

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***CIS-1,2-ΔΙΣΙΛΥΛΙΩΣΗ ΑΛΚΥΝΙΩΝ ΑΠΟ ΔΙΥΔΡΟΣΙΛΑΝΙΑ
ΚΑΤΑΛΥΟΜΕΝΗ ΑΠΟ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΧΡΥΣΟΥ***

ΣΑΡΙΔΑΚΗΣ Ε. ΙΑΚΩΒΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Μ. ΣΤΡΑΤΑΚΗΣ

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ
2014 – 2015**

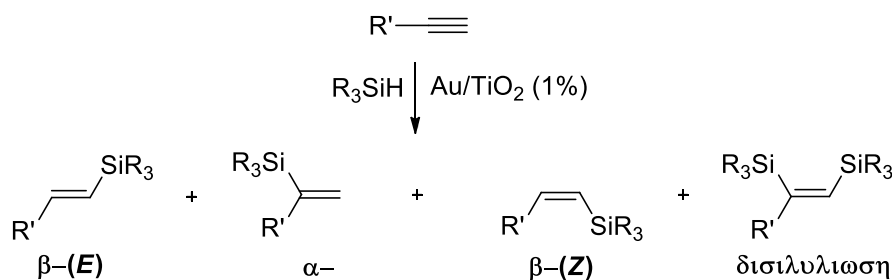
Στους γονείς μου...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	6
A. Διαίθυλο-διυδροσιλάνιο, Et₂SiH₂	7
B. Διφαίνυλο-διυδροσιλάνιο, Ph₂SiH₂	11
Γ. Μέθυλο-φαίνυλο-διυδροσιλάνιο, MePhSiH₂	12
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	14
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	15
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	20
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ – ΦΑΣΜΑΤΑ ¹ H-NMR & ¹³ C-NMR.....	21
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	32

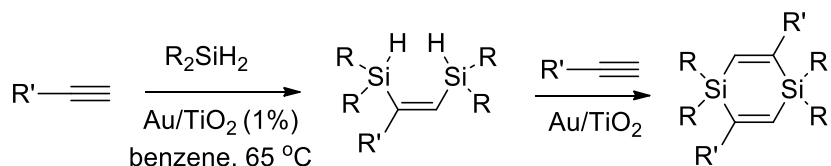
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο εργαστήριο του καθηγητή κύριου Μανώλη Στρατάκη είχε μελετηθεί προσφάτως η συμπεριφορά τερματικών αλκυνίων με υδροσιλάνια (R_3SiH) παρουσία των καταλυτικών νανοσωματιδίων χρυσού (Au NPs) προσροφημένα σε τιτάνια (TiO_2).¹ Συγκεκριμένα, είχε δειχθεί πως τα νανοσωματίδια χρυσού καταλύουν αποδοτικά την β -(E) τοποεκλεκτική υδροσιλυλίωση μιας ποικιλίας τερματικών αλκυνίων με αλκυλοϋδροσιλάνια σε διαλύτη άνυδρο 1,2-διχλωροαιθάνιο (DCE) και σε ήπια θερμοκρασία (70 °C). Οι σχετικές αποδόσεις ήταν άριστες, ενώ οι χρόνοι αντίδρασης σχετικά σύντομοι. Παρουσία λιγότερο παρεμποδισμένων υδροσιλάνιων παρατηρούνται side-products α - και β -(Z) προσθήκης (Σχήμα 1), αλλά και cis-οξειδωτικής δισιλυλίωσης σε πολύ μικρές αποδόσεις.



Σχήμα 1. Πιθανά προϊόντα υδροσιλυλίωσης τερματικών αλκυνίων.

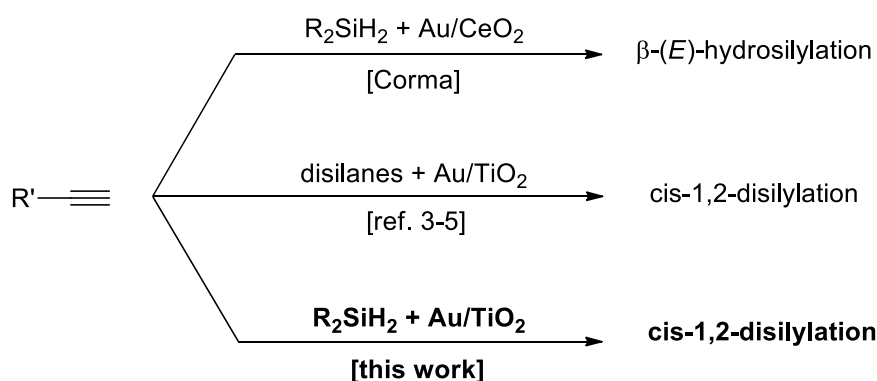
Η πορεία αυτή των αντιδράσεων μας οδήγησε στην μελέτη υδροσιλυλίωσης τερματικών αλκυνίων με *διυδροσιλάνια* (R_2SiH_2) παρουσία Au/TiO₂. Προς έκπληξη διαπιστώθηκε ο σχηματισμός προϊόντων cis-1,2-δισιλυλίωσης (συν προσθήκη σε θέσεις 1,2 στο π-σύστημα του τριπλού δεσμού) τα οποία προϊόντα, ανάλογα με την στεreoχημική παρεμπόδιση των ομάδων R του σιλανίου, αντιδρούν περαιτέρω με ακόμα ένα αλκύνιο, παρέχοντας διυποκατεστημένα 1,4-δισιλα-2,5-κυκλοεξαδιένια (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. cis-1,2-δισιλυλίωση τερματικών αλκυνίων από διυδροσιλάνια, καταλυόμενη από νανοσωματίδια χρυσού.

Στην βιβλιογραφία, ανάλογη δραστηριότητα των διυδροσιλανίων δεν είναι γνωστή. Το 2007 η ομάδα του Corma² δημοσίευσε την αντίδραση του τερματικού αλκυνίου, φαινυλοακετυλένιο (PhC≡CH), με το διφαινύλο-διυδροσιλάνιο, αντίδραση καταλυόμενη από νανοσωματίδια χρυσού, προσροφημένα σε CeO₂ (5% mol). Τα προϊόντα, όμως, της αντίδρασης αυτής (τολουόλιο, 70 °C) ήταν επίσης εκλεκτικής β- (E) υδροσιλυλίωσης σε υψηλή απόδοση.

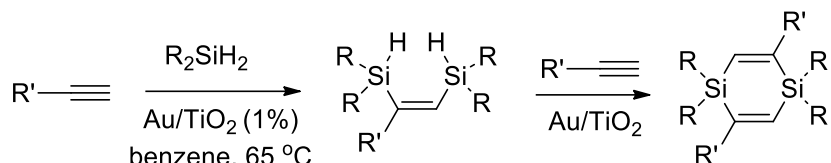
Προϊόντα cis-1,2-δισιλυλίωσης αλκυνίων έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία, αλλά σε καμία εκ των περιπτώσεων δεν χρησιμοποιήθηκαν διυδροσιλάνια. Το 1992 ο Yasushi Tsuji³ και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν αντιδράσεις δισιλυλίωσης του PhC≡CH με τα δισιλάνια PhMe₂Si-SiMe₃ και (SiPhMe₂)₂, παρέχοντας προϊόντα δισιλυλίωσης σε υψηλές αποδόσεις. Οι αντιδράσεις αυτές καταλύονταν από Pt(dba)₂ (5% mol) και πραγματοποιήθηκαν σε μέτρια υψηλές θερμοκρασίες υπό ατμόσφαιρα μονοξειδίου του άνθρακα. Το 2013 από την ομάδα του Μ. Στρατάκη⁴ παρουσιάστηκαν οι αντιδράσεις μίας ποικιλίας τερματικών αλκυνίων με μία γκάμα 1,2-δισιλανίων, (SiR₁R₂R₃)₂. Οι αντιδράσεις αυτές καταλύονται, κυρίως, από Au NPs προσροφημένα σε υλικό στήριξης TiO₂ (1%), αλλά ικανοποιητικά αποτελέσματα υπήρξαν και με τα οξειδία ZnO και Al₂O₃, και οι μεγαλύτερες αποδόσεις παρατηρήθηκαν με διαλύτη διχλωρομεθάνιο (DCE) στους 65 °C. Η ίδια ερευνητική ομάδα τον επόμενο χρόνο παρουσίασε⁵ την μελέτη αντιδράσεων τερματικών αλκυνίων με 1,1,2,2-τετραμεθυλοδισιλάνια παρουσία του καταλύτη Au/TiO₂. Οι αντιδράσεις αυτές (βενζόλιο, 65 °C) οδηγούσαν σε προϊόντα 1,2-δισιλυλίωσης (υποκατεστημένα 1,4-δισιλα-2,5-κυκλοεξαδιένια) με ενδιάμεσα προϊόντα 1,1,4,4-τετραμεθυλο-1,4-διυδροδισιλίνα. Οι συνθετικές πορείες ήταν απλές, αλλά οι αποδόσεις χαρακτηρίζονται ως μέτριες.



Σχήμα 3. Βιβλιογραφικό ιστορικό μελετών καταλυόμενων αντιδράσεων τερματικών αλκυνίων με σιλάνια.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η αντίδραση δισιλυλίωσης διαφόρων τερματικών αλκυνίων από διυδροσιλάνια παρουσία του καταλύτη Au/TiO₂ (1% mol) σε διαλύτη ξηρό βενζόλιο στους 65 °C.



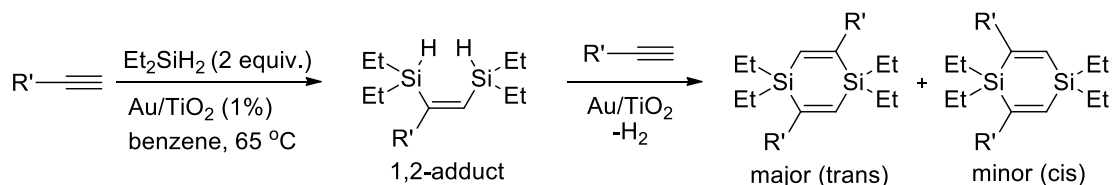
Σχήμα 4. cis-1,2-δισιλυλίωση τερματικών αλκυνίων από διυδροσιλάνια, καταλυόμενη από νανοσωματίδια χρυσού.

Κατά την αντίδραση ενός ακραίου αλκυνίου με μια σειρά από διυδροσιλάνια, σχηματίζονται προϊόντα cis-1,2-δισιλυλίωσης, τα οποία ανάλογα με την στερεοχημική παρεμπόδιση των ομάδων R, αντιδρούν περαιτέρω με αλκύνια, παρέχοντας διυποκατεστημένα 1,4-δισιλα-2,5-κυκλοεξαδιένια (Σχήμα 4).

Για την μελέτη της αντίδρασης αυτής, χρησιμοποιήθηκε μία ποικιλία δεκατεσσάρων ακραίων αλκυνίων και τρία διαφορετικά διυδροσιλάνια (Et₂SiH₂, Ph₂SiH₂ και PhMeSiH₂). Στην αρχή της έρευνας, εξετάστηκαν διάφορα συστήματα και συνθήκες των αντιδράσεων. Συγκεκριμένα, δοκιμάστηκε ένας μικρός αριθμός διαλυτών (ξηρό διχλωρομεθάνιο (DCM), ξηρό διχλωροαιθάνιο (DCE), εξάνιο, ξηρό βενζόλιο), διάφορες αναλογίες ισοδυνάμων αλκύνιο:σιλάνιο (1:2, 1:1, 2:1) και θερμοκρασία αντίδρασης (δωματίου και 65 °C). Παράλληλα, εξετάζονταν τα αποτελέσματα συναρτήσεων των διαφορετικών σιλανίων. Σε όλες τις αντιδράσεις προστέθηκαν 1,2 ισοδύναμα του καταλύτη, Au/TiO₂, ως προς το σιλάνιο. Διαπιστώθηκε πως βέλτιστες συνθήκες για την εκπλήρωση των αντιδράσεων αποτελούν η χρησιμοποίηση άνυδρου βενζολίου στους 65 °C, με περίσσεια σιλανίου (2 ισοδύναμα) λόγω του σχηματισμού προϊόντων οξειδωτικής κυκλοπροσθήκης⁸ και υδρόλυσης σιλανίων, διαδικασία η οποία καταλύεται από Au/TiO₂.⁹

A. Διαίθυλο-διυδροσιλάνιο, Et₂SiH₂

Οι επιτυχείς αντιδράσεις με το διαίθυλο-διυδροσιλάνιο (Et₂SiH₂) ήταν σχετικά σύντομες και σε ικανοποιητικές αποδόσεις. Οι μικρές αιθυλικές ομάδες των σιλανίων δεν προσδίδουν στερικές παρεμποδίσεις και, έτσι, μετά την συν προσθήκη των σιλανίων σε θέσεις 1,2 στο π-σύστημα του ακραίου αλκυνίου, είναι εφικτή η προσέγγιση ενός ακόμη αλκυνίου για να προκύψει το κυκλικό προϊόν προσθήκης 1,4-δισιλα-2,5-κυκλοεξαδιένιο. Ανεξάρτητα του μεγέθους και της φύσης της ομάδας R' του αλκυνίου, R'C≡CH, παρατηρήθηκε πως το δεύτερο αλκύνιο προσεγγίζει το ενδιάμεσο προϊόν 1,2-προσθήκης με σχετική στερεοεκλεκτικότητα, έτσι ώστε οι δύο ομάδες R' να βρίσκονται στη μέγιστη δυνατή απόσταση μεταξύ τους, και τα τελικά μόρια να έχουν, κυρίως, trans διαμόρφωση και θερμοδυναμική σταθερότητα (Σχήμα 5).



