

**ΥΔΡΟΣΙΛΥΛΙΩΣΗ ΑΛΚΥΝΙΩΝ ΚΑΤΑΛΥΟΜΕΝΗ ΑΠΟ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ Au**

ΨΥΛΛΑΚΗ ΑΝΔΡΟΝΙΚΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Μ. ΣΤΡΑΤΑΚΗΣ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2011

**HYDROSILYLATION OF ALKYNES CATALYZED BY GOLD
NANOPARTICLES**

PSYLLAKI ANDRONIKI

SUPERVISOR: PROFESSOR M. STRATAKIS

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF CRETE

OCTOBER 2011

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης

1. Μ. Στρατάκης (Επιβλέπων Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης)
2. Μ. Ορφανόπουλος (Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης)
3. Γ. Βασιλικογιαννάκης (Αναπληρωτής Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Μ. Στρατάκη, για τη συνεχή παρακολούθηση, ενθάρρυνση καθώς και για την πολύ σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια της διατριβής μου.

Επίσης, ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Γ. Βασιλικογιαννάκη και τον Καθηγητή κ. Μ. Ορφανόπουλο που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην τριμελή επιτροπή της παρούσας διατριβής.

Ευχαριστώ το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την υλικοτεχνική υποστήριξη μέσω του γενικού μεταπτυχιακού προγράμματος αλλά και όλα τα μέλη τα οποία το αποτελούν.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους Δρ. Ι. Λυκάκη, Χ. Γρυπάρη, Χρ. Εφέ για την πολύτιμη βοήθειά τους στα πρώτα μου βήματα στο εργαστήριο καθώς και τους Δρ. Μ. Αλπέρτη, Δρ. Μ. Τοφή, Δρ. Μ. Τζιράκη, Δρ. Δ. Καλαϊτζάκη, Δρ. Γ. Τσικαλά, Α. Ορφανάκη, Α. Αγιομυργιανάκη, Χ. Μάρκου, Α. Μπαριωτάκη, Μ. Καλλέργη, Ι. Αλεξοπούλου, Σ. Γεωργιλαδάκη, Θ. Βιδάλη, Τ. Κλάδου, Δ. Νούτσια, Α. Κουριδάκη, Π. Λαζάρου, Γ. Ταμπακόπουλο για την πολύ καλή συνεργασία, το ευχάριστο κλίμα και τις ωραίες στιγμές που περάσαμε μαζί.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τους συγγενείς και φυσικά τους φίλους μου για την αμέριστη ηθική υποστήριξη, αγάπη και εμπιστοσύνη που έδειξαν στο πρόσωπό μου όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα ερευνητική εργασία μελετήθηκε η υδροσιλυλίωση αλκυνίων καταλυόμενη από νανοσωματίδια χρυσού προσροφημένα στην επιφάνεια τιτάνιας (Au/TiO₂), καθώς και η οξειδωτική κυκλοπροσθήκη του 1,1,3,3-τετραμεθυλοδισιλοξανίου σε αλκύνια, καταλυόμενη επίσης από Au/TiO₂. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται ως εξής:

- Ο Au/TiO₂ (1% mol) καταλύει την τοποεκλεκτική υδροσιλυλίωση ακραίων αλκυνίων και σχηματίζονται τα β-Z προϊόντα προσθήκης. Τα εσωτερικά αλκύνια είναι λιγότερο δραστικά είτε αδρανή.
- Προτείνεται ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι σε συμφωνία με έναν καταλυτικό κύκλο τύπου Crabtree-Ojima.
- Για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία αλκύνια υφίστανται οξειδωτική κυκλοπροσθήκη παρουσία 1,1,3,3-τετραμεθυλοδισιλοξανίου καταλυόμενη από Au/TiO₂ (0.2-1% mol), με τα εσωτερικά αλκύνια να είναι και σε αυτήν την περίπτωση λιγότερο δραστικά έναντι των ακραίων.

Λέξεις κλειδιά: ετερογενής κατάλυση, νανοσωματίδια χρυσού, υδροσιλυλίωση, αλκύνια, οξειδωτική κυκλοπροσθήκη, τετραμεθυλοδισιλοξάνιο.

SUMMARY

In the present Thesis we studied the hydrosilylation of alkynes catalysed by gold nanoparticles supported on TiO₂ (Au/TiO₂), as well as, the oxidative cycloaddition of 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane to alkynes. The results are summarized as follows:

- Au/TiO₂ (1% mol) catalyzes in high yields the regioselective hydrosilylation of terminal alkynes, forming β -Z addition products. Internal alkynes are less reactive or even unreactive.
- It is proposed that the addition of hydrosilanes to alkynes proceeds via a modified Crabtree-Ojima catalytic cycle.
- For the first time in the literature we observed that Au/TiO₂ (0.2-1% mol) catalyzes the fast oxidative cycloaddition of 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane to alkynes with H₂ elimination.

Key words: Heterogenous catalysis, gold nanoparticles, hydrosilylation, alkynes, oxidative cycloaddition, tetramethyldisiloxane.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

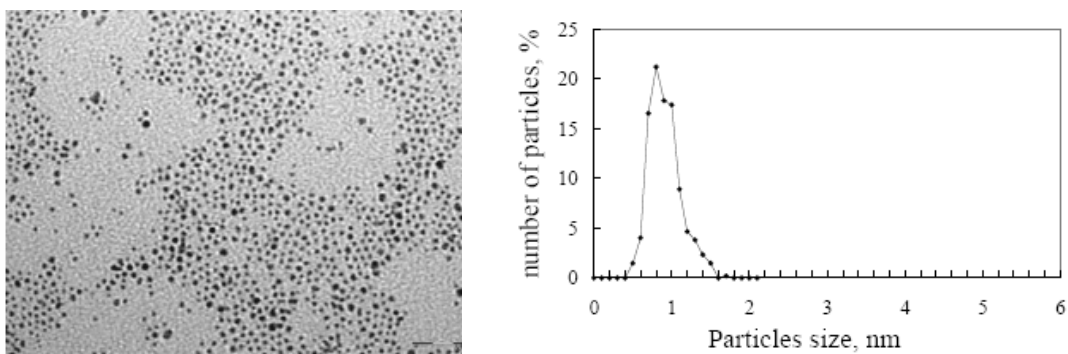
	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	Σελ. 1
1.1	Νανοδοματίδια Au προσροφημένα στην επιφάνεια TiO ₂ (Au/TiO ₂)	Σελ. 1
1.2	Καταλυτικές ιδιότητες νανοδοματιδίων Au προσροφημένων αδρανείς επιφάνειες	Σελ. 2
1.3	Υδροσυλλίωση αλκινίων καταλυόμενη από μέταλλα	Σελ. 13
1.4	Σκοπός παρούσας εργασίας	Σελ. 20
	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	Σελ. 22
2.1	Υδροσυλλίωση αλκινίων καταλυόμενη από νανοδοματίδια χρυσού	Σελ. 22
2.2	Υδροσυλλίωση αλκινίων καταλυόμενη από Au/TiO ₂	Σελ. 23
2.3	Οξειδωτική κυκλοπροσθήκη του 1,1,3,3-τετραμεθυλοσιλοξανίου αλκύνια καταλυόμενη από Au/TiO ₂	Σελ. 34
	Επίλογος	Σελ. 43
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	Σελ. 44
3.1	Όργανα, διατάξεις και γενικές πειραματικές τεχνικές	Σελ. 44
3.2	Σύνθεση υποστρωμάτων	Σελ. 44
	Μέθοδοι αντιδράσεων	Σελ. 46
	Φασματοσκοπικά δεδομένα	Σελ. 46
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	Σελ. 60
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	Σελ. 64

Στην οικογένεια και τους φίλους μου.....

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Νανοδομημένα Au προσροφημένα στην επιφάνεια TiO₂ (Au/TiO₂)

Η χρήση νανοδομημένων χρυσού στην κατάλυση, είναι ένα πεδίο έρευνας με εξαιρετικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια.¹⁻¹⁰ Νανοδομημένα Au στην επιφάνεια TiO₂ ή CeO₂ έχουν βρεί σημαντικές εφαρμογές κυρίως στην αερόβια οξείδωση οργανικών ενώσεων.¹⁰⁻¹⁴ Η καταλυτική τους δράση είναι άμεσα συνδεδεμένη με το μέγεθος των νανοδομημένων που απαντούν στην κλίμακα του νανομέτρου. Η ύπαρξη των καταλυτών σε μικρά συσσωματώματα διαστάσεων μόλις μερικών nm (metal nanoparticles) παρέχει δραματική αύξηση στη δραστηριότητα τους, μειώνοντας ταυτόχρονα αποτελεσματικά την απαιτούμενη ποσότητα τους. Ως νανοδομημένα θεωρούνται συσσωματώματα (clusters) δεκάδων έως εκατοντάδων ατόμων μετάλλου με μέγεθος της τάξεως του 1 nm. Στο Σχήμα 1 που ακολουθεί παρατίθεται φωτογραφία TEM νανοδομημένων Au προσροφημένων σε TiO₂ (Au/TiO₂), καθώς και η κατανομή των μεγεθών τους σε nm.



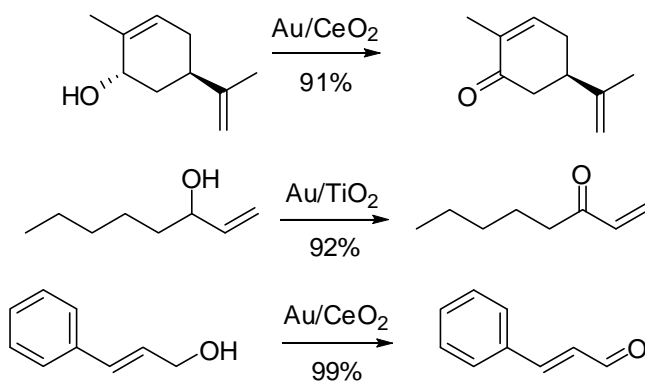
Σχήμα 1: Νανοδομημένα Au στην επιφάνεια TiO₂ (φωτογραφία TEM) και κατανομή των μεγεθών τους.

Η σύνθεση του Au/TiO₂, πραγματοποιείται κάτω από ομογενείς συνθήκες απόθεσης και καταβύθισης με αναγωγή αλάτων του Au(III), όπως το H₂AuCl₄.¹⁵ Συγκεκριμένα το H₂AuCl₄·3H₂O διαλύεται σε απιονισμένο νερό, μαζί με ουρία που παίζει το ρόλο του παράγοντα καταβύθισης, σε αναλογία χρυσού/ουρία ~1/200. Στη συνέχεια, προστίθεται TiO₂ και το διάλυμα αναδεύεται για 2 h στους 80 °C, ενώ η τιμή pH αυξάνεται σταδιακά από 3 σε 8. Με διήθηση,

λαμβάνεται το στερεό το οποίο υπόκειται σε εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια ξηραίνεται στους 70 °C. Φασματοσκοπικές μελέτες κρυσταλλογραφίας ακτίνων X (XRD)¹⁶ καθώς και υψηλής διακριτικής ικανότητας ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (high resolution TEM)¹⁷ παρέχουν στοιχεία για το μέγεθος των νανοδομημάτων Au. Έχει διαπιστωθεί ότι η ύπαρξη πέραν μεταλλικού χρυσού (Au⁰) και ιοντικές μορφές Au(I) και Au(III) οι οποίες σταθεροποιούνται από το TiO₂.¹⁷ Αυτές οι ιοντικές μορφές ευθύνονται για τις καταλυτικές τους ιδιότητες. Έχει προταθεί ότι, η καταλυτική δραστηριότητα των νανοδομημάτων χρυσού προσροφημένων σε επιφάνεια TiO₂, μπορεί να τροποποιηθεί ανάλογα με το μέγεθος των νανοδομημάτων.¹⁸ Η δραστηριότητα του καταλύτη αυξάνεται όσο το μέγεθος των νανοδομημάτων είναι μικρότερο από 5 nm. Όμως, η δραστηριότητα του αυξάνεται θεαματικά όταν το μέγεθος των νανοδομημάτων είναι μικρότερο από 2 nm. Για παράδειγμα, η καταλυτική οξείδωση του CO σε CO₂ πραγματοποιείται σε θερμοκρασία <25° C μόνο στην περίπτωση όπου τα νανοδομημάτια δεν ξεπερνούν το μέγεθος των 5 nm.¹⁹

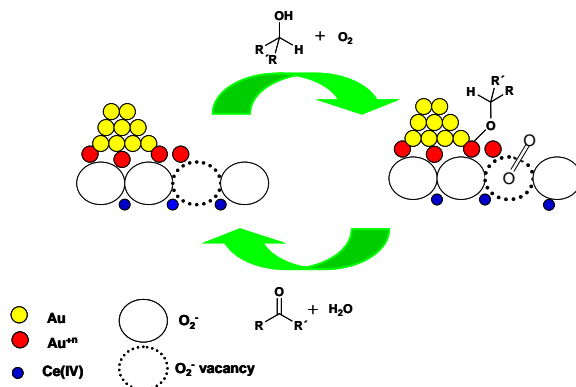
1.2 Καταλυτικές ιδιότητες νανοδομημάτων Au προσροφημένων σε αδρανείς επιφάνειες

Νανοδομημάτια χρυσού προσροφημένα σε επιφάνειες όπως είναι TiO₂, CeO₂ καθώς και σε γραφίτη,² έχουν χρησιμοποιηθεί σαν καταλύτες σε πάρα πολλές κατηγορίες αντιδράσεων κυρίως στην οξείδωση αλκοολών,²⁰⁻²³ αλδευδών,²⁴⁻²⁵ αμινών, αλκανίων καθώς και αντιδράσεις εποξείδωσης.^{16,26-29}



Σχήμα 2: Οξείδωση αλλυλικών αλκοολών από ατμοσφαιρικό O₂ καταλυόμενη από Au/MO₂ (M=Ce, Ti).

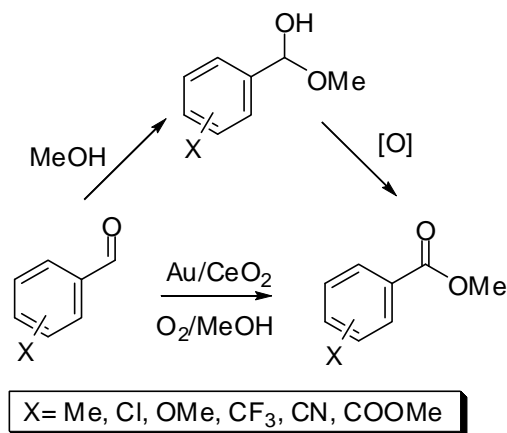
Οι Au/TiO₂ και Au/CeO₂ είναι αποτελεσματικοί καταλύτες στην οξείδωση αλλυλικών αλκοολών (Σχήμα 2) προς σχηματισμό των αντίστοιχων καρβονυλικών ενώσεων σε υψηλές αποδόσεις >95%. Η ερευνητική ομάδα του Corma³⁰ διαπίστωσε ότι ο καταλύτης Au/CeO₂ ήταν αποτελεσματικότερος έναντι του Au/TiO₂ στην οξείδωση αλκοολών. Ο προτεινόμενος μηχανισμός φαίνεται στο Σχήμα 3 και περιλαμβάνει τον παροδικό σχηματισμό υπερόξο μορφών (reactive oxygen species, ROS) οι οποίες ευθύνονται για την οξειδωτική διεργασία.



Σχήμα 3: Μηχανισμός οξείδωσης αλκοολών καταλύομενης από Au/CeO₂.

Η ερευνητική ομάδα του Hutchings,¹² χρησιμοποίησε μια σειρά καταλύτων, αποτελούμενων από νανοσωματίδια διάφορων μετάλλων σε διάφορες επιφάνειες, όπως οι Pd/TiO₂, Au-Pd/TiO₂, Au-Pd/SiO₂, Au-Pd/Al₂O₃, Au-Pd/Fe₂O₃ και ο Au/TiO₂, με σκοπό τη συγκριτική μελέτη οξείδωσης πρωτοταγών αλκοολών προς σχηματισμό των αντίστοιχων αλδεϋδών. Διαπιστώθηκε ότι μεταξύ αυτών ο Au/TiO₂ έχει μεν βραδύτερη ταχύτητα μετατροπής στην περίπτωση οξείδωσης της βενζυλικής αλκοόλης σε βενζαλδεϋδη όμως η εκλεκτικότητά του παραμένει υψηλή (~97%) έναντι των άλλων καταλυτών οι οποίοι σχηματίζουν περαιτέρω προϊόντα οξείδωσης.

Εκτός των αλκοολών, πρόσφατα δείχτηκε ότι αρωματικές αλδεϋδες μπορούν να οξειδωθούν προς τους μεθυλεστέρες των αντίστοιχων οξέων παρουσία καταλυτικής ποσότητας από Au/CeO₂ ή Au/TiO₂ και ατμοσφαιρικού οξυγόνου σε διαλύτη MeOH (Σχήμα 4).³¹ Η διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσω οξείδωσης της ασταθούς ημιακετάλης που προκύπτει από πυρηνόφιλη προσβολή του διαλύτη (μεθανόλη) στην αλδεϋδομάδα.



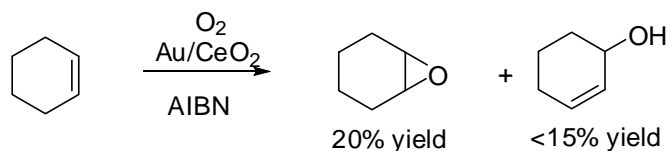
Σχήμα 4: Οξείδωση αρωματικών αλδευδών από ατμοσφαιρικό O_2 παρουσία Au/CeO_2 .

Η ερευνητική ομάδα του Hutching,³² έδειξε επίσης, ότι νανοσωματίδια Au στην επιφάνεια γραφίτη, επάγουν την οξείδωση του κυκλοεξανίου με απόδοση που δεν ξεπερνά το 2%, προς σχηματισμό ενός σχεδόν ισομοριακού μείγματος κυκλοεξανόλης και κυκλοεξανόνης.

Η εποξείδωση αλκενίων προς τα αντίστοιχα οξιράνια, είναι μια διαδικασία με μεγάλη βιομηχανική σημασία. Στην περίπτωση του αιθυλενίου, με τη χρήση νανοσωματιδίων Ag έχει επιτευχθεί η εκλεκτική εποξείδωσή του παρουσία μοριακού οξυγόνου.³³ Δεν ήταν όμως το ίδιο ικανοποιητικά τα αποτελέσματα για την εποξείδωση του προπενίου προς σχηματισμό προπυλενοξειδίου. Το προπυλενοξείδιο αποτελεί πρώτη ύλη για την βιομηχανική παρασκευή της αλλυλικής αλκοόλης, ένα χημικό που χρησιμοποιείται σαν πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία. Νανοσωματίδια Au προσροφημένα στην επιφάνεια TiO_2 καταλύουν εκλεκτικά (99%) παρουσία H_2 αυτή την εποξείδωση,¹⁶ ωστόσο σε χαμηλή απόδοση. Σχετικά με την εποξείδωση αλκενίων, έχει αναφερθεί ότι, νανοσωματίδια χρυσού προσροφημένα σε επιφάνεια TiO_2 παρουσία μεταλλικού K (TiO_2 doped with K), καταλύουν την αερόβια εποξείδωση της μεθυλοακρολεΐνης σε θερμοκρασία $230\text{ }^\circ\text{C}$ και με απόδοση ~8%.²⁸

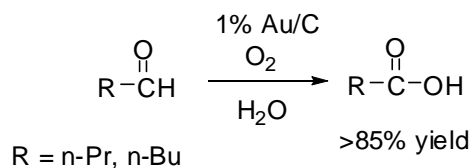
Επιπλέον, έχει μελετηθεί η πιθανή αερόβια εποξείδωση πολλών αλκενίων καταλυόμενη από νανοσωματίδια Au . Μερικά από αυτά τα υποστρώματα είναι τα, κυκλοεξένιο, κυκλοοκτένιο, στυρένιο και στιλβένιο.^{29,34-36} Οι αντιδράσεις δοκιμάστηκαν τόσο σε αέρια φάση όσο και σε υγρή, παρ' όλα αυτά δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός κάποιου προϊόντος. Όμως, στην περίπτωση όπου στην αντίδραση προστέθηκε καταλυτική ποσότητα (1% mol) του εκκινητή ριζών AIBN , σχηματίστηκαν προϊόντα οξείδωσης. Στην περίπτωση π.χ. του κυκλοεξενίου

(Σχήμα 5) σχηματίστηκε με απόδοση 20% το εποξυ κυκλοεξάνιο, ενώ σαν δευτερεύον προϊόν (<15%) η 2-κυκλοεξενόλη. Σαν καταλύτης χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια χρυσού προσροφημένα στην επιφάνεια CeO₂.²⁹



Σχήμα 5: Αερόβια οξείδωση του κυκλοεξενίου καταλυόμενη από Au/CeO₂.

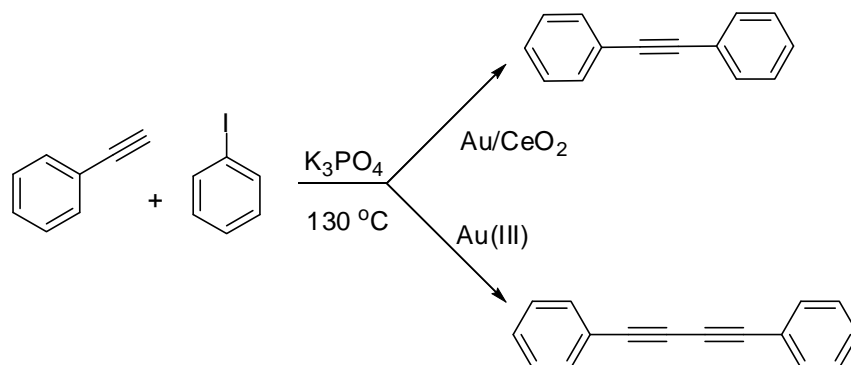
Η ερευνητική ομάδα του Prati, ανέφερε ότι νανοσωματίδια χρυσού πάνω σε επιφάνεια γραφίτη, καταλύουν αποτελεσματικά την οξείδωση της D-γλυκόζης στο αντίστοιχο γλυκονικό οξύ.³⁷ Στην προσπάθειά τους να βρουν άλλες εφαρμογές αυτού του καταλύτη, μελέτησαν και την οξείδωση αλδευδών προς σχηματισμό των αντίστοιχων καρβοξυλικών οξέων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η οξείδωση της προπανάλης και της βουτανάλης (Σχήμα 6),¹¹ η οποία πραγματοποιείται παρουσία οξυγόνου και σε θερμοκρασία 90 °C μέσα σε δυο ώρες. Οι αποδόσεις των αντιδράσεων ξεπερνούν το 85%, κάτι το οποίο καθιστά τα νανοσωματίδια Au προσροφημένα σε επιφάνεια γραφίτη εξίσου ικανό καταλύτη με τους αντίστοιχους καταλύτες νανοσωματιδίων Pt προσροφημένα σε επιφάνεια γραφίτη, που έχουν χρησιμοποιηθεί για τις ίδιες αντιδράσεις.



Σχήμα 6: Αερόβια οξείδωση αλδευδών σε καρβοξυλικά οξέα παρουσία H₂O, καταλυόμενη από νανοσωματίδια Au στην επιφάνεια γραφίτη.

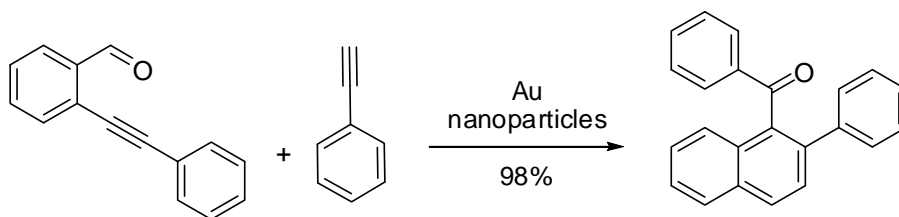
Πέραν των αντιδράσεων οξείδωσης, πρόσφατα δείχτηκε ότι ο Au/CeO₂, καταλύει αποτελεσματικά αντιδράσεις σύζευξης C-C τύπου Sonogashira.^{38,39,46,49} Όπως φαίνεται στο

Σχήμα 7, νανοσωματίδια Au σε CeO₂, καταλύουν αποτελεσματικά τη σύζευξη μεταξύ του ιωδοβενζολίου και του φαινυλακετυλενίου. Σαν κύριο προϊόν σχηματίζεται το διφαινυλοακετυλένιο (προϊόν αντίδρασης Sonogashira). Αντίθετα, με τη χρήση ενός συμπλόκου του Au (III) σαν καταλύτη (ομογενείς συνθήκες) σαν κύριο προϊόν σχηματίστηκε το διμερές δινύριο του φαινυλακετυλενίου, σε χαμηλή απόδοση.



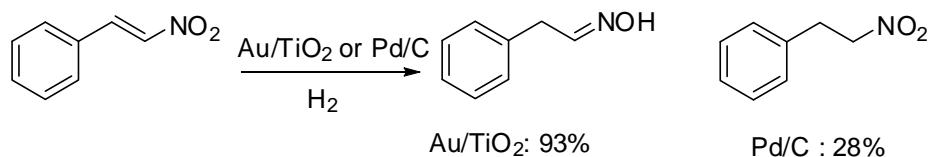
Σχήμα 7: Αντίδραση σύζευξης Sonogashira καταλυόμενη από Au/CeO₂.

Ένα επιπλέον παράδειγμα εφαρμογής των νανοσωματιδίων Au στην οργανική σύνθεση αποτελεί η αντίδραση κυκλοαρωματοποίησης (benzannulation) ακετυλενικών αλδευδών. Η ερευνητική ομάδα των Corma και Garcia, χρησιμοποίησε για το σκοπό αυτό νανοσωματίδια χρυσού προσροφημένα σε διάφορες επιφάνειες όπως CeO₂, Fe₂O₃, TiO₂ και γραφίτη.¹⁴ Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αντίδρασης στα πλαίσια αυτής της μελέτης παρατίθεται στο Σχήμα 8. Η ίδια αντίδραση κάτω από ομογενείς συνθήκες, σχηματίζει μείγμα προϊόντων.



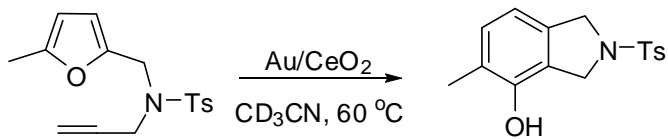
Σχήμα 8: Αντίδραση κυκλοαρωματοποίησης (benzannulation) καταλυόμενη από νανοσωματίδια Au.

Η αναγωγή νιτροομάδων, είναι μια σημαντική διεργασία και ειδικά σε βιομηχανική κλίμακα, όμως χρησιμοποιώντας τους κλασικούς καταλύτες υδρογόνωσης σχηματίζονται συνήθως μείγματα προϊόντων. Ο Au/TiO₂ φαίνεται να είναι κατάλληλος καταλύτης για μια τέτοια αντίδραση. Οι μέχρι τώρα αναφορές,⁴⁰ θεωρούν τους καταλύτες Pd/C και Pt/C ως τους καταλληλότερους, όμως η εκλεκτικότητές τους είναι πολύ χαμηλές. Για παράδειγμα, η υδρογόνωση του *trans*-νιτροστυρενίου (Σχήμα 9) καταλυόμενη από Pd/C, παρουσιάζει εκλεκτικότητα 28% ως προς την κορεσμένη νιτροένωση και δεν παρατηρείται καθόλου ο σχηματισμός οξίμης. Σε αντίθεση, ο Au/TiO₂ καταλύει σχεδόν αποκλειστικά το σχηματισμό οξίμης.⁴¹



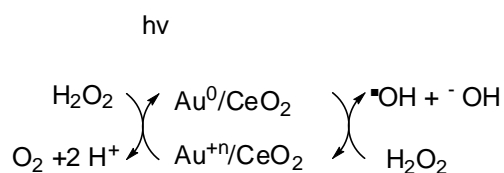
Σχήμα 9: Συγκριτικά αποτελέσματα υδρογόνωσης ακόρεστων νιτροενώσεων καταλυόμενων από Pd/C και Au/TiO₂.

Οι ερευνητικές ομάδες των Corma και Hashmi ανέφεραν ότι νανοσωματίδια Au στην επιφάνεια νανοκρυσταλλικής CeO₂ καταλύουν τον ισομερισμό ω-αλκυνολοφουρανίων σε φαινόλες (Σχήμα 10).⁴² Η καταλυτική δραστηριότητα του ετερογενή καταλύτη είναι συγκρίσιμη με αυτήν άλλων ιοντικών καταλυτών Au κάτω από ομογενείς συνθήκες. Διαπιστώθηκε ωστόσο, ότι η αντίδραση δεν χωρεί απαραίτητα κάτω από ετερογενείς συνθήκες, αφού υψηλή συγκέντρωση Au μετρήθηκε με ICP-MS στο συγκεκριμένο διάλυμα.



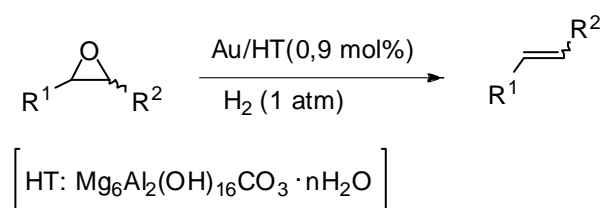
Σχήμα 10: Σύνθεση φαινολών από κυκλοϊσομερείωση ω-αλκυνολο φουρανίων καταλυόμενη από Au/CeO₂.

Πρόσφατα, η ερευνητική ομάδα του Garcia μελέτησε την επίδραση της ακτινοβολίας στην καταλυτική δραστηριότητα του Au/CeO₂, Au/TiO₂, και άλλων υλικών, σε περιπτώσεις που ο μηχανισμός εμπεριέχει μεταφορά ηλεκτρονίων προς ή από ένα υπόστρωμα στο χρυσό. Έτσι διαπιστώθηκε ότι η καταλυτική δραστηριότητα των νανοσωματιδίων χρυσού, σαν καταλύτες για την αντίδραση Fenton,⁴³ ενισχύεται από την ακτινοβολία του χρυσού είτε από μονοχρωματική, είτε από ηλιακή ακτινοβολία. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί από την μεταφορά ηλεκτρονίων από το Au⁺ στο υπεροξείδιο του υδρογόνου, που προωθείται από το φως.



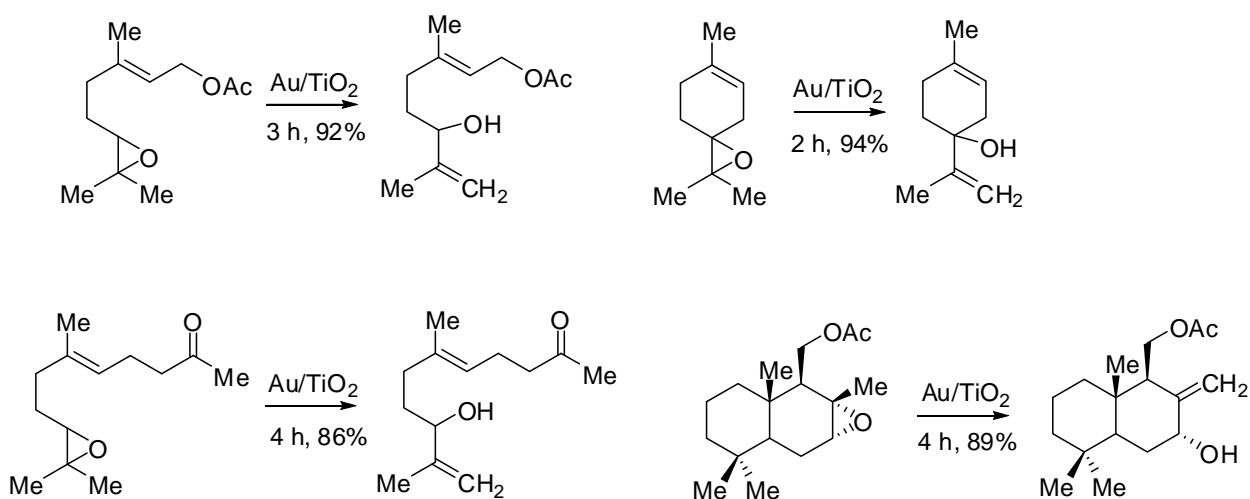
Σχήμα 11: Φωτοχημική αντίδραση Fenton (διάσπαση H₂O₂) καταλυόμενη από Au/CeO₂.

Επίσης πρόσφατα, δημοσιεύθηκε η δουλειά της ομάδας του Kaneda, που αναφέρεται στη χρήση νανοσωματιδίων χρυσού [Au/HT, όπου HT (hydrotalcite): Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃ · nH₂O] στη μετατροπή εποξειδίων σε αλκένια με μοριακό υδρογόνο, χρησιμοποιώντας 2-προπανόλη ως αναγωγικό.⁴⁴ Επίσης, το CO μπορεί να λειτουργήσει ως εναλλακτικό αναγωγικό σώμα⁴⁵ μετατρεπόμενο σε CO₂. Έδειξαν ότι οι ετερογενείς καταλύτες χρυσού έχουν υψηλή δραστηριότητα για μετατροπές ποικίλων υποστρωμάτων εποξειδίων.



Σχήμα 12: Μετατροπή εποξειδίων σε αλκένια παρουσία H₂ καταλυόμενη από νανοσωματίδια χρυσού.

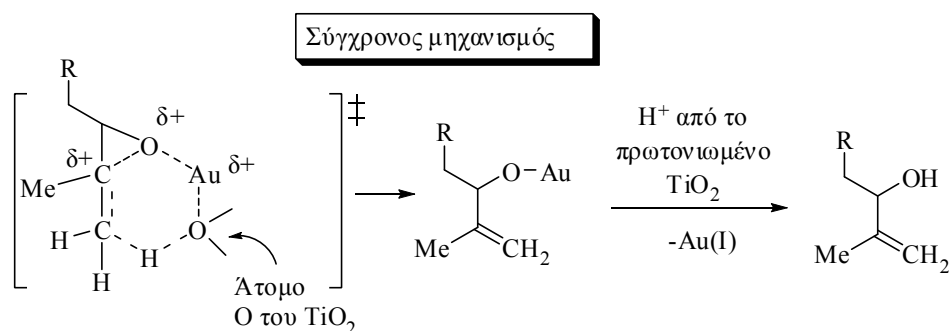
Λόγω λοιπόν της πλούσιας καταλυτικής δράσης του Au/TiO₂ σε ποικίλους οξειδωτικούς μετασχηματισμούς, καθώς και της ένδειξης ύπαρξης σταθεροποιημένων κατιοντικών μορφών Au¹⁷ στην επιφάνεια του TiO₂ που δρουν σαν καταλυτικά ενεργές θέσεις (active sites), μελετήθηκε σε προηγούμενη εργασία που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο μας από το Δρ. Χ. Ράπτη η χρήση του Au/TiO₂ σαν καταλύτης ισομερισμού εποξειδίων, με δεδομένο, ότι οι κατιοντικές αυτές μορφές θα μπορούσαν να ενεργοποιήσουν δρώντας σαν οξέα Lewis ένα εποξείδιο. Ορισμένα από τα εποξείδια που μελετήθηκαν για να εξετασθεί η γενικότητα αυτού του μετασχηματισμού παρατίθενται στο Σχήμα 13.⁴⁷



Σχήμα 13: Ισομερείωση εποξειδίων προς αλλυλικές αλκοόλες παρουσία Au/TiO₂.

