιο δύσκολο να ανακτήσουμε τον καταλύτη και μελετάται πιο εύκολα ο μηχανισμός της καταλυτικής αντίδρασης. Οι πιο σημαντικές ενώσεις οι οποίες είναι ενεργές στην ομογενή κατάλυση είναι αυτές των στοιχείων Ru, Rh, Co, Ni, Pd και Pt, τα οποία χαρακτηρίζονται από την ευκολία με την οποία δημιουργούν ακόρεστα ηλεκτρονιακά συστήματα. Η ομογενής κατάλυση λαμβάνει χώρα μέσω μιας σειράς βημάτων οργανομεταλλικών αντιδράσεων, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας τις λεγόμενες καταλυτικές θηλιές [11]. Η πορεία αυτή έχει επιβεβαιωθεί για αρκετές αντιδράσεις, μερικές από τις οποίες έχουν τεράστια βιομηχανική σημασία όπως η υδρογόνωση ολεφινών, οξείδωση ολεφινών (Wacker) κλπ.

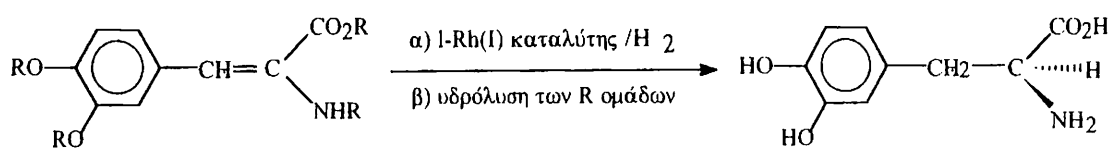
#### 2.2 4. Αντιδράσεις προσθήκης σε διπλούς δεσμούς

Για πολλά χρόνια υπάρχει ένα αμείωτο ενδιαφέρον σχετικά με την ομογενή αναγωγή ακόρεστων ενώσεων όπως τα αλκένια και τα αλκίνια κάτω από ήπιες συνθήκες. Μια από τις μεγαλύτερες ανακαλύψεις στο πεδίο αυτό ήταν η ανάπτυξη του καταλύτη Wilkinson [12], δηλαδή του επίπεδου τετραγωνικού συμπλόκου  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ . Ο μηχανισμός υδρογόνωσης με τον καταλύτη αυτό είναι αρκετά πολύπλοκος και υπάρχουν πολλές ενδιάμεσες αντιδράσεις που εξαρτώνται τόσο από τη φύση του χρησιμοποιούμενου αλκενίου όσο και του φώσφινου υποκαταστάτη. Πιστεύεται ότι τα κύρια στάδια του καταλυτικού κύκλου είναι αυτά που εικονίζονται στο Σχ.2.6.



Σχ.2.6 Ο καταλυτικός κύκλος του Wilkinson

Η πιο σπουδαία βιομηχανική εμπορική εφαρμογή της ομογενούς υδρογόνωσης είναι η στερεοειδική αναγωγή υποκατεστημένων αλκενίων ώστε να δώσουν συγκεκριμένα στερεοϊσομερή με μεγάλη οπτική απόδοση. Π.χ οι καταλύτες που περιέχουν χειρόμορφες φωσφίνες που είναι ενταγμένες στο Rh(I), έχουν παρουσιάσει υψηλή απόδοση στη σύνθεση της 1-DOPA, ενός σπουδαίου φαρμάκου που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία της νόσου του Parkinson (Σχ.2.7)



Σχ.2.7 Χρήσεις του καταλύτη του Wilkinson

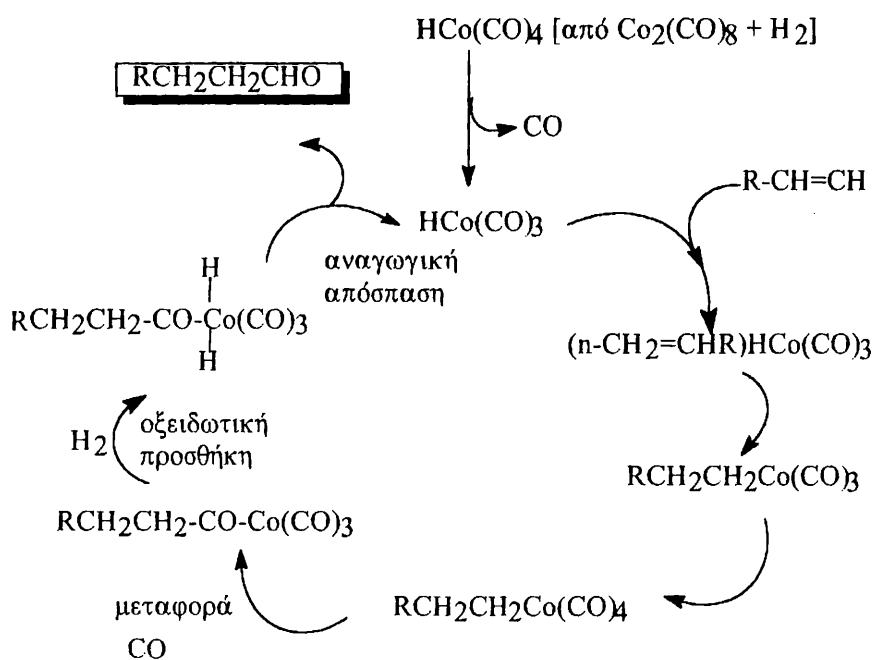
Λόγω του μεγάλου ενδιαφέροντος αρκετές ερευνητικές ομάδες διεθνώς έχουν προσπαθήσει να παρασκευάσουν δραστικούς καταλύτες υδρογόνωσης των αλκενίων. Για παράδειγμα οι Crabtree, Morris [13] μελετώντας τα σύμπλοκα  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{L}_2]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{L}(\text{py})]\text{PF}_6$ , ( $\text{COD}=1,5\text{-κυκλοοκταδιένιο}$ ,  $\text{py}=\text{πυριδίνη}$ ,  $\text{L}=\text{PR}_3$ ) διαπίστωσαν ότι είναι δραστικά για την ομογενή καταλυτική υδρογόνωση των αλκενίων.

## 2.2.5 Άλλοι καταλυτικοί κύκλοι.

Ανάλογο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και άλλες καταλυτικές διαδικασίες, όπως η αντίδραση υδροφορμυλίωσης των αλκενίων, η καταλυτική καρβονυλίωση της μεθανόλης κλπ.

### 2.2.5.1 Υδροφορμυλίωση των αλκενίων

Μια άλλη σπουδαία καταλυτική διαδικασία οργανομεταλλικών καρβονυλικών ενώσεων, όπως οι  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{RhH}(\text{CO})\text{PPh}_3$ , είναι η αντίδραση υδροφορμυλίωσης των αλκενίων, προς σχηματισμό αλδεύδης και τελικά αλκοόλης (Σχ.2.8).



Σχ.2.8 Τα βασικά στάδια για την αντίδραση υδροφορμυλίωσης των αλκενίων.

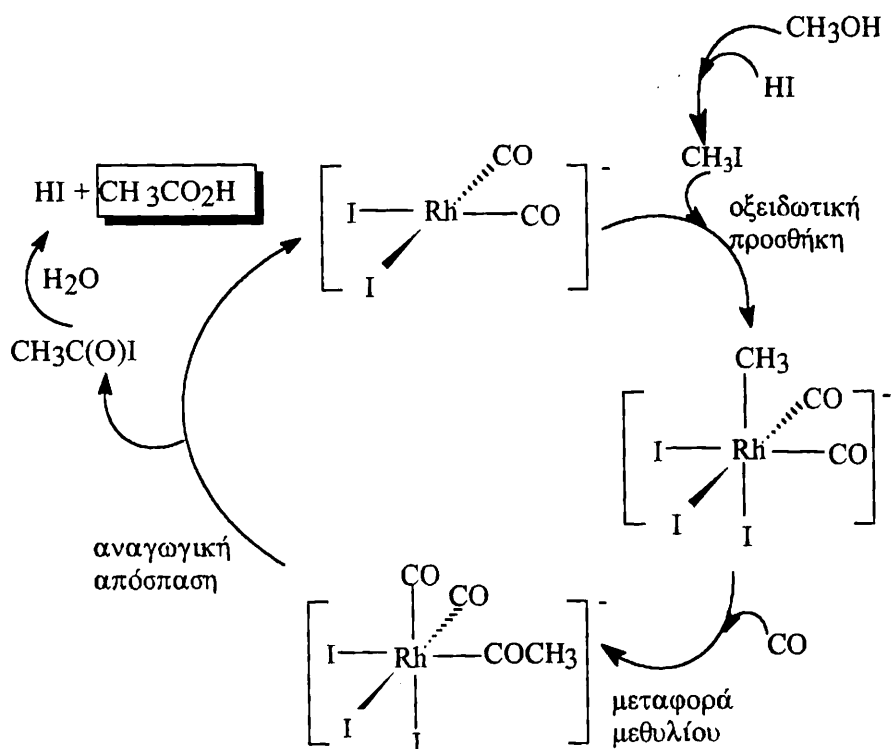
Στις περισσότερες βιομηχανικές αντιδράσεις υδροφορμυλίωσης, χρησιμοποιούνται καρβονυλικοί καταλύτες κοβαλτίου, αν και οι καταλύτες με βάση το ρόδιο αποκτούν όλο και περισσότερη σημασία. Οι καταλύτες του ροδίου είναι από τους καλύτερους που διαθέτουμε σήμερα, λόγω της μεγαλύτερης εκλεκτικότητας και των ήπιων συνθηκών που απαιτούνται (πίεση 35 atm, θερμοκρασία,  $\Delta = 135^{\circ}\text{C}$ ).

#### 2.2.5.2 Καρβονυλίωση της μεθανόλης [14]

Η καρβονυλίωση της μεθανόλης προς σχηματισμό οξικού οξέος είναι ίσως ένα από τα πιο επιτυχημένα παραδείγματα μιας βιομηχανικής πορείας η οποία καταλύεται ομογενώς από ένα μεταλλικό σύμπλοκο. Μια πρόσφατη ανασκόπηση, έδειξε ότι το 60% της παγκόσμιας παραγωγής οξικού οξέος ( $5,5 \times 10^6$  τόννοι ετησίως) παρασκευάζεται με τη μέθοδο αυτή [15]. Η παλιότερη μέθοδος περιλάμβανε οξείδωση της αιθανόλης που προέρχεται από ζύμωση, και οξείδωση της ακεταλδεύδης. Σαν καταλύτης χρησιμοποιούνταν [16] ένα σύμπλοκο του κοβαλτίου, ενώ απαιτούνταν υψηλές πιέσεις (600 atm) και θερμοκρασίες ( $230^{\circ}\text{C}$ ), και η εκλεκτικότητα ήταν της τάξεως του 90%. Η μέθοδος αναπτύχθηκε από την BASF το 1960.

Η νεότερη μέθοδος αναπτύχθηκε από τη Monsanto [17-18] το 1970, και χρησιμοποιεί σαν καταλύτη τα ιόντα  $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  (Σχ.2.9).

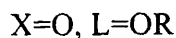
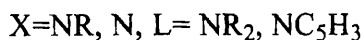
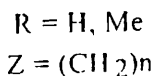
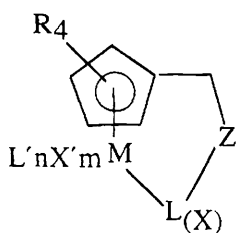
Τα πλεονεκτήματα των νέων καταλυτών είναι ότι χρησιμοποιούνται ηπιότερες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ( $P = 30\text{-}60$  atm,  $\Delta = 150\text{-}200^{\circ}\text{C}$ ), ενώ έχει μειωθεί δραστικά ο κόστος της όλης διαδικασίας, με ταυτόχρονη αύξηση της εκλεκτικότητας. Σαν μειονεκτήματα της όλης διαδικασίας αναφέρεται η χρήση ροδίου (Rh), το οποίο είναι σπάνιο και ιδιαίτερα ακριβό μέταλλο, όπως και ο σχηματισμός HI σ'ένα στάδιο της αντίδρασης το οποίο είναι πολύ διαβρωτικό σε θερμοκρασία,  $\Delta > 150^{\circ}\text{C}$ . Επομένως απαιτείται γενικά υψηλό κόστος για την κατασκευή των εγκαταστάσεων.



Σχ.2.9. Ο προτεινόμενος καταλυτικός κύκλος για την καρβονυλίωση της μεθανόλης.

### 2.2.6 Καταλυτική δράση των ενώσεων κυκλοπενταδιενυλίου με πλευρικά άτομα δότες [19].

Ο γενικός τύπος για ένα μεταλλικό σύμπλοκο το οποίο περιέχει ένα διδοντικό υποκαταστάτη κυκλοπενταδιενυλίου απεικονίζεται στο Σχ. 2.10.

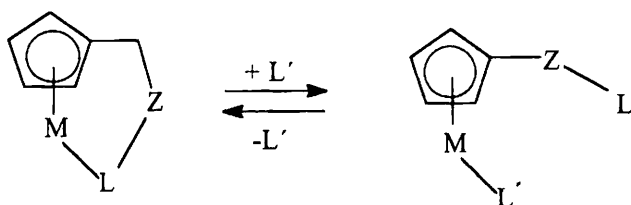


Σχ. 2.10. Γενικός τύπος συμπλόκου με πλευρικά άτομα δότες.  $X, X'$  είναι δότες  $1e^-$  ενώ  $L, L'$  είναι υποκαταστάτες  $2e^-$ .

Οι ενώσεις του τύπου αυτού έχουν μοναδικές ιδιότητες και διαφέρουν αρκετά από αυτές που δεν έχουν την πλευρική ομάδα Z. Ανάλογα με τη φύση του υποκαταστάτη L ή X' μπορούμε να διακρίνουμε δυο τύπους χηλικών συμπλόκων :

1). Σε αρκετές αντιδράσεις ο υποκαταστάτης Cr είναι αδρανής σ'ένα μεταλλικό κέντρο, δηλαδή δεν συμμετέχει ενεργά σε μια δεδομένη μεταφορά υποστρώματος. Παρόλα αυτά υπό κατάλληλες συνθήκες, όπως για παράδειγμα κατά τη διάρκεια καταλυτικών κύκλων, ο δακτύλιος Cr μπορεί να συμμετέχει σε χημικά μη αντιστρεπτές αντιδράσεις ή ακόμη μπορεί και να αποσπάται από το μέταλλο [20]. Ο δεύτερος δότης θα μπορούσε να σταθεροποιήσει το σύμπλοκο μέσω σύμπλεξης με το μέταλλο, εμποδίζοντας επομένως πιθανές αντιδράσεις αποσύνθεσης. Στις περιπτώσεις αυτές η σύνδεση του L(X) στο μέταλλο είναι περίπου τόσο ισχυρή όσο και του Cr με το μέταλλο, ούτως ώστε να αυξηθεί η σταθερότητα.

2). Όταν ο επιπλέον L(X) συνδέεται χαλαρά με το μέταλλο, τότε είναι δυνατό να σχηματίζονται ημιευκίνητοι (semilabile) υποκαταστάτες (Σχ.2.11) [27].



Σχ.2.11. Ημιευκίνητος υποκαταστάτης κυκλοπενταδιενυλίου, όπου ο L μπλοκάρει μια κενή θέση ένταξης.

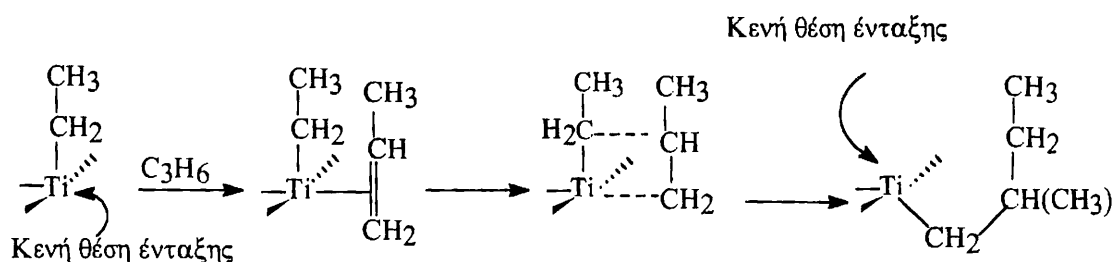
Σε τέτοια συστήματα υποκαταστατών, θεωρείται ότι ο υποκαταστάτης Cr παραμένει ισχυρά συνδεδεμένος στο δραστικό μεταλλικό κέντρο, ενώ ο πλευρικός υποκαταστάτης L(X) θα μπορούσε σχετικά εύκολα να αντικαθίσταται από ένα άλλο εισερχόμενο μόριο L'. Την ίδια στιγμή λόγω της σύνδεσής του ο υποκαταστάτης Cr προστατεύει το μεταλλικό κέντρο από απενεργοποίηση μέσω πιθανόν αντιδράσεων διμερισμού. Η ασθενώς ενταγμένη πλευρική ομάδα μπορεί να προέρχεται από απλά μόρια διαλύτη, όπως αιθέρα. Διάφορα συστήματα φωσφίνο-αιθερουποκαταστατών, έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς σαν εκλεκτικοί ομογενείς καταλύτες [22] επιβεβαιώνοντας την αξία αυτής της αρχής. Η τροποποίηση της φύσης των C<sub>5</sub>R<sub>4</sub>, X, L και L' στο σύστημα του διδοντικού υποκαταστάτη, έχει σαν συνέπεια τη βελτίωση των ιδιοτήτων των χηλικών ενώσεων του Σχ.2.10. Επίσης η δυνατότητα ένταξης και του

πλευρικού ατόμου δότη μπορεί να επηρεάσει τόσο την καταλυτική δράση όσο και την εκλεκτικότητα [23]

Για παράδειγμα αναφέρουμε ότι αρκετές ενώσεις Rh [24], Co [25], Ir [26] και Ti, Zr [27,23] με τους υποκαταστάτες  $C_5Me_4H(CH_2)_2NMe_2$ ,  $C_5H_5(CH_2)_2N-iPr_2$  έχουν χρησιμοποιηθεί σε καταλυτικές αντιδράσεις. Στις ενώσεις Rh, Co, Ir σχηματίζονται σαν ενδιάμεσα, ακόρεστες απο πλευρά ένταξης ενώσεις και το ενδιαφέρον έχει στραφεί στη δυνατότητα σταθεροποίησης αυτών των δραστικών ενδιάμεσων. Με τον υποκαταστάτη  $C_5H_5(CH_2)_2N-iPr_2$  [28] έχουν συντεθεί σύμπλοκες ενώσεις του τύπου  $(C_5H_4(CH_2)_2N-iPr_2)_2MCl_2$ , όπου  $M = Zr, Ti$  και για τις οποίες διαπιστώθηκε ότι σε συνδυασμό με τον συνκαταλύτη μεθυλ-αλουμινοξάνιο (MAO), είναι πρόδρομες ενώσεις για καταλύτες πολυμερισμού του αιθυλενίου.

### 2.2.7 Καταλυτικές εφαρμογές των μεταλλοκενίων του τύπου $Cr_2MX_2$ , $CrMX_n$ .

Τα μεταλλοκενία της ομάδας IV έχουν κυριαρχήσει σαν ομογενείς καταλύτες του τύπου Ziegler-Natta, για τον πολυμερισμό αιθυλενίου και προπυλενίου [29-36]. Το κλασικό καταλυτικό σύστημα κατά Ziegler-Natta, για τον πολυμερισμό αλκενίων (κυρίως αιθυλενίου και προπυλενίου) είναι ένα μίγμα  $TiCl_4$  ή  $(TiCl_3)$  και  $(C_2H_5)_3Al$ . Ο γενικά αποδεκτός μηχανισμός για το καταλυτικό αυτό σύστημα εικονίζεται στο Σχ.2.12.



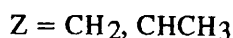
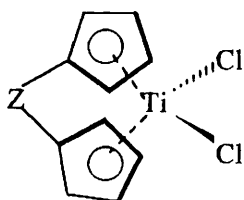
Σχ.2.12. Ο καταλυτικός κύκλος τύπου Ziegler-Natta.

Από την άλλη οι ενώσεις μισού σάντουιτς  $CrMX_n$ , είναι περισσότερο γνωστές σαν πρόδρομες ενώσεις για τους καταλύτες πολυμερισμού του στυρενίου [37], αν και έχουν χρησιμοποιηθεί και για άλλες ολεφίνες.

Επίσης μεγάλο ενδιαφέρον έχουν και τα σύμπλοκα του τύπου κεκαμμένων μεταλλοκενίων  $Cr_2MX_2$ . Έχουν αποδειχθεί χρήσιμα για τον πολυμερισμό των α-

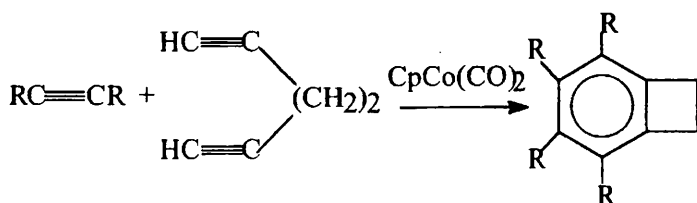
ολεφινών [38], και έχει επιβεβαιωθεί ότι ένα ευκίνητο κατιονικό σύμπλοκο  $14 e^-$  είναι το δραστικό σύμπλοκο στις καταλυτικές αντιδράσεις οι οποίες βασίζονται σε παράγωγα  $Cp_2M$ ,  $M = Ti, Zr$  [39]

Πολύ σημαντικά είναι και τα μεταλλοκενο-διχλωρίδια στα οποία οι κυκλοπενταδιενυλικοί δακτύλιοι συνδέονται μεταξύ τους με αλυσίδα ατόμων C (άνσα μεταλλοκένια) (Σχ.2.13). Όσες από τις ενώσεις αυτές παρουσιάζουν επίπεδη χειρικότητα (ansa-metallocenes) [40-41], είναι πολύτιμοι καταλύτες πολυμερισμού Ziegler-Natta [42].



Σχ.2.13. Άνσα μεταλλοκένια

Τελικά σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι οργανομεταλλικές ενώσεις του κοβαλτίου, όπως το  $CpCo(CO)_2$ , οι οποίες δρουν καταλυτικά στο σχηματισμό υποκατεστημένων βενζολικών δακτυλίων όπως εικονίζονται στο Σχ.2.14.



Σχ.2.14. Η καταλυτική εφαρμογή των συμπλόκων ενώσεων  $CpCo(CO)_2$ .

## ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- [1]. Butler. S, Harrod. J. F, “Ανόργανη Χημεία Αρχές και Εφαρμογές”, Εκδόσεις Κωσταράκη, 1994.
- [2]. Crabtree. R. H, “The Organometallic Chemistry of the Transition Metals”, Wiley, New York, 1988..
- [3]. Elsenbroich. C, Salzer. A, “Organometallics, a concise introduction”, VCH, 1992.
- [4]. Masters. C, “Homogeneous Transition Metal Catalysis”, Chapman Hill, London, 1981.
- [5]. Parshall. G. W, “Homogeneous Catalysis”, Wiley Interscience, New York, 1985.



- [6]. (α). Jordan. R. B, "Reactions Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems", Oxford University Press, Oxford, 1991. (β). James. B. R, Adv. Organomet. Chem, 17, (1979), 319. (γ). Halpern. J, Wong. J, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 629, 1973. (δ). Meakin. P, Jesson. J. P, Tolman. C. A, J. Am. Chem. Soc, 94, (1972), 3240.
- [7]. Halpern. J, J. Am. Chem. Soc, 99, (1977), 8055.
- [8]. Davies. S. G, "Organotransition Metal Chemistry, Applications to Organic Synthesis", Pergamon press, 1982.
- [9]. Tolman. C. A, Chem. Soc. Rev, 1, (1972), 337.
- [10]. Brown. T. L, J. Am. Chem. Soc, 107, (1985), 570.
- [11]. Huheey. J. E, "Ανόργανη Χημεία, αρχές δομής και δραστηριότητα", Εκδόσεις Ίων, 1993.
- [12]. (α). Polichnowski. S. W, J. Chem. Ed, 63, (1986), 206, (β). Foster. D, Adv. Organomet. Chem, 17, (1979), 255
- [13]. Crabtree. R. H, Felkin. H, Morris. e. G, J. Organomet. Chem, 141, (1977), 205.
- [14]. Maitlis. P. M, Haynes. A, Sunley. G. J, Howard. M. J, J. Chem. Soc. Dalton. Trans. (1996), 2187.
- [15]. Howard. M. J, Jones. M. D, Roberts. M. S, Taylor. S. A, Catal. Today, 18, (1993), 325.
- [16]. Eby. R. T, Singleton. T. C, Applied Industrial Catalysts, ed. B. E. Leach, Academic Press, 1983, vol 1, σελ 275.
- [17]. Paulik. F. E, Roth. J. E, Chem. Commun, (1968), 1578. [17]. Paulik. F. E, Roth. J. E, Chem. Commun, (1968), 1578.
- [18]. Paulik. F. E, Hershman. A, Knox. W. R, Roth. J. E, Monsanto Company, US Pat, 3 769 329, 1973.
- [19]. Okuda. J, Comments. Inorg. Chem, (1994), vol 16, 185.
- [20]. Jacobsen. D. B, Freiser. B. S, J. Am. Chem. Soc, 107, (1985), 7399.
- [21]. (α). Siemeling. U, J. Organomet. Chem, 492, (1992), C14. (β). Siemeling. U, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1335, (1992).
- [22]. (α). Bader. A, Lindner. E, Coord, Chem, Rev, 108 (1991), 27. (β). Dunbar. K. R, Comments. Inorg. Chem, 13, (1993), 313.
- [23]. Flores. J. C, Chien. C. N, Rausch. M. D, Organometallics, 13, (1994), 4140.
- [24]. Jutzi. P, Siemeling. U, J. Organomet. Chem, 500, (1995), 175, παραπομπή [20]
- [25]. Παραπομπή [19] από [24]

- [26]. Παραπομπή [21] από [24].
- [27]. Παραπομπή [17] από [24].
- [28]. Jutzi. P, Redeker. T, Newmann. B, Stammler. H, *Organometallics*, 15, (1996), 4153.
- [29]. (α). Sinn. H, Kaminsky. W, Vollmar. H. J, Woldt. R, *Angew. Chem*, 92, (1980) 396. (β). Sinn. H, Kaminsky. W, Vollmar. H. J, Woldt. R, *Adv. organoemt. Chem*, 18, (1980), 99. (γ). Kaminsky. W, Kulper. K, Brintzinger. H. H, Wild. F. R, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl*, 24, (1985), 507.
- [30]. Ewen. J. A, Haspeslagh. L, Atwood. J. L, Zhang. M. L, *J. Am. Chem. Soc*, 109, (1987), 6544.
- [31]. Ewen. J. A, Jones. R. L, Razavi. A, *J. Am. Chem. Soc*, 110, (1988), 6255.
- [32]. Hormann. K, Brintzinger. H. H, *N. J. Chem*, 16, (1988), 51.
- [33]. Marks. T. J, *Acc. Chem. Res*, 25, (1992), 57.
- [34]. Jordan. R. F, *Adv. Organomet. Chem*, 32, (1991), 325.
- [35]. Llinas. G. H, Day. R. D, Rausch. M. D, Chien. J. C. W, *Organometallics*, 12, (1993), 1283.
- [36]. Cuenca. T, Flores. J. C, Royo. P, *J. Organomet. Chem*, 462, (1993), 191.
- [37]. (α). Kuribayashi. H. K, Koga. N, Mokoruma. K, *J. Am. Chem. Soc*, 114, (1992), 8687. (β). Bochamann. Y, Lancaster. S. J, *Organometallics*, 12, (1993), 633. (γ). Kestri. M. R, Coates. G. W, Waymouth. R. M, *J. Am. Chem. Soc*, 114, (1992), 9679.
- [38]. P. J. Bunel. E, Schefer. W, Bercaw. E, *Organometallics*, 9, (1990), 867.
- [39]. Bochmann. M, *Organometallics 2, Complexes with transition metal carbon-bonds*, Oxford University press, Oxford, 1994, σελ 57.
- [40]. Christoffers. J, Bergman. R. G, *Angew, Chem. Int. Ed. Engl*, 34, (1995), 2266.
- [41]. Uemura. M, in *Stereochemistry of Organometallic and Inorg. Compounds*, vol 5 (Ed :, P. Zonello), Elsevier, Amsterdam, 1994, σελ 567.
- [42]. (α). Bochmann. M, Jaggar. A. J, Nicholls. J. C, *ibid*, 102, (1990), 830 και 29, (1990), 780. (β). Gassmann. P. G, Callstrom. M. R, *ibid*, 109, (1987), 7875.

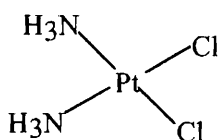
## 2.3 ΑΝΤΙΚΑΡΚΙΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

### 2.3.1 Γενικά

Η ασθένεια του καρκίνου μαζί με τις αγγειοκαρδιοπάθειες αποτελούν την πιο σημαντική αιτία θανάτου στις περισσότερες από τις αναπτυγμένες χώρες. Είναι γνωστό ότι η ασθένεια του καρκίνου αντιμετωπίζεται με χειρουργική επέμβαση, με ακτινοβολήση και με χημειοθεραπεία.

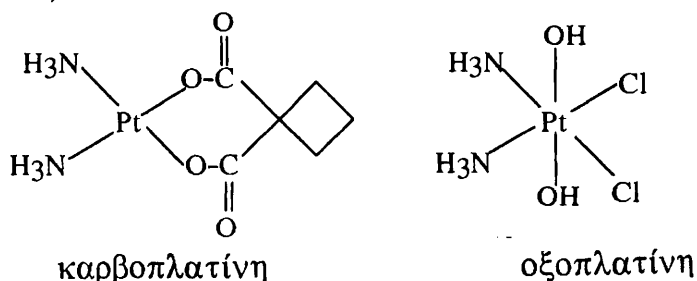
Η συστηματική θεραπεία του καρκίνου με τη χορήγηση φαρμάκων (χημειοθεραπεία) ξεκίνησε μόλις πριν από 50 χρόνια.

Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 70, η πλειονότητα των αντικαρκινικών φαρμάκων ήταν οργανικές ενώσεις ή φυσικά προϊόντα συμπεριλαμβανομένων αλκυλιωτικών αντιδραστηρίων, αντιβιοτικών, αλκαλοειδών, ενζύμων και ορμονών. Προς το τέλος της δεκαετίας του 60, ο Rosenberg (1969) και οι συνεργάτες του [1] ανακάλυψαν ότι οι ενώσεις Pt επιδεικνύουν αντικαρκινικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα δημοσίευσε τα αποτελέσματα της διόδου εναλλασσόμενου ρεύματος μέσω ηλεκτροδίων Pt εμβαπτισμένων σ'ένα δοχείο όπου αναπτύσσονταν βακτήρια *Escherichia Coli*. Μετά από μακρά έρευνα και προσπάθεια, αποδείχθηκε ότι οι αντικαρκινικές ιδιότητες οφειλόταν στο σχηματισμό μικρών ποσοτήτων συμπλόκων λευκοχρύσου (*cis* και *trans*-διχλωρο-διαμμινο-λευκόχρυσος(II) ή (IV)), που σχηματίζονταν από ηλεκτρολυτικά διαλυμένα ιόντα  $Pt^{2+}$  (~10ppm) στο μέσο, και από  $NH_4Cl$  το οποίο χρησιμοποιόταν σαν θρεπτικό υλικό. Κατόπιν αποδείχθηκε ότι μόνο τα *cis*-ισομερή ήταν ενεργά, ενώ τα *trans* ήταν ανενεργά. Τα έτη 1971-72 άρχισαν κλινικές δοκιμές σε ανθρώπινους όγκους (II στάδιο κλινικής δοκιμασίας), με το *cis*-DDP [*cis*-( $NH_3$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] (Σχ.2.14), και το 1978 έγινε δεκτό στις ΗΠΑ για τη θεραπεία καρκίνων των όρχεων και των ωοθηκών και αργότερα καρκίνων της κύστεως.



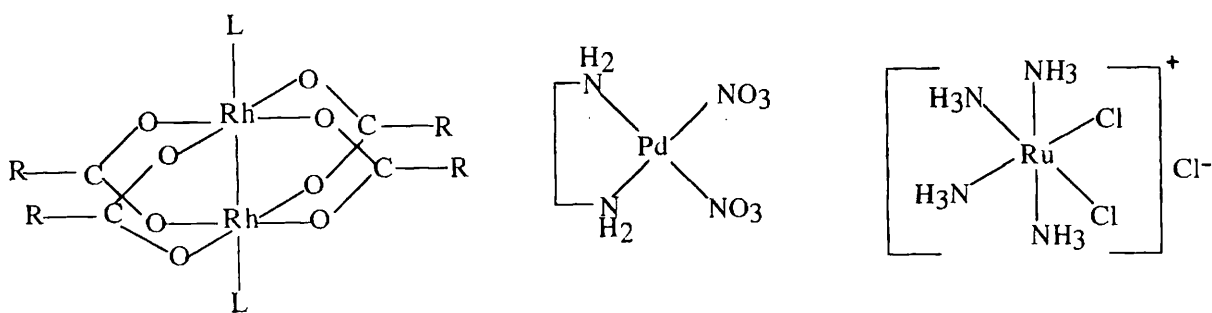
Σχ. 2.14. Δομή του αντικαρκινικού φαρμάκου *cis*-διαμμινοδιχλωρολευκόχρυσος (II)

Εκτός όμως του cis-platin, κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων έχει αναπτυχθεί και ένας σημαντικός αριθμός ενώσεων Pt 2ης ή 3ης γενιάς, οι οποίες έχουν εισαχθεί στο στάδιο των προκλινικών μελετών [2,3]. Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι ενώσεων της 2ης γενιάς, είναι οι ενώσεις, καρβοπλατίνη, σπιροπλατίνη, οξοπλατίνη και ιπροπλατίνη (Σχ.2.15).



Σχ. 2.15. Δομές αντικαρκινικών φαρμάκων 2ης ή 3ης γενιάς.

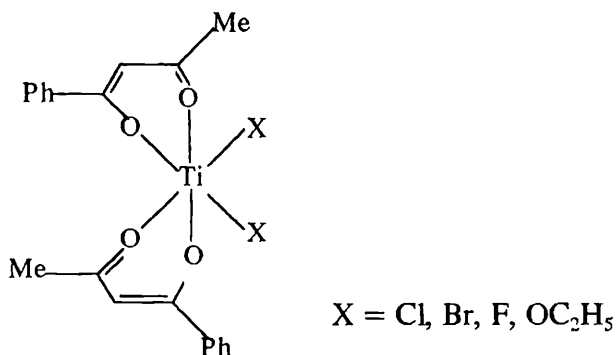
Από την άλλη είναι γνωστές αρκετές ενώσεις μετάλλων όπως Rh, Ru, Pd που ανήκουν στην ομάδα του Pt, με σημαντική αντικαρκινική δράση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα οκταεδρικά καρβοξυλικά διπυρηνικά σύμπλοκα Rh (II), [4],  $Rh_2L_2(RCO_2)_4$ ,  $L=H_2O, MeOH$ ,  $R= -CH_2CH_3, -(CH_2)_2CH_3$ , (Σχ.2.16). Επίσης τα οκταεδρικά σύμπλοκα του Ru(I) και Ru(III) [5], όπως οι ενώσεις cis- $[(NH_3)_4RuCl_2]Cl$  και cis- $[(dmsO)_4RuCl_2]$ , καθώς και επίπεδα τετραγωνικά και οκταεδρικά σύμπλοκα Pd(II) και (IV) [6], όπως οι cis- $[enPd(NO_3)_2]$  [en = 1,2-διαμμινο-αιθάνιο] και cis- $[(NH_3)_2PdCl_4]$  (Σχ.2.16).



Σχ. 2.16. Σύμπλοκα μεταβατικών μετάλλων με σημαντική αντικαρκινική δράση.

Αξίζει επίσης να τονιστεί ότι οι οκταεδρικές διπυρηνικές σύμπλοκες ενώσεις του Rh [7], του Σχ.2.16, ήταν εξ ίσου δραστικές σε διάφορα συστήματα πειραματικών όγκων, όπως η ένωση cis-platin, ενώ ήταν λιγότερο τοξικά από το cis-DDP.

Τυπικό παράδειγμα δραστηκής ένωσης διαφορετικής της ομάδας του Pt αποτελεί και το βουδοτιτανίο [8], παράγωγο Ti(IV) το οποίο ήδη από το 1986, βρίσκεται στο στάδιο των κλινικών δοκιμών (Σχ.2.17) με αρκετά υποσχόμενα αποτελέσματα.



Σχ.2.17. Η δομή του βουδοτιτανίου.

Δεδομένου ότι οι ενώσεις του Pt έχουν μελετηθεί εκτενώς, οι ερευνητές παράλληλα επεκτείνουν τις μελέτες τους και σ'όλα τα άλλα μέταλλα. Την εποχή αυτή υφίστανται συστηματικό έλεγχο για πιθανή αντικαρκινική δράση καθαρά ανόργανες ενώσεις πχ, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ενώσεις ένταξης και οργανομεταλλικές ενώσεις. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις ταξινομούνται περαιτέρω σε τρεις κατηγορίες [9].

### 2.3.2 1η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ.

#### 2.3.2.1 Ενώσεις των B, Al, Ga, In, και Tl

Η αντικαρκινική δράση των ενώσεων οργανοβορίου έχει μελετηθεί πολύ λίγο. Παρόλα αυτά μερικές από τις ενώσεις αυτές έχουν σημαντική αντικαρκινική δράση.

Επίσης αξίζει να αναφερθεί ότι οι οργανομεταλλικές ενώσεις των υπόλοιπων στοιχείων της ομάδας 13, δηλαδή τα Al, Ga, In και Tl δεν μελετήθηκαν ως προς την πιθανή αντικαρκινική τους δράση, λόγω του ότι οι ενώσεις αυτές είναι πολύ υγροσκοπικές και ευοξειδωτές στην ατμόσφαιρα.

#### 2.3.2.2 Ενώσεις Si, Ge, Sn

Σε αντίθεση με τα ανόργανα παράγωγα, οι οργανομεταλλικές ενώσεις των Si, Ge, Sn έχουν μελετηθεί εκτενώς για πιθανή αντικαρκινική δράση [10-12].

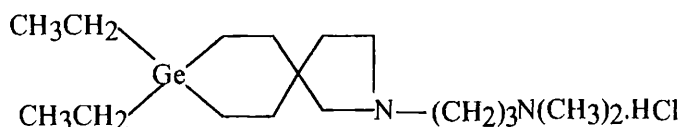
Οι αντικαρκινικά δραστικές ενώσεις οργανοπυριτίου μπορούν να διακριθούν σε 3 κατηγορίες :

(i) παράγωγα με οργανικές ενώσεις γνωστής αντικαρκινικής δράσης

(ii) ανάλογα οργανικών ενώσεων με γνωστή βιολογική δραστηριότητα, στα οποία ένα ή περισσότερα άτομα άνθρακα αντικαθίστανται από άτομα πυριτίου και

(iii) ενώσεις οργανοπυριτίου χωρίς οργανικό τμήμα.

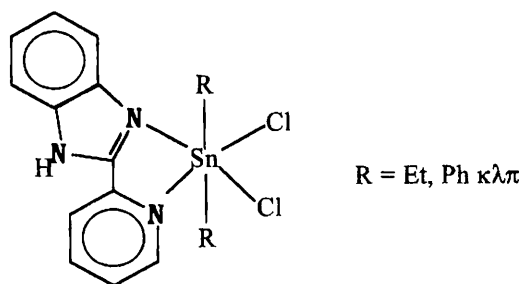
Οι ενώσεις οργανογερμανίου έχουν επίσης μελετηθεί εκτενώς, ως πιθανά αντικαρκινικά φάρμακα [12-14] κατά τα τελευταία δέκα χρόνια, με πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα για μερικές από αυτές. Από τις πιο μελετημένες ενώσεις της κατηγορίας αυτής, είναι το σπιρογερμάνιο (6), μια ετεροκυκλική ένωση με τη δομή που εικονίζεται στο Σχ.2.18. Η ένωση αυτή ανέστειλε την ανάπτυξη ευρέως φάσματος καρκινικών κυττάρων *in vitro*, κατά τρόπο εξαρτώμενο από τη δόση, το χρόνο, τη θερμοκρασία και το βαθμό ανάπτυξης του καρκινικού κυττάρου.



Σχ. 2.18. Δομή γνωστών αντικαρκινικών φαρμάκων Ge.

Μια άλλη ένωση οργανογερμανίου η οποία έχει τύχει σημαντικού ενδιαφέροντος στα τελευταία χρόνια είναι και η ένωση  $(\text{HOOCCH}_2\text{-CH}_2\text{GeO}_{1,5})_n$ , γνωστή και ως Ge-132 (Σχ. 2.18).

Οι βιολογικές ιδιότητες των οργανομεταλλικών ενώσεων κασσιτέρου έχουν μελετηθεί εκτενώς. Τέτοιες ενώσεις χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα ως ζιζανιοκτόνα στη γεωργία. Όμως τα τελευταία χρόνια περισσότερο ενδιαφέρον έχει δοθεί στις αντικαρκινικές τους ιδιότητες. Π.χ για τη δεκαετία 1980-1982 εξετάστηκαν από το National Cancer Institute των ΗΠΑ περισσότερες από 1200 ενώσεις οργανοκασσιτέρου. Ένας μεγάλος αριθμός οκταεδρικών ενώσεων διαλογονιδίων με N-υποκαταστάτες, παρατείνει την επιβίωση ποντικών με λευχαιμία P388 (Σχ.2.19).



Σχ. 2.19. Οκταεδρικά σύμπλοκα κασσιτέρου με αντικαρκινική δράση.

Όμως οι αντικαρκινικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών, περιορίζονται σε αυτό το σύστημα όγκου [15-17], αν και έχουν αναφερθεί σε μικρότερη έκταση αντικαρκινικές ιδιότητες και για μια σειρά άλλων όγκων όπως μελάνωμα B16, L1210, καρκίνωμα Lewis του πνεύμονα, κτλ.

### 23.2.3 Ενώσεις των As, Sb και Bi

Η χημειοθεραπευτική χρήση των ενώσεων οργανο As (III, V) ήταν σημαντικού ενδιαφέροντος μετά την ανακάλυψη από τον Ehrlich, το 1907, του Salvarsan και τη χορήγησή του, για την καταπολέμηση της σύφιλης. Πάντως τα τελευταία χρόνια, αρκετές ενώσεις διοργανοαρσеноπαραγώνων με σάκχαρα, αμινοξέα, διπεπτίδια, τριπεπτίδια, νουκλεοεζίτες, στεροειδή κ.λ.π. βρέθηκαν δραστικές σε ποντίκια με λευχαιμία P388 [18-19].

Οι ενώσεις οργανοαντιμονίου, αντίθετα δεν έχουν μελετηθεί ως αντικαρκινικά αντιδραστήρια, αν και κατά το πλείστον οι ενώσεις αυτές ήταν αδρανείς.

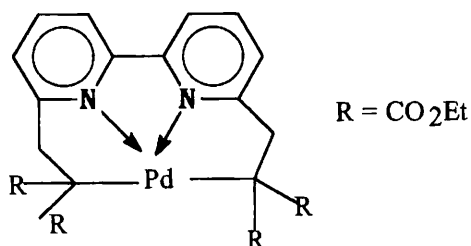
Πρόσφατα τέλος, αναφέρθηκαν και παράγωγα οργανοBi (III) με θειόλες, τα οποία ήταν σημαντικά αντικαρκινικά αντιδραστήρια, ιδιαίτερα κατά ασκητικών όγκων Ehrlich σε ποντίκια [20].

## 2.4 2η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ (M.M) ΜΕ σ-ΔΕΣΜΟΥΣ M-C.

Οι ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης με σ-δεσμούς M-C χαρακτηρίζονται από μικρότερη σταθερότητα συγκριτικά με αυτές με π-δεσμούς M-C, και έχουν εξεταστεί μόνο σποραδικά για πιθανή αντικαρκινική δράση.

Αρκετές ενώσεις μονοοργανο ή διοργανοHg [21] μελετήθηκαν για αντικαρκινική δράση. Αν και μερικές από αυτές βρέθηκαν δραστικές, δεν συνεχίστηκε περαιτέρω η μελέτη τους για τη θεραπεία του καρκίνου στους ανθρώπους λόγω της γνωστής τοξικότητας του Hg.

Πρόσφατα αναφέρθηκαν ενώσεις Pd με σ-δεσμό Pd-C, όπως στο Σχ.2.20 με ισχυρή αντικαρκινική δράση, δεδομένου ότι διαπιστώθηκε η αλληλεπίδραση τους με το DNA κατά τρόπο εξαρτώμενο από τη δόση του συμπλόκου.



Σχ. 2.20. Ενώσεις Pd με σ-δεσμό Pd-C.

## 2.5 3η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ: ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΜΕ π-ΔΕΣΜΟΥΣ.

### 2.5.1 Γενικά

Τα τελευταία χρόνια μερικές από τις ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης π-συμπλόκων έχουν χρησιμοποιηθεί σαν δραστικά αντικαρκινικά αντιδραστήρια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι ενώσεις κεκαμμένων μεταλλοκενίων, αλάτων μεταλλοκενίων, των οποίων οι αντικαρκινικές ιδιότητες μελετήθηκαν από το 1979 ως 1984. Έγιναν μάλιστα και δοκιμαστικά πειράματα με μια τρίτη κατηγορία ενώσεων μεταλλοκενίων, όπου το μέταλλο ανήκει στην κύρια ομάδα του περιοδικού πίνακα, και τα οποία έχουν επιδείξει αντικαρκινική δράση.

Για τις ενώσεις αλάτων μεταλλοκενίων και διαλογονιδίων των μεταλλοκενίων ισχύουν δυο χαρακτηριστικά, τα οποία τα καθιστούν νέα και χρήσιμα αντιδραστήρια για τη μελέτη και την ερμηνεία των μεταβολικών διαδικασιών τόσο *in vivo* όσο και *in vitro* [22].

Πρώτον, τα μεταλλοκένια είναι μικρά και υδρόφοβα μόρια, τα οποία μπορούν εύκολα να διαπεράσουν τις κυτταρικές μεμβράνες. Αυτό ισχύει ακόμη και για τα παράγωγα τους με πολικούς υποκαταστάτες. Η ταχύτητα με την οποία διαπερνούν την



κυτταρική μεμβράνη είναι αρκετά μεγάλη, ώστε μπορούν να εξυπηρετήσουν κάποιο θεραπευτικό ή ερευνητικό σκοπό.

Το δεύτερο χαρακτηριστικό τους είναι αυτό του κεντρικού μεταλλικού ατόμου, το οποίο είναι τόσο ισχυρά συνδεδεμένο και το οποίο μπορεί, όταν απομακρυνθεί, να επιφέρει πλήρη καταστροφή της δομής. Το μέταλλο επίσης μπορεί να χρησιμεύσει και σαν ιχνηθέτης, όταν αυτό είναι ξένο προς τα ζώντα συστήματα, όπως π.χ. για τα Ti ή Ru ή να είναι ραδιοδραστικό.

### 2.5.2 Αντικαρκινικά σύμπλοκα μεταλλοκενίων

Τα σύμπλοκα αυτά περιλαμβάνουν τρεις κατηγορίες:

(i) ουδέτερες κεκαμμένες δις-κυκλοπενταδιένυλο ενώσεις  $Cp_2MX_2$  όπου το M βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα (+4) ως Ti(IV) και V(IV).

(ii) ιονικά άλατα μεταλλοκενίου  $[Cp_2M]^+X^-$  με το μέταλλο στην οξειδωτική βαθμίδα (+3) όπως Fe(III), Co(III) και

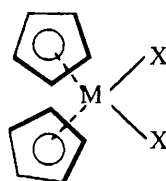
(iii) αφόρτιστα δεκαυποκατεστημένα μεταλλοκένια  $(CpR_5)_2M$  με τα στοιχεία Sn(II) και Ge(II) ως κεντρικά μεταλλικά άλατα και σε οξειδωτική βαθμίδα +2.

Οι πιο πάνω ενώσεις αποτελούν χαρακτηριστικές οργανομεταλλικές ενώσεις με δεσμούς M-C.

Επίσης οι περισσότερες των αντικαρκινικών ενώσεων μεταλλοκενίου είναι στερεά σταθερά στον αέρα, τα οποία είναι θερμικά σταθερά και σε θερμοκρασία,  $\Delta > 100-300^\circ C$ . Είναι έντονα χρωματισμένες ενώσεις, το χρώμα των οποίων ποικίλει από κίτρινο, πορτοκαλί και κόκκινο πράσινο σε μπλε και μαύρο.

#### 2.5.2.1 Ενώσεις κεκαμμένων μεταλλοκενίων ( $Cp_2MX_2$ )

Οι ενώσεις αυτές,  $Cp_2MX_2$  χαρακτηρίζονται από τα ακόλουθα δομικά χαρακτηριστικά :



Σχ. 2.21. Δομή των μεταλλοκενίων  $Cp_2MX_2$ ,  $M=Ti, V$  κ.λ.π.

(i) Η γεωμετρία των ενώσεων είναι παραμορφωμένη τετραεδρική.

(ii) Οι ενώσεις περιέχουν δύο ανιονικούς όξινους υποκαταστάτες X ενταγμένους στον κεντρικό άξονα του μετάλλου, οι οποίοι κατέχουν θέση *cis*.

(iii) Ως κεντρικά μεταλλικά άτομα χρησιμοποιούνται τα μέταλλα, Ti, Zr, Hf και V.

(iv) Οι θέσεις των άλλων δύο υποκαταστατών κατέχονται από δύο ανιονικούς δακτυλίους κυκλοπενταδιενυλίου. Επίσης οι αρωματικοί πεντα-μελείς δακτύλιοι είναι τοποθετημένοι κατά μία γεωμετρία ανοικτού σάντουιτς (*open sandwich*) με τα δύο επίπεδα των δακτυλίων κεκλιμένα το ένα προς το άλλο και συνδεδεμένα με το M μέσω δεσμών M-C.

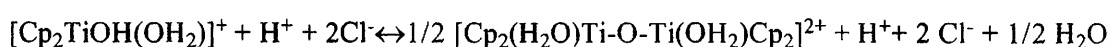
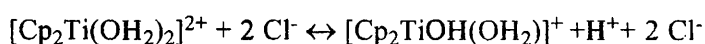
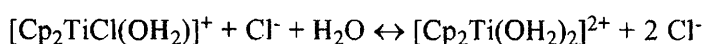
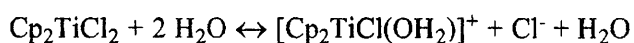
Ουσιαστικά οι ενώσεις αυτές είναι ουδέτερες, διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες χωρίς διάσπαση. Όμως σε υδατικά διαλύματα υφίστανται βραδεία υδρόλυση με απελευθέρωση ενός ή δύο ιόντων αλογόνου.

#### 2.5.2.1.1 Αντιδράσεις υδρόλυσης μεταλλοκενίων

Η ακριβής περιγραφή της φύσης των αντιδράσεων βιομορίων- $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  εξαρτάται αρχικά από τη λεπτομερή γνώση της υδατοχημείας των συμπλόκων  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  [33].

Σε υδατικό διάλυμα οι περισσότερες από τις ενώσεις μεταλλοκενίου, όπως και το *cis*-DDP, είναι ασταθείς. Υφίστανται αντιδράσεις αντικατάστασης υποκαταστατών ή αποσύνθεσης. Στο *cis*-DDP η 1η και 2η υδρόλυση των  $\text{Cl}^-$  είναι βραδύτερη από αυτή των  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Mo}$ .

Για παράδειγμα το  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  υφίσταται σε αντιστρεπτή ισορροπία με κατιονικά υδροσύμπλοκα, η οποία εξαρτάται από το pH και τη συγκέντρωση. Η ισορροπία εικονίζεται στο Σχ.2.22.



Σχ. 2.22. Αντιδράσεις υδρόλυσης του  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ .

Από την ισορροπία αυτή συμπεραίνουμε ότι κατά τη διάρκεια των υδρολυτικών αντιδράσεων σχηματίζονται ουδέτερα οξο-γεφυρωμένα διπυρηνικά σύμπλοκα, ενώ κατά την υδρολυτική διάσπαση των δακτυλίων Cr σχηματίζονται ολιγοπυρηνικά σύμπλοκα  $[\text{Cr}_2(\text{Cl})\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}(\text{Cl})\text{Cr}_2]$ ,  $[\text{CrTi}(\text{Cl})\text{O}]_3$ . Επομένως είναι απαραίτητο να θεωρήσουμε ως πιθανή και την υδρολυτική απόσπαση τουλάχιστον ενός δακτυλίου Cr από το μεταλλικό κέντρο του Ti. Η μειωμένη δε αντικαρκινική δράση των πιο πάνω ενώσεων τονίζει το γεγονός ότι αυτά τα υδρολυτικά σχηματιζόμενα ολιγομερή δεν εμφανίζουν αντικαρκινική δράση.

Για υδατικά ενέσιμα διαλύματα  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  στα οποία έγινε ρύθμιση του pH στο 7-8 (με ρυθμιστικό διάλυμα), παρατηρήθηκε πρίν από τη χορήγηση τους αποχρωματισμός και καταβύθιση λευκών ιζημάτων, με αποτέλεσμα τη μείωση της αντικαρκινικής δράσης. Πρόσφατα επίσης έχει αναφερθεί ο σχηματισμός ενός αδιάλυτου, ασταθούς πολυμερούς του τύπου  $[\text{CrTiO}]_4\text{O}_2$  [38]. Το προϊόν αυτό σχηματίζεται κατά την υδρόλυση της ομάδας  $\text{Cr}_2\text{Ti}$  ή  $\text{CrTi}^{(\text{IV})}$  σε  $\text{pH}=5,5$ .

Από την άλλη, τα αποτελέσματα μιας λεπτομερούς κινητικής μελέτης [39] έδειξαν ότι η σειρά αυξανόμενης υδρολυτικής σταθερότητας του δεσμού M-Cr των ενώσεων  $\text{Cr}_2\text{MX}_2$  και σε υδατικό (μη ρυθμιστικό) διάλυμα  $\text{KNO}_3$  είναι η ακόλουθη :  $\text{Cr}_2\text{MoCl}_2 > \text{Cr}_2\text{VCl}_2 > \text{Cr}_2\text{TiCl}_2 \gg \text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ . Η απόσπαση του πρώτου  $\text{Cl}^-$  είναι τόσο πολύ γρήγορη για να μετρηθεί ενώ ο χρόνος ημίσειας ζωής ( $t_{1/2}$ ), για την απώλεια του δεύτερου  $\text{Cl}^-$  είναι 50 min για το  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ , 30 min για το  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  και 24 min για το  $\text{Cr}_2\text{VCl}_2(\text{II})$ . Οι δε σταθερές ισορροπίας είναι  $K_2 = 42 \times 10^{-2}$  ( $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ ) και  $K_2 = 2,7 \times 10^{-3}$  ( $\text{Cr}_2\text{VCl}_2$ ).

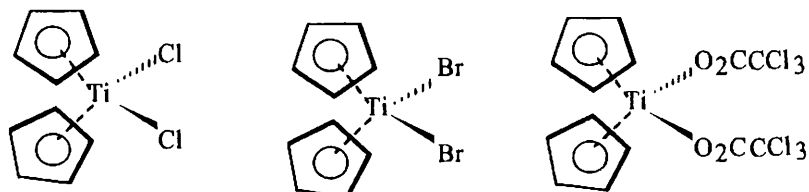
Τέλος πρέπει να τονιστεί ότι οι πειραματικές υδατικές συνθήκες περιλαμβάνουν ρύθμιση του pH ή την ύπαρξη άλατος για να προσεγγίσουμε τις φυσιολογικές συνθήκες του οργανισμού, γεγονός το οποίο διαφέρει σημαντικά από τις πλήρως φυσιολογικές συνθήκες ( $\text{pH} = 7$ ). Από την άλλη τα διάφορα συστατικά του αίματος, όπως οι πρωτεΐνες ή τα λιπίδια μπορούν να σταθεροποιούν τα σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης, τα οποία διαφορετικά θα ήταν ευαίσθητα σε υδρόλυση. Αξίζει να αναφέρουμε επίσης και το γεγονός ότι το  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  είναι πλήρως διαλυτό σε ένα γαλάκτωμα λιπιδίου ενώ το αιώρημα αυτό είναι τόσο σταθερό σε υδρόλυση για αρκετό χρονικό διάστημα χωρίς να μειώνεται η αντικαρκινική του δράση.

### 2.5.2.1.2 Αντικαρκινική δράση

Σημαντική αντικαρκινική δράση παρατηρήθηκε για τις ενώσεις των Ti, V, Mo. Εντούτοις ο κυριότερος αντιπρόσωπος είναι οι ενώσεις  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  [23],  $\text{Cr}_2\text{TiBr}_2$  [24],  $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{OCOCH}=\text{CHCO}_2\text{H})_2$  [25],  $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{OCOCCL}_3)_2$  [25] καθώς και το  $\text{Cr}_2\text{VCl}_2$  [26-27] (Σχ. 2.23).

Από τα αποτελέσματα ελέγχου αντικαρκινικής δράσης των ενώσεων  $\text{Cr}_2\text{TiX}_2$  σε μια ποικιλία πειραματικών ζωικών όγκων διαπιστώνεται ότι η ένωση  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  παρουσιάζει καλή αντικαρκινική δράση ενάντια σε υγρούς ασκητικούς όγκους Ehrlich, σάρκωμα 180 καθώς και σε μια σειρά στερεών όγκων, καθώς και ανθρώπινων όγκων σε ποντίκια χωρίς θυμο αδένια.

Η αντικαρκινική του δράση όμως, είναι περιορισμένη κατά των πειραματικών όγκων L1210 και P388



Σχ. 2.23. Δομές των ενώσεων  $\text{Cr}_2\text{MX}_2$  με σημαντική αντικαρκινική δράση.

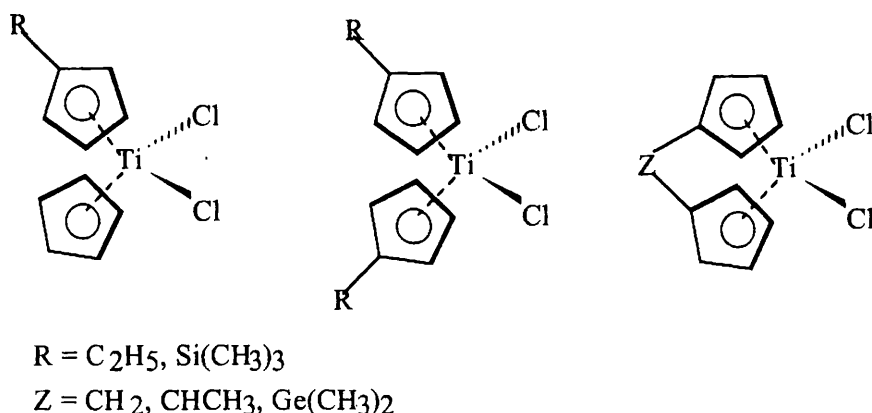
Παρόμοιο φάσμα δραστηριότητας παρατηρήθηκε και για τα  $\text{Cr}_2\text{TiBr}_2$  και τα παράγωγα τα οποία έχουν τροποποιηθεί με την εισαγωγή υδρόφιλων καρβοξυλο υποκαταστατών. Συγκριτικά με τις άλλες ενώσεις του Σχ. 10, η ένωση  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  έχει επιδείξει πιο αυξημένη αντικαρκινική δράση. Επίσης η ένωση  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  χρησιμοποιήθηκε ως το πρότυπο σύστημα κατά των υγρών ασκητικών όγκων Ehrlich σε ποντίκια για την επιβεβαίωση των πιο πάνω αποτελεσμάτων [28].

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η εισαγωγή υδρόφιλων ομάδων στη θέση των όξινων υποκαταστατών X του  $\text{Cr}_2\text{TiX}_2$ , μπορεί να αποτελεί μια κατάλληλη μέθοδο για την τροποποίηση των αντικαρκινικών καθώς και των βιολογικών ιδιοτήτων των πιο πάνω ενώσεων. Πρόσφατα αυτό επιβεβαιώθηκε με συγκεκριμένους τύπους υποκαταστατών διαφορετικών των καρβοξυλο αναλόγων [26]. Με τον τρόπο αυτό είναι πιθανό να μειωθούν οι τοξικές ιδιότητες, να αυξηθεί η υδατοδιαλυτότητα και να βελτιωθεί η αντικαρκινική δράση των συμπλόκων τιτανοκενίου.

Γενικά κατά την αντικατάσταση των υδρογόνων του  $C_5H_5$  από άλλους οργανικούς υποκαταστάτες R, ή και αλλαγή του δακτυλίου Cr από άλλους υποκαταστάτες, παρατηρείται μείωση της αναστολής του καρκίνου, ενώ η έκταση αυτής της δράσης εξαρτάται ξεκάθαρα από το βαθμό τροποποίησης του δακτυλίου.

Στα μονουποκατεστημένα παράγωγα τιτανοκενίου, όπου το ένα άτομο H του δακτυλίου Cr αντικαθίσταται από μια ομάδα R, παρατηρείται μείωση των ρυθμών θεραπείας (*cure rates*) της τάξεως του 60-80%.

Επίσης στα 1,1'-δισ υποκατεστημένα, όπως και στα 1,1'-γεφυρωμένα παράγωγα τιτανοκενίου, όπου οι δακτύλιοι έχουν τροποποιηθεί συμμετρικά με την εισαγωγή των ομάδων R ή μέσω σύνδεσης με τη διδοντική ομάδα Z, παρατηρούμε ρυθμούς θεραπείας της τάξεως του 10-30% (Σχ.2.24).



Σχ. 2.24. Δομές ενώσεων  $Cp_2MX_2$  υποκατεστημένων στο δακτύλιο Cr.

Από την άλλη διαπιστώθηκε ότι οι τετραμεθυλο-κυκλοπενταδιένυλο ( $Cp^*$ ) ενώσεις τιτανοκενίου ήταν κυτταρικό ανενεργές ως προς τους ασκητικούς όγκους Ehrlich. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι οι υποκαταστάτες κυκλοπενταδιενυλίου είναι απαραίτητοι για την εμφάνιση των δραστικών αντικαρκινικών ιδιοτήτων των ενώσεων τιτανοκενίου [1]. Οι τοξικολογικές μελέτες για το  $Cp_2TiCl_2$  έδειξαν διαφορετικό τρόπο τοξικότητας από το cis-DDP παρόμοιο όμως με τα συνήθη οργανικά αντικαρκινικά αντιδραστήρια. Δεν παρατηρήθηκε νεφροτοξικότητα, ενώ η τοξικότητα δόσης (gr/kgf σώματος) φαίνεται να προκαλεί τραύμα στα κύτταρα του συκωτιού. Επίσης η τοξικότητα του μυελού των οστών είναι αξιοσημείωτα χαμηλή. Τα συμπεράσματα αυτά συνοψίζονται αναλυτικά στον Πίνακα I.

Πίνακας I. Σύγκριση των κύριων τοξικών επιδράσεων κατά τη χορήγηση των ενώσεων cis-DDP και  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$

cis-platin		$\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$
Αναμενόμενη νεφροτοξικότητα	Νεφρά	Δεν επηρεάζονται
Δεν επηρεάζεται	Σηκώτι	παροδική ηπατοτοξικότητα
Δεν επηρεάζεται	Ενδ. αδένες	κανονική έκκριση γλουκαγόνου, κορτιζόνης
Μέτρια ελάττωση των λευκοκυττάρων, ερυθροκυττάρων,.	Μυελ. οστών	Μικρή ελάττωση των αιμοπεταλίων

Επιπλέον το αντίστοιχο ανάλογο βαναδίου (V) έχει εξεταστεί εκτενώς και δείχνει να υπόσχεται πολλά ως αντικαρκινικό φάρμακο. Η δραστηριότητά του σε διάφορους ζωικούς όγκους είναι παρόμοια με αυτή του τιτανοκενίου, αν και η *in vitro* αναστολή κατά των ασκητικών όγκων Ehrlich είναι μεγαλύτερη. Τα άλλα μεταλλοκένια των Zr, Hf ήταν αδρανή ή σχετικά λιγότερο δραστικά αυτά των Nb, Ta, Mo, Nb. Τα παράγωγα  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  ήταν επίσης αδρανή και κατά του καρκινώματος Lewis του πνεύμονα, P388 και L1210, L615 σε ποντίκια. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί σε μερικές περιπτώσεις με την ευκινησία των ενώσεων (π.χ,  $M = \text{Zr}, \text{Mo}, X = \text{Cl}^-$ ) σε υδατικό μέσο.

#### 2.5.2.1.3 Πιθανός μηχανισμός

Κατά τη χορήγηση  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  ή  $\text{Cr}_2\text{VCl}_2$  προκαλείται γιγάντωση του κυττάρου και αναστολή της σύνθεσης του DNA, περισσότερο από την πρωτεϊνοσύνθεση [29]. Πιστεύεται ότι η αναστολή της αντιγραφής του DNA είναι υπεύθυνη για την αντικαρκινική δράση των ενώσεων αυτών. Συγκεκριμένα κατά την *in vivo* και *in vitro* χορήγηση  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  ή  $\text{Cr}_2\text{VCl}_2$  διαπιστώθηκε σημαντική αναστολή της σύνθεσης των νουκλεϊνικών οξέων και ιδιαίτερα της σύνθεσης του DNA καθώς και συσσώρευση Ti στην ετεροχρωματίνη των καρκινικών κυττάρων [30].

Η πρώτη υπόθεση για την εξήγηση της αντικαρκινικής δράσης των ενώσεων  $\text{Cr}_2\text{MX}_2$  θεωρεί ότι το σύμπλοκο δεσμεύεται από το κυτταρικό DNA κατά παρόμοιο τρόπο με το cis-platin-DNA [29β-31]. Η υπόθεση αυτή βασίζεται σε δομικές κυρίως ομοιότητες ανάμεσα στα περισσότερα από τα δραστικά σύμπλοκα  $\text{Cr}_2\text{MX}_2$  και του

cis-platin. Επίσης από μελέτες με φασματοσκοπία απώλειας ηλεκτρονιακής ενέργειας, (electron energy loss spectroscopy) σε κυτταρικά τμήματα, μετά από τη χορήγηση  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  [32] παρατηρήθηκε συσσώρευση Ti στην περιοχή του κυττάρου οι οποίες περιέχουν DNA [37]. Αν και η ψευδοτετραεδρική γεωμετρία του  $\text{Cr}_2\text{MX}_2$  διαφέρει αρκετά από την επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία του cis-DDP οι γωνίες των δεσμών Cl-M-Cl είναι παρόμοιες [32]. Και για τις δυο κατηγορίες συμπλόκων θεωρείται ότι ο αρχικός βιολογικός στόχος είναι το DNA [33-34].

Από την άλλη, ο Doppert [35] πρότεινε ότι η αντικαρκινική δράση των μεταλλοκενίων και ιδιαίτερα του  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  προέρχεται από την απελευθέρωση 1,3-κυκλοπενταδιενίου από το αδιάλυτο πολυμερές  $[\text{CrTiO}]_4\text{O}_2$ . Το πολυμερές αυτό σχηματίζεται κατά την υδρόλυση των ομάδων  $\text{Cr}_2\text{Ti}$  ή  $\text{CrTi}^{(\text{IV})}$  σε pH=5.5. Η υπόθεση αυτή θα μπορούσε να εξηγήσει το παρόμοιο αντικαρκινικό φάσμα δραστηριότητας των δομικά διαφορετικών ενώσεων κεκαμμένων και γραμμικών μεταλλοκενίων. Παρόλα αυτά από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν *in vivo* επιβεβαιώθηκε ότι η ερμηνεία αυτή δεν ευσταθεί αφού τόσο το 1,3 κυκλοπενταδιένιο όσο και το διμερές του διαθέτει σποραδική μόνο κυτταροτοξικότητα και δεν επηρεάζει την ανάπτυξη στερεών όγκων [36].

Επομένως ήταν λογικό να υποθέσουμε ότι τα δραστικά είδη Ti αλληλεπιδρούν με το DNA. Το  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα από τα πιο δραστικά αντικαρκινικά αντιδραστήρια και αυτό το διάστημα βρίσκεται στη διαδικασία I, (πρώτο στάδιο κλινικών δοκιμών σε πειραματόζωα) [38]. Είναι λιγότερο τοξικό από το cis-DDP και τουλάχιστον τόσο δραστικό όσο και αυτό το κλινικά χρησιμοποιούμενο φάρμακο (Σχ. 2.23).

#### 2.5.2.1.4. Αντιδράσεις ενώσεων $\text{Cr}_2\text{MCl}_2$ με συστατικά των DNA, RNA.

Το ενδιαφέρον για την εξέταση των αντικαρκινικών ιδιοτήτων των ενώσεων  $\text{Cr}_2\text{MX}_2$  έχει ωθήσει αρκετές ερευνητικές ομάδες στην προσπάθεια μελέτης των αντιδραστηρίων αυτών με συστατικά των νουκλεϊνικών οξέων. Σκοπός ήταν η διευκρίνιση του μοριακού τρόπου δράσης, ο οποίος περιλαμβάνει πιθανόν κατευθείαν ένταξη της ομάδας  $\text{Cr}_2\text{M}$  σε άτομα δότες των DNA και RNA.

Αρκετά από τα πειράματα αυτά έχουν σχεδιαστεί και εκτελεστεί σε αναλογία με αυτά του cis-DDP, το οποίο οφείλει την αντικαρκινική του δράση σε πρωταρχικό

τραύμα που προκαλεί στο κυτταρικό DNA και το σχηματισμό διαμοριακών διασταυρούμενων δεσμών μεταξύ δύο γειτονικών βάσεων γουανίνης. Παρατηρήθηκε ότι και στις δύο περιπτώσεις, του *cis-platin* και των κυτοστατικά δραστικών ενώσεων μεταλλοκενίου, υπάρχουν 2 Cl - ομάδες σε θέσεις *cis* ή σχεδόν *cis*- με σημαντική μη δεσμική απόσταση Cl...Cl [41]. Η σύνθεση πάντως προτύπων ενώσεων τιτανοκενίου με παράγωγα νουκλεϊνικών οξέων ήταν ιδιαίτερη δύσκολη σε φυσιολογικές συνθήκες δηλαδή υδατικά διαλύματα λόγω παράπλευρων αντιδράσεων υδρόλυσης

Ήδη από το 1984 οι *Beauchamp* και *Cozak* [42-45] είχαν παρασκευάσει επιτυχώς μια σειρά προτύπων ενώσεων σε οργανικούς διαλύτες (THF, τολουόλιο). Ως αρχικά αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν τόσο η ένωση  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  όσο και σύμπλοκα Ti(III) ή Ti(II) ( $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  ή  $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ). Παρατήρησαν ακόμη ότι στην ένωση  $\text{Cr}_2\text{TiCl}(\text{pur})$  το άτομο N(9) της πουρίνης συνδεόταν με το Ti(IV) του τιτανοκενίου. Από την άλλη στο θεοφυλινάτο παράγωγο υπάρχει διδοντική χηλίωση μέσω των N(7), O(6) με το Ti(III), ενώ τέλος στο ξανθινάτο παράγωγο το Ti(III) συνδέεται διδοντικά μέσω των N(7), O(6) όσο και των N(1), O(2).

Οι περισσότερες από τις πρότυπες ενώσεις που μελέτησαν οι πιο πάνω ερευνητές αποτελούν παράγωγα Ti(III), τα οποία δεν είναι και τόσο σημαντικά, δεδομένου ότι η αναγωγή Ti(IV) σε Ti(III) είναι απίθανη σε βιολογικά συστήματα [42-45].

Τα πιο πάνω μοντέλα αποδεικνύουν ότι κατά κύριο λόγο, το Ti εντάσσεται στις πουρίνες και οξοπουρίνες με ένα απλό ομοιοπολικό δεσμό Ti-N ή με διδοντικό χηλικό δεσμό O-Ti-N για σχηματισμό 5μελούς ή 4μελούς χηλικού δακτυλίου N(7), O(6) ή N(1), O(2).

Ένας διαφορετικός τρόπος ένταξης διαπιστώθηκε από τον *Marks* και τους συνεργάτες του [46], οι οποίοι μελέτησαν την αλληλεπίδραση του παραμαγνητικού  $\text{Cr}_2\text{VCl}_2$  με μονονουκλεοτίδια σε υδατικό διάλυμα κοντά στο φυσιολογικό pH με μεθόδους NMR ή ESR.

Διαπιστώθηκε ότι το  $\text{Cr}_2\text{VCl}_2$  συμπλέκεται με τις φωσφορικές ομάδες των νουκλεοτιδίων. Από την κρυσταλλική δομή της πρότυπης ένωσης, η οποία σχηματίζεται κατά την αντίδραση :





διαπιστώθηκε η παρουσία ισχυρών δεσμών Η μεταξύ των μορίων H<sub>2</sub>O τα οποία είναι ενταγμένα στο εφυδατωμένο ιόν βαναδοκενίου [Cr<sub>2</sub>V(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> και στα όξο-άτομα οξυγόνου των διφαινυλοφωσφορικών ανιόντων.

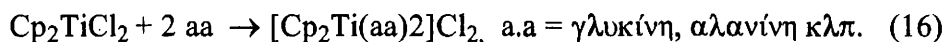
Επίσης στην περίπτωση του Cr<sub>2</sub>MoCl<sub>2</sub> έχουν πραγματοποιηθεί ανάλογα πειράματα με 5-δεοξυαδενοσίνη. Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ένταξη του Mo μέσω N(7) και O των φωσφορικών [47]. Το Cr<sub>2</sub>MoCl<sub>2</sub> υδρολύεται πιο γρήγορα και εκτενέστερα σε σύγκριση με τα Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> και Cr<sub>2</sub>VCl<sub>2</sub>. Στις πιο πάνω αναφερθείσες πρότυπες ενώσεις παρατηρείται ή αναμένεται μια ενδοκυτταρική αλληλεπίδραση μεταξύ των [Cr<sub>2</sub>M]<sup>2+</sup> ομάδων και των συστατικών των νουκλεϊνικών οξέων, το οποίο ισχύει στην περίπτωση των δεσμών μεταξύ [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt]<sup>2+</sup> και των νουκλεοβάσεων.

Από την άλλη, οι μελέτες των *Körf-Maier* [1, 48] δείχνουν ότι κατά την αντίδραση του Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> με τις νουκλεοβάσεις ουρακίλη και γουανίνη σε αρωματικούς διαλύτες ή σε H<sub>2</sub>O, παρατηρείται εύκολη απελευθέρωση ενός ή δύο υποκαταστατών Cr από την ομάδα Cr<sub>2</sub>M. Σχηματίζονται ενώσεις με γεφυρωμένους διανιονικούς υποκαταστάτες τις νουκλεοβάσεις, όπως οι [CrTiCl(μ-ουρακίλη)<sub>2</sub>Ti] και [Ti(OH)<sub>2</sub>(μ-γουανίνη)]<sub>2</sub>. Επιπλέον πρέπει να εξεταστεί και η πιθανότητα της *in vivo* αλληλεπίδρασης των ιόντων [Cr<sub>2</sub>M]<sup>2+</sup>, [CrM]<sup>+n</sup>, [M]<sup>+n</sup> τα οποία σχηματίζονται από την υδρολυτική σχάση των δακτυλίων Cr, με τις νουκλεοβάσεις ή άλλα βιολογικά μόρια στόχος. Λόγω της περιορισμένης σταθερότητας του Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> σε υδατικά διαλύματα, δεν ήταν δυνατό μέχρι τώρα να συντεθούν ενώσεις του συμπλόκου αυτού με βιολογικά σημαντικούς υποκαταστάτες και σε φυσιολογικές συνθήκες.

Οι μέχρι τώρα μελέτες των μοντέλων για τις ενώσεις Cr<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> έχουν αποτύχει να διαπιστώσουν το σχηματισμό χηλικού δεσμού μέσω του N(7) της γουανίνης και του O(6), όπως και στην περίπτωση του *cis*-DDP σε υδατικά διαλύματα Σε μεθανόλη, επίσης έχει αναφερθεί σύνδεση μονονουκλεοτιδίων με την ομάδα Cr<sub>2</sub>Ti μέσω δεσμού Ti-N [49], χωρίς όμως να είναι βέβαιο ότι ανάλογα σύμπλοκα σχηματίζονται και στο νερό, αν και στην περίπτωση του υδρολυτικά σταθερότερου Cr<sub>2</sub>MoCl<sub>2</sub> έχει αναφερθεί τέτοιος δεσμός [47].

Δεδομένου ότι το Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> δεν παρέχει συγκεκριμένες ενώσεις με τα παράγωγα του DNA (νουκλεοτίδια, νουκλεοζίτες) σε υδατικά διαλύματα, η ομάδα των *Körf-Maier* έχει στραφεί προς το σχεδιασμό νέων προτύπων ενώσεων του συμπλόκου με φυσικώς απαντώμενα αμινοξέα (βιολογικούς υποκαταστάτες που περιέχουν άτομα

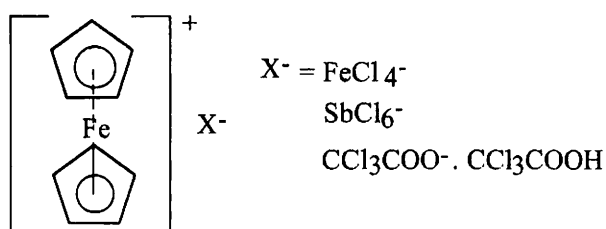
δότες N, και O) σε διαλύτες οι οποίοι προσομοιάζουν το νερό, όπως είναι η μεθανόλη [29]. Οι ενώσεις αυτές παρασκευάζονται σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι νέες ενώσεις, οι οποίες συντέθηκαν είναι σταθερές σε υδατικά διαλύματα για αρκετές ώρες, ενώ στην περίπτωση του  $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{2-μεθυλαλανίνη})]^{2+}\text{Cl}_2$  ήταν δυνατόν να αποκτηθούν μακροκρύσταλλοι από ανακρυστάλλωση σε  $\text{H}_2\text{O}$ . Από την επίλυση της κρυσταλλικής δομής και της δονητικής φασματοσκοπίας (IR, RAMAN) διαπιστώθηκε ότι οι ενώσεις αυτές αποτελούν σπάνια παραδείγματα στα οποία τα αμινοξέα εντάσσονται στο Ti(IV) μόνο μέσω της καρβοξυλικής ομάδας.

#### 2.5.2.2 Ενώσεις αλάτων μεταλλοκενίων

Μια ιδιαίτερη ομάδα αντικαρκινικών ενώσεων αποτελούν και τα άλατα μεταλλοκενίων, όπου το μέταλλο βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +3 (Σχ.2.25).



