



**Ru(II) és Rh(I) foszfin komplexek katalitikus alkalmazásai folyadék-folyadék és szilárd-folyadék rendszerekben**

Doktori (PhD) értekezés

**Horváth Henrietta**

Témavezető: Dr. Joó Ferenc egyetemi tanár

Debreceni Egyetem  
Természettudományi és Technológiai Kar  
Debrecen, 2009



Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK Kémia Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2009.....

Horváth Henrietta

Tanúsítom, hogy Horváth Henrietta doktorjelölt 2004-2007 között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programja keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2009.....

Dr. Joó Ferenc  
egyetemi tanár



Ru(II) és Rh(I) foszfin komplexek katalitikus alkalmazásai  
folyadék-folyadék és szilárd-folyadék rendszerekben

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében  
a kémia tudományágban

Írta: Horváth Henrietta okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskolája  
(Reakciókinetika és katalízis programja) keretében

Témavezető: Dr. Joó Ferenc

A doktori szigorlati bizottság:

elnök:	Dr. Farkas Etelka	.....
tagok:	Dr. Zsigmond Ágnes	.....
	Dr. Tóth Imre	.....

A doktori szigorlat időpontja: 200... ..

Az értekezés bírálói:

	Dr. Lázár István	.....
	Dr. Besenyei Gábor	.....
	Dr. ....	.....

A bírálóbizottság:

elnök:	Dr. Zsuga Miklós	.....
tagok:	Dr. Kéki Sándor	.....
	Dr. Sóvágó Imre	.....
	Dr. Labádi Imre	.....
	Dr. Notheisz Ferenc	.....
	Dr. ....	.....
	Dr. ....	.....

Az értekezés védésének időpontja: 2009. ....



## Tartalom

Ru(II) és Rh(I) foszfin komplexek katalitikus alkalmazásai folyadék- folyadék és szilárd-folyadék rendszerekben.....	3
1. Bevezetés és célkitűzések.....	1
2. Irodalmi előzmények.....	4
2.1. A kétfázisú katalízis alapvető jellemzői.....	4
2.2. Trifenil-foszfin vízdoldható származékai és azok komplexei.....	7
2.2.1. Trifenil-foszfin vízdoldható származékai.....	7
2.2.2. Trifenil-foszfin vízdoldható származékainak komplexei.....	9
2.3. Pta, vízdoldható pta származékok és azok komplexei.....	15
2.3.1. Pta és pta származékok.....	15
2.3.2. Pta és pta származékok átmenetifém komplexei.....	17
2.3.3. A pta átmenetifém-komplexek katalitikus tulajdonságai ..	19
2.4. Hordozó felületén megkötött átmenetifém-komplexek.....	21
2.4.1. Szerves hordozók.....	22
2.4.2. Szervetlen hordozók.....	23
2.4.3. Ioncserélő hordozók.....	24
2.4.4. Új módszerek heterogenizált homogén katalizátorok előállítására.....	27
2.4.5. Ioncserélő hordozók szerkezete.....	29
2.5. Alkinek szelektív hidrogénezése.....	30
2.6. Jodid-ion hatása a vízdoldható Ru és Rh foszfin komplexek katalitikus tulajdonságaira.....	37
3. Kísérleti anyagok és módszerek.....	40
3.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek.....	40
3.2. Kísérleti módszerek.....	40
3.2.1. Használt készülékek.....	40
3.2.2. Hidrogénezési reakciók kísérleti berendezései.....	41
3.2.3. Hidrogénezési reakciók.....	46
3.3. Ligandumok és komplexek előállításai.....	49
3.3.1. <i>mtpms</i> előállítása.....	49
3.3.2. $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ előállítása.....	51
3.3.3. $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ előállítása.....	52
3.3.4. pta előállítása.....	53
3.3.5. Me-pta <sup>+</sup> I <sup>-</sup> előállítása.....	55
3.3.6. Bzl-pta <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> előállítása.....	56
3.3.7. $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Bzl-pta})_3]\text{Cl}_3$ előállítása.....	57
3.3.8. $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$ előállítása.....	58

3.3.9. $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$ előállítása .....	59
3.3.10. $[\{\text{RhI}_2(\text{Me-pta})\}_2]$ előállítása.....	60
3.3.11. Komplexek megkötése hordozó felületén .....	60
4. Eredmények és értékelésük .....	63
4.1. Acetilének homogén katalitikus hidrogénezése vízoldható $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ komplexszel.....	63
4.1.1. Fenilacetilén hidrogénezése.....	63
4.1.2. Fenilacetilén és sztirol-4-szulfonsav nátrium só együttes hidrogénezése .....	66
4.1.3. Difenilacetilén és 1-fenil-prop-1-in hidrogénezése .....	70
4.1.4. Jodid hatása a difenilacetilén hidrogénezésére .....	74
4.1.5. Cisz- és transz-stilbén izomerizációja és izolálása .....	75
4.2. Hordozón rögzített komplexek és reakcióik.....	77
4.2.1. Acetilének hidrogénezése ioncserélő felületén rögzített homogén katalizátorral H-Cube berendezésben .....	78
4.2.2. Difenilacetilén hidrogénezésének összehasonlítása heterogén rendszerekben nyomásálló reaktorban és H-Cube hidrogénező berendezésben, valamint homogén rendszerben.....	85
4.3. Alkilezett pta-származékok komplexeinek előállítása és katalitikus tulajdonságaik .....	87
4.3.1. A $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Bzl-pta})_3]\text{Cl}_3$ komplex jellemzése .....	87
4.3.2. A $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$ komplex jellemzése .....	89
4.3.3. A $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$ jellemzése.....	92
4.3.4. A $[\{\text{RhI}_2(\text{Me-pta})\}_2]$ jellemzése .....	94
4.3.5. Hidrogénezési reakciók alkilezett pta származékok komplexeivel .....	95
5. Összefoglalás .....	103
6. Summary.....	110
Irodalomjegyzék .....	118

## A dolgozatban szereplő rövidítések jegyzéke:

<b>Bzl-pta<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>:</b>	benzil-pta-klorid
<b>cisz-stilbén:</b>	[(Z)-2-fenilvinil]benzol
<b>difenilacetilén:</b>	(feniletinil)benzol
<b>difeniletán:</b>	(2-feniletil)benzol
<b>dihidro-fahéjaldehid:</b>	3-fenilpropanal
<b>dihidro-fahéjalkohol:</b>	3-fenilpropán-1-ol
<b>DVB:</b>	divinilbenzol
<b>Et-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> :</b>	etil-pta-jodid
<b>fahéjaldehid:</b>	(2E)-3-fenilprop-2-én-1-on
<b>fahéjalkohol:</b>	(2E)-3-fenilprop-2-én-1-ol
<b>fenilacetilén:</b>	etinilbenzol
<b>Me-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> :</b>	metil-pta-jodid
<b>mtpdds:</b>	3,3'-fenilfoszfindiil-benzolszulfonsav dinátrium só
<b>mtpmps:</b>	3-fenilfoszfinil-benzolszulfonsav nátrium só
<b>mtppts:</b>	3,3',3''-foszfintriilbenzolszulfonsav trinátrium só
<b>PPh<sub>3</sub> :</b>	trifenil-foszfin
<b>pta:</b>	1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1 <sup>3,7</sup> ]dekán
<b>ptppms:</b>	4-fenilfoszfinil-benzolszulfonsav kálium só
<b>sztírol:</b>	vinilbenzol
<b>transz-stilbén:</b>	[(E)-2-fenilvinil]benzol
<b>DEAE:</b>	dietil-aminoetil
<b>QAE:</b>	quaterner-aminoetil
<b>TOF:</b>	óránkénti katalitikus ciklusszám (turnover frequency)



## 1. Bevezetés és célkitűzések

Az elmúlt évtizedekben egyre jobban előtérbe került a vízben oldható átmenetifém komplexek vizsgálata, melyek közül nagy jelentőséget tulajdonítanak a foszfin komplexeknek. A szerves közegben hatékonyan használt katalizátorok ligandumjainak szinte mindegyikét előállították vízzoldható formában és azok átmenetifém komplexeit előszeretettel alkalmazzák vizes közegben katalizátorként.

Ezen kívül egyre kedveltebb a kétfázisú katalízis, melynek nagy előnye az, hogy a reakció végén a katalizátor nem szennyezi a termékeket és visszanyerhető.

Némely esetben szükséges az, hogy egy reakció során, melynél több termék megjelenésével számolhatunk, elérjük, hogy csak az egyik termék képződjön. A szelektív katalitikus reakciók nagy jelentőséggel bírnak; például a gyógyszeriparban sokszor szükség van arra, hogy csak az egyik enantiomer származék keletkezzen, a másik, sok esetben káros hatású izomer még szennyezőként se jelenjen meg.

Az  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  komplex szerves közegben jól katalizálja az alkinek hidrogénezését. Ezen katalizátor vízzoldható származékával ugyan már több szubsztrátot hidrogéneztek eredményesen mind vizes, mind pedig vizes-szerves kétfázisú rendszerekben, de alkinek hidrogénezését még nem vizsgálták széles körben. Ezért célul tűztem ki, hogy  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$  katalizátorral vizes/szerves kétfázisú rendszerekben alkinek hidrogénezését megvizsgáljam, a pH és a nyomás változtatásával próbáljak meg szelektivitást elérni, valamint ugyanezen rendszerben a jodid ion hatását vizsgáljam az adott komplex katalizátorok tulajdonságaira.

Korábban már vizsgáltak különböző hordozók felületén rögzített komplexszekkel (heterogenizált homogén katalizátorokkal) katalitikus hidrogénezést, mely során különböző szubsztrátok esetén a homogén rendszerhez hasonló aktivitást, sok esetben még nagyobb konverziót és/vagy szelektivitást értek el. Ezért célul tűztem ki, hogy a már vizsgált komplexeket ioncserélő hordozók felületén rögzítsem, és az így kapott heterogenizált homogén katalizátorok katalitikus tulajdonságait vizsgáljam áramlásos katalitikus rendszerekben.

A pta ligandumnak számos előnyös tulajdonsága van: levegőn stabilis, sztérikus tulajdonságai egyediek, az egyik nitrogén atomon protonálni és alkilezni lehet. Ezért az 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekán (pta) vízzeloldható analógjainak előállítását tűztem ki célul, valamint ezek Ru és Rh komplexeinek előállítását és katalitikus tulajdonságainak vizsgálatát vizes-szerves kétfázisú rendszerekben különböző szubsztrátumok alkalmazásával.

Doktori munkám három nagy részre osztható. Az első része a  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  komplexszel alkinek (fenilacetilén, difenilacetilén és 1-fenil-prop-1-in) hidrogénezésének pH-függését mutatja be vizes-szerves kétfázisú rendszerekben. A difenilacetilén hidrogénezését vizes-szerves kétfázisú rendszerekben NaI jelenlétében is vizsgáltam.

A második részben a  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  és a  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  komplexeket rögzítettem különböző ioncserélők felületére és ezeket alkalmaztam alkinek hidrogénezése során. Reakcióimat főként a H-Cube hidrogénező berendezésben játszottam le.

A harmadik részben az 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekán (pta) két alkilezett származékát, a benzil-pta-kloridot és metil-pta-jodidot állítottam elő, majd pedig ezek ruténium és ródium komplexeit preparáltam. Alkalmaztam ezeket alkinok, etinilbenzol (fenilacetilén), (feniletinil)benzol (difenilacetilén), 1-fenil-prop-1-in, valamint (2E)-3-fenilprop-2-én-1-on (fahéjaldehid) hidrogénezésében és okt-1-én-3-ol izomerizációs reakciójában is.

## 2. Irodalmi előzmények

### 2.1. A kétfázisú katalízis alapvető jellemzői

A katalízis speciálisan végrehajtott kémiai reakció, melyben a reaktánsok mellett ún. katalizátorokat is alkalmaznak annak érdekében, hogy a folyamat nagyobb sebességgel, jobb hozammal játszódjon le.

A katalízisnek két nagy fajtáját különböztethetjük meg, a homogén és a heterogén katalízist. Heterogén katalízis során a szubsztrátum és a katalizátor külön fázisban vannak. Ilyenek tipikusan a szilárd felületen lejátszódó katalitikus folyamatok. A katalizátor felületén ún. aktív helyek találhatóak, melyeken a reakció lejátszódik. Ezen aktív helyek különbözőek lehetnek, így nemkívánatos mellékreakciók is lejátszódhatnak. Ezzel szemben a homogén katalizátorok ideális esetben egyfajta aktív hellyel rendelkeznek, így csak egyfajta folyamatot katalizálhatnak. A heterogén katalitikus folyamatok a termékek könnyű szétválasztását, a katalizátor könnyebb regenerálhatóságát eredményezik. Az ipar ezért használ elsősorban heterogén katalizátorokat.

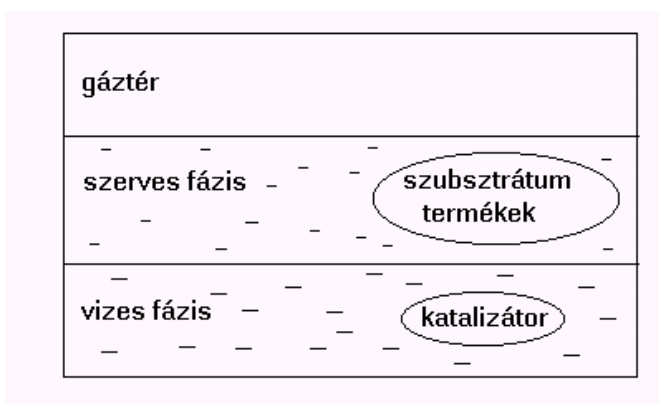
A homogén katalízis során a katalizátor, a reaktánsok és a termékek azonos fázisban vannak. Ezek főként oldatreakciók. Nagy előnyük a szelektivitás; megfelelően megválasztott reakciókörülményekkel elérhetjük egyes funkciós csoportok szelektív átalakítását. A homogén katalitikus rendszerek kismolekulák aktiválására is képesek, így katalizálják a hidrogénezési, izomerizációs, karbonilezési, oxigénezési és egyéb reakciókat is, és olyan reakciók is megvalósíthatók, melyek heterogén katalitikus úton

nem. Előny a heterogén katalízishez képest, hogy a katalizátor teljes mennyisége részt vesz a reakcióban, tehát az összes fématom egy-egy aktív helyet tud létesíteni. Hátránya a költségekben mutatkozik meg, ugyanis a felhasznált fémkomplexek drágák és a regenerálásuk is költséges. További hátrány, hogy gyakran érzékenyek, például oxigén vagy magasabb hőmérséklet hatására elbomlanak. Homogén katalízisben általában átmenetifémek, legtöbbször platinafémek komplexei játszik a katalizátor szerepét.

Mivel az oldható katalizátorok előállítása komoly anyagi költséggel jár, ezért egyre elterjedtebben törekednek arra, hogy a fémorganikus katalizátort a reakció végén valamilyen módon visszanyerjék, és újabb katalitikus folyamatokban használják fel. Számos módszerrel próbálkoztak, például a komplexet szilárd hordozóra vitték fel, de egyik módszer sem felelt meg tökéletesen az elvárásoknak: általában a katalizátor aktivitása vagy a szelektivitás csökkent. A legjobb megoldásnak a két fázisú homogén katalízis ígérkezett [1], mely során a katalizátort az egyik fázis, a szubsztrátumot és a terméket pedig a másik fázis oldja, így lehetőség nyílik arra, hogy a reakcióelegyből a katalizátort eltávolítsák és így visszanyerjék azt. Ezen katalízis sémáját a 1. ábra szemlélteti. Mivel két fázis van jelen, a reakció lefolyásához szükséges az intenzív keverés. Ezen reakciók vagy a két fázis határán játszódhatnak le, vagy a szubsztrátum átkerül a másik fázisba, ahol a katalizátorhoz koordinálódva a katalitikus átalakulás lejátszódik, majd végül a termék visszakerül a szerves fázisba. Így ideális esetben a szerves fázis vizsgálatát a katalizátor nem zavarja, a vizes fázisban maradt komplexet pedig szennyezőanyagtól mentesen vissza lehet kapni. A

kétfázisú katalízis mind a homogén mind a heterogén katalízis előnyeit hordozza.

A gázok és ezáltal a hidrogén oldhatósága is vízben valamivel kisebb, mint szerves oldószerekben, ezért a katalitikus hidrogénezési reakciók sebessége általában kisebb. Bizonyos esetekben a szelektivitás erősen függ a hidrogéngáz nyomásától, azaz az oldott gáz koncentrációjától.



1. ábra: Kétfázisú katalízis egy lehetséges megvalósítása

Kétfázisú katalízist nemcsak vizes-szerves rendszerekben szoktak megvalósítani, más lehetőségek is vannak kétfázisú rendszerek alkalmazására, például különböző ionos folyadékok [2,3], szuperkritikus fluidumok [4], vagy perfluorozott oldószerek [5] alkalmazása. A vizes-szerves kétfázisú katalízist azért használják előszeretettel, mert más oldószerek kombinációjánál sokkal gazdaságosabb és környezetbarát.

## 2.2. Trifenil-foszfín vízdoldható származékai és azok komplexei

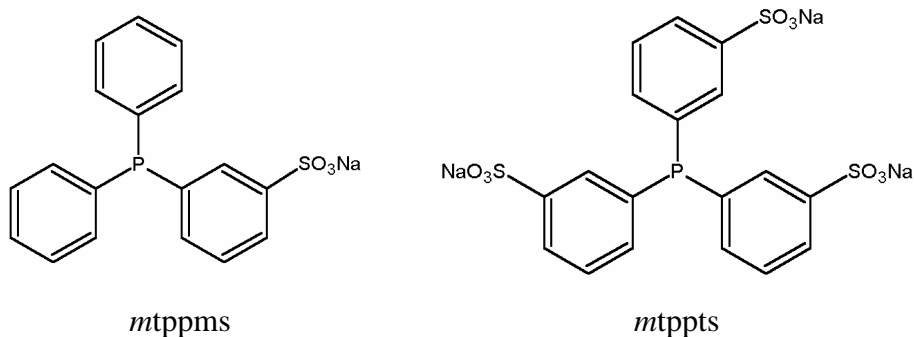
A fémkomplexekben a ligandumok egy vagy több donoratomon keresztül kapcsolódnak a központi fémionhoz ún. koordinatív kötéssel. A ligandumok egy jelentős csoportját a foszfinok alkotják, melyek a foszforatom nemkötő elektronpárján keresztül kapcsolódnak a központi fémionhoz. A  $\text{PH}_3$ -nak rengeteg származéka van, az egyik legismertebb a  $\text{PPh}_3$ , mely szerves oldószerekben kitűnően oldódik, de vízben nem. A vizes, illetve a vizes-szerves kétfázisú katalízis előtérbe kerülésével egyre több vízdoldható ligandum előállítására volt igény [6].

Az egyik legkorábbi és legjobban eredményre vezető módszer vízdoldható katalizátorok kialakítására az, ha ligandumhoz valamilyen ionos vagy poláris csoportot kapcsolunk növelve ezzel annak vízdoldhatóságát.

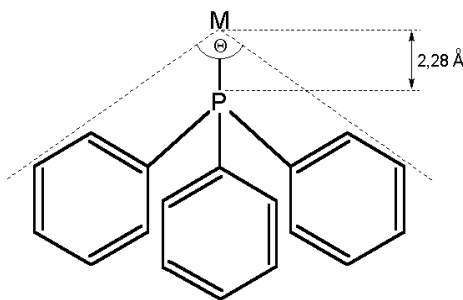
### 2.2.1. Trifenil-foszfín vízdoldható származékai

A  $\text{PPh}_3$  szulfonálásával, majd az azt követő  $\text{NaOH}$ -os kezelésével előállítható a meta helyzetben szulfonált trifenil-foszfín Na sója (*mtpms*). A para helyzetben szulfonált  $\text{PPh}_3$  is előállítható kerülő úton kétlépéses reakcióban [7]. Először fluorbenzolt tionil-kloriddal, majd  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -mal reagáltatva 4-fluor-benzolszulfonsav Na sóját állíthatjuk elő, majd ezt átkristályosítás után klór-difenilfoszfínnal reagáltatva THF-ben káliummal kapjuk *ptpms* K-sót. A 3,3'-fenilfoszfindiil-benzolszulfonsav dinátrium só (*mtpds*) és a 3,3',3''-foszfíntriilbenzolszulfonsav trinátrium só (*mtppts*) is  $\text{PPh}_3$ -ból állítható

elő szulfonálással [8]. A szulfocsoportok számának növekedésével nő a ligandum vízoldhatósága. Két közismert vízoldható foszfinligandum szerkezetét a 2. ábra mutatja be.



2. ábra: Közismert vízoldható foszfin ligandumok



3. ábra: A Tolman szög definíciójának ábrája

A foszfinszármazékok térkitöltése legjobban és legegyszerűbben a Tolman-féle kúpszöggel jellemezhető [9], melyet a 3. ábra szemléltet. Ez annak a kúpnek a nyílásszögét jelenti, amely a központi fématomtól kiindulva a teljes ligandumot lefedi, amelyben a kúp csúcsa 2,28 Å távolságra van a foszfor atomtól. Ezen szög jelentős mértékben megnő meta helyzetben szulfonált trifenilfoszfin esetén. A

Tolman-szög értéke trifenilfoszfinnál  $141,5^\circ$  [9], *ptppms* esetén  $137,7^\circ$  [10], és *mtppps* esetén pedig  $177,6^\circ$  [10]. A ligandumok térigénye befolyásolja az adott koordinációs számú komplex stabilitását.

### 2.2.2. Trifenil-foszfin vízdoldható származékainak komplexei

A ruténiumnak és ródiumnak számos trifenil-foszfinnal alkotott komplexe ismeretes. Egyik legnevezetesebb a Wilkinson-komplex, a  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ . Ródium-triklorid trihidrát és hatszoros feleslegben alkalmazott trifenil-foszfin forró etanolos oldatában a Wilkinson-komplex képződik [11]. Az előzőekhez hasonlóan ruténium-triklorid trihidrát és hatszoros feleslegben alkalmazott trifenil-foszfin hideg metanolos oldatából kiválik a  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$  komplex [12] ami oldatban  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  komplexre és trifenil-foszfinra disszociál.

Ezen katalizátorok nem vízdoldhatóak, viszont szulfonált ligandum használatával vízdoldhatóvá tehetők. Ilyen vízdoldható tercier foszfin komplexeket először Ahrland, Chatt és munkatársaik állítottak elő [13]. Mára már igen nagy irodalma létezik ezeknek a komplexeknek, sokféle származékukat állították elő különböző központi fématommal, ezek közül néhány:  $\{[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]_2\}$ ,  $[\text{Pd}(\text{mtppps})_3]$ ,  $[\text{Ni}(\text{mtppps})_3]$ ,  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  [14].

A trifenilfoszfin szulfonálásával a komplexek kémiai sajátosságai nem változnak meg lényegesen, így katalitikus tulajdonságaik is hasonlóak maradnak. Ezen tulajdonságokra azonban hatással lehet az oldószer, hiszen a szulfonált foszfinokat tartalmazó katalizátorokkal

már vizes közegben dolgozunk, ezenkívül a ligandum térkitöltése is jelentős szereppel bírhat.

Az előzőekben már említett ródium- és ruténium komplexek vízzoldható változatait is előállították és alkalmazták őket különböző katalitikus rendszerekben. A  $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$  komplex jó hozammal katalizálja az olefinek hidrogénezését [15], nagyobb mértékben, mint a  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ . A Ru és Rh *mtpms* komplexei telítetlen lipidek redukcióját is katalizálják [16]. Az  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ , a  $[\text{HRuCl}(\text{mtpms})_3]$  és a  $[\text{HRu}(\text{OAc})(\text{mtpms})_3]$  komplexek katalizálják telítetlen karbonsavak (maleinsav, fumársav, krotonsav, fahéjsav, itakonsav) hidrogénezését, valamint az utóbbi két katalizátor katalizálja 2-oxo-karbonsavak (piroszőlősav, fenil-piroszőlősav, 2-oxo-glutársav) redukcióját [17].

A Wilkinson-komplex vízzoldható analógja a  $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$  komplex előállítható ródium-kloridból *mtpms* ligandum hatására bekövetkező redukcióval [18,19] forró etanolban.

A komplexből vizes közegben egy hidroxo komplex alakul ki (4. ábra), mely során proton termelődik. Inert atmoszférában a pH növelésével egyre jelentősebb a hidrolízis. Hidrogén gáz hatására további protontermelődés játszódik le annál nagyobb mértékben minél nagyobb a pH. Savas oldatban dihidrido komplex alakul ki, míg lúgos közegben monohidrido forma van jelen [20].

A hidridek egymásba történő átalakulása is reverzibilis, a monohidrid savas közegben dihidriddé alakul és fordítva, 50 %-os monohidrid/dihidrid arány 8,2-es pH értéknél van ( $\text{pK}=8,2$ ) [20].

Ar alatt	$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Rh}(\text{OH})(\text{mtppps})_3] + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
$\text{H}_2$ alatt	Savas közegben
	$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3] + \text{H}_2 \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$
	$[\text{Rh}(\text{OH})(\text{mtppps})_3] + \text{H}_2 \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{Rh}(\text{OH})(\text{mtppps})_3]$
	Lúgos közegben
	$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3] + \text{H}_2 \rightleftharpoons [\text{HRh}(\text{mtppps})_3] + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
	$[\text{Rh}(\text{OH})(\text{mtppps})_3] + \text{H}_2 \rightleftharpoons [\text{HRh}(\text{mtppps})_3] + \text{H}_2\text{O}$

4. ábra:  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  komplex reakciója hidrogénnel

Vizsgálták a (2E)-3-fenilprop-2-én-1-on (fahéjaldehid) redukcióját a  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  komplexszel víz–klór-benzol kétfázisú rendszerekben 80 °C-on, 0,1 MPa nyomás alatt 4 órás reakcióban, ahol a vizes fázis 0,1 M-os foszfátpuffer volt. A szén-oxigén kettős kötés redukciója egyáltalán nem játszódott le, a szén-szén kettős kötés savas közegben nem redukálódott, pH=2-nél 4 %-os konverziót értek el. A pH növelésével a redukció egyre jobban lejátszódott, 9-es pH felett már 85 %-os konverziót értek el [20].

A  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  szintézise történhet  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  komplexből *mtppps* ligandum hatására THF-ben metatézis reakcióval [19,21]. Előállítható még ruténium(III)-kloridból is *mtppps* ligandum hatszoros feleslege alkalmazásával forró etanolból is [22].

A komplex vizes közegben és *mtppps* felesleg alkalmazásával a pH-tól függően különféleképpen reagálhat molekuláris hidrogénnel [24,25]. Savas oldatokban főként  $[\text{HRuCl}(\text{mtppps})_3]$  és  $[\{\text{HRuCl}(\text{mtppps})_2\}_2]$  komplexek, míg lúgos közegben

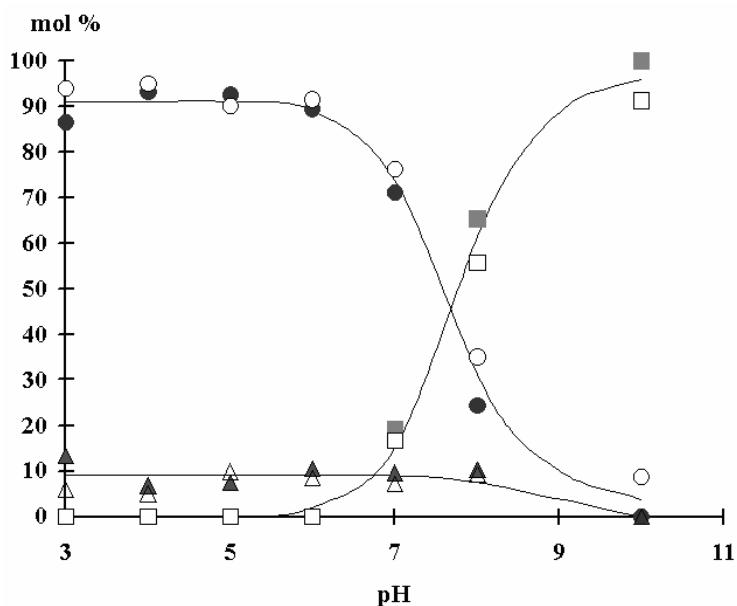
[H<sub>2</sub>Ru(*mtp*ppms)<sub>3</sub>] komplex képződik. Tehát előző esetben a monohidrido forma, míg utóbbi esetben a dihidrido forma lesz az uralkodó. A katalizátor reakcióját molekuláris hidrogénnel a 5. ábra szemlélteti. A [{RuCl<sub>2</sub>(*mtp*ppms)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] katalizátor heterolitikusan hasítja a hidrogén molekulát, a hidrid anion koordinálódik, így a folyamat során proton termelődik. A keletkezett proton mennyisége lúggal visszatrálható, így mennyisége meghatározható.

A katalizátor vízben való oldódása során különböző hidroxokomplexek képződnek, de a hidrolízis termékeiből a molekuláris hidrogén hatására ugyanazon komplexek alakulnak ki mint közvetlen hidrogénezés során [23]. A katalitikus rendszerekben a víz fontos szerepet játszhat. Kimutatták, hogy [{RuCl<sub>2</sub>(*mtp*ppms)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] komplexszel acetilének hidrogénezésénél a reakciómechanizmusban a víz szerepe igen jelentős [24].

Savas közegben
$[\{\text{RuCl}_2(\textit{mtp})\textit{ppms}\}_2]_2 + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons [\{\text{HRuCl}(\textit{mtp})\textit{ppms}\}_2]_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^-$
$[\{\text{RuCl}_2(\textit{mtp})\textit{ppms}\}_2]_2 + 2 \text{H}_2 + 2 \textit{mtp}\textit{ppms} \rightleftharpoons 2[\{\text{HRuCl}(\textit{mtp})\textit{ppms}\}_3] + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$
Lúgos közegben
$[\{\text{HRuCl}(\textit{mtp})\textit{ppms}\}_2]_2 + 4 \text{H}_2 + 3 \textit{mtp}\textit{ppms} \rightleftharpoons 2 [\text{H}_2\text{Ru}(\textit{mtp})\textit{ppms}\}_3] + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^-$

5. ábra: [{RuCl<sub>2</sub>(*mtp*ppms)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] katalizátor reakciója molekuláris hidrogénnel

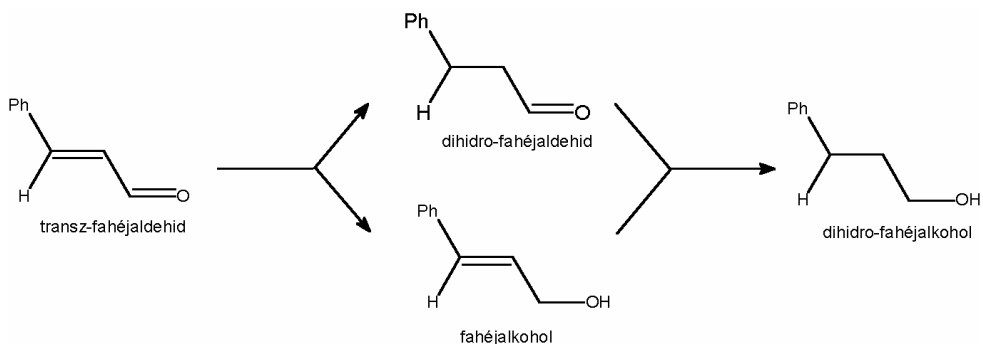
Az egyes hidridokomplexek eloszlását a pH függvényében a 6. ábra mutatja be. A színezett jelek a <sup>31</sup>P-NMR mérések, az üres jelek pedig a <sup>1</sup>H-NMR mérések eredményeit szemléltetik.



■  $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{mtppps})_3]$ , ▲  $[\text{HRuCl}(\text{mtppps})_3]$ , ●  $[\{\text{HRuCl}(\text{mtppps})_2\}_2]$   
 (A tele pontok a  $^{31}\text{P}$ -NMR mérések, az üres pontok pedig a  $^1\text{H}$ -NMR mérések eredményeit szemléltetik)

6. ábra: A  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  különböző hidrido formáinak eloszlása a pH függvényében

Mivel a katalizátor a pH-tól függően reagál dihidrogénnel, ezért az általa katalizált reakciók is pH-függőek lehetnek. Korábban foglalkoztak a *transz*-fahéjaldehid redukációjával a  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  katalizátor jelenlétében. [25, 26]. A redukció során a lehetséges lejátszódó folyamatokat a 7. ábra mutatja.