Σαν κύριο ή μοναδικό προϊόν σχηματίζεται η ισομερής αλλυλική αλκοόλη με εξαιρετική εκλεκτικότητα σε περιπτώσεις όπου μπορούν δυνητικά να σχηματιστούν δύο ή περισσότερα τοποϊσομερή. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι τα εποξείδια παρουσία οξέων Lewis ισομερίζονται σε καρβονυλικές ενώσεις, προϊόντα που στην παρούσα αντίδραση δεν σχηματίζονται παρά μόνο σε ελάχιστες περιπτώσεις και σε μικρό ποσοστό. Πραγματοποιώντας κινητικές μελέτες διαπιστώθηκε ότι η αποτελεσματικότητα του καταλύτη είναι ιδιαίτερος εξαιρετική (Turn Over Number, TON~10³), γεγονός που υποδεικνύει ότι μόλις 0.1% mol σε Au αρκούν για να καταλύσουν την ισομερείωση. Προκειμένου να διαπιστωθεί ο μηχανισμός αυτής της ισομερείωσης, πραγματοποιήθηκαν στερεοϊσοτοπικές μελέτες και μετρήθηκαν ισοτοπικά

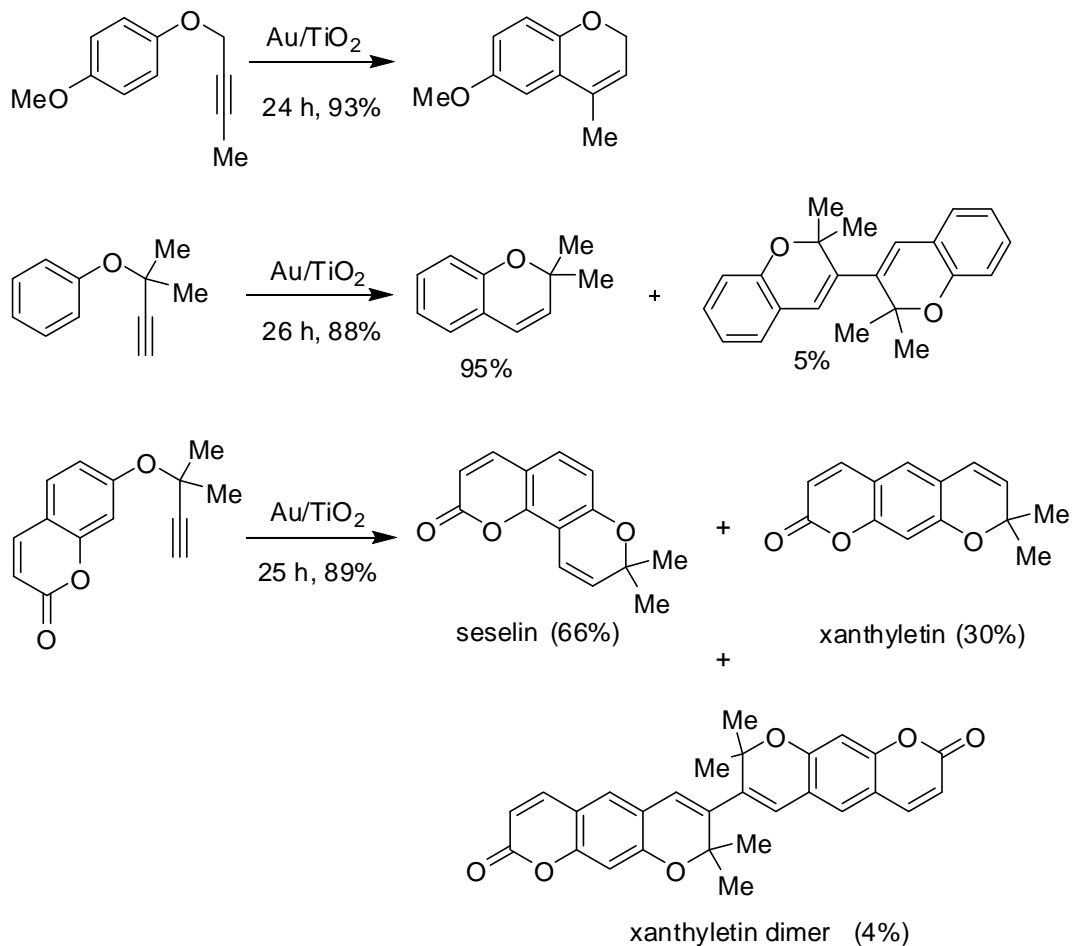
φαινόμενα. Συνδυάζοντας τα στερεοϊσοτοπικά αυτά αποτελέσματα, αποκλείστηκε το ενδεχόμενο ενός σταδιακού μηχανισμού. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με έναν σύγχρονο μηχανισμό (Σχήμα 14), που περιλαμβάνει μια εξαμελή μεταβατική κατάσταση. Έτσι, συναρμογή του εποξειδίου με ένα ηλεκτρονιόφιλο άτομο Au(I) ή Au(III) στην επιφάνεια του TiO₂ και ταυτόχρονη απόσπαση ατόμου υδρογόνου από ένα γειτονικό ως προς την εποξειδική ομάδα άνθρακα, από άτομο οξυγόνου της επιφάνειας του TiO₂ οδηγεί στο σχηματισμό της αλλυλικής αλκοόλης.



Σχήμα 14: Προτεινόμενος σύγχρονος μηχανισμός ισομερείωσης εποξειδίων σε αλλυλικές αλκοόλες καταλυόμενη από Au/TiO₂.

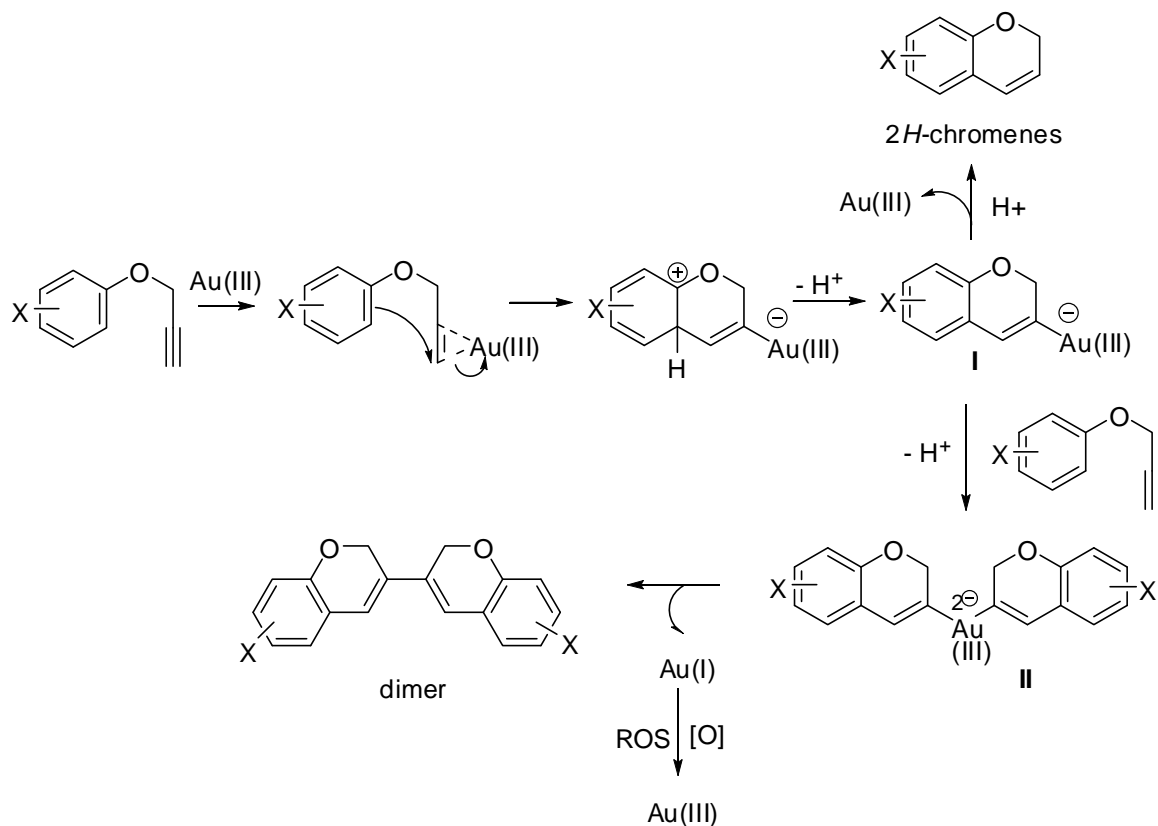
Η ενεργοποίηση εποξειδίων από τα νανοσωματίδια χρυσού, έδειξε ξεκάθαρα ότι στην επιφάνεια του Au/TiO₂ υπάρχουν ιοντικές μορφές Au στην οξειδωτική βαθμίδα Au(I) και Au(III). Η ένδειξη αυτή οδήγησε περαιτέρω στην εξέταση κατά πόσον ο Au/TiO₂ μπορεί να ενεργοποιήσει αλκύνια, αφού ο τριπλός δεσμός C-C είναι γνωστό ότι σχηματίζει ισχυρά σύμπλοκα με τους Au(I) και Au(III). Για το λόγο αυτό, η Χρ. Εφέ μελέτησε στο εργαστήριό μας τη δράση τους ως καταλύτη στην κυκλοϊσομερείωση των αρυλο προπαργυλο αιθέρων.

Διαπιστώθηκε για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία ότι νανοσωματίδια χρυσού προσροφημένα στην επιφάνεια TiO₂ καταλύουν αποτελεσματικά την αντίδραση σε θερμοκρασία 80 °C και μάλιστα με υψηλές αποδόσεις (>80%).⁴⁸ Σε πολλές περιπτώσεις κυκλοϊσομερείωσης παρατηρήθηκαν προϊόντα οξειδωτικού διμερισμού τα οποία αποδώθηκαν σε μια οξειδοαναγωγική διαδικασία που καταλύεται από Au(III) παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Ορισμένα παραδείγματα παρατίθενται στο Σχήμα 15 που ακολουθεί.



Σχήμα 15: Κυκλοϊσομερείωση αρυλο προπαργυλο αιθέρων παρουσία Au/TiO₂.

Ο προτεινόμενος μηχανισμός για το σχηματισμό των 2*H*-χρωμενίων καθώς και των διμερών παρουσία Au/TiO₂ παρατίθεται στο Σχήμα 16. Αν και τα προϊόντα μονοκυκλοποίησης μπορούν να προέλθουν από κατάλυση τόσο παρουσία Au(I) όσο και Au(III), ο σχηματισμός των διμερών προϊόντων προϋποθέτει κατάλυση από Au(III). Στο στάδιο του οξειδωτικού διμερισμού του ενδιάμεσου **II** (Σχήμα 16), αποβάλλεται Au(I), ο οποίος πιθανότατα επανοξειδώνεται σε Au(III) από ενεργές μορφές οξυγόνου (reactive oxygen species, ROS) στην επιφάνεια του καταλύτη.

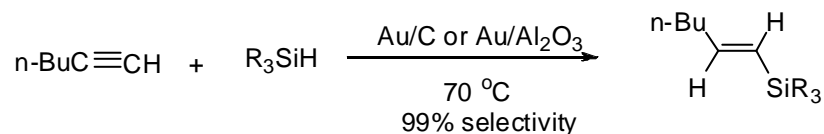


Σχήμα 16: Προτεινόμενος μηχανισμός κυκλοισομερείωσης/οξειδωτικού διμερισμού αρυλο προπαργυλο αιθέρων από Au(III) στην επιφάνεια Au/TiO₂.

Επιπρόσθετα, η ερευνητική ομάδα του Corma μελέτησε την ικανότητα των νανοσωματιδίων χρυσού, αλλά και γενικότερα των συμπλόκων Au(III) να δράσουν ως καταλύτες σε αντιδράσεις υδροσιλυλίωσης.⁵⁰ Συμπέραναν ότι νανοσωματίδια χρυσού προσροφημένα σε CeO₂ καθώς και σύμπλοκα του χρυσού(III) απουσία φωσφινών σαν ligands μπορούν να λειτουργήσουν καταλυτικά για την υδροσιλυλίωση αλδευδών, κετονών, ολεφινών και αλκυνίων. Όσον αφορά την υδροσιλυλίωση αλκυνίων, μελετήθηκε μόνο ένα υπόστρωμα (φαινυλοακετυλένιο) και αναφέρθηκαν υψηλές αποδόσεις (>90%). Χρησιμοποιήθηκαν 10% mol καταλύτη, ενώ η αναλογία υποστρώματος προς υδροσιλάνιο ήταν 3/1.

Παράλληλα, η ερευνητική ομάδα του Carofusso ανέφερε ότι τα νανοσωματίδια χρυσού προσροφημένα σε επιφάνεια γ-Al₂O₃ ή άνθρακα έχουν μεγάλη καταλυτική δραστηριότητα στην υδροσιλυλίωση του 1-εξυνίου⁵¹ (Σχήμα 17). Η υψηλή απόδοση και η σχεδόν 100% εκλεκτικότητα στο β-(E) ισομερές κάνουν το χρυσό μια πολύ καλή εναλλακτική πρόταση σε

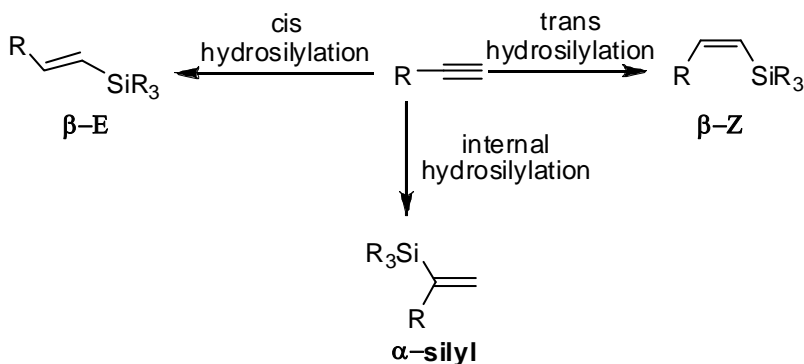
αντιδράσεις υδροσιλυλίωσης. Τα παραδείγματα ωστόσο που είναι γνωστά στη βιβλιογραφία είναι πολύ μεμονωμένα, ενώ χρησιμοποιούν καταλύτες που δεν είναι εύκολα συνθετικά προσβάσιμοι.



Σχήμα 17: Υδροσιλυλίωση του 1-εξυνίου καταλυόμενη από Au/C ή Au/Al₂O₃.

1.3 Υδροσιλυλίωση αλκυνίων καταλυόμενη από μέταλλα

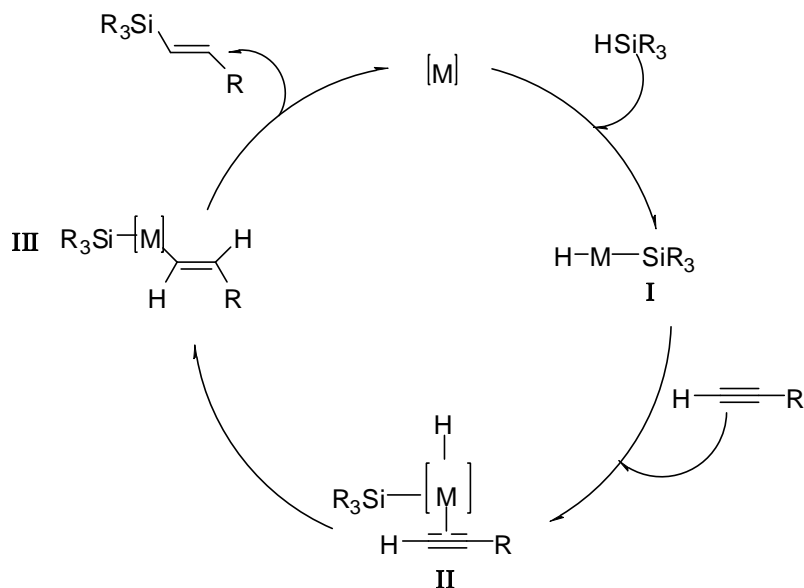
Η καταλυτική υδροσιλυλίωση αλκυνίων είναι μια αξιόπιστη και αποτελεσματική μέθοδος παρασκευής αλκενυλοσιλανίων. Τα αλκενυλοσιλάνια είναι ελκυστικά υποστρώματα για περαιτέρω μετατροπές, όπως οξείδωση, ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση, κ.ά. Η ευκολία στη χρήση τους, το μικρό κόστος και η μικρή τοξικότητα τα κάνει πολύ χρήσιμα συνθετικά ενδιάμεσα. Ωστόσο, η συνθετική τους χρησιμότητα παραμένει εξαρτημένη από την δυνατότητα να παρασκευαστούν σε υψηλά επίπεδα τόσο και στερεοεκλεκτικότητας. Έχουν χρησιμοποιηθεί ως τώρα ποικίλοι καταλύτες για την επίτευξη τοπο-ορισμένων προϊόντων. Τα πιθανά προϊόντα υδροσιλυλίωσης ακραίων αλκυνίων είναι τρία και σχηματίζονται μέσω της προσθήκης του υδροσιλανίου στον τριπλό δεσμό C-C. Η εσωτερική υδροσιλυλίωση σχηματίζει τα α-σιλυλο προϊόντα, η cis-υδροσιλυλίωση β-E προϊόντα, ενώ η trans-υδροσιλυλίωση τα β-Z προϊόντα (Σχήμα 18).



Σχήμα 18: Πιθανά προϊόντα υδροσιλυλίωσης ακραίων αλκυνίων.

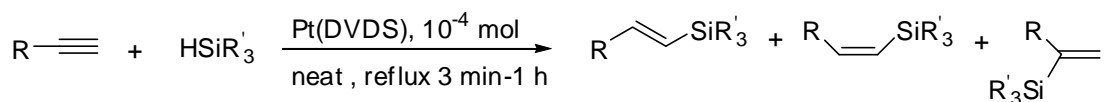
Το β-E στερεοϊσομερές είναι το θερμοδυναμικά σταθερότερο προϊόν και είναι αυτό που απαντάται ως κυρίαρχο στις περισσότερες περιπτώσεις, αν και έχει γίνει σημαντική πρόοδος για τη σύνθεση και των άλλων ισομερών (α-σιλυλο και β-Z). Η τοποεκλεκτικότητα της διαδικασίας ωστόσο εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως, το μέταλλο και οι υποκαταστάτες του, οι υποκαταστάτες του αλκυνίου και του σιλανίου καθώς και οι συνθήκες της αντίδρασης, όπως είναι ο διαλύτης και η θερμοκρασία. Λαμβάνοντας υπόψιν τη δυνητική χρησιμότητα των στερεοορισμένων αλκενυλοσιλανίων στην συνθετική οργανική χημεία, είναι σημαντική η έρευνα για αποτελεσματικά καταλυτικά συστήματα. Τα σύμπλοκα μετάλλων μεταβατικής κατάστασης αποτελούν σημαντικό κομμάτι των καταλυτών που έχουν χρησιμοποιηθεί ως τώρα στην υδροσιλυλίωση αλκυνίων.

Η υδροσιλυλίωση παρουσία συμπλόκων του Pt δίνει συνήθως αποκλειστικά cis-προσθήκη επομένως το E ισομερές είναι το κυρίαρχο. Ο μηχανισμός Chalk-Harrod όπως παρατίθεται στο Σχήμα 19 έχει επιτυχώς εφαρμοστεί για να εξηγήσει την εκλεκτικότητα αντίδρασης.⁵² Ο μηχανισμός βασίζεται αρχικά στην οξειδωτική προσθήκη του σιλανίου πάνω στον καταλύτη και ακολούθως τη συναρμογή του αλκυνίου προς σχηματισμό του μεταλλο-υδριδίου **II**, το οποίο υπόκειται σε εισαγωγή (insertion) του αλκυνίου στο δεσμό μετάλλου – υδριδίου για να προκύψει το βίνυλο-οργανομεταλλικό ενδιάμεσο **III**. Αναγωγική αποβολή απελευθερώνει το E-αλκενυλοσιλάνιο και αναγεννά τον καταλύτη.



Σχήμα 19: Ο καταλυτικός κύκλος του μηχανισμού υδροσιλυλίωσης Chalk-Harrod.

Ο καταλύτης του Spreier, $[H_2PtCl_6]$, είναι ένα ενδεικτικό παράδειγμα συμπλόκων Pt κατάλληλων για cis υδροσιλυλίωση. Ωστόσο πρόσφατες έρευνες δείχνουν ότι υψηλότερα επίπεδα τόπο εκλεκτικότητας μπορούν να επιτευχθούν χρησιμοποιώντας Pt(0)-1,3-διβινυλο-1,1,3,3-τετραμεθυλοδιισιλοξάνιο, $[Pt(DVDS)]^{53,54}$ γνωστός και ως καταλύτης του Karstedt (Σχήμα 20, Πίνακας 1). Επίσης το Pt(DVDS)-P(t-Bu)₃ έχει αναφερθεί ως ένα από τα πιο αξιόπιστα συστήματα στην εκλεκτικότητα του E-ισομερούς για μια πλειάδα ακραίων αλκυνίων χρησιμοποιώντας αλκόξυσιλάνια.⁵⁵ Ακόμα πιο πρόσφατα, σύμπλοκα του Pt(DVDS) που περιέχουν ογκώδεις φωσφορικούς υποκαταστάτες έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί.⁵⁶ Απαιτούνται ωστόσο αυξημένες ποσότητες καταλύτη, παρόλη την εξαιρετική εκλεκτικότητα.



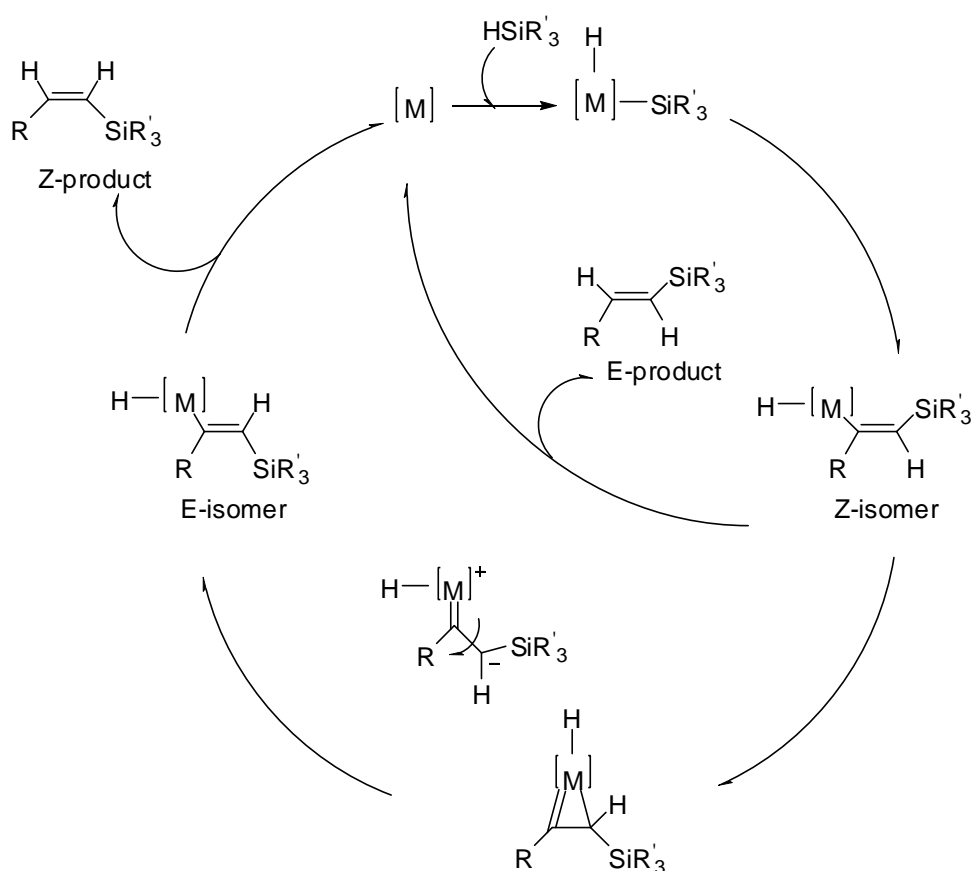
Σχήμα 20: Υδροσιλυλίωση αλκυνίων παρουσία του καταλύτη του Karstedt.

Αλκύνιο	Σιλάνιο	β-E/β-Z/α
$CH_3(CH_2)_2C\equiv CH$	Et_3SiH	89/0/11
	$PhMe_2SiH$	70/5/25
	$(EtO)_3SiH$	56/6/38
$PhC\equiv CH$	Et_3SiH	81/1/18
	$(EtO)_3SiH$	70/0/30
	Ph_3SiH	78/15/7
$t-BuC\equiv CH$	Ph_3SiH	100/0/0

Πίνακας 1: Εκλεκτικότητα υδροσιλυλίωσης παρουσία του καταλύτη του Karstedt.

Ενώ τα E-αλκενυλοσιλάνια συντίθενται με μεγάλη εκλεκτικότητα χρησιμοποιώντας σύμπλοκα με βάση την Pt, ο επιλεκτικός σχηματισμός των Z ισομερών επιτυγχάνεται γενικά χρησιμοποιώντας καταλύτες σύμπλοκα των Rh, Ir, Ru. Η παρατηρούμενη εκλεκτικότητα δεν μπορεί να ερμηνευτεί με βάση το μηχανισμό Chalk-Harrod. Οι Crabtree και Ojima πρότειναν έναν εναλλακτικό μηχανισμό (Σχήμα 21). Η διαφοροποίηση αυτού του μηχανισμού έναντι του Chalk-Harrod έγκειται στην εισαγωγή του αλκυνίου στο δεσμό M-Si και όχι στον M-H. Λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων μεταξύ της σιλυλομάδας και του M-H, το Z-σιλυλοβίνυλο

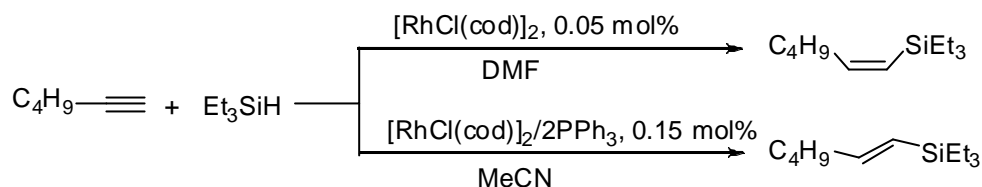
ενδιάμεσο ισομερίζεται στο θερμοδυναμικά σταθερότερο E. Ωστόσο, αφού η αναγωγική απόσπαση είναι το καθοριστικό βήμα για την ταχύτητα το Z αλκενυλοσιλάνιο σχηματίζεται ως το κινητικό προϊόν. Ο μηχανισμός αυτός ταιριάζει απόλυτα με τα διαθέσιμα στερεοχημικά δεδομένα. Τα ηλεκτρονιακά πλούσια σιλάνια και τα σχετικά μη παρεμποδισμένα ακραία αλκύνια παράγουν Z αλκενυλοσιλάνια ως κύρια προϊόντα, ενώ σιλάνια με ομάδες που έλκουν ηλεκτρόνια παρέχουν γενικά τα E ισομερή.⁵⁷⁻⁵⁹ Ο όγκος των υποκαταστατών του αλκυνίου έχει εξίσου σημαντική επίδραση στην Z/E εκλεκτικότητα. Ογκώδεις υποκαταστάτες οδηγούν στο σχηματισμό E-προϊόντων.



Σχήμα 21: Ο καταλυτικός κύκλος του μηχανισμού υδροσιλυλίωσης Crabtree-Ojima.

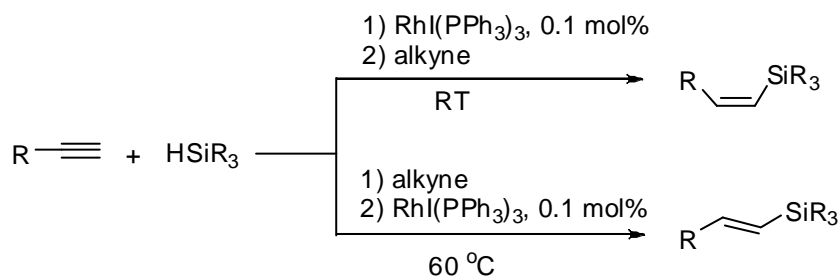
Η χρήση καντιονικών συμπλόκων του Rh παρέχει υψηλή E εκλεκτικότητα, ενώ τα ουδέτερα συμπλοκα του Rh συνήθως οδηγούν στο σχηματισμό Z-αλκενυλοσιλανίων, χρησιμοποιώντας αρωματικούς διαλύτες.⁶⁰ Έχει ωστόσο αποδειχτεί ότι η στερεοεκλεκτικότητα

των αντιδράσεων υδροσιλυλίωσης που καταλύονται από Rh μπορεί να ελεγχθεί με σωστό συνδιασμό διαλύτη και υποκαταστάτη⁶¹ (Σχήμα 22).



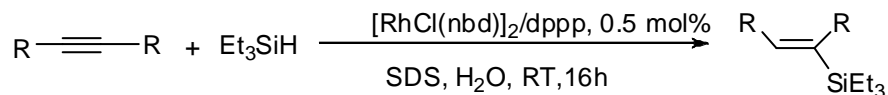
Σχήμα 22: Εκλεκτικότητα στην υδροσιλυλίωση του 1-εξυνίου παρουσία του $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ σε διαλύτες DMF και MeCN, αντίστοιχα.

Επίσης, ο $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3$ έχει την ικανότητα να καταλύει το σχηματισμό αλκενυλοσιλανίων με E ή Z στερεοεκλεκτικότητα, εναλλάσσοντας τη σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων.^{62,63} Έτσι, όταν προστίθεται το αλκύνιο σε ένα μίγμα αντίδρασης που περιέχει το υδροσιλάνιο και τον καταλύτη, συντίθενται Z-αλκενυλοσιλάνια με εξαιρετική στερεοεκλεκτικότητα. Ωστόσο, αντίδραση του μίγματος του σιλανίου, αλκυνίου και καταλύτη στους 60 °C οδηγεί στα E-ισομερή σε απόδοση 99% (Σχήμα 23).



Σχήμα 23: Διαφοροποίηση στην εκλεκτικότητα υδροσιλυλίωσης αλκυνίων καταλυόμενη από σύμπλοκα του Rh ανάλογα με συνθήκες αντίδρασης.

Σύμπλοκα του Rh όπως το $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2/\text{dpprp}/\text{SDS}$ καταλύουν επίσης την υδροσιλυλίωση εσωτερικών αλκυνίων⁶⁴ (Σχήμα 24), μια αντίδραση που γενικότερα επιτυγχάνεται πολύ δύσκολα χρησιμοποιώντας άλλους καταλύτες.



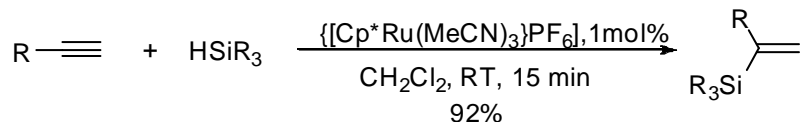
Σχήμα 24: Υδροσιλυλίωση εσωτερικών αλκυνίων παρουσία του καταλυτικού συστήματος $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2/\text{dppp}/\text{SDS}$.

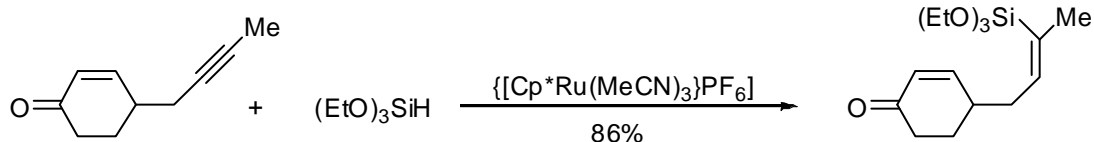
Οι καταλύτες με βάση το Ru οδηγούν επίσης στο σχηματισμό των *Z*-αλκενυλοσιλανίων. Κάτω από ορισμένες συνθήκες ο καταλύτης πρώτης γενιάς Grubbs $[(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}]$ οδηγεί στο σχηματισμό κυρίως *Z* προϊόντων (Πίνακας 2), ωστόσο η τοποεκλεκτικότητα της υδροσιλυλίωσης είναι εξαρτημένη από το αλκύνιο, το σιλάνιο, το διαλύτη και τη συγκέντρωση του υποστρώματος.^{65,66}

Αλκύνιο	Σιλάνιο	β - <i>Z</i> / α / β - <i>E</i>
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}\equiv\text{CH}$	Et_3SiH	91/9/0
$\text{PhC}\equiv\text{CH}$	Et_3SiH	95/5/0
$\text{PhC}\equiv\text{CH}$	PhMe_2SiH	95/0/5
$\text{BnOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	PhMe_2SiH	0/93/7

Πίνακας 2: Υδροσιλυλίωση αλκυνίων καταλυόμενη από τον καταλύτη του Grubbs.

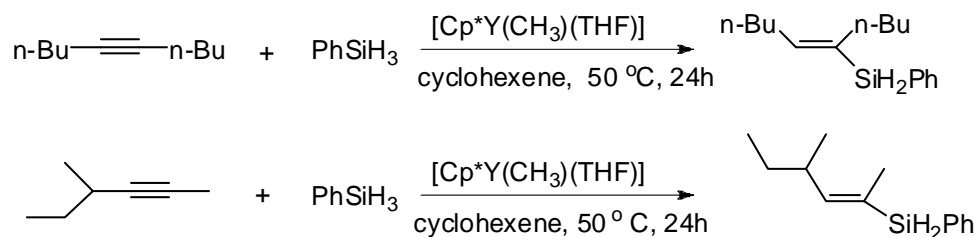
Πρόσφατα χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ σε αντιδράσεις υδροσιλυλίωσης ακραίων αλκυνίων, παρέχοντας κυρίως τα α -αλκενυλοσιλάνια,^{67,68} καθώς και σε αντιδράσεις με εσωτερικά αλκύνια ευνοώντας την *trans*-υδροσιλυλίωση, οδηγώντας δηλαδή σε *Z*-αλκενυλοσιλάνια⁶⁸⁻⁷¹ (Σήμα 25).





Σχήμα 25: Καταλυτική χρήση του $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ στην υδροσιλυλίωση ακραίων και εσωτερικών αλκυνίων.

Αξίζει να αναφερθεί η εξαιρετική τοποεκλεκτικότητα στην υδροσιλυλίωση εσωτερικών αλκυνίων που εμφανίζουν τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα του υτρίου, όπως το $[\text{Cp}^*\text{Y}(\text{CH}_3)(\text{THF})]$.⁷²⁻⁷⁴ Η αντίδραση με συμμετρικά αλκύνια παρέχει τα E στερεοϊσομερή, ενώ με μη συμμετρικά υποστρώματα οδηγεί κατά κυριο λόγο στο τοποϊσομερές που φέρει τη σίλυλο ομάδα στη λιγότερο παρεμποδισμένη θέση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 26.



Σχήμα 26: Υδροσιλυλίωση εσωτερικών αλκυνίων καταλυόμενη από σύμπλοκο του Υτρίου.

Αξιοι αναφοράς είναι και οι ετερογενείς καταλύτες οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα στην υδροσιλυλίωση αλκυνίων, η επιλεκτικότητά τους όμως είναι συνήθως μικρότερη από αυτή των ομογενών καταλυτών. Για παράδειγμα, νανοσωματίδια Pt στην επιφάνεια SiO_2 (Pt/SiO_2), χρησιμοποιήθηκαν στην υδροσιλυλίωση του φαινυλο-ακετυλενίου και του επτυνίου με ποικίλα σιλάνια και σχηματίστηκαν τα E-αλκενυλοσιλάνια ως κύρια προϊόντα^{75,79} (Σχήμα 27).

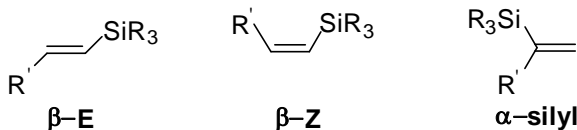
υδροσιλανίων. Μέσω των μελετών αυτών ανακαλύψαμε και μια νέα οξειδωτική κυκλοπροσθήκη του 1,1,3,3-τετραμέθυλοδισιλοξανίου σε αλκύνια.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

2.1 Υδροσιλυλίωση αλκινίων καταλύμενη από νανοσωματίδια χρυσού

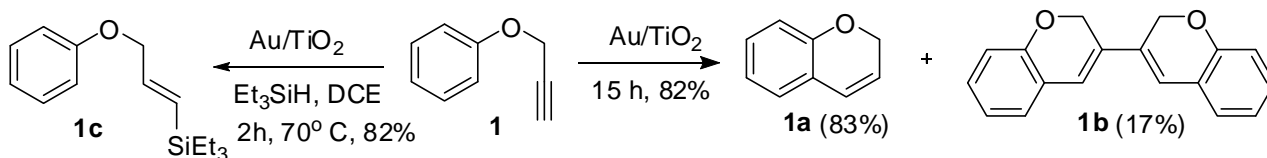
Όπως προαναφέρθηκε στην Εισαγωγή, οι αντιδράσεις υδροσιλυλίωσης είναι ένα εύκολο μονοπάτι που οδηγεί στο σχηματισμό οργανο-πυριτικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές έχουν ποικίλες βιομηχανικές χρήσεις, αλλά ταυτόχρονα αποτελούν και σημαντική κατηγορία αντιδραστηρίων στην οργανική σύνθεση. Ένας σημαντικός αριθμός οργανομεταλλικών συμπλόκων έχουν χρησιμοποιηθεί ως τώρα σαν καταλύτες για την προκειμένη αντίδραση.