Σχ. 2.25. Παραδείγματα ενώσεων αλάτων μεταλλοκενίου

Χαρακτηρίζονται από αυξημένη υδατοδιαλυτότητα και διαφέρουν από τις  $\text{Cr}_2\text{MX}_2$  ενώσεις στα ακόλουθα δεδομένα :

(i) Είναι ιονικές οργανομεταλλικές ενώσεις οι οποίες συνίστανται από τα κατιόντα μεταλλοκενίου  $\text{Cr}_2\text{M}^+$  και τα αντισταθμιστικά ιόντα  $\text{X}^-$ . Οι υποκαταστάτες  $\text{X}^-$  δεν συνδέονται ομοιοπολικά και κατά τρόπο cis ή με διάταξη παρόμοια της cis. Στερούνται επομένως της ομάδας cis- $\text{MX}_2$ , η οποία είναι παρούσα στις ενώσεις μεταλλοκενίων καθώς και στο cis-platin. Τα ιόντα συνδέονται μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις στο κρυσταλλικό πλέγμα.

(ii) Για τις ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται ως κεντρικά μεταλλικά άτομα τα μέταλλα Fe και Co, τα οποία κορέννυνται ηλεκτρονιακά, όταν συνδέονται με δύο πεντάπτο ( $\eta^5$ ) δακτυλίους κυκλοπενταδιενυλίου.

(iii) Τα επίπεδα των δακτυλίων Cp είναι παράλληλα μεταξύ τους σχηματίζοντας την συνήθη διευθέτηση σάντουιτς (*sandwich*) σε αντίθεση με τη γεωμετρία των ενώσεων ανοικτού σάντουιτς “*open sandwich*”.

Οι ενώσεις αλάτων φερροκενίου  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+\text{X}^-$  περιέχοντας διαφορετικά αντισταθμιστικά ιόντα  $\text{X}^-$  όπως  $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$ , πικρικά,  $[\text{CCl}_3\text{FeOFeCl}_3]^{2-}$ , και  $[\text{FeCl}_4]^-$  [50] επέδειξαν αυξημένες αντικαρκινικές ιδιότητες έναντι υγρών ασκητικών όγκων Ehrlich (μείωση της ανάπτυξης των όγκων) καθώς και άλλων πειραματικών όγκων. Για παράδειγμα αναφέρουμε το στερεό μελάνωμα B16, το καρκίνωμα colon 38 και το καρκίνωμα του πνεύμονα Lewis [51]. Για τους όγκους αυτούς η αντικαρκινική δράση των συμπλόκων αυτών ήταν μικρότερη συγκριτικά με αυτή του  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ . Οι ενώσεις κεκαμμένων μεταλλοκενίων και αυτές των αλάτων φερροκενίου διαθέτουν αντικαρκινική δράση και σε ποικιλία ανθρωπίνων όγκων μεταμψυτευμένων σε ποντίκια χωρίς θυμο-αδένα όπως αδενοκαρκίνωμα του πνεύμονα, καρκίνωμα του μικρού-κυττάρου του πνεύμονα κλπ. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σημαντικά γιατί είναι γνωστό από παρόμοιες μελέτες, ότι υπάρχει μια συσχέτιση ανάμεσα στην απόκριση των ανθρωπίνων μεταμψυτευμένων όγκων και τη χημειοθεραπεία, καθώς και τα κλινικά αποτελέσματα που προέρχονται κατά τη χορήγηση αυτών των φαρμάκων [52-58]. Ιδιαίτερα η μείωση της ανάπτυξης του όγκου στην περίπτωση αρκετών καρκινωμάτων κόλον, δηλώνει ότι οι όγκοι αυτοί είναι αρκετά “ευαίσθητοι” στη χορήγηση των φαρμάκων.

Τα πιο πάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι οι ενώσεις αυτής της κατηγορίας διαθέτουν ένα φάσμα αντικαρκινικής δράσης προς τους πειραματικούς ζωικούς όγκους παρόμοιο με αυτό της περίπτωσης του  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ . Τα ίδια αποτελέσματα προκύπτουν και κατά τη χορήγηση των ενώσεων αυτών σε ανθρώπινους όγκους μεταμψυτευμένους σε ποντίκια χωρίς θυμο αδένα.

### 2.5.2.3. Μεταλλοκένια της κύριας ομάδας

Το 1988 πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα, από τα οποία διαπιστώθηκε η αντικαρκινική δράση μιας τρίτης κατηγορίας ενώσεων μεταλλοκενίου,

των ουδετέρων παραγώγων κασσιτεροκενίου και γερμανοκενίου υποκαταστημένων στους δακτυλίους Cr (Σχ. 2.26).

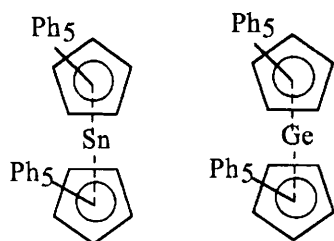
Οι ενώσεις της κατηγορίας αυτής έχουν τα ακόλουθα δομικά συστατικά:

(i) Ως κεντρικά μεταλλικά άτομα χρησιμοποιούνται στοιχεία της ομάδας IV δηλαδή τα Ge, Sn.

(ii) Τα δέκα άτομα H των δακτυλίων Cr αντικαθίστανται από τα  $C_6H_5$  ή  $C_6H_5CH_2$ .

Αξίζει να σημειωθεί ότι στις ενώσεις δεκαβενζυλομεταλλοκενίων τα επίπεδα των δακτυλίων Cr είναι κεκαμμένα οδηγώντας σε μια δομή ανοικτού σάντουιτς (sandwich) παρόμοια με αυτή του μη υποκατεστημένου κασσιτεροκενίου  $SnCr_2$ .

Αντίθετα στην περίπτωση των δεκαφαίνυλο μεταλλοκενίων, οι δακτύλιοι Cr για στερικούς λόγους βρίσκονται στην παράλληλη διευθέτηση σάντουιτς "sandwich". Ενώσεις όπως οι  $(Ph_5C_5)_2Ge$  [59]  $(Ph_5C_5)_2Sn$  [60] εμφανίζουν αντικαρκινικές ιδιότητες σε διάφορους πειραματικούς όγκους. Αποτελέσματα τα οποία λήφθηκαν από τους Korf-Maier, έδειξαν ότι οι πιο πάνω ενώσεις είναι δραστικές σε ασκητικούς όγκους Ehrlich [1], ενώ οι θεραπευτικοί δείκτες κυμαίνονται μεταξύ 60-100%.



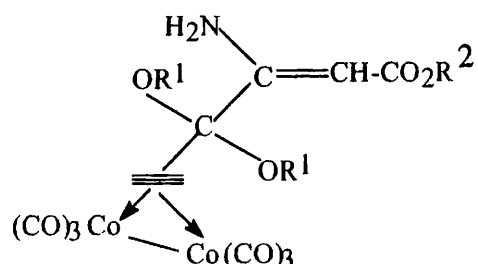
Σχήμα 2.26. Μοριακές δομές των ενώσεων δεκαφαίνυλο-κασσιτεροκενίου και γερμανοκενίου.

## 2.6 ΑΝΤΙΚΑΡΚΙΝΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΚΕΝΙΩΝ

### 2.6.1 Ενώσεις Co, Rh, Ir

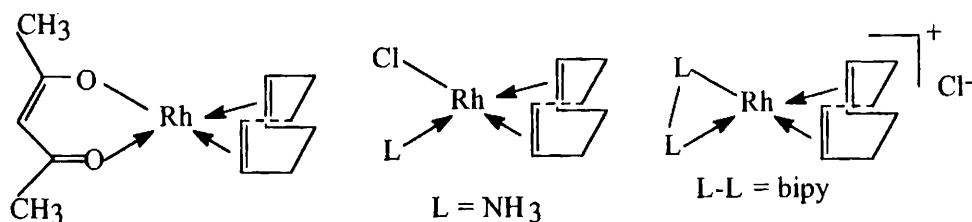
Σύμπλοκα Co με π-δεσμούς M-C έχουν ελεγχθεί μόνο σποραδικά για πιθανή αντικαρκινική δράση. Τέτοιες ασυνήθιστες ενώσεις, οι οποίες περιλαμβάνουν δεσμούς

M-CO και M-M όπως η ένωση του Σχ.2.27 έχουν αναφερθεί σε πατέντα ως αναστολείς νεοπλασιών. Για  $R^1 = Et$ ,  $R^2 = Bu^n$  η ένωση καθίσταται δραστική *in vitro* σε κύτταρα λευχαιμίας P388.



Σχ. 2.27 Παράδειγμα ένωσης Co με αντικαρκινική δράση

Επίσης έχουν μελετηθεί και ουδέτερα μονομερή, ιονικά και διμερή σύμπλοκα Rh(I) με COD ( $C_8H_{12}$ ) και άλλα συστήματα διενίων (εξαδιένιο, νορβορναδιένιο), από τα οποία αρκετά βρέθηκαν δραστικά *in vivo* (Σχ. 2.28).



Σχ. 2.28. Ενώσεις Rh-COD, με αντικαρκινική δράση

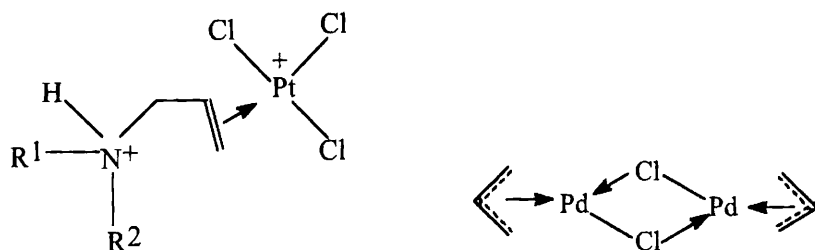
Η ένωση με  $L-L=bipy$  ήταν δραστική σε ποντίκια με L1210, ενώ η ένωση με  $L=NH_3$  ή πιπεριδίνη σε σάρκωμα 180. Οι περισσότερες από αυτές επίσης ήταν δραστικές και σε υγρούς ασκητικούς όγκους Ehrlich σε ποντίκια [61-63]. Το παράγωγο ακετυλοακετόνης [61], όταν χορηγήθηκε σε ποντίκια με ασκητικό όγκο Ehrlich και σε δόσεις μικρότερες της θανατηφόρας (*lethal dose*) είχε ως αποτέλεσμα την 100% θεραπεία τους, ενώ η δραστικότητά τους ήταν παρόμοια με αυτή του *cis-platin*. Η ένωση αυτή ήταν ικανή να αναστείλει τόσο την ανάπτυξη του πρωταρχικού όγκου (καρκίνωμα πνευμόνων Lewis) όσο και την περαιτέρω τεχνητή και σποραδική μετάσταση των πνευμόνων. Από μελέτες σε ασκητικούς όγκους Ehrlich συμπεραίνουμε ότι ο μηχανισμός δράσης των οργανομεταλλικών ενώσεων Rh(I) διαφέρει από αυτόν

του *cis*-DDP και των καρβοξυλικών ενώσεων Rh(II), εφόσον στερούνται οποιασδήποτε επίδρασης στη σύνθεση του DNA [9].

Ανάλογα συμπεράσματα εξάγονται και στην επίδραση συμπλόκων Ir.

## 2.6.2 Ενώσεις Pd, Pt, Au

Πολύ λίγες ενώσεις Pd και Au με  $\pi$ -δεσμούς έχουν ελεγχθεί για αντικαρκινική δράση. Η ένωση παλλαδίου [64] του Σχ. 2.29 αναστέλλει την ανάπτυξη σαρκώματος 180 και ασκητικών όγκων Landschutz σε ποντίκια αλλά παρόλα αυτά είναι πολύ τοξική.



Σχ.2.29. Ενώσεις Pd, Pt με πιθανή αντικαρκινική δράση.

Από την άλλη η ένωση Au(I)-COT (COT=C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>) [65] επέφερε αύξηση του χρόνου επιβίωσης σε ποντίκια με λευχαιμία P388. Επίσης ενώσεις Pt, όπως αυτές του Σχ.2.29, ήταν δραστικές *in vitro* σε κύτταρα λευχαιμίας L1210. Μόνο οι ενώσεις πρωτονιωμένων πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών επέδειξαν μερική κυτοτοξικότητα, μικρότερης όμως αυτής του *cis*-DDP. Οι ενώσεις τριτοταγών αμινών επίσης ήταν αδρανείς, ενώ η κυτοτοξικότητα τους γενικά ήταν μικρότερη αυτής των πρωτονιωμένων.

## 2.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εκτός των ενώσεων Pt, πολλά υποσχόμενες είναι οι ενώσεις ένταξης των Ga, Ti, Fe, Ru, Rh, Pd, Cu, Au καθώς και οι οργανομεταλλικές ενώσεις των Si, Ge, Sn, Ti, V, Fe και Rh. Οι αντικαρκινικές ιδιότητες αρκετών από αυτές έχουν εξεταστεί τα τελευταία χρόνια. Επιπλέον τέσσερις ενώσεις, δηλαδή δύο οργανομεταλλικά παράγωγα του Ge (τα σπιρογερμάνιο και Ge-132) καθώς και οι ενώσεις Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

και βουδοτιτάνιο έχουν χρησιμοποιηθεί κλινικά για τη θεραπεία ασθενών, οι οποίοι πάσχουν από καρκίνο. Τα αποτελέσματα των κλινικών δοκιμών I (μελέτες σε πειραματόζωα) και II (μελέτες σε ανθρώπινους όγκους) ήταν ενθαρρυντικά. Από την άλλη είναι απαραίτητο η χορήγηση μεταλλοφόρων αντικαρκινικών φαρμάκων να γίνεται σε ένα πιο προχωρημένο στάδιο της ασθένειας, δεδομένου ότι οι πιο πάνω μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε ασθενείς οι οποίοι είχαν προηγουμένως υποστεί εγχείρηση, ραδιοθεραπεία ή χημειοθεραπεία με παραδοσιακές κυτοστατικές ενώσεις. Επιπλέον είναι απαραίτητο πριν από τις κλινικές μελέτες σε ασθενείς να πραγματοποιηθεί μια λεπτομερής έρευνα για την τοξικότητα καθώς και τις παραπέρα συνέπειες από τη χορήγηση του φαρμάκου, γεγονός το οποίο δικαιολογεί τη βραδύτητα των εν λόγω διαδικασιών. Οι περισσότερες από τις ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από ένα φάσμα δραστηριότητας διαφορετικό από αυτό των ενώσεων Pt τόσο σε πειραματικούς όσο και ανθρώπινους όγκους. Οι διαφορές αυτές προέρχονται από τη θεώρηση του προκλινικού φάσματος δραστηριότητας.

Συμπερασματικά μπορούμε να αναφέρουμε ότι η παρασκευή μη σταθερών στον αέρα οργανομεταλλικών ενώσεων προβάλλει ως κάτι το “εξωτικό” για την περαιτέρω μελέτη για αντικαρκινική δράση.

## ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- [1]. Köpf-Maier. P., Köpf. H., Structure and Bonding, 70, (1988), 1.
- [2]. Rosenberg. B., Van. Camp. L, Trosko. J. E., Mansour. V. H., Nature, 222, (1969), 385.
- [3]. Hacker. M. P., Douple. E. B., Krakoff. I. H. (eds) “Platinum Coordination Complexes in Cancer Chemotherapy”, Boston, Nijhoff, 1984.
- [4]. Bear. J. L., Gray. H. B., Rainen. L., Chung. I. M., Howard. R., Serio. G., Kimball. P., Cancer Chemother, Rep. Part 1, 59, (1975), 611.
- [5]. Clear .M. J., Hydes. H. C., in H. Siegel, (Eds), “Metal Ions in Biological Systems”, Marcel Dekker, New York, (1980), Vol 11, p. 1.
- [6]. (α). Giraldi. S., Sava. G., Bertol. G., Mestroni. G., Zassinovich. G., Cancer Res, (1977), 37, 2662, (β). Clarke. M. J. in Inorganic Chemistry in Biology and Medicine, E. A. Martell, (Eds), American Chemical Society, Washington, D. C, (1980).

- [7]. (α). Gill. D. S, *Dev. Oncol*, (1984), 17, 267, (β). Graham. R. D., Williams. D. R, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 41, (1979), 1245.
- [8]. Sava. G, Giralidi. T, Mestroni. G, Zassinovich. G, *Chem. Biol. Inter.*, 45, (1983), 1.
- [9]. Haiduc. I., Silvestru. C., *Coord. Chem. Rev*, 99, (1990), 253.
- [10]. Crowe. A. J, *Drugs of the future*, 12, (1987), 255.
- [11]. Ignatenko. M. A, *Khim-Farm. Zh*, 21, (1987), 402.
- [12]. Atassi. G, *Rev. Silicon, Germanium, Tin lead Compds*, 8, (1985), 219
- [13]. Thayer. J. S, *Appl. Organomet. Chem*, 1, (1987), 227.
- [14]. Bai. M, Ceng. L, Sun. L, *Huaxae Tongbao*, 11, (1988), 23; *Chem. Abst*, 109, (1986), 22989.
- [15]. Crowe. A, Smith. P. J, Atassi. G, *Chem. Biol. Inter*, 32, (1980), 171.
- [16]. Biddle. B. N, Cray. J. S, Crowe. A, *Appl. Organomet. Chem*, 1, (1987), 261.
- [17]. Sherman. L. R, Huber. F, *Appl. Organomet. Chem*, 2, (1988), 65.
- [18]. Banks. C. H, Daniel. J. R, Zingoro. R. A, *J. Med. Chem*, 22, (1979), 572.
- [19]. Dereu. N. L. M, Zingaro. R. A, *Bull. Soc. Chim. Belg*, 91, (1982), 685.
- [20]. Köpf. Maier. P, Klapotke. T, *Inorg. Chim. Acta*, 152, (1988), 49.
- [21]. Osato. S, Morita. M, *Tohoku, J. Exp. Med*, 75, (1961), 223.
- [22]. Dombrowski. K. E., Balduin. W., Sheats. J. E., *J. Organomet. Chem*, 302, (1986), 28.
- [23]. Köpf-Maier. P, Hesse. B., Köpf. H., *J. Cancer. Res. Clin. Oncol*, 96, (1980), 43.
- [24]. Köpf-Maier. P, Hesse. B., Voigtlander. R., Köpf. H., *J. Cancer. Res. Clin. Oncol*, 97, (1980), 31.
- [25]. Köpf-Maier. P, Köpf. H, *Z. Naturforsch. B, Anorg. Chem, Org. Chem*, (1979), 34B, 805.
- [26]. Toney. J. H., Rao. L. N., Murthy. M. S., Marks. T. J., *Breast. Cancer. Treat*, 6, (1985), 185.
- [27]. Köpf-Maier. P, Grabowski. S., Liegener. J., Köpf. H., *Inorg. Chim. Acta*, 108, (1985), 99.
- [28]. (α). Köpf-Maier. P., Kahl. W, Klouras. N, Hermann, G., Köpf. H., *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* 16, (1981), 275, (β), *J. Cancer Grabowski. S., Köpf. H., Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther*, 19, (1984), 347.



- [29]. (α) Klapotke. T. M, Köpf. H, Tornieporth-Oetting. I. C, White. P, Organometallics, 1994, 13, 3628, (β) Köpf-Maier. P, Köpf. H, ACS Symp. Ser, (1983), 319.
- [30]. Köpf-Maier. P, Krahl. D, Chem-Biol. Interact, 44,(1983), 317.
- [31]. (α) Rosenberg. B, Cancer, 55, (1985), 2303. (β). Sherman. S. E, Lippard. S. J, Chem. Rev, 87, (1987), 1153.
- [32]. McLaughlin. M. L, Cronan. J. M, Schaller. T. S, Snelling. R. D, J. Am. Chem. Soc, 12, (1990), 8949.
- [33]. Toney. J. H, Brock. C. P, Marks. T. J, J. Am. Chem. Soc, 108, (1986), 7263.
- [34]. Köpf. H., Köpf-Maier. P, παραπομπή 11α από Κεφ 16 , σελ 315.
- [38]. Berdel. W. E, Schmoll. H. J, Scheulen. M. E, Kordel. A, Knoche. M. F, Harstrick. A, Bach. f, Baumbart. J, Sass. G, J. Cancer. Res. Clin. Oncol, 120(suppl), (1994), R-172.
- [35]. Doppert. K. J. Organomet. Chem, 319, (1987), 351.
- [36]. Köpf-Maier. P, Köpf. H., J. Organomet. Chem, 342, (1988), 167.
- [37]. Köpf-Maier. P, Krahl. D, Naturwissenschaften, 68, (1981), 273.
- [38]. Köpf-Maier. P, Grabowski. S, Voigtlander. R, J. Organomet. Chem, 216, (1981), 185
- [39]. Toney. J. H., Marks. T. J., J. Am. Chem. Soc, 107, (1985), 947.
- [40]. Köpf-Maier. P, Hesse. B, Köpf. H., J. Cancer. Res. Clin. Oncol, 96, (1980), 43.
- [41]. Köpf-Maier. P, Köpf. H., Drugs Fut. 11, (1986), 297.
- [42]. Beauchamp. A. L, Cozak. D, Mardhy. A, Inorg. Chim. Acta, 92, (1984), 191.
- [43]. Cozak. D, Mardhy. A, Morneau. A, Can. J. Chem, 64, (1986), 751.
- [44]. Cozak. D, Olivier. M. J, Beauchamp. A. L, Inorg. Chem, 25, (1986), 600.
- [45]. Beauchamp. A. L, Belanger-Gariepy. F, Mardhy. A, Cozak. D, Inorg. Chim. Acta, 124, (1986), 423.
- [46]. Toney. J. H., Brock. C. P, Marks. T. J., J. Am. Chem. Soc. 108, (1986), 726.
- [47]. Kuo. L. Y, Kanatzidis. M. G, Marks. T. J, J. Am. Chem. Soc, 109, (1987), 7202.
- [48]. Tekes. Z, Διδακτορική διατριβή, Βερολίνο, 1985.
- [49]. Pneumatikakis. G, Yannopoulos. A, Markopoulos. J, Inorg. Chim. Acta, 151, (1988), 1121.

- [50]. (α). Köpf-Maier. P, Köpf. H, Neusse. E. W, *Angew. Chem*, 96, (1984), 446; *Int. Ed. Engl.* 23, (1984), 456. (β). Köpf-Maier. P, Köpf. H, Neusse. E. W, *J. Cancer. Res. Clin. Oncol*, 108, (1984), 336.
- [51]. Köpf-Maier. P, Köpf. H, *Chem. Rev*, 87, (1987), 1137. [52]. Bellet. R. E, Dann. V, Mastrangelo. M. J, Berd. D, *Nat. Cancer. Inst.* 63, (1979), 1185.
- [53]. Shorthouse. A. J, Smyth. J. F, Steel. G. G, Ellison. M, Mills. J, Peckham. M. J, *Brit. J. Surg*, 67, (1980), 715.
- [54]. Fiebig. H. H, Schuchhardt. C, Henss. H, Fielder. L, Lohr. G. W, *ber. Inst. Mitt*, 74, (1984), 343.
- [55]. Fusita. M, Mayata. S, Taguchi. t, *J. Surg. Oncol.* 15, (1980), 211.
- [56]. Nowak. K, Peckham. M. J, Steel. G. G, *Brit. J. Cancer*, 37, (1978), 576.
- [57]. Osieka. R, Hackens. D. F, Goldin. R. K, *Cancer*, 40, (1977), 2640.
- [58]. Steel. G. G, Courtenay. V. D, Peckham. M. J, *Brit. J. Cancer*, 47, (1983), 1.
- [59]. Churchill. M. R, Londers. A. G, Rheingold. A. L, *Inorg. Chem*, 20, (1981), 849.
- [60]. Castagnola. M, Floris. B, Illuminati. G, Ortaggi. G, *J. Organomet. Chem*, 60, (1973). C17.
- [61]. Monti-Bragadin. C, Giraldi. T, Contini. M, Zassinovich. G, Mestroni. G, *FEBS. Lett*, 43, (1974), 13.
- [62]. Giraldi. T, Sava. G, Bertoli. G, Mestroni. G, Zassinovich. G, *Cancer. Res*, 37, (1977), 2662
- [63]. Sava. G, Giraldi. T, Mestroni. G, Zassinovich. G, *Chem. Biol. Interact.* 45, (1983), 1.
- [64]. Mirabelli. C. K, Johnson. R. K, Hill. D. T, Faucette. G. R, Kou. G. Y, Sung. C. M, Croke. S. T, *J. Med. Chem*, 29, (1986), 218.
- [65]. Brown. D. B, Khokhae. A. R, hacker. M. p, Mc. Cormack. J. J, Stalick. W. M, *Inorg. Chim. Acta*, 67, (1982), 45.

### 3. ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΔΙΕΝΥΛΙΟΥ ΜΕ ΠΛΕΥΡΙΚΑ ΑΤΟΜΑ ΔΟΤΕΣ.

#### 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 1.5.1, ο υποκαταστάτης  $C_5H_5$  (Crp) είναι από τους πιο χρήσιμους στη χημεία των οργανομεταλλικών ενώσεων [1-2]. Η εύκολη μεταβολή της απτικής ικανότητας του (hapticity),  $\eta^1 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^5$ , καθώς και η δυνατότητα εισαγωγής πέντε το πολύ υποκαταστατών στο δακτύλιο του κυκλοπενταδιενυλίου επιτρέπει την ευκίνητη προσαρμογή των υποκαταστατών Crp στις ηλεκτρονιακές και στερικές απαιτήσεις του κεντρικού ατόμου, οδηγώντας σε πλούσια χημεία [3]. Συγκεκριμένα θα πρέπει να αναφερθεί ότι η δυνατότητα αντικατάστασης και των πέντε ατόμων υδρογόνου (H) του  $C_5H_5$ , καθώς και οι τυχόν τροποποιήσεις της σφαίρας ένταξης του δακτυλίου οδηγούν συχνά σε σημαντικές μεταβολές στη χημική δραστηριότητα, ευαισθησία στην οξείδωση και άλλες ακόμη μεταβολές. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί τόσο σε ηλεκτρονιακές όσο και στερικές μεταβολές οι οποίες συνοδεύουν την αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου (H) από οποιαδήποτε άλλη ομάδα. Οι πιο κοινοί υποκαταστάτες του δακτυλίου είναι απλοί υδρογονάνθρακες, άλκυλο ή άρυλο ομάδες. Ένα πρώτο παράδειγμα είναι ο υπερμεθυλιωμένος υποκαταστάτης  $C_5Me_5H$ , γνωστός σαν  $Crp^*H$  [4-5]. Αυτός ο εκτενώς χρησιμοποιούμενος υποκαταστάτης, επιτρέπει τη σύνθεση ποικίλων ενώσεων, ενώ τα αντίστοιχα κυκλοπενταδιενύλο ανάλογα συχνά είναι ασταθή, και επομένως δεν μπορούν να απομονωθούν σε κανονικές συνθήκες.

Εξάλλου το  $Crp^*H$  από την εποχή της εμφάνισής του το 1967 είναι πολύ χρήσιμο αντιδραστήριο, ενώ παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο παραγώγων  $Crp^*H$  και  $CrpH$ . Η αντικατάσταση και των πέντε ατόμων υδρογόνου (H) από  $CH_3$ , μεταβάλλει τη στερική, ηλεκτρονική επίδραση του δακτυλίου Crp. Επίσης οδηγεί σε αυξανόμενη στερική παρεμπόδιση, σταθερότητα και χαρακτήρα δότη  $e^-$ , καθώς και σε διαφορετικές φασματοσκοπικές ιδιότητες και δραστηριότητα. Γενικά η αυξημένη οξειδωτική, αναγωγική και θερμική σταθερότητα των ενώσεων  $Crp^*$ , έχει σαν αποτέλεσμα την ευκολότερη απομόνωση και μελέτη της χημικής τους δραστηριότητας.

Νέα υποκατεστημένα συστήματα Crp με διάφορους υποκαταστάτες μελετούνται εκτενώς και με σημαντική επιτυχία. Αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν αναπτύξει νέες

συνθετικές τεχνικές για παρασκευές υποκατεστημένων κυκλοπενταδιενίων με δραστικές ομάδες (ετεροάτομα N, O, S), στην πλευρική αλυσίδα, καθώς επίσης και νέες τεχνικές για τη σύνθεση ενώσεων με μεταλλικά ιόντα [6]. Τα υποκατεστημένα συστήματα Cp με πλευρικά άτομα δότες, ετεροάτομα διαφορετικά του N, όπως P, O, S, καθώς και η σύνθεση νέων ενώσεων με μεταλλικά ιόντα αποτελούν αντικείμενο αρκετών ερευνητικών ομάδων τα τελευταία χρόνια [6β]. Σαν παράδειγμα αναφέρουμε τον υποκαταστάτη  $C_5H_5(CH_2)_2PPh_2$  ο οποίος έχει χρησιμοποιηθεί από τους *Mathey* [7], *Kaufmann* [8], *Butenschön* [9] στη χημεία των στοιχείων Mn, Ru, Co. Επίσης και από τους *Poiblanc et al* για την παρασκευή συμπλόκων Rh, Ir [10].

Από την άλλη οι υποκαταστάτες  $C_5Me_4H(CH_2)_3OMe$ , και  $C_5H_5(CH_2)_3(OCH_2CH_3)OMe$  έχουν χρησιμοποιηθεί από τον *Siemeling*, για την παρασκευή ενώσεων με Ti [11], Fe, Co [12].

Επίσης είναι σημαντικό να αναφερθεί και η περίπτωση του υποκαταστάτη  $C_5Me_4H(CH_2)_2(CH=CH_2)$  ο οποίος δεν έχει ετεροάτομο στην πλευρική αλυσίδα. Ο υποκαταστάτης αυτός παρασκευάστηκε από τον *Okuda* [13] και στην περίπτωση αυτή παρατηρείται ενδομοριακή ένταξη του διπλού δεσμού.

Το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη νέων υποκαταστατών με πλευρικά άτομα δότες αντικατοπτρίζεται στο σημαντικό αριθμό δημοσιεύσεων και άρθρων ανασκοπήσεως τα οποία έχουν παρουσιαστεί τα τελευταία χρόνια [14].

Κατ'αρχήν η παρουσία σ'αυτούς τους υποκαταστάτες (δι ή πολυδοντικούς) μιας μαλακής (η ομάδα Cp) και μιας σκληρής (το ετεροάτομο) δοτικής θέσης κατά Pearson [15], μπορεί να επηρεάσει δραματικά τη δομή και τη δραστικότητα των μεταλλικών συμπλόκων τους.

Μπορούν να αναφερθούν αρκετές σημαντικές εφαρμογές των μεταλλικών συμπλόκων Cp με υποκατεστημένες ομάδες στην πλευρική τους αλυσίδα εκτός του αποκλειστικά θεωρητικού του ενδιαφέροντος. Για παράδειγμα η πλευρική ομάδα με άτομο δότη στο δακτύλιο κυκλοπενταδιενυλίου, μπορεί να αυξήσει σημαντικά τη διαλυτότητα των μεταλλικών τους συμπλόκων, με συνέπεια την ανάπτυξη της χημείας των οργανομεταλλικών ενώσεων σε ασυνήθιστους διαλύτες, συμπεριλαμβανομένου του νερού. Επιπλέον το άτομο του N μπορεί να δράσει σαν βάση κατά Lewis όχι μόνο ως προς μεταλλικά κέντρα (οξέα κατά Lewis), αλλά ακόμη και σε κλασικά οξέα όπως τα  $H^+$ ,  $R^+$ . Η πρωτονίωση ή η αλκυλίωση του ατόμου του N σχηματίζει μια κατιονική ομάδα αμμωνίου, με συνέπεια την αύξηση της διαλυτότητας των αντίστοιχων

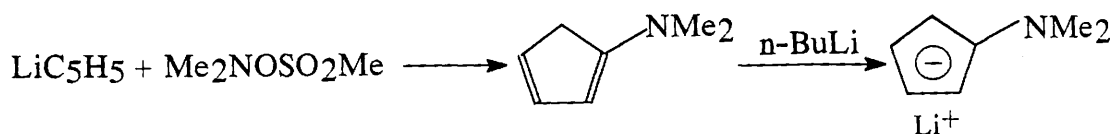
συμπλόκων σε πολύ πολικούς διαλύτες όπως το  $H_2O$  [16-17]. Επιπρόσθετα η πρωτονιωμένη ομάδα τύπου αμμωνιακού άλατος αναμένεται να έχει τόσο ηλεκτρονιακές όσο και στερικές ιδιότητες τελείως διαφορετικές απο αυτές της ουδέτερης πλευρικής αμινομάδας,  $NMe_2$ . Ακόμη είναι πιθανό, η πλευρική ομάδα με ένα άτομο δότη να χρησιμοποιηθεί σαν σύνδεσμος τέτοιων μεταλλικών ενώσεων με διάφορες επιφάνειες. Σαν παράδειγμα αναφέρουμε ότι, ενεργοποιημένα σιλάνια στην πλευρική αλυσίδα όπως τα  $Me_4C_5(CH_2)_4Si(Me)_mCl_{3-m}$  ( $m = 1, 2, 3$ ), επιτρέπουν την εκκίνηση αντιδράσεων όπως υδρόλυση, αλκοόλυση, καθώς και αντιδράσεων συμπυκνώσεως οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε διάφορες επιφάνειες [18].

### 3.2 ΟΙ ΑΜΙΝΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΤΟΥ ΓΕΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ $C_5R_4H(CH_2)_nNR'_2$

#### 3.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αν και οι αμίνες είναι από τους περισσότερο χρησιμοποιούμενους υποκαταστάτες [19] στη χημεία ένταξης, παρολαυτά είναι ελάχιστες οι ενώσεις υποκαταστημένων κυκλοπενταδιένυλο αμιμών του τύπου  $C_5R_5(CH_2)_nNR'_2$  ( $n = 0-3$ ,  $R = H, Me$ ,  $R' = Me$  κλπ), καθώς και συμπλόκων τους με μεταλλικά ιόντα. Γενικά ο αριθμός ατόμων άνθρακα  $(CH_2)_n$  που μπορεί να μεσολαβεί μεταξύ του δακτυλίου και της  $NR_2$  ομάδας ποικίλλει από  $n = 0-3$ .

Αρχικά αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία απο τους *Boche et al*, η σύνθεση του υποκαταστάτη  $C_5H_5NMe_2$  [20] ( $n = 0$ ,  $R = Me$ ) και η χρήση του για την παρασκευή συμπλόκων του τύπου σάντουιτς (*sandwich*) ή μισού σάντουιτς (*half-sandwich*), με τα στοιχεία  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$  [21]. Η  $N,N$ -διμεθυλ-αμινο-κυκλοπενταδιεναμίνη, η οποία υφίσταται κυρίως σαν το 1, 3-ισομερές, παρασκευάζεται σε απόδοση 47% από  $CpLi$ , και την  $N,N$ -διμεθυλο-(μεθυλο-σουλφονυλ)υδροξυλαμίνη, σε THF και σε  $\Delta = -20^\circ C$  (Σχ. 3.1).



Σχ. 3.1 Παρασκευή του υποκαταστάτη  $C_5H_5NMe_2$

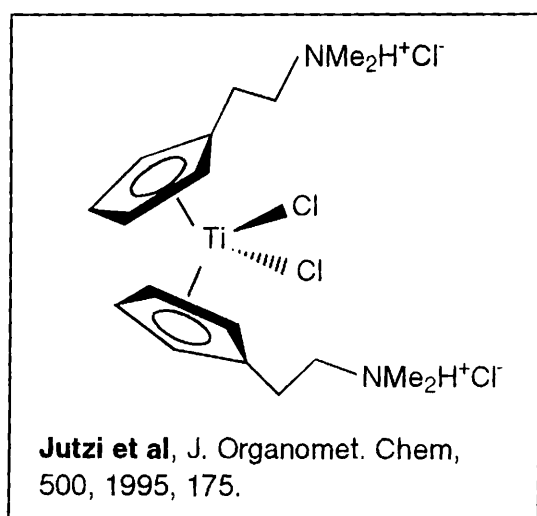
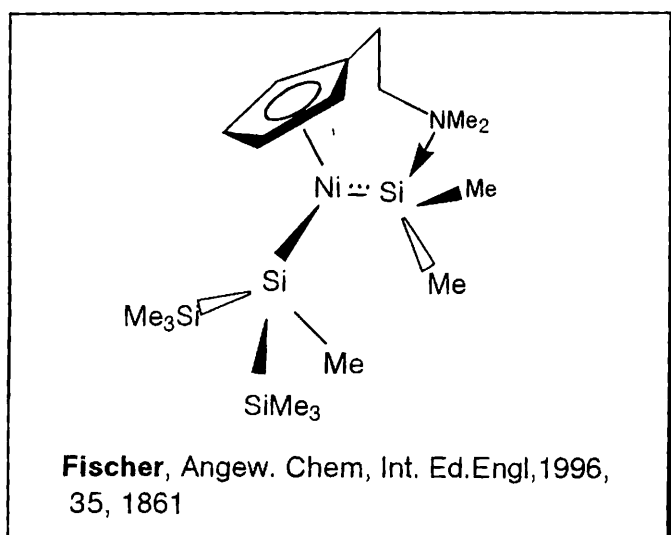
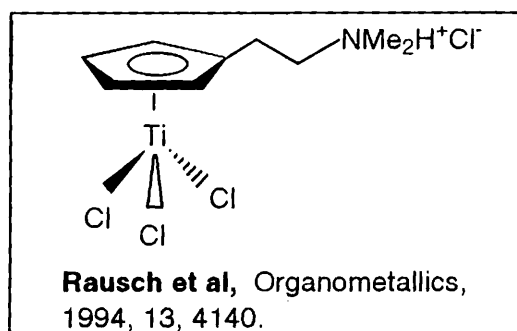
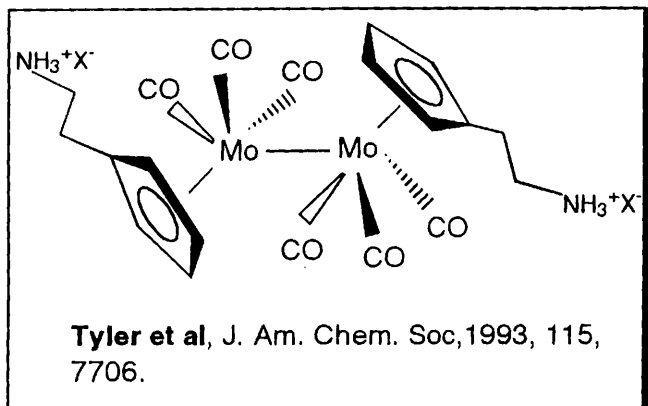
Αποπρωτονίωση με n-BuLi οδηγεί στο ανιόν  ${}^{-}\text{C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2$ . Αυτός ο υποκαταστάτης έχει χρησιμοποιηθεί επίσης από τον *Basolo* [22] για την κινητική κυρίως μελέτη συμπλόκων ενώσεων του τύπου  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2\text{Rh}(\text{CO})_2$ , δεδομένου ότι παρατηρούνται μεταβολές στον τρόπο ένταξης του δακτυλίου Cr ( $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ ) με το μέταλλο.

Ο υποκαταστάτης  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  τον οποίο χρησιμοποιήσαμε, συντέθηκε από τους *Wang et al* [23α], οι οποίοι και παρασκεύασαν επίσης σειρά συμπλόκων τους με Mo, Mn [23-24] και πρόσφατα με Re [25]. Ταυτόχρονα αναφέρθηκαν και παραλλαγές της σύνθεσής του, από τους *Rausch* [26], *Jutzi* [27], *Rees* [28] και *Poiblanc* [29]. Ο *Rausch* μελέτησε τη δραστηριότητα διαφόρων παραγώγων Ti, σαν ομογενείς καταλύτες [26]. Επίσης αναφέρθηκαν και αρκετές εργασίες από τον *Jutzi*, με τον υποκαταστάτη  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  και τα μέταλλα Rh, Co όσο και με μέταλλα της κύριας ομάδας του περιοδικού πίνακα [6β].

Πρόσφατα το ερευνητικό εργαστήριο των *Poiblanc et al* [29] σε συνεργασία με το Εργαστήριο Ανοργάνου και Γενικής Χημείας του Πανεπιστημίου μας, ανέπτυξε πειραματικές τεχνικές για τη σύνθεση ποικίλων αμινοκυκλοπενταδιένυλο υποκαταστατών. Παρασκευάστηκαν τόσο οι αίθυλο, πρόπυλο  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2$  ( $n = 2, 3$ ), όσο και ο πιπεριδίνο υποκαταστάτες  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ , με μια συνθετική πορεία η οποία επιτρέπει την απομόνωσή τους, και τη φύλαξη τους για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου αζώτου ή αργού.

Επίσης έχει αναφερθεί και η χρήση του  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  υποκαταστάτη από τους *Fischer et al* [30], για την παρασκευή διπυρηνικών ενώσεων Ni, και τη μετατροπή τους σε παράγωγα Si. Επίσης από τους *Rausch et al* για την παρασκευή παραγώγων Ir με πιθανές καταλυτικές ιδιότητες [31]. Τελευταία ο *Jutzi* συνέθεσε σύμπλοκα Ti με τον υποκαταστάτη  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Pr})_2$  και μελέτησε την καταλυτική τους δράση [32, 33].

Άλλα παράγωγα του υποκαταστάτη όπως οι  $\text{Cr}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$  και  $\text{Cr}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  συντέθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν από τον *Teuben* [34] ο πρώτος για την παρασκευή συμπλόκων, μετάλλων φτωχών σε  $e^-$ , όπως τα Zr, Hf (Σχ.3.2) ενώ ο *Tyler* [35] διαπίστωσε ότι η φωτοχημεία του συμπλόκου  $[(\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6](\text{PF}_6)_2^-$ , είναι πολύ διαφορετική από αυτή του  $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ , λόγω της υποκατάστασης του δακτυλίου Cr. Μερικά παραδείγματα συμπλόκων που αναφέρθηκαν παραπάνω εικονίζονται στο Σχ.3.2.



Σχ. 3.2 Σύμπλοκες ενώσεις με τον υποκαταστάτη  $C_5H_5(CH_2)_2NMe_2$ .

## ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- [1]. Wilkinson. G, Stone. F. G. A, Abel, FW (Eds) (1982), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford.
- [2]. Janiak. C, Schumann. H, *Adv. Organomet. Chem*, 33, (1991), 291.
- [3]. (α). Jutzi. P, Dahlhaus. J, *Coord. Chem. Rev*, 137, (1994), 179, (β). O'Connor. J. M, Casey. C. P, *Chem. Rev*, 87, (1987), 307.
- [4]. (α). Jutzi. P, *Comments Inorg. Chem*, 6, (1987), 123, (β). Jutzi. P, *J. Organomet. Chem*, 400, (1980), 1.
- [5]. (α). King. R. B, Bisnette. M. B, *J. Organomet. Chem*, 8, (1967), 287, (β). Gussmann. P. G, Macomber. D. W, Heishberger, *Organometallics*, 2, (1983), 1470.
- [6]. Παραπομπή 6 απο Jutzi. P, Siemeling. U, *J. Organomet. Chem*, 500, (1995), 175.
- [7]. Mathey. F, *J. Organomet. Chem*, 170, (1979), C41.
- [8]. Kauffmann. T, Ennen. J, Lhotak. H, Rensing. A, Steinseifer. F, Woltermann. A, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl*, 19, (1980), 328.
- [9]. Kettenbach. R. T, Butenschön. H, *New. J. Chem*, 14, (1990), 599.
- [10]. Lee. I, Dahan. F, Maisonnat. A, Poilblanc. R, *Organometallics*, 13, (1994), 2743.
- [11]. Siemeling. U, Hiffmann. G, *J. Organomet. Chem*, 475, (1994), 229.
- [12]. Siemeling. U, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, (1992), 1335.
- [13]. Okuda. J, Zimmermann. K. H, Herdtweck. E, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl*, 30, (1991), 430.
- [14]. Okuda. J, *Topics. in Current. Chem*, 160, (1991), 97.
- [15]. Pearson. R. G, *J. Am. Chem. Soc*, 85, (1963), 3533.
- [16]. (α). Barton. M, Atwood. J. D, *J. Coord. Chem*, 24, (1994), 43, (β). Kalck. P, Monteuil. F, *Adv. Organomet. Chem*, 34, (1992), 219.
- [17]. Hermann. W. A, Kohlppaintner. C. W, *Angew. Chem*, 105, (1983), 1588, idem, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl*, 32, (1993), 1524.
- [18]. Jutzi. P, Heidemann. T, Neumann. B, Stammler. H. G, *J. Organomet. Chem*, 472, (1994), 27.
- [19]. (α). Coville. N. J, Du Plooy. K. E, Pickl. W, *Coord. Chem. Rev*, 116, (1992), 1-267. (β). Macomber. D. W, Hartond. W. P, Rausch. M. D, *Adv. Organomet. Chem*, 21, (1981), 1.
- [20]. Bornheim. M, Boche. G, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl*, 19, (1980), 1010.



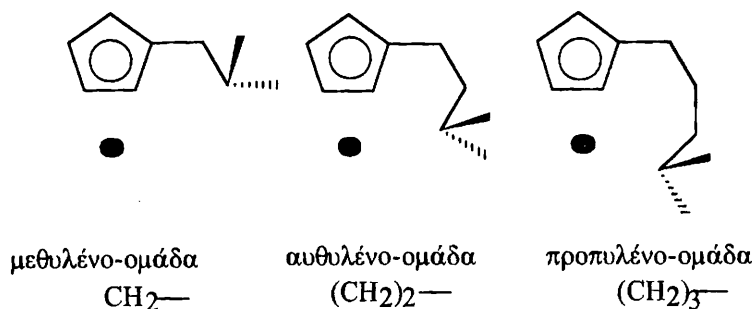
- [21]. Stabl. P. S, Boche. G, Massa. W, J. Organomet. Chem, 277, (1984), 113.
- [22]. Cheong. M, Basolo. F, Organometallics, 1, (1988), 2041.
- [23]. (α). Wang. T. F, Lee. T. Y, Chou. J. W, Ong. C. W, J. Organomet. Chem, 423, (1992), 31, (β). Wang. T. F, Wen. Y. S, Chou. J. W, J. Organomet. Chem, 439, (1992), 155.
- [24]. Wang. T. F, Lee. T. Y, Wen. Y. S, Liu. L. K, J. Organomet. Chem, 403, (1994), 353.
- [25]. Wang. T. F, Lai. C. Y, Wen. Y. S, Ong. C. W, J. Organomet. Chem, 523, (1996), 187
- [26]. Flores. J. C, Chien. J. C. W, Rausch. M. D, Organometallics, 13, (1994), 4140.
- [27]. Jutzi. P, Bangel. M, J. Organomet. Chem, 480, (1994), C18.
- [28]. (α). Rees. W. S, Lay. U. W, Dippel. K. A, J. Organomet. Chem, 483, (1984), 27, (β). Rees. W. S, Dippel. K. A και Jr, Org. Proced. Int, 24, (1992), 527.
- [29]. (α). Mac Gowan. P, Hart. C. E, Donnadieu. B, Poilblanc, υπο δημοσίευση, (β). Philippopoulos. A. I, N. Hadjiliadis, Mac Gowan. P. C, Hart. C. E, Donnadieu. B, Poilblanc. R, Inorg. Chem, 36, (1997), 1842.
- [30]. Fischer. E, Angew. Chem, Int. Ed. Engl, 35, (1996).
- [31]. Blais. M. S, Rausch. M. D, J. Organomet. Chem, 502, (1995), 1.
- [32]. Jutzi. P, Redeker. T, Neumann. B, Stammler. H. G, Organometallics, 15, (1996), 4153.
- [33]. Jutzi. P, Redeker. T, Neumann. B, Stammler. H. G, Chem. Ber, 129, (1996), 1509.
- [34]. Hughes. A. K, Meetsma. A, Teuben. J. H, Organometallics, 12, (1993), 1936.
- [35]. Avey. A, Weakley. T. J. R, Tyler. D. R, J. Am. Chem. Soc, 115, (1993), 7706.

#### 4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Είναι γνωστό ότι σύμπλοκα κυκλοπενταδιενυλίου με πλευρικές αλυσίδες που περιέχουν άτομα δότες έχουν χρησιμοποιηθεί σε καταλυτικές αντιδράσεις, επειδή το άνοιγμα και το κλείσιμο του χηλικού δακτυλίου με μέταλλα, λόγω της χαλαρής σύνδεσης της πλευρικής αλυσίδας, συνοδεύεται με αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας του μετάλλου. Πολλά από αυτά τα συστήματα όπως οι σύμπλοκες ενώσεις Ti, Zr, έχουν αποκτήσει σημαντικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια σαν ομογενείς καταλύτες τύπου Ziegler-Natta (βλ. τμήμα 2.2.7, σελ 62). Υπό κατάλληλες συνθήκες εκτός του δακτυλίου κυκλοπενταδιενυλίου, μπορεί να ενταχθεί και το πλευρικό άτομο δότη. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις που έχουν ενταγμένο το πλευρικό άτομο δότη είναι αρκετά σταθερές λόγω σχηματισμού του πενταμελούς χηλικού δακτυλίου.

Η παρούσα μελέτη πραγματεύεται τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και τη διερεύνηση της δομής συμπλόκων ενώσεων των στοιχείων Rh, Co με τον υποκαταστάτη  $C_5H_5(CH_2)_2NMe_2$ .

Επιλέξαμε το διδοντικό υποκαταστάτη  $C_5H_5(CH_2)_2NMe_2$  με σκοπό τη μελέτη ένταξης του δοτικού ατόμου, της  $NMe_2$  ομάδας, στο μεταλλικό κέντρο. Με δεδομένο ότι τα μέταλλα Rh και Co απαντούν στις οξειδωτικές βαθμίδες (I), και (III) σκοπός μας κατ'αρχήν ήταν η παρασκευή αποτελεσματικών καταλυτών. Στον υποκαταστάτη  $C_5H_5(CH_2)_2NMe_2$  εξάλλου, ο δακτύλιος Cp και η ομάδα  $NMe_2$ , χωρίζονται απο μια αλυσίδα ατόμων άνθρακα. Ενώ η ομάδα  $CH_2$  είναι πιθανόν μικρή για ενδομοριακή ένταξη του τελικού ατόμου δότη, η ομάδα  $(CH_2)_3$ , αν και μακρύτερη, είναι ως εκ τούτου αρκετά εύκαμπτη. Επιλέχθηκε έτσι η ομάδα  $(CH_2)_2$  η οποία έχει το κατάλληλο μήκος και την ευκαμψία για πιθανή ενδομοριακή ένταξη του τελικού ατόμου δότη (του N σαν δότη  $2e^-$ ) στο μεταλλικό κέντρο, ενώ εμποδίζεται έτσι και ο απεντοπισμός ηλεκτρονίων του δακτυλίου προς την  $NMe_2$  ομάδα (Σχ.4.1). Από την άλλη, επιλέχθηκε η  $NMe_2$  για ελαχιστοποίηση της απόστασης του τελικού, βασικού κατά Lewis ατόμου από το δακτύλιο, και επιπλέον για μείωση των στερικών φαινομένων γύρω από το μέταλλο.



Σχ.4.1 Η δυνατότητα ενδομοριακής ένταξης της πλευρικής αλυσίδας,  $\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_3$  στο μέταλλο.

Από την άλλη, έχει αναφερθεί πρόσφατα στη βιβλιογραφία και ο υποκαταστάτης ( $\text{Cr}^*$ )  $\text{HC}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  με τέσσερα μεθύλια στο δακτύλιο κυκλοπενταδιενυλίου. Η χημεία των παραγώγων  $\text{Cr}$  και  $\text{Cr}^*$  διαφέρει σημαντικά, σε σημείο ώστε πολλά παράγωγα μεταλλικών ιόντων με το  $\text{Cr}^*$  να μπορούν να συντεθούν και χαρακτηριστούν ενώ δεν μπορούν να απομονωθούν στην περίπτωση του αναλόγου  $\text{Cr}$ . Η σύγκριση επομένως των δοτικών ιδιοτήτων των δυο υποκαταστατών είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει την παρατήρηση ομοιοτήτων και διαφορών. Οι διαφορές αυτές εκδηλώνονται κυρίως στις φυσικές τους ιδιότητες.

Εκτός των καταλυτικών τους ιδιοτήτων αρκετές ενώσεις μεταλλοκενίων του τύπου  $\text{Cr}_2\text{MX}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{M}^+\text{X}$ ,  $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mo}$  κλπ έχουν και αντικαρκινικές ιδιότητες σε μια ποικιλία πειραματικών όγκων (βλ 2.5.2, σελ 72). Οι ενώσεις αυτές περιέχουν δυο δακτυλίους  $\text{C}_5\text{H}_5$ . Επιδιώχθηκε η σύνθεση ενώσεων με ένα δακτύλιο κυκλοπενταδιενυλίου και με μια πλευρική αλυσίδα που φέρει την ομάδα  $-\text{NMe}_2$  και μπορεί να σχηματίζει χηλικούς δακτυλίους. Η παρουσία της πλευρικής ομάδας  $-\text{NMe}_2$  μπορεί να κάνει τις σχετικές ενώσεις υδατοδιαλυτές πράγμα πολύ σημαντικό για την εκδήλωση αντικαρκινικών ιδιοτήτων. Αυτό επιτυγχάνεται με σχηματισμό τεταρτοταγών αλάτων αμμωνίου, του τύπου  $\text{NH}^+\text{Me}_2$  με πρωτονίωση του ατόμου του αζώτου. Η αντικαρκινική δράση ενώσεων  $\text{Rh}$ ,  $\text{Co}$  με ένα ή και δυο δακτυλίους κυκλοπενταδιενυλίου δεν έχει αναφερθεί ακόμη στη βιβλιογραφία. Επομένως αξίζει να μελετηθεί και η πιθανή δράση των ενώσεων που συντέθηκαν, και ιδιαίτερα των υδατοδιαλυτών και σταθερών από αυτές, σαν αντικαρκινικών αντιδραστηρίων.

**ΜΕΡΟΣ ΙΙ**

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ**

## 1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν υπό ατμόσφαιρα αδρανούς ξηρού αερίου αζώτου, και με τεχνικές σωλήνων Schlenk [1], ενώ οι διαλύτες αποστάχθηκαν και αποξυγονώθηκαν πριν από τη χρήση τους σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους [2]. Η αιθανόλη, και η μεθανόλη, ήταν 99,8 % βαθμού καθαρότητας, και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς απόσταξη. Το THF ξηράθηκε από Na/βενζοφαινόνη, το CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> από P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, ενώ τα CH<sub>3</sub>CN και πεντάνιο από CaH<sub>2</sub>. Ο υποκαταστάτης Cr(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> [3], το άλας του με νάτριο NaC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> [4] και τα αρχικά αντιδραστήρια [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> [5], [Rh(CO)Cl]<sub>2</sub> [6] παρασκευάστηκαν σύμφωνα με δημοσιευμένες μεθόδους. Για τη σύνθεση του υποκαταστάτη, χρησιμοποιήθηκε επιπλέον και μια παραλλαγή δημοσιευμένης μεθόδου [4]. Η μέθοδος συνίσταται στην αποφυγή της χρήσης του τοξικού HMPA, (HMPA = (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P=O) και στην αύξηση του χρόνου της αντίδρασης από 4 σε 24 ώρες με ταυτόχρονη θέρμανση με κάθετο ψυκτήρα. Ταυτόχρονα επιτεύχθηκε αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης από 83% σε 90%. Επίσης, τα αρχικά αντιδραστήρια Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O, RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

### 1.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Τα φάσματα υπερύθρου σε KBr, ή σε διαλύματα THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ή πεντανίου ελήφθησαν χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer 783 και 983. Οι μετρήσεις μοριακής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν σ'ένα αγωγιμόμετρο E 365B, Metrhom Ltd, Herisau, Switzerland. Τα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>31</sup>P-NMR ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρα Bruker AC 200 FT, Bruker 250 FT, στο Ερευνητικό Κέντρο CNRS της Τουλούζης στη Γαλλία, και σε Bruker 400 FT στο Κέντρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού του Παν/μίου Ιωαννίνων.

Οι μικροαναλύσεις πραγματοποιήθηκαν από την Service de Microanalyses du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS στην Τουλούζη, και στο Κέντρο Μικροαναλύσεων του Παν/μίου Ιωαννίνων. Για τα φάσματα μάζας χρησιμοποιήθηκε το όργανο Varian MAT 311A στο Παν/μίο Paul Sabatier της Τουλούζης. Οι ενώσεις

χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές υπερύθρου,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ -NMR, στοιχειακές αναλύσεις C, H, N και φασματοσκοπία μάζας (όπου αυτό ήταν δυνατό).

Η δομή του συμπλόκου  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{Me}_2)_2\text{Rh}^{(\text{III})}]^{3+}(\text{Cl})(\text{PF}_6)_2^-$ , (3β) λύθηκε από τον B. Donnadiou και τη βοήθεια των F. Dahan και J. C. Daran στο Laboratoire de Chimie De Coordination du CNRS στην Τουλούζη της Γαλλίας. Προσπάθειες επιλύσεως της δομής στην κεντροσυμμετρική ομάδα χώρου (space group)  $\text{P}\bar{1}$  οδηγεί σε παραμόρφωση των τριών ατόμων, δηλαδή των δύο ατόμων άνθρακα της αλυσίδας  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  καθώς και του ανιόντος χλωρίου. Τα άτομα αυτά εμφανίζονται κατανομημένα με μια στατιστική πιθανότητα 50/50. Λαμβάνοντας υπόψη αφενός τη σημασία που έχει η στατιστική κατανομή του ανιόντος  $\text{Cl}^-$  στις άπειρες διευθετήσεις των ζευγών  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NRh}^+\text{Cl}^-$  και αφετέρου μετά από μια ηλεκτροστατική θεώρηση, διαπιστώθηκε ότι πιο πιθανή ήταν μια κανονική διευθέτηση στην οποία το κάθε κατιόν ροδοκενίου συνδέεται στη μια πλευρά μ'ένα ανιόν χλωρίου σε κοντινή απόσταση και από την άλλη πλευρά με ένα ανιόν χλωρίου σε μεγαλύτερη απόσταση.

Η δομή του συμπλόκου  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)\text{Rh}^{(\text{III})}\text{Cl}_2]$  (4) λύθηκε από τον B. Donnadiou στο Laboratoire de Chimie De Coordination du CNRS στην Τουλούζη της Γαλλίας.

Η δομή του συμπλόκου  $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{Me}_2\}\text{Co}^{(\text{III})}]^{2+}(\text{PF}_6)_2^-$  (18β) λύθηκε από την ομάδα του R. Bau στο Παν/μιο της Νότιας Καλιφόρνια (University of Southern California) στο Los Angeles των ΗΠΑ.

Για την ηλεκτροχημική μελέτη των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες πειραματικές συνθήκες.

Το επιλεγμένο μέσο δηλαδή ο διαλύτης και ο φέρων ηλεκτρολύτης πρέπει να καλύπτουν μια περιοχή δυναμικού όσο γίνεται πιο ευρεία, και να μην αντιδρά με το υπό μελέτη δραστικό είδος.

Το  $\text{CH}_3\text{CN}$  είναι από τους πιά εύχρηστους διαλύτες στην ηλεκτροχημεία. Καλύπτει μια ευρεία περιοχή δυναμικού από -2,0 ως +2,3V. Χρησιμοποιήσαμε  $\text{CH}_3\text{CN}$  (gold label) της Aldrich, χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Επίσης χρησιμοποιήσαμε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (απεσταγμένο από  $\text{CaH}_2$ ) το οποίο έχει μια λιγότερο ευρεία περιοχή δυναμικού από -2,0 ως +2,0V. Όλα τα δυναμικά αναφέρονται ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου, ενώ το δυναμικό σάρωσης ήταν 0,1 V/s. Οι διαλύτες απαερώθηκαν πριν από τη χρήση τους διαβιβάζοντας αέριο άζωτο για περίπου 5

λεπτά. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων ήταν  $10^{-2}$ - $10^{-3}$ M. Σαν φέροντες ηλεκτρολύτες χρησιμοποιήθηκαν  $\text{Et}_4\text{NPF}_6$ ,  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , οι οποίοι είναι διαλυτοί σ'ένα μεγάλο αριθμό οργανικών διαλυτών, και δεν αλληλεπιδρούν με τις ενώσεις που μελετήσαμε. Για τα υδατοδιαλυτά σύμπλοκα χρησιμοποιήθηκε  $\text{KNO}_3$ . Οι ηλεκτρολύτες ξηράθηκαν σε υψηλό κενό πριν από τη χρήση τους.

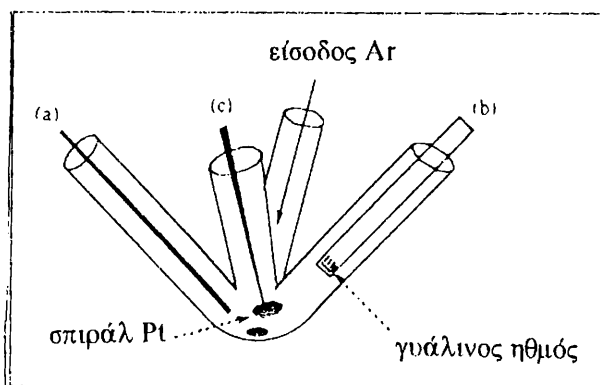
Η ηλεκτροχημική κυψελίδα που χρησιμοποιήσαμε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων κυκλικής βολταμετρίας εικονίζεται στο Σχ 2. Η διαφορά του δυναμικού εφαρμόζεται μεταξύ του ηλ/δίου αναφοράς και του ηλ/δίου εργασίας, ενώ η μέτρηση του ρεύματος γίνεται ανάμεσα στο ηλ/διο εργασίας και το βοηθητικό ηλ/διο. Επομένως δεν μεταφέρεται ρεύμα στο ηλ/διο αναφοράς και το δυναμικό του παραμένει σταθερό [7].

Η κυψελίδα συνίσταται από τρία ηλεκτρόδια :

(α) Μικροηλεκτρόδιο εργασίας λευκοχρύσου με διάμετρο 1mm ή υπερμικροηλεκτρόδιο με διάμετρο 100μm.

(β) Ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλινα, το οποίο διαχωρίζεται από το υπό μελέτη διάλυμα μέσω πορώδους κεραμικού υλικού.

(γ) Βοηθητικό ηλεκτρόδιο από λευκόχρυσο σε σχήμα σπινάλ.



Σχ. 1 Η χρησιμοποιούμενη κυψελίδα στην κυκλική βολταμετρία.

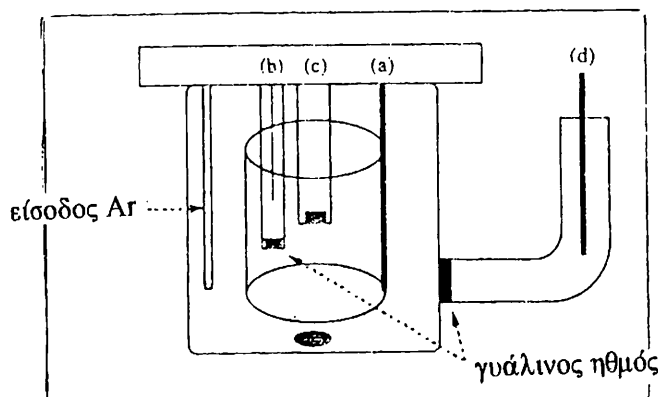
Για τα πειράματα ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιήσαμε την κυψελίδα η οποία εικονίζεται στο Σχ 2. Αποτελείται από τα ακόλουθα συστατικά στοιχεία :

(α) Ηλεκτρόδιο εργασίας με επιφάνεια περίπου  $15 \text{ cm}^2$

αποτελείται από το ίδιο μίγμα (διαλύτης και φέροντας ηλεκτρολύτης) όπως και μέσα στην κυψελίδα.

(γ) Ηλεκτρόδιο με περιστρεφόμενο δίσκο από λευκόχρυσο και διάμετρο 1 mm.

(δ) Βοηθητικό ηλεκτρόδιο αποτελούμενο από ένα σύρμα λευκοχρύσου μήκους 8 cm και διαμέτρου 0,5 mm διαμορφωμένο σε σχήμα σπείρας, δίνοντας μια συνολική επιφάνεια 1 cm<sup>2</sup>.



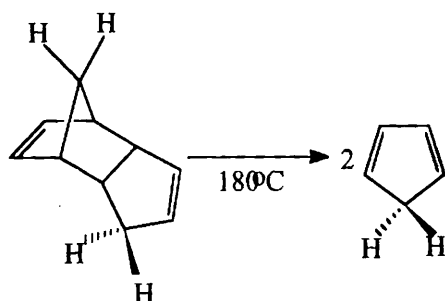
Σχ. 2 Κυψελίδα για την ηλεκτρόλυση.

## 2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΑΡΧΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ

### 2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $\text{Cr}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$

Το μονομερές του κυκλοπενταδιενίου,  $\text{CpH}$ , παράγεται με πυρόλυση (cracking) του δικυκλοπενταδιενίου στους 180°C, και αποστάζει περίπου στους 40°C (Σχ.3). Το απόσταγμα συλλέγεται σε σωλήνα Schlenk, ο οποίος ψύχεται σε χαμηλή θερμοκρασία, χρησιμοποιώντας μίγμα  $\text{MeOH}/\text{N}_2(\text{l})$ , ώστε να αποφευχθεί ή πιθανή αντίδραση διμερισμού του.





### Σχ.3 Πυρόλυση του δικυκλοπενταδιενίου

Σε τρίλαιμη σφαιρική τοποθετούνται 8.06 g, NaH (60%), (0.34 mmol) [το οποίο εκπλύθηκε προηγουμένως με πεντάνιο (3x20 ml) για την απομάκρυνση του λαδιού, και στη συνέχεια ξηράθηκε υπό ελαττωμένη πίεση], 100 ml THF και το αιώρημα ψύχεται στους 0°C. Το μονομερές του κυκλοπενταδιενίου CpH (30 ml), προστίθεται στάγδην με σταγονομετρικό χωνί στο πιο πάνω αιώρημα ενώ ταυτόχρονα εκλύεται H<sub>2</sub>. Στη συνέχεια προσθέτονται 9.68 g (0.067 mmol) στερεού άλατος Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>.HCl (2-chloro-1-dimethylaminoethane hydrochloride), και το μίγμα θερμαίνεται με κάθετο ψυκτήρα στους 78°C για 15h. Μετά την επαναφορά του διαλύματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθεται αρχικά ένα μικρό ποσό MeOH (2-5 ml) (για να εξουδετερώσει το NaCp, το οποίο δεν αντέδρασε) και στη συνέχεια H<sub>2</sub>O (100 ml). Η οργανική φάση εκχυλίσθηκε με Et<sub>2</sub>O (3 x 20 ml), και τα οργανικά εκχυλίσματα ξηραίνονται πάνω από MgSO<sub>4</sub>. Ακολουθεί διήθηση και απομάκρυνση των πτητικών συστατικών υπό κενό. Το προϊόν αποστάζει υπό κενό σε θερμοκρασία 55°C, και συλλέγεται σε σωλήνα Schlenk ο οποίος ψύχεται με μίγμα MeOH / N<sub>2</sub>(l). Είναι ένα άχρωμο λάδι θερμικά και φωτολυτικά ευαίσθητο. Απόδοση: 90 %.

### Σύνθεση του άλατος του υποκαταστάτη με νάτριο NaC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>.

Σε ένα αιώρημα NaH (0.356 g, 0.014 mmol) σε THF (50 ml) το οποίο ψύχεται στους 0°C προστίθεται ένα ισοδύναμο του υποκαταστάτη Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (2.04 g, 0.014 mmol). Αμέσως καταβυθίζεται ένα λευκό στερεό το οποίο αναδεύεται για αρκετές ώρες ενώ παρατηρείται και έκλυση H<sub>2</sub>. Στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνεται υπό ελαττωμένη πίεση, το άλας εκπλύνεται με πεντάνιο (2x10 ml), και κατόπιν ξηραίνεται σε αντλία κενού. Απόδοση: 85 % (2.0 g).

## 2.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΑΡΧΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ

### *Σύνθεση του $[Rh(COD)Cl]_2$*

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100ml προστίθενται 1.02 g, (3.87 mmol) του άλατος  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ , 20 ml αποξυγονομένου διαλύματος EtOH/H<sub>2</sub>O σε αναλογία (5:1) και 1.5 ml COD. Το μίγμα θερμαίνεται με κάθετο ψυκτήρα σε θερμοκρασία 90°C για 18h. Μετά την ψύξη του το πορτοκαλι-κίτρινο ίζημα διηθείται στον αέρα. Στη συνέχεια εκπλύνεται αρχικά με πεντάνιο (5ml) και κατόπιν με ένα διάλυμα MeOH/H<sub>2</sub>O (αναλογία 1:5) ούτως ώστε να μην παρατηρούνται ιόντα Cl<sup>-</sup> στα εκπλύματα (έλεγχος με AgNO<sub>3</sub>). Τελικά το προϊόν ξηραίνεται υπό κενό αντλίας ελαίου. Απόδοση : 89 % (0.85 g)

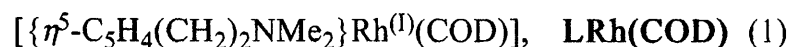
### *Σύνθεση του $[Rh(CO)_2Cl]_2$*

Η σύνθεση πραγματοποιείται σ'ένα σωλήνα με μήκος 20 cm και διάμετρο 2 cm με πορώδη δίσκο (No 3), ο οποίος θερμαίνεται τοπικά μέσω ενός θερμαινόμενου καλωδίου. Στο σωλήνα τοποθετούνται 11.0 g  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  (0.042 mol) και κατόπιν το στερεό θερμαίνεται σε  $\Delta \approx 100^\circ C$ , ενώ διαβιβάζεται αέριο CO. Η αντίδραση διαρκεί μία ημέρα, ενώ σε τακτά χρονικά διαστήματα, συλλέγεται κάποια ποσότητα από την πορτοκαλόχρωμη δικαρβονυλική ένωση. Απόδοση : 96 % (8.3 g).

## 3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.

Για απλούστευση των τύπων που ακολουθούν χρησιμοποιείται ως συντομογραφία το  $L = -C_5H_4(CH_2)_2NMe_2$

### 3.1. ΕΝΩΣΕΙΣ ΡΟΔΙΟΥ [8, 9]

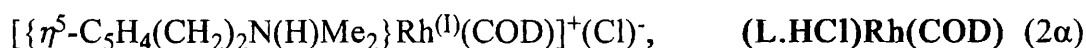


#### A. Μέθοδος (Με χρήση $LiC_5H_4(CH_2)_2NMe_2$ )

Σ'ένα διάλυμα  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (215 mg, 0.43 mmol) σε THF (10 ml) προστίθενται μέσω βελόνας διπλής εισόδου, ένα διάλυμα  $\text{LiC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  (0.87 mmol) σε THF (10 ml) (το διάλυμα παρασκευάζεται "*in situ*" με προσθήκη n-BuLi (0.6 ml, 0.96 mmol) σε ένα διάλυμα του υποκαταστάτη σε THF (10 ml) στους  $-60^\circ\text{C}$  και το οποίο αναδεύεται για περίπου μία ώρα). Μετά την επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το μίγμα αναδεύεται για περίπου 20 ώρες και το καφεκίτρινο διάλυμα εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Το ελαιώδες υπόλειμμα διαλύεται σε τολουόλιο (2 ml) και εκλύεται μέσω στήλης silica-gel, χρησιμοποιώντας για την έκλυση ένα μίγμα τολουολίου/THF (3:1). Μετά την απομάκρυνση των διαλυτών υπό ελαττωμένη πίεση προκύπτει το προϊόν (1) ως κίτρινο λάδι. Απόδοση: 47% (60 mg). MS (C.I) :  $m/e = 348$  (M+1, 100%).

#### B. Μέθοδος : (Με χρήση $\text{NaC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ )

Σ'ένα διάλυμα  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (50 mg, 0.10 mmol) σε THF (10 ml) προστίθενται υπό ανάδευση δυο ισοδύναμα άλατος του υποκαταστάτη με νάτριο  $\text{NaC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  (32.28 mg, 0.20 mmol) σε THF (10 ml) και το μίγμα αναδεύεται όλη τη νύχτα. Στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνεται υπό ελαττωμένη πίεση και το προϊόν εκχυλίζεται με διαιθυλαιθέρα (2x25 ml). Μετά την απομάκρυνση του αιθέρα, λαμβάνεται ένα κίτρινο ελαιώδες προϊόν σε απόδοση 86 % (60 mg).



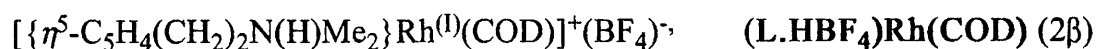
#### A. Μέθοδος

Σε ένα αιώρημα  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (197 mg, 0.40 mmol) σε MeOH (5 ml) και σε θερμοκρασία δωματίου, προστίθεται στάγδην και υπό ανάδευση ο υποκαταστάτης  $\text{Cr}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ , μέχρι πλήρους διάλυσης του  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ . Μετά από μια ώρα, ο διαλύτης απομακρύνεται υπό ελαττωμένη πίεση, και το κίτρινο-πορτοκαλί στερεό ανακρυσταλλώνεται από ένα μίγμα  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /πεντανίου (1:4). Μετά από διήθηση το στερεό επαναδιαλύεται σε MeOH (8ml), διηθείται και εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Τελικά το προϊόν ανακρυσταλλώνεται από ένα μίγμα  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /πεντανίου (1:4), δίνοντας ένα κίτρινο στερεό σε 95% απόδοση. (290 mg).

$\Lambda_M(\text{MeOH}) : 25 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , MS (C.I) :  $m/e = 348 ((\text{M}-\text{Cl})^+, 100\%)$ .

## B. Μέθοδος

Σ'ένα διάλυμα  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (100 mg, 0,20 mmol) σε THF (10 ml) προστίθενται υπό ανάδευση δύο ισοδύναμα ελεύθερου υποκαταστάτη  $\text{Cr}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  (55.6 mg, 0.40 mmol). Το διάλυμα αναδεύεται όλη τη νύχτα κατά τη διάρκεια της οποίας καταβυθίζεται ένα κίτρινο στερεό. Μετά από διήθηση και έκπλυση με THF (2 x 5 ml) το ίζημα ξηραίνεται υπό ελαττωμένη πίεση, δίνοντας ένα κίτρινο στερεό. Απόδοση 50% (76,9 mg).



Η ένωση (2β) παρασκευάστηκε ανάλογα αναμιγνύοντας ισομοριακές ποσότητες των συμπλόκων  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  και (1), σε  $\text{Et}_2\text{O}$ . Απόδοση 70%.

### 3.1.1. Αντίδραση οξεοβασικής ισορροπίας

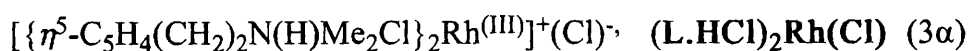
#### *Αποπρωτονίωση της (2)*

Στους  $-80^\circ\text{C}$  και σε ατμόσφαιρα αζώτου, το σύμπλοκο (2α) (50 mg, 0.13 mmol) διαλύεται σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 ml). Ακολουθεί προσθήκη ενός διαλύματος  $n\text{-BuLi}$  (0.09 ml, 1.6M σε εξάνιο). Το κίτρινο διάλυμα που προκύπτει αναδεύεται στη θερμοκρασία αυτή για περίπου μια ώρα, και κατόπιν επανέρχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη υπό ελαττωμένη πίεση, το υπόλειμμα εκχυλίζεται με τολουόλιο (3x5 ml). Ακολουθεί μείωση του όγκου και το προϊόν εκλύεται μέσω στήλης silica-gel με διαλύτη έκλυσης ένα μίγμα τολουολίου/THF (σε αναλογία 3:1). Ο διαλύτης απομακρύνεται υπό κενό και προκύπτει το ελαιώδες κίτρινο προϊόν (1).

### Πρωτονίωση της (1).

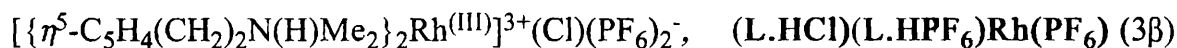
0.20 mmol (70 mg) του συμπλόκου (1) διαλύονται σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml). Στο παραπάνω διάλυμα προστίθεται 1.5 ml HCl (0,1N). Ακολουθεί εκχύλιση με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και λαμβάνεται η οργανική κίτρινη φάση. Στη συνέχεια εξατμίζεται μέχρι ξηρού δίνοντας ένα λευκο-κίτρινο ίζημα το οποίο ανακρυσταλλώνεται από ένα μίγμα CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ πεντανίου (σε αναλογία 1:5).

### 3.2 ΥΠΟΛΟΙΠΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΡΟΔΙΟΥ (Rh).

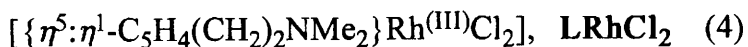


Σε ένα αιώρημα Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O (110 mg, 0.183 mmol) σε MeOH (5 ml) προστίθεται στάγδην και υπό ανάδευση ο υποκαταστάτης Cr(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> μέχρις ότου το χρώμα αλλάξει από ιώδες σε πορτοκαλί, με ταυτόχρονη διάλυση του Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O. Το μίγμα θερμαίνεται με κάθετο ψυκτήρα για μια ώρα. Μετά την ψύξη του το διάλυμα διηθείται στον αέρα και το διήθημα εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Το υπόλειμμα εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα (15 ml) και στη συνέχεια επαναδιαλύεται σε μίγμα CH<sub>3</sub>CN-MeOH (1:1, v:v), (3ml), Το διάλυμα φυγοκεντρείται και ανακρυσταλλώνεται από Et<sub>2</sub>O (10 ml). Λαμβάνεται ένα καφε-κίτρινο ίζημα, το οποίο ξηραίνεται στους 50°C. Απόδοση 85%.

Μια δεύτερη ποσότητα αποκτήθηκε από εξάτμιση του διηθήματος. Συνολική απόδοση 94 %. (70.8 mg). MS (C.I) : m/e = 375 [(3α)-HCl-Cl<sup>-</sup>], Σ.Τ = 169°C.



0.266 mmol (100 mg) του συμπλόκου (3α) διαλύονται σε H<sub>2</sub>O (3 ml). Το διάλυμα διηθείται και στο διήθημα προστίθεται υπό ανάδευση ένα διάλυμα NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (140 mg, 0.858 mmol) σε 2 ml H<sub>2</sub>O. Το διάλυμα αναδεύεται για μια ώρα κατά τη διάρκεια της οποίας καταβυθίζεται ένα κίτρινο στερεό. Το ίζημα φυγοκεντρείται, εκπλώνεται διαδοχικά με ψυχρή MeOH, Et<sub>2</sub>O και τελικά ξηραίνεται υπό κενό στους 60°C. Απόδοση 47 % (60 mg). Σ.Τ = 195°C.