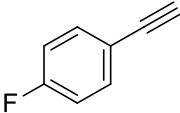
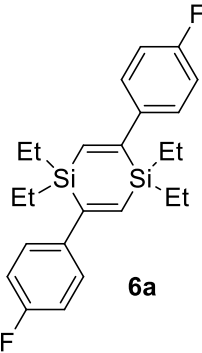
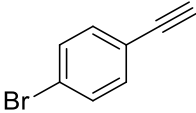
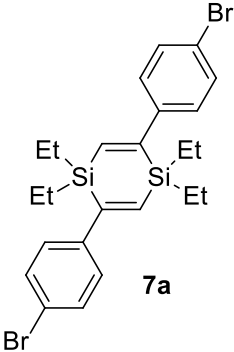
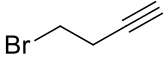
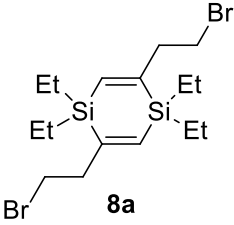
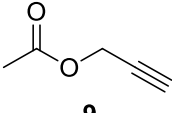
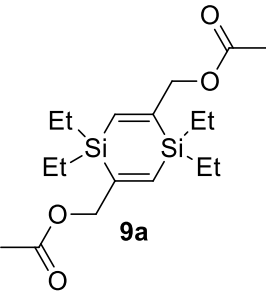
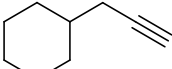
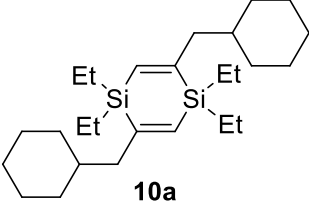
Σχήμα 5. Πορεία αντίδρασης δισυλλίωσης τερματικών αλκυνίων από το το Et₂SiH₂, παρουσία νανοσωματιδίων χρυσού. Η προσέγγιση ενός δεύτερου αλκυνίου στο 1,2-προϊόν προσθήκης δύο σιλανίων στο πρώτο αλκύνιο, παράγει ως κύριο προϊόν το trans διυποκατεστημένο 1,4-δισιλα-2,5-κυκλοεξαδιένιο και ως ελάσσον, το cis ισομερές.

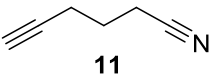
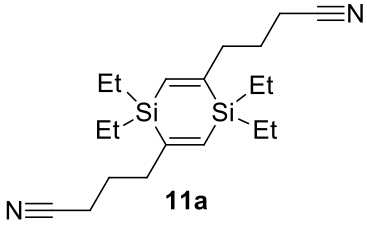
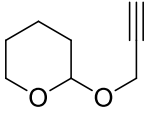
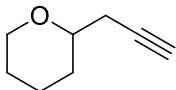
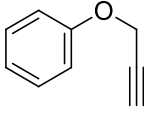
Από τα δεκατέσσερα διαφορετικά υποστρώματα, αυτά που λειτούργησαν αποδοτικά ήταν τα **1-8**, παρέχοντας τα κυκλικά προϊόντα **1a-8a**, και τα cis ισομερή τους (**1a'-8a'**). Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αντιδράσεων όλων των υποστρωμάτων με το Et₂SiH₂ (2 ισοδύναμα) σε ξηρό βενζόλιο στους 65 °C, παρουσία του στερεού καταλύτη Au/TiO₂ (1,2 ισοδύναμα).

Τα υποστρώματα ήταν ευάλωτα σε οξειδωτική κυκλοπροσθήκη και οι αντιδράσεις μερικών από αυτά (**9-14**) ήταν χαμηλών αποδόσεων έως και πλήρως ανεπιτυχείς, ως προς τα επιθυμητά προϊόντα δισυλλίωσης. Σε μικρότερα ποσοστά, στις ίδιες αντιδράσεις, παρατηρήθηκαν και προϊόντα απλής υδροσυλλίωσης.

Πίνακας 1. Πειραματικά αποτελέσματα των αντιδράσεων τερματικών αλκυνίων με το Et_2SiH_2 , παρουσία των καταλυτικών νανοσωματιδίων Au.

Αλκύνιο	Προϊόντα διυλίωσης (trans)	Αναλογία trans/cis	Απόδοση ^a /Χρόνος
<p>1</p>	<p>1a</p>	60/40	72%/12 h
<p>2</p>	<p>2a</p>	63/37	68%/12 h
<p>3</p>	<p>3a</p>	86/14	83%/3 h
<p>4</p>	<p>4a</p>	60/40	87%/12 h
<p>5</p>	<p>5a</p>	83/17	82%/2.5 h

Αλκύνιο	Προϊόντα δισυλλιώσεως (trans)	Αναλογία trans/cis	Απόδοση ^a /Χρόνος
 <p>6</p>	 <p>6a</p>	85/15	88%/1.5 h
 <p>7</p>	 <p>7a</p>	73/27	79%/2 h
 <p>8</p>	 <p>8a</p>	74/26	80%/12 h
 <p>9</p>	 <p>9a</p>	57/43	26%/24 h
 <p>10</p>	 <p>10a</p>	62/38	<<10%/24 h

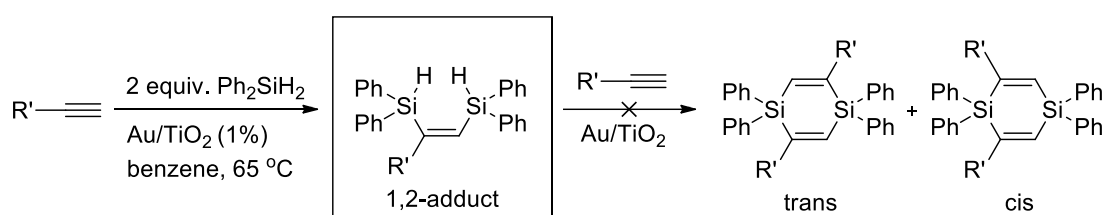
Αλκύνιο	Προϊόντα δισιλυλίωσης (trans)	Αναλογία trans/cis	Απόδοση ^a /Χρόνος
 11	 11a	55/45	<<13%/24 h
 12	- ^b	-	- /24 h
 13	- ^b	-	- /24 h
 14	- ^b	-	/2 h

^a Απομονωμένες ολικές αποδόσεις μετά από χρωματογραφία στήλης.

^b Αποκλειστικά προϊόντα οξειδωτικής κυκλοπροσθήκης και απλής υδροσιλυλίωσης.

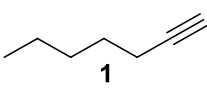
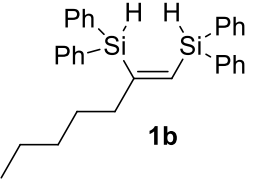
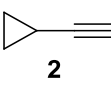
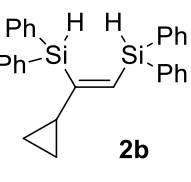
B. Διφαινύλο-διυδροσιλάνιο, Ph₂SiH₂

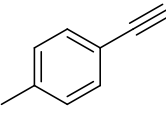
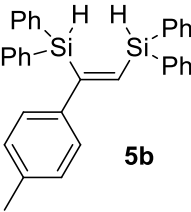
Στην μελέτη αντιδράσεων των ακραίων αλκυνίων **1,2** και **5** με ένα πιο ογκώδες διυδροσιλάνιο, το Ph₂SiH₂, παρατηρήσαμε διαφορετικά τελικά προϊόντα. Μετά την συν προσθήκη των δύο μορίων σιλανίου στο π-σύστημα του αλκυνίου, το περιβάλλον που παρέχουν οι φαινυλικές ομάδες των σιλανίων είναι αρκετά συνωστισμένο ώστε να είναι προσβάσιμο από ένα δεύτερο μόριο αλκυνίου (Σχήμα 6), όπως συμβαίνει στην περίπτωση του λιγότερου ογκώδους διαίθυλο-σιλανίου. Έτσι, λαμβάνουμε τελικώς απλά προϊόντα δισυλλίωσης (Πίνακας 2) του αλκυνίου. Οι αντιδράσεις ήταν σχετικά σύντομες (4-12 h) και οι αποδόσεις ικανοποιητικά υψηλές (έως 87%).



Σχήμα 6. Πορεία αντίδρασης δισυλλίωσης τερματικών αλκυνίων από το το Ph₂SiH₂, παρουσία νανοσωματιδίων χρυσού. Η αντίδραση σταματά με την δημιουργία του 1,2-προϊόντος προσθήκης, καθώς, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης από τις φαινυλικές ομάδες του σιλανίου, ένα δεύτερο αλκύνιο δεν δύναται προσέγγιση στο σύστημα.

Πίνακας 2. Πειραματικά αποτελέσματα των αντιδράσεων τερματικών αλκυνίων με το Ph₂SiH₂, παρουσία των καταλυτικών νανοσωματιδίων Au.

Αλκύνιο	Προϊόντα δισυλλίωσης	Απόδοση ^a /Χρόνος
		78%/12 h
		66%/12 h

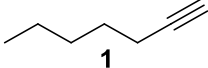
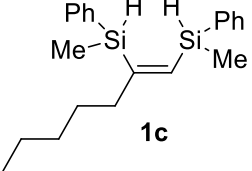
Αλκύνιο	Προϊόντα δισιλιλίωσης	Απόδοση ^a /Χρόνος
 5	 5b	87%/4 h

^a Απομονωμένες ολικές αποδόσεις μετά από χρωματογραφία στήλης.

Γ. Μέθυλο-φαινυλο-διυδροσιλάνιο, MePhSiH₂

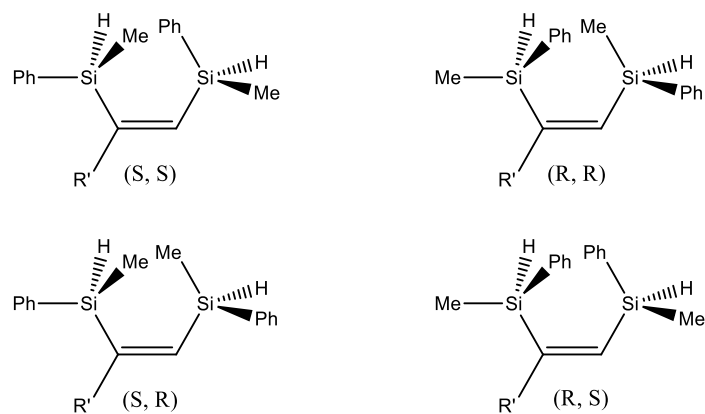
Τελευταίο κομμάτι της παρούσας έρευνας αποτέλεσε η αντίδραση του 1-επτανίου (**1**) με το MePhSiH₂ παρουσία των νανοσωματιδίων Au, αντίδραση γρήγορη και σε υψηλή απόδοση (Πίνακας 3) προς τα προϊόντα δισιλιλίωσης. Η αντίδραση σταμάτησε, πιθανότατα λόγω αυξημένων στερεοχημικών αλληλεπιδράσεων, στο 1,2-προϊόν προσθήκης **1c**, χωρίς την προσέγγιση ενός δεύτερου μορίου αλκυνίου και την παραγωγή του υποκατεστημένου 1,4-δισιλα-2,5-κυκλοεξαδιενίου. Αξιοσημείωτο είναι, πως το προϊόν **1c** διαθέτει δύο στερεογονικά κέντρα, ένα σε κάθε άτομο πυριτίου, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται δύο ζεύγη εναντιομερών (R/R, S/S και R/S, S/R), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.

Πίνακας 3. Πειραματικά αποτελέσματα αντίδρασης του 1-επτανίου (**1**) με το MePhSiH₂, παρουσία των καταλυτικών νανοσωματιδίων Au.

Αλκύνιο	Προϊόν ^a	Απόδοση ^b /Χρόνος
 1	 1c	88%/2.5 h

^a Μείγμα διαστερεομερών (1/1).

^b Απομονωμένη ολική απόδοση μετά από χρωματογραφία στήλης.