Ο χρυσός θεωρούνταν ως μη δραστικός για αντιδράσεις υδροσιλυλίωσης, ώσπου το 2000 ο Hosomi και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι είναι δυνατή η υδροσιλυλίωση αλδευδών χρησιμοποιώντας ως καταλύτη τον Ph_3PAuCl .⁸⁰ Αργότερα, ο Corma και η ομάδα του απέδειξαν ότι τα νανοσωματίδια χρυσού σε επιφάνειες που μπορούν να σταθεροποιήσουν κατιονικές μορφές του Au μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες για αντιδράσεις υδροσιλυλίωσης.⁵⁰ Διαπιστώθηκε ότι, ο Au/CeO₂ είναι ένας αποτελεσματικός καταλύτης για την υδροσιλυλίωση αλδευδών, κετονών, ολεφινών, μινών και αλκινίων. Στην μελέτη υδροσιλυλίωσης αλκινίων, ένα μόνο παράδειγμα εξετάστηκε, το φαινυλο ακετυλένιο. Αναφέρθηκε ποσοτικός σχηματισμός του β-E προϊόντος υδροσιλυλίωσης παρουσία Et₃SiH, Ph₂SiH₂, PhMe₂SiH. Ωστόσο, χρησιμοποιήθηκε 10% mol καταλύτη και η αναλογία αλκινίου προς σιλάνιο ήταν 3/1. Προτάθηκε ότι η καταλυτική δράση των νανοσωματιδίων οφείλεται στην παρουσία σταθεροποιημένου Au^{III} στην επιφάνειά τους. Επίσης, η ερευνητική ομάδα του Carofusso χρησιμοποίησε ως καταλύτες Au/C και Au/γ-Al₂O₃ σε αντιδράσεις υδροσιλυλίωσης.⁵¹ Μελετήθηκε το 1-εξύνιο, ως υπόστρωμα, χρησιμοποιώντας διαφορετικά σιλάνια. Τα στοιχεία της μελέτης δείχνουν ότι ο χρυσός λειτουργεί με υψηλά επίπεδα τόπο και στερεοεκλεκτικότητας. Τα προϊόντα που σχηματίζονται είναι τα τρία ισομερή β-E, β-Z, α-σιλυλο, με το β-E να είναι το κυρίαρχο σε όλες τις περιπτώσεις.



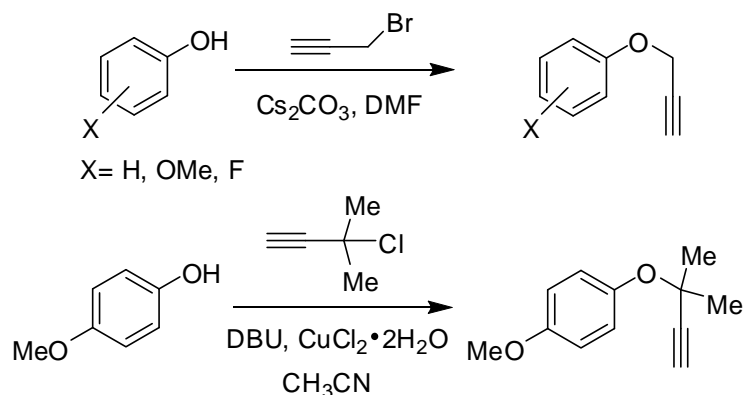
2.2 Υδροσιλυλίωση αλκυνίων καταλυόμενη από Au/TiO₂

Η αφορμή για να μελετήσουμε την καταλυτική ικανότητα του Au/TiO₂ στις αντιδράσεις υδροσιλυλίωσης, δόθηκε μελετώντας την κυκλοϊσομερείωση άρυλο προπάργυλο αιθέρων κατά τη διάρκεια εκπόνησης του ΜΔΕ της Χρ. Εφέ στο εργαστήριό μας. Η αντίδραση αυτή σχηματίζει, όπως φαίνεται, στην περίπτωση του φαίνυλο προπάργυλο αιθέρα (**1**) το 2H-χρωμένιο **1a** και το διμερές **1b** σε σχετική αναλογία 83/17. Μελετώντας την επίδραση διάφορων πρόσθετων (additives) στην αναλογία των **1a/1b** διαπιστώθηκε ότι παρουσία 2 ισοδύναμων Et₃SiH, δεν σχηματίζονται τα προϊόντα κυκλοποίησης, παρά μόνον το άκυκλο προϊόν υδροσιλυλίωσης **1c** σε 82% απόδοση. Οι συνθήκες της αντίδρασης ήταν θέρμανση στους 70 °C για 2 ώρες.



Σχήμα 29: Κυκλοϊσομερείωση και υδροσιλυλίωση της ένωσης **1** καταλυόμενη από Au/TiO₂.

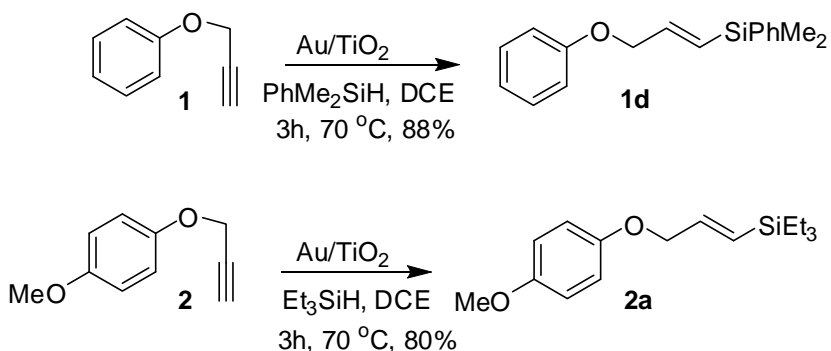
Παρόλο που η υδροσιλυλίωση ενός αλκυνίου (σε περίσσεια) παρουσία 10% mol καταλύτη Au/CeO₂ έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία (βλ. Ενότητα 2.1), στην παρούσα αντίδραση χρησιμοποιήθηκαν μόλις 1% mol καταλύτη, ενώ το αλκύνιο δεν ήταν σε περίσσεια. Το γεγονός αυτό μας ώθησε να εξετάσουμε διεξοδικά την υδροσιλυλίωση μιας σειράς αλκυνίων χρησιμοποιώντας Au/TiO₂ σαν καταλύτη και μια σειρά από διαφορετικά υδροσιλάνια. Τα υδροσιλάνια που χρησιμοποιήθηκαν (Et₃SiH, PhMe₂SiH, Ph₃SiH, (EtO)₃SiH) είναι εμπορικά διαθέσιμα. Όσον αφορά τα αλκύνια, όσα δεν ήταν εμπορικά διαθέσιμα (άρυλο προπάργυλο αιθέρες) παρασκευάστηκαν όπως έχει αναφερθεί στο ΜΔΕ της Χρ. Εφέ, και παρατίθεται στο Σχήμα 30.

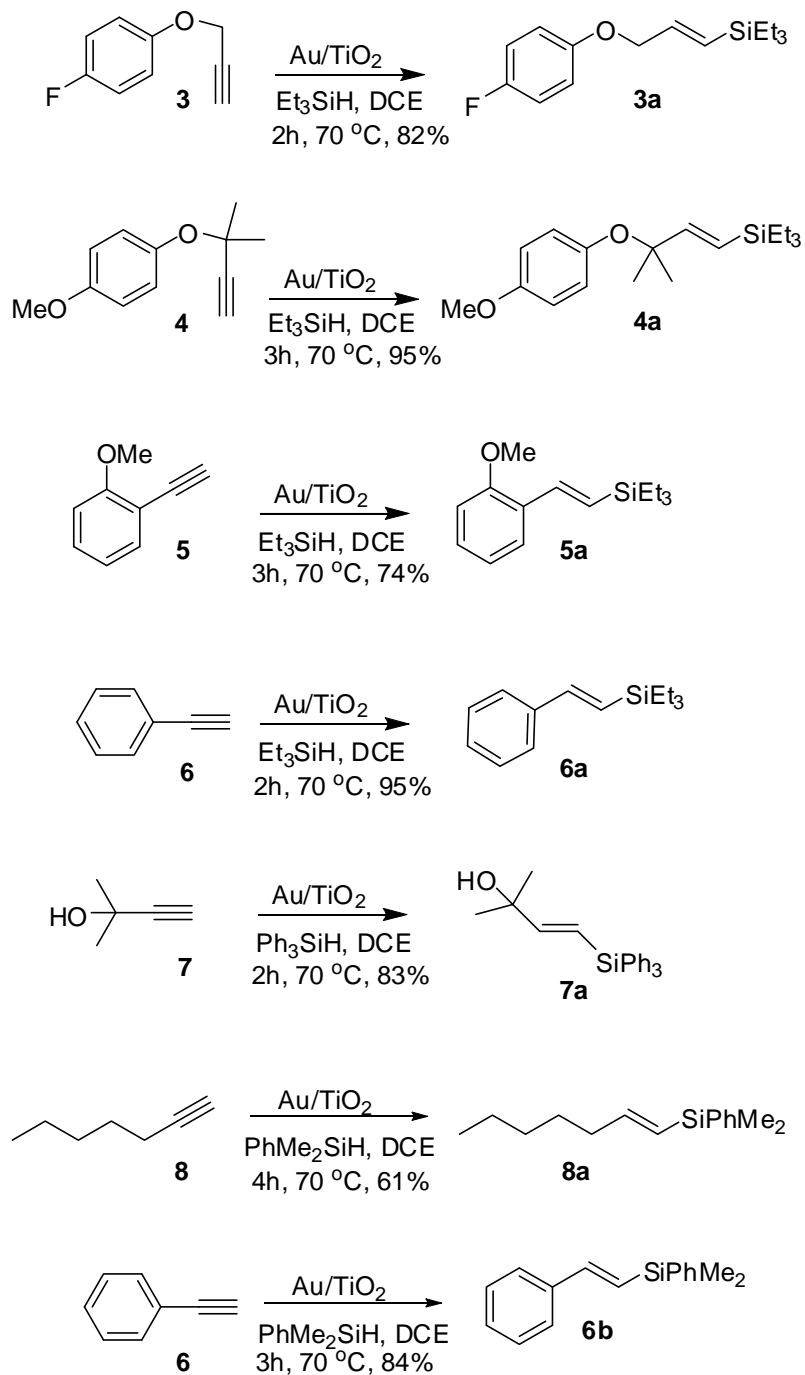


Σχήμα 30: Σύνθεση των άρυλο προπαργυλο αιθέρων.

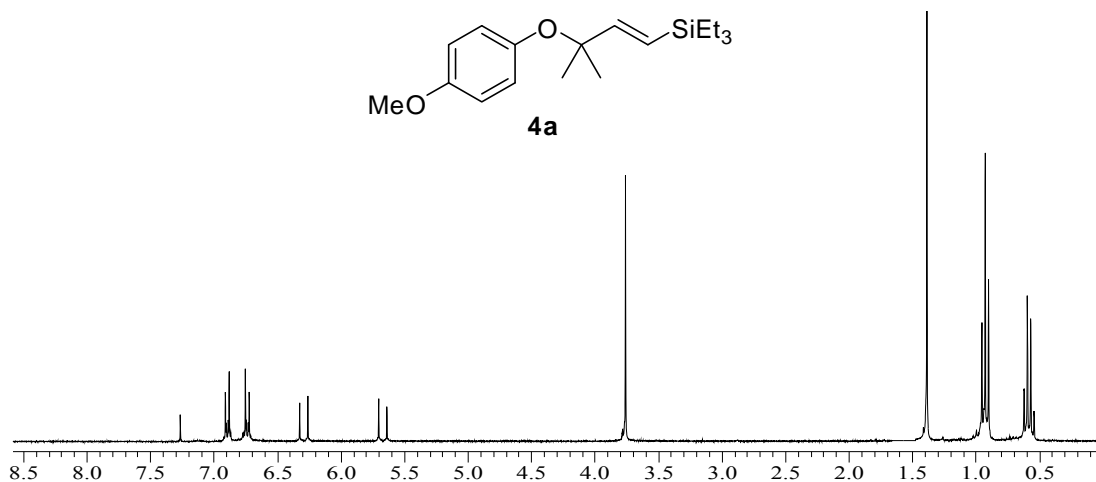
Σε επέκταση της αντίδρασης υδροσιλυλίωσης του άρυλο προπαργυλο αιθέρα **1**, μελετήθηκε στη συνέχεια, η υδροσιλυλίωση των συγγενών υποστρωμάτων **2-4** παρουσία Au/TiO₂ (1% mol) και Et₃SiH. Διαπιστώθηκε ο σχηματισμός των αντίστοιχων E-αλκενυλοσιλανίων, σε απόδοση 80-95% (Σχήμα 31). Η μεθοδολογία της αντίδρασης έχει ως εξής: σε 1 mL 1,2-διχλωροαιθανίου προστίθενται 0.3 mmol από το υπόστρωμα, 0.6 mmol από το υδροσιλάνιο και 60 mg Au/TiO₂ (1% σε Au, 0.003 mmol). Το μείγμα θερμαίνεται στους 70 °C μέχρι την κατανάλωση του υποστρώματος. Ο έλεγχος της αντίδρασης γίνεται χρησιμοποιώντας GC-MS και TLC. Στη συνέχεια το μείγμα διηθείται πάνω από ένα λεπτό στρώμα SiO₂ για να κατακρατηθεί ο καταλύτης. Ακολουθεί απομάκρυνση των διαλυτών και απομόνωση του επιθυμητού αλκενυλοσιλανίου μέσω χρωματογραφίας στήλης.

Η μελέτη υδροσιλυλίωσης επεκτάθηκε στη συνέχεια και στα εμπορικά διαθέσιμα ακραία αλκύνια **5-8**, χρησιμοποιώντας εκτός από Et₃SiH και τα PhMe₂SiH, Ph₃SiH. Τα προϊόντα υδροσιλυλίωσης (Σχήμα 31) σχηματίστηκαν σε ικανοποιητικές αποδόσεις.

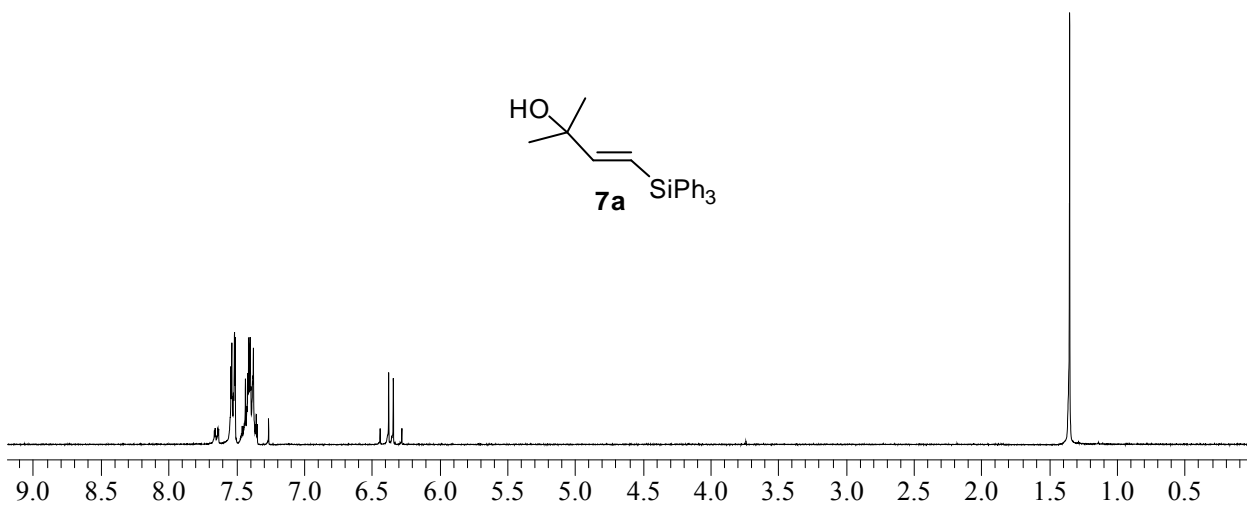




Σχήμα 31: Υδροσιλυλίωση ακραίων αλκυνίων από τριαλκυλοϋδροσιλάνια καταλυόμενη από Au/TiO₂ (1% mol).

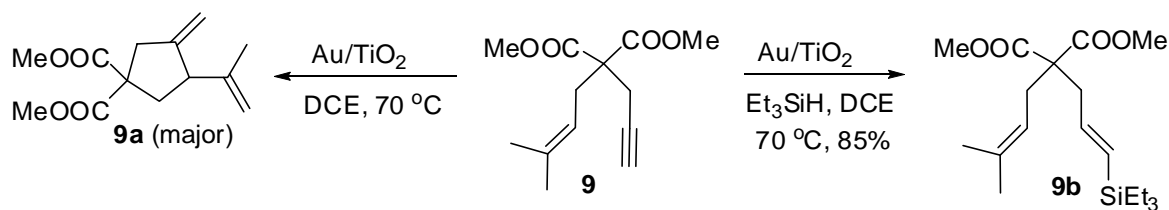


Φάσμα 1: Φάσμα ¹H NMR του αλκενυλοσιλανίου **4a**.



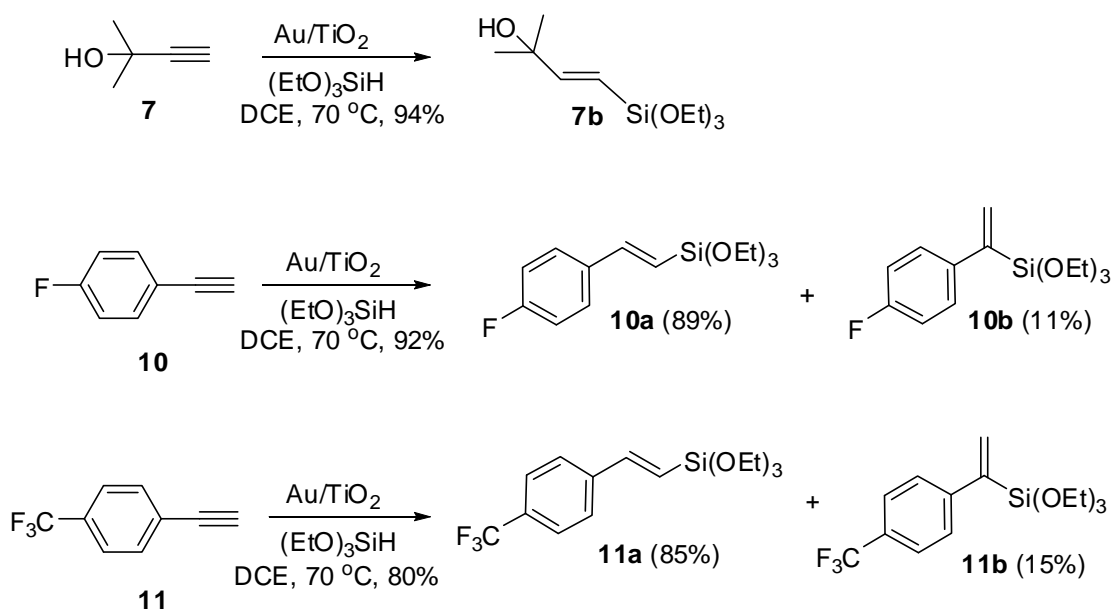
Φάσμα 2: Φάσμα ¹H NMR του αλκενυλοσιλανίου **7a**.

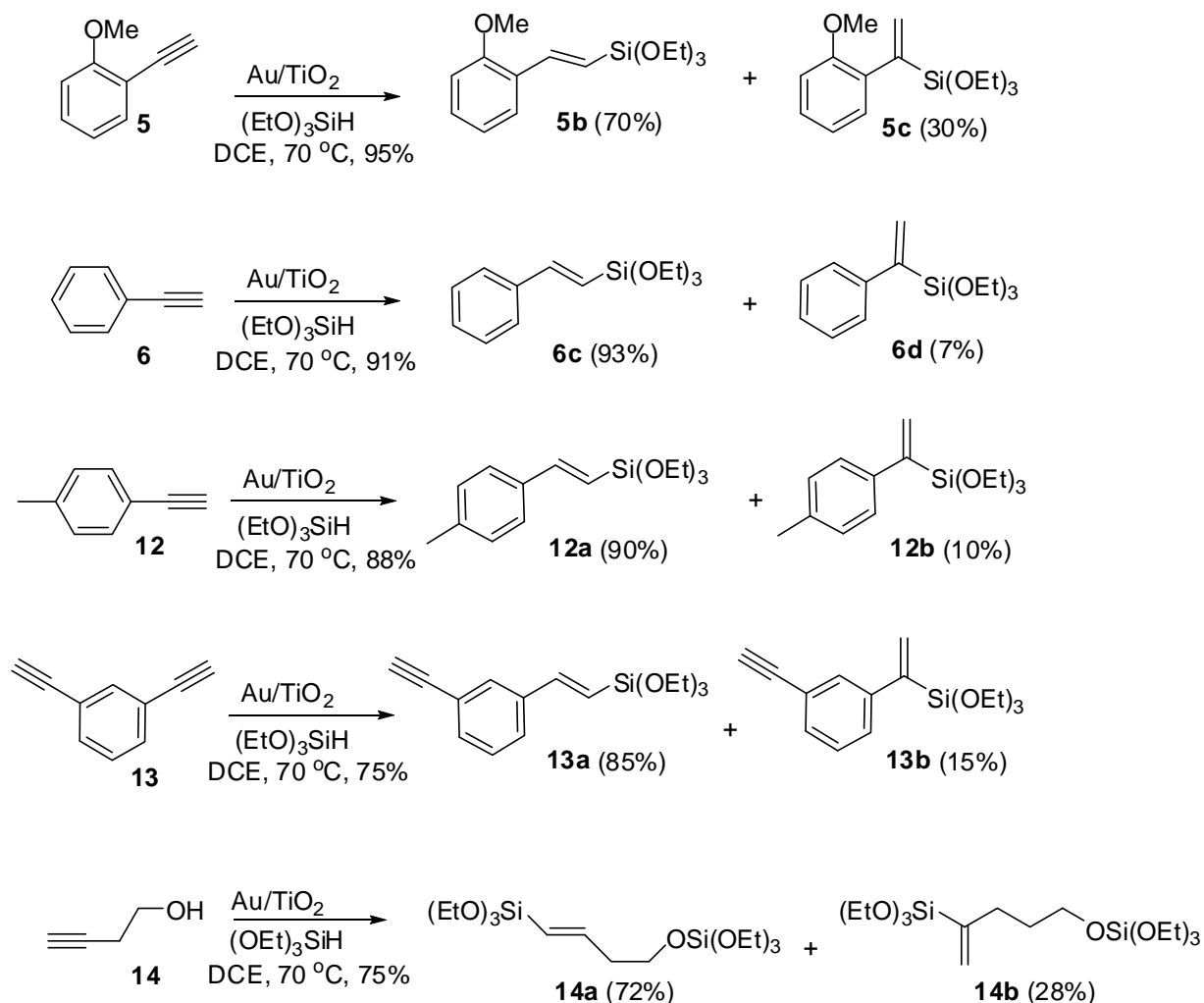
Επεκτείνοντας τη μελέτη μας, εργαστήκαμε με το υπόστρωμα **9** το οποίο ανήκει στην κατηγορία των [1,6]-ενυνίων. Το ενύριο **9** υφίσταται παρουσία Au/TiO₂ κυκλοποίηση σχηματίζοντας σαν κύριο προϊόν το ισομερές **9a** (ερευνητική εργασία X. Γρυπάρη). Ωστόσο, παρουσία 2 ισοδύναμων Et₃SiH σχηματίστηκε μετά από 3.5 ώρες το E-αλκενυλοσιλάνιο **9b** σε υψηλή απόδοση και χωρίς να προκύψουν προϊόντα κυκλοποίησης.



Σχήμα 32: Υδροσιλυλίωση του ενυνίου **9** παρουσία Et_3SiH .

Στη συνέχεια, μελετήσαμε την υδροσιλυλίωση ακραίων αλκυνίων χρησιμοποιώντας το τριαθοξυσιλάνιο (2 ισοδύναμα). Οι αντιδράσεις παρουσία $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ είναι γενικότερα γρηγορότερες σε σχέση με τα αντίστοιχα αλκυλοσιλάνια. Διαπιστώθηκε ότι στην πλειοψηφία των αντιδράσεων, εκτός των β-E ισομερών σχηματίζονται και τα α-ισομερή σε σχετική αναλογία β-E/α-σίλυλο~80/20. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο Σχήμα 33. Στην περίπτωση της ακετυλενικής αλκοόλης **14** διαπιστώθηκε ότι εκτός της υδροσιλυλίωσης πραγματοποιήθηκε και προστασία της υδροξυλομάδας.

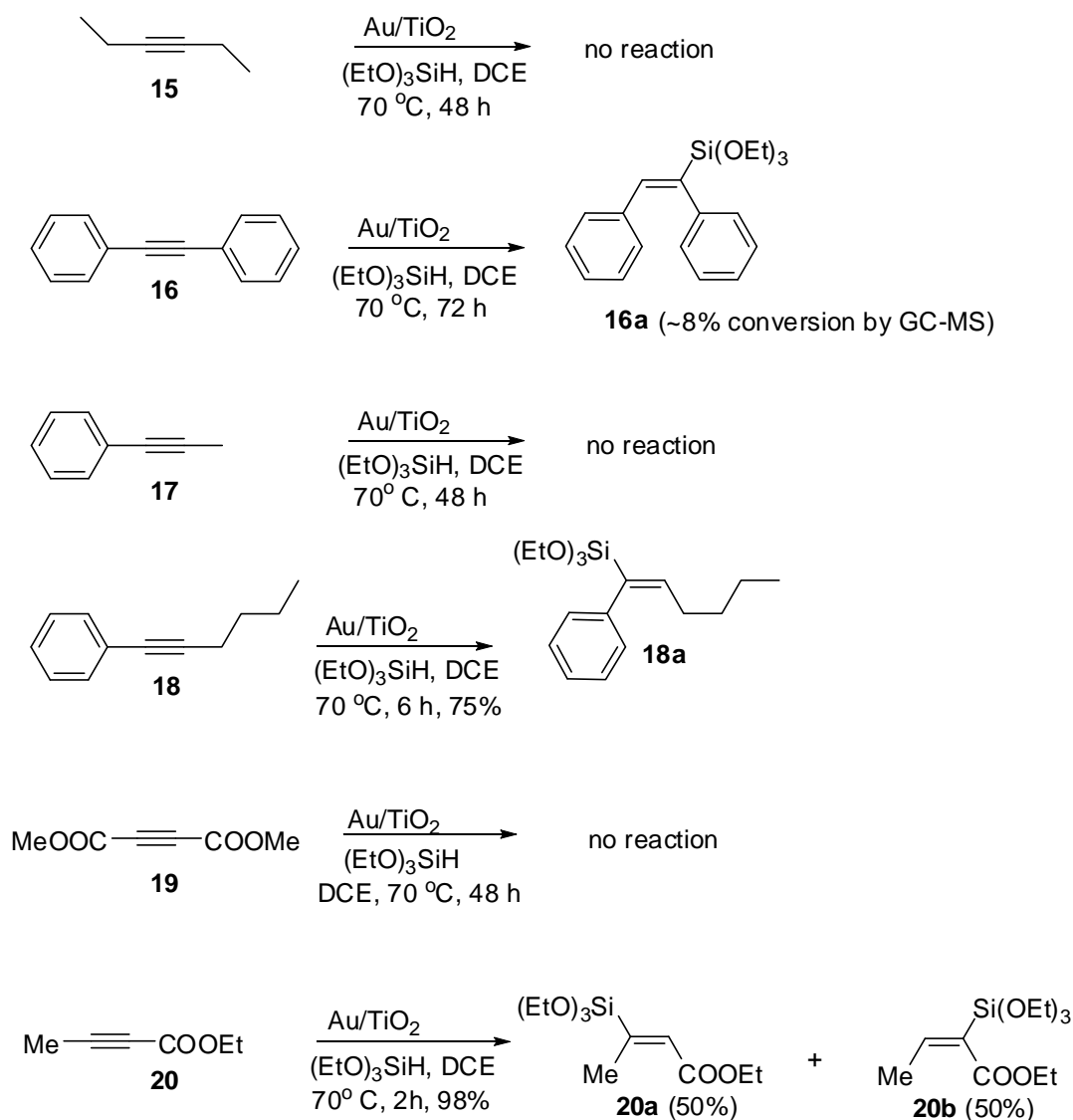




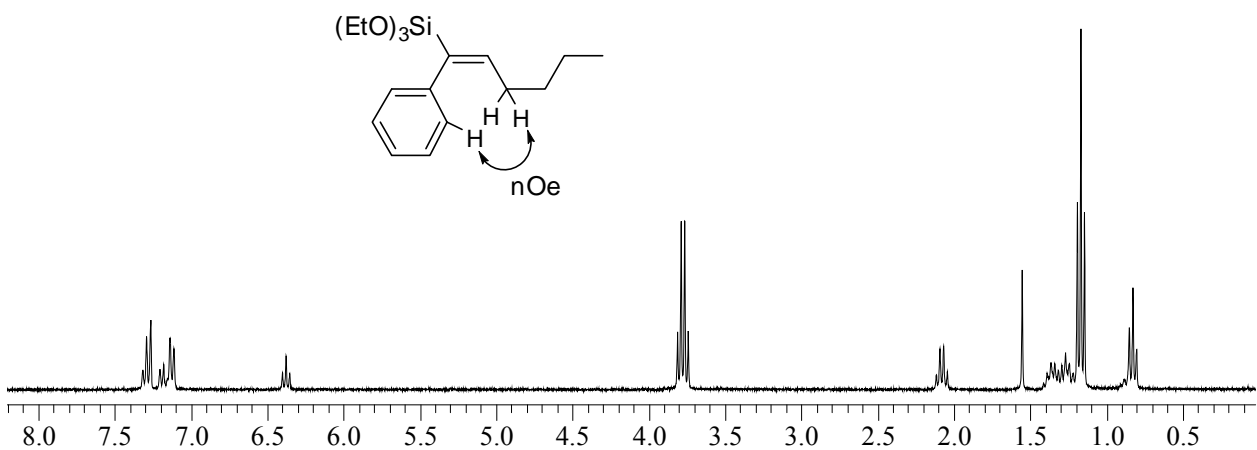
Σχήμα 33: Υδροσιλυλίωση ακραίων αλκυνίων από $(\text{EtO})_3\text{SiH}$, καταλυόμενη από Au/TiO_2 .

Σε αντίθεση με τα ακραία αλκύνια, η υδροσιλυλίωση των οποίων πραγματοποιείται σε πολύ καλές αποδόσεις και τοποεκλεκτικότητα, τα εσωτερικά αλκύνια είναι με ελάχιστες εξαιρέσεις, μη δραστικά υποστρώματα. Τα αποτελέσματα για τα υποστρώματα που εξετάστηκαν παρατίθενται στο Σχήμα 34. Στις περιπτώσεις των υποστρωμάτων **15**, **17** και **19** η υδροσιλυλίωση παρουσία $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ δεν προχώρησε, ούτε μετά το πέρας 48 ωρών. Στην περίπτωση του διφαινυλο ακετυλενίου (**16**), ελέγχοντας την αντίδραση με GC-MS, διαπιστώθηκε ότι το επιθυμητό προϊόν άρχισε να σχηματίζεται μετά από 72 ώρες σε πολύ μικρό ποσοστό (~ 8% μετατροπή) και η αντίδραση προχωρούσε εξαιρετικά αργά. Στην περίπτωση ωστόσο, του 1-φαινυλο-1-εξυνίου (**18**), διαπιστώθηκε ο σχηματισμός του αλκενυλοσιλανίου **18a**

μετά από 6 ώρες σε ικανοποιητική απόδοση (75%). Το αποτέλεσμα αυτό είναι εξαιρετικά παράδοξο, λαμβάνοντας υπόψιν ότι το λιγότερο παρεμποδισμένο αλκύνιο **17** δεν αντέδρασε καθόλου. Η ταυτοποίηση της στερεοχημείας του προϊόντος πραγματοποιήθηκε με πειράματα nOe. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει αύξηση στο σήμα των ορθο-φαινυλικών πρωτονίων με ακτινοβολήση των μεθυλενικών αλληλικών υδρογόνων που συντονίζονται στα 2.1 ppm.

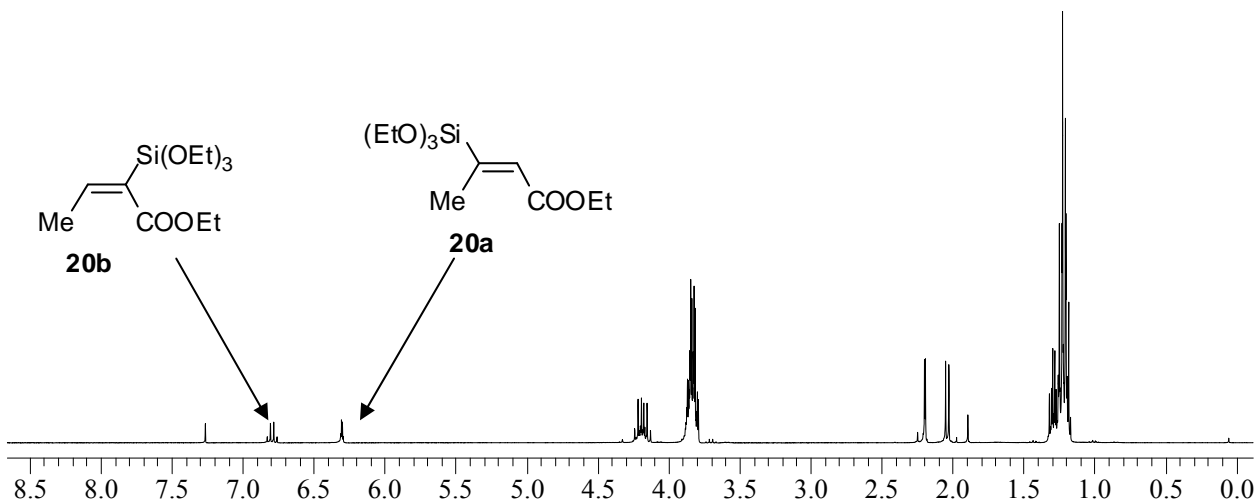


Σχήμα 34: Υδροσιλυλίωση εσωτερικών αλκυνίων καταλυόμενη από Au/TiO₂.



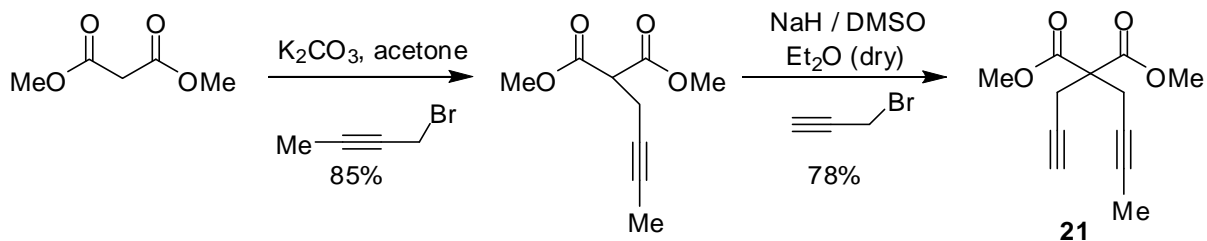
Φάσμα 3: Φάσμα ^1H NMR του αλκενυλοσιλανίου **18a**.