### A. Μέθοδος

Σε ένα διάλυμα της (1) (70 mg, 0.20 mmol) σε πεντάνιο (5 ml) διοχετεύεται αέριο Cl<sub>2</sub>, για ένα διάστημα 5-10 λεπτών. Αμέσως καταβυθίζεται ένα πορτοκαλί ίζημα, και το αιώρημα αναδεύεται για μια ακόμη ώρα. Μετά από διήθηση και έκπλυση με αιθέρα (2x5 ml), το ίζημα ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 63% (64 mg).

MS (FAB, H<sub>2</sub>O) : m/e = 308 ((M-<sup>35</sup>Cl)<sup>+</sup>, 85%), 310 ((M-<sup>37</sup>Cl)<sup>+</sup>, 38.7%), 137 ((C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100%), 136 (100), Λ<sub>M</sub>(H<sub>2</sub>O) : 258 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, Σ.Τ = 221-222°C.

(Η ένωση παρασκευάστηκε επίσης και από το σύμπλοκο LRh(CO)<sub>2</sub> (11), με την ίδια μέθοδο).

### B. Μέθοδος

Σε ένα αιώρημα άνυδρου Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> (176 mg, 0.46 mmol) το οποίο αναδεύεται σε ένα μίγμα THF/CH<sub>3</sub>CN (1:1 v/v) (10 ml), προστίθεται υπό ατμόσφαιρα αζώτου ένα διάλυμα NaC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (60 mg, 0.3 mmol) σε THF (10 ml). Το διάλυμα θερμαίνεται με κάθετο ψυκτήρα όλη τη νύχτα, ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Το υπόλειμμα εκχυλίζεται με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml). Μετά την εξάτμισή του λαμβάνεται το πορτοκαλί στερεό. Απόδοση, 5%.



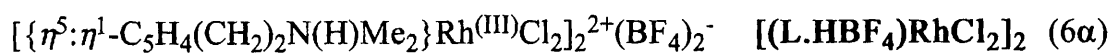
### A. Μέθοδος

Σε ένα διάλυμα της (1) (289 mg, 0.80 mmol) σε Et<sub>2</sub>O (10 ml) προστίθεται ένα διάλυμα ιωδίου (204 mg, 0.80 mmol) σε Et<sub>2</sub>O (10 ml) στους 0°C. Αμέσως καταβυθίζεται ένα ιώδες ίζημα. Το προϊόν μετά την επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αναδεύεται για ακόμη δύο ώρες. Μετά από διήθηση, το προϊόν

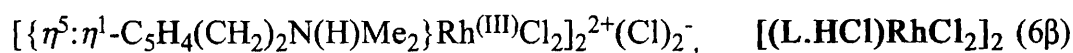
εκπλύνεται με Et<sub>2</sub>O, μέχρις ότου τα εκπλύματα να είναι άχρωμα. Το ιώδες ίζημα ξηραίνεται υπό κενό σε απόδοση 65 % (260 mg).

## B. Μέθοδος

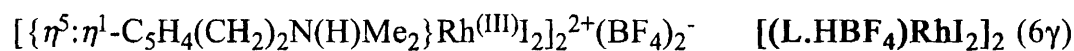
Σε ένα διάλυμα του συμπλόκου (11) (40 mg, 0.135 mmol) σε Et<sub>2</sub>O (10 ml) προστίθεται ένα διάλυμα ιωδίου (34.4 mg, 0.135 mmol) σε Et<sub>2</sub>O (10 ml) στους 0°C. Αμέσως καταβυθίζεται ένα ιώδες ίζημα το οποίο αναδεύεται για ακόμη δυο ώρες. Μετά τη διήθησή του το προϊόν εκπλύνεται με Et<sub>2</sub>O (10 ml) και ξηραίνεται υπό υψηλό κενό. Απόδοση 50%.



Σε ένα διάλυμα της (2β) (60mg, 0.138mmol) σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) διαβιβάζεται αέριο Cl<sub>2</sub> για ένα διάστημα 10 λεπτών. Παρατηρείται ένα πορτοκαλί θόλωμα, και το προϊόν καταβυθίζεται με περίσσεια αιθέρα (30 ml). Το πορτοκαλί ίζημα, διηθείται, εκπλύνεται με Et<sub>2</sub>O (30 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 50-60%. Λ<sub>M</sub>(H<sub>2</sub>O) : 262 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>.



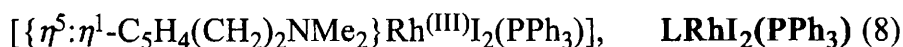
Σε ένα διάλυμα της (2α) σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) διαβιβάζεται αέριο Cl<sub>2</sub> για ένα διάστημα 10 λεπτών. Το χρώμα αλλάζει από κίτρινο σε πορτοκαλι-κόκκινο, και το προϊόν καταβυθίζεται με προσθήκη Et<sub>2</sub>O (25ml). Μετά από διήθηση, έκπλυση με Et<sub>2</sub>O (2x5ml), το πορτοκαλί ίζημα ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 50%. MS (FAB, dmsO) : m/e = 314 (15%), 278 (100%), 280 (99%), 242 (68), 244 (65).



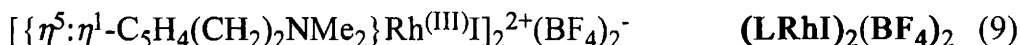
Σε ένα διάλυμα της (2β) (47.25 mg, 0.186 mmol) σε THF (10 ml) προστίθεται ένα διάλυμα ιωδίου. Μετά από περίπου 10 λεπτά το προϊόν καταβυθίζεται με περίσσεια Et<sub>2</sub>O (25ml). Το ιώδες χρώματος προϊόν διηθείται, εκπλύνεται με Et<sub>2</sub>O (2x5ml), και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 55%.



Σ'ένα αιώρημα της (6β) (84.0 mg, 0.242 mmol) σε CH<sub>3</sub>CN (10 ml) προστίθεται PPh<sub>3</sub> (127.16 mg, 0.484 mmol). Παρατηρείται σταδιακή διάλυση του αιωρήματος, και το πορτοκαλί διαυγές διάλυμα αναδεύεται για περίπου δυο ώρες. Μετά από έκπλυση με Et<sub>2</sub>O, το μίγμα επαναδιαλύεται σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 ml) και εκλούεται μέσω στήλης silica-gel χρησιμοποιώντας ένα μίγμα CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : MeOH (9:1, v/v). Τα κλάσματα, συλλέγονται και εξατμίζονται μέχρι ξηρού. Απόδοση: 45 %. MS (CI) : m/e = 546 (7), 548 ((7)+2), 298 (100%), 262 (PPh<sub>3</sub>).

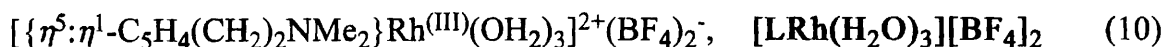


Σε ένα διάλυμα του (5) (63.7 mg, 0.129 mmol) σε CH<sub>3</sub>CN (10 ml) προστίθενται 33.88 mg, (0.129 mmol) PPh<sub>3</sub>. Το χρώμα αλλάζει σε κόκκινο-καφέ, και το διάλυμα αναδεύεται για περίπου δύο ώρες. Μετά την εξατμισμό μέχρι ξηρού, το υπόλειμμα εκπλύνεται αρχικά με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4x5 ml) και κατόπιν με Et<sub>2</sub>O (2x5 ml). Λαμβάνεται ένα καφέ στερεό το οποίο ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 50 %. MS (CI) : m/e = 756 ((M)<sup>+</sup>, 11%), 728 (100%), 263 (PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100%).

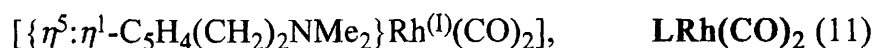


Στη στερεά φάση αναμιγνύονται ισοδύναμες ποσότητες του συμπλόκου (5) (66 mg, 0.133mmol) και AgBF<sub>4</sub> (22.2 mg, 0.11 mmol). Ακολουθεί προσθήκη (10 ml) CH<sub>3</sub>CN και το αιώρημα αναδεύεται για περίπου δύο ώρες απουσία φωτός. Το διάλυμα διηθείται από ένα μικρό στρώμα Celite (για την απομάκρυνση του κolloειδούς AgI), και εκπλένεται με μικρές ποσότητες CH<sub>3</sub>CN (2x3 ml) . Το κόκκινο διήθημα εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Το υπόλειμμα εκπλένεται αρχικά με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2x5 ml), κατόπιν με Et<sub>2</sub>O (2x5 ml), και ανακρυσταλλώνεται απο ένα μίγμα CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O (1:3), οπότε λαμβάνουμε ένα ιώδες προιόν. Απόδοση: 25%.





Στη στερεά φάση, αναμιγνύονται 80.1 mg, (0.163 mmol) του συμπλόκου (5) και δυο ισοδύναμα  $\text{AgBF}_4$  (64 mg, 0.33 mmol). Ακολουθεί προσθήκη αποξυγονομένου  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml) και το αιώρημα αναδεύεται για περίπου δύο ώρες απουσία φωτός. Το διάλυμα διηθείται από ένα μικρό στρώμα Celite και εκπλύνεται με μικρές ποσότητες  $\text{H}_2\text{O}$  (2x3 ml). Το κόκκινο διήθημα εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Το υπόλειμμα εκπλύνεται με EtOH (2x5 ml),  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x5 ml) και κατόπιν ξηραίνεται υπό κενό δίνοντας ένα καφέ στερεό. Απόδοση: 58% (42 mg).  $A_M(\text{H}_2\text{O}) = 373 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ .



### A.ΜΕΘΟΔΟΣ

Ένα διάλυμα  $\text{NaC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  (52 mg, 0.326 mmol) σε 10 ml THF προστίθεται σ'ένα διάλυμα  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  (51.0 mg, 0.13 mmol) σε THF (10 ml). Λαμβάνει χώρα αλλαγή του χρώματος από κόκκινο-πορτοκαλί σε καφέ-μαύρο, και το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για όλη τη νύκτα. Ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη υπό ελαττωμένη πίεση, και το υπόλειμμα εκχυλίζεται με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x10 ml). Το εκχύλισμα εξατμίζεται μέχρι ξηρού, δίνοντας ένα καφέ ελαιώδες προϊόν. Απόδοση 50% (μίγμα).

### B.ΜΕΘΟΔΟΣ

Ένα διάλυμα  $\text{NaC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  (184 mg, 1.14 mmol) σε 10 ml THF προστίθεται σ'ένα διάλυμα  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{THF})]^+(\text{BF}_4)^-$  σε 10 ml THF. {Το διάλυμα παρασκευάζεται “*in situ*” από την ανάμιξη ισομοριακών ποσοτήτων  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  (220 mg, 0.5 mmol) και  $\text{AgBF}_4$  (220 mg, 1.14 mmol) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και αναδεύεται για 4 ώρες. Ακολουθεί διήθηση από ένα στρώμα Celite και εκπλύσεις με μικρή ποσότητα THF (2x5 ml)}.



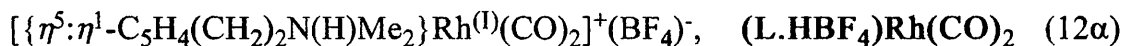
Το διάλυμα που προκύπτει αναδεύεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όλη τη νύχτα. Μετά την εξάτμιση των διαλυτών υπό ελαττωμένη πίεση, το υπόλειμμα εκχυλίζεται με Et<sub>2</sub>O (2x5 ml). Το αιθερικό διάλυμα εξατμίζεται μέχρι ξηρού προς σχηματισμό του ελαιώδους συμπλόκου όπως αναφέρθηκε πιο πάνω. Απόδοση 55% (μίγμα).

### Γ.ΜΕΘΟΔΟΣ

Ένα διάλυμα NaC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (52 mg, 0.326 mmol) σε MeOH (5 ml) προστίθεται στάγδην μέσω βελόνας διπλής εισόδου σ'ένα διάλυμα [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (51 mg, 0.13 mmol) σε 5 ml MeOH. Το χρώμα του διαλύματος αλλάζει από κίτρινο σε καφέ-μαύρο και αυτό αναδεύεται για περίπου 4 ώρες. Ο διαλύτης απομακρύνεται υπό ελαττωμένη πίεση και το καφέ σκούρο υπόλειμμα εκχυλίζεται με Et<sub>2</sub>O (2x10 ml). Το κίτρινο εκχύλισμα εξατμίζεται μέχρι ξηρού, δίνοντας ένα καφέ ελαιώδες προϊόν σε απόδοση 60%. MS (CI) : m/e = 296 ((M+1)<sup>+</sup>, 100%).

### Δ. Μέθοδος

Το σύμπλοκο (12β) (74 mg, 0.223 mmol) διαλύεται σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml), και το διάλυμα ψύχεται στους -40°C. Ακολουθεί προσθήκη ισομοριακής ποσότητας n-BuLi (35μl, 1.6M σε εξάνιο) και το διάλυμα αφήνεται να επανέρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε ένα διάστημα 2 ωρών. Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη υπό ελαττωμένη πίεση, το υπόλειμμα εκχυλίζεται με Et<sub>2</sub>O (2 x 10 ml). Το κίτρινο διήθημα εξατμίζεται μέχρι ξηρού, δίνοντας ένα καφέ ελαιώδες προϊόν. Απόδοση 70 % (46 mg).



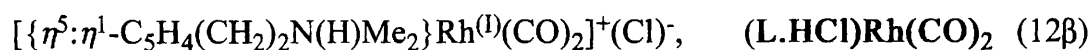
### Α.Μέθοδος

Σε ένα διάλυμα του συμπλόκου (11) (50 mg, 0.168 mmol) σε Et<sub>2</sub>O (10 ml) το οποίο ψύχεται στους 0°C, προστίθεται ισομοριακή ποσότητα ενός διαλύματος HBF<sub>4</sub>.Et<sub>2</sub>O (25 μl, 85% σε Et<sub>2</sub>O). Καταβυθίζεται ένα καφέ ελαιώδες προϊόν, το οποίο μετά την επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αναδεύεται όλη τη νύχτα. Μετά απο την έκπλυσή του με Et<sub>2</sub>O (2x5 ml) το προϊόν εξατμίζεται μέχρι ξηρού, και

ξηραίνεται υπό κενό. Τελικά λαμβάνεται ένα καφέ στερεό αρκετά υγροσκοπικό. Απόδοση 47% (30 mg).

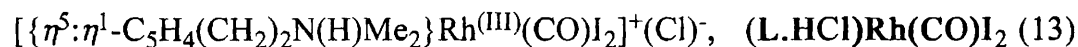
### B.Μέθοδος

Σε φιάλη Fischer-Porter, διαλύεται το σύμπλοκο (2β), (60 mg, 0.138 mmol) σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml). Ακολουθεί προσθήκη αέριου CO, ρύθμιση της πίεσης στα 3bar, και ανάδευση σε Δ=76°C για όλη τη νύχτα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για ακόμη δύο ημέρες, προκειμένου να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνεται υπό ελαττωμένη πίεση και μετά από ανακρυστάλλωση με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O, το καφέ στερεό εκπλύνεται με Et<sub>2</sub>O (2x5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 60%. MS (CI) : m/e = 296 ((M+1)<sup>+</sup>, 100%).



Σε ένα διάλυμα [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (84 mg, 0.21 mmol) σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) προστίθεται ο ελεύθερος υποκαταστάτης Cp(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> σε περίσσεια (0.12 mg, 0.87 mmol) και το χρώμα αλλάζει από πορτοκαλί σε καφέ. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για όλη τη νύχτα. Μετά την εξάτμιση των διαλυτών το υπόλειμμα εκπλύνεται με Et<sub>2</sub>O (2x5 ml). Το καφέ στερεό ανακρυσταλλώνεται από ένα μίγμα CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/πεντανίου (1:3). Το ίζημα διηθείται εκπλύνεται με Et<sub>2</sub>O (2x5 ml), και ξηραίνεται υπό κενό δίνοντας ένα πολύ υγροσκοπικό στερεό χρώματος ανοιχτού καφέ. Απόδοση: 70 % (100 mg). MS (CI) : m/e = 296 ((M+1)<sup>+</sup>, 17%), 298 ((M+3)<sup>+</sup>, 39%).

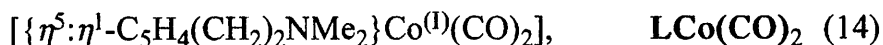
(Η ένωση παρασκευάστηκε επίσης σε διαλύτη τολουόλιο με αναλογία μετάλλου προς υποκαταστάτη 1:3)



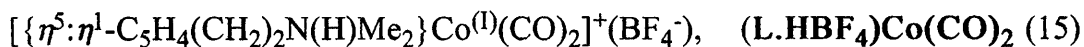
Σε ένα διάλυμα της ένωσης (12β) (53 mg, 0.159 mmol) σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml), προστίθεται ένα διάλυμα I<sub>2</sub> (40.56 mg, 0.159 mmol) σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml). Στιγμαία καταβυθίζεται ένα ιώδες στερεό, και το αιώρημα αναδεύεται σε θερμοκρασία

περιβάλλοντος για 2 ώρες. Το ίζημα διηθείται, εκπλύνεται με Et<sub>2</sub>O (2x10 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 55 %.

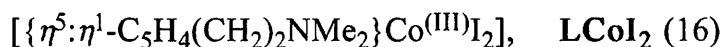
#### 4. ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ [10]



Σε ένα διάλυμα Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (0.564 g, 1.649 mmol) σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10ml) προστίθενται δύο ισοδύναμα ελεύθερου υποκαταστάτη (0.452 g, 3.298 mmol) και 0.5ml 1,3-κυκλοεξαδιενίου για τη δέσμευση του παραγόμενου H<sub>2</sub>. Το διάλυμα θερμαίνεται με κάθετο ψυκτήρα για περίπου 6 ώρες, και μετά την επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Το προϊόν εκχυλίζεται με Et<sub>2</sub>O (2x10 ml) και διηθείται από ένα μικρό στρώμα ενεργοποιημένης αλουμίνας (σε θερμοκρασία 150°C για 1h). Το προϊόν εκπλύνεται με επιπλέον 20 ml Et<sub>2</sub>O. Το συνολικό κίτρινο διήθημα εξατμίζεται μέχρι ξηρού, δίνοντας ένα κόκκινο ελαιώδες σύμπλοκο σε απόδοση 91 % (0.37g).

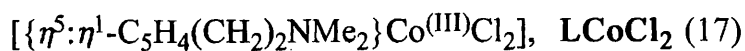


Σε ένα διάλυμα της (14) (358 mg, 1.425 mmol) σε Et<sub>2</sub>O (5ml), το οποίο ψύχεται στους 0°C προστίθεται ένα διάλυμα HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O (0.21 ml, 1.425 mmol) (85% σε Et<sub>2</sub>O). Αμέσως καταβυθίζεται ένα κιτρινο-καφέ ίζημα και το αιώρημα αναδεύεται ακόμη 4 ώρες μέχρι την επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το ίζημα που προκύπτει διηθείται εκπλύνεται με Et<sub>2</sub>O (2x5ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 81 % (390 mg).

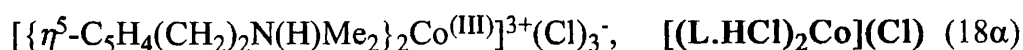


Σε ένα διάλυμα της (14) (0.10g, 0.428 mmol) σε Et<sub>2</sub>O (10 ml) το οποίο ψύχεται στους -10°C, προστίθεται ένα διάλυμα I<sub>2</sub> (0.10g, 0.428 mmol). Αμέσως καταβυθίζεται ένα μαυρο-πράσινο ίζημα, το οποίο μετά την επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αναδεύεται για όλη τη νύχτα. Μετά από διήθηση το προϊόν

εκπλύνεται με Et<sub>2</sub>O (2x10 ml) και ξηραίνεται υπό κενό δίνοντας ένα μαυρο-πράσινο ίζημα σε απόδοση 62 % (104.1 mg). Σ. T >250°C.



Σε ένα διάλυμα της (14) (72.4 mg, 0.28mmol) σε Et<sub>2</sub>O (10 ml) το οποίο ψύχεται στους 0°C, διαβιβάζεται αέριο Cl<sub>2</sub> για ένα διάστημα 5-10 λεπτών. Αμέσως καταβυθίζεται ένα μπλε-πράσινο στερεό, και το αιώρημα αναδεύεται για ακόμη μία ώρα. Κατόπιν διηθείται, εκπλύνεται με CH<sub>3</sub>CN (10 ml), δίνοντας ένα πράσινο αδιάλυτο στερεό και ένα μπλέ διάλυμα. Μετά τη διήθηση, το στερεό εκπλύνεται με CH<sub>3</sub>CN (3 ml), με Et<sub>2</sub>O (10 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 70 % (288 mg).  $\Lambda_{\text{M}}(\text{H}_2\text{O}) = 256 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ .



**Α. ΜΕΘΟΔΟΣ** (Με χρήση NaC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)

α). *Στοιχειομετρική αναλογία M : L = 1 : 1.*

Σε ένα αιώρημα CoCl<sub>2</sub> (0.40 g, 3.08 mmol) σε THF (10 ml) προστίθεται μέσω βελόνας διπλής εισόδου, ένα διάλυμα NaC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (0.5g, 3.12 mmol) σε THF (10 ml). Το σχηματιζόμενο πράσινο αιώρημα θερμαίνεται με κάθετο ψυκτήρα για περίπου τρεις ώρες. Μετά την ψύξη του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το διάλυμα εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Στο υπόλειμμα προστίθεται CH<sub>3</sub>CN (5ml), και ακολουθεί διήθηση. Το διήθημα καταβυθίζεται με περίσσεια Et<sub>2</sub>O (3x10ml). Το πράσινο ίζημα εκπλύνεται με Et<sub>2</sub>O (3x10ml), και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 50%.

β). *Στοιχειομετρική αναλογία M : L = 1 : 2.*

Στην περίπτωση αυτή σχηματίζεται αποκλειστικά το διμερές [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>CoCl]<sub>2</sub>. Η αντίδραση γίνεται όπως και στην περίπτωση (α). Κατά την ανάμιξη των αντιδρώντων σε χαμηλή θερμοκρασία, ( $\Delta = 0^\circ\text{C}$ ), το χρώμα το διαλύματος αλλάζει σταδιακά προς το καφέ. Μετά από αντίδραση για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (ή και με θέρμανση σε κάθετο ψυκτήρα) το μίγμα της αντίδρασης εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Κατόπιν εκχυλίζεται με Et<sub>2</sub>O (2x10ml) δίνοντας

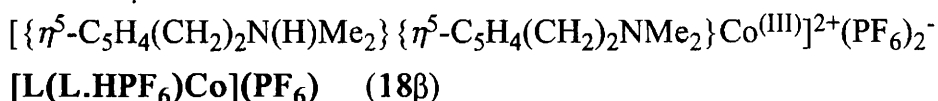
ένα ελαιώδες προϊόν (21) αρκετά ευοξειδωτο, το οποίο σταδιακά μετατρέπεται σε στερεό ακόμη και κατά την παραμονή υπό αδρανή ατμόσφαιρα (φάσμα esr σελ. 244).

β). *Στοιχειομετρική αναλογία M : L = 2 : 1.*

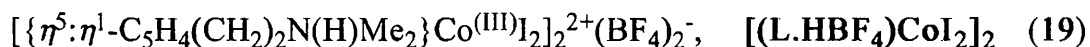
Τα αρχικά αντιδραστήρια αναμιγνύονται όπως και προηγουμένως, ενώ στη συνέχεια θερμαίνονται με κάθετο ψυκτήρα για 2 ώρες.

## **B. ΜΕΘΟΔΟΣ** (Με χρήση $\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ )

Σε ένα αιώρημα  $\text{CoCl}_2$  (0.30 g, 2.31 mmol) σε THF (10 ml) προστίθεται μέσω βελόνας διπλής εισόδου, ένα διάλυμα  $\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  (1.07 g, 8.32 mmol) σε THF (10 ml). Το σχηματιζόμενο μπλέ-πράσινο αιώρημα θερμαίνεται με κάθετο ψυκτήρα για περίπου τρεις ώρες. Μετά την ψύξη του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το πράσινο στερεό διηθείται και εκπλύνεται με THF (3 ml) και  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 ml), και ξηραίνεται υπό κενό. Το διήθημα εξατμίζεται μέχρι ξηρού και εκπλύνεται με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 10 ml). Στη συνέχεια επαναδιαλύεται σε  $\text{CH}_3\text{CN}$  (5 ml) και καταβυθίζεται με  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 ml) μετά τη διήθησή του το πράσινο στερεό ξηραίνεται υπο κενό. Συνολική απόδοση 80%.

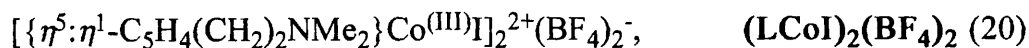


Στερεό  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (32mg, 0.196 mmol) προστίθεται υπό ανάδευση σε ένα διάλυμα της (18α) σε  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml). Αμέσως καταβυθίζεται ένα κίτρινο στερεό, το οποίο αναδεύεται επιπλέον για τρεις ώρες. Μετά από φυγοκέντρηση το ίζημα εκπλένεται διαδοχικά με (2x1ml)  $\text{EtOH}$  και (2x1ml)  $\text{Et}_2\text{O}$ . Κατόπιν επαναδιαλύεται σε  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2ml), και μετά από διήθηση καταβυθίζεται με περίσσεια  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x5ml). Απόδοση 41 % (19.6 mg)



Σε ένα διάλυμα της ένωσης (16) (64 mg, 0.14 mmol) σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) το οποίο ψύχεται στους  $0^\circ\text{C}$ , προστίθεται ισοδύναμη ποσότητα του συμπλόκου  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (21 ml, 85% σε  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Αμέσως καταβυθίζεται ένα πράσινο στερεό και το αιώρημα

αναδεύεται για περίπου δυο ώρες. Το ίζημα διηθείται, εκπλυνεται με Et<sub>2</sub>O (2x5 ml) και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 80%.



Σε σωλήνα Schlenk και απουσία φωτός τοποθετούνται 97 mg (0.216 mmol) του συμπλόκου (16) και ισοδύναμη ποσότητα AgBF<sub>4</sub> (42.2 mg). Τα δύο στερεά ξηραίνονται για περίπου μισή ώρα, και στη συνέχεια προστίθενται 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Το πράσινο διάλυμα αναδεύεται για περίπου 3 ώρες, διηθείται μέσω ενός μικρού στρώματος Celite και κατόπιν μείωσης του όγκου στο μισό, καταβυθίζεται με περίσσεια Et<sub>2</sub>O (10 ml). Το πράσινο στερεό ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση 80 % (142 mg).

## ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- [1]. Shriver. D. F, "The Manipulation of Air Sensitive Compounds", Mc. Graw-Hill, 1989, N. York.
- [2]. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd edition.
- [3]. Wang. T. F, Chou. J. W., Ong. C. W, J. Organomet. Chem, 423, (1992), 31.
- [4]. Mc Gowan. P. C, Hart. C. E, Donnadieu. B, Poilblanc. R, υπο δημοσίευση.
- [5]. Giordano. G, Crabtree. R. H, Heintz. R. M, Forster. D, Morris. D. E, Inorganic Synthesis (Wiley Interscience), 1990, 28, 88.
- [6]. McCleverty. J. A, Wilkinson. G, Inorganic Synthesis (Wiley Interscience), 1990, 28, 84.
- [7]. Bard. A. J, Psulkner. L. R, "Electrochemical Methods Fundamentals and Application" Wiley, New York 1959.
- [8]. Philippopoulos. A. I, Hadjiliadis. N, Hart. C. E, Donnadieu. B, P. C. Mc Gowan, Poilblanc. R, Inorg. Chem, 1997, 36, 1842.
- [9]. Philippopoulos. A. I, Donnadieu. B, Hadjiliadis. N, Poilblanc. R, under preparation.
- [10]. Philippopoulos. A. I, Hadjiliadis. N, Bau. R, Poilblanc. R, Inorg. Chem, υπό δημοσίευση.

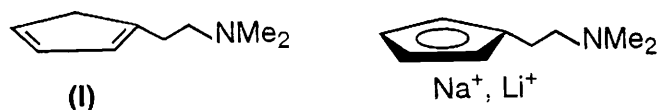
## **ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ**

### **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ**



## 5. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ

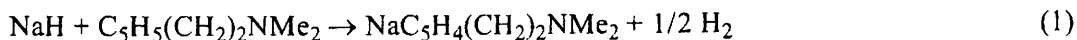
Όπως αναφέρθηκε ο υποκαταστάτης  $C_5H_5(CH_2)_2NMe_2$  (I) (Σχ.1) παρασκευάστηκε είτε σύμφωνα με μέθοδο της βιβλιογραφίας [1] είτε με παραλλαγή της. Επίσης έχουν αναφερθεί και παραλλαγές της δημοσιευμένης μεθόδου. Οι *Rausch et al* [3] χρησιμοποίησαν την ουδέτερη αμίνη  $Cl(CH_2)_2NMe_2$  αντί του υδροχλωρικού άλατος αυτής, οι *Dippel-Rees* [4] ισομοριακή ποσότητα  $C_5H_5Na$  και  $Cl(CH_2)_2NMe_2 \cdot HCl$ , και τέλος ο *Jutzi* [5] προτιμά μόνο THF αντί του μίγματος THF/HMPA.



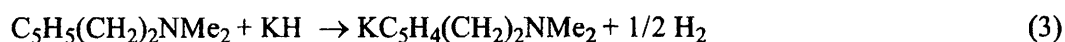
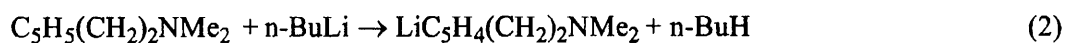
Σχ. 1 Ο υποκαταστάτης (I), και τα άλατά του με Li και Na.

Η ένωση (I), είναι ένα άχρωμο ελαιώδες προϊόν, ευαίσθητο στο φως και σταθερό για σύντομο χρονικό διάστημα σε θερμοκρασία δωματίου. Για την αποφυγή της αντίδρασης πολυμερισμού του (Diels Alder) [6] η ένωση φυλάσσεται σε χαμηλή θερμοκρασία ( $\Delta \approx -20^\circ C$ ).

Όπως αναφέρθηκε ο υποκαταστάτης (I) είναι ασταθής σε κανονικές συνθήκες. Το γεγονός αυτό δυσκολεύει τη χρήση του για την παραπέρα σύνθεση συμπλόκων ενώσεων με μεταλλικά ιόντα. Παρολαυτά διαπιστώθηκε ότι αμέσως μετά την απόσταξή του, καθώς και σε χρονικό διάστημα μιας εβδομάδας, ο υποκαταστάτης είναι κατάλληλος για χρήση. Μετά απο παραμονή για αρκετό χρονικό διάστημα ακόμη και σε θερμοκρασία  $\Delta \approx -30^\circ C$ , πολυμερίζεται σταδιακά με ταυτόχρονη καταβύθιση ενός καφέ στερεού. Κατά την αντίδραση του υποκαταστάτη με ισομοριακή ποσότητα NaH (60% σε λάδι) σε THF και σε χαμηλή θερμοκρασία, καταβυθίζεται σχεδόν ποσοτικά το άλας του με Na :



Ο υποκαταστάτης (I) αντιδρά επίσης τόσο με n-BuLi όσο και με KH και σε διαλύτη THF ή Et<sub>2</sub>O, πρὸς σχηματισμό των αλάτων του με λίθιο LiC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> και κάλιο KC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> σύμφωνα με τις αντιδράσεις :



Το KC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> ὁμως εἶναι ενα ἀχρωμο στερεό, ἐξαιρετικά ευαίσθητο στον αέρα και πρακτικά αδιάλυτο σε κοινούς διαλύτες ὅπως THF, Et<sub>2</sub>O, ἐνὼ το LiC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> εἶναι διαλυτό στους περισσότερους διαλύτες. Ἐνα ἄλλο μειονέκτημα των αλάτων λιθίου εἶναι ὅτι παρασκευάζονται πάντοτε “*in situ*” δεδομένου ὅτι πολυμερίζονται κατὰ την παραμονή [7].

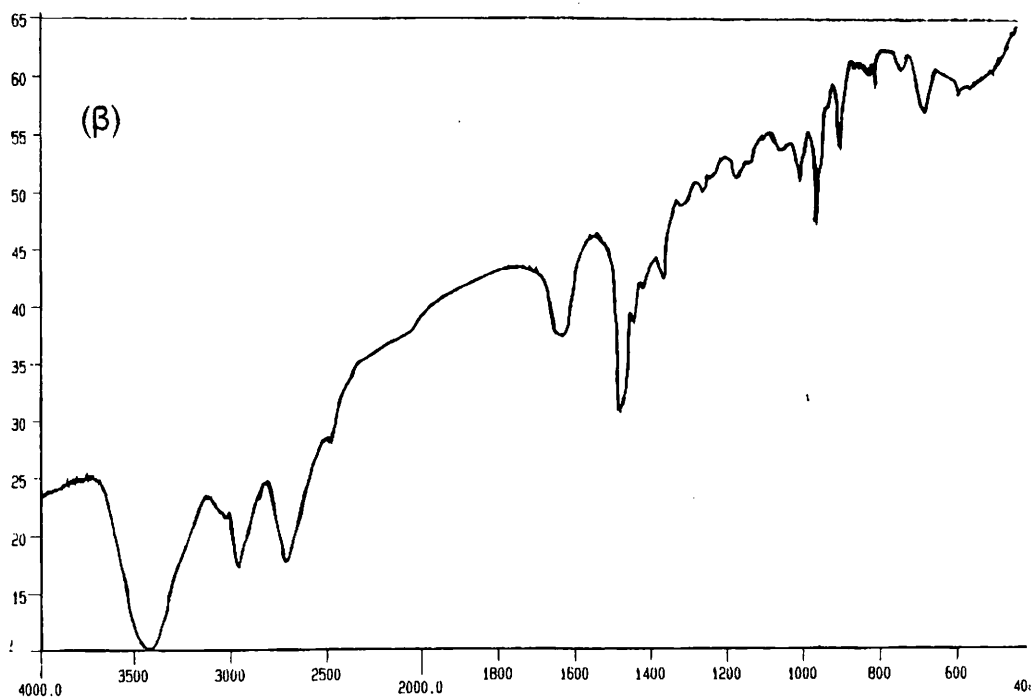
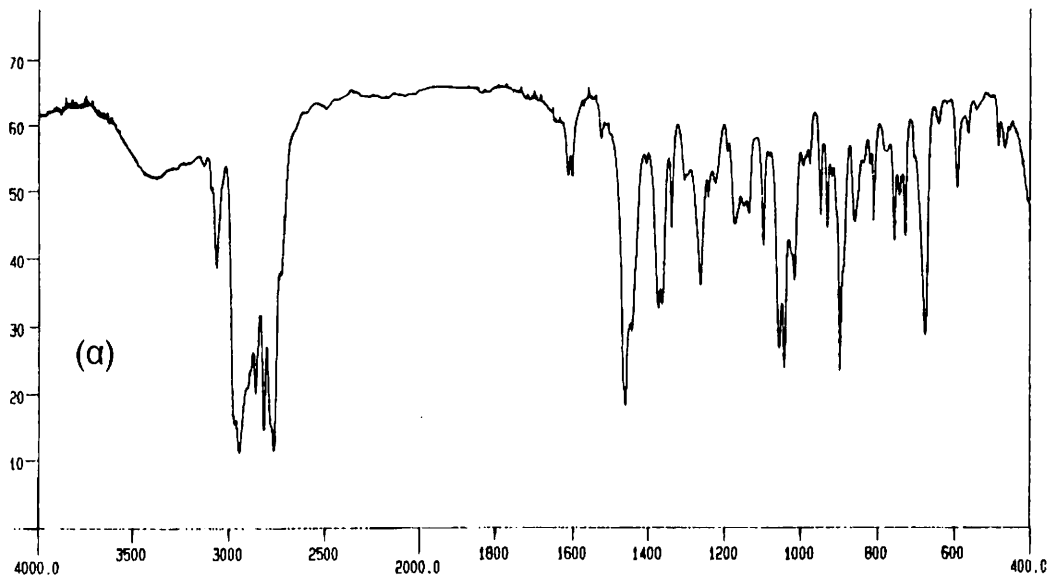
Από την ἄλλη το ἄλας με νάτριο [2, 8] παρασκευάζεται σε ἀπόδοση ≈ 90% και σε κλίμακα γραμμαρίων. Εἶναι ἓνα λευκό στερεό το οποίο αν και καταβυθίζεται ἀπὸ THF εἶναι ἀρκετά διαλυτό στο διαλύτη αυτό, και μπορεί να φυλαχθεῖ σε χαμηλή θερμοκρασία ὑπο ἀδρανῆ ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η διαλυτότητά του στο THF, ἓναν ἀπὸ τους πιο συνηθισμένους διαλύτες στη χημεία των οργανομεταλλικών ἐνώσεων, διευκολύνει τη σύνθεση νέων συμπλόκων ἐνώσεων.

## 5.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ .

### 5.1.1 Φασματοσκοπία υπερόθρου

Το υπερόθρο φάσμα του υποκαταστάτη (I) στην περιοχή 4000-400 cm<sup>-1</sup>, φαίνεται στο Σχ.2. Οι δονήσεις τάσεως (ν<sub>C-H</sub>) των ολεφινικών δεσμών C-H απορροφούν στα 3100 cm<sup>-1</sup> ἐνὼ των αλειφατικών στα 3000-2780 cm<sup>-1</sup>. Επίσης στα 1460 cm<sup>-1</sup> ἔχουμε μια μέτριας ἐντασης ταινία η οποία ἀποδίδεται σε δόνηση τάσης ἐντὸς ἐπιπέδου (ν<sub>C-C</sub>) του δακτυλίου κυκλοπενταδιενυλίου. Η δόνηση κάμψεως δ<sub>C-N</sub>, παρατηρεῖται στα 1200 cm<sup>-1</sup> σαν μέτριας ἐντασης ταινία, η οποία επικαλύπτεται με την δ<sub>CH</sub> ἐντὸς ἐπιπέδου του δακτυλίου στα 1100 cm<sup>-1</sup>. Οι γ<sub>CH</sub> ἐμφανίζονται στα 850 cm<sup>-1</sup>.

Στο φάσμα υπερόθρου του πρωτονιωμένου υποκαταστάτη (σε KBr), παρατηρούμε μια φαρδεῖά ταινία στα ~2700 cm<sup>-1</sup> η οποία ἀποδίδεται σε δόνηση τάσης ν<sub>NH+</sub> της πρωτονιωμένης αμινομάδας.



Σχ. 2 Φάσματα υπερύθρου

(α) του υποκαταστάτη (I),  $Cp(CH_2)_2NMe_2$

(β) του πρωτονιωμένου υποκαταστάτη  $Cp(CH_2)_2NMe_2.HCl$



Από την άλλη στο φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$  διαπιστώνουμε τους ολεφινικούς άνθρακες στην περιοχή 145-127 ppm, τούς  $\text{CH}_2\text{N}$  στα 51 ppm, τούς  $\text{CH}_2$  στα 28 και αυτούς της  $\text{NMe}_2$  ομάδας στα 45 και 41 ppm αντίστοιχα. Οι τιμές  $\delta$  των φασμάτων  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , ταυτίζονται με αυτές της βιβλιογραφίας [1].

Κατά την αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη με  $n\text{-BuLi}$  ή  $\text{NaH}$  τα δύο ισομερή δίνουν το ίδιο ανιόν  $^-\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ , το οποίο αντιδρά με διάφορα μεταλλικά ιόντα προς σχηματισμό συμπλόκων [1].

## 6. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ Rh(I), (III) και Co(I), (III) ΜΕ ΤΟΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ (I).

Παρασκευάστηκαν σύμπλοκα Rh, Co στην οξειδωτική κατάσταση (I), και (III) χρησιμοποιώντας σαν αρχικά αντιδραστήρια τα διμερή  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  [9],  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  [10] και  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , καθώς και τα άλατα  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CoCl}_2$ . Στην περίπτωση του Co, συντέθηκε, για λόγους σύγκρισης με τη βιβλιογραφία, και ένα παραμαγνητικό διμερές Co(II) (βλ. πειραματικό τμήμα, σελ 117).

Ακολουθήθηκαν δυο συνθετικές πορείες. Στην πρώτη, γίνεται χρήση του ελεύθερου υποκαταστάτη  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  ενώ στη δεύτερη, των αλάτων με νάτριο και λίθιο Na,  $\text{LiC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ .

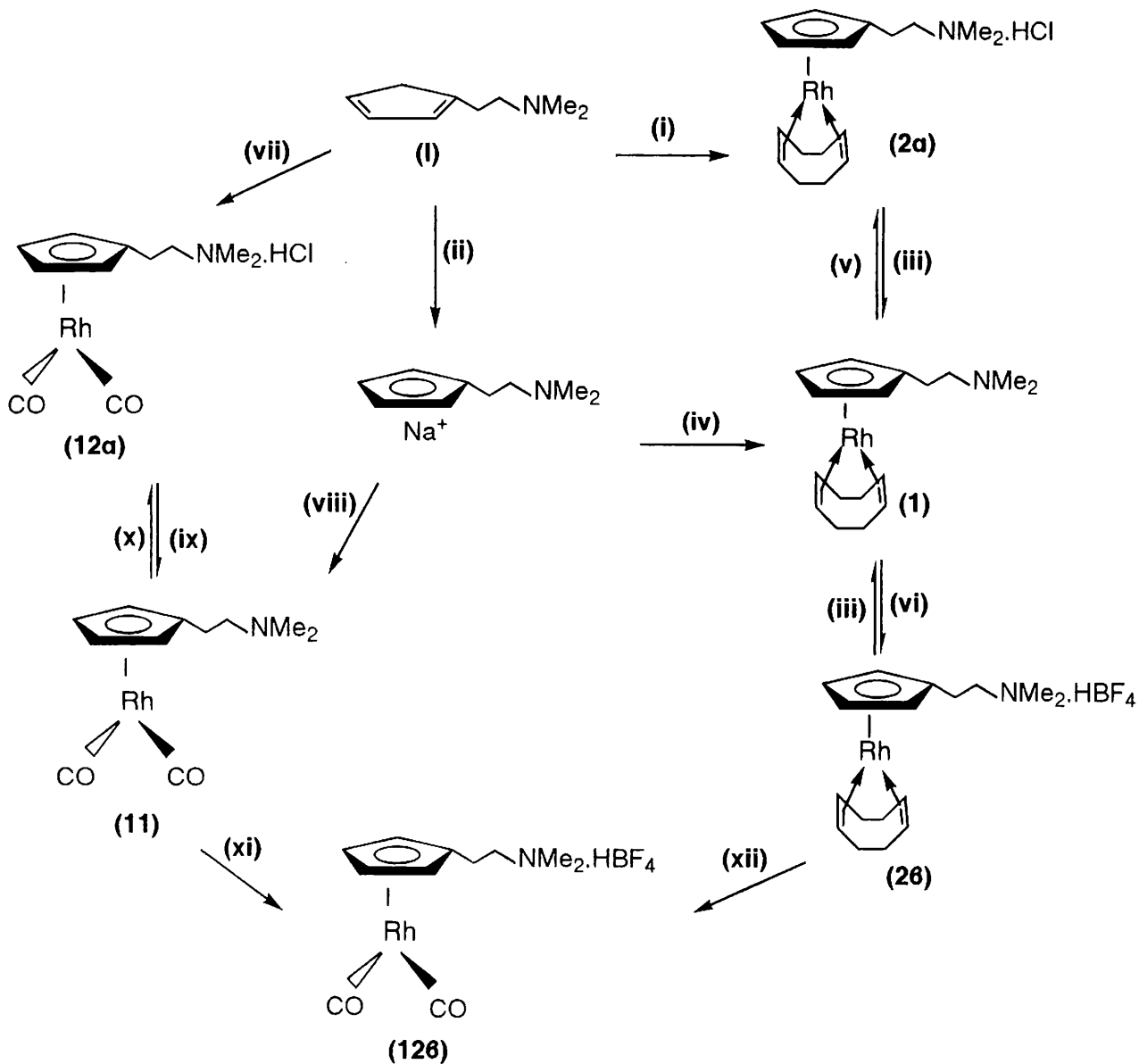
### 6.1. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ Rh(I)

Οι χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών εικονίζονται στον Πίνακα. I.

Πίνακας I. Φυσικές ιδιότητες των συμπλόκων Rh (I), ( $\text{L} = -\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ )

Σύμπλοκα		MB (g/mol)	Χρώμα	Απόδοση
LRh(COD)	<b>1</b>	347,305	κίτρινο (l)	47%
(L.HCl)Rh(COD)	<b>2α</b>	383,766	κίτρινο (s)	95%
(L.HBF <sub>4</sub> )Rh(COD)	<b>2β</b>	435,085	κίτρινο (s)	70%
LRh(CO) <sub>2</sub>	<b>11</b>	295,143	καφέ (l)	70 %
(L.HCl)Rh(CO) <sub>2</sub>	<b>12α</b>	382,952	καφέ (s)	60%
(L.HBF <sub>4</sub> )Rh(CO) <sub>2</sub>	<b>12β</b>	331,603	καφέ (s)	70 %

Στο Σχ.5 παριστάνονται επίσης και οι αντιδράσεις παρασκευής τους.



Σχ. 5 Παρασκευές μονοπυρηνικών παραγώγων  $\text{Rh(I)}$ , με τον υποκαταστάτη  $\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ .

(i)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  σε  $\text{MeOH}$ , 1h

(ii)  $\text{NaH}$  ( $n\text{-BuLi}$ ) σε  $\text{THF}$ ,  $0^\circ\text{C}$

(iii) (2α, 2β) +  $n\text{-BuLi}$

(iv)  $\text{NaC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2 + [\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

(v) (1) +  $\text{HCl}$

(vi) (1) +  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

(vii) (1) +  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$

(viii)  $\text{NaC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2 + \text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$

(ix) (12α) +  $n\text{-BuLi}$

(x) (11) +  $\text{HCl}$

(xi) (11) +  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

(xii) (2β) +  $\text{CO}$  (3bar)

Η ένωση (2α) παρασκευάζεται σχεδόν ποσοτικά (Σχ.5), κατά την προσθήκη περίσσειας υποκαταστάτη  $C_5H_5(CH_2)_2NMe_2$ , σε μεθανολικό αιώρημα του διμερούς  $[Rh(C_8H_{12})Cl]_2$ . Διαπιστώθηκε ότι η περίσσεια του υποκαταστάτη είναι απαραίτητη για την αύξηση της απόδοσης, συγκριτικά με τη στοιχειομετρική αντίδραση 1 : 2 (M : L) (M = μέταλλο, L = υποκαταστάτης).

Η ένωση αυτή παρασκευάσθηκε επίσης, σε μικρότερη όμως απόδοση, κατά την επίδραση στοιχειομετρικής ποσότητας  $C_5H_5(CH_2)_2NMe_2$  σε THF.

Περαιτέρω απόσπαση του HCl με επίδραση ελαφριάς περίσσειας διαλύματος n-BuLi σε εξάνιο, και σε θερμοκρασία,  $\Delta = -80^\circ C$ , οδηγεί στο σχηματισμό του (1) σαν ελαιώδους προϊόντος. Η ίδια ένωση παρασκευάσθηκε και κατά την επίδραση του άλατος του υποκαταστάτη με νάτριο,  $NaC_5H_4(CH_2)_2NMe_2$ , στο διμερές  $[Rh(C_8H_{12})Cl]_2$ , και σε διαλύτη THF. (Για λόγους σύγκρισης, δοκιμάσθηκε και η χρήση του  $LiC_5H_4(CH_2)_2NMe_2$ , το οποίο σχηματίζεται “*in situ*” κατά την επίδραση διαλύματος n-BuLi στον ελεύθερο υποκαταστάτη  $C_5H_5(CH_2)_2NMe_2$  σε THF). Μετά απο εξάτμιση του διαλύτη, το προϊόν εκχυλίζεται με αιθέρα, και λαμβάνεται αναλυτικά πολύ καθαρό.

Στη συνέχεια, κατά την πρωτονίωση του (1) τόσο με υδατικό διάλυμα HCl όσο και με αιθερικό διάλυμα  $HBF_4 \cdot Et_2O$ , σχηματίζονται σε μεγάλη απόδοση τα σύμπλοκα (2α) και (2β) αντίστοιχα.

Ακολουθώντας την ίδια πειραματική πορεία παρασκευάσθηκαν και τα προϊόντα (11) και (12α, 12β). Στην περίπτωση του (11) όμως, δεν ήταν εύκολη η απομόνωση αναλυτικά καθαρού προϊόντος για στοιχειακή ανάλυση. Η ένωση αυτή, απομονώθηκε σαν ένα εξαιρετικά ευαίσθητο στον αέρα ελαιώδες προϊόν, το οποίο είναι διαλυτό σ' όλους τους οργανικούς διαλύτες, καθιστώντας επομένως δύσκολο τον πιθανό καθαρισμό του. Παρασκευάσθηκε με ποικίλες παραλλαγές, απο ανάμιξη του διμερούς  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  και του  $NaC_5H_4(CH_2)_2NMe_2$ . Η χρήση ισομοριακής ποσότητας αρχικών αντιδραστηρίων (M : L = 1 : 2), οδηγεί σε μίγμα προϊόντων (ύπαρξη αρχικού αντιδραστηρίου  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  το οποίο δεν αντέδρασε), όπως διαπιστώνεται από τη φασματοσκοπία υπερύθρου (Σχ.6α, σελ132). Επίσης τα ίδια αποτελέσματα λαμβάνονται και κατά την αντίδραση του  $[Rh(CO)_2(THF)](BF_4)$ , το οποίο σχηματίζεται “*in situ*” απο  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  και  $AgBF_4$  σε αναλογία 1 : 2 με  $NaC_5H_4(CH_2)_2NMe_2$ .

Επιπλέον η αύξηση του χρόνου της αντίδρασης, η θέρμανση καθώς και η προσθήκη του υποκαταστάτη ( $\text{NaC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ) σε περίσσεια, συνεπάγεται την απομόνωση μη καθαρού προϊόντος. Στην περίπτωση που ο υποκαταστάτης χρησιμοποιείται σε περίσσεια διαπιστώνεται η παρουσία του υποκαταστάτη. Όταν η αντίδραση γίνεται σύμφωνα με τη στοιχειομετρική αναλογία είτε χωρίς θέρμανση ή ακόμη και κατά τη θέρμανση με κάθετο ψυκτήρα, τότε παρατηρούμε την ύπαρξη μη αντιδρώντος αρχικού αντιδραστήριου  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  (Σχ.6α). Όταν χρησιμοποιήθηκε  $\text{MeOH}$  σαν διαλύτης για την πιο πάνω αντίδραση και σε αναλογία 1 : 2 (M : L), τότε απομονώθηκε το ίδιο καφέ ελαιώδες προϊόν (11) σε καλύτερη απόδοση (60%) και δεν παρατηρήθηκε (από τη φασματοσκοπία ir) η παρουσία μετάλλου που δεν αντέδρασε (Σχ. 6β). Η στοιχειακή ανάλυση ήταν καλύτερη από πριν αλλά όχι και πάλι τόσο ικανοποιητική. Παρόλο ότι το πιο πάνω σύμπλοκο δεν απομονώθηκε αναλυτικά καθαρό για στοιχειακή ανάλυση C, H, N, χαρακτηρίστηκε κυρίως με φασματοσκοπία υπερύθρου,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR και φασματομετρία μάζας. Στο φάσμα μάζας παρατηρούμε ένα μοριακό θραύσμα  $m/e = 296$  (M+1, 100%) το οποίο αντιστοιχεί στο ιόν  $(\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NH}^+\text{Me}_2)\text{Rh}(\text{CO})_2$ .

Ανάλογες ενώσεις έχουν αναφερθεί από τον *Jutzi* [11], με τον υποκαταστάτη  $\text{HC}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  (II). Στην περίπτωση αυτή προτιμάται η έμμεση σύνθεση του, μέσω αναγωγής του  $\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{Rh}(\text{III})\text{I}_2$  παρουσία CO. Η ένωση απομονώθηκε σαν λάδι, επίσης πολύ ευαίσθητο, το οποίο αποσυντίθεται γρήγορα δίνοντας ένα μπλέ προϊόν το οποίο δεν έχει χαρακτηριστεί ακόμη.

Πρόσφατα αναφέρθηκε από τον *Rausch* [12], και η σύνθεση συμπλόκων ενώσεων του ίδιου υποκαταστάτη με Ir. Οι συγγραφείς αναφέρουν τις ίδιες δυσκολίες στην απομόνωση αναλυτικά καθαρών δειγμάτων. Στην περίπτωση αυτή, διαδοχικές αποστάξεις οδήγησαν σε σχετικά ικανοποιητικές αναλύσεις.

Από την άλλη οι ενώσεις (12α, β) σχηματίστηκαν με διαφορετικούς τρόπους. Κατά την αντίδραση του διμερούς  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  με ισομοριακή ποσότητα  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ , (M:L = 1:2) σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  καταβυθίζεται το σύμπλοκο (12β) με πρωτονιωμένο το άζωτο (N) της πλευρικής  $\text{NMe}_2$ . Από το φάσμα υπερύθρου του συμπλόκου (Σχ. 6γ) διαπιστώνεται ότι υπάρχει μη αντιδρών  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ . Επομένως απαιτείται πιθανή αύξηση της ποσότητας του υποκαταστάτη συγκριτικά με το μέταλλο. Έτσι πραγματοποιήθηκε η πιο πάνω αντίδραση με στοιχειομετρική αναλογία M:L = 1:3, σε τολουόλιο. Καταβυθίστηκε ένα καφέ στερεό αρκετά υγροσκοπικό.



Παρολαυτά η ένωση δεν ήταν αναλυτικά καθαρή για στοιχειακή ανάλυση C, H, N. Όπως και στην περίπτωση του συμπλόκου (11) η ένωση αυτή χαρακτηρίστηκε κυρίως με φασματοσκοπίες υπερύθρου,  $^1\text{H-NMR}$  και φασματομετρία μάζας. Διαπιστώνεται η παρουσία ενός μοριακού θραύσματος  $m/e = 296$  ( $M+1$ , 100%) το οποίο αντιστοιχεί στο ιόν  $(\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NH}^+\text{Me}_2)\text{Rh}(\text{CO})_2$ .

Η (12α) σχηματίστηκε κατά την επίδραση του συμπλόκου  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  στο μίγμα της (11)  $(\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)\text{Rh}(\text{CO})_2$  σε  $\text{Et}_2\text{O}$ . Το προϊόν καταβυθίζεται σαν ένα καφέ στερεό. Λόγω υγροσκοπικότητας δεν ήταν αρκετά ικανοποιητική η στοιχειακή ανάλυση (C, H, N) όμως η δομή του διαπιστώθηκε με φασματοσκοπίες υπερύθρου,  $^1\text{H-NMR}$  και φασματομετρία μάζας. Η ίδια ένωση παρασκευάστηκε επίσης και με άλλη συνθετική μέθοδο, ξεκινώντας από το προϊόν (2β) σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε πίεση 3 bar και θερμαίνοντας για 3 ημέρες σε θερμοκρασία,  $\Delta = 76^\circ\text{C}$  (Σχ. 12 του 6.1.2). Λαμβάνει χώρα αντικατάσταση του υποκαταστάτη  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  (COD) από δυο μόρια μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Το τέλος της αντίδρασης παρατηρήθηκε χρονικά με φασματοσκοπία υπερύθρου, και  $^1\text{H-NMR}$  (Σχ. 12 του 6.1.2). Παρόμοια αντίδραση αντικατάστασης σε πιο ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης έχει αναφερθεί από τους *Pannetier* [13], *Van Cotten* [14], και *Loeb* [15].

Αξίζει να τονιστεί, η δυσκολία χειρισμού των ενώσεων (1), (11) υπό αδρανή ατμόσφαιρα λόγω της ελαιώδους φύσης τους.

Οι πιο πάνω ενώσεις χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές φασματοσκοπίας μάζας, IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  καθώς και με στοιχειακές αναλύσεις (όπου ήταν δυνατό).

### 6.1.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου

Τα φάσματα υπερύθρου των συμπλόκων μελετήθηκαν στην περιοχή  $4000-200\text{ cm}^{-1}$ , στη στερεά κατάσταση. Οι καρβονυλικές ενώσεις (11, 12) μελετήθηκαν σε διάλυμα, και σε  $\text{nujol}$  στην περιοχή  $2500-1500\text{ cm}^{-1}$ . Στον πίνακα II περιγράφονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις των ενώσεων Rh(I) ενώ τα φάσματα ακολουθούν στα Σχ. 6, 7, 8α.

Πίνακας II. Φασματοσκοπικά δεδομένα υπερύθρου

Ενώσεις	$\nu_{\text{CH}}$ αρωμ	$\nu_{\text{CH}}$ αλειφ	$\nu_{\text{CO}}$ (s, as)	$\nu_{\text{NH}^+}$	$\nu_{\text{C-C}}$	$\delta_{\text{C-H}}$	$\gamma_{\text{C-H}}$
1 (α)	3080(w)	2971-2762(w)			1446 (m)	1035 (m)	965 (m)
2α (α)	3079	2924		2627 (s)	1468	1050	963
11 (β)			2035, 1967				
12α (γ)			2037, 1970	2630			
12β (γ)			2023, 1962	2561			

α = KBr, β = λάδι, γ = nujol

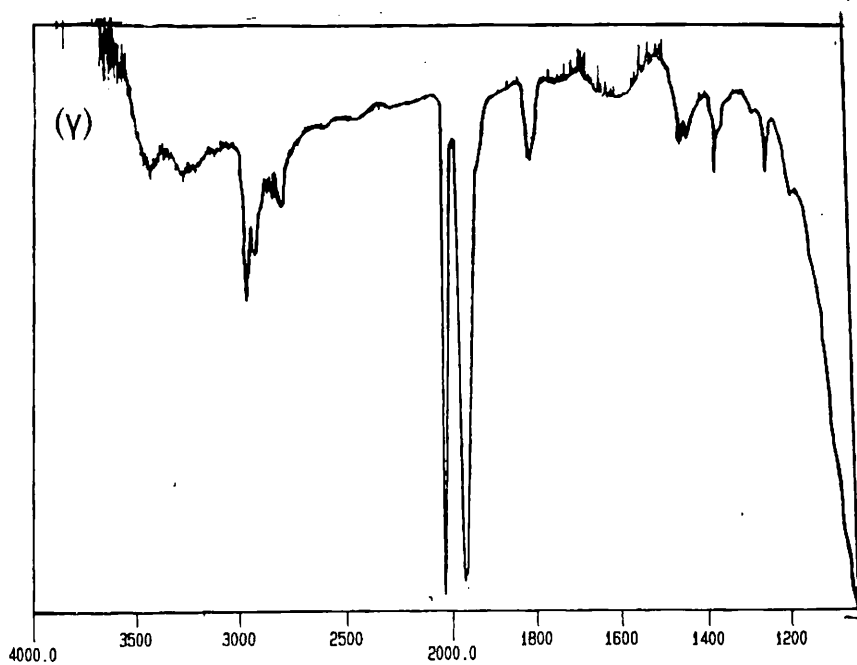
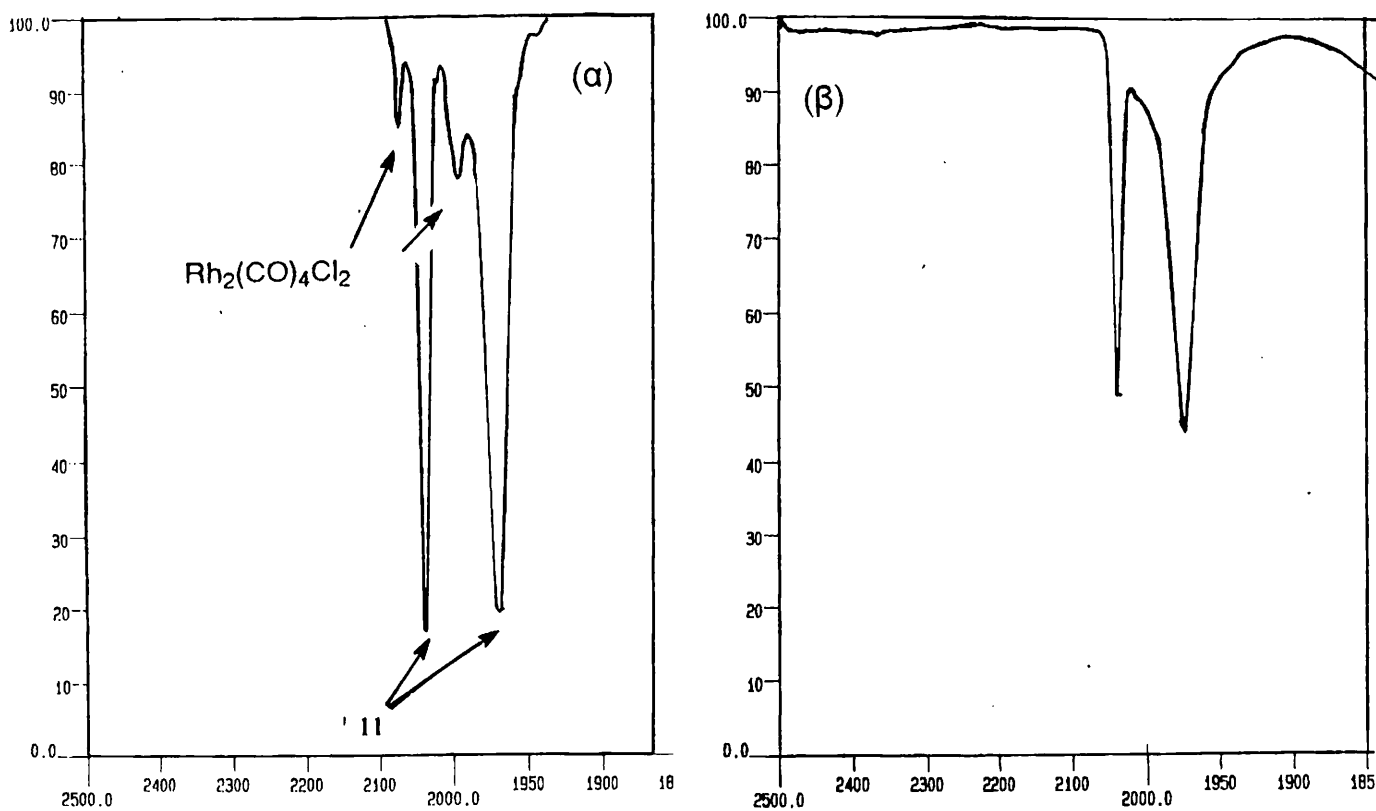
Η απόδοση των βασικών δονήσεων του δακτυλίου, των ενώσεων μισού σάντουιτς (half sandwich) και σάντουιτς (sandwich), έγινε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [16]. Οι ασθενείς ταινίες στα  $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται σε δονήσεις τάσεως  $\nu_{\text{CH}}$  του δακτυλίου κυκλοπενταδιενυλίου. Επίσης οι δονήσεις τάσεως των αλειφατικών ομάδων  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  παρατηρούνται στα  $2900\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ . Στην περίπτωση των συμπλόκων (2α) (12α) και (12β) η δόνηση τάσεως ( $\nu_{\text{NH}^+}$ ) για την πρωτονιωμένη αμινομάδα ( $\text{NH}^+$ ), εμφανίζεται σαν μια φαρδειά ταινία στα 2627, 2630, και  $2561\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα [17], αποκλείοντας επομένως την ένταξή της στο Rh(I), σύμφωνα με τον κανόνα των  $18e^-$ . Η απόδοσή της έγινε συγκρίνοντας τα φάσματα υπερύθρου των ενώσεων, με αυτό του πρωτονιωμένου υποκαταστάτη,  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\cdot\text{HCl}$ , και της αμίνης  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\cdot\text{HCl}$ , στα οποία παρατηρούμε την ισχυρή έντασης ταινία στα  $2680\text{-}2650\text{ cm}^{-1}$  (βλ φάσμα ir του πρωτονιωμένου υποκαταστάτη, Σχ. 2β).

Για τις ενώσεις (1) και (2α, β), η ένταξη του COD ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ) στο μεταλλικό κέντρο Rh(I), διαπιστώνεται και με φασματοσκοπία υπερύθρου μέσω μιας χαρακτηριστικής ταινίας στα  $384\text{ cm}^{-1}$  [18]. Ταυτόχρονα και στα τρία σύμπλοκα παρατηρούνται οι ισχυρές δονήσεις τάσεως του COD ( $\nu_{\text{CH}}$  αλειφ, στην περιοχή  $2970\text{-}2760\text{ cm}^{-1}$  [11]).

Στην περιοχή  $2000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  είναι δύσκολη η απόδοση όλων των κορυφών λόγω επικαλύψεως με άλλες ταινίες. Αποδώσαμε κυρίως τις χαρακτηριστικές σκελετικές δονήσεις των ενώσεων μεταλλοκενίου [11]. Δηλαδή τις δονήσεις τάσεως  $\nu_{\text{CC}}$  στα  $1400\text{ cm}^{-1}$ , τις δονήσεις παραμορφώσεως  $\delta_{\text{CH}}$  εντός επιπέδου των αλειφατικών ομάδων  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  στα  $1020\text{ cm}^{-1}$  και τέλος τις δονήσεις παραμορφώσεως  $\gamma_{\text{CH}}$  εκτός επιπέδου του δακτυλίου κυκλοπενταδιενυλίου στα  $820\text{ cm}^{-1}$  [16].

Όσον αφορά τα σύμπλοκα, (11), και (12α, β) η φασματοσκοπία υπερέθρου είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για το χαρακτηρισμό τους. Οι παρατηρούμενες τιμές για τις δονήσεις  $\nu_{\text{CO}}$  (βλ πίνακα II) είναι χαρακτηριστικές για ακραίες καρβονυλομάδες (17) ενταγμένες στο Rh(I) με *cis*-διευθέτηση. Οι δυο ταινίες αποδίδονται σε συμμετρική ( $\nu_s$ ) και ασύμμετρη ( $\nu_{as}$ ) δόνηση τάσεως [19] του CO, και έχουν την ίδια περίπου ένταση [17]. Οι τιμές αυτές συμφωνούν με τις απορροφήσεις άλλων παρόμοιων ενώσεων, όπως το παράγωγο  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$  [20].

Από την άλλη κατά τη σύγκριση των τιμών  $\nu_{\text{CO}}$  (σε διαλύτη THF) (Σχ. 6α) της ένωσης (11) (2035, 1967  $\text{cm}^{-1}$ ), και της αντίστοιχης με τον υποκαταστάτη  $\text{Cp}^*$  [11] (1987, 1940  $\text{cm}^{-1}$ ), παρατηρούμε μια διαφορά  $\Delta\nu$  της τάξης των 30-50  $\text{cm}^{-1}$ . Δηλαδή οι τιμές  $\nu$  των δονήσεων των αναλόγων Cp είναι μεγαλύτερες απ'αυτές των  $\text{Cp}^*$ . Οι παρατηρήσεις αυτές είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία [21]. Εξηγούνται μέσω της μεγαλύτερης τάσης για δεσμό επαναφοράς (back-bonding), των αναλόγων  $\text{Cp}^*$ , στα οποία παρατηρείται αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο μέταλλο. Η δημιουργία του δεσμού επαναφοράς  $\text{M} \rightarrow \text{CO}$ , οδηγεί σε μείωση της τάξης του δεσμού C-O και επομένως σε μείωση της συχνότητας δόνησης  $\nu_{\text{CO}}$ . Στο σύμπλοκο (2β) η παρουσία της φαρδεϊάς ταινίας στα 1084  $\text{cm}^{-1}$ , είναι χαρακτηριστική της δόνησης τάσεως του ανιόντος  $\text{BF}_4^-$ .

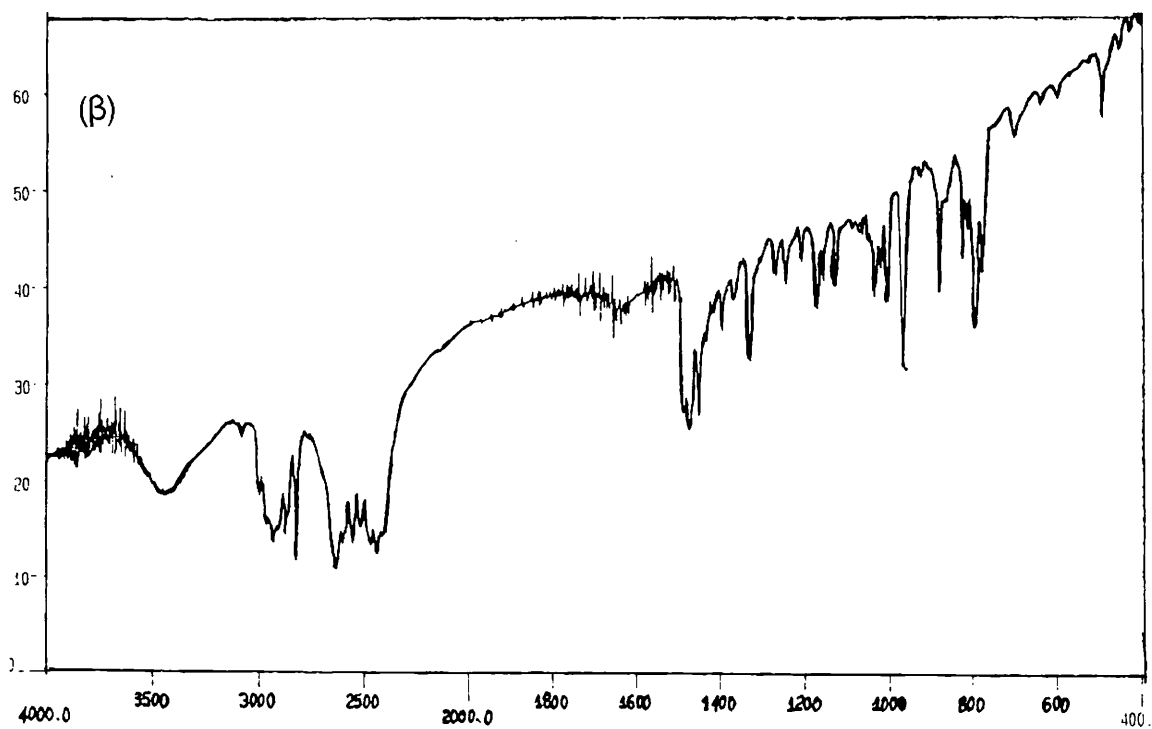
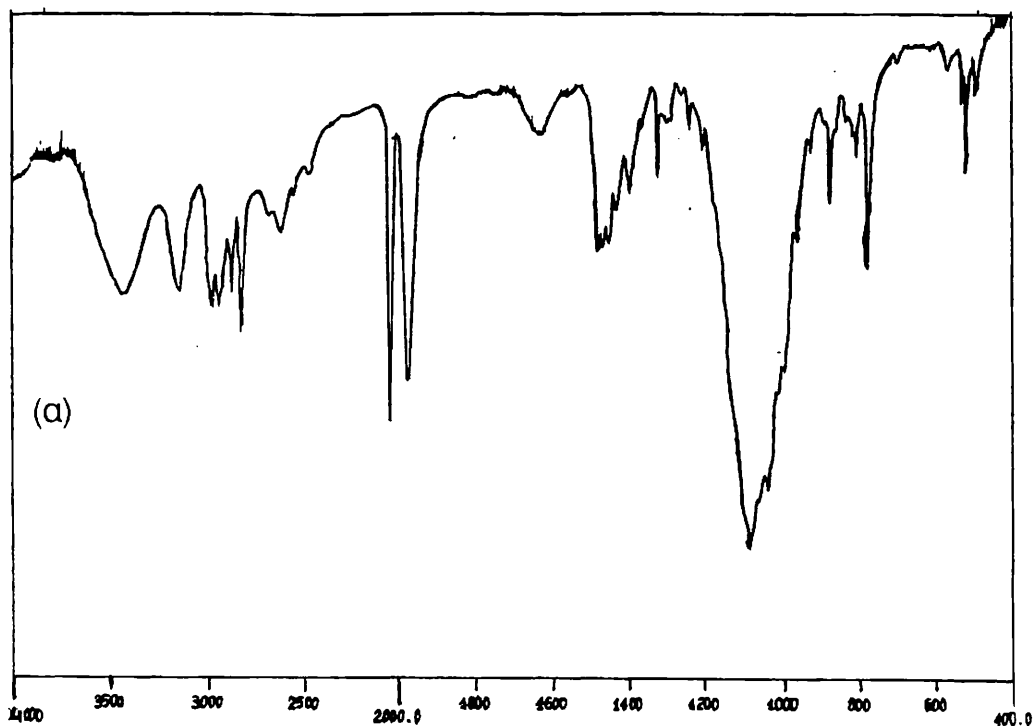


Σχ. 6 Φάσματα υπερύθρου

(α) του συμπλόκου  $LRh(CO)_2$ , (11) σε THF

(β) φάσμα του (11) σαν λάδι, από αντίδραση σε MeOH

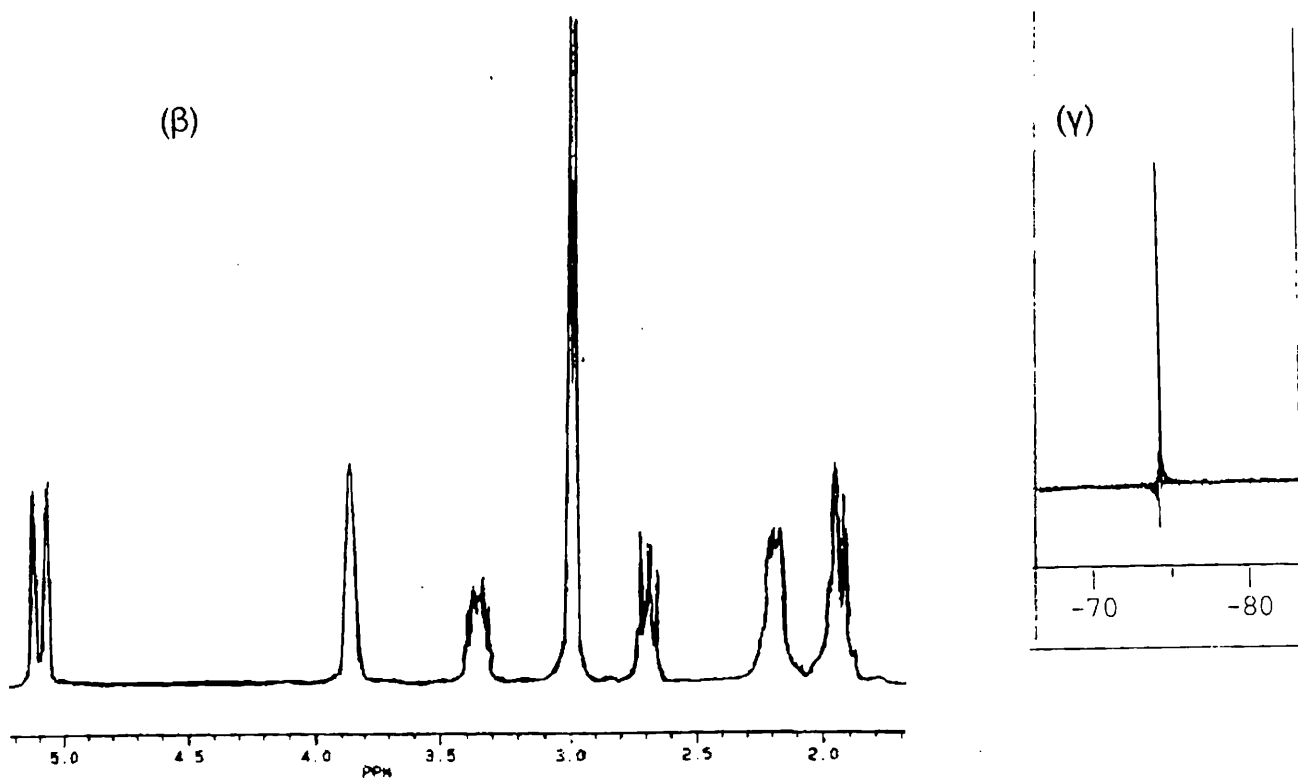
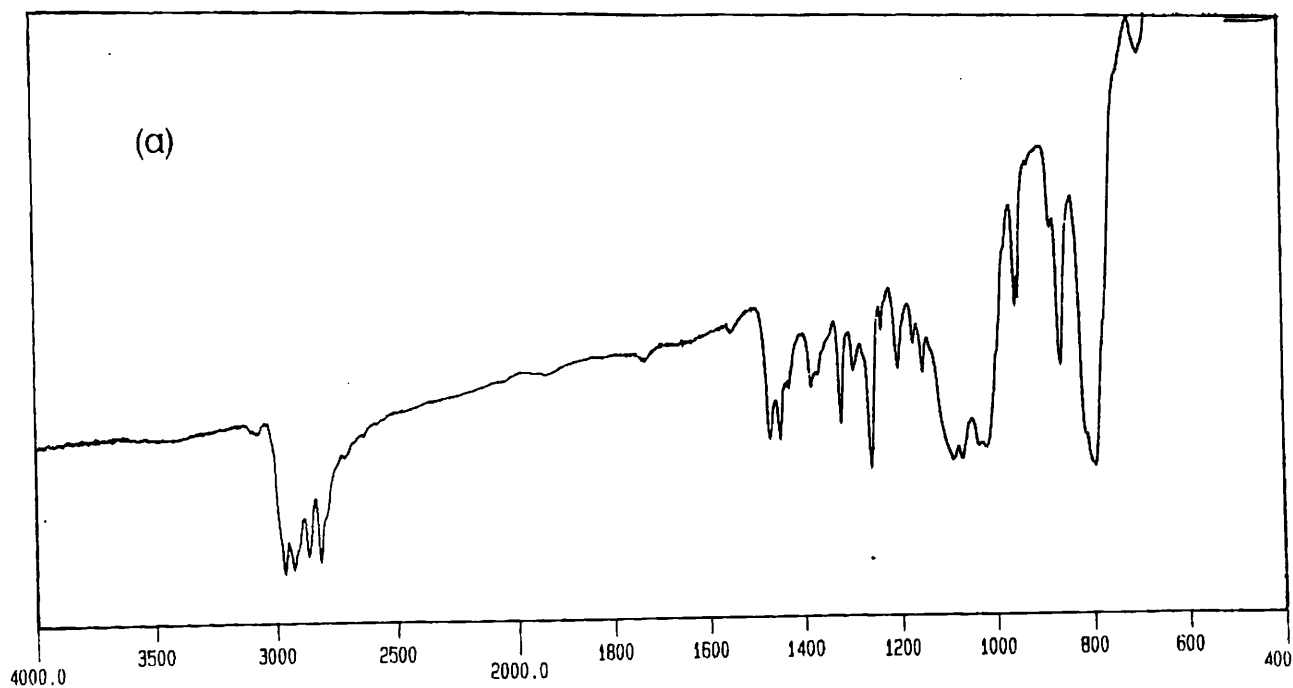
(γ) του συμπλόκου  $(L.HCl)Rh(CO)_2$ , (12β) σε KBr



Σχ. 7 Φάσματα υπερύθρου

(α) του συμπλόκου  $(L.HBF_4)Rh(CO)_2$ , (12α)

(β) του συμπλόκου  $(L.HCl)Rh(COD)$ , (2α)



Σχ. 8 (α) Φάσμα υπέρυθρου του συμπλόκου  $LRh(COD)$ , (1)  
 (β) Φάσμα  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) του συμπλόκου  $(L.HBF_4)Rh(COD)$ , (2β)  
 (παρασκευάστηκε από  $NaC_5H_4(CH_2)_2NMe_2$ )  
 (γ) Φάσμα  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ) του συμπλόκου (2β).

