

ΘΕΜΑΤΑ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Στόχος του μαθήματος είναι μετάδοση γνώσης σχετικά με ένα ευρύ φάσμα σύγχρονων μεθοδολογιών που χρησιμοποιούνται στη Χημεία και ιδιαίτερα στους μηχανισμούς των χημικών αντιδράσεων. Ειδικότερα στα πλαίσια του συγκεκριμένου μαθήματος διδάσκονται:

A) Οι βασικές έννοιες της Χημικής Κινητικής, καθώς και οι πειραματικές τεχνικές για την κινητική μελέτη ανόργανων αντιδράσεων. Εξετάζονται οι μηχανισμοί αντιδράσεων αντικατάστασης σε οκταεδρικά και επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα, καθώς και οι μηχανισμοί οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Περιγράφεται το θεωρητικό υπόβαθρο (Θεωρία Marcus) για τις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων σε βιολογικά συστήματα, καθώς και η αντίστοιχη πειραματική μελέτη και τα συμπεράσματά της. Τα συμπεράσματα αυτά αξιοποιούνται για την περιγραφή της λειτουργίας βιοανόργανων καταλυτών, όπως το κέντρο (Mn_4CaO_5) οξείδωσης του H_2O και τα μεταλλοένζυμα νιτρογενάση και υδρογονάση.

B) Περιγράφονται οι αντιδράσεις «υδρογονώσεως με μεταφορά» (ορισμός-κατηγορίες δοτών κλπ) ως εναλλακτική μέθοδος, συγκριτικά με την κλασική υδρογόνωση, καθώς και οι προτεινόμενοι βασικοί μηχανισμοί της εν λόγω διεργασίας. Γίνεται αναφορά σε μηχανιστικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για καταλύτες του μονο-υδριδικού μηχανισμού, αυτούς που ακολουθούν το μηχανισμό «εσωτερικής» (ένταξη του υποστρώματος) ή το μηχανισμό «εξωτερικής» σφαίρας (χωρίς ένταξη του υποστρώματος). Δίνονται ενδεικτικά παραδείγματα αντιδράσεων με διάφορα μεταλλικά κέντρα και κατηγορίες οργανικών υποκαταστατών. Περιγράφεται η έννοια της ασύμμετρης κατάλυσης, η χρήση καταλυτών τύπου Νογορί στην ασύμμετρη αναγωγή ποικίλων ακόρεστων υποστρωμάτων καθώς και ο προτεινόμενος μηχανισμός δράσεως τέτοιων καταλυτών. Τα παραπάνω συνοψίζονται σε ενδεικτικά παραδείγματα καταλυτικών διεργασιών από τη χημική βιομηχανία (φαρμακευτική, αρωματοποιία). Τέλος δίνονται πρόσφατα παραδείγματα από τη βιβλιογραφία, που αφορούν σε αντιδράσεις «υδρογονώσεως με μεταφορά» οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε καρκινικά

κύτταρα. Πρόκειται για μια νέα προσέγγιση για το σχεδιασμό αντικαρκινικών φαρμάκων.

Γ) Αντιδράσεις μετάθεσης αλκενίων και αλκινίων. Μελετάται η φύση των δεσμών μετάλλου-άνθρακα, οι μηχανισμοί των αντιδράσεων (στάδια, ενεργά ενδιάμεσα) και οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες, με έμφαση στη σχέση δομής/δραστικότητας και στον σχεδιασμό καταλυτικών συστημάτων. Παρουσιάζονται οι πιο σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές των αντιδράσεων αυτών από την ανακάλυψή τους μέχρι σήμερα. Πλειάδες με πολλαπλούς δεσμούς μετάλλου-μετάλλου. Μελετώνται η φύση και οι ιδιότητες των δεσμών μετάλλου-μετάλλου. Παρουσιάζονται οι καταλυτικές αντιδράσεις μετάθεσης στις οποίες συμμετέχουν και αναλύεται ο τρόπος δράσης του καταλύτη. Γίνεται σύγκριση (δραστικότητα, εκλεκτικότητα) με ανάλογα μονομεταλλικά καταλυτικά συστήματα.

- Βασικές έννοιες χημικής κινητικής.
- Μηχανισμοί αντιδράσεων αντικατάστασης σε οκταεδρικά και επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα.
- Μηχανισμοί οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.
- Θεωρία Marcus για τη μεταφορά ηλεκτρονίων σε βιολογικά συστήματα.
- Φωτοσυνθετική οξείδωση του H_2O από το κέντρο Mn_4CaO_5 (OEC).
- Λειτουργία των μεταλλοενζύμων υδρογονάση και νιτρογενάση.
- Αντιδράσεις μετάθεσης αλκενίων και αλκινίων.
- Μελετάται η φύση των δεσμών μετάλλου-άνθρακα, οι μηχανισμοί των αντιδράσεων (στάδια, ενεργά ενδιάμεσα) και οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες, με έμφαση στη σχέση δομής/δραστικότητας και στον σχεδιασμό καταλυτικών συστημάτων.
- Παρουσιάζονται οι πιο σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές των αντιδράσεων αυτών από την ανακάλυψή τους μέχρι σήμερα.
- Αντιδράσεις «υδρογονώσεως με μεταφορά». Ορισμός και γενικά στοιχεία.
- Προτεινόμενοι βασικοί μηχανισμοί.
- Μηχανισμός Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) ή κατευθείαν μεταφοράς.
- Μηχανισμός μέσω υδριδικής-οδού. Μονο- και δι-υδριδικός μηχανισμός.

- Μηχανιστικές μελέτες.
- Μηχανισμός «εσωτερικής» σφαίρας με ένταξη του υποστρώματος.
- Μηχανισμός «εξωτερικής» χωρίς ένταξη του υποστρώματος.
- Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία.
- Παραδείγματα αντιδράσεων με διάφορα μεταλλικά κέντρα και κατηγορίες οργανικών υποκαταστατών.
- Ασύμμετρη κατάλυση. Καταλύτες τύπου Νογορί στην ασύμμετρη αναγωγή ποικίλων ακόρεστων υποστρωμάτων.
- Προτεινόμενος μηχανισμός δράσεως καταλυτών τύπου Νογορί.
- Ασύμμετρη «υδρογόνωση με μεταφορά» στη χημική βιομηχανία (φαρμακευτική, αρωματοποιία).
- Αντιδράσεις «υδρογονώσεως με μεταφορά» σε καρκινικά κύτταρα. Μια νέα προσέγγιση για το σχεδιασμό αντικαρκινικών φαρμάκων.
- Πλειάδες με πολλαπλούς δεσμούς μετάλλου-μετάλλου. Δομή, φύση και ιδιότητες των δεσμών μετάλλου-μετάλλου.
- Αντιδράσεις μετάθεσης καταλυόμενες από πλειάδες με δεσμούς μετάλλου-μετάλλου. Μηχανιστικά δεδομένα και σύγκριση (δραστηκότητα, εκλεκτικότητα) με ανάλογα μονομεταλλικά καταλυτικά συστήματα.