7. ábra: Fahéjaldehyd redukciója

A vizsgált reakciók során 3-fenilpropanal (dihidro-fahéjaldehyd) vagy (2E)-3-fenilprop-2-én-1-ol (fahéjalkohol) keletkezett, míg a teljesen telített származék, a 3-fenilpropán-1-ol (dihidro-fahéjalkohol) csak elhanyagolható mennyiségben volt jelen. A termékeloszlás az *mtpms* ligandum feleslegétől és a pH-tól függött. E két körülmény beállításával a reakció szelektívvé tehető volt. Általánosan azt tapasztalták, hogy kisebb pH-n a C=C kettős kötés redukálódik, míg nagyobb pH-n a C=O kettős kötés hidrogénezése játszódott le.

Vizsgálták a komplexből kialakuló hidrideket, 10 bar H<sub>2</sub> nyomáson is [27]. Azt tapasztalták, hogy a nyomás emelése kedvezett a dihidrid kialakulásának még savas közegben is. Vizsgálták transz-fahéjaldehyd hidrogénezését vizes-szerves kétfázisú rendszerekben savas közegben (pH=3) a nyomás függvényében. A reakció során a teljesen telített termék, a dihidrofahéjalkohol egyáltalán nem keletkezett. A nyomás emelésével nőtt a szelektivitás a fahéjalkohol irányában; 1 bar hidrogén nyomáson még a dihidrofahéjaldehyd keletkezett nagyobb mennyiségben, viszont 8 baron már a reakció 93 %-ban szelektív volt a fahéjalkoholra nézve.

## 2.3. Pta, vízdoldható pta származékok és azok komplexei

### 2.3.1. Pta és pta származékok

A pta, az 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekán egy viszonylag kicsi, levegőn stabilis, triciklusos foszfin, elektronikus és szterikus tulajdonságai meglehetősen egyediek. Viszonylag jól oldódik vízben, nagyon jól kloroformban. Sokkal stabilisabb levegőn mint a PPh<sub>3</sub> és annak vízdoldható származékai, oxidációja csak erősebb körülmények között megy végbe, pl. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hatására [28]. A pta-t először 1974-ben állították elő [29], de ligandumként nem tulajdonítottak neki nagy jelentőséget, csak Darensbourg vizsgálta néhány fém-karbonil komplexét [30]. Darensbourg rámutatott, hogy átmenetifém komplexekben a PMe<sub>3</sub> ligandumhoz hasonló. A <sup>31</sup>P-NMR vizsgálatok szerint a pta az oldószerrel függően  $\delta = -104,4$  ppm (szilárd fázisban) és  $\delta = -96,2$  ppm (D<sub>2</sub>O-ban) kémiai eltolódásnál ad jelet.

A pta egy igen fontos tulajdonsága, hogy a N-atomon protonálni lehet. A bázicitását Darensbourg és munkatársai vizsgálták, a pK<sub>a</sub> értéke 5,70-nek adódott [31], de Alyea és munkatársai 6,0 pK<sub>a</sub> értéket kaptak [32], valamint Kovács és munkatársai 5,89-es értéket állapítottak meg [33]. A pta egyik N-atomján alkilezhető, így előállították például a pta metilezett, etilezett és benzilezett származékait [34,35]. Metanolos oldatban vagy acetonos szuszpenzióban pta-ból metil-jodiddal, etil-jodiddal, illetve benzil-kloriddal durván két órás reflux során a metil-pta-jodid, etil-pta-jodid, illetve benzil-pta-klorid termékek keletkeztek. Az első két esetben metanol/etilacetát=1/1 elegyből, az utóbbiban pedig metanolból történő átkristályosítással jutunk a tiszta, kristályos termékhez. Az N-alkil pta

származékok stabilisak levegőn és ionos karakterüknek köszönhetően kevésbé oldódnak szerves oldószerekben, szemben a pta-val, mely oldódik vízben is, kloroformban is. Ezzel szemben a metil-pta-jodid és benzil-pta-klorid nem oldódik kloroformban, csak melegítés hatására oldódik etanolban és metanolban, míg dmsó-ban és vízben jól oldódik már szobahőmérsékleten is.

Me-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup>-ből metil-pta-p-toluolszulfonátot (Me-pta<sup>+</sup>tos<sup>-</sup>) is előállítottak ioncserével, majd bepárlást követő acetonos kicsapással [33]. Az így nyert termék 0,93 w/w % I<sup>-</sup>-ot tartalmazott az ICP-AAS mérések alapján. Tozilát formájú ioncserélő gyantával etil-acetátban kevertetve a kapott anyag teljesen jodidmentes lett.

A pta kúpszöge kicsi, mindössze 102°, a Me- és Bzl-pta kúpszöge szinte ugyanennyi, így a velük képzett komplexek tulajdonságait mindössze az elektronikus paraméterek közötti különbségek határozzák meg.

A különböző pta származékok <sup>31</sup>P-NMR jeleit vizes oldatokban (D<sub>2</sub>O) az 1. táblázat foglalja össze [32].

*1. táblázat: Vízoldható pta származékok <sup>31</sup>P-NMR jelei*

név	$\delta$ <sup>31</sup> P-NMR (ppm)
pta	-96,2
pta Me <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	-85,0
pta Et <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	-84,4
pta Bzl <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	-82,2
pta H <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	-89,9
pta-oxid	-2,0

### 2.3.2. Pta és pta származékok átmenetifém komplexei

Elsőként Darensbourg és Daigle állította elő a  $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{pta})]$  komplexet  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  és pta reakciójában THF-ben [36]. Ezzel analóg módon előállították a  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{pta})]$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{pta})]$  és  $[\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{pta})]$  komplexeket is rendre  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ -ből és  $[\text{W}(\text{CO})_6]$ -ből és  $[\text{Fe}(\text{CO})_6]$ -ből.

A *cisz*- $[\text{PtCl}_2(\text{pta})_2]$  komplexet  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  és két ekvivalens pta reakciójával nyerték 96 %-os etanolban [37]. A  $[\text{PtCl}(\text{pta})_3]\text{Cl}$  komplexet  $\text{PtCl}_2$  és pta refluxáltatásával állították elő vizes oldatban, vagy ligandumcserével nyerték  $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$  komplexből metanolos közegben [37]. A pentakoordinált  $[\text{PtI}_2(\text{pta})_3]$  piros kristályait vizes metanolos oldatból nyerték a már említett  $[\text{PtCl}(\text{pta})_3]\text{Cl}$  komplexből feleslegben alkalmazott NaI-dal [37].

Alyea és munkatársai a *cisz*- $[\text{PdCl}_2(\text{pta})_2]$  komplexet  $\text{PdCl}_2$  és feleslegben alkalmazott pta segítségével preparálták vizes közegben [38]. Emellett a  $[\text{NiCl}_2(\text{pta})_2] \times 2\text{H}_2\text{O}$  komplexet is előállították  $\text{NiCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  és pta metanolos oldatából, illetve  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{pta})_3] \times 4,3\text{H}_2\text{O}$  komplexet pedig oly módon hogy az előzőekhez még NaCN-ot is adtak.

A pta arany komplexeivel nem foglalkoztak eddig széles körben, először a dikoordinált, monoszubsztituált  $[\text{AuCl}(\text{pta})]$  komplexet állították elő  $[\text{AuCl}(\text{DMSO})]$  komplexből pta segítségével ligandumcserével kloroformban [39]. Ebből a komplexből egyszerű halogéncserével nyerték a  $[\text{AuI}(\text{pta})]$  jodo-, illetve a  $[\text{AuBr}(\text{pta})]$  bromokomplexet KI jelenlétében acetonben, illetve KBr jelenlétében diklórmétán-acetonitril elegyben [39,40].

A Vaska-komplex pta változatát is előállították. A *transz*-[IrCl(CO)(pta)<sub>2</sub>] komplexet [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> komplexből pta jelenlétében ligandumcserével nyerték CO atmoszférában hexán/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oldatban [41,42]. Hasonló körülmények között háromszoros pta feleslegben [IrCl(CO)(pta)<sub>3</sub>] képződik, melyet [IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] komplexből pta feleslegben ligandumcserével is előállíthatunk.

Ródiump-ta rendszerekkel igen előszeretettel foglalkoznak, mivel a legtöbb Rh fémorganikus komplex jellemző tulajdonsága a katalitikus aktivitás. Az [RhCl(pta)<sub>3</sub>] komplexet etanolos refluxáltatással állítják elő ródiump(III)-klorid trihidrátból pta feleslegben [43].

Pruchnik és munkatársai a metil-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup>, etil-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> és propil-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> Rh-komplexeit [Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]-ből ligandumfelesleg mellett metanolból izolálták [34,35]. Négyeszeres ligandumfelesleget alkalmazva [RhI(CO)(R-pta)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, hatszoros ligandumfelesleggel pedig [RhI(CO)(R-pta)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>×4H<sub>2</sub>O összetételű komplexeket kaptak. Ugyanez a kutatócsoport állította elő a Rh-pta származékok hidridokomplexeit NaBH<sub>4</sub> segítségével [44]. A citromsárga [RhH(Me-pta)<sub>4</sub>]<sub>4</sub> és a [RhH{Et-pta}<sub>4</sub>]<sub>4</sub> képződött a megfelelő R-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> származék, [Rh(CO){R-pta}<sub>3</sub>]<sub>3</sub> és NaBH<sub>4</sub> reakciójában. A pta származékoknak nemcsak Rh(I), hanem Rh(III) komplexeit is előállították [45]. A sötétvörös színű [RhI<sub>4</sub>(Me-pta)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> komplexet Me-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> és RhCl<sub>3</sub>×3H<sub>2</sub>O-ból kapták nagy feleslegű NaI jelenlétében, szobahőmérsékleten, vizes oldatban.

Jelentős katalitikus aktivitásuk miatt a ruténium pta (és pta származékok) komplexeit igen széles körben vizsgálták az elmúlt évtizedekben. A *cisz*-[RuCl<sub>2</sub>(pta)<sub>4</sub>] komplexet Ru(III)-kloridból

állíthatjuk elő pta feleslegben etanolos refluxáltatással [46], vagy  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  komplex toluolos oldatának és pta vizes oldatának keverésével  $\text{PPh}_3$ -pta ligandumcserével [43].

A *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$  komplexből CO atmoszférában a *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{pta})_3]$  citromsárga komplex képződik [46].  $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$  60 bar hidrogénnel való reakciójában savas oldatban (pH=2)  $[\text{RuHCl}(\text{pta})_4]$  monohidridet sikerült az NMR-es vizsgálatok során megfigyelni, míg lúgos közegben (pH=12)  $[\text{RuH}_2(\text{pta})_4]$  dihidrid keletkezett [47].

$\text{Me-pta}^+\text{I}^-$  és  $\text{Me-pta}^+\text{tos}^-$  ligandumot tartalmazó komplexeket is állítottak elő [33]. A preparálásokat  $\text{Me-pta}^+\text{tos}^-$  segítségével  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ -ből kiindulva végezték, mely során *transz*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Me-pta})_2](\text{tos})_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  komplexet,  $\text{Me-pta}^+\text{I}^-$  jelenlétében KI felesleg alkalmazásával pedig *transz-mer*- $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  komplexet állítottak elő.

Pruchnik és munkatársai  $\text{Me-pta-I}$ -ből és  $\text{RuCl}_3$ -ből feleslegben alkalmazott KI-dal vízben  $[\text{RuI}_4(\text{Me-pta})_2]\text{I}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  komplexet kaptak [45].

### 2.3.3. A pta átmenetifém-komplexek katalitikus tulajdonságai

A *cisz*- $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$  és a *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{pta})_3]$  különböző szubsztituált benzaldehidek hidrogénezésének nagyon jó katalizátorai, és az alifás aldehideket, pl. 1-hexanalt is könnyen a megfelelő alkohollá hidrogénezik [43,46]. Vizes-szerves kétfázisú rendszerekben nátrium-formiátot használva hidrogénforrásként a  $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$

komplexszel a benzaldehidet 95,1 %-os konverzióval benzilalkohollá hidrogénezték (TOF=22 h<sup>-1</sup>) [43].

Ru(II) és Rh(III) Me-pta-I komplexek aktív katalizátoroknak bizonyultak fahéjaldehid hidrogénezésében és hex-1-én hidroformilezésében [45]. Az [RuI<sub>2</sub>(Me-pta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]I<sub>3</sub> komplex a fahéjaldehid hidrogénezésénél szelektíven hidrogénezi a szén-oxigén kettős kötést (89,5 %-os konverzió, 84 % hozam), míg az [RhI<sub>4</sub>(Me-pta)<sub>2</sub>]I a szén-szén kettős kötést hidrogénezi szelektíven (96,5 %-os konverzióval 85 %-ban a dihidrofahéjaldehid keletkezett).

Rh-karbonil-Me-pta komplexeket alkének hidroformilezésében és hidrogénezésében alkalmazták kétfázisú rendszerekben [34,35]. Az [RhI(CO)(Me-pta)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> és a [RhI(CO)(Me-pta)<sub>3</sub>]I<sub>3</sub>×4H<sub>2</sub>O komplexek nagy sebességgel katalizálják a hex-1-én hidroformilezését, bár a reakciósebesség fele annak, mint amit a megfelelő *mtppms* komplexszel értek el. Me-pta feleslege nem kedvezett a szelektivitásnak, de a konverzió és a TOF értéke növekedett.

Az [RhCl(pta)<sub>3</sub>] komplex, az [RhCl(*mtppms*)<sub>3</sub>] komplexhez hasonlóan szelektív katalizátor telítetlen aldehidek telített aldehidekké való hidrogénezésében Na-formiátot használva H<sub>2</sub> forrásként [43]. Hasonlóképpen aktív katalizátornak bizonyult különböző oxosavak, allilalkohol és 4-szulfosztírol hidrogénezésében atmoszférikus H<sub>2</sub> nyomáson, 37 °C-on, 4,7-es pH-n vizes közegben [48]. A telítetlen zsírsavak hidrogénezésének sebessége nagyobb volt mint a 2-oxosavaké. A fumársav hidrogénezése ötször gyorsabban ment mint a maleinsavé. Ezzel szemben a Wilkinson katalizátor pont a cisz geometriájú molekula hidrogénezését katalizálja gyorsabban szerves oldószerben. Kimutatták a [RhCl(pta)<sub>3</sub>] komplexből képződő

[RhH(pta)<sub>3</sub>] monohidridet. Képződése során proton termelődik, ez a folyamat hajtóereje, mert a H<sup>+</sup> képződése során nagy szolvatációs energia szabadul fel.

Összehasonlítva a pta és a szulfonált foszfin származékok ródiium és ruténium komplexeinek katalitikus aktivitását azt mondhatjuk, hogy a PPh<sub>3</sub> szulfonált származékainak komplexei a legtöbb esetben nagyobb aktivitású komplexek, ennek ellenére a pta kis mérete és levegőn való stabilitása miatt jó alternatívája a szulfonált foszfinoknak.

#### **2.4. Hordozó felületén megkötött átmenetifém-komplexek**

Az ideális katalizátor enyhe körülmények között aktív és szelektív, könnyen elválasztható a termékektől és újrahasznosítható további katalitikus folyamatokban. Ez hordozza mind a homogén mind a heterogén katalízis előnyeit. Az egyik módja annak, hogy a homogén és heterogén katalízis előnyeit valóban ki is használjuk az, hogy a katalizátort egy szilárd hordozó felületén megkötjük és az így kapott heterogenizált homogén katalizátort alkalmazzuk a katalitikus folyamatban. A heterogenizált katalizátorok előnye a termékek könnyű szeparálása, a katalizátor újrahasznosítása, lehetőség többlépéses katalitikus reakciók megvalósítására ugyanazon hordozóra kötött többféle katalizátor segítségével.

A komplex vagy kovalensen kötődik a felülethez (ezt elérhetjük sztirol/DVB (DVB=divinilbenzol) gyantákon, vagy szilícium-dioxid hordozón), vagy a töltéssel rendelkező komplex vagy ligandum ionos kötéssel kapcsolódik a hordozó töltéssel rendelkező részéhez (pl. ioncserélő gyanták esetében).

### 2.4.1. Szerves hordozók

Az egyik legkorábban használt hordozó a polisztirol volt, mely alkalmazására számos példát találunk az irodalomban [49]. Selke és munkatársai  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{PP}]\text{BF}_4$  komplexeket kötöttek meg felületen szulfonált ioncserélő alapú stirol/divinilbenzol kopolimer felületén, ahol PP=optikailag aktív difoszfín ligandumok. Ezeket alkalmazták (Z)- $\alpha$ -acetamidofahéjsav származékok hidrogénezésében, mely során 87 ee%-ot értek el [50].

6 és 8 % DVB (DVB=divinilbenzol) tartalmú polisztirol kopolimer felületére L-valint kötöttek fel, majd ezt reagáltatva  $\text{PdCl}_2$ -dal Pd(II)-t vittek fel a felületre. Az így kapott polimer szelektíven hidrogénázta az okt-1-ént, ciklohexént, acetofenont és nitrobenzolt enyhe körülmények között [51].

Egy (R,S)-BINAPHOS-Rh(I) katalizátort kovalansen kötöttek meg erősen térhálós polisztirol hordozón, és ezt alkalmazták olefinek aszimmetrikus hidroformilezésében szerves oldószerekben. A cisz-but-2-én 12 atm  $\text{H}_2$  és 12 atm CO jelenlétében 100 %-os regioselektivitással az (S)-2-metilbutanalt adta 82 % ee szelektivitással [52].

Másfajta szerves hordozókat is használtak átmenetifémkatalizátorok megkötésére [14], például polivinilpiridint, akrilát polimereket, funkcionális polialkéneket, polietilénimineket, stb.

Újabban szálas szerkezetű, funkcionális polipropilén hordozókat is alkalmaztak katalizátorok megkötésére [53]. A kereskedelmi forgalomban SMOPEX néven kapható, felületen tiol

csoportokkal funkcionizált polipropilén alapú, és a felületen  $-\text{Ph-PR}_2$  foszfin csoportokat tartalmazó FibreCat szálas szerkezetű polimereket alkalmazták hordozóként. Ezek felületén különböző Pd vegyületeket rögzítettek, így kapták az első generációs katalizátorokat, míg a második generációs katalizátoroknál még különböző más ligandumokat is alkalmaztak. Ezen katalizátorokat eredményesen alkalmazták aril-bromidok Heck-reakciójában különböző olefinekkel, illetve aril-kloridok és aril-bromidok Suzuki-reakciójában.

## 2 4.2. Szervetlen hordozók

A legáltalánosabban alkalmazott szervetlen hordozó a  $\text{SiO}_2$  és különböző fém oxidok, pl.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de előszeretettel használtak szilikátokat és különböző zeolitokat is. Ezek mechanikai, kémiai és termikus stabilitása egyaránt nagy. A felületi hidroxil csoportokra különböző anyagokat kovalens kötéssel is lehet kötni, így azok csak nehezen szakadnak le a hordozóról.

$\text{AlO}_2$  felületén kötött fém karbonilok, pl.  $\text{Mo}(\text{CO})_3$  jó katalizátorok az olefinek metatézis reakcióiban. [54]. Alumínium-oxidhoz és szilícium-dioxidhoz kötött Rh(I)-ferrocénszármazékok komplexei katalizálják funkcionizált aldehidek, alkének és alkinek szelektív hidrogénezését enyhe körülmények között [55]. Fache és munkatársai  $[\text{RuCl}_2(\text{mtppts})_3]/\text{SiO}_2$  és  $[\text{RuH}_2(\text{mtppts})_4]/\text{SiO}_2$  katalizátorokat állítottak elő, és ezeket sikeresen használták  $\alpha,\beta$ -telítetlen aldehyd hidrogénezésére [56].

A monoszulfonált trifenil-foszfit tartalmazó Rh(I) karbonil komplexet, a  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ -t *mtpms* ligandum feleslege

mellett felületen kvaterner csoportokat tartalmazó szilícium-dioxid hordozón kötötték meg. Az így kapott immobilizált katalizátort sztírol hidroformilezésében használva fő termékként az elágazó láncú aldehidet kapták [57].

Kationos Rh(I)-komplexeket kovalensen kötöttek USY-zeolitok felületére trietoxiszilil csoporton keresztül [58]. A kapott katalizátort prokirális alkének hidrogénezésében alkalmazták, mely során  $3325 \text{ h}^{-1}$  TOF értéket értek el 14 ee% mellett. Ugyanezen komplexszel sztírolt hidroformileztek 343 K-en és 20 bar 1:2  $\text{H}_2$ -CO gázelegyenben [61]. 78 %-os konverziónál heterogén rendszerben kicsit jobb eredményt értek el (TOF= $2188 \text{ h}^{-1}$ , 53 % elágazó láncú aldehid, 42 % n-aldehid) mint homogén rendszerben (TOF= $933 \text{ h}^{-1}$ , 43 % izo-, 57 % n-termék). Rh(I) kationos foszfinkomplexet molekulaszita felületére vittek fel, melyet alkének hidrogénezésében aktívabb katalizátornak találtak, mint a megfelelő homogén formát [59].

### 2.4.3. Ioncserélő hordozók

Az ioncserélők olyan anyagok, amelyekben egy oldhatatlan szilárd mátrixhoz töltéssel rendelkező csoportok kovalensen kapcsolódnak, s ezek körül ellentétes töltésű ún. ellenionok találhatóak biztosítva az elektromos semlegességet. Attól függően hogy a felületen milyen töltéssel rendelkező csoportok helyezkednek el beszélhetünk kation-, illetve anioncserélő gyantákról.

A szerves ioncserélő gyanták vázát főként polimerizációval állítják elő. Ha sztírol monomerhez néhány % divinilbenzol monomert keverünk a polimert térhálósítani lehet a jobb mechanikai

tulajdonságok elérése érdekében. A végtermék 1-20 % keresztkötéseket tartalmazhat. Ezen kívül léteznek szénhidrátpolimer (cellulóz vagy dextrán) alapú ioncserélő gyanták. A cellulóz glükóz egységekből épül fel, melyek 1,4 típusú  $\beta$ -glikozidkötéssel kapcsolódnak. A dextrán szintén glükóz egységekből álló, nagy molekulatömegű, de vízben jól oldódó poliszacharid. Fonalszerű molekula, mely 1,6- $\alpha$ -glikozidkötéseket tartalmaz. Kémiai úton térhálósítható, az így nyert anyag már nem oldódik vízben, de erősen duzzad.

A szerves ioncserélő gyantákat a polimer mátrixhoz kötött funkciós csoportok alapján négy nagy csoportba sorolhatjuk; erősen savas (felületen főként szulfonsavcsoportokat tartalmazó) és gyengén savas (felületen karboximetil csoportokat tartalmaz) kationcserélő gyanták, illetve erősen bázisos (felületükön főként kvaterner ammónium csoportokat tartalmazó) és gyengén bázisos (a felületen főként tercier amin csoportok vannak) anioncserélő gyanták.

Átmenetifém komplexek sokaságát kötötték meg ioncserélő gyanta felületén és alkalmazták azokat katalízisben [14,49]. Ford és munkatársai a kereskedelmi forgalomban Amberlyst néven kapható sztírol/divinilbenzol alapú mikroretikuláris (gél) és makroretikuláris (rideg, nagy pórusméretű) gyantákon kötötték meg foszfinligandumokat, majd ezt klorodikarbonilródiium(I)-dimerrel reagáltatva a felületen klorodikarbonilródiium(I)-foszfinkomplexeket alakítottak ki [60]. Ezt a katalizátort sikeresen alkalmazták okt-1-én hidroformilezésében. A különböző típusú gyanták alkalmazása nem befolyásolta lényegesen a szelektivitást, az n-aldehyd a legtöbb esetben

mintegy 60 %-ban keletkezett, de a reakciósebességre hatással volt, makroretikuláris gyantákkal nagyobb reakciósebességet értek el.

N-tartalmú foszfinligandumokat vittek fel sztírol/DVB alapú kationcserélő gyanta felületére, majd ezt reagáltatva Rh-Co-és Pt/Sn komplexekkel a felületre kötötték fel azokat [61]. Ezeket a felületen kötött komplexeket alkalmazták hex-1-én, okt-1,5-dién, ciklookt-4-én és ciklookt-1,3-dién hidroformilezésében. Átlagosan 70 %-ban az n-aldehid keletkezett a reakciók során. Co(II)-kelátokat DEAE-Sephadex anioncserélő gyanta felületére vittek fel, melyeket tiolok autooxidációjában alkalmaztak nemvizes közegben [62]. Polivinilpiridin/polisztirol kopolimeren Cr-komplexeket megkötve oktán-2-ol-t oktán-2-on-ná oxidáltak [63].

Joó és munkatársai a 80-as évek elejétől foglalkoztak ioncserélőn rögzített átmenetifém komplexszekkel [18]. DEAE-Molselect (dextrán polimervázú, felületen tercier dietilaminoetil csoportokat tartalmazó kristályos szerkezetű anioncserélő klorid formája) és Dowex-1 (felületen quaterner csoportokat tartalmazó sztírol/divinilbenzol polimer) gyanta felületére vittek fel  $[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]_2$  és  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  komplexeket. Az így kapott immobilizált katalizátorokkal szerves oldószerekben sztírolt, krotonsavat, ciklohexént hidrogéneztek különböző hőmérsékleteken és nyomásokon [64]. A hidrogénezések sebessége egy esetben sem volt olyan nagy, mint homogén kétfázisú rendszerekben.

#### **2.4.4. Új módszerek heterogenizált homogén katalizátorok előállítására**

Ebben a részben olyan eljárásokról lesz szó, amelyek lehetőséget nyújtanak homogén katalizátorok különböző hordozókon való megkötésére, függetlenül a felületen elhelyezkedő csoportoktól. A keletkező katalizátor sok esetben ugyanolyan aktív, mint a homogén formája, vagy sokszor még aktívabb, a katalizátor újrahasznosítható anélkül hogy veszítene szelektivitásából vagy aktivitásából.

Az egyik módszer esetében heteropolisavat visznek fel a hordozó felületére, általában etanolos szuszpenzióban kevertetve, majd az oldószert eltávolítják. Ezután a katalizátort szintén etanolos (vagy más oldószeres közegben attól függően, hogy a katalizátor miben oldódik) szuszpenzióban kötik a felületre. A megkötődés látható az oldószer elszíntelenedéséből. Szűrés, mosás és szárítást követően kapjuk a katalizátort. A komplex fématomja és a heteropolisav között vagy kovalens kötés alakul ki, vagy ionos kölcsönhatás a fémkation és oxigén anion között, így a katalizátor nem a ligandumon keresztül kötődik a felülethez, ezáltal geometriai tulajdonságai jobban hasonlítanak az eredeti homogén megfelelőjéhez.

Augustine és munkatársai Rh és Ir komplexeket vittek fel heteropolisav, konkrétan foszfor-volfrámsav segítségével különböző hordozók (pl. montmorillonit, alumínium-oxid, lantán(III)-oxid) felületére. Ezeket metil-2-acetamidoakrilát hidrogénezésében alkalmazták 25 °C-on, 1 bar H<sub>2</sub> nyomáson. A legjobb eredményt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozón rögzített katalizátorral érték el (93 ee %-ot), de lantán-oxid hordozón is 91 ee %-ot kaptak [65].

Különböző heteropolisavak segítségével (például foszfor-volfrámsav, foszfor-molibdénsav, szilícium-volfrámsav, szilícium-molibdénsav)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -on rögzített Ru(II) komplexekkel vizsgáltak dimetil-itakonát hidrogénezését. A legjobb eredményt foszfor-volfrámsavat használva érték el; TOF=1050  $\text{h}^{-1}$ , ee %=97 [66,67].

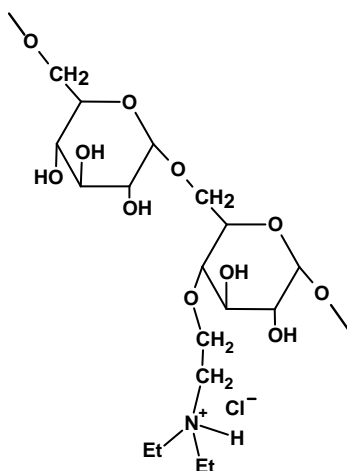
Az elmúlt években több olyan katalitikus rendszert is leírtak, ahol ionos folyadékok segítségével kötöttek meg átmenetifém komplexeket szerves hordozókon. Ezek a katalizátorok szinte ugyanolyan aktívak és szelektívek, mint a homogén megfelelőjük és stabilisak. SILP-nek (Supported Ionic Liquid Phase) vagy SILC-nek (Supported Ionic Liquid Catalyst) nevezték el.

Mehnert és munkatársai  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  komplexet kötött meg  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  ionos folyadékkal szilikagélen. A keletkezett katalizátort sikeresen alkalmazták hex-1-én, ciklohexén és 2,3-dimetil-but-2-én hidrogénezésében különböző körülmények között [68]. A katalizátor 18-szor újrahasznosítva sem veszített az aktivitásából. Szintén Mehnert és munkatársai szilikagél felületére  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  és  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  segítségével  $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{mtppts})_3]$  komplexet rögzítettek [69]. A hex-1-én hidroformilezése ezzel a katalizátorral összevethető volt a toluolos közegben hasonló körülmények között Rh/ $\text{PPh}_3$  komplexszel végrehajtott reakcióval. Az n/i-heptanal arány szinte minden esetben ugyanannyi, 2,4 lett.

## 2.4.5. Ioncserélő hordozók szerkezete

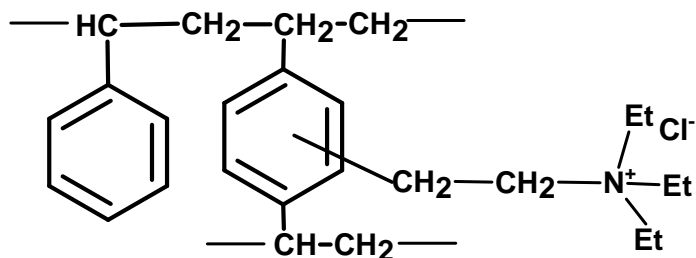
Az egyik általam leggyakrabban használt ioncserélő a DEAE-Molselect volt, melynek szerkezetét a 8. ábra mutatja be. A dextranszállón dietil-aminoetil csoportokat tartalmaz klorid ellenionnal, így ez egy gyengén bázikus anioncserélő. Ezen kívül használtam még egy másik dextranszállón alapú ioncserélőt is, a QAE-Sephadexet, amely quaterner ammónium csoportokat tartalmaz a felületen, így erősen bázikus anioncserélő gyantáról van szó. A Sephadex szemcsemérete sokkal kisebb volt, mint a Molselecté, és kisebb mértékben volt térhálósított, ezért sokkal jobban duzzadt oldószer hatására.

A sztírol-divinilbenzol alapú gyanták (melynek általános szerkezete a 9. ábrán látható) közül leginkább a 20 % divinilbenzol térhálósítószeret tartalmazó Lewatit MonoPlus néven kapható gyantát használtam, mely a felületen a Sephadexhez hasonlóan quaterner ammónium csoportokat tartalmaz, így ez is erősen bázikus anioncserélő.



8. ábra: DEAE-Molselect ioncserélő szerkezete

A kereskedelmi forgalomban kapható Dowex 22 és Amberlite IRA-900 sztírol/DVB alapú gyanták, melyeket szintén használtam rendre 8 % és 12 % DVB-t tartalmaznak.



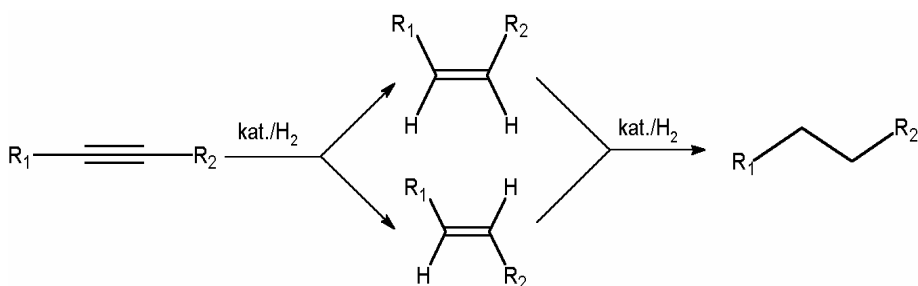
9. ábra: QAE csoportokat tartalmazó sztírol-divinilbenzol alapú gyanta szerkezete

Az ioncserés tulajdonságból adódóan a felületi pozitív töltéshez kapcsolódó klorid ellenionokat kicserélhetjük más, negatív töltéssel rendelkező ionokra. A szulfonált trifenil-foszfínok szulfocsoportján lévő negatív töltésen keresztül kötődhetnek a felületen kialakított tercier, illetve quaterner aminokon lévő pozitív töltéshez belépve ezzel a klorid ion helyére.