### 6.1.2 Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$

Η φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$ , είναι ένα από τα πιο σημαντικά εργαλεία για το χαρακτηρισμό των οργανομεταλλικών ενώσεων [7, 19, 22]. Παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη δομή των συμπλόκων σε διάλυμα. Επίσης αποτελεί ένα μέτρο ελέγχου της καθαρότητας των ουσιών που παρασκευάστηκαν ως προς την ύπαρξη ελεύθερου υποκαταστάτη ή και άλλων παραπροϊόντων. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα III, ενώ τα φάσματα ακολουθούν στα Σχ. 8(β) και 10-12.

Πίνακας III. Φασματοσκοπικά δεδομένα  $^1\text{H-NMR}$ .

Ενώσεις	$\text{C}_5\text{H}_4$	COD (ολεφ)	$\text{CH}_2\text{N}$	$\text{CH}_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	COD (αλειφ)	COD (αλειφ)	$\text{NH}^+$
<b>1*</b>	5.05, 4.85(t)	3,81 (br.s)	2.46 (m)	2.29 (m) (Cod+ $\text{CH}_2$ )	2.14 (s)	2,03 (d)		
<b>2α*</b>	5.04 (br.s)	3.79(br.s)	3.15 (m)	2.82 (m)	2.82 (m)	2.09 (d)	1.90 (d)	7.4 (br.s)
<b>2β</b>	5.05 (d)	3.85 (br.s)	3.40 (m)	2.70 (m)	2.99 (d)	2,20 (m)	1,90 (m)	7.75 (br.s)
<b>11</b>	5.35, 5.25(t)		2.40 (m)	2.10 (m)	2.10 (m)			
<b>12α</b>	5.36, 5.25(t)		3.10 (m)	2.70 (m)	2.94 (d)			11.1 (br.s)
<b>12β</b>	5.50, 5.40(t)		3.15 (m)	2.75 (m)	3.30 (d)			7.30 (br.s)

(\* Τα φάσματα των 1, 2α ελήφθησαν μετά από ακτινοβολήση)

Γενικά ο μη υποκατεστημένος δακτύλιος κυκλοπενταδιενυλίου  $\text{C}_5\text{H}_5$  δίνει σήμα πρωτονίου στα  $\delta \cong 4$  ppm. Η ακριβής τιμή της χημικής μετατόπισης εξαρτάται από το μέταλλο. Η αντικατάσταση ενός από τα πρωτόνια του δακτυλίου από ένα υποκαταστάτη R, οδηγεί σε μαγνητική και χημική ανισοδυναμία των τεσσάρων υδρογόνων. Σε περίπτωση που το σύμπλοκο διατηρεί ένα επίπεδο συμμετρίας παρατηρούμε δυο σήματα στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$ . Οι συντονισμοί αυτοί σχετίζονται με τα  $\alpha$ -υδρογόνα ( $\text{H}_2/\text{H}_5$ ), και  $\beta$ -υδρογόνα ( $\text{H}_3/\text{H}_4$ ) αντίστοιχα. Λόγω των πολλαπλών συζεύξεων  $J_{\text{H-H}}$  οι οποίες είναι πιθανές, οι συντονισμοί εμφανίζονται γενικά σαν

κορυφή στα 2.63 ppm, λόγω των CH<sub>2</sub>, τα οποία επικαλύπτονται με τα υδρογόνα της NMe<sub>2</sub>. Συνεπώς τα υδρογόνα αυτά είναι γειτονικά με τα αλειφατικά της πλευρικής αλυσίδας.

Από την άλλη, η πρωτονίωση του αζώτου επιβεβαιώνεται λόγω της μετατόπισης χαμηλού πεδίου των υδρογόνων της NMe<sub>2</sub> ομάδας (2.82 ppm) κατά ~ 0.6 ppm σε σύγκριση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη (2.27 ppm) [1]. Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν αναφερθεί στην περίπτωση ενώσεων του Re [27] με ανάλογους υποκαταστάτες ακόμη δε και μέσω της παρατήρησης μιας φαρδειάς και απλής κορυφής στα 7.4 ppm, η οποία είναι χαρακτηριστική για πρωτονιωμένη αμινομάδα (NH<sup>+</sup>) [28]. Η NMe<sub>2</sub> εμφανίζεται σαν διπλή κορυφή με σταθερά σύζευξης  $J_{\text{NH-CH}} \cong 4$  Hz. Κατά την προσθήκη D<sub>2</sub>O (1 σγ) εξαφανίζεται η πλατειά κορυφή στα 7.4 ppm και η NMe<sub>2</sub> εμφανίζεται σαν απλή κορυφή.

Παρόμοια ερμηνεύονται και οι κορυφές του συμπλόκου (2β). Για την διαπίστωση των αντισταθμιστικών ιόντων BF<sub>4</sub><sup>-</sup> χρησιμοποιήθηκε και φασματοσκοπία <sup>19</sup>F-NMR. Παρατηρούμε ένα σήμα στα -75.4 ppm (Σχ. 8γ).

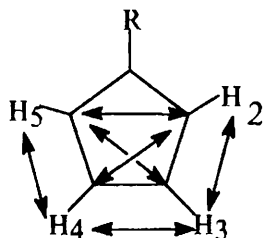
Σε διάλυμα, το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα (Σχ. 8β) του (2β), είναι παρόμοιο με αυτό της μη πρωτονιωμένης ένωσης (1). Εκτός βέβαια της παρουσίας μιας φαρδειάς κορυφής στα 7.75 ppm για τα NH<sup>+</sup>, η οποία επιβεβαιώνει ότι το άζωτο της NMe<sub>2</sub> είναι πρωτονιωμένο και επιπλέον ότι σε διάλυμα η NMe<sub>2</sub>, δεν εντάσσεται στο Rh(I).

Το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα της (1) (Σχ. 13α) παρουσιάζει ένα μοντέλο AA'BB' για τα τέσσερα υδρογόνα του δακτυλίου του κυκλοπενταδιενυλίου [25]. Δηλαδή παρατηρούμε δυο τριπλές κορυφές για τα δυο είδη υδρογόνων. Επίσης μια απλή κορυφή για τα 6 ισοδύναμα H της NMe<sub>2</sub>, και δυο πολλαπλές κορυφές για τα CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N. Ταυτόχρονα παρατηρούμε και τις κορυφές του COD, οι οποίες επικαλύπτονται με αυτές των υδρογόνων (H) της πλευρικής αλυσίδας. Για το διαχωρισμό των πρωτονίων της ομάδας του κυκλοοκταδιενίου (COD), από αυτά της πλευρικής αλυσίδας του υποκαταστάτη, πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα ακτινοβόλησης (NOE) και μεταβλητής θερμοκρασίας. Κατά την ακτινοβόληση των αλειφατικών υδρογόνων (του COD) στα 2.32 ppm (Σχ. 13β) παρατηρείται μείωση του διπλού συντονισμού στα 2.08 ppm ο οποίος αποδόθηκε στα αλειφατικά H του COD. Συνεπώς τα δυο είδη υδρογόνων είναι γειτονικά μεταξύ τους.

Επίσης κατά την ακτινοβόληση του ολεφινικού σήματος στα 3.88 ppm (Σχ. 13γ) παρατηρείται μια μικρή μείωση του διπλού συντονισμού στα 2.08 ppm. Άρα



πολλαπλές και κυρίως σαν ψευδοτριπλές κορυφές. Από την άλλη όταν το σύμπλοκο του γενικού τύπου  $(\eta^5-C_5H_4R)ML_x$  (π.χ  $CpTiX_3$ ) δεν έχει επίπεδο συμμετρίας, τότε το μόριο γίνεται χειρικό, και τα τέσσερα υδρογόνα είναι χημικά και μαγνητικά μη ισοδύναμα (Σχ. 9).



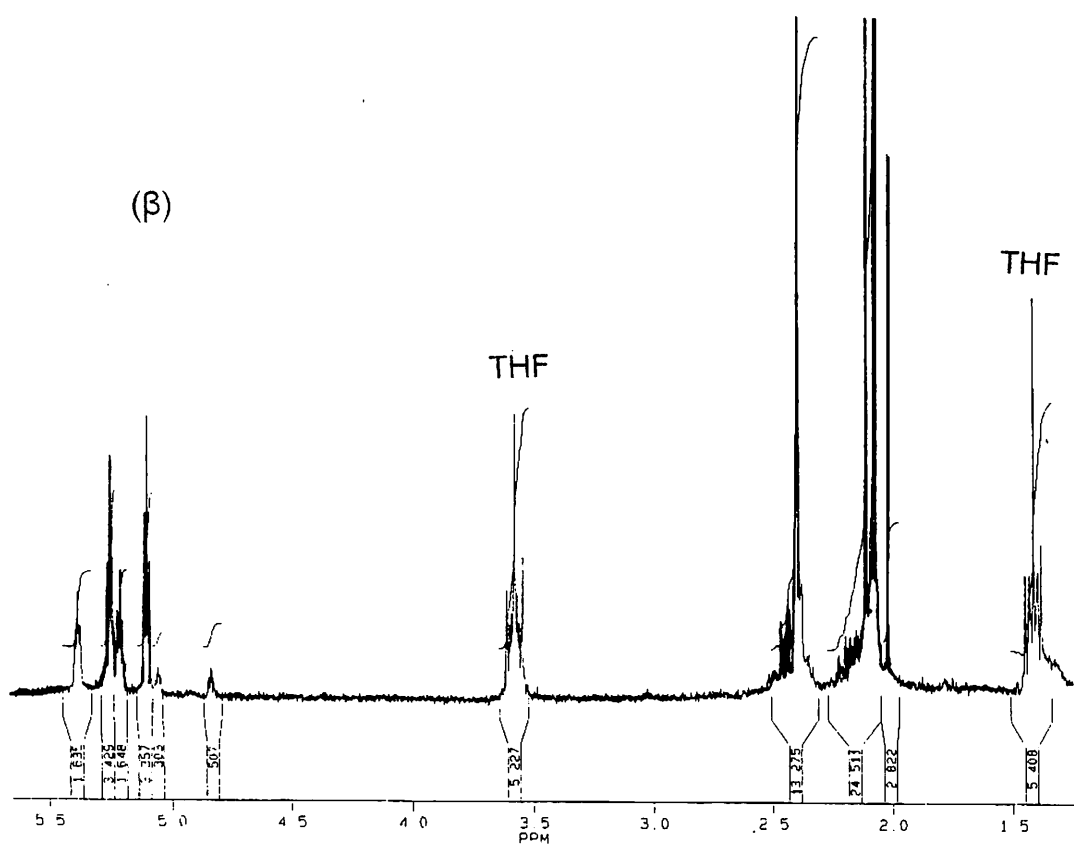
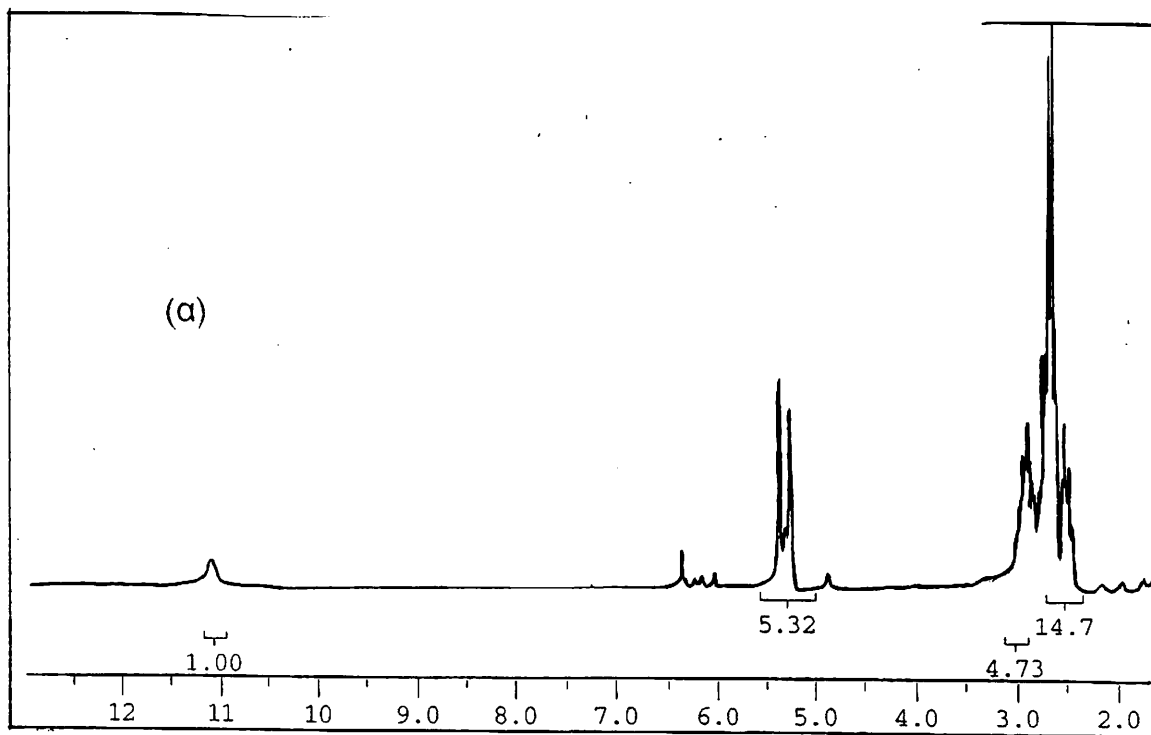
Σχ. 9 Αποψη του συμπλόκου  $(\eta^5-C_5H_4R)ML_x$  κάθετα στο δακτύλιο. Εικονίζονται επίσης και οι πιθανές συζεύξεις  $J_{H-H}$ .

Στο φάσμα  $^1H$ -NMR (Σχ. 11α) της  $(L.HCl)Rh(COD)$ , (2α) σε θερμοκρασία δωματίου ( $\Delta = 298$  K), τα 4 υδρογόνα του δακτυλίου, εμφανίζονται μαγνητικά και χημικά ισοδύναμα σαν μια φαρδειά και απλή κορυφή στα 5.04 ppm. Παρολ'αυτά σε θερμοκρασία,  $\Delta = 225$  K (Σχ. 11β), παρατηρούνται δυο ψευδοτριπλές κορυφές, στα 5.08 και 5.00 ppm. Δεχόμαστε επομένως ότι σε θερμοκρασία δωματίου, λαμβάνει χώρα γρήγορη περιστροφή του δακτυλίου Cp, γύρω απο τον άξονα του δεσμού Cp-Rh. Δεδομένου επίσης οτι το ενεργειακό φράγμα περιστροφής [23-24] είναι πολύ μικρό, (της τάξεως 2-4 kJ/mol), τότε είναι κατανοητό γιατί παρατηρούμε μια κορυφή για τα υδρογόνα του δακτυλίου [25].

Σε θερμοκρασία δωματίου επίσης, τα υδρογόνα της πλευρικής αλυσίδας,  $CH_2CH_2N$ , εμφανίζονται μετατοπισμένα σε χαμηλότερα πεδία κατά 0.70 ( $CH_2N$ ) και 0.30 ( $CH_2$ ) ppm αντίστοιχα, συγκριτικά με τον ελεύθερο υποκαταστάτη,  $C_5H_5(CH_2)_2NMe_2$ , ενώ τα  $CH_2$  επικαλύπτονται με τα υδρογόνα της  $NMe_2$  στα 2.82 ppm.

Η ύπαρξη του υποκαταστάτη COD, ο οποίος εντάσσεται διδοντικά στο Rh(I), διαπιστώνεται απο την παρουσία των σημάτων στα 2.09 και 1.90 ppm, για τα αλειφατικά καθώς και στα 3.79 ppm για τα ολεφινικά υδρογόνα [14, 26].

Παρολ'αυτά η απόδοση των υδρογόνων της πλευρικής αλυσίδας, έγινε εύκολα με τη βοήθεια πειραμάτων ακτινοβόλησης (NOE) και μεταβλητής θερμοκρασίας ( $\Delta = 225, 193$  K). Η ακτινοβόληση των αλειφατικών πρωτονίων στα  $\sim 3.20$  ppm (σε διαλύτη  $CDCl_3$ ) και σε θερμοκρασία  $\Delta = 225$  K (Σχ. 11β), αποκαλύπτει μια άλλη



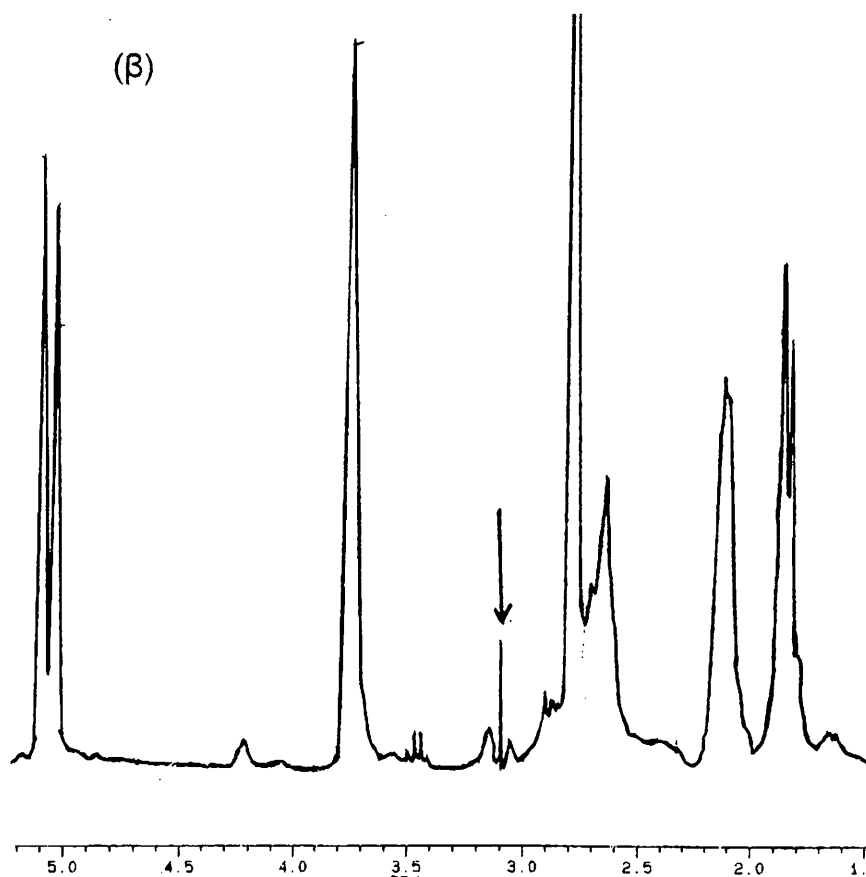
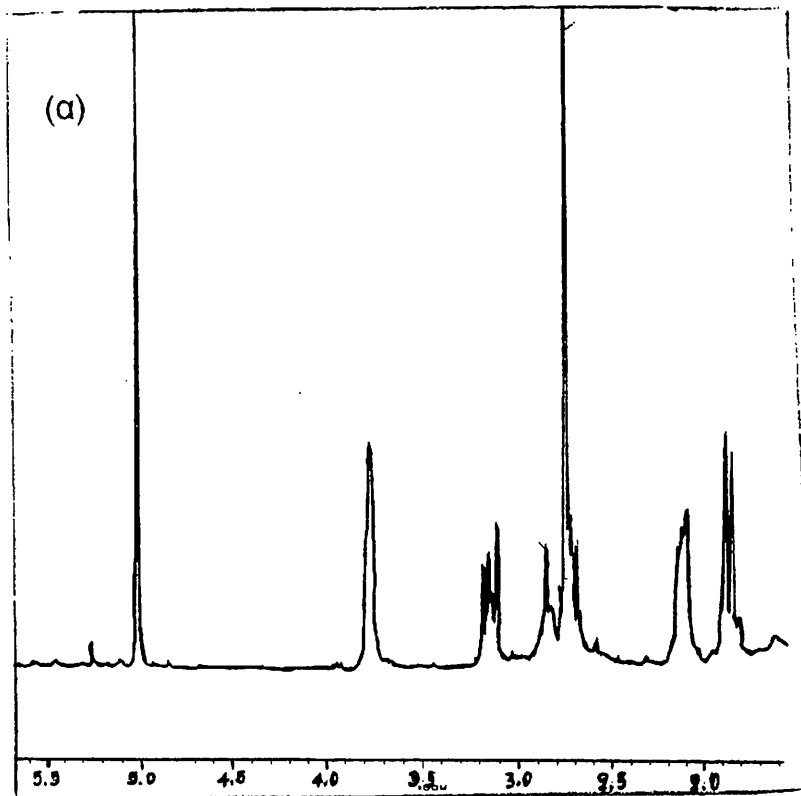
Σχ. 10 Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  σε  $(\text{CDCl}_3)$

(α) του συμπλόκου  $\text{LRh}(\text{CO})_2$ , (11), (β) του συμπλόκου  $(\text{L.HCl})\text{Rh}(\text{CO})_2$ , (12β).

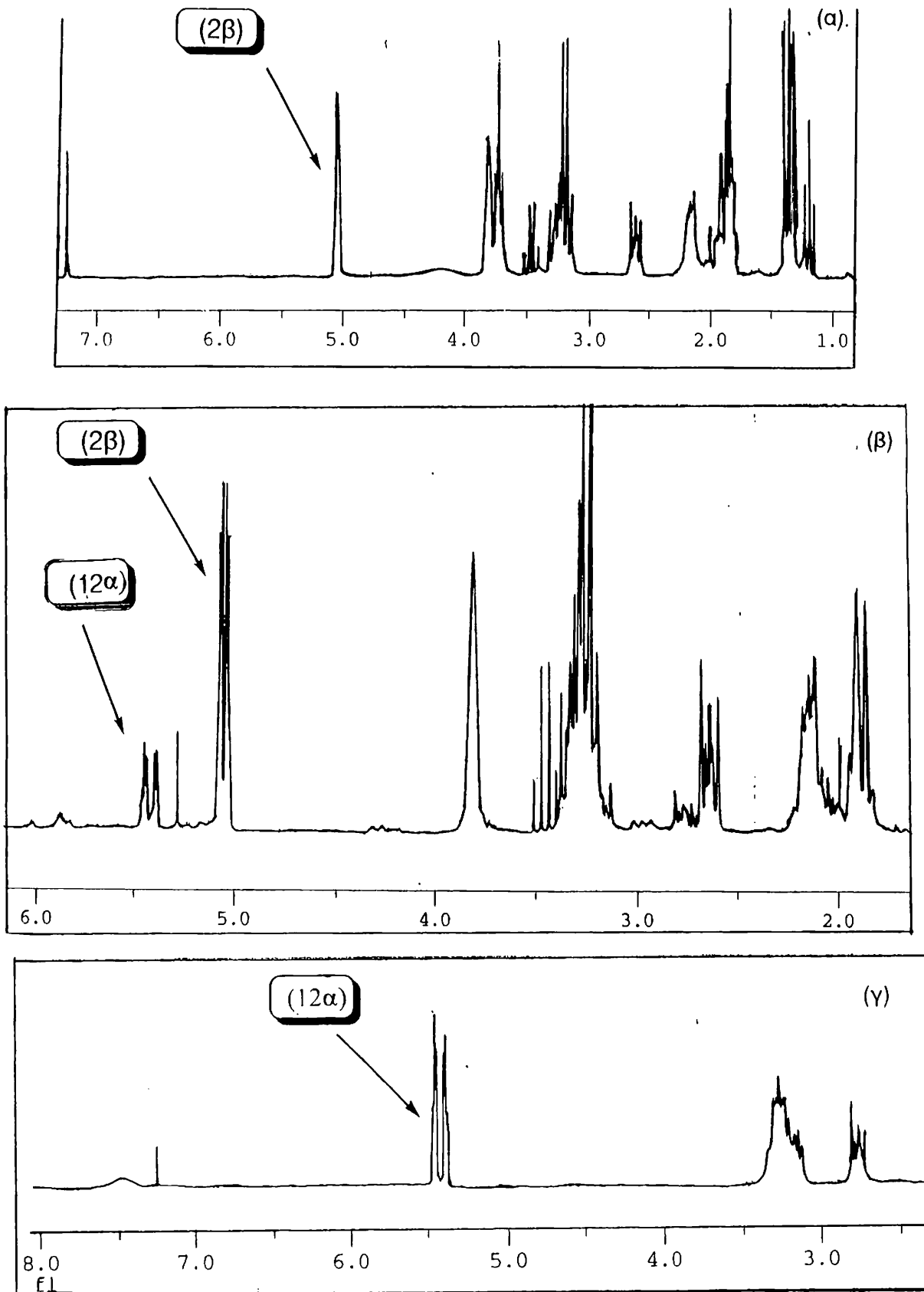
συμπεραίνουμε ότι και στην περίπτωση αυτή τα δυο διαφορετικά είδη υδρογόνων (H) είναι γειτονικά.

Στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  (Σχ. 10) της (11) σε  $\text{CDCl}_3$ , τα υδρογόνα (H) του δακτυλίου παρατηρούνται σαν δυο τριπλές κορυφές στα 5.35 και 5.25 ppm. Επίσης τα πρωτόνια ( $\beta$ )- $\text{CH}_2\text{N}$  εμφανίζονται σαν πολλαπλή κορυφή στα 2.40 ppm, ενώ τα ( $\alpha$ )- $\text{CH}_2$  επικαλύπτονται με τα πρωτόνια της  $\text{NMe}_2$ , και συνολικά εμφανίζονται σαν μια πολλαπλή κορυφή στα  $\sim 2.10$  ppm. Σύγκριση της τιμής  $\delta$   $\text{NMe}_2$  με την αντίστοιχη του ελεύθερου υποκαταστάτη δηλώνει ότι η  $\text{NMe}_2$  είναι ελεύθερη και όχι ενταγμένη.

Στο σύμπλοκο (12 $\beta$ ) σε  $\text{CDCl}_3$  τα πρωτόνια της αμμωνιακής ομάδας  $\text{NH}^+\text{Me}_2$  παρατηρούνται σε χαμηλά πεδία σαν μια πλατειά κορυφή στα 11.09 ppm λόγω της ηλεκτρικής τετραπολικής ροπής του αζώτου N [28,29]. Η  $\text{NMe}_2$  εμφανίζεται σε μια διπλή κορυφή λόγω σύζευξης  $\text{NH-CH}$  με  $J_{\text{NH-CH}} \cong 5$  Hz το οποίο είναι στην αναμενόμενη κλίμακα γι' αυτή τη σύζευξη [3]. Επίσης είναι μετατοπισμένη κατά 0.84 ppm σε χαμηλότερα πεδία συγκριτικά με τη χημική μετατόπιση της στο σύμπλοκο (11). Κατά την προσθήκη  $\text{D}_2\text{O}$  (1 στυ), εξαλείφεται η φαρδεια κορυφή χαμηλού πεδίου, ενώ η διπλή κορυφή εμφανίζεται σαν απλή κορυφή. Τα ( $\alpha$ )- $\text{CH}_2$  και ( $\beta$ )- $\text{CH}_2\text{N}$  είναι μετατοπισμένα σε χαμηλά πεδία κατά 0.6 και 0.7 ppm αντίστοιχα. Παρόμοια έγινε και η απόδοση των κορυφών του συμπλόκου (12 $\alpha$ ).



Σχ. 11 Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  της ένωσης  $(\text{L.HCl})\text{Rh}(\text{COD})$ , (2α)  
 (α) σε  $\Delta=298\text{K}$  (β) σε  $\Delta=225\text{K}$  (μετά από ακτινοβόληση)

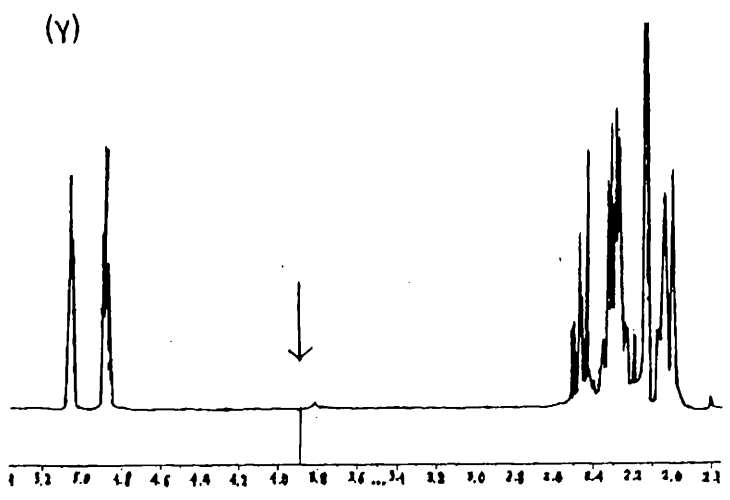
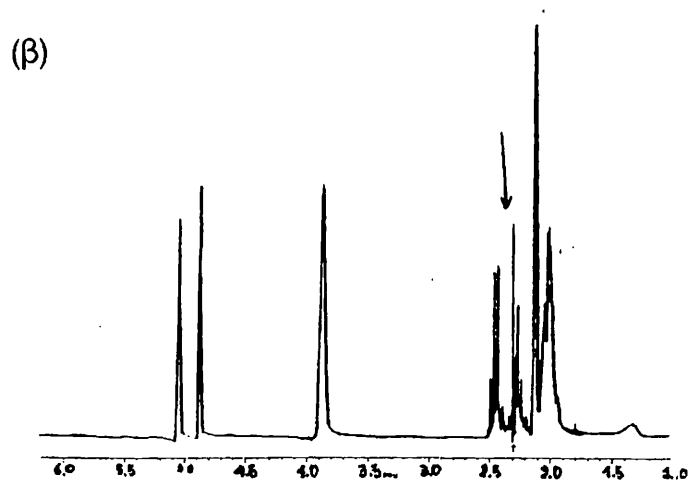
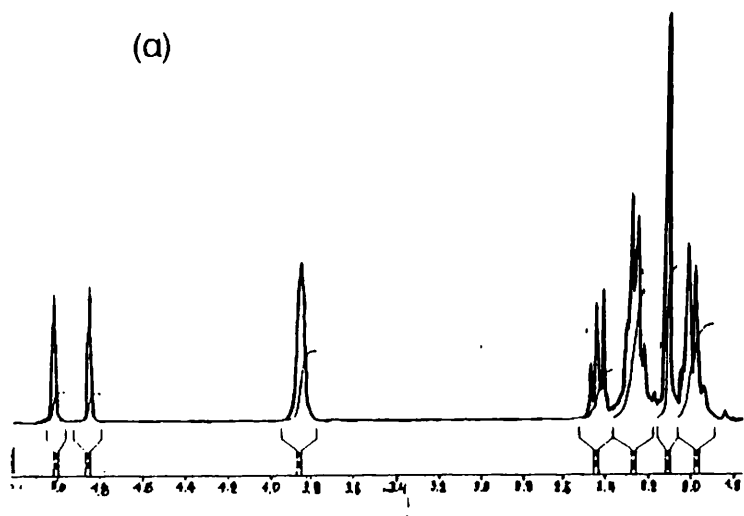


Σχ. 12 Χρονική παρακολούθηση της αντίδρασης αντικατάστασης του συμπλόκου

$(L.HBF_4)Rh(COD)$ ,  $(2\beta) \rightarrow (L.HBF_4)Rh(CO)_2$ ,  $(12\alpha)$ .

(α) αρχικά (χωρίς CO), (β) μετά 1 ημέρα,  $\Delta=76^\circ C$ ,  $P=3 \text{ atm}$

(γ) μετά 2 ημέρες,  $\Delta=76^\circ C$ ,  $P=3 \text{ atm}$



Σχ. 13 Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του συμπλόκου  $\text{LRh(COD)}$ , (1)  
 (α) σε  $\Delta=298\text{K}$  (β) μετά από ακτινοβόληση στα 2.32 ppm (γ) μετά από  
 ακτινοβόληση των πρωτονίων στα 3.88 ppm

### Φασματοσκοπία $^{13}\text{C-NMR}$

Η απόδοση των κορυφών του δακτυλίου κυκλοπενταδιενυλίου έγινε κυρίως με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα [7,30,31], ενώ τα φάσματα ακολουθούν στα Σχ. 14-16. Γενικά η αντικατάσταση ενός υδρογόνου (H) του δακτυλίου με ένα υποκαταστάτη R (R = ηλεκτροελκτική ή ηλεκτροδοτική ομάδα), συνεπάγεται μαγνητική και χημική ανισοδυναμία (Σχ. 13) των 5 ατόμων C. Εφόσον στο σύμπλοκο διατηρείται ένα επίπεδο συμμετρίας, μπορεί να παρατηρηθούν 3 συντονισμοί στο φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$ . Οι 3 συντονισμοί οφείλονται στους άνθρακες  $\text{C}_1$  (ipso-C),  $\text{C}_2/\text{C}_5$  ( $\alpha$ -C) και  $\text{C}_3/\text{C}_4$  ( $\beta$ -C) αντίστοιχα. Αφού η ομάδα R συνήθως έχει σαν αποτέλεσμα στο NMR, έναν αργό χρόνο αποκατάστασης (*relaxation time*) για τον  $\text{C}_1$ , μπορούμε πολύ εύκολα να διαπιστώσουμε το συντονισμό του από την χαμηλή ένταση του [32,33,34]. Στα σύμπλοκα (11, 12) (Σχ. 14, 15) οι άνθρακες  $\text{C}_2/\text{C}_5$  και οι  $\beta$ -άνθρακες ( $\text{C}_3/\text{C}_4$ ) εμφανίζονται σαν απλές κορυφές στα 87-91 ppm ενώ ο  $\text{C}_1$  εμφανίζεται σαν απλή κορυφή στην περιοχή 101-103 ppm στο αποσυζευγμένο φάσμα  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ . (Βλ πίνακα IV). Οι ( $\alpha$ ) και ( $\beta$ ) άνθρακες της πλευρικής αλυσίδας  $(\text{CH}_2)_2$  εμφανίζονται σαν απλές κορυφές στα ~ 23-29 ppm ( $\text{CH}_2$ ) και ~65 ( $\text{CH}_2\text{N}$ )ppm. Επίσης οι άνθρακες της  $\text{NMe}_2$  εμφανίζονται στα ~ 46.5 ppm.

Πίνακας IV. Φασματοσκοπικά δεδομένα  $^{13}\text{C-NMR}$

Ενώσεις	CO	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_2)\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}_4$	=CH (COD)	$\text{CH}_2\text{N}$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2$ (COD)	$\text{CH}_2$
1		107 (d)	85.6, 84.1	62,7 (J=14,3Hz)	60.1 (s)	45.9 (s)	31.5 (s)	25.1 (s)
2 $\alpha$		100.03(s)	86.7 86.3(d)	64.3(d) (J=10Hz)	59.22 (s)	43.21 (s)	32.37(s)	23.13(s)
11	191 (d)	101.9(s)	90.1(s) 89.9(s)		65.5 (s)	45.5 (s)		22.6 (s)
12 $\alpha$	191.2 (d)	101.0 (s)	87.9,86.8		65.4 (s)	46.5 (s)		23.9 (s)
12 $\beta$	191.4(d)	103.5 (s)	87.7,84.7		65.84 (s)	47.58 (s)		29.7 (s)

Η παρουσία της ομάδας CO στις σύμπλοκες ενώσεις (11, 12), διαπιστώνεται σαν μια μικρής έντασης διπλή κορυφή στα ~191 ppm, λόγω σύζευξης Rh-C με σταθερά σύζευξης  $J^{103}_{\text{Rh}}\text{-}^{13}\text{C} = 83.5 \text{ Hz}$  [35]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι τιμές  $\delta$ , στο  $^{13}\text{C-NMR}$  για τις ενώσεις  $\text{L}_x\text{M}(\text{CO})_n$  παρατηρούνται στην περιοχή 150-220 ppm για

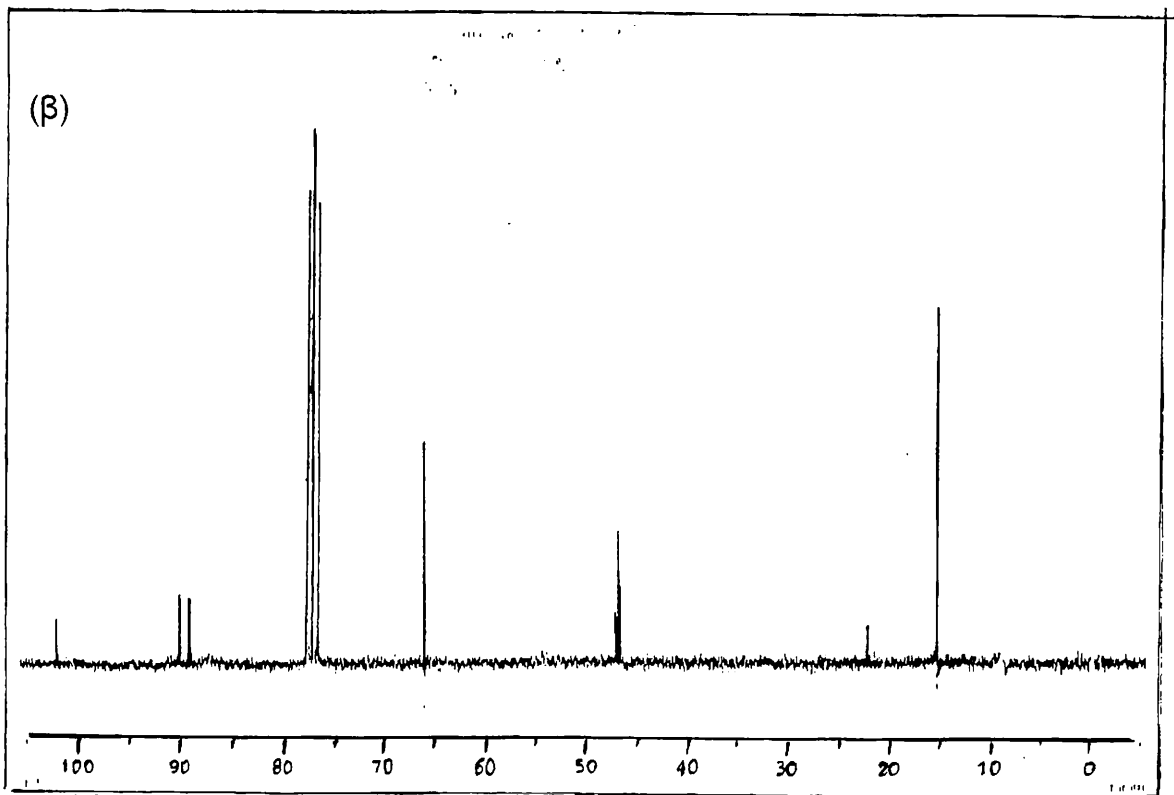
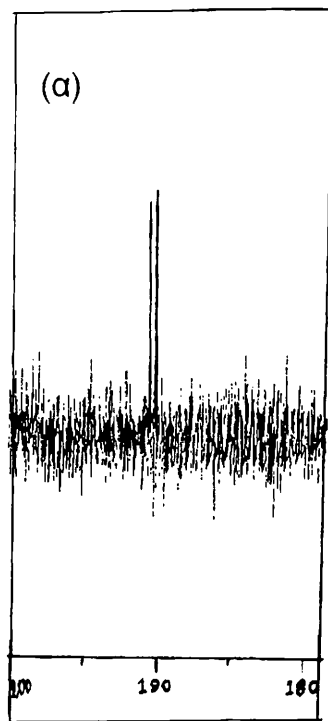
ακραίες καρβονυλομάδες. Ίδιες τιμές παρατηρούνται και για την ένωση  $C_5Me_4(CH_2)_2NMe_2Rh^{(I)}(CO)_2$  [11]. Γενικά μπορούμε να αναφέρουμε ότι στις μεταλλο-καρβονυλικές ενώσεις του τύπου  $L_xM(CO)_n$ , είναι αρκετά δύσκολη η παρατήρηση των ατόμων άνθρακα του CO. Επίσης το γεγονός ότι το CO είναι ένας υποκαταστάτης χωρίς άτομα H συνδεδεμένα με αυτό, συνεπάγεται μεγάλους χρόνους αποκατάστασης  $T_1$ . Παρολ'αυτά έχουν αναπτυχθεί πειραματικές τεχνικές για την υπέρβαση της παραπάνω δυσκολίας [7].

Στην περίπτωση των ενώσεων (1), (2α, β) η απόδοση των κορυφών του κυκλοοκταδιενίου ( $C_8H_{12}=COD$ ) (Σχ. 16) και της πλευρικής αλυσίδας  $CH_2CH_2N$ , είναι αρκετά δύσκολη από απλά φάσματα  $^{13}C$ ,  $^1H$ -NMR. Παρολ'αυτά ο χαρακτηρισμός τους επιτεύχθηκε εύκολα χρησιμοποιώντας το πείραμα DEPT-135 [28,36]. Σ'ένα συνηθισμένο φάσμα DEPT-135, τα σήματα των ομάδων  $CH_2$ , δείχνουν προς τον αρνητικό άξονα οπότε μπορούν πολύ εύκολα να διαχωρισθούν από τα αντίστοιχα των CH και  $CH_3$  τα οποία δείχνουν προς την αντίθετη κατεύθυνση. Στην περίπτωση αυτή οι τεταρτοταγείς άνθρακες δεν δίνουν σήμα.

Στην προκειμένη περίπτωση παρατηρήθηκαν 3 σήματα  $CH_2$  (λόγω της πλευρικής αλυσίδας και των αλειφατικών ανθράκων του COD) επιτρέποντας έτσι τον εύκολο χαρακτηρισμό τους. Οι άνθρακες της πλευρικής αλυσίδας  $CH_2CH_2N$ , εμφανίζονται αντεστραμμένοι, ενώ οι  $CH_2$  του κυκλοοκταδιενίου διαπιστώνονται από τη μείωση της έντασής τους (βλ. Σχ. 16γ)

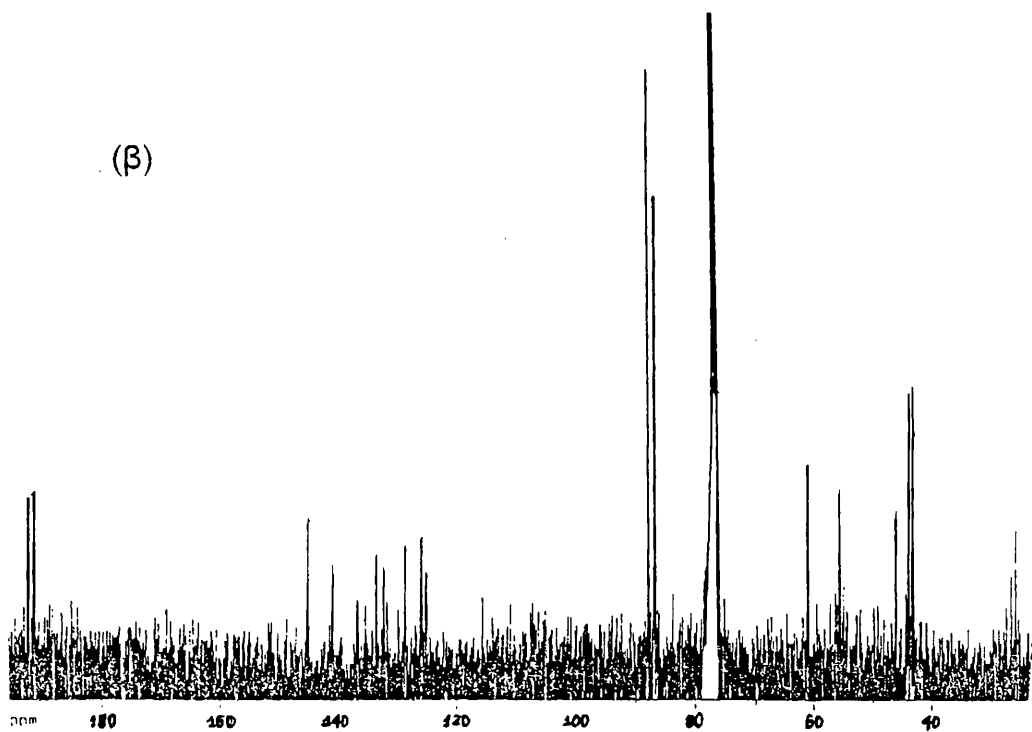
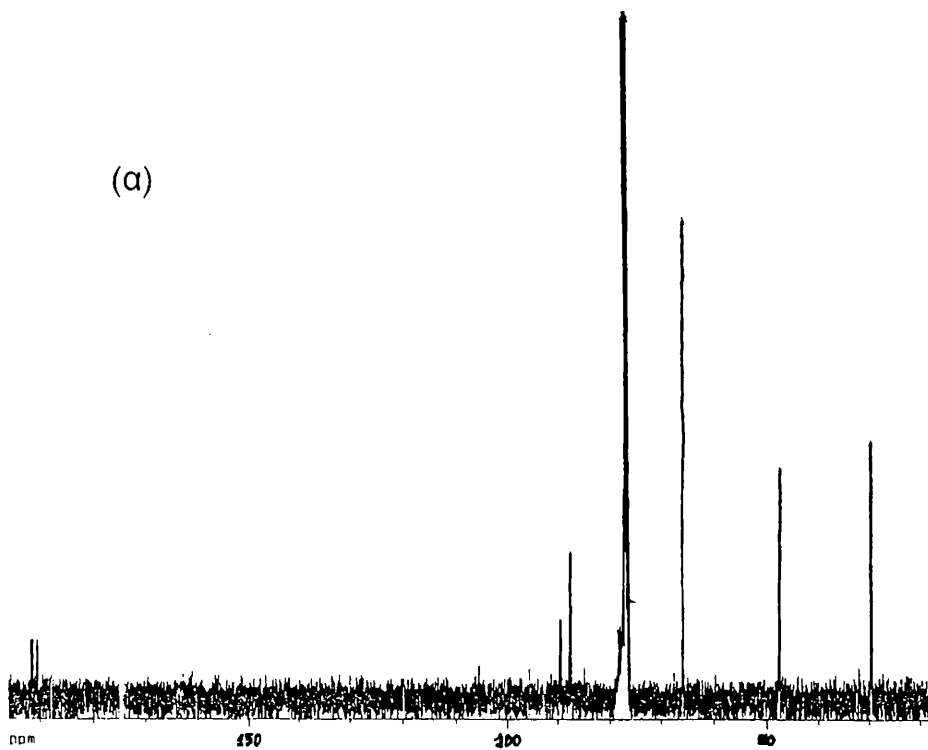
Επίσης διαπιστώσαμε και την χαρακτηριστική σύζευξη του Rh και των ολεφινικών CH του COD, με μια σταθερά σύζευξης  $J^{103Rh-^{13}C} \approx 14Hz$  [23, 26, 37-38]. Γενικά το  $^{103}Rh$  είναι ένας πυρήνας ο οποίος επιτρέπει τη σύζευξη  $^{103}Rh-^{13}C$  δεδομένου ότι έχει μαγνητική ροπή, σχετικά υψηλή ισοτοπική αφθονία και χρόνους αποκατάστασης  $T_1$ ,  $T_2$  όχι πολύ σύντομους [7].



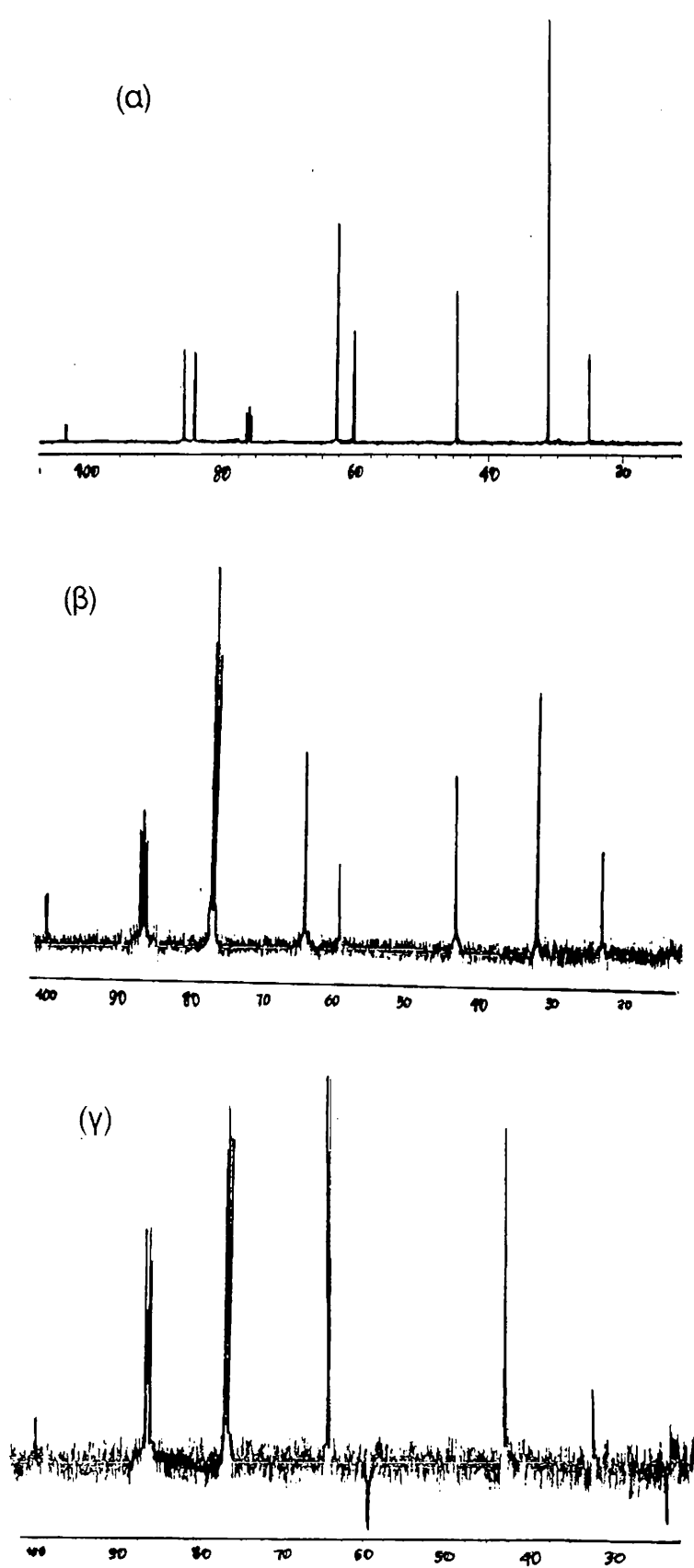


Σχ. 14 Φάσμα <sup>13</sup>C-NMR του συμπλόκου LRh(CO)<sub>2</sub>, (11)

(α) στην περιοχή 200-190 ppm (β) στην περιοχή 110-0 ppm.



Σχ. 15 Φάσματα  $^{13}\text{C}$ -NMR των συμπλόκων (α),  $(\text{L.HBF}_4)\text{Rh}(\text{CO})_2$ , (12α)  
και (β),  $(\text{L.HCl})\text{Rh}(\text{CO})_2$ , (12β)



Σχ. 16 Φάσματα  $^{13}\text{C-NMR}$

(α) του συμπλόκου  $\text{LRh}(\text{COD})$ , (1), (β) του συμπλόκου  $(\text{L.HCl})\text{Rh}(\text{COD})$ , (2α),  
 (γ) DEPT-135 για το σύμπλοκο (2α)

Παρόμοιες ενώσεις όπως οι (5) και (8), έχουν αναφερθεί από τους *Jutzi et al* [11], με τον υποκαταστάτη (II),  $\text{HC}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ . Αντίθετα, ελάχιστες αναφορές υπάρχουν στη βιβλιογραφία για χλώρο παράγωγα, όπως η ένωση (4). Για παράδειγμα το σύμπλοκο  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{III})\text{Cl}_2$ , είναι ασταθές σε θερμοκρασία δωματίου. Παρασκευάζεται σε θερμοκρασία,  $\Delta < -20^\circ\text{C}$ , και θεωρείται ότι στην πραγματικότητα είναι πολυμερές [39].

Επιπλέον κατά την επίδραση ισομοριακής ποσότητας (1 : 1)  $\text{AgBF}_4$ , στο προϊόν (5) σε  $\text{CH}_3\text{CN}$  λαμβάνει χώρα καταβύθιση κolloειδούς  $\text{AgI}$  και σχηματισμός του διμερούς (9)  $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{Rh}(\text{III})\text{I}]_2^{2+}(\text{BF}_4)_2^-$ . Ανάλογα παραδείγματα έχουν αναφερθεί από τους *Poiblanc et al* [40] με τον υποκαταστάτη  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ , ενώ έχει επιλυθεί και η κρυσταλλική δομή του διμερούς  $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{Rh}(\text{III})\text{I}]_2^{2+}(\text{BF}_4)_2^-$ .

Από την άλλη, κατά την προσθήκη δυο ισοδυνάμων  $\text{AgBF}_4$  σ'ένα υδατικό αιώρημα της (5), απομονώνεται σε καλή απόδοση το ύδατο παράγωγο (10) πιθανόν με τρία μόρια νερού, ενταγμένα στο  $\text{Rh}(\text{III})$  [41]. Η τιμή της μοριακής αγωγιμότητας  $\Lambda_M$  σε νερό ήταν  $373 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  [42], τιμή που αντιστοιχεί σ'ένα τύπο συμπλόκου 1:3. Το pH του συμπλόκου ήταν όξινο (pH = 3,48 για ένα διάλυμα συγκέντρωσης  $10^{-3}\text{M}$ ). Το σύμπλοκο έχει μελετηθεί με φασματοσκοπία IR,  $^1\text{H-NMR}$ , και βρίσκεται υπό χαρακτηρισμό.

Κατά την οξειδωτική προσθήκη ενός διαλύματος  $\text{I}_2$  σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , στην ένωση (12β), καταβυθίζεται το ιώδες προϊόν (13) με μόνο μια CO ομάδα, η οποία είναι χαλαρά ενταγμένη στο  $\text{Rh}(\text{III})$ . Στην περίπτωση του  $\text{Cp}^*$  αναλόγου του κυκλοπενταδιενυλίου με τέσσερα μεθύλια, αναφέρεται ότι η ένωση αυτή είναι εξαιρετικά ασταθής και γι'αυτό έχει χαρακτηριστεί κυρίως με φασματοσκοπία IR, και  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ . Η ένωση (13), όμως χαρακτηρίστηκε πλήρως ακόμη και με στοιχειακή ανάλυση, δηλαδή το  $\text{Cp}$  ανάλογο χωρίς μεθύλια είναι πιο σταθερό.

Ξεκινώντας από τις ενώσεις (2α, β), και με την επίδραση διαλύματος  $\text{I}_2$  ή αερίου  $\text{Cl}_2$  απομονώθηκαν και οι σταθερές ενώσεις (6α-γ). Για την καλύτερη πιστοποίηση των ενώσεων αυτών, μελετήθηκε η επίδραση  $\text{PPh}_3$  σ'ένα αιώρημα  $\text{CH}_3\text{CN}$  της (6α). Ααμβάνεται ένα μίγμα τριών προϊόντων και ο διαχωρισμός τους πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφία στήλης silica-gel. Το κύριο προϊόν που απομονώνεται μετά την έκλουση από ένα μίγμα  $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:9, v/v), είναι η σύμπλοκη ένωση (7) με ενταγμένη  $\text{PPh}_3$  στο  $\text{Rh}(\text{III})$ .

## 6.2 ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ Rh(III)

Οι σύμπλοκες ενώσεις Rh(III), και οι χαρακτηριστικές φυσικές τους ιδιότητες εικονίζονται στον πίνακα V, ενώ στα Σχ. 17, 18 παρουσιάζονται οι αντιδράσεις παρασκευής τους.

Πίνακας V. Φυσικές ιδιότητες των συμπλόκων Rh(III).

Σύμπλοκα		Μ.Β (g/mol)	Χρώμα	Απόδοση
LRhI <sub>2</sub>	5	492,92	ιώδες	65%
LRhCl <sub>2</sub>	4	310,03	πορτοκαλί	63%
(L.HCl) <sub>2</sub> RhCl	3α	483,71	κίτρινο-καφέ	94%
(L.HCl)(L.HPF <sub>6</sub> )Rh(PF <sub>6</sub> )	3β	702,5	κίτρινο	47%
(L.HCl)Rh(CO)I <sub>2</sub>	13	557,64	ιώδες	55%
LRhI <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )	8	755,22	καφέ	50%
(LRhI) <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9	905,60	ιώδες	25%
[LRh(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10	397,97	πορτοκαλί	58%
(L.HCl)RhCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )	7	608,705	πορτοκαλί	45%
[(L.HBF <sub>4</sub> )RhCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	6α	692,96	πορτοκαλί	50%
[(L.HCl)RhCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	6β	796,06	ιώδες	50%
[(L.HBF <sub>4</sub> )RhI <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	6γ	1162,26	ιώδες	55%

Κατά την οξειδωτική προσθήκη ενός αιθερικού διαλύματος I<sub>2</sub> ή αερίου Cl<sub>2</sub>, σ'ένα αιθερικό διάλυμα της (1), καταβυθίζονται σχεδόν ποσοτικά οι ενώσεις (5, 4), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>Rh<sup>(III)</sup>X<sub>2</sub>, (X= I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) (Σχ. 17) στις οποίες παρατηρείται ενδομοριακή ένταξη της πλευρικής NMe<sub>2</sub> (βλ. σελ. 151). Η ένωση (5) αποτελεί σημαντικό αρχικό αντιδραστήριο για τη σύνθεση και άλλων ενώσεων Rh(III). Επιπλέον στην περίπτωση του συμπλόκου (4) απομονώθηκαν κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ μονοκρύσταλλοι (βλ δομή, σελ.181). Έτσι διαπιστώθηκε η χηλική ένταξη της NMe<sub>2</sub> στο μεταλλικό κέντρο Rh(III). Οι ίδιες ενώσεις παρασκευάστηκαν επίσης με την ίδια διαδικασία ξεκινώντας και από την δικαρβονυλική ένωση (11), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>Rh<sup>(I)</sup>(CO)<sub>2</sub> (Σχ. 18, σελ 152).

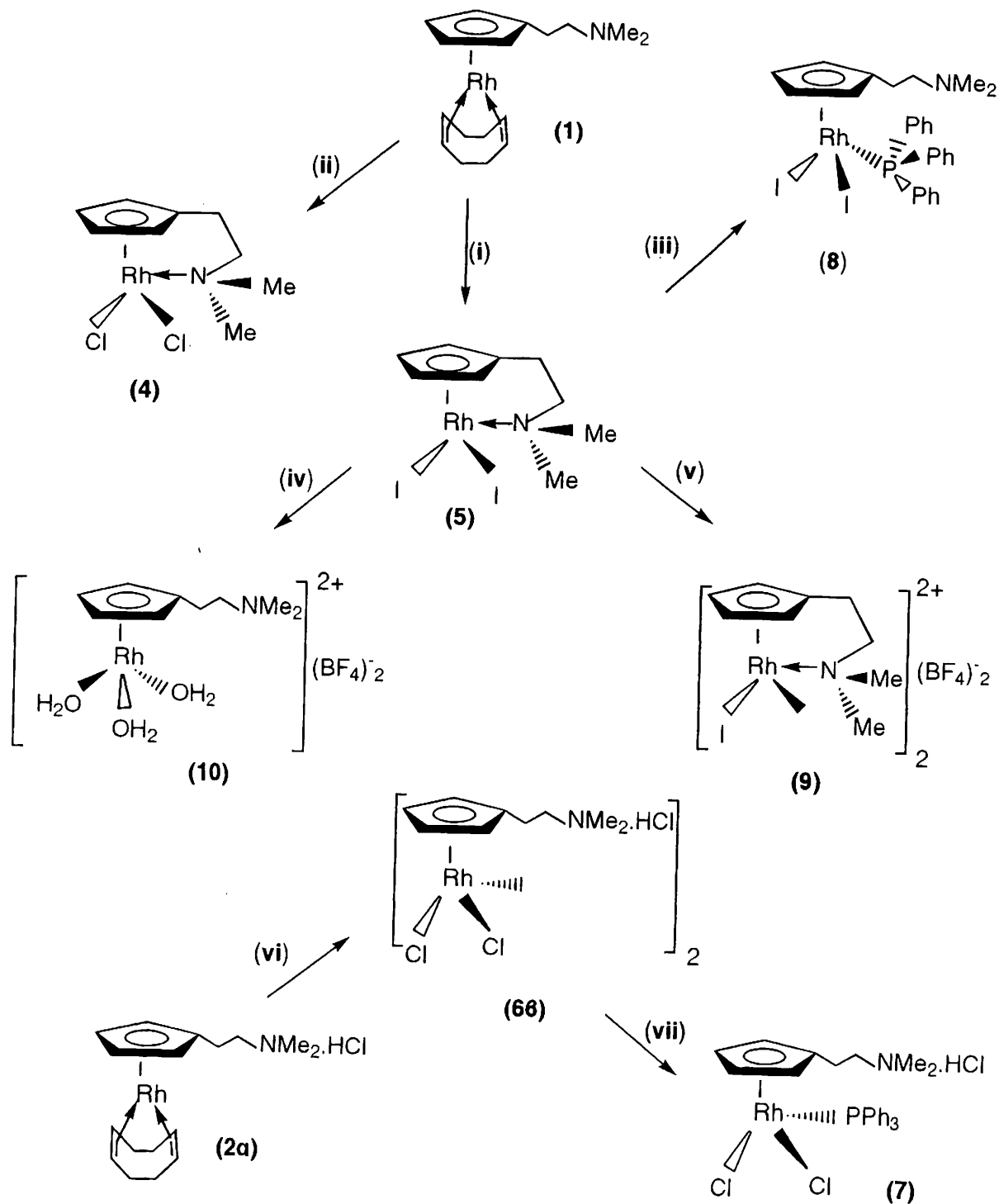
Κατά την προσθήκη PPh<sub>3</sub> στην (5), σχηματίζεται η ένωση (8). Η ένταξή της οδηγεί σε διάνοιξη του χηλικού δακτυλίου και η NMe<sub>2</sub> είναι ελεύθερη (μη ενταγμένη χηλικά) ούτως ώστε να ικανοποιείται και ο κανόνας των 18 e<sup>-</sup>.

Επίσης συντέθηκαν και δυο ενώσεις τύπου “σάντουιτς” (sandwich). Κατά την επίδραση περίσσειας του υποκαταστάτη  $C_5H_5(CH_2)_2NMe_2$  στο άλας του ροδίου  $Na_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$  σε MeOH, σχηματίζεται σε μεγάλη απόδοση η κατιονική ένωση (3α), η οποία είναι υδατοδιαλυτή. Στη συνέχεια κατά την προσθήκη περίσσειας  $NH_4PF_6$  (4 ισοδυνάμων) καταβυθίζεται το προϊόν (3β), στο οποίο λαμβάνει χώρα αντικατάσταση μόνο δυο ιόντων  $Cl^-$  από τα ιόντα  $PF_6^-$ . Στην περίπτωση αυτή, ήταν εύκολη η απομόνωση μονοκρυστάλλων κατάλληλων για κρυσταλλογραφία ακτίνων - X (βλ δομή, σελ.178).

Τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων για τα σύμπλοκα Rh(I), (III), παρουσιάζονται στον πίνακα VI.

Πίνακας VI . Στοιχειακή ανάλυση των συμπλόκων Rh (I, III)

Ενώσεις	C%		H%		N%	
	Υπολογ	Ευρεθ	Υπολογ	Ευρεθ	Υπολογ	Ευρεθ
1	58.79	58.81	7.34	7.39	4.03	4.09
2α	53.20	53.29	7.09	7.01	3.65	3.89
11	44.76	45.76	4.78	5.01	4.75	4.50
12β	34.5	38.3	3.94	4.84	3.66	3.26
5	21.92	22.10	2.86	2.81	2.84	2.70
8	42.93	44.69	3.86	3.23	1.85	1.74
3β	30.77	31.69	4.27	3.99	3.98	4.38
3α	44.70	45.00	6.26	6.31	5.79	5.76
4	34.86	31.08	4.50	4.24	4.50	3.70
13	19.38	20.41	2.71	2.54	2.51	2.46
9	23.90	24.73	3.20	3.20	3.09	3.15
10	24.08	26.26	4.04	3.78	3.12	2.91
6α	31.19	35.28	4.07	5.40	4.04	3,69
7	53.27	50.41	4.96	4.40	2.30	2.30



Σχ.17 Παρασκευές παραγώγων Rh(III) με τον υλοκαταστάτη  $C_5H_5(CH_2)_2NMe_2$ .

(i) (1) +  $I_2$ ,  $Et_2O$

(ii) (1) +  $Cl_2$ ,  $Et_2O$ .

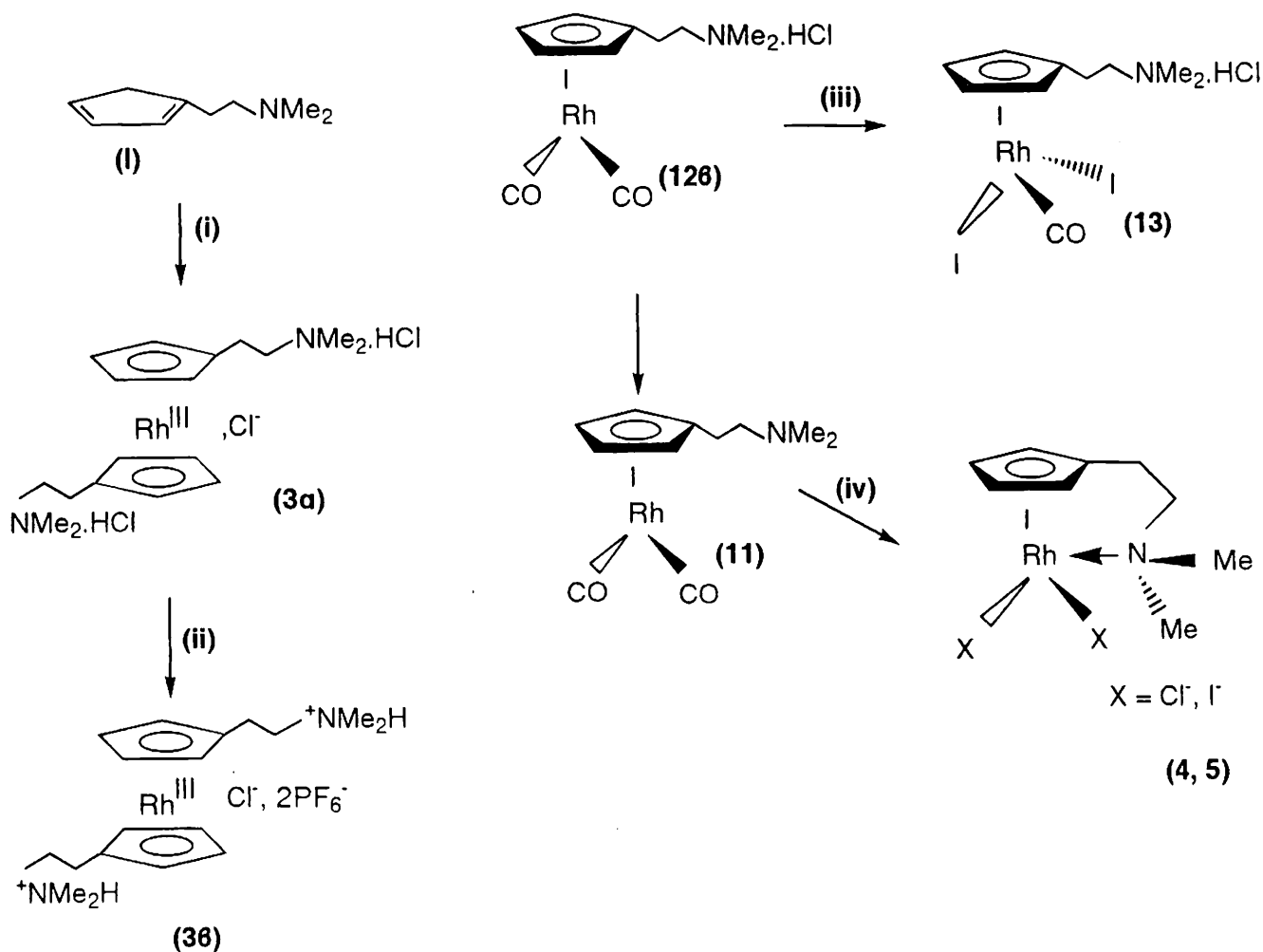
(iii) (5) +  $PPh_3$ ,  $Et_2O$

(iv) (5) +  $AgBF_4$ ,  $H_2O$  (1:2)

(v) (5) +  $AgBF_4$ ,  $CH_3CN$  (1:1)

(vi) (2a) +  $Cl_2$ ,  $CH_2Cl_2$

(vii) (6 $\beta$ ) +  $PPh_3$ ,  $CH_3CN$



Σχ.18 Παρασκευές παραγώγων Rh(III) με τον υποκαταστάτη  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ .

- (i)  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  σε MeOH, βρασμός με κάθετο ψυκτήρα, 1h
- (ii)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 1h
- (iii) (12β) +  $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .
- (iv) (11) +  $\text{X}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{I}^-$ )



### 6.2.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου

Τα φάσματα ir των συμπλόκων εξετάστηκαν στην περιοχή 4000-400 και 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  στη στερεά κατάσταση. Στον πίνακα VII περιγράφονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις των ενώσεων Rh(III) ενώ τα φάσματα παρουσιάζονται στα Σχ. 19-23. Η απόδοση των κορυφών του δακτυλίου, στηρίχθηκε κυρίως σε βιβλιογραφικά δεδομένα.

Πίνακας VII. Φασματοσκοπικά δεδομένα υπερύθρου των ενώσεων Rh(III) στην περιοχή 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

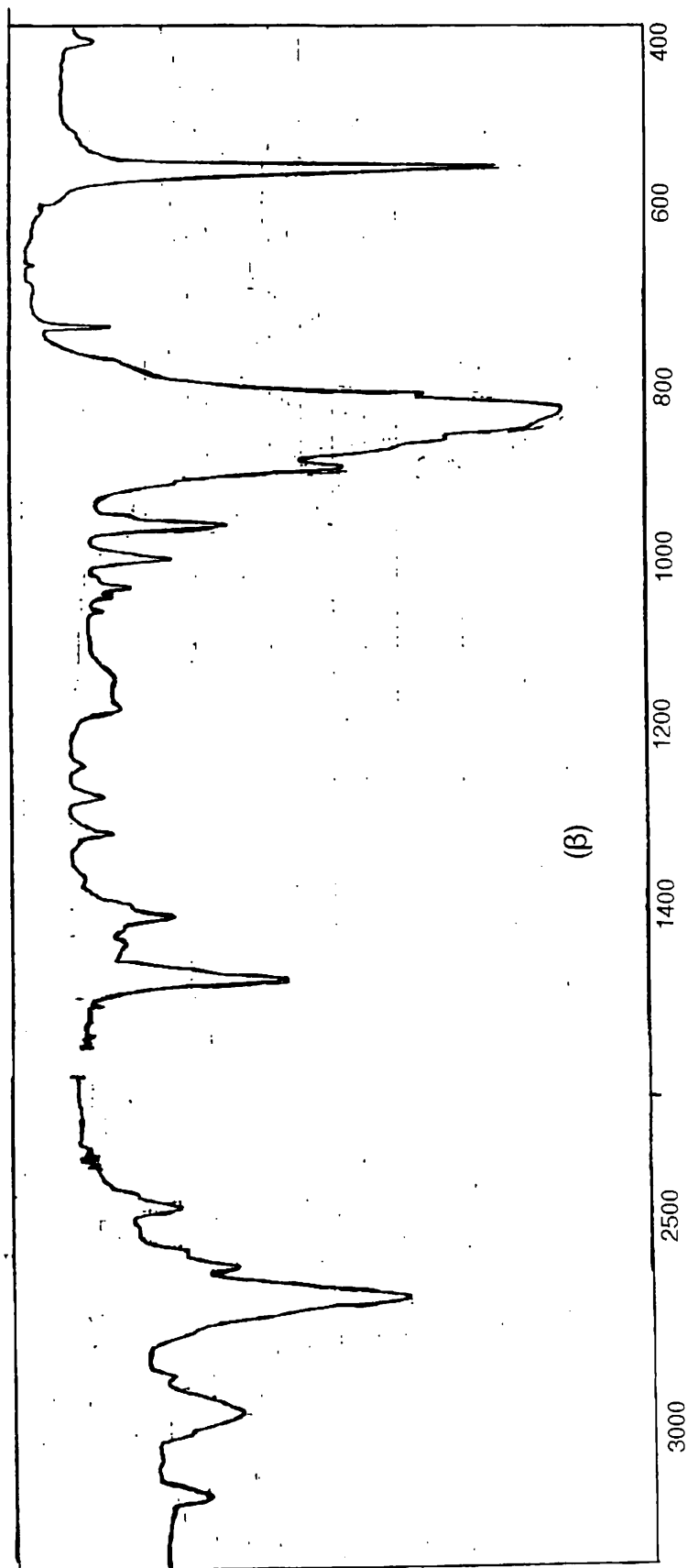
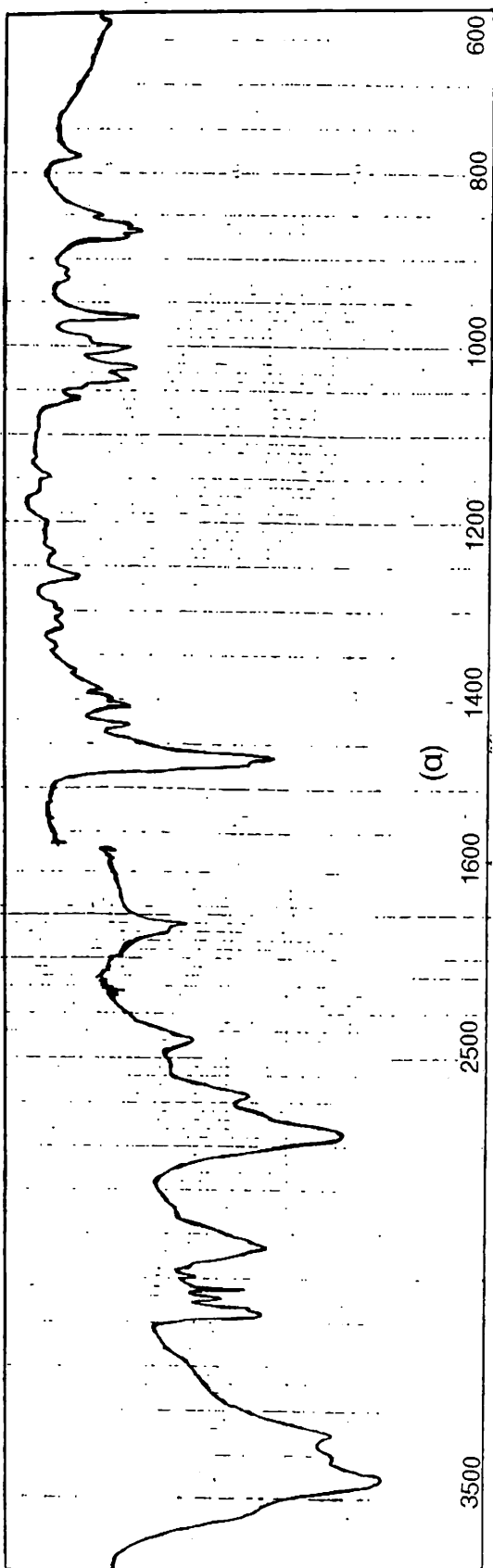
Ενώσεις	$\nu_{\text{CH}}$ αρωμ	$\nu_{\text{CH}}$ αλειφ	$\nu_{\text{NH}^+}$	$\nu_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{CC}}$	$\delta_{\text{CH}}$	$\gamma_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{PF}_6}$	$\nu_{\text{BF}_4}$	$\nu_{\text{Rh-Cl}}$
5	3055	2969			1463	1029	840			
4	3050	2930			1460	1050	950			285
3α	3090	2940	2670		1470	1050	970			
3β	3140	2940	2680		1460	1005	965	840		
13	3050	2975	2661	2070	1468	1028	942			
8		2958			1463	1098	907			
9	3109	2987			1473		861		1058	
7	3112	2975	2652		1456	1092	1027			
10	3050	2977			1469				1084	
6α	3064	2975	2652		1468	1097	1022			
6α	3092	2981	2680		1471	1084	1035			310 282

Οι ασθενείς ταινίες στα 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται σε δονήσεις τάσεως  $\nu_{\text{CH}}$  του δακτυλίου κυκλοπενταδιενυλίου. Η δόνηση τάσης  $\nu_{\text{CH}}$  των αλειφατικών ομάδων  $\text{CH}_2$  και  $\text{CH}_3$  παρατηρείται σ'όλες τις σειρές των συμπλόκων στα 2800-2950  $\text{cm}^{-1}$ . Στα σύμπλοκα (3α, β), (13), (7), η δόνηση τάσης  $\nu_{\text{NH}^+}$  για την πρωτονιωμένη αμινομάδα ( $\text{NH}^+$ ), εμφανίζεται σαν μια φαρδειά και ισχυρή ταινία στα ~2700  $\text{cm}^{-1}$ . Για το σύμπλοκο (13) η χαρακτηριστική δόνηση  $\nu_{\text{CO}}$  εμφανίζεται στα 2070  $\text{cm}^{-1}$ . Παρόμοια τιμή  $\nu_{\text{CO}}$  έχει αναφερθεί από τον *Jutzí* [11] για το σύμπλοκο  $\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{RhI}_2(\text{CO})$ , το οποίο είναι εξαιρετικά ασταθές. Επίσης και για το απλό παράγωγο κυκλοπενταδιενυλίου  $\text{CrRhI}_2(\text{CO})$  [43]. Όπως δηλώνεται απο την απορρόφηση σε υψηλούς κυματαριθμούς, το CO είναι ασθενώς ενταγμένο στο Rh(III).

Στο σύμπλοκο (10) παρατηρούμε τις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις τάσεως  $\nu_{\text{O-H}}$  στην περιοχή 3300-3100  $\text{cm}^{-1}$ . Η δόνηση  $\delta_{\text{OH}}$  παρουσιάζεται στα 1600

$\text{cm}^{-1}$  σαν μια μεσαίας έντασης ταινία. Η ταινία αυτή έχει αποδοθεί σε δόνηση κάμψης ενταγμένου νερού [44].