Προς έκπληξή μας, ο ακετυλενικός εστέρας **20** σχημάτισε σχεδόν ποσοτικά τα ισομερή **20a** και **20b** σε σχετική αναλογία 1/1. Το γεγονός αυτό είναι παράδοξο αν λάβουμε υπόψιν μας τον πολύ διαφορετικό ηλεκτρονιακό χαρακτήρα των ανθράκων του τριπλού δεσμού και με το δεδομένο ότι γενικότερα οι αντιδράσεις υδροσιλυλίωσης πραγματοποιούνται μέσω πολικών μηχανισμών, οπότε θα αναμενόταν τοποεκλεκτική αντίδραση.



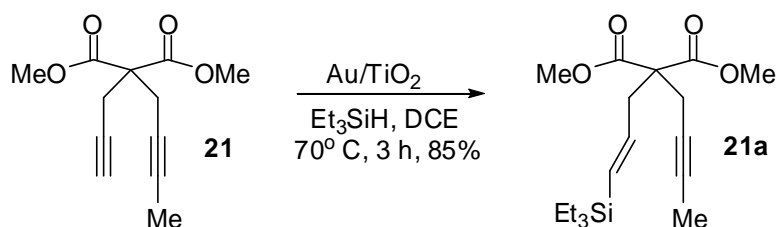
Φάσμα 4: Φάσμα ^1H NMR του μίγματος των προϊόντων **20a** και **20b**.

Η παρατήρηση ότι τα εσωτερικά αλκύνια δεν είναι δραστικά σε αντιδράσεις υδροσιλυλίωσης μας ώθησε σαν επιβεβαίωση στη μελέτη του υποστρώματος **21**, το οποίο φέρει δύο τριπλούς δεσμούς, έναν ακραίο και έναν εσωτερικό. Η σύνθεση του διυνίου **21** πραγματοποιήθηκε με σταδιακή διπλή αλκυλίωση του μηλονικού διμεθυλεστέρα, όπως παρατίθεται στο Σχήμα 35.

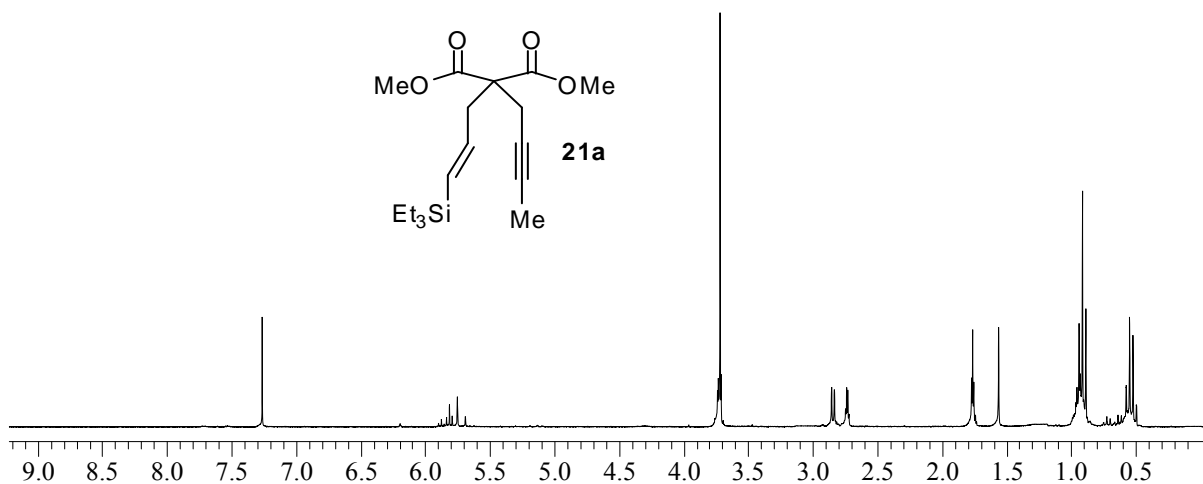


Σχήμα 35: Σύνθεση του διωνίου **21**.

Διαπιστώθηκε παρουσία δύο ισοδύναμων Et_3SiH (70°C , 3 h), ο επιλεκτικός και τοποεκλεκτικός σχηματισμός του προϊόντος **21a** σε απόδοση 85% με το εσωτερικό αλκύνιο να παραμένει ανέπαφο.

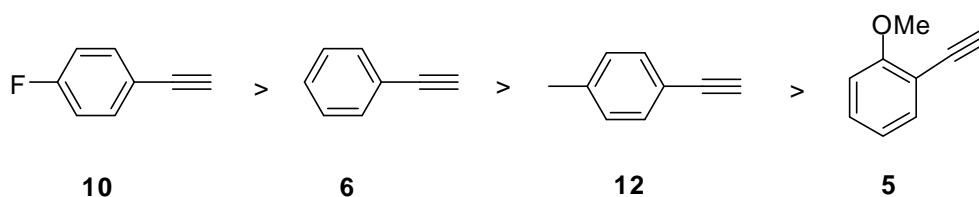


Σχήμα 36: Τοποεκλεκτική υδροσιλλίωση του διωνίου **21**.



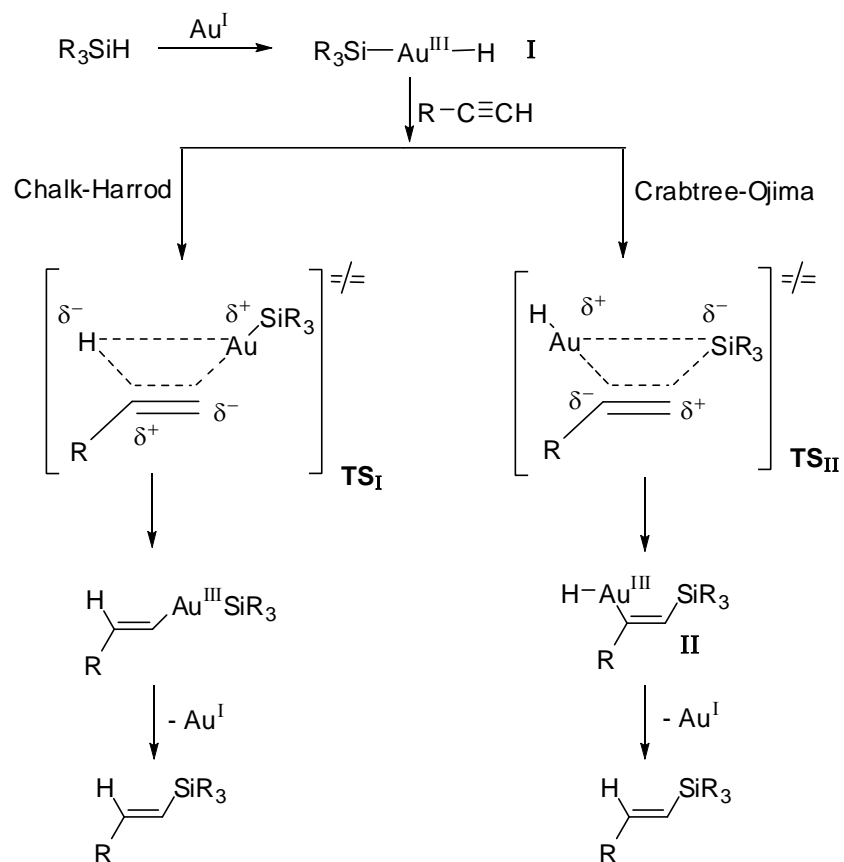
Φάσμα 5: Φάσμα ^1H NMR του προϊόντος υδροσιλλίωσης **21a**.

Προκειμένου να προτείνουμε το μηχανισμό της αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν κινητικές τύπου Hammett στην περίπτωση των ακραίων αρυλο αλκυνίων. Οι κινητικές πραγματοποιήθηκαν σε ισομοριακά μίγματα των προς συναγωνισμό υποστροφμάτων χρησιμοποιώντας 0.5-1 ισοδύναμα Et_3SiH , με GC-MS ή NMR. Διαπιστώθηκε ότι άρυλο αλκύνια με υποκαταστάτη δέκτη ηλεκτρονίων αντιδρούν ταχύτερα έναντι αυτών που έχουν υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων (Σχήμα 37). Πιο συγκεκριμένα, το p-F-φαινυλο ακετυλένιο (**10**) αντιδρά 2.5 φορές ταχύτερα έναντι του φαινυλο ακετυλενίου (**6**), το οποίο με τη σειρά του αντιδρά 2 φορές ταχύτερα έναντι του p-τολυλο ακετυλενίου (**12**). Επίσης, το **10** αντιδρά περίπου 6 φορές ταχύτερα σε σχέση με το ο-μεθοξυ-υποκατεστημένο **5**. Το αποτέλεσμα αυτό καταδεικνύει ότι στη μεταβατική κατάσταση της αντίδρασης αναπτύσσεται μερικό αρνητικό φορτίο στον α-άνθρακα (βενζυλικό) ως προς την αρυλομάδα.



Σχήμα 37: Σύγκριση ταχυτήτων υδροσιλυλίωσης άρυλο αλκυνίων.

Αναφορικά με το μηχανισμό, προτείνεται ότι ο κλασικός μηχανισμός Chalk-Harrod (Σχήμα 19) μπορεί να αποκλειστεί στη βάση των κινητικών που πραγματοποιήσαμε, αφού στη μεταβατική κατάσταση της αντίδρασης υπάρχει ανάπτυξη θετικού φορτίου στον βενζυλικό άνθρακα (TS_I , Σχήμα 38). Ο μηχανισμός Crabtree-Ojima (Σχήμα 21) είναι σε συμφωνία με τα παρατηρούμενα αποτελέσματα αφού προϋποθέτει ανάπτυξη αρνητικού φορτίου στον βενζυλικό άνθρακα στη μεταβατική κατάσταση της αντίδρασης (TS_{II} , Σχήμα 38). Προτείνεται ότι οι ενεργές καταλυτικές θέσεις (active sites) στην επιφάνεια του Au/TiO_2 είναι Au^I , ο οποίος μετά από οξειδωτική σχάση του σ -δεσμού Si-H (oxidative insertion), σχηματίζει το ενδιάμεσο $\text{R}_3\text{SiAu}^{III}\text{H}$ (**I**), το οποίο στη συνέχεια μέσω της μεταβατικής κατάστασης TS_{II} οδηγεί στο σχηματισμό του προϊόντος προσθήκης **II**. Τέλος με αναγωγική απόσπαση (reductive elimination) Au^I σχηματίζεται το β-E προϊόν υδροσιλυλίωσης.

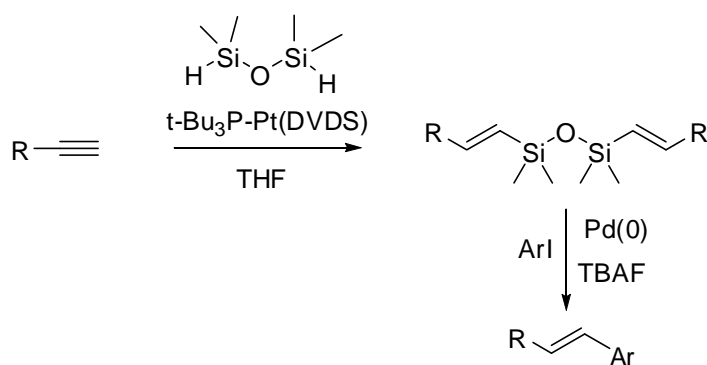


Σχήμα 38: Προτεινόμενος μηχανισμός της υδροσιλυλίωσης αλκυνίων καταλύομενης από Au^I μέσω της μεταβατικής κατάστασης **TS_{II}**.

2.3 Οξειδωτική κυκλοπροσθήκη του 1,1,3,3-τετραμεθυλοσιλοξανίου σε αλκύνια καταλυόμενη από Au/TiO₂

Στα πλαίσια της επέκτασης των μελετών μας όσον αφορά την υδροσιλυλίωση αλκυνίων, ασχοληθήκαμε με ένα διυδροσιλάνιο, το 1,1,3,3-τετραμεθυλοδισιλοξάνιο (TMDS). Είναι γνωστό ότι παρουσία του TMDS, τα ακραία αλκύνια υπόκεινται σε τοποεκλεκτική υδροσιλυλίωση, καταλυόμενη από t-Bu₃P-Pt(DVDS) και σχηματίζουν διαλκενυλο-δισιλοξάνια⁸¹ (Σχήμα 39). Τα προϊόντα αυτά αποδείχτηκαν ιδανικά υποστρώματα για αντιδράσεις σύζευξης

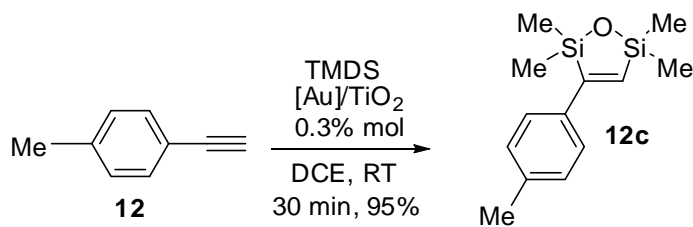
C-C με άρυλο ιωδίδιο (Himaya cross coupling) καταλυόμενες από Pd, οδηγώντας στη σύνθεση άρυλο αλκενίων.⁸²⁻⁸⁴



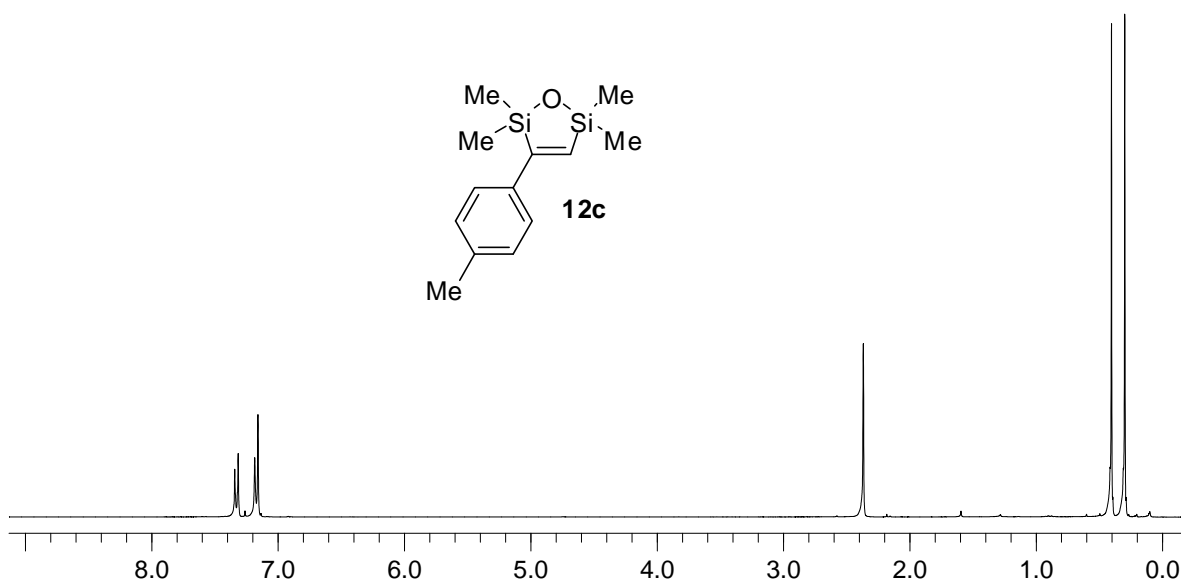
Σχήμα 39: Προσθήκη του TMDS σε ακραία αλκύνια καταλυόμενη από t-Bu₃P-Pt(DVDS) και περαιτέρω παραγωγή των προϊόντων προσθήκης μέσω σύζευξης Himaya.

Το πρώτο υπόστρωμα που δοκιμάσαμε στα πλαίσια αυτής της μελέτης ήταν το p-τολυλο-ακετυλένιο (1 ισοδύναμο αλκυνίου, 3 ισοδύναμα TMDS, 1% mol καταλύτη, 70 °C, 3 h). Προς έκπληξή μας, το μοναδικό προϊόν που σχηματίστηκε κατόπιν ανάλυσης με NMR, MS, HRMS ήταν το 2,2,5,5-τετραμεθυλο-3-τολυλο-2,5-διυδρο-1,2,5-οξαδισιλόλιο (**12c**, Σχήμα 40). Δεν σχηματίστηκε καθόλου το αναμενόμενο απλό ή διπλό προϊόν υδροσιλυλίωσης, ενώ στο σχηματιζόμενο προϊόν απουσίαζαν δύο άτομα υδρογόνου, ενδεικτικό μιας οξειδωτικής διαδικασίας. Μειώνοντας τα ισοδύναμα του TMDS από 3 σε 1.2, καθώς και πραγματοποιώντας την αντίδραση σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας μόλις 0.3% mol καταλύτη, διαπιστώθηκε ότι ήταν και πάλι επιτυχής. Σε 30 λεπτά το αντιδρών είχε καταναλωθεί και είχε σχηματιστεί το επιθυμητό οξαδισιλόλιο σε απόδοση περίπου 95%. Αξίζει να σημειωθεί, ότι κατά την προσθήκη του καταλύτη (Au/TiO₂) στο μίγμα που περιείχε το υπόστρωμα, το TMDS και το

διαλύτη, παρατηρήθηκε έντονη δημιουργία φυσαλίδων, οφειλόμενων στην παραγωγή αέριου υδρογόνου.

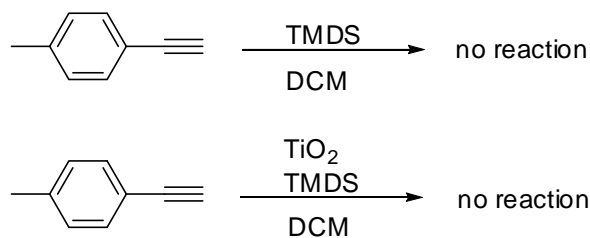


Σχήμα 40: Προσθήκη του 1,1,3,3-τετραμεθυλοσιλοξανίου στο p-τολυλο-ακετυλένιο (**12**) καταλύομενη από Au/TiO₂.



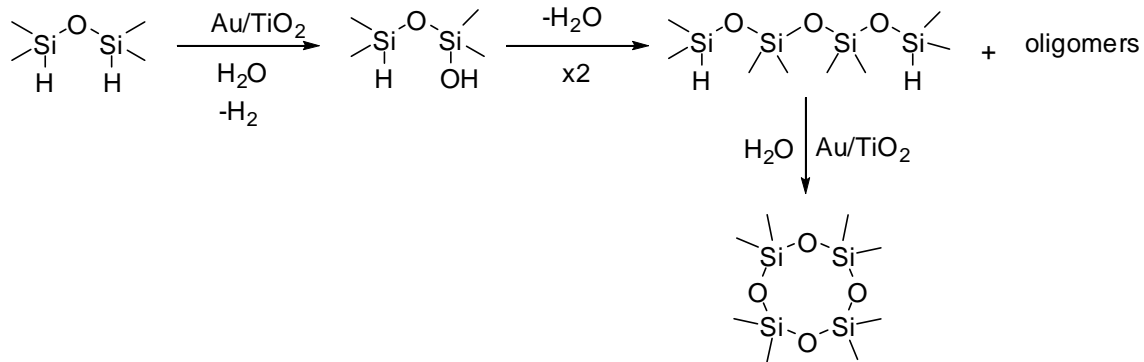
Φάσμα 6: Φάσμα ¹H NMR του προϊόντος κυκλοπροσθήκης **12c**.

Για να εξακριβώσουμε ότι ο σχηματισμός του προϊόντος οφείλεται στην καταλυτική δράση του Au/TiO₂, πραγματοποιήθηκαν τα ακόλουθα πειράματα (Σχήμα 41): Αρχικά, τοποθετήσαμε σε συνθήκες αντίδρασης το αλκύνιο και το τετραμεθυλοσιλοξάνιο, χωρίς την παρουσία του καταλύτη και δεν παρατηρήθηκε καμία ένδειξη σχηματισμού προϊόντος μετά από 2 ώρες στους 70 °C. Στη συνέχεια, επαναλάβαμε τη διαδικασία, χρησιμοποιώντας αντί για Au/TiO₂, απλώς TiO₂, χωρίς και πάλι να έχουμε παρατηρούμενη αντίδραση. Έτσι, επιβεβαιώσαμε ότι τα νανοσωματίδια χρυσού ευθύνονται για το σχηματισμό του οξαδισιλολίου.

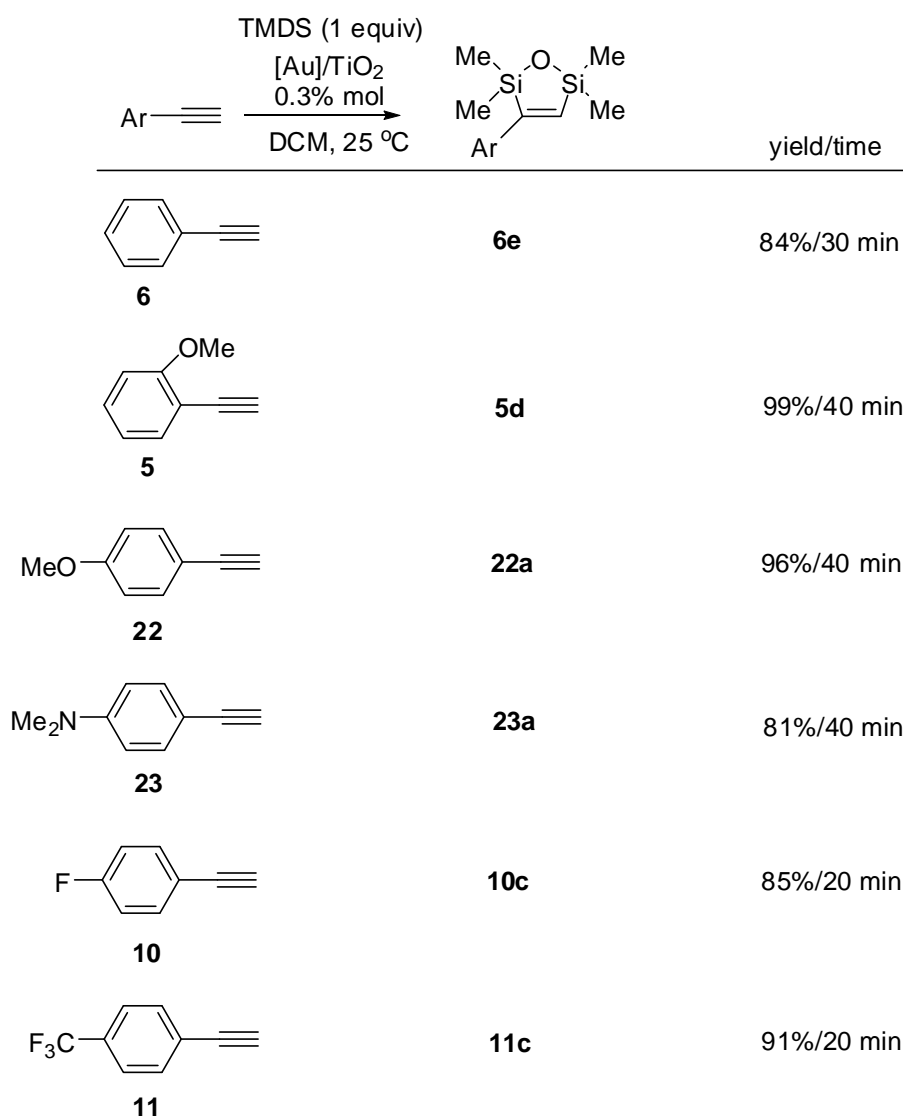


Σχήμα 41: Πειράματα επιβεβαίωσης της καταλυτικής δράσης των νανοσωματιδίων χρυσού.

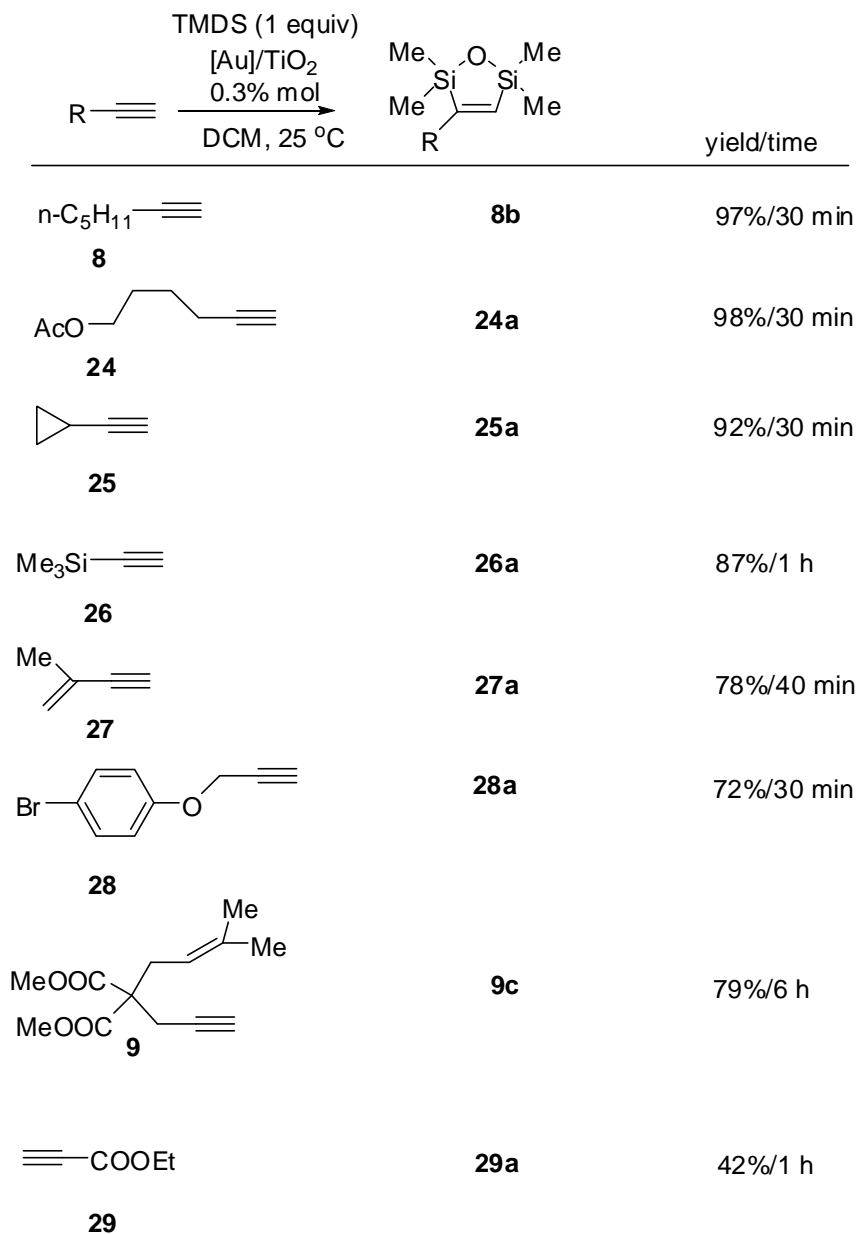
Ωθούμενοι από τα παραπάνω, εξετάσαμε μια σειρά υποστρωμάτων ακραίων και εσωτερικών αλκυνίων. Γενικότερα, όσον αφορά τα ακραία αλκύνια, η αντίδραση της οξειδωτικής κυκλοπροσθήκης ήταν γενική και πραγματοποιείται σε υψηλές αποδόσεις για την πλειοψηφία των υποστρωμάτων.⁸⁵ Τα εσωτερικά αλκύνια από την άλλη, είναι λιγότερο δραστικά και η σχετική απόδοση των προϊόντων κυκλοπροσθήκης ήταν αρκετά μικρότερη. Αρχικά λοιπόν, εξετάστηκε μια σειρά από αρυλο υποκατεστημένα ακραία αλκύνια (Σχήμα 43). Σε όλες τις περιπτώσεις σχηματίστηκαν σε υψηλή απόδοση (81-99%) τα προϊόντα της οξειδωτικής κυκλοπροσθήκης. Στα υποστρώματα όπου η απόδοση ήταν μικρότερη, σχηματίστηκαν σε μικρή αναλογία (<10%) είτε προϊόντα υδροσιλυλίωσης, είτε προϊόντα αναγωγής του τριπλού δεσμού σε διπλό (ανάλυση του μίγματος της αντίδρασης με NMR και GC-MS). Για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων δεν είναι απαραίτητη αδρανής ατμόσφαιρα, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και μια ευρεία ποικιλία από μη ξηρούς διαλύτες (1,2-διχλωροαιθάνιο, THF, οξικός αιθυλεστέρας, τολουόλιο, χλωροφόρμιο). Σε αυτή την περίπτωση απαιτείται μια μικρή περίσσεια TMDS της τάξεως του 10-20%, αφού μέρος του TMDS υδρολύεται από την υγρασία του διαλύτη σχηματίζοντας, σε αρχικό στάδιο, σαν κύριο προϊόν το 1,1,3,3,5,5,7,7-οκταμεθυλοτετρασιλοξάνιο (διμερές) και σε μικρότερο ποσοστό το οκταμεθυλο-κυκλοτετρασιλοξάνιο (κυκλικό διμερές) και άλλα ολιγομερή (Σχήμα 42). Σε παρατεταμένους χρόνους αντίδρασης (π.χ. 24 h) προκύπτει κυρίως το κυκλικό διμερές, από την οξειδωτική υδρόλυση του αρχικά σχηματισθέντος 1,1,3,3,5,5,7,7-οκταμεθυλοτετρασιλοξανίου. Η αντίδραση προφανέστατα καταλύεται από τα νανοσωματίδια Au. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πρόσφατα παραδείγματα οξειδωτικής υδρόλυσης σιλανίων καταλυόμενης από σύμπλοκα του Au ή νανοσωματίδια Au.⁸⁶⁻⁸⁷



Σχήμα 42: Οξειδωτική υδρόλυση του TMDS καταλύομενη από Au/TiO₂.



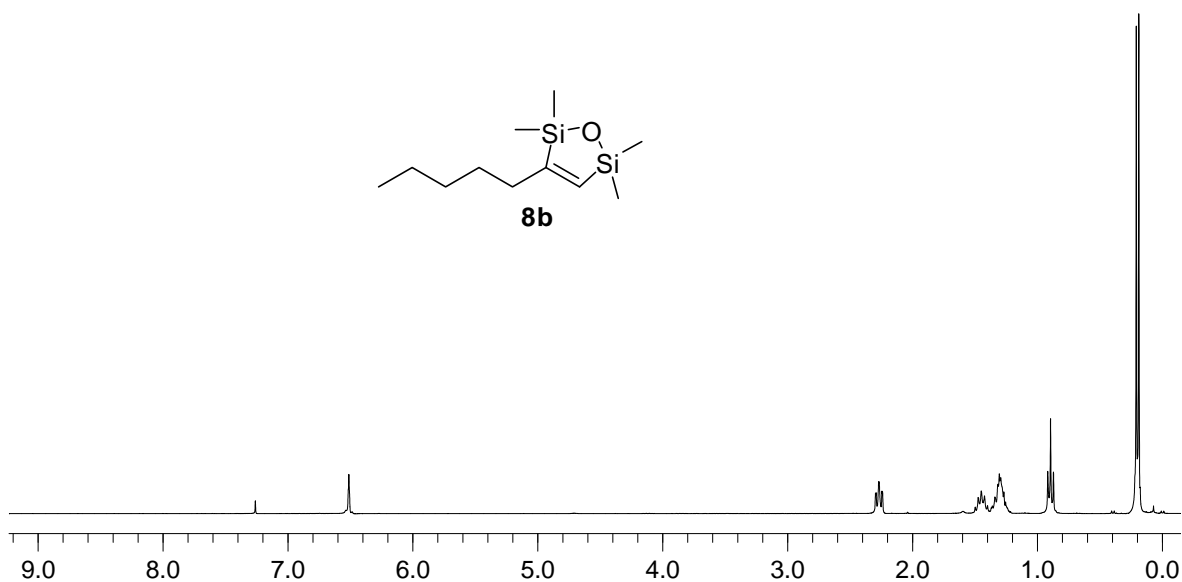
Σχήμα 43: Οξειδωτική κυκλοπροσθήκη του TMDS σε ακραία αρωματικά αλκύνια.



Σχήμα 44: Οξειδωτική κυκλοπροσθήκη του TMDS σε αλκυλο-υποκατεστημένα ακραία αλκύνια.

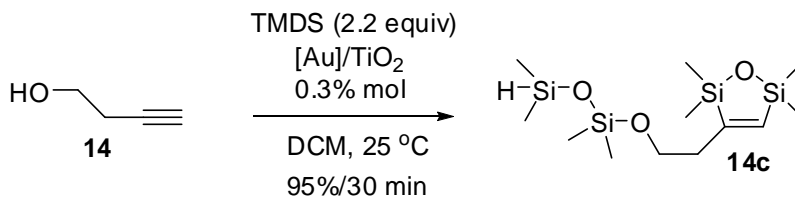
Όπως και στην περίπτωση των αρυλο-υποκατεστημένων ακραίων αλκυνίων, μια σειρά από άλκυλο-υποκατεστημένα αλκύνια καθώς και ο εστέρας **29** έδωσαν σε υψηλές αποδόσεις τα αντίστοιχα προϊόντα οξειδωτικής κυκλοπροσθήκης (Σχήμα 44). Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα υποστρώματα **27** και **9** οδήγησαν στο σχηματισμό των αντίστοιχων οξαδισιλολίων παρά την

ύπαρξη πυρηνόφιλων διπλών δεσμών C-C που εν δυνάμει θα μπορούσαν να αντιδράσουν με το TMDS. Ο άρυλο προπάργυλο αιθέρας **28** δεν σχημάτισε προϊόντα ενδομοριακής κυκλοποίησης (βλ. Σχήμα 15) παρά μόνον οξειδωτικής κυκλοπροσθήκης. Στην περίπτωση του αλκυνίου **29** η απόδοση της αντίδρασης ήταν μικρότερη λόγω σχηματισμού ενός μίγματος παραπροϊόντων πέραν του **29a**.

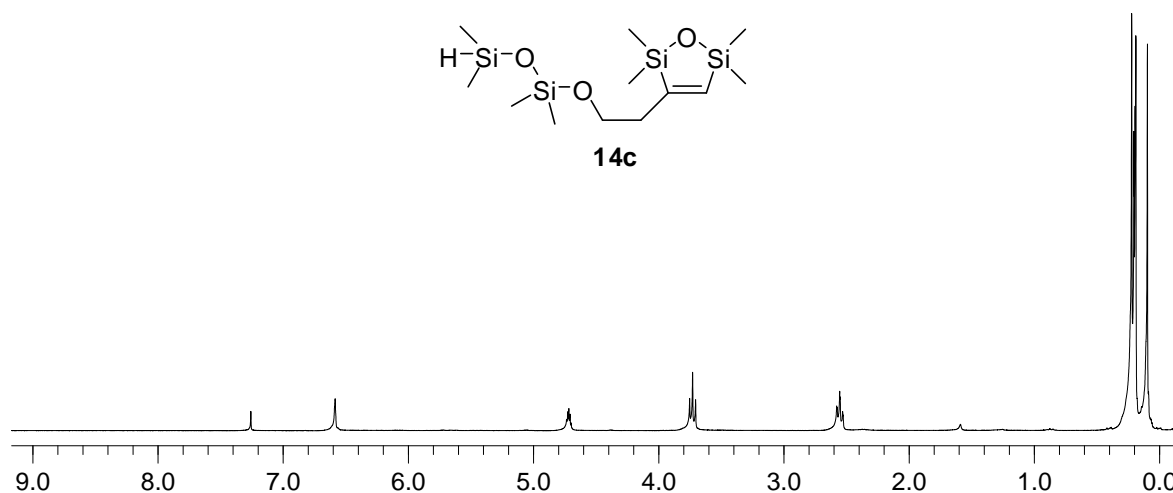


Φάσμα 7: Φάσμα ^1H NMR του προϊόντος οξειδωτικής κυκλοπροσθήκης **8b**.

Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσίασε η περίπτωση μελέτης της αντίδρασης του υποστρώματος **14** (3-βουτυν-1-όλη), όπου χρησιμοποιώντας 2.2 ισοδύναμα TMDS διαπιστώθηκε ο αποκλειστικός σχηματισμός του προϊόντος **14c**.

