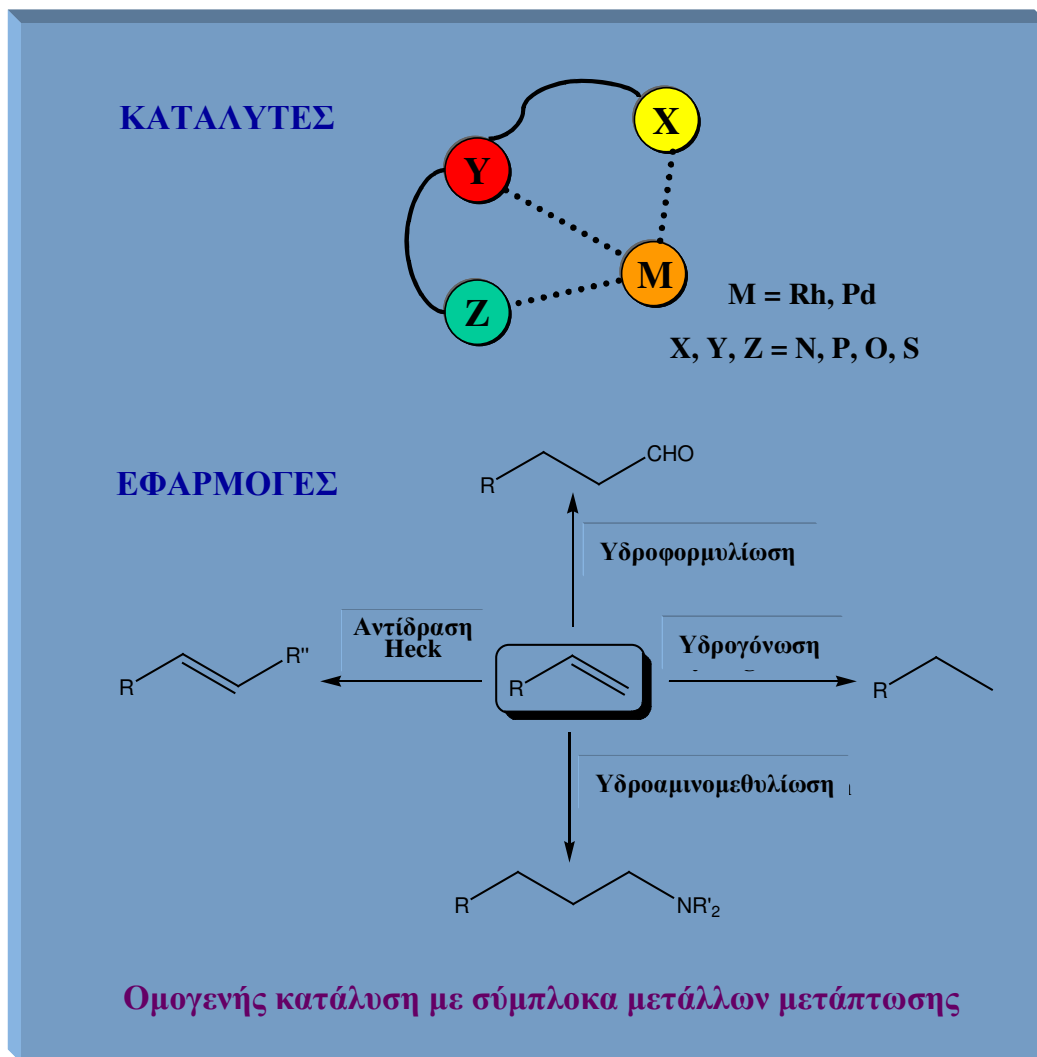


ΟΜΟΙΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΠΤΩΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Η Ομοιογενής κατάλυση, που ουσιαστικά θεμελιώθηκε με την ανακάλυψη της υδροφορμυλίωσης το 1938 (Otto Roelen/Ruhrchemie) αποτελεί σήμερα ένα λίαν ανταγωνιστικό πεδίο έρευνας αιχμής με τεράστια συνεισφορά στην οργανική σύνθεση, το οποίο ελκύει το αμείωτο ακαδημαϊκό και βιομηχανικό ενδιαφέρον διεθνώς (φαρμακοβιομηχανίες, βιομηχανίες πλαστικών, κ.