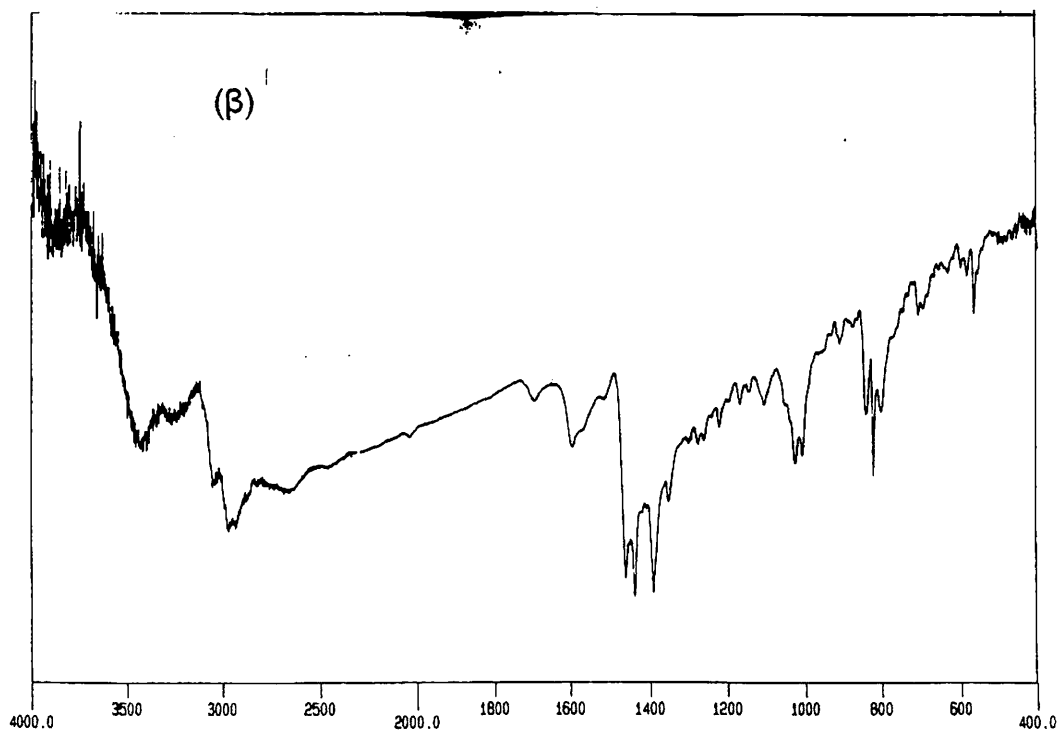
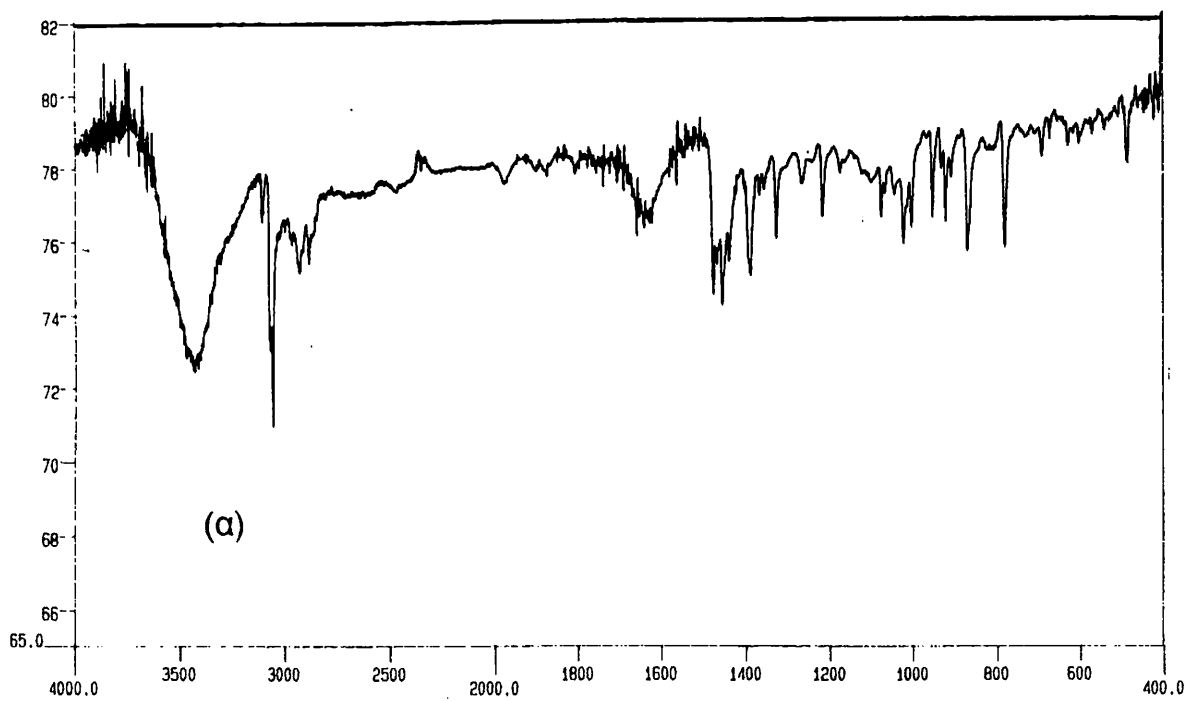
Στην περιοχή  $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  η απόδοση των κορυφών είναι δύσκολη, λόγω επικάλυψης με άλλες ταινίες (συνδυαστικές) (βλ. πίνακα VIII). Εκεί παρατηρούμε κυρίως τις σκελετικές δονήσεις του δακτυλίου του κυκλοπενταδιενυλίου. Οι ισχυρές ταινίες στα  $1450\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται σε απορροφήσεις κάμψης  $\nu_{\text{C-C}}$  εντός επιπέδου. Επίσης οι ταινίες στην περιοχή  $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης  $\delta_{\text{C-H}}$ , εντός επιπέδου των αλειφατικών ομάδων  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  οι οποίες επικαλύπτονται με τις συμμετρικές απορροφήσεις αναπνοής  $\delta_{\text{C-C}}$  στα  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ . Για τα σύμπλοκα (9) και (6β) παρατηρούμε χαρακτηριστικές οξείες κορυφές στα  $1058$  και  $930\text{ cm}^{-1}$  οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσεως του ανιόντος  $\text{BF}_4^-$ . Τέλος στο χηλικό σύμπλοκο (4) η ισχυρή ταινία (ώμος) στα  $285\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε τελικές δονήσεις τάσεως  $\nu_{\text{Rb-Cl}}$  [17, 18].



Σχ. 19 Φάσματα υπερόθρου

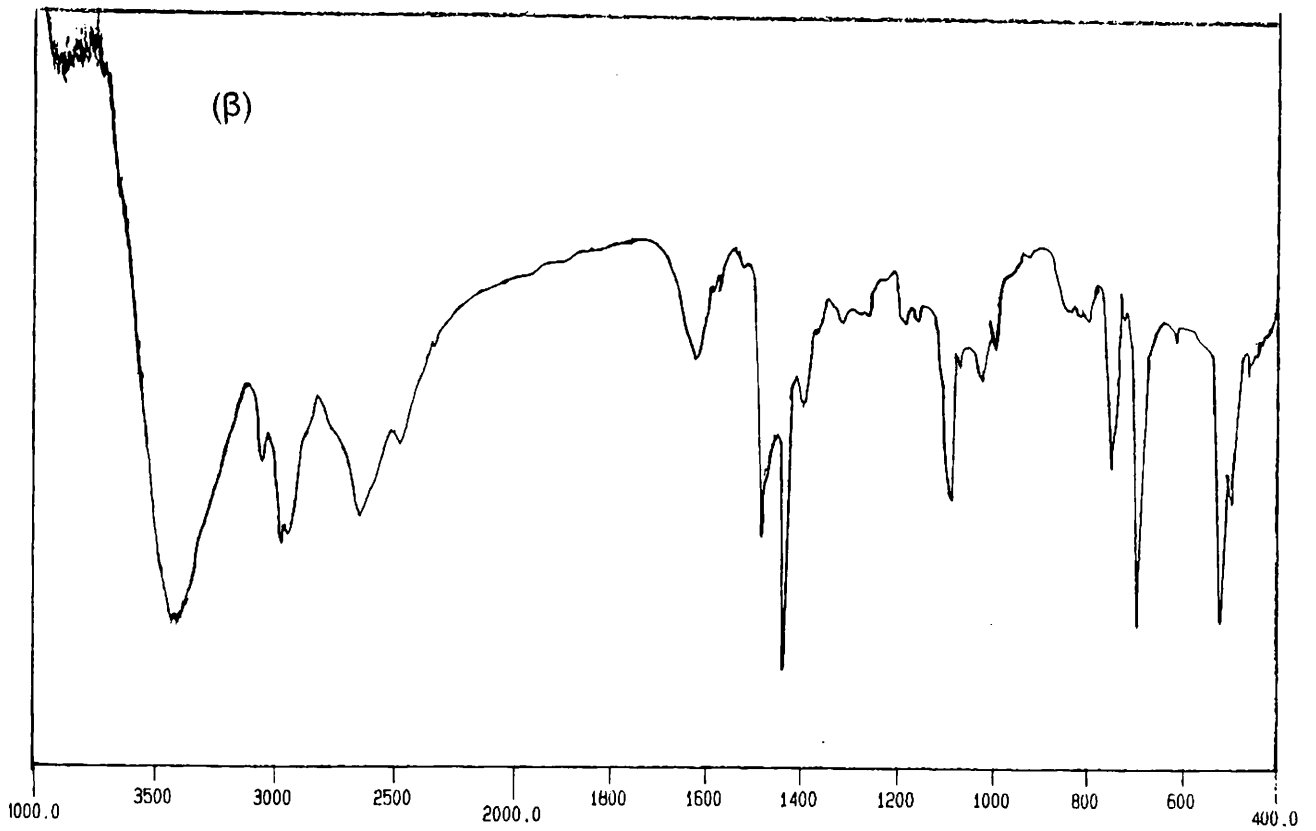
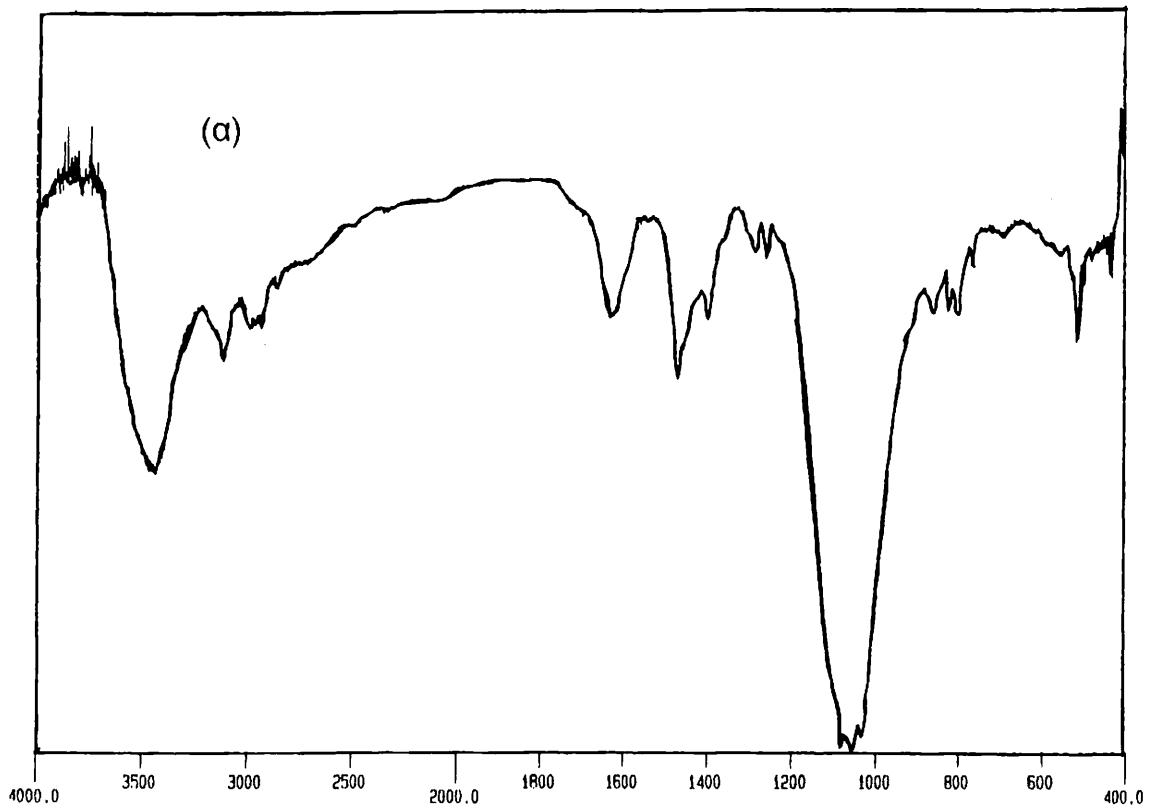
(α) του συμπλόκου  $(L.HCl)_2RhCl$ , (3α)

(β) του συμπλόκου  $[(LHCl)(L.HPF_6)Rh][PF_6]$ , (3β)



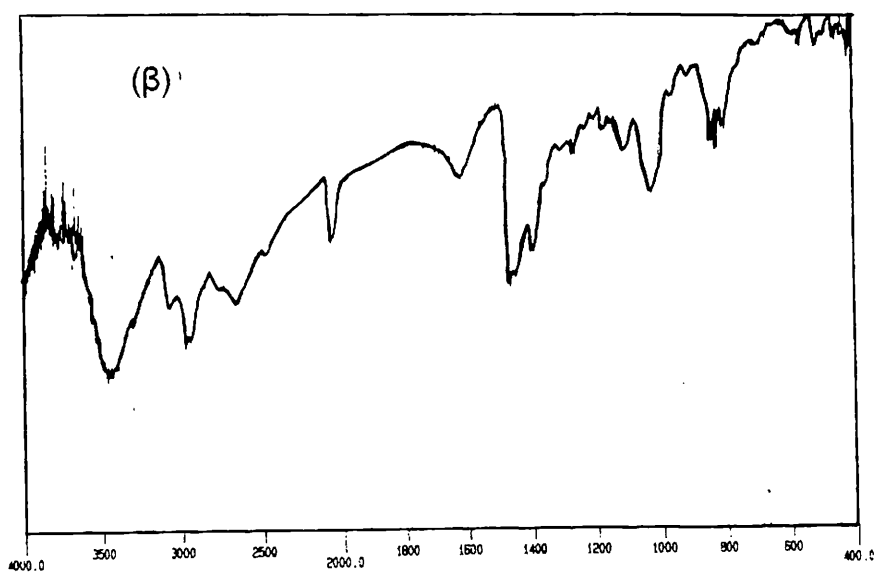
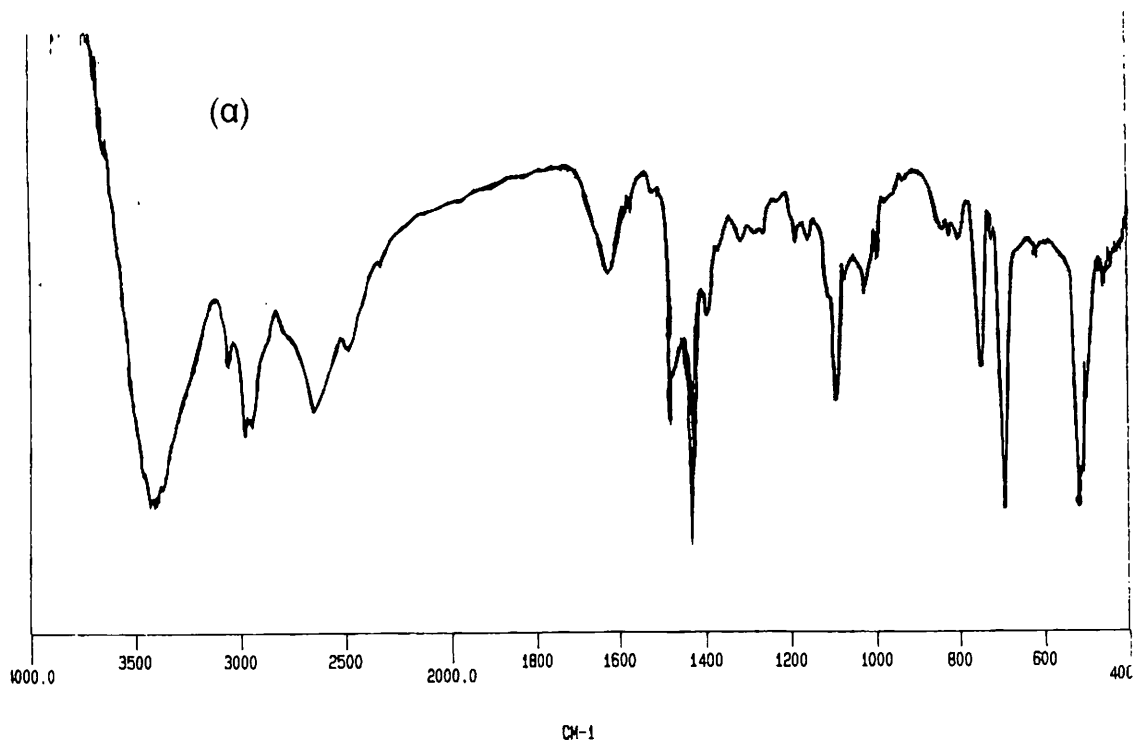
Σχ. 20 Φάσματα υπερύθρου

(α) του συμπλόκου  $LRhCl_2$  (4), (β) του συμπλόκου  $LRhI_2$  (5)



Σχ. 21 Φάσματα υπέρυθρου

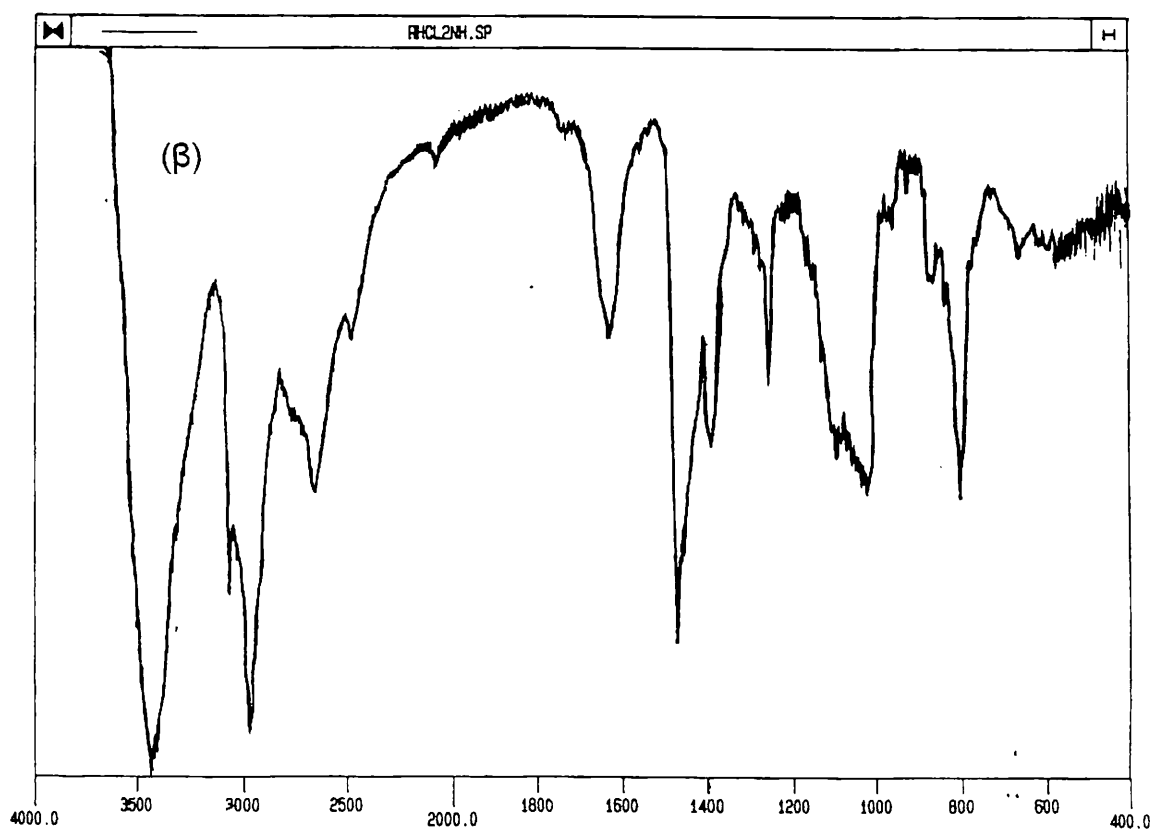
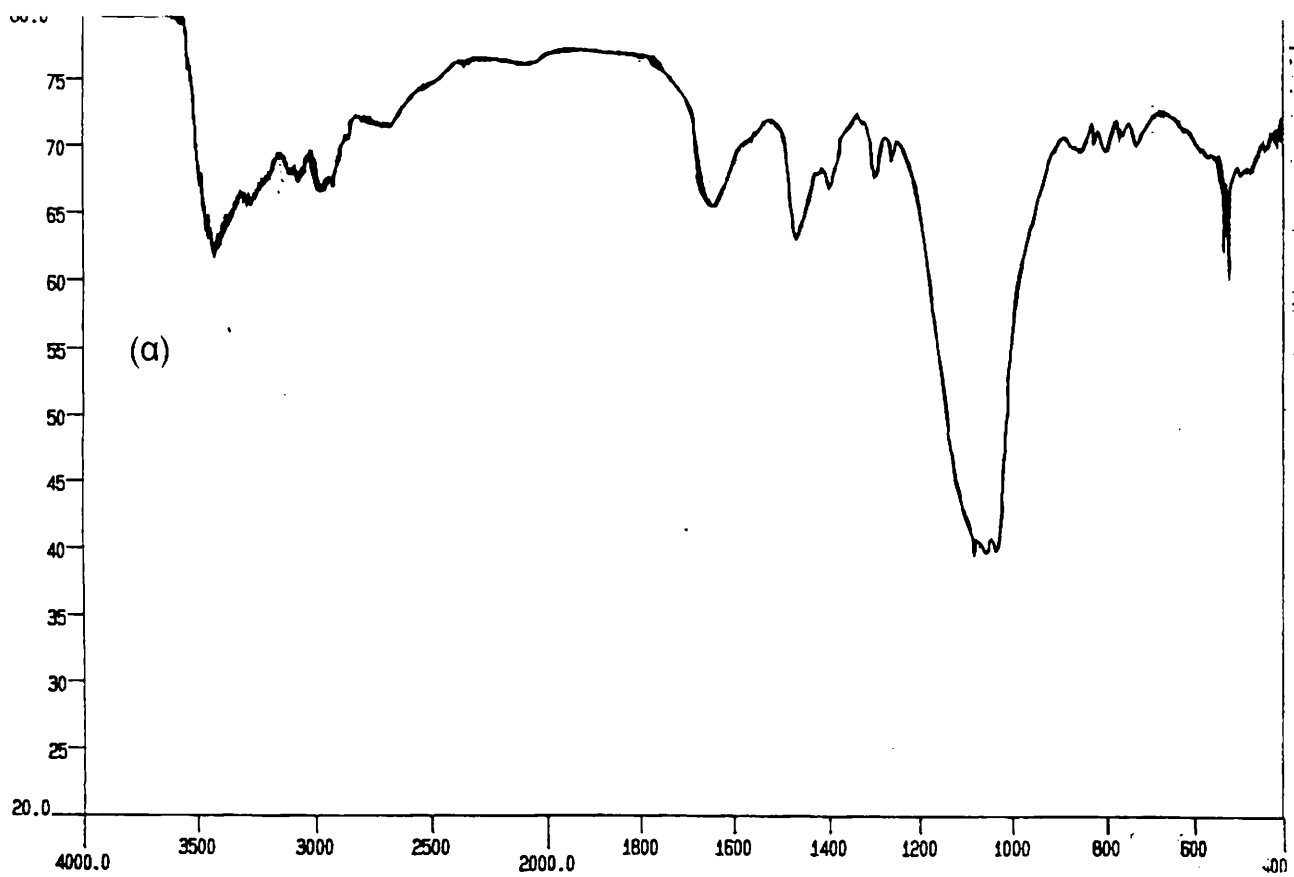
(α) του συμπλόκου  $(LRhI)_2(BF_4)_2$ , (9), (β) του συμπλόκου  $LRhI_2(PPh_3)$ , (8)



Σχ. 22 Φάσματα υπερύθρου

(α) του συμπλόκου  $(L.HCl)RhCl_2(PPh_3)_3$ , (7)

(β) του συμπλόκου  $(L.HCl)Rh(CO)I_2$ , (13)



Σχ. 23 Φάσματα υπερίθρου

(α) του συμπλόκου  $[LRh(H_2O)_3][BF_4]_2$  (10)

(β) του συμπλόκου  $[(L.HCl)RhCl_2]_2$  (6β)

## 6.2.2 Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$

Οι χημικές μετατοπίσεις  $\delta$  των ενώσεων Rh(III) παρουσιάζονται στον πίνακα VIII, ενώ τα φάσματα ακολουθούν στα Σχ. 25-31.

Πίνακας VIII. Φασματοσκοπικά δεδομένα  $^1\text{H-NMR}$  των ενώσεων Rh(III).

Ενώσεις	$\text{NH}^+$	Ph	$\text{C}_5\text{H}_4$	$\text{CH}_2\text{N}$	$\text{NMe}_2$	$\text{CH}_2$
(5) $\beta$			5.56, 5.52	3.68	3.00	2.45
$\alpha$			6.25, 6.15	3.50	2.99	2.99
(4) $\gamma$			5.81, 5.71	3.56	2.97	2.69
$\alpha$	10.42		6,17	3.70	2.90 (d)	2.78
(3 $\alpha$ ) $\gamma$			6.07, 5.95	3.36	2.99	2.99
$\alpha$	10.70		6.22, 6.00	2.80	2.80	2.96
(3 $\beta$ ) $\alpha$	9.46		6.07, 6.02	3.20	2.83	2.77
$\gamma$			6.02, 5.92	3.25	2.94	2.88
(13) $\delta$	8,50		5.73, 5.13	4.26	2.72	3.10
(8) $\epsilon$		8,30-7,54	5.96, 5.10	3.66	2.33	3.50
(9) $\sigma^+$			6.20, 5.99	3.53	2.94	2,42
(6 $\beta$ ) $\alpha$	10.64		5.99, 5.97	3.38 (t)	2.77 (d)	2.67 (t)
(7) $\beta$	10,40	8,0-7,3	5.17, 4.85	3.50	3.00	2.50
(10) $\alpha$	10.5,9.05,8.75		6.05, 5.96	3.12	2.90	2.67

{ $\alpha$  = Dms $\text{o-d}_6$ ,  $\beta$  =  $\text{CDCl}_3$ ,  $\gamma$  =  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  =  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\epsilon$  =  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\sigma^+$  =  $\text{CD}_3\text{OD}$ }.

Σε διάλυμα  $\text{CDCl}_3$  το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της ένωσης (5) (Σχ. 27 $\beta$ ) έχει δυο ψευδοτριπλές κορυφές για τα πρωτόνια του δακτυλίου στα 5.56, 5.52 ppm, μια απλή για τα  $\text{NMe}_2$  στα 3.00 και δυο πολλαπλές κορυφές για τα ( $\beta$ )- $\text{CH}_2\text{N}$  και ( $\alpha$ )- $\text{CH}_2$  στα 3.68 και 2.45 ppm αντίστοιχα. Παρατηρούμε δηλαδή ότι τα ( $\alpha$ )- $\text{CH}_2$  και ( $\beta$ )- $\text{CH}_2\text{N}$  μετατοπίζονται σε χαμηλότερα πεδία σε σύγκριση με τις τιμές του συμπλόκου (1) κατά 0.16 και 1.22 ppm. Ανάλογη μεταβολή με αυτή των ( $\beta$ )- $\text{CH}_2\text{N}$  παρατηρείται επίσης και για τα πρωτόνια της  $\text{NMe}_2$  ομάδας. Αυτά μετατοπίζονται κατά 0.86 ppm σε τιμές χαμηλότερου πεδίου. Επομένως η ένταξη στο Rh(III) προκαλεί αποπροστασία των μεθυλίων της  $\text{NMe}_2$  ομάδας και έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση σε χαμηλά πεδία τόσο των πρωτονίων της  $\text{NMe}_2$  αλλά και μια δραματική μετατόπιση για τα ( $\beta$ )- $\text{CH}_2\text{N}$ . Από τη άλλη, η μεταβολή της πολλαπλότητας των κορυφών των μεθυλενικών πρωτονίων της πλευρικής αλυσίδας αποτελεί συμπληρωματική ένδειξη για την



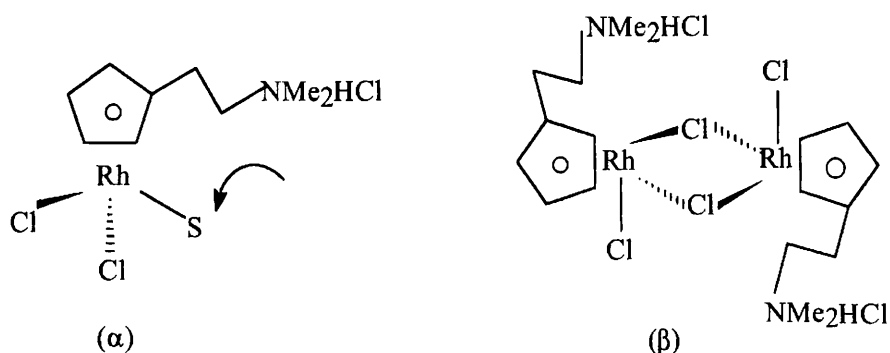
ενδομοριακή ένταξη της NMe<sub>2</sub> ομάδας στο Rh(III). Συγκεκριμένα στο σύμπλοκο (1) οι κορυφές CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N εμφανίζονται σαν πολλαπλές ενώ στο (5) παρατηρούμε χαρακτηριστικές τριπλές κορυφές. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και για το σύμπλοκο C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>RhI<sub>2</sub> [11].

Το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της (5) έχει ληφθεί επίσης και σε DMSO-d<sub>6</sub>. Στην περίπτωση αυτή τα πρωτόνια (α)-CH<sub>2</sub> της πλευρικής αλυσίδας επικαλύπτονται με αυτά της NMe<sub>2</sub> οπότε εμφανίζονται σαν μια πολλαπλή κορυφή.

Παρόμοιο είναι και το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του συμπλόκου (8) (Σχ. 28α). Η NMe<sub>2</sub> είναι ελεύθερη, δηλαδή μη ενταγμένη, όπως διαπιστώνεται απο τη σύγκριση της χημικής της μετατόπισης (δ) με αυτή του αρχικού συμπλόκου (5). Η ένταξή της PPh<sub>3</sub> (ισχυρού σ-δότη) οδηγεί μη αντιστρεπτά σε άνοιγμα του 5 μελούς χηλικού δακτυλίου και σαν αποτέλεσμα αυτού η NMe<sub>2</sub> αποσυμπλέκεται απο το μεταλλικό κέντρο. Η ίδια συμπεριφορά έχει αναφερθεί απο τον *Jutzi* [11] με την προσθήκη PMe<sub>3</sub> στο σύμπλοκο C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>RhI<sub>2</sub>, καθώς επίσης και από τον *Yamazaki* [45], δίνοντας ένα προϊόν του τύπου (CpR)RhI<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>), R=Me κλπ.

Σε D<sub>2</sub>O το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της (4) (Σχ. 27α) έχει δυο τριπλές κορυφές για τα υδρογόνα του κυκλοπενταδιενυλίου (Cp-H) στα 5.81, 5.71 ppm μια τριπλή κορυφή για τα (β)-CH<sub>2</sub>N στα 3.56 ppm καθώς και μια απλή κορυφή για τα NMe<sub>2</sub> στα 2.97 ppm και μια τριπλή για τα (α)-CH<sub>2</sub> στα 2.69 ppm. Από την άλλη σε DMSO-d<sub>6</sub>, παρατηρούμε μια απλή κορυφή για τα τέσσερα υδρογόνα (H) του δακτυλίου του κυκλοπενταδιενυλίου στα 6.17 ppm. Επομένως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αυτά είναι χημικά ισοδύναμα. Επίσης η NMe<sub>2</sub> σχάζεται σε διπλή κορυφή, λόγω σύζευξης NH-CH με σταθερά σύζευξης J<sub>NH-CH</sub> ≅ 4.3 Hz, ενώ διαπιστώνεται και η ύπαρξη μιας πλατειάς κορυφής στα 10.42 ppm η οποία αποδίδεται στην πρωτονιωμένη αμινομάδα NH<sup>+</sup>, της πλευρικής αλυσίδας [28]. Παρολαυτά πιστεύουμε ότι το όξινο περιβάλλον ικανό για την πρωτονίωση του N της ομάδας προέρχεται απο τα οξέα (HCl, παγίδα-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του αερίου Cl<sub>2</sub>. Η υπόθεσή μας στηρίζεται ακόμη και στο φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της ένωσης (6β) (Σχ. 30α), στην οποία η NMe<sub>2</sub> είναι πρωτονιωμένη αρχικά, δηλαδή πριν απο την οξειδωτική προσθήκη Cl<sub>2</sub>. Σε αντίθεση με το φάσμα της (5) παρατηρούμε δυο τριπλές κορυφές και όχι μια, για τα πρωτόνια του δακτυλίου στα 6.21 και 6.11 ppm. Για τα υπόλοιπα πρωτόνια της πλευρικής αλυσίδας (α) και (β) διακρίνουμε τις χαρακτηριστικές τριπλές κορυφές όπως και τη διπλή κορυφή της πρωτονιωμένης αμινομάδας. Επομένως από τα

διαφορετικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  συνεπάγεται ότι και τα σύμπλοκα (4) και (6α) είναι διαφορετικά. Ανάλογα είναι και τα φάσματα των ενώσεων (6β, γ). Στα σύμπλοκα αυτά (6α-γ) δεν υπάρχει δυνατότητα περαιτέρω σταθεροποίησης με σχηματισμό ενδομοριακής ένταξης του αζώτου στο ρόδιο ( $\text{N} \rightarrow \text{Rh(III)}$ ) δεδομένου ότι η  $\text{NMe}_2$  είναι πρωτονιωμένη. Επομένως υπάρχει μια κενή θέση ένταξης, η οποία μπορεί να πληρωθεί μέσω διμερισμού της ένωσης (Σχ. 24). Αντίστοιχα και οι ενώσεις  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{MI}_2]_2$ ,  $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$  [46], στις οποίες δεν υπάρχει πλευρική αλυσίδα με άτομο δότη σταθεροποιούνται με διμερισμό ώστε να ικανοποιείται και ο κανόνας των 18e.



S = κενή θέση ένταξης που καταλαμβάνεται από μόρια διαλύτη, όπως THF, Et<sub>2</sub>O κλπ.

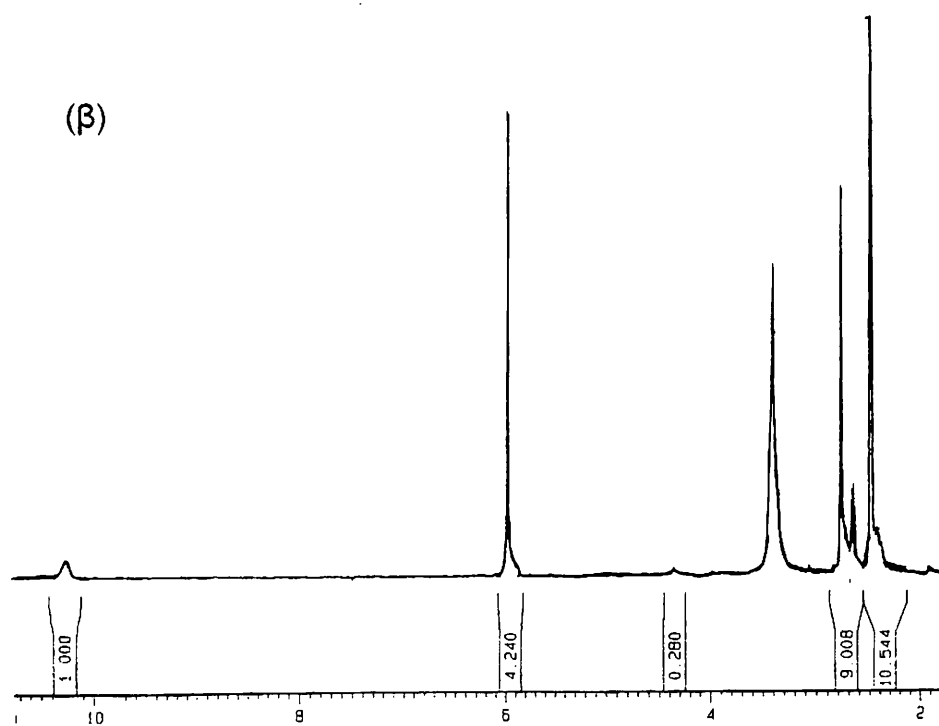
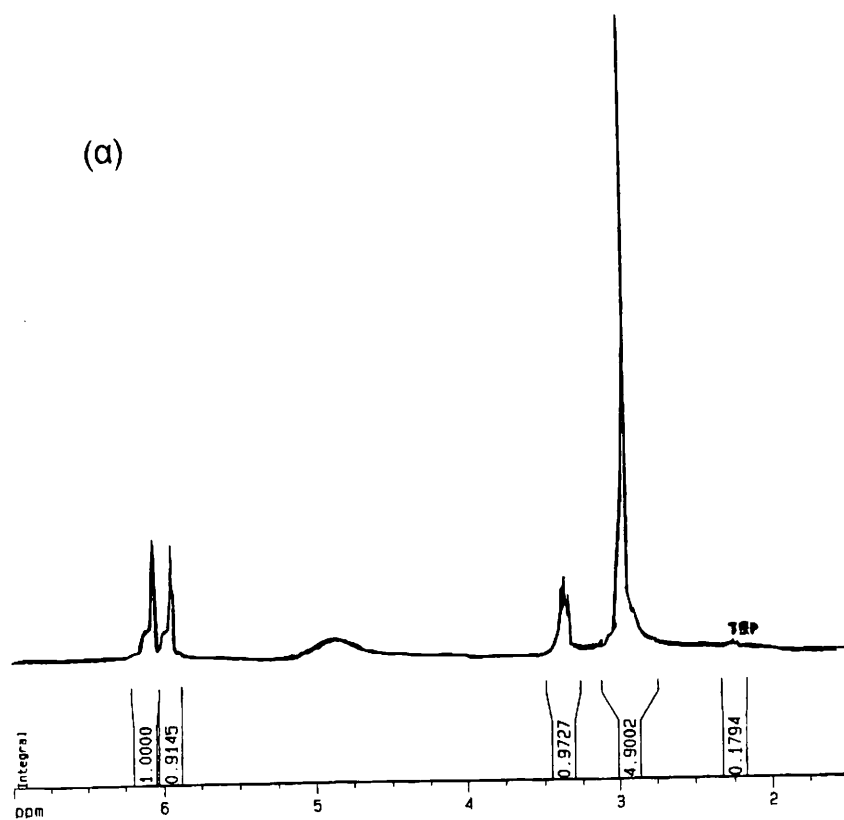
Σχ. 24. Απεικόνιση (α) της κενής θέσης ένταξης και (β) της δυνατότητας σταθεροποίησης μέσω διμερισμού του συμπλόκου (6β).

Κατόπιν κατά την προσθήκη  $\text{PPh}_3$  στο διμερές (6β) προκαλείται σπάσιμο των γεφυρωτικών δεσμών χλωρίου με ένταξη της  $\text{PPh}_3$  στο Rh και σχηματισμός της σύμπλοκης ένωσης (7). Στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  (Σχ. 31) τα αρωματικά πρωτόνια του βενζολικού δακτυλίου εμφανίζονται σαν πολλαπλές κορυφές στα 8-7.3 ppm ενώ η  $\text{NH}^+$ , εμφανίζεται σαν μια πλατειά κορυφή στα 10.4 ppm. Η ένταξη της  $\text{PPh}_3$  πιστοποιείται και από φασματοσκοπία  $^{31}\text{P-NMR}$ . Επομένως η διάσπαση των ασθενών γεφυρωτικών δεσμών  $\text{Rh-Cl}$  κατά την ένταξη της φωσφίνης με σχηματισμό του συμπλόκου (7), αποτελεί μια επιπλέον επιβεβαίωση για τη δομή του αρχικού συμπλόκου (6β). Παρόμοιες αντιδράσεις με σπάσιμο γεφυρωτικών δεσμών, έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για το διμερές [47]  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2]_2$  στο οποίο προστέθηκε  $\text{PMe}_3$ .

Σε D<sub>2</sub>O (Σχ. 25α) οι τιμές δ της ένωσης “σάντουιτς” (3α) συμφωνούν με την προτεινόμενη δομή του. Τόσο η τριπλή κορυφή για τα (β)-CH<sub>2</sub>N όσο και η απλή κορυφή της είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερα πεδία κατά 0.90 και 0.68 ppm συγκριτικά με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Οι σταθερές σύζευξης J<sub>H-H</sub> είναι ≅ 7Hz.

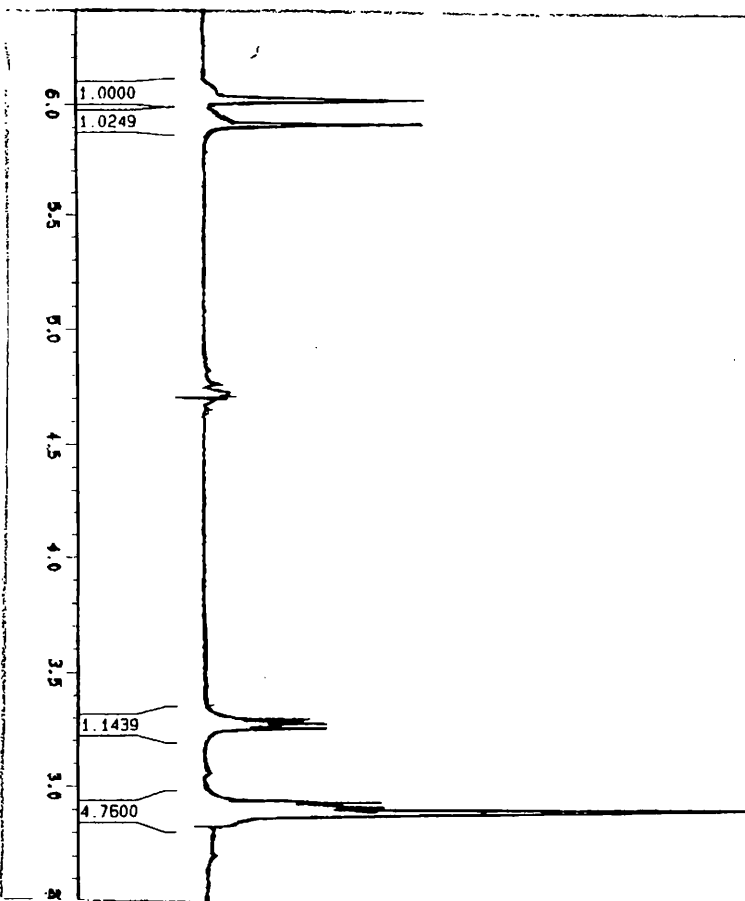
Σε DMSO-d<sub>6</sub> η πρωτονιωμένη αμινομάδα (NH<sup>+</sup>) παρατηρείται σε μια ευρεία κορυφή στα 10.7 ppm (Σχ. 25β). Παρόμοιο είναι και το <sup>1</sup>H-NMR φάσμα (Σχ. 26) της ένωσης (3β) με αντισταθμιστικά τα ιόντα PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

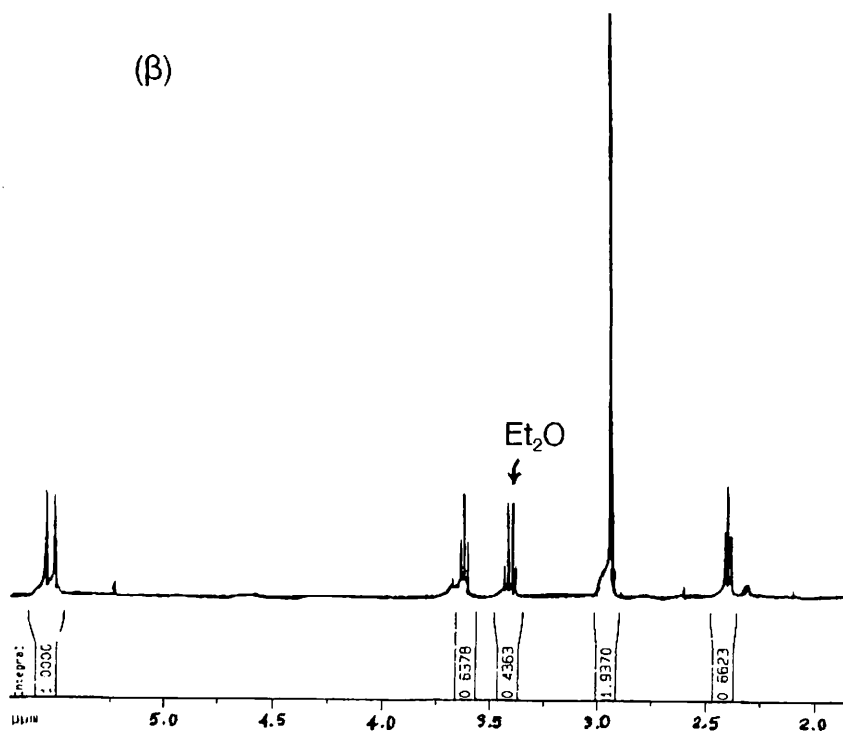
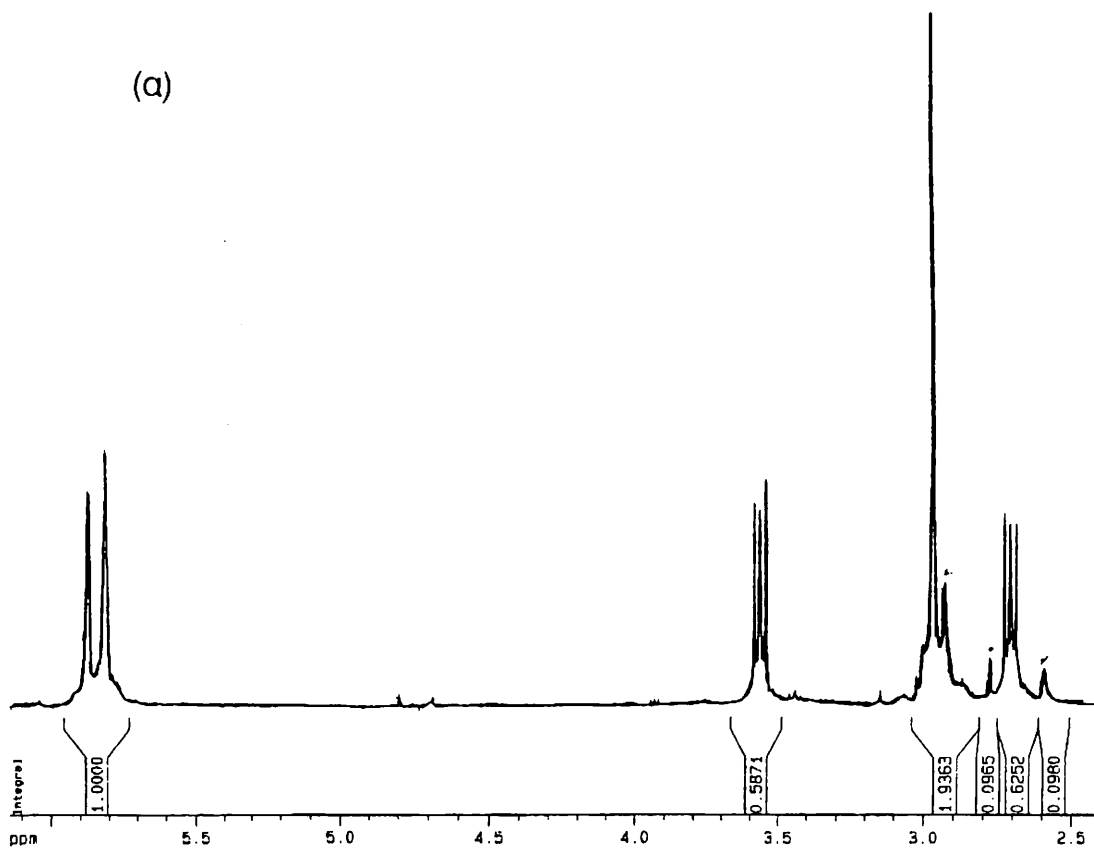
Ανάλογα έχουν ερμηνευθεί και τα <sup>1</sup>H-NMR φάσματα των ενώσεων (9) (Σχ. 28β), 10 (Σχ. 29), και (13) (Σχ. 30β).



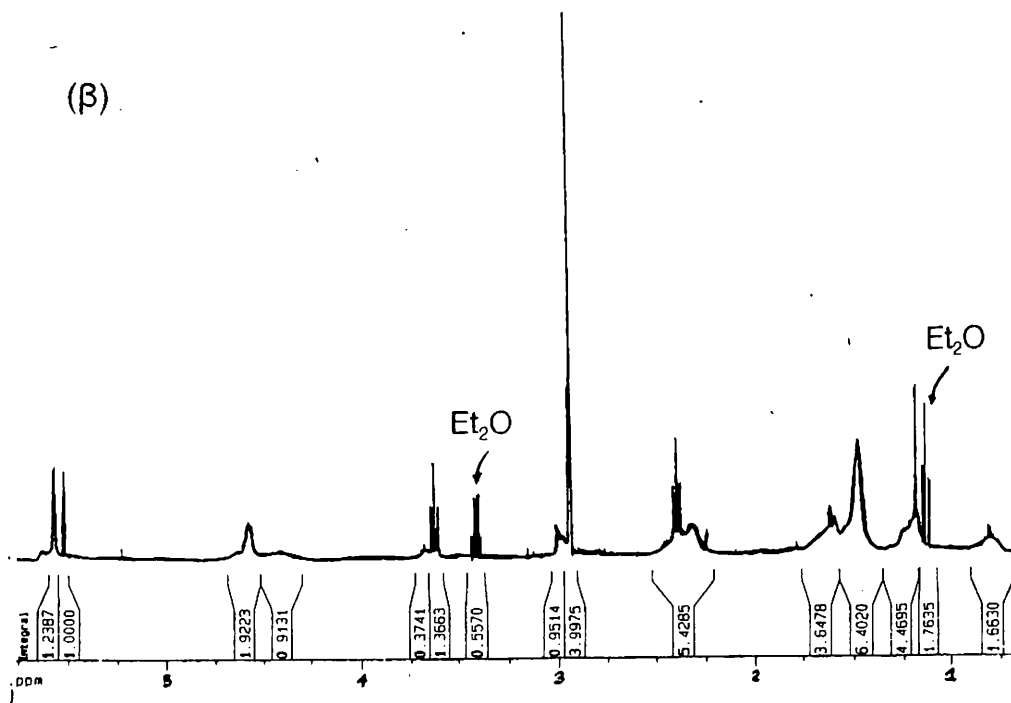
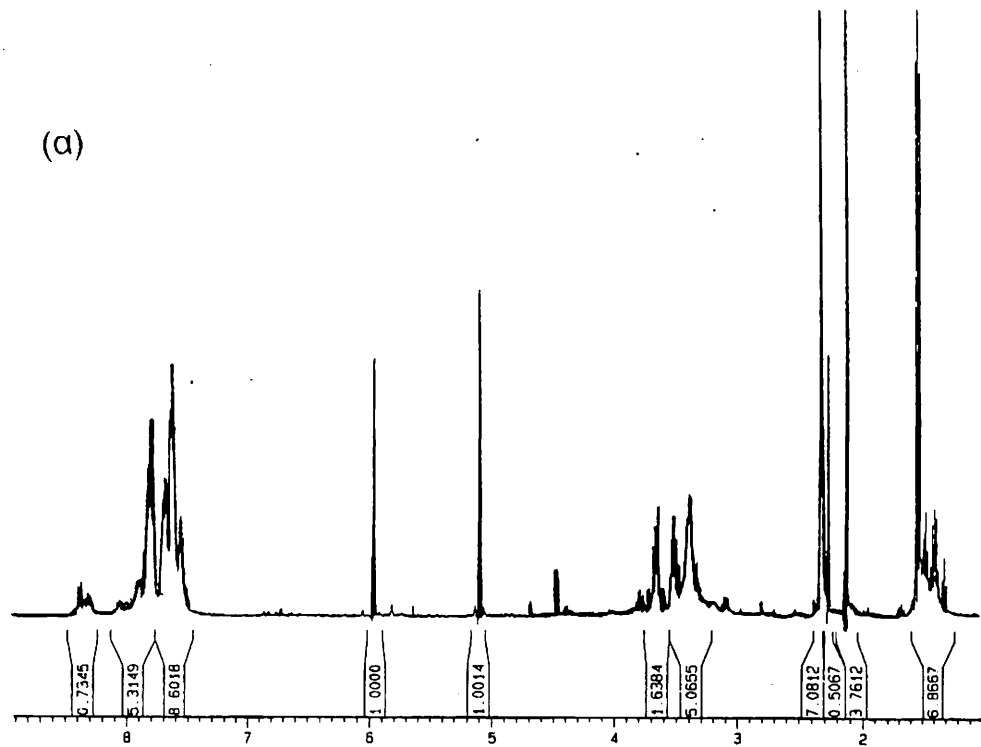
Σχ. 25 Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  του συμπλόκου  $(\text{L.HCl})_2\text{RhCl}$  ( $3\alpha$ )  
(α) σε  $\text{D}_2\text{O}$  (β) σε  $\text{DMSO-d}_6$ .

Σχ. 26 Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  του συμπλόκου [(L.HCl)(L.HPF<sub>6</sub>)Rh][PF<sub>6</sub>], (3β)  
(α) σε DMSO-d<sub>6</sub> και (β) σε D<sub>2</sub>O.



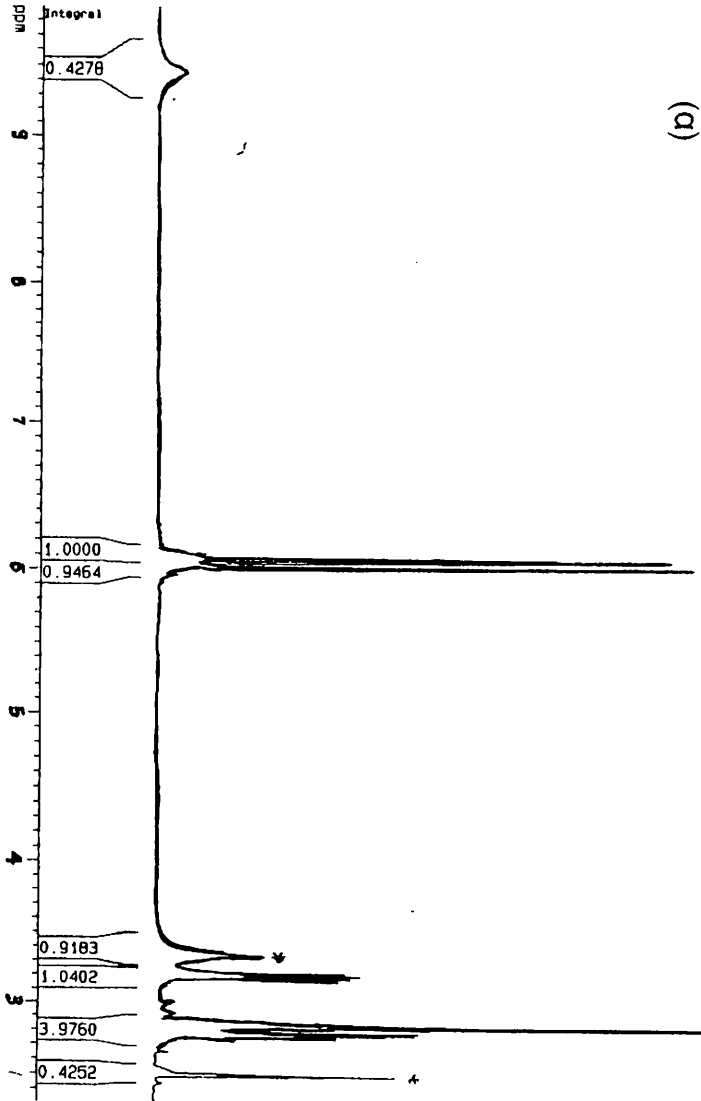


Σχ. 27 Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$   
 (α) του συμπλόκου  $\text{LRhCl}_2$  (4), (β) του συμπλόκου  $\text{LRhI}_2$  (5)



Σχ. 28 Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR  
 (α) του συμπλόκου LRhI<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>), (8), (β) του συμπλόκου (LRhI)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, (9)

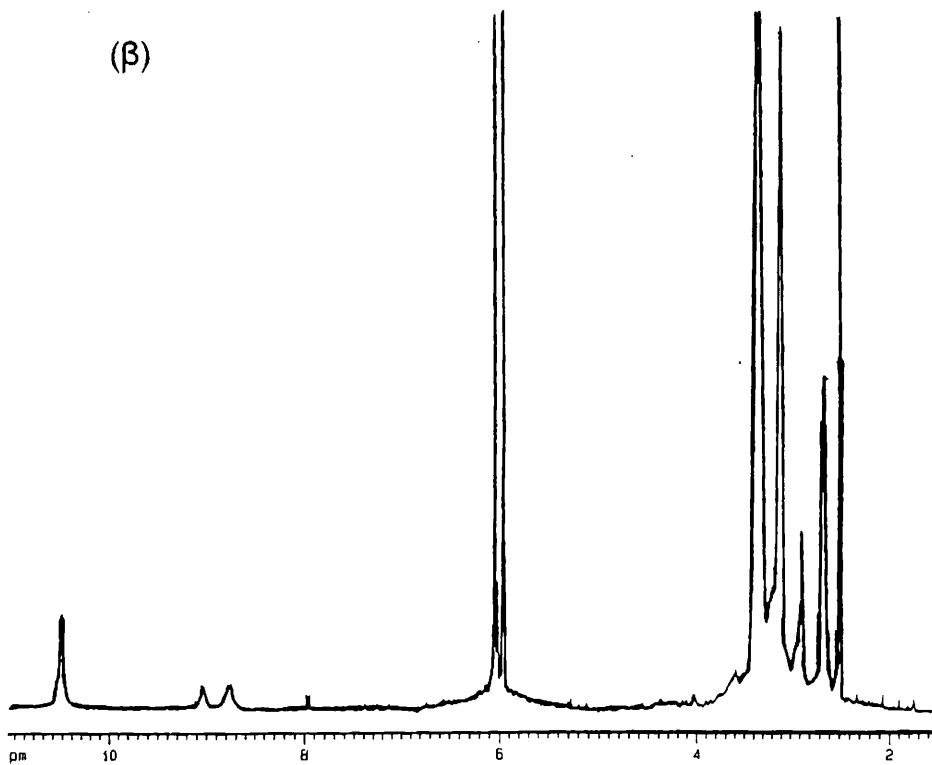
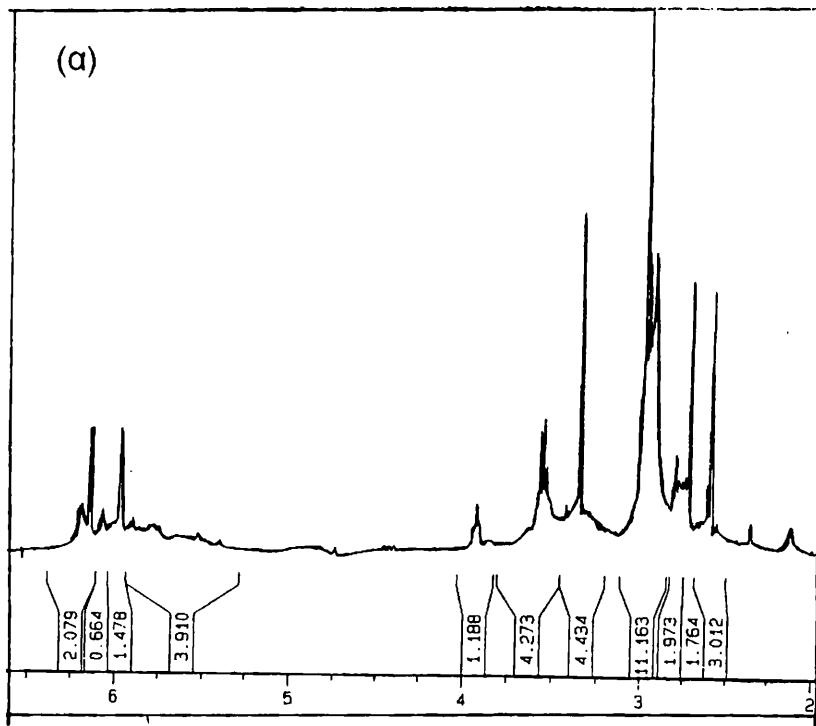
(a)



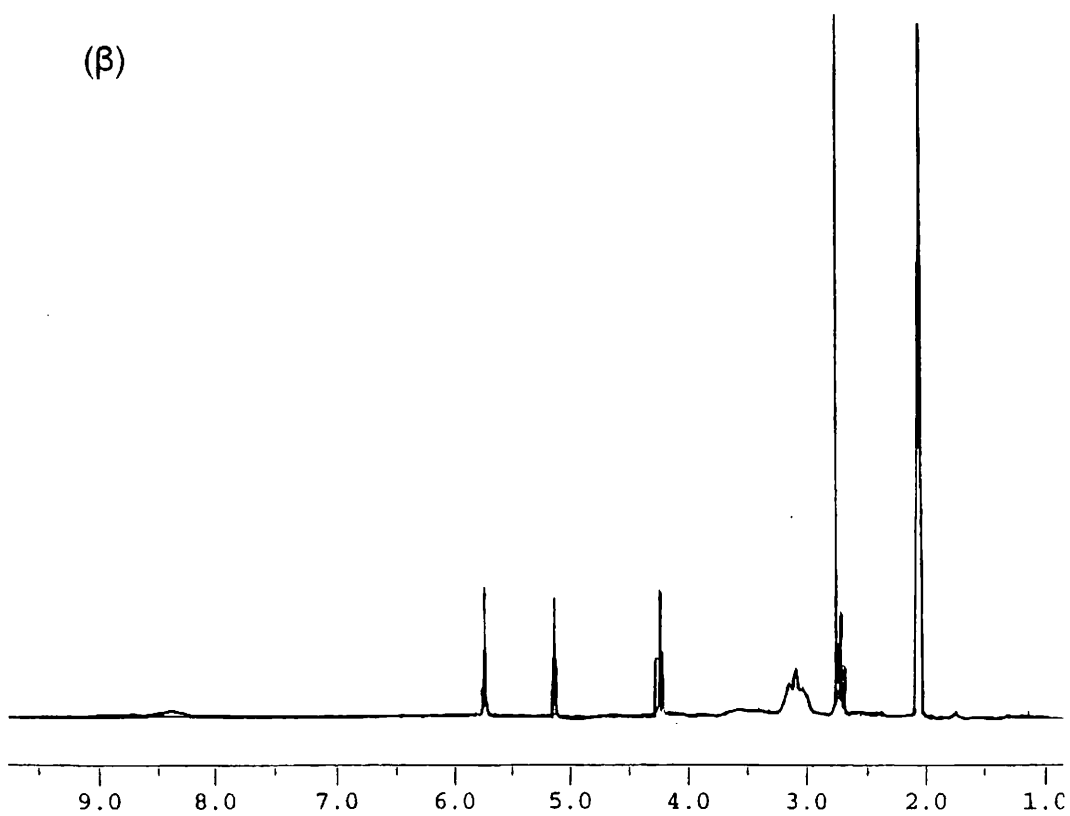
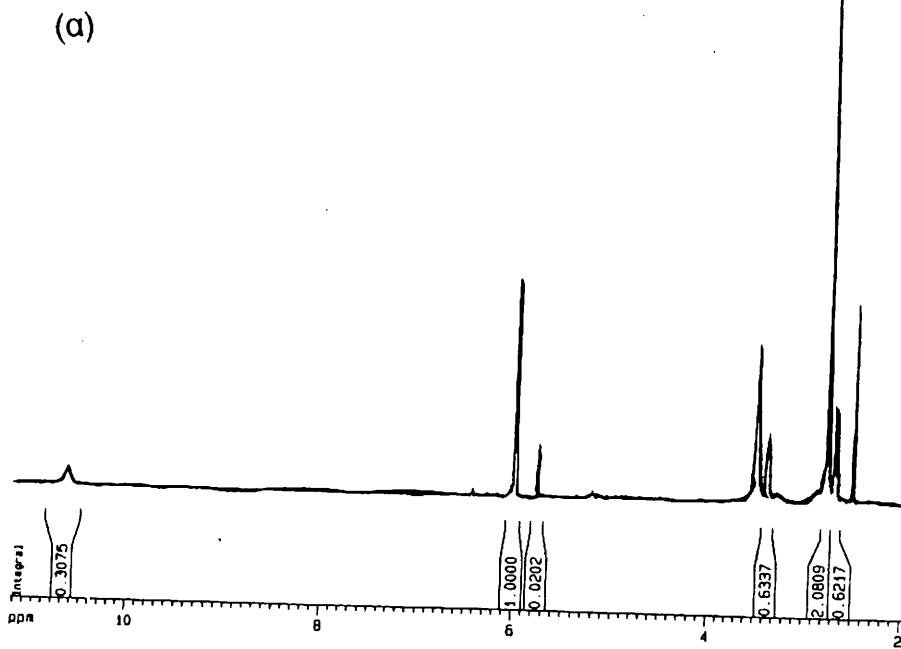
(b)



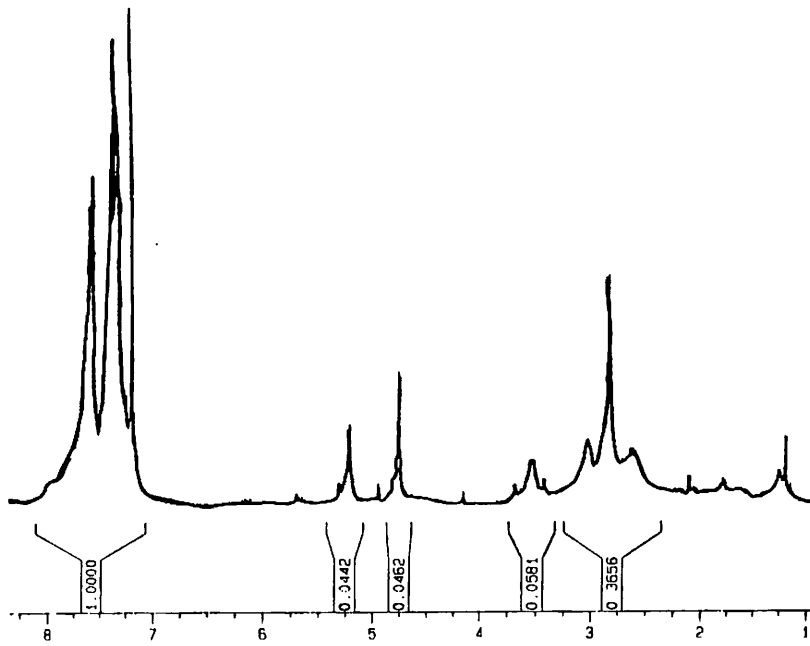




Σχ. 29 Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  του συμπλόκου  $[\text{LRh}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{BF}_4]_2$ , (10)  
 (α) σε  $\text{D}_2\text{O}$  (β) σε  $\text{DMSO-d}_6$ .



Σχ. 30 Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$   
 (α) του συμπλόκου  $[(\text{L.HCl})\text{RhCl}_2]_2$ , (6β)  
 (β) του συμπλόκου  $(\text{L.HCl})\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_2$ , (13)



Σχ. 31 Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του συμπλόκου,  $(\text{L.HCl})\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)$ , (7)

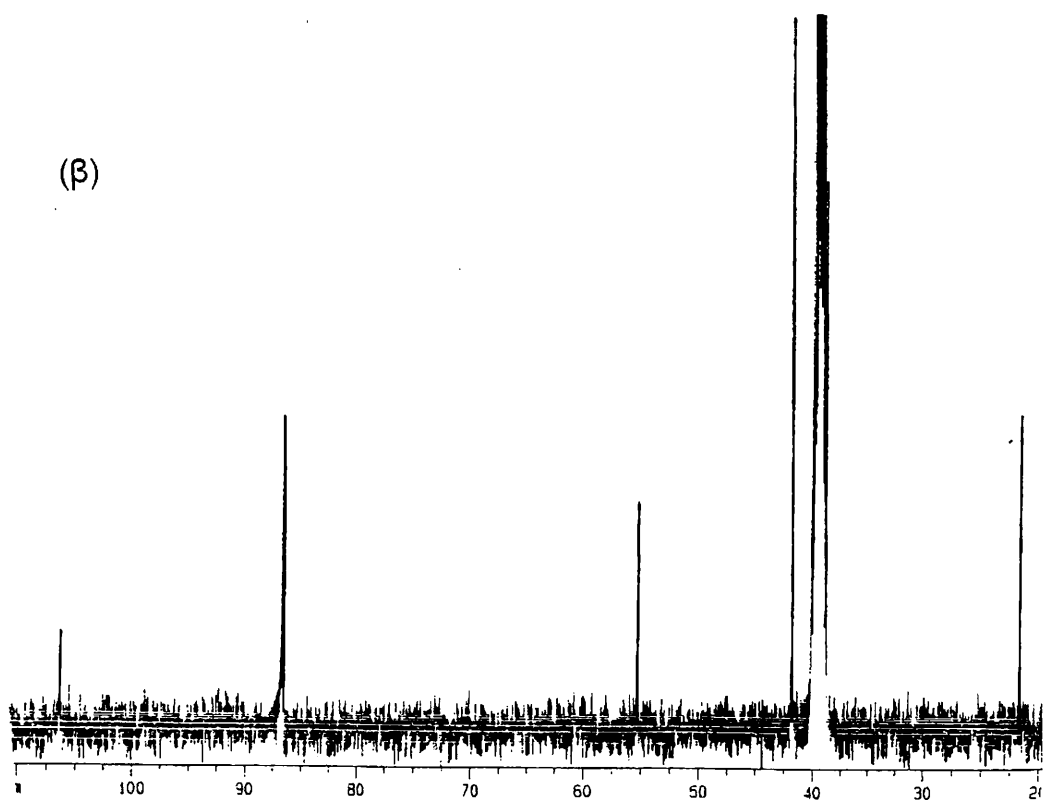
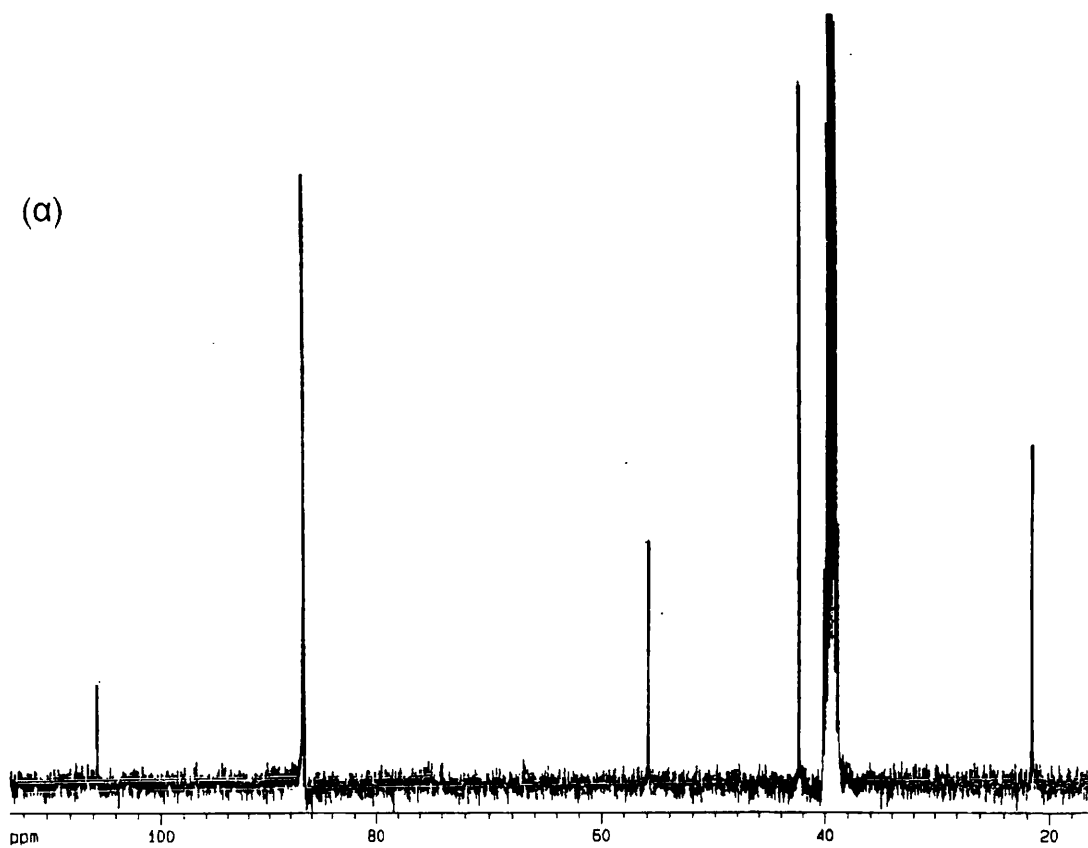
### 6.2.3 Φασματοσκοπία $^{13}\text{C-NMR}$

Οι χημικές μετατοπίσεις των ενώσεων Rh(III) παρουσιάζονται στον πίνακα ΙΧ, ενώ τα φάσματα παραθέτονται στα Σχ. 32-35. Η απόδοση των κορυφών των συμπλοκών ενώσεων έγινε όπως και για τις ενώσεις Rh(I). Στα σύμπλοκα (8), (7) οι άνθρακες του βενζολικού δακτυλίου εμφανίζονται σαν οξείες κορυφές στα 135-129 ppm.

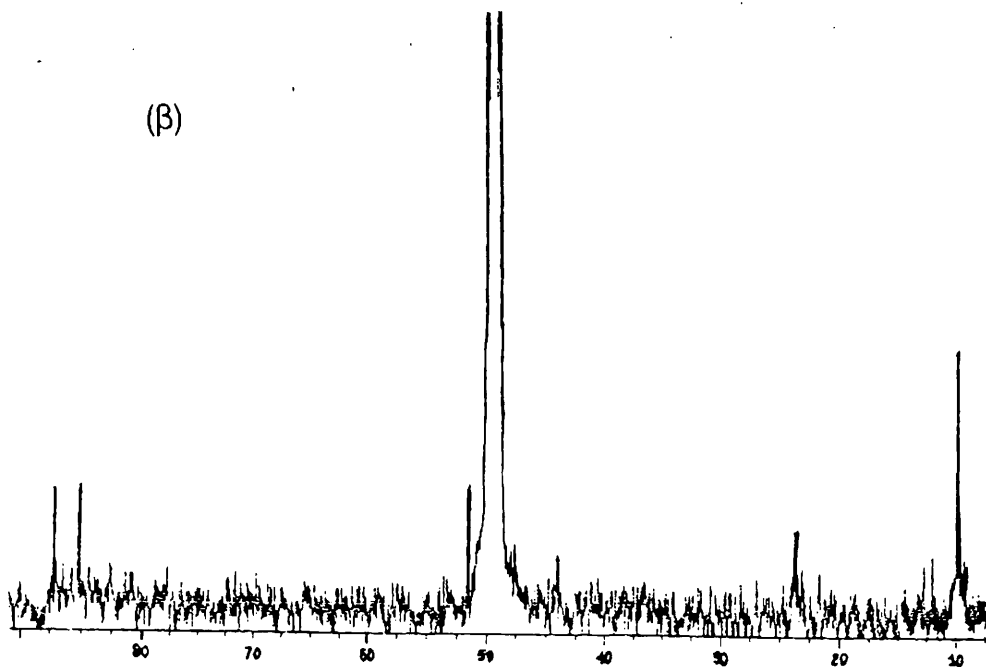
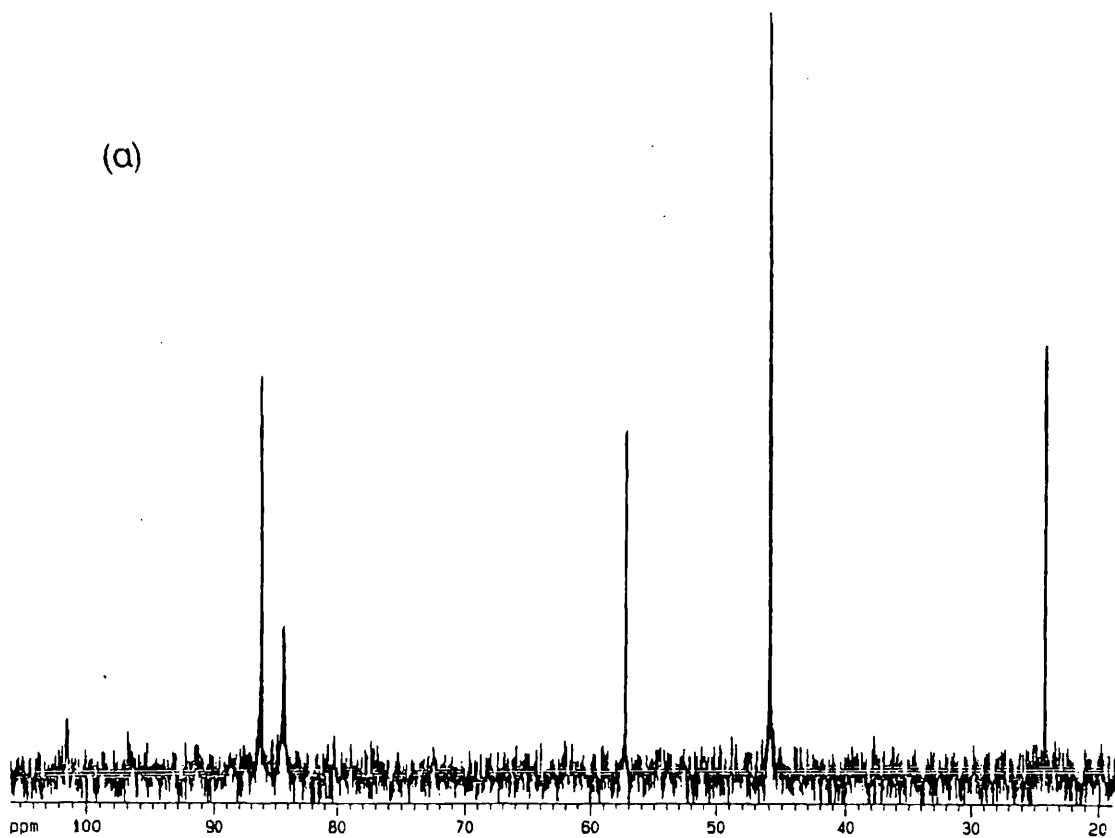
Πίνακας ΙΧ. Φασματοσκοπικά δεδομένα  $^{13}\text{C-NMR}$  των ενώσεων Rh(III).