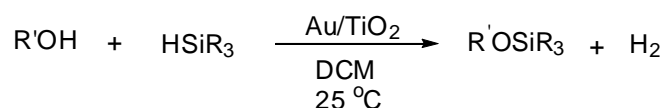


Σχήμα 45 : Αντίδραση της 3-βουτυν-1-όλης με 2 ισοδύναμα TMDS καταλυόμενη από Au/TiO₂.



Φάσμα 8: Φάσμα ^1H NMR του προϊόντος **14c**.

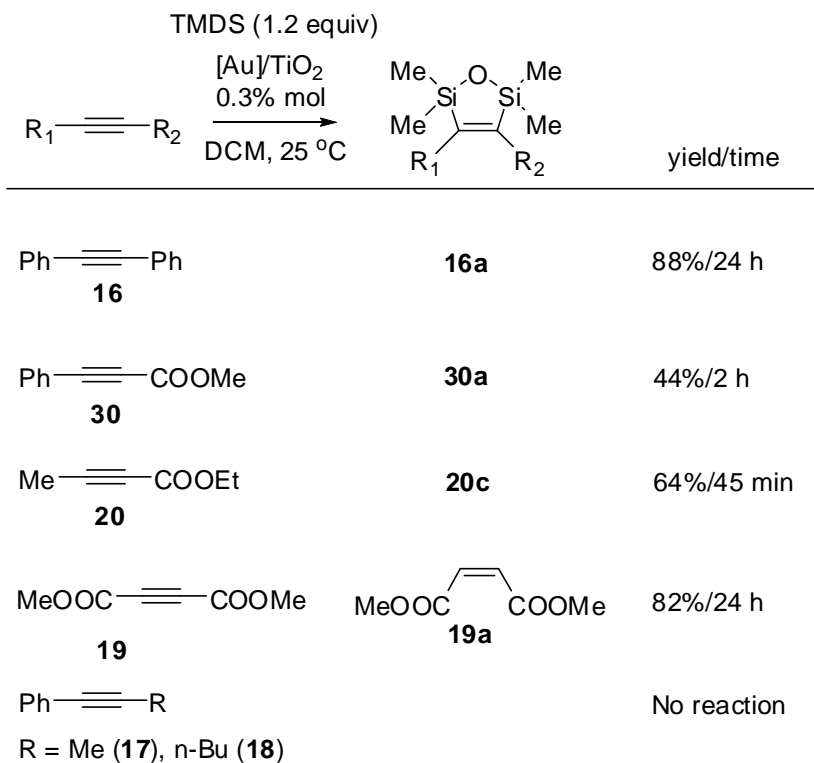
Στο προϊόν **14c** έχουν ενσωματωθεί δύο μόρια TMDS. Το ένα για να σχηματίσει το δακτύλιο του διυδρο-1,2,5-οξαδισιλολίου και το άλλο λειτουργώντας ως προστατευτική ομάδα για την αλκοόλη. Το αποτέλεσμα αυτό καταδεικνύει ότι το TMDS και ενδεχομένως άλλα μονοϋδροσιλάνια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν προστατευτικές ομάδες αλκοολών με αποβολή ενός μορίου H_2 . Η παρατήρηση αυτή είναι πράγματι αληθής, αφού πρόσφατη εργασία στο εργαστήριό μας από τους Χ. Γρυπάρη και Γ. Ταμπακόπουλο καταδεικνύει τη γενικότητα αυτής της αντίδρασης (Σχήμα 46).



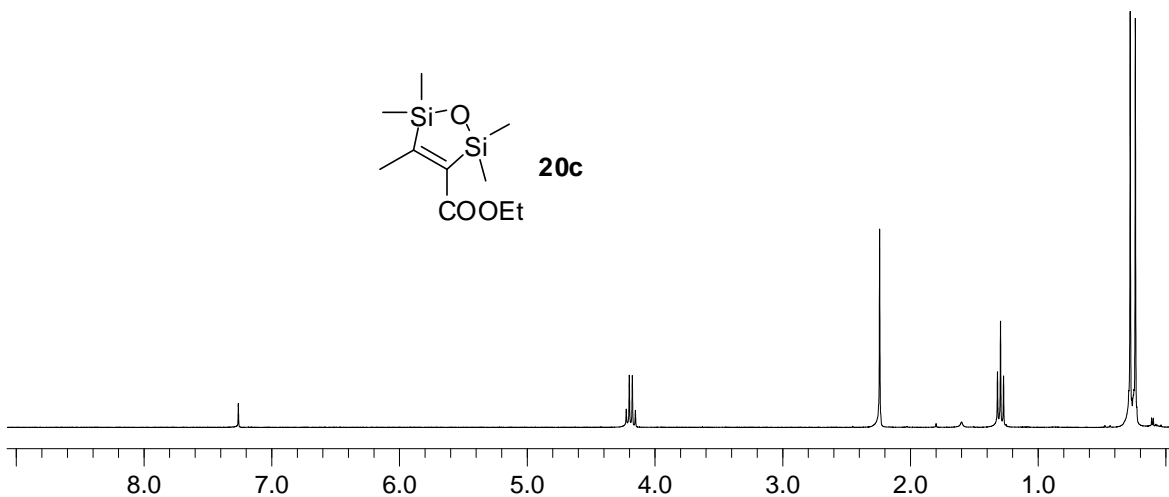
Σχήμα 46 : Προστασία αλκοολών με υδροσιλάνια καταλυόμενη από Au/TiO_2 .

Όπως προαναφέρθηκε, τα εσωτερικά αλκύνια είναι είτε λιγότερο δραστικά, είτε τελείως αδρανή. Τα υποστρώματα που μελετήθηκαν παρατίθενται στο Σχήμα 47. Την έκπληξή μας προκάλεσε η μη δραστικότητα των αλκυνίων **31** και **32**. Το υπόστρωμα **19** δεν έδωσε ούτε προϊόν κυκλοπροσθήκης, αλλά ούτε και υδροσιλυλίωσης. Αντίθετα, σχηματίστηκε το αντίστοιχο προϊόν *cis*-αναγωγής (μηλεϊνικός διμεθυλεστερας). Είναι πιθανό η αναγωγή να προχωρά μέσω καταλυόμενης από χρυσό υδρογόνωσης⁸⁸ από το αέριο υδρογόνο που παράγεται από την

οξειδωτική υδρόλυση του TMDS, αφού η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε ανοιχτή φιάλη. Η χαμηλότερη απόδοση στην περίπτωση των εστέρων **20** και **30** οφείλεται στο σχηματισμό παραπροϊόντων υδροσιλιλίωσης ($^1\text{H NMR}$ αντίδρασης).

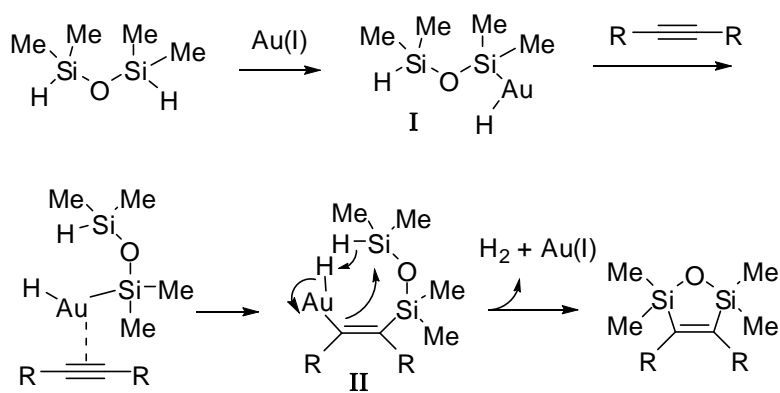


Σχήμα 47: Αντίδραση του TMDS σε εσωτερικά αλκύνια παρουσία Au/TiO₂.



Φάσμα 9: Φάσμα $^1\text{H NMR}$ του προϊόντος **20c**.

Όσον αφορά το μηχανισμό της αντίδρασης, αρχικά αποκλείουμε ένα κλασικό μηχανισμό Chalk-Harrod ο οποίος προϋποθέτει το σχηματισμό δεσμού C-H από την αντίδραση του $\text{HMe}_2\text{Si-O-SiMe}_2\text{-Au-H}$ (ενδιάμεσο **I**, Σχήμα 48) με τον τριπλό δεσμό C-C. Μια περισσότερο ορθολογική εξήγηση για την παρατηρούμενη αντίδραση οξειδωτικής κυκλοπροσθήκης μπορεί να χρησιμοποιήσει ένα τροποποιημένο μηχανισμό Crabtree-Ojima. Έτσι, έχουμε την εισαγωγή του δεσμού Au-Si στο αλκύνιο (ενδιάμεσο **II**), ακολουθούμενη από ενδομοριακή αποβολή H_2 και Au(I), οδηγώντας στο σχηματισμό των επιθυμητών κυκλοπροϊόντων. Στο ενδιάμεσο **I** ο Au είναι στην οξειδωτική βαθμίδα III, όπως και στο ενδιάμεσο **II**.

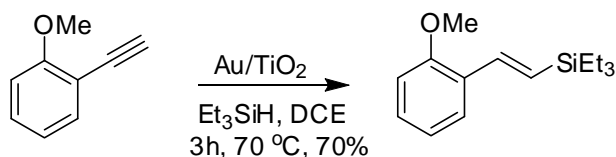


Σχήμα 48: Ένας πιθανός μηχανισμός οξειδωτικής κυκλοπροσθήκης του TMDS σε αλκύνια καταλυόμενη από Au/TiO₂

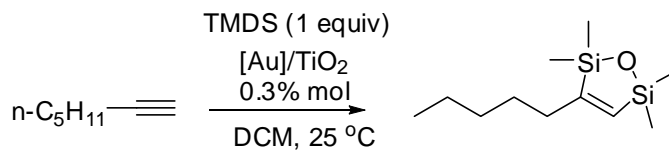
ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής εργασίας διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα:

- Νανοδομημένα χρυσά στην επιφάνεια TiO_2 (~ 1% mol) καταλύουν την τοποεκλεκτική υδροσιλυλίωση αλκυνίων σε υψηλές αποδόσεις.
- Τα ακραία αλκύνια είναι δραστικά υποστρώματα, ενώ τα εσωτερικά είναι λιγότερο δραστικά ή και εντελώς αδρανή.



- Ο μηχανισμός της αντίδρασης στη βάση των κινητικών μελετών είναι σε συμφωνία με έναν τροποποιημένο καταλυτικό κύκλο τύπου Crabtree-Ojima.
- Παρουσία 1,1,3,3-τετραμεθυλοδισιλοξάνιου (TMDS) τα αλκύνια υφίστανται οξειδωτική κυκλοπροσθήκη με αποβολή H_2 , καταλύομενη από Au/TiO_2 για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία.



- Στην οξειδωτική κυκλοπροσθήκη, όπως και στην υδροσιλυλίωση, τα ακραία αλκύνια είναι πιο δραστικά έναντι των εσωτερικών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Όργανα, διατάξεις και γενικές πειραματικές τεχνικές

Τα φάσματα ^1H NMR, ^{13}C NMR και τα πειράματα nOe ελήφθησαν, σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3), σε φασματόμετρα 300 και 500 MHz της Bruker.

Τα φάσματα μάζας (EI) ελήφθησαν σε φασματογράφο GC-MS μοντέλο Shimadzu GCMS-QP5050, που φέρει τριχοειδή στήλη QHR-47 30 μέτρων, ενώ τα φάσματα HRMS από την ομάδα του ProFI στο I.T.E.

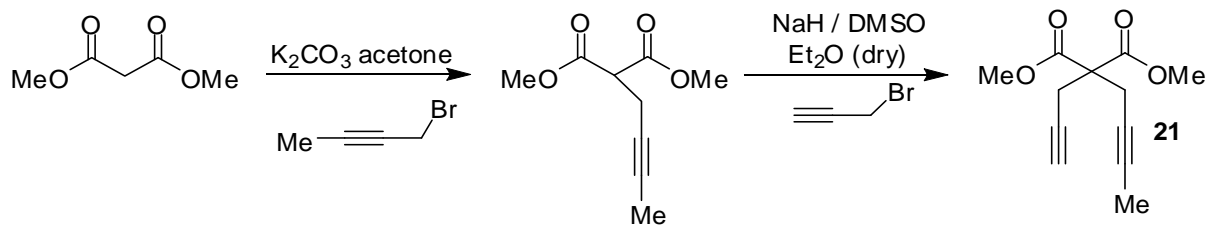
Ο διαχωρισμός και καθαρισμός των προϊόντων των αντιδράσεων πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφία στήλης, μεσαίας πίεσης (flash column chromatography) χρησιμοποιώντας ως υλικό πλήρωσης SiO_2 (silica gel), ενώ οι χρωματογραφικές αναλύσεις λεπτής στοιβάδας (TLC) έγιναν με πλακίδια από SiO_2 , τα οποία μετά την ανάπτυξή τους στο ανάλογο σύστημα διαλυτών εμβαπτίζονταν σε υδατικό διάλυμα (94 mL) που περιείχε 6 mL H_2SO_4 (98%), 1.0 gr θειικό δημήτριο και 1.5 gr φωσφομολυβδικό οξύ, ενώ για περιπτώσεις όπου η ανάπτυξη των πλακιδίων TLC με το παραπάνω διάλυμα, χρησιμοποιήθηκε σαν διάλυμα έκλουσης 20% w/v φωσφομολυβδικό οξύ σε MeOH, το οποίο είναι εμπορικά διαθέσιμο. Για την ξήρανσή τους ο διαιθυλαιθέρας (Et_2O) καθώς και το τετραϋδροφουράνιο (THF) αποστάχθηκαν από Na, υπό αδρανή ατμόσφαιρα, παρουσία βενζοφαινόνης, ως δείκτη.

Ο καταλύτης Au/ TiO_2 , είναι εμπορικά διαθέσιμος από τις εταιρίες World Gold Council (1.5% w/w Au) και Strem Chemicals (1% w/w Au).

3.2 Σύνθεση υποστρωμάτων

Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων είναι ως επί το πλείστον εμπορικά διαθέσιμα σκευάσματα. Όσο αφορά τους αρυλο προπάργυλο αιθέρες, όπως προαναφέρθηκε, είχαν συντεθεί στο εργαστήριό μας από την Χρ. Εφέ, με αντίδραση αιθεροποίησης Williamson των αντίστοιχων φαινολών παρουσία Cs_2CO_3 σε διαλύτη DMF με το επιθυμητό προπαργυλο βρωμίδιο. Ο διμέθυλο-υποκατεστημένος άρυλο προπάργυλο αιθέρας **4** συντέθηκε με σύζευξη της αντίστοιχης φαινόλης με 3-χλωρο-3-μεθυλοβουτύλιο-1 σε ξηρό CH_3CN παρουσία DBU και καταλυτικής ποσότητας $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Οι πειραματικές διαδικασίες περιγράφονται στο ΜΔΕ της Χρ. Εφέ (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2010**).

2-(Βουτ-2-υν-1-υλο)-2-προπ-2ύν-1-υλο μηλονικός διμεθυλεστέρας (21)



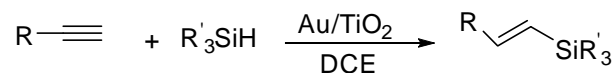
Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη και κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα τοποθετήθηκαν (1.2 ισοδύναμα) K_2CO_3 , ακετόνη (30 mL) και ο μηλονικός διμεθυλεστέρας (1 ισοδύναμο). Κατόπιν, το μίγμα αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση στους $65\text{ }^\circ\text{C}$ για μιάμιση ώρα. Στη συνέχεια, σε θερμοκρασία δωματίου προστέθηκε το 1-βρωμο-2-βουτύλιο (1.2 ισοδύναμο). Μετά το πέρας της προσθήκης το όλο σύστημα αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 48 h. Ακολούθησε προσθήκη νερού, εκχύλιση με αιθέρα, ξήρανση της οργανικής φάσης με MgSO_4 και απομάκρυνση των διαλυτών σε αντλία κενού. Ο μονο-αλκυλιωμένος μηλονικός εστέρας καθαρίστηκε (απόδοση 90%) με χρωματογραφία στήλης (εξάνιο:οξικός αιθυλεστέρας= 20/1. ^1H NMR του μονο-αλκυλιωμένου μηλονικού διμεθυλεστέρα : 3.75 (s, 6H), 3.54 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 2.71 (m, 2H), 1.74 (t, $J=2.5$ Hz, 3H).

Έπειτα, ο μονοάλκυλο υποκατεστημένος διμεθυλεστέρας (3 mmol) επανατοποθετήθηκε σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη μαζί με NaH (1.5 ισοδύναμο), άνυδρο αιθέρα (15 mL) και διμέθυλο σουλφοξείδιο (1 ml). Το μίγμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 1 h. Στη συνέχεια ψύχθηκε στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ και προστέθηκαν 1.2 ισοδύναμα προπάργυλο βρωμιδίου διαλυμένο σε μικρή ποσότητα αιθέρα (3 mL). Το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 3 ώρες. Ακολούθησε προσθήκη νερού, εκχύλιση με αιθέρα, ξήρανση της οργανικής φάσης με MgSO_4 , απομάκρυνση των διαλυτών σε αντλία κενού και χρωματογραφικός καθαρισμός χρησιμοποιώντας εξάνιο:οξικό αιθυλεστέρα= 30/1 σαν διαλύτη έκλουσης. Απόδοση 82%.

^1H NMR του **21**: 3.74 (s, 6H), 2.95 (d, $J=2.5$ Hz, 2H), 2.90 (q, $J=2.5$ Hz, 2H), 1.73 (t, $J=2.5$ Hz, 3H).

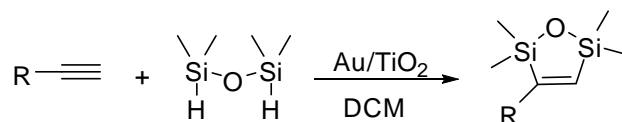
^{13}C NMR του **21**: 169.4, 77.0, 76.6, 72.7, 71.7, 71.4, 56.7, 53.1, 52.9, 22.9, 22.6, 3.5.

Γενική μέθοδος αντίδρασης υδροσιλυλίωσης αλκυνίων καταλυόμενη από Au/TiO₂



Σε φιαλίδιο (vial) αντίδρασης, το οποίο φέρει κάθετο ψυκτήρα προστίθεται ο καταλύτης Au/TiO₂ (1% mol) σε 1.0 mL 1,2-διχλωροαιθάνιο (DCE), στη συνέχεια το εκάστοτε αλκύνιο (0.3 mmol) και τέλος το υδροσιλάνιο (0.6 mmol). Το όλο μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση στους 70 °C μέχρι να καταναλωθεί το αντιδρών (TLC, GC-MS). Ακολουθεί διήθηση μέσα από ένα λεπτό στρώμα silica gel, και ο διαλύτης απομακρύνεται σε αντλία κενού. Στο υπόλειμμα πραγματοποιείται χρωματογραφικός καθαρισμός.

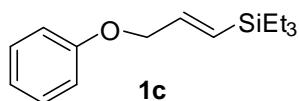
Αντίδραση οξειδωτικής κυκλοπροσθήκης του TMDS σε αλκύνια καταλυόμενη από Au/TiO₂



Σε φιαλίδιο (vial) αντίδρασης προστίθενται 1.0 mL 1,2-διχλωροαιθάνιο (DCE), αλκύνιο (0.3 mmol), το TMDS (0.3-0.4 mmol) και κατόπιν ο καταλύτης Au/TiO₂ (0.2-1% mol). Το όλο μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι να καταναλωθεί το αντιδρών (TLC, GC-MS). Ακολουθεί διήθηση μέσα από ένα λεπτό στρώμα silica gel, και ο διαλύτης απομακρύνεται σε αντλία κενού. Στο υπόλειμμα πραγματοποιείται χρωματογραφικός καθαρισμός.

Φασματοσκοπικά δεδομένα των προϊόντων υδροσιλυλίωσης αλκυνίων καταλυόμενης από Au/TiO₂

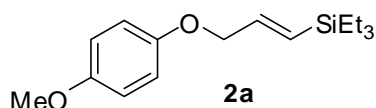
(E)-Τριαιθυλο(3-φαινοξυπροπ-1-ενυλο)σιλάνιο (1c)



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.32 (m, 2H), 7.03 (m, 3H), 6.27 (m, 1H), 5.98 (d, J=19.0 Hz, 1H), 4.58 (q, J=1.5 Hz, 2H), 0.94 (q, J=8.0 Hz, 6H), 0.68 (t, J=8.0 Hz, 9H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 142.0, 129.4, 129.0, 120.7, 114.8, 70.8, 7.3, 3.3.

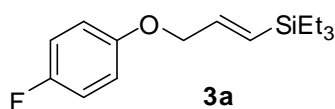
(E)-Τριαιθυλο[3-(4-μεθοξυφαινοξυ)προπ-1-ενυλο]σιλάνιο (2a)



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.85 (d, $J=5.0$ Hz, 2H), 6.83 (d, $J=2.0$ Hz, 2H), 6.27 (m, 1H), 5.98 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 4.58 (q, $J=1.5$ Hz, 2H), 3.77 (s, 3H), 0.94 (q, $J=8.0$ Hz, 6H), 0.68 (t, $J=8.0$ Hz, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 152.9, 142.3, 128.8, 115.8, 114.5, 71.6, 55.7, 7.3, 3.3.

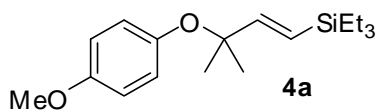
(E)-Τριαιθυλο[3-(4-φθοροφαινοξυ)προπ-1-ενυλο]σιλάνιο (3a)



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.95 (m, 2H), 6.85 (m, 2H), 6.24 (m, 1H), 5.98 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 4.54 (q, $J=1.5$ Hz, 2H), 0.94 (q, $J=8.0$ Hz, 6H), 0.68 (t, $J=8.0$ Hz, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 157.2 (d, $J_{\text{C-F}}=237.0$ Hz), 154.8, 141.7, 129.3, 115.8 (d, $J_{\text{C-F}}=8.0$ Hz), 115.7 (d, $J_{\text{C-F}}=23.0$ Hz), 71.4, 7.3, 3.3.

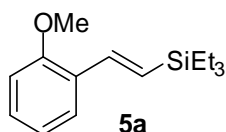
(E)-Τριαιθυλο[3-(4-μεθοξυφαινοξυ)-3-μεθυλοβουτ-1-ενυλο]σιλάνιο (4a)



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.83 (m, 4H), 6.24 (m, 1H), 5.98 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 4.52 (q, $J=1.5$ Hz, 2H), 3.77 (s, 3H), 0.94 (q, $J=8.0$ Hz, 6H), 0.68 (t, $J=8.0$ Hz, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 152.9, 142.3, 128.8, 115.8, 114.5, 71.6, 55.7, 7.3, 3.3.

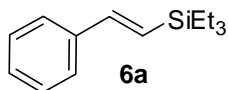
(E)-Τριαιθυλο(2-μεθοξυστυρυλο)σιλάνιο (5a)



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.54 (m, 1H), 7.33 (d, $J=19.5$ Hz, 1H), 7.22 (m, 1H), 6.9 (m, 2H), 6.39 (d, $J=19.5$ Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 0.94 (q, $J=8.0$ Hz, 6H), 0.68 (t, $J=8.0$ Hz, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 139.0, 128.9, 126.2, 126.0, 120.6, 111.0, 55.5, 7.4, 3.6.

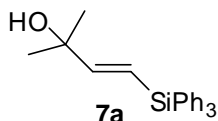
(E)-Τριαιθυλο(στυρυλο)σιλάνιο (6a)



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.49 (t, $J=1.5$ Hz, 2H), 7.4 (m, 3H), 6.95 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 6.45 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 0.94 (q, $J=8.0$ Hz, 6H), 0.68 (t, $J=8.0$ Hz, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 114.9, 128.5, 127.9, 126.3, 125.9, 7.4, 3.5.

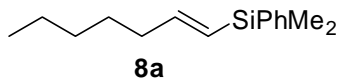
(E)-2-Μεθυλο-4-(τριφαινυλοσιλυλο)βουτ-3-εν-2-όλη (7a)



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.52 (m, 3H), 7.45 (m, 6H), 7.35 (m, 6H), 6.39 (d, $J=18.0$ Hz, 1H), 6.29 (d, $J=18.0$ Hz, 1H), 1.34 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 159.0, 135.9, 134.5, 129.5, 127.9, 118.6, 72.4, 29.4.

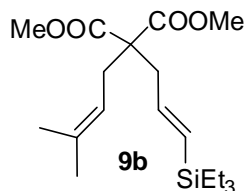
(E)-Επτ-1-ενυλοδιμεθυλο(φαινυλο)σιλάνιο (8a)



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.55 (m, 1H), 7.37 (m, 4H), 6.15 (m, 1H), 5.75 (d, $J=18.5$ Hz, 1H), 2.15 (m, 2H), 1.42 (m, 2H), 1.31 (t, $J=3.5$ Hz, 2H), 0.9 (t, $J=6.5$ Hz, 3H), 0.34 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 149.5, 139.4, 133.8, 128.8, 127.7, 127.1, 36.8, 31.5, 28.3, 22.5, 14.1, -2.4.

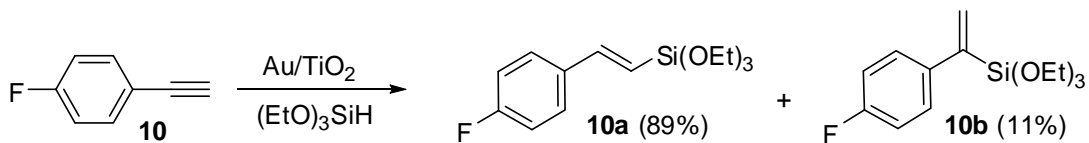
(E)-2-(3-Μεθυλ-2-ενυλο)-2-(3-(τριεθυλοσιλυλο)αλλυλο μηλονικός διμεθυλεστέρας (9b)



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 5.84 (m, 1H), 5.63 (d, $J=18.5$ Hz, 1H), 4.95 (t, $J=2.5$ Hz, 1H), 3.69 (s, 6H), 2.68 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 2.59 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 1.69 (s, 3H), 1.6 (s, 3H), 0.91 (q, $J=3.5$ Hz, 6H), 0.53 (t, $J=7.5$ Hz, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 171.6, 141.6, 135.6, 131.8, 117.6, 58.0, 52.2, 40.1, 31.2, 26.0, 17.9, 7.3, 3.4.

Υδροσιλυλίωση του *p*-φθορο-φαινυλοακετυλενίου με $(\text{EtO})_3\text{SiH}$

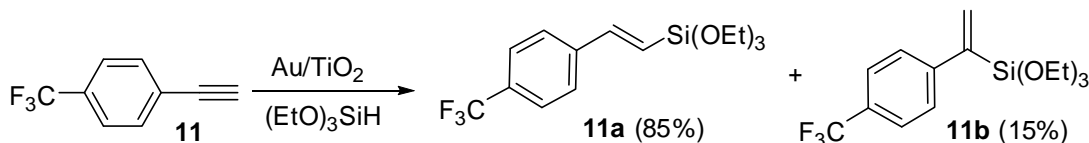


^1H NMR του κύριου **10a** (300 MHz, CDCl_3): 7.45 (m, 2H), 7.04 (m, 2H), 7.14 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 6.05 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 4.88 (q, $J=7.0$ Hz, 6H), 1.22 (t, 7.0 Hz, 9H).

^1H NMR χαρακτηριστικές απορροφήσεις του δευτερεύοντος **10b** (300 MHz, CDCl_3): 6.09 (d, $J=3.0$ Hz, 1H), 5.94 (d, $J=3.0$ Hz, 1H).

^{13}C NMR του κύριου **10a** (75 MHz, CDCl_3): 163.1 (d, $J_{\text{C-F}}=247.0$ Hz), 147.7, 133.9 (d, $J_{\text{C-F}}=3.0$ Hz), 128.4 (d, $J_{\text{C-F}}=8.0$ Hz), 117.5 (d, $J_{\text{C-F}}=2.0$ Hz), 115.4 (d, $J_{\text{C-F}}=21.5$ Hz), 58.6, 18.2.

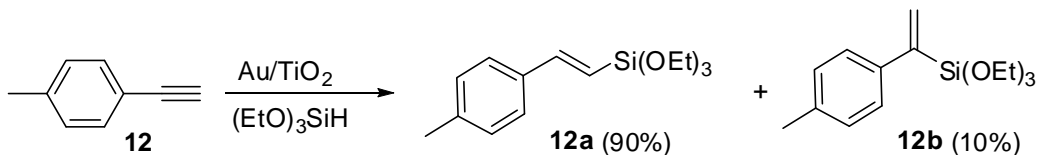
Υδροσιλυλίωση του 1-αιθυνυλο-4-(τριφθορομεθυλο)βενζολίου με $(\text{EtO})_3\text{SiH}$



^1H NMR του κύριου **11a** (300 MHz, CDCl_3): 7.46 (m, 4H), 6.48 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 6.26 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 3.88 (q, $J=7.0$ Hz, 6H), 1.22 (t, $J=7.0$ Hz, 9H).

^1H NMR χαρακτηριστικές απορροφήσεις του δευτερεύοντος **11b** (300 MHz, CDCl_3): 6.17 (d, $J=3.0$ Hz, 1H), 6.04 (d, $J=3.0$ Hz, 1H).

Υδροσιλυλίωση του *p*-τολυλο-φαινυλοακετυλενίου με $(\text{EtO})_3\text{SiH}$

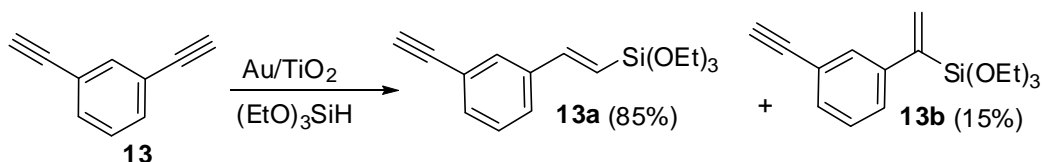


^1H NMR του κύριου **12a** (300 MHz, CDCl_3): 7.36 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.07 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 3.85 (q, $J=7.0$ Hz, 6H), 2.35 (s, 3H), 1.27 (t, $J=7.0$ Hz, 9H).

^1H NMR χαρακτηριστικές απορροφήσεις του δευτερεύοντος **12b** (300 MHz, CDCl_3): 5.98 (d, $J=3.0$ Hz, 1H), 6.13 (d, $J=3.0$ Hz, 1H).

^{13}C NMR του κύριου **12a** (75 MHz, CDCl_3): 149.0, 138.7, 135.0, 129.2, 126.7, 116.3, 53.5, 21.2, 18.2.

Υδροσιλυλίωση του 1,3-διαθινυλοβενζολίου με $(\text{EtO})_3\text{SiH}$

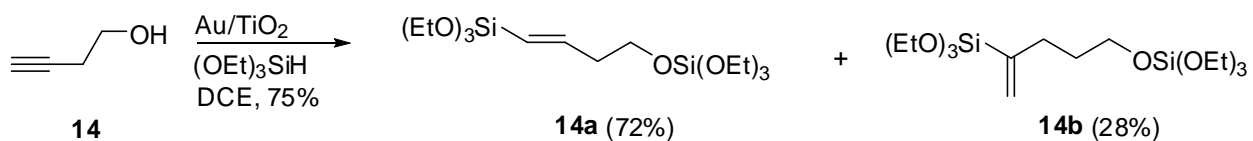


^1H NMR του κύριου **13a** (300 MHz, CDCl_3): 7.61 (s, 1H), 7.4 (m, 1H), 7.27 (m, 2H), 7.13 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 6.17 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 3.85 (q, $J=7.0$ Hz, 6H), 3.08 (s, 1H), 1.27 (t, $J=7.0$ Hz, 9H).

^1H NMR χαρακτηριστικές απορροφήσεις του δευτερεύοντος **13b** (300 MHz, CDCl_3): 6.13 (d, $J=3.0$ Hz, 1H), 5.98 (d, $J=3.0$ Hz, 1H).

^{13}C NMR του κύριου **13a** (75 MHz, CDCl_3): 147.9, 137.8, 132.2, 130.4, 128.6, 127.2, 122.4, 119.2, 58.6, 18.3.

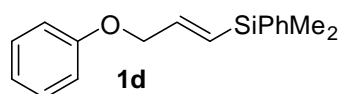
Υδροσιλυλίωση της 3-βουτυν-1-όλης με $(\text{EtO})_3\text{SiH}$



^1H NMR του κύριου **14a** (300 MHz, CDCl_3): 6.38 (m, 1H), 5.48 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 3.85 (m, 8H), 2.44 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 1.21 (m, 9H).

^1H NMR του δευτερεύοντος **14a** (300 MHz, CDCl_3): 5.70 (d, $J=3.0$ Hz, 1H), 5.80 (d, $J=3.0$ Hz, 1H).

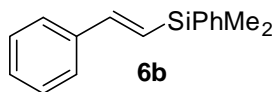
(E)-Διμεθυλο(3-φαινοξυπροπ-1-ενυλο)φαινυλοσιλάνιο (**1d**)



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.51 (m, 1H), 7.28 (m, 2H), 6.95 (m, 3H), 6.28 (m, 1H), 6.16 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 4.6 (t, $J=1.0$ Hz, 2H), 0.32 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 156.6, 133.5, 130.3, 129.4, 129.0, 127.8, 120.8, 114.8, 70.4, -2.7.

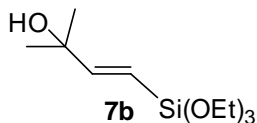
(E)-Διμεθυλο(φαινυλο)(στυρυλο)σιλάνιο (6b)



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.56 (m, 2H), 7.34 (m, 12H), 7.03 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 6.68 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 0.55 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 145.4, 134.5, 134.0, 133.1, 129.1, 128.6, 128.3, 128.0, 127.2, 126.6, -2.4.

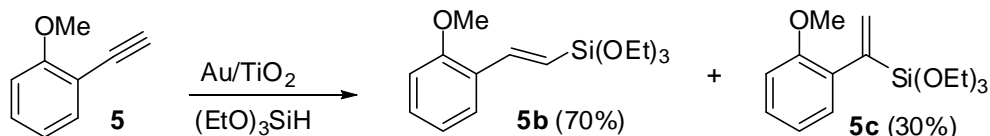
(E)-2-Μεθυλο-4-(τριαθοξυσιλυλο)βου-3-εν-2-όλη (7b)



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.5 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 5.58 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 3.82 (q, $J=7.0$ Hz, 6H), 1.30 (s, 6H), 1.23 (t, $J=7.0$ Hz, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 159.4, 114.1, 72.0, 58.5, 29.2, 18.2.

Υδροσιλυλίωση του 1-αιθυνυλο-2-μεθοξυβενζολίου με $(\text{EtO})_3\text{SiH}$

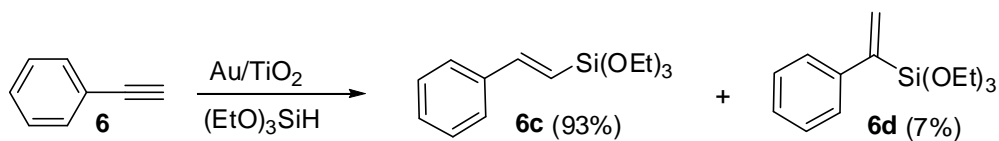


^1H NMR του κύριου **5b** (300 MHz, CDCl_3): 7.59 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 7.50 (m, 2H), 7.16 (m, 3H), 6.83 (m, 4H), 6.13 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 3.78 (m, 12H), 3.85 (s, 6H), 1.22 (t, $J=7.0$ Hz, 9H), 0.85 (t, $J=7.0$ Hz, 9H).

^1H NMR χαρακτηριστικές απορροφήσεις του δευτερεύοντος **5c** (300 MHz, CDCl_3): 6.05 (d, $J=3.0$ Hz, 1H), 5.98 (d, $J=3.0$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) του μίγματος **5b**, **5c**: 157.1, 143.6, 141.8, 132.7, 129.8, 128.8, 128.0, 126.8, 126.5, 120.7, 120.5, 117.8, 111.0, 110.3, 58.5, 55.5, 18.2, 18.0.