## 2.5. Alkinek szelektív hidrogénezése

A szén-szén kettős és hármas kötés hidrogénezése nagyon fontos reakció a szintetikus szerves kémiában. Az alkinek alkénekké való hidrogénezése igen jelentős, főként ha szelektíven elő tudjuk állítani a *Z*-vagy *E*-alkéneket a reakciókörülmények változtatásával.

Az alkinek redukciója több lépésben játszódhat le, és több terméket eredményezhet. Első lépésben a hármas kötés redukciója során olefinszármazék keletkezik, belső olefinek esetén *Z/E*-izoméria léphet fel, majd második lépésben a teljesen telített származék, az alkán keletkezik. A lehetséges termékeket a 10. ábra szemlélteti.



10. ábra: Alkinek hidrogénezésének általános kimenete

A heterogén katalitikus reakciók kevésbé szelektívek a folyamatban. Például a  $\text{PhC}\equiv\text{CCOOEt}$  Lindlar-katalizátor ( $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ ) jelenlétében végzett hidrogénezéskor főként a  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$  keletkezik [14]. Homogén katalizátorokkal nagyobb szelektivitást lehet elérni. A kemoselektivitás legtöbb esetben abból ered, hogy a komplex-katalizátorhoz az alkin erősen koordinálódik, míg a hidrogénezés során keletkezett alkén már nem koordinálódik olyan erősen, így a további hidrogéneződés nem játszódik le legalább is mindaddig, amíg a kiindulási alkin nagyobb része el nem reagál.

Wilkinson és munkatársai 1962-ben közölték, hogy a  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ -ből és a  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ -ből szobahőmérsékleten, etanol-benzol oldószerkeverékben hidrogénnel képződő  $[\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3]$

komplex hatásosan katalizálja olefinek és acetilének hidrogénezését 25 °C-on, 1 bar H<sub>2</sub> nyomás alkalmazása esetén [70].

Számos alkin hidrogénezésére alkalmazták a [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] katalizátort is benzol, toluol, benzol-etanol, benzol-hexán oldószerekben 25 °C-on 1 atm H<sub>2</sub> nyomáson. A tapasztalat szerint az alkének hidrogéneződése gyorsabban játszódik le, mint az alkineké, így fő termékként a megfelelő telített származék jelenik meg. A hármas kötést a lánc közepén tartalmazó alkinek (pl. hex-2-in) hidrogénezése 1 atm H<sub>2</sub> nyomáson lassan, 50 atm nyomáson gyorsan lejátszódott. Sztérikus hatások is befolyásolják a hidrogénezés sebességét, például a fenilacetilén az acetilénél lassabban hidrogéneződött, a difenilacetilén pedig hatszor lassabban reagált a fenilacetilénél. Hidrogén jelenlétében a difenilacetilén Wilkinson-komplexszel [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PhC<sub>2</sub>Ph)] összetételű komplexet képez, mely a difenilacetilént könnyen képes polimerizálni. A hidrogénezés körülményei között (hőmérséklet, nyomás) azonban nem játszódik le polimerizáció [70].

Schrock és Osborn vizsgálták hex-2-in hidrogénezését különböző Rh-tartalmú komplexekkel, melyek közül néhány mint a [Rh(NBD)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Rh(NBD)(PPhMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> és [Rh(NBD)(PPHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> igen szép szelektivitást mutatott [71]. 99 %-os szelektivitást értek el a Z-alkénre nézve és a különböző katalitikus rendszerekkel az óránkénti katalitikus ciklusszám (TOF) 20 és 80 h<sup>-1</sup> között volt. A reakció oxigén-donor oldószerben, pl. acetonban, etanolban, metoxi-etanolban nagyon jól ment, míg diklór-metánban és benzolban csak kevéssé. Kimutatták, hogy a katalitikus aktivitásért a kialakuló [RhH(L)<sub>n</sub>(oldószer)] monohidrid a felelős.

Meglehetősen aktív katalizátornak bizonyult a  $[\text{RuH}(\text{PMe}_2\text{Ph})_5]\text{PF}_6$ , mely 25 ekvivalens  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  ligandumfelesleg mellett metanolban szelektív volt az E-alkénre nézve [72]. A reakció során  $130 \text{ h}^{-1}$  TOF értéket értek el anélkül hogy izomerizáció játszódott volna le. A nagymértékű szelektivitást a nagy foszfinfeleslegnek és a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  alatti hőmérsékletnek tulajdonították. A  $[\text{RuH}(\text{dppb})_2]\text{PF}_6$  (dppb=bisz-difenilfoszfin-bután) komplexszel szelektíven hidrogéneztek hept-1-int hept-1-énné acetonban enyhe körülmények között ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 bar  $\text{H}_2$ ) [73].

Sappa és munkatársai  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\eta\text{-PPh}_2)]$ ,  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\eta\text{-PPh}_2)]$  és  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_7(\eta\text{-PPh}_2)_3]$  klasztereket alkalmaztak hex-3-in és difenilacetilén hidrogénezésében 0,9 atm  $\text{H}_2$  nyomáson,  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ -on [74]. Rövidebb reakcióidő alatt szelektivitást tapasztaltak a cisz-alkénre nézve, viszont hosszabb reakcióidő alatt a transz és a telített termék megjelenése került előtérbe. Hasonló körülmények között a cisz-stilbén izomerizációja végbement transz-stilbéné. Néhány évvel később ugyanez a kutatócsoport  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PET}_3)_3]$  és  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{PET}_3)_2]$  klasztereket vizsgált az előzőekkel azonos körülmények között difenilacetilén hidrogénezésében [75]. Ezekkel a katalizátorokkal már hosszabb reakcióidő alatt is sikerült szelektíven a cisz-stilbént előállítani. Az előzőhöz hasonló katalizátorral, a  $[\text{RuH}(\text{cod})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{PF}_6$  komplexszel is sztereoszelektivitást tapasztaltak 1 bar  $\text{H}_2$  nyomás alatt [76]. A katalitikus aktivitás érdekesen változott, mert nőtt a hex-1-in < hex-2-in < hex-3-in irányába. Már két ekvivalens foszfinfölség elég volt a hexén hidrogénezésének visszaszorításához, mely során a katalitikusan

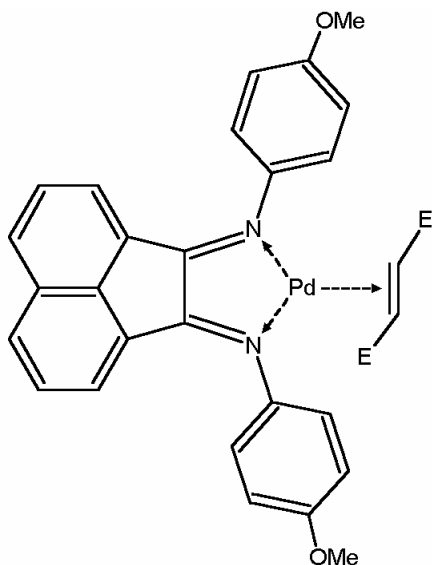
kevésbé aktív  $[\text{RuH}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^+$  és a  $[\text{RuH}(\text{PMe}_2\text{Ph})_5]^+$  komplex ionok alakultak ki.

A  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  ruténium komplex azért érdekes az alkinek szelektív hidrogénezése során, mert a többi katalizátorral ellentétben itt a reakció nem a Z-alkénre, hanem az E-alkénre volt szelektív [77].

Nitrogén-donor ligandumot tartalmazó komplexeket is alkalmaztak szelektív alkin hidrogénezésben [78]. A  $[\text{Pd}_3(\text{L})_2\text{Cl}_4]$ , (ahol L N-donor ligandum) kemo- és sztereoszelektivitást mutat fenilacetilén, difenilacetilén és okt-4-in hidrogénezése során THF-ben 40 °C-on, 1 atm  $\text{H}_2$  nyomáson. Csak hosszabb reakció során játszódik le további hidrogéneződés.

A  $[\text{Pd}_4(\text{dppm})_2(\text{H})_2](\text{BF}_4)_2$  (dppm=bisz-difenilfoszfinometán) klaszterrel szelektíven hidrogéneztek fenilacetilént, difenilacetilént és 1-fenil-prop-1-int sztirollá, cisz-stilbéné és cisz-1-fenil-prop-1-énné 20 °C-on és 1 bar  $\text{H}_2$  nyomáson THF-ben [79]. Átlagosan 200-500  $\text{h}^{-1}$  TOF értéket értek el, és 75-90 %-ban a cisz termék keletkezett.

Alkinek homogén katalitikus hidrogénezésével van Laren és Elsevier is foglalkoztak. [80,81] A reakciókat egyfázisú rendszerekben hajtották végre egy diazadién típusú Pd(0) komplex katalizátor segítségével enyhe körülmények között (25 °C, 1 bar  $\text{H}_2$  nyomás). Az általuk használt katalizátor szerkezetét a 11. ábra mutatja be.



11. ábra: A van Laren és Elsevier által használt Pd komplex szerkezete

Különböző fajta acetilének hidrogénezését vizsgálták, melyek között szubsztituált alkének is előfordultak. Azt tapasztalták, hogy a katalizátor szelektív a hármás kötés redukciójára, mert ezen folyamat mellett sem a kettős kötés, sem pedig észtercsoport, nitrocsoport vagy karboxil csoport nem redukálódott. A hármás kötés redukciója mellett a reakció még a *Z*-alkénre is szelektivitást mutatott, mert a *Z*-alkén mellett az *E*-alkén és az alkán vagy csak igen kis mennyiségben, vagy egyáltalán nem jelent meg. Az általuk vizsgált néhány acetilén szerkezetét és a termékek eloszlását az 2. táblázat foglalja magába.

2. táblázat : A vizsgált alkinek hidrogénezésének termékeloszlása

Szubsztrát	(Z)-alkén	(E)-alkén	alkán
	>99	-	-
	kizárólag hex-1-én		
	>99		-
	92	2	6
	87	-	13
	kizárólag etenilciklohexén		
	>98	<1	-
	95	5	-
	97	3	-

## 2.6. Jodid-ion hatása a vízdoldható Ru és Rh foszfin komplexek katalitikus tulajdonságaira

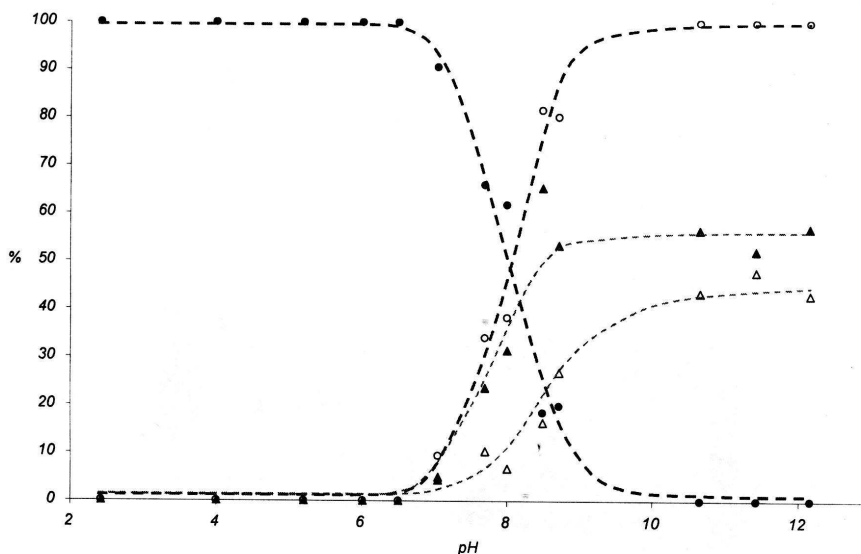
A reakcióelegyekhez különböző sókat adagolva jelentős mértékben megváltozhat a katalitikus aktivitás. Nemcsak a konverziót befolyásolhatja a só jelenléte, hanem a termékeloszlást is. Az ionerősség változásán túlmenően a katalitikusan aktív részecske összetétele is megváltozhat a rendszerben. Kimutatták, hogy  $[\text{HRuCl}(\text{mtppts})_3]$  komplexből nyolcszoros NaI felesleg mellett  $[\text{HRuI}(\text{mtppts})_3]$  komplex képződik [82].

Az  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppts})_2\}_2]$ ,  $[\text{HRuCl}(\text{mtppts})_3]$  és  $[\text{HRu}(\text{OAc})(\text{mtppts})_3]$  katalizátorokkal NaI jelenlétében propionaldehidet hidrogéneztek. Mindhárom komplex jodid-feleslegben  $[\text{HRuI}(\text{mtppts})_3]$  komplexet képez, valószínűleg ez tölti be a katalitikusan aktív részecske szerepét [83]. Az említett komplexekkel propionaldehid hidrogénezése NaI jelenlétében 35 °C-on gyorsabban játszódott le, mint  $\Gamma$  nélkül 100 °C-on [84]. Azt is megállapították, hogy a hidrogénezés sebessége a feleslegben alkalmazott halogenid ion fajtájától függ:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\Gamma$  irányba nő.

Jodid-hatást észleltek cukrok (D-glükóz, D-mannóz) Ru-*mtppts* komplexe által katalizált hidrogénezési reakciójában, amelyben Na-formiátot használtak  $\text{H}_2$ -forrásként. Ebben az esetben viszont pont ellenkező hatást tapasztaltak, a jodid jelenléte csökkentette a konverziót [85].

Foglalkoztak halogenid ion jelenlétében történő fahéjaldehid hidrogénezéssel is [86]. Míg halogenid távollétében csak lassan játszódott le a reakció víz–klór-benzol kétfázisú rendszerekben

80 °C-on és 1 bar H<sub>2</sub> nyomáson, addig tízszeres klorid-felesleg mellett már gyorsabb átalakulást tapasztaltak. A konverzió Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < I<sup>-</sup> irányban növekedett. Halogenid nélkül 2,6 %-os konverziót értek el, jodid felesleg hatására az 47,8 %-ra nőtt. Fahéjaldehid hidrogénezése során savas közegben a dihidrofahéjaldehid a fő termék mind NaI távollétében, mind pedig jelenlétében, de I<sup>-</sup> alkalmazásakor sokkal több termék keletkezik. Lúgos közegben elsősorban a fahéjalkohol keletkezik, de jodid jelenlétében itt is nagyobb a konverzió. A két forma közötti termékátmenet I<sup>-</sup> jelenlétében két pH-egységgel eltolódik 4,5 pH-ról pH≈7-re.



● [HRuI(mtppps)<sub>3</sub>], ▲ *cisz*-[H<sub>2</sub>Ru(mtppps)<sub>4</sub>], Δ *transz*-  
[H<sub>2</sub>Ru(mtppps)<sub>4</sub>], ○ összes [H<sub>2</sub>Ru(mtppps)<sub>4</sub>]

12. ábra:  $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2]$ -ből képződő hidridek eloszlása NaI jelenlétében

A  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  komplexet NMR spektroszkópiásan vizsgálták NaI feleslegében [87]. Az egyes hidridek eloszlását a pH függvényében a 12. ábra mutatja be. Azt tapasztalták, hogy savas közegben a  $[\text{HRuI}(\text{mtppps})_3]$  monohidrido komplex van jelen. Már 7-es pH-n kezd megjelenni kis mennyiségben a  $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{mtppps})_4]$  dihidrido komplex cisz és transz izomerje is. A pH növelésével csökken a monohidrid mennyisége, míg a dihidridé növekszik, pH=10,5 fölött már csak a dihidrido formák vannak jelen.

### **3. Kísérleti anyagok és módszerek**

#### **3.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek**

A kísérleteim során használt vegyszereket az Aldrich (fenilacetilén, szulfosztírol, difenilacetilén, 1-fenil-prop-1-in, 1-fenil-but-1-in, transz-stilbén), a Fluka (fahéjaldehid, cisz-stilbén, okt-1-én-3-ol), az oldószereket (toluol, etanol, aceton) a Spektrum-3D Kft. szállította. Az ioncserélő hordozókat a Reanaltól (DEAE-Molselect), és a Pharmacia Fine Chemicals cégtől (QAE-Sephadex), a Sigma-Aldrichtól (Dowex-1) és a Flukától (Lewatit MonoPlus) szereztük be. A deuterált oldószereket ( $D_2O$ ,  $CDCl_3$ ,  $DMSO-d_6$ ,  $CD_3OD$ ) az Aldrich, az átmenetifém-komplexek előállításához szükséges  $RuCl_3 \times 3H_2O$ -ot és  $RhCl_3 \times 3H_2O$ -ot a Johnson-Matthey cégtől szereztük be. Az ICP Ru és Rh standardokat a Sigma-Aldrich Kft. szállította. A hidrogén gáz és az inert gázok (argon, nitrogén) a Linde termékei voltak. Az állandó pH-értékeket 0,2 M-os foszfátpufferek segítségével állítottam be. A pH pontos beállítását üvegelektóddal ellenőriztem.

#### **3.2. Kísérleti módszerek**

##### **3.2.1. Használt készülékek**

A  $^1H$ -NMR és  $^{31}P$ -NMR spektroszkópiás felvételeket Bruker Avance 360-as készüléken készítettem. A  $^1H$ -NMR kémiai eltolódásokat a tetrametil-szilán jeléhez, a  $^{31}P$ -NMR kémiai eltolódásokat pedig a  $H_3PO_4$  (85 %) jeléhez viszonyítottam. A spektrumok kiértékeléséhez Win-nmr programot használtam.

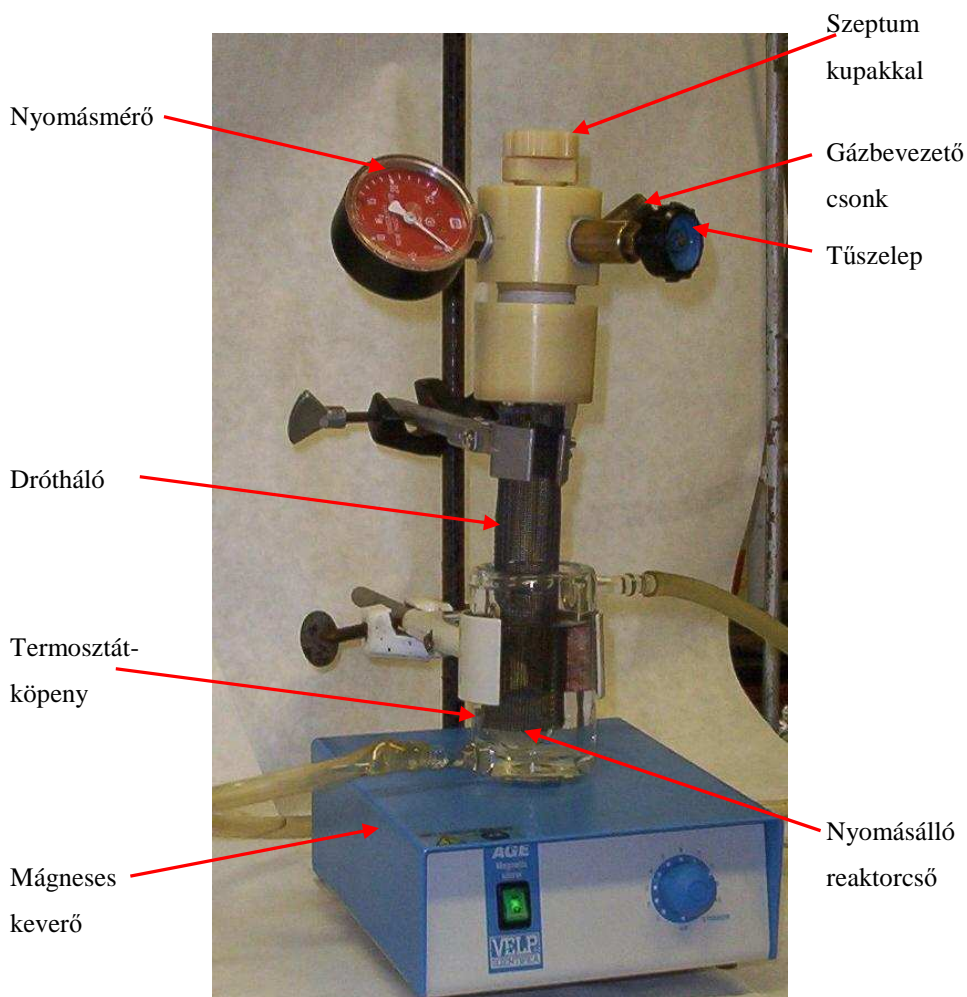
Az ICP-OES méréseket Thermo gyártmányú Iris Intrepid II XPS készüléken mértük axiális módban. Gerjesztési energia: 1250 W. Mintagáz nyomása: 25 psi. Segédgáz (plazmagáz): 1 L/perc. Pumpa: 1,85 mL/perc. Mérési hullámhosszok és rendek: jód: 179,909 nm {186}, 183,038 nm {183}; foszfor: 177,499 nm {189}, 185,943nm {180}; 185,943nm {181}; ródiom: 343,489nm {98}, 369,236nm {91}; ruténium: 240,272 nm {139}, 245,644 nm {136}, 267,876 nm {125}. ICP standard oldatok koncentrációja: foszfor és jód standardok: 10, 20, 30, 40, 50 mg/L, Ru és Rh standardok: 2, 4, 6, 8, 10 mg/L.

A reakciótermékeket gázkromatográfiás méréssel vizsgáltam, HP5890 típusú készüléken. A kolonna Chrompack WCOT Fused Silica 30m×0,32mm, CP WAX52CB volt. Vivőgáz: argon. Detektor: lángionizációs. Injektor, detektor hőmérséklete: 250 °C. Kolonna hőmérséklete: fenilacetilén: 70 °C, difenilacetilén: 200 °C, okt-1-én-3-ol: 90 °C, 1-fenil-prop-1-in és 1-fenil-but-1-in: 100 °C volt, fahéjaldehid esetében pedig programozott fűtést használtam: 15 perc után 130 °C-ról 35 °C/perc sebességgel 2 perc alatt 200 °C-ra fűtöttem fel a kolonnateret és azon a hőmérsékleten tartottam még további 5 percig.

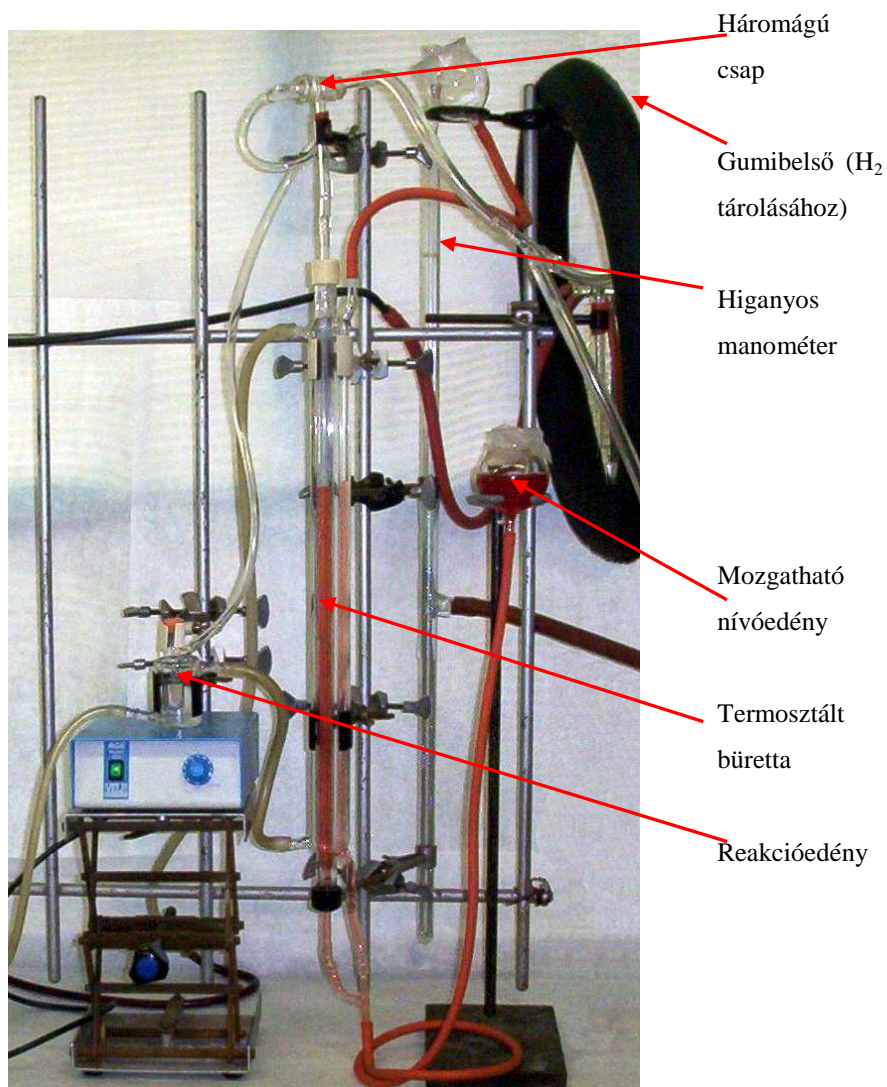
### **3.2.2. Hidrogénezési reakciók kísérleti berendezései**

Fenilacetilén és szulfosztírol esetében az atmoszférikus nyomású reakciókat gázbürettában hajtottam végre állandó légköri nyomáson, 50 °C hőmérsékleten. Az állandó hőmérséklet beállítására Haake K10 típusú ultratermosztátot használtam. Nagyobb hidrogén nyomáson a reakciókat ezen célra kialakított nyomásálló üvegreaktorban játszottam le. A reaktor fala vastag üvegből készült és speciális feltéttel van

ellátva, amelyen nyomásmérő, túszelepes gázbevezető és az oldószer beadagolását ill. mintavételt lehetővé tevő szilikon gumi szeptum található. Biztonsági okokból a reaktor üvegére sűrű szövésű dróthálót húzunk. Az állandó hőmérsékletet Lauda MLW 4 típusú termosztáttal állítottam be. Az általam használt nyomásálló reaktort a 13. ábra, a gázbürettát a 14. ábra mutatja be.



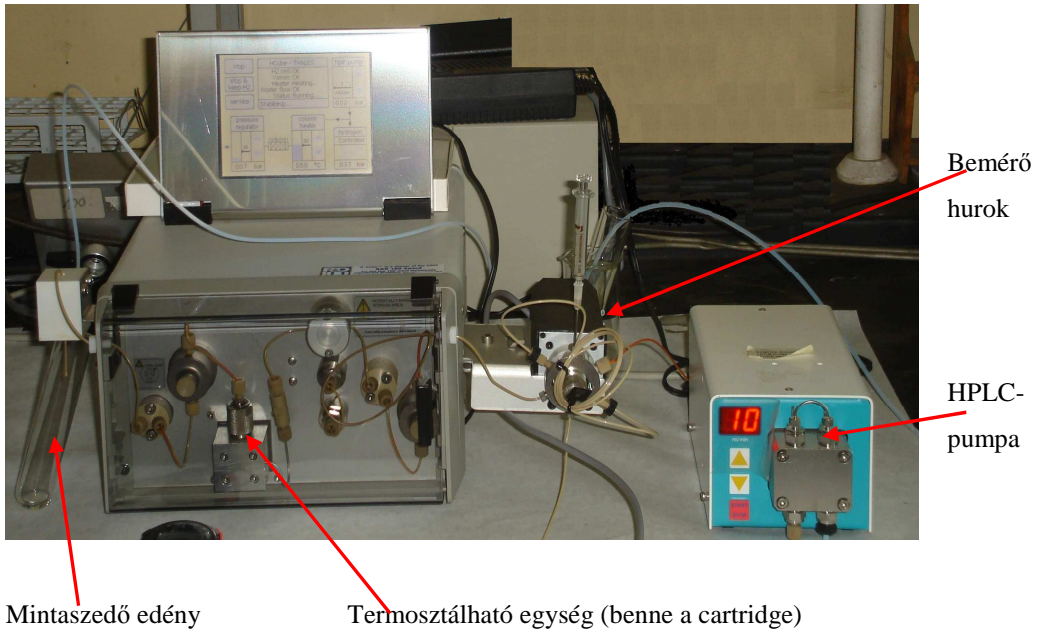
13. ábra: A nyomásálló üvegreaktor



14. ábra: A gázbüretta elrendezése

A heterogén katalitikus reakciókat az un. H-Cube<sup>TM</sup> hidrogénező berendezésben játszottam le, melyet a 15. ábra mutat be.

Az H-cube berendezést már korábban is használták különböző anyagok hidrogénezésére főként a Thales Nanotechnology Rt. együttműködésével [88,89,90].



### *15. H-Cube hidrogénező berendezés*

Maga a berendezés egy áramlósos reaktorú rendszer. A katalizátort egy acélcsőben helyezük el (ez az un. Cat-Cart), melynek mindkét vége lyukacsos membránnal van lezárva, és könnyen cserélhető a berendezésben. A cartridge-okat a Thales Nanotechnology cég töltötte meg az általunk előállított katalizátorral. Ezt egy termosztálható egységbe helyezve áramlik rajta keresztül a

szubsztrátum oldata és az eluens. Az egész rendszerhez tartozik egy HPLC pumpa, ez biztosítja az oldószer áramlását a rendszeren keresztül.

A szubsztrátum keresztülhalad egy gázbekeverő egységen, ahol a rendszer a hidrogéngázt az oldattal összekeveri, ezután pedig a töltetre kerül, ahol lejátszódik a reakció, majd egy nyomásszabályozó egység után a szedőbe kerül, ami legtöbbször egy egyszerű kémcső. A hidrogént a rendszer maga állítja elő víz elektrolízisével.

Magát a H-Cube hidrogénező berendezést szobahőmérséklettől 100 °C-ig, illetve 1 bar és 100 bar hidrogénnyomás között használhatjuk, különböző áramlási sebességet lehet alkalmazni, mind szerves oldószerrel, mind pedig vízes közegben dolgozhatunk vele.

Kétféle üzemmódban lehet használni a készüléket, állandó áramlásos és impulzus üzemmódban. Az egyik esetben a szubsztrátum oldatát állandóan áramoltatjuk a berendezésen, miközben állandó körülmények között játszódik le a reakció. A termék analízisével ellenőrizhetjük, hogy még a kívánt termék keletkezik e. Ha már elvesztette a katalizátor az aktivitását, akkor cserélni kell a töltetet. Impulzus üzemmódban az eluens áramlik keresztül a katalizátoron és a szubsztrátum oldatát egy bemérőhurkon keresztül injektáljuk be. Így lehetőség nyílik ugyanazon reakció különböző körülmények között történő gyors vizsgálatára.

### 3.2.3. Hidrogénezési reakciók

Mivel az általam használt katalizátorok oxigénérzékenyek, ezért Schlenk-technikát alkalmaztam a reakciórendszerek összeállításánál. A katalizátort szilárd formában mértem be a reakcióedénybe, azt oxigénmentesítettem és úgy adtam hozzá a szubsztrátum oxigénmentesített toluolos vagy klór-benzolos oldatát és az alkalmazott oxigénmentesített  $0,2 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú foszfátpuffert. Mivel főként kétfázisú rendszerekben dolgoztam nagyon fontos volt ezeknél a reakcióknál az intenzív keverés biztosítása.

#### 3.2.3.1. Hidrogézés légköri nyomáson

##### 3.2.3.1.a. Fenilacetilén és sztirol-4-szulfonsav Na só hidrogézésé

Fenilacetilén és sztirol-4-szulfonsav Na só hidrogézését légköri nyomáson végeztem a  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  komplexszel.

Fenilacetilén hidrogézésének pH-függését vizsgáltam víz/klór-benzol kétfázisú rendszerekben, állandó  $50^\circ\text{C}$ -os hőmérsékleten, légköri nyomáson. Minden reakciót gázbürettában hajtottam végre, így tudtam következtetni a reakció kinetikájára, és az egyes reakciók termékeloszlását gázkromatográfiás méréssel határoztam meg.

Először a szubsztrátumból készítettem  $0,5 \text{ M}$ -os klór-benzolos oldatot, majd ezt az oldatot, illetve a  $0,2 \text{ M}$ -os foszfát puffert egy-egy Schlenk edényben oxigénmentesítettem. Egy gumibelsőt megtöltöttem hidrogénnel, majd a reakcióedénybe szilárd formában bemért  $6,6 \text{ mg}$

(ruténiumra nézve  $6,79 \times 10^{-3}$  mmol) [ $\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$ ] katalizátor és 8,1 mg ( $2,03 \times 10^{-2}$  mmol) *mtppps* ligandum felett a levegő atmoszférát hidrogén atmoszférára cseréltem ki vákuum- $\text{H}_2$  felváltott alkalmazásával, majd a rendszert megtöltöttem  $\text{H}_2$  gázzal. Szeptumon keresztül hozzáadtam a 2 mL 0,2 M-os foszfátpuffert, és a szubsztrátum 1 mL klór-benzolos oldatát, így a reakciók során 0,5 mmol szubsztrátumot hidrogéneztem. A reakció a szerves fázis hozzáadásával indult, időközönként leolvastam a felvett  $\text{H}_2$  mennyiségét.