α.). Η ανάπτυξη αυτού του πεδίου έρευνας στο ΙΟΦΧ άρχισε στα τέλη του 20ου αιώνα (Ι.Δ. Κώστας). Σήμερα, η έρευνα στο ΙΟΦΧ περιλαμβάνει την ανάπτυξη συμπλόκων μετάλλων μεταπτώσεως με καινοτόμους συναρμοτές και την εξέταση της καταλυτικής τους δραστηριότητάς τους σε αντιδράσεις λίαν υψηλού ακαδημαϊκού και βιομηχανικού ενδιαφέροντος, μεταξύ των οποίων υδροφορμυλίωση, υδρογόνωση, αντιδράσεις σύζευξης.



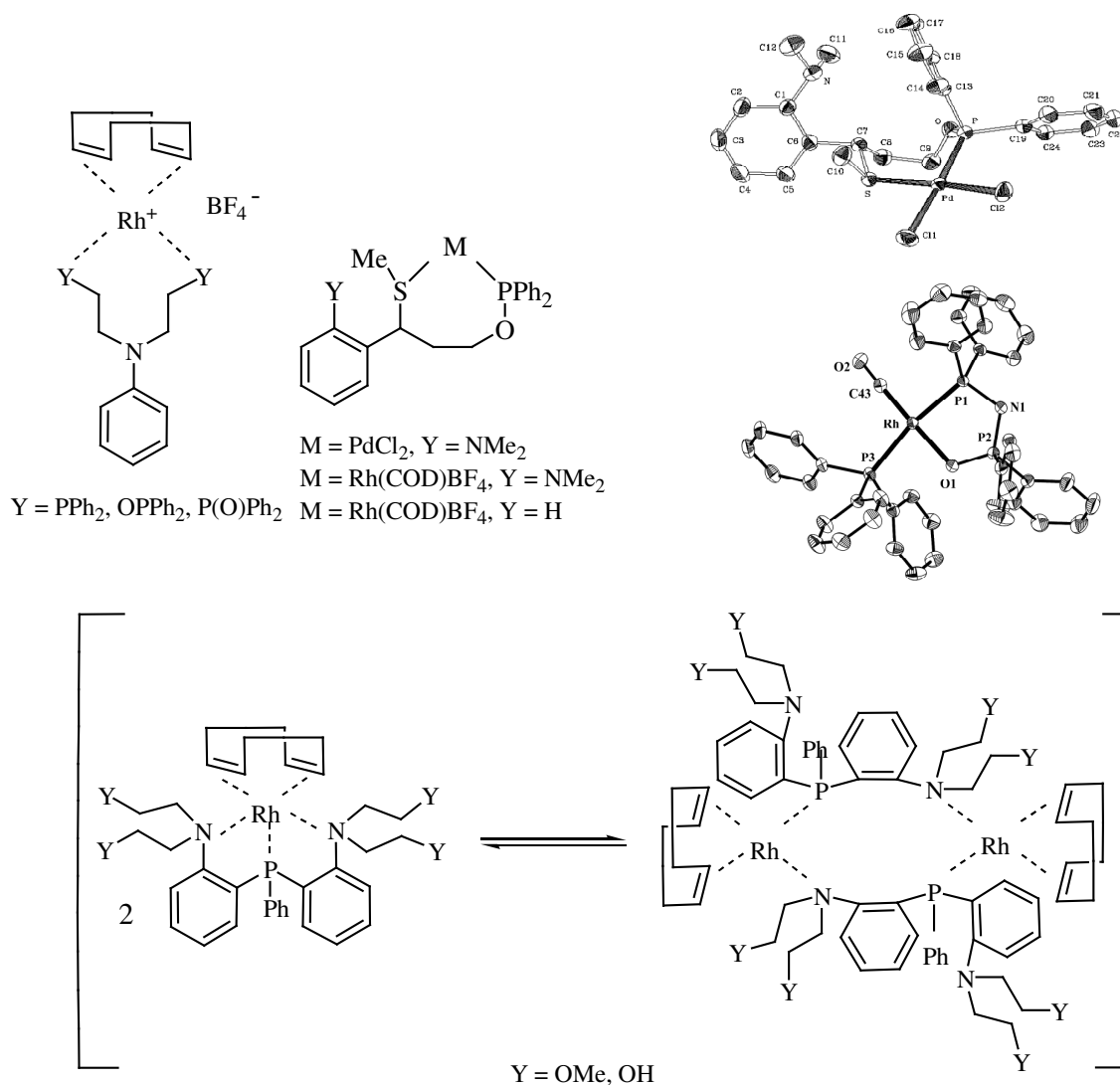
Πιο συγκεκριμένα, οι ερευνητικές μας δραστηριότητες συμπεριλαμβάνουν:

- Κατάλυση με υβριδικούς και ημι-ευέλικτους συναρμοτές του φωσφόρου
- Κατάλυση στον αέρα με συναρμοτές ελευθέρων φωσφόρου
- Ασύμμετρη κατάλυση
- Κατάλυση με τη χρήση τεχνικών υψηλής ενέργειας
- Υδατική κατάλυση

Κατάλυση με υβριδικούς και ημι-ευέλικτους συναρμοτές του φωσφόρου

Η έρευνα περιλαμβάνει την ανάπτυξη συμπλόκων μετάλλων μεταπτώσεως με πολυδραστικούς και ημι-ευέλικτους συναρμοτές του φωσφόρου (φωσφίνες, φωσφινοξείδια, φωσφινίτες, μεικτοί φωσφίνες-φωσφινίτες, κ.α.), οι οποίοι φέρουν επιπρόσθετους δότες ικανούς προς συναρμογή με το μέταλλο (π.χ. N, O, S), και τις εφαρμογές τους στην ομοιογενή κατάλυση ((υδροφορμυλίωση, υδροαμινομεθυλίωση, υδρογόνωση, αντίδραση Heck).

Επιλεγμένα σύμπλοκα



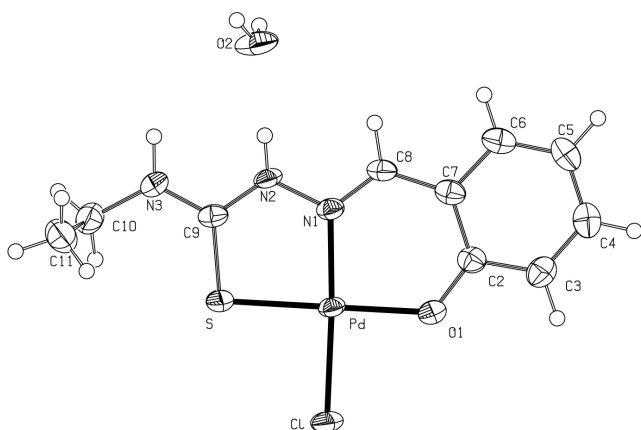
Επιλεγμένες δημοσιεύσεις

- I.D. Kostas* *J. Organomet. Chem.* **2001**, 626, 221
- I.D. Kostas* *J. Organomet. Chem.* **2001**, 634, 90
- I.D. Kostas* *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 355, 424
- I.D. Kostas*, B.R. Steele*, A. Terzis, S. V. Amosova *Tetrahedron* **2003**, 59, 3467
- I.D. Kostas*, B.R. Steele, F.J. Andreadaki, V.A. Potapov *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2850
- E.I. Tolis, K.A. Vallianatou, F.J. Andreadaki, I.D. Kostas* *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, 20, 335
- K.A. Chatziapostolou, K.A. Vallianatou, A. Grigoropoulos, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, I.D. Kostas*, P. Kyritsis*, G. Pneumatikakis *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4129
- A review: I.D. Kostas* *Curr. Org. Synth.* **2008**, 5(3), 227-249