Ενώσεις	Ph	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_2)\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}_4$	$\text{CH}_2\text{N}$	$\text{NMe}_2$	$\text{CH}_2$
(5) <sup>β</sup>		105,2(s)	92.3, 89.5	56,8 (s)	44,2 (s)	24,3 (s)
4 <sup>γ</sup>		101,5 (s)	86.3, 86.2	57,3 (s)	45,9 (s)	24,2 (s)
(3α) <sup>γ</sup>		106,3	86.7, 86.6	55,3	41,4	21,6 (s)
(3β) <sup>ε</sup>		110,7	109.7, 109	79,6 (s)	65,5 (s)	45,0 (s)
(8) <sup>ε</sup>	135.4-128.7	108,1	93.7, 87.9	66,27 (s)	48,46 (s)	23,76(s)
(9) <sup>β</sup>			87.15, 85.22	51,65 (s)	44,05 (s)	23,81(s)
(6β) <sup>α</sup>		108,2 (s)	87.7, 86.0	53,57(s)	42,10 (s)	21,12(s)
			2xd, J=7.2Hz			
(7) <sup>β</sup>	135.4, 127.6	114,25 (s)	88.68, 84.97	55,16 (s)	44,11 (s)	22,41 (s)

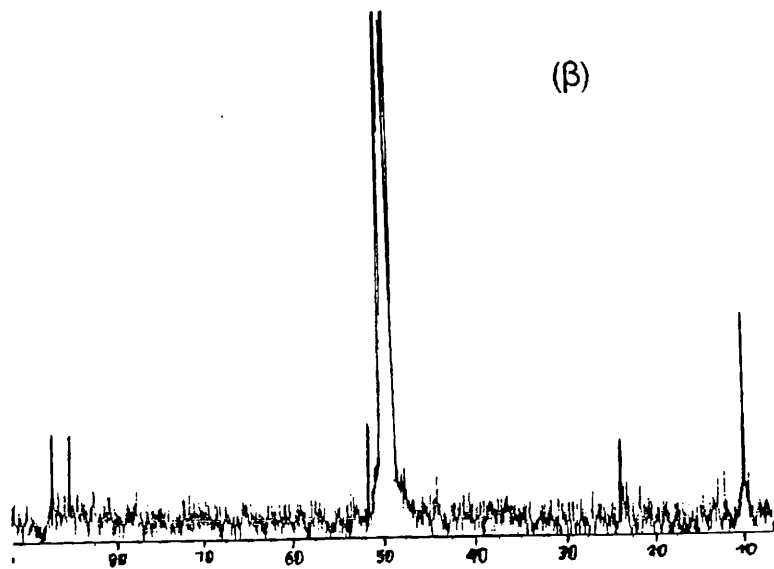
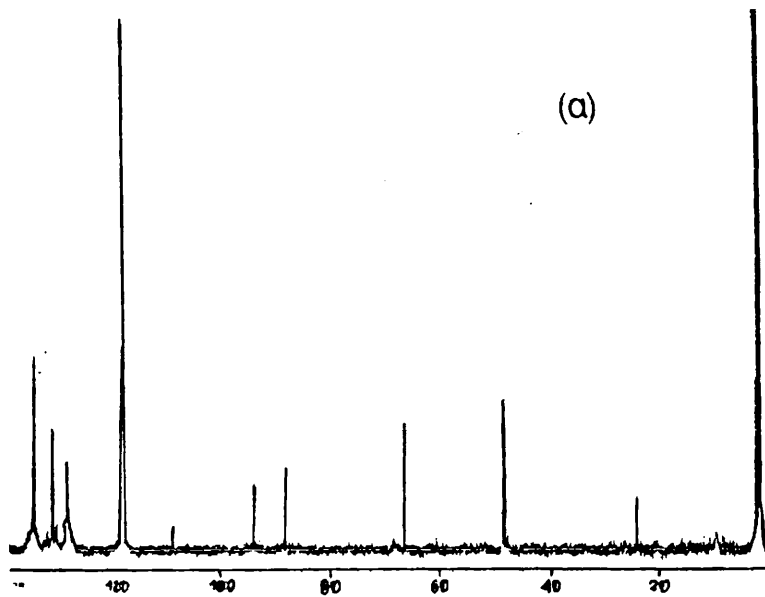
{α = Dmsο-d<sub>6</sub>, β = CDCl<sub>3</sub>, γ = D<sub>2</sub>O, δ = (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, ε = CD<sub>3</sub>CN}.



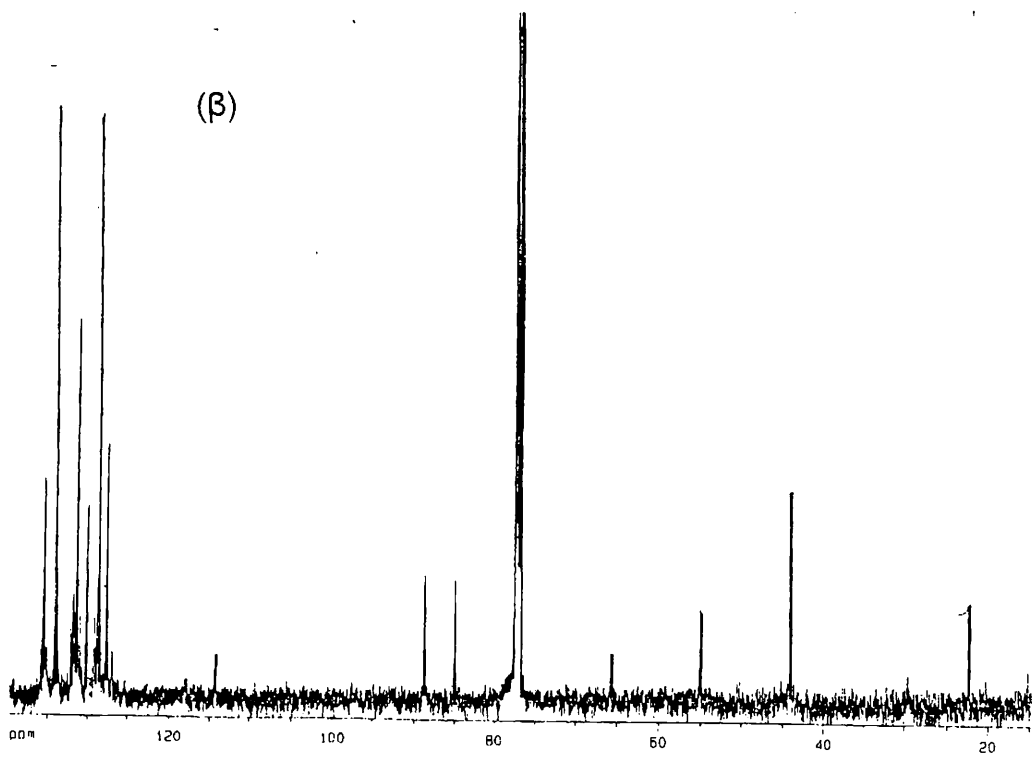
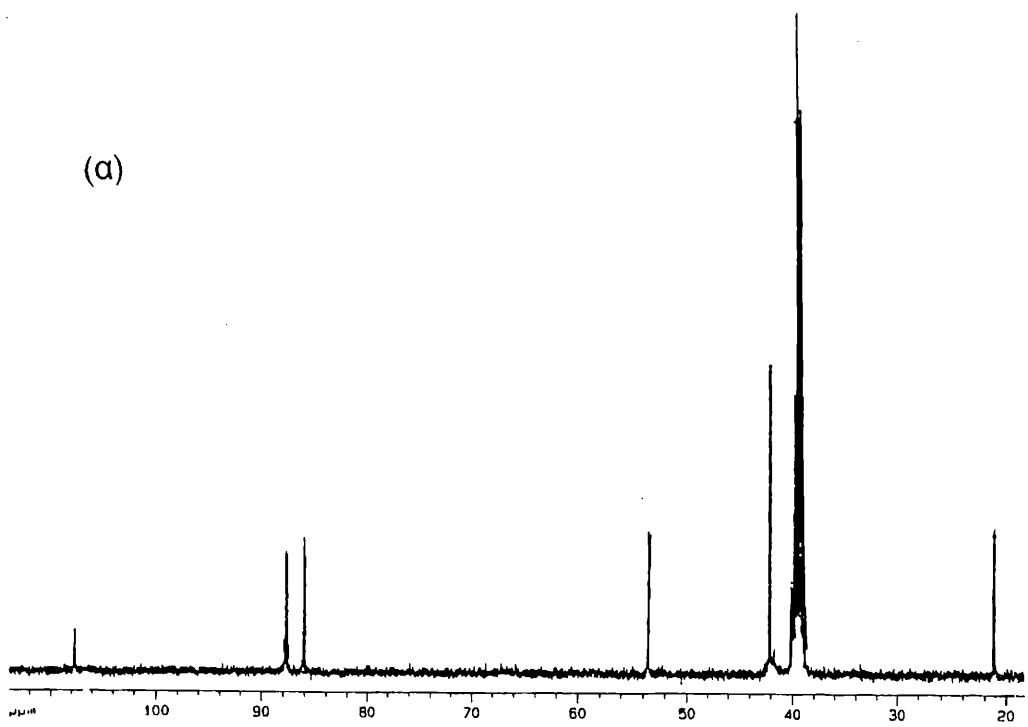
Σχ. 32 Φάσματα  $^{13}\text{C}$ -NMR των συμπλόκων (α),  $(\text{L.HCl})_2\text{RhCl}$ , (3α) και (β),  $(\text{L.HCl})(\text{L.HPF}_6)\text{Rh}(\text{PF}_6)$ , (3β).



Σχ. 33 Φάσματα  $^{13}\text{C}$ -NMR των συμπλόκων (α),  $\text{LRhCl}_2$ , (4) και (β),  $\text{LRhI}_2$ , (5).



Σχ. 34 Φάσματα  $^{13}\text{C}$ -NMR των συμπλόκων (α),  $\text{LRhI}_2(\text{PPh}_3)$  (8), και (β),  $(\text{LRhI})_2(\text{BF}_4)_2$  (9).



Σχ. 35 Φάσματα  $^{13}\text{C-NMR}$  των συμπλόκων (α),  $[(\text{L.HCl})\text{RhCl}_2]_2$ , (6β)  
και (β),  $(\text{L.HCl})\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)$ , (7)



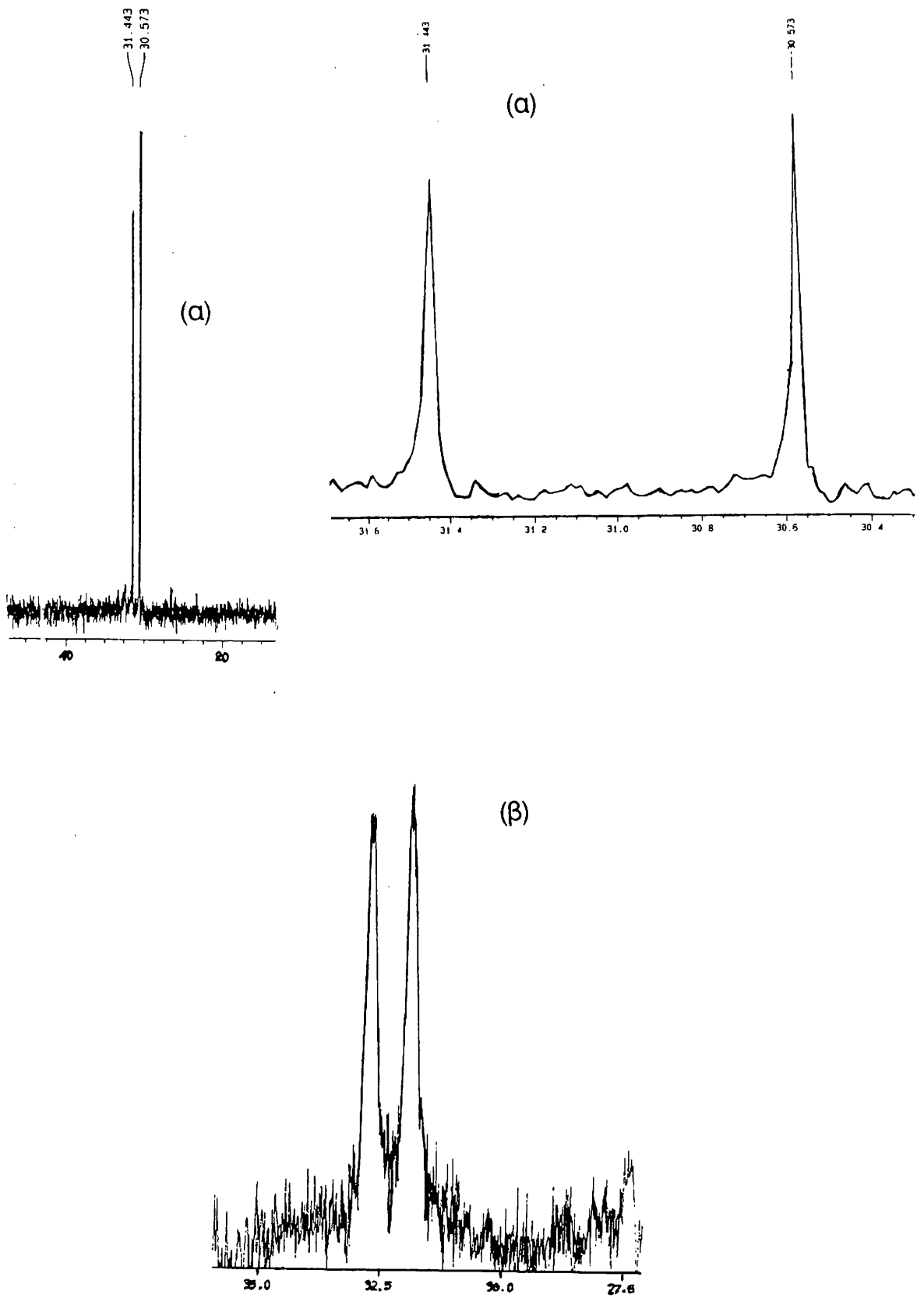
#### 6.2.4 Φασματοσκοπία $^{31}\text{P}$ -NMR

Στο φάσμα  $^{31}\text{P}$ -NMR των συμπλόκων (7), (8) παρατηρούμε από μια διπλή κορυφή αντίστοιχα, λόγω σύζευξης των πυρήνων  $^{103}\text{Rh}$  και  $^{31}\text{P}$ . Οι χημικές μετατοπίσεις των συμπλόκων ενώσεων παρουσιάζονται στον πίνακα X και τα φάσματα ακολουθούν στο Σχ. 36. Οι τιμές της σταθεράς σύζευξης  $J_{\text{Rh-P}} \cong 130 \text{ Hz}$ , είναι σύμφωνες με αυτές άλλων αντίστοιχων ενώσεων [11].

Πίνακας X. Χημικές μετατοπίσεις  $\delta$ ,  $^{31}\text{P}$  (ppm)

Ενώσεις	$\text{PPh}_3$
(8) <sup>α</sup>	31.4, 30.5 ( $J_{\text{Rh-}^{31}\text{P}} = 140,9 \text{ Hz}$ )
(7) <sup>α</sup>	32.8, 32.6 ( $J_{\text{Rh-}^{31}\text{P}} = 133,3 \text{ Hz}$ )

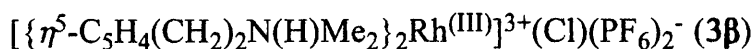
{ $\alpha = \text{CDCl}_3$ }



Σχ. 36 Φάσματα  $^{31}\text{P}$ -NMR

(α) του συμπλόκου  $\text{LRhI}_2(\text{PPh}_3)_3$ , (8) σε δυο διαφορετικές κλίμακες  
 (β) του συμπλόκου  $(\text{L.HCl})\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , (7)

### 6.2.5 Δομή του συμπλόκου



Κατάλληλοι κρύσταλλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αναπτύχθηκαν απο αργή διάχυση αιθέρα σ'ένα αιθανολικό διάλυμα του συμπλόκου στους  $-20^\circ\text{C}$ . Τα δεδομένα για την ένωση συλλέχθηκαν σε θερμοκρασία,  $\Delta = 293\text{K}$  σ'ένα περιθλασίμετρο ENRAF-NONIUS, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία  $\text{MoK}\alpha$ , και μονοχρωμάτορα απο γραφίτη. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα CRYSTALS [48] σε υπολογιστή.

Επομένως η βελτίωση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την μη κεντροσυμμετρική ομάδα χώρου.

Τα δυο μοντέλα βασίζονται είτε στην κεντροσυμμετρική ομάδα χώρου  $\text{P}\bar{1}$  με την επαναλαμβανόμενη μονάδα  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{H})_2\text{Rh}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}]$  στην ασύμμετρη κυψελίδα, ή στην μη κεντροσυμμετρική ομάδα χώρου  $\text{P}1$  με την ομάδα  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{H})_2\text{RhCl}]$  στην ασύμμετρη κυψελίδα. Οι μέσες τιμές των μοριακών αποστάσεων λήφθηκαν από την πρώτη βελτίωση στη μη-κεντροσυμμετρική υπόθεση. Παρόλη τη σχετικά χαμηλή αναλογία δεδομένων/παραμέτρους, τα μη-υδρογονοειδή άτομα έχουν βελτιωθεί ανισοτροπικά Τα άτομα υδρογόνου  $\text{H}(1)$  και  $\text{H}(2)$ , τα οποία είναι συνδεδεμένα με τα άτομα αζώτου ( $\text{N}$ ), εντοπίστηκαν από χάρτες διαφορών Fourier.

Ένα διάγραμμα ORTEP του συμπλόκου (3β) εικονίζεται στο Σχ.37α. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες που σχηματίζουν οι δεσμοί του συμπλόκου εικονίζονται στον πίνακα XI. Η μοναδιαία κυψελίδα περιέχει 4 μόρια (Σχ. 37β). Στο Σχ. 37α εικονίζονται οι διαμετρικά αντίθετες θέσεις των δυο μη ισοδυνάμων αλυσίδων  $(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{H}$  ενώ παρουσιάζεται και η μάλλον κοντινή απόσταση της αλληλεπίδρασης του αμμωνιακού πρωτονίου  $\text{H}(2)$  και του  $\text{Cl}$  ( $1.962(4)$  Å. Η απόσταση του πρωτονίου  $\text{H}(1)$  απο το άλλο κατιόν ροδοκενίου ( $\text{Cl-H}(1)$ ) είναι  $2.06(2)$  Å. Επομένως η κρυσταλλική δομή μπορεί να περιγραφεί σαν μια συνάθροιση σειράς αλυσίδων υποκατεστημένων αμμωνιακών κατιόντων ροδοκενίου τα οποία συνδέονται με γέφυρες  $\text{H}\dots\text{Cl}\dots\text{H}$ . Στη δομή αυτή είναι δύσκολο να διευκρινιστεί ο ρόλος των ανιόντων  $\text{PF}_6^-$  για την εξουδετέρωση των φορτίων της δεύτερης ομάδας αμμωνίου. Παρολαυτά η σταθεροποίηση της δομής του συμπλόκου στον κρύσταλλο δείχνει να καθορίζεται από το μικρό ανιόν χλωρίου. Επιτυγχάνεται μέσω δεσμών

υδρογόνου στους οποίους συμμετέχουν τα ανιόντα χλωρίου Cl<sup>-</sup>. Όπως συνήθως παρατηρείται, και σε παρόμοιες ενώσεις ο δακτύλιος κυκλοπενταδιενυλίου είναι ελαφρά παραμορφωμένος απο το επίπεδο των C(1), C(2), C(3), C(4), C(5). Το άτομο του Rh είναι τοποθετημένο ακριβώς κάτω από τον άξονα του δακτυλίου Cp και οι μικρές αποκλίσεις απο τη μέση τιμή των αποστάσεων Rh-C είναι αμελητέες.

Πίνακας XI : Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνιών (°) για το σύμπλοκο [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Rh<sup>(III)</sup>]<sup>3+</sup>(Cl)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>

**Μέση τιμή των αποστάσεων Rh(1)-C(Cp) : 2,16(1)**

Rh(1)-C(5)	2,22(1)	Rh(1)-C(10)	2,19(1)
------------	---------	-------------	---------

**Μέση τιμή των αποστάσεων C-C του δακτυλίου Cp : 1,40(2)**

C(5)-C(51)	1,574(9)	C(6)-C(61)	1,63(1)
------------	----------	------------	---------

C(5)-C(52)	1,533(9)	C(6)-C(62)	1,52(1)
------------	----------	------------	---------

**Μέση τιμή των αποστάσεων C-N : 1,47(2)**

N(1)-H(1)	1,02(5)	N(2)-H(2)	1,05(6)
-----------	---------	-----------	---------

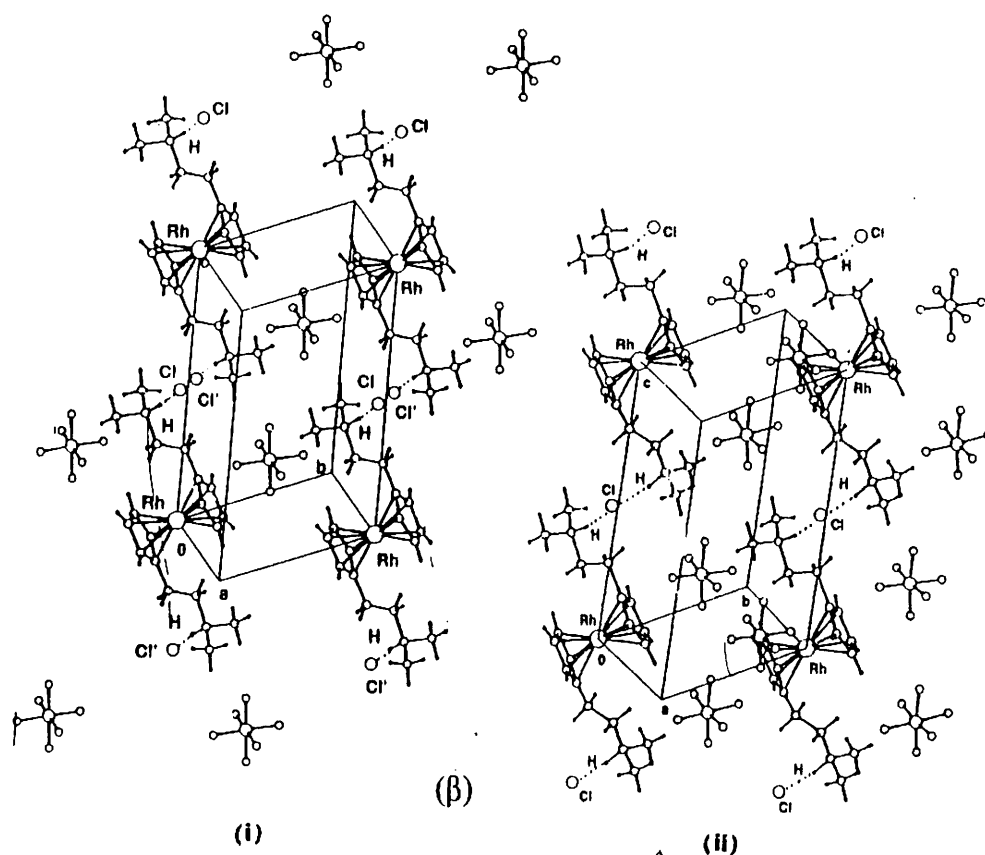
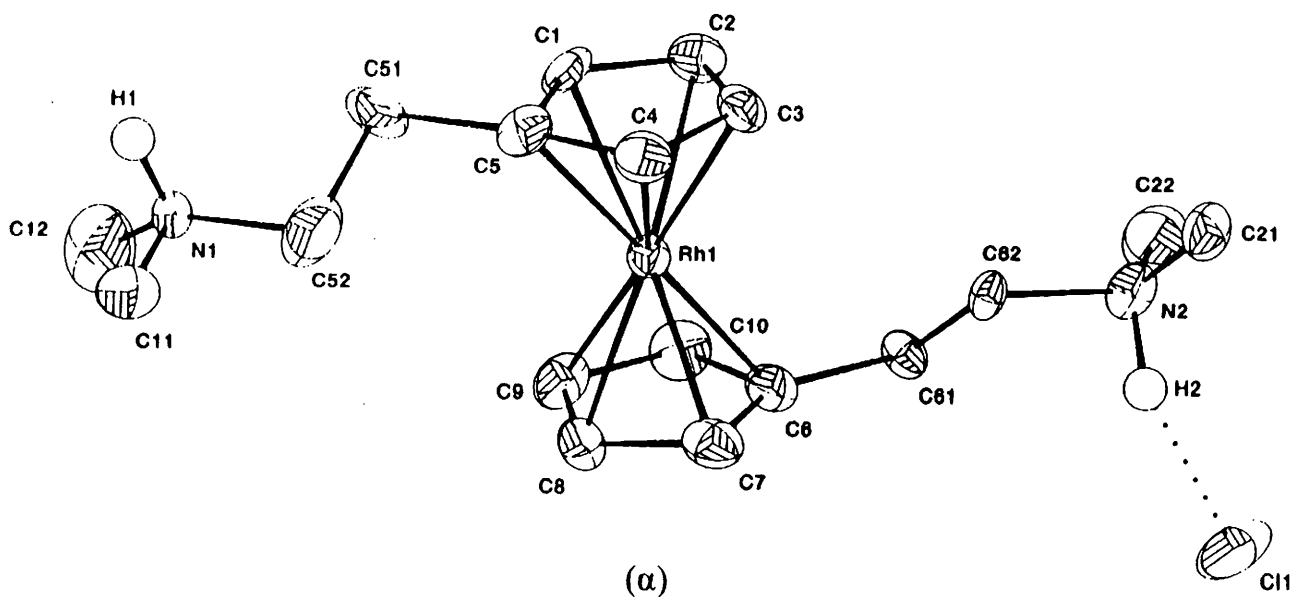
H(1)-Cl(1)	2,06(2)	H(2)-Cl(1)	1,962(4)
------------	---------	------------	----------

C(52)-N(1)-H(1)	110,8(64)	C(11)-N(1)-H(1)	97,4(69)
-----------------	-----------	-----------------	----------

**Αντισταθμιστικό ιόν [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> :**

P-F	1,56(1)	F-P-F	89,90(9)
-----	---------	-------	----------

			172,91(9)
--	--	--	-----------



Σχ. 37. (α) Διάγραμμα ORTEP του συμπλόκου  $[(LHCl)(L.HPF_6)Rh(PF_6)]$ , (β)

(β) Στερεοδιάγραμμα του ίδιου συμπλόκου χρησιμοποιώντας (i) την κεντροσυμμετρική ομάδα χώρου  $P\bar{1}$  (ii) την μη-κεντροσυμμετρική ομάδα χώρου  $P1$ .

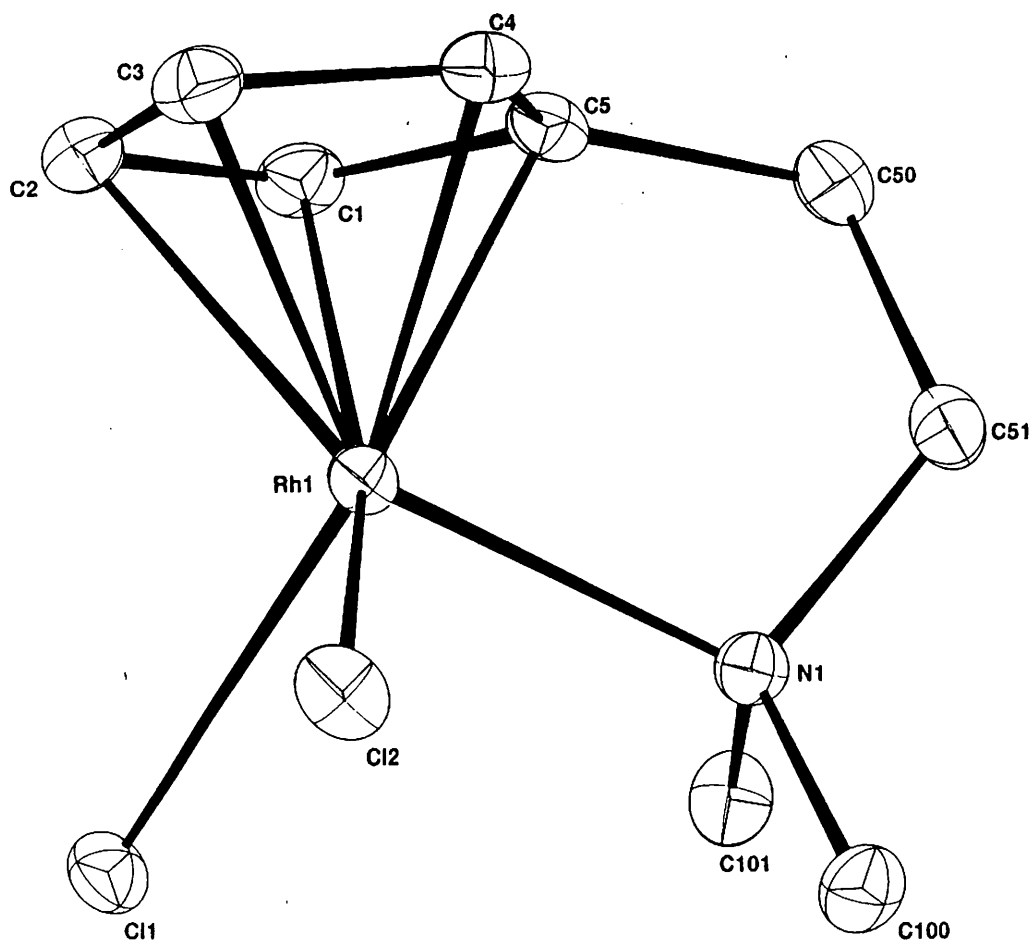
#### 6.2.6 Δομή του συμπλόκου [ $\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}\text{Rh}^{\text{(III)}}\text{Cl}_2$ ] (4)

Κατάλληλοι κρύσταλλοι για την επίλυση της δομής του συμπλόκου (4) με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X, αναπτύχθηκαν απο αργή διάχυση αιθέρα σ'ένα διάλυμα χλωροφορμίου του συμπλόκου [ $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{Me}_2\}\text{Rh}^{\text{(I)}}(\text{COD})\text{]}^+(\text{Cl}^-)$  (1). Κατά την προσπάθεια κρυστάλλωσης του συμπλόκου (1) όπου το ρόδιο είναι στην οξειδωτική κατάσταση (I), απομονώθηκαν μονοκρύσταλλοι του συμπλόκου (4), και μικροκρύσταλλοι του συμπλόκου (1). Το διάγραμμα ORTEP του συμπλόκου (4) φαίνεται στο Σχ. 38.

Τα δεδομένα για την ένωση συλλέχθηκαν σε θερμοκρασία  $\Delta = 293\text{K}$  σε περιθλασίμετρο ENRAF-NONIUS, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία MoK $\alpha$ , και μονοχρωμάτορα απο γραφίτη.

Παρόμοιες δομές, όπως η [ $\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}\text{Rh}^{\text{(III)}}\text{I}_2$ ] έχουν αναφερθεί από τον *Jutzi* [11].

Οι αποστάσεις δεσμού και οι γωνίες που σχηματίζουν οι δεσμοί του συμπλόκου, όπως έχουν βρεθεί στην κρυσταλλική δομή του, δίνονται στον πίνακα XII. Παρατηρούμε ότι η πλευρική αμινομάδα NMe $_2$  είναι ενταγμένη με τρόπο χηλικό στο Rh(III). Η απόσταση του δεσμού Rh-N είναι 2.196(4) Å. Είναι ελαφρά μικρότερη απο αυτή που αναφέρθηκε για το σύμπλοκο [ $\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{Rh}^{\text{(III)}}\text{I}_2$ ] των 2.241(5) Å. Τα μήκη των δεσμών Rh-Cl είναι ίσα και της τάξης των 2.404(1) Å. Οι αποστάσεις μεταξύ του ροδίου και των ανθράκων του δακτυλίου κυμαίνονται από 2.096-2.162 Å. Επομένως το μέταλλο δεν εντοπίζεται ακριβώς κάτω από το δακτύλιο του κυκλοπενταδιενυλίου αλλά είναι στραμμένο προς τον C(5) κατά μικρό βαθμό. Και στην περίπτωση του συμπλόκου με τον υποκαταστάτη C $_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ , έχει αναφερθεί ίδια μετατόπιση προς τον άνθρακα του δακτυλίου ο οποίος είναι συνδεδεμένος με την πλευρική αλυσίδα. Η κρυσταλλική δομή επίσης δείχνει ότι τα CH $_2$ CH $_2$  άτομα της πλευρικής αλυσίδας είναι διευθετημένα κατά τον τρόπο zig-zag. Παρόμοια διευθέτηση έχει αναφερθεί και για τις ενώσεις Mo(II) [1], Rh(III) [11] και Ir(III) [11].



Σχ. 38 Διάγραμμα ORTEP του συμπλόκου (4).

Πίνακας XII. Αποστάσεις δεσμών (Å) και γωνίες (°) του συμπλόκου (4)

Rh(1)-Cl(1)	2.404(1)	Rh(1)-N(1)-C(51)	104.3(3)
Rh(1)-Cl(1)	2.404(1)	Cl(1)-Rh(1)-C(5)	133.7(2)
Rh(1)-N(1)	2.196(4)	Cl(1)-Rh(1)-Cl(2)	89.38(5)
Rh(1)-C(1)	2.120(5)	Cl(2)-Rh(1)-N(1)	95.7(1)
Rh(1)-C(2)	2.159(6)	N(1)-Rh(1)-C(1)	102.7(2)
Rh(1)-C(3)	2.160(6)	N(1)-Rh(1)-C(2)	141.4(2)
Rh(1)-C(4)	2.121(6)	N(1)-Rh(1)-C(4)	101.9(2)
Rh(1)-C(5)	2.096(6)	N(1)-C(51)-C(50)	111.8(5)
N(1)-C(51)	1.490(7)	C(3)-C(4)-C(5)	107.4(5)
N(1)-C(101)	1.488(7)	C(4)-C(5)-C(50)	124.2(5)
N(1)-C(100)	1.472(7)	C(1)-C(2)-C(3)	107.9(6)

### 6.3. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ Co(I), και Co(III)

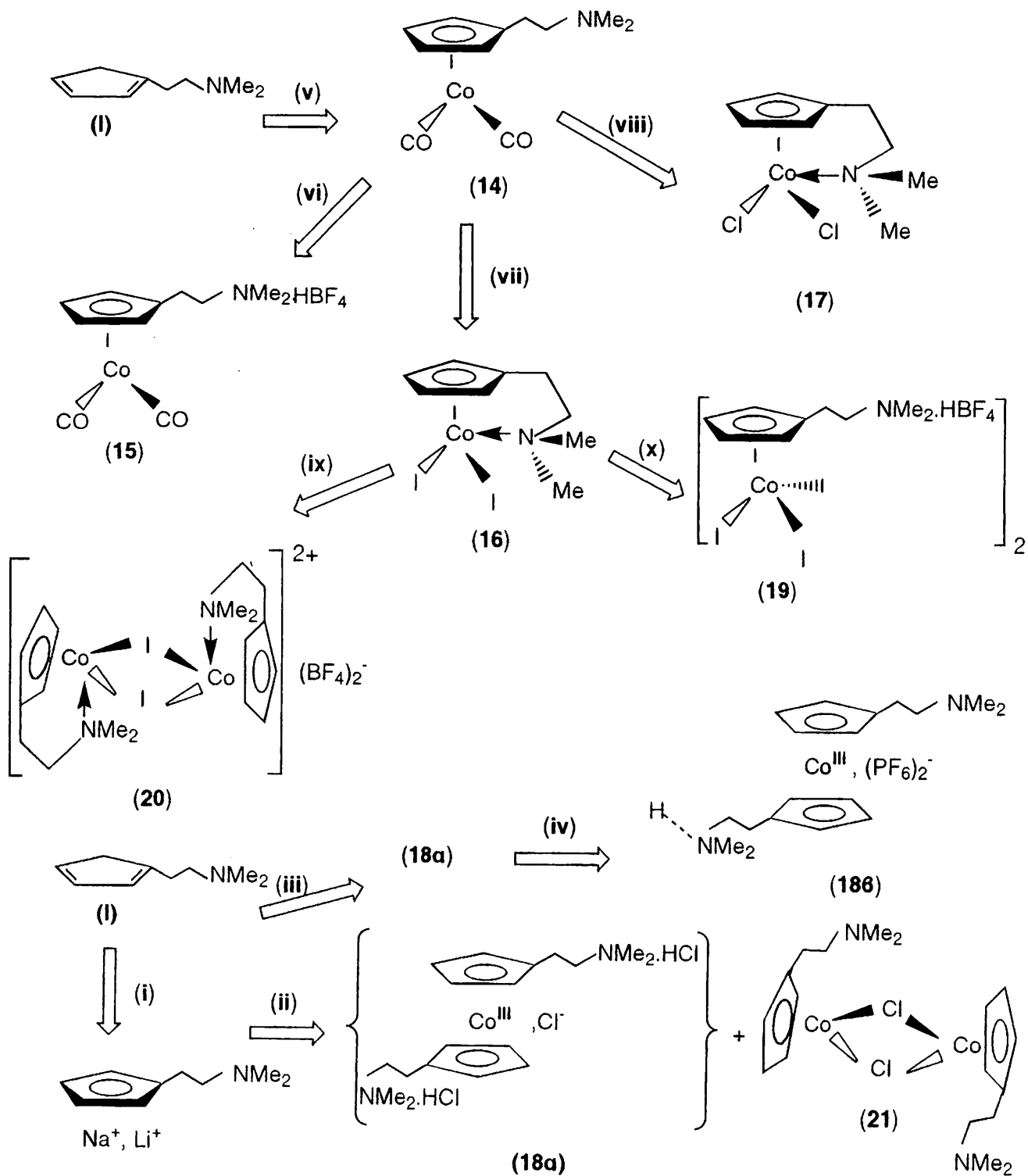
Οι χαρακτηριστικές [1] φυσικές ιδιότητες των συμπλόκων Co που συντέθηκαν εικονίζονται στον πίνακα XIII. Όπως και για τις ενώσεις Rh (I, III) έτσι και στη συγκεκριμένη περίπτωση των ενώσεων Co η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι χρήσιμη για την απόδοση των χαρακτηριστικών κορυφών των συμπλόκων. Παρέχει σημαντικές πληροφορίες στην περίπτωση των καρβονυλικών συμπλόκων (14, 15), καθώς και για τις ενώσεις οι οποίες έχουν πρωτονιωμένο το άζωτο της πλευρικής αμινομάδας (NMe<sub>2</sub>). Η πρωτονίωση ή όχι του αζώτου αυτού παρέχει μια πρώτη ένδειξη για την πιθανή δομή αυτών των ενώσεων. Σε κάθε περίπτωση πάντως, τα πιο χρήσιμα συμπεράσματα για τον τρόπο ένταξης της πλευρικής NMe<sub>2</sub> και επομένως την πιθανή δομή των συμπλόκων προέρχονται κυρίως από τη μελέτη των φασμάτων NMR πρωτονίου.

Πίνακας XIII. Φυσικές ιδιότητες των συμπλόκων Co(I), Co(III), (L= -C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>).

Σύμπλοκα	MB	χρώμα	απόδοση	
	(g/mol)		(%)	
LCo(CO) <sub>2</sub>	14	251,17	κόκκινο (l)	91
(L.HBF <sub>4</sub> )Co(CO) <sub>2</sub>	15	338,98	κίτρινο-καφέ (s)	81
LCoI <sub>2</sub>	16	448,95	μαύρο-πράσινο (s)	62
LCoCl <sub>2</sub>	17	266,05	πράσινο (s)	70
(L.HCl) <sub>2</sub> CoCl	18α	438,28	πράσινο (s)	50
L(L.HPF <sub>6</sub> )Co(PF <sub>6</sub> )	18β	622,05	κίτρινο (s)	41
[(L.HBF <sub>4</sub> )CoI <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	19	1065,54	πράσινο (s)	80
(LCoI) <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	20	817,71	πράσινο (s)	80

Επίσης στο Σχ.39 παριστάνονται και οι αντιδράσεις παρασκευής τους. Τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων για τα σύμπλοκα παρουσιάζονται στον πίνακα XIV.





Σχ. 39 Παρασκευές παραγώγων  $Co(I)$ ,  $Co(III)$  με τον υλοκαταστάτη  $C_5H_5(CH_2)_2NMe_2$ .

(i)  $I + NaH$

(ii)  $NaC_5H_4(CH_2)_2NMe_2 + CoCl_2$

(iii)  $I + CoCl_2$

(iv)  $(18a) + NH_4PF_6$

(v)  $I + Co_2(CO)_8$

(vi)  $(14) + HBF_4 \cdot Et_2O$

(vii)  $(14) + I_2$

(viii)  $(14) + Cl_2$

(ix)  $(16) + AgBF_4, (1:1)$

(x)  $(16) + HBF_4 \cdot Et_2O$

Πίνακας XIV. Στοιχειακή ανάλυση των συμπλόκων Co(I), Co(III).

Ενώσεις	C%		H%		N%	
	Υπολογ	Ευρεθ	Υπολογ	Ευρεθ	Υπολογ	Ευρεθ
14	52.60	52.50	5.62	5.49	5.58	5.41
15	38.97	37.89	4.46	4.06	4.13	4.16
16	24.07	24.31	3.14	3.12	3.12	3.20
17	40.63	39.98	5.30	5.36	5.26	5.10
18α	49.16	48.86	6.87	6.77	6.37	5.62
18β	34.75	34.64	4.69	4.68	4.50	4.16
19	26.43	25.89	3.45	3.10	3.42	3.42
20	20.14	20.56	2.81	2.59	2.61	2.53

Το διμερές του κοβαλτίου,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  και ο υποκαταστάτης  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  θερμαίνονται με κάθετο ψυκτήρα για περίπου 6 ώρες. Η δικαρβονυλική ένωση (14) λαμβάνεται σαν ένα ελαιώδες κόκκινο σύμπλοκο σε απόδοση ~90%, μετά από έκλυση μέσω silica-gel. Κατά την πρωτονίωση του εξαιρετικά ασταθούς ελαιώδους προϊόντος (14), με το αιθερικό σύμπλοκο  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  σε θερμοκρασία περιβάλλοντος καταβυθίζεται ένα κίτρινο-καφέ στερεό το οποίο είναι αρκετά υγροσκοπικό.

Επίσης κατά την οξείδωση του συμπλόκου (14) με στοιχειακό  $\text{I}_2$  σε  $\text{Et}_2\text{O}$ , καταβυθίζεται ένα μαύρο-πράσινο προϊόν (16), το οποίο είναι σταθερό στην ατμόσφαιρα. Η ένωση αυτή είναι διαλυτή σε  $\text{CHCl}_3$ , THF,  $\text{CH}_3\text{CN}$  και DMSO. Ανάλογα έχει συντεθεί και το διχλώρο παράγωγο (17) με χηλική ενδομοριακή ένταξη της  $\text{NMe}_2$ . Το μπλέ-πράσινο στερεό εκπλένεται με  $\text{CH}_3\text{CN}$ , οπότε διαχωρίζεται ένα πράσινο σύμπλοκο (17) το οποίο είναι διαλυτό στο νερό και στο DMSO, καθώς επίσης και ένα μπλέ προϊόν διαλυτό στο  $\text{CH}_3\text{CN}$  το οποίο πιθανόν είναι  $\text{CoCl}_2$ . Η ύπαρξη παραμαγνητικών ιόντων  $\text{Co(II)}$  (λόγω του  $\text{CoCl}_2$  που σχηματίζεται) διαπιστώνεται και από το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του συμπλόκου. Παρατηρούνται φαρδείς κορυφές γεγονός το οποίο δηλώνει τη δυσκολία στην απομάκρυνση των παραμαγνητικών ιόντων. Σε νερό το σύμπλοκο υφίσταται ταχεία υδρόλυση και παρέχει προϊόντα υδρόλυσης του τύπου  $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NCo}(\text{OH}_2)_2]^{2+}(\text{Cl})_2^-$ . Επίσης είναι δυνατό το άζωτο της πλευρικής αλυσίδας να είναι πρωτονιωμένο δεδομένου ότι το νερό δρα σαν ασθενές οξύ. Η μοριακή αγωγιμότητα  $\Lambda_M$  ενός διαλύματος συγκέντρωσης  $10^{-3}\text{M}$  είναι  $256 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , χαρακτηριστική για ένα τύπο συμπλόκου 1:2. Το pH του διαλύματος είναι αρκετά όξινο (pH = 2.53, όταν η συγκέντρωση  $C = 1,2 \times 10^{-3}\text{M}$ ),

δικαιολογώντας το σχηματισμό συμπλόκων του πιο πάνω τύπου. Ανάλογες ενώσεις όπως οι (14), (16) έχουν αναφερθεί από τον Jutzki [49]. Από την άλλη ελάχιστα είναι τα χλώρο παράγωγα υποκαταστημένων κυκλοπενταδιενυλίων. Αυτό γιατί γενικά τα χλώρο και βρώμο παράγωγα είναι λιγότερο σταθερά συγκριτικά με τα ιώδο ανάλογα [3]. Για παράδειγμα σε χαμηλές θερμοκρασίες το παράγωγο  $\text{CrCoCl}_2$  είναι πολυμερές [36].

Η ένωση (16) αποτελεί σημαντικό αρχικό αντιδραστήριο για τη σύνθεση και άλλων ενώσεων  $\text{Co(III)}$ . Έτσι κατά την προσθήκη ισομοριακής ποσότητας της ένωσης  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , σ'ένα διάλυμα  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  της (16) απομονώνεται το σύμπλοκο (19)  $[\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{Me}_2\}\text{Co}(\text{III})\text{I}_2]_2^{2+}(\text{BF}_4)_2^-$ , στο οποίο η  $\text{NMe}_2$  είναι πρωτονιωμένη. Επίσης κατά την προσθήκη ισομοριακής ποσότητας (1:1)  $\text{AgBF}_4$  στην (16) λαμβάνει χώρα καταβύθιση κολλοειδούς  $\text{AgI}$  και σχηματισμός του διμερούς (20)  $[(\eta^5\text{-}\mu\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)\text{Co}(\text{III})\text{I}]_2^{2+}(\text{BF}_4)_2^-$ .

Επίσης συντέθηκαν και ενώσεις του τύπου σάντουιτς. Κατά την επίδραση περίσσειας τεσσάρων ισοδυνάμων του υποκαταστάτη  $\text{HC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  σ'ένα αιώρημα  $\text{CoCl}_2$  και μετά από θέρμανση για περίπου δυο ώρες απομονώθηκε το κατιονικό σύμπλοκο (18α), το οποίο είναι υδατοδιαλυτό. Η ένωση αυτή παράγεται και κατά την αντίδραση  $\text{CoCl}_2$  και  $\text{NaC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  σε THF και σε αναλογία 1 : 1. Όταν η αντίδραση γίνεται σύμφωνα με τη στοιχειομετρική αναλογία μετάλλου προς υποκαταστάτη ( $\text{M:L} = 1:2$ ), τότε σχηματίζεται ένα καφέ ευοξειδωτο παραμαγνητικό διμερές προϊόν  $\text{Co(II)}$  (21) καθώς και ο ελεύθερος υποκαταστάτης  $\text{HC}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ . Ο χαρακτηρισμός του διμερούς (21) έγινε με φασματοσκοπία ESR (βλ παράρτημα II, σελ. 244). Το διμερές (21) παρουσιάζει μια πλατειά ταινία στο ESR, ενώ τα δεδομένα συμφωνούν με αυτά γνωστών συστημάτων  $d^7$  [28]. Άλλες ερευνητικές ομάδες όπως αυτές των Kölle [50-51], έχουν αναφερθεί στην παρασκευή παρόμοιων διμερών  $\text{Co(II)}$ , με τον υποκαταστάτη  $\text{C}_5\text{Me}_5$ . Κατά την επίδραση του υποκαταστάτη  $\text{LiC}_5\text{Me}_5$  σ'ένα αιώρημα  $\text{CoCl}_2$  σε THF και με αναλογία μετάλλου προς υποκαταστάτη 1:1 ή 1:2, απομονώνεται το παραμαγνητικό σύμπλοκο  $(\text{Cr}^*\text{CoCl})_2$ . Το σύμπλοκο αυτό αφού παρασκευασθεί χρησιμοποιείται "*in situ*", λόγω της αστάθειάς του σε διάλυμα, ενώ μελετάται κυρίως με φασματοσκοπία ESR. Αποτελεί αρχικό αντιδραστήριο για την παρασκευή άλλων συμπλόκων  $\text{Co(I)}$ , του τύπου  $\text{CrCoL}_2$ , ( $\text{L}=\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{COD}$ ) μέσω επίδρασης μεταλλικού νατρίου παρουσία ατμόσφαιρας  $\text{CO}$  ή  $\text{C}_2\text{H}_4$  ή και άλλων ολεφινικών υποκαταστατών όπως  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ . Ο

*Jutzi* έχει συνθέσει ένα ανάλογο διμερές [2], χρησιμοποιώντας τον υποκαταστάτη  $C_5Me_4(CH_2)_2NMe_2$ , ενώ ο χαρακτηρισμός του έγινε με φασματομετρία μάζας.

Από την άλλη όταν πραγματοποιήθηκε η αντίδραση με αναλογία μετάλλου προς υποκαταστάτη (M:L) ίση με 2:1, τότε σχηματίστηκε το προϊόν (18α) και περίσσεψε και ποσότητα  $CoCl_2$  το οποίο ήταν σε περίσσεια. Στην περίπτωση αυτή ο χαρακτηρισμός της ένωσης έγινε με παραπέρα μετατροπή του στο σύμπλοκο (18β). Κατά την προσθήκη περίσσειας 3.5 ισοδυνάμων  $NH_4PF_6$ , σ'ένα υδατικό διάλυμα της (18α), καταβυθίστηκε το σύμπλοκο (18β). Διαπιστώθηκε ότι υπήρχε ένας διαμοριακός δεσμός N...H...N μεταξύ δυο ατόμων N δυο γειτονικών μορίων. Στην περίπτωση αυτή ήταν δυνατή η απομόνωση μονοκρυστάλλων, κατάλληλων για κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Επομένως διερευνώντας την επίδραση της διαφορετικής στοιχειομετρίας στην αντίδραση μεταξύ  $CoCl_2$  και του υποκαταστάτη  $NaC_5H_4(CH_2)_2NMe_2$  ή  $C_5H_5(CH_2)_2NMe_2$  και ακόμη θερμαίνοντας το μίγμα της αντίδρασης, μπορέσαμε να απομονώσουμε και να χαρακτηρίσουμε το σύμπλοκο τύπου σάντουιτς (18α). Η δομή του συμπλόκου αυτού επιβεβαιώθηκε περαιτέρω μέσω της επίλυσης της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου (18β). Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματά μας δικαιολογούν απόλυτα τις μέχρι τώρα γνωστές διαφορές μεταξύ των αναλόγων Cr και Cr\* (βλ. σελ 191).

### 6.3.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου

Στον Πίνακα XV περιγράφονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις  $\nu$  των ενώσεων Co(I) και Co(III) ενώ στα Σχ. 40-43 παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου των ενώσεων 14-20.

Τα φάσματα  $\nu$  των συμπλόκων εξετάστηκαν στην περιοχή  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  και  $4000-200\text{ cm}^{-1}$  στη στερεά κατάσταση. Οι δικαυβονυλικές ενώσεις (14, 15), μελετήθηκαν σε  $n_{Dj}$  ή σαν λάδι στην περιοχή  $2500-1500\text{ cm}^{-1}$ . Απόλυτη ταυτοποίηση όλων των ταινιών που αναμένονται δεν είναι βέβαια δυνατή, δεδομένου ότι πολλές από τις ταινίες αυτές συμπίπτουν και πιθανόν καλύπτονται από κάποιες άλλες (περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος). Η απόδοση των βασικών δονήσεων έγινε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [16, 17].

Οι ασθενείς ταινίες στα  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται σε δονήσεις τάσεως  $\nu_{CH}$  των αρωματικών δεσμών C-H του δακτυλίου του κυκλοπενταδιενυλίου. Στην

περίπτωση των συμπλόκων (18α, β) παρατηρούμε δυο δονήσεις τάσεως στην περιοχή των αρωματικών υδρογόνων. Αυτό σημαίνει ότι τα τέσσερα υδρογόνα (H) του δακτυλίου του κυκλοπενταδιενυλίου δεν είναι ισοδύναμα [52]. Η δόνηση τάσης των αλειφατικών ομάδων CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> παρατηρείται σ'όλη τη σειρά των συμπλόκων στα 2950-2800 cm<sup>-1</sup> περίπου.

Στην περίπτωση των συμπλόκων (15, 17, 18α, 20), παρατηρείται μια φαρδιά ταινία στα ~2600-2700 cm<sup>-1</sup> η οποία αποδίδεται στη δόνηση τάσεως ν<sub>NH</sub> για πρωτονιωμένη αμινομάδα (NH<sup>+</sup>), ενώ για την ένωση (18β) δεν παρατηρείται αυτή η ταινία. Στο φάσμα ir των συμπλόκων (14) και (15) παρατηρούμε τις δονήσεις τάσεως ν<sub>CO</sub> στα 2015 (ν<sub>s</sub>), 1950 (ν<sub>as</sub>) cm<sup>-1</sup> και 2023 (ν<sub>s</sub>), 1962 (ν<sub>as</sub>) cm<sup>-1</sup> οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για ακραίες καρβονυλικές ομάδες με cis γεωμετρία [53]. Αυτό δείχνει ταυτόχρονα ότι η NMe<sub>2</sub> ομάδα είναι ελεύθερη και μη ενταγμένη στο Rh(I). Οι δονήσεις τάσεως ν<sub>CO</sub> είναι μετατοπισμένες κατά 25 έως 27 cm<sup>-1</sup> σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς συγκριτικά με το ανάλογο C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>Co<sup>(I)</sup>(CO)<sub>2</sub> [48]. Επίσης είναι σε συμφωνία και με τις παρατηρήσεις των *King et al* [43] για το παράγωγο C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Co<sup>(I)</sup>(CO)<sub>2</sub>.

Γενικά στην περιοχή 2000-400 ή 2000-200 cm<sup>-1</sup> είναι δύσκολη η απόδοση των ταινιών λόγω επικαλύψεως με άλλες ταινίες. Παρατηρούμε κυρίως τις σκελετικές δονήσεις των ενώσεων μεταλλοκενίου. Συγκεκριμένα οι ισχυρές ταινίες στα ~1450 cm<sup>-1</sup> οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης εντός επιπέδου ν<sub>C-C</sub>. Επίσης παρατηρούμε και ταινίες στα ~1120 cm<sup>-1</sup>, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις παραμορφώσεως αναπνοής δ<sub>CH</sub> του δακτυλίου, και διακρίνονται δύσκολα λόγω επικαλύψεως. Από την άλλη οι ταινίες στα 1000-1100 cm<sup>-1</sup> αποδίδονται σε ασύμμετρη κίνηση κάμψεως δ<sub>CH</sub> εντός επιπέδου, των αλειφατικών ομάδων CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> και CH του δακτυλίου, οι οποίες επικαλύπτονται με τις συμμετρικές απορροφήσεις αναπνοής δ<sub>C-H</sub>. Στην περιοχή αυτή, δηλαδή 1220-1020 cm<sup>-1</sup> παρουσιάζονται και οι ασθενούς εντάσεως δονήσεις τάσεως δ<sub>C-N</sub>. Επίσης οι ταινίες στα 850-700 cm<sup>-1</sup> οφείλονται σε δονήσεις κάμψεως γ<sub>CH</sub> εκτός επιπέδου του δακτυλίου του κυκλοπενταδιενυλίου.

Για τα σύμπλοκα (15), (18β) παρατηρούμε χαρακτηριστικές οξείες κορυφές στα 830 και 1065 cm<sup>-1</sup> οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις τάσεως για τα ανιόντα PF<sub>6</sub><sup>-</sup> και BF<sub>4</sub><sup>-</sup> αντίστοιχα. Το γεγονός ότι η δόνηση τάσεως BF<sub>4</sub><sup>-</sup> εμφανίζεται σαν τριπλή, συνεπάγεται ότι δεν υπάρχει αλληλεπίδραση του με το μεταλλικό κέντρο [54].

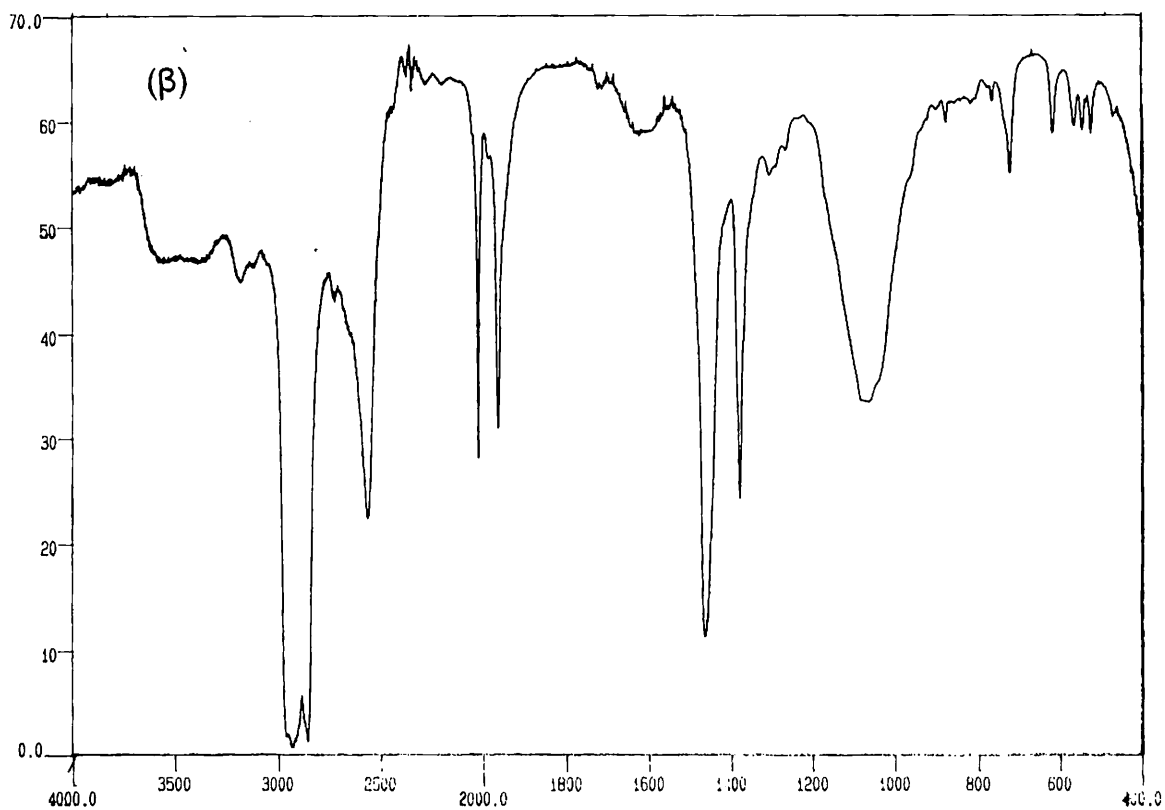
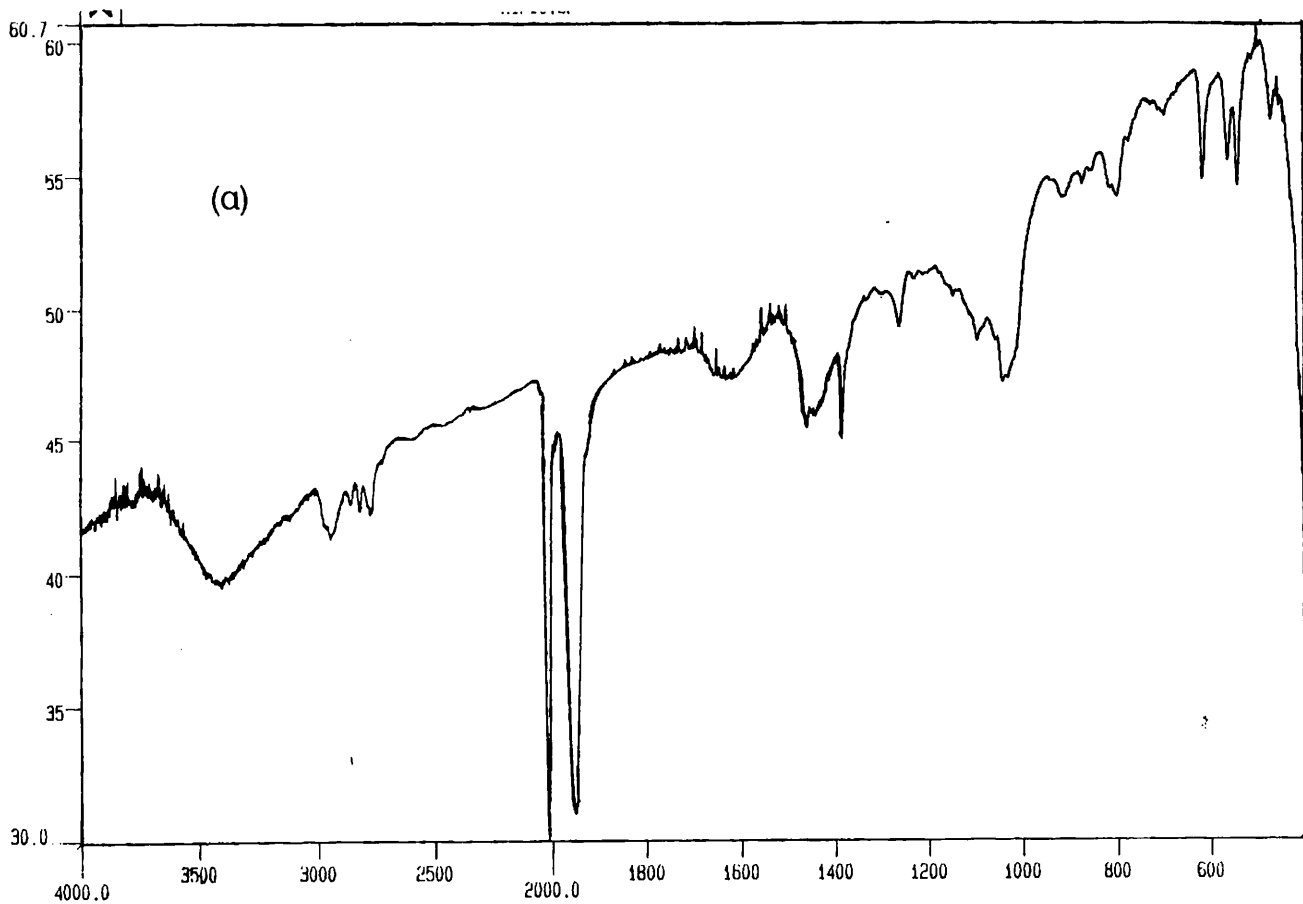
Για το σύμπλοκο (17), οι ισχυρές ταινίες (ώμος) στα 315, 310  $\text{cm}^{-1}$  μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις τάσεως  $\nu_{\text{Co-Cl}}$  [17].

Επίσης και στη περίπτωση των συμπλόκων (19, 20) παρατηρείται η φαρδεια και ισχυρή έντασης ταινία στα  $\sim 1065 \text{ cm}^{-1}$  η οποία αποδίδεται σε δόνηση τάσης του ιόντος  $\text{BF}_4^-$ .

Πίνακας XV. Φασματοσκοπικά δεδομένα υπερύθρου.

Ενώσεις	$\nu_{\text{CH}}$ αρωμ	$\nu_{\text{CH}}$ αλειφ	$\nu_{\text{NH}^+}$	$\nu_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{CC}}$	$\delta_{\text{CH}}$	$\gamma_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{PF}_6^-}$	$\nu_{\text{BF}_4^-}$	$\nu_{\text{Co-Cl}}$
14 <sup>α</sup>		2944, 2818		2015( $\nu_s$ ) 1950( $\nu_{\text{as}}$ )	1461	1041	803			
15 <sup>β</sup>			2561	2023, 1962					1065	
16 <sup>γ</sup>	3090	2950			1470	1100	870			
17 <sup>γ</sup>	3040	2940	2740		1470	960	875			315, 310
(18α) <sup>γ</sup>	3080, 3040	2930	2680		1465	1025	870			
(18β) <sup>γ</sup>	3110, 3000	2930			1465	1030	780	830		
19 <sup>γ</sup>	3070	2950	2670		1476		844		1084	
20 <sup>γ</sup>	3070	2850			1465	1005	840		1050	

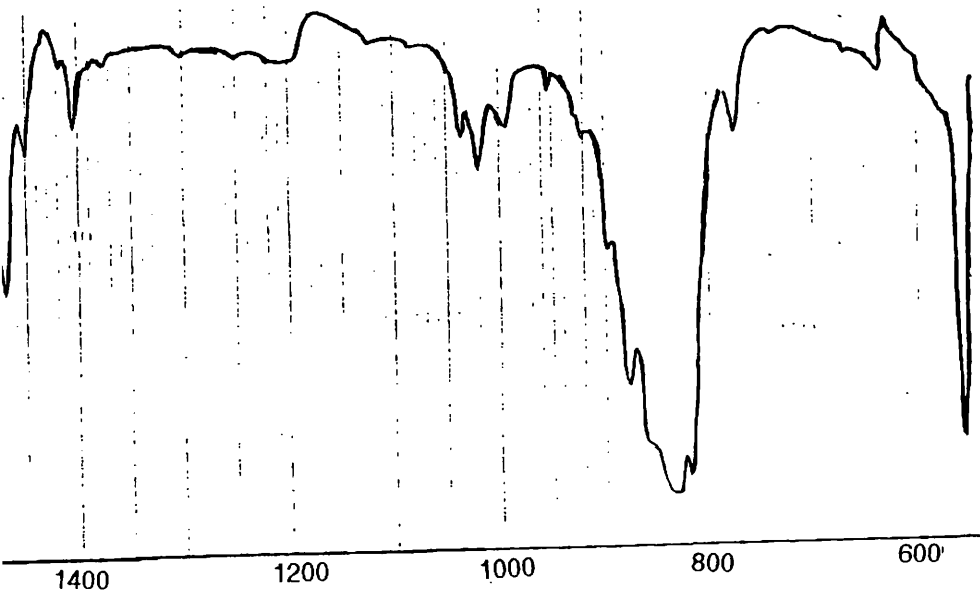
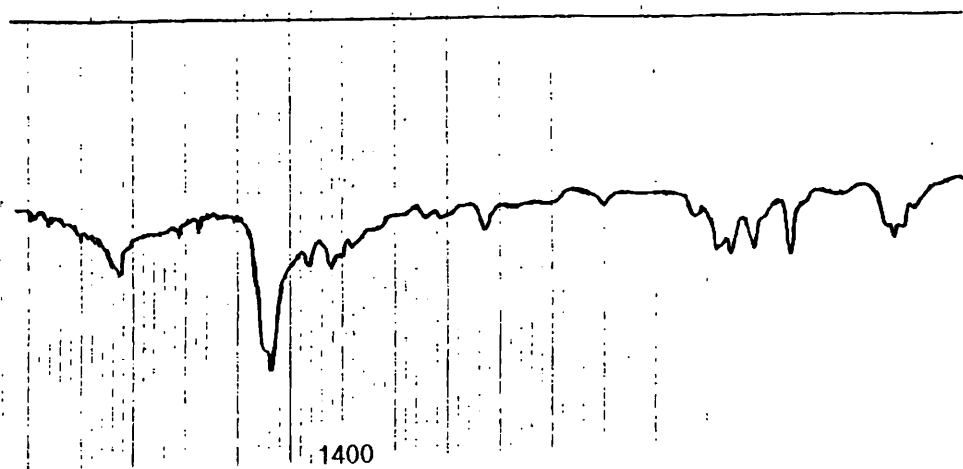
$\alpha = \text{λάδι}$ ,  $\beta = \text{nujol}$ ,  $\gamma = \text{KBr}$



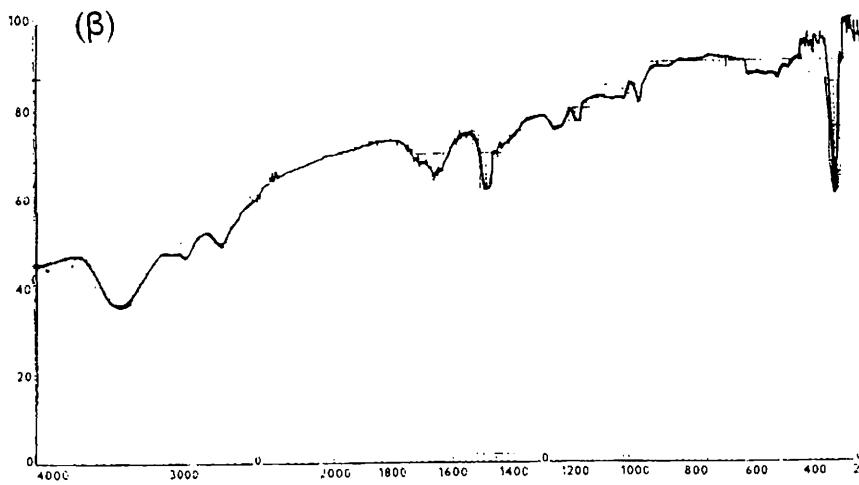
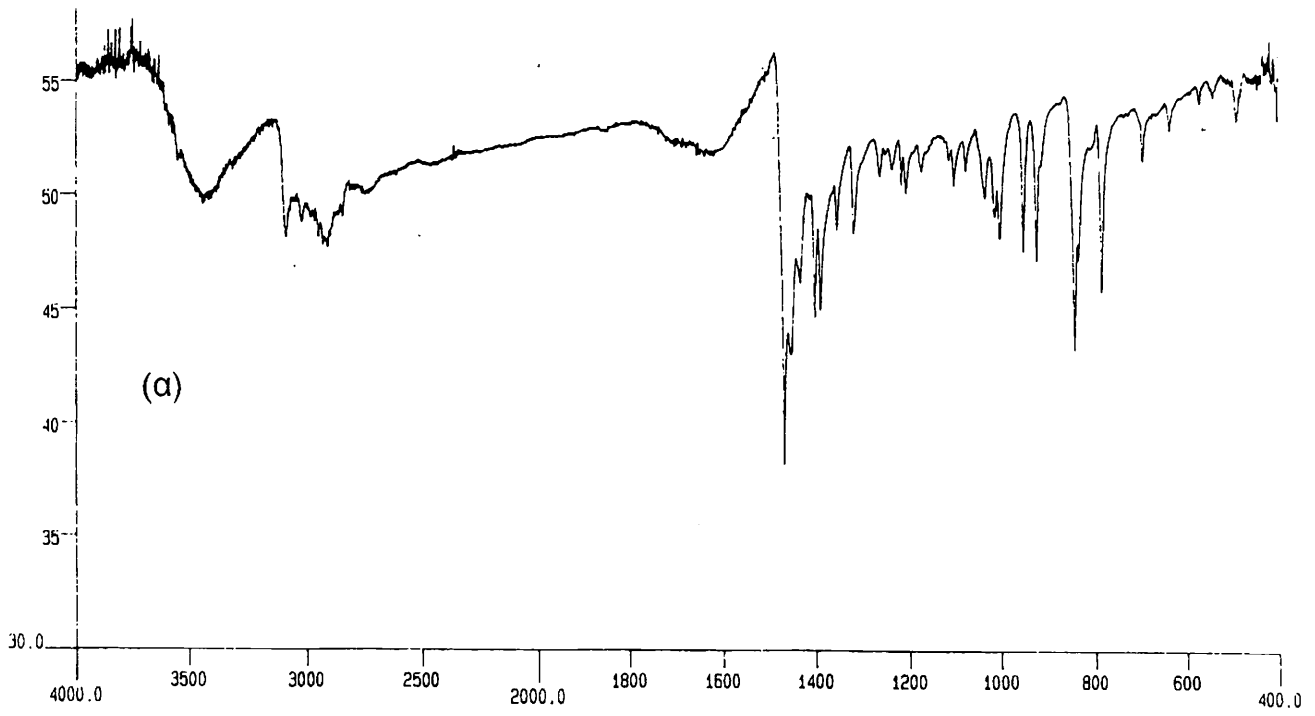
Σχ. 40 Φάσματα υπεράθρου

(α) του συμπλόκου  $LCo(CO)_2$ , (14) (λάδι)

(β) του συμπλόκου  $(L.HBF_4)Co(CO)_2$  (15) σε νυjol

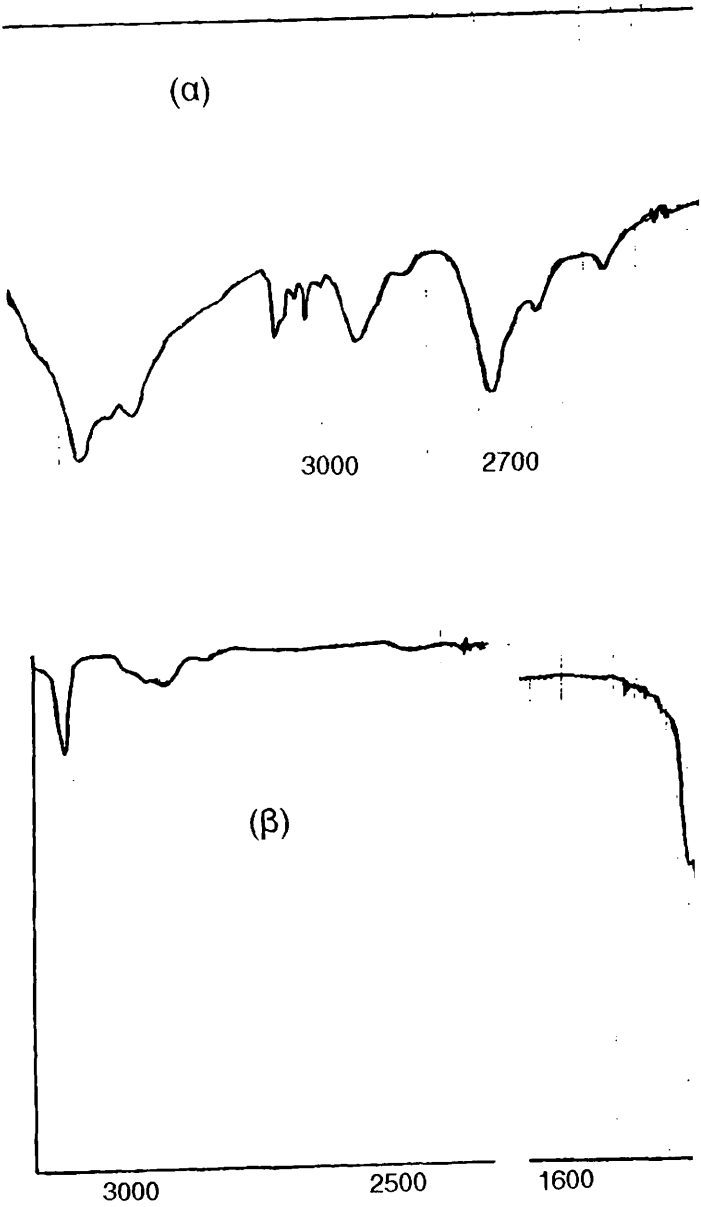






Σχ. 41 Φάσματα υπέρυθρου

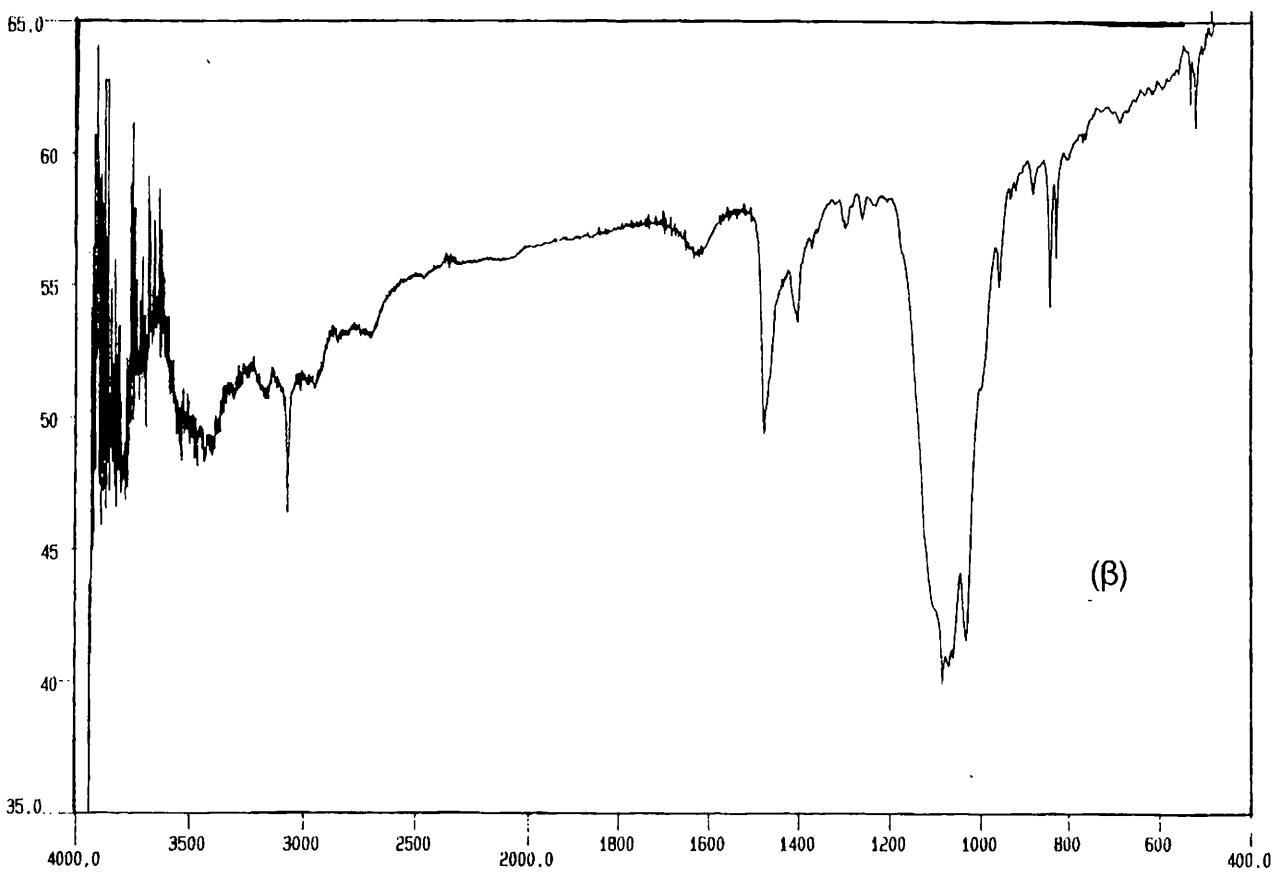
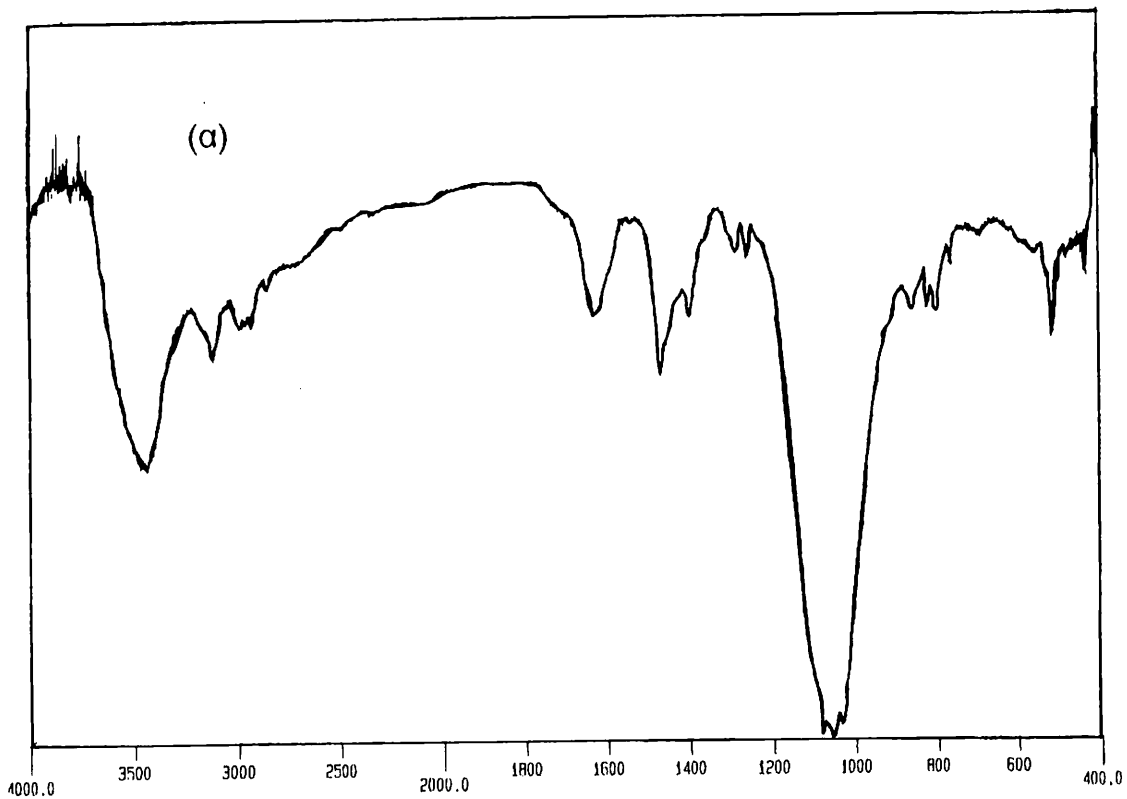
(α) του συμπλόκου  $LCoI_2$  (16), (β) του συμπλόκου  $LCoCl_2$  (17)



Σχ. 42 Φάσματα υπέρυθρου

(α) του συμπλόκου  $(L.HCl)_2CoCl$ , (18α)

(β) του συμπλόκου  $L(L.HPF_6)Co(PF_6)$ , (18β)



Σχ. 43 Φάσματα υπέρυθρου

(α) του συμπλόκου  $(LCoI)_2(BF_4)_2$ , (20)

(β) του συμπλόκου  $[(L.HBF_4)CoI_2]_2$ , (19)

### 6.3.2 Φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR

Οι χημικές μετατοπίσεις δ (ppm) των ενώσεων 14-20 παρουσιάζονται στον πίνακα XVI, ενώ τα φάσματα ακολουθούν στα Σχ. 46-50α.