Az előzőekhez hasonlóan a szulfonált sztirol esetén is gázbürettában hajtottam végre a reakciókat ugyanazon hőmérsékleten, ugyanolyan katalizátor/ligandum aránynál, viszont itt vizes, egyfázisú rendszerben dolgoztam, mert a 4-szulfosztirol nem oldódik szerves oldószerekben. A terméket  $^1\text{H-NMR}$  méréssel azonosítottam.

### 3.2.3.1.b. Difenilacetilén hidrogénezése

Ezeket a méréseket üvegreaktorban végeztem 1 bar  $\text{H}_2$  nyomás alkalmazásával. Bemértem az üvegcsőbe 6,6 mg ( $6,79 \times 10^{-3}$  mmol ruténium) [ $\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$ ] katalizátort és 89,1 mg (0,5 mmol) difenilacetilén szubsztrátot. A reakcióteret oxigénmentesítettem, és egy szeptumon keresztül ehhez adtam hozzá az előzőleg oxigénmentesített 0,2 M-os foszfát puffer 2 mL-ét és 1 mL toluolt. Majd a gázbevezető szelepen keresztül megtöltöttem a reaktort 1 bar hidrogénnel, s ezt követően 3 órán át  $50\text{ }^\circ\text{C}$ -on termosztálva kevertettem. A termékeket gázkromatográfiásan azonosítottam.

### 3.2.3.2. Hidrogénezés a H-Cube berendezésben

Heterogén katalitikus hidrogénezéseket különböző ioncserélő gyanta felületén megkötött átmenetifém komplexekkel végeztem. Ezen heterogenizált katalizátorokat a Thales Nanotechnology Zrt. töltötte be az un. Cat-Cart-ba. Az egyes töltetekben a gyanta felületén kb.  $8,6 \times 10^{-5}$  mol (a központi fémmre tekintve) kötött katalizátor volt. Azt meg kell jegyezni, hogy ez egy közelítés, mely feltételezi, hogy a fémkomplex teljes mennyisége megkötődik a felületen.

Reakciók előtt elkészítettem a szubsztrátumok (difenilacetilén, 1-fenil-prop-1-in, 1-fenil-but-1-in) 0,1 M-os oldatát toluol/etanol=1/1 elegyben, ezt egy Schlenk-edényben oxigénmentesítettem. Az H-Cube-ba behelyezve a megfelelő katalizátorral töltött oszlopot beállítottam a megfelelő hőmérsékletet és nyomást miközben átmostam az eluenssel (96 %-os etanol), majd amikor a rendszer stabilizálódott, injektáltam 1 mL oldatot a bemérő hurkon keresztül. A termékek 1 mL/perc áramlási sebesség mellett 5 perc alatt eluálódtak, így egy mérés igen gyorsan lezajszódott.

### 3.2.3.3. Hidrogénezési és izomerizációs reakciók pta származékok komplexeivel

A  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Bzl-pta})_3]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$ ,  $[\text{RhCl}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplexekkel fenilacetilén, difenilacetilén, fahéjaldehid és 1-fenil-prop-1-in hidrogénezését, valamint okt-1-én-3-ol izomerizációját vizsgáltam vizes-szerves kétfázisú rendszerekben.

A 3.2.1. fejezetben bemutatott nyomásálló üvegreaktorba bemértem  $6,79 \times 10^{-3}$  mmol katalizátort, majd a vákuumrendszer segítségével a levegőt argon atmoszférára cseréltem ki. Ezután beadagoltam a 2 ml foszfátpuffert és a szubsztrátum 1 mL 0,25 M-os (0,25 mmol) toluolos oldatát, majd a reaktort a gázbevezető csapon keresztül feltöltöttem 10 bar vagy 1 bar hidrogénnel a H<sub>2</sub> palackból és az elegyet 80 °C-on intenzíven kevertettem 3 órán keresztül. Az izomerizációs reakciókat vizsgáltam mind H<sub>2</sub> atmoszférában, mind pedig argon atmoszféra alatt.

### 3.3. Ligandumok és komplexek előállításai

A használt vízoldható foszfin ligandumokat, *mtpms*-t [20], *pta*-t [28], *Me-pta*<sup>+</sup>*I*<sup>-</sup>-ot és *Bzl-pta*<sup>+</sup>*Cl*<sup>-</sup>-ot [33,34,35] az irodalomban megjelent receptek alapján állítottam elő. A  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$  [20] és  $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$  [19,20] komplexeket is a már ismert módon állítottam elő. A komplexek előállításánál standard Schlenk-technikát alkalmaztam, inert atmoszférában (Ar, N<sub>2</sub>) preparáltam és tisztítottam őket.

#### 3.3.1. *mtpms* előállítása

30 gramm gondosan elporított trifenil-foszfin kb. 1 óra alatt, kis részletekben, jeges vizes hűtés alkalmazásával hozzáadunk 60 ml kb. 20 %-os óleumhoz Erlenmayer-lombikban (amit előzetesen 50 ml 30 %-os óleum és 10 ml 97 %-os H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-oldat elegyítésével

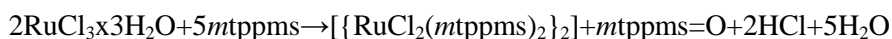
készítettünk). A trifenil-foszfín lassan beoldódik az óleumba, esetleg kicsit sárgulhat az oldat.

A sűrűn folyó oldatot kivesszük a jeges vizes fürdőből és kb. 10 percig állni hagyjuk, hogy felvegye a szobahőmérsékletet, ezután forró vízfürdőre tesszük. Kb. 5 perc után elkezdjük ellenőrizni, hogy az elegy tartalmaz-e még szulfonátlan  $\text{PPh}_3$ -t, egy száraz üvegbottal mártunk a reakcióelegybe, majd azt egy főzőpohárban levő kevés vízbe mártjuk. Ha zavaros oldatot kapunk, akkor még  $\text{PPh}_3$  van a rendszerben, mivel a szulfonátlan foszfín nem oldódik vízben. Amikor tiszta oldatot kapunk levesszük a vízfürdőről az elegyet, ismét lehűtjük szobahőmérsékletre, közben ~400 gramm jeget összetörünk és egy nagy Erlenmeyer-lombikba öntünk. A szobahőmérsékletű szulfonáló elegyet lassan, kis részletekben ráöntjük a jégre, amit kívülről szintén jeges vízzel hűtünk. Szintén hűtés alkalmazása mellett 50 m/m %-os NaOH-oldattal 6-7 pH-ig semlegesítjük az oldatot. Az oldatból fehér szilárd anyag válik ki (szulfonált-foszfínok,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Leszűrjük az oldatot. A kivált szilárd anyagot (kb. 80-100 gramm) 5-szörös mennyiségű vízben feloldjuk, majd argon gázt buborékoltatunk rajta keresztül és  $80\text{ }^\circ\text{C}$ -ig melegítjük az oldatot.  $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on az oldat színtelen, teljesen áttetsző. (Esetleg maradhat az elegyben szulfonátlan trifenil-foszfín, ami  $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on megolvad, de ha lehűl  $50\text{ }^\circ\text{C}$ -ra akkor megszilárdul és kiszűrhető az elegyből.) Hagyjuk hűlni egy kicsit az oldatot majd leszűrjük az esetleges szennyeződésektől. A szűrletet egy éjszakára betesszük a hűtőbe. Másnap reggelre kiválik a *mtppps*, amit szűrünk, szárítunk. A kitermelés 32,9 g (72 %).

A *mtppps*-t  $^{31}\text{P}$ -NMR spektruma alapján azonosítottam. A mintát 0,8 mL THF és 0,2 mL  $\text{D}_2\text{O}$  elegyben oldottam inerten. Az *mtppps* -4,19 ppm-nél ad jelet. Célszerű THF-et alkalmazni oldószerként, mert az a  $\text{PPh}_3$ -t is oldja, és ha az előállítás során maradt kiindulási anyag, akkor azt is tudjuk azonosítani ( $\delta = -4,6$  ppm).

### 3.3.2. $\{[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]_2\}$ előállítása



Egy 100 mL-es Schlenk-edénybe bemértem 1,2 g (3 mmol) gondosan elporított *mtppps*-t, adtam hozzá 15 mL 96 %-os etanolt, majd argon gáz átbuborékolatásával és 15 perces egyidejű refluxáltatással oxigénmentesítettem az oldatot. A szilárd anyag nehezen oldódik, az oldat nem teljesen tiszta, kicsit opálos még melegen is. 125 mg (0,5 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ot adtam hozzá argon alatt, amit  $5 \text{ cm}^3$  előzőleg kiforralt forró 96 %-os etanolban oldottam fel. A keletkező sötétbarna színű oldatból 10 perc után világos, vöröses-barna csapadék válik ki. A reakcióelegyet összesen két óráig refluxáltatjuk Ar-áramban, majd hagyjuk lehűlni szobahőmérsékletre, kevertetjük még szobahőmérsékleten fél óráig. Inerten szűrjük, mossuk kétszer 10 mL hideg etanollal, majd ugyanennyi hideg acetonnal, végül megszáritjuk először Ar áramban, később vákuumban, és éjszakára inerten a Schlenk-szűrőben  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  fölött tettem el. Téglavörös port kaptam, kitermelés: 0,74 g (74,5%).

A termék jól oldódik vízben, kevésbé THF-ben, de etanolban, acetonban és dietil-éterben oldhatatlan. A levegő oxigénjére érzékeny, száraz, hűvös, sötét helyen néhány hónapig eltartható, de vizes

oldatban levegőn gyorsan oxidálódik Ru(III) tartalmú termékeket és foszfin-oxidot adva.

Az  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$  komplex tisztaságát  $^{31}\text{P}$ -NMR spektroszkópiásan ellenőriztem  $0,8 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú sósav oldat és  $0,2 \text{ cm}^3$   $\text{D}_2\text{O}$  elegyben. A dimer két széles szingletet adott  $55,2 \text{ ppm}$ -nél és  $55,6 \text{ ppm}$ -nél, mely megegyezik az irodalomban található kémiai eltolódásokkal [20].

### 3.3.3. $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ előállítása



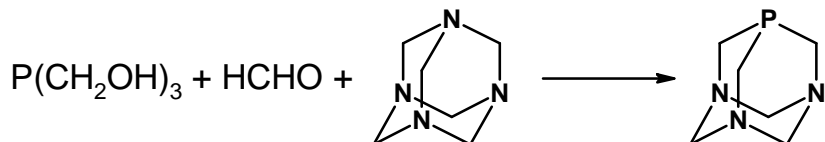
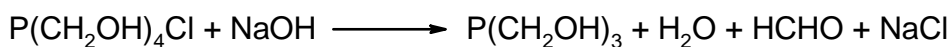
100 ml-es Schlenk-edényben 1,4 g finoman elporított *mtpms*-t 30 ml etanolban oldva argon gáz átbuborékolásával és 15 perces refluxáltatással oxigénmentesítettem, a szilárd anyag csak magasabb hőmérsékleten oldódott be. Ezután 5 ml kiforralással oxigénmentesített forró etanolban oldott 150 mg  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t adtam hozzá Ar atmoszféra alatt. A meggyvörös oldat gyorsan barnává vált és finomszemcsés narancssárga csapadék jelent meg. A reakcióelegyet még 20 percig refluxáltattam, majd hagytam szobahőmérsékletre lehűlni. Schlenk-szűrőn Ar alatt leszűrtem a csapadékot, 10 ml 96 %-os hideg etanollal, majd 10 mL acetonnal mostam, majd Ar áramban és később vákuumban szárítottam és  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  fölött hagytam egy éjszakán át. Narancssárga szilárd anyagot kaptam 70 %-os kitermeléssel.

Maga a komplex jól oldódik vízben, azonban vízmentes THF-ban, etanolban, acetonban, vagy dietil-éterben oldhatatlan. A komplex a levegő oxigénjével szemben mérsékelten stabilis, száraz,

sötét helyen néhány hónapig bomlás nélkül eltartható. Vizes oldatban, levegőn gyorsan oxidálódik.

A  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ -t  $^{31}\text{P}$ -NMR spektruma alapján azonosítottam. Irodalmi adatok:  $^{31}\text{P}$ -NMR 34,2 ppm-nél és 53,2 ppm-nél multiplettek, arányuk 2:1; 37,0 ppm-nél a foszfinoxid szingletje jelenik meg [20]. Általában kevés foszfin-oxidot tartalmaz a termék, a komplex legtöbbször 97-98 %-os tisztaságú.

### 3.3.4. pta előállítása



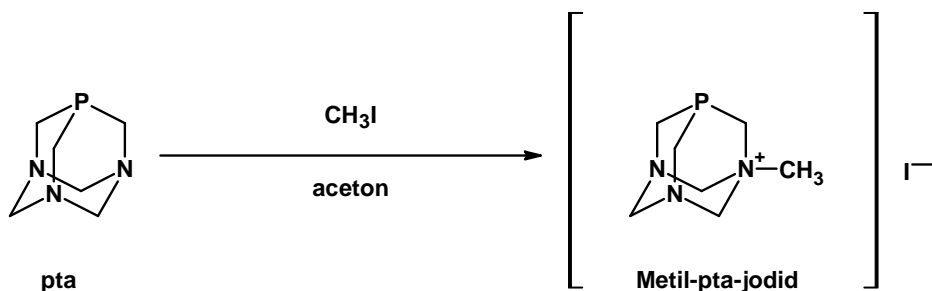
90 mL 80 m/m%-os, 1,341 g/mL sűrűségű (0,5 mol) tetrakis-(hidroximetil)-foszfónium-klorid (THPC) és 50 g jég elegyét 50 tömegszázalékos NaOH-oldattal pH~7-re állítottam. Ezután keverés mellett 236 mL 35%-os formaldehid-oldatot adtam a semlegesített oldathoz, lehűlés után pedig 70 g (0,5 mol) urotropint (hexametilén-tetramin) adagoltam hozzá részletekben. Az Erlenmeyer-lombikot lazán lezártam egy éjszakára.

Másnap nagyméretű kristályosító tálba öntöttem az oldatot és addig hagytam a fülke alatt párologni (kb. egy hét), míg az eredeti folyadéknak kb. 10 %-a maradt meg. Ezt követően leszívattam a kivált anyagot és kevés hideg, vízmentes etanollal mostam. Száradás után 390 mL kloroformmal extraháltam az anyagot. Az oldatot szűrőpapíron átszűrtem, és a szűrletből az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam. A nyers pta-t szükséges mennyiségű absz. etanolból forrón átkristályosítottam. A kivált foszfint még langyosan üvegszűrőn kiszűrtem, kevés hideg absz. etanollal mostam és végül levegőn megszárazítottam. Kitermelés: 36,15 g (46%).

A keletkezett terméket  $^1\text{H-NMR}$  és  $^{31}\text{P-NMR}$  mérésekkel azonosítottam.  $^1\text{H-NMR}$  adatok ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,1 ppm (d) és 4,6 ppm (s), arányuk 1/1,  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): -101,8 ppm (s).

A pta-t forró etanolos átkristályosítás után rendszerint analitikailag tiszta formában izolálhatjuk. A pta szintézise nem igényel inert atmoszférát, mert a ligandum nem érzékeny levegőre és nedvességre, szemben az *mtpms* és *mtppts* ligandumokkal. A pta oxidálása erőteljesebb kémiai közeget igényel, pl  $\text{H}_2\text{O}_2$  jelenlétében a pta-oxid előállítható [28]. Másrészt a pta termikusan is stabilis, csak  $260\text{ }^\circ\text{C}$  fölött bomlik el. Jól oldódik vízben, kloroformban, és DMSO-ban, melegítés hatására etanolban és metanolban is, de kevésbé oldódik nagyobb szénatomszámú alkoholokban, pl izopropanol, n-butanol, és egyáltalán nem oldódik szénhidrogénekben, pl. toluol, hexán.

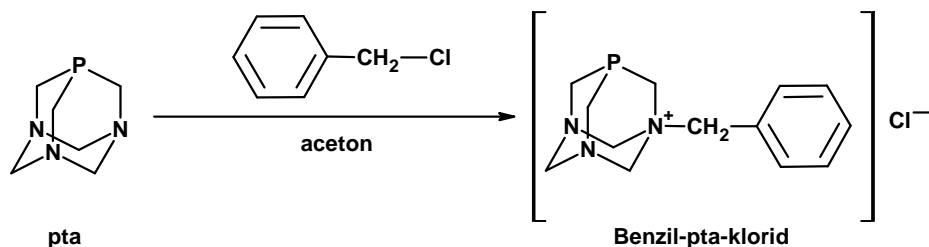
### 3.3.5. Me-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> előállítása



0,5 g pta-t ( $3,2 \times 10^{-3}$  mol) szuszpendáltattam 50 mL acetonban, majd adtam hozzá 4,46 g,  $0,4 \text{ cm}^3$  ( $3,2 \times 10^{-3}$  mol) metil-jodidot. Az elegyet 1 órán át refluxáltattam. Hagytam lehűlni, majd üvegszűrőn leszűrtem, mostam acetonnal, exsikkátorban szárítottam. Így kb. 0,86 g nyers terméket kaptam. Ezután a kapott mennyiséget  $43 \text{ cm}^3$  MeOH/EtOAc=1/1 elegyből kristályosítottam át, az oldatot redős szűrőn egy jégbe hűtött lombikba szűrtem. Később fagyasztoába is lehet tenni, hogy az összes termék kiváljon. Leszűrtem a kristályokat, mostam kevés hideg etil-acetáttal, majd exsikkátorban szárítottam meg. Kitermelés 0,70 g (74,9 %) lett.

A Me-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> terméket NMR spektroszkópiás méréssel azonosítottam. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta=2,6$  ppm (szinglett, metil protonok jelei);  $\delta=3,4-5,1$  ppm (multiplett, adamantán váz protonjai). Az adamantán váz protonjai/metil protonok=4/1. <sup>31</sup>P-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta=-86,4$  ppm (szinglett). Ha oxidot is tartalmaz a metil-pta, akkor az a <sup>31</sup>P-NMR spektrumban  $\delta=-5,9$  ppm-nél ad egy szinglettet.

### 3.3.6. Bzl-pta<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> előállítása

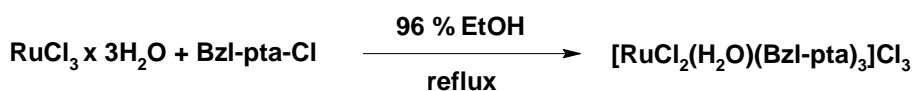


Egy 100 mL-es gömblombikban 40 mL acetonban 1g pta-t szuszpendáltattam, és hozzáadtam 0,73 mL benzil-kloridot. A pta nem oldódik fel az acetonban, szuszpenzióban játszódik le a reakció. Az elegyet olajfürdőn 2 órán át refluxáltattam, az esetlegesen elpárolgó acetont pótolni kell. Majd hagytam lehűlni és betettem éjszakára a fagyasztóba, hogy az összes termék kiváljon. Másnap leszűrtem, mostam kevés hideg acetonnal, majd exsikkátorban megszárítottam. (Az így kapott nyersteamék rendszerint 1,3 g.) A száraz anyagot 12,5 cm<sup>3</sup> metanolból kristályosítottam át. Melegen feloldódott, általában nem szokott oldatlan szilárd anyag maradni, de ha mégis akkor redős szűrőpapíron le kell szűrni. Amikor szobahőmérsékletre hűlt 1 napra a hűtőbe tettem kristályosodni. Majd üvegszűrőn leszűrtem, mostam kevés hideg metanollal és exsikkátorban megszárítottam. Végül 1,06 g terméket kaptam (hozam: 58,6 %).

A keletkezett terméket NMR spektroszkópiás méréssel azonosítottam. <sup>31</sup>P-NMR (D<sub>2</sub>O): δ=-82,4 ppm (szinglett). <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): δ=3,66-3,92 ppm (multipllett, adamantán vázhoz tartozó protonok), δ=4,12 ppm (szinglett, benzil csoport metilén protonjai),

$\delta=4,20-4,58$  ppm (dupla dublett, adamantán vázhoz tartozó protonok),  $\delta=4,73$  ppm (szinglett,  $D_2O$ ),  $\delta=4,84-4,96$  ppm (quadruplett, adamantán vázhoz tartozó protonok),  $\delta=7,45-7,55$  ppm (multiplett, aromás protonok). Az egyes hidrogénekhez tartozó jelcsoportok aránya: adamantán vázhoz tartozó multiplett/benzil csoport metilén protonjai/aromás protonok=12/2/5

### 3.3.7. $[RuCl_2(H_2O)(Bzl-pta)_3]Cl_3$ előállítása

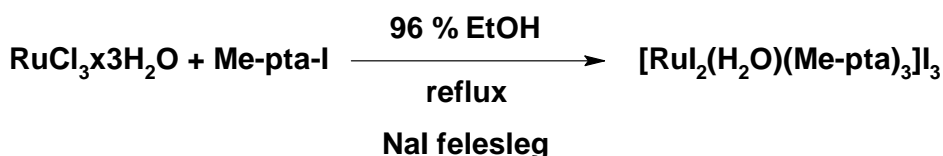


0,115 g (0,40 mmol) Bzl-pta-kloridot oldottam 2 mL előre oxigénmentesített 96 %-os etanolban, refluxáltattam néhány percig argon áramban, hogy teljesen oxigénmentes legyen, majd adtam hozzá 3 mL kiforralt etanolban feloldott 0,025 g (0,10 mmol)  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ -t. A két oldat összeöntésekor egyből vált ki zöldes színű szilárd anyag, de ez még nem a teljesen koordinált termék. Ezután refluxáltattam 2 órán át, majd hagytam lehűlni, szűrtem inerten, mostam két részletben kis mennyiségű etanollal, majd acetonnal, majd vákuumban szárítottam, végül inerten egy éjszakán át foszfor-pentoxid fölött hagytam. Zöldes barna színű, porszerű anyagot kaptam rendszerint kb. 63 %-os kitermeléssel, mely exszikkátorban  $P_4O_{10}$  felett akár két évig is eltartható anélkül, hogy elbomolna. A pta származékok és

komplexeik kevésbé oxigénérzékenyek, mint a PPh<sub>3</sub> szulfonált származékai és azok komplexei.

<sup>31</sup>P-NMR adatok (dmsó-d<sub>6</sub>): Egy dublett/triplett pár jelent meg: δ=0,74 ppm (t), δ=-32,94 ppm (d); J<sub>p-p</sub>=33,26 Hz, tripllett/dublett intenzitás arányok=1/2.

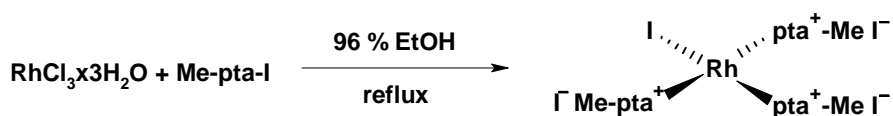
### 3.3.8. [RuI<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(Me-pta)<sub>3</sub>]I<sub>3</sub> előállítás



1,00 g (3,35 mmol) Me-pta-jodidot és 5,5 g NaI-ot (29,6 mmol) oldottam 20 mL előre oxigénmentesített 96 %-os etanolban, adtam hozzá még 2 mL oxigénmentesített vizet és kicsit megmelegítettem hogy a ligandum teljes mennyisége feloldódjon. Ezután adtam hozzá 10 mL kiforralt etanolban feloldott 0,18 g (0,69 mmol) RuCl<sub>3</sub>×3H<sub>2</sub>O-t. Az elegyet 3 órán át refluxáltattam argon áramban, majd hagytam lehűlni, inerten szűrtem, kétszer mostam oxigénmentesített etanollal, majd acetonnal, és először vákuumban, majd foszfor-pentoxid fölött szárítottam egy éjszakán át. Lila színű, porszerű terméket kaptam, általánosságban 70 %-os kitermeléssel.

$^{31}\text{P}$ -NMR adatok (dms $\text{o-d}_6$ ):  $\delta=-5,51$  ppm (t),  
 $\delta=-43,58$  ppm (d);  $J_{\text{P-P}}=32,76$  Hz, triplett/dublett intenzitás  
arányok=1/2.

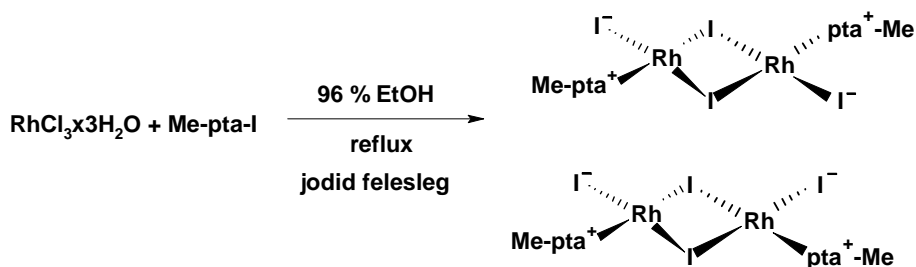
### 3.3.9. $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$ előállítása



0,175 g (0,58 mmol) Me-pta-jodidot oldottam 5 mL előre oxigénmentesített 96 %-os etanolban, adtam hozzá 0,5 mL oxigénmentesített vizet és kis ideig refluxáltattam a ligandum teljes mennyiségének feloldódása végett. Hozzáadtam 3 mL kiforralt etanolban feloldott 0,025 g (0,10 mmol)  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t és ezután 1 órán át argon áramban refluxáltattam. Lehűlés után inerten szűrtam, kevés vízzel, majd etanollal és acetonnal mostam, végül foszfor-pentoxid fölött szárítottam egy éjszakán át. Sötétbordó anyagot kaptam 75 %-os kitermeléssel.

$^{31}\text{P}$ -NMR adatok (dms $\text{o-d}_6$ ):  $\delta=-20,72$  ppm (d.t),  
 $\delta=-53,89$  ppm (d.d);  $J_{\text{Rh-P}}=109,11$  Hz,  $J_{\text{P-P}}=28,01$  Hz,  
dupla triplett/dupla dublett intenzitás arányok=1/2.

### 3.3.10. $[\{\text{RhI}_2(\text{Me-pta})\}_2]$ előállítása



0,71 g (2,37 mmol) Me-pta-jodidot és 3,7 g (20,0 mmol)  $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -t oldottam 10 mL előre oxigénmentesített 96 %-os etanol és 1 mL oxigénmentesített víz elegyében. Melegítés hatására a szilárd anyag feloldódott. Refluxáltattam a rendszert negyed órán át, majd hozzáadtam 6 mL kiforralt etanolban feloldott 0,11 g (0,41 mmol)  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -t. Ezután refluxáltattam 3,5 órán át argon áramban, majd hagytam lehűlni. Schlenk-szűrőben szűrtem, kétszer 5-5 mL 20 % vizet tartalmazó etanollal, majd kétszer 5-5 mL acetonnal mostam, végül foszfor-pentoxid fölött szárítottam egy éjszakán át. Sötétbordó anyagot kaptam 55 %-os kitermeléssel.

$^{31}\text{P}$ -NMR adatok ( $\text{dmsO-d}_6$ ): Két nagy csatolású dublett:  $\delta = -56,52$  ppm (d);  $J_{\text{Rh-P}} = 95,48$  Hz;  $\delta = -66,80$  ppm (d);  $J_{\text{Rh-P}} = 95,48$  Hz

### 3.3.11. Komplexek megkötése hordozó felületén

Mielőtt ioncserélő felületén megkötöttem a komplexeket a hordozót savas-lúgos kezelésnek vettem alá. Először 10 g ioncserélőt mostam  $2 \times 100 \text{ cm}^3$  desztillált vízzel, majd dekantáltam a vizet, majd

először  $100\text{ cm}^3$   $0,01\text{ M}$ -os NaOH oldattal kezeltem, ezt követően dekantálás után  $2 \times 100\text{ cm}^3$   $0,01\text{ M}$ -os sósav oldattal kezeltem, végül pedig desztillált vízzel semlegesre mostam, leszűrtem, mostam acetonnal és exszikkátorban  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  felett megszáritottam. Az így kapott tiszta, száraz hordozót használtam fel a továbbiakban a komplexek immobilizálására.

### **3.3.11.1. Komplexek megkötése szénhidrát alapvázú ioncserélő felületén**

1 g DEAE-Molselect vagy QAE-Sephadex ioncserélőt bemértem egy Schlenk-edénybe, és ezt argon atmoszférában szuszpendáltattam  $20\text{ mL}$  oxigénmentesített  $0,01\text{ M}$ -os sósav oldatban. Inert atmoszférában hozzáadtam  $0,5\text{ g}$   $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$  vagy  $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$  komplexet. Az elegyet argon áramban  $55\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartottam 2 órán át. Ez idő alatt a katalizátor megkötődött a hordozó felületén, amit a gyanta feletti barna, illetve sárga színű oldat teljes elszíntelenedése mutatott. Ezután hagytam szobahőmérsékletre hűlni az elegyet, kétszer mostam oxigénmentesített vízzel, majd acetonnal és először argon áramban, majd vákuum segítségével szárítottam és még két napig  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  felett hagytam száradni inerten a Schlenk-szűrőben. Általában  $1,2\text{-}1,3\text{ g}$  terméket kaptam. A továbbiakban is exszikkátorban tartottam a megkötött katalizátort argon atmoszférában, mert a hordozó könnyen megköti a vizet, és ezek a komplexek szárazon ugyan nem annyira, de víz jelenlétében könnyen oxidálódnak. A felületen kötött komplexeket nem tudtam olyan sokáig eltartani, mint az önálló komplexet szilárd állapotban. Míg a komplex maga  $2\text{-}3$

hónapig eltartható inert atmoszférában, addig a felületen kötött komplexet 1 hónapon belül fel kellett használni.

### **3.3.11.2. Komplex megkötése sztirol-divinilbenzol alapvázú ioncserélő gyantákon**

Mivel az általam használt sztirol/divinilbenzol alapú gyanták ioncserekapacitása kisebb volt, mint a szénhidrátvázú ioncserélőké, ezért ebben az esetben kevesebb komplexet vittem fel ugyanannyi hordozó felületére. Itt is előre megtisztított gyantát használtam.

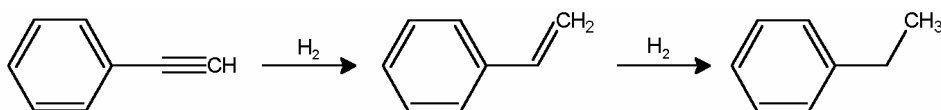
A megkötés az előzőekhez hasonló módon történt, csak ebben az esetben 2 g Lewatit MonoPlus gyantán immobilizáltam 0,5 g  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$  komplexet, ami ugyanúgy inert atmoszférában történt, mint ahogy azt az előző pontban leírtam, illetve a megkötött katalizátor mosása és szárítása is azonos módon történt.

## 4. Eredmények és értékelésük

### 4.1. Acetilének homogén katalitikus hidrogénezése vízoldható $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ komplexszel

#### 4.1.1. Fenilacetilén hidrogénezése

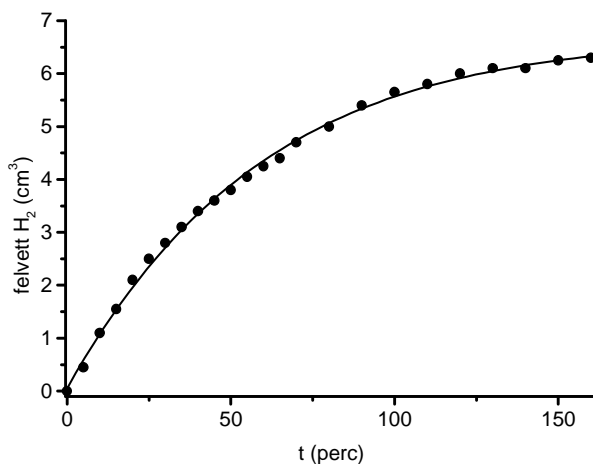
A fenilacetilén hidrogénfelvétele a 16. ábra szerint két lépésben játszódhat le. Az első lépésben egy olefinszármazék, a sztírol keletkezik, a második lépésben pedig a teljesen telített származék, az etil-benzol.



16. ábra: Fenilacetilén hidrogénfelvétele

A fenilacetilén hidrogénezését a 3.2.2.1.a fejezetben leírtak alapján játszottam le gázbürettában légköri nyomáson.