Κατάλυση στον αέρα με συναρμοτές ελευθέρων φωσφόρου

Οι μετά παλλαδίου καταλυόμενες αντιδράσεις σύζευξης είναι μεταξύ των πιο σημαντικών εργαλείων της οργανικής σύνθεσης για τον σχηματισμό του δεσμού άνθρακα-άνθρακα. Τα σύμπλοκα που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό συνήθως βασίζονται σε ενώσεις του φωσφόρου και είναι συχνά ευαίσθητα στον αέρα και την υγρασία. Για τον λόγο αυτό η κατάλυση με συναρμοτές ελευθέρων φωσφόρου είναι μια πολύ σημαντική πρόκληση. Στις προσπάθειές μας να αναπτύξουμε συστήματα ελευθέρων φωσφόρου για αντιδράσεις σύζευξης, το ενδιαφέρον μας επικεντρώθηκε στις θειοσεμικαρβαζόνες παράγωγα της σαλικυλικής αλδεύδης. Σε πρόσφατες εργασίες μας, δημοσιεύσαμε **για πρώτη φορά τη χρήση θειοσεμικαρβαζονών** ως καταλύτες σε αντιδράσεις σύζευξης (Heck, Suzuki), στον αέρα. Ένα από αυτά τα σύμπλοκα του παλλαδίου αποτελεί σήμερα **εμπορικό προϊόν** από τις εταιρίες **ALDRICH** (Product No.: 674125) και **SANTA CRUZ** (Product No.: sc-253529) ως αποτελεσματικός καταλύτης για αντιδράσεις σύζευξης στον αέρα.

Επιλεγμένο σύμπλοκο

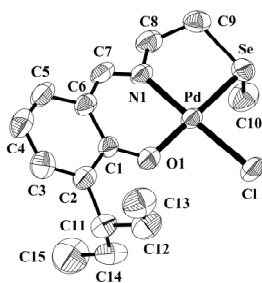


Επιλεγμένες δημοσιεύσεις

- I.D. Kostas*, F.J. Andreadaki, D. Kovala-Demertzi*, C. Prentjas, M.A. Demertzis *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1967
- D. Kovala-Demertzi*, P.N. Yadav, M.A. Demertzis, J.P. Jasinski, F.J. Andreadaki, I.D. Kostas* *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2923.

Επιπλέον, μετά την ανάπτυξη μιας συνθετικής οδού για την παρασκευή βάσεων Schiff με χαλκογόνα (S, Se, Te), τα σύμπλοκά τους με παλλάδιο χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς στην αντίδραση Suzuki, υπό αερόβιες συνθήκες.