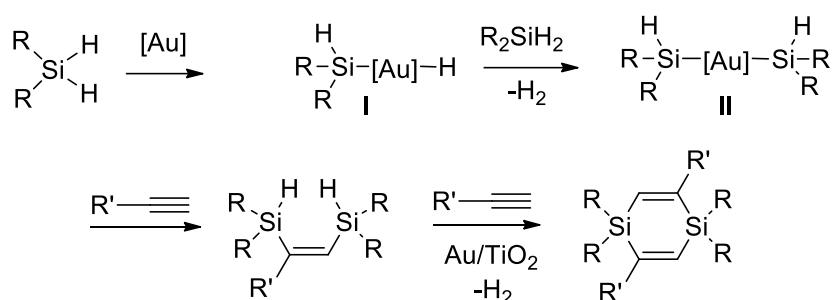


Σχήμα 7. Τα τέσσερα στερεοϊσομερή προϊόντα **1c**. Άνω το ζεύγος εναντιομερών (S, S)-(R, R) και κάτω το δεύτερο ζεύγος εναντιομερών (S, R)-(R, S).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπερασματικά, από την παρούσα διπλωματική εργασία δείχθηκε πως τα νανοσωματίδια Au προσροφημένα σε επιφάνεια TiO_2 , είναι ένας αρκετά αποτελεσματικός καταλύτης για την δισιλυλίωση μιας μεγάλης ποικιλίας τερματικών αλκυνίων. Από το λιγότερο παρεμποδισμένο διαίθυλο-διυδροσιλάνιο, προκύπτουν κυρίως υποκατεστημένα cis και trans 1,4-δισιλα-2,5-κυκλοεξαδιένια, ενώσεις με σημαντικές οπτικοηλεκτρονικές ιδιότητες¹⁰, ανεξάρτητα από το μέγεθος και την φύση του αλκυνίου, ενώ στην περίπτωση των περισσότερο παρεμποδισμένων διυδροσιλάνιων (διφαίνυλο- και μέθυλοφαίνυλο-διυδροσιλάνιο) παρέχονται απλά προϊόντα 1,2-προσθήκης.

Όσον αφορά τον μηχανισμό της αντίδρασης, προτείνεται ότι μετά την αρχική προσθήκη του νανοσωματιδίου Au στο δεσμό Si-H του R_2SiH_2 , ακολουθεί ταχεία αντίδραση του $\text{R}_2\text{SiH}-[\text{Au}]-\text{H}$ (I) με ένα δεύτερο μόριο διυδροσιλάνιου σχηματίζοντας το δραστικό ενδιάμεσο $\text{R}_2\text{HSi}-[\text{Au}]-\text{SiHR}_2$ (II) με αποβολή H_2 . Το ενδιάμεσο αυτό πραγματοποιεί στη συνέχεια cis-1,2-προσθήκη στο αλκύνιο.⁶ Εφόσον οι ομάδες R δεν είναι στερεοχημικά παρεμποδισμένες μπορεί περαιτέρω να πραγματοποιηθεί στο προϊόν 1,2-προσθήκης και κυκλοποίηση (προς υποκατεστημένα 1,4-δισιλα-2,5-κυκλοεξαδιένια) με ένα άλλο μόριο αλκυνίου (με αποβολή H_2), μια αντίδραση που κι αυτή καταλύεται από νανοσωματίδια χρυσού (Σχήμα 8).⁷



Σχήμα 8. Προτεινόμενος μηχανισμός 1,2-δισιλυλίωσης τερματικών αλκυνίων από διυδροσιλάνια, καταλύομενη από νανοσωματίδια Au.

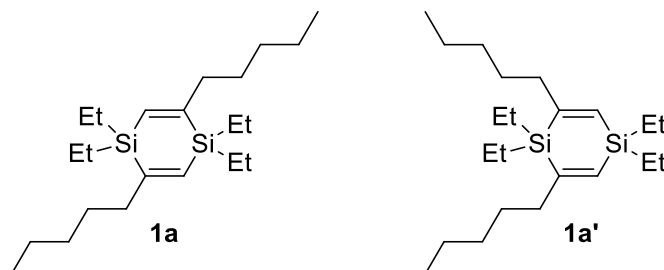
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Γενικά. Τα αλκύνια και τα διυδροσιλάνια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν διαθέσιμα από προηγούμενες έρευνες στο εργαστήριό μας. Τα νανοσωματίδια Au προσροφημένα σε τιτάνια (Au/TiO₂) είναι εμπορικά διαθέσιμα από την Strem Chemicals. Ο καταλύτης έχει ένα μέσο μέγεθος κρυστάλλων χρυσού 2-3nm. Για την προετοιμασία του διαλύτη (ξηρό βενζόλιο), βενζόλιο απεστάχθη σε CaH₂, και διατηρήθηκε σε μοριακά κόσκινα (molecular sieves, 4 Å). Η πρόοδος των αντιδράσεων παρακολουθούνταν με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδος (thin layer chromatography, TLC) σε πλακίδια silica gel (60F-254) και διαλύτη ανάπτυξης μείγμα πετρελαϊκού αιθέρα/οξικού αιθυλεστέρα 10/1, με ακτινοβολία υπεριώδους ως μέθοδο οπτικοποίησης. Η παρακολούθηση έγινε επίσης με αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας (gas chromatography-mass spectrometry, GC/MS), στην περίπτωση που αυτό ήταν εφικτό, δηλαδή όταν το αρχικό υπόστρωμα (αλκύνιο) δεν ήταν πτητικό. Για τον καθαρισμό των προϊόντων χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφία στήλης μεσαίας πίεσης (flash column chromatography) σε SiO₂ (silica gel 60, μέγεθος σωματιδίων: 0.040-063 nm) με διαλύτη έκλουσης εξάνιο. Φάσματα 1D ¹H-NMR και ¹³C-NMR ελήφθησαν με όργανα Bruker DPX-300 και Avance-500, με σήμα αναφοράς τετραμέθυλο-σιλάνιο (TMS) και διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl₃).

Γενική διαδικασία για την αντίδραση μεταξύ των αλκυνίων και των διυδροσιλναιών καταλύομενη από Au/TiO₂. Σε προξηραμένο αυτόκλειστο φιαλίδιο που περιέχει το αλκύνιο (~2 mmol) και το διυδροσιλάνιο (~4 mmol) σε 1.0 mL ξηρού βενζολίου προστίθεται ο στερεός καταλύτης Au/TiO₂ (~40 mg, 1.0 mol %). Το μείγμα αντίδρασης θερμαίνεται υπό ανάδευση στους 65 °C. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, το μείγμα φιλτράρεται σε celite pad με μία μικρή ποσότητα διαλύτη. Το διήθημα συμπυκνώνεται *in vacuo* και το υπόλειμμα χρωματογραφείται. Όλα τα προϊόντα δισυλλίωσης ήταν στερεής φύσης, διαυγούς κίτρινου χρώματος.

Φασματοσκοπικά δεδομένα των προϊόντων δισιλλίωσης τερματικών αλκυνίων από διυδροσιλάνια καταλυόμενη από Au/TiO₂.

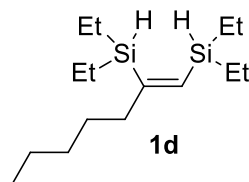
- **1,1,4,4-tetraethyl-2,5-dipentyl-1,4-dihydro-1,4-disilole (1a) & 1,1,4,4-tetraethyl-2,6-dipentyl-1,4-dihydro-1,4-disilole (1a')**



¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 6.46 (br s, 2H for cis diastereomer), 6.37 (br t, *J* = 1.5 Hz, 2H for trans diastereomer), 2.17-2.11 (m, 4H per diastereomer), 1.48-1.40 (m, 4H per diastereomer), 1.35-1.25 (m, 8H per diastereomer), 0.93-0.82 (m, 18H per diastereomer), 0.66-0.52 (m, 8H per diastereomer).

¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃): 160.37, 160.28, 139.51, 139.01, 39.13, 38.41, 31.85, 31.80, 31.58, 31.38, 28.02, 27.88, 22.64, 22.61, 14.11, 7.71, 7.63, 8.81, 5.31, 4.24.

- **(Z)-hept-1-ene-1,2-diylbis(diethylsilane) (1d)**



¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 6.28 (td, *J*₁ = 6.0 Hz, *J*₂ = 1.50 Hz, 1H), 4.10-4.07 (m, 1H), 4.07-4.04 (m, 1H), 2.18 (dt, *J*₁ = 8.0 Hz, *J*₂ = 1.50 Hz, 2H), 1.34-1.24 (m, 6H), 0.99 (t, *J* = 8.0 Hz, 6H), 0.98 (t, *J* = 8.0 Hz, 6H), 0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.73-0.62 (m, 8H).

¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃): 161.63, 139.20, 42.20, 31.67, 28.89, 22.56, 14.08, 8.61, 8.22, 4.20, 4.19.

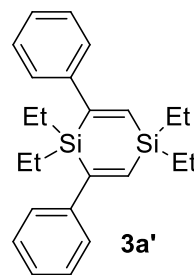
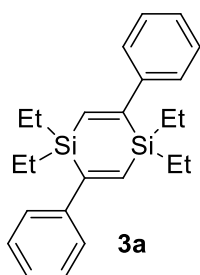
- **2,5-dicyclopropyl-1,1,4,4-tetraethyl-1,4-dihydro-1,4-disilole (2a) & 2,6-dicyclopropyl-1,1,4,4-tetraethyl-1,4-dihydro-1,4-disilole (2a')**



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 6.10 (br s, 2H for cis diastereomer), 6.06 (br d, $J = 1.0$ Hz, 2H for trans diastereomer), 1.53-1.46 (m, 2H per diastereomer), 0.93-0.80 (m, 12H per diastereomer), 0.70-0.61 (m, 8H per diastereomer), 0.53-0.47 (m, 8H per diastereomer).

^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): 162.28, 161.13, 132.31, 131.68, 17.27, 17.13, 7.78, 7.72, 7.65, 7.37, 7.34, 5.84, 5.40, 5.19, 4.98, 4.19.

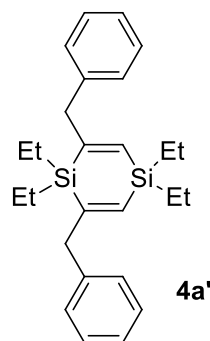
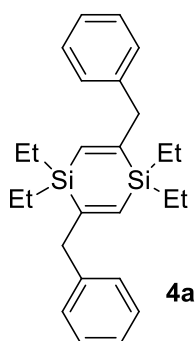
- **1,1,4,4-tetraethyl-2,5-diphenyl-1,4-dihydro-1,4-disilole (3a) & 1,1,4,4-tetraethyl-2,6-diphenyl-1,4-dihydro-1,4-disilole (3a')**



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.37-7.30 (m, 10H for trans diastereomer), 7.27-7.24 (m, 10H for cis diastereomer), 6.80 (br s, 2H for trans diastereomer), 6.77 (br s, 2H for cis diastereomer), 1.06-1.00 (m, 6H for cis diastereomer), 0.95 (t, $J = 8.0$ Hz, 12H for trans diastereomer), 0.92-0.88 (m, 6H for cis diastereomer), 0.78-0.75 (m, 8H for trans diastereomer), 0.74-0.72 (m, 4H for cis diastereomer), 0.64 (q, $J = 8.0$ Hz, 4H for cis diastereomer).

^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): 160.74, 160.13, 148.02, 147.02, 145.60, 145.02, 128.49, 128.29, 128.16, 126.58, 126.34, 126.13, 7.76, 7.70, 7.39, 5.88, 5.58, 4.83

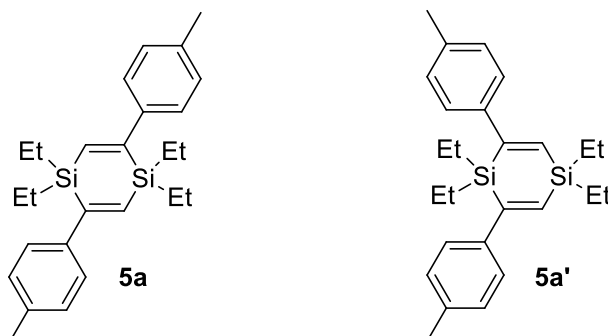
- **2,5-dibenzyl-1,1,4,4-tetraethyl-1,4-dihydro-1,4-disilole (4a) & 2,6-dibenzyl-1,1,4,4-tetraethyl-1,4-dihydro-1,4-disilole (4a')**



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.29-7.18 (m, 10H for cis diastereomer), 7.14-7.10 (m, 10H for trans diastereomer), 6.30 (br s, 2H for cis diastereomer), 6.25 (br s, 2H for trans diastereomer), 3.51-3.45 (m, 4H per diastereomer), 0.97-0.85 (m, 8H for trans diastereomer), 0.78 (t, $J = 8.0$ Hz, 12H for trans diastereomer), 0.71 (t, $J = 8.0$ Hz, 12H for cis diastereomer), 0.63-0.43 (m, 8H for cis diastereomer).