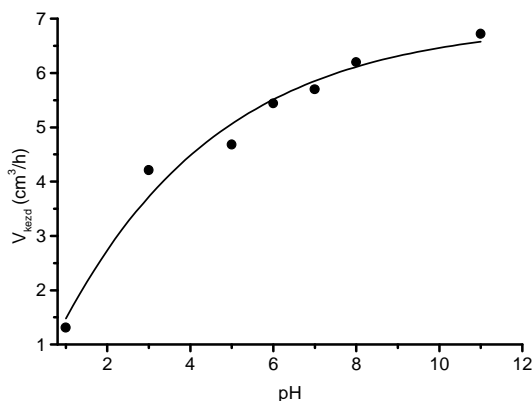
A fenilacetilén hidrogénfelvétele viszonylag lassan, de jó átalakulási fokkal játszódott le (17.a. ábra). A konverzió erősen savas közegben kisebb, 20-30 % körül volt, de nagyobb pH értéknél elérte a 70-80 %-ot is. A gázbürettás mérés által számított konverzió gyakorlatilag megegyezett a gázkromatográfiás mérés alapján számított konverzióval, így a szubsztrátum egyéb mellékreakcióban, például polimerizációban nem vett részt.



17. ábra: Fenilacetilén hidrogénezése

6,6 mg ( $6,79 \times 10^{-3}$  mmol Ru-ra) [ $\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$ ], 8,1 mg ( $2,03 \times 10^{-2}$  mmol) mtppps, 1 mL 0,5 M fenilacetilén klór-benzolos oldat, 2 mL 0,2 M foszfát puffer, pH=8, T=50 °C

Minden egyes mérés esetén grafikusan meghatároztam a reakciók kezdeti sebességét, melyet a pH függvényében ábrázolva telítési görbe alakot kaptam (18. ábra). Erősen savas oldatokban (pl. pH=1) a fenilacetilén nagyon lassan vette fel a hidrogént, de a pH növelésével a reakció gyorsabban játszódott le.



18. ábra: A fenilacetilén hidrogénezés kezdeti sebességének pH függése

6,6 mg ( $6,79 \times 10^{-3}$  mmol Ru-ra) [ $\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$ ], 8,1 mg ( $2,03 \times 10^{-2}$  mmol) mtppps, 1 mL 0,5 M fenilacetilén klór-benzolos oldat, 2 mL 0,2 M foszfát puffer, T=50 °C

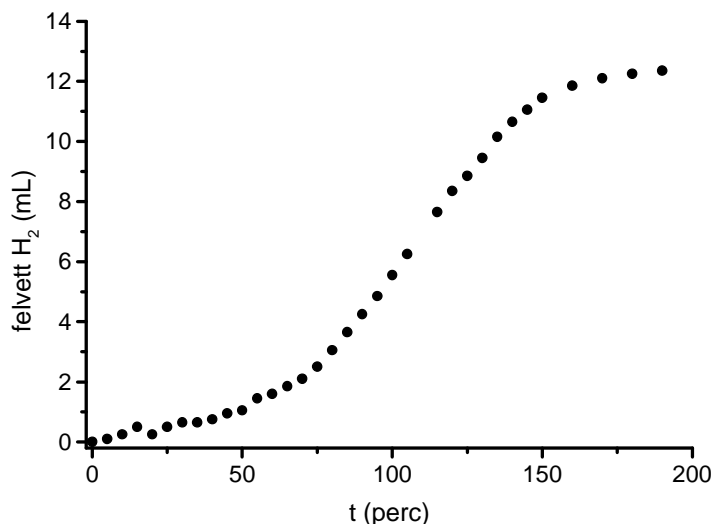
Bármilyen pH-n is vizsgáltam az adott reakciót, azt tapasztaltam, hogy az etil-benzol csak kis mennyiségben (kb. 1-3 %-ban) jelent meg terméként. Tehát az adott körülmények között a katalizátor szelektív a hármás kötés redukciójára. Ezen kemoszelektivitás magyarázata lehet az, hogy a primer termék visszakerül a szerves fázisba, így nem redukálódik tovább. Az is elképzelhető, hogy a fenilacetilén olyan erősen koordinálódik a katalizátorhoz, hogy az meggátolja a sztírol koordinációját, ezáltal a második lépés nem tud lejátszódni.

#### **4.1.2. Fenilacetilén és sztirol-4-szulfonsav nátrium só együttes hidrogénezése**

Ahogy az előzőekben rámutattam, a fenilacetilén hidrogénezése az adott katalizátorral szelektivitást mutat a hármas kötés redukciójára. Ezek után szerettem volna kideríteni, hogy a sztirol redukciója fenilacetilén jelenléte nélkül lejátszódik-e. Ezen célból sztirol-4-szulfonsav Na só hidrogénezési reakcióját vizsgáltam ugyanazon katalizátor segítségével. Az előzőekhez hasonlóan gázbürettában hajtottam végre a reakciót azonos hőmérsékleten, viszont itt egyfázisú rendszerben dolgoztam, mert a szulfosztírol nem oldódik szerves oldószerekben.

A 4-szulfosztírol is készségesen, a fenilacetilénnél jóval gyorsabban vette fel a hidrogént az adott körülmények között, bár a hidrogénfelvételt indukciós periódus előzte meg. A 19. ábra a szulfosztírol hidrogénezését mutatja pH=1 esetén.

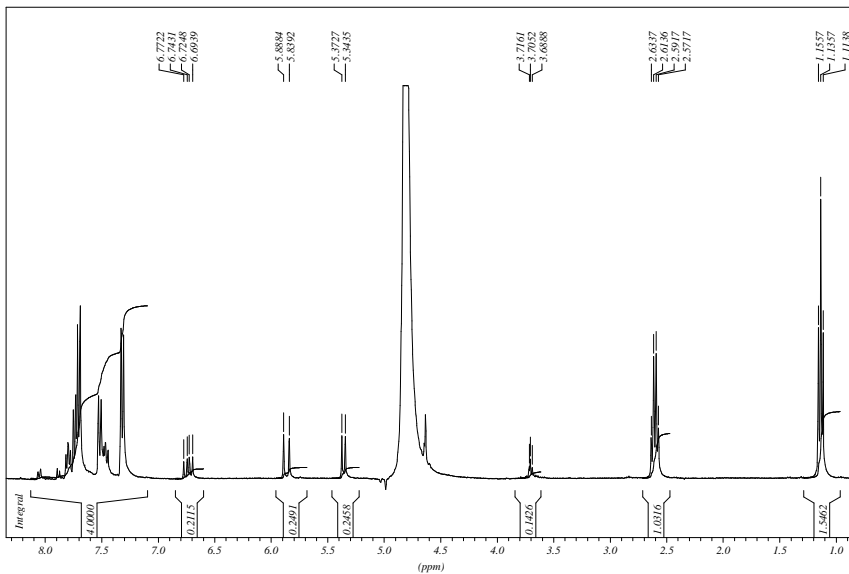
Az indukciós periódus megjelenésére azt tudom feltételezni, hogy ugyan szubsztrátum távollétében a katalizátor gyorsan reagál molekuláris H<sub>2</sub>-nel, de a jelen lévő szulfosztírol egyensúlyi reakcióban elfoglalja a Ru szabad koordinációs helyeit, így a H<sub>2</sub> koordinációja lelassul. Viszont ha megtörténik a katalitikusan aktív Ru-hidridek kialakulása, akkor gyorsan beindul a reakció.



19. ábra: A sztírol-4-szulfonsav Na só hidrogénezése (pH=1,0)

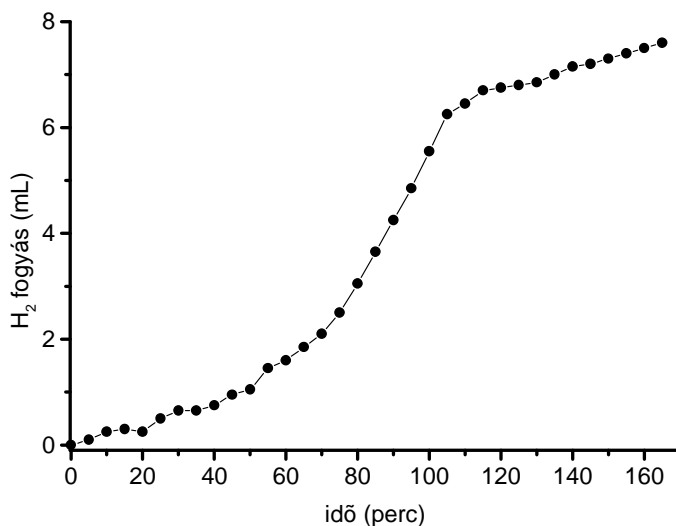
6,6 mg ( $6,79 \times 10^{-3}$  mmol Ru-ra) [ $\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$ ], 8,1 mg  
 ( $2,03 \times 10^{-2}$  mmol) mtppps, 103,1 mg (0,5 mmol)  
 $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ , 2 mL 0,1 M HCl oldat, T=50 °C

A sztírol-4-szulfonsav Na só hidrogénezését  $^1\text{H-NMR}$  spektroszkópiás méréssel tudtam ellenőrizni. A spektrumban megjelentek a szulfonált etil-benzolban jelen lévő metil és metilén-protonok jelei (a metil protonok jele  $\delta=1,11-1,16$  ppm-nél, a metilén protonok jele pedig  $\delta=2,57-2,64$  ppm-nél), valamint az elegyben még maradt szulfosztírol metilén és metin-protonok jelei is (a metilén protonok jele  $\delta=5,34-5,89$  ppm-nél, míg a metin protonok jele  $\delta=6,69-6,77$  ppm-nél), illetve 7,1-8,0 ppm között az aromás protonok jelei találhatóak. A 20. ábra a szulfosztírol hidrogénezéséből származó termékelegy  $^1\text{H-NMR}$  spektrumát mutatja be.



20. ábra: A 4-szulfosztírol hidrogénezés reakcióelegy  $^1\text{H-NMR}$  spektruma

Az előzőekben már utaltam arra a lehetőségre, hogy fenilacetilén jelenlétében a sztírol hidrogénezése azért nem játszódik le, mert a fenilacetilén kiszorítja a sztírolt a katalizátor koordinációs helyeiről. Ennek igazolására a 21. ábrán bemutatott kísérletet végeztem.



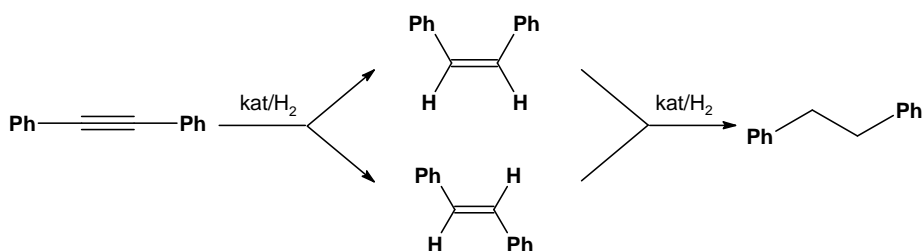
21. ábra: Fenilacetilén hatása a 4-szulfosztírol hidrogénezésére

6,6 mg ( $6,79 \times 10^{-3}$  mmol) [ $\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$ ], 8,1 mg ( $2,03 \times 10^{-2}$  mmol) mtppps, 103,1 mg (0,5 mmol)  $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ , 2 mL 0,1 M HCl oldat, a 110. perctől 1 mL 0,5 M fenilacetilén klór-benzolos oldat,  $T=50^\circ\text{C}$

Szulfosztírol 0,5 mmolját kezdtem hidrogénezni 2 ml vizes oldatban  $\text{pH}=1$ -en az adott katalizátorral, az előzőekhez hasonlóan  $50^\circ\text{C}$ -on. A 110. percben fenilacetilén 0,5 mM-os klór-benzolos oldatából 1 mL-t adtam a reakcióelegyhez. A szulfosztírol meglehetősen gyorsan vette fel a hidrogént, viszont a fenilacetilén hozzáadása után a hidrogénfelvétel sebessége jelentős mértékben lecsökkent. Tehát lehetséges, hogy fenilacetilén jelenlétében a szulfosztírol nem koordinálódik a katalizátorhoz, így nem tud

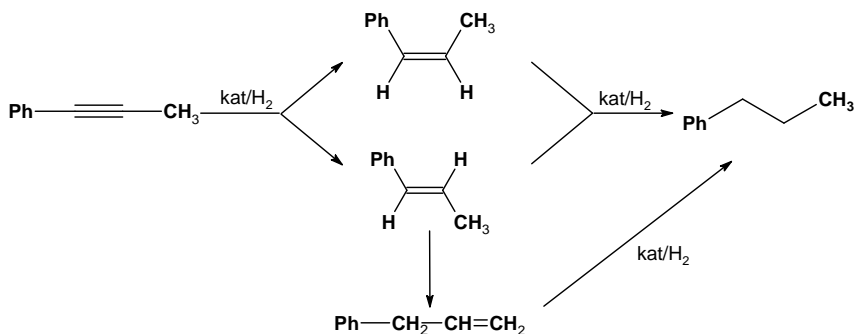
hidrogéneződni. Valószínű, hogy fenilacetilén hidrogénezésekor is érvényesül ez a hatás: mindaddig amíg a fenilacetilén jelen van a redukció során keletkezett sztirol nem hidrogéneződik tovább, így a reakció szelektív lesz.

#### 4.1.3. Difenilacetilén és 1-fenil-prop-1-in hidrogénezése

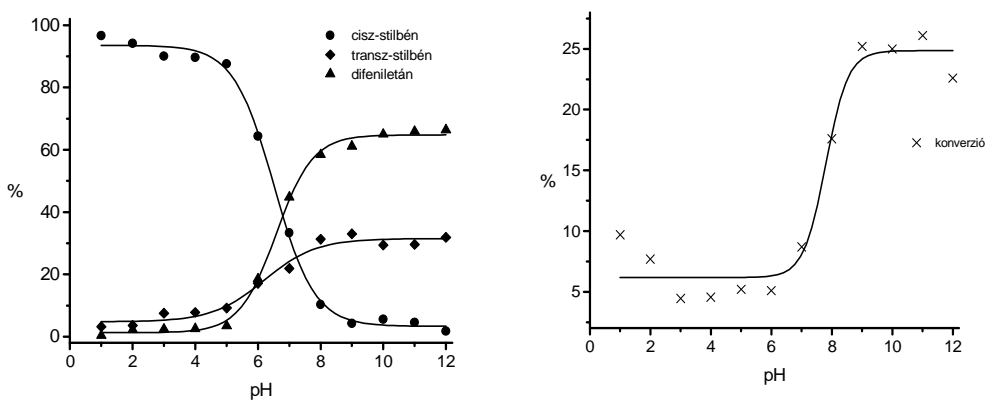


22. ábra: Difenilacetilén hidrogénezésének lehetséges termékei

A difenilacetilén hidrogénezése szintén két lépésben játszódhat le. Első lépésben a stilbén keletkezik, de ezen esetben számolni kell *Z/E*-izoméria fellépésével, tehát mind a *cis*-, mind a *transz*-stilbén megjelenésével. Majd második lépésben az alkán, a difeniletán keletkezhet. Így összesen három termék megjelenése lehetséges, amit a 22. ábra szemléltet. Az 1-fenil-prop-1-in hidrogénezésénél viszont az elsődlegesen várt *cis*-1-fenil-prop-1-én, *transz*-1-fenil-prop-1-én, és propilbenzol termékek mellett még izomerizáció is lejátszódhat a szén-szén kettős kötés mentén, így allilbenzol megjelenésével is számolnunk kell (23. ábra).



23. ábra: 1-fenil-prop-1-in hidrogénezésének lehetséges termékei

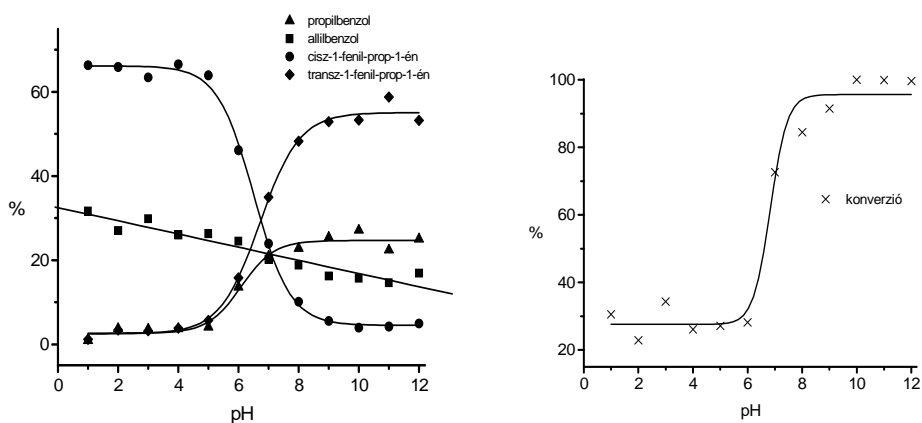


24. ábra: Difenilacetilén hidrogénezése vizes-szerves kétfázisú rendszerekben

$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$  komplexszel

$n_{\text{kat}}=6,79 \times 10^{-3}$  mmol,  $V_{0,2 \text{ M foszfát puffer}}=2$  mL,  $n_{\text{szubsztrát}}=0,5$  mmol,  $V_{\text{toluol}}=1$  mL,  
 $p(\text{H}_2)=1$  bar,  $T=50$  °C,  $t=3$  h

A difenilacetilén hidrogénezésének pH függését a 24. ábra, az 1-fenil-prop-1-in hidrogénezését pedig a 25. ábra szemlélteti. Jól látszik, hogy difenilacetilén savas közegű hidrogénezésekor a cisz-stilbén jelenik meg fő termékként, míg a transz-stilbén és a teljesen telített termék, a difeniletán pH=5-ig csak elhanyagolható mennyiségben van jelen a termékelegyen. Lúgos közegben pH=8 felett a cisz termék már csak kis mennyiségben jelenik meg, a difeniletán a fő termék, de mellette jelentős mennyiségű transz-stilbén is jelen van. A termékek közötti átmenet 6-7-es pH-n valósul meg. A 2.2.2. fejezetben részletesen bemutattam, hogy a  $[\{RuCl_2(mtpms)_2\}_2]$  komplexből  $H_2$  atmoszférában milyen hidridek alakulnak ki a pH-tól függően. A savas közegben kialakuló meggyvörös színű  $[HRuCl(mtpms)_3]$  monohidrid a cisz-termék képződésének kedvez, míg a lúgos közegben jelen lévő sárga színű  $[H_2Ru(mtpms)_3]$  dihidrid hatására inkább a transz-és a telített termék keletkezik. Az egyes hidridek kialakulása során is hasonló pH függést tapasztaltak, mint én a difenilacetilén hidrogénezésének termékeloszlása során, azzal a különbséggel, hogy a  $[HRuCl(mtpms)_3]$  monohidrid és a  $[H_2Ru(mtpms)_3]$  dihidrid kialakulása közötti átmenet 7-8-as pH-n valósul meg. Az eltérésnek az lehet az oka, hogy a különféle hidridek más sebességgel katalizálják az egyes termékek keletkezését. Nemcsak a termékeloszlás, hanem a konverzió is függ a pH-tól. Alacsonyabb pH-n kisebb, kb. 6-8 %-os konverziót értem el, mely pH=7-8 körül megnövekszik, lúgos közegben már 25 %-os konverziót sikerült megvalósítani az adott körülmények között.



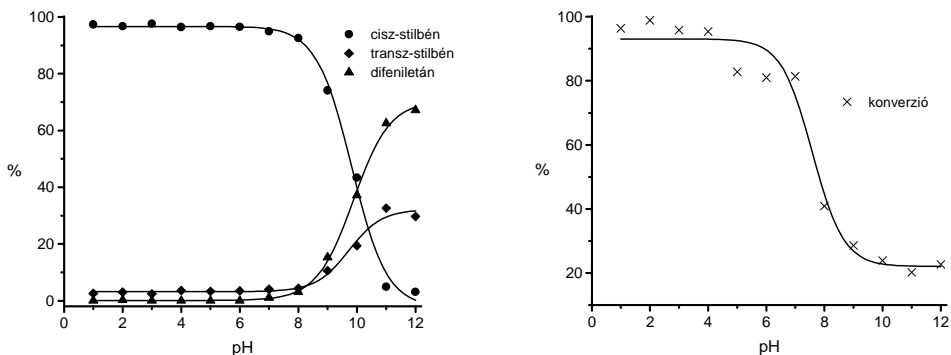
25. ábra: 1-fenil-prop-1-in hidrogénezése vizes-szerves kétfázisú rendszerekben  $[RuCl_2(mtppps)_2]$  komplexszel

$$n_{kat}=6,79 \times 10^{-3} \text{ mmol}, V_{0,2 \text{ M foszfát puffer}}=2 \text{ mL},$$

$$V_{\text{szubsztrát } 0,5 \text{ M-os toluolos oldat}}=1 \text{ mL}, p(H_2)=1 \text{ bar}, T=50 \text{ }^\circ\text{C}, t=3 \text{ h}$$

Az 1-fenil-prop-1-in hidrogénezésének termékeloszlása (25. ábra) igen hasonló a difenilacetilén termékeloszlásához, csak itt az elsődlegesen várt cisz-, transz-, és telített termékek mellett még izomerizáció is lejátszódik. Savas közegben itt is a cisz-1-fenil-prop-1-én alkénszármazék keletkezik, míg lúgos közegben a transz és a telített termék jelenik meg, de ezek mellett jelentős mennyiségű allilbenzol is képződik. A konverzió is változik a pH-val, alacsonyabb pH-n csak kisebb, 25-30 %-os konverziót értem el, mely lúgos közegben közel 100 %-ra növekedett.

#### 4.1.4. Jodid hatása a difenilacetilén hidrogénezésére



26. ábra: Difenilacetilén hidrogénezése NaI jelenlétében vizes-szerves kétfázisú rendszerekben  $[RuCl_2(mtppps)_2]$  komplexszel

$n_{kat}=6,79 \times 10^{-3}$  mmol,  $V_{0,2 \text{ M foszfát puffer}}=2$  mL,  $V_{szubsztrát}$  0,5 M-os toluolos oldat=1 mL,  
 $n_{NaI}=10 \times n_{kat}$ ,  $p(H_2)=1$  bar,  $T=50^\circ C$ ,  $t=3$  h

Vizsgáltam difenilacetilén hidrogénezését nátrium-jodid felesleg mellett az előzőekhez hasonlóan kétfázisú körülmények között. A jodid jelenléte befolyásolta mind a termékeloszlást, mind pedig a konverziót. Alacsonyabb pH-n a cisz-stilbén volt a fő termék, csak pH=11-12-n jelent meg a transz-stilbén és a difeniletán. A termékváltozás pH=9-10 körül valósult meg, ami összhangban van az egyes pH-kon kialakuló hidridekkel.

A 2.6. fejezetben bemutattam, hogy savas közegben hidrogén atmoszférában a  $[HRuI(mtppps)_3]$  hidrido-jodo komplex keletkezik, lúgos közegben viszont a  $[H_2Ru(mtppps)_3]$  dihidrido forma alakul ki, mely jodid távollétében egyébként is kialakul magasabb pH-jú oldatokban. A konverzió savas közegben közel 100 %, tehát a hidrido-

jodo komplex jobban katalizálja a hidrogénezést, mint a hidrido-kloro komplex. Lúgos közegben alacsonyabb konverziót (25-30 %) értem el, a termékeloszlás és konverzió szinte teljesen megegyezik a jodid távolléte esetén kapott termék-eloszlással és konverzióval, ami nem meglepő, mert mindkét rendszerben ugyanaz a dihidrido-komplex alakul ki az oldatban.

A termék-eloszlás változásának magasabb pH felé tolódását okozhatja az, hogy a savas körülmények között kialakuló hidrido-jodo komplex sokkal gyorsabban katalizálja a difenilacetilén hidrogénezését, mint a magasabb pH-n jelen lévő dihidrido komplex. A hidrido-jodo komplex ugyan csak kisebb mennyiségben, de még 9-es pH-n is jelen van, ezért keletkezik még ilyen körülmények között is főként a cisz-stilbén. 10-es pH fölött már csak a dihidrid van jelen, így a jodid jelenléte nélküli rendszerhez hasonló konverziót és termék-eloszlást kaptam.

#### **4.1.5. Cisz- és transz-stilbén izomerizációja és izolálása**

Mivel azt tapasztaltam, hogy difenilacetilén hidrogénezése során vizes/szerves kétfázisú rendszerekben savas közegben szinte csak cisz stilbén keletkezett, míg lúgos közegben a transz-stilbén jelent meg termékként, ezért felmerült a kérdés, hogy vajon adott körülmények között a pH és a katalizátor hatására átizomerizálódik-e a két izomer egymásba. Ezért megvizsgáltam mind a cisz-, mind a transz-stilbén izomerizációját katalizátor távollétében savas és lúgos közegben is (pH=3 és pH=8), valamint katalizátor jelenléteben ugyanezen pH-kon hidrogén atmoszférában és argon alatt is. Sem

argon atmoszférában, sem pedig H<sub>2</sub> atmoszférában, illetve sem katalizátor nélkül, sem pedig katalizátor jelenlétében nem tapasztaltam izomerizációt, tehát sem a *cisz*-stilbén, sem pedig a *transz*-stilbén nem izomerizálódott át a másik izomerré a difenilacetilén hidrogénezzésének körülménye között.

Vizsgáltam azt is, hogy vajon a reakció körülményei között a *cisz*-, illetve a *transz*-stilbént ki tudom-e nyerni a reakcióelegyekből tisztán. A *cisz*-, és a *transz*-stilbén kinyerése azért érdekes, mert ezeket ugyan lehet kapni kereskedelmi forgalomban, de nem olcsó anyagok, és a *cisz* termék ára durván háromszorosa a *transz*énak. Ezért difenilacetilént hidrogéneztam különböző körülmények között. Az izolálások során több katalizátort alkalmaztam, mint korábban a reakciók során, annak érdekében, hogy kinyerhető mennyiségű anyagot kapjak, így 20 mg komplex segítségével hidrogéneztam 1 mmol difenilacetilént. Savas közegben (pH=2), 10 bar hidrogén nyomáson, 75 °C-on, víz/toluol 2-2 mL-ében hajtottam végre a reakciót. Ebben az esetben 1 ekvivalens *mtpms* ligandomfelesleget alkalmaztam ruténiumra nézve, ami a savas közegben a [HRuCl(*mtpms*)<sub>3</sub>] monohidrido forma kialakulásához szükséges. 10 órás reakció után a szerves fázist elválasztottam megszárítottam, majd rotadeszten oldószermentesítettem. Így 170 mg nyersterméket kaptam, melynek összetételét gázkromatográfiásan ellenőriztem. A kiindulási difenilacetilén teljesen elfogyott és az elegy 86,5 %-ban a *cisz*-stilbént tartalmazta (3,5 % difeniletán és 10,0 % *transz*-stilbén mellett). Mivel a *transz*-stilbén jól kristályosítható 96 %-os etanolból, ezért megpróbáltam etanollal kikristályosítani a *cisz* termék mellől a szilárd *transz* izomert. Oldottam 1,5 mL etanolban az elegyet, majd

pedig néhány napra fagyasztóba tettem kristályosodni. A kivált kristályokat szűrtem, majd az oldatot szárítás után rotadeszten bepárolva 38 mg terméket kaptam, ami 21 %-os kitermelésnek felel meg. Gázkromatográfiás mérések alapján a termék 91,1 % tisztaságú lett.

A transz-stilbén előállítását difenilacetilénből szintén 0,2 M-os foszfátpuffer/toluol 2-2 mL-ében végeztem 75 °C-on. Mivel lúgos közegben keletkezett elsősorban a transz termék, ezért 12-es pH-n dolgoztam, 1 bar H<sub>2</sub> nyomáson. Ebben az esetben már 3 ekvivalens ligandumfelesleget alkalmaztam a Ru-ra nézve, mert a lúgos közegben jellemző dihidrid kialakulásához 4 ekvivalens ligandumfelesleg szükséges. 9,5 órás reakció után a szerves fázist elválasztva, megszáritva és bepárolva 112 mg terméket kaptam, mely 91,3 %-ban a transz-stilbént tartalmazta (7,5 % difeniletán és 1,2 % cisz-stilbén mellett). Ezt 1,5 mL 96 %-os etanolban oldottam melegen, majd hűtőben lehűtve másnapra kikristályosodott terméket leszűrtem, mostam kevés hideg etanollal, majd megszáritottam. Így 97,3 mg terméket kaptam, ami 54 %-os kitermelésnek felelt meg. A kapott transz-stilbén 97,1 %-ban tiszta volt, csak 2,9 % difeniletánt tartalmazott.

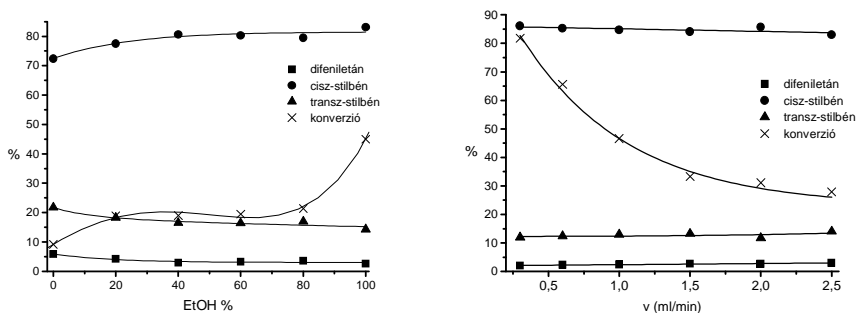
## 4.2. Hordozón rögzített komplexek és reakcióik

A 3.3.11. fejezetben leírtaknak megfelelően különböző ioncserélő gyanták felületére kötöttem a  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$  és  $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$  komplexeket. Használtam mind szénhidrát alapvázú, mind pedig sztirol-divinilbenzol alapú ioncserélő gyantákat. Az általam legszélesebb körben alkalmazott ioncserélő a dextránvázú

DEAE-Molselect volt, de ezen kívül még dolgoztam munkám során a szintén dextranszűrű QAE-Sephadex ioncserélővel és sztírol-divinilbenzol kopolimerekkel is (Lewatit MonoPlus, IRA 160 és Dowex-1).

#### 4.2.1. Acetilének hidrogénezése ioncserélő felületén rögzített homogén katalizátorral H-Cube berendezésben

Heterogén hidrogénezési reakcióknál a H-Cube hidrogénező berendezést az un. impulzus üzemmódban használtam. Standard reakciókörülményeket állítottam be, melyhez előkísérleteket végeztem, amit a 27. ábra mutat.



27.ábra: Difenilacetilén hidrogénezésének függése az oldószer összetételétől és az áramlási sebességtől

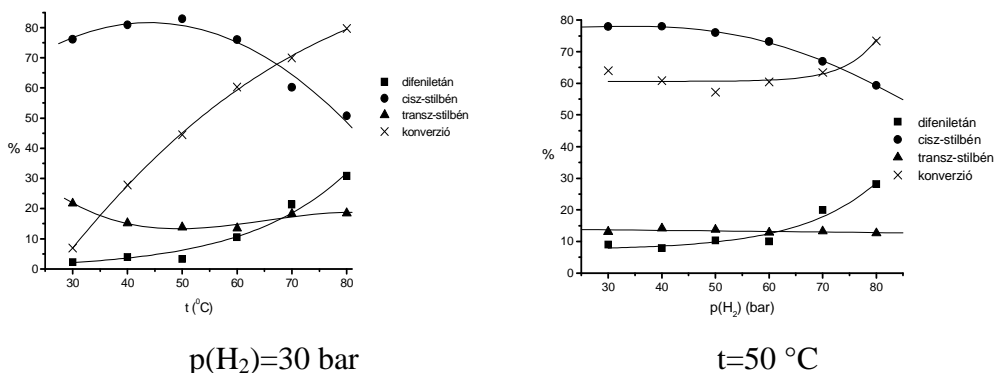
$[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2]$ /Molselect katalizátorral

$t=55\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(H_2)=30\text{ bar}$ , szubsztrát: 0,1 M difenilacetilén oldat,

oldószer: toluol:etanol=1/1, Eluens: 96 % etanol

Meghatároztam a konverziók függését az oldószer összetételétől különböző toluol-etanol elegyekben. Tiszta toluolban kis konverziót értem el (kb. 9%), a legjobb átalakulási fokot 96 %-os etanolban kaptam. A 20-80 % etanol koncentráció tartományban az összetétel és a konverzió nem változott jelentősen, ezért a továbbiakban a reakciók során toluol/etanol=1/1 elegyét használtam. Különböző áramlási sebességet alkalmazva azt tapasztaltam, hogy 1 mL/perc áramlási sebességnél közepesen jó konverziót lehet elérni. Ennél nagyobb áramlási sebességnél már csökkent a konverzió, mert nem tartózkodott elegendő ideig a szubsztrátum a katalizátoron. Tehát további reakcióim során a szubsztrátumból toluol/etanol=1/1 elegyben 0,1 M-os oldatot készítettem és abból 1 mL-t injektáltam. Eluensként 96 %-os etanolt használtam, az áramlási sebességet pedig 1 mL/percre állítottam. A hőmérsékletfüggéses reakcióknál 30 bar hidrogénnyomást alkalmaztam, a nyomásfüggéses reakciókat pedig 50 °C-on játszottam le.