Επιλεγμένο σύμπλοκο



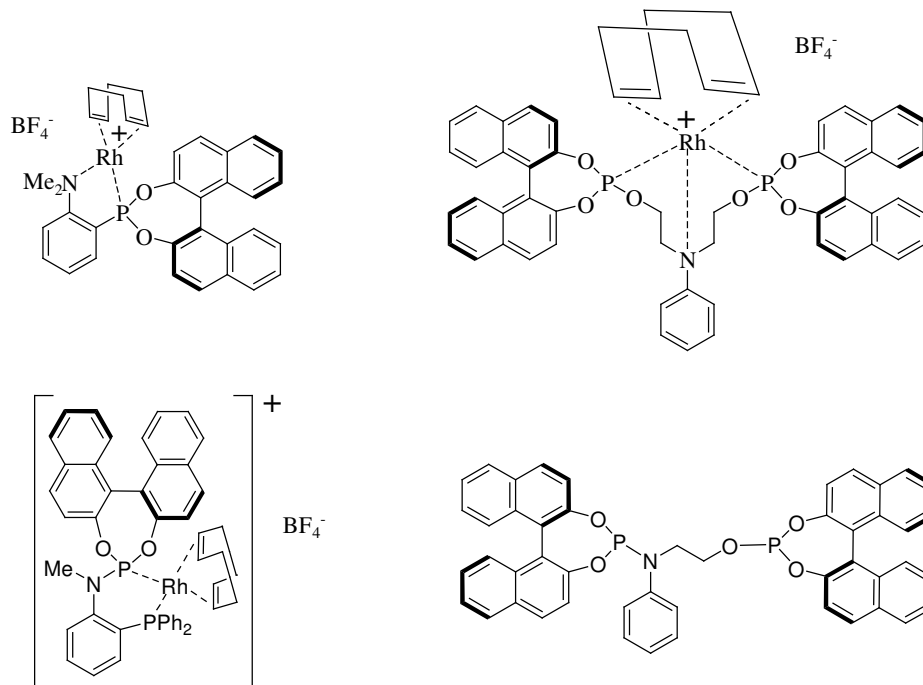
Επιλεγμένη δημοσίευση

- I.D. Kostas*, B.R. Steele*, A. Terzis, S.V. Amosova, A.V. Martynov, N.A. Makhaeva *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2642.

Ασύμμετρη κατάλυση

Μελετάται η ανάπτυξη νέων οπτικά ενεργών καταλυτικών συστημάτων, που βασίζονται σε σύμπλοκα μεταπτώτικων μετάλλων με χειρόμορφους αζωτούχους συναρμοτές του φωσφόρου (φωσφονίτες, φωσφίτες, μεικτοί φωσφίνες-φωσφοροαμιδίτες, φωσφίτες-φωσφοροαμιδίτες), και την εφαρμογή τους στην καταλυτική ασύμμετρη σύνθεση (ασύμμετρη υδροφορμυλίωση, υδρογόνωση) για την παρασκευή χειρόμορφων προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας (fine chemicals). Πρόσφατα αναπτύξαμε τον χειρόμορφο συναρμοτή **Me-AnilaPhos** ως λίαν δραστικός για την μετά ροδίου καταλυόμενη ασύμμετρη υδρογόνωση ολεφινών.

Επιλεγμένα σύμπλοκα και συναρμοτές



Rh/Me-AnilaPhos

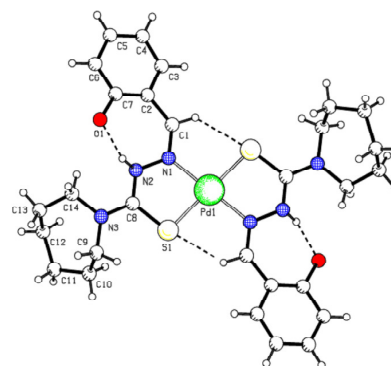
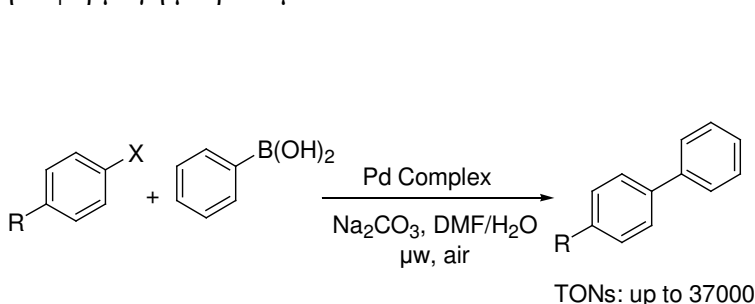
Επιλεγμένες δημοσιεύσεις

- I.D. Kostas*, K.A. Vallianatou, J. Holz, A. Börner *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, 19, 1090
- K.A. Vallianatou, I.D. Kostas*, J. Holz, A. Börner *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 7947. *Επιλεγμένα σχόλια για το Me-AnilaPhos*: (a) “**excellent catalyst**” (a critical review: L. Eberhardt, D. Armspach, J. Harrowfield, D. Matt *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 839); (b) “**highly versatile ligand class**” (*ALDRICH*: D. Amoroso et al. *Aldrichimica Acta*, **2008**, 41, 20).
- I.D. Kostas*, K.A. Vallianatou, J. Holz, A. Börner* *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 331
- Book chapter: I.D. Kostas* “Other P/N-Ligands” (Chiral Bidentate Monophosphorus Ligands: Hybrid Monophosphorus Ligands – Bidentate P/NR₂ Ligands – Other P/N-Ligands). In *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis – Synthesis and Applications*, A. Börner (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, Vol. 2, part IV, chapter 1.2, pp. 596-632.