^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): 162.90, 159.67, 158.46, 157.35, 142.43, 141.58, 139.54, 139.45, 129.62, 129.51, 128.10, 125.93, 46.56, 46.01, 7.73, 7.78, 7.30, 5.65, 5.12, 4.22.

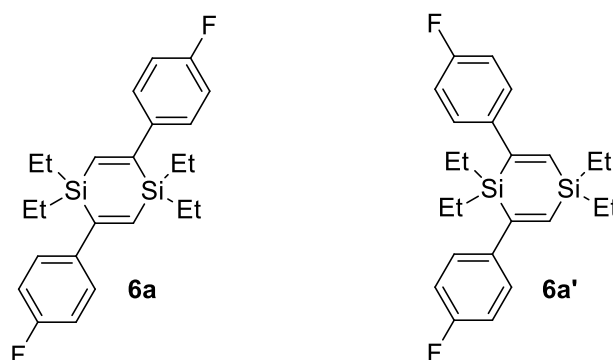
- **1,1,4,4-tetraethyl-2,5-di-p-tolyl-1,4-dihydro-1,4-disilole (5a) & 1,1,4,4-tetraethyl-2,6-di-p-tolyl-1,4-dihydro-1,4-disilole (5a')**



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.17-7.07 (m, 8H per diastereomer), 6.77 (br s, 2H for trans diastereomer), 6.74 (br s, 2H for cis diastereomer), 2.36 (br s, 6H for trans diastereomer), 2.34 (br s, 6H for cis diastereomer), 1.01 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H for cis diastereomer), 0.93 (t, $J = 8.0$ Hz, 12H for trans diastereomer), 0.88 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H for cis diastereomer), 0.77-0.71 (m, 8H for trans diastereomer), 0.71 (q, $J = 8.0$ Hz, 4H for cis diastereomer), 0.64 (q, $J = 7.50$ Hz, 4H for cis diastereomer).

^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): 160.49, 159.63, 145.16, 145.05, 144.32, 144.07, 136.26, 135.92, 128.98, 128.84, 126.22, 126.00, 21.08, 7.76, 7.72, 7.42, 6.21, 5.99, 5.63, 4.96.

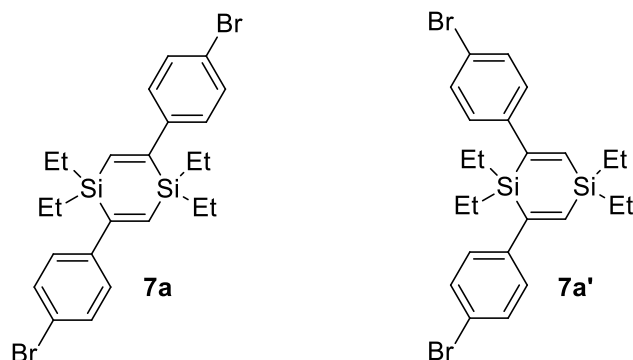
- **1,1,4,4-tetraethyl-2,5-bis(4-fluorophenyl)-1,4-dihydro-1,4-disilole (6a) & 1,1,4,4-tetraethyl-2,6-bis(4-fluorophenyl)-1,4-dihydro-1,4-disilole (6a')**



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.22-7.19 (m, 4H for trans diastereomer), 7.15-7.12 (m, 4H for cis diastereomer), 7.03-7.00 (m, 4H per diastereomer), 6.75 (br s, 2H for trans diastereomer), 6.74 (br s, 2H for cis diastereomer), 1.03-0.97 (m, 6H for cis diastereomer), 0.93 (t, $J = 8.0$ Hz, 12H for trans diastereomer), 0.87 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H for cis diastereomer), 0.80-0.69 (m, 8H for trans diastereomer), 0.63-0.57 (m, 8H for cis diastereomer).

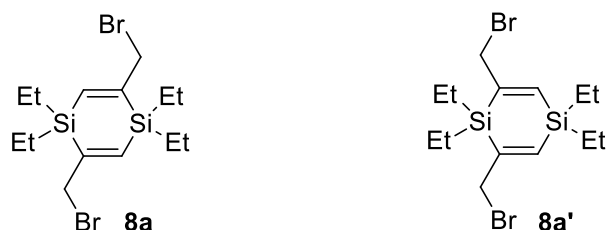
^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): 159.01, 144.95, 127.83, 127.77, 127.63, 127.57, 115.57, 115.08, 115.04, 114.91, 7.75, 7.66, 7.32, 5.80, 5.51, 4.74.

- **2,5-bis(4-bromophenyl)-1,1,4,4-tetraethyl-1,4-dihydro-1,4-disilole (7a) & 2,6-bis(4-bromophenyl)-1,1,4,4-tetraethyl-1,4-dihydro-1,4-disilole (7a')**



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.47-7.42 (m, 4H per diastereomer), 7.11-7.08 (m, 4H for trans diastereomer), 7.04-7.02 (m, 4H for cis diastereomer), 6.76 (br s, 2H for trans diastereomer), 6.75 (br s, 2H for cis diastereomer), 1.00 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H for cis diastereomer), 0.92 (t, $J = 8.0$ Hz, 12H for trans diastereomer), 0.86 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H for cis diastereomer), 0.80-0.66 (m, 8H for trans diastereomer), 0.72-0.70 (m, 4H for cis diastereomer), 0.61 (q, $J = 8.0$ Hz, 4H for cis diastereomer).

- **2,5-bis(bromomethyl)-1,1,4,4-tetraethyl-1,4-dihydro-1,4-disilole (8a) & 2,6-bis(bromomethyl)-1,1,4,4-tetraethyl-1,4-dihydro-1,4-disilole (8a')**



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 6.56 (br s, 2H for cis diastereomer), 6.48 (br t, $J = 1.50$ Hz, 2H for trans diastereomer), 3.47 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H for cis diastereomer), 3.46 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H for trans diastereomer), 2.71 (dt, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.50$ Hz, 4H for cis diastereomer), 2.69 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H for trans diastereomer), 0.90 (t, $J = 8.0$ Hz, 12H for cis diastereomer), 0.89 (t, $J = 8.0$ Hz, 12H for trans diastereomer), 0.70-0.56 (m, 8H per diastereomer).

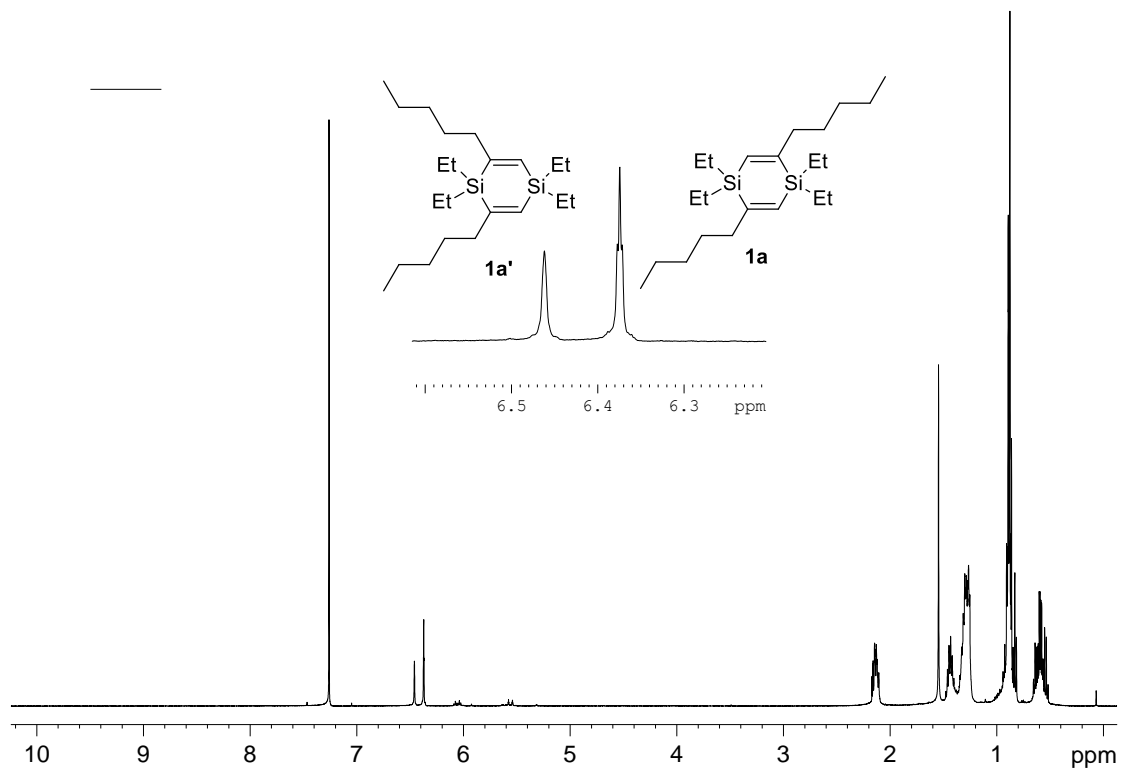
^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3): 157.56, 155.95, 143.27, 142.14, 41.76, 41.17, 31.05, 30.94, 7.62, 7.56, 5.42, 4.97, 4.00.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

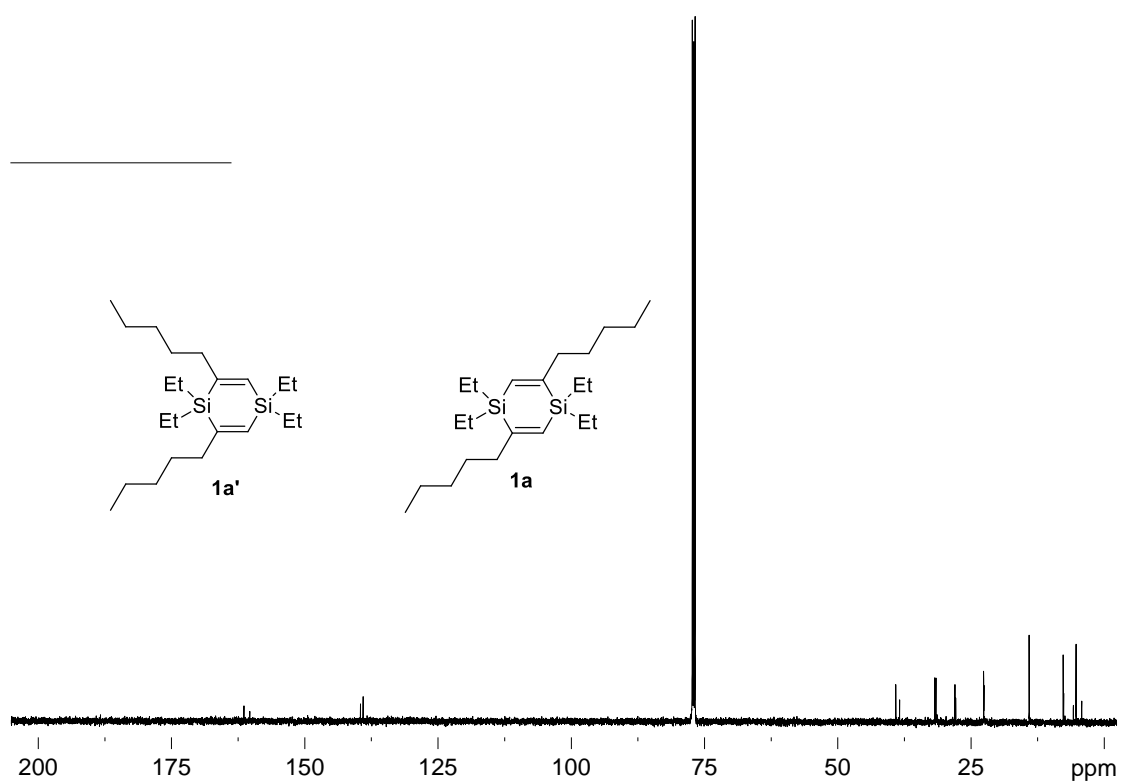
1. Psyllaki, A.; Lykakis, I. N.; Stratakis, M. *Tetrahedron* **2012**, 68, 8724.
2. Corma, A.; Gonzalez-Arellano, C.; Iglesias, M.; Sanchez, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 7820.
3. Tsuji, Y.; Lago, R. M.; Tomohiro, S.; Tsuneishi, H. *Organometallics* **1992**, 11 (7), 2354.
4. Gryparis, C.; Kidonakis, M.; Stratakis, M. *Org. Lett.* **2013**, 15 (23), 6038.
5. Titilas, I.; Kidonakis, M.; Gryparis, C.; Stratakis, M. *Organometallics* **2015**, 34 (8), 1597.
6. Gryparis, C.; Kidonakis, M.; Stratakis, M. *Org. Lett.* **2013**, 15, 6038.
7. Kotzabasaki, V.; Lykakis, I. N.; Gryparis, C.; Psyllaki, A.; Vasilikogiannaki, E.; Stratakis, M. *Organometallics* **2013**, 32, 665.
8. Lykakis, I. N.; Psyllaki, A.; Stratakis, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (27), pp 10426–10429.
9. Gryparis, C.; Stratakis, M. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10751-10753.
10. Tibbelin, J.; Wallner, A.; Emanuelsson, R.; Heijkenskjöld, F.; Rosenberg, M.; Yamazaki, K.; Nauroozi, D.; Karlsson, L.; Feifel, R.; Pettersson, R.; Baumgartner, J.; Ott, S.; Ottosson, H. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 360-371.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - ΦΑΣΜΑΤΑ $^1\text{H-NMR}$ & $^{13}\text{C-NMR}$