A Molselect DEAE-25 felületén rögzített  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpmms})_2\}_2]$  komplexszel vizsgáltam a reakció hőmérséklet és nyomásfüggését, melyet a 28. ábrán mutatok be. Látható, hogy alacsonyabb nyomáson és hőmérsékleten a reakció viszonylag szelektív a *cisz*-stilbénre nézve (kb. 80 %-ban *cisz*-stilbén keletkezett), viszont nagyobb nyomáson és hőmérsékleten a szelektivitás lecsökken (kb. 50 %-ra). Kis nyomás nem kedvez a reakció sebességének. Méréseim alapján azt mondhatom, hogy az optimális reakciókörülményeket 30 bar  $\text{H}_2$  és 50 °C hőmérséklet adja.



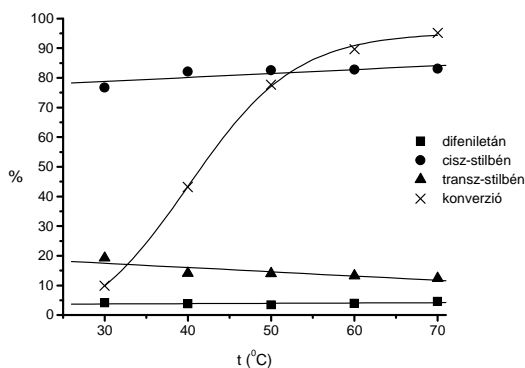
28.ábra: Difenilacetilén hidrogénezésének hőmérséklet és nyomásfüggése

$[\{RuCl_2(mtpms)_2\}_2]$ /Molselect katalizátorral

Szubsztrát: 0,1 M difenilacetilén oldat, oldószer: toluol:etanol=1/1,

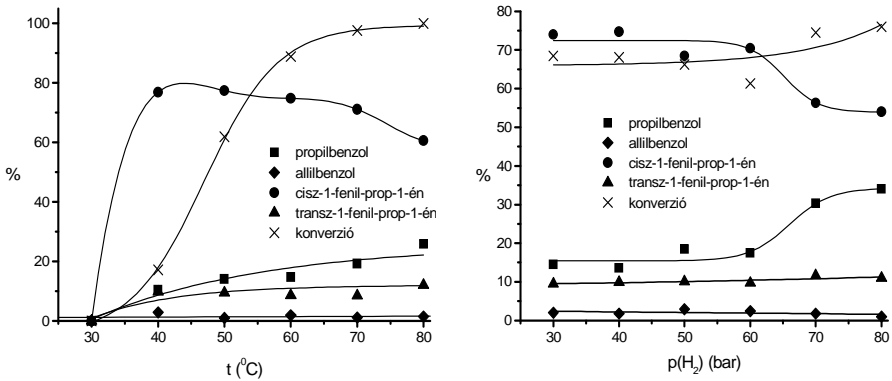
eluens: 96 % etanol

A 29. ábra szintén a difenilacetilén hidrogénezésének pH-függését mutatja QAE-Sephadexen rögzített  $[\{RuCl_2(mtpms)_2\}_2]$  komplexszel ugyanazon körülmények között. A reakció ezen esetben is szelektív volt a cisz-stilbénre nézve és ezen komplexszel valamivel magasabb konverziót tudtam elérni. Gondot okozott viszont, hogy az ioncserélő az oldószerben - főleg magasabb hőmérsékleten - nagyon megduzzadt és kinyomta a cartridge-ot lezáró membránt. Emiatt élettartama rövidebb volt, csak korlátozottan, inkább csak alacsonyabb hőmérsékleten tudtam használni, és ott is csak rövidebb ideig.

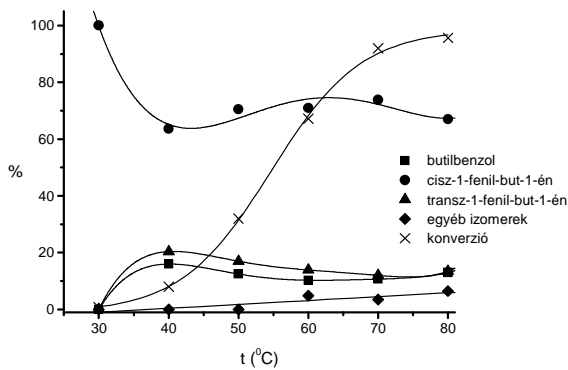


29.ábra: Difenilacetilén hidrogénezésének hőmérséklet és nyomásfüggése  $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2/QAE-Sephadex$  katalizátorral  
 Szubsztrát: 0,1 M difenilacetilén oldat, oldószer: toluol:etanol=1/1,  
 eluens: 96 % etanol

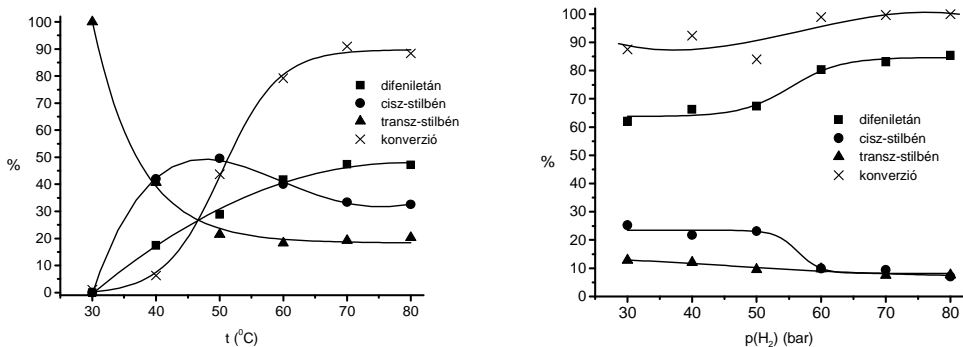
A 30. ábra 1-fenil-prop-1-in hidrogénezését, a 31. ábra pedig az 1-fenil-but-1-in hidrogénezését mutatja  $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2/Molselect$  katalizátorral. A difenilacetilén hidrogénezéséhez hasonlóan mindkét esetben magasabb hőmérsékleten nagyobb volt a reakció sebessége, ugyanakkor magasabb nyomáson és hőmérsékleten romlott a szelektivitás. A fő termék a cisz termék volt, bár ezen szubsztrátumok esetén az elsődlegesen várható cisz-1-fenil-prop-1-én és cisz-1-fenil-but-1-én, transz-1-fenil-prop-1-én és transz-1-fenil-but-1-én, és a telített propilbenzol és butilbenzol termékek mellett még egyéb izomerizált termékek megjelenésével is számolni kellett.



30.ábra: 1-fenil-prop-1-in hidrogénezésének hőmérséklet és nyomásfüggése  $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2/Molselect$  katalizátorral  
 Szubsztrát: 0,1 M 1-fenil-prop-1-in oldat, oldószer: toluol/etanol=1/1,  
 eluens: 96 % etanol



31.ábra: 1-fenil-but-1-in hidrogénezésének hőmérsékletfüggése  
 $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2/Molselect$  katalizátorral  
 Szubsztrát: 0,1 M 1-fenil-but-1-in oldat, oldószer:  
 toluol/etanol=1/1, eluens: 96 % etanol



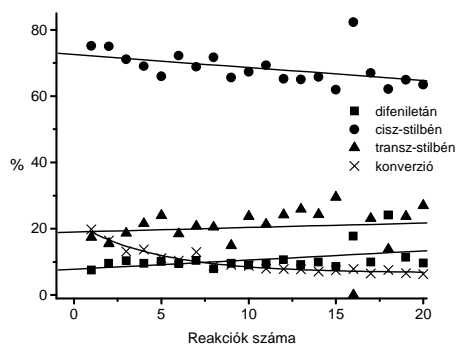
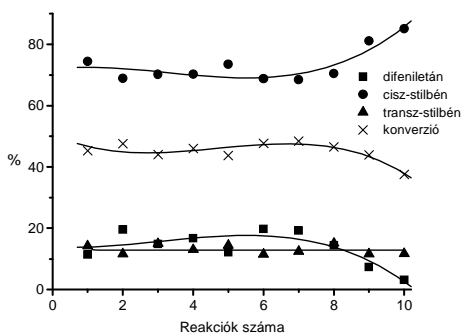
32.ábra: Difenilacetilén hidrogénezésének hőmérséklet és nyomásfüggése  
*[RhCl(mtppps)<sub>3</sub>]/Molselect* katalizátorral

Szubsztrát: 0,1 M difenilacetilén oldat, oldószer: toluol/etanol=1/1,  
 eluens: 96 % etanol

A  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  komplexet is rögzítettem Molselect ioncserélőn ( $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]/\text{Molselect}$ ). Az adott katalizátor jó konverzióval hidrogénezi a difenilacetilént, különösen magasabb hőmérsékleten, ahol közel 100 % konverzió érhető el (32. ábra), ugyanakkor ezekben a reakciókban a fő termék a difeniletán volt, azaz teljes telítődés játszódott le, ami jellemző a ródium alapú homogén hidrogénező katalizátorokra.

Felmerült a kérdés, hogy vajon ugyanazt a katalizátor oszlopot meddig tudjuk használni, ezért végeztem olyan kísérletet, hogy egy adott, korábban még nem használt tölteten ugyanazt a reakciót játszottam le többször egymás után és azt vizsgáltam, hogy veszít-e a katalizátor aktivitásából. Ezeknek a méréseimnek az eredményét a 33. ábrán láthatjuk két különböző hordozó esetén.

Alkalmaztam DEAE-Molselect hordozón rögzített  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  katalizátort, és QAE-Lewatit gyantán rögzített  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  katalizátort difenilacetilén hidrogénezésében impulzus üzemmódban. Mindkét esetben látható, hogy még többszöri reakció után sem veszített a katalizátor jelentősen aktivitásából. Az is látható, hogy a Molselecten rögzített katalizátorral nagyobb konverziókat sikerült elérni, mint a Lewatiton rögzítettel, aminek két oka lehet. A DEAE-Molselect ioncsere kapacitása jóval nagyobb, mint a Lewatit MonoPlus ioncserélőé, így a Molselect felületére kötött katalizátor mennyisége közel kétszer annyi volt, mint a másik ioncserélő esetében. Továbbá a Molselectnek kisebb a szemcsemérete (120-320  $\mu\text{m}$ ), ezért a szubsztrátum jobban érintkezik a felületén lévő komplexszel, mint Lewatit esetében (0,62 mm).



$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ /Molselect  
katalizátorral

$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ /Lewatit  
katalizátorral

33.ábra: Rögzített komplex katalizátorok stabilitásának vizsgálata

Szubsztrát: 0,1 M difenilacetilén oldat, oldószer: toluol/etanol=1/1,

eluens: 96 % etanol

#### 4.2.2. Difenilacetilén hidrogénezésének összehasonlítása heterogén rendszerekben nyomásálló reaktorban és H-Cube hidrogénező berendezésben, valamint homogén rendszerben

Heterogenizált katalizátorral difenilacetilént hidrogéneztem az H-Cube berendezéssel és szuszpenzióban nyomásálló üvegreaktorban. A katalitikus aktivitást összehasonlítottam a homogén rendszerben kapott eredményekkel is. Az időegységre eső katalitikus ciklusszám számított értékeit a 3. táblázatban mutatom be.

3. táblázat: Az egyes hidrogénező rendszerek összehasonlítása

Katalizátor	TOF (h <sup>-1</sup> )		
	Szuszpenzióban	H-Cube-ban	Homogén rendszerben
Ru-mtppms/DEAE-Molselect	<b>10,0</b>	<b>7,3</b>	<b>6,6</b>
Ru-mtppms/QAE-Sephadex	<b>12,8</b>	<b>10,8</b>	
Ru-mtppms/QAE-Lewatit	<b>8,4</b>	<b>2,8</b>	
Reakciókörülmények	50 °C, p(H <sub>2</sub> )=10 bar Oldószer: Toluol/etanol =1/1	50 °C p(H <sub>2</sub> )=30 bar Oldószer: Toluol/etanol =1/1 Eluens: 96 % etanol	50 °C p(H <sub>2</sub> )=1 bar Oldószer: víz/toluol= 2/1 pH=10

Látható, hogy az egyes rendszerekben végrehajtott reakciók TOF értékei jelentős mértékben nem tértek el egymástól. Viszont azt

általánosságban elmondhatom, hogy a legaktívabb heterogén katalizátor a QAE-Sephadex felületére felvitt katalizátor volt. Ennek a hordozónak a legkisebb a szemcsemérete, valószínűleg a szubsztrátum jobban hozzáfért a felületen lévő katalizátorhoz. Mivel a felületen quaterner ammónium csoportok vannak jelen, ezért ennél a katalizátornál nem fordult elő, hogy a komplex leoldódott volna a felületről. A DEAE-Molselect gyantán megkötött katalizátor esetében, mely a felületen tercier amin csoportokat tartalmaz, előfordult, hogy erélyesebb körülmények között (főleg magasabb hőmérsékleten) és tiszta etanol oldószerben, hogy a reakcióelegynek kissé barnás színe lett a reakció lejátszódása után a katalizátor leoldódása miatt. A Molselecten rögzített katalizátor viszont még magasabb hőmérsékleten sem duzzadt annyira, hogy a töltet kiforduljon a Cartridge-ból. A QAE-Lewatit gyanta felületéről sem oldódott le a komplex, szinte egyáltalán nem duzzadt a makroretikuláris szerkezete miatt, ezáltal tökéletes gyanta volt a H-Cube berendezés használatához. Ezzel szemben a Lewatit felületén lévő komplex kevésbé volt aktív, mint a szénhidrát alapvázú gyanta felületére felvitt ugyanazon komplex azonos körülmények között. Néhány reakció erejéig használtam a Lewatit mellett Dowex-1 és Amberlit IRA900 gyantákat is, melyek a Lewatithoz hasonlóan sztírol/divinilbenzol alapú gyanták és quaterner ammónium felületi csoportokat tartalmaznak, de a Lewatittal ellentétben nem 20 %, hanem rendre 8 % és 12 % DVB-t tartalmaznak. A három különböző sztírol/DVB alapú gyantán megkötött komplex között a reakciók lejátszódása során sem szelektivitásban sem konverzióban különbséget nem tapasztaltam.

### 4.3. Alkilezett pta-származékok komplexeinek előállítás és katalitikus tulajdonságaik

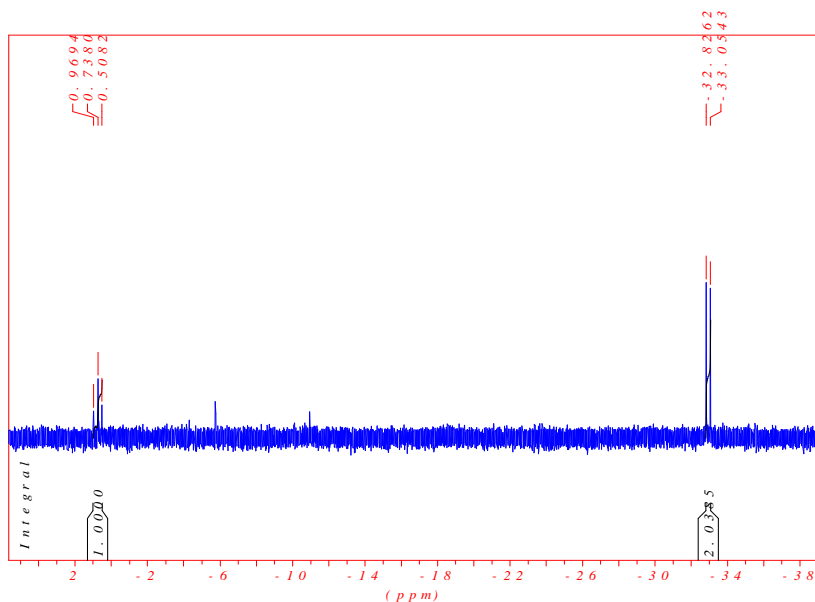
A pta Ru és Rh komplexeit már előállították korábban és vizsgálták katalitikus rendszerekben. A pta metilezett és benzilezett származékait ugyan már több kutatócsoport is vizsgálta, de Ru és Rh komplexeit még nem tanulmányozták széles körben. A  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$  és  $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$  komplexeket sikeresen kötöttem meg korábban különböző anioncserélők felületén, és úgy gondoltam, hogy a Me-pta-jodid és Bzl-pta-klorid komplexeit pedig nagy valószínűséggel sikerülhet kationcserélő gyanta felületére rögzíteni. Ezért a 3.3.5. és 3.3.6. fejezetben leírtak alapján előállított Me-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> és Bzl-pta<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ligandumok ródium-és ruténium komplexeit állítottam elő, majd ezekkel katalitikus reakciókat végeztem.

A komplexek előállítását a  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$  és a  $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$  komplexek előállításához hasonlóan ruténium-klorid trihidrátból és ródium-klorid trihidrátból kiindulva végeztem ligandumfelesleg mellett 96 %-os etanolban reflux hőmérsékleten, mely során a reakcióelegyből kivált a termék. A Me-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> ligandum nem oldódott fel tökéletesen az oldószerben még reflux hőmérsékleten sem, ezért kevés vizet is adtam a rendszerhez a jobb oldódás érdekében.

#### 4.3.1. A $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Bzl-pta})_3]\text{Cl}_3$ komplex jellemzése

A  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Bzl-pta})_3]\text{Cl}_3$  komplexet a 3.3.7. fejezetben leírtak alapján állítottam elő. A komplex zöldes barna színű, <sup>31</sup>P-NMR spektruma a 34. ábrán látható. A spektrumban egy dublett-triplett pár

jelent meg, a dublett/triplett integrál arány 2/1-el egyenlő, azaz három foszfin koordinálódott a központi fématomhoz. A komplex feltételezett szerkezetét a 35. ábra szemlélteti.

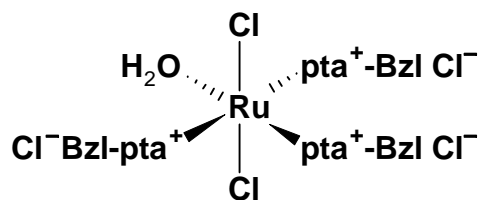


34. ábra: A  $Bzl\text{-}pta^+Cl^-$  ruténium komplexének  $^{31}P$ -NMR spektruma  $dms0\text{-}d_6$ -ban

A triplett/dublett pár:

$$\delta=0,74 \text{ ppm (t)}/\delta=-32,94 \text{ ppm (d)}=1/2; J_{p-p}=33,26 \text{ Hz}$$

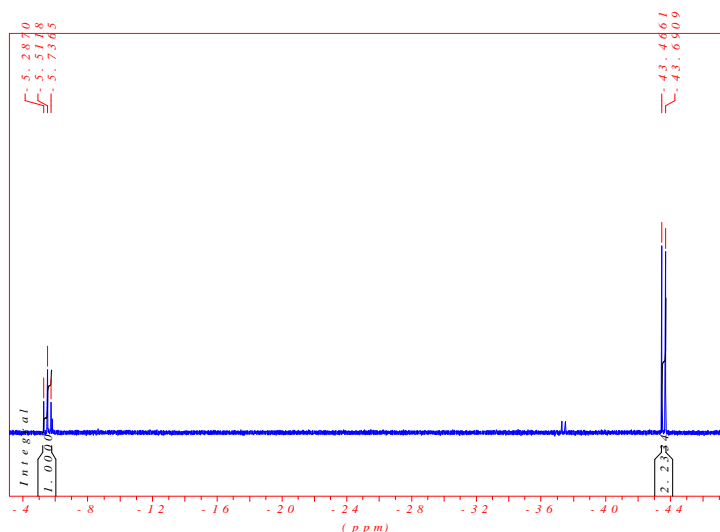
A komplex Ru és P tartalmát ICP-OES méréssel is vizsgáltuk, melynek eredménye (m/m%): Ru: 10,01 %; P: 8,74 %. Az  $[RuCl_2(H_2O)(Bzl\text{-}pta)_3]Cl_3$  összegképlet alapján számított: Ru: 9,71 %; P: 8,92 %.



35. ábra: A  $Bzl-pta^+Cl^-$  Ru komplexének összetétele és szerkezete

#### 4.3.2. A $[RuI_2(H_2O)(Me-pta)_3]I_3$ komplex jellemzése

Az élénkklila színű  $[RuI_2(H_2O)(Me-pta)_3]I_3$  komplex előállítását a 3.3.8. fejezetben írtam le részletesen. A  $^{31}P$ -NMR spektrumban egy dublett/triplett pár található 2/1 intenzitásarányval (36. ábra), ez alapján 3 foszfin koordinációjával kell számolni.

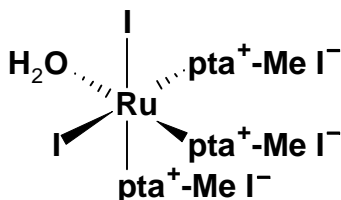


36. ábra: A  $[RuI_2(H_2O)(Me-pta)_3]I_3$  komplex  $^{31}P$ -NMR spektruma  $dms0-d_6$ -ban

A triplett/dublett pár:

$\delta = -5,51$  ppm (t) /  $\delta = -43,58$  ppm (d) = 1/2;  $J_{P-P} = 32,76$  Hz

A keletkezett komplex összetételét elemanalízissel vizsgáltuk hat elemre, mely bizonyította a  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  összetételt. Égetéses elemanalízissel vizsgáltuk a komplex szén, hidrogén és nitrogén tartalmát, melynek eredménye: Talált: C: 19,64 %, H: 3,89 %, N: 9,50%. A  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  összegképlet alapján számolt összetétel: C: 19,86 %, H: 3,73 %, N: 9,92 %. ICP-OES méréssel a komplex ruténium, foszfor és jód tartalmát vizsgáltuk, a kapott összetétel (m/m %): Ru: 7,92 %; P: 7,34 %; I: 50,34 %. A  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  összegképlet alapján számolt összetétel: Ru: 7,96 %; P: 7,32 %; I: 49,95 %.



37. ábra: Az  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplex szerkezete

A preparálások során a rendszerhez NaI-ot adtam, annak érdekében hogy a dijodo komplex alakuljon ki. Próbáltam NaI jelenléte nélkül preparálni a komplexet, de akkor a termék nem volt egységes, valószínűleg vegyesen keletkezett a  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  dijodo és feltehetően a  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  dikloro komplex, mert a 36. ábrán látható  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumban szereplő tripllett/dublett pár mellett még másik tripllett/dublett pár is megjelent, bár csak kisebb intenzitással (-2,17 ppm(t), -37.44 ppm (d);  $J_{\text{P-P}}=32,13$  Hz).

A metil-pta-jodid ruténium komplexét két különböző kutatócsoport más módon már korábban is előállította. Az ő

tapasztalataik kissé eltérnek az enyémtől, a  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumokban a kémiai eltolódás és a csatolási állandók eltértek, de a spektrum szerkezete megegyezett.

Pruchnik és munkatársai  $\text{RuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ -ból hatszoros ligandumfelesleg és 15-szörös kálium-jodid felesleg mellett vízben  $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on 2 órási reakció során állították elő a komplexet [45]. A sötétvörös oldatot  $5\text{ }^\circ\text{C}$ -on hagyták éjszakára, mely során sötétpiros, kristályos anyag vált ki. Ezt szűrték és vákuumban szárították.  $^{31}\text{P}$ -NMR méréssel, elemvizsgálattal és röntgendiffrakcióval vizsgálták, így a transz-mer- $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  összetételt és szerkezetet állapították meg.  $^{31}\text{P}$ -NMR adatok ( $\text{dmsO-d}_6$ ):  $-8,3\text{ ppm (t)}/-52,1\text{ ppm (d)}=1/2$ ;  $J_{\text{P-P}}=31,6\text{ Hz}$ .

A komplex előállításánál annak érdekében, hogy a metil-pta-jodid és a NaI teljesen feloldódjon, az etanol oldószer mellé kevés vizet is kellett adni. Általában etanol/víz 10/1 elegyét alkalmaztam a vízhez képest. Abban az esetben, amikor több vizet adtam a rendszerhez (etanol/víz kb. 5/1) a 36. ábrán látható  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumban megjelenő dublett/triplett pár mellett szintén található még egy dublett/triplett pár ( $-8,63\text{ ppm (t)}$ ,  $-52,47\text{ ppm (d)}$ ;  $J_{\text{P-P}}=31,51\text{ Hz}$ ), ami nem volt azonos a NaI jelenléte nélkül preparált komplex spektrumában megjelent d/t párral, viszont  $^{31}\text{P}$ -NMR adatai szinte teljesen megegyeztek a Pruchnik és munkatársai által előállított transz-mer- $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  komplex adataival. Ez alapján azt mondhatom, hogy az általam tisztán előállított komplex valószínűleg a 37. ábrán látható cisz-fac- $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$ .

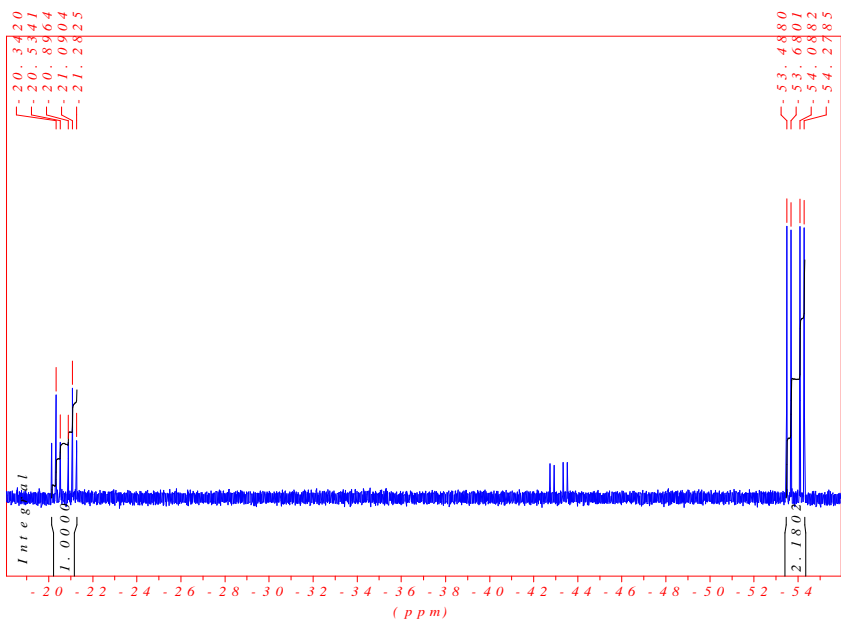
Kovács és munkatársai  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -ból állították elő a  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplexet Me-pta-I ötszörös feleslege és KI kétszeres feleslege alkalmazásával vízben, szobahőmérsékleten [33]. Egy nap elteltével erősen rózsaszín kristályos anyagot nyertek ki.  $^{31}\text{P}$ -NMR adatok ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 10,6 ppm (t)/-37,1 ppm (d)=1/2;  $J_{\text{P-P}}=33,8$  Hz. Ezek jelentős mértékben eltérnek mind az általam, mind a Pruchnik és munkatársai által előállított  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplexek adataitól.

#### 4.3.3. A $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$ jellemzése

A  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplexet a 3.3.9. fejezetben leírtak alapján állítottam elő, mely során sötétbordó színű anyagot kaptam. A  $^{31}\text{P}$ -NMR spektroszkópiás vizsgálat során egy dupla dublett/dupla tripllett párt kaptam, melyben a dd/dt intenzitásarány 2/1-el egyenlő (38. ábra). Ez arra utal, hogy a 39. ábrán látható síknégyszetes  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplexek alakult ki.

Az elemanalízis alapján az a valószínű, hogy a keletkezett komplex mellett NaI is maradt.

Elemanalízissel kapott tömegszázalékos összetétel: C: 20,05 %, N: 10,20 %, H: 3,69 %. A  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  összegképlet alapján számított összetétel: C: 22,38 %, N: 11,18 %, H: 4,02 %.

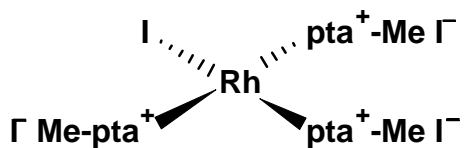


38. ábra: A  $[RhI(Me-pta)_3]I_3$  komplex  $^{31}P$ -NMR spektruma ( $dms0-d_6$ )

A dupla tripllett/dupla dublett pár:

$\delta = -20,72$  ppm (dt); /  $\delta = -53,89$  ppm (dd) = 1/2;  $J_{Rh-P} = 109,11$  Hz,

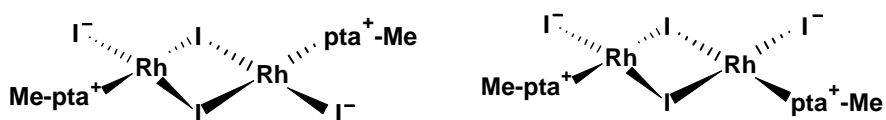
$J_{P-P} = 28,01$  Hz



39. ábra: A  $[RhI(Me-pta)_3]I_3$  komplex szerkezete

#### 4.3.4. A $[\{\text{RhI}_2(\text{Me-pta})\}_2]$ jellemzése

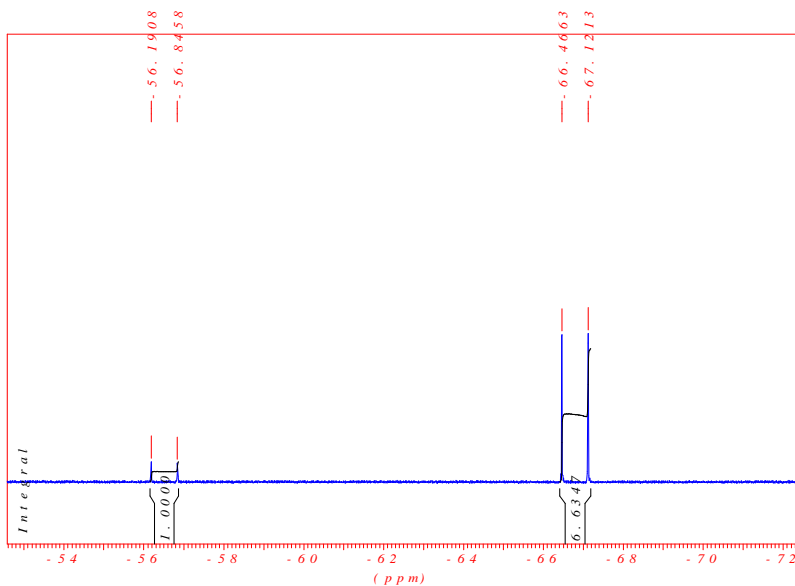
A 3.3.10. fejezetben leírtak alapján jodid nagy feleslegében állítottam elő a  $\text{Me-pta}^+\text{I}^-$  Rh komplexét, melynek  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumában a 41. ábrán látható két nagy csatolású dublett jelent meg. Ezek aránya előállításról előállításra kis mértékben változik. Mindez arra utal, hogy két komplex képződésével kell számolni. Ezek feltételezett szerkezetét, melyek megfelelnek az NMR értelmezésének, a 40. ábrán mutatom be.



40. ábra: A  $[\{\text{RhI}_2(\text{Me-pta})\}_2]$  komplex két lehetséges szerkezete

Elemanalízissel kapott összetétel (m/m %): C: 15,33 %; N: 7,89 %; H: 3,47 %. A  $[\{\text{RhI}_2(\text{Me-pta})\}_2]$  összegképlet alapján számított összetétel: C: 15,89 %; N: 7,94 %; H: 2,86 %. ICP-OES méréssel kapott összetétel (m/m %): Rh: 17,64 %; P: 5,13 %; I: 48,8 %. A  $[\{\text{RhI}_2(\text{Me-pta})\}_2]$  összegképlet alapján számított összetétel: Rh: 19,46 %; P: 5,86 %; I: 47,99 %. Ebből következően a termék NaI szennyeződést tartalmaz.