Πίνακας XVI. Φασματοσκοπικά δεδομένα <sup>1</sup>H-NMR.

Ενώσεις	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	NH <sup>+</sup>
14 <sup>α</sup>	4.97, 4.89 (t)	2.41 (t)	2.31 (t)	2.19 (s)	
14 <sup>β</sup>	4.67, 4.44	2.26 (t)	2.16 (t)	2.04 (s)	
15 <sup>γ</sup>	5.23, 5.13 (t)	3.30 (t)	2.74 (t)	2.93	
15 <sup>δ</sup>					4.02 (b. s)
16 <sup>α</sup>	5.39, 5.11 (t)	4.08 (t)	2.48 (t)	2.70 (s)	
17 <sup>δ</sup>	5.18, 5.15 (s)	3.21 (m)	2.69 (m)	2.69	
17 <sup>ε</sup>	5.82, 5.75 (s)	3.39 (m)	3.03 (m)	2.95 (d)	9.92 (b. s)
(18α) <sup>ε</sup>	5.78, 5.75 (s)	3.27 (t)	3.21 (t)	2.95 (s)	
(18α) <sup>δ</sup>	5.82, 5.75	3.55	3.05	2.95 (d)	9.91 (b. s)
(18β) <sup>ζ</sup>	5.77, 5.75 (s)	3.02 (b. s)	2.90 (b.s)	2.71 (s)	
19 <sup>ζ</sup>	5.45, 5.15 (t)	3.50 (t)	3.05 (t)	2.95 (d)	7.30 (b. s)
20 <sup>α</sup>	5.65, 5.15 (t)	4.10 (t)	2.65 (t)	2.80 (s)	

{α. CDCl<sub>3</sub>, β. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, γ. CD<sub>3</sub>OD, δ. dmsο-d<sub>6</sub>, ε. D<sub>2</sub>O, ζ. CD<sub>3</sub>CN}

Στο φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της σύμπλοκης ένωσης (14) (Σχ. 46α) σε CDCl<sub>3</sub> και σε θερμοκρασία, Δ = 298 K, τα πρωτόνια του δακτυλίου του κυκλοπενταδιενυλίου παρατηρούνται σαν δυο τριπλές κορυφές στα 4.97 και 4.89 ppm αντίστοιχα. Επίσης τα (β)-CH<sub>2</sub>N και τα (α)-CH<sub>2</sub> της πλευρικής αλυσίδας εμφανίζονται σαν τριπλές κορυφές με σταθερές σύζευξης J<sub>H-H</sub> ≅ 6.4 Hz [7]. Τα πρωτόνια της NMe<sub>2</sub> εμφανίζονται στα 2.19 ppm πιστοποιώντας έτσι ότι η πλευρική αλυσίδα είναι ελεύθερη και επομένως μη πρωτονιωμένη ή ενταγμένη στο Co(I) (σύγκριση της δ NMe<sub>2</sub> με αυτή του ελεύθερου υποκαταστάτη στα 2.27 ppm [1]).

Σε διάλυμα CDCl<sub>3</sub> το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR της (16) (Σχ. 47α) έχει δυο ψευδοτριπλές κορυφές για τα πρωτόνια του δακτυλίου στα 5.39 και 5.11 ppm, μια απλή για τα NMe<sub>2</sub> στα 2.70 ppm, και δυο τριπλές κορυφές για τα (α)-CH<sub>2</sub> και (β)-CH<sub>2</sub>N στα 2.48 και 4.08 ppm αντίστοιχα. Παρατηρούμε δηλαδή ότι τα (α)-CH<sub>2</sub> μετατοπίζονται σε χαμηλότερα πεδία κατά 0.2 ppm, ενώ η πιο μεγάλη αλλαγή παρατηρείται για τα (β)-CH<sub>2</sub>N πρωτόνια τα οποία είναι γειτονικά στην αμινομάδα ομάδα (NMe<sub>2</sub>). Αυτά μετατοπίζονται κατά 1.67 ppm σε χαμηλότερα πεδία σε

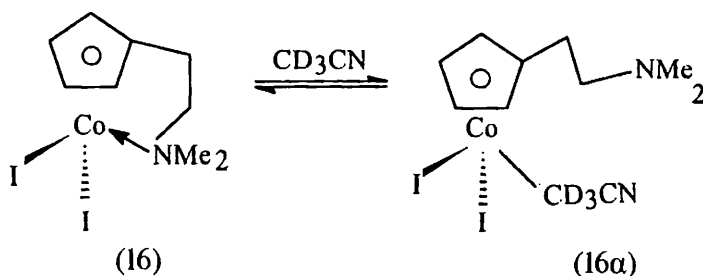
σύγκριση με τις τιμές του συμπλόκου (14). Επίσης οι μεθυλομάδες στο άτομο του αζώτου (N) μετατοπίζονται σε χαμηλότερα πεδία κατά 0.5 ppm. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι υπάρχει μια σημαντική μεταβολή του χημικού τους περιβάλλοντος κατά την οξείδωση του Co(I) σε Co(III), και τη δημιουργία του συμπλόκου (16). Συγκεκριμένα το άζωτο (N) της NMe<sub>2</sub> ομάδας εντάσσεται στο Co(III) δημιουργώντας το σταθερό χηλικό σύμπλοκο (16). Ο σχηματισμός του ευνοείται θερμοδυναμικά (ελάττωση της εντροπίας) λόγω δημιουργίας του 5μελούς χηλικού δακτυλίου.

Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και με τον υποκαταστάτη HC<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> [48]. Γενικά για ενώσεις κυκλοπενταδιενυλίου με πλευρικά άτομα δότες, και όταν το μέταλλο βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση (III), τότε παρατηρείται ενδομοριακή χηλική ένταξη. Επομένως και στην περίπτωση του συμπλόκου (16) ισχύει ο κανόνας των 18 e<sup>-</sup>, λόγω ενδομοριακής ένταξης της NMe<sub>2</sub> ομάδας. Το σύμπλοκο αυτό είναι σταθερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε μη αδρανή ατμόσφαιρα. Σε διαλύτες όπως THF, MeOH, DMSO οι οποίοι μπορούν να εντάσσονται διαπιστώσαμε ότι το σύμπλοκο (16) αποσυντίθεται και σχηματίζει προϊόντα που είναι δύσκολο να χαρακτηριστούν (αλλαγή του χρώματος από πράσινο σε καφέ). Κάτι αντίστοιχο έχει αναφερθεί και με την ένωση C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CoI<sub>2</sub> [39].

Στο φάσμα <sup>1</sup>H-NMR σε CD<sub>3</sub>CN της (16), (Σχ. 50α) παρατηρούμε μια διαφορετική συμπεριφορά. Διαπιστώσαμε την ύπαρξη και άλλων κορυφών τόσο για την περιοχή του αρωματικού δακτυλίου όσο και για τα πρωτόνια της πλευρικής αλυσίδας. Συγκεκριμένα έχουμε δυο τριπλές κορυφές στα 5.6 και 5.15 ppm για τα 4H του δακτυλίου, ενώ τα (β)-CH<sub>2</sub>N και (α)-CH<sub>2</sub> εμφανίζονται σαν τριπλές κορυφές στα 4.10 και 2.50 ppm ενώ η NMe<sub>2</sub> ομάδα στα 2.85 ppm. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στην βασική ένωση (16) της οποίας το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR έχει ληφθεί και σε CDCl<sub>3</sub>. Στην περιοχή του αρωματικού δακτυλίου εμφανίζονται τέσσερα νέα σήματα στα 6.3, 5.85, 5.55 και 5.25 ppm δείχνοντας ότι πλέον το μόριο δεν έχει επίπεδο συμμετρίας, επομένως είναι χειρικό [23]. Ακόμη η NMe<sub>2</sub> ομάδα παρατηρείται στα 2.15 ppm. Η τιμή της χημικής μετατόπισης δ (2.15 ppm) για την NMe<sub>2</sub> ομάδα, είναι ενδεικτική για το ότι δεν είναι ενταγμένη στο Co(III) (σύγκριση με την τιμή της δ NMe<sub>2</sub> για τον ελεύθερο υποκαταστάτη).

Συμπερασματικά προτείνουμε ότι κατά τη λήψη του φάσματος <sup>1</sup>H-NMR του συμπλόκου (16) σε CD<sub>3</sub>CN λαμβάνει χώρα διάνοιξη του δακτυλίου, ένταξη του

διαλύτη και τελικά πιθανή ισορροπία μεταξύ της ενταγμένης και μη μορφής, όπως εικονίζεται στο Σχ. 44.



Σχ. 44. Προτεινόμενη ισορροπία σε διάλυμα  $CD_3CN$  για το σύμπλοκο (16).

Ανάλογα έχει μελετηθεί και η ένωση (17), και έχει παρατηρηθεί χηλική ένταξη της  $NMe_2$ . Κατά την οξείδωση του καρβονυλικού συμπλόκου (14) με αέριο χλώριο σχηματίζεται ένα μίγμα προϊόντων χρώματος πράσινο-μπλέ. Μετά από καθαρισμό απομονώθηκε το κυρίως προϊόν (17) και ένα μικρό ποσοστό (<5%) από ένα μπλέ προϊόν, πιθανόν  $CoCl_2$  το οποίο έχει μια ισχυρή δόνηση τάσης στο φάσμα υπερόθρου στα  $300\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται σε τερματικές δονήσεις τάσεως  $\nu_{Co-Cl}$ . Επομένως είναι πιθανόν κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής προσθήκης του χλωρίου στο σύμπλοκο (14), το μεγαλύτερο μέρος (95%) να οξειδώνεται προς το σύμπλοκο (17) κι ένα μικρό μέρος προς κάποιο σύμπλοκο ή ένωση  $Co(II)$ . Πράγματι σε  $D_2O$  παρατηρούμε φαρδιές κορυφές γεγονός το οποίο σημαίνει την ύπαρξη παραμαγνητικών ιόντων  $Co(II)$ . Είναι εξάλλου πιθανόν, το σύμπλοκο (17) να ανάγεται σε μικρό ποσοστό σε σύμπλοκο  $Co(II)$  σε υδατικά διαλύματα όπως αυτό έχει παρατηρηθεί επίσης και στην περίπτωση του  $CrCoCl_2$  [39]. Λεδομένου ότι στο φάσμα υπερόθρου παρατηρούμε την ύπαρξη μιας φαρδιάς ταινίας η οποία αποδίδεται σε δόνηση τάσης  $\nu_{NH}$ , μελετήσαμε το φάσμα NMR πρωτονίου της ίδιας ουσίας και σε  $DMSO-d_6$ . Διαπιστώσαμε την ύπαρξη μιας πλατειάς κορυφής στα  $\sim 9.92\text{ ppm}$  (Σχ. 47β), η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί σε πρωτονιωμένη αμινομάδα  $NH^+$  [17]. Παρολαυτά πιστεύουμε ότι το όξινο περιβάλλον, ικανό για την πρωτονίωση της  $NMe_2$  σε αιθερικά διαλύματα, προέρχεται από τα οξέα που χρησιμοποιούμε για την παρασκευή του αερίου  $Cl_2$  (βλ. πειραμ. τμήμα). Αυτό επιβεβαιώνεται από στοιχειακή ανάλυση χλωριούχων. Η πειραματικά ευρισκόμενη τιμή είναι περίπου 3% υψηλότερη από την αντίστοιχη θεωρητική. Η πειραματική τιμή διαφέρει από τη θεωρητικά

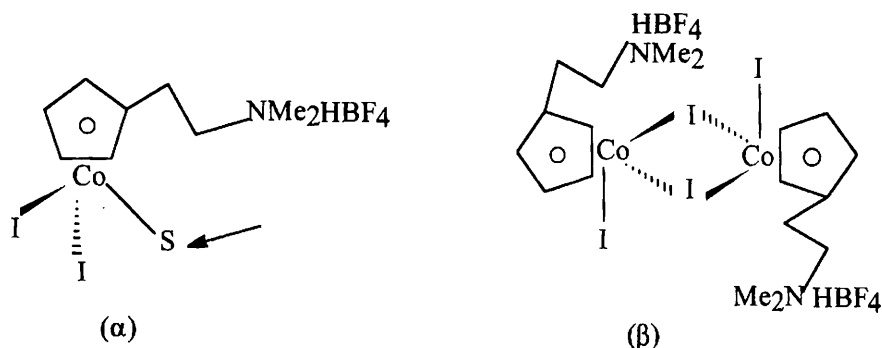
αναμενόμενη. Επομένως στο μεγαλύτερο τμήμα του συμπλόκου η  $\text{NMe}_2$  είναι ενταγμένη χηλικά στο μεταλλικό κέντρο  $\text{Co(III)}$ , και ένα πολύ μικρό τμήμα αυτού διαθέτει πρωτονιωμένη την αμινομάδα.

Από την άλλη κατά την προσθήκη  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  στο σύμπλοκο (14) απομονώνεται το σύμπλοκο (15) το οποίο είναι αρκετά υγροσκοπικό. Σε διάλυμα  $\text{MeOH-d}_4$  το φάσμα NMR πρωτονίου της (Σχ. 46β) είναι παρόμοιο με αυτό της αρχικής ένωσης (14). Σε  $\text{DMSO-d}_6$  διαπιστώνεται επίσης η παρουσία μιας πλατειάς κορυφής στα 4.02 ppm για την  $\text{NH}^+$  [28].

Το σύμπλοκο (19), το οποίο σχηματίζεται κατά την επίδραση του συμπλόκου  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  σ'ένα διάλυμα  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  του (16), έχει χαρακτηριστεί ανάλογα. Το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  (Σχ. 49α) είναι παρόμοιο με αυτό του (16) με εξαίρεση την παρουσία της  $\text{NH}^+$  στα 7.3 ppm σαν μια πλατειά κορυφή, ενώ η  $\text{NMe}_2$  εμφανίζεται σαν διπλή κορυφή στα 2.95 ppm με σταθερά σύζευξης  $J \cong 5\text{Hz}$ . Κατά την προσθήκη  $\text{D}_2\text{O}$  (1 στυ), σ'ένα διάλυμα της (19) σε  $\text{CDCl}_3$ , λαμβάνει χώρα γρήγορη ανταλλαγή του όξινου πρωτονίου ενώ η διπλή κορυφή γίνεται απλή.

Επομένως η προσθήκη ενός ισχυρού σ-δέκτη ( $\text{H}^+$ ) οδηγεί μη αντιστρεπτά σε διάνοιξη του 5 μελούς δακτυλίου με ταυτόχρονη πρωτονίωση της  $\text{NMe}_2$ . Η σύμπλοκη ένωση (19) είναι ηλεκτρονιακά ακόρεστη ( $16e^-$ ) εφόσον θεωρηθεί μονομερής. Πιθανόν να σταθεροποιείται σε διάλυμα, ικανοποιώντας τον κανόνα των  $18e^-$ , με παροχή ζεύγους  $e^-$  από το διαλυτικό μέσο της αντίδρασης, εφόσον χρησιμοποιούνται διαλύτες οι οποίοι μπορούν να δράσουν δοτικά ( $\text{THF}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Βέβαια ο κανόνας των  $18e^-$  δεν αποκλείει και τη δημιουργία ενός διμερούς της μορφής  $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{H}^+)\text{Me}_2\text{Co}^{(\text{III})}\text{I}_2]_2(\text{BF}_4)_2^-$  με δυο άτομα ιωδίου να γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα  $\text{Co(III)}$  (Σχ. 45).

Στην περίπτωση του συμπλόκου (19) έχει χρησιμοποιηθεί και φασματοσκοπία  $^{19}\text{F-NMR}$ , για να διαπιστωθεί η παρουσία των αντισταθμιστικών ανιόντων  $\text{BF}_4^-$  (σήμα στα -27.5 ppm (Σχ. 50β)



S = κενή θέση ένταξης που καλύπτεται από μόρια διαλύτη, όπως THF, Et<sub>2</sub>O.

Σχ. 45. Πιθανές δομές του συμπλόκου (19), (α) μονομερές, (β) διμερές.

Παρόμοιο με αυτό του συμπλόκου (16) είναι και το φάσμα NMR πρωτονίου του διμερούς  $[C_5H_4(CH_2)_2NMe_2Co^{(III)}I]_2(BF_4)_2$  (20), στο οποίο η  $NMe_2$  είναι ενταγμένη χηλικά ενώ τα δυο άτομα ιωδίου δρουν σαν γέφυρες μεταξύ των δυο ατόμων  $Co(III)$ .

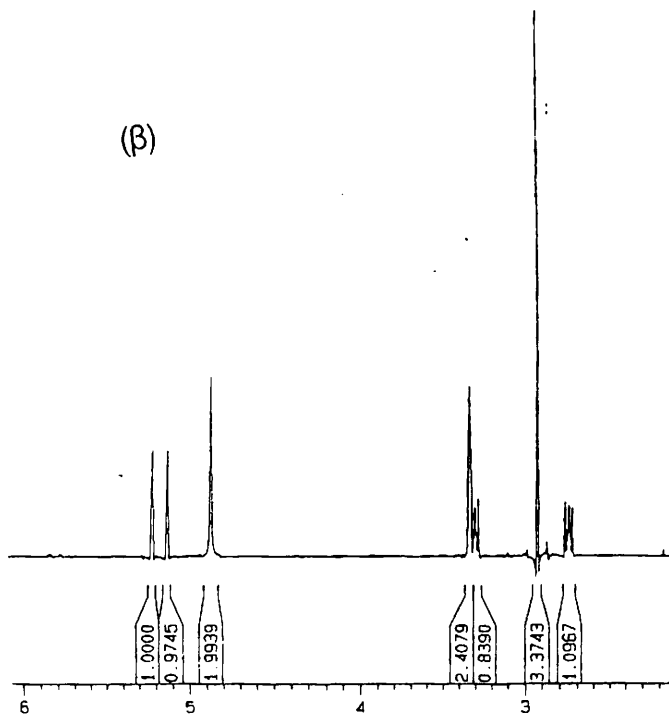
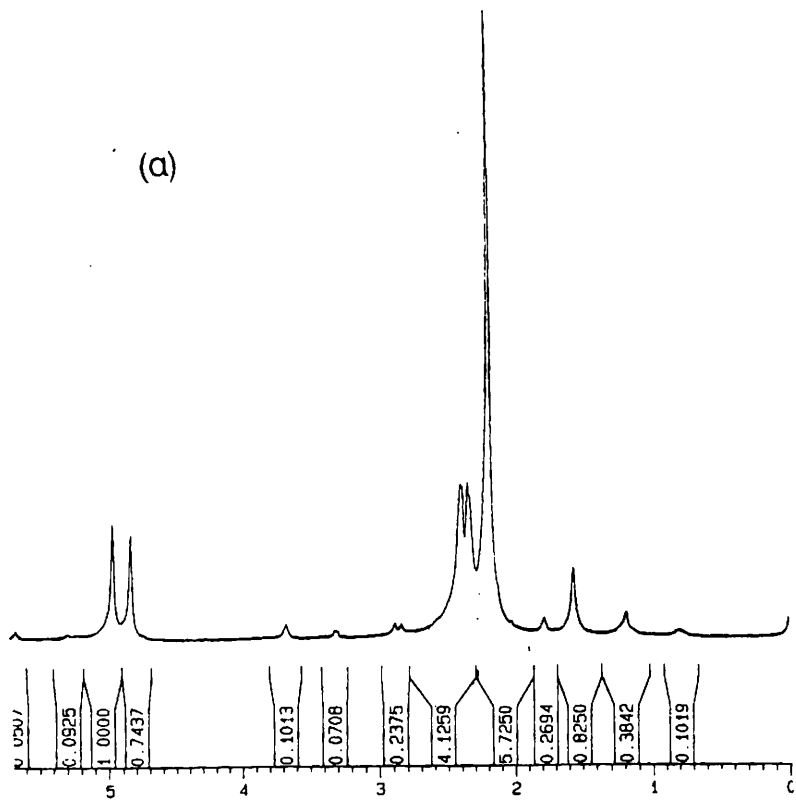
Η ένωση “σάντουιτς” (18α) (Σχ. 48α) σε διάλυμα  $D_2O$ , παρουσιάζει δυο τριπλές κορυφές στα 5.78 και 5.75 ppm για τα πρωτόνια του δακτυλίου, δυο τριπλές κορυφές για τα (β)- $CH_2N$  και (α)- $CH_2$  στα 3.27 και στα 3.21 καθώς και μια απλή κορυφή για τα  $NMe_2$  στα 2.95 ppm. Τα (β)- $CH_2N$  είναι μετατοπισμένα σε τιμές χαμηλότερου πεδίου κατά 0.81 ppm συγκριτικά με τον ελεύθερο υποκαταστάτη, ενώ τα  $NMe_2$  κατά 1.02 ppm. Από την άλλη σε διάλυμα  $DMSO-d_6$  παρατηρούμε και μια πλατειά κορυφή στα 9.91 ppm η οποία οφείλεται σε πρωτονιωμένη αμινομάδα  $NH^+Me_2$  της πλευρικής αλυσίδας. Δεδομένου ότι με φασματοσκοπία NMR σε διάλυμα παρατηρούμε μέσες τιμές σημάτων είναι δύσκολο να διαπιστώσουμε αν είναι πρωτονιωμένες και οι δυο  $NMe_2$  της πλευρικής αλυσίδας.

Στο  $^1H$ -NMR φάσμα (Σχ. 51) του συμπλόκου (18β) σε διάλυμα  $CD_3CN$ , και σε θερμοκρασία δωματίου,  $\Delta = 298$  K, παρατηρούμε ότι τα πρωτόνια της πλευρικής αλυσίδας  $(CH_2)_2$  καθώς και το όξινο πρωτόνιο  $NH^+$  επικαλύπτονται δίνοντας δύο ευρείες κορυφές στα 2.70 και 2.80 ppm αντίστοιχα. Παρολαυτά με χρήση πειραμάτων μεταβλητής θερμοκρασίας έγινε δυνατή η απόδοση τόσο του  $NH^+$  όσο και των πρωτονίων της πλευρικής αλυσίδας  $(CH_2)_2$ .

Έτσι σε θερμοκρασία,  $\Delta = 284$  K παρατηρούμε καθαρές τριπλές κορυφές για τα πρωτόνια της πλευρικής αλυσίδας στα 2.90 και 3.02 ppm αντίστοιχα, ενώ το όξινο πρωτόνιο  $NH^+$  εμφανίζεται σα μια φαρδειά κορυφή στα 3.50 ppm. Οι σταθερές σύζευξης  $J_{H-H}$  για τα (β)- $CH_2N$  και (α)- $CH_2$  είναι της τάξης των 6-7Hz. Ίδια

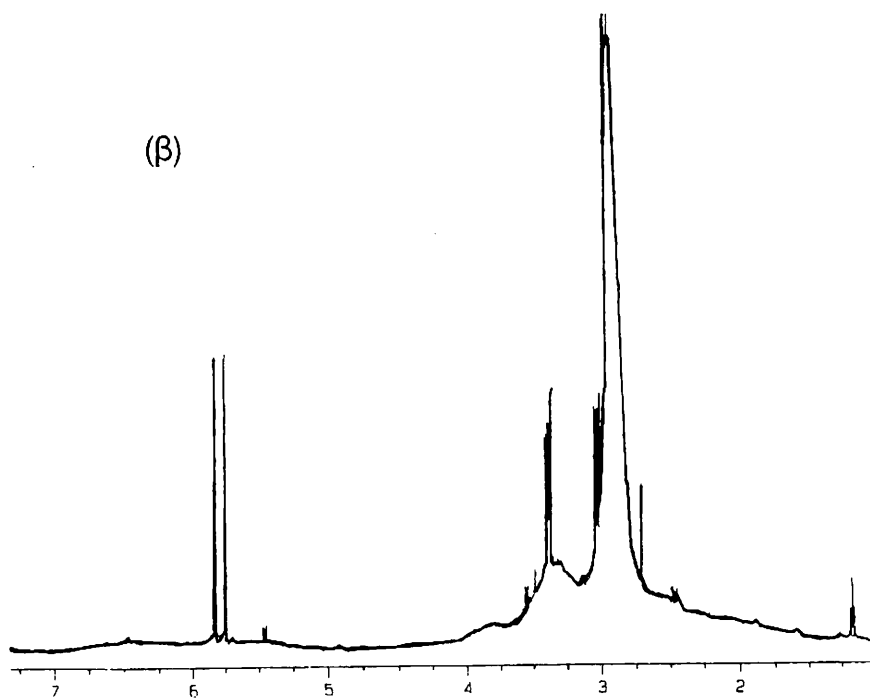
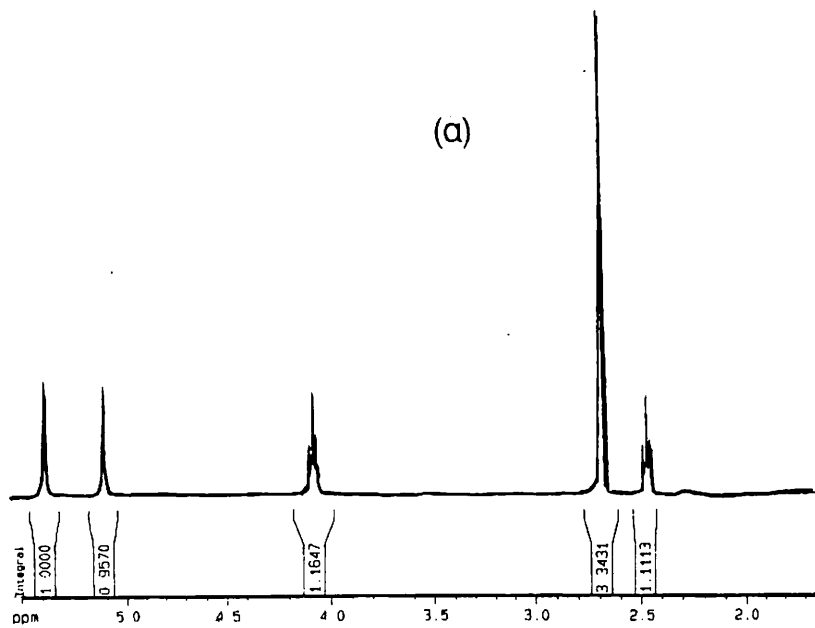


συμπεριφορά παρατηρείται και σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί από το γεγονός ότι σε χαμηλότερη θερμοκρασία το όξινο πρωτόνιο  $\text{NH}^+$  δεν είναι τόσο ευκίνητο, μεταξύ των  $\text{NMe}_2$  δύο γειτονικών μορίων, αλλά περισσότερο εντοπισμένο προς τη μία από τις δύο ομάδες. Από την επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης (18β) (Βλ. δομή, σελ 212) στη στερεά κατάσταση διαπιστώθηκε η ύπαρξη ενός διαμοριακού δεσμού υδρογόνου, οπότε εμφανίζονται πρωτονιωμένες και οι δυο  $\text{NMe}_2$  της πλευρικής αλυσίδας.



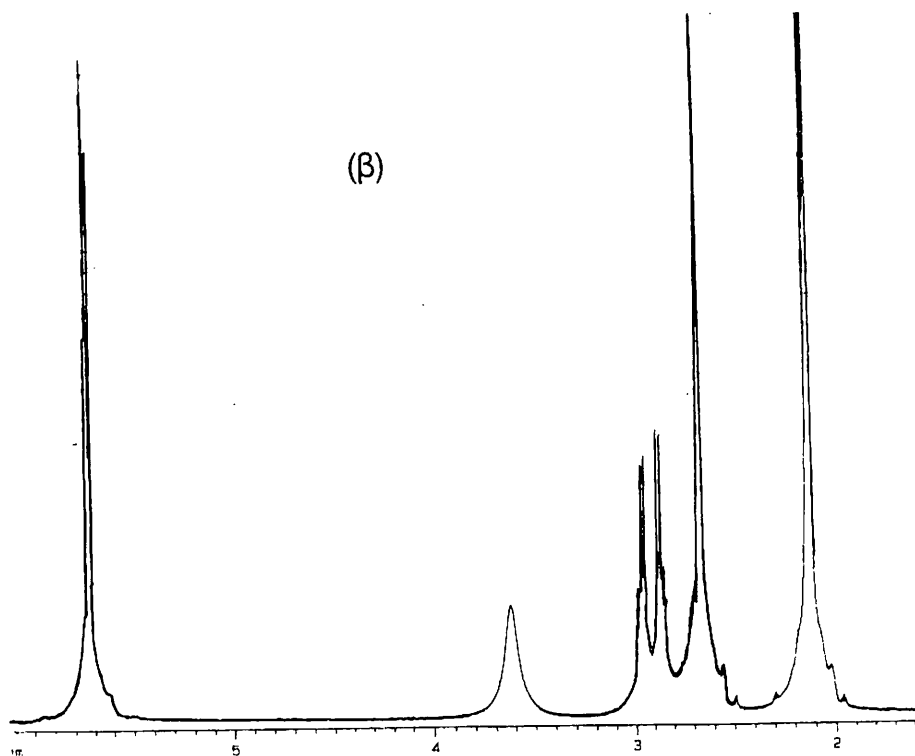
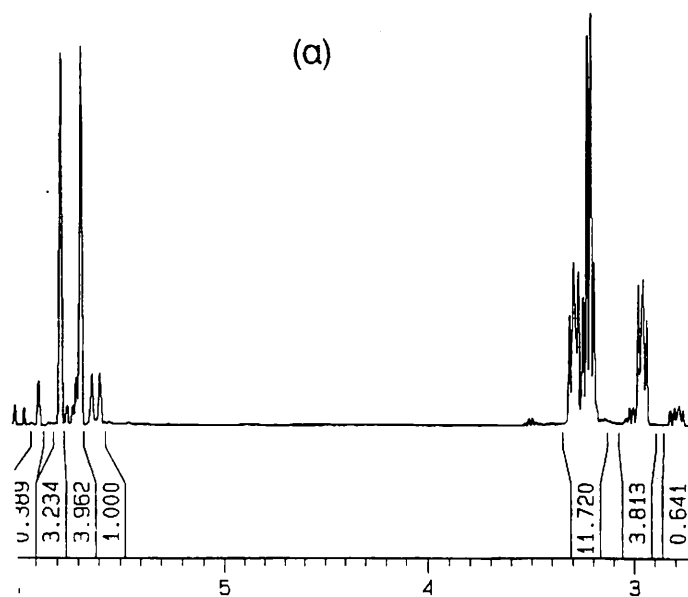
Σχ. 46 Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$

(α) του συμπλόκου  $\text{LCo}(\text{CO})_2$ , (14), (β) του συμπλόκου  $(\text{L.HBF}_4)\text{Co}(\text{CO})_2$ , (15)

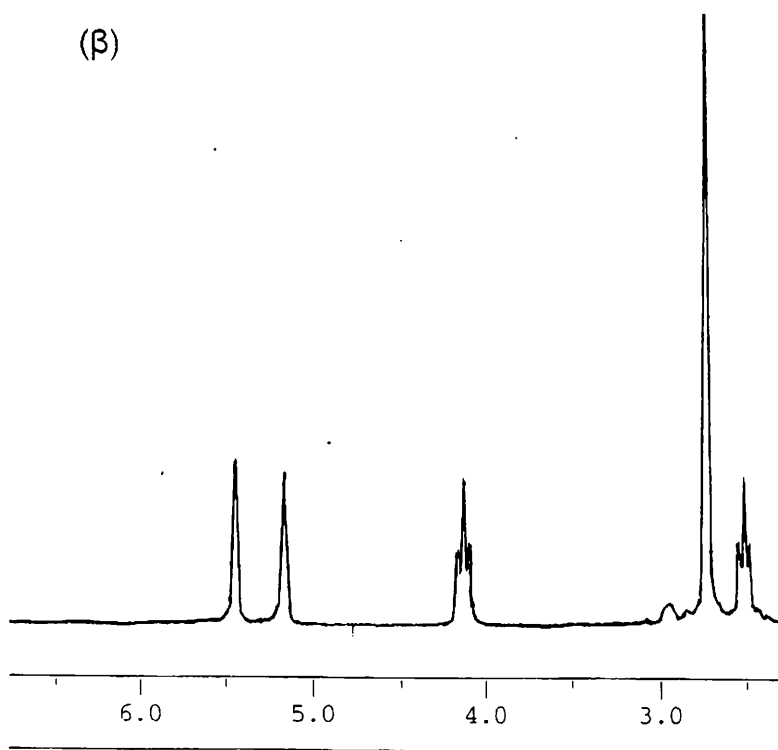
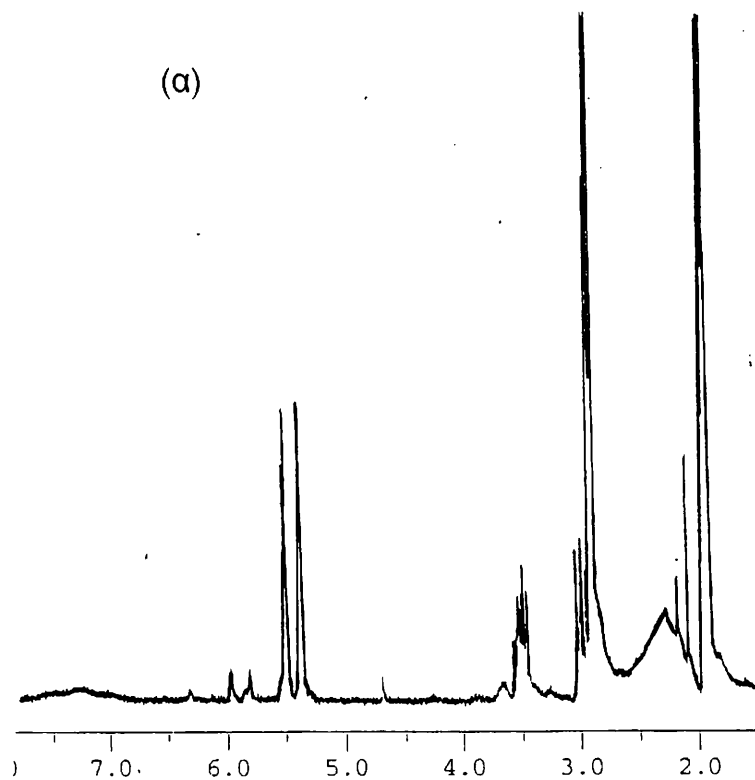


Σχ. 47 Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$

(α) του συμπλόκου  $\text{LCoI}_2$ , (16), (β) του συμπλόκου  $\text{LCoCl}_2$ , (17)

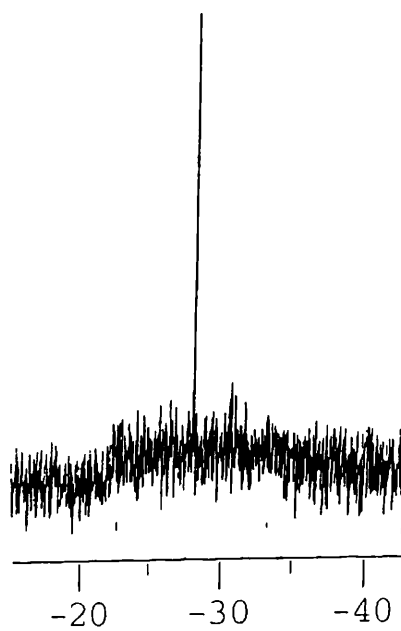
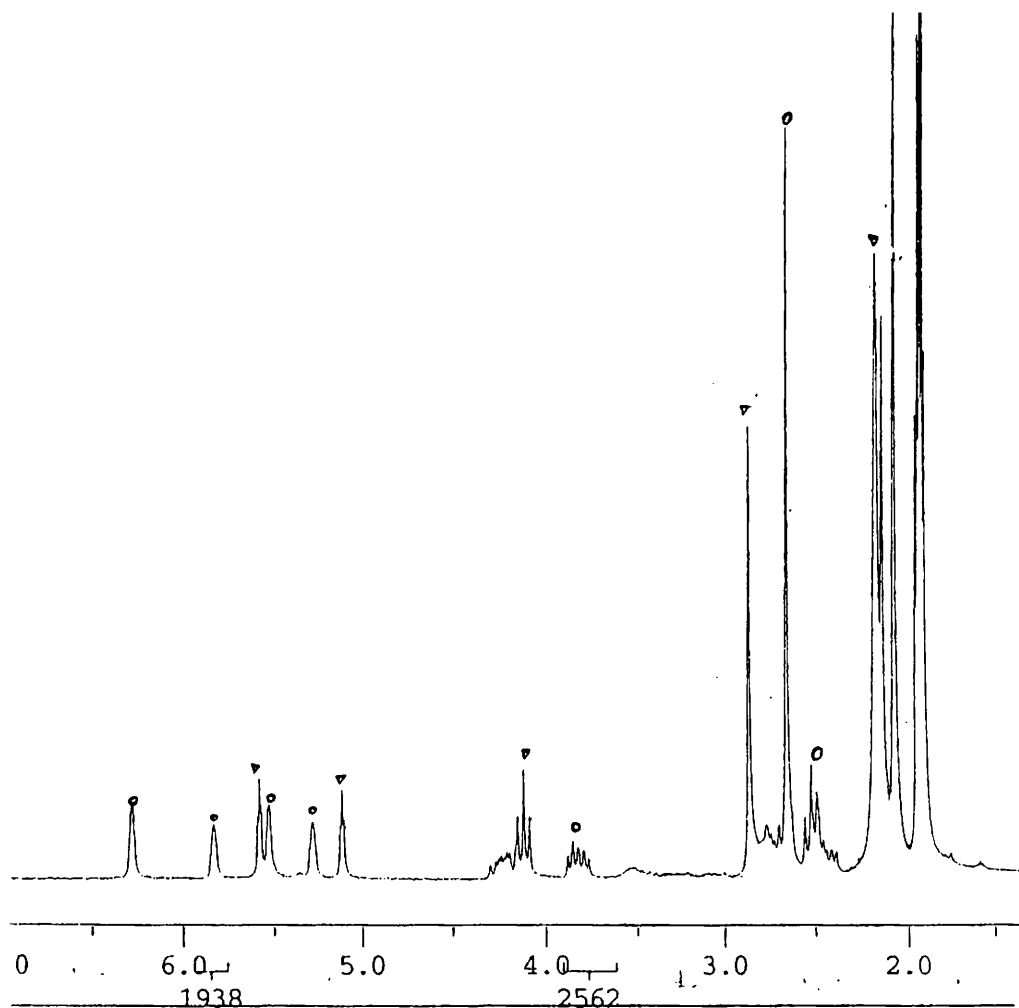


Σχ. 48 Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  (α) του συμπλόκου  $(\text{L.HCl})_2\text{CoCl}$ , (18α), (β) του συμπλόκου  $(\text{LHPF}_6)\text{Co}(\text{PF}_6)$ , (18β) σε  $\Delta=284\text{K}$

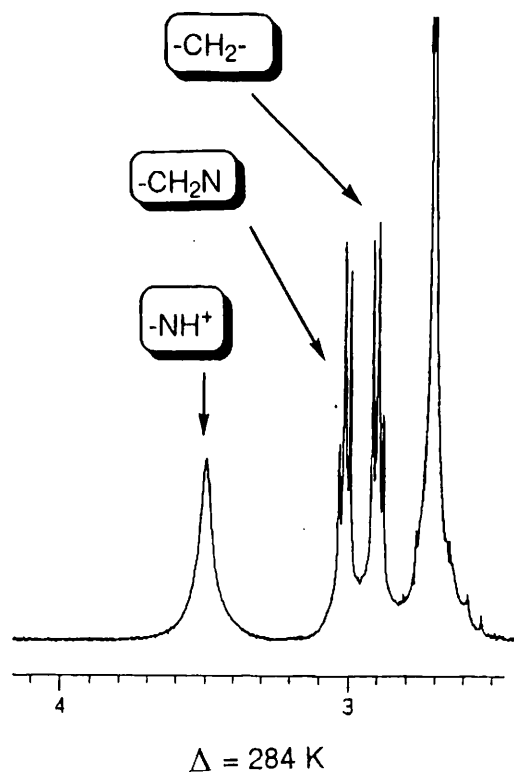
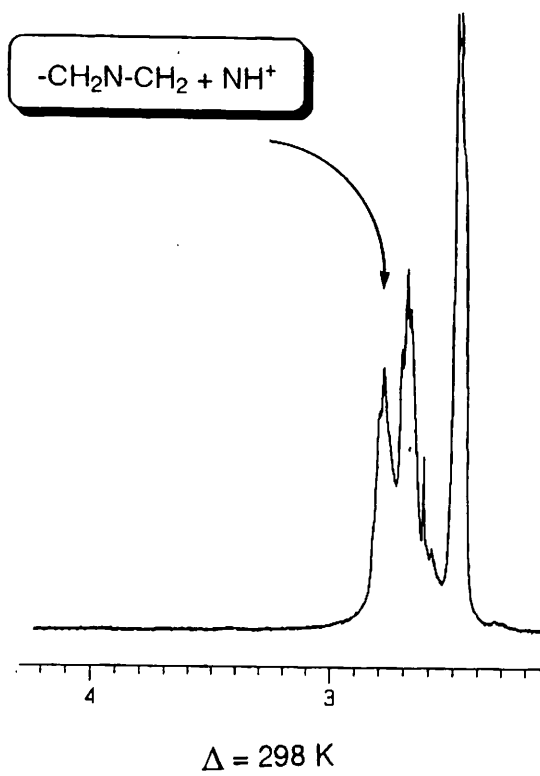


Σχ. 49 Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$

(α) του συμπλόκου  $[(\text{L.HBF}_4)\text{CoI}_2]_2$  (19), (β) του συμπλόκου  $(\text{LCoI})_2(\text{BF}_4)_2$  (20),



Σχ. 50 (α) Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του συμπλόκου (16) σε  $\text{CD}_3\text{CN}$  [με ο συμβολίζεται το (16) ενώ με  $\nabla$  το (16α)]  
 (β) Φάσμα  $^{19}\text{F-NMR}$  του συμπλόκου  $[(\text{L.HBF}_4)\text{CoI}_2]_2$ , (19)



Σχ. 51 Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  του συμπλόκου  $L(L.HPF_6)Co(PF_6)$ , (18β) σε  $\Delta = 298\text{K}$  και σε  $\Delta = 284\text{K}$ .

### 6.3.3 Φασματοσκοπία $^{13}\text{C-NMR}$

Οι χαρακτηρισμοί όλων των κορυφών των φασμάτων  $^{13}\text{C-NMR}$  δίνονται στον πίνακα XVII, ενώ τα φάσματα ακολουθούν στα Σχ. 52-55.

Πίνακας XVII. Φασματοσκοπικά δεδομένα  $^{13}\text{C-NMR}$

Ενώσεις	CO	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_2)_2$	$\text{C}_5\text{H}_4$	$\text{CH}_2\text{N}$	$\text{NMe}_2$	$\text{CH}_2$
14 <sup>α</sup>	205 (s)	105.4(s)	85.1, 82.8	60.6 (s)	45.41 (s)	26.38 (s)
15 <sup>γ</sup>	205.6 (s)	104.5(s)	87.7, 87.7	61.19 (s)	45.47 (s)	26.12 (s)
16 <sup>α</sup>		101.0 (s)	82.5, 80.2	75.2 (s)	56.60 (s)	25.1 (s)
17 <sup>δ</sup>		108.47(s)	93.31, 92.31	65.58 (s)	52.08 (s)	30.61 (s)
(18α) <sup>ε</sup>		105.4 (s)	87.0, 80.8	59.60 (s)	45.60 (s)	25.90 (s)
(18β) <sup>ζ</sup>		104.4 (s)	84.1, 83.9	56.70 (s)	43.70 (s)	23.70 (s)
19 <sup>ζ</sup>		107.5 (s)	88.13, 82.32	57.15 (s)	44.47 (s)	25.20 (s)
20 <sup>α</sup>			82.8, 80.2	75.20 (s)	56.60 (s)	25.10 (s)

α.  $\text{CDCl}_3$ , β.  $\text{C}_6\text{D}_6$ , γ.  $\text{CD}_3\text{OD}$ , δ.  $\text{dmsO-d}_6$ , ε.  $\text{D}_2\text{O}$ , ζ.  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Η απόδοση των κορυφών του δακτυλίου έγινε εύκολα όπως και στην περίπτωση των ενώσεων Rh(1, III). Για την ένωση (14) παρατηρούμε τρεις [30,31] συντονισμούς οι οποίοι αποδίδονται στον  $\text{C}_1$  στα 105 ppm και στους  $\text{C}_2/\text{C}_5$  ( $\alpha\text{-C}$ ) στα 85,1 ppm και  $\text{C}_3/\text{C}_4$  ( $\beta\text{-C}$ ) στα 82,8 ppm. Οι ( $\beta$ )- $\text{CH}_2\text{N}$  παρουσιάζονται στα ~60,6 ppm οι  $\text{NMe}_2$  στα ~45 ppm και οι  $\text{CH}_2$  στα ~26,38 ppm. Η παρουσία της CO στα δικαρβονυλικά σύμπλοκα (14,15) [30,31,48] διαπιστώνεται σαν μια μικρής έντασης κορυφή στα ~205 ppm. Λόγω της δυσκολίας παρατήρησης του σήματος χρησιμοποιούνται σχετικά πυκνά διαλύματα και αυξημένοι χρόνοι σάρωσης του δείγματος.

Παρόμοια γίνεται και η ερμηνεία του φάσματος της ένωσης (15). Το φάσμα της (16) σε διάλυμα  $\text{CDCl}_3$  όσον αφορά την περιοχή των ανθράκων του δακτυλίου είναι παρόμοιο με τα προηγούμενα Παρολαυτά η πιο μεγάλη αλλαγή παρατηρείται για τα ( $\beta$ )- $\text{CH}_2\text{N}$  τα οποία είναι μετατοπισμένα σε χαμηλότερα πεδία κατά 14,6 ppm σε σχέση με το αρχικό σύμπλοκο (14). Ανάλογη μετατόπιση της τάξης των 11.2 ppm σε τιμές χαμηλού πεδίου παρατηρείται και για τους άνθρακες της  $\text{NMe}_2$  ομάδας. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι η  $\text{NMe}_2$  είναι ενταγμένη στο  $\text{Co(III)}$  με τρόπο χηλικό.

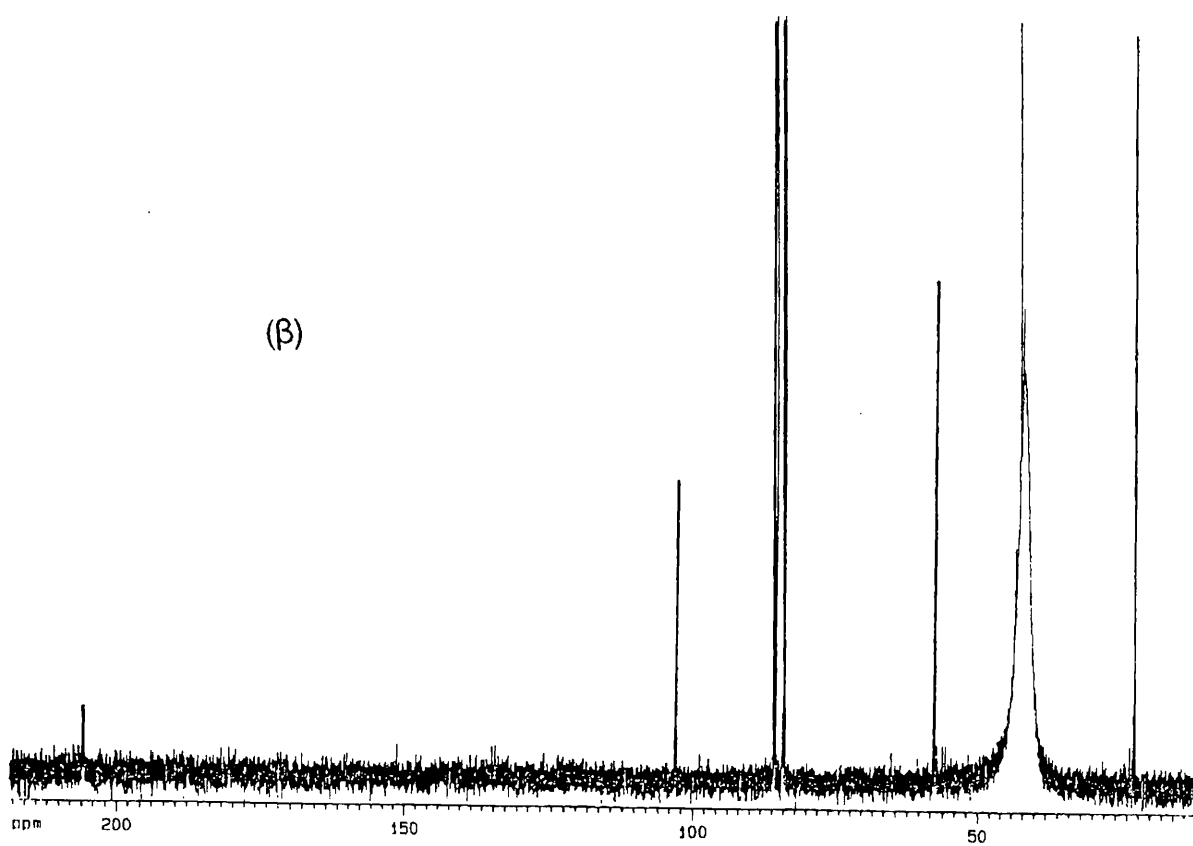
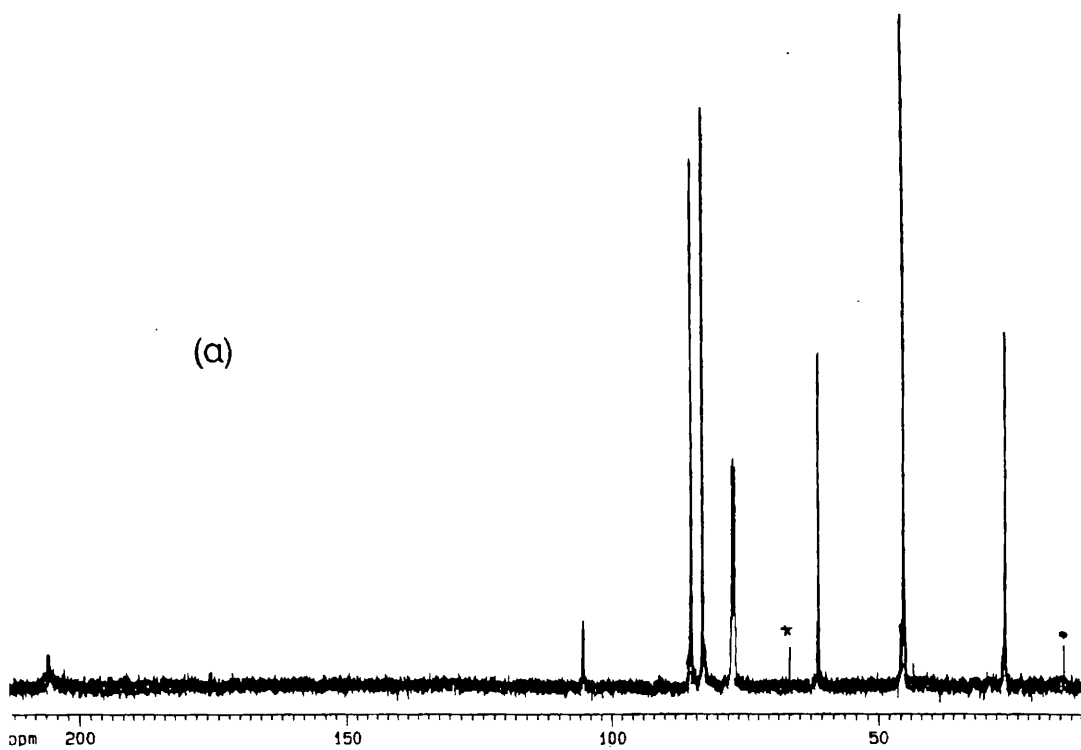


Παρόμοια έχει ερμηνευθεί και το φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$  της ένωσης  $\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{Co}(\text{III})\text{I}_2$  [2].

Όσον αφορά την σύμπλοκη ένωση (17) η ερμηνεία είναι ανάλογη. Για τα  $\text{CH}_2\text{N}$  υπάρχει μια μετατόπιση κατά 5 ppm σε τιμές χαμηλού πεδίου, ενώ για τα  $\text{NMe}_2$  κατά  $\sim 7$  ppm. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η διαφορά χημικής μετατόπισης  $\Delta\delta$  για την ένωση αυτή δεν είναι απόλυτη, δεδομένου ότι τα φάσματα έχουν ληφθεί σε διαφορετικούς διαλύτες.

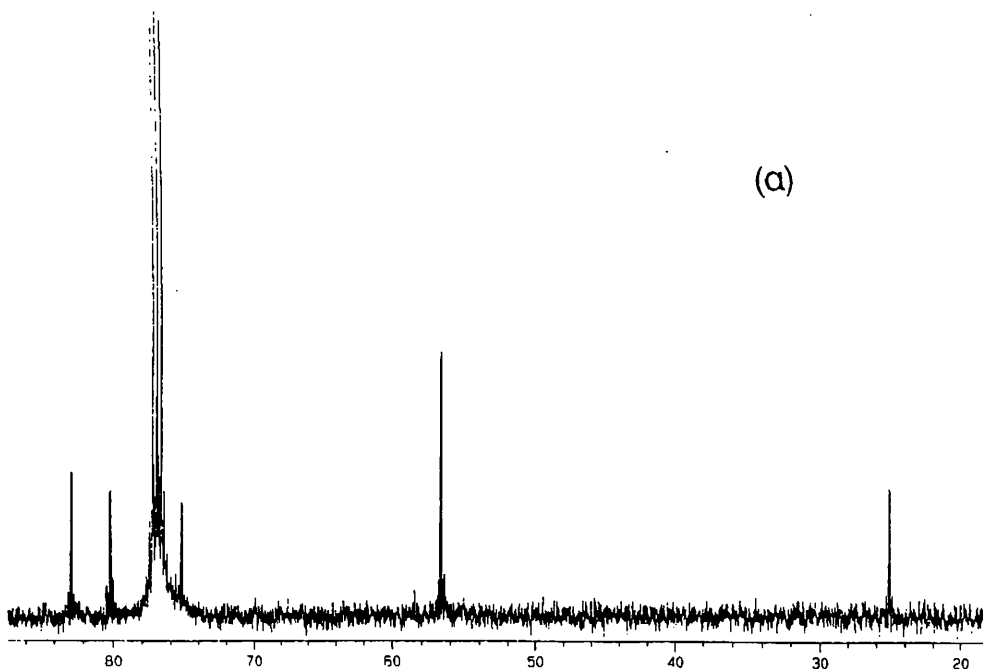
Ομοίως έχουν αποδοθεί και τα φάσματα  $^{13}\text{C-NMR}$  των ενώσεων τύπου σάντουιτς (18α, 18β).

Οι τιμές  $\delta$  της ένωσης (20) είναι ανάλογες με αυτές του συμπλόκου (16), επιβεβαιώνοντας τις δομές οι οποίες έχουν αποδοθεί για τις ενώσεις αυτές.

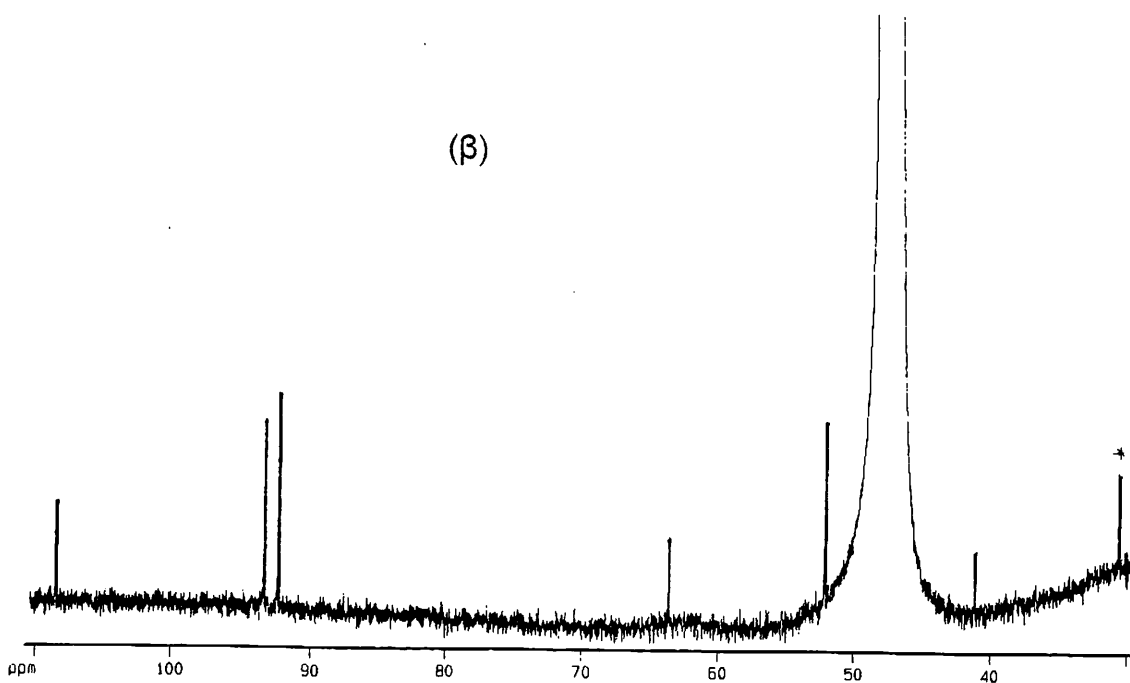


Σχ. 52 Φάσματα  $^{13}\text{C-NMR}$

(α) του συμπλόκου  $\text{LCo}(\text{CO})_2$  (14), (β) του συμπλόκου  $(\text{L.HBF}_4)\text{Co}(\text{CO})_2$  (15)



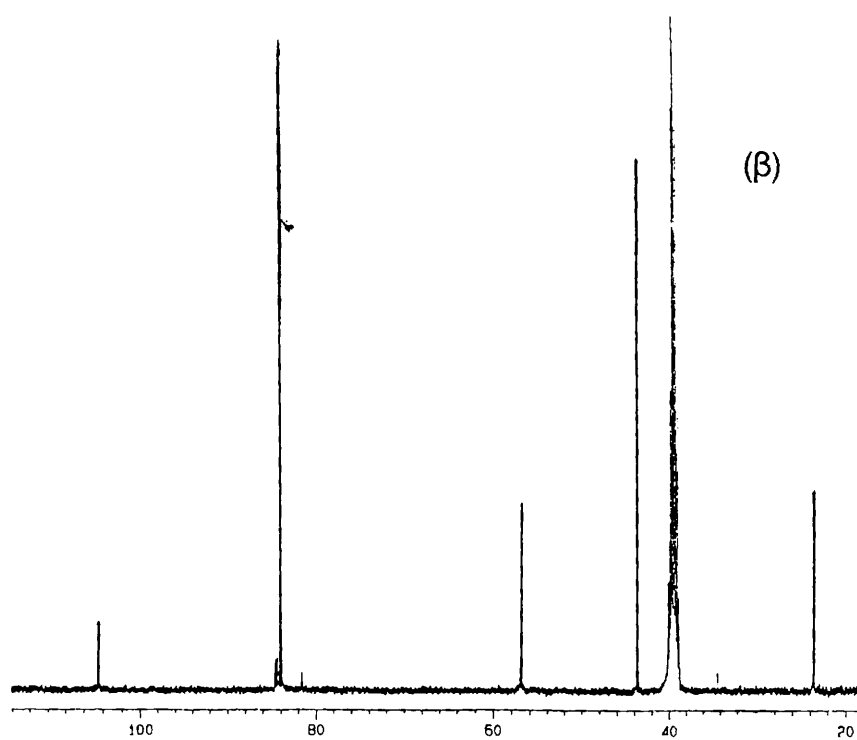
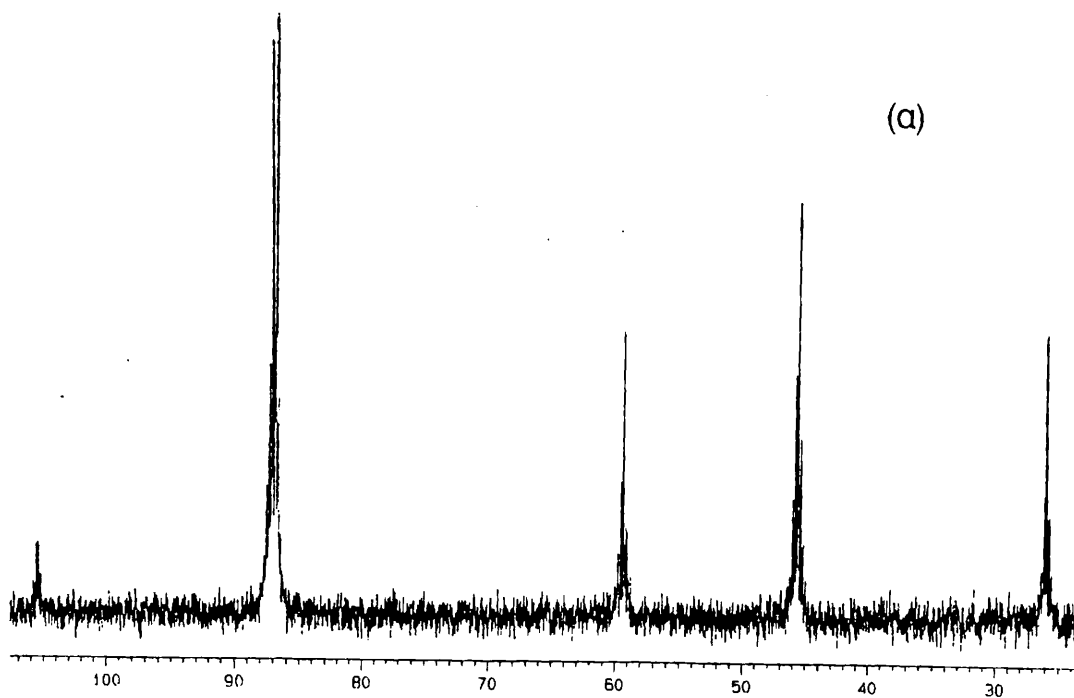
(α)



(β)

Σχ. 53 Φάσματα  $^{13}\text{C-NMR}$

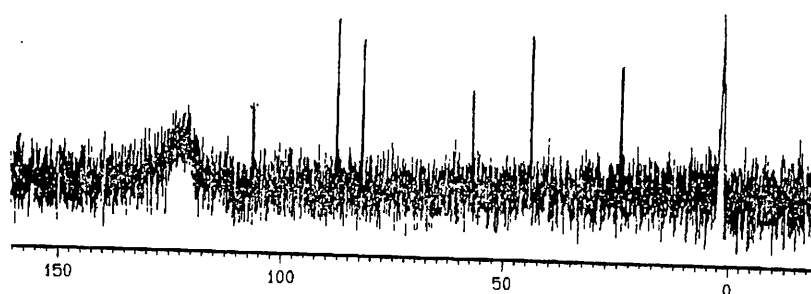
(α) του συμπλόκου  $\text{LCoI}_2$  (16), (β) του συμπλόκου  $\text{LCoCl}_2$  (17)



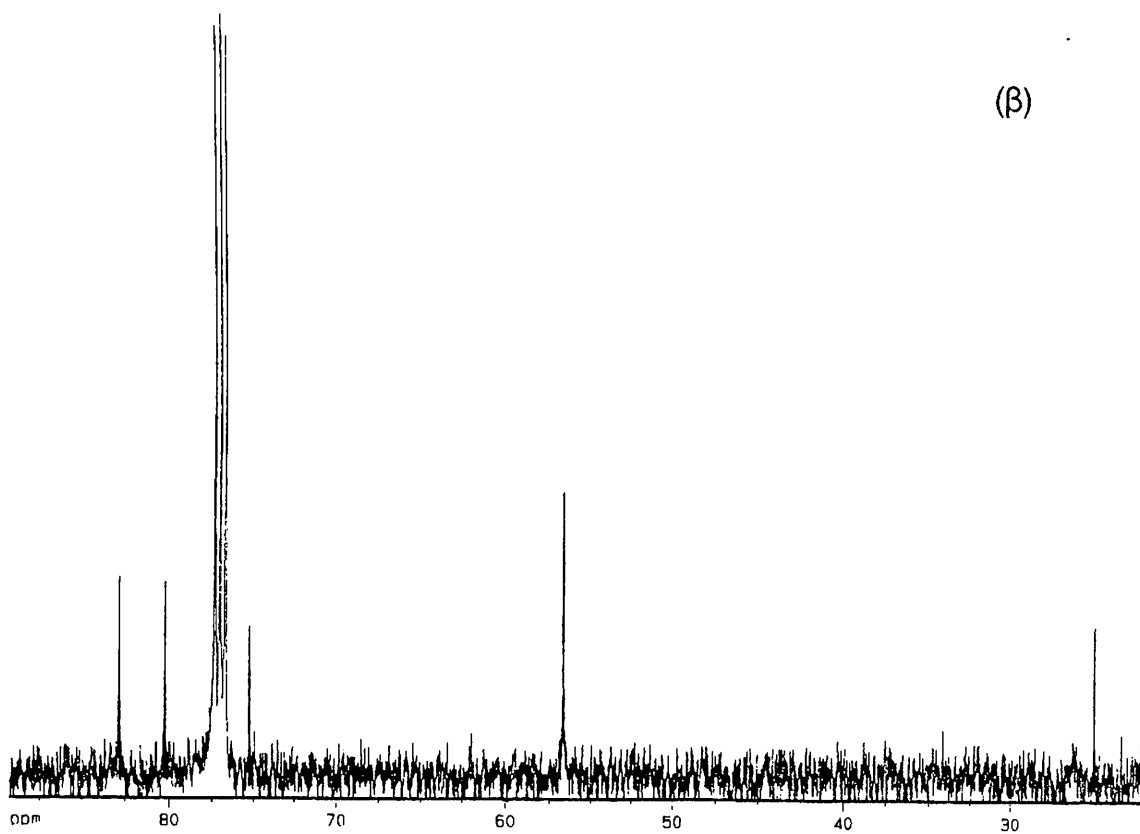
Σχ. 54 Φάσματα  $^{13}\text{C-NMR}$

(α) του συμπλόκου  $(L.HCl)_2CoCl$ , (18α), (β) του συμπλόκου  $L(L.HPF_6)Co(PF_6)$ , (18β)

(α)



(β)

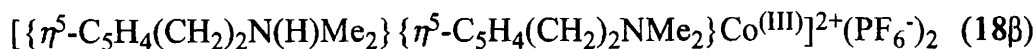


Σχ. 55 Φάσματα  $^{13}\text{C}$ -NMR

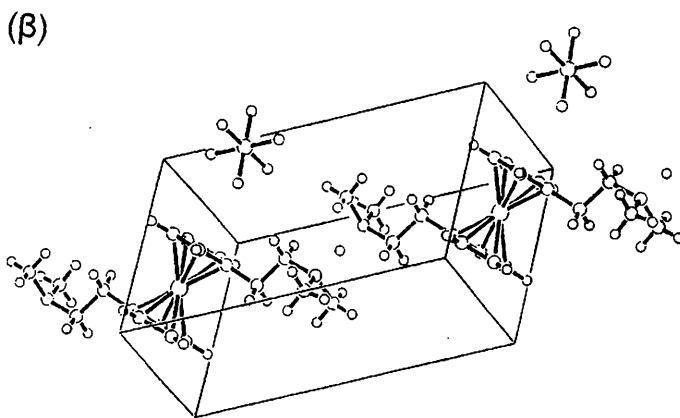
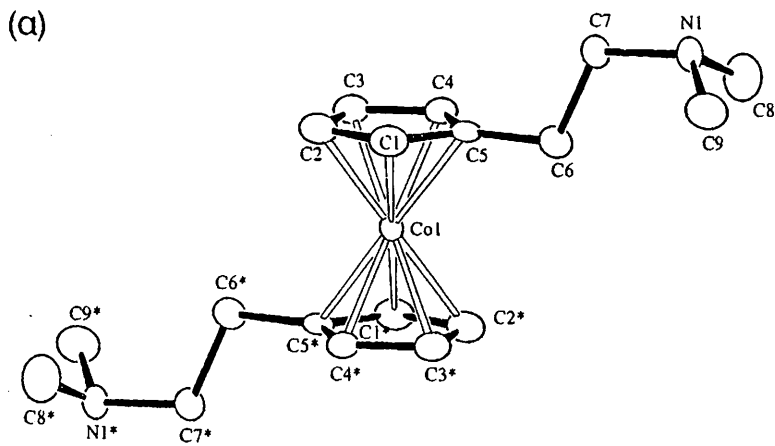
(α) του συμπλόκου  $[(L.HBF_4)CoI_2]_2$  (19)

(β) του συμπλόκου  $(LCoI)_2(BF_4)_2$  (20)

#### 6.3.4 Δομή του συμπλόκου



Κατάλληλοι κρύσταλλοι για ανάλυση ακτίνων -X του συμπλόκου (18β) αναπτύχθηκαν μετά απο αργή διάχυση ενός αιθερικού διαλύματος σ'ένα κορεσμένο διάλυμα της ουσίας σε ακετονιτρίλιο. Τα δεδομένα για το σύμπλοκο συλλέχθηκαν σε θερμοκρασία,  $\Delta = 153\text{K}$  σ'ένα περιθλασίμετρο Siemens P4, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία  $\text{CuK}\alpha$ , και μονοχρωμάτορα απο γραφίτη. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με χρήση του προγράμματος Siemens SHELXTL IRIS. Αυτή είναι η πρώτη κρυσταλλική δομή ένωσης σάντουιτς με Co που έχει αναφερθεί με τον υποκαταστάτη  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ . Το στερεοδιάγραμμα του συμπλόκου εικονίζεται στο Σχ.56α. Παρόμοια δομή έχουμε αποκτήσει και με το Rh (βλ.δομή. σελ 178). Οι αποστάσεις δεσμών και οι γωνίες που σχηματίζουν οι δεσμοί του συμπλόκου, όπως βρέθηκαν στην κρυσταλλική δομή του δίνονται στους πίνακες XVIII, XIX. Η μοναδιαία κυψελίδα περιέχει 2 μόρια (Σχ. 56β), ενώ υπάρχει ένας συμμετρικός δεσμός υδρογόνου, N...H...N, μεταξύ των δυο ατόμων N, δυο γειτονικών μορίων με απόσταση  $\text{N-H} = 1,318 (5) \text{ \AA}$  και γωνία δεσμού  $\text{N-H-N} = 180^\circ$ . Η απόσταση των δεσμών  $\text{N(1B)-H(15)}$  και  $\text{N(1A)-H(15)}$  είναι ίδια και ίση με  $1,318 \text{ \AA}$ . Επομένως, λόγω του διαμοριακού δεσμού υδρογόνου παρατηρείται σταθεροποίηση της δομής του συμπλόκου στον κρύσταλλο. Όπως συνήθως παρατηρείται σε ανάλογα μόρια ο δακτύλιος κυκλοπενταδιενυλίου είναι ελαφρά απομακρυσμένος απο το επίπεδο που ορίζουν οι άνθρακες C(1), C(2), C(3), C(4), C(5). Η απόσταση μεταξύ του Co και των ατόμων C του δακτυλίου ποικίλει από  $2,024\text{-}2,036 \text{ \AA}$ . Επομένως το μέταλλο δεν βρίσκεται στο κέντρο, ακριβώς κάτω απο το δακτύλιο Cp, αλλά ελαφρά μετατοπισμένο προς τον C(2). Τελικά η κρυσταλλική δομή περιγράφεται σα μια αλυσίδα υποκατεστημένων αμμωνιακών κατιόντων κοβαλτοκενίου, τα οποία συνδέονται με γέφυρες N...H...N με τα γειτονικά μόρια.



Σχ. 56 (α) Διάγραμμα ORTEP του συμπλόκου (18β)

(β) Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου (18β)

Πίνακας XVIII. Αποστάσεις δεσμών στο σύμπλοκο (18β)

Co(1)–Cl(1)	2.028 (5)	Co(1)–C(2)	2.024 (5)
Co(1)–C(3)	2.035(5)	Co(1)–C(4)	2.036 (5)
Co(1)–C(5)	2.036 (5)	Co(1)–C(1*)	2.029 (5)
Co(1)–C(2*)	2.024 (5)	Co(1)–C(3*)	2.035 (5)
Co(1)–C(4*)	2.036 (5)	Co(1)–C(5*)	2.036 (5)
P(1)–F(1)	1.580 (4)	P(1)–F(2)	1.592 (3)
P(1)–F(3)	1.589 (3)	P(1)–F(4)	1.588 (3)
P(1)–F(5)	1.594 (4)	P(1)–F(6)	1.576 (4)
N(1)–C(7)	1.485 (6)	N(1)–C(8)	1.482 (6)
N(1)–C(9)	1.456 (6)	N(1)–H(15*)	1.318 (4)
C(1)–C(2)	1.431 (7)	C(1)–C(5)	1.429 (6)
C(2)–C(3)	1.402 (6)	C(5)–C(6)	1.491 (6)
C(3)–C(4)	1.421 (6)	C(6)–C(7)	1.531 (8)
C(4)–C(5)	1.408 (6)	H(15)–N(1*)	1.318 (4)

Πίνακας XIX. Γωνίες δεσμών στο σύμπλοκο (18β)

C(1)-Co(1)-C(2)	41,4(2)	C(1)-Co(1)-C(3)	68,4 (2)
C(2)-Co(1)-C(3)	40,4 (2)	C(1)-Co(1)-C(4)	68,1 (2)
C(2)-Co(1)-C(4)	68,6 (2)	C(3)-Co(1)-C(4)	40,9 (2)
C(1)-Co(1)-C(1*)	180,0 (1)	C(2)-Co(1)-C(1*)	138,6 (2)
C(3)-Co(1)-C(1*)	111,6 (2)	C(4)-Co(1)-C(1*)	111,9 (2)
C(2)-Co(1)-C(3*)	139,6 (2)	C(4)-Co(1)-C(5*)	139,5 (2)
C(4*)-Co(1)-C(5*)	40,5 (2)	F(1)-P(1)-F(2)	89,3 (2)



## ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- [1]. Wang. T. F, Lee. T. Y, Chou. J. W, Ong. C. W, J. Organomet. Chem, 423, (1992), 31.
- [2]. Hart. C. W, McGowan. P, Donnadiou. B, Poilblanc. R, δεκτό για δημοσίευση.
- [3]. Flores. J. C, Chien. J. C. N, Rausch. M. D, Organometallics, 13, (1994), 4140.
- [4]. (α). Rees. W. S, Chien. J. C. W, Rausch. M. D, Organometallics, 13, (1994), 4140. (β). Rees. W. S, Dippel. K. A. Jr., Org. Proced. Int, 24, (1992), 527.
- [5]. Jutzi. P, Bangel. M, J. Organomet. Chem, 480, (1994), C18.
- [6]. Birmingham. M. J, Adv. Organomet. Chem, Vol 2, (1964), 365.
- [7]. Elschenbroich. Ch, Salzer. A, "Organometallics, a concise introduction", 2nd edition 1992, VCH.
- [8]. Philippopoulos. I. A, Hadjiliadis. N, Hart. C. W, McGowan. P, Donnadiou. B, Poilblanc. R, Inorg. Chem, 36, (1997), 1842.
- [9]. Giordano. G, Crabtree. R. H, Heintz. R. M, Forster. D, Morris. D. E, Inorganic Synthesis (Wiley Interscience), 28, (1990), 88.
- [10]. McCleverty. J. A, Wilkinson. G, Inorganic Synthesis (Wiley Interscience), 28, (1990), 84.
- [11]. Jutzi. P, Kristen. M. O, Nuemann. B, Stammler. M. G, Organometallics, 13, (1994), 3854.
- [12]. Blais. M. S, Rausch. M. D, J. Organomet. Chem, 502, (1995), 1.
- [13]. Pannetier. G, Denise. B, J. Organomet. Chem, 63, (1973), 423.
- [14]. Wehman-Oeyeroav. I. C. M, Kapteijn. G. M, Groove. D. M, Smeets. W. J. J, Spek. A. L, Van. Koten. G, J. Chem. Soc. Dalton. Trans, (1994), 703.
- [15]. Jenkins. H. A, Loeb. S. J, Organometallics, 13, (1994), 1840.
- [16]. Fritz. H. P, Adv. Organomet. Chem, 445, (1993), 79.
- [17]. Nakamoto. K, "Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4th edition, Wiley-Interscience,, New York (1986).
- [18]. Bennet. M. A, Clark, Milner. L. L, Inorg. Chem, 9, (1967), 1647.
- [19]. (α). Fischer. E. O, Bittler. K, Naturforsch. Z, Teil. B, 16, (1961), 225, (β). Crabtree. R. H, "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals", Wiley, New York, 1988.
- [20]. Kang. J. W, Maitlis. P. M, J. Organomet. Chem, 26, (1971), 393.
- [21]. King. R. B, Bisnett. M. B, J. Organomet. Chem, 8, (1967), 287.