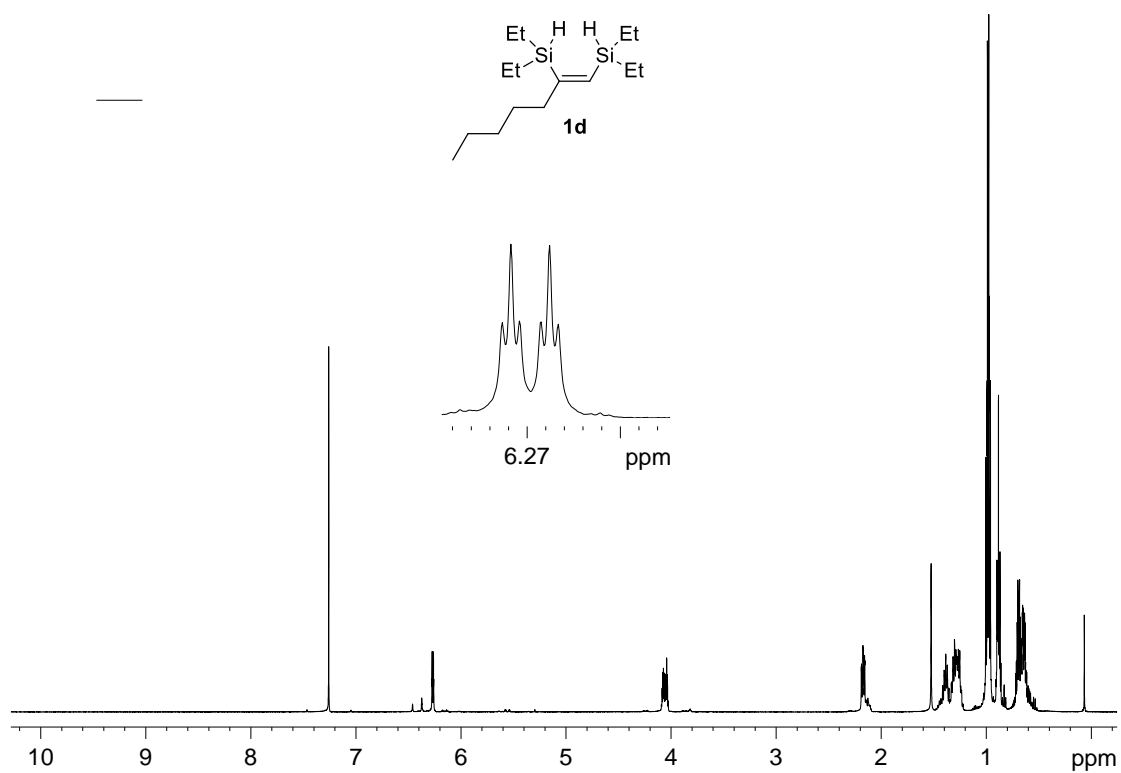
➤ Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των προϊόντων **1a** (major) και **1a'** (minor):



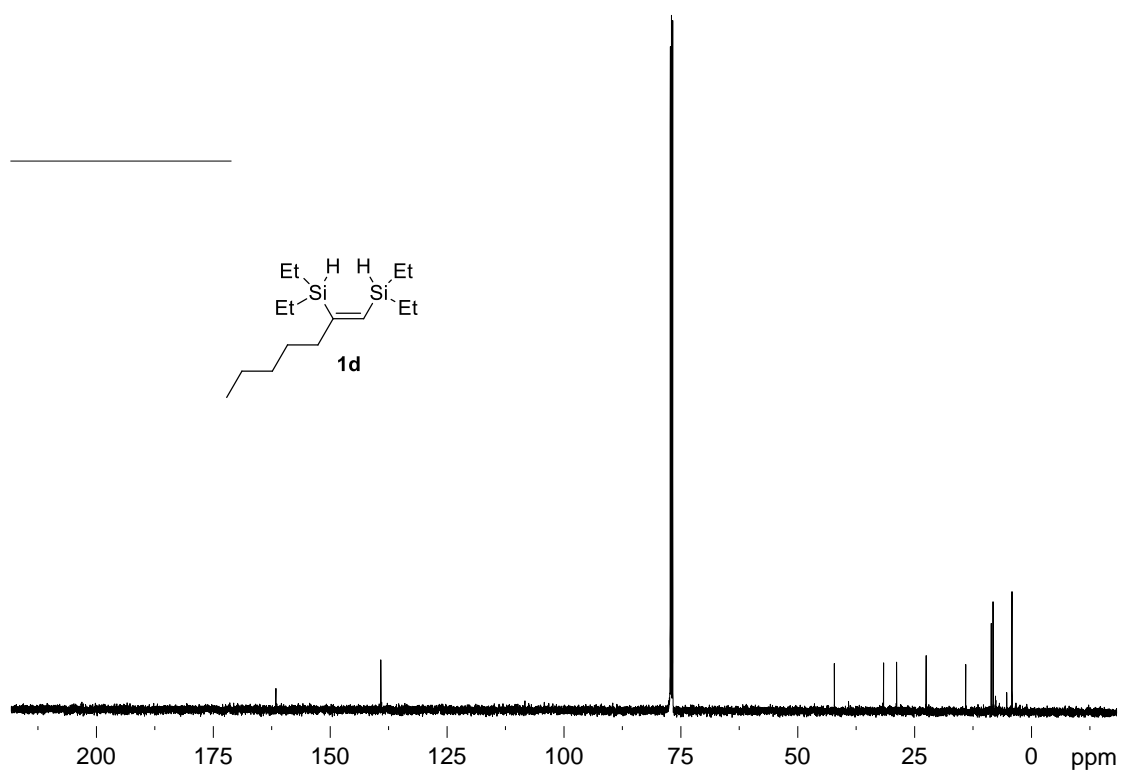
➤ Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ των προϊόντων **1a** (major) και **1a'** (minor):



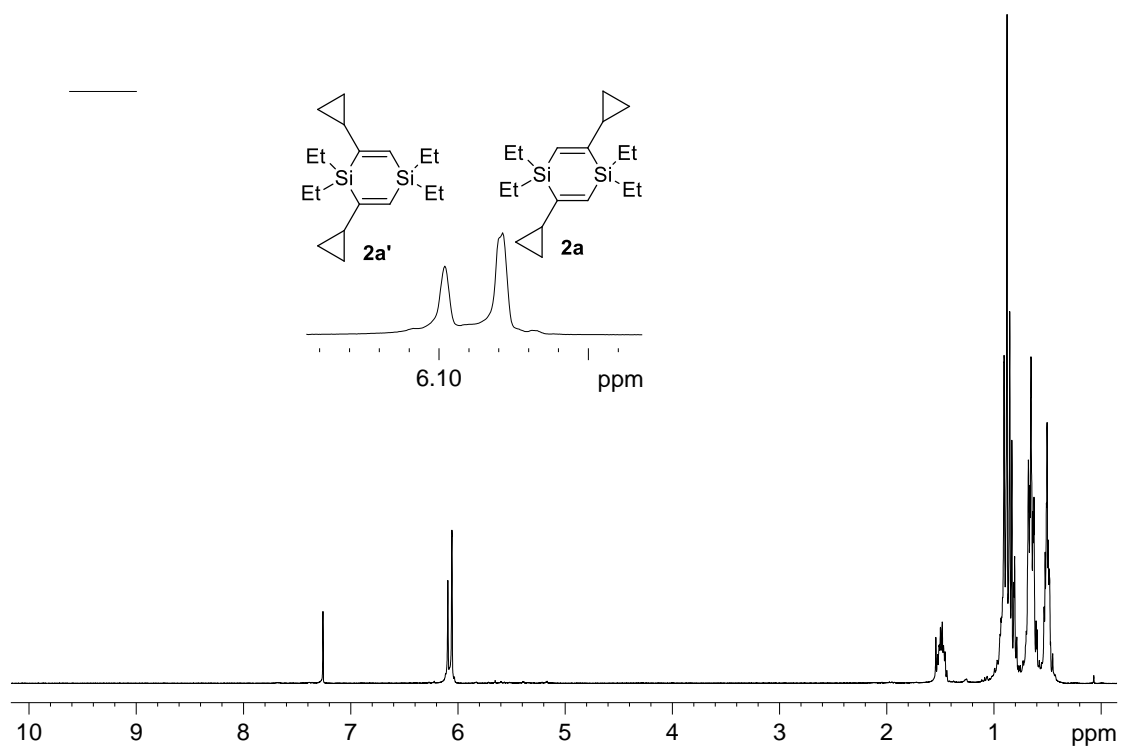
➤ Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του ενδιαμέσου **1d**:



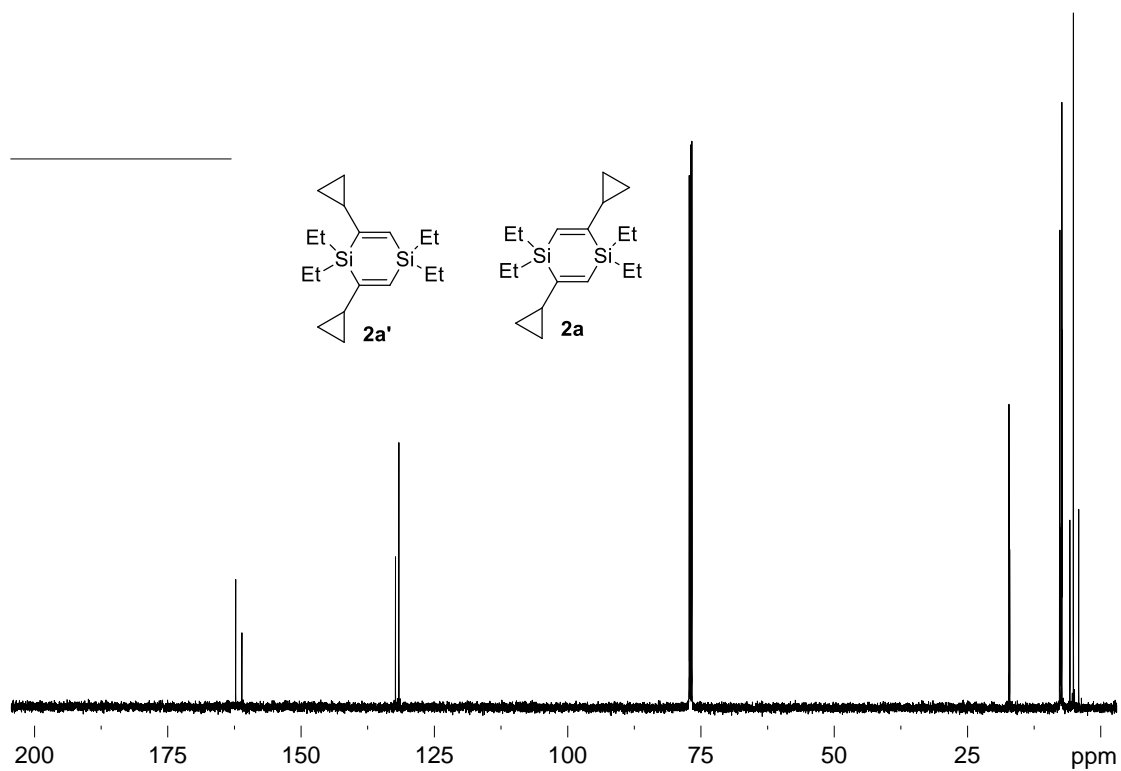
➤ Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του ενδιαμέσου **1d**:



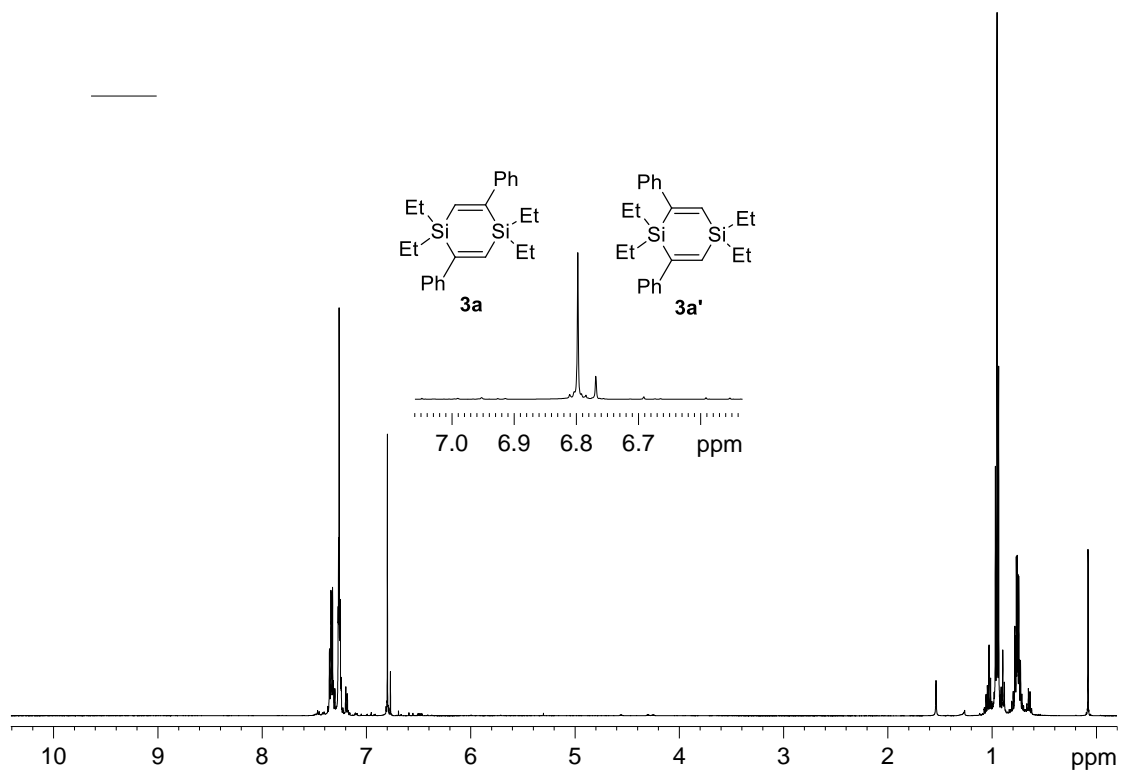
Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των προϊόντων **2a** (major) και **2a'** (minor):



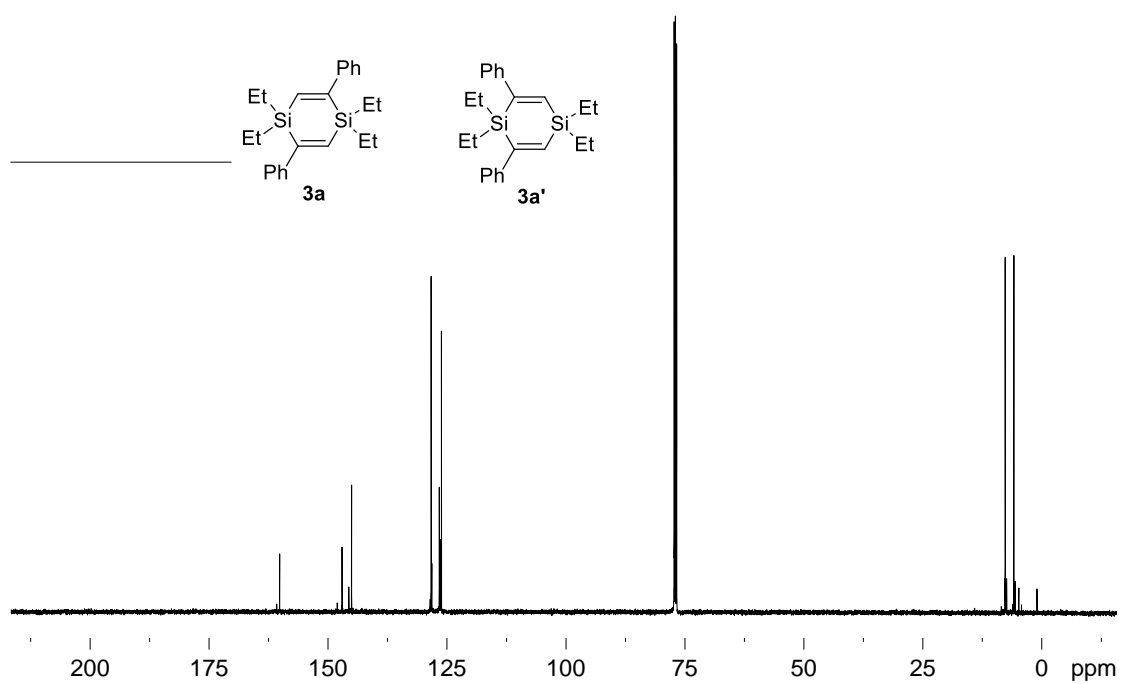
Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ των προϊόντων **2a** (major) και **2a'** (minor):



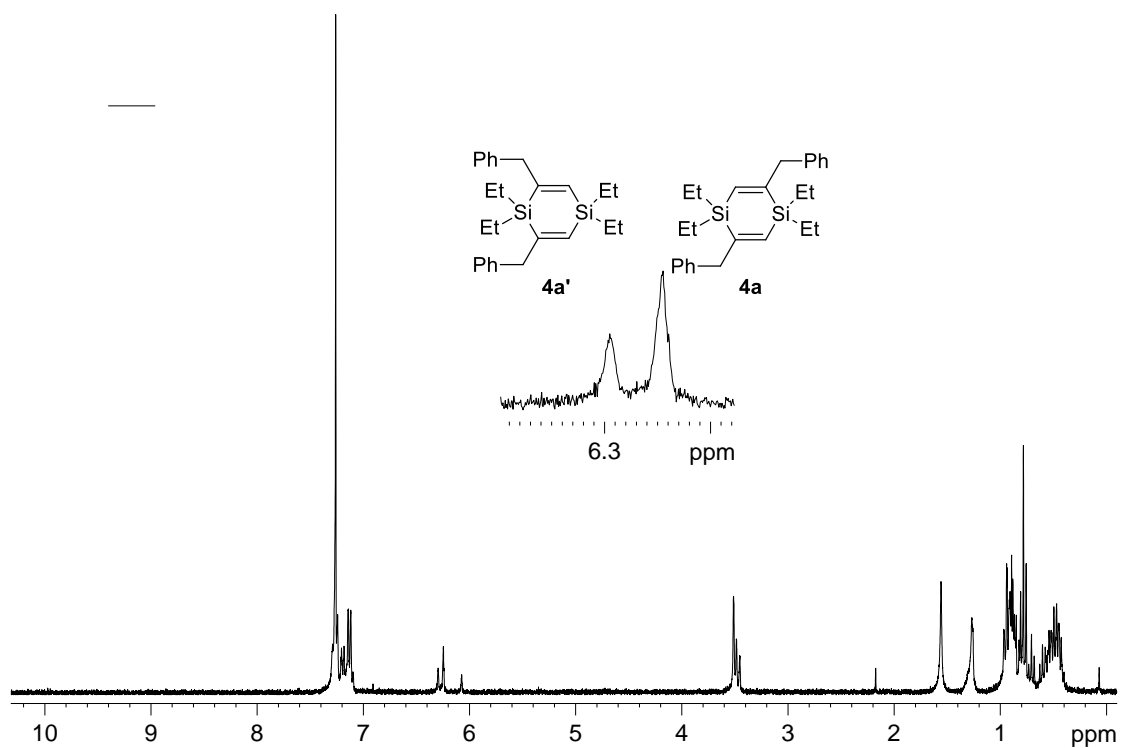
Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των προϊόντων **3a** (major) και **3a'** (minor):



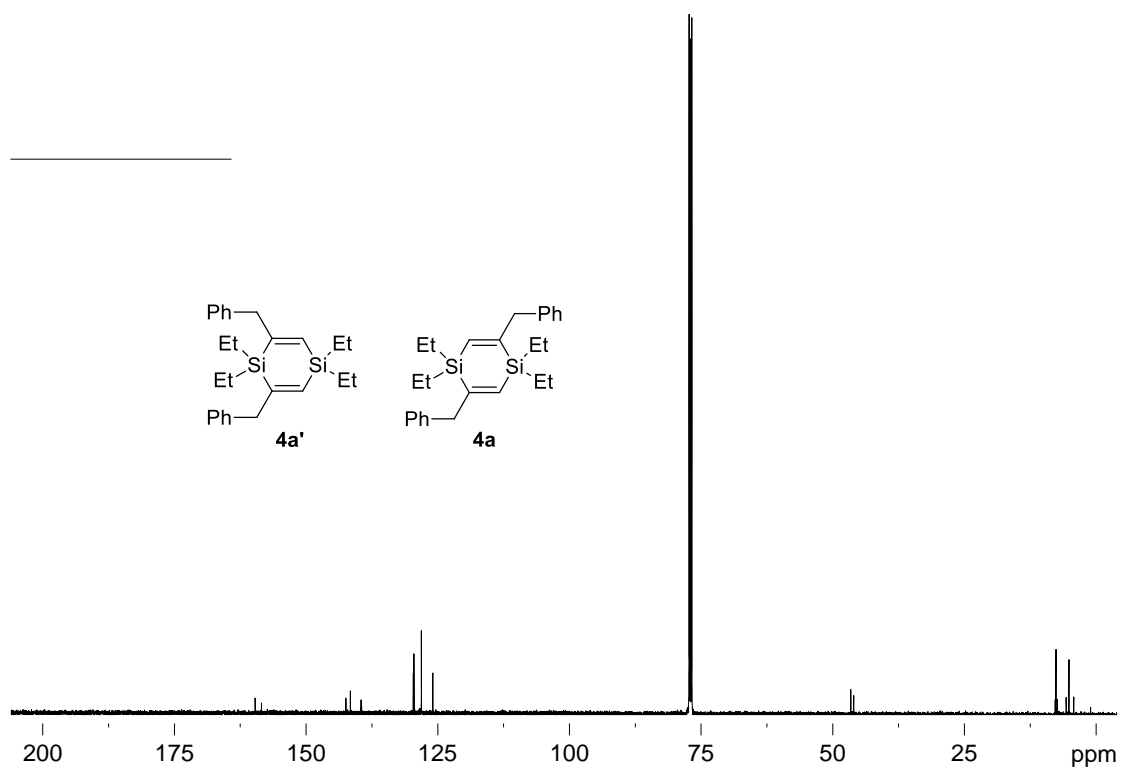
Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ των προϊόντων **3a** (major) και **3a'** (minor):



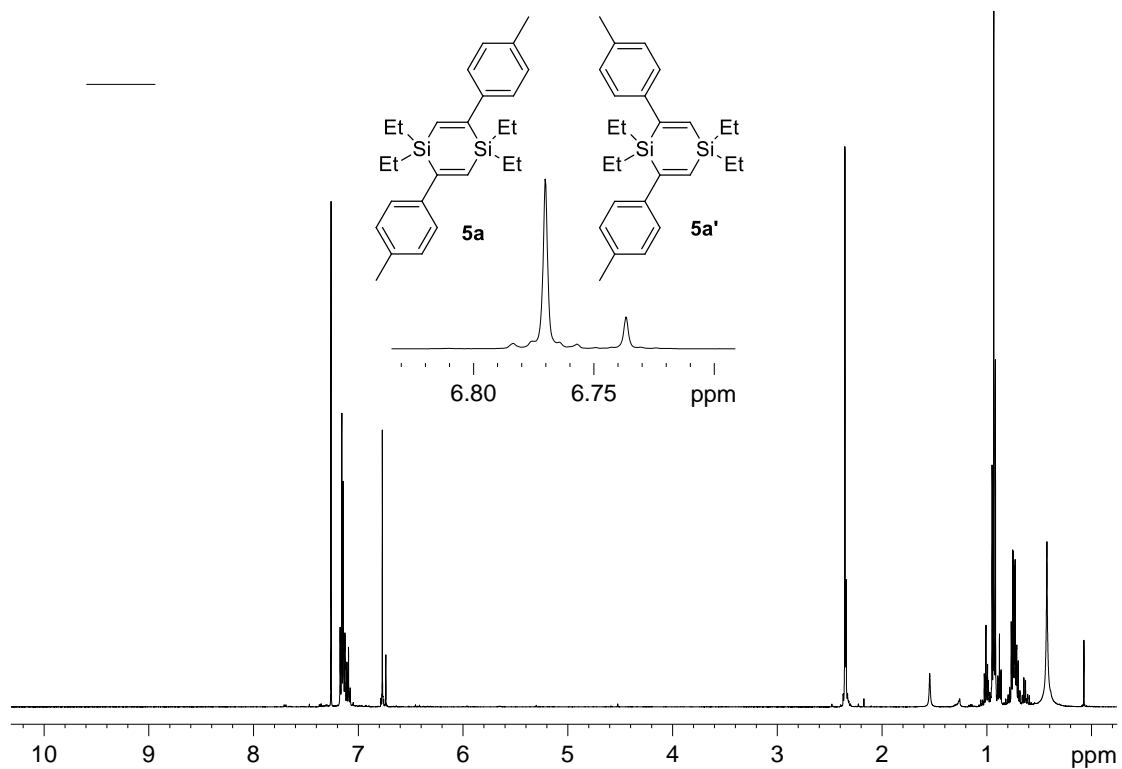
Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των προϊόντων **4a** (major) και **4a'** (minor):