A komplexek tiszta állapotban történő izolálása további vizsgálatokat igényel.



41. ábra: A  $[\text{RhI}_2(\text{Me-pta})]_2$  komplex  $^{31}\text{P}$ -NMR spektruma ( $\text{dms0-d}_6$ )

A két nagy csatolású dublett:

$\delta = -56,52$  ppm (d);  $J_{\text{Rh-P}} = 95,48$  Hz;  $\delta = -66,80$  ppm (d);

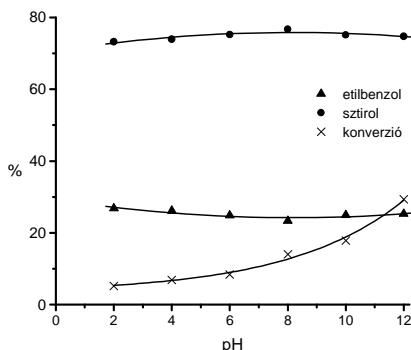
$J_{\text{Rh-P}} = 95,48$  Hz

#### 4.3.5. Hidrogénezési reakciók alkilezett pta származékok komplexeivel

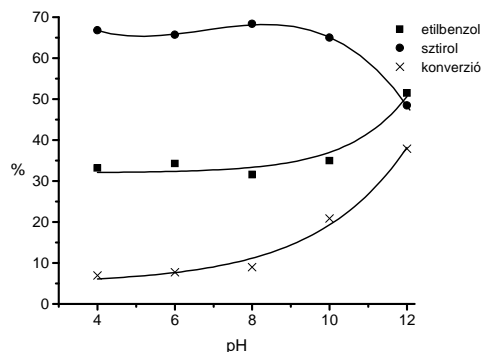
Különböző acetilének (fenilacetilén, difenilacetilén, 1-fenil-prop-1-in) és fahéjaldehid ( $\alpha, \beta$ -telítetlen aldehid) hidrogénezését, illetve okt-1-én-3-ol izomerizációját vizsgáltam alkilezett pta származékok komplexeivel. A hidrogénezéseket a

3.2.2.3. fejezetben leírtak alapján hajtottam végre nyomásálló üvegreaktorban 10 és 1 bar H<sub>2</sub>-nyomás alatt vagy argon atmoszférában, víz-toluol kétfázisú rendszerekben.

#### 4.3.5.1. Fenilacetilén kétfázisú hidrogénezése



Katalizátor:  
[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(Bzl-pta)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>

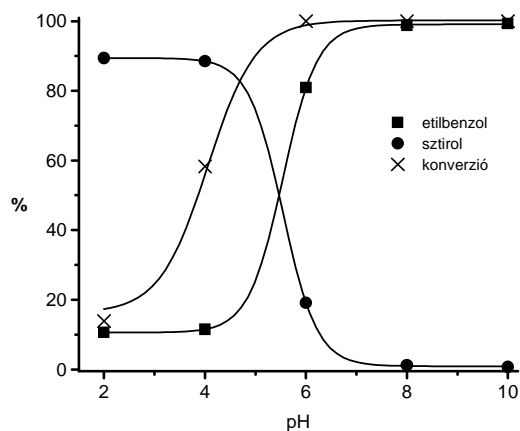


Katalizátor:  
[RuI<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(Me-pta)<sub>3</sub>]I<sub>3</sub>

42. ábra. Fenilacetilén hidrogénezése pta származékok Ru komplexeivel  
 $n_{\text{kat}}=9,5 \times 10^{-3}$  mmol,  $n_{\text{szubsztrát}}=0,25$  mmol,  $V_{0,2 \text{ M foszfát puffer}}=2$  mL,  $V_{\text{toluol}}=1$  mL,  
 $T=80$  °C,  $p(\text{H}_2)=10$  bar,  $t=3$  h

A 42. ábrán fenilacetilén hidrogénezésének pH függése látható Ru-alapú katalizátorokkal. Mindkét katalizátor esetében magasabb pH-n nagyobb konverziót sikerült elérni. A reakció sztírolra nézve szelektív volt, a szelektivitás a legtöbb esetben csak pH 10 fölött változott az etilbenzol irányába. A vizsgált ruténium komplexek kevésbé voltak aktív katalizátorok, mint a [RhI(Me-pta)<sub>3</sub>]I<sub>3</sub> katalizátor (43. ábra). Míg a Ru-alapú katalizátorokkal a legnagyobb konverzió

35 % volt (pH=12), addig a Rh-alapú katalizátorral lúgos közegben 100 %-os konverziót tapasztaltam.



43. ábra: Fenilacetilén hidrogénezése  $[RhI(Me-pta)_3]I_3$  komplexszel

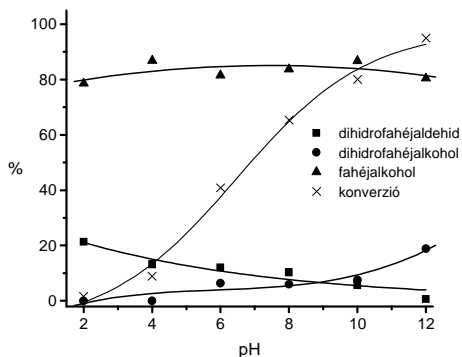
$n_{kat}=9,5 \times 10^{-3}$  mmol,  $n_{szubsztrát}=0,25$  mmol,  $V_{0,2\text{ M foszfát puffer}}=2$  mL,

$V_{toluol}=1$  mL,  $T=80$  °C,  $p(H_2)=10$  bar,  $t=3$  h

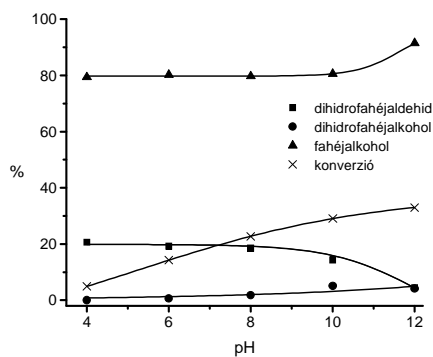
#### 4.3.5.2. Fahéjaldehid kétfázisú hidrogénezése

Fahéjaldehid hidrogénezésének pH függését a 44. és a 45. ábra mutatja. A Rh-alapú katalizátor ez esetben is aktívabbnak bizonyult a Ru-komplexeknél. Ugyanakkor a  $[RuCl_2(H_2O)(Bzl-pta)_3]Cl_3$  és a  $[RuI_2(H_2O)(Me-pta)_3]I_3$  komplexek szelektívek voltak a fahéjaldehid képződésére nézve, tehát elsősorban a szén-oxigén kettős kötést hidrogéneztek. A  $[RhI(Me-pta)_3]I_3$  komplex pedig elsősorban a szén-szén kettős kötést redukálta, főleg alacsonyabb pH-n, de lúgos

oldatban már a teljesen telített termék, a dihidrofahéjalkohol is jelentős mennyiségben (kb. 30 %) képződött.



Katalizátor:  
[RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(Bzl-pta)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>

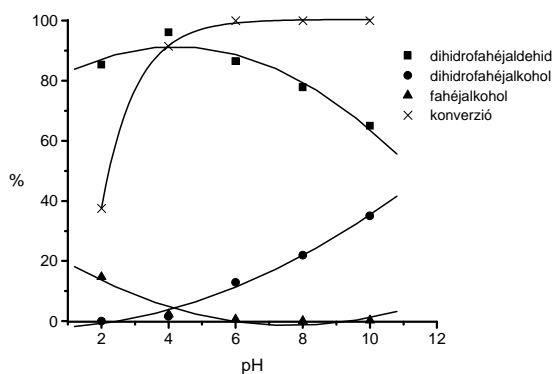


Katalizátor:  
[RuI<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(Me-pta)<sub>3</sub>]I<sub>3</sub>

44. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezése pta származékok Ru komplexeivel

$n_{\text{kat}}=9,5 \times 10^{-3}$  mmol,  $n_{\text{szubsztrát}}=0,25$  mmol,  $V_{0,2 \text{ M foszfát puffer}}=2$  mL,

$V_{\text{toluol}}=1$  mL,  $T=80$  °C,  $p(\text{H}_2)=10$  bar,  $t=3$  h



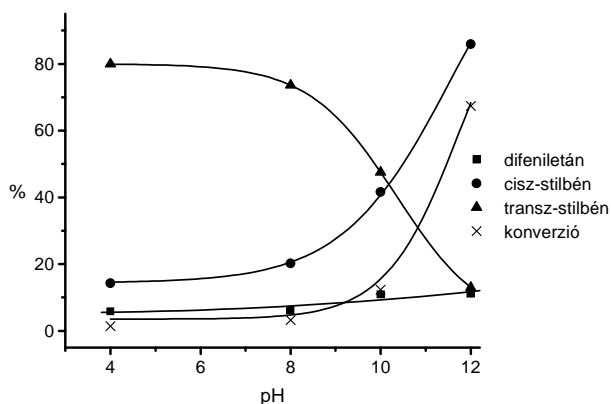
45. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezése [RhI(Me-pta)<sub>3</sub>]I<sub>3</sub> komplexszel

$n_{\text{kat}}=9,5 \times 10^{-3}$  mmol,  $n_{\text{szubsztrát}}=0,25$  mmol,  $V_{0,2 \text{ M foszfát puffer}}=2$  mL,

$V_{\text{toluol}}=1$  mL,  $T=80$  °C,  $p(\text{H}_2)=10$  bar,  $t=3$  h

### 4.3.5.3. Difenilacetilén kétfázisú hidrogénezése

Difenilacetilén hidrogénezését csak a  $[\text{Rh}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplexszel mutatom be a 46. ábrán, mivel a megfelelő ruténium katalizátorokkal rendkívül lassan játszódott le ennek a szubsztrátumnak a hidrogénezése. A fenilacetilén hidrogénezése nagyobb konverzióval ment végbe, mint a difenilacetiléné, tehát ezek a katalizátorok jobban katalizálják a terminális alkinek hidrogénezését, valószínűleg a két fenilcsoport nagy térkitöltése miatt. Ezen esetben is alacsonyabb pH-n kevésbé ment a reakció, de lúgosabb oldatok alkalmazásával jelentősen megnőtt a konverzió, továbbá a pH növelésével a szelektivitás is nőtt a cisz-stilbénre nézve, és pH=12 esetén már meghaladja a 80 %-ot is.



46. ábra: Difenilacetilén hidrogénezése  $[\text{Rh}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplexszel

$n_{\text{kat}}=9,5 \times 10^{-3}$  mmol,  $n_{\text{szubsztrát}}=0,25$  mmol,  $V_{0,2 \text{ M foszfát puffer}}=2$  mL,

$V_{\text{toluol}}=1$  mL,  $T=80$  °C,  $p(\text{H}_2)=10$  bar,  $t=3$  h

#### 4.3.5.4. 1-fenil-prop-1-in hidrogénezése

Néhány hidrogénezési reakciót az 1-fenil-prop-1-in szubsztrátummal is vizsgáltam a többi szubsztráttal való összehasonlítás érdekében, ezen eredményeket a 4. táblázatban foglaltam össze. A magasabb pH ismételten kedvezett a reakciónak és ezen esetben is a ródium komplex aktívabbnak bizonyult a ruténium komplexeknél. A fenilacetilén hidrogénezése nagyobb konverzióval játszódtott le, mint az 1-fenil-prop-1-iné, az elért konverziók alapján inkább a difenilacetilén hidrogénezéséhez tudom hasonlítani ezen szubsztrátum hidrogénfelvételét.

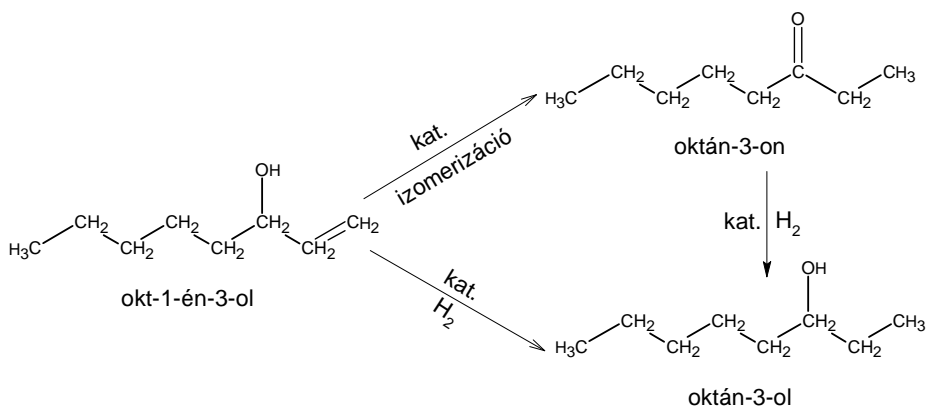
4. táblázat: 1-fenil-prop-1-in hidrogénezése

katalizátor	pH	termékeloszlás				konverzió
		propil-benzol	allil-benzol	cisz-1-fenil-prop-1-in	transz-1-fenil-prop-1-in	
Ru/Bzl-pta	3	47,6	1,3	41,2	9,9	1,5
	12	17,2	3,6	57,9	1,3	9,1
Ru/Me-pta	3	16,8	4,0	54,5	24,7	2,4
	12	47,0	2,7	27,7	22,6	1,1
Rh/Me-pta	3	25,9	2,1	61,7	10,3	30,4
	12	24,9	0,7	38,6	32,8	92,8

$n_{\text{kat}}=9,5 \times 10^{-3}$  mmol,  $n_{\text{szubsztrát}}=0,25$  mmol,  $V_{0,2 \text{ M foszfát puffer}}=2$  mL,  $V_{\text{toluol}}=1$  mL,  $T=80$  °C,  $p(\text{H}_2)=10$  bar,  $t=3$  h

#### 4.3.5.5. Okt-1-én-3-ol izomerizációja és hidrogénezése

Az okt-1-én-3-ol izomerizációját vizsgáltam 10 bar, illetve 1 bar hidrogénnyomás alatt és argon atmoszférában is, mely során a lehetséges lejátszódó reakciókat a 47. ábra mutat be. A szubsztrátum vagy átizomerizálódik oktán-3-onná, mely hidrogéneződhet az oktán-3-ollá, vagy maga az okt-1-én-3-ol közvetlenül hidrogéneződhet, így oktán-3-ol keletkezik. 10 bar H<sub>2</sub> nyomás alkalmazásával mindegyik komplex esetben a hidrogéneződés került előtérbe. Ruténium központú katalizátorokkal szinte csak lúgos közegben értem el nagyobb konverziót, átlagban 12-30 %-ot, miközben inkább a hidrogénezett termék, az oktán-3-ol keletkezett fő termékként. 1 bar H<sub>2</sub> nyomás alatt lúgos közegben is maximum 5 %-os konverziót értem el, mely során inkább hidrogéneződés játszódott le, tehát oktanol keletkezett, argon atmoszférában pedig nem ment a reakció.



47. ábra: Az okt-1-én-3-ol redoxizomerizációja és hidrogénezése

A ródium-alapú katalizátor sokkal aktívabbnak bizonyult, mint a ruténium-alapúak és a pH növelése ebben az esetben is jelentősen megnövelte a konverziót. Az 5. táblázat az okt-1-én-3-ol izomerizációját szemlélteti  $[\text{RhCl}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplexszel. Látható, hogy savas közegben a konverzió mindig kisebb mértékű, viszont semleges és lúgos oldatokban már jelentősebb, sokszor 100 %-os konverziót értem el. Hidrogén atmoszférában az oktán-3-ol is képződött, mennyisége már 1 bar  $\text{H}_2$  nyomáson is összevethető volt az oktanonéval.

5. táblázat: Az okt-1-én-3-ol izomerizációja  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  komplexszel

Inert atmoszféra	pH	termékeloszlás		konverzió
		oktanon	oktanol	
10 bar $\text{H}_2$ nyomás	3	33,2	66,8	4,4
	7	21,7	78,3	100
	12	18,2	81,8	100
1 bar $\text{H}_2$ nyomás	3	55,2	44,8	2,6
	7	50,7	49,3	100
	12	26,3	73,7	100
Argon alatt	3	100	-	11,4
	7	100	-	24,2
	12	100	-	27,8

$n_{\text{kát}}=9,5 \times 10^{-3}$  mmol,  $n_{\text{szubsztrát}}=0,25$  mmol,  $V_{0,2 \text{ M foszfát puffer}}=2$  mL,

$V_{\text{toluol}}=1$  mL,  $T=80$  °C,  $p(\text{H}_2)=10$  bar,  $t=3$  h

## 5. Összefoglalás

Munkám egy részében a korábban már előállított, és viszonylag sokoldalúan jellemzett  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$  komplexet használtam alkinek (fenilacetilén, difenilacetilén, 1-fenil-prop-1-in) hidrogénezésére vizes-szerves kétfázisú rendszerekben valamint szulfonált sztírol hidrogénezésére egyfázisú rendszerekben 1 bar  $\text{H}_2$  nyomáson.

Fenilacetilén hidrogénezése során a pH-tól függetlenül a sztírol volt a fő termék, és etilbenzol csak elhanyagolható mennyiségben keletkezett. A fenilacetilén hidrogénfelvétele viszonylag lassan játszódott le, lassabban, mint a sztírol-4-szulfonsav Na sóé, viszont a két szubsztrátum együttes hidrogénezése során a fenilacetilén hidrogéneződött először. A 4-szulfosztírol hidrogénezésének sebessége a fenilacetilén hozzáadására lecsökkent.

Difenilacetilén hidrogénezésének konverziója, továbbá kemo- és sztereoszelektivitása függ a pH-tól. Savas közegben túlnyomó részben a cisz-stilbén keletkezik, míg lúgos közegben a transz-stilbén képződése kedvezményezett. Ez utóbbi esetben azonban a teljesen telített származék, az etilbenzol is jelentősebb mennyiségben megjelenik. Savas közegben alacsonyabb konverziót értem el (kb. 8 %-ot), míg lúgos közegben az összkonverzió jelentősen megnőtt (közel 30 % lett). A cisz- és a transz termékek 6-7-es pH-n jelentősebb mennyiségben jelen voltak, és ezen pH tartományban történt a konverzió megnövekedése is, ami megegyezik a katalizátorból atmoszférikus  $\text{H}_2$  nyomáson kialakuló  $[\text{HRuCl}(\text{mtpms})_3]$  monohidrido és  $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{mtpms})_3]$  dihidrido forma közötti átmenettel. A stilbén

izomerek a katalizátor jelenlétében sem savas közegben, sem pedig lúgos oldatokban nem izomerizálódtak át a másikká a reakcióval azonos körülmények között.

Az 1-fenil-prop-1-in hidrogénezése a difenilacetilénhez hasonlóan játszódott le, azaz savas közegben a cisz-1-fenil-prop-1-én (kb. 70 %-ban) képződött, míg lúgos közegben a transz-1-fenil-prop-1-én és a propilbenzol jelent meg. Ennél a szubsztrátumnál a szénlánc mentén izomerizáció is lejátszódott, így jelentős mértékben allilbenzol is keletkezett (kb. 20-30 %-ban jelent meg). A konverzió itt is jelentősen megnőtt lúgos közegben, sőt ennek a szubsztrátumnak a hidrogénezése könnyebben lejátszódott, jóval magasabb konverziókat értem el (savas közegben 30 %-ot, mely lúgos oldatokban közel 100 %-ra nőtt), mint difenilacetilén esetében.

Nátrium-jodid hozzáadása jelentősen befolyásolta a difenilacetilén hidrogénezését. Ekkor savas közegben (pH=1-7) szinte kizárólag a cisz-stilbén képződött 100 %-os hozammal, míg lúgos közegben a transz-és telített termékek keletkeztek. Ez utóbbi esetben a konverzió megegyezett azzal, mint amit jodid távollétében tapasztaltam (kb. 30 %). A cisz és transz termékek közötti átmenet jodid jelenlétében 6-7-es pH-ról kissé magasabb pH felé, 9-10-es pH-ra tolódott el.

A reakció szelektivitásának pH-függését kihasználhatjuk a cisz-, illetve a transz-stilbén előállítására. Savas közegben (pH=2) a cisz-stilbént izoláltam difenilacetilén hidrogénezése során 75 °C-on, 10 bar H<sub>2</sub> nyomáson 10 órás reakcióelegyből. A kapott termék 91,1 %-ban volt tiszta. Lúgos közegben pedig a transz-stilbént nyertem ki 9,5 órás reakcióban 1 bar H<sub>2</sub> nyomáson 75 °C-on. A keletkezett

fehér terméket szűrtem, átkristályosítottam etanolból és így 97,1 %-os tisztaságú transz-stilbént kaptam.

Az  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$  komplexet különböző anioncserélők felületén rögzítettem és az így heterogenizált katalizátorokat alkalmaztam alkinek hidrogénezésében. A reakciókat az H-Cube hidrogénező berendezésben játszottam le. DEAE-Molselect felületén rögzített  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$  komplexet alkalmazva katalizátorként előzetes vizsgálatok segítségével megállapítottam, hogy az adott készülékben optimális oldószer a toluol-etanol 1/1 arányú elegye, az optimális áramlási sebesség pedig 1 mL/perc.

Acetilének (difenilacetilén, 1-fenil-prop-1-in) hidrogénezése során alacsonyabb hőmérsékleten (20-40 °C) és nyomáson (20 bar H<sub>2</sub>) csak kisebb konverziót értem el (mindössze 5-10 %-ot), fő termékként minden esetben a cisz termék képződött (több mint 80 %-ban). A hőmérséklet és a nyomás nagy mértékű növelése (80 °C, 80 bar H<sub>2</sub>) növelte ugyan a konverziót, de csökkentette a szelektivitást. Megfelelő konverziót és szelektivitást 50 °C körül és 30-40 bar H<sub>2</sub> nyomáson értem el mind difenilacetilén, mind pedig 1-fenil-prop-1-in hidrogénezése során.

QAE-Sephadexen rögzített komplexszel közelítőleg ugyanazt a szelektivitást értem el, mint DEAE-Molselecten rögzített komplexszel, viszont ezen katalizátorral magasabb konverziókat értem el. Magasabb hőmérsékleten ez az ioncserélő jelentősen duzzadt, ezért kifordult a töltetből, ezáltal csak korlátozottan és rövidebb ideig lehet használni ugyanazt a cartridge-ot.

A DEAE-Molselect felületén rögzített  $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$  katalizátor sokkal aktívabb volt acetilének hidrogénezésében, mint a

rögzített  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ . Difenilacetilén hidrogénezése során magasabb hőmérsékleten (70-80 °C) és nyomáson (70-80 bar) 100 %-os konverziót értem el. Mind alacsony, mind magas hőmérsékleten a difenilacetilén teljesen telítődött, és a difeniletán jelent meg fő terméként.

Stabilitási vizsgálatok kimutatták, hogy a rögzített katalizátorok még többszöri felhasználás után sem veszítik el jelentősen aktivitásukat. A DEAE-Molselect bizonyult a legjobb hordozónak. A QAE-Sephadexen rögzített katalizátor aktívabb volt ugyan, de a jelentős duzzadás miatt az H-Cube készülékben élettartama rövidebbnek bizonyult. A QAE-Lewatitnak jó mechanikai és duzzadási tulajdonságai vannak, viszont ezen gyantán megkötött komplex kevésbé aktív. Ugyanezt a tendenciát tapasztaltam akkor is, ha a heterogén katalitikus reakciókat szuszpenzióban játsztam le. A difenilacetilén különböző rendszerekben (homogén-, heterogén- és áramlásos heterogén rendszerekben) lejátszódó hidrogénezésének TOF értékei (TOF értékek rendre  $6,6 \text{ h}^{-1}$ ;  $10,0 \text{ h}^{-1}$ ;  $7,3 \text{ h}^{-1}$ ) között nagyságrendi különbséget nem tapasztaltam, a reakciók összevethetők, összehasonlíthatók voltak egymással.

A  $\text{Me-pta}^+\text{I}^-$  és  $\text{Bzl-pta}^+\text{Cl}^-$  ligandumokat az irodalomban ismert módon pta metilezésével és benzilezésével állítottam elő metil-jodid és benzil-klorid segítségével acetóban. A két ligandum Ru és Rh komplexeit  $\text{RuCl}_3$  trihidrátból és  $\text{RhCl}_3$  trihidrátból ligandumfelesleg mellett 96 %-os etanolban reflux hőmérsékleten állítottam elő. Az elemanalíziseket égetéses módszerrel valamint ICP-OES mérésekkel nyertem.

Az  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Bzl-pta})_3]\text{Cl}_3$  zölde barna színű komplexet 2 órás reflux után nyertem  $\text{RuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  és benzil-pta-klorid etanolos oldatából. A keletkező komplex szerkezetét  $^{31}\text{P-NMR}$  spektroszkópiás vizsgálattal, valamint az összetétel meghatározásával (ICP-OES) azonosítottam.

A  $\text{Me-pta}^+\text{T}^-$  Ru komplexét  $\text{RuCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  és metil-pta-jodid reakciójában jodid felesleg alkalmazásával 3 órás refluxáltatással állítottam elő. Élénk lila színű komplex vált ki az etanolos oldatból, melyet  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  összetétellel azonosítottam  $^{31}\text{P-NMR}$  spektroszkópia, elemanalízis és ICP-OES mérések alapján. Az irodalomban megtalálható a transz-mer- $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  előállítás, esetemben viszont a spektroszkópiás adatok a cisz-fac- $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  izomerképződést mutatják.

A  $\text{Me-pta}^+\text{T}^-$  sötétbordó Rh komplexét  $\text{RhCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  hatszoros ligandum felesleggel történő 1 órás refluxálás után nyertem ki. Összetételét elemanalízis alapján  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$ -nak találtam, szerkezetét  $^{31}\text{P-NMR}$  spektroszkópia segítségével adtam meg.

A  $[\{\text{RhI}_2(\text{Me-pta})\}_2]$  komplex  $\text{RhCl}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  és hatszoros feleslegben alkalmazott  $\text{Me-pta}^+\text{T}^-$  etanolos oldatából vált ki nagy  $\text{NaI}$  felesleg mellett 3,5 órás reflux során. A sötétbordó anyag összetételét és szerkezetét  $^{31}\text{P-NMR}$  spektroszkópiával, elemanalízissel és ICP-OES méréssel azonosítottam.

A  $\text{Me-pta}^+\text{T}^-$  és  $\text{Bzl-pta}^+\text{Cl}^-$  Rh- és Ru komplexeivel alkinek (fenilacetilén, difenilacetilén, 1-fenil-prop-1-in) és fahéjaldehid hidrogénezését, valamint okt-1-én-3-ol izomerizációját valósítottam meg víz-toluol kétfázisú rendszerekben. A hidrogénfelvétel savas közegben lassan játszódott le, de magasabb pH-n, főként 10-12-es pH

körül jelentősen megnövekedett a konverzió, egyes esetekben a 100 %-ot is elérte.

Fenilacetilén hidrogénezése során a  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Bzl-pta})_3]\text{Cl}_3$  és  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  Ru-alapú katalizátorokkal 70-80 %-ban sztirol keletkezett termékként, a konverzió savas és semleges közegben csak 5-10 % volt, de 12-es pH-n 30-35 %-ra nőtt. Viszont a  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  katalizátorral magasabb pH-n, a teljesen telített származék, az etilbenzol keletkezett (közel 100% -os hozammal).

Fahéjaldehid hidrogénezése is viszonylag jó hozammal lejátszódott a pta származékok komplexeivel. A Ru komplexekkel savas közegben csak nagyon alacsony konverziót értem el, mindössze 5-6 %-ot, lúgos oldatokban viszont jelentősen megemelkedett a konverzió, Me-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> Ru komplexével 30 %-ig, míg Bzl-pta<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> Ru komplexével 95 %-ig nőtt. Elsősorban a C=O kettős kötés hidrogéneződött, tehát a fahéjalkohol volt a fő termék mind savas mind pedig lúgos közegben. Ugyanakkor a  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  katalizátorral a C=C kettős kötés telítődött. Már savas közegben is 40-80 % körüli konverziót értem el. Lúgos oldatokban a teljes telítődés is lejátszódott, így ezekben a rendszerekben dihidrofahéjaldehid és dihidrofahéjalkohol termékek jelentek meg.

Az 1-fenil-prop-1-in és difenilacetilén hidrogénezése csak a  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  katalizátorral játszódott le, jelentősebb konverziót csak 12-es pH-n sikerült elérni, ahol a reakció szelektív volt a cisz termékre nézve. Viszont az 1-fenil-prop-1-in esetében jelentős mértékben izomerizáció is lejátszódott allilbenzollá.

Az  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  katalizálja az okt-1-én-3-ol hidrogénezését és redox izomerizációját vizes kétfázisú rendszerekben. Hidrogén

atmoszférában (1 bar és 10 bar nyomáson) semleges és lúgos közegben elsősorban hidrogénezés játszódott le. Argon atmoszférában viszont az izomerizált termék, az oktán-3-on keletkezett viszonylag lassú reakcióban.

Összegezve az eredményeimet elmondhatom, hogy a  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$  és a  $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$  komplexek jó acetilén hidrogénező katalizátorok mind homogén, illetve kétfázisú rendszerekben, mind pedig hordozón rögzítve heterogén rendszerekben. A  $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$  elsősorban olefin hidrogénező katalizátor, tehát a szén-szén hármass kötését követően a szén-szén kettős kötés is hidrogénezi. Ezzel szemben a  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$  az acetiléneket szelektíven hidrogénezi a megfelelő olefin származékká. Kimutattam, hogy a reakciósebesség, valamint a nem terminális olefinok hidrogénezése során a cisz-transz sztereoselektivitás a pH függvénye.

A pta alkilezett és benzilezett származékainak Ru és Rh komplexei katalizálják a fenilacetilén és a fahéjaldehid hidrogénezését. A difenilacetilén és az 1-fenil-prop-1-in hidrogénezése semleges oldatokban csak kisebb mértékben játszódik le, csak magasabb pH-n értem el jelentősebb konverziót. Ezen eredményeim szerint ezek a komplexek ioncserélőn rögzítve is alkalmasak lehetnek hidrogénezési folyamatok katalizálására.

## 6. Summary

In the first part of my work, the  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  complex was used, which was well-known and well characterized earlier by several research groups. The use of the catalyst requires an inert atmosphere (Ar or  $\text{H}_2$ ), because it is sensitive to oxygen. Hydrogenation of alkynes (phenylacetylene, diphenylacetylene, 1-phenyl-prop-1-yne) in aqueous/organic biphasic systems and sulfonated styrene in aqueous system were examined for the first time with the mentioned catalyst at 1 bar hydrogen pressure.

The hydrogenation of phenylacetylene was chemoselective to styrene at all pH in biphasic systems, and ethylbenzene appeared only in smaller amounts (maximum 1-3 %). The hydrogen uptake of phenylacetylene is relatively slow, and it is slower than that of sulfostyrene. In the same catalytic system phenylacetylene was reduced preferentially in the presence of sulfostyrene. The addition of diphenylacetylene decreased the rate of the hydrogenation of 4-sulfostyrene. To explain this phenomenon, it can be assumed that the coordination of the alkynes to the catalyst is stronger than that of alkenes. Consequently, phenylacetylene inhibits the coordination of styrene therefore the second step cannot occur until the complete consumption of the alkyne.

The hydrogenation of diphenylacetylene in biphasic systems and at 1 bar  $\text{H}_2$  pressure shows chemo- and stereoselectivity as a function of pH. In acidic solutions cis-stilbene is formed almost exclusively, while in basic solutions trans-stilbene and the saturated diphenylethane are the major products. At pH 6-7 both stereoisomers

appear. The conversion also varies with pH. In acidic solutions the conversion is lower (~8 %), but the total conversion rises at higher pH. At pH 6-7 both the cis- and trans stereoisomers appear and the increase of the conversion also takes place at this pH range. This corresponds to the fact that at lower pH the  $[\{\text{HRuCl}(\text{mtppps})_2\}_2]$  monohydride and at higher pH the  $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{mtppps})_3]$  dihydride are the dominant species.

Neither in the presence nor in the absence of the catalyst, and neither in acidic nor in basic media do cis- and trans-stilbenes isomerize each to the other.

The hydrogenation of 1-phenyl-prop-1-yne is very similar to the hydrogenation of diphenylacetylene. In acidic solutions the main product is cis-1-phenyl-prop-1-ene, while trans-1-phenyl-prop-1-ene and propylbenzene are the major products in basic solutions. In the case of this substrate, isomerization can occur by the migration of the carbon-carbon double bond, thus allylbenzene also appears among the products at all pH. The conversion was higher than in the case of phenylacetylene: it was around 30 % at lower pH, but it increased steeply at pH 6-7, and the total conversion reached the 100 % in basic solutions.