Υδροσιλυλίωση του αιθυνυλοβενζολίου με (EtO)₃SiH

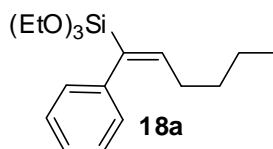


¹H NMR του κύριου **6c** (300 MHz, CDCl₃): 7.48 (m, 2H), 7.3 (m, 3H), 7.19 (d, J=19.0 Hz, 1H), 6.16 (d, J=19.0 Hz, 1H), 3.91 (q, J=7.5 Hz, 6H), 1.28 (t, J=7.5 Hz, 9H).

¹H NMR χαρακτηριστικές απορροφήσεις του δευτερεύοντος **6d** (300 MHz, CDCl₃): 6.16 (d, J=3.0 Hz, 1H), 5.97 (d, J=3.0 Hz, 1H).

¹³C NMR του κύριου **6c** (75 MHz, CDCl₃): 149.1, 137.6, 128.7, 128.5, 126.8, 117.7, 58.6, 18.3.

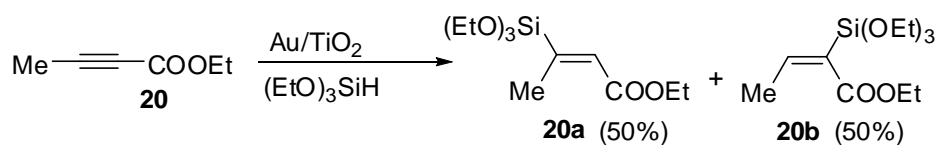
(E)-Τριαιθοξυ(1-φαινυλοεξ-1-ενυλο)σιλάνιο (18a)



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.13 (m, 5H), 6.35 (t, J=7.5 Hz, 1H), 3.74 (q, J=7.0 Hz, 6H), 2.06 (m, 2H), 1.22 (m, 4H), 1.15 (t, J=7.0 Hz, 9H), 0.8 (m, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 147.6, 140.5, 135.2, 128.5, 127.8, 125.7, 58.6, 32.5, 29.5, 22.3, 18.1, 13.9.

Υδροσιλυλίωση του Μεθυλο-ακετυλενικού αιθυλεστέρα με (EtO)₃SiH



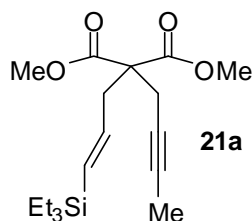
¹H NMR του **20a** (300 MHz, CDCl₃): 6.3 (q, J=2Hz, 1H), 4.14 (q, J=7.0 Hz, 2H), 3.8 (q, J=7.0 Hz, 6H), 2.2 (d, J=2.1 Hz, 3H), 1.22 (m, 12H).

¹³C NMR του **20a** (75 MHz, CDCl₃): 165.7, 151.2, 130.5, 59.8, 58.8, 18.2, 16.8, 14.3.

¹H NMR του **20b** (300 MHz, CDCl₃): 6.77 (q, J=7.0 Hz, 1H), 4.18 (q, J=7.0 Hz, 2H), 3.8 (q, J=7.0 Hz, 6H), 2.04 (d, J=7.0 Hz, 3H), 1.24 (t, J=7.0 Hz, 3H), 1.19 (t, J=4.0 Hz, 9H).

¹³C NMR του **20b** (75 MHz, CDCl₃): 168.9, 154.4, 128.7, 60.1, 58.8, 18.1, 17.6, 14.3.

(E)-2-(Βουτ-2-υνυλο)-2-(3-(τριαιθυλοσιλυλο)αλλυλο)μηλονικός διμεθυλεστέρας (21a)

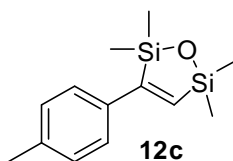


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 5.83 (m, 1H), 5.7 (d, $J=19.0$ Hz, 1H), 3.71 (s, 6H), 2.84 (d, $J=6.0$ Hz, 2H), 2.74 (t, $J=3.0$ Hz, 2H), 1.76 (t, $J=3.0$ Hz, 3H), 0.93 (t, $J=7.5$ Hz, 6H), 0.53 (t, $J=7.5$ Hz, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 170.5, 141.0, 132.6, 57.4, 52.5, 39.9, 23.2, 7.3, 3.5, 3.4.

Φασματοσκοπικά δεδομένα των προϊόντων οξειδωτικής κυκλοπροσθήκης του TMDS σε αλκύνια παρουσία Au/TiO₂

2,2,5,5-Τετραμεθυλο-3-p-τολλυλο-2,5-διυδρο-1,2,5-οξαδισιλόλιο (12c)

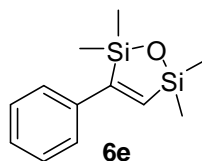


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.33 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.16 (s, 1H), 2.37 (s, 3H), 0.40 (s, 6H), 0.30 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 164.0, 142.9, 137.5, 137.4, 129.3, 126.2, 21.1, 1.3, 0.9.

HRMS: calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{OSi}_2+\text{H}$, 249.113; found 249.112.

2,2,5,5-Τετραμεθυλο-3-φαινυλο-2,5-διυδρο-1,2,5-οξαδισιλόλιο (6e)

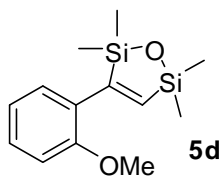


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.36 (m, 5H), 7.19 (s, 1H), 0.40 (s, 6H), 0.29 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 164.3, 144.3, 140.3, 128.6, 127.6, 126.3, 1.3, 0.9.

HRMS: calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}_2+\text{H}$, 235.097; found 235.097.

3-(2-Μεθοξυφαινυλο)-2,2,5,5-τετραμεθυλο-2,5-διωδρο-1,2,5-οξαδισιλόλιο (5d)

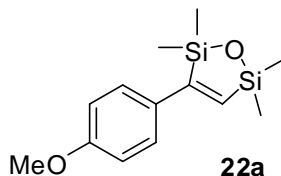


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.62 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.26 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.98 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H) 6.87 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 0.32 (s, 6H), 0.28 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 159.2, 155.7, 143.9, 129.1, 128.9, 126.6, 121.0, 110.4, 54.0, 1.1, 0.9.

HRMS: calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}_2+\text{H}$, 265.108; found 265.108.

3-(4-Μεθοξυφαινυλο)-2,2,5,5-τετραμεθυλο-2,5-διωδρο-1,2,5-οξαδισιλόλιο (22a)

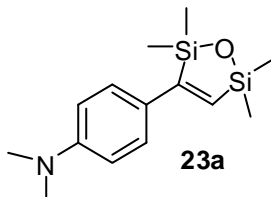


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.37 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 7.07 (s, 1H), 6.89 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 0.39 (s, 6H), 0.28 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 163.2, 159.4, 141.3, 132.8, 127.6, 114.0, 55.3, 1.4, 1.0.

HRMS: calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}_2+\text{H}$, 265.108; found 265.108.

***N,N*-Διμεθυλο-4-(2,2,5,5-τετραμεθυλο-2,5-διωδρο-1,2,5-οξαδισιλολ-3-υλο)ανιλίνη (23a)**

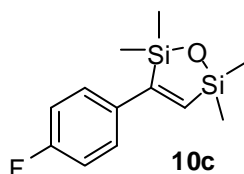


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.36 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.02 (s, 1H), 6.72 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 3.00 (s, 6H), 0.40 (s, 6H), 0.28 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 163.2, 150.2, 137.9, 128.2, 127.4, 112.3, 40.4, 1.5, 1.1.

HRMS: calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ONSi}_2+\text{H}$, 278.1396; found 278.1390.

3-(4-Φθοροφαινυλο)-2,2,5,5-τετραμεθυλο-2,5-διυδρο-1,2,5-οξαδισιλόλιο (10c)

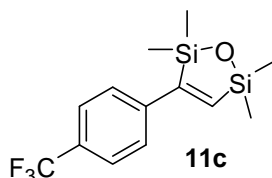


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.36 (m, 2H), 7.01 (s, 1H), 7.03 (m, 2H), 0.38 (s, 6H), 0.29 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 163.1, 162.4 (d, $J_{\text{C-F}} = 245.0$ Hz), 144.0 (d, $J_{\text{C-F}} = 2.0$ Hz), 136.5, 127.8 (d, $J_{\text{C-F}} = 8.0$ Hz), 115.5 (d, $J_{\text{C-F}} = 21.0$ Hz), 1.2, 0.9.

HRMS: calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{FOSi}_2+\text{H}$, 253.088; found 253.088.

2,2,5,5-Τετραμεθυλο-3-(4-(τριφθορομεθυλο)-2,5-διυδρο-1,2,5-οξαδισιλόλιο (11c)

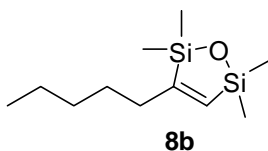


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.59 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.23 (s, 1H), 0.38 (s, 6H), 0.30 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 163.5, 147.6, 144.2 (q, $J_{\text{C-F}} = 1.0$ Hz), 129.4 (q, $J_{\text{C-F}} = 32.0$ Hz), 126.4, 125.5 (q, $J_{\text{C-F}} = 4.0$ Hz), 124.2 (q, $J_{\text{C-F}} = 270.0$ Hz), 1.1, 0.7.

MS (EI): 302 (12%), 287 (M^+-Me , 100%), 151 (25%), 117 (21%), 73 (92%).

2,2,5,5-Τετραμεθυλο-3-πεντυλο-2,5-διυδρο-1,2,5-οξαδισιλόλιο (8b)

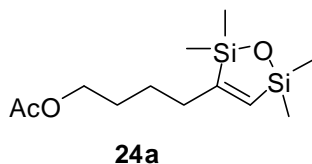


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.51 (s, 1H), 2.27 (dt, $J_1 = 7.0$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.31 (m, 4H), 0.90 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.21 (s, 6H), 0.19 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 169.0, 142.9, 36.2, 31.7, 28.3, 22.5, 14.0, 0.9, 0.4.

HRMS: calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{OSi}_2+\text{H}$, 229.144; found 229.144.

2,2,5,5-Τετραμεθυλο-3-πεντυλο-2,5-διυδρο-1,2,5-οξαδισιλόλιο (24a)

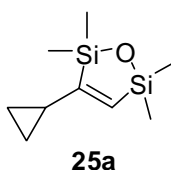


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.52 (s, 1H), 4.06 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.29 (dt, $J_1 = 7.0$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 2H), 2.04 (s, 3H), 1.61 (m, 2H), 1.51 (m, 2H), 0.20 (s, 6H), 0.18 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 171.1, 168.1, 143.6, 64.3, 35.6, 28.4, 24.8, 20.9, 0.9, 0.4.

HRMS: calcd for $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}_2+\text{H}$, 273.134; found 273.134.

3-Κυκλοπροπυλο-2,2,5,5-τετραμεθυλο-2,5-διυδρο-1,2,5-οξαδισιλόλιο (25a)

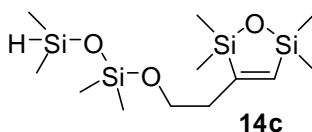


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.43 (s, 1H), 1.62 (m, 1H), 0.78 (m, 2H), 0.52 (m, 2H), 0.22 (s, 6H), 0.18 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 170.7, 139.2, 16.6, 7.9, 1.0, 0.9.

HRMS: calcd for $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OSi}_2+\text{H}$, 199.097; found 199.097.

TMDSO-προστατευμένη-2-(2,2,5,5-τετραμεθυλο-2,5-διυδρο-1,2,5-οξαδισιλο)αιθανόλη (14c)

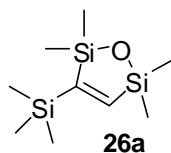


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.59 (s, 1H), 4.72 (m, 1H), 3.73 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.55 (dt, $J_1 = 7.0$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 2H), 0.22 (s, 6H), 0.20 (d, $J = 3.0$ Hz, 6H), 0.19 (s, 6H), 0.10 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 165.2, 145.7, 61.5, 39.8, 0.8, 0.7, 0.4, -1.2.

HRMS: calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{Si}_4+\text{H}$, 335.135; found 335.135.

2,2,5,5-Τετραμεθυλο-3-(τριμεθυλοσιλυλο)-2,5-διωδρο-1,2,5-οξαδισιλόλιο (26a)

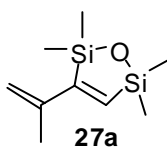


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.55 (s, 1H), 0.22 (s, 6H), 0.20 (s, 6H), 0.11 (s, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 173.9, 164.0, 1.4, 0.4, -0.9.

HRMS: calcd for $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{OSi}_3+\text{H}$, 231.1056; found 231.1052.

2,2,5,5-Τετραμεθυλο-3-(προπ-1-εν-2-υλο)-2,5-διωδρο-1,2,5-οξαδισιλόλιο (27a)

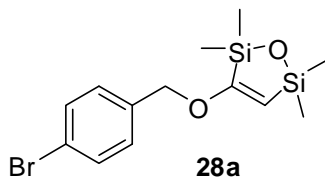


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.73 (s, 1H), 5.13 (br s, 1H), 4.94 (br s, 1H), 1.92 (s, 3H), 0.31 (s, 6H), 0.23 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 165.2, 144.3, 143.5, 116.8, 20.17, 1.3, 0.9.

HRMS: calcd for $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OSi}_2+\text{H}$, 199.097; found 199.093.

3-(4-Βρωμοβενζυλοξυ)-2,2,5,5-τετραμεθυλο-2,5-διωδρο-1,2,5-οξαδισιλόλιο (28a)

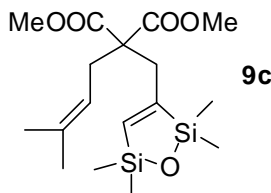


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.37 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H), 6.81 (s, 1H), 6.76 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H), 4.76 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H), 0.27 (s, 6H), 0.23 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 163.6, 157.8, 143.8, 132.2, 116.3, 112.9, 71.8, 0.73, 0.70.

HRMS: calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BrO}_2\text{Si}_2+\text{H}$, 343.016; found 343.012.

2-(3-Μεθυλο-βουτ-2-ενυλο)-2-((2,2,5,5-τετραμεθυλο-2,5-διωδρο-1,2,5-οξαδισιλο-μεθυλο)μηλονικός διμεθυλεστέρας (9c)

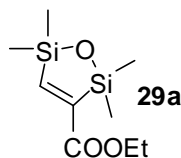


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.55 (s, 1H), 4.96 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 3.68 (s, 6H), 2.86 (s, 2H), 2.68 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.69 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 0.21 (s, 6H), 0.16 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 171.8, 163.5, 148.1, 135.7, 117.7, 58.0, 52.2, 39.6, 32.7, 26.0, 17.9, 0.7, 0.2.

HRMS: calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}_2+\text{H}$, 370.171; found 370.170

2,2,5,5-Τετραμεθυλο-2,5-διωδρο-1,2,5-οξαδισιλολιο-3-καρβοξυλικός μεθυλεστέρας (29a)

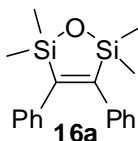


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.97 (s, 1H), 4.21 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.31 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.31 (s, 6H), 0.27 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 166.7, 162.6, 156.5, 60.4, 14.2, 0.3, 0.2.

HRMS: calcd for $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}_2+\text{H}$, 231.087; found 231.087.

2,2,5,5-Τετραμεθυλο-3,4-διφαινυλο-2,5-διωδρο-1,2,5-οξαδισιλόλιο (16a)

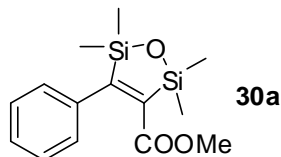


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.10 (m, 6H), 6.95 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 0.35 (s, 12H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 158.7, 140.7, 128.1, 127.7, 125.9, 0.6.

HRMS: calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{OSi}_2+\text{H}$, 311.129; found 311.129.

2,2,5,5-Τετραμεθυλο-4-φαινυλο-2,5-διυδρο-1,2,5-οξαδισιλολιο-3-καρβοξυλικός μεθυλεστέρας (30a)

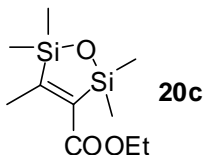


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.32 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 7.26 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.59 (s, 3H), 0.39 (s, 6H), 0.31 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 171.5, 168.7, 148.3, 140.3, 128.2, 127.0, 125.7, 51.2, 0.4, -0.1.

HRMS: calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}_2+\text{H}$, 293.1029; found 293.1024.

2,2,4,5,5-Πενταμεθυλο-2,5-διυδρο-1,2,5-οξαδισιλολιο-3-καρβοξυλικός μεθυλεστέρας (20c)



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 4.19 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.24 (s, 3H), 1.30 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.30 (s, 6H), 0.24 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 175.0, 167.1, 145.3, 59.7, 17.3, 14.3, 0.4, 0.0.

HRMS: calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}_2+\text{H}$, 245.1029; found 245.1023.

BIBΛIOΓPAΦIA

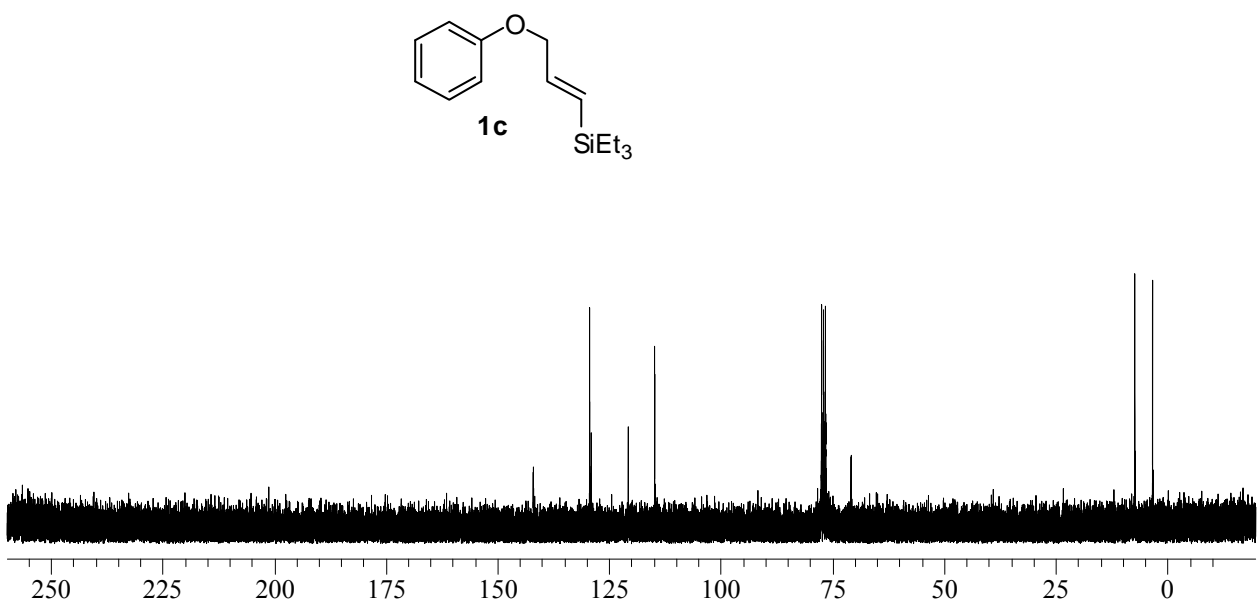
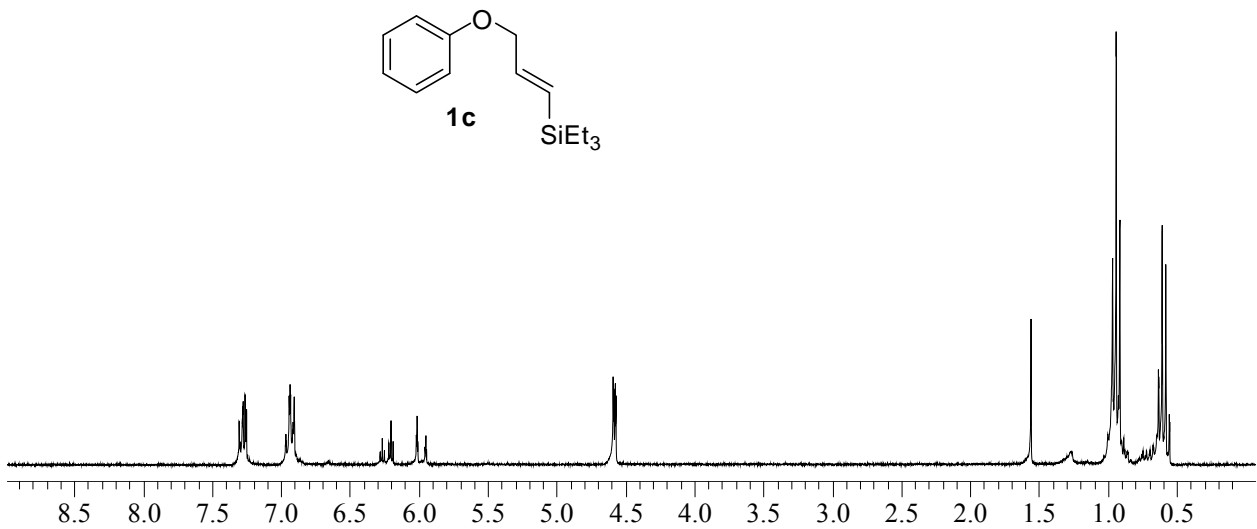
1. Hashmi, S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180.
2. Corma, A.; Garcia H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096.
3. Pina, C.; Falletta, E.; Prati, L.; Rossie, M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2077.
4. Hashmi, S.; Hutchings, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896.
5. Arcadi, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266.
6. Li, Z.; Brouwer, C.; He, C. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239.
7. Nunez, E.; Echavarren A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326.
8. Gorin, D.; Sherry, B.; Toste, F. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351.
9. Bandini, M.; Emer, E.; Tommassi, S.; Umani-Ronchi, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3527.
10. Furstner, A.; Davies, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410.
11. Biella, S.; Prati, L.; Rosii, M. *J. Mol. Catal. Chem.* **2003**, *197*, 207.
12. Enache, D.; Edwards, J.; Landon, P.; Solsona, B.; Carley, A.; Herzing, A.; Watanabe, M.; Kiely, C.; Knight, D.; Hutchings, G. *Science* **2006**, *311*, 362.
13. Rossignol, C.; Arrii, S.; Morfin, F.; Piccollo, L.; Caps, V.; Rousset, J. *J. Catal.* **2005**, *230*, 476.
14. Carrettin, S.; Concepcion, P.; Corma, A.; Nieto, J.; Puentes, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2538.
15. Huang, J.; Dai, W.; Li, H.; Fan, K. *J. Catal.* **2007**, *252*, 69.
16. Hayashi, T.; Tanaka, K.; Haruta, M. *J. Catal.* **1998**, *178*, 566.
17. Fierro-Gonzaleza, J. C.; Gates, B. C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 2127.
18. Kohyama, M.; Haruta, M.; Maeda, Y.; Ichikawa, S.; Okazaki, K. *Appl. Catal. A.* **2005**, *291*, 45.
19. Valen, M.; Lai, X.; Goodman, D. *Science* **1998**, *281*, 1647.
20. Abad, A.; Almela, C.; Corma, A.; Garcia, H. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6666.
21. Abad, A.; Almela, C.; Corma, A. Garcia, H. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 184.
22. Abad, A.; Almela, C.; Corma, A. Garcia, H. *Chem. Commun.* **2006**, 3178.
23. Comotti, M.; Della Pina, D.; Matarrese R.; Rossi, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5812.
24. Corma, A.; Domine, M. *Chem. Commun.* **2005**, 4042.
25. Biella, S.; Prati, L.; Rossi, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *197*, 207.

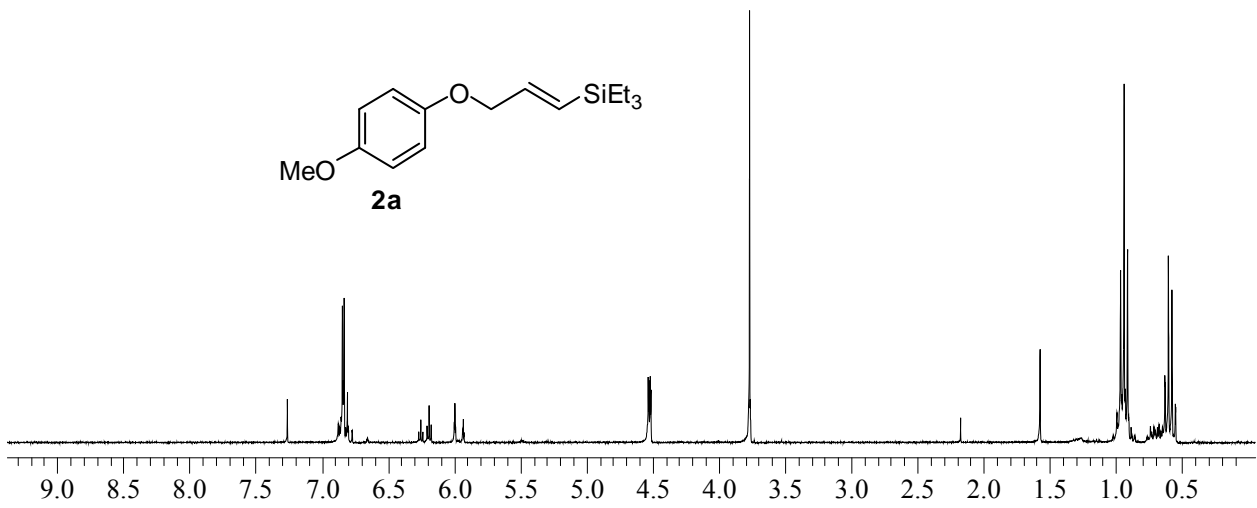
26. Taylor, B.; Lauterbach, J.; Delgass, W. *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 188.
27. Cumaranatunge, L.; Delgass, W. *J. Catal.* **2005**, *232*, 38.
28. Hayashi, T.; Wada, M.; Haruta, M.; Tsubota, M. *Jpn. Pat.* **1998**, 103, 30291.
29. Alvaro, M.; Aprile, C.; Corma, A.; Ferrer, B.; Garcia, H. *J. Catal.* **2007**, *245*, 249.
30. Carretin, S.; Hao, Y.; Aguilar-Guerrero, V.; Gates, B.; Trasobares, S.; Calvino, J.; Corma, A. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7771.
31. Flistrup, R.; Johansen, L.; Christensen, C. *Chem. Commun.* **2008**, 2750.
32. Xu, Y.; Landon, P.; Enache, D.; Carley, A.; Roberts, M.; Hutchings, G. *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 175.
33. Weissermel, K.; Harpe, H.; *Industrial Organic Chemistry*, 4th edn, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
34. Hughes, D.; Xu, Y.; Jenkins, P.; McMorn, P.; Landon, P.; Enache, D.; Carley, A.; Attard, G.; Hutchings, G.; King, F.; Stitt, E.; Johnston, P.; Griffin, K.; Kiely, C. *Nature* **2005**, *437*, 1132.
35. Lignier, P.; Morfin, F.; Mangematin, S.; Massin, L.; Rousset, L.; Caps, V. *Chem. Commun.* **2007**, 186.
36. Lignier, P.; Morfin, F.; Piccolo, L.; Rousset, J.; Caps, V. *Catal. Today* **2007**, *122*, 284.
37. Biella, S.; Prati, L.; Rossi, M. *J. Catal.* **2006**, *206*, 242.
38. Gonzalez-Arellano, C.; Abad, A.; Corma, A.; Garcia, H.; Iglesias, M.; Sanchez, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1536.
39. Corma, A.; Juarez, R.; Boronat, M.; Sanchez, F.; Garcia, H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1446.
40. Boronat, M.; Concepcion, P.; Corma, A.; Conzalez, S.; Illas, F.; Serna, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16230.
41. Corma, A.; Serma, P.; Garcia, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6358.
42. Carretin, S.; Blanco, C.; Corma, A.; Hashmi, S. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1283.
43. Navalon, S.; De Miguel, M.; Martin, R.; Alvaro, M.; Garcia, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2218.
44. Nujima, A.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2986.
45. Ni, J.; He, L.; Liu, Y.; Cao, Y.; He, H.; Fan, K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 812.

46. Oberhuber, C.; Lopez, S.; Munoz, M.; Jimenez-Nunez, E.; Bunuel, E.; Cardenas, D.; Echavarren, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1694.
47. Raptis, C.; Garcia, H.; Stratakis, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3133.
48. Efe, C.; Lykakis, I. N.; Stratakis, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 803.
49. Beaumont, S.; Kyriakou, G.; Lampert, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12246.
50. Corma, A.; Gonzalez, C.; Iglesias, M.; Sanchez, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7820.
51. Caporusso, A.; Aronica, L.; Schiavi, E.; Martra, G.; Vitulli, G.; Salvadori, P. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1063.
52. Chalk, A.; Harrod, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.
53. Speier, J. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 407.
54. Lewis, N.; Sy, K.; Bryant, G.; Donahue, P. *Organometallics* **1991**, *10*, 3750.
55. Takahashi, K.; Minami, T.; Ohara, Y. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8263.
56. Aneetha, H.; Wu, W.; Verkade, J. *Organometallics* **2005**, *24*, 2590.
57. Jun, C.; Crabtree, R. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 177.
58. Ojima, I.; Clos, N.; Donovan, R.; Ingallina, P. *Organometallics* **1990**, *9*, 3127.
59. Olima, I.; Kumagai, M.; Nagai, Y. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, C14.
60. Takeuchi, R.; Tanouchi, N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1994**, *1*, 2909.
61. Takeuchi, R.; Tanouchi, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1319.
62. Mori, A.; Takahisa, E.; Kajiro, H.; Nishihara, Y.; Hiyama, T. *Polyhedron* **2000**, *19*, 567.
63. Mori, A.; Takahisa, E.; Yamamura, E.; Kato, E.; Mudalige, A.; Kajiro, H.; Hirabayashi, K.; Nishihara, Y.; Hiyama, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 1755.
64. Sato, A.; Kinoshita, H.; Shinikubo, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2217.
65. Arico, C.; Cox, L. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2258.
66. Maifeld, S.; Tran, M.; Lee, D. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 105.
67. Trost, B.; Ball, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12726.
68. Trost, B.; Ball, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17664.
69. Trost, B.; Ball, Z.; Laemerhold, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10028.
70. Trost, B.; Ball, Z.; Joerge, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3415.
71. Trost, B.; Ball, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13942.
72. Molander, G.; Retsch, W. *Organometallics* **1995**, *14*, 4570.

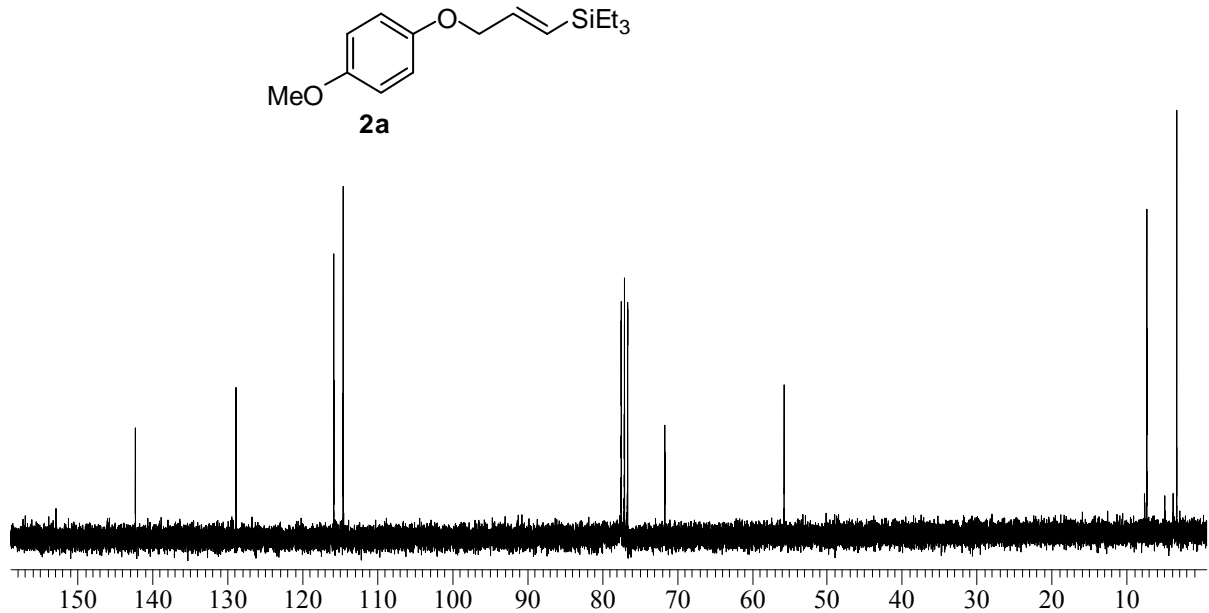
73. Schumann, H.; Keitsch, M.; Demtschuk, J.; Molander, G. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 70.
74. Schumann, H.; Keitsch, M.; Winterfeld, J.; Muehle, S.; Molander, G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 181.
75. Jimenez, R.; Martinez-Rozales, J.; Cervantes, J. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1370.
76. Chauchan, M.; Hauck, B.; Keller, L.; Boudjouk, P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 1.
77. Hamze, A.; Provot, O.; Alami, M.; Brion, J. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5625.
78. Hamze, A.; Provot, O.; Alami, M.; Brion, J. *Synthesis* **2007**, 2025.
79. Jimenez, R.; Lopez, J.; Cervantes, J. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1491.
80. Ito, H.; Yajima, T.; Tateiwa, J. I.; Hosomi, A. *Chem. Commun.* **2000**, 981.
81. Denmark, S. E.; Wang, Z. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1073.
82. Denmark, S. E.; Regens, C. S. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1486.
83. Denmark, S. E.; Liu, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2978.
84. Sore, H. F.; Boehner, C. M.; Laraia, L.; Logoteta, P.; Prestinari, C.; Scott, M.; Williams, K.; Galloway, W. R. J. D.; Spring, D.R. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 504.
85. Lykakis, I. N.; Psyllaki, A.; Stratakis, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (27), 10426.
86. Mitsudome, T.; Noujima, A.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *Chem. Commun.* **2009**, 5302.
87. Asao, N.; Ishikawa, Y.; Hatakeyama, N.; Meggenbater; Yamamoto, E.; Chen, M.; Zhang, W.; Inoue, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10093.
88. Segura, Y.; Lopez, N.; Perez-Ramirez, J. *J. Catal.* **2007**, *247*, 383.