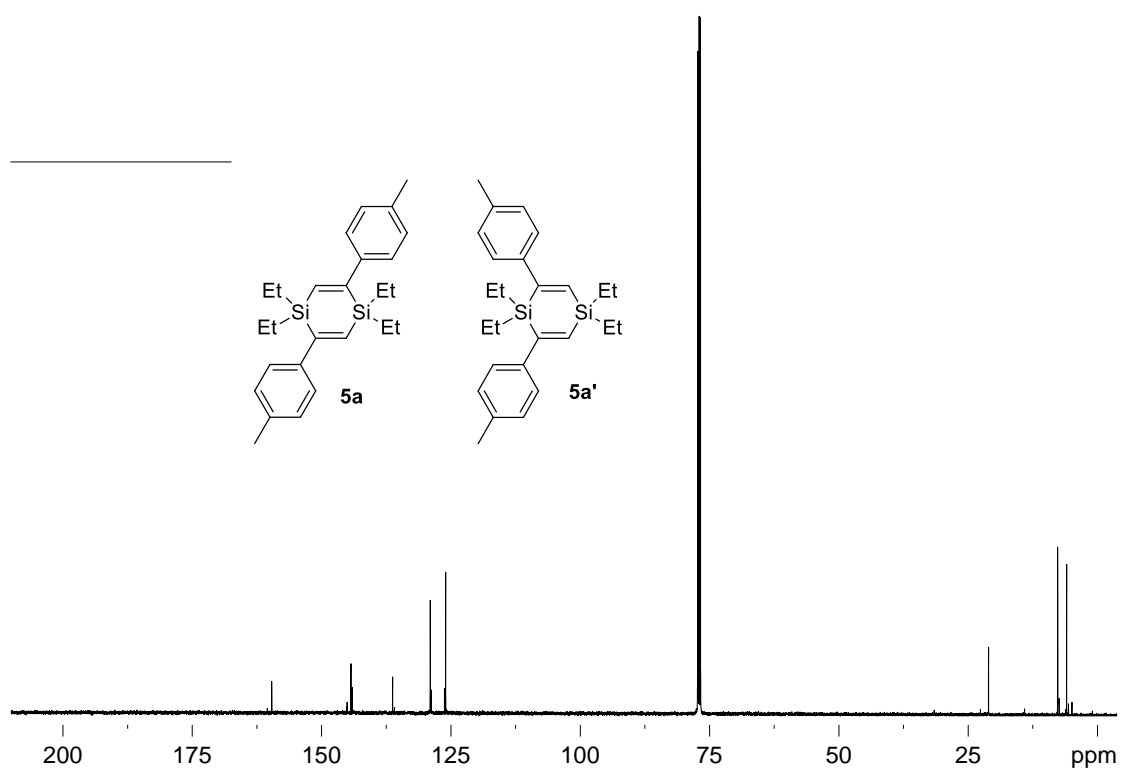
Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ των προϊόντων **4a** (major) και **4a'** (minor):



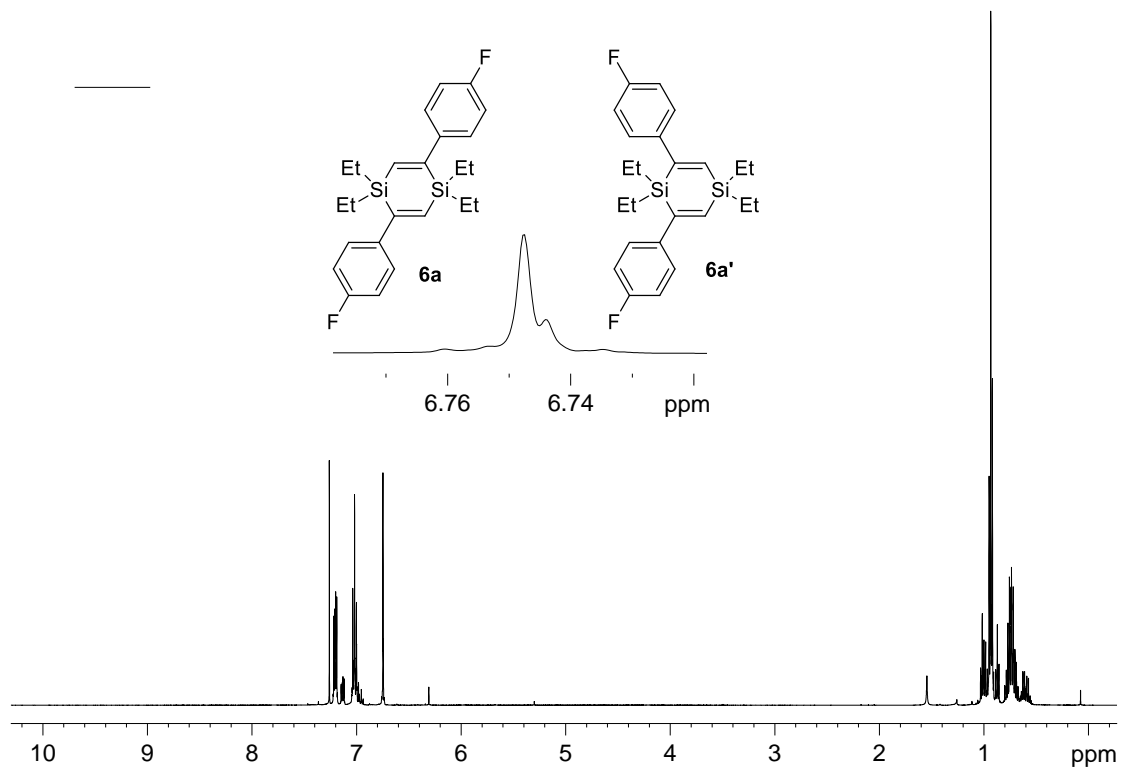
Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των προϊόντων 5a (major) και 5a' (minor):



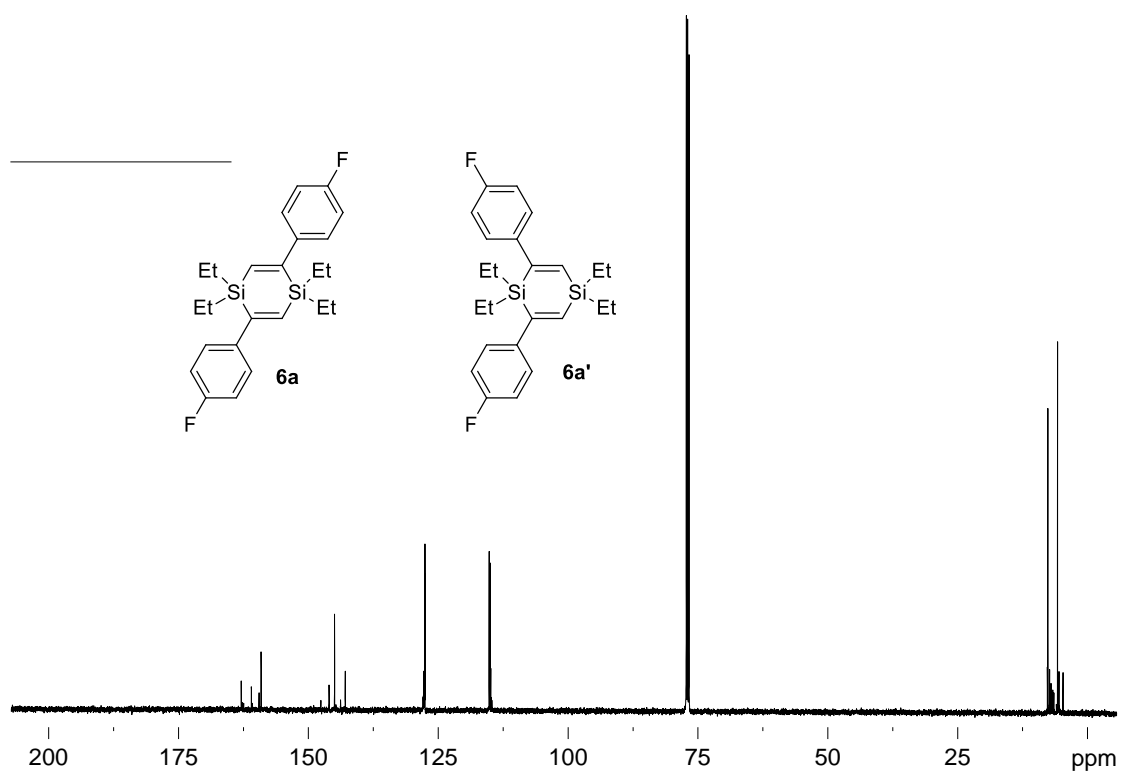
Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ των προϊόντων 5a (major) και 5a' (minor):



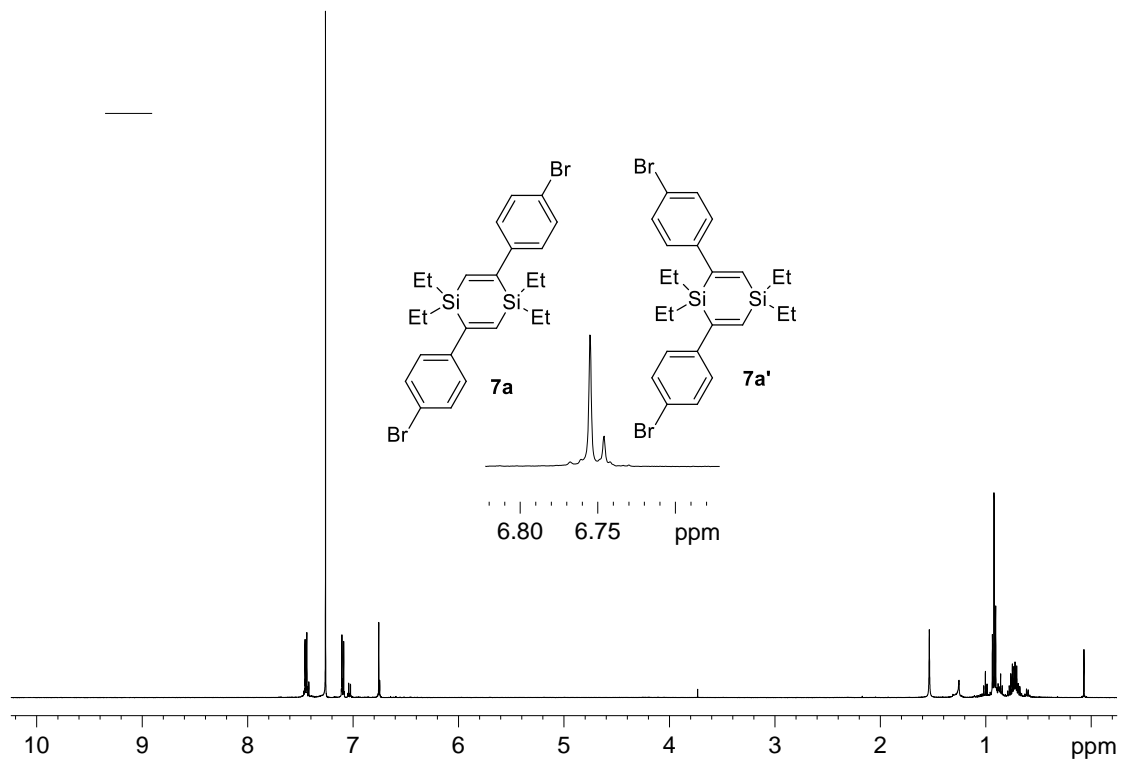
Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των προϊόντων **6a** (major) και **6a'** (minor):