Addition of NaI influenced the hydrogenation of diphenylacetylene. In acidic solutions cis-stilbene appeared almost exclusively with 100 % conversion, but the trans- and saturated products were produced with about 30 % conversion in basic solutions. Both the cis and trans products appeared at pH 9-10, thus in the presence of iodide the cis/trans product switch shifts to higher pH.

The pH dependence of the hydrogenation of diphenylacetylene was used for the isolation of the stilbene isomers. At pH 2 cis-stilbene

was isolated after 10 hours in a reaction at 75 °C and 10 bar H<sub>2</sub> pressure. The product was 91,1 % clean. At pH 10 trans-stilbene was produced (75 °C and 1 bar H<sub>2</sub> pressure, 9,5 hour reaction time). After filtration, the solid product was recrystallized from ethanol yielding trans-stilbene with 97,1 % purity.

[{RuCl<sub>2</sub>(mtppps)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] and [RhCl(mtppps)<sub>3</sub>] were anchored on the surface of various ion-exchange resins and these heterogenized homogeneous catalysts were used in the hydrogenation of alkynes. Most of these reactions were carried out in the H-Cube hydrogenation device, in which H<sub>2</sub> is generated by electrolysis of water and mixed into the substrate solution. The supported catalyst was filled into a cartridge, which served as a flow-through minireactor.

[{RuCl<sub>2</sub>(mtppps)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] immobilized on DEAE-Molselect was examined in the hydrogenation of diphenylacetylene. It was established that the best solvent was a toluene/ethanol=1/1 mixture and the optimal flow rate was 1 mL/min.

In the hydrogenation of alkynes (diphenylacetylene, 1-phenyl-prop-1-yne) at lower temperatures (20-40 °C) and lower pressures (20 bar H<sub>2</sub>) the hydrogen uptake is slow, and the total conversion is also small (~5-10 %). The main products were the cis alkenes (more than 80 %). The conversion also increased with increasing temperature and pressure, but relatively high temperatures and H<sub>2</sub> pressures (80 °C, 80 bar H<sub>2</sub>) lower the selectivity of the reaction, and the saturated product appears in higher amounts. Optimal circumstances of the reaction were 50 °C and 30-40 bar H<sub>2</sub> pressure with all the substrates, and under these conditions adequate conversion and selectivity was reached.

The same selectivity was observed with the  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  complex immobilized on QAE-Sephadex. With this catalyst the hydrogenation reaction yielded somewhat higher conversion, but at higher temperatures this resin strongly swells, thus the catalyst protrudes out from the cartridge. For this reason, the lifetime of these catalysts were shorter.

$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  immobilized on the surface of DEAE-Molselect was much more active hydrogenation catalyst than the previous ones. The  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  complex is a good catalyst for the hydrogenation of alkynes and alkenes as well, thus the saturated diphenylethane was observed as the main product with good yield even at mild conditions in the hydrogenation of diphenylacetylene with this heterogeneous catalyst. At higher temperatures and pressures the total conversion was 100 %.

The stability of these heterogeneous catalysts was also examined, which showed that the activity of the catalysts did not decrease to a high extent during the reactions. The best carrier was the DEAE-Molselect resin. The complexes anchored on QAE-Sephadex were the most active catalysts in the hydrogenation reactions, but this resin's lifetime was shorter because of its swelling property. The QAE-Lewatit had good mechanical and swelling properties, but the complex anchored on this resin showed somewhat lower activity.

In order to compare the various catalytic systems, the hydrogenation of diphenylacetylene was examined with heterogeneous catalysts both in flow systems and in suspension in addition to homogeneous solutions. The TOF values of the different catalytic

systems did not differ considerably, and were found 7,3 h<sup>-1</sup> (flow), 10,0 h<sup>-1</sup>(suspension), and 6,6 h<sup>-1</sup>(homogeneous) respectively.

The Me-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> and Bzl-pta<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ligands were prepared from pta with methyl iodide and benzyl chloride in suspension in acetone. The Ru and Rh complexes of the mentioned ligands were prepared from RuCl<sub>3</sub>×3H<sub>2</sub>O and RhCl<sub>3</sub>×3H<sub>2</sub>O with ligand excess in 96 % ethanol.

The greenish brown-coloured [RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(Bzl-pta)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> complex was produced after 2 hours reflux, and its composition and structure were characterised by <sup>31</sup>P-NMR spectroscopic experiments and ICP-OES measurement.

The Ru complex of Me-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> was prepared by a 3 hour long reflux of RuCl<sub>3</sub>×3H<sub>2</sub>O and methyl-pta-iodide in ethanol with high iodide excess. The composition and structure of the purple [RuI<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(Me-pta)<sub>3</sub>]I<sub>3</sub> complex were characterised by <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy, elemental analysis and ICP-OES measurements. Synthesis of trans-mer-[RuI<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(Me-pta)<sub>3</sub>]I<sub>3</sub>×2H<sub>2</sub>O has already been published. However, in our case spectroscopic data substantiate formation of the isomeric cis-fac-[RuI<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(Me-pta)<sub>3</sub>]I<sub>3</sub>.

The Rh complex of Me-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> was prepared with 1 hour reflux of RuCl<sub>3</sub>×3H<sub>2</sub>O in the presence of Me-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> excess in ethanol. The composition of the product was determined by elemental analysis and ICP-OES as [RhI(Me-pta)<sub>3</sub>]I<sub>3</sub> and the structure was characterised by <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy.

The [{RhI<sub>2</sub>(Me-pta<sup>+</sup>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> complex was synthesized from RhCl<sub>3</sub>×3H<sub>2</sub>O and sixfold Me-pta<sup>+</sup>I<sup>-</sup> ligand excess in the presence of large amount of iodide in 96 % ethanol with 3,5 hour reflux. The composition and structure of the dark red complex was elucidated by

$^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy, elemental analysis and ICP-OES measurement.

These Ru and Rh complexes of the pta derivatives were used in the hydrogenation of alkynes (phenylacetylene, diphenylacetylene, 1-phenyl-prop-1-yne) and trans-cinnamaldehyde (an  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde) and in the isomerization of oct-1-ene-3-ol in water/toluene biphasic systems. The hydrogen uptake was slow in acidic solutions, but at higher pH (pH=10-12) the conversion increased (in most cases up to 100 %).

The hydrogenation of phenylacetylene with  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Bzl-pta})_3]\text{Cl}_3$  and  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  was selective to styrene (70-80 %). The conversion in acidic solutions was smaller (5-10 %), however it increased up to 30-35 % at pH 12. Conversely, mainly the saturated product, i. e. ethylbenzene appeared as major product with  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  and in basic media the conversion reached 100 %.

The hydrogenation of trans-cinnamaldehyde proceeded with good conversions. With  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Bzl-pta})_3]\text{Cl}_3$  and  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  as catalysts mainly the C=O double bond was reduced, thus cinnamyl alcohol was the main product. The total conversion was only 5-6 % in acidic solutions, but this steeply increased in basic solutions with  $[\text{RuI}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  to 30 % and with  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Bzl-pta})_3]\text{Cl}_3$  to 95 %. On the other hand, the C=C double bond was reduced, and the conversion was 80 % already in acidic solutions. However, both double bonds were reduced in basic solutions, thus dihydrocinnamyl alcohol appeared as major product.

The hydrogenation of 1-phenyl-prop-1-yne and diphenylacetylene proceeded only with the Rh catalysts. Adequate conversions were reached at pH 12, where the reduction was selective to the cis product. In the case of 1-phenyl-prop-1-yne the isomerisation to allylbenzene took place to a large extent.

The  $[\text{RhI}(\text{Me-pta})_3]\text{I}_3$  complex catalysed the hydrogenation and redox isomerization of oct-1-ene-3-ol in water/organic biphasic systems. In neutral and basic solutions under hydrogen atmosphere (1 bar and 10 bar pressures) mainly hydrogenation occurred. Under argon redox isomerization of the substrate took place and octan-3-one appeared as major product in the course of a moderately slow reaction.

To summarize my results, the  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  and the  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  complexes catalysed the hydrogenation of alkynes both in homogeneous and biphasic systems. This reaction could also be catalyzed with anchored complexes in heterogeneous systems.  $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$  also catalyzed the hydrogenation of alkenes, thus the hydrogenation of the carbon-carbon triple bond is followed by the hydrogenation of the carbon-carbon double bond. In contrast  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$  was found a selective catalyst in the hydrogenation of alkynes and in the case of internal alkynes cis/trans stereoselectivity was reached as a function of pH.

The Ru and Rh complexes of the alkylated and benzylated pta catalysed the hydrogenation of the phenylacetylene and trans-cinnamaldehyde. The hydrogenation of diphenylacetylene and 1-phenyl-prop-1-yne proceeded with smaller yields in neutral media, nevertheless higher conversions were reached at higher pH. According

to the mentioned results, these latter complexes are likely to catalyse various hydrogenation reactions when immobilized on ion-exchangers.

## Irodalomjegyzék

- [1] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- [2] T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
- [3] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis, *Chem. Rev.*, **102**, 3667 (2002).
- [4] P. G. Jessop, W. Leitner (eds.): *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids*, VCH-Wiley, Weinheim 1999.
- [5] I. T. Horváth, Fluorous Biphasic Chemistry, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 641 (1998).
- [6] Joó F, *Aqueous Organometallic Catalysis*, Kluwer, Dordrecht, 2001, 11-45
- [7] O. Herd, A. Hessler, K. P. Langhaus, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, Water soluble phosphines. II. Novel synthetic preparation of water soluble secondary and tertiary phosphines with sulfonated aromatic groups - crystal structure of  $P(p-C_6H_4-SO_3K) \cdot KCl \cdot 0.5H_2O$ , *J. Organometal. Chem.*, **475**, 99 (1994)
- [8] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, Synthesis of Water-soluble Phosphines and their Transition Metal Complexes, *Inorg. Synth.*, **32**, 8 (1998)
- [9] C. A. Tolman, Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977)
- [10] G. Papp, J. Kovács, A. Cs. Bényei, G. Laurenczy, L. Nádasi, F. Joó, (para-Diphenylphosphino)benzenesulfonic acid and its

ruthenium(II) complexes: An old water soluble phosphine ligand in a new perspective, *Can. J. Chem.*, **79**, 635 (2001)

[11] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1711 (1966)

[12] P. R. Hoffmann, K. G. Caulton, Solution structure and dynamics of five-coordinate  $d_6$  complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4221 (1975)

[13] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, The Relative Affinities of Coordinating Atoms for Silver Ion. Part II. Nitrogen, Phosphorus, and Arsenic, *J. Chem. Soc.*, 276 (1958)

[14] P. A. Chaloner, M. A. Esteruelas, F. Joó, L. A. Oro: *Homogeneous Hydrogenation*, Kluwer, Dordrecht, 1995

[15] M. Barton, J. D. Atwood, Aqueous soluble organometallic complexes, *J. Coord. Chem.*, **24**, 43 (1991)

[16] L. Vígh, F. Joó, P. R. van Hasselt, P. J. C. Kuiper, Hydrogenation of Model and Biomembranes Using a Water-Soluble Ruthenium Phosphine Catalyst, *J. Mol. Catal.*, **22**, 15 (1983)

[17] F. Joó, Z. Tóth, Átmenetifémionok vízoldható foszfinkomplexeinek katalitikus tulajdonságai homogén vizes oldatokban, kétfázisú rendszerekben és ioncserélő hordozókon, *Kémiai Közlemények*, **55**, 353 (1981)

[18] C. Larpent, R. Dabard, H. Patin, Rhodium(I) production during the oxidation by water of a hydrosoluble phosphine, *Inorg. Chem.*, **26**, 2922 (1987)

- [19] F. Joó, J. Kovács, Á. Kathó, A. C. Bényei, T. Decuir, D. J. Darensbourg, Ligands for Water-solubilizing Organometallic Compounds, *Inorg. Synth.*, **32**, 1 (1998)
- [20] Kovács József, Vízoldható átmenetifémkomplexek előállítása és sav-bázis tulajdonságainak vizsgálata, Doktori Értekezés, KLTE, 1999
- [21] R. A. Sanchez-Delgado, M. Medina, F. Lopez-Linares, A. Fuentes, The chemistry and catalytic properties of ruthenium and osmium compounds. Part 7. Regioselective hydrogenation of cinnamaldehyde (3-phenyl-2-propenal) catalyzed by Ru and Os triphenylphosphine complexes in homogeneous solution and by meta-sulfonatophenyl-diphenyldiphosphine (TPPMS) and tris-meta-sulfonato-phenylphosphine (TPPTS) derivatives in an aqueous biphasic system, *J. Mol. Catal. A.*, **116**, 167 (1997)
- [22] Z. Tóth, F. Joó, M. Beck, A m-szulfo-fenil-difenil-foszfin ruténium komplexeinek előállítása és reakcióik, *Magyar Kémiai Folyóirat*, **85**, 571 (1979).
- [23] F. Joó, J. Kovács, A. Cs. Bényei, Á. Kathó, The effects of pH on the molecular distribution of water soluble ruthenium(II) hydrides and its consequences on the selectivity of the catalytic hydrogenation of unsaturated aldehydes, *Catalysis Today*, **42**, 441 (1998)
- [24] G. Kovács, G. Ujauque, A. Lledós, F. Joó, The Role of Water in the Stereoselective Hydrogenation of 1,2-Diphenylacetylene Catalyzed by the Water-Soluble  $[\{\text{RuCl}_2(\text{tppms})_2\}_2]$ , *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2879 (2007)
- [25] F. Joó, Aqueous Biphasic Hydrogenation, *Acc. Chem. Res.*, **35** 738 (2002)

- [26] F. Joó, J Kovács, A. Cs. Bényei, Á. Kathó, Solution pH: A Selectivity Switch in Aqueous Organometallic Catalysis-Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes Catalysed by Sulfonatophenylphosphane-Ru Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** 969 (1998)
- [27] G. Papp, J. Elek, L. Levente, G. Laurenczy, F. Joó, Dramatic Pressure Effects on the Selectivity of the Aqueous/Organic Biphasic Hydrogenation of trans-Cinnamaldehyde Catalyzed by Water-Soluble Ru(II)-Tertiary Phosphane Complexes, *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 1 (2003)
- [28] D. J. Daigle, 1,3,5-triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decane and derivatives, *Inorg. Synth.*, **32**, 40 (1998)
- [29] D.J. Daigle, A.B. Pepperman Jr., S.L. Vail, Phosphaadamantanes-Synthesis of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane and derivatives, *J. Heterocyclic Chem.*, **17**, 407 (1974)
- [30] D.J. Darensbourg, R.J. Majeste, Molecular Structure and Spectral Properties of Phosphatriazaadamantanemolybdenum Pentacarbonyl Complex, *Inorg. Chem.*, **15**, 516 (1976)
- [31] D. J. Darensbourg, J. B. Robertson, D. L. Larkins, J. H. Reibenspies, Water-soluble organometallic compounds. 7.1 further studies of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane derivatives of group 10 metals, including metal carbonyls and hydrides, *Inorg. Chem.*, **38**, 2473 (1999)
- [32] K. J. Fisher, E. C. Alyea, N. Shahnazarian, A <sup>31</sup>P NMR Study of the Water Soluble Derivatives of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (pta), *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **48**, 37 (1990)

- [33] J. Kovács, F. Joó, A. C. Béneyi, G. Laurenczy, Reaction of  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  with Water-Soluble Tertiary Phosphines, *Dalton Trans.*, 2336 (2004)
- [34] F. P. Pruchnik, P. Smolenski, E. Galdecka, Z. Galdecki, New water-soluble rhodium(I) complexes containing 1-methyl-1-azonia-3,5-diaza-7-phosphaadamantane iodide, *New J. Chem.*, **22**, 1395 (1998)
- [35] F. P. Pruchnik, P. Smolenski, New rhodium(I) water-soluble complexes with 1-alkyl-1-azonia-3,5-diaza-7-phosphaadamantane iodides and their catalytic activity, *Appl. Organometal. Chem.*, **13**, 829 (1999)
- [36] M. Y. Darensbourg, D. Daigle, Synthesis and spectral properties of metal carbonyl derivatives of the tetrabasic, nonchelating phosphatriazaadamantane ligand, *Inorg. Chem.*, **14**, 1217 (1975)
- [37] A. D. Phillips, L. Gonsalvi, A. Romerosa, F. Vizza, M. Peruzzini, Coordination chemistry of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA): Transition metal complexes and related catalytic, medicinal and photoluminescent applications, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 955 (2004)
- [38] E. C. Alyea, G. Ferguson, S. Kannan, Some water-soluble organometallic complexes of group 10 transition metal (II) ions with 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (TPA) . Syntheses, characterization and reactivity. The crystal and molecular structure of  $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{TPA})_3] \cdot 4.3\text{H}_2\text{O}$ , *Polyhedron*, **17**, 2727 (1998)
- [39] Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler, B. Assmann, K. Angermaier, H. Schmidbaur, Syntheses, structures, and spectroscopic properties of gold(I) complexes of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (TPA). Correlation of the supramolecular  $\text{Au}\cdots\text{Au}$

interaction and photoluminescence for the species (TPA)AuCl and [(TPA-HCl)AuCl], *Inorg. Chem.*, **34**, 75 (1995)

[40] Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler, P. John, Structures and spectroscopic properties of gold(I) complexes of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (TPA). 2. Multiple-state emission from (TPA)AuX (X = Cl, Br, I) complexes, *Inorg. Chem.*, **34**, 4965 (1995)

[41] D. A. Krogstad, J. A. Halfen, T. J. Terry, V. G. Young, Synthesis and characterization of iridium 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) complexes. X-ray crystal and molecular structures of [Ir(PTA)<sub>4</sub>(CO)]Cl and [Ir(PTAH)<sub>3</sub>(PTAH<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>6</sub>, *Inorg. Chem.*, **40**, 463 (2001)

[42] J. Kovács, T. D. Todd, J. H. Reibenspies, F. Joó, D. J. Darensbourg, Water-soluble organometallic compounds. Catalytic hydrogenation and selective isomerization of olefins by water-soluble analogues of Vaska's complex, *Organometallics*, **19**, 3963 (2000)

[43] D. J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, A. Kathó, J. H. Reibenspies, Water-soluble organometallic compounds. Catalytic hydrogenation of aldehydes and olefins by new water-soluble 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane complexes of ruthenium and rhodium, *Organometallics*, **11**, 1990 (1992)

[44] F. P. Pruchnik, P. Smolenski, E. Galdecka, Z. S. Galdecki, Structural, spectroscopic and catalytic properties of water-soluble hydride rhodium complexes [RhH(Rtpa<sup>+</sup>T)<sub>4</sub>]<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O (R=Me, Et), *Inorg. Chim. Acta.*, **293**, 110 (1999)

[45] P. Smolenski, F. P. Pruchnik, Z. Ciunik, T. Lis, New rhodium(III) and ruthenium(II) water-soluble complexes with 3,5-diaza-1-methyl-1-

- azonia-7-phosphatricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decane, *Inorg. Chem.*, **42**, 3318 (2003)
- [46] D. J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, Á. Kathó, J. H. Reibenspies, D. J. Daigle, Water-soluble organometallic compounds. Catalytic hydrogenation of aldehydes in an aqueous two-phase solvent system using a 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane complex of ruthenium, *Inorg. Chem.*, **33**, 200 (1994)
- [47] G. Laurenczy, F. Joó, L. Nádasdi, Formation and characterization of water-soluble hydrido-ruthenium(II) complexes of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane and their catalytic activity in hydrogenation of CO<sub>2</sub> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in aqueous solution, *Inorg. Chem.*, **39**, 5083 (2000)
- [48] F. Joó, L. Nádasdi, A.Cs. Bényei, D. J. Darensbourg, Aqueous organometallic chemistry: The mechanism of catalytic hydrogenations with chlorotris(1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) rhodium(I), *J. Organometal. Chem.*, **512**, 45 (1996)
- [49] F. R. Hartley, *Supported Metal Complexes*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1985
- [50] R. Selke, K. Hauper, H. W. Krause, Asymmetric hydrogenation by heterogenized cationic rhodium phosphinite complexes, *J. Mol. Catal.*, **56**, 315 (1989)
- [51] V. B. Valodkar, G. L. Tembe, M. Ravindranathan, R. N. Ram, H. S. Rama, A study of synthesis, characterization and catalytic hydrogenation by polymer-anchored Pd(II)-amino acid complexes, *J. Mol. Catal. A.*, **202**, 47 (2003)
- [52] F. Shibahara, K. Nozaki, T. Hiyama, Solvent-free asymmetric olefin hydroformylation catalyzed by highly cross-linked polystyrene-

supported (R,S)-BINAPHOS-Rh(I) complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8555 (2003)

[53] T. J. Colacot, Palladium Based FibreCat and SMOPEX as Supported Homogeneous Catalyst Systems for Simple to Challenging Carbon-Carbon Coupling Reactions, *Top. Catal.*, **48**, 91 (2008)

[54] T. L. Brown, Models for the adsorption and reactions of metal carbonyl compounds on alumina surface, *J. Mol. Catal.*, **12**, 41 (1981)

[55] M. J. Burk, A. Gerlach, D. Semmeril, An immobilized homogeneous catalyst for efficient and selective hydrogenation of functionalized aldehydes, alkenes, and alkynes, *J. Org. Chem.*, **65**, 8933 (2000)

[56] E. Fache, C. Mercier, N. Pagnier, B. Despeyroux, P. Panster, Selective hydrogenation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes catalyzed by supported aqueous-phase catalysts and supported homogeneous catalysts, *J. Mol. Catal.*, **79**, 117 (1993)

[57] L. Hong, E. Ruckenstein, Onium chains-silica as catalytic support: application to hydroformylation, *J. Catal.*, **143**, 52 (1993)

[58] A. Fuerte, M. Iglesias, F. Sánchez, New chiral diphosphetes: Synthesis of Rh complexes. Heterogenisation on zeolites, *J. Organometal. Chem.*, **588**, 186 (1999)

[59] C. M. Crudden, D. Allen, M. D. Mikoluk, J. Sun, Rhodium bis-phosphine catalysts on mesoporous silica supports: New highly efficient catalysts for the hydrogenation of alkenes, *Chem. Commun.*, 1154 (2001)

[60] M. E. Ford, J. E. Premecz, Preparation and evaluation of ion-exchange resin-immobilized rhodium-phosphine hydroformylation catalysts, *J. Mol. Catal.*, **19**, 99 (1983)

- [61] S. C. Tang, T. E. Paxson, L. Kim, Heterogenization of homogeneous catalysts—The immobilization of transition metal complexes on ion-exchange resins, *J. Mol. Catal.*, **9**, 313 (1980)
- [62] A. Skorobogaty, T. D. Smith, Autooxidation of thiols catalysed by cobalt(II) tetrasulphophthalocyanine absorbed on an ion-exchange resin, *J. Mol. Catal.*, **16**, 131 (1982)
- [63] T. Brunelet, G. Gelbard, A. Guyot, Oxidation of alcohols with chromium complexes supported on polyvinyl-pyridine resins influence of the structure of the resin on its performances, *Polymer Bulletin*, **5**, 145 (1981)
- [64] F. Joó, M. T. Beck, Rhodium(I) and ruthenium(II) complexes of sulphonated triphenylphosphine immobilized on ion-exchange materials, *J. Mol. Catal.*, **24**, 135 (1984)
- [65] R. Augustine, S. Tanielyan, S. Anderson, H. Yang, A new technique for anchoring homogeneous catalysts, *Chem. Commun.*, 1257 (1999)
- [66] R. L. Augustine, S. K. Tanielyan, N. Mahata, Y. Gao, A. Zsigmond, H. Yang, Anchored homogeneous catalysts: The role of the heteropoly acid anchoring agent, *Appl. Catal.*, **256**, 69 (2003)
- [67] R. L. Augustine, P. Goel, N. Mahata, C. Reyes, S. K. Tanielyan, Anchored homogeneous catalysts: High turnover number applications, *J. Mol. Catal. A.*, **216**, 189 (2004)
- [68] C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, Supported ionic liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions, *Chem. Commun.*, 3010 (2002)

- [69] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, Supported ionic liquid catalysis - A new concept for homogeneous hydroformylation catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12932 (2002)
- [70] B. R. James: *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, New York, 1973
- [71] R. R. Schrock, J. A. Osborn, Catalytic hydrogenation using cationic rhodium complexes. I. Evolution of the catalytic system and the hydrogenation of olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2143 (1976)
- [72] M. O. Albers, E. Singleton, M. M. Viney, The Selective Homogeneous Hydrogenation of Alkynes in the Presence of Alkene Catalysed by  $[\text{RuH}(\text{PMe}_2\text{Ph})_5]\text{PF}_6$ , *J. Mol. Catal.*, **30**, 213 (1985)
- [73] M. O. Albers, E. Singleton, M. M. Viney, The homogeneous hydrogenation of alkynes and alkenes catalyzed by the cationic ruthenium(II)-phosphine complex  $[\text{RuH}(\text{dppb})_2]\text{PF}_6$ , *J. Mol. Catal.*, **33**, 77 (1985)
- [74] R. Giordano, E. Sappa, Selective hydrogenation of diphenylacetylene and isomerization of *cis*-stilbene in the presence of  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12-n}(\text{PPh}_2\text{H})_n$  (n=2,3),  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PPh}_2)$ ,  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-PPh}_2)$  and  $\text{HRu}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-PPh}_2)_3$ , *J. Organometal. Chem.*, **369**, 419 (1989)
- [75] G. Gervasio, R. Giordano, D. Marabello, E. Sappa, Homogeneous hydrogenation of diphenylacetylene in the presence of  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{L}_3$  (L=PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>). The crystal structure of  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{PEt}_3)_2$ : A reaction intermediate?, *J. Organometal. Chem.*, **588**, 83 (1999)
- [76] B. S. Nkosi, N. J. Coville, M. O. Albers, E. Singleton, The hydrogenation of alkenes and alkynes in the presence of

- [Ru(COD)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>: a comparison with the [RuH(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> alkyne hydrogenation catalyst, *J. Mol. Catal.*, **39**, 313 (1987)
- [77] D. Schleyer, H. G. Niessen, J. Bargon, In situ <sup>1</sup>H-PHIP-NMR studies of the stereoselective hydrogenation of alkynes to (E)-alkenes catalyzed by a homogeneous [Cp\*<sup>+</sup>Ru]<sup>+</sup> catalyst, *New J. Chem.*, **25**, 423 (2001)
- [78] M. Costa, P. Pelagatti, C. Pelizzi, D. Rogolino, Catalytic activity of palladium(II) complexes with tridentate nitrogen ligands in the hydrogenation of alkenes and alkynes, *J. Mol. Catal. A.*, **178**, 21 (2002)
- [79] D. Evrard, K. Groison, Y. Mugnier, P. D. Harvey, The Pd<sub>4</sub>(dppm)<sub>4</sub>(H)<sub>2</sub><sup>2+</sup> Cluster: A Precatalyst for the Homogeneous Hydrogenation of Alkynes, *Inorg. Chem.*, **43**, 790 (2004)
- [80] M. W. van Laren, M. A. Duin, C. Klerk, M. Naglia, D. Rogolino, P. Pelagatti, A. Bacchi, C. Pelizzi, C. J. Elsevier, Palladium(0) complexes with unsymmetric bidentate nitrogen ligands for the stereoselective hydrogenation of 1-phenyl-1-propyne to (Z)-1-phenyl-1-propene, *Organometallics*, **21**, 1546 (2002)
- [81] M. W. van Laren, C. J. Elsevier, Selective homogeneous palladium(0)-catalyzed hydrogenation of alkynes to (Z)-alkenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 3715 (1999)
- [82] E. Fache, F. Senocq, C. Santini, J-M. Basset, Homogeneous catalysis in water. Part II. Synthesis and characterization of ruthenium water-soluble complexes, *J. Mol. Catal.*, **72**, 331 (1992)
- [83] E. Fache, F. Senocq, C. Santini, J-M. Basset, Homogeneous catalysis in water. Part III. The catalytic hydrogenation of

propionaldehyde with  $(\text{RuCl}_2\text{L}_2)_2$ ,  $\text{RuHClL}_3$ ,  $\text{RuH}(\text{OAc})\text{L}_3$ ,  $\text{RuH}_2\text{L}_4$ ,  $\text{RuHIL}_3$ ,  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_2$  and  $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{CO})_2\text{L}]_2$ , ( $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{SO}_3\text{Na})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ): a kinetic investigation of the salt effect in water, *J. Mol. Catal.*, **72**, 337 (1992)

[84] E. Fache, F. Senocq, C. Santini, J-M. Basset, Homogeneous catalysis in water: A remarkable salt effect in the hydrogenation of propionaldehyde with  $\text{RuCl}_2(\text{tppts})_3$  and related complexes [ $\text{tppts} = (m\text{-NaSO}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ ], *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1776 (1990)

[85] S. Kolaric, V. Sunjic, Comparative study of homogeneous hydrogenation of D-glucose and D-mannose catalyzed by water soluble  $[\text{Ru}(\text{tri}(m\text{-sulfophenyl})\text{phosphine})]$  complex, *J. Mol. Catal. A.*, **110**, 189 (1996)

[86] Molnár Julianna, NaI hatása a fahéjaldehid  $[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]_2$  katalizálta kétfázisú hidrogénezésében, Diplomamunka, Debreceni Egyetem, 2004

[87] Á. Kathó, J. Molnár, G. Papp, F. Joó, Effect of NaI on the aqueous/organic biphasic hydrogenation of cinnamaldehyde catalysed by  $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ , 14<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis, Munich, Germany, 2004

[88] R. V. Jones, L. Godorhazy, N. Varga, D. Szalay, L. Üрге, F. Darvas, Continuous-Flow High Pressure Hydrogenation Reactor for Optimization and High-Throughput Synthesis, *J. Comb. Chem.*, **8**, 110 (2005)

[89] S. Saaby, K. R. Knudsen, M. Madlow, S. V. Ley, The use of a continuous flow-reactor employing a mixed hydrogen-liquid flow stream for the efficient reduction of imines to amines, *Chem. Commun.*, 2909 (2005)

[90] I. Kovacs, R. V. Jones, K. Niesz, Cs. Csajagi, B. Borcsek, F. Darvas, L. Urge, Automated technology for performing flow-chemistry at elevated temperature and pressure, *JALA*, **12**, 284 (2007)

### **Saját publikációk**

[1] H. H. Horváth, F. Joó, Stereoselective Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Disubstituted Alkynes in Aqueous-Organic Biphasic Media, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **85** (2005) 355.

[2] H. H. Horváth, G. Papp, Cs. Csajági, F. Joó, Selective catalytic hydrogenations in a microfluidics-based high throughput flow reactor on ion-exchange supported transition metal complexes. A modular approach to the heterogenization of soluble complex catalysts, *Catal. Commun.*, **8** (2007) 442.

## **Köszönetnyilvánítás**

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Joó Ferenc tanszékvezető egyetemi tanárnak munkámhoz nyújtott széles körű segítségéért, nagyon hasznos tanácsaiért és folyamatos biztatásaiért.

Külön köszönet illeti Papp Gábor tudományos segédmunkatársat, akitől a legtöbb technikai segítséget kaptam munkám során.

Szintén külön köszönet illeti férjemet, Szikra Dezső PhD hallgatót, aki az évek során rengeteg szakmai és számítástechnikai segítséget nyújtott, illetve folyamatosan biztatott.

Köszönettel tartozom Dr. Nádasdi Levente volt egyetemi adjunktusnak, aki szintén nagyon sok technikai segítséget nyújtott munkám kezdetén, főként az NMR mérések során.

Köszönöm a ThalesNanotechnology cégnek, hogy az H-Cube hidrogénező berendezést kutatócsoportunk rendelkezésére bocsájtotta, és megtanított használatára.

Köszönöm az elemanalízis méréseket a Szegedi Tudományegyetem Gyógyszerészkémiai Tanszékének, és az ICP-OES méréseket az Analab Kft-nek és, Dr. Braun Mihály egyetemi adjunktusnak ez utóbbi mérések során nyújtott segítségét.

Köszönöm munkatársaimnak Dr. Kathó Ágnesnek, Dr. Ósz Katalinnak, Dr. Fekete Mariannának, Nagy Csilla Enikőnek, Udvardy Antalnak, Lengyelne Vass Évának, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Évának, Györfvária Dr. Horváth Henriettának, Román Istvánnének, és volt munkatársaimnak Dr. Elek Jánosnak, Dr. Józai Istvánnak és

Varga Ildikónak minden segítségüket, és hálával tartozom nekik, hogy munkám során támogattak, biztattak és jó hangulatot teremtettek a mindennapi életben.