- [22]. Kegley. S. E, Pinhas. A. R, "Problems and Solutions in Organometallic Chemistry", (1986), University Science Books, Mill Valley, California.
- [23]. Coville. N. J, Du Plooy. K. E, Pickl. W, *Coord. Chem. Rev*, 116, (1992), 1-267.
- [24]. Okuda. J, *Top. Cur. Chem*, 160, (1991), 97.
- [25]. Poli. R, *Chem. Rev*, 91, (1991), 509.
- [26]. Bodner. M. D, Storhoff. B. N, Doddrell. D, Todd. L. J, *Chem. Commun*, 1530, (1970).
- [27]. T-F. Wang, C-Y. Lai, C-C. Hwu, Y-S. Wen, *Organometallics*, 16, (1997), 1218.
- [28]. Drago. R. S, "Physical Methods in Chemistry", W. B. Saunders, Philadelphia 1977.
- [29]. (α). Grunwald. E, Loewenstein. A, Meiboom. S, *J. Chem. Phys*, 27, (1957), 630.  
(β). Meiboom. S et al, *J. Chem. Phys*, 29, (1958), 969.
- [30]. Mann. B. F, *Adv. Organomet. Chem*, Vol 12, (1984), 135.
- [31]. Chisholm. M. H, Godleski. J, *Progr. Inorg. chem.* 20, (1976), 299.
- [32]. Wehrli. F. W, Wirthlin. T, Heyden <sup>13</sup>C-NMR spectra, Heyden, London, (1978), σελ 24.
- [33]. Carlton. L, Johnston. P, Coville. N. J, *J. Organomet. Chem*, 339, (1988), 339.
- [34]. Arthurs. M, Nelson. M. S, Drew. M. G. B, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*, 779, (1977).
- [35]. Evans. J, Johnson. F. G, Lewis. J, Matheson. T. W, Norton. J. R, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*, (1978), 626.
- [36]. Mann. B. E, *Adv. Organomet. Chem*, 26, (1988), 397.
- [37]. Jesse. A. C, Giiben. H. F, Stufkens. D. J, Vrieze. K, *Inorg. Chim. Acta*, 31, (1978), 203.
- [38]. Cocivera. M, Mc Allees. A. J, Mc Crindle. R, Szezeciniki. P, *J. Organomet. Chem*, 235, (1982), 97.
- [39]. Roe. D. M, Maitlis. D. M, *J. Chem. Soc (A)*, (1971), 3173.
- [40]. Lee. I, Dahan. F, Maisonnat. A, Pollblanc. R, *Organometallics*, 13 (1994), 2743.
- [41]. Eisen. M. S, Hasuel. A, Chen. H, Olmstead. M. M, Smith. D. P, Maestre. M. F, Fish. R. B, *Organometallics* 14, (1995), 2806.
- [42]. Geary. W. J, *Coord. Chem. Rev*, 7, (1971), 81.
- [43]. King. R. B, *Inorg. Chem*, (1966), 82.
- [44]. Horn. E, Snow. M. R, *Aust. J. Chem*, 37, (1984), 35.

- [45]. Wakatsuki. Y, Yamazaki. H, J. Organomet. Chem, 64, (1974), 303.
- [46]. Churchill. M. R, Julis. S. A, Rotella. F. J, Inorg. Chem, 16, (1977), 1137.
- [47]. Sobe. K, Bailey. P. M, Maitlis. P. M, J. Chem. Soc. Dalton. Trans, (1981), 2003.
- [48]. Watkin. D. J, Curruthers. J. R, Betteridge. Crystals, P, W, User guide, (1985),  
Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford.
- [49]. Jutzi. P, Kristen. M. O, Dalhlaus. J, Nuemann. B, Stammer. M. G,  
Organometallics, 12, (1993), 2980.
- [50]. Kolle. U, Khouzami. F, Fuss. B, Angew, Chem, Int. Ed. Engl, 21, (1982), 131.
- [51]. Kolle. U, Fuss. B, Belting. M, Raabe. E, Organometallics, 5, (1986), 980.
- [52]. Qian. C, Zhu. D, J. Organomet. Chem, 445, (1993), 79.
- [53]. Cotton. F. A, Liehr. A. D, Wilkinson. G, J. Inorg. Nucl. Chem, Vol 1, (1965),  
175.
- [54]. Beck. W, Sunkel. K, Chem. Rev, 88, (1988), 1405.
- [55]. ( $\alpha$ ). Baghurst. D. R, Mingos. D. M, Watson. M. J, J. Organomet. Chem, 368,  
(1989), C43. ( $\beta$ ). Cotton. F. A, Wipple. R. O, Wilkinson. G, J. A. Chem. Soc, 75,  
(1953). 3583.
- [56]. Jutzi. P, J. Organomet. Chem, 500, (1995), 1.
- [57]. Barton. M, Atwood. J. D, J. Coord. Chem, 24, (1991), 43.
- [58]. Kalck. P, Monteuil. F, Adv. Organomet. Chem, 34, (1992), 219.
- [59]. Herman. W. A, Kohlpaintner. C. W, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 32, (1993),  
1524.

## 7. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

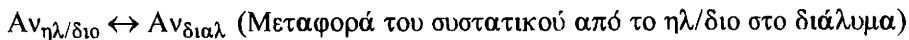
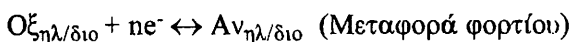
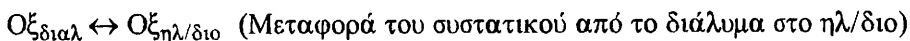
### 7.1 ΓΕΝΙΚΑ.

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια στερεού/υγρού σε μια δεδομένη τιμή δυναμικού  $E^0$ . Για τις απλές αντιδράσεις το δυναμικό ισορροπίας  $E$ , συνδέεται με τις συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, σύμφωνα με τη σχέση του Nernst:

$$E = E^0 + RT/nF \log[Ox]/[An], \quad (1)$$

όπου  $[Ox]$ , η συγκέντρωση του οξειδωτικού στο ηλ/διο, και  $[An]$ , η συγκέντρωση του αναγωγικού στο ηλ/διο.

Γενικά, η αντίδραση αναγωγής [1] η οποία πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια ενός ηλ/δίου σε μια δεδομένη τιμή δυναμικού  $E$ , μπορεί να περιγραφεί από τα παρακάτω τρία βήματα :



### 7.2 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ

Η κυκλική βολταμμετρία σχετίζεται με τη μελέτη ηλεκτροχημικών συστημάτων, στα οποία η διάχυση είναι η βασική αρχή μεταφοράς από το μέσο της αντίδρασης στην επιφάνεια ενός προτύπου ηλεκτροδίου. Το πείραμα της κυκλικής βολταμμετρίας πραγματοποιείται σ'ένα στατικό ηλεκτρόδιο, και σ'ένα διάλυμα που δεν αναδεύεται. Ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα στο οποίο τόσο το οξειδωτικό όσο και το αναγωγικό, αλλάζουν γρήγορα ηλεκτρόνια με το ηλεκτρόδιο εργασίας καλείται ηλεκτροχημικά αντιστρεπτό ζεύγος. Για ένα αντιστρεπτό ζεύγος αναγωγής το τυπικό δυναμικό αναγωγής ( $E^0$ ) δίνεται από τη σχέση

$$E^0 = (E_{\text{ρα}} + E_{\text{ρκ}})/2, \quad (2)$$

όπου  $E_{pa}$  το ανοδικό δυναμικό και  $E_{pk}$  το καθοδικό δυναμικό, ενώ ο αριθμός των ηλεκτρονίων ( $n$ ), που μεταφέρονται στο ηλεκτρόδιο μπορεί να καθοριστεί από την εξίσωση.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 0,059/n \quad (3)$$

Από την άλλη κατά την αργή μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, έχουμε μια μη αντιστρεπτή μεταβολή και προκαλείται γενικά αύξηση του διαχωρισμού των κορυφών του ζεύγους [2,3].

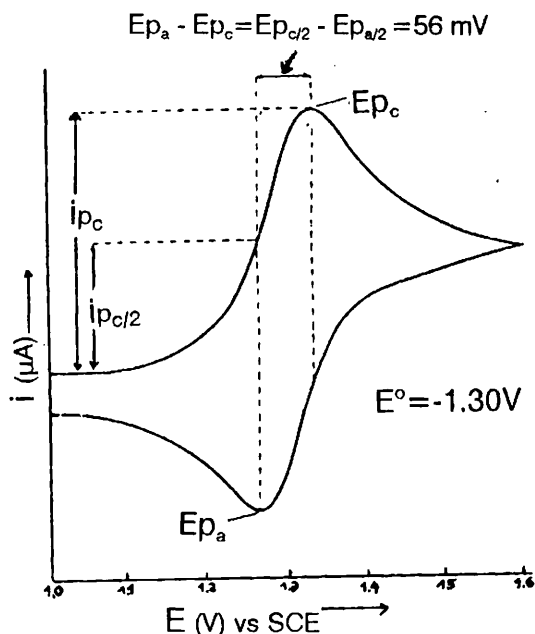
Το ρεύμα της κορυφής ενός αντιστρεπτού ζεύγους περιγράφεται από την εξίσωση Randles-Sevcik [4-6]

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (4)$$

όπου  $i_p$  είναι το ρεύμα της κορυφής (A),  $n$  είναι ο αριθμός των διακινούμενων ηλεκτρονίων,  $v$  είναι η ταχύτητα σάρωσης (V/s),  $A$  η επιφάνεια του ηλεκτροδίου ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  η σταθερά διάχυσης ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) και  $C$  η συγκέντρωση της ένωσης ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ). Για να έχουμε αντιστρεπτή μεταβολή θα πρέπει το ρεύμα της κορυφής να μεταβάλλεται ανάλογα με την τετραγωνική ρίζα της ταχύτητας σάρωσης ( $i_p = f(v^{1/2})$ ). Επίσης θα πρέπει η διαφορά δυναμικού ( $\Delta E_p$ ) μεταξύ της καθοδικής και ανοδικής κορυφής ρεύματος να είναι 59 mV και ο λόγος του καθοδικού ( $i_{pc}$ ) ως προς το ανοδικό ρεύμα ( $i_{pa}$ ) να είναι ίσος με 1 [7-8].

$$i_{pa}/i_{pk} = 1 \quad (5)$$

Στο Σχ. 57 παρουσιάζεται ένα ζεύγος κορυφών μιας τυπικής κυκλικής βολταμετρίας για μια αντιστρεπτή μεταβολή ενός ηλεκτρονίου όπου φαίνονται τα κυριότερα μεγέθη.



Σχ. 57 Η κυκλική βολταμμετρία μιας αντιστρεπτής μεταβολής ενός ηλεκτρονίου, όπου παρουσιάζονται τα κυριότερα μεγέθη.

Η αναλογία  $i_{pa}/i_{pc}$  επηρεάζεται αρκετά από χημικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρόδιο. Οι περισσότερες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν ένα στάδιο μεταφοράς ηλεκτρονίων οδηγώντας σε διάφορα είδη τα οποία αντιδρούν με τα συστατικά του μέσου μέσω των λεγόμενων χημικών αντιδράσεων [4,9]. Στην περίπτωση που έχουμε ηλεκτροχημικά μη αντιστρεπτή μεταβολή, δεν ισχύουν οι εξισώσεις (3) και (5), ενώ το δυναμικό  $\Delta E_p$  είναι μεγαλύτερο από αυτό που υπολογίζεται από τη σχέση (3).

Η τεχνική αυτή μας δίνει πληροφορίες για τη θερμοδυναμική σταθερότητα των ενώσεων, δηλαδή πόσο εύκολα ή δύσκολα μπορούν να οξειδωθούν ή να αναχθούν σε διάλυμα. Επίσης μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα για την αντιστρεπτότητα ή μη των οξειδοαναγωγικών μεταβολών, καθώς και τον αριθμό των  $e^-$ , τα οποία μεταφέρονται από και προς τα ηλεκτρόδια.

### 7.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

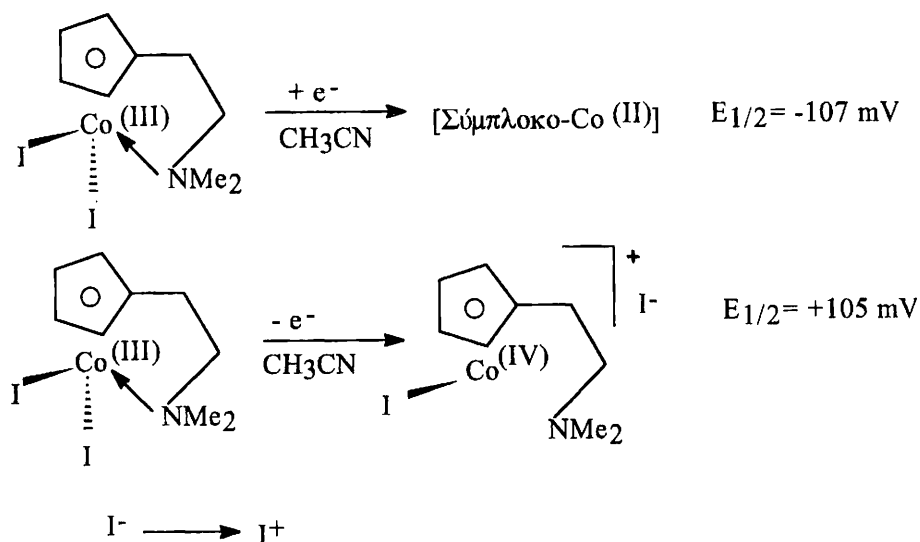
Μελέτες κυκλικής βολταμμετρίας έγιναν για τα σύμπλοκα  $C_5H_4(CH_2)_2NMe_2RhI_2$  (5),  $C_5H_4(CH_2)_2NMe_2RhCl_2$  (4),  $C_5H_4(CH_2)_2NMe_2CoI_2$  (16) στα οποία, το μέταλλο (Rh ή Co) βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα +III.

Το σύμπλοκο (4) μελετήθηκε τόσο σε H<sub>2</sub>O (με φέροντα ηλεκτρολύτη KNO<sub>3</sub>) όσο και με DMF (με φέροντα ηλεκτρολύτη Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>). Σε H<sub>2</sub>O η κυκλική βολταμετρία δίνει ένα μη αντιστρεπτό ζεύγος κορυφών με  $\Delta E_p = E_{pk} - E_{pa} = 118 \text{ mV}$ , και  $i_{pa}/i_{pk} = 0,78$ . (Σχ. 60). Είναι δύσκολο να ερμηνευτεί η πιο πάνω μεταβολή. Η θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή των 2864 mC, {από τη σχέση  $I = Q/t = (m/MB)nF$ }, προσεγγίζει την πειραματικά ευρισκόμενη εφόσον θεωρηθεί ότι διακινούνται 2e<sup>-</sup> (n=2). Με ηλεκτρόλυση σε δυναμικό E = -600 mV διαπιστώθηκε ότι σ'αυτή την ηλεκτροχημική μεταβολή μετακινούνται 2837mC (Σχ. 61).

Όταν χρησιμοποιήθηκε DMF ως διαλύτης (Σχ. 62), η κυκλική βολταμετρία ήταν καλύτερη χωρίς όμως και πάλι να μπορέσουμε να ερμηνεύσουμε τις ηλεκτροχημικές μεταβολές. Έχουμε ζεύγη κορυφών τα οποία δεν είναι αντιστρεπτά, στην περιοχή των αρνητικών δυναμικών, -500 mV έως -1000 mV.

Τα καλύτερα αποτελέσματα λήφθηκαν με τα σύμπλοκα (5), (16). Η κυκλική βολταμετρία σε CH<sub>3</sub>CN και φέροντα ηλεκτρολύτη Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, δείχνει ότι το σύμπλοκο (16) C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>CoI<sub>2</sub>, υφίσταται μια αντιστρεπτή οξειδοαναγωγή (Σχ. 63, 64) με  $\Delta E_p = E_{pk} - E_{pa} = 85 \text{ mV}$ ,  $E_{1/2} = -107 \text{ mV}$ ,  $I_{pa}/I_{pk} = 0,73$ . Μετά από ηλεκτρόλυση του συμπλόκου σε δυναμικό -400 mV διαπιστώθηκε ότι στην πιο πάνω μεταβολή διακινείται ένα (1e<sup>-</sup>) ηλεκτρόνιο. Η θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή των 965 mC συμφωνεί με την πειραματικά ευρισκόμενη των 1181 mC (Σχ. 65). Μετά την ηλεκτρόλυση το διάλυμα ήταν άχρωμο, ενώ η κυκλική βολταμετρία έδειξε και άλλα μη αντιστρεπτά ζεύγη κορυφών τα οποία είναι δύσκολο να χαρακτηριστούν (Σχ. 66).

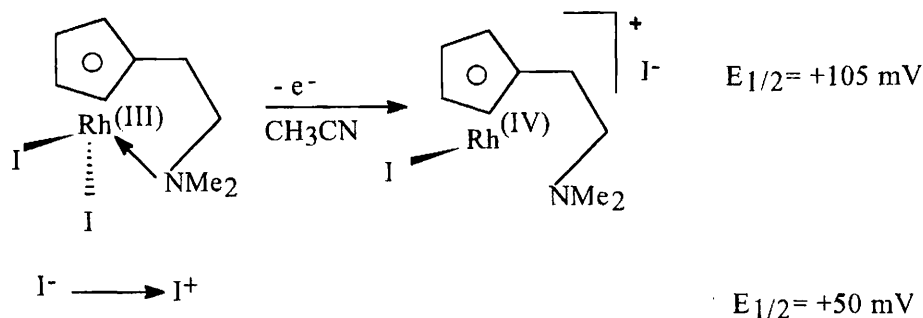
Το κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου (16) δίνει και άλλα δυο ψευδοαντιστρεπτά ζεύγη κορυφών. Το πρώτο έχει  $\Delta E_p = E_{pk} - E_{pa} = 210 \text{ mV}$ ,  $E_{1/2} = +105 \text{ mV}$  και  $i_{pa}/i_{pk} = 0,38$  ενώ το δεύτερο  $\Delta E_p = 101 \text{ mV}$ ,  $E_{1/2} = +50 \text{ mV}$  και  $i_{pa}/i_{pk} = 0,82$  αντίστοιχα (Σχ. 63). Το πρώτο ζεύγος κορυφών μπορεί να αποδοθεί στην οξείδωση του συμπλόκου Co(III) προς ένα σύμπλοκο [Co(IV)]<sup>+</sup>, ενώ το δεύτερο με την οξείδωση του I<sub>2</sub><sup>-</sup> → I<sup>+</sup>. Μετά από ηλεκτρόλυση του συμπλόκου σε δυναμικό ίσο με 500mV, διαπιστώθηκε ότι στο πρώτο οξειδοαναγωγικό ζεύγος κορυφών διακινείται ένα ηλεκτρόνιο. Η θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή των 1118 mC, συμφωνεί με την πειραματικά ευρισκόμενη τιμή των 850 mC (Σχ. 67). Οι προτεινόμενες αντιδράσεις στο ηλεκτρόδιο μπορεί να γραφούν ως εξής :



Σχ. 58. Πιθανές αντιδράσεις στο ηλ/διο για το σύμπλοκο (16).

Το σύμπλοκο (5) σε  $CH_2Cl_2$  παρουσίασε την τάση απόθεσης ενός λεπτού φιλμ στο ηλεκτρόδιο Pt, κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής μεταβολής, καθιστώντας δύσκολη την όλη μελέτη.

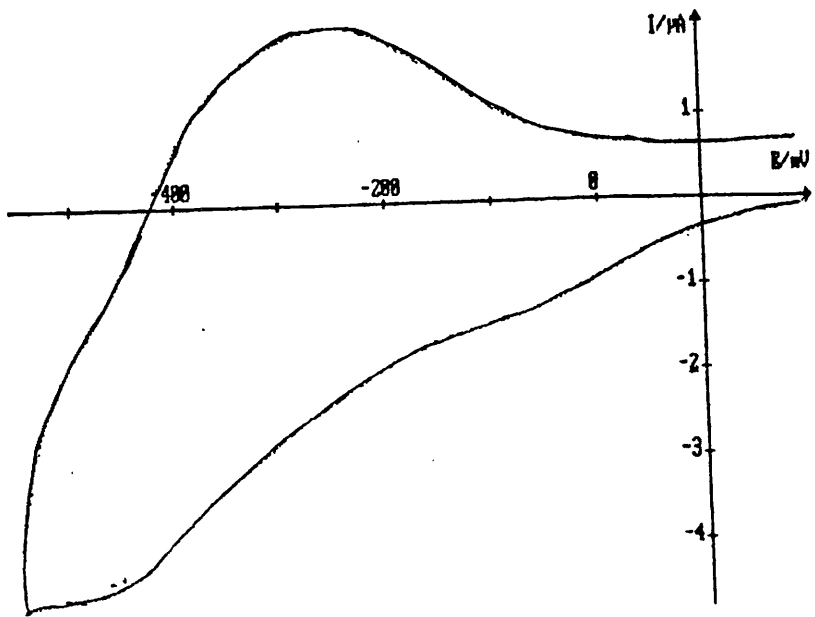
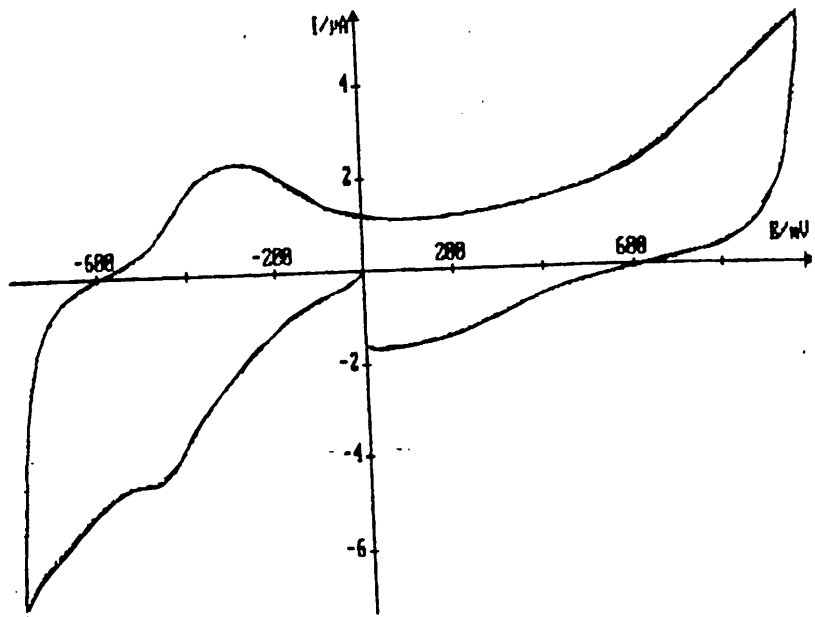
Το κυκλικό βολταμμογράφημα (Σχ. 68) για το σύμπλοκο  $C_5H_4(CH_2)_2NMe_2RhI_2$ , (5) αποτελείται από μη αντιστρεπτά ζεύγη κορυφών στα αρνητικά δυναμικά και δυο ψεύδο αντιστρεπτά κύματα με  $E = E_{pκ} - E_{pα} = 210 \text{ mV}$  ( $i_{pa}/i_{pk} = 0,46$ ) και  $100 \text{ mV}$  ( $i_{pa}/i_{pk} = 0,72$ ). Το πρώτο από αυτά θα μπορούσε να ερμηνευτεί με την οξείδωση του συμπλόκου  $Rh(III)$ , δίνοντας ένα σύμπλοκο  $[Rh^{IV}]^+$ , ενώ το δεύτερο με την οξείδωση  $I_2 \cdot \rightarrow I^+$  (Σχ. 69). Οι πιθανές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στο ηλεκτρόδιο περιγράφονται ως εξής :



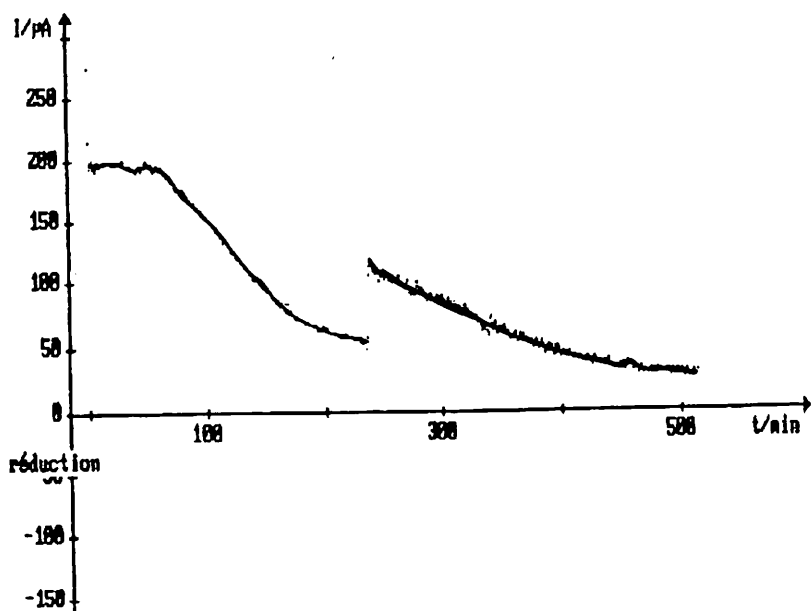
Σχ. 59. Πιθανές αντιδράσεις στο ηλ/διο για το σύμπλοκο (5).



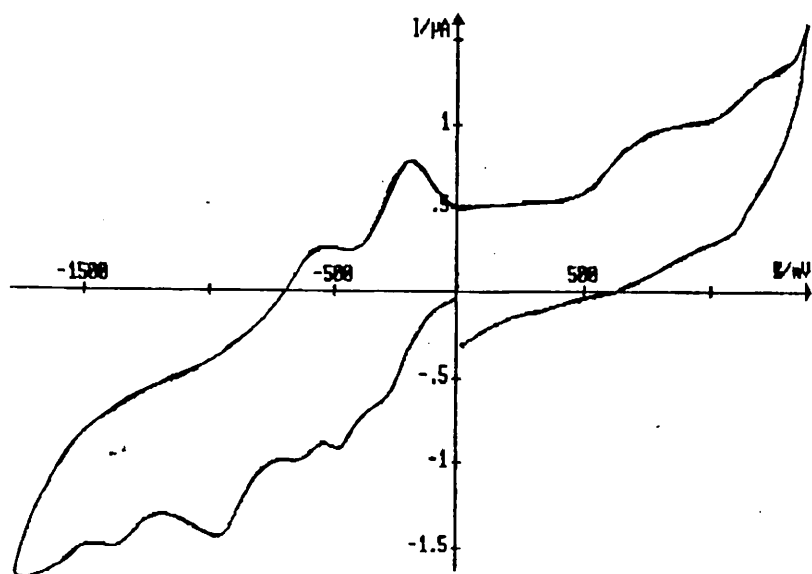
Συγκρίνοντας τα δυο ζεύγη κορυφών για τα σύμπλοκα Rh, Co παρατηρούμε ότι αυτά παρουσιάζουν τις ίδιες τιμές  $E_{1/2}$ , επιβεβαιώνοντας ότι λαμβάνουν χώρα ίδιου τύπου οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.



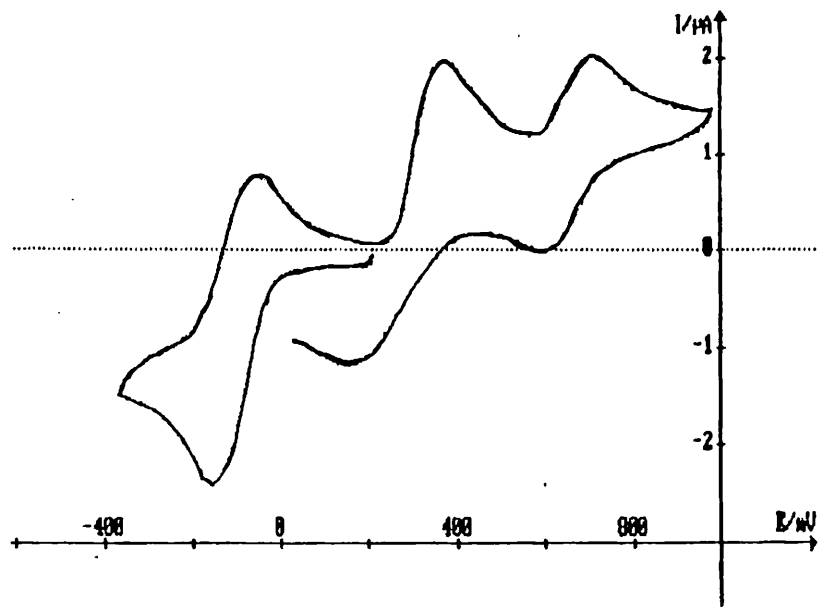
Σχ. 60 Κυκλική βολταμμετρία του συμπλόκου (4) σε διαλύτη  $\text{H}_2\text{O}$  με φέροντα ηλεκτρολύτη  $\text{KNO}_3$ .



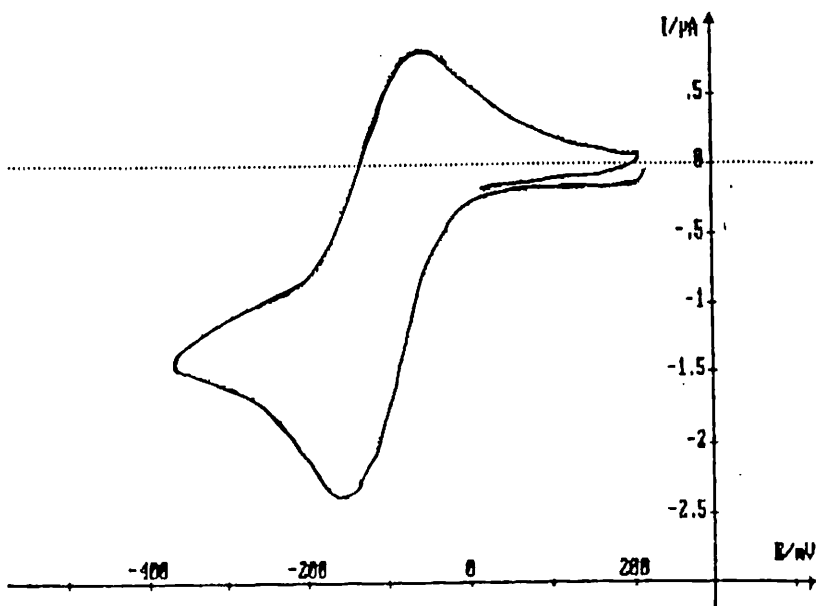
Σχ. 61 Ηλεκτρόλυση του συμπλόκου (4) σε διαλύτη  $H_2O$  και ηλεκτρολύτη  $KNO_3$



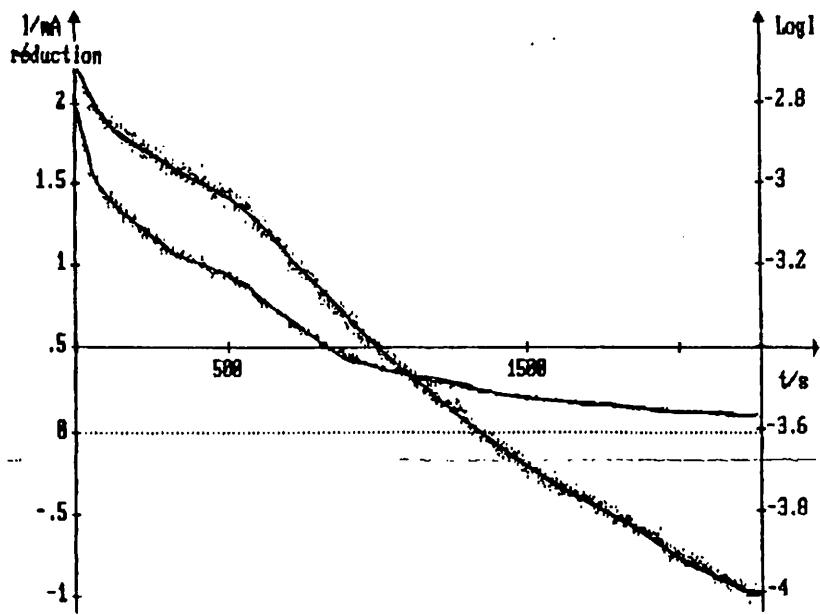
Σχ. 62 Κυκλική βολταμετρία του συμπλόκου (4) σε διαλύτη  $DMF$  και φέροντα ηλεκτρολύτη  $Bu_4NPF_6$ .



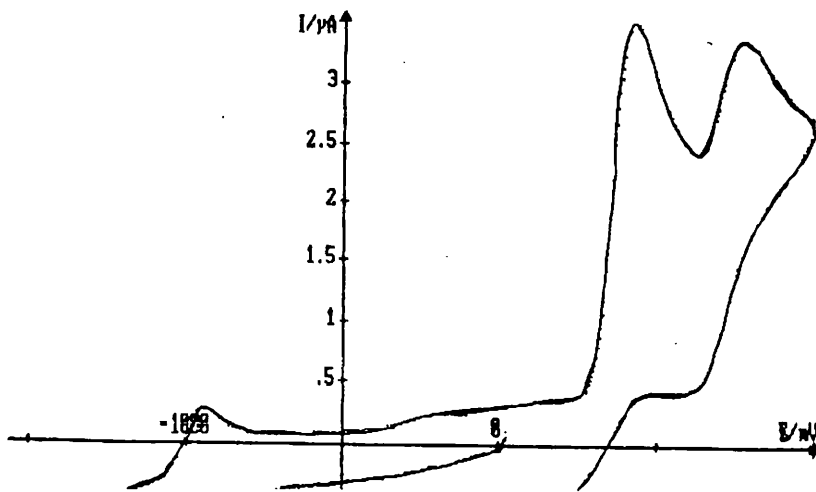
Σχ. 63 Κυκλική βολταμετρία του συμπλόκου (16) σε διαλύτη  $CH_3CN$  και φέροντα ηλεκτρολύτη  $Bu_4NPF_6$ .



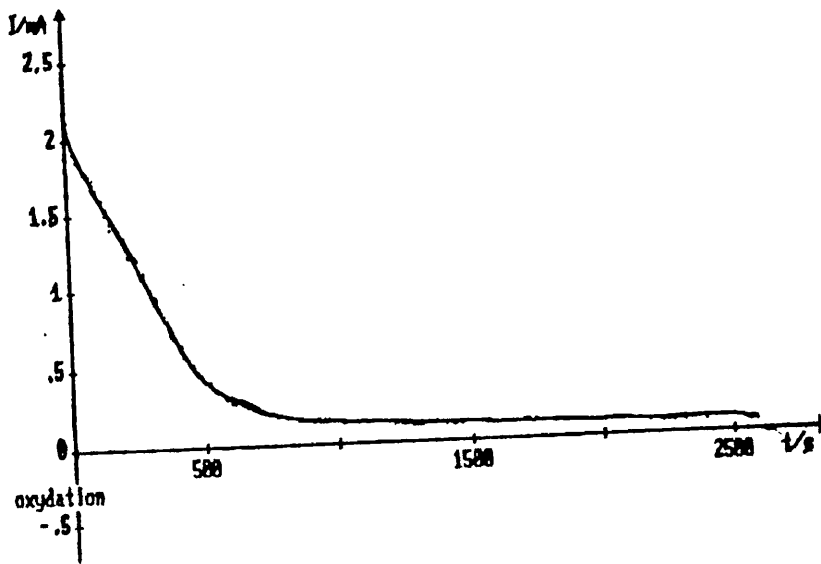
Σχ. 64 Αντιστρεπτή μεταβολή που εικονίζεται στο Σχ. 63.



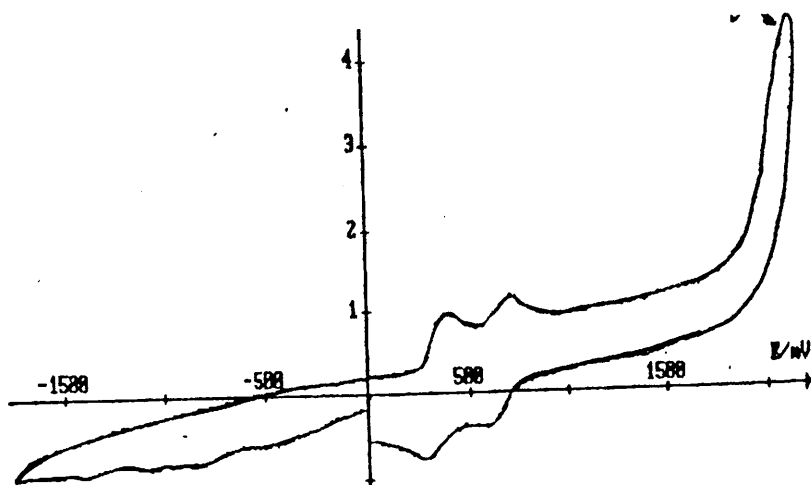
Σχ. 65 Ηλεκτρόλυση του συμπλόκου (16) σε διαλύτη  $CH_3CN$  και δυναμικό  $-400\text{ mV}$ .



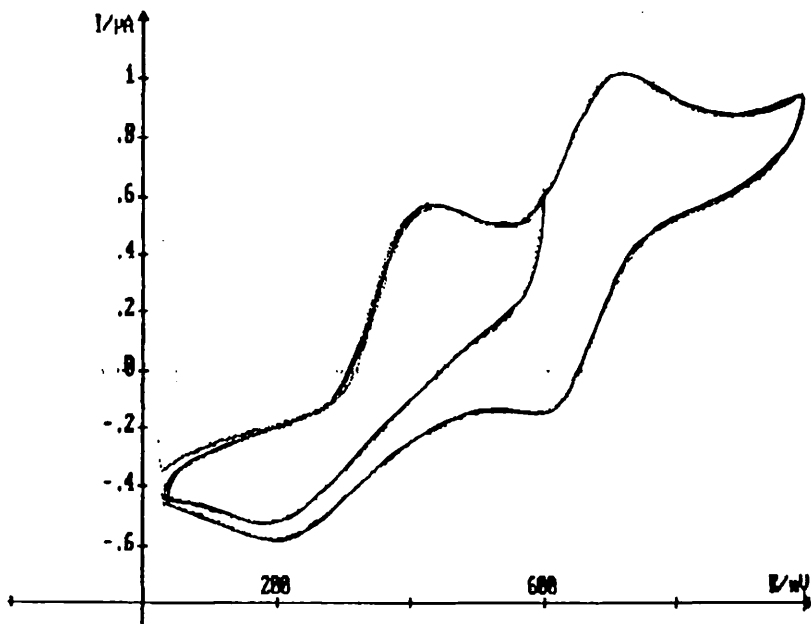
Σχ. 66 Κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου (16), μετά από ηλεκτρόλυση.



Σχ. 67 Ηλεκτρόλυση του συμπλόκου (4) σε διαλύτη  $CH_3CN$  και δυναμικό  $-400$  mV.



Σχ. 68 Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου (5), μετά από ηλεκτρόλυση.



Σχ. 69 Τα ψεύδο αντιστρεπτά ζεύγη κορυφών από το κυκλικό βολταμμογράφημα του Σχ. 68.

## ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

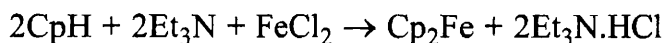
- [1]. Brumas. B, “Διδακτορική διατριβή”, L. C. C du CNRS, 1994, σελ 134-144, Τουλούζη.
- [2]. Mabbott. C. A, J. Chem. Educ, 697, (1983).
- [3]. Kissinger. P. T, Heineman. W. R, J. Chem. Educ, 702, (1983).
- [4]. Bard. A. J, Faulkner. L. R, “Electrochemical Methods Fundamentals and Application” Wiley, New York 1959.
- [5]. Randles. J. E. B, Trans. Faraday, 44, (1948), 327.
- [6]. Sevcik. A, Coll. Czech. Chem. Commun, 13, (1948), 348.
- [7]. Rieger. H. P, “Electrochemistry”, Prentice-Hall, 1987.
- [8]. Fry. J. A, “Synthetic Organic Electrochemistry”, John Wiley&Sons, Sec. Edn, 1989.
- [9]. Nicholson. R. S, Anal. Chem, 37, (1965), 1351.



## 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για τη σύνθεση των συμπλόκων ακολουθήθηκαν δυο διαφορετικοί δρόμοι. Χρησιμοποιήθηκε είτε ο ελεύθερος υποκαταστάτης  $C_5H_5(CH_2)_2NMe_2$  είτε τα άλατά του με νάτριο  $NaC_5H_4(CH_2)_2NMe_2$  και λίθιο  $LiC_5H_4(CH_2)_2NMe_2$ . Τα συμπεράσματα της εργασίας αυτής συνοψίζονται παρακάτω.

(1). Η περιγραφόμενη σύνθεση των ενώσεων τύπου “σάντουιτς” (18α, β), διαφέρει ελάχιστα από αυτές που έχουν αναφερθεί για τα αντίστοιχα άλατα ροδοκενίου, κοβαλτοκενίου [50]. Συγκεκριμένα, στις περισσότερες από τις συνθέσεις μεταλλοκενίων αναφέρεται και η χρήση ενός βασικού αντιδραστηρίου ( $Et_3N$  ή  $KOH$ ) για την αποπρωτονίωση του ελαφρά όξινου πρωτονίου του κυκλοπενταδιενίου ( $pK_a \sim 17$ ) [7], όπως κατά την αντίδραση:



Πιστεύουμε ότι οι παρασκευές των ενώσεων αυτών χωρίς τη βοήθεια βάσεως οφείλονται στην παρουσία της βασικής ελεύθερης αμινομάδας στην πλευρική αλυσίδα του κυκλοπενταδιενυλίου. Τα αποτελέσματά μας επιβεβαιώνονται και ταυτόχρονα γενικεύονται από την πρόσφατη αναφορά παρόμοιων συνθέσεων.

(2). Οι σύμπλοκες ενώσεις οι οποίες παρασκευάστηκαν μπορούν γενικότερα να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες όσον αφορά τον τρόπο ένταξης της  $NMe_2$  στην πλευρική αλυσίδα.

Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει ενώσεις στην οξειδωτική κατάσταση (I), και στις οποίες η  $NMe_2$  είναι ελεύθερη. Οι υποκαταστάτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται είναι συνήθως π-δέκτες  $e^-$  όπως (COD, CO). Επομένως είναι προτιμότερη η παροχή ηλεκτρονιακής πυκνότητας στους π-δέκτες  $e^-$  παρά αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του μετάλλου μέσω ένταξης της  $NMe_2$ . Στην περίπτωση αυτή το άτομο δότης δηλαδή το άζωτο (N) δεν αλληλεπιδρά με το μέταλλο [3]. Η πλευρική αλυσίδα μπορεί να περιστρέφεται ελεύθερα και τα προϊόντα τα οποία λαμβάνουμε είναι υγρά ή μη κρυσταλλικά στερεά.

Η δεύτερη αφορά ενώσεις στην οξειδωτική κατάσταση (I) και (III), και οι οποίες διαθέτουν πρωτονιωμένο το άζωτο της πλευρικής αμινομάδας. Στην περίπτωση

αυτή τα προϊόντα είναι στερεά, ενώ αυτά της οξειδωτικής βαθμίδας (III) συνήθως δεν προκύπτουν αναλυτικά καθαρά.

Τέλος η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει τα σύμπλοκα Rh, Co στην οξειδωτική κατάσταση (III), στα οποία όταν η στερεοχημεία το επιτρέπει παρατηρείται ενδομοριακή χηλική ένταξη της πλευρικής αμινομάδας προς σχηματισμό θερμοδυναμικά σταθερών ενώσεων (δημιουργία 5 μελούς δακτυλίου). Επομένως ισχύει ο κανόνας των 18 e<sup>-</sup> και δεν απαιτείται ο σχηματισμός διμερών με γέφυρες αλογόνων όπως συμβαίνει στις ενώσεις του τύπου [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [51] οι οποίες δεν διαθέτουν πλευρικό άτομο δότη. Ο δεσμός αζώτου-μετάλλου, (N→M) στις ενώσεις αυτές είναι αρκετά χαλαρός. Επομένως υποκαταστάτες που δρουν καλύτερα ως σ-δότες όπως οι φωσφίνες μπορούν να ενταχθούν στο μέταλλο (M, στην οξειδωτική κατάσταση +III) μη αντιστρεπτά και κάτω από ήπιες συνθήκες, με ταυτόχρονη διάνοιξη του χηλικού δακτυλίου. Οι ενώσεις είναι στερεές και λαμβάνονται αναλυτικά καθαρές.

Συμπερασματικά αναφέρουμε ότι στη χημεία των ενώσεων Rh, Co η δυνατότητα ένταξης της NMe<sub>2</sub> του υποκαταστάτη C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> εξαρτάται κυρίως από την τυπική οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου. Όταν το μέταλλο βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση (I), δεν παρατηρείται ένταξη στο μέταλλο, και η NMe<sub>2</sub> μπορεί να είναι πρωτονιωμένη ή όχι}. Στην κατάσταση (III) όμως, όταν η NMe<sub>2</sub> είναι πρωτονιωμένη καθώς και όταν η δομή είναι τύπου σάντουιτς, τότε επίσης δεν παρατηρείται ένταξη. Όταν όμως η πλευρική αμινομάδα δεν είναι πρωτονιωμένη τότε είναι ενταγμένη στο μέταλλο.

(3). Τα σύμπλοκα στα οποία η NMe<sub>2</sub> είναι πρωτονιωμένη καθώς και τα χλώρο χηλικά σύμπλοκα Rh, Co [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>M<sup>(III)</sup>Cl<sub>2</sub>] χαρακτηρίζονται από αυξημένη διαλυτότητα σε πολικούς διαλύτες όπως MeOH και κυρίως το H<sub>2</sub>O.

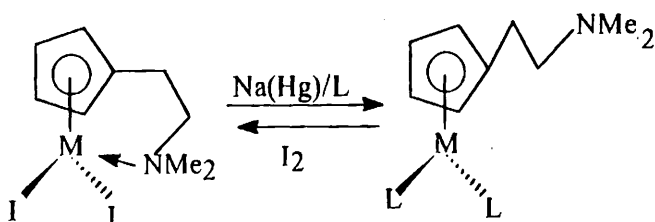
Το γεγονός αυτό τα καθιστά σημαντικά αρχικά αντιδραστήρια για την πραγματοποίηση αντιδράσεων σε νερό, αναπτύσσοντας το πεδίο της υδατικής οργανομεταλλικής χημείας [52-54]. Στο νερό λαμβάνει χώρα υδρόλυση των διχλώρο ομάδων όπως διαπιστώνεται από μετρήσεις μοριακής αγωγιμότητας Λ<sub>M</sub> και του pH προς σχηματισμό προϊόντων υδρόλυσης του τύπου [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>M(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]<sup>2+</sup>Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Το άζωτο της NMe<sub>2</sub> πρωτονιώνεται, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται από τη φασματοσκοπία NMR πρωτονίου. Επίσης παρουσιάζουν μια ιδιαίτερα μεγάλη σταθερότητα στον αέρα, την υγρασία της ατμόσφαιρας καθώς και σε υδατικά διαλύματα. Επομένως μπορούν να ελεγχθούν για πιθανή αντικαρκινική δράση.

(4). Είναι γνωστό ότι η χημεία των παραγώγων  $\text{Cp}^*$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), διαφέρει σημαντικά από αυτή των μη υποκατεστημένων παραγώγων  $\text{Cp}$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ). Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί πρόσφατα η παρασκευή αναλόγων με αυτές τις οποίες έχουμε συνθέσει ενώσεων  $\text{Rh}$ ,  $\text{Co}$  με τον υποκαταστάτη  $\text{Cp}^*$ . Σε αρκετές αντιδράσεις παρατηρήθηκε διαφορετική συμπεριφορά, οδηγώντας είτε (i) σε διαφορετικά προϊόντα συγκριτικά με τα ανάλογα  $\text{Cp}^*$ , είτε (ii) σε προϊόντα τα οποία είναι πιο σταθερά. Παράδειγμα της πρώτης περίπτωσης αποτελεί η απομόνωση των συμπλόκων κοβαλτοκενίου (18α, 18β) και ροδοκενίου (3α, 3β), ενώ της δεύτερης η σύνθεση των ενώσεων  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{Rh}(\text{CO})_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{RhI}(\text{CO})_2$  αντίστοιχα. Επομένως τα πειραματικά μας αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τις υπάρχουσες διαφορές για τις ενώσεις  $\text{Cp}$  και  $\text{Cp}^*$ .

## 9. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

1). Λόγω των ιδιοτήτων των συμπλόκων που συντέθηκαν θα μπορούσε σε πρώτο στάδιο να ελεγχθεί η πιθανή αντικαρκινική δράση τους.

Επίσης θα μπορούσε να μελετηθεί και η πιθανή καταλυτική δράση των συστημάτων των ενώσεων,  $C_5H_4(CH_2)_2NMe_2RhI_2$ ,  $C_5H_4(CH_2)_2NMe_2CoI_2$ .



$M = Rh, Co$

$L = CO, C_2H_4$  κλπ

2). Ακόμη είναι ενδιαφέρον να μελετηθούν και οι αλληλεπιδράσεις των υδατοδιαλυτών συμπλόκων  $C_5H_4(CH_2)_2NMe_2RhCl_2$ ,  $C_5H_4(CH_2)_2NMe_2CoCl_2$  με βιολογικά μόρια όπως αμινοξέα, πεπτίδια και ακόμη διάφορα παράγωγα του DNA.

## 10(α). ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ενώσεων Rh, Co με τον υποκαταστάτη  $\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ . Η μελέτη περιλαμβάνει τρία μέρη.

Το πρώτο μέρος (ΓΕΝΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ) αποτελείται από τέσσερα κεφάλαια. Στο πρώτο αναφέρεται σε συντομία η ιστορική εξέλιξη της Χημείας των Οργανομεταλλικών ενώσεων, καθώς και διάφορα γενικά χαρακτηριστικά τους. Επίσης περιγράφονται διάφορες κατηγορίες συμπλόκων με τον υποκαταστάτη κυκλοπενταδιένιο και οι γενικές τους ιδιότητες.

Το δεύτερο κεφάλαιο σχετίζεται με τις γενικές χρήσεις των οργανομεταλλικών ενώσεων και ιδιαίτερα τις εφαρμογές τους στην κατάλυση καθώς και σαν αντικαρκινικών αντιδραστηρίων. Αναφέρονται διάφορα παραδείγματα αντιδράσεων οι οποίες καταλύονται από σύμπλοκα οργανομεταλλικών ενώσεων, όπως και η καταλυτική δράση των ενώσεων κυκλοπενταδιενυλίου με πλευρικά άτομα δότες. Ακόμη γίνεται επισκόπηση των σημαντικότερων κατηγοριών οργανομεταλλικών ενώσεων του περιοδικού πίνακα για τις οποίες έχει αναφερθεί αντικαρκινική δράση. Έμφαση δίνεται στην αντικαρκινική δράση των μεταλλοκενίων (τρεις κατηγορίες).

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη περιγραφή των διαφόρων παραγώγων κυκλοπενταδιενυλίου με πλευρικά άτομα δότες. Οι άμινο υποκαταστάτες του τύπου  $\text{C}_5\text{R}_4(\text{CH}_2)_n\text{NR}_2$ ,  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ,  $n = 0-3$ , περιγράφονται λεπτομερώς.

Στο τρίτο κεφάλαιο εξηγείται ο σκοπός της διατριβής.

Στο δεύτερο μέρος της διατριβής (ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ) περιγράφονται οι λεπτομέρειες της σύνθεσης και του καθαρισμού των συμπλόκων που απομονώθηκαν, καθώς και οι διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό τους.

Το τρίτο μέρος αποτελείται από δυο κεφάλαια. Στο πρώτο αναφέρονται στοιχεία για τη σύνθεση του υποκαταστάτη, τις γενικές ιδιότητες και το χαρακτηρισμό του με φασματοσκοπία υπερύθρου και  $^1\text{H-NMR}$ . Ο χαρακτηρισμός του ήταν σύμφωνος με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται η παρασκευή των συμπλόκων ενώσεων Rh, Co στην οξειδωτική κατάσταση I και III αντίστοιχα. Τα σύμπλοκα που απομονώθηκαν μελετήθηκαν με φασματοσκοπία μάζας, IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$ . Επίσης προσδιορίστηκαν με περίθλαση ακτίνων-X οι κρυσταλλοδομές τριών συμπλόκων στην οξειδωτική κατάσταση III : δύο ενώσεων τύπου σάντουιτς (Rh, Co), με πρωτονιωμένες

τις πλευρικές αμινομάδες και μιας χηλικής ένωσης του τύπου  $C_5H_4(CH_2)_2NMe_2MX_2$  ( $M = Rh, Co, X = Cl^-$ ). Ανάλογα με την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά του τρόπου ένταξης της πλευρικής αλυσίδας στο μέταλλο. Απομονώθηκαν τρεις κατηγορίες συμπλόκων :

- (i) σύμπλοκα με ελεύθερη, μη ενταγμένη την πλευρική αμινομάδα
- (ii) με πρωτονιωμένη την  $NMe_2$  ομάδα, της πλευρικής αλυσίδας
- (iii) χηλικά σύμπλοκα στα οποία λαμβάνει χώρα ενδομοριακή ένταξη της πλευρικής αλυσίδας.

Τα σύμπλοκα στα οποία η ομάδα είναι πρωτονιωμένη χαρακτηρίζονται από αυξημένη διαλυτότητα σε πολικούς διαλύτες όπως  $MeOH$ , και  $H_2O$ .

Επίσης οι ενώσεις του τύπου  $C_5H_4(CH_2)_2NMe_2MX_2$ , ( $M = Rh, Co, X = I^-$ ) μελετήθηκαν ηλεκτροχημικά δίνοντας πληροφορίες για την αντιστρεψιμότητα ή μη των οξειδοαναγωγικών μεταβολών, καθώς και τον αριθμό των  $e^-$  που μεταφέρονται από και προς τα ηλεκτρόδια. Διαπιστώθηκε ότι θερμοδυναμικά πιο σταθερές είναι οι ενώσεις  $Rh, Co$  (III).

## 10(β). SUMMARY

In this thesis the synthesis and the characterization of Rh, Co compounds with the ligand  $\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  are described. This study contains three parts.

The first part (GENERAL INTRODUCTION) consists of four chapters. The first one describes briefly the historical background of the chemistry of organometallic compounds and some general characteristics of them.

The second chapter concerns the general uses of organometallic compounds mainly in catalysis and as anticancer agents. Some examples of reactions catalysed by organometallic complexes as well as the catalytic properties of the cyclopentadienyl compounds functionalized in the side chain are described. A general survey of the organometallic compounds with known anticancer activity is also described, while emphasis is given to the anticancer activity of the metallocene compounds.

In the third chapter a brief description of some cyclopentadienyl compounds with functionalized side chains are described. Ligands of the type  $\text{C}_5\text{R}_4(\text{CH}_2)_n\text{NR}_2$ , R = H, Me,  $n = 0-3$ , are described in detail.

The fourth chapter explains the purpose of the present study.

The second part (EXPERIMENTAL) describes details of the preparation and the purification of the isolated compounds, as well as the various techniques for their characterization.

The third part consists of two chapters. In the first one, the synthesis and characterization of the ligand using IR, NMR techniques as well as the physical properties of the ligand are described.

In the second chapter the preparation of Rh, Co compounds in the formal oxidation states I, III are mentioned. The isolated complexes were fully characterized by means of IR, MS and NMR spectroscopy. Furthermore the crystal structures of three of these complexes, in the oxidation state III were determined by X-ray crystallography. Two of them were of the known sandwich structure, while in the other one coordination was taking place by chelation of the side chain amino group to the metal. Depending on the oxidation state of the metal, different coordination modes of the  $\text{NMe}_2$  group of the side chain to the metal center were observed. Three types of organometallic complexes have been isolated :

(i) Complexes without protonation of the  $\text{NMe}_2$  group of the side chain

(ii) Complexes with protonated  $\text{NMe}_2$  groups of the side chain

(iii) Chelates formed by coordination of the side chain to the metal center.

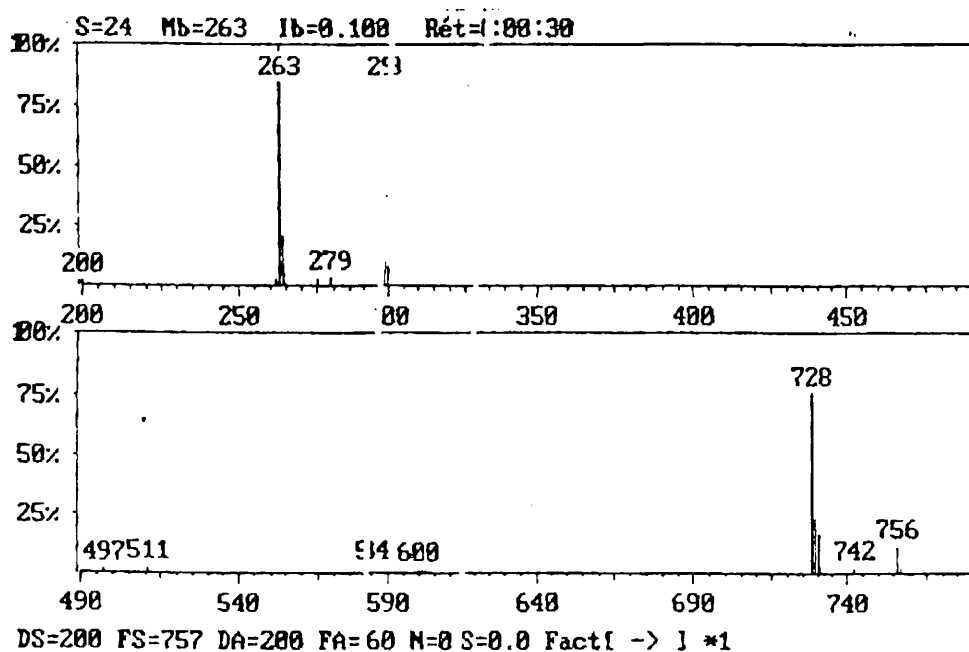
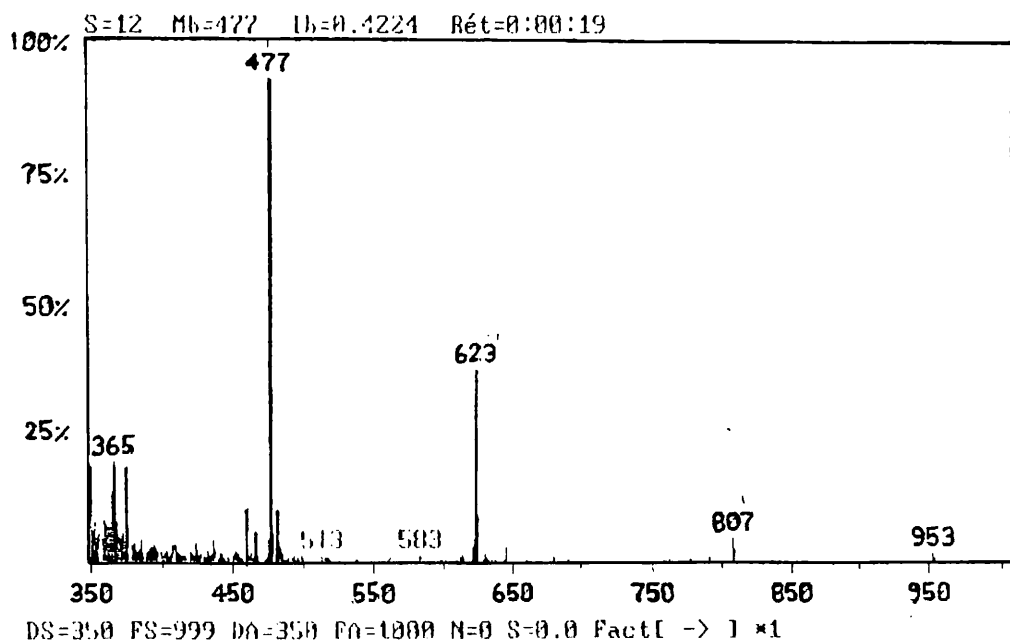
The complexes of the second type are characterized by increased solubility in polar solvents such  $\text{MeOH}$ , and especially in  $\text{H}_2\text{O}$ .

On the other hand the chelated complexes of the type  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Co}$ ,  $\text{X} = \text{I}^-$ ) were electrochemically studied. Thermodynamically more stable were the complexes with the metal ( $\text{Rh}, \text{Co}$ ) in the oxidation state III.

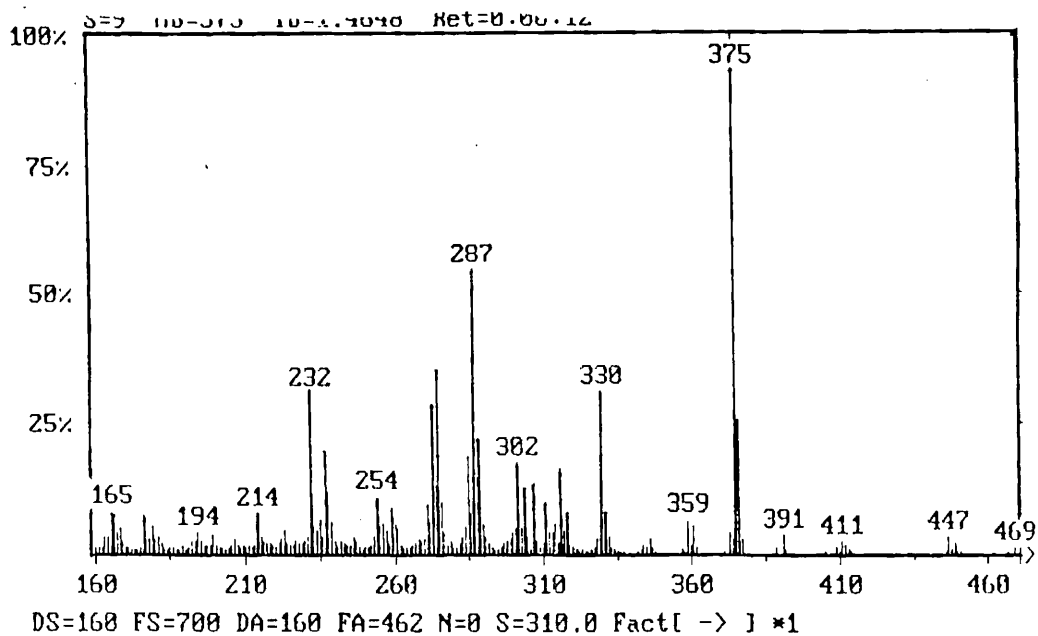
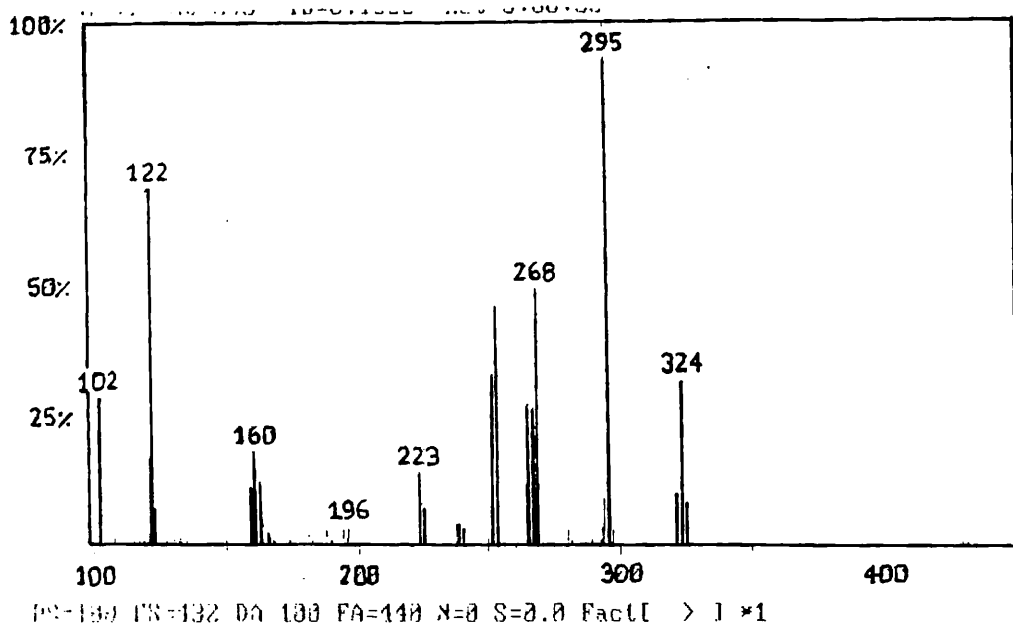


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Φάσματα μάζας συμπλόκων Rh, Co.

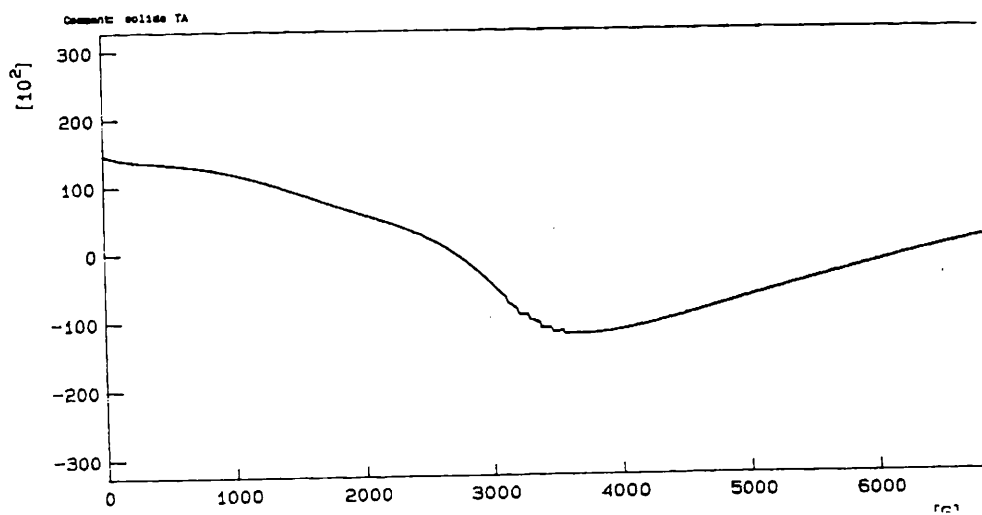


Σχ. 70 Φάσματα μάζας των συμπλόκων  $L(L_2HPF_6)Co(PF_6)$ , (18β) και  $LRhI_2(PPh_3)$ , (8).

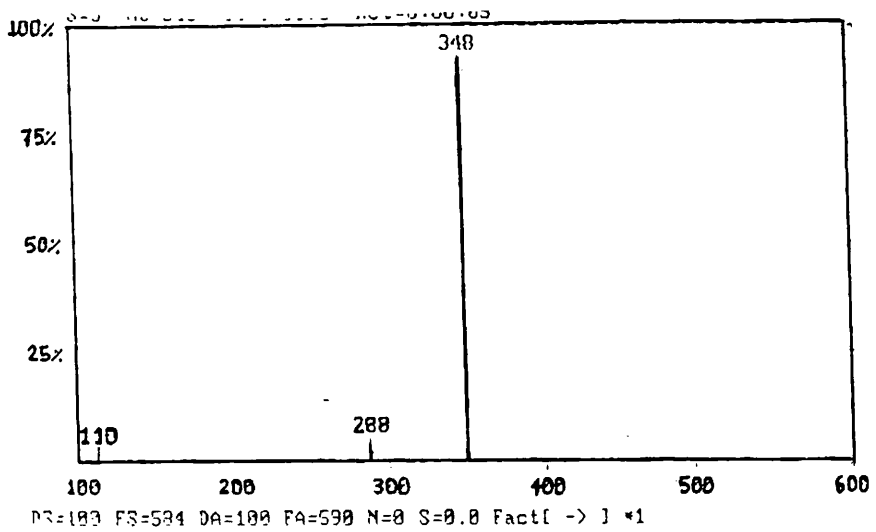
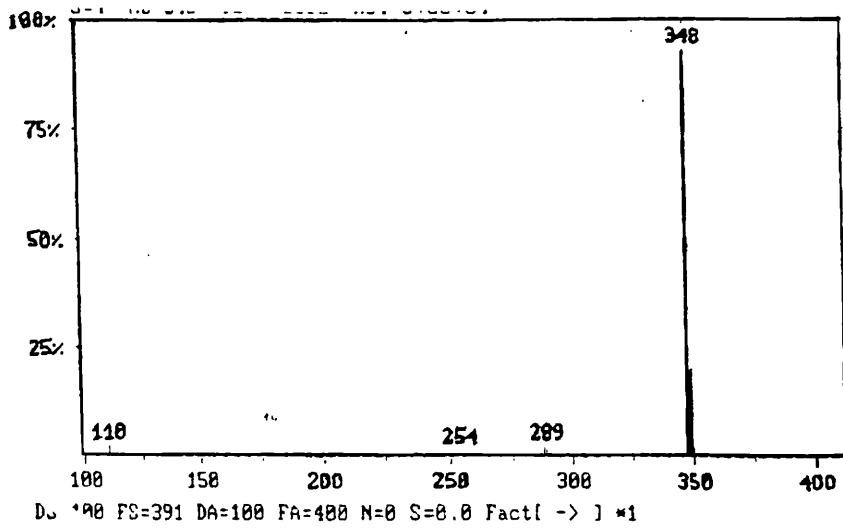


Σχ. 71 Φάσματα μάζας των συμπλόκων  $(L.HCl)Rh(CO)_2$  (12 $\beta$ ), και  $(L.HCl)_2RhCl$  (3 $\alpha$ )

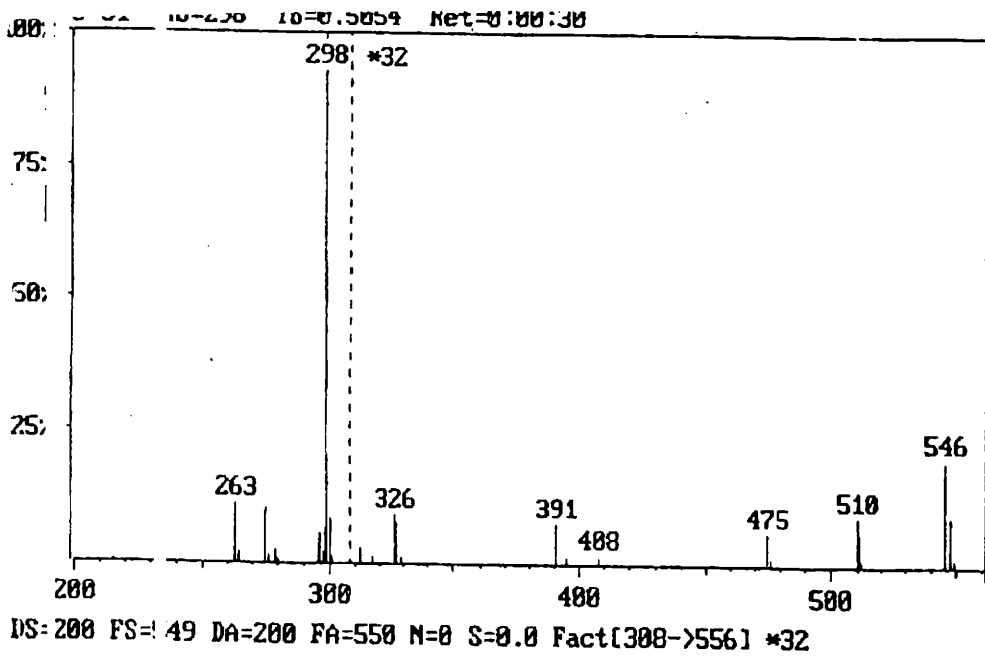
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ



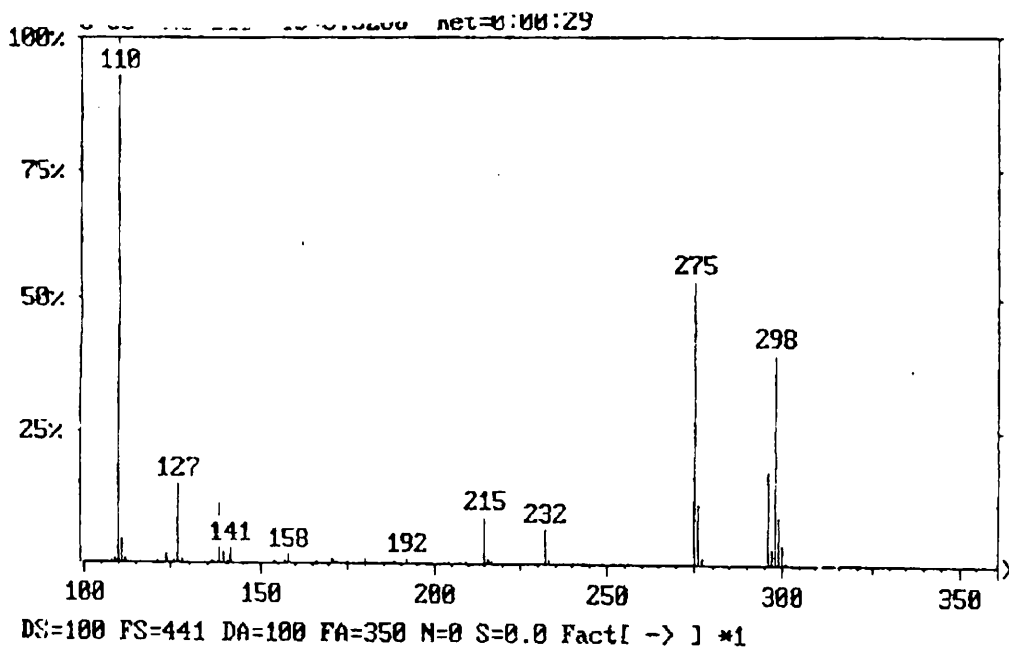
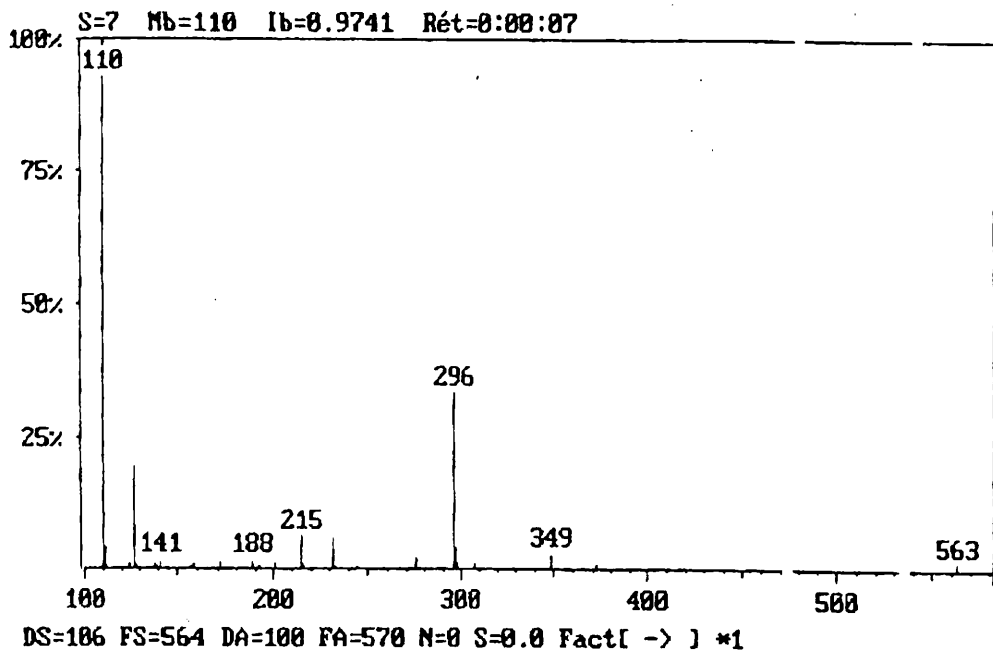
Σχ. 75 ESR φάσμα του συμπλόκου (21) σε στερεά κατάσταση.



Σχ. 73 Φάσματα μάζας των συμπλόκων (L.HCl)Rh(COD), (2α), κ Rh(COD), (1)



Σχ. 74 Φάσμα μάζας του συμπλόκου  $LRhCl_2(PPh_3)_3$ , (7)



Σχ. 72 Φάσματα μάζας των συμπλόκων  $(L.HBF_4)Rh(CO)_2$  (12α), και  $LRh(CO)_2$  (11)

