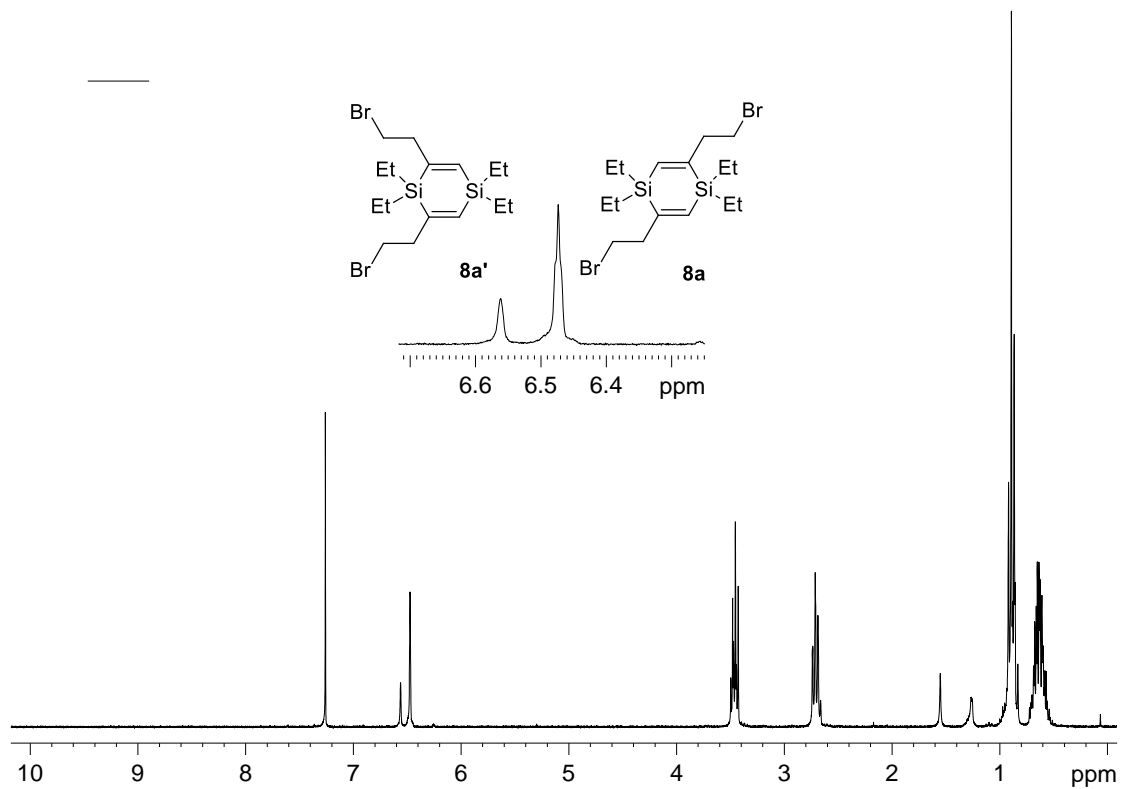
Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ των προϊόντων **6a** (major) και **6a'** (minor):



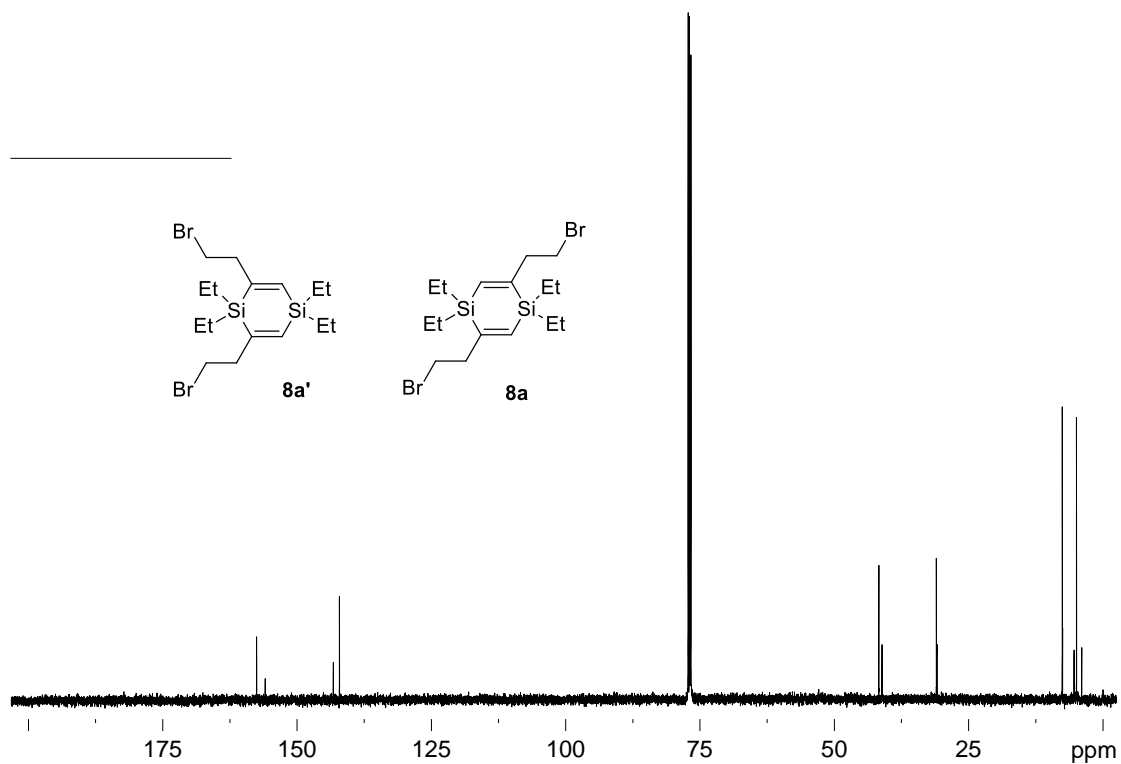
Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των προϊόντων **7a** (major) και **7a'** (minor):



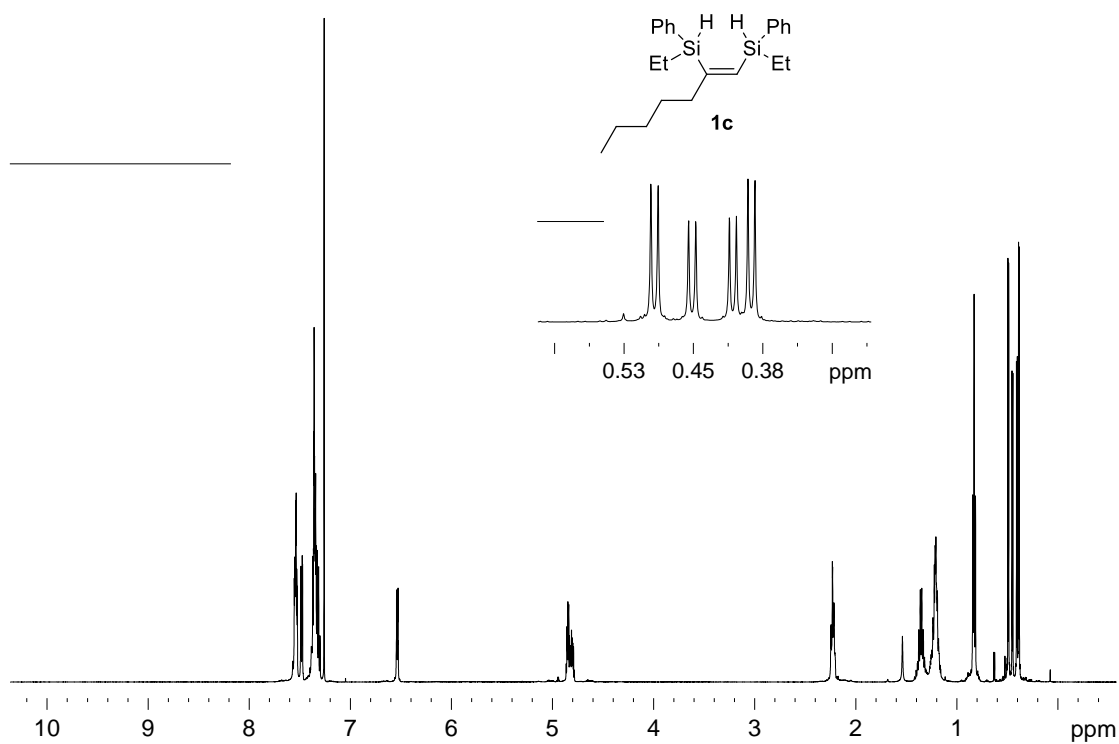
Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των προϊόντων **8a** (major) και **8a'** (minor):



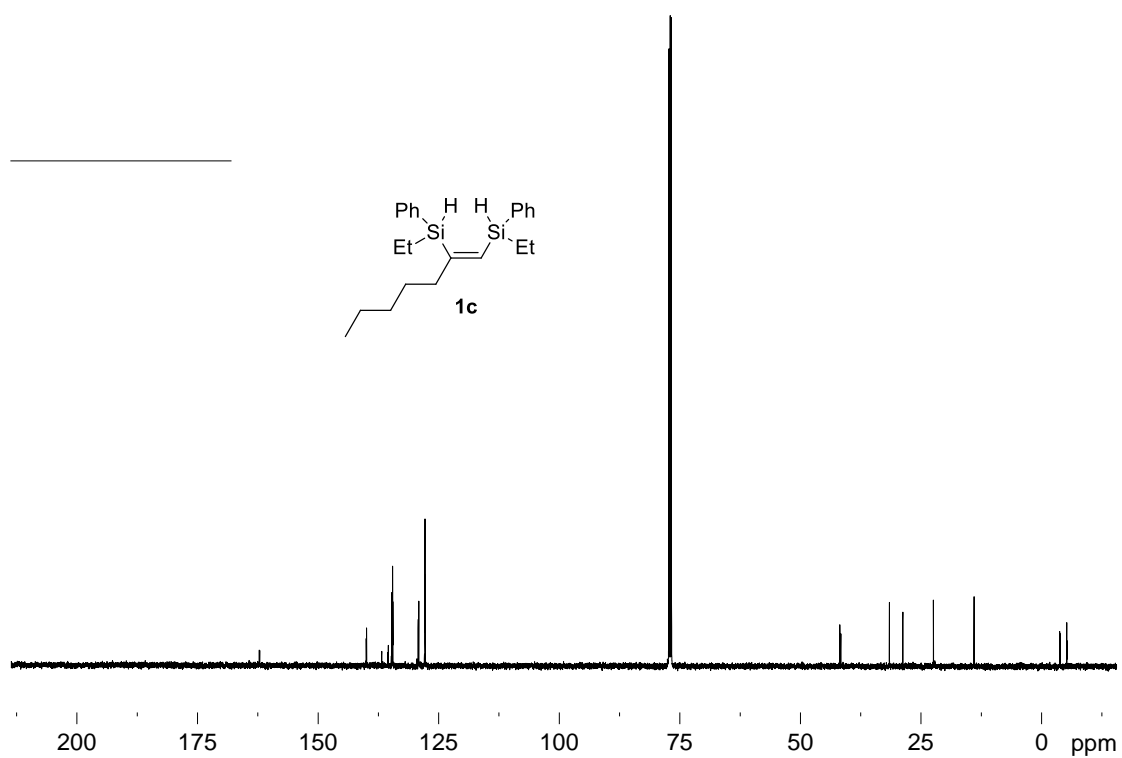
Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ των προϊόντων **8a** (major) και **8a'** (minor):



Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των προϊόντων 1c (ζεύγη διαστερομερών):



Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ των προϊόντων 1c (ζεύγη διαστερομερών):



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρώτον απ' όλους οφείλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Στρατάκη Μανώλη για την τεράστια ευκαιρία που μου έδωσε και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για να εργαστώ στο εργαστήριό του υπό την επίβλεψή του. Τον ευχαριστώ, επίσης, για τις πολύτιμες συμβουλές του και το μεγάλο του ενδιαφέρον για την πρώτη μου συμμετοχή σε Συνέδριο Χημείας.

Ένα τεράστιο «ευχαριστώ» οφείλω βεβαίως στον υποψήφιο Διδάκτορα Κυδωνάκη Μάριο για την βοήθειά του στα πρώτα μου ερευνητικά βήματα. Η παρουσία του ήταν -και συνεχίζει να είναι- απαραίτητη και αναγκαία για να επιτύχουμε τους ενδοεργαστηριακούς στόχους μας. Τον ευχαριστώ επίσης για την κατανόηση, την υπομονή και το αστείρευτο ενδιαφέρον του.

Ευχαριστώ όλα τα παιδιά από το εργαστήριο του κύριου Μανώλη Στρατάκη για τις συμβουλές, την φιλία και όλες τις υπέροχες στιγμές που μαζί περάσαμε. Ευχαριστώ και όλα τα παιδιά από το εργαστήριο του κύριου Βασιλικογιαννάκη Γιώργου και κυρίως τον υποψήφιο Διδάκτορα Τριανταφυλλάκη Μύρωνα για την βοήθειά του, όποτε αυτή ζητήθηκε.

Ευχαριστώ την Διδάκτορα Μάρα Παρασκευή για το υψηλό ενδιαφέρον, τις συμβουλές, τις συζητήσεις μας και το τεράστιο κουράγιο που μου δίνει από το ξεκίνημα των ερευνητικών μου προσπαθειών.

Το μεγαλύτερό μου «ευχαριστώ» χρωστάω στην οικογένειά μου για το κουράγιο, την κατανόηση, την πολύπλευρη ενίσχυση στην προσπάθειά μου και την απλόχερη αγάπη, καθώς ευχαριστώ, τέλος, και τους Φίλους μου για τις αξέχαστες στιγμές και την δύναμη που μου έδιδαν καθημερινά.