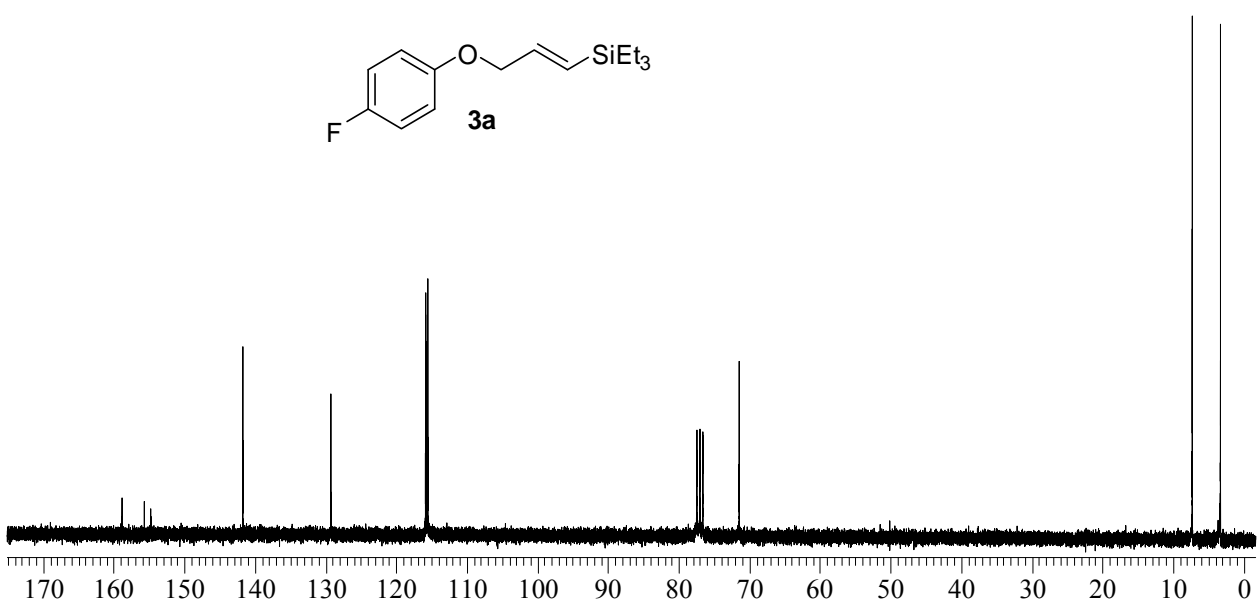
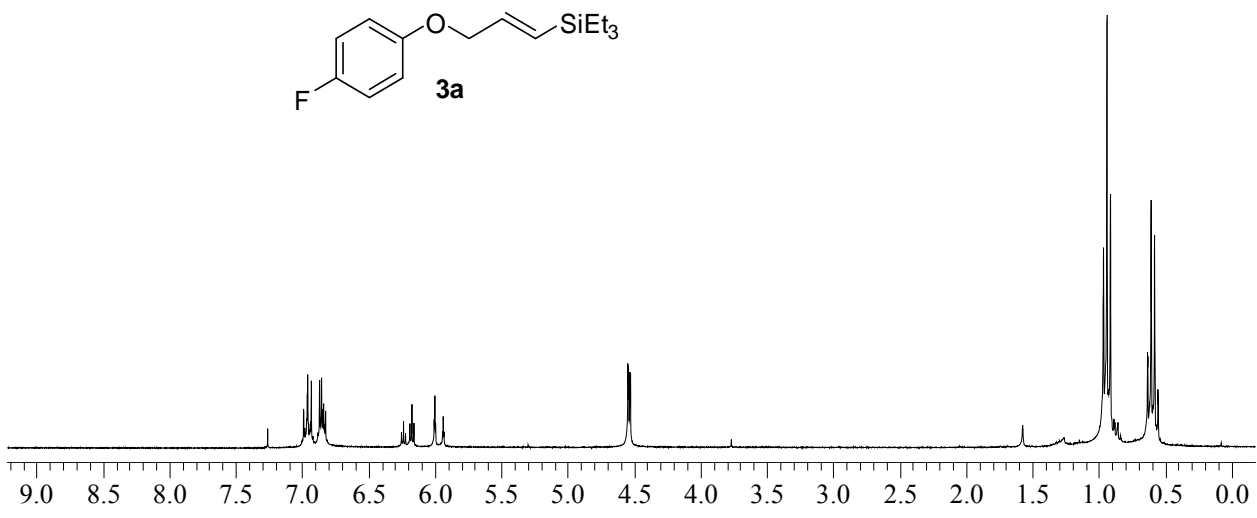
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

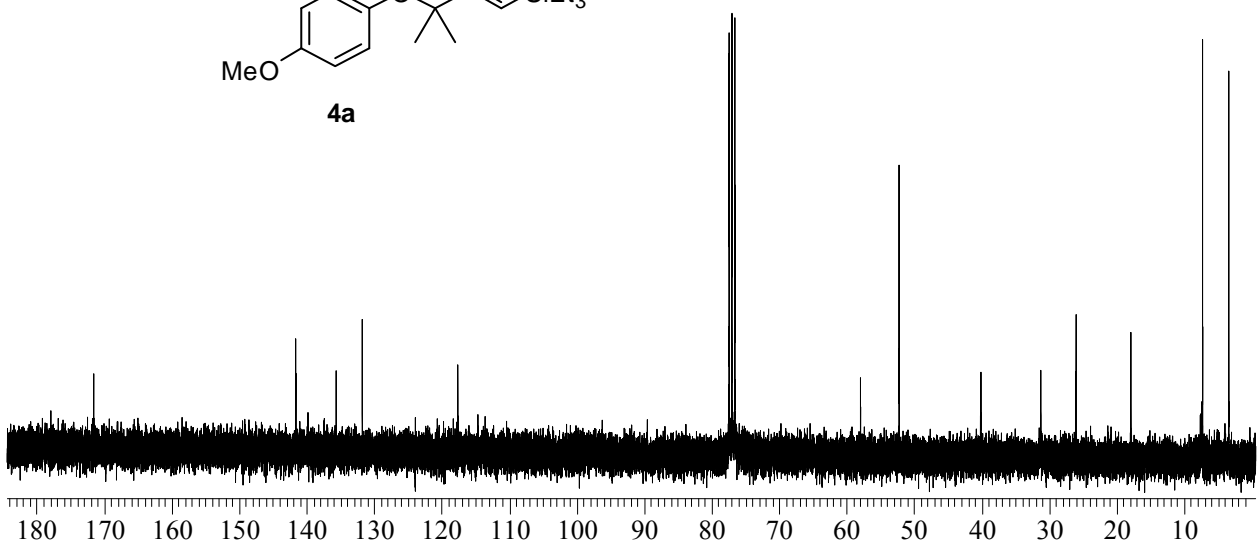
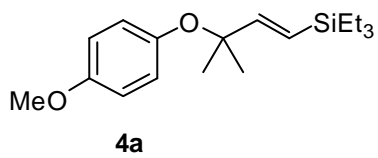
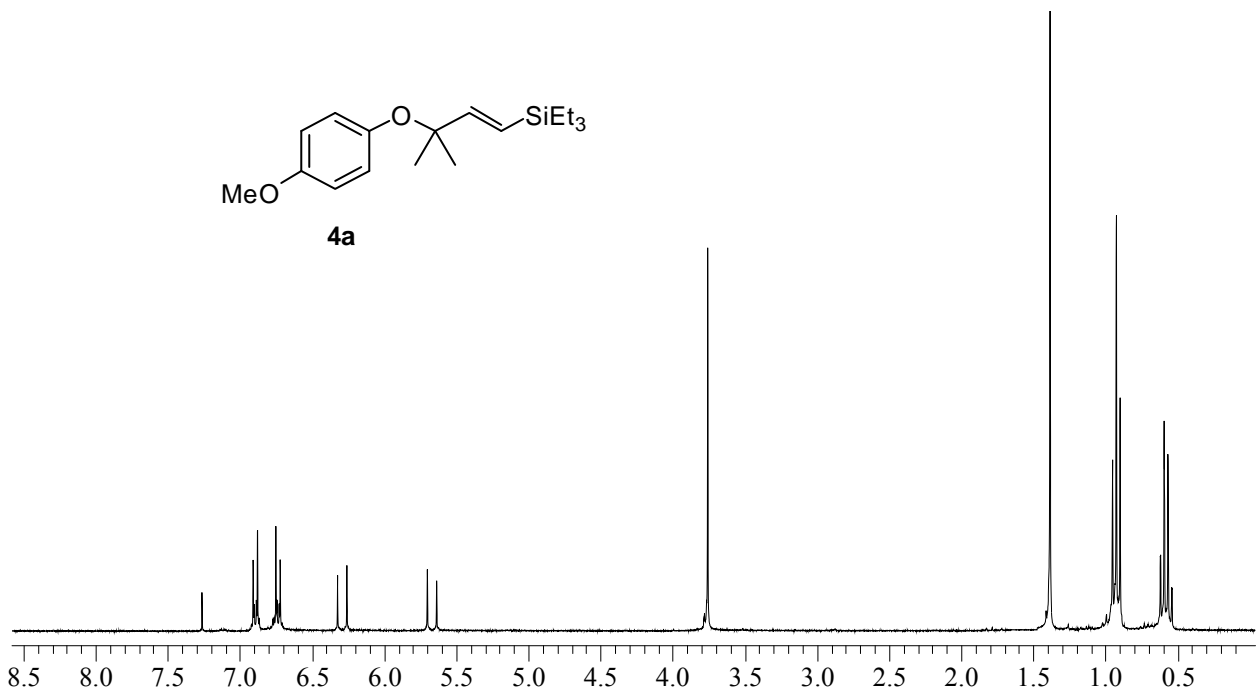
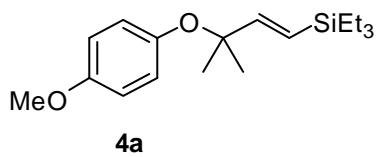


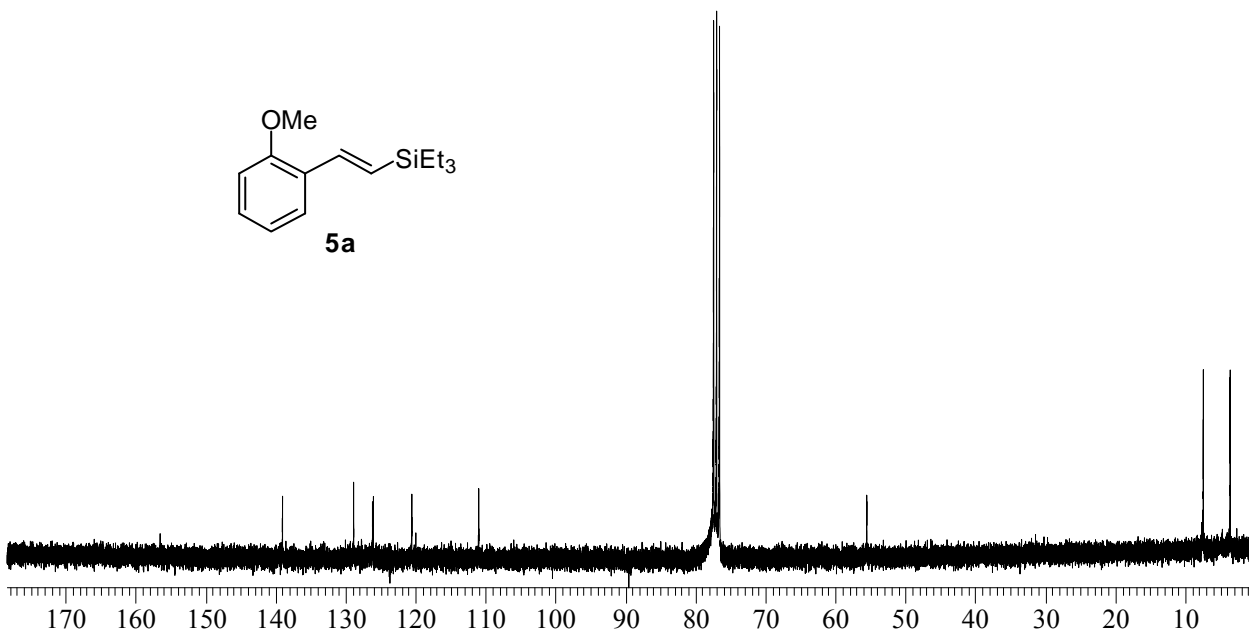
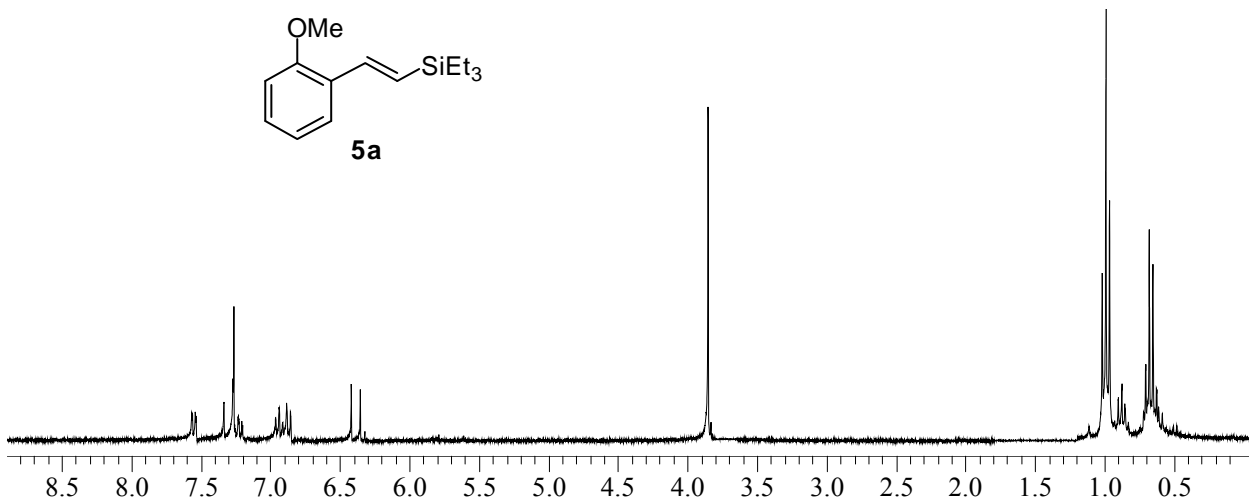


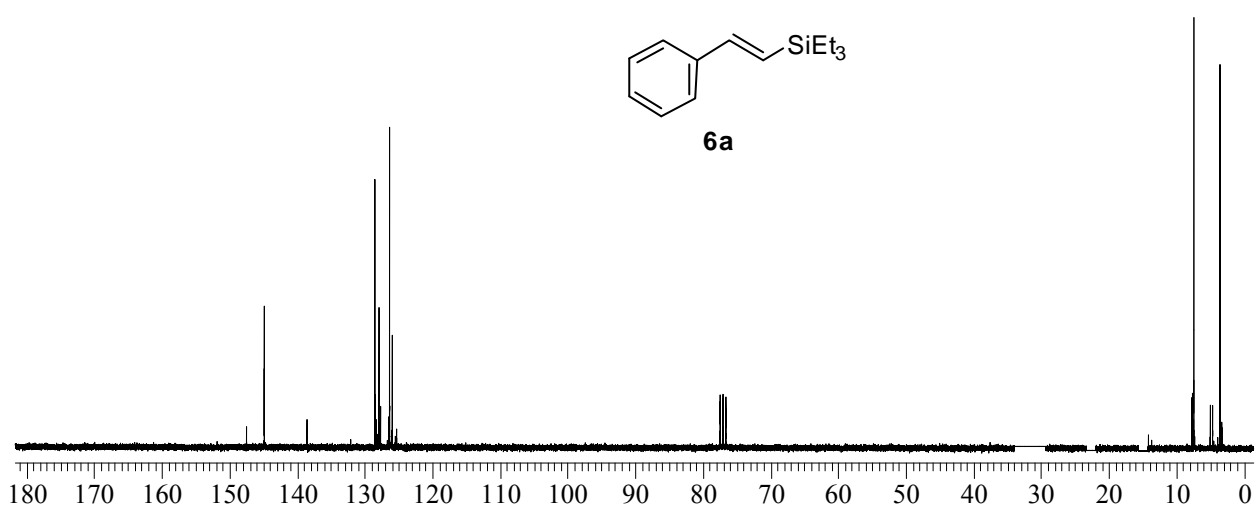
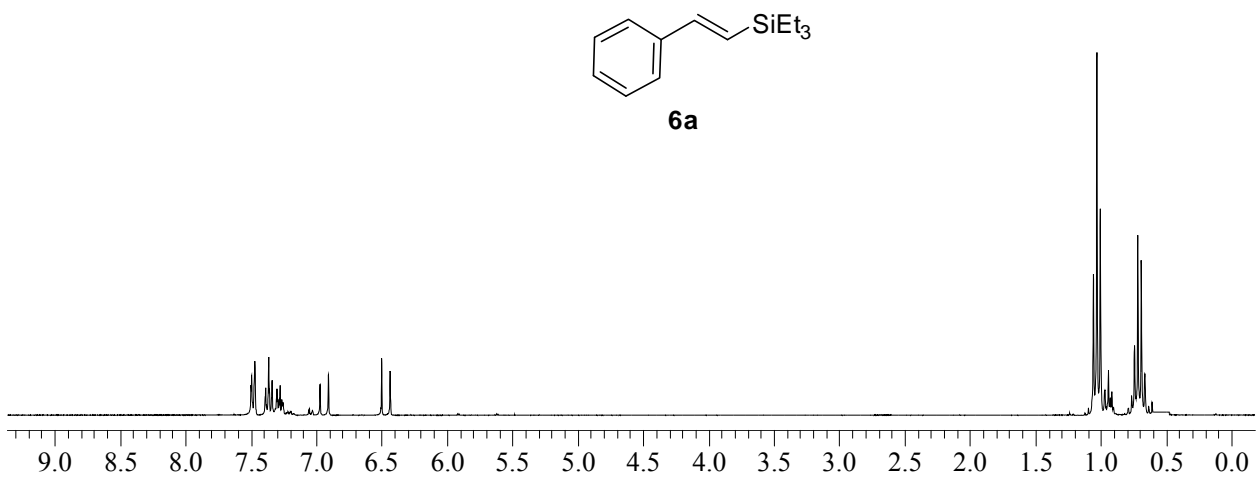
|

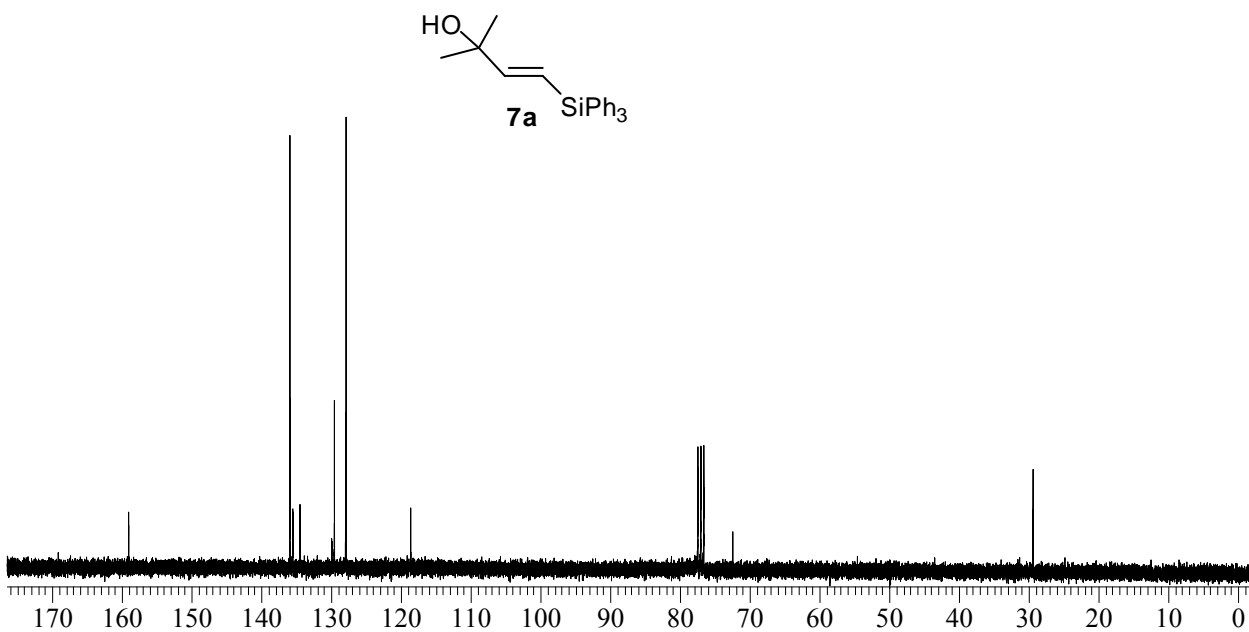
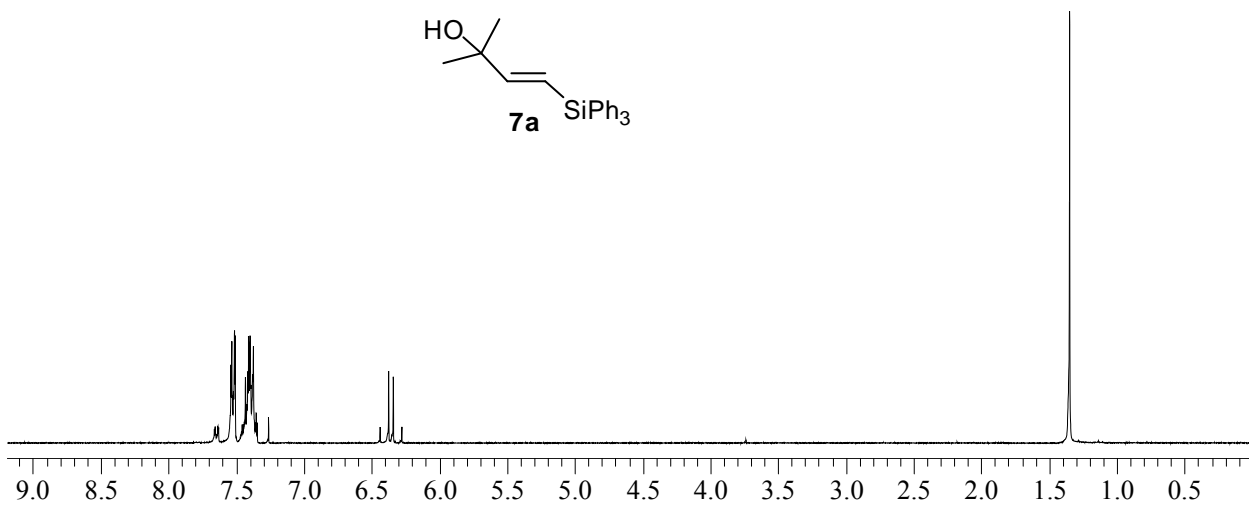


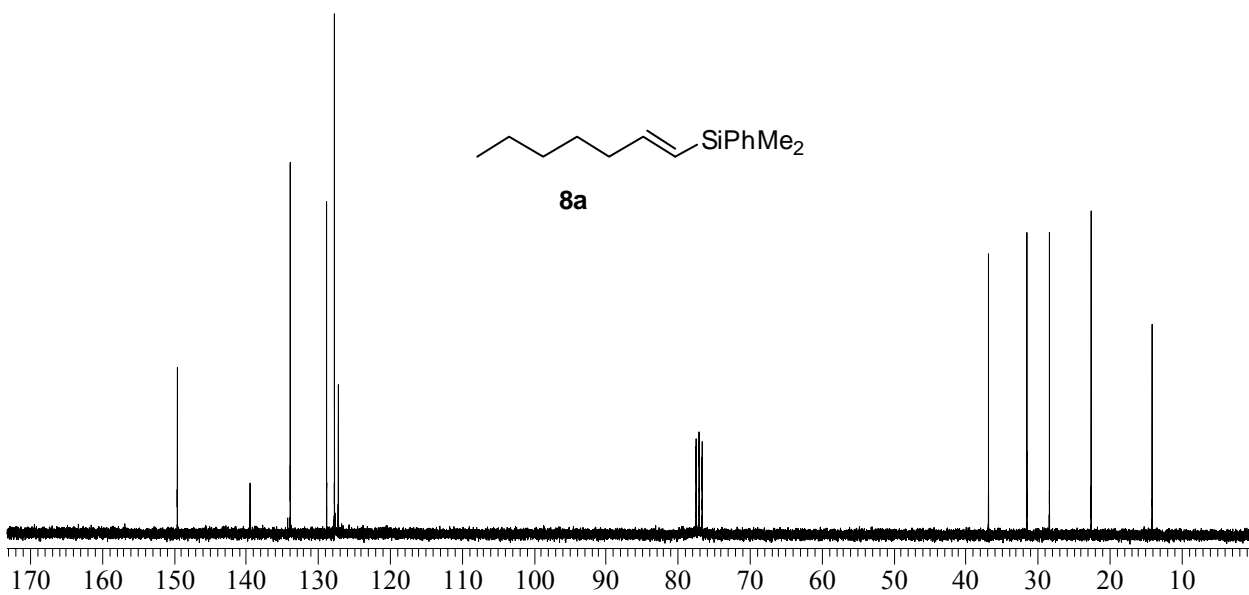
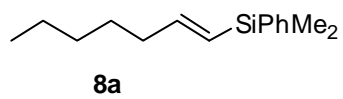
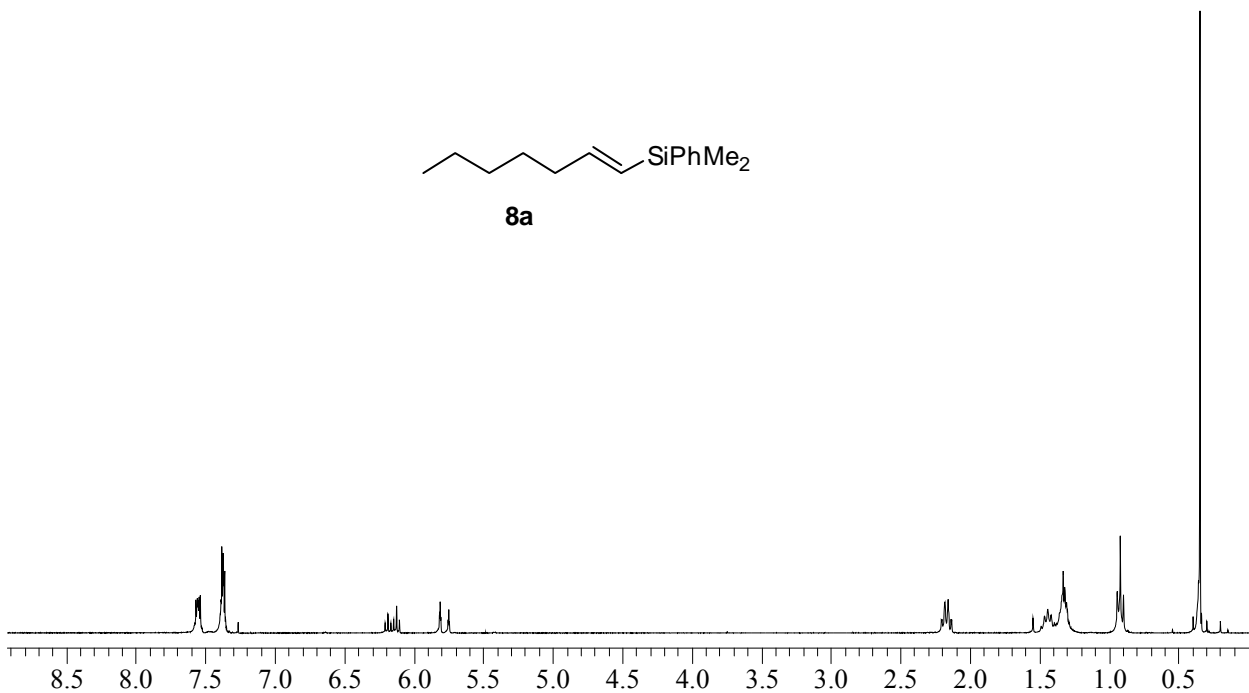
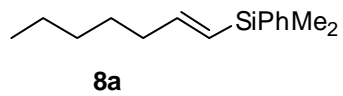


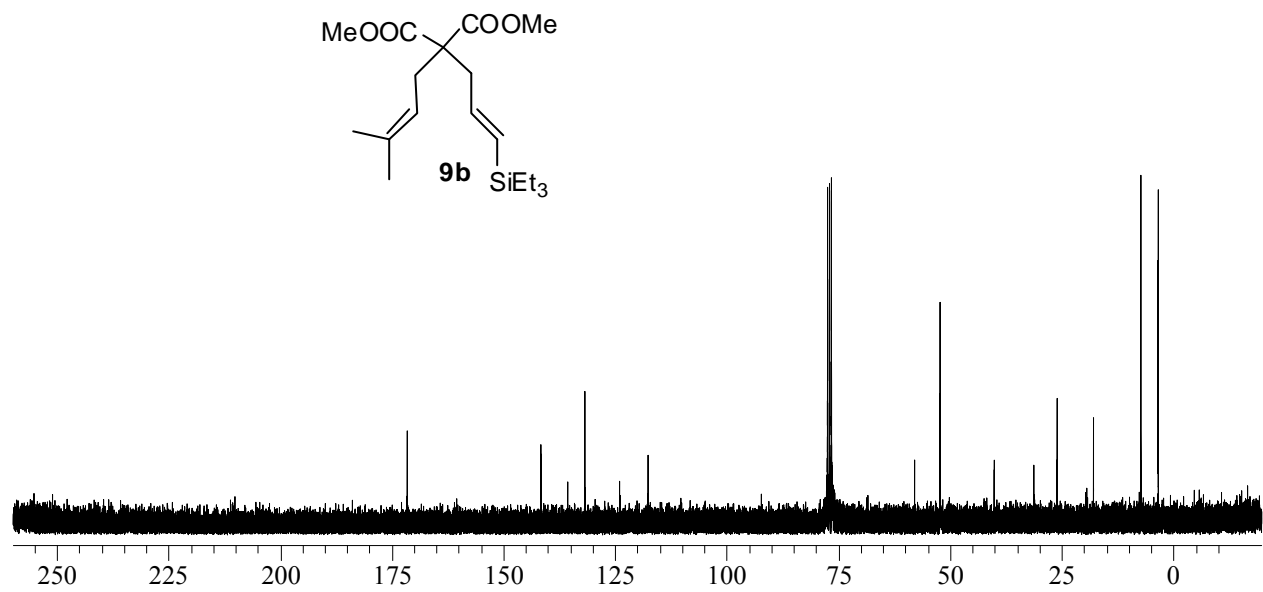
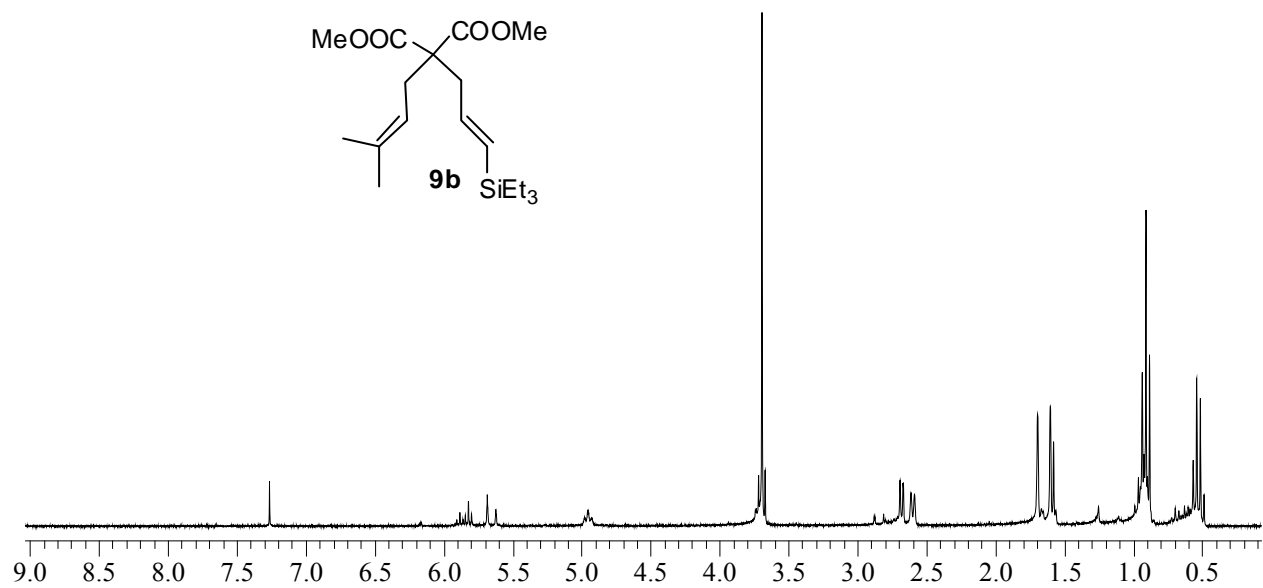


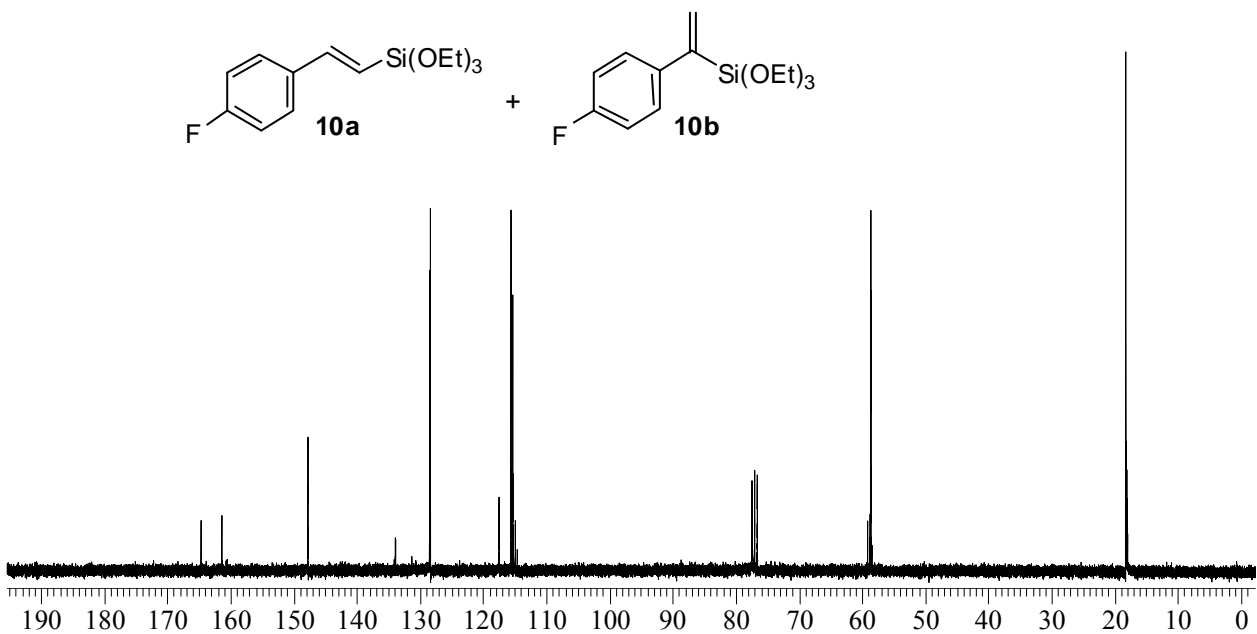
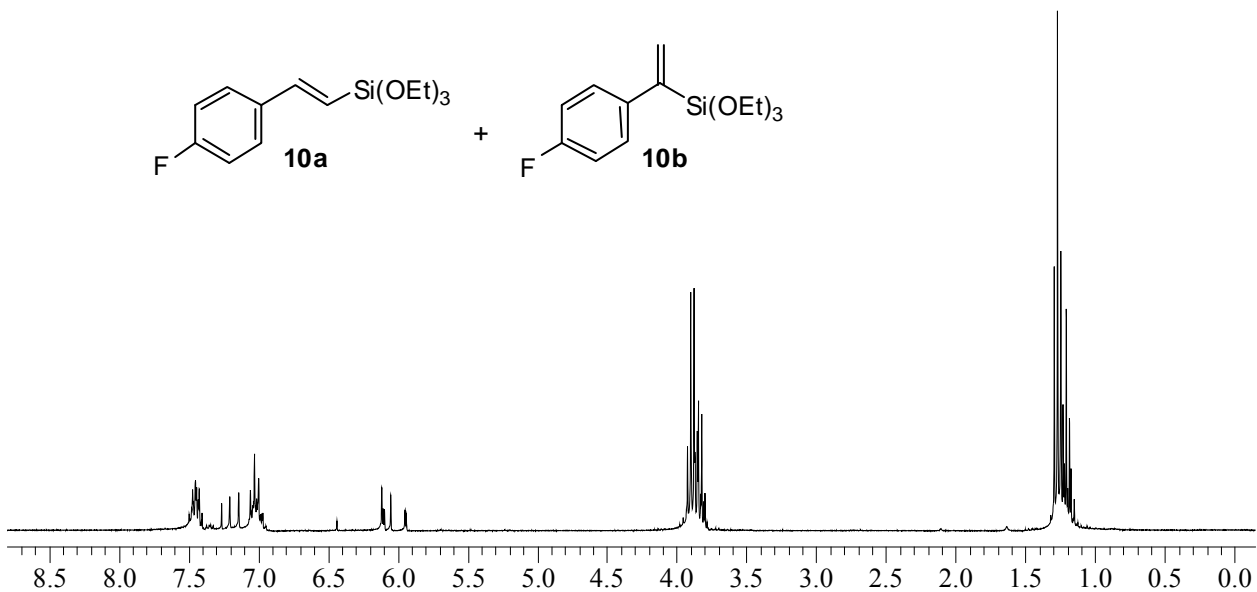