Κατάλυση με τη χρήση τεχνικών υψηλής ενέργειας

Η έρευνα περιλαμβάνει την εφαρμογή μικροκυμάτων στην ομογενή κατάλυση. Πρόσφατα χρησιμοποιήσαμε την τεχνική αυτή στην αντίδραση Suzuki υπό αερόβιες συνθήκες, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη ένα σύμπλοκο του παλλαδίου με θειοσεμικαρβαζόνη. Το σύμπλοκο αυτό ήταν αδρανές

ως προς την αντίδραση Suzuki με συμβατική θέρμανση, ενώ μετατράπηκε σε έναν δραστικό καταλύτη με την εφαρμογή μικροκυμάτων.

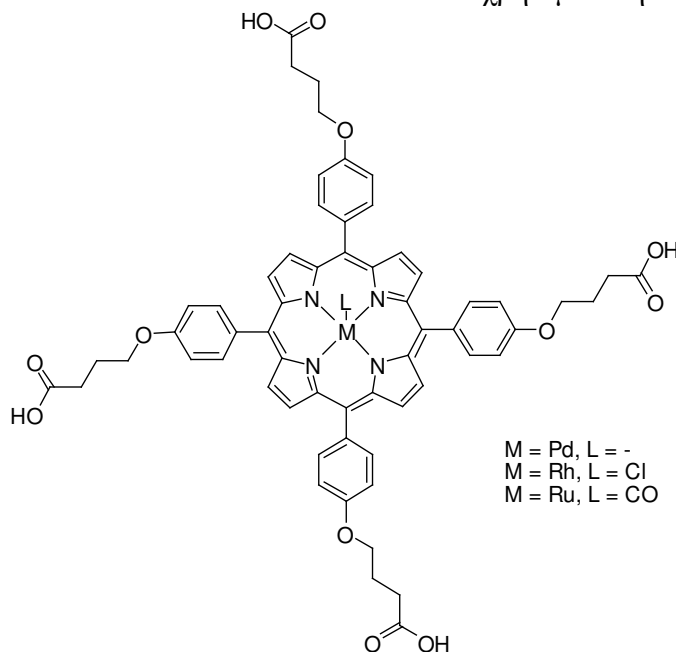


Δημοσίευση

- I.D. Kostas*, G.A. Heropoulos*, D. Kovala-Demertzi*, P.N. Yadav, J.P. Jasinski, M.A. Demertzis, F.J. Andreadaki, G. Vo-Thanh, A. Petit, A. Loupy *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 4403

Υδατική κατάλυση

Η χρήση του νερού ως διαλύτη σε μια καταλυτική αντίδραση, αποτελεί την πλέον φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία ομοιογενούς κατάλυσης (Green Chemistry), μιας και το νερό είναι φθινό, μη τοξικό, άφλεκτο και φιλικό προς το περιβάλλον, και επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη που διαχωρίζεται από τα προϊόντα της αντίδρασης με έναν απλό διαχωρισμό των δύο φάσεων. Η έρευνά μας περιλαμβάνει την ανάπτυξη υδατοδιαλυτών πορφυρινών χωρίς φωσφόρο και την χρήση τους ως συναρμοτές στην ομοιογενή κατάλυση σε υδατικό μέσο. Πρόσφατα, δημοσιεύσαμε **για πρώτη φορά τη χρήση πορφυρινών** ως καταλύτες στην αντίδραση Suzuki σε νερό ως μοναδικό διαλύτη και επίσης στην εκλεκτική υδρογόνωση ακορέστων αλδευδών σε υδατικό/οργανικό διαφανικό σύστημα. Οι καταλύτες μπορούσαν εύκολα να ανακυκλωθούν και επαναχρησιμοποιηθούν.



Επιλεγμένες δημοσιεύσεις

- I.D. Kostas*, A.G. Coutsolelos*, G. Charalambidis, A. Skondra *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 6688.
- C. Stangel, G. Charalambidis, V. Varda, A.G. Coutsolelos,* I.D. Kostas* *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, DOI: 10.1002/ejic.201100668.