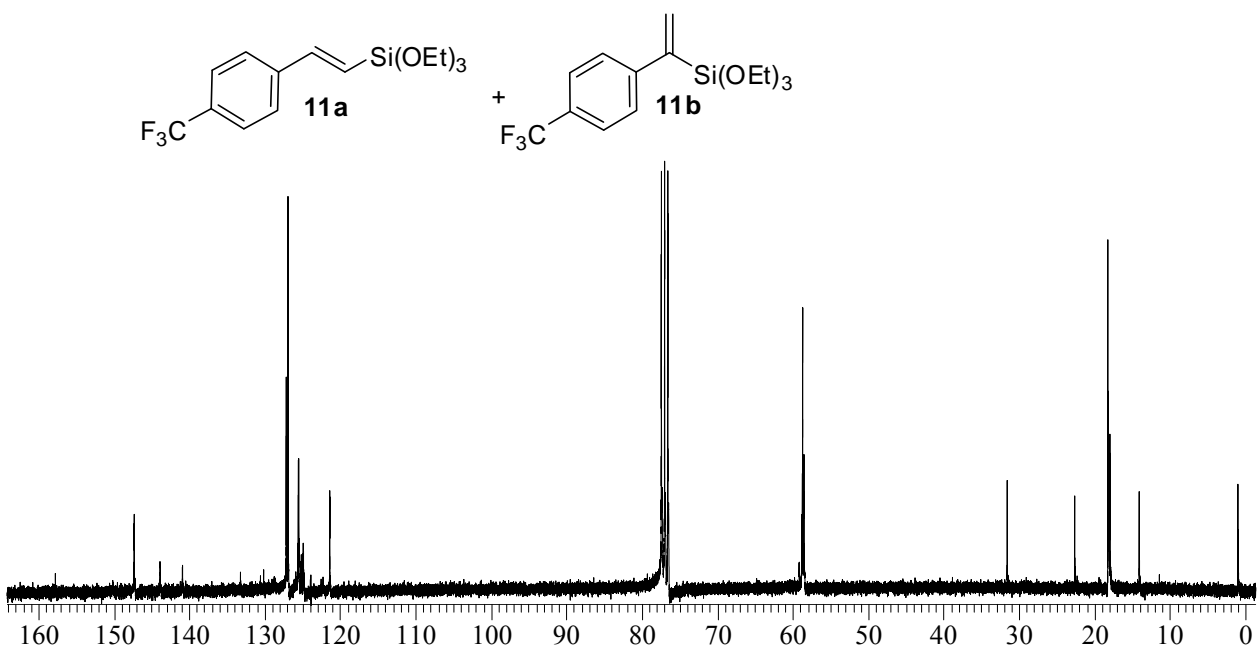
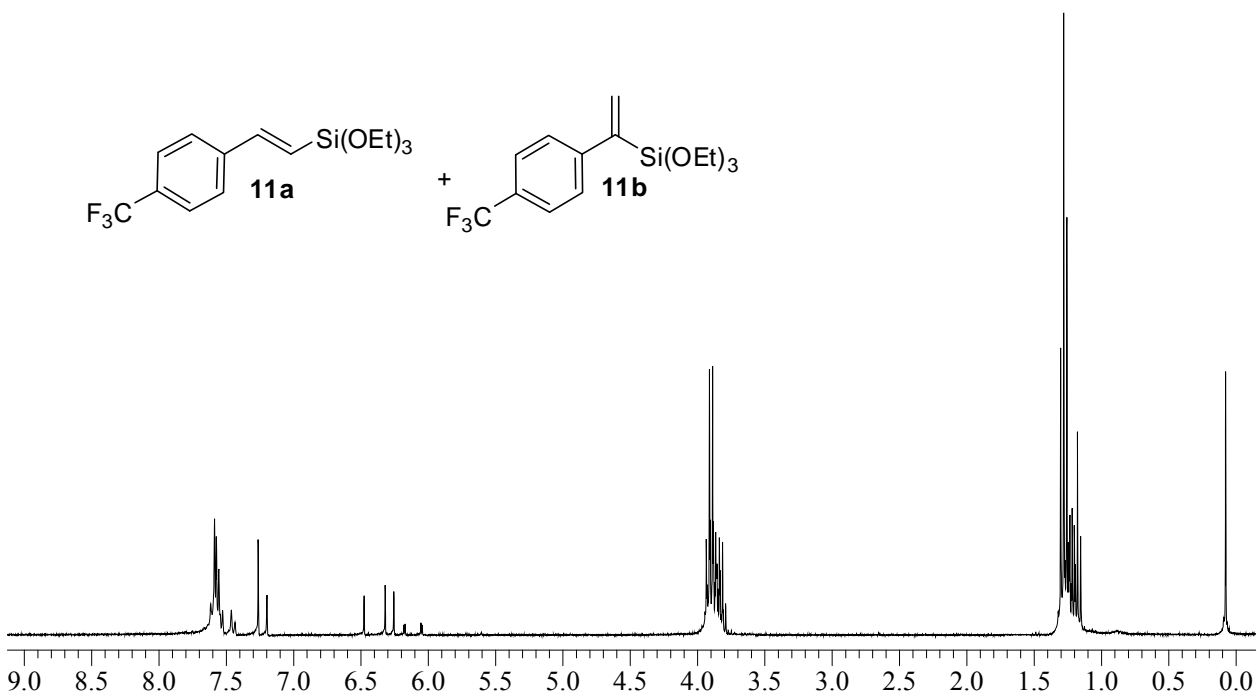


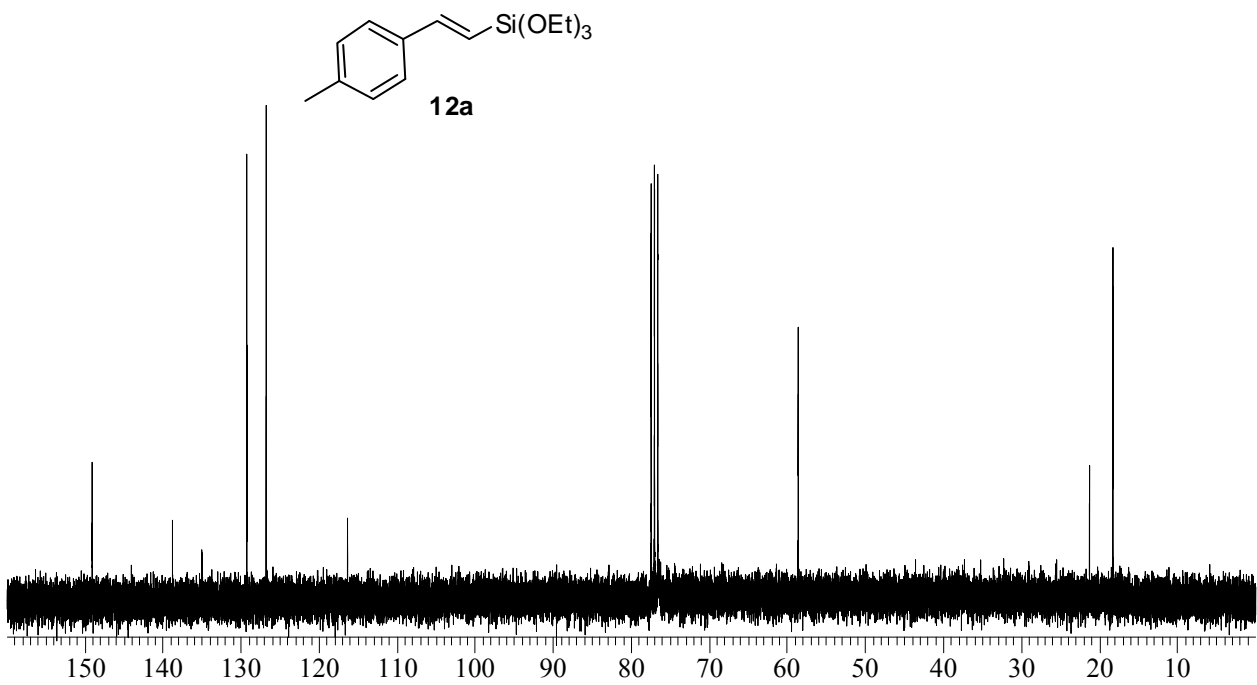
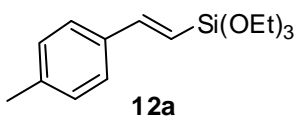
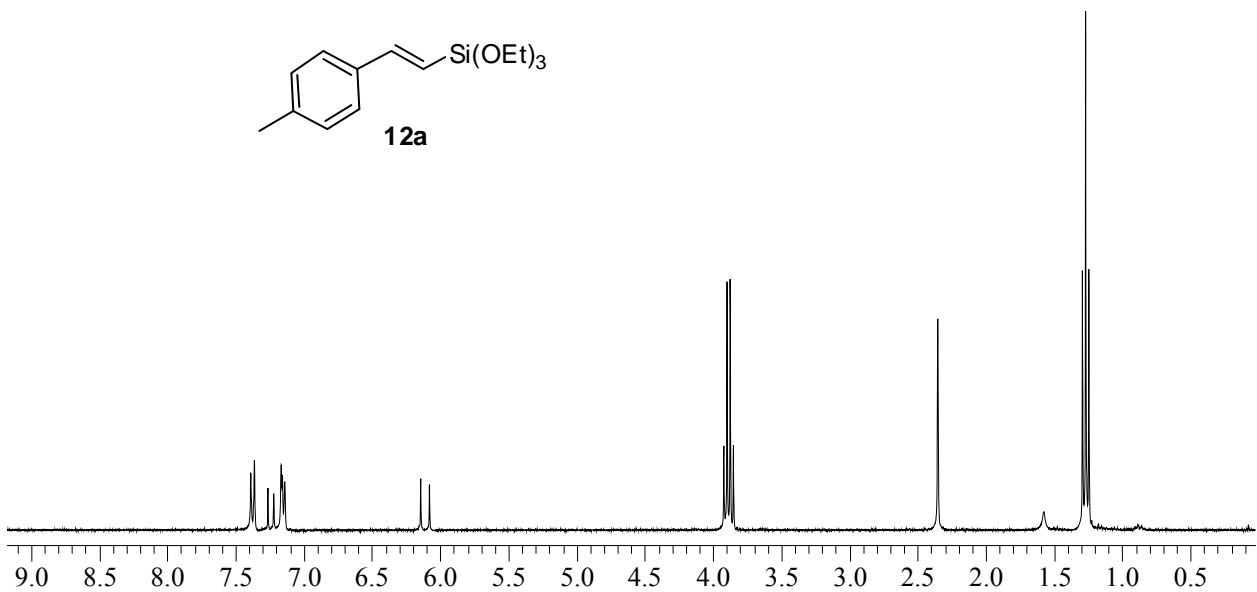
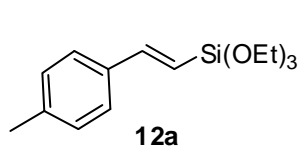


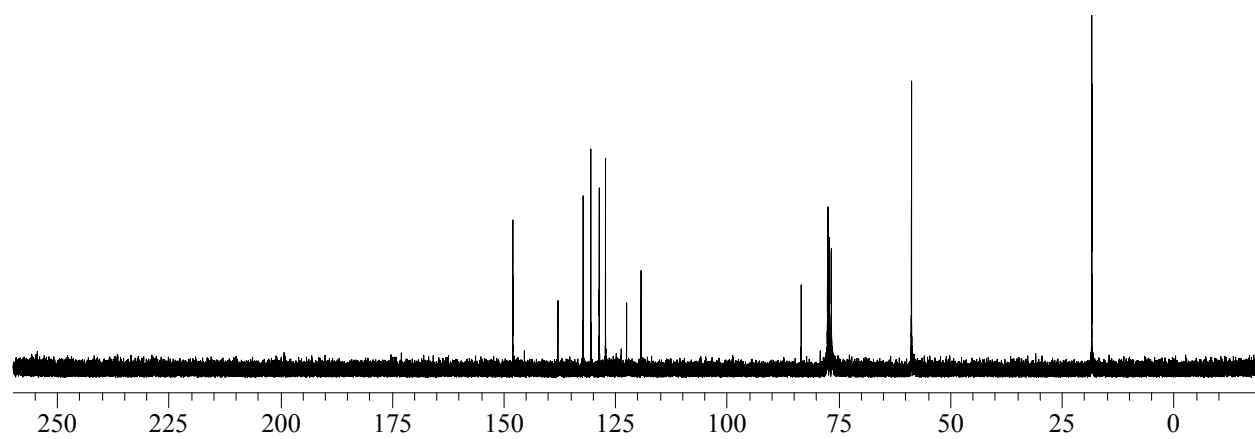
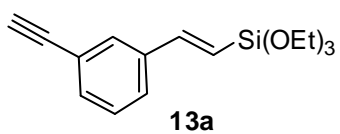
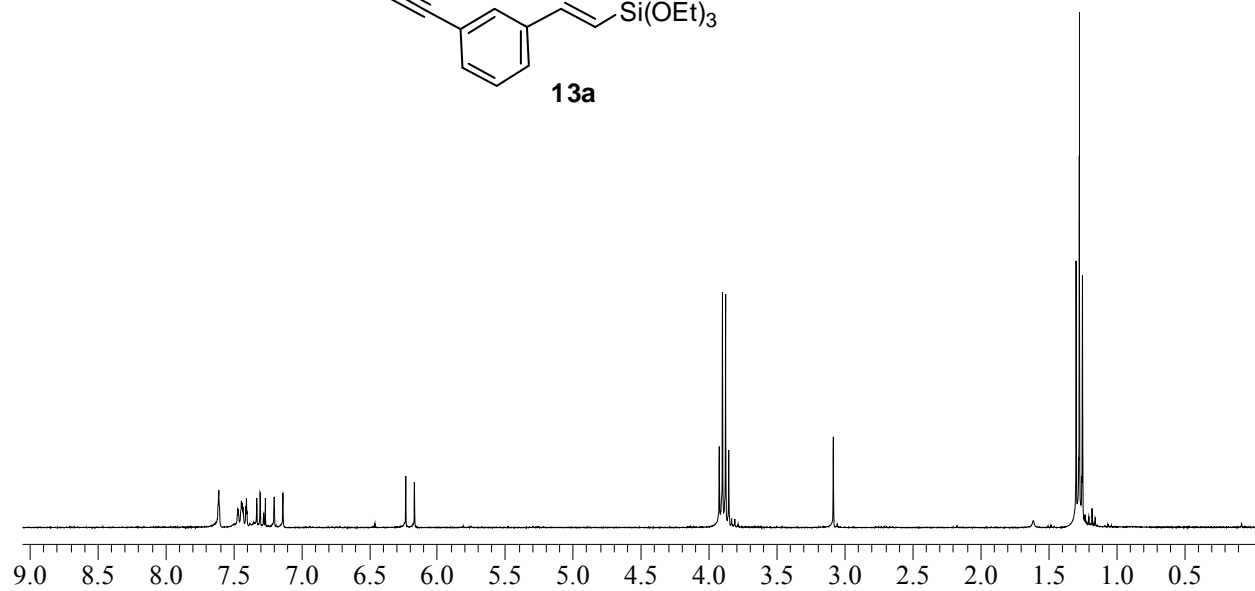
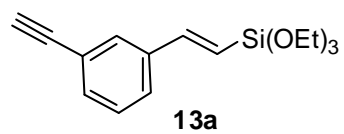


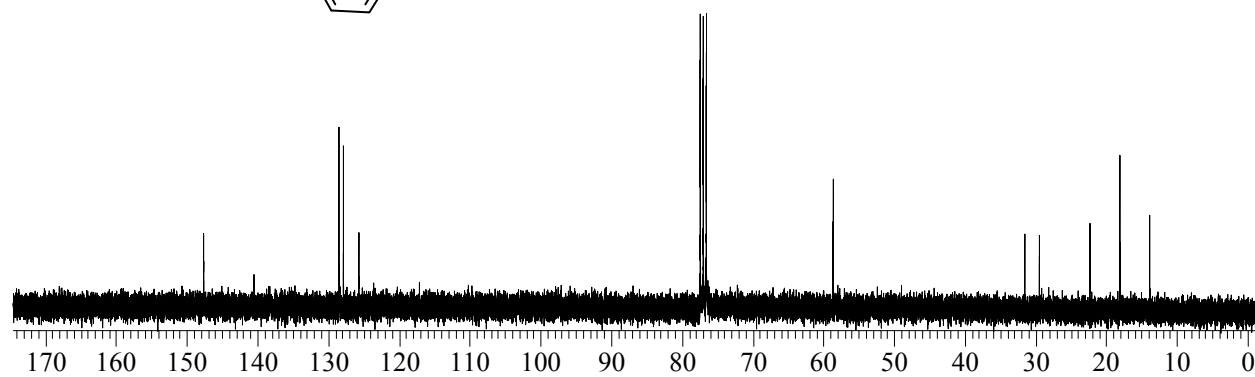
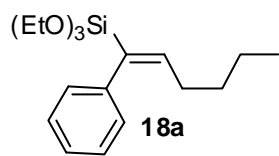
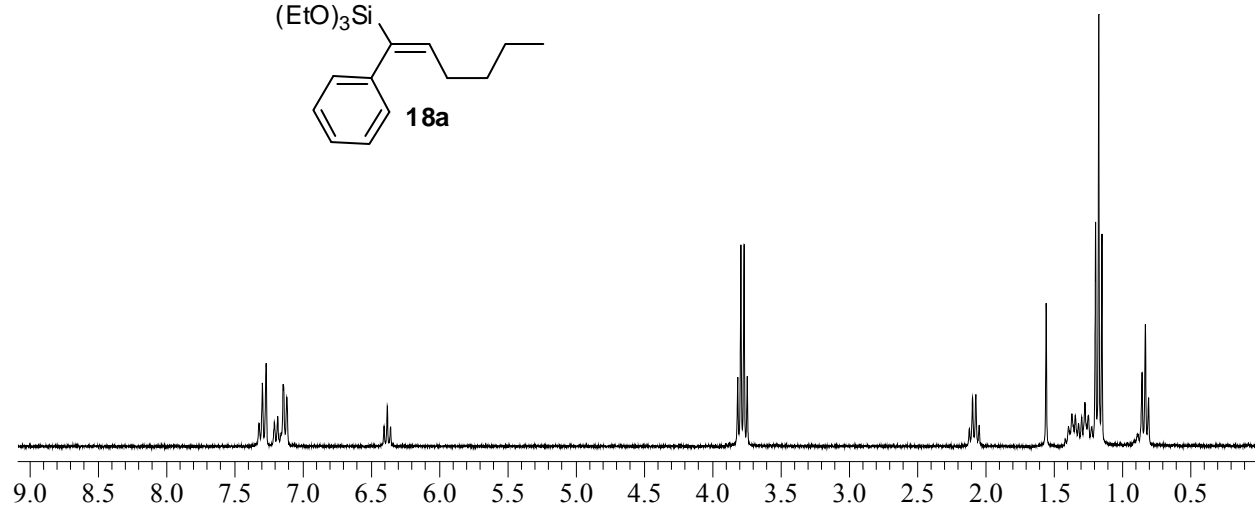
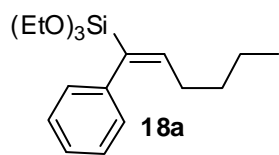


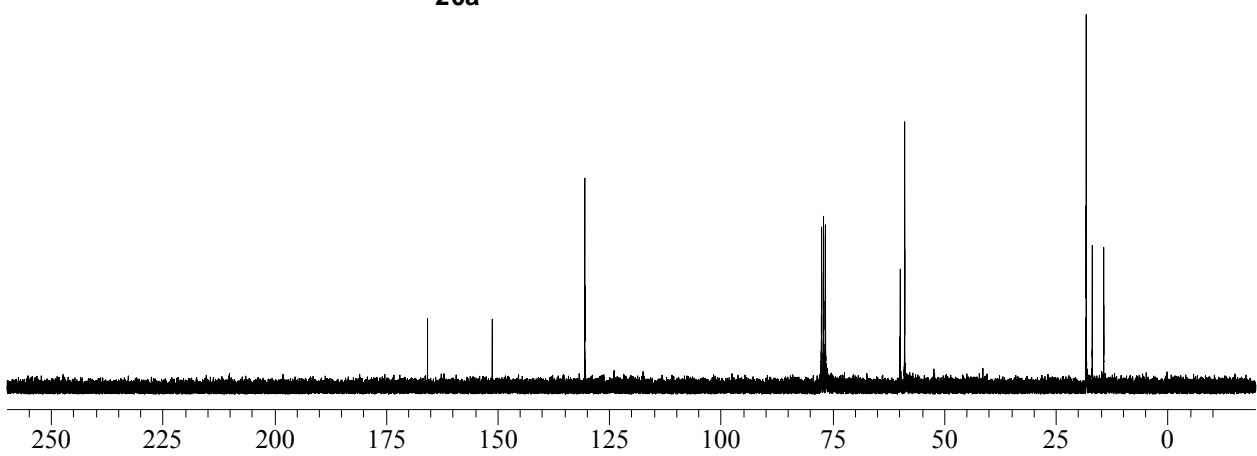
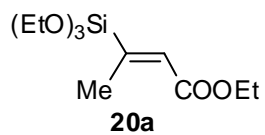
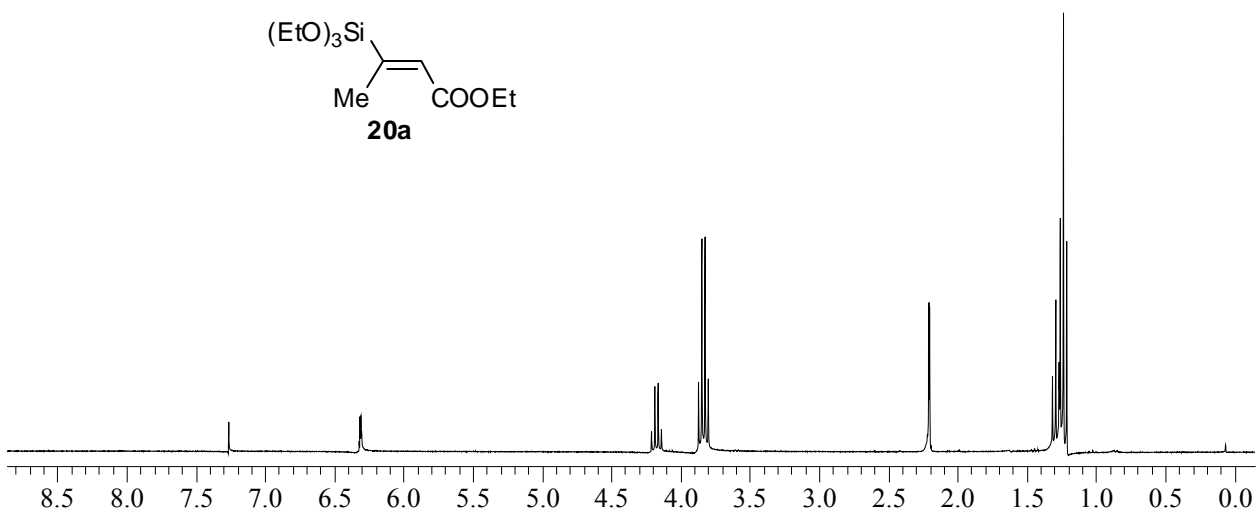
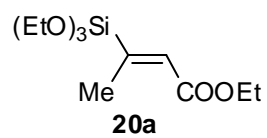


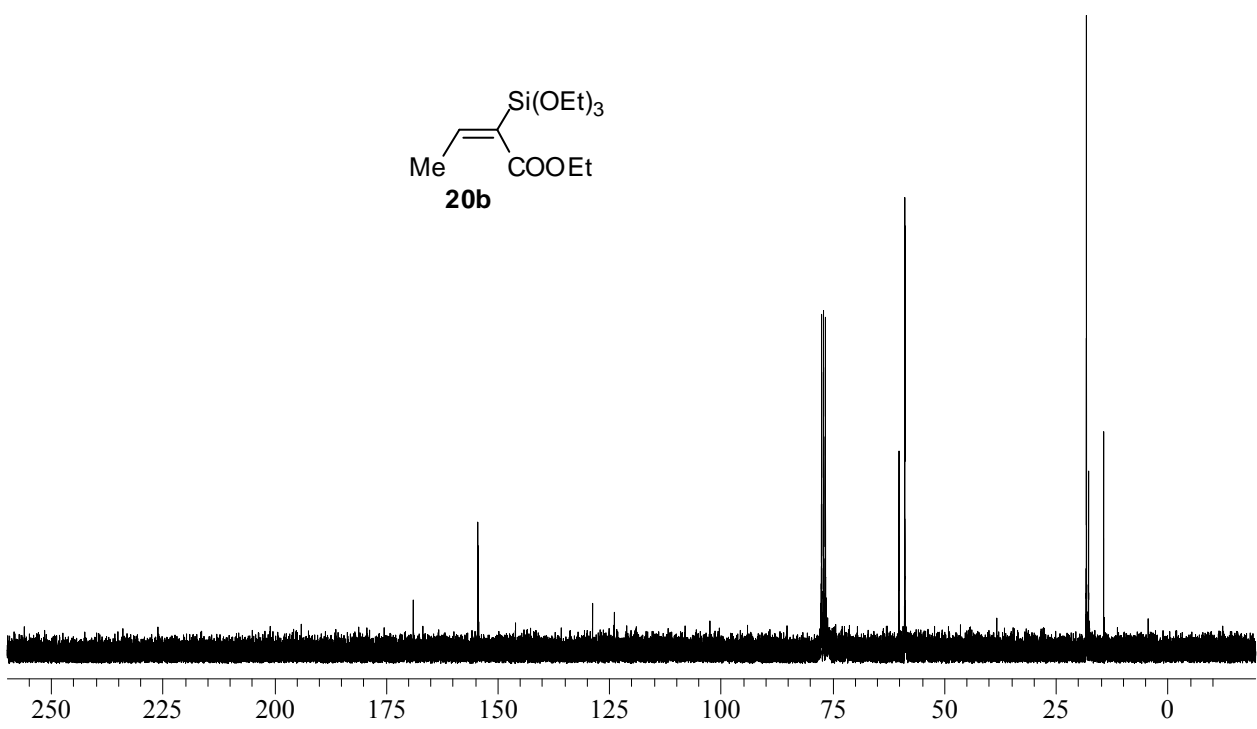
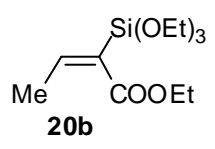
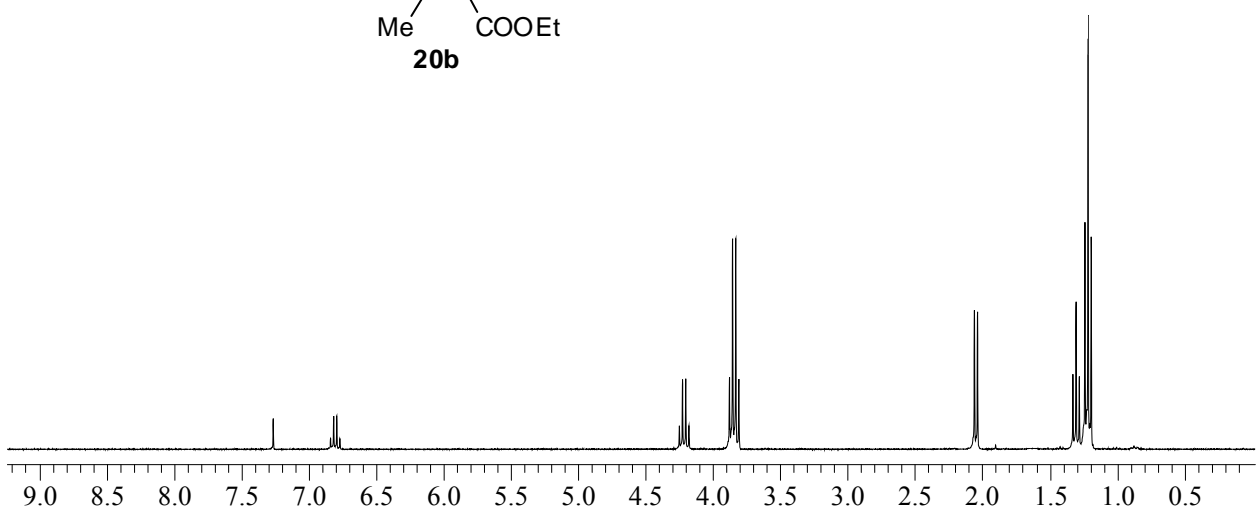
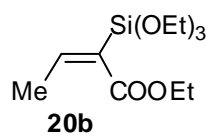


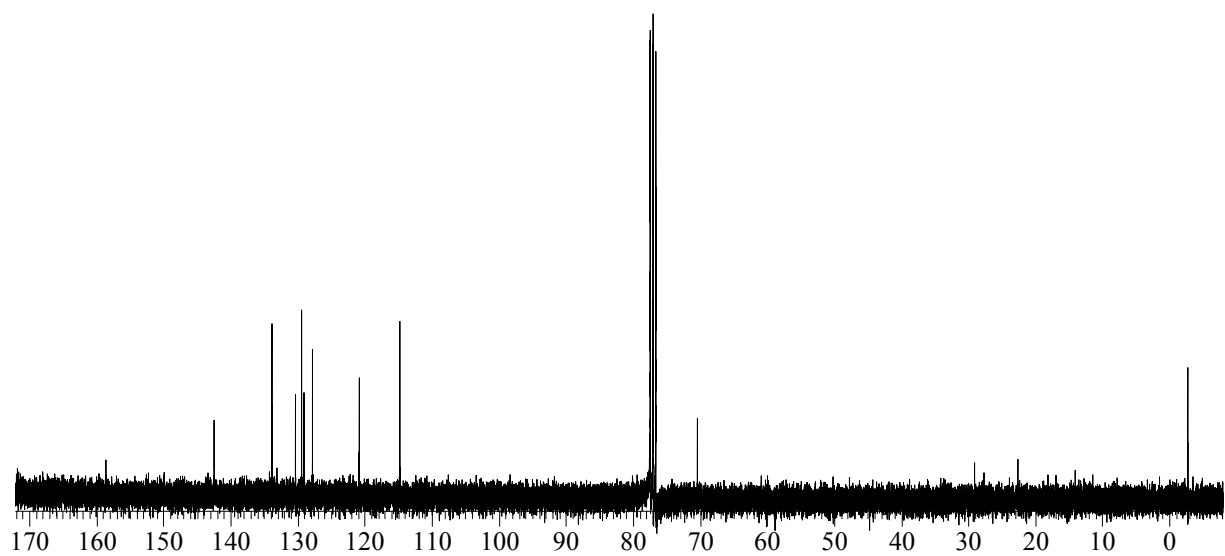
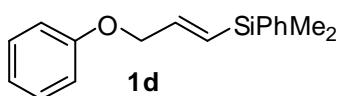
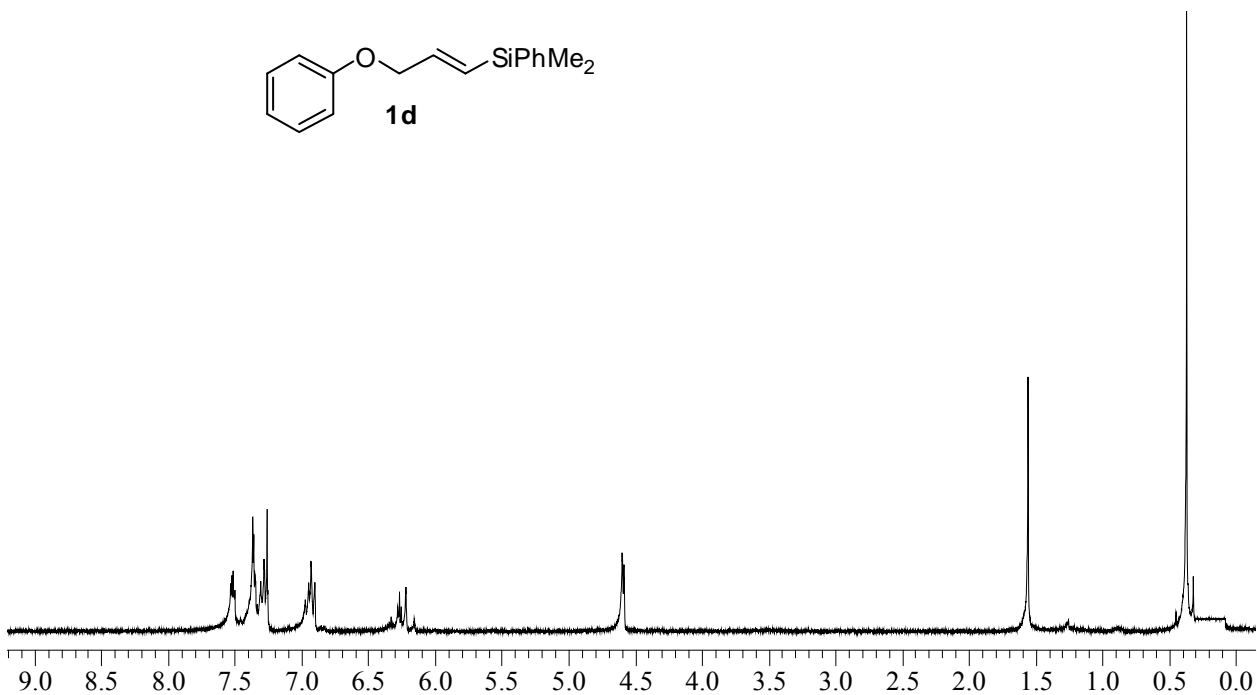
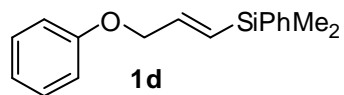


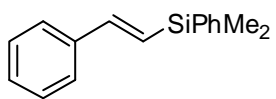




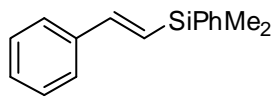
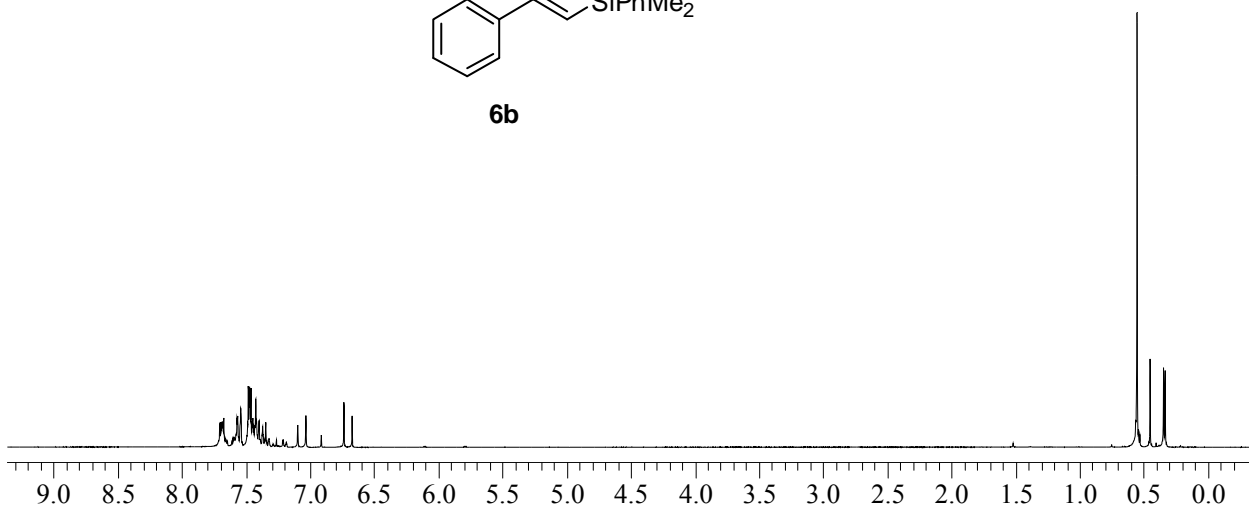








6